

共重合体熱分解生成物のガスクロマトグラフィー 質量分析による同定

Determination of Pyrolysis Product of Copolymers by using Gas chromatograph-Mass Spectrometry

浅原 照三*・妹尾 学*・矢次 茂*

Teruzō ASAHARA, Manabu SENŌ and Shigeru YATSUGI

1. 緒 言

一般に多くの成分を含む反応生成物の同定は困難であり、その同定の一般的な方法としては精密分留により単一成分を取り出し、赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴、質量分析計などで同定が行なわれている。さらに微量成分は分取ガスクロマトグラフィーなどで純物質として取り出すこともできるが、その操作は非常に複雑で時間がかかる。最近、ガスクロマトグラフィー(GC)-質量分析計(MS)連動により、混合物の迅速同定法が開発されたので、それを熱分解生成物の同定に応用した結果を報告する。

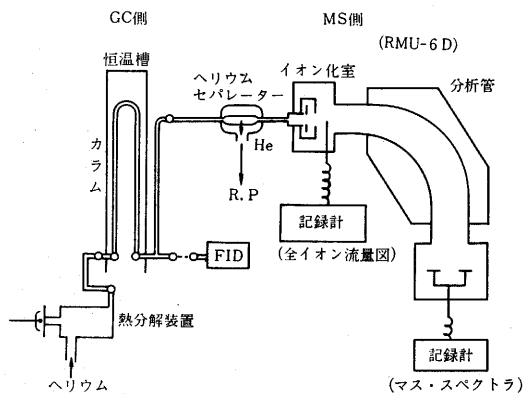


図1 GC-MS 連動装置概略図

2. 実 験

熱分解-GC-MS 連動装置の概略を図1に示す。GC カラムの直前に熱分解装置があり、分解管内を約 10 分間ヘリウム置換してから、試料を挿入する。ピペッターは市販のものをそのまま使い、試料形態は粉末で約 1mg である。6 秒間熱分解を行なうが分解生成物は生成されると同時に、キャリアガスであるヘリウムにより GC のカラムに入る。カラムで各成分に分離され、ヘリウムセパレーターでヘリウムは除去される。各成分ガスは質量分析計のイオン化室に入りイオン化され、一部のイオンは全イオンモニターにより検出され、イオン量が記録される。この全イオン流量図はガスクロのパターンと相関関係にあるが、その面積比、保持時間などは等しくない

* 東京大学生産技術研究所 第4部

い。すなわち、GC の水素炎検出器による記録は各成分のモル数と面積比が相関関係を持つが、全イオン流量図では、モル数ではなく、イオン化されやすいもの、フラグメントイオンができやすいもの程、面積が大きくなるからである。大部分のイオンは質量分析管に入り、ここで質量数により各成分のピークが記録される。分析に要する時間は 40 分位である。

最も普通に用いた分析条件を次に示す。

熱分解: 分解温度 550°C

分解時間 6 秒間

GC 側: アピエゾングリース L 2 m

定温槽温度 50°C~250°C (7.5°C/min)

キャリアガス ヘリウム 1.5 kg/cm²

MS 側: 真空度 2×10^{-6} mmHg

イオン化電圧 80 eV

励磁電流 80 μ A

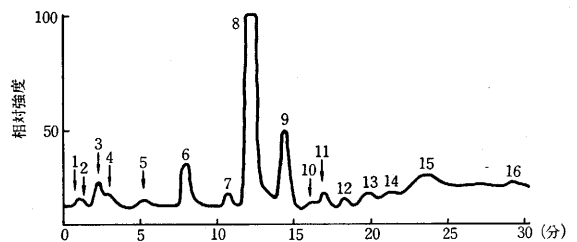


図2 AS-11 の全イオン流量図

3. 結果と考察

(1) AS 共重合体の熱分解生成物の同定。

初めにアクリロニトリル-スチレン共重合体(AS 共重合体)について分析した結果を示す。図2はアクリロニトリル含量 52% の AS 共重合体の熱分解生成物の全イオン流量図である。

図2で示されたピークで、1はエチレンなどの低沸点炭化水素、2は青酸、3はアセトニトリルとアクリロニトリルの混合ピーク、4はメタクリロニトリル、5はベンゼンとメタリルシアナイドの混合ピークである。5は標品として合成したメタリルシアナイドのパターンと一致したことから同定した。6はトルエン、7はエチルベンゼン、8はスチレン、9は α -メチルスチレン、10は

