

平成22年5月29日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19350037  
 研究課題名（和文） 最先端材料の精密分析を実現する高機能分解分析システムの開発  
 研究課題名（英文） Development of multifunctional system for decomposition analysis useful for precise evaluation of advanced materials  
 研究代表者  
 大谷 肇（OHTANI HAJIME）  
 名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：50176921

研究成果の概要（和文）：最先端材料の精密構造解析や劣化機構解析・ライフサイクルアセスメントにおいて求められる諸要求に応えられる、革新的な高機能分解分析システムの構築を図った。具体的には、1)光ファイバー技術を活用した局所光照射機能、2)セプタムフリー接続による導入効率の飛躍的向上、3)イオン液体を用いる新しい反応場の構築、などを実現し、当該分析システムの機能を飛躍的に向上させることに成功した。

研究成果の概要（英文）：A novel multifunctional system for decomposition analysis useful for precise evaluation of advanced materials was developed, which contains 1) local photoirradiation probe using the optical fiber techniques, 2) high temperature connection between a pyrolyzer and a gas chromatograph using septum-free injector, and 3) a novel decomposition field using ionic liquids.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：機器分析／材料分析

## 1. 研究開始当初の背景

高分子材料、中でも、不断の高性能化と、長期にわたる安定的な使用が求められ、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連する、分子レベルでの微細化

学構造の精密解析がしばしば求められる。さらに、こうした材料の経年使用による劣化状態を的確に評価して、長期に渡る利用計画を構築していくこと、さらには、それらのライフサイクルまでを展望したライフサイクルアセスメントがますます求められるようになっている。

一方、研究代表者はこれまで、高分子物質の構造キャラクタリゼーション・機能評価などに利用される熱分解分析システムの高性能化を図り、これを各種ポリマー材料の精密組成分析や微細構造解析に適用してきた。この熱分解分析システムは、現在では、国際的にも他の追随を許さない実用性能を有するものとして、ポリマー材料を製造あるいは利用する様々な分野で、国内外を問わず広く利用されている。

しかしながら、本手法において不可避な試料の熱分解反応は、一般に精密かつ自在に制御することは容易ではなく、解析目的に則した分解反応が必ずしも達成できるとは限らなかった。最近では、研究代表者らにより、化学反応を加味した新たな分解反応場を構築する試みもなされその結果、適用できる解析範囲もある程度は拡張されつつある。しかし、それでもなお、最先端の材料開発の現場などで求められる、精密構造解析や劣化状態の的確な評価および機構解析を含めた、高度な解析目的に適用するには、分解反応の選択性・多様性などに関して、越えるべき高い壁が横たわっている。さらに、もとの試料の構造や状態に関して、様々な情報を有する複雑な分解生成物を、解析システムに効率的に導入するという観点からも、解決すべきシステム上の大きな課題が残されていた。

## 2. 研究の目的

代表研究者がこれまで培ってきた、熱分解分析技術をベースに、(1)分析システム内におけるポリマー試料への光・紫外線照射機能、(2)特異な試料分解を誘起する新しい分解反応場の構築、および(3)解析システムへの目的成分の高効率導入などの諸要素技術を新たに開発し、それらを有機的に融合することにより、革新的な高機能分解分析システムを開発することを目指す。本システムは、最先端材料の精密構造解析、およびそれらの諸性能発現との相関解析に威力を発揮するとともに、それらの劣化解析・評価、ライフサイクルアセスメント、およびリサイクリングなどに関しても重要な指針を与え得るものである。さらに、本システムは、高性能ポリマー材料開発に不可欠な安定剤等の添加効果の迅速評価や、光触媒による有機物分解メカニズムの本質を明らかにすることなどにも利用できることから、先端的な高性能・高機能材料の研究開発現場で直面する、諸課題の解決に必要不可欠な解析装置として、広く活用されることが大いに期待される。

