

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 12 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350032

研究課題名(和文) オンライン熱分解 - 高速液体クロマトグラフィー直結システムの開発

研究課題名(英文) Development of on-line coupled pyrolysis-high performance liquid chromatographic system

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) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)は、不溶不融の三次元の架橋構造を含むあらゆる形態の高分子試料について、前処理をほとんど必要とせず、0.01~1 mg程度の微量で測定ができる等の優れた特徴を持っている。しかしながら、分離部にGCを用いているため、分子量や沸点、極性などがかなり大きな試料分解物は、高分子の構造解析を行う上で重要であるにも関わらず、観測することが困難である。そこで本研究では、これらの問題を解決するため、Py-GCの分離部をGCから高速液体クロマトグラフ(HPLC)に置き換え、熱分解装置とHPLCをオンライン接続したPy-HPLC直結システムの開発を行った。

研究成果の概要(英文)：A novel analytical pyrolysis device suitable for the measurements of the less volatile pyrolyzates was developed. This device is comprised of a pyrolysis unit and a movable pyrolysis tube made of stainless steel. The upper side of the pyrolysis tube is first set at the heated center of the pyrolysis unit. A polymer sample in a sample cup is introduced into the heated center and pyrolyzed under the flow of nitrogen carrier gas. The pyrolyzates are then transferred to the bottom side of the pyrolysis tube which is cooled down by air blow and the less volatile pyrolyzates are condensed. After that the pyrolysis tube is moved down out of the pyrolysis unit by moving the three port valve. Finally the trapped pyrolyzates was flushed by an appropriate solvent into a collection vial, which was on-line connected to the injection port of a high performance liquid chromatographic system. The performance of the system was tested by using some polymer samples forming less volatile pyrolyzates.

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：熱分解分析法 高速液体クロマトグラフィー 直結システム 高分子分析 ポリブチレンテレフタレート 構造解析 マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法

1. 研究開始当初の背景

研究代表者はこれまで長年にわたって、熱分解ガスクロマトグラフィー(GC)システムの開発及び高性能化を進め、これを各種ポリマー材料等の精密組成分析や微細構造解析に適用し、約150編の学術論文や80編余の総説・著書にまとめてきた。その結果、本システムは、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、高分子物質の構造キャラクタリゼーション・機能評価を始め、さまざまな研究領域において広く活用されている。さらに最近では、科学研究費補助金などをもとに、光照射機能による新たな分解場の構築・セプトフリー接続による分解生成物の導入効率の改善・モディファイア導入などによる分解効率と選択性の向上など、新たな機能導入などを通じて、熱分解GCシステムの性能を究極的な位置にまで高めてきた。

しかしながら、こうした最新鋭の熱分解GCシステムをもってしても、分解生成物の分析がGCで行われることから、その対象が比較的揮発性の高い成分に限定されるという、根源的な制約からは脱することはできない。すなわち、通常は600℃程度で行われる試料熱分解の段階では気相中に存在する分解生成物であっても、GC分離の段階では系の温度は最高でも350~400程度にとどまるため、気相状態では存在し得なくなる。したがって、これらの高沸点成分が、もとの試料に関して有用な構造情報を有している可能性が非常に高いにも関わらず、それらを引き出すことは極めて困難になる。その結果、最先端の宇宙航空分野や高度医療現場などで用いられている、高性能先端ポリマー材料の極限性能の発現などに密接に関係した、分子レベルでの微細化学構造の精密解析などには、高性能化した現在のシステムをもってしても、熱分解GCでは必ずしも十分に対応できないことになる。

2. 研究の目的

前項の制約を克服する方策としては、分析部をGCからより適用範囲の広い手法に置き換えることが第一に考えられ、具体的には高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の利用が挙げられる。HPLCを用いれば、移動相溶媒の選択などを適切に行うことによって、試料高分子の熱分解によって試料系外に生成した分解物は、その沸点・揮発性や極性などに関わりなく、ほ

ぼ全ての成分が解析対象に成り得る。このような熱分解部とHPLCを直結したシステム構築の有用性については、従来から指摘されてきた。しかし、実際には、成分が気相状態で存在する熱分解部と、液相状態で分析が行われるHPLCとを直結するには、超えるべき極めて高い障壁があり、今日まで国内外を問わず実現には至っていない。これに対してわれわれは、これまで進めてきた熱分解GCシステムの高性能化の過程で培ってきた、セプトフリー接続やモディファイア導入などの諸技術を発展的に応用すれば、オンライン熱分解HPLC直結システムを開発することは十分に可能であると考え、本研究を立案するに至った。

