

令和元年6月1日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04164

研究課題名(和文) 先端ポリマー材料の全化学構造解析を実現する革新的パイロライザーの開発

研究課題名(英文) Development of novel pyrolyzer to analyze whole chemical structures in advanced polymeric materials

研究代表者

大谷 肇 (Ohtani, Hajime)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50176921

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：ポリマー材料の全化学構造解析を可能にする革新的パイロライザーを開発に不可欠な「固体残留物の生成を極限まで抑制する新規分解反応場」の構築のため、熱分解GC-MS及びマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法を用いて、フェノール樹脂硬化物のテトラリン分解生成物を解析して、分解メカニズムを解明した。その結果、テトラリン分解は、新規分解反応場として有望であることが示唆された。さらに、熱分解生成物の定量的かつ精密な解析を可能にする高性能パイロライザーの開発に関して、新たに大気圧化学イオン化源と四重極飛行時間型質量分析装置を用いるGC-MSシステムへの接続を試み、その有効性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

各種ポリマー材料、中でも各種熱・光硬化樹脂に代表される架橋ネットワークポリマーは、塗料、電気・電子部品、歯科補強材料など、身近な製品として幅広く用いられてきた。さらに、最近ではフォトレジスト材料や3Dプリンティング素材など、科学の最先端分野でも広く利用されている。したがって、これら架橋高分子材料の物性や特性に密接に関連した三次元ネットワークの解析は、最先端の基礎高分子科学の分野のみならず、これらに関連した産業界においても大きな課題となっている。本研究の成果は、こうした課題の解決に資するものである。

研究成果の概要(英文)：To develop a unique thermochemolysis technique essential for a novel pyrolyzer to analyze whole chemical structures in advanced polymeric materials, the conversion reactions of thermocured phenol resins in tetralin were investigated in detail. The cured phenol resins were completely liquefied in tetralin at 450-500 °C. The decomposition products were proved to reflect the cross-linking structure of the cured phenol resins and useful for the structural analysis of the cured resin samples. On the other hand, the reliable identification of the pyrolysis products should be essential to analyze whole chemical structures in advanced polymeric materials. For this purpose, a new pyrolysis-GC-MS system using atmospheric pressure chemical ionization combined with quadrupole time-of-flight mass spectrometer was examined in terms of the characterization of chain ends structure in polymer materials and the specific pyrolyzates were able to be selectively detected and exclusively identified.

研究分野：分析化学

キーワード：先端ポリマー材料 化学構造解析 パイロライザー 熱分解分析 フェノール樹脂 テトラリン分解
マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱分解ガスクロマトグラフィー (GC) の手法は、試料形態や溶解性などの制約をほとんど受けることなく、高感度な測定・解析ができることから、ゴム・プラスチックなどの汎用有機材料から最先端高性能ポリマーに至るまで、これらを取り扱う製造および研究開発の諸現場で、実用性の高い組成および化学構造解析手法として、今日幅広く利用されている。しかし、この手法では、

1. 一般に制御が難しい「熱」エネルギーにより試料分解が行われること
2. 分解生成物の解析評価に、対象成分が限定される GC を用いていること

による本質的な制約により、試料成分が本来有する組成や構造情報の一部のみを抽出して利用しているだけで、分解処理から分析に至る一連の過程において、多くの貴重な情報が失われたり変質したりするという大きな課題が残されていた。

2. 研究の目的

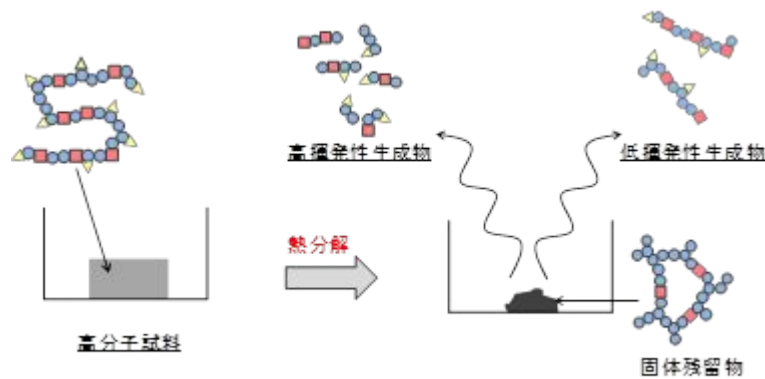
右図に模式的に示したように、一般に、熱分解 GC 測定において高分子 (ポリマー) 試料を熱分解すると、その生成物は、

