

ワタナベ アツシ

氏 名 渡辺 壱

学位の種類 博士（工学）

学位記番号 論博第301号

学位授与の日付 平成31年3月27日

学位授与の条件 学位規則第4条第2項該当 論文博士

学位論文題目 高性能熱脱着・熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法による
高分子材料のキャラクタリゼーションと触媒反応解析への展開
(Characterization of Polymeric Materials and Studies on
Catalytic Reactions by High-Performance Thermal
Desorption/Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

論文審査委員 主査 教授 大谷 肇
教授 高田 主岳
准教授 北川 慎也
教授 石田 康行
(中部大学)

論文内容の要旨

熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (Py-GC/MS) は、あらゆる形態の高分子材料について殆ど前処理を必要とせず、極微量の試料量にて定量・定性分析が行えるなどの優れた特徴を持つ分析法である。縦型加熱炉パイロライザーを用いた Py-GC/MS システムは、熱脱着 (TD-) GC/MS にも利用できる汎用性を有する。本研究では、高分子材料の物理、化学的物性に大きく影響する各種添加剤の分析を始めとするそれらのキャラクタリゼーションにこの方法を適用した。さらに、本システムを触媒の迅速評価が可能なタンデム型パイロライザーGC/MS システムにまで発展させた。本論文はこれら一連の研究成果をまとめたもので、その概要を以下に示す。

1. 反応熱脱着 GC/MS を用いたゴム材料中の脂肪酸の分析 (第2章)

加硫ゴム中のステアリン酸の濃度は、ゴムの物理的特性（硬度、引張強度、圧縮永久ひずみなど）に影響を及ぼすことが知られている。本章では、水酸化テトラメチルアンモニウム共存下における反応熱脱着 GC/MS を用いて、スチレンブタジエンゴム中のステアリン酸の定量分析を検討した。極性の高いステアリン酸などの脂肪酸は、GC の試料注入口部や分離カラム等に存在する僅かな活性点に吸着され易いため、クロマトグラム上には強く

テーリングしたピークとして出現する。そのため、TD-GC/MS によるステアリン酸の定量値の精度及び正確さの低下の原因となっている。一方、反応熱脱着 GC/MS を適用すると SBR 試料中に含まれるステアリン酸がメチルエステル化されることで極性が低下し、クロマトグラム上にテーリングは観測されなかった。本手法により加硫ゴム試料中のステアリン酸含有量を求めた結果、配合値と良い一致を示す結果が得られた。

2. 熱脱着 GC/MS を用いた新固相抽出素子の基本特性の検討 (第3章)

品質管理や、鑑識、環境分析の分野では、微量成分の高感度な分析が求められており、固相抽出法はそれらに有効な液体および気体試料中に含まれる種々の化合物の予備濃縮方法のひとつである。本章では極性物質の捕集・濃縮を目的としてエポキシポリマーモノリスを固相とする抽出素子を開発し、その抽出基本特性を検討した。本固相抽出素子を異なる極性化合物の成分（ヘキサノール、イソアミルアセテート、リナロール、フルフラールおよびデカン酸）を含む標準混合水溶液中に投入して、一定時間後に取り出し、Py-GC/MS システムを用いて TD-GC/MS 分析した。一般的な無極性のポリジメチルシロキサン素子と比較した場合、エポキシポリマーモノリス素子は極性物質に対してより高い吸着特性を示した。

3. 熱脱着 GC/MS による高分子材料中の低沸点フタル酸エステル化合物の定量分析 (第4章)

可塑剤としてポリマー材料に添加されるフタル酸エステルはヒトの健康への影響などからその利用が規制されており、その分析は重要である。低沸点フタル酸エステル化合物を含むフタル酸エステル標準試料溶液を試料カップに採集して TD-GC/MS 分析のための検量線を作成する場合には、分析前にその一部が揮散することが懸念される。そこで、新たな手法として、予め試料カップの内壁にポリマー薄膜塗布した後、試料溶液を採取し、溶媒除去後に TD-GC/MS 分析する簡易サンプリング法を開発した。さらに、試料カップへ塗布するポリマーとしてポリ塩化ビニル、ポリスチレン及びポリメタクリル酸メチルをそれぞれ用いて、フタル酸エステル類の保持に対する効果を検証した。ポリマーを塗布しない試料カップを用いた場合はほとんどの低沸点フタル酸エステルが揮散したが、各ポリマーを膜厚 1 μm 以上塗布することにより、室温においてほぼ全てのフタル酸エステルが 3 時間以上保持されてそれらの揮散が著しく抑制されることが実証され、本手法は分子量の小さなフタル酸エステルの定量分析に有効であることがわかった。

4. 熱分解 GC/MS による高分子分析における水素キャリアーガスの影響 (第5章)

近年の世界的なヘリウムガスの供給不足のため、GC/MS 分析用のキャリアーガスとして水素ガス (H_2) の使用が検討されている。しかし、 H_2 中で試料の熱分解を行った場合、熱分解生成物中の二重結合への、熱分解時および MS イオン源内での水素添加 (水添) が懸念される。そこで本研究では、高密度ポリエチレン (HDPE) など代表的なポリマーを試料

に用いて、 H_2 をキャリアーガスとする熱分解 GC/MS におけるパイログラムとマススペクトルへの水添の影響について検討した。HDPE 試料を H_2 気流中で熱分解した場合、不飽和結合に対する水添が僅かに確認された。また MS イオン源内においても、分離カラムから流入した不飽和結合を有する熱分解生成物のマススペクトルが僅かに変化することを確認した。また、その他のポリマー試料についても同様な現象が見られた。以上のことから、 H_2 をキャリアーガスとした場合、ポリマーの熱分解時および MS イオン源内での不飽和結合への水添が僅かながら生じることを明らかにした。