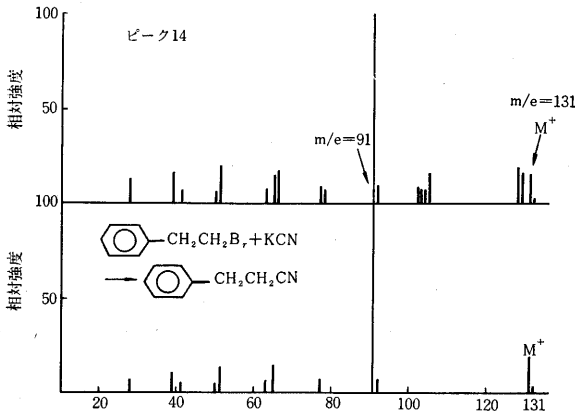


図3 ピーク14と標品の比較

β-メチルスチレン, 11 は インデン, 12 および 15 は ポリスチレンの熱分解においても生成する成分であるが同定されていない. 13 は $m/e=129$ が親ピークを示すが, 14 との関連でまだ未確認である. 14 は親ピークが $m/e=131$ であり, ベースピークが $m/e=91$ であること, および合成した標品のパターンとよく一致していることなどから, 図3に示した生成物であると考えられる. なお図3では14に標品にはないピークがあるが, これは13ピークの残留ピークである.

以上の熱分解生成物の生成推定経路としては, 種々の場合が考えられるが, 代表的な経路を示すと図4のようになる.

(2) その他の共重合体の熱分解生成物の同定

その他の共重合体として, アクリロニトリル-β-メチルスチレン(AMS)共重合体, アクリロニトリル-2-ビニルピリジン(AVP)共重合体, アクリロニトリル-ブタジエン(NBR)共重合体, ポリスチレン(PSt), ポリアクリロニトリル(PAN)について分析した結果を次に示す.

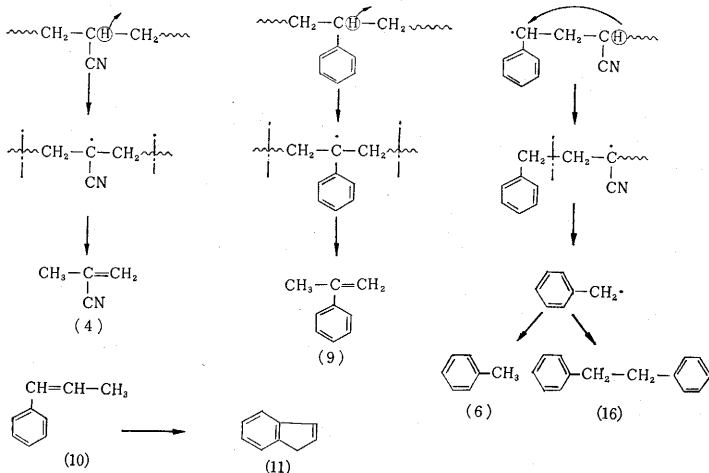


図4

分解生成物を生成経路により次のように分類する.

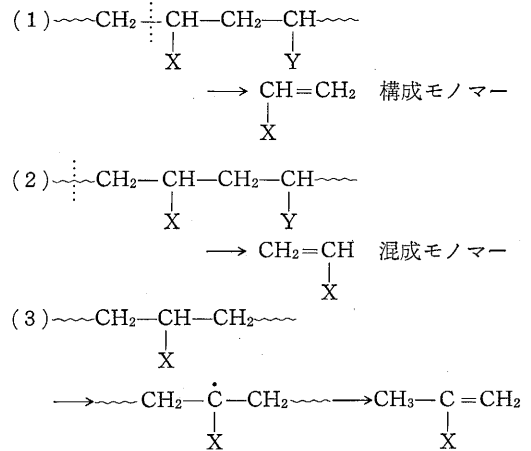
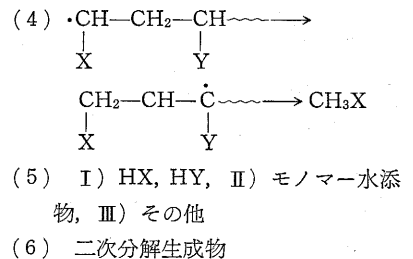


表1 各種共重合体熱分解生成物の比較

分類	PSt	AS	AMS	AVP	PAN	NBR
(1)	St(v.s)	St(v.s) AN(w)	β-MS(w) AN(v.w)	VP(v.s) AN(v.w)	AN(v.s)	BD(v.s)
(2)			St(v.s) CN(v.w)			
(3)	α-MS(w)	α-MS(w) MAN(v.w)	α-MS(v.w) MAN(trace)	α-MVP(trace)	MAN(w)	IP MAN
(4)	T(m)	T(m) AcN(v.w)	T(m) AcN(v.w)	MP(trace) AcN	AcN(v.w)	
I	B(w)	B(v.w) HCN(v.w)	B(v.w) HCN(v.w)	HCN(trace)	HCN(v.w)	
II	EB(v.w)	EB(trace)	EB(trace)	EB(trace)		BuT
III	DPhP(trace)		DPhP(trace)	EVP(trace)		
(6)	Indene(trace)	Inden DPhE MACN PhCH=CHCN PhCH ₂ CH ₂ CN	2-cyanomethyl Pyridine MACN	MACN	MACN	Stおよび誘導体