- a. 高揮発性生成物
- b. 低揮発性生成物
- c. 固体残留物

の三種に大別される。このうち、a. の高揮発性生成物については、今日までの GC-質量分析計 (MS) の

著しい高性能化などにより、それらの精密な解析が可能になっている。その一方で、従来の熱分解 GC で解析できるのは、揮発性成分のみを測定対象とする GC 分析の原理から、高揮発性分解生成物にほぼ限定されていた。しかし、潜在的には、高分子量成分や強極性成分なども含む b. の低揮発性分解生成物が、最も有用な化学構造情報を有していると考えられる。にもかかわらず、測定原理上の制約から、b. の生成物は従来の熱分解 GC においては分析対象とされないままであった。一方、c. の固体残留物については、一般に反応が過度に進行して、本来の化学構造情報が失われている可能性が高いため、ほとんど有用性はなく、むしろ生成しないことが望ましい。

したがって、分解反応時における有用性に乏しい固体残留物の生成反応を最大限抑制することに加えて、潜在的に豊富な情報を有する低揮発性生成物の分析を可能にすること、の両者が実現できれば、これまでは達成され得なかった、先端ポリマー材料試料の全化学構造の精密な解析が初めて可能になる。本研究は、こうした要求をすべて満足する、革新的な高性能パイロライザーを開発することを目的とする。



3. 研究の方法

(1) 固体残留物を生成しない分解反応を誘起する化学反応場の確立

ポリマー試料の全化学構造解析のためには、その分解反応において、固体残留物の生成を極力抑制するよう、適切な化学反応を誘起して、分解反応の効率と選択性を極力高めることが求められる。そこでまず、選択性向上のために、樹脂のリサイクリング工程などで近年有用性が報告されている、テトラリンに代表される水素供与性溶媒や、高温下において熱活性を示す酸化物半導体などによる特異的な分解反応の活用を図る。さらに、分解効率を高めるために、密閉系マイクロ反応サンプラーを採用するとともに、触媒添加や各種モディファイヤーなどの導入も図る。

(2) 低揮発性分解生成物を分析系へ定量的に導入するパイロライザーの構築

従来の熱分解 GC では解析対象とみなされなかった、タール状成分に代表される低揮発性分解生成物の精密解析を可能にするための具体的方策として、分解生成物を GC のみならず、高速液体クロマトグラフィー 質量分析法 (HPLC-MS) やマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法 (MALDI-MS) などにも、定量的に導入できるパイロライザーの構築を目指す。過去の科学研究費補助金研究などにより構築した HPLC に接続可能なパイロライザーのベース部分をもとに、これに精密かつ安定な圧力コントロール制御、モディファイヤー導入、あるいは密閉系マイクロ反応サンプラーを用いた特異な試料分解にも適合した機能などを加えて、さらに革新的パイロライザーの実現を図る。

4. 研究成果

(1) 熱分解 GC-MS 及び MALDI-MS によるフェノール樹脂硬化物のテトラリン分解反応の解析

材料リサイクルの観点から、不溶不融化したフェノール樹脂硬化物を水素供与性溶媒である

1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン(テトラリン)を用いて可溶化する方法が報告されており、熱エネルギーにより樹脂の高分子鎖が開裂するとともにテトラリンからの水素が切断箇所に供与されて、安定な分解物を生成することは推定されているが、詳細な分解機構は明らかにされていない。本研究では、熱分解 GC-MS 及びマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法(MALDI-MS)を用いて、フェノール樹脂硬化物のテトラリン分解生成物を解析し、詳細なテトラリン分解反応を解明することを試みた。また、その結果をもとに、フェノール樹脂硬化物などの架橋ネットワーク構造解析に対する、テトラリン分解の適用可能性を検討した。

メチレン配向性の異なる 3 種類のノボラックタイプのフェノール樹脂(ランダムノボラック; RN, ハイオルソノボラック; HON, ハイパラノボラック; HPN)をプレポリマーとして用いた。プレポリマー500 mg に硬化剤であるヘキサメチレンテトラミンを 15 phr 相当となるように添加し、150 もしくは 220 に設定した GC オープン内で 3 時間加熱して硬化させた。テトラリン分解は、微小なガラスカプセル(内容量 100 μ L)の中に、フェノール樹脂硬化物 670 μ g とテトラリン 20 μ L を加えて密閉後、所定の温度(450 ~ 500)に設定した熱分解装置内に導入し 1 時間加熱することで行った。得られた液状分解物の低分子量成分を熱分解 GC-MS により、オリゴマー成分を MALDI-MS により解析した。また、硬化樹脂のメチレン配向性を把握するために固体 NMR 測定を行った。

