

総合論文

熱分解ガスクロマトグラフィーの高性能化と高分子の
微細構造キャラクタリゼーションへの応用

柘 植 新*

(1986年2月20日受理)

高分子のキャラクタリゼーションでは高分子の分子特性と関係して、低分子では問題とならなかった、平均分子量や分子量分布をはじめ、分岐度や立体規則性、共重合体では連鎖分布、そして多くの実用高分子では三次元の架橋構造など多岐にわたる項目が測定対象となる。高付加価値の素材開発が求められる昨今では、この分野の研究の重要性はかつてなく増大している。本稿では微量の高分子試料を不活性なキャリアーガス流中で瞬間分解したときに生成するフラグメントをガスクロマトグラフィーで分離して得られるパイログラムから、もとの高分子の化学構造を解析する、熱分解ガスクロマトグラフィー(PyGC)の手法については、まずその高性能化について説明し、次に最近著者らの研究室で行ってきたポリオレフィン、共重合体及び三次元高分子の微細構造のキャラクタリゼーションそして、ナイロンやポリエステルなどの熱分解機構の研究への応用例を紹介し、PyGCの手法でどのようなことができるようになったかを概説した。

1 緒 言

分析化学の古典的な諸技術が目覚ましい進歩を遂げたのは19世紀後半になってからのことであるが、この中では熱分解の手法は比較的早くから採り入れられた。つばを用いる重量分析や有機化合物の元素分析などには試料の熱分解反応が巧みに採り入れられ、今日でも用いられている。近年になって開発された示差熱分析法(DTA)や熱重量分析(TGA)は、物質の熱的挙動を測定する分析手法として定着している。

一方、繊維や高分子の試験片を燃焼テストにかけて、分解生成物の臭いや燃焼残留物などから、もとの高分子を識別することは古くから行われてきた。又、高分子試料を真空中あるいは不活性キャリアーガス中で熱分解したときに生成する低分子化合物(フラグメント)を手掛かりにして、もとの高分子のキャラクタリゼーションを行う手法は、今日では分析的熱分解(analytical pyrolysis)と呼称されている。これに関連する最も古い論文は、1862年にWilliams¹⁾が行った天然ゴム(NR)の熱分解によるイソプレンモノマーの同定に関する報告にまで

さかのぼることができる。それ以来、今日までに120年余の歳月が経過しているが、ガスクロマトグラフィーの手法がこの分野に採り入れられたのは比較的最近のことである。文献上では、Davisonら²⁾により1954年に発表された各種高分子化合物の熱分解生成物をGC分離して得られるガスクロマトグラム(パイログラム**)のパターンから、もとの高分子を同定する研究が、本稿の主題である熱分解ガスクロマトグラフィー{pyrolysis-gas chromatography (PyGC)}に関する最初の論文であるとされている。

高分子のキャラクタリゼーションでは、高分子の分子特性と関係して、平均分子量や分子量分布をはじめ、分岐度、立体規則性、モノマー単位の結合様式、そして共重合体などでは組成や組成分布そして連鎖分布、更にゴム、エポキシ、ウレタンなど多くの実用高分子材料では三次元の網目構造など、多岐にわたった項目が測定対象となる。高分子のキャラクタリゼーションは高分子物性と高分子設計そして高分子合成との間を橋渡しする役割

** 試料の熱分解生成物のガスクロマトグラムは後にParris³⁾により「パイログラム(pyrogram)」と名付けられ、今日では一般的な用語として用いられている。

* 名古屋大学工学部合成化学科：464 愛知県名古屋市千種区不老町1

を担うものであって、高分子の基礎的な研究にはもちろんのこと、昨今のような省エネルギー、省資源という制約の中で高付加価値の素材を開発することが至上命令でさえある時代における高分子工業の発展にとっては、その重要性がかつてなく増大している。

今日、高分子の化学構造を研究する手法の筆頭には、IR, NMR そしてX線回折などの分光学的手法が挙げられよう。しかしながら、これらの手法の最高水準をもってしても、今日はん用されている高分子についてさえ、ある物性パラメーターと微細構造の対応を解明することは、それほど容易なことではない、というよりむしろ、首尾よく解明できるとは限らない。

一方、微量の高分子試料をキャリアガス流中で瞬間加熱したときに生成するフラグメントをガスクロマトグラフで連続的に分離して得られるパイログラムから、もとの高分子の化学構造を解析する PyGC の手法は、比較的簡単な装置で、しばしば他の手法では得がたい独得な情報を与えることから注目されてきた^{4)~10)}。しかしながら、試料の熱分解過程の制御や得られるパイログラムの解析の困難さなどのために、実験室間でのデータ再現性や信頼性に問題があり、従来では PyGC は主として高分子の定性や組成分析の分野で IR や NMR の補助的手法として用いられることが多かった。

しかしながら、各種の原理に基づく優れた熱分解装置の実用化と普及、ガラスキャピラリーやごく最近目覚ましい普及を見せている溶融シリカキャピラリーカラムの導入などによるパイログラムの高分解能化、そして PyGC/MS 直結システムの利用によるパイログラム上のピーク同定の長足の進歩などによって、従来、IR や NMR などでもキャラクタライズすることが必ずしも容易でないか、困難であった種々の高分子の微細構造が PyGC により解明されるようになってきた。

本稿では、まず PyGC の手法を高性能化し、試料高分子の化学構造を反映した高分解能のパイログラムを測定するための基礎条件について簡単に説明し、次に最近行われた高分解能 PyGC によるポリオレフィン、各種共重合体、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステルや三次元構造をもつスチレン-ジビニルベンゼン共重合体や加硫ゴムなどの合成高分子及びタンパク質などの天然高分子のキャラクタリゼーションについて、主として著者らの研究室で行ってきた結果を例示しながら PyGC による高分子のキャラクタリゼーションについて概説する。

2 PyGC の高性能化のための基礎条件

PyGC で一般的に用いられる主たる装置とその周辺機器の構成を Fig. 1 に示した。主装置は通常の GC の注入口に温度制御された熱分解装置が直結されたものである。高分子試料の熱分解は一般にはキャリアガスを流通させながら行われ、熱分解生成物は連続的に GC の分離カラムに送られて分離・検出されて記録計にパイログラムとして記録される。これと同時にパイログラム上の各成分ピークの面積が、デジタル積分計で積算されて記録される。又必要に応じて、GC の分離カラムからの流出成分の一部を MS に送って未知成分の質量スペクトルを測定して同定を行う。

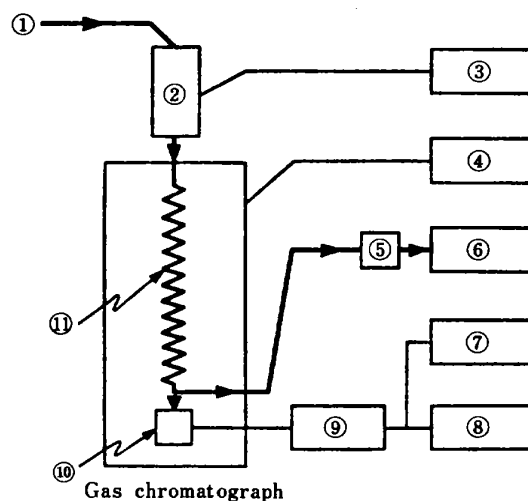


Fig. 1 Schematic system diagram for pyrolysis-gas chromatography (PyGC)⁹⁾

- ① carrier gas, ② pyrolyzer, ③ and ④ temp. regulator, ⑤ enricher, ⑥ mass spectrometer, ⑦ integrator, ⑧ recorder, ⑨ amplifier, ⑩ detector, ⑪ column

2.1 高分子試料の特異的な熱分解を達成する諸条件

PyGC で要求される高分子の熱分解は、高分子のいわゆる「蒸焼」あるいは乾留では、全く不十分である。これらの場合では、分子内のみならず分子間の反応が著しく関与して、得られる熱分解生成物にもとの高分子の化学構造を反映させることが困難である。このため、PyGC では、できるだけ微量の高分子試料を通常 400~900°C の高温に急速にさらして、試料全体の均一でしかもできるだけ瞬間的な分解を行ったとき生成する一次分解生成物を再結合などの二次的な反応が関与しないように、速やかに GC の分離カラムへ移行させて、分離・

検出することが望まれる。

こうしたことから、PyGC の熱分解装置には、一般に次のような諸条件が満足されていることが望まれる。

- (A) あらゆる形態の試料が迅速に、再現性良く希望する温度まで加熱されて、瞬間分解できること (Fig. 2 参照)。

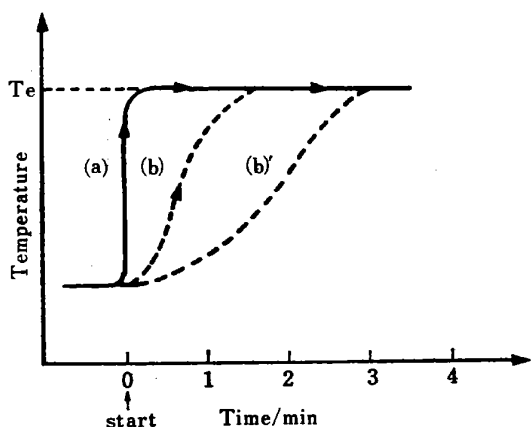


Fig. 2 Temperature-time profile for the sample under pyrolysis⁹⁾

(a) : desirable rapid heating, (b) and (b)' : undersirable slow heating, T_e : equilibrium pyrolysis temperature (400~900°C)