5. タンデム型熱分解装置の基礎検討と触媒反応研究への応用 (第6章)

近年のエネルギー源の枯渇に対する懸念から、生物由来のセルロース等のバイオマスが再生可能エネルギー源として注目され、高温、高圧の各種雰囲気下で各種触媒を利用して有用物質に変換する基礎研究が行われている。そのような触媒反応研究で、最適な反応条件の探索のためには反応生成物の分析は必須である。しかし、反応生成物はオフラインで捕集した後に分析するのが一般的であり、反応に適した触媒のスクリーニングや反応条件の探索には多大の時間を要していた。この課題を解決するため、縦型パイロライザーを二段直列に連結したタンデムマイクロリアクターを開発し、反応生成物をオンラインで GC/MS 分析できるシステムを構築した。本システムでは触媒の交換も容易に行うことができ、触媒反応条件探索を極めて短時間のうちに行えるようになった。

6. 高圧用タンデムリアクターの触媒反応研究への応用 (第7章)

バイオマスや廃プラスチックの熱分解と触媒反応による有用化合物への物質変換に用いる触媒開発においては、反応温度のみならず、反応圧力についても検討する必要がある。一方で高圧反応装置と GC/MS 装置を直結して反応生成物をオンライン分析する場合、GC カラム流量は反応圧力の影響を直接受けるため、通常の圧力条件下において得られた反応生成物の保持時間と異なり、保持時間を利用した定性分析の適用が困難となる。そのため、高圧条件下での触媒反応と反応生成物のオンライン GC/MS 分析は行われてこなかった。そこで、前章で開発したタンデムマイクロリアクターを用いて高温・高圧条件下での反応生成物のオンライン GC/MS 分析が可能なシステムを開発した。

以上、本研究により、縦型加熱炉パイロライザーを装着した GC/MS システムは、Py-GC/MS のみならず、添加剤の TD-GC/MS 分析などの様々な高分子材料キャラクタリゼーションに広く活用できることを示した。また、タンデム型パイロライザー GC/MS の開発により、触媒開発やその評価について、新たな道を切り開くことができた。

論文審査結果の要旨

本研究では、高分子材料の特性に大きく影響する各種添加剤の分析を始めとするそれらのキャラクターゼーションに縦型加熱炉パイロライザーを用いた熱分解(Py-)GC/MS システムを適用した。

まず、反応熱脱着(TD-)GC/MS 法を用いたゴム材料中の脂肪酸の分析を行った。極性の高いステアリン酸などの脂肪酸は、GC の試料注入口部や分離カラム等に存在する僅かな活性点に吸着され易いため、クロマトグラム上には強くテーリングしたピークとして出現する。一方、水酸化テトラメチルアンモニウム共存下における反応熱脱着 GC/MS 法を適用するとゴム試料中に含まれるステアリン酸がメチルエステル化されることで極性が低下し、クロマトグラム上にテーリングは観測されなかった。本手法により加硫ゴム試料中のステアリン酸含有量を求めた結果、配合値と良い一致を示す結果が得られた。

次に、極性物質の捕集・濃縮を目的としてエポキシポリマーモノリスを固相とする抽出素子を開発した。本固相抽出素子を異なる極性化合物の成分を含む標準水溶液中に投入して、一定時間後に取り出し、Py-GC/MS システムを用いて TD-GC/MS 分析した。一般的な PDMS 素子と比較した場合、エポキシポリマーモノリス素子は極性物質に対してより高い吸着特性を示した。

一方、低沸点フタル酸エステル化合物の TD-GC/MS 分析において検量線を作成する場合には、分析前にその一部が揮散することが懸念される。そこで、予め試料カップの内壁にポリマー薄膜塗布した後、試料溶液を採取し、溶媒除去後に TD-GC/MS 分析する簡易サンプリング法を開発した。ポリマーを塗布することにより、室温においてほぼ全てのフタル酸エステルが3時間以上保持され、それらの揮散が著しく抑制されることが実証され、定量分析に有効であることがわかった。

また、ポリエチレンなどを試料に用いて H₂ をキャリアーガスとする熱分解 GC/MS におけるパイログラムとマススペクトルへの水添の影響について検討した結果、H₂ をキャリアーガスとした場合、ポリマーの熱分解時および MS イオン源内での不飽和結合への水添が僅かながら生じることを明らかにした。

さらに、本システムを触媒の迅速評価が可能なタンデム型パイロライザーGC/MS システムにまで発展させた。セルロース等のバイオマス、各種触媒を利用して有用物質に変換する基礎研究に有効な、縦型パイロライザーを二段直列に連結したタンデムマイクロリアクターを開発し、反応生成物をオンラインで GC/MS 分析できるシステムを構築した。また、タンデムマイクロリアクターを用いて高温・高圧条件下での反応生成物のオンライン GC/MS 分析が可能なシステムを開発した。

本研究により開発したこれらの技術は、添加剤のTD-GC/MS分析などの様々な高分子材料キャラクターゼーションに広く活用できることを示した。また、タンデム型パイロライザーGC/MSの開発により、触媒開発やその評価について、新たな道を切り開くことができた。以上のことより、本論文は博士(工学)の学位論文として受理するに値するものと判定した。