一般的な RN 硬化物のテトラリン分解物を熱分解 GC-MS 測定すると 2 核体成分が、MALDI-MS 測定ではオリゴマー領域の 9 核体までの分解生成物が観測された。この分解生成物中に、フェノール樹脂硬化物のネットワーク構造を反映したメチル基が 3 箇所以上置換したフェノール核を持つ成分が観測された。また、*o*-*o'*メチレンブリッジユニットの脱水反応が進行して形成されるキサンテン構造を持つ成分が観測され、テトラリン分解温度を 500 まで高くすると、その割合が増加した。次に、メチレン配向性が異なる 3 種類のプレポリマーを硬化した樹脂のテトラリン分解物を比較測定した。150 で硬化した樹脂のテトラリン分解物では、メチレン配向性との明確な相関が認められなかった。これらの樹脂の固体 NMR 測定から、硬化が十分に進行していないことが確認された。そこで、220 で十分に硬化した樹脂のテトラリン分解物に関して、RN と HPN の硬化物よりも HON 硬化樹脂ではキサンテン成分が多い等のメチレン配向性による分解生成物の違いを確認できた。ただ、この差はわずかであり、最終的な硬化物はプレポリマーの配向性に関わらず類似した構造を形成しているものと推測される。以上の結果より、テトラリン分解は、フェノール樹脂硬化物の化学構造解析に有効であることが示唆された。

(2) 熱分解 GC-大気圧化学イオン化-四重極飛行時間型-質量分析法 (Py-APGC-MS) を用いた高分子の末端構造解析

熱分解 (Py-) GC-MS による高分子の化学構造解析においては、パイログラム上での正確なピーク同定が重要である。その際、質量スペクトルにおいて分子イオンの観測とその精密質量情報の把握がしばしば求められる。しかし、Py-GC-MS に最もよく用いられる電子イオン化 (EI) -四重極 (Q) -MS では、過度のフラグメンテーションにより分子イオンが観測されない場合があり、また分解能が不十分で一般に整数質量情報しか得られない。こうした中で、近年、大気圧化学イオン化 (APCI) -四重極飛行時間型 (QToF) -質量分析法 (MS) を用いた GC-MS システム (APGC) が新たに開発された。これまで主として HPLC-MS で用いられてきた APCI はソフトなイオン化法であり、そこに高分解能の QToF-MS を組み合わせることで、高分子の複雑な熱分解物の分子イオンの観測とその精密質量情報からそれらの正確な同定を行うことができる。本研究では、APCI-QToF-MS を組み合わせた Py-GC システム (Py-APGC-MS) を用いて、三元共重合体の末端構造解析に行ってシステムの基礎検討を行った。

本研究で用いた Py-APGC-MS は、加熱炉型パイロライザー (フロンティアラボ, PY-3030D) を装着した GC (Agilent, GC7890) と APCI-QToF-MS (Waters, Xevo G2-XS QToF) により構成されている。また、比較のため一般的な Py-GC-EI-Q-MS による測定も行った。試料としては 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) (AMBN) をラジカル重合開始剤として合成したメタクリル酸メチル (MMA)、スチレン (St)、アクリル酸-*n*-ブチル (BA) 三元共重合体 [P(MMA-St-BA)] を用いた。

AMBN を重合開始剤とした三元共重合体 [P(MMA-St-BA)] では、開始ラジカルである 2-メチルプロピオニトリルラジカルにいずれかのモノマー単位が結合した 3 種類の末端基が存在する。そこで、それぞれの末端基を反映する熱分解生成物の同定を試みた。生成が想定される各末端基由来の熱分解生成物の分子イオンの精密質量情報をもとに、抽出イオンクロマトグラムを記録した。一般的な EI では分子イオンが観測されにくい上、整数質量値での抽出になる Q-MS では多数のピークが観測され、目的の分解生成物が特定できなかった。それに対して Py-APGC-MS では、分子イオンあるいは分子量関連イオンが観測しやすく、さらにそれらを精密質量値で抽出しているため、目的の化合物を正確に絞り込むことができる。実際の測定では、イオン化の条件などを適切に調整することにより、5 種類の生成が想定される各末端基由来の熱分解生成物を当該化合物の候補として、それぞれを明確に 1 本のピークに絞り込むことができた。当該ピークについて観測されるマススペクトルにおいて、主なフラグメントイオンの m/z 値は、それらの構造から想定される計算値と、1 mDa 以内の差で一致しており、同定結果が適切であることが支持された。