3. 研究の方法

まず、熱分解HPLCの基本システムの構築を行う。特に、その成否を握る、これまで成し得なかった気相系と液相系の接続インターフェースについては、分解生成物の冷却捕集と流路切り替えによる溶出導入を可能にする構造を設計し、その具体化を図る。また、熱分解部を含めた系内へ加湿・加溶媒を行うための装置を組み入れることによって、HPLCに導入する分解成分の収率の向上、あるいは選択的導入などを可能にする。さらに、これと並行して、冷却捕集と吸着捕集を併用したインターフェースの開発も行い、GCとLCを組み合わせた包括的解析のためのシステム構築も行う。

構築した測定システムの基本性能は、代表的なポリマー試料を実際に測定することによって確認し、解決すべき課題を明確にしつつ、適切な対策を講じることによって完成度を高めていく。まず、オンライン熱分解HPLCシステムについては、従来の熱分解GCでは限界がはっきり示唆されている試料、例えば紫外線硬化樹脂の反応熱分解による架橋ネットワーク構造解析などに適用し、解析能力を評価する。また、加湿・加溶媒装置の使用に関しては、極性や沸点の範囲が幅広く分布した、複雑な分解生成物を与えるポリマー試料(例えば実用配合の加硫ゴム試料など)を測定して、有効性を確認する。このような実証的検討を通じて、解析システムの機能や性能を正しく評価し、必要な改良を加えることなどを通じて、真に実用的なオンライン熱分解HPLCシステムの確立を目指す。

4. 研究成果

開発した装置の構成を図1に示す。試料は

加熱炉で熱分解された後、キャリアーガスにより下部の空冷捕集部へと送られる。捕集部は外管と上下に可動できる内管からなる二重管構造とし、生成した分解物は内管へと導入され、冷却ファンにより空冷して捕集される。その後、内管を溶解回収部に引き下げ、加熱炉に溶媒が流れ込まないように三方バルブを切換え、側方のバイアルから溶媒をガス加圧により送液して、内管に捕集された分解物を溶解させる。分解物を含む溶液は、下部のバイアルに一旦回収して気液分離を行った後、再びガス加圧でループインジェクターに導入し、HPLC 分析する。また、バイアルから回収溶液を直接採取すれば、MALDI-MS 測定や ESI-MS 測定などを行うことができる。

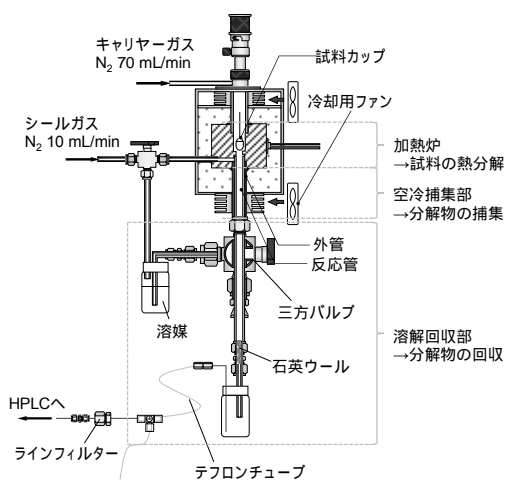


図1 開発した新規熱分解システム

まず、ポリアクリル酸メチル(PMA)を試料に用いて、システムの基本動作を確認した。PMA を 550 で熱分解し、空冷捕集後に THF に溶解回収した溶液を MALDI-MS 測定に供した。その結果、Py-GC では観測できない 26 量体程度までの MA オリゴマーが分解物として捕集・回収できることが確認された。

次に、ポリブチレンテレフタレート(PBT)を高分子試料に用いて検討した。PBT 1 mg を 500 で熱分解し、空冷捕集後に THF 1 mL で溶解回収した。HPLC 分析に先立って、回収した溶液を直接 MALDI-MS 測定したところ、通常の Py-GC 測定では観測されない多塩基酸などの高極性分解物や分子量 600 以上の高分子量分解物が存在していることが確認された。続いて、この溶液をオンラインで HPLC 測定した結果、これらの高極性および高分子量成分を含む複数の分解物のピークを観測することができた。