- (B) 試料分子の結合の一次開裂によって生じたフラグメントが熱分解装置内で、更に二次的な反応を起こさないこと。

- (C) 熱分解温度が広範囲にしかも正確に制御できること。

上記の諸条件を満たすために、具体的には次の諸事項が考慮されなければならない。

- (a) 熱分解室の構造材料と死空間：構造材料は熱分解反応に触媒的な作用をしない、できるだけ不活性な石英などを用い、死空間はできるだけ小さくして、熱分解生成物の分離カラムへの速やかな移行を図ること。
- (b) 試料ホルダー：熱容量のできるだけ小さい不活性な材質の試料ホルダーを用いること。
- (c) 試料量と形態：GC の検出感度の許す限り少量 (1~100 μg 程度) の微粉末、又はできれば薄膜状の試料を用いて、均一かつ瞬間的な熱分解を行うこと。
- (d) キャリヤガス：熱エネルギーの授受を速やかにするためにヘリウムなどの熱伝導度の大きなキャリヤガスを用い、冷却効果などが起こらない限り熱分解室でのキャリヤガスの線流速を速くして、一次熱分解生成物を速やかに分離カラムに移行させ

ること。

2.2 熱分解装置

PyGC の熱分解装置として、今日頻用されている代表的なものとしては、フィラメント型、加熱炉型及び誘導加熱型 (キューリー点型) がある。いずれの熱分解法も、前述した PyGC の熱分解に要求される (A)~(D) の諸条件を考慮して装置の開発・改良が重ねられてきており、それぞれに長短含めて特徴をもっている⁴⁾。しかしながら、著者の経験からすれば (a)~(d) に指摘したような諸点に留意すれば、通常の試料についてはどの熱分解法を用いても、試料の化学構造を反映した特性的なパイログラムを得ることが可能である。装置の価格、保守の容易さなどに若干の差はあるにしても、ここでは「弘法は筆を選ばず」がおおむね当てはまるかもしれない。

Fig. 3 には、一例として、著者らが開発し、本稿の応用例の測定で用いた縦型の加熱炉方式の熱分解装置の構造図を示した¹¹⁾。この装置では、通常 10~100 μg 程度の微量高分子試料を熱容量の小さい微小試料ホルダー (Pt) に入れて、石英反応管中を一定高温に保った炉しんまで自由落下させて、試料の瞬間的な均一分解を行わせる。このとき生成する一次分解生成物は死空間の小さい細い石英管中を速い線流速で流れているキャリヤガスによって、速やかに炉しんの高温部を脱して、GC の分離カラムへ移行し、再結合や二次的分解の関与を最小

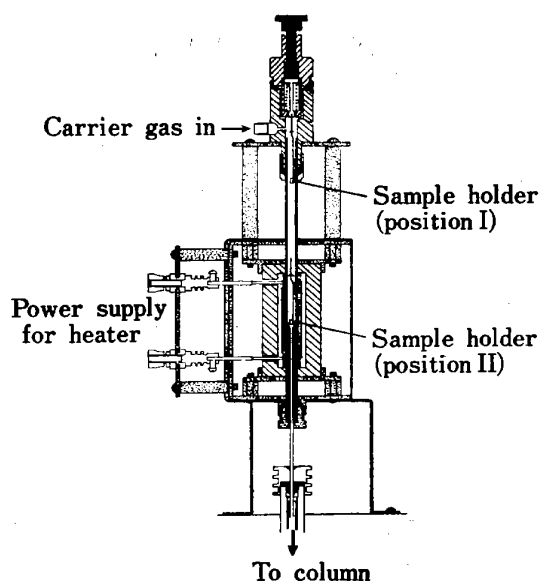


Fig. 3 Schematic diagram of vertical microfurnace-type pyrolyzer¹²⁾

Position I : ambient temperature; Position II : pyrolysis temperature

限にするように設計されている。

又、最近の研究でタンパク質などのように熱変成を受けやすい高分子試料についても、この装置では Fig. 3 で position I に設置された試料ホルダーが、自由落下して炉しんに到達して position II で熱分解が開始されるまでは、ホルダー中の試料は常温付近に保たれるため、他の熱分解法で問題となる熱分解装置中での試料の予備加熱による熱変成の影響をほとんど受けない熱分解が達成できることが報告されている¹²⁾。

2.3 キャピラリーカラムによる高分解能パイログラムの測定

最近の PyGC の高性能化に大きな役割を果たした要因の一つは、キャピラリーカラムを用いた高分解能 GC {high-resolution GC (HRGC)} の発展と実用化である。Golay-カラムとして 1957 年に登場したキャピラリーカラムは当初はステンレスなどの金属カラムが主として用いられたが、1960 年代後半からは、より不活性なガラスキャピラリーが主流となった。しかしながらガラスキャピラリーの機械的強度が著しく弱いことは、全くいかんともしがたい欠点として残され、ガスクロマトグラフの中では日常的な使用をちゅうちょする者が少なくなかった。

この窮状を救ったのが、1979 年から 1980 年にかけての溶融シリカキャピラリーカラム {fused silica capillary column (FSCC)} の出現であった¹³⁾。これは近年目覚ましい進歩を遂げている光ファイバーの技術の応用である。実際には FSCC は、表面からの水分による応力腐食を防ぐために、ポリイミドやシリコーンなどの耐熱性高分子で表面を被覆して用いられる。こうして作られた分離カラムは、機械的強度が強く、弾力性に富み、又材質が純度の高い SiO_2 (99.9~99.9999%) であって、通常ガラスよりもはるかに活性が低いことから、理論的にも実用面からも理想に近い HRGC 用のカラムとして脚光を浴びている。事実、昨今の HRGC に関する学会報告や論文などは、はっきりと従来のガラスキャピラリーカラムがかなり急速に、FSCC に置き換わりつつあることを裏付けている。高分子の PyGC では、一般に極性範囲が広く、かつ沸点範囲も広い複雑な熱分解生成物の分離が求められることから、後に説明する応用例からも明らかなように、FSCC に代表される高分解能のカラムが非常に大きな役割を演じつつある。

Fig. 4 に著者らが使用してきたキャピラリーカラムを用いる PyGC の装置系統図を示した¹⁰⁾。一般に内径 0.2~0.3 mm、長さ 15~60 m に及ぶキャピラリー

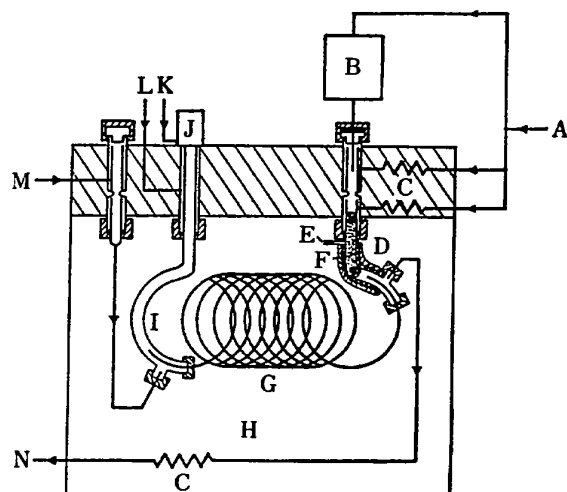


Fig. 4 Schematic flow diagram for high-resolution PyGC with a capillary column¹⁰⁾

A : carrier gas inlet, B : pyrolyzer, C : splitting resistance, D : modified splitter, E : heater for splitter, F : packing material, G : capillary column, H : column oven, I : connector to FID, J : FID, K : air inlet, L : hydrogen inlet, M : make-up gas inlet, N : vent

カラムでは 0.5~1.0 ml/min 程度のキャリアーガスしか流すことはできない。一方、熱分解装置には、いずれの方式の場合にも熱分解室にかなりの死空間が存在するため、熱分解生成物の二次的な反応を抑制し、迅速な分離カラムへの移行を図るためには、通常 30~60 ml/min 程度のキャリアーガスを流すことが必要である。従って、熱分解装置とキャピラリーカラムの間には 1 : 50 前後の一定比率のスプリッターを挿入することが必要となる。この際、1) 沸点範囲の広い混合系の全成分に対する分割比の一定化、及び 2) 内径の小さなキャピラリーカラムの入口の内壁に揮発性の低いタール状成分の付着による分離効率の低下の防止などに十分な配慮がなされなければならない。そこで、著者らは、Fig. 4 の D に示すように、スプリッターを改造した。このスプリッターでは、独立して任意の温度設定ができ、しかも死空間に分離カラムに用いているのと同じ固定相液体を含浸させた充てん剤を詰めることができるようになっており、沸点範囲の広い熱分解生成物を全組成にわたって一定比率で分割し、かつ分離カラムを劣化させる高沸点成分を除去して、カラムの高い分離能を長期間保つことができる。