本研究で用いた APGC-MS システムはもともと HPLC と組み合わせて使用する目的で開発されたものであるため、現在の GC を HPLC に置換えることは容易である。そのため、本研究の最終目標である、低揮発性熱分解生成物の詳細な解析に向けたシステム構築を行うために適しており、今後はそれに向けた検討を進めていく予定である。

(3) 本研究成果の位置づけと展望

高分子材料、中でも宇宙航空機産業や臨床医療分野などで活用される最先端ポリマー材料では、求められる極限性能の発現に不可欠な、それらのナノ構造制御に密接に関係する、分子レベルでの精密化学構造解析がしばしば求められる。本研究で開発を目指した高性能パイロライザーは、これらの問題を克服してポリマー材料の全化学構造の解明を行うことを狙いとしている。本補助金の研究期間内には最終目標にまでは到達していないが、それに向けての展望はかなり得られている。この実現により、他の技術では対応がほとんど不可能な、光・熱硬化樹脂材料の架橋ネットワーク構造を、精密かつ定量的に解析することを可能にする唯一の手法となり得るなど、最先端高性能材料の設計・開発・製造などにおいて多大な貢献を果たすことが期待される。さらに、これらを超えて、材料のライフサイクルアセスメントなどを通じた社会基盤整備、美術品保護や修復へなどの文化・芸術面における活用、さらには資源エネルギーや地球環境問題の解決に対しても大きな役割を果たすと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

大谷 肇、特異な分解反応を利用するアクリル系硬化樹脂の硬化反応および架橋ネットワーク構造の解析(I報) 反応熱分解ガスクロマトグラフィー、塗装工学、査読有、53巻、10号、2019、pp. 328-337

<http://jcot.or.jp/download/53-10-3.pdf>

大谷 肇、特異な分解反応を利用するアクリル系硬化樹脂の硬化反応および架橋ネットワーク構造の解析(II報) マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析、塗装工学、査読有、53巻、12号、2019、pp. 402-409

<http://jcot.or.jp/download/53-12-1.pdf>

〔学会発表〕(計7件)

熱分解 GC-大気圧化学イオン化-四重極飛行時間型-質量分析法(Py-APGC-MS)を用いた高分子のキャラクタリゼーション、原田賢二、大谷 肇、江崎達哉、第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大、2018.11.3-4、名古屋

熱分解 GC-大気圧化学イオン化-四重極飛行時間型-質量分析法(Py-APGC-MS)を用いた高分子のキャラクタリゼーション、原田賢二、大谷 肇、江崎達也、第23回高分子分析討論会、2018.10.11-12、名古屋

Thermal decomposition reaction of cured phenol resin in hydrogen donor solvent studied by pyrolysis-GC-MS and MALDI-MS, H. Ohtani, R. Kano, 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt 2018), 2018.9.2-6, 東京

熱分解 GC-MS 及び MALDI-MS によるフェノール樹脂硬化物のテトラリン分解反応の解析、大谷 肇、加納稜大、第7回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム・第21回プラスチックリサイクル化学研究会研究討論会 合同発表会、2018.7.26-27、仙台

Polymer characterization using pyrolysis-gas chromatography-atmospheric pressure chemical ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry, K. Harata, H. Ohtani, T. Ezaki, 22nd International Symposium on Analytical & Applied Pyrolysis (PYR02018), 2018.6.3-8, 京都

樹脂硬化物のテトラリン分解メカニズムの解明と架橋ネットワーク構造解析への適用可能性、大谷 肇、加納稜大、酒井 駿、第67回ネットワークポリマー講演討論会、2017.10.25-27、東大阪

フェノール樹脂硬化物の化学構造解析のためのテトラリンによる反応熱分解分析の基礎検討、加納稜大、大谷 肇、第22回高分子分析討論会、2017.10.12-13、つくば

〔図書〕(計1件)

大谷 肇 他、シーエムシー出版、「エポキシ樹脂の硬化メカニズム解析と機能設計」

第14章:質量分析法によるエポキシ樹脂の熱硬化課程解析, pp.147-157

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。