さらに、ポリフェニレンエーテルを 550 で熱分解し、生成物を空冷捕集後に

THF で溶解回収し、MALDI-MS 及び HPLC 測定を行った。その結果、UV 検出器を用いたオンライン HPLC 測定では、少なくとも 7 量体程度までの高分子量分解物を分離・検出できた。また、回収溶液の LC-ESI-MS 測定により、MALDI-MS では識別できない分解生成物中の異性体も分離して観測することができた。

これらの研究成果は、学会発表において優秀表彰され、さらにそれを受けて依頼講演も行った。このように成果は大いに注目され、当該分野で今後広く活用される技術となる可能性を十分に秘めている。

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 件)

〔学会発表〕(計 7 件)

加納裕久, 飯國良規, 北川慎也, 大谷肇, 岩井幸一郎, 伊藤 宏, 久野 稔, 熱分解-高速液体クロマトグラフィー直結システムの試作と基礎検討、第 43 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012 年 11 月 10~11 日、名古屋工業大学

加納裕久, 飯國良規, 北川慎也, 大谷肇, 岩井幸一郎, 伊藤 宏, 久野 稔, 熱分解-高速液体クロマトグラフィー直結システムの開発および基礎検討、日本分析化学会第 62 年会、2013 年 9 月 10-12 日、近畿大学東大阪キャンパス

加納裕久, 飯國良規, 北川慎也, 大谷肇, 岩井幸一郎, 伊藤 宏, 久野 稔, 高分子分析のための熱分解-高速液体クロマトグラフィー直結システムの開発、第 18 回 高分子分析討論会、2013 年 9 月 19-20 日、明治大学アカデミーコモン

加納裕久, 飯國良規, 北川慎也, 大谷肇, 岩井幸一郎, 伊藤 宏, 久野 稔, 熱分解-高速液体クロマトグラフィー直結システムの開発、第 30 回イオンクロマトグラフィー討論会、2013 年 11 月 28-30 日、豊田中央研究所

加納裕久, 大谷 肇, 高分子分析のための熱分解-高速液体クロマトグラフィー直結システムの開発、高分子分析研究懇談会第 370 回例会、2014 年 1 月 12 日、ウインクあいち

H. Ohtani, H. Kano, Y. Iiguni, S. Kitagawa, H. Ito, K. Iwai, M. Kuno, A novel analytical pyrolysis device applicable for measurements of less

volatile pyrolyzates, 20th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2014.5.19-23, Birmingham City Center Holiday In, England.

大谷 肇, 北川慎也, 飯國良規, 岩井幸一郎, 加納裕久, 伊藤 宏, 久野 稔, 高分子量熱分解生成物の測定を可能にする新しい熱分解分析システムの開発, 2014 年 5 月 24-25 日、日本大学工学部

〔図書〕(計 3 件)

TSUGE Shin, OHTANI Hajime, WATANABE Chuichi, Elsevier, Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers, 2011, 390

大谷 肇、寶崎達也 他、オーム社、合成高分子クロマトグラフィー、2013、401 (2-17、38-43、124-168、175-189)

大谷 肇、佐藤信之、高山 森、松田裕生、後藤幸孝、共立出版、高分子分析、2013、220 (1-29、115-151、183-216)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：揮発発生ガスの捕集と抽出装置
発明者：伊藤 宏、岩井幸一郎、大谷 肇、北川慎也、飯國良規、久野 稔
権利者：国立大学法人名古屋工業大学
株式会社豊田中央研究所
種類：特許
番号：特願 2013-057391 号
出願年月日：2013 年 3 月 19 日
国内外の別：国内

取得状況 (計 件)

〔その他〕

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：5 0 1 7 6 9 2 1

(2) 研究分担者

(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：5 0 3 3 5 0 8 0

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：6 0 4 5 2 2 1 5

伊藤 宏 (ITO, Hiroshi)

株式会社豊田中央研究所・主任技師
研究者番号：8 0 3 9 4 3 6 0

岩井幸一郎 (IWAI, Koichiro)
株式会社豊田中央研究所・副研究員
研究者番号：3 0 3 9 4 8 8 6