

論文の内容の要旨

氏名：穂坂 明彦

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：熱分解ガスクロマトグラフィー / 質量分析(Py-GC/MS)システムの高分子材料分析
における応用分野の拡張とそのための関連装置の開発

熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析(Py-GC/MS)法は、不溶不融な架橋ポリマーを含むあらゆる形態の高分子材料について、ほとんど前処理を必要とせず、数マイクログラムから数百マイクログラム程度の試料量で測定が行えるなどの優れた特徴を持つ。そのため、近年では高分子材料のキャラクタリゼーションを始めとして、幅広い分野で使用されている。ここで用いられるPy-GC/MSシステムの中でも、加熱炉型の熱分解装置を用いたPy-GC/MSシステムは、高分子材料の主成分である高分子成分の分析に留まらず、添加剤などの低分子成分を分析する目的で行われる熱脱着(TD-)GC/MS法や、材料の熱特性を調べる目的で行われる熱測定法の一つである発生ガス分析(EGA)法にも用いられ、その応用分野を広げている。

本論文は、「熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析(Py-GC/MS)システムの高分子材料分析における応用分野の拡張とそのための関連装置の開発」と題し、六章から構成される。

第一章は序論であり、Py-GC/MSシステムを用いたPy-GC/MS法とTD-GC/MS法およびEGA法の、今日までの発展の経緯や既報の適用例について概説し、本論文の目的、意義および構成について述べている。

第二章は、人体への有害性から、各種法令で使用が制限されている臭素系難燃剤の一つであるデカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)を測定対象とし、TD-GC/MS法の応用分野を拡張した結果について述べている。DeBDEは、分子量が大きいため試料ガスの通過経路を高温に保つことが求められる一方、熱的に不安定であり、過剰な高温下では、容易に分解する。そのため、熱により基材中から目的成分を脱着するTD-GC/MS法により分析された報告例はなかった。従来のDeBDEの分析法は、ソックスレー法などによる溶媒抽出操作により目的成分を基材から抽出し、その抽出液をGCやLCなどで分離分析を行う方法であったが、溶媒抽出操作において、処理時間が長く煩雑な操作を必要とすることや、多量の有機溶媒の消費に伴うなどの問題があり、簡便で安価な分析法の開発が望まれていた。そこで本章では、Py-GC/MSシステムの各部の温度条件を最適化し、TD-GC/MS法によりDeBDEの定量分析を試みたところ、相対標準偏差(RSD)で約7%の高い精度および保証値に対して9.1%の確度でDeBDEを定量分析することが可能であった。この結果は、TD-GC/MS法がこれまで適用されていなかった化合物の定性・定量分析においても、各条件を最適化することにより応用できる可能性を示している。

第三章は、Py-GC/MSシステムを用いたEGA法において、試料から生成した発生ガス中の任意の温度画分を、選択的に分離カラムへ導入することができる選択的試料導入装置の開発とその応用例について述べている。EGA法で得られるEGAサーモグラムは、高分子試料の熱特性を反映するものであるが、各測定点で観測されるマススペクトルは複数の化合物の混合スペクトルである場合もあり、詳細な解析が困難な場合も多い。このような場合には、EGAサーモグラム中の特定の温度画分での発生ガス成分を、選択的にGCの分離カラムに導入し、分離分析するハートカット法を行うことで詳細な解析が可能となる。EGA法と同様の目的で行われる熱重量分析質量分析法(TG-MS)においては、既にこのハートカット法が用いられた報告があるが、ここではハートカット法を行うために、発生ガス成分の流路切替えに回転式切替えバルブを使用している。しかし、この際に用いられる回転式切替えバルブにおいては、摺動面に使用されている金属およびポリマー表面に試料成分が接触するため、極性化合物が吸着する問題や、バルブ自体の耐熱性が低く十分な加熱ができないために高沸点成分がバルブ内で凝縮するなどの問題があった。一方、本章で開発された選択的試料導入装置は、スキヤベンジャーガスとGC注入口の圧力差を利用して流路を切り替える方式を採用している。このシステムでは、発生ガス成分が通過する流路を最短とするとともに、流路内を石英の薄膜でコーティングすることで不活性化し、さらに、流路全体をGC注入口の熱により十分加熱することができる構造とした。この選択的試料導入装置の基本性能を、アミン類やフェノール類およびアルコール類等の高極性化合物の他に、高沸点化合物であるテトラコンタン(C₄₀H₈₂)を含む標準試料の測定により評価したところ、これらの化合物が流路内で吸着したり凝縮したりする問題が生じないことが確認された。また、この選択的試料導入装置を備えたPy-GC/MSシステムを用い、アルミナを主成分とするセラミックの射出成型用材料に、バインダーとして含まれる有機化合物の分析に応用したところ、設定した温度画分ごとに発生ガス成分を分離カラムに導入して分離分析することが可能であり、低分子から高分子までの複数の有機化合物が混合した複雑な組成を、明確に解析することが出来た。これらの結果は、選択的試

料導入装置の開発により可能となった Py-GC/MS システムによるハートカット法が、従来の TG-MS システムと回転式バルブを用いたシステムによるハートカット法よりも優れた分析法であることを示している。