## 3. 研究の方法

まず、1台の小型処理装置内で、多彩な環

境下における熱、光、および化学的な分解・劣化反応を自在に展開できるよう、以下のような基本構成・機能を有する多機能分解処理ユニットを構築する。

- 1) 光ファイバー技術を活用した、分解ユニット内における、試料の任意の微小領域を照射する新規機能
- 2) イオン液体などを利用した、多彩な分解反応場の構築、および自在な分解反応制御の実現と、それらに基づく試料分解における一層の多様化・効率化

さらに、この分解処理ユニットの特性を最大限に引き出せるよう、解析システム全体に関しても、効果的かつ機能的な設計・構築を図る。具体的には、以下の取り組みを進める。

- (1) 揮発性分解生成物のオンライン高感度解析と固体残留物の精密熱分解分析の両立
- (2) セプタムフリー接続などを基盤にした、分解生成物の分析システムへの導入効率の飛躍的改善

## 4. 研究成果

(1) 本研究により開発を目指す分析システムの根幹の一つである、紫外線照射プローブの試作と基礎検討を中心に研究を実施した。ここでは、ベースとなる加熱炉型熱分解装置の上部から、光ファイバーを炉心付近の所定の位置まで精密に導入し、光源からの可視・紫外光を、所望の温度条件下で目的試料の任意の部位に局所的に照射することによって、試料の光および熱による分解・劣化を達成するプローブを作成した。特に照射処理の再現性の向上と、生成物のスムーズな分析系内への移行を実現するために、試料カップをプローブの先端に固定して装着する方式を採用し、また、カップに適宜通気用の孔を設けるなどの方策を採った。

(2) この試作した紫外線照射プローブをさらに改良し、実用的な材料分析への適用を図った。具体的には、光源を従来よりも強力かつ安定であり、かつ自然光に近い波長領域のキセノンランプを光源に用いたオンライン紫外線照射熱分解GC/MSシステムを構築した。このシステムを用いて、実際に耐衝撃性ポリスチレン樹脂の光・熱・酸化劣化挙動を解析することを通じて、本システムが、樹脂材料から紫外線照射中に生じた揮発性劣化生成物の分析と、劣化後の樹脂成分の解析を短時間に行い得ることを実証した。

(3) 400°Cを超える高温で使用可能な、金属製のセプタムフリーインジェクターを熱分解

GCシステムに組み込みこみ、セプタムフリー熱分解GCシステムを構築した。ここでは、400°C以上で使用可能な分離カラムを使用するとともに、注入口、接続部、分離カラム及び検出器などについても、高沸点分解物の分離検出に適した、400°C付近の温度条件に設定し、高沸点分解物を与える、ポリエチレン、ポリジメチルシロキサン及びポリアクリル酸メチルの測定を行った。その結果、本システムの使用により、パイログラム上に観測される分解物の沸点や分子量の範囲が著しく拡張されることが示された。さらに、アクリル系紫外線硬化樹脂を試料とした有機アルカリ試薬共存下での反応熱分解測定より、本システムを反応熱分解GC測定に用いた場合にも、高沸点の反応分解物の分離検出に有効であることを実証した。

(4) 新たな分解反応場の開拓を目指してイオン液体に着目し、その可能性を探る検討を行った。代表的なイミダゾリウム型各種イオン液体に関して、高温におけるそれらの分解を含めた挙動解析を行った。その結果、400°Cを超える領域でイオン液体の熱分解が誘起され、側鎖のアルキル基やそれらとアニオンとの反応物が分解物として生成することが確認された。また、イミダゾリウム環自身は比較的安定で、かなり高温でも分解することなく保持されることがわかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Watanabe, C.; Tsuge, S.; Ohtani, H. Development of new pyrolysis- GC/MS system incorporated with on-line micro-ultraviolet irradiation for rapid evaluation of photo, thermal, and oxidative degradation of polymers, 査読有, Polym. Degrad. Stab., 2009, 94, 1467-1472.
- ② Ohtani, H; Ishimura, S.; Kumai, M. Thermal decomposition behaviors of imidazolium-type ionic liquids studied by pyrolysis-gas chromatography, 査読有, Anal. Sci., 2008, 24, 1335-1340.