但し, MS(メチルスチレン), T(トルエン), B(ベンゼン), EB(エチルベンゼン), DPhP(1,3-ジフェニルプロパン), DPhE(1,2-ジフェニルエタン), MAN(メタクリロニトリル), AcN(アセトニトリル), MACN(メタリルシアナイド), CN(クロロニトリル), VP(2-ビニルピリジン), α-MVP(α-メチル-2-ビニルピリジン), MP(2-メチルピリジン), EP(2-エチルピリジン), EVP(β-エチル-2-ビニルピリジン), BD(ブタジエン), IP(イソブレン), BuT(ブテン)



上記各種共重合体について, このような

過剰の Ca イオンは存在しないことから, "Small Port" 化の原因としてはモルデナイトの 12 員環によって形成されるトンネル構造の一部に陽イオンが偏在することによって, 吸着分子が空孔内部に入れられないために, ベンゼンなどの大きな分子を吸着しえないと考えるのが妥当であろう。

(3) 加熱処理による構造および表面積変化

図 3 に加熱処理試料の粉末線回折図形の一部を示す。合成モルデナイトも天然モルデナイトの場合と同様に, その交換性陽イオンの種類によって加熱処理による構造変化は異なる。NH₄-型は最も安定であって, 900°C 処理によってもすべての回折線は明瞭に残っている。これに対して Na-, Ca-型では 900°C でわずかにモルデナイトの回折線が認められるが, その強度は非常に弱い。しかしながら天然モルデナイトにくらべると合成モルデナイトはわずかに耐熱性が高いことが認められる。

加熱処理試料の BET 法によって求めた表面積の結果を図 4 に示す。加熱処理による表面積の変化は天然モルデナイトの場合と同様に, NH₄-型がその構造変化と対応し, 処理温度の上昇とともにわずかに表面積は減少している。これに対して Na-型では 800°C 処理においてモルデナイトの構造が完全に残っているにもかかわらず, 表面積は非常に小さくなり, 細孔が完全にふさがれていることが認められる。Na-型では細孔内部で部分的なシンターリングを起こすため, 窒素をまったく吸着しなくなるものと考えられる。Ca-型の場合には水蒸気吸着の場合と同様に他の陽イオンの型のモルデナイトにくらべて表面積は小さい。これはベンゼン吸着のところ

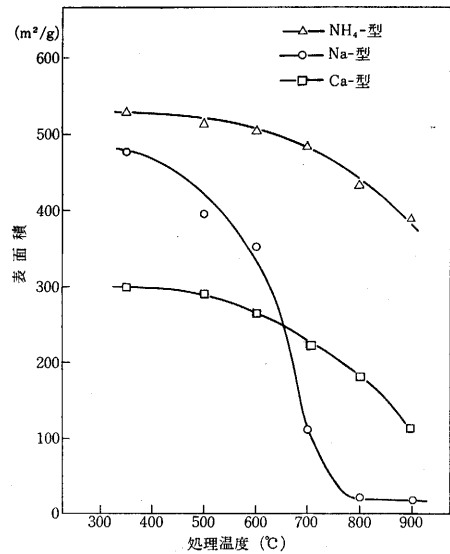


図 4 加熱処理モルデナイトの表面積変化

述べたように, 細孔内部において Ca イオンが偏在するためと考えられる。
(1969年4月25日受理)

文 献

- 1) 高橋, 西村, 生産研究, **20**, 466 (1968)
- 2) A. H. Keough, L. B. Sand, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3536 (1961)
- 3) P. E. Eberly, Jr., J. Phys. Chem., **67**, 2404 (1963)
- 4) D. Domine, J. Quobex, Preprint of Molecular Sieve Symposium held at London 1964年4月, p. 70.
- 5) R. M. Barrer, D. L. Peterson, Proc. Roy. Soc., [A] **280** 466 (1964)
- 6) V. J. Frilette, M. K. Rubin, J. Cat., **4**, 310 (1965)

p. 41 よりつづく

分類をした場合の結果を表 1 に示す。

いずれも主生成物は構成モノマーであり, 他の生成物は微量であった。なお, NBR については構成モノマーであるアクリロニトリルが生成されていないが, これは生成したアクリロニトリルが, プタジエンなどの反応性の高い不飽和結合と反応して消費されてしまうためであろう。

4. 総 括

以上の結果, 熱分解生成物のように非常に多くの生成

物を含む混合物の同定には, GC-MS 連動分析が有効であることが示された。しかしながら, 一成分のみが非常に多量に含まれ, 他の成分は微量しか含まれていないような混合物では, 質量分析計の感度以下になつたり, バックグラウンドが大きすぎたりして同定には困難な点が多い。また, ヘリウムセパレーター部分にもバイパスをつけるとか, コックをつけて多量成分を排気するとかの改良が必要であることが明らかになった。

(1969年4月25日受理)