第四章は、従来の加熱炉型熱分解装置の問題点であった死空間の影響を最小限に留めるための新しい試料カップの開発を行い、従来の Py-GC/MS システムのさらなる性能向上について述べている。Py-GC/MS 法において信頼性の高い分析結果を得るためには、熱分解生成物のピーク幅の広がり、熱分解炉内における熱分解生成物の二次反応を抑える必要があるため、キャリアーガスの総流量をある程度大きくし、熱分解生成物を速やかに高温部から分離カラム内へと移動させることが要求される。しかし、試料量が少なく検出感度が懸念される場合には、注入口におけるスプリット比を小さくし、分離カラムへの試料導入量を増やすために、キャリアーガス総流量を小さく抑えることが必要となる。また、加熱炉型の熱分解装置を使用する際には、試料を数十マイクロリットル程度の容量をもつ円筒形の試料カップに採取し、これを予め所定の温度に加熱した加熱炉内に落下させて、試料を熱分解しガス化して、キャリアーガスと共に GC 注入口を経由して分離カラムへと導入する。しかし、従来の底面のある円筒形の試料カップ（エコカップ L）は、その内部が袋小路的な死空間となるために、測定条件によっては低沸点成分のピークの広がりや、反応性に富む熱分解生成物の二次反応を顕著に引き起こす原因となることが危惧される。そこで本章では、熱分解生成物のピーク幅の広がり、二次分解を最小に抑えるために、試料カップの底面に小通気孔をもつ試料カップ（フロースルーカップ）を新しく開発し、その基本特性を検討した。まず、ピーク幅の広がりに対する効果を検証するために、エコカップ L およびフロースルーカップを用いて、キャリアーガス総流量を通常よりやや少ない 25 ml/min に設定してポリエチレンのパイログラムを測定した。その結果、エコカップ L を用いて測定したパイログラムと比べて、フロースルーカップを用いて測定したパイログラムにおいては、炭素数 1~9 の熱分解生成物のピーク半値幅が 1/2~3/4 程度となり、高分離が得られることが分かった。これは、“フロースルーカップ”を用いた場合には、熱分解生成物の GC 注入口への導入がスムーズに行われ、試料カップの死空間内での拡散が抑えられたことを示唆している。次に、熱分解時の二次反応への影響について検討するために、熱分解温度 600°C において約 3 µg のポリカーボネート（PC）のパイログラムをキャリアーガス総流量をかなり少なく抑えた 10 ml/min の条件下で測定したところ、フロースルーカップを用いた場合に対してエコカップ L を用いた場合には、主な熱分解生成物であるビスフェノール A（BA）の生成量が約 1/20 となった。これは、キャリアーガス流速が低い条件下でエコカップ L を用いた場合には、PC の熱分解反応によって生成した BA の二次分解が試料カップの死空間内での滞留中に進行しているのに対し、フロースルーカップを用いることで、二次分解が大幅に抑えられることを示唆している。以上の 2 つの結果は、フロースルーカップの開発は、Py-GC/MS 法で適用できる分析条件の範囲を広げ、Py-GC/MS システムの応用性を高めたことを示している。

第五章は、強極性の化合物が熱分解生成物の主成分として生成することから、従来の Py-GC/MS 法や反応試薬を添加して Py-GC/MS 測定を行う反応熱分解法では、精度の高い測定が困難であるため、応用例が少ないポリアミド樹脂を分析するための新しいシステムの開発について述べている。新しく開発したシステム（オンラインマイクロ反応サンプラー）を用いた分析法では、測定試料を微小なガラス管〔内（外）径 1.9 (2.4) mm、長さ 40 mm〕に採取し、必要に応じて所望の反応試薬を添加した後に、ガラス管の上部を小型トーチなどによるブタン炎で溶融・伸延することで封管することにより、ガラス管の容積は 60~70 µl 程度になる。次に、封管したガラス管を電気炉内で所望の温度と時間で加熱して反応を行うが、反応場が密閉系であるため高温・高圧の条件下で反応を行うことが可能であり、添加する反応試薬の種類と量および反応温度によっては、超臨界の条件下で反応を行うこともできる。さらに、反応後のガラス管をオンラインマイクロ反応サンプラーの先端部に取付けてから Py-GC/MS システムのパイロライザー加熱炉内に導入し、キャリアーガスの流れの下で、破碎棒により上部から加圧して機械的に破碎することで、ガラス管内の反応生成物を GC へ導入する。この手法により、水酸化テトラメチルアンモニウム 25 wt%メタノール溶液を反応試薬として用い、最も汎用性の高いポリアミド樹脂の一つであるナイロン 6.6 の化学分解を行った。その結果、通常の Py-GC/MS 測定では観測が困難なナイロン 6.6 のモノマー成分であるアジピン酸とヘキサメチレンジアミンのメチル誘導体が主ピークとして明瞭に観測された。また、観測された 2 つのモノマー成分のメチル誘導体のピーク面積比は、5 回の繰り返し測定において RSD 値で 10%程度の良好な再現性を示した。この結果は、オンラインマイクロ反応サンプラーの開発により、Py-GC/MS システムのオンラインにおいて、高温・高圧条件下での化学分解法が可能になり、従来の Py-GC/MS 法や反応熱分解法では、高い精度で分析することが困難であったポリアミドなどのポリマーにまで、応用範囲が広がったことを示している。

第六章は、本研究で得られた結果を総括して述べている。本論文では、Py-GC/MS 法や TD-GC/MS 法および EGA 法を始めとした Py-GC/MS システムを用いた分析法は、従来から高分子材料の有用な分析手法として用いられてきたが、これまで Py-GC/MS システムでは困難とされ分析事例の報告がなかった化合物においても、分析条件を最適化することにより、精密な測定が可能と

なる例を報告し、同システムの応用範囲の広さを示した。また、これまでのシステムでは困難であった分析法を行うための関連装置を開発することで、同システムの応用分野をさらに広げ、高分子材料分析における有用性をより高いものとした。