[学会発表] (計 21 件)

- ① セプタムフリーインジェクターを備えた熱分解-高温 GC システムの開発  
柘植智子, 大谷 肇, 第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2009.11.7-8, 岐阜大学
- ② キセノンランプを光源とするオンライン

紫外線照射 Py-GC/MS 法による耐衝撃性ポリスチレンの光・熱・酸化劣化の解析  
小田桐佳代, 湯沢哲朗, 渡辺忠一, 大谷 肇, 柘植 新, 第 14 回高分子分析討論会, 2009, 11, 4-5, 工学院大学

- ③ ポリマーの光・熱・酸化劣化評価のためのキセノン光源を用いたオンライン紫外線照射 Py-GC/MS システムの開発  
湯沢哲朗, 小田桐佳代, 渡辺忠一, 大谷 肇, 柘植 新, 第 14 回高分子分析討論会, 2009.11.4-5, 工学院大学
- ④ Evaluation of deterioration in polymeric materials by analytical pyrolysis technique  
H. Ohtani, T. Taki, W. Ito, Y. Matsuda, T. Matsuda, 中国化学会第 15 届分析与応用裂解学術会議, 2009,10.23-25, 北京理工大学
- ⑤ ポリマーの光・熱・酸化劣化の迅速評価が可能なキセノン光源を用いたオンライン紫外線照射 Py-GC/MS システムの開発  
渡辺忠一, 湯沢哲朗, 小田桐佳代, 大谷 肇, 柘植 新, マテリアルライフ学会第 20 回研究発表会, 2009.7.9-10, 京都工芸繊維大学
- ⑥ キセノン光源を用いたオンライン紫外線照射 Py-GC/MS 法による耐衝撃性ポリスチレンの光・熱・酸化劣化の評価  
小田桐佳代, 湯沢哲朗, 渡辺忠一, 大谷 肇, 柘植 新, マテリアルライフ学会第 20 回研究発表会, 2009.7.9-10, 京都工芸繊維大学
- ⑦ 特異な試料分解と MALDI-MS 測定を組み合わせた架橋高分子のネットワーク構造解析  
大谷 肇, 第 57 回質量分析総合討論会, 2009.5.23-15, 大阪国際交流センター
- ⑧ 熱分解分析法によるエチレン-酢酸ビニル共重合体の劣化挙動の解析  
瀧 智弘, 大谷 肇, 別宮浩之, 石丸進一, 世良昌也, 高分子の崩壊と安定化研究会グリーンケミストリー研究会合同講演会, 2009.3.12-13, 日本大学理工学部駿河台校舎
- ⑨ Characterization of cross-linking structure in cured resins by MALDI-mass spectrometry combined with specific sample decomposition  
H. Ohtani, H. Kataoka, M. Kamiyama, N. Iwaki and H. Matsubara, Fourth International Symposium on the Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules (SCM-4), 2009.1.28-29, Rohne Congress Centre (Amsterdam)
- ⑩ ポリカーボネート/ポリエステルブレンドのマテリアルリサイクリング過程で形