2.4 熱分解生成物の連続水素添加によるパイログラムの単純化

ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) などの

ポリオレフィンは、一般に熱分解で主として、各種のモノオレフィン、ジオレフィン及びパラフィン類などの複雑な混合物を生成し、得られるパイログラムは非常に複雑になる。こうした場合には、熱分解装置と分離カラムの間に白金触媒層を挿入し、キャリアーガスに水素を用いて、熱分解生成物中の二重結合に水素添加して同じ炭素骨格をもったものを統合して一つのピークにすることによりパイログラムを単純化して、解釈を進めることが非常に効果的である。Fig. 5 に一例として、PE を 650°C で熱分解し、OV-101 を固定相液体とするガラスキャピラリーカラム (内径 0.3 mm × 50 m) を用いて分離して得られるパイログラムを示した¹⁵⁾¹⁶⁾。(A) は水素添加する前のパイログラムであり、(B) は、水素添加層 {内径 3 mm × 30 cm の銅管に 10 wt% の白金を Diasolid-H (80/100 メッシュ) に被覆したものを充てんして 200°C に保った} を用いて、連続的な水素添加を行って得られたパイログラムである。水素添加前のパイログラムは、モノオレフィン、ジオレフィン、パラフィンの三重線の繰り返しであるが、水素添加後では、三重線が 1 本 (*n*-パラフィン) に統合された単純なパイログラムとなっている。こうして単純化されたパイログラム上の *n*-パラフィンピークの間に出現するイソアルカンの微小ピーク群の相対強度から、後述するような PE の短鎖分岐構造を論ずることができる。この on-line による熱分解生成物の水素添加は PE, PP そして、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィンの PyGC

に一般に非常に有効な補助手法である。

3 高分子の微細構造キャラクタリゼーションへの応用

3.1 ポリオレフィンの微細構造

3.1.1 低密度ポリエチレン (LDPE) 中の短鎖分岐構造^{15)~19)}

PE の物性に、長鎖及び短鎖の分岐構造が大きな影響を与えていることはよく知られている。特に LDPE では $C_1 \sim C_6$ の短鎖分岐がかなりの程度 (1000C 当たり多いもので数十個程度) 存在していることが IR や NMR などのスペクトル測定から確かめられている。しかしながら、分岐構造の正確な定量はそれほど容易ではなく、今日報告されているデータについてもかなり論議の余地があるとされている。前節で述べたように、水素添加法を併用する PyGC では、パイログラム上に PE の骨格構造のランダム切断によって生成する一連の *n*-アルカンのピークが出現する。しかしながら、Fig. 6 に感度を上げて測定した LDPE のパイログラムの一例を示したように、一連の *n*-アルカンのピークの間、短鎖分岐構造を反映したイソアルカンのピーク群が観測される。Fig. 6 中に拡大して示した *n*- C_{10} と *n*- C_{11} の間に出現する、例えば 2M, 5E などのピークはいずれも C_{11} のイソアルカンで、それぞれ 2-メチルデカン及び 5-エチルノナンである。これらの C_{11} のイソアルカンは全部で 8 種類ありうるが、それぞれがどのような分岐構造と関係しているかを Table 1 にまとめて示した。Table 1 では、例えば分岐構造 $R=C_2$ (エチル) の場合は、分岐の形 C_2 が入っている斜線で囲まれた *n* (ノルマル) と 3M, 3E, 4E 及び 5E のいずれの C_{11} -イソアルカンも生成が予測されるが、これらのうち例えば 3E は Table 1 中から γ と η' 及び η と γ' の切断の組み合わせと関係していることが分かる。このように、それぞれの短鎖分岐構造は、特徴的なイソアルカンの組み合わせと関係づけられる。そこで、 C_1 , C_2 , C_4 , C_5 及び C_6 の分岐のモデルポリマーとして組成既知のエチレン-プロピレン (EP), エチレン-ブテン (EB), エチレン-ヘキセン (EHX), エチレン-ヘプテン (EHP) 及びエチレン-オクテン (EO) 共重合体を合成して、それらと LDPE を同一条件で測定した C_{11} 領域の部分パイログラムを Fig. 7 に示した。ここで C_3 の分岐は重合の機構上ほとんど存在しないことが分かっているので考慮の対象外とした。分岐構造未知の市販の 4 種類の LDPE について観測される C_{11} のイソアルカンのピークの相対強度を、分岐構造の種類と分岐度が既知の一連のモデルポリマーのパイログラム上の対応するイソアルカンのピークの相

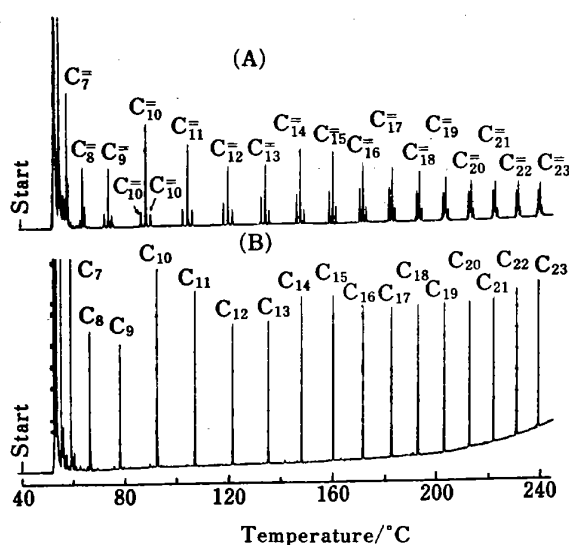
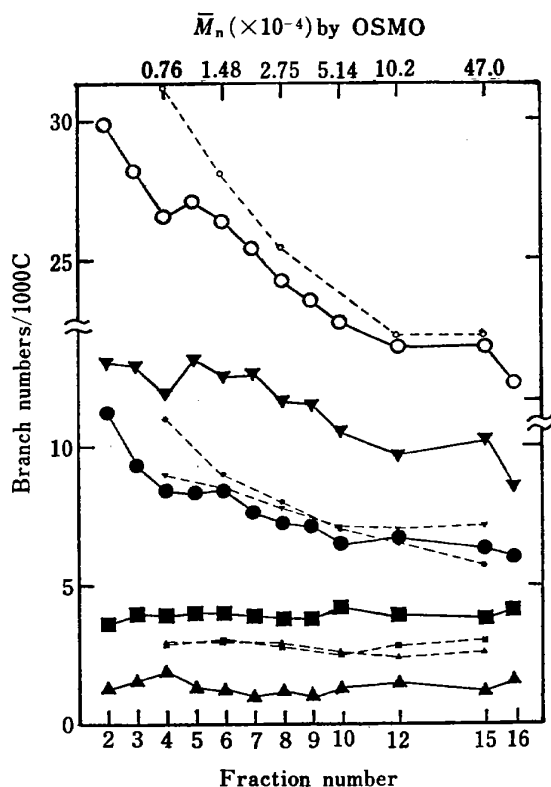


Fig. 5 High-resolution pyrograms of a high density polyethylene (HDPE) at 650°C¹⁵⁾
(A) : before hydrogenation, (B) : after hydrogenation

Table 2 Estimated SCB content in LDPE's by PHGC and by ^{13}C -NMR spectroscopy¹⁸⁾

| Estimated SCB content/1000 C ^{a)} | | | | | | |
|--|--------------|---------------|--------------|-------|----------------------|---------------------|
| Methyl | Ethyl | Butyl | Amyl | Hexyl | Longer ^{b)} | Total ^{c)} |
| LDPE-A | | | | | | |
| 1.3 (0.4) | 4.9 (6.4) | 8.3 (7.4) | 2.3 (2.6) | 0.2 | (2.8) | 17.0 (19.9) |
| LDPE-B | | | | | | |
| 1.5 (0.5) | 7.2 (7.2) | 11.2 (8.5) | 2.2 (2.7) | 0.3 | (3.5) | 22.4 (24.9) |
| LDPE-C | | | | | | |
| 1.3 (0.5) | 4.8 (5.4) | 8.6 (6.4) | 1.9 (2.2) | 0.4 | (2.4) | 17.0 (17.3) |
| LDPE-D | | | | | | |
| 1.0 (0.1) | 2.1 (2.3) | 4.5 (2.4) | 0.6 (0.7) | 0.3 | (1.0) | 8.5 (6.7) |

a) Estimated SCB content PHGC are given first, and estimated SCB content by ^{13}C NMR spectroscopy are given in parentheses. b) The longer chain branches are not taken into consideration in the case of PHGC. c) Content by NMR involves also propyl branch content between 0.2 and 0.5.

Fig. 8 Distributions of short chain¹⁹⁾ branching in different molecular weight fractions from a given LDPE¹⁹⁾

—: by PyGC, - - -: by ^{13}C -NMR; ○: total, ▼: butyl, ●: ethyl, ■: methyl, ▲: amyl

3.1.2 PP の立体規則性とモノマー単位の結合様式¹⁶⁾²⁰⁾²¹⁾

Fig. 9 に、前節の PE の場合と同様に水素添加法を併用した PyGC で観測した立体規則性の異なる 3 種類の PP の高分解能パイログラムを示した。これらのパイログラムでは例えば C_{11} , C_{12} , C_{13} のテトラマーのピーク群について見ると、メソ (m) とラセミ (r) のジアステレオアイソマーの二重線のうち、アイソタクティック PP (A) では常に m が強く、シンジオタクティック PP (C) では逆に r が強いが、アタクティック PP (B) ではほとんど r と m が等強度であり、これらの熱分解生成物にもとの立体規則性がよく反映していることが分かる。又、 C_{14} , C_{15} , C_{16} のペンタマーのピーク群についてはそれぞれ三重線、四重線、三重線のアイソマーが観測され、ここでも立体規則性と強い相関が見られる。

Table 3 に、 $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ 系、 $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{VCl}_4$ 系及び $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{VCl}_4$ /アニソール系の 3 種の PP (I, II 及び III) を抽出処理して調製した 7 種類の試料について、PyGC 及び ^{13}C -NMR で求めた数平均立体規則性連鎖長の値を示した。これらの値は、パイログラム上の C_{13} のダイアド (diad) 及び C_{16} のトライアド (triad) の相対ピーク強度を用いて計算したものである。PyGC 及び ^{13}C -NMR の測定結果は一般によく相関し、Ti 系触媒では $\bar{N}(i)$ が大きく、V 系の触媒では $\bar{N}(s)$ が大きいこ

Table 3 Number of average syndiotactic sequence length (\bar{N}_s) and isotactic sequence length (\bar{N}_i) in PP's obtained by PyGC and ^{13}C -NMR²¹⁾

| Preparative conditions | PyGC | | ^{13}C -NMR | |
|---|-------------|-------------|----------------------|-------------|
| | \bar{N}_s | \bar{N}_i | \bar{N}_s | \bar{N}_i |
| PP-I(A) $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ catalyst, hexane extracts removed residue | 4.4 | 32.7 | 2.5 | 51.8 |
| PP-I(B) $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ catalyst, diethyl ether extracts | 3.4 | 3.7 | | |
| PP-II $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{VCl}_4$ catalyst | 6.5 | 1.7 | | |
| PP-III(A) $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{VCl}_4$ /anisole catalyst, diethyl ether extracts (extraction I) | 6.8 | 2.8 | | |
| PP-III(B) Hexane extracts of the residue in extraction I(extraction II) | 13.1 | 4.6 | 8.3 | 3.0 |
| PP-III(C) Heptane extracts of the residue in extraction II(extraction III) | 8.3 | 8.4 | 7.2 | 6.9 |
| PP-III(D) The residue in extraction III | 4.6 | 15.1 | | |

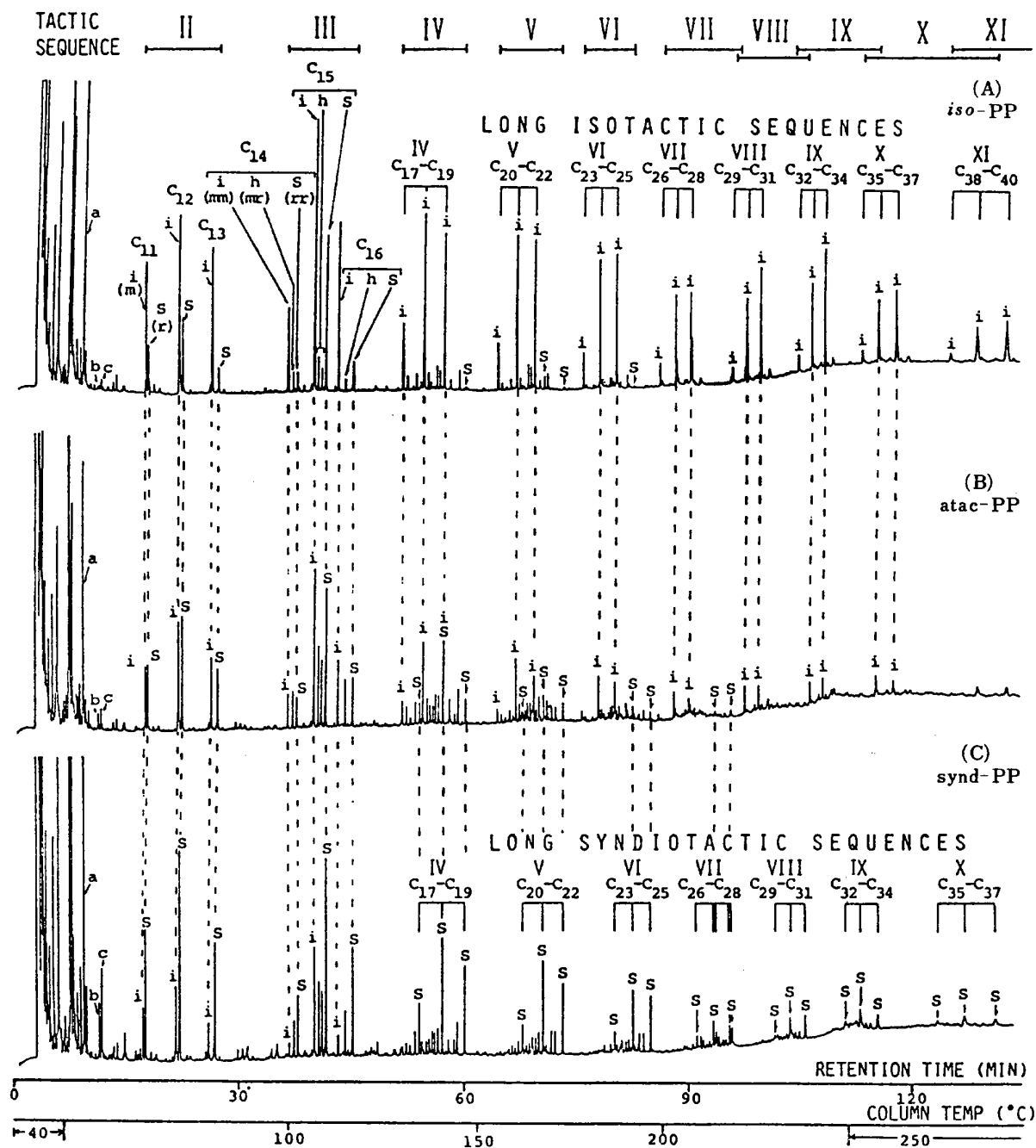


Fig. 9 High-resolution pyrograms of isotactic-, atactic- and syndiotactic-polypropylenes (PP's) at 650°C²¹⁾

とが分かる。一方それぞれの抽出物の中で一例として、PP-I(B) と、PP-III(C) を比較してみると、 $\bar{N}(i)$ と $\bar{N}(s)$ の比率すなわち、平均の立体規則性はほとんど同じであるのに、後者のほうが立体規則性のブロック性が高いことが分かる。Fig. 10 に PP-I(B) と PP-III(C) について PyGC で測定したテトラマー ($C_{11} \sim C_{13}$) 及びペンタマー ($C_{14} \sim C_{16}$) の領域の部分パイログラムを示した。これらのパイログラムから PP-I(B) と PP-III(C) の両者とも、テトラマー領域はアイソタクティック-diads(m) とシンジオタクティック-diads(r) の相

対強度はほとんど同じであるが、ペンタマー領域では、ヘテロタクティック-triads(mr) の相対強度は PP-I(B) > PP-III(C) であることがよく分かる。

一方、Fig. 9 のパイログラム上で、a, b, c の記号を付した C_{18} のトライマーのピーク群のうち通常の頭-尾結合に特有な 2,4,6-トリメチルヘプタンのピークと尾-尾結合 (-C-C-C-C-) を反映した 2,5-, 2,4- 及び 3,5-

ジメチルオクタンの相対強度から推定した異種結合の存在率 (%) を各種の PP のシンジオタクティシティーの

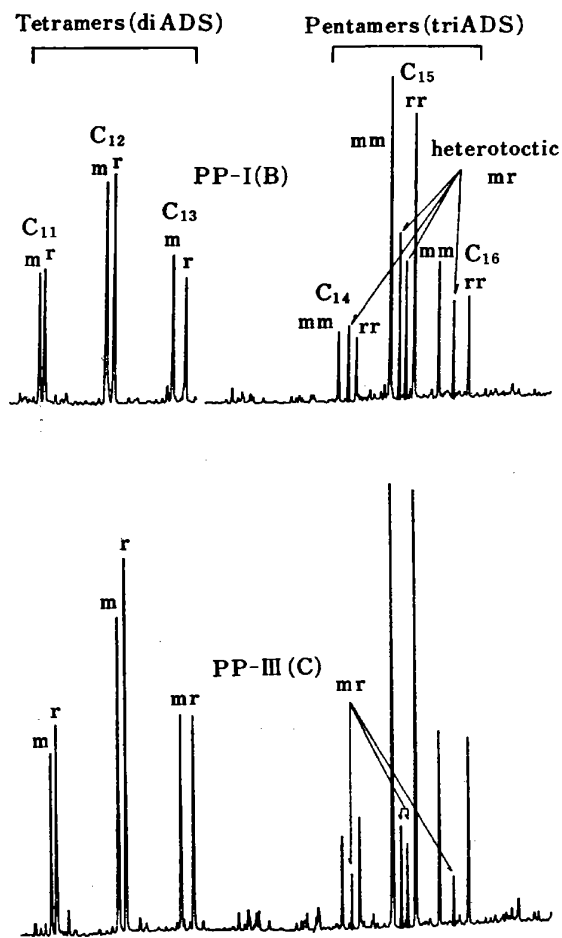


Fig. 10 Partial pyrograms of PP-I(B) and PP-III(C) for tetramer and pentamer regions²¹⁾

指標である C_{13} の m と r の二重線の相対強度 $\{r-C_{13}/(r-C_{13}+m-C_{13})\}$ に対してプロットした結果を Fig. 11 に示した。一般にアイソタクティック PP では異種結合はわずかしかな存在しないが、PP 中のシンジオタクティシティーが大きくなるにつれて増大し、又、同じシンジオタクティシティーで比較すると、チタン系よりもバナジウム系触媒で合成した PP のほうが異種結合が多いことが分かる。

3.1.3 エチレン-プロピレン共重合体 {P(E-P)} の微細構造¹⁶⁾ P(E-P) のパイログラムは一般には、前述した PE 及び PP のパイログラムで観測されるピークと、エチレン単位とプロピレン単位の混成するピークから成り立っている。Fig. 12 に PE と PP の 50/50 の混合物 (A)、 $E=40.8$ wt% の組成をもつチタン系触媒で合成した P(E-P) (B) 及び、 $E=52.0$ wt% の組成のバナジウム系触媒で合成した P(E-P) (C) について前節と同様の熱分解-水素添加法により観測した高分解能パイログラムを示した。(B) のほうが (C) よりもエチレンの組成が低いにもかかわらず、エチレンの連鎖と

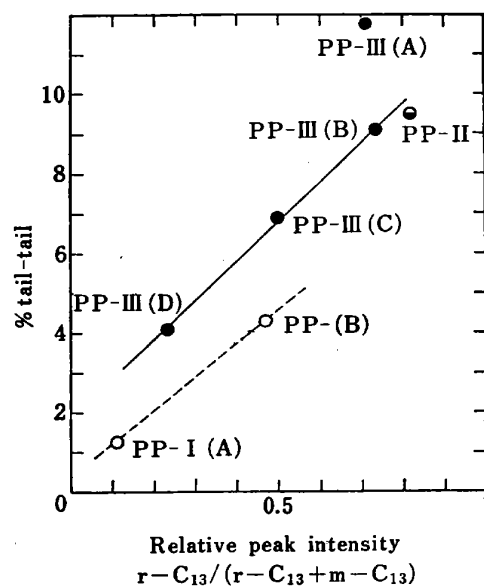


Fig. 11 Relationship between observed tail-to-tail % and relative racemic % of various PP's²¹⁾

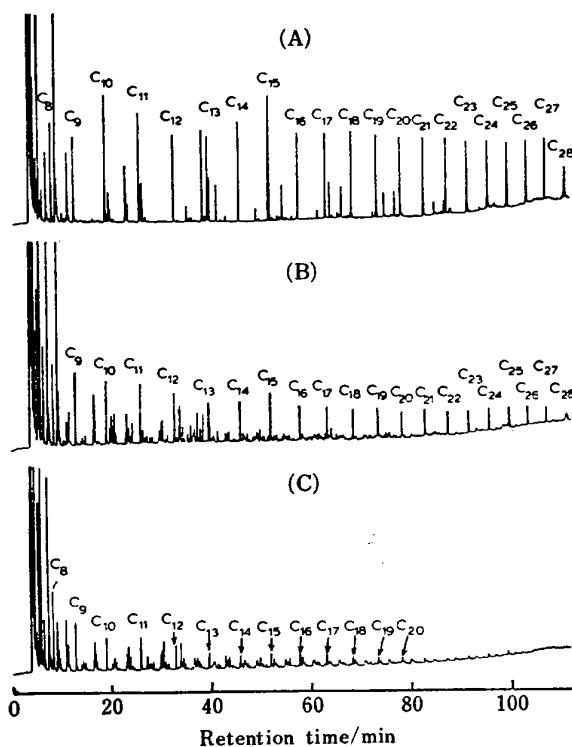


Fig. 12 High-resolution pyrograms of ethylene-propylene copolymers {P(E-P)'s} at 650°C¹⁶⁾

(A) : physical blend of polyethylene (PE) and polypropylene (PP) (PE/PP=50/50 wt%), (B) : P(E-P) by Ti-catalyst [E/P=40.8/59.2 wt%], (C) : P(E-P) by V-catalyst (E/P=52.0/48.0 wt%)

関連する n -アルカンがより大きな炭素数まで出現していることが分かる。このことからチタン系触媒で合成した P(E-P) のほうが、バナジウム系触媒で合成したものよりエチレンの長い平均連鎖を有していることが分かる。この関係を Fig. 13 に、横軸にパイログラム上の n -アルカンの炭素数、縦軸にそれぞれの n -アルカンピークの相対モル強度の対数値をプロットして示した。これらの結果から、 n -アルカンの減衰直線のこう配は PE と PP の混合物では、PE のみの場合と同じであるが、チタン触媒で合成した P(E-P) ではそれよりも大きなこう配をもち、バナジウム触媒の場合には最も急こう配となっていることが分かる。こうしたプロットによる直線のこう配により、P(E-P) の相対的なランダム性あるいは、ブロック性を論ずることができる。

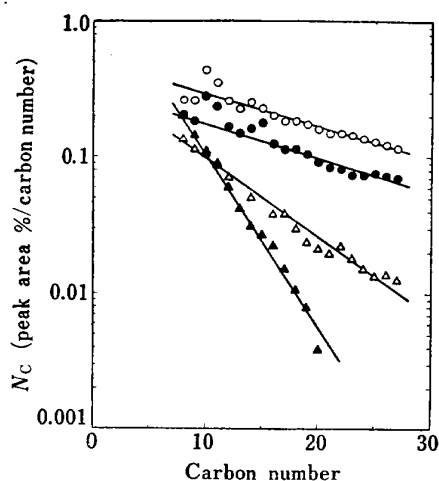


Fig. 13 Relationships between carbon number and molar yield (N_c) for the series of n -alkane peaks on the pyrograms of polyolefins¹⁶⁾

○ : PE, ● : physical blend of PE and PP (PE/PP=50/50 wt%), △ : P(E-P) by Ti-catalyst (E/P=40.8/59.2 wt%), ▲ : P(E-P) by V-catalyst (E/P=52.0/48.0 wt%)

3.2 共重合体の微細構造

3.2.1 アクリロニトリル-スチレン共重合体の連鎖分布²²⁾ アクリロニトリル-スチレン (AN-ST) やアクリル酸メチル-スチレン (MA-ST) 共重合体などの連鎖分布は IR や ¹H-NMR などでも定量的な解析を行うことは容易ではなかった。PyGC でも、アクリロニトリルのような極性基をもつモノマー単位が関係する熱分解生成物の分離には、従来の充てんカラムでは極性のある例えば PEG-20M や FFAP などの固定相液体の使用を余儀なくさせられていた。このため、使用可能な最高カラム温度が限定され、それらのダイマー群やトライマー

群などの大きなフラグメントの GC による溶出分離は困難視されていた。しかし、活性の著しく低いガラスキャピラリーカラム (内径 0.3 mm × 50 m) では OV-101 のような無極性に近い固定相液体を用いても AN-ST 共重合体について Fig. 14 にパイログラムの一例を示すように、トライマー群にいたるほとんどすべてのフラグメントを、テイリングもなく溶出・分離することができる。このパイログラム上の諸ピーク群の中で、混成ダイマー (SA) と混成トライマー (SAA, ASA, SSA, SAS) は、それぞれ関連する両ホモポリマーの混合物の

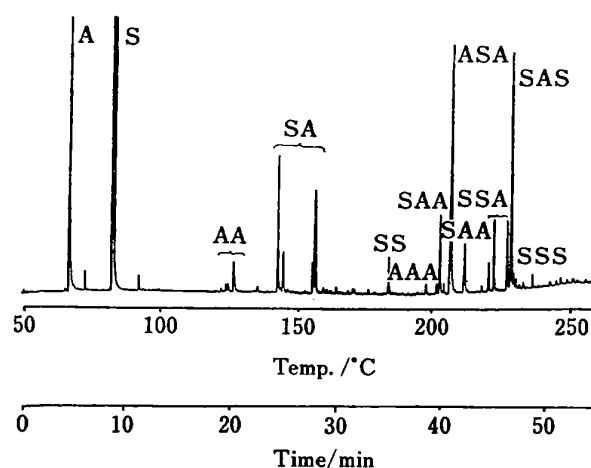


Fig. 14 A high-resolution pyrogram of acrylonitrile-styrene copolymer {P(AN-ST)} at 510°C²²⁾

A : acrylonitrile unit, S : styrene unit

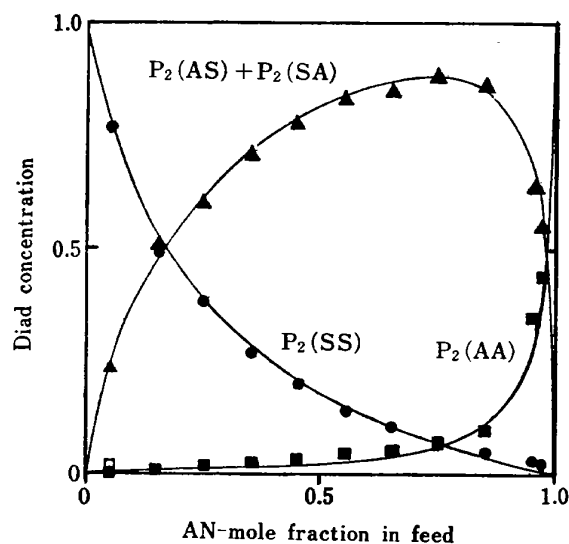


Fig. 15 Relationships between diad sequence distributions in various P(AN-ST)'s and monomer feed in the copolymerization²²⁾

●, ▲, ■ : observed data by PyGC; Solid curves : calculated by terminal model copolymerization theory

パイログラム上では観測されず、共重合体に特有なものである。Fig. 15 に各種組成の AN-ST 共重合体のパイログラム上のダイマー群 (AA, SA, SS) の相対生成率に、境界効果による生成率の補正を行って求めた平均 diad の連鎖分布を共重合の理論 (実線) と対比して示した。全く同様な方法でトライマー群 (AAA, AAS, ASA, ASS, SAS, SSS) の相対生成率から、平均 triad の連鎖分布を論ずることができる。

3.2.2 交互共重合体の微細構造²³⁾ ルイス酸触媒などを用いて合成した交互共重合体中の微小の交互性の乱れを解析することは、NMR などでも困難なことが多い。ここでは、高分解能パイログラムを用いる PyGC の手法で MA-ST 交互共重合体の微細構造を解析した例を紹介する。Fig. 16 に同一条件で測定したスチレン-アクリル酸メチル (ST-MA) ランダム共重合体と交互共重合体の高分解能パイログラムを示した。交互共重合体では MMM, SSS などのピークが消失するか、あるいは微小になっている。一方、MSM, SMS など交互構造を反映する特性ピークが非常に強くなっていることか

らも、かなり交互性が高い共重合体であることは一目瞭然である。しかしながら微小とはいえ、MM, SMM, SSM そしてかなりの強度で SS などのピークが観測されることから、完全には交互でないことが分かる。

Table 4 に PyGC で測定されるパイログラムから推した MA-ST, AN-ST 及びメタクリル酸メチル (MMA)-ST, 及びテトラシアノキノジメタン (TCNQ)-ST 交互共重合体中の交互性の乱れ {degree of disordered configuration, DDC (%) } を示した。これらの結果からルイス酸触媒存在下で合成された MA-ST, AN-ST, MMA-ST などの交互共重合体²⁴⁾ では 100 モノマー当たり 4~6 の交互性の乱れが存在しているが、TCNQ と ST の組み合わせのようにモノマーどうしが電荷移動錯体を形成して次々と無触媒で交互共重合する系²⁵⁾ では、ほぼ完全な交互性をもつ共重合体が生成していることが分かる。

Table 4 Estimated degree of disordered configuration in highly alternating copolymers²³⁾

| Copolymers | DDC, % |
|--------------------------|----------|
| P(St- <i>alt</i> -TCNQ)† | 0 |
| P(St- <i>alt</i> -MA)†† | 5.9, 5.8 |
| P(St- <i>alt</i> -AN)†† | 6.8, 6.9 |
| P(St- <i>alt</i> -MMA)†† | 4.0 |

† Ref. 25; †† Ref. 24

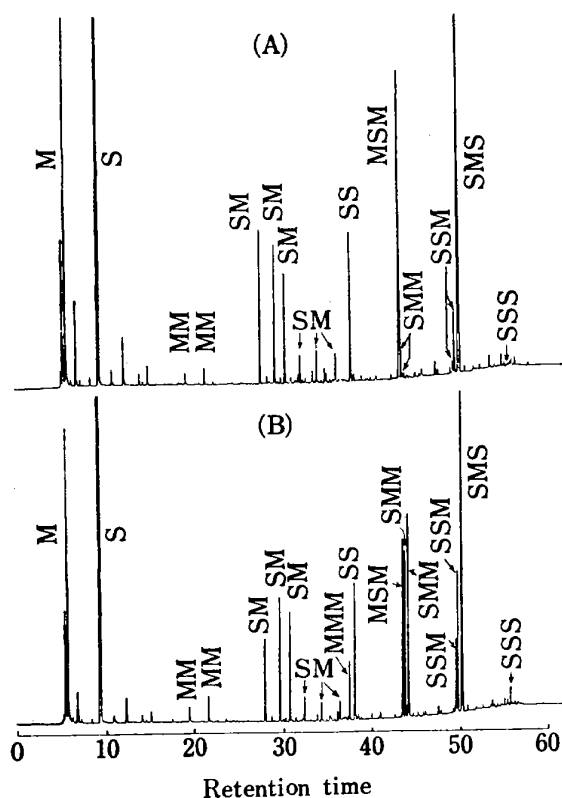


Fig. 16 High-resolution pyrograms of styrene-methylacrylate copolymers {P(ST-MA)'s} at 510°C²³⁾

(A) highly alternating P(ST-MA) (ST/MA = 50.2/49.8 mol%), (B) random P(ST-MA) (ST/MA = 49.7/50.3 mol%)

3.2.3 スチレン-イソプレンテーパー共重合体の微細構造²⁶⁾²⁷⁾ スチレン (ST) とイソプレン (I) を *s*-ブチルリチウムを開始剤としてリビングアニオン重合させると、重合の進行に伴い一つの分子鎖中で両モノマー成分がしだいにテーパー的に変化するいわゆる ST-I テーパー共重合体 (TB) が得られ、これらはポリマーブレンドや通常のブロック共重合体とは異なったマイクロ相分離構造をとることが報告されている²⁶⁾。しかしながら、分子鎖中の両モノマーの接合点 ~S-I~ の数を求めることはその数が少ないことから NMR によっても困難であった。Fig. 17 に試料 (TB-2) 約 0.2 mg を 510°C で熱分解したときの分解生成物を、OV-101 を内壁に塗布した、ガラスキャピラリーカラム (内径 0.3 mm × 80 m) を用いて分離して得られたパイログラムを示した。パイログラム上には両モノマー単位のモノマー (I, S), ダイマー (II, SS), トライマー (SSS) などに加えて、混成ダイマー (IS) 及び混成トライマー (ISS, SIS) などが観測される。これらの混成物は分子

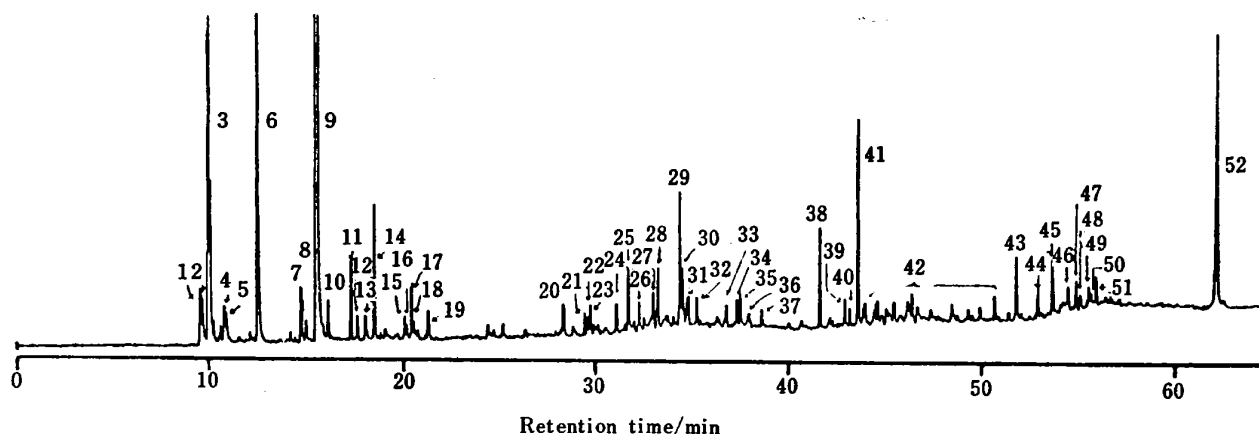


Fig. 17 A high-resolution pyrogram of a tapered block styrene-isoprene copolymer {TB-P(ST-I)} at 510°C²⁷⁾

| Peak No. | Structure | Related sequence | Peak No. | Structure | Related sequence |
|----------|---------------------------------|------------------|----------|---------------------------------|------------------|
| 1 | C=C-C-C | I | 23 | C ₁₂ H ₁₄ | IS |
| 2 | C=C-C=C | I | 24~28 | C ₁₃ H ₁₆ | IS |
| 3 | C=C-C=C C | I | 29, 30 | C ₁₄ H ₁₈ | IS |
| 4, 5 | C ₆ H ₈ | I | 31 | C ₁₄ H ₁₆ | IS |
| 6 | Ph-C | S | 32, 33 | C ₁₄ H ₁₈ | IS |
| 7 | Ph-C-C | S | 34 | Ph-C=C Ph | SS |
| 8 | C ₈ H ₁₀ | II | 35 | Ph-C-C-Ph | SS |
| 9 | Ph-C=C | S | 36 | C ₁₄ H ₁₆ | IS |
| 10 | C ₉ H ₁₄ | II | 37 | Ph-C-C Ph | SS |
| 11 | Ph-C-C=C | S | 38 | Ph-C-C-C-Ph | SS |
| 12 | Ph-C-C-C | S | 39 | <i>cis</i> Ph-C=C-Ph | SS |
| 13 | C ₁₀ H ₁₆ | II | 40 | <i>trans</i> Ph-C=C-Ph | SS |
| 14 | Ph-C=C C | S | 41 | Ph-C-C-C=C Ph | SS |
| 15 | Ph-C=C-C | S | 42 | mostly SS | SS |
| 16~18 | C ₁₀ H ₁₆ | II | 43, 44 | C ₂₁ H ₂₄ | SIS or ISS |
| 19 | Ph-C=C-C-C | IS | 45 | C ₂₀ H ₂₂ | SIS or ISS |
| 20 | C ₁₂ H ₁₆ | IS | 46~51 | C ₂₁ H ₂₄ | SIS or ISS |
| 21 | C ₁₂ H ₁₄ | IS | 52 | Ph-C-C-C-C-C-C Ph Ph | SSS |
| 22 | C ₁₂ H ₁₆ | IS | | | |

鎖中の両モノマー単位の接合点と密接な関係をもっている。Table 5 に、5 種類の TB 試料について PyGC から観測された、フラグメント分布と推定された最小接合点の数 (MJ%) の値をまとめて示した。TB-1~TB-3 については、ほぼ同程度の接合点 (100 モノマー単位当たり少なくとも約 4) が連鎖中に存在している。一方、通常のプロック共重合体 (TB-5) に対して得られた MJ = 0.17 という値は、その平均分子量 49000 から推定される MJ% (0.18) に非常に近く、PyGC での測定値にかなりの信頼性があることを裏付けている。

3.2.4 スチレン-重水素化スチレンブロック共重合体の組成分析^{28),29)} 及びポリスチレン中の異種結合³⁰⁾ スチレン-重水素化スチレンブロック共重合体は中性子小

角散乱による高分子鎖の立体配座の研究を進めるうえで大きな役割を果たしている。しかしながら、通常のパリスチレン PS(*h*) とポリ重水素化スチレン PS(*d*) の物理的及び化学的性質は非常に似通っているために、元素分析法や NMR 法などでは、両者のブロック共重合体の組成を決定することは困難であった。ところが、PS(*h*)、PS(*d*) 及びモル比で約 10% の *d* 体を含む PS(*h*)-PS(*d*)-PS(*h*) 型の三元ブロック共重合体について 510°C で熱分解して測定したパイログラムは、OV-101 を塗布したガラスキャピラリーカラム (内径 0.3 mm × 40 m) の場合、モノマー、ダイマー、トライマーのうち、*h* 体と *d* 体が完全に分離したのは、トライマーについてのみであった²⁸⁾が、同じ固定相液体でも溶融シリカキャピラ

Table 5 Estimated minimum junction in tapered block styrene-isoprene copolymers {TB-P(ST-I)s}²⁷⁾

| Sample No. | Composition† (nature) | Molecular weight ($M_n \times 10^{-4}$) | Fragment distribution (monomer unit ratio, %) | | | | | | | Estimated minimum junction, % |
|------------|---------------------------|---|---|------|-----|------|-----|-----------|-----|-------------------------------|
| | | | I | S | II | IS | SS | ISS + SIS | SSS | |
| TB-1 | S/I(50/50) (tapered) | 4.3 | 23.0 | 57.5 | 1.9 | 5.7 | 4.0 | 3.4 | 4.6 | 4.0 |
| TB-2 | S/I(50/50) (tapered) | 6.3 | 26.1 | 55.0 | 2.6 | 5.9 | 3.3 | 3.1 | 4.0 | 4.0 |
| TB-3 | S/I(50/50) (tapered) | 10.6 | 28.1 | 54.8 | 2.2 | 5.5 | 3.3 | 2.8 | 3.3 | 3.7 |
| TB-4 | S-S/I(25-25/50) (tapered) | 9.7 | 18.6 | 67.7 | 1.2 | 0.33 | 3.0 | 0.23 | 9.0 | 0.24 |
| TB-5 | S-I(50/50) (ideal block) | 4.9 | 18.0 | 68.2 | 1.3 | 0.34 | 2.9 | — | 9.2 | 0.17(0.18) |

† S, styrene unit; and I, isoprene unit (molar ratio)

リー (FSCC) (内径 0.2 mm × 50 m) では, Fig. 18 に示すように, すべてのピークについてほぼ完全な分離が達成された²⁹⁾. Table 6 に 2 種類のブロック共重合体について, ガラスキャピラリーを用いて得られたピログラム上のトライマーのピーク強度から, 及び FSCC を用いて得られたピログラム上の全ピークを考慮して求めた組成比を示した. これらの比較から FSCC を用いた場合には非常に高い精度で定量が可能であることが分かる.

一般に, 通常の重合法で合成されたビニル型の高分子は, モノマー単位に関して, ほとんど頭-尾 (H-T) 結

合の繰り返しで主鎖が形成されていると考えられている. 事実これらの高分子の立体規則性や連鎖分布などはすべての結合が H-T であることを前提に論議が展開されることが多い. 一方, 重合過程で何らかの原因によりモノマーが逆転して導入されることによって形成される尾-尾 (T-T) 結合や頭-頭 (H-H) 結合などの異種結合は, その存在割合は微少であっても程度により高分子の物性に大きな影響を与えることが考えられる. PyGC で得られるアニオン重合で合成された PS 試料のピログラム上に認められる, $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}$, 及び $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}(\text{Ph})\text{CH}_3$ などの微小ピークの強度から, 試料分子鎖中は少なくとも 0.1~0.3% 程度の H-T 以外の異種結合が存在していることが確かめられた³⁰⁾.

3.2.5 多成分アルキルメタクリル系共重合体の全組成分析³¹⁾

ポリアルキルメタクリレート及び関連共重合体は, プラスチック, 塗料, セラミックスのバインダー及び潤滑油添加剤など多岐にわたる分野で活用されている. これらの高分子の中には, 次に潤滑油の粘度指数向上剤の一例を示すように, 非常に多くの種類のモノマー単位から構成される共重合体があり, それらの物性と組成との関係を明らかにするためにも, 又品質管理のうえでも共重合組成を解析することが必要とされている. しかしながら, 構造の類似した多成分から成る共重合体全組成を精度良く分析することは, IR や NMR の手法を用いてもほとんど不可能であった. Fig. 19 に粘度指数向上添加剤として市販されている共重合体試料約 0.08 mg を 450°C で熱分解して得られる生成物を架橋型 OV-101 を固定相液体とする FSCC (内径 0.2 mm × 30 m) を用いて分離して得られたピログラムを示した. ピログラム上の主ピークは共重合体を構成するメチルメタクリレート (MMA) 及びアルキル基の炭素数

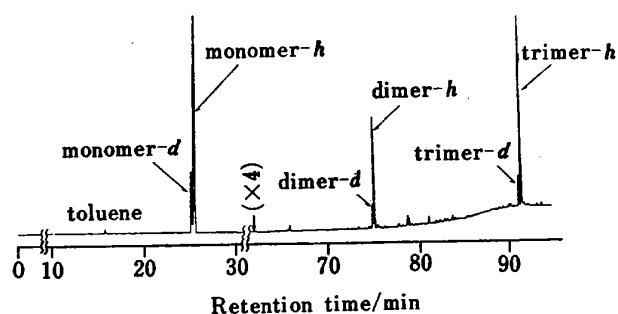


Fig. 18 A high-resolution pyrogram of an ordinary styrene (h)-deuterated styrene (d) block copolymer at 500°C²⁹⁾

Table 6 Content of d-blocks in ordinary styrene (h)-deuterated styrene (d) block copolymers²⁹⁾

| Sample | Content of d-block, mol%† | |
|--------|---------------------------|----------------------|
| | By this method | By previous method†† |
| SD-1 | 19.1 (±0.1) | 19.6 (±0.5) |
| SD-2 | 20.7 (±0.1) | 21.1 (±0.5) |

† Results based on at least four determinations.

†† Obtained using relative trimer yields.

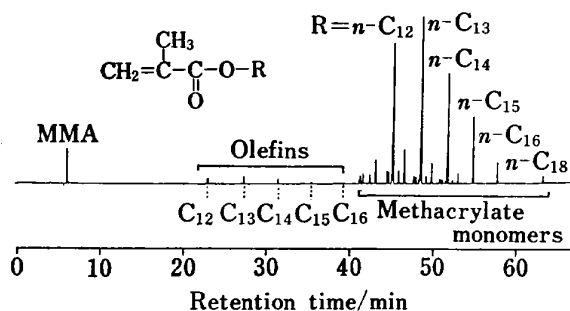


Fig. 19 A high-resolution pyrogram of a multi-component alkyl-methacrylate copolymer at 450°C³¹⁾

が直鎖 12~16 及び 18 のメタクリレートモノマーで、主ピークの中に観測される微小ピーク群は、分岐したアルキル基をもつメタクリレートのものである。これらのピークの帰属は GC/MS 及び前述した熱分解-水素添加法を併用して、アルキル基の炭素骨格を決めることにより行った。Table 7 に PyGC の手法で求められた共重合体試料中の各モノマーのモル分率を示した。5 回繰り返し測定の実現性は相対標準偏差で 0.1~1.2% と非常に良好である。又、C₁₂~C₁₅ の高級メタクリレートの異性体分率は Table 8 に示したように、主成分はいずれも直鎖(*n*) であるが、2-メチル (2M) 異性体が約 10%、他の異性体は 2~5% 前後であり、これらの異性体分率から、本共重合体の C₁₂~C₁₅ のアルキル基を含むメタクリレートは、オキソ法による合成アルコールを原料として用いていることが示唆される。又、C₁₆ 及び C₁₈ のアルキルメタクリレートについてパイログラム上には、全く異性体ピークが観測されないことから、天然のアルコールが用いられていることが推察される。

3.2.6 タンパク質中の芳香族アミノ酸残基の定量

タンパク質はアミノ酸がペプチド結合で連結した天然高分子である。一般にタンパク質中のアミノ酸残基の定量は 6M 塩酸による加水分解と、それに引き続くイオン交換クロマトグラフィーによるアミノ酸分析により行われているが、分析手順が複雑でありかつ、かなりの時間を

Table 7 Estimated composition of methacrylate copolymer³¹⁾

| Mol fraction in the copolymer, % | | | | | | |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C ₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₁₄ | C ₁₅ | C ₁₆ | C ₁₈ |
| 11.3 | 25.7 | 33.5 | 18.4 | 8.9 | 1.7 | 0.5 |
| (0.7) | (0.3) | (0.1) | (0.1) | (0.6) | (1.2) | (0.6) |

Values in parentheses are rsd (%) for five repeated runs. Carbon numbers of R for CH₂=CH(CH₂)COOR

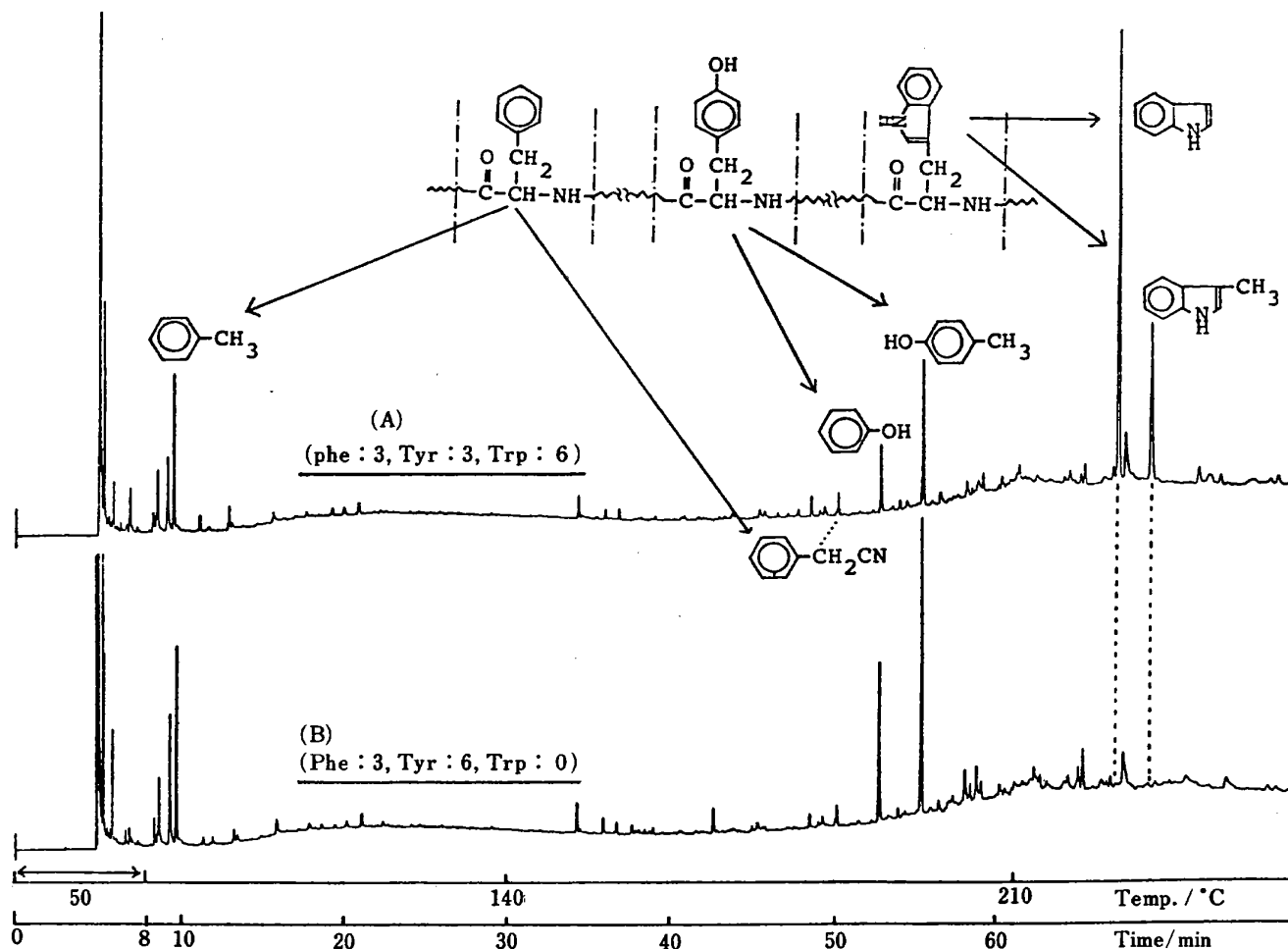
Table 8 Estimated distributions of isomers among the numbers with the same carbon number³¹⁾

| | Relative abundance ^{b)} , % | | | | | | |
|-------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------|
| | 2H ^{c)} | 2A ^{c)} | 2B ^{c)} | 2P ^{c)} | 2E ^{c)} | 2M ^{c)} | <i>n</i> ^{c)} |
| C ₁₂ ^{a)} | — | 1.8 (0.9) | 3.4 (0.4) | 3.9 (0.4) | 3.5 (0.9) | 9.5 (0.6) | 77.9 (0.1) |
| C ₁₃ | — | 3.7 (0.2) | 3.6 (0.3) | 3.2 (0.2) | 3.6 (0.3) | 9.9 (0.2) | 6.0 (0.1) |
| C ₁₄ | 5.9 ^{d)} (0.2) | — | 3.7 (0.8) | 3.0 (9.2) | 3.8 (4.1) | 9.8 (0.5) | 73.8 (0.2) |
| C ₁₅ | 4.7 (3.0) | 4.0 (3.2) | 4.0 (1.2) | 3.5 (1.5) | 3.7 (1.0) | 10.1 (0.4) | 70.1 (0.1) |

a) Carbon number of R for CH₂=CH(CH₂)COOR. b) Values in parentheses are rsd (%) for five repeated runs. c) Branching of R—2H: 2-hexyl, 2A: 2-amyl, 2B: 2-butyl, 2P: 2-propyl, 2E: 2-ethyl, 2M: 2-methyl, *n*: normal. d) Total value for 2H and 2A.

要すること、更には、トリプトファン残基のように加水分解過程で破壊されてしまうため通常の方法では分析できない成分があることなど多くの問題を残している。

天然高分子の熱分解生成物は、一般に多成分で構成されていることに加えて極性基を含むものがあるため、従来の充てんカラムはもちろんのこと、ガラスキャピラリーでも完全な分離を達成することが困難であった。しかしながら FSCC を用いた PyGC では、Fig. 20 に天然酵素タンパクのリゾチーム及びリボヌクレアーゼ A についてのパイログラムを示したように、含有されている芳香族アミノ酸残基 {フェニルアラニン (Phe), チロシン (Tyr), トリプトファン (Trp)} に特徴的なピーク群が明りょうに観察される。ここで、リボヌクレアーゼ A は Trp 残基を含まないので、パイログラム上には Trp 残基と関係するインドール及びスカトールのピークは見られないことが分かる。Table 9 に 8 種類の天然酵素タンパク試料各約 0.3 mg を標準試料として用いるリゾチームと同一条件の 540°C で熱分解し、FSCC で分離して得られるパイログラム上のトルエン、フェノール、*p*-クレゾール、インドール及びスカトールをキーピークとして用いて、定量計算を行った結果を参照値と共に示した。全く同様な手法で、ロイシン (Leu) 及びイソロイシン (Ile) についてもそれぞれに特徴的なキーピークからタンパク質中の残基の迅速定量が可能であることが報告されている。

Fig. 20 High-resolution pyrograms of enzyme proteins at 540°C¹²⁾

(A) : lysozyme, (B) : ribonuclease A