- 成する架橋構造の解析  
大谷 肇, 幾島秀喜, 2008 年度高分子の崩壊と安定化研究討論会, 2008.12.18, キャンパス・イノベーション・センター (東京)
- ⑪ 熱分解ガスクロマトグラフィーによる耐衝撃性ポリスチレンの光劣化挙動解析  
大谷 肇, 松田孝明, 松田康太, 伊藤 渉, 第 13 回高分子分析討論会, 2008.11.26-27, 名古屋国際会議場
- ⑫ オンライン紫外線照射/熱分解 GC/MS 法による高分子材料の光・熱・酸化劣化に伴い発生する揮発成分分析の高感度化  
穂坂明彦, 渡辺忠一, 大谷 肇, 柘植新, 第 13 回高分子分析討論会, 2008.11.26-27, 名古屋国際会議場
- ⑬ Development of an on-line ultra violet radiation pyrolysis-GC/MS (UV/Py-GC/MS) system for rapid and sensitive weathering test of materials  
C. Watanabe, A. Hosaka, S. Tsuge, H. Ohtani, 7th International Symposium on Weatherability (7th ISW), 2008.10.23-24, 関東学院大学関内メディアセンター
- ⑭ 特異な分解反応を利用するアクリル系紫外線硬化樹脂の化学構造解析  
大谷 肇, 第 58 回ネットワークポリマー講演討論会, 2008.10.9-8, 東京工業大学大岡山キャンパス
- ⑮ オンライン紫外線照射/熱分解-GC/MS 法による高分子材料の光・熱・酸化劣化生成物の分析における高感度化に関する諸検討  
穂坂明彦, 渡辺忠一, 大谷 肇, 柘植新, 日本分析化学会第 57 年会, 2008.9.10-12, 福岡大学
- ⑯ 各種有機アルカリ試薬共存下における全芳香族ポリエステル反応熱分解 GC 測定  
大谷 肇, 佐合達浩, 日本分析化学会第 57 年会, 2008.9.10-12, 福岡大学
- ⑰ オンライン紫外線照射/熱分解-GC/MS 法における光・熱・酸化劣化生成物の高感度検出法に関する諸検討  
穂坂明彦, 渡辺忠一, 大谷 肇, 柘植新, マテリアルライフ学会第 19 回研究発表会, 2009.8.28-29, キャンパス・イノベーション・センター (東京)
- ⑱ 熱分解ガスクロマトグラフィーによる耐衝撃性ポリスチレンの光劣化挙動解析  
大谷 肇, 伊藤 渉, 松田康太, 松田孝明, マテリアルライフ学会第 19 回研究発表会, 2009.8.28-29, キャンパス・イノベーション・センター (東京)
- ⑲ Development of On-line Ultra Violet Radiation Pyrolysis-GC/MS (UV/Py-GC/MS) System Using Multi-Functional Pyrolyzer  
C. Watanabe, A. Hosaka, S. Tsuge, H. Ohtani, 18th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2008.5.18-23, Canary Islands, Spain
- ⑳ 熱分解ガスクロマトグラフィーによるイオン液体およびイオン液体中での高分子試料の熱分解挙動解析  
大谷 肇, 石村真治, 熊井みゆき, 第 69 回分析化学討論会, 2008.5.15-16, 名古屋国際会議場
- ㉑ イオン液体の熱分解挙動解析とその分析的応用  
石村真治, 大谷 肇, 第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2007.11.10-11, 三重大学
- 〔図書〕 (計 7 件)
- ① 大谷 肇, 岩田書院, 紙と本の保存科学, 2009, 11 ページ
- ② 大谷 肇, 情報機構, ポリウレタン最新開発動向, 2009, 11 ページ
- ③ 大谷 肇, 他, 朝倉書店, 高分子分析ハンドブック, 2008, pp. 229-230; 238-243; 248-251
- ④ 大谷 肇, サイエンス&テクノロジー, UV 硬化プロセスの最適化, 2008, 15 ページ
- ⑤ 大谷 肇, 他, 共立出版, 高分子分析最前線, 2007, pp. 151-176
- ⑥ 大谷 肇, サイエンス&テクノロジー, 樹脂の硬化度・硬化挙動の測定と評価方法, 2007, 28 ページ
- ⑦ 大谷 肇, シーエムシー出版, 高分子の架橋と分解の新展開, 2007, 13 ページ
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
大谷 肇 (OHTANI HAJIME)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 50176921
- (2) 研究分担者 なし
- (3) 連携研究者  
北川 慎也 (KITAGAWA SHINYA)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 50335080
- 飯國 良規 (IIGUNI YOSHINORI)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 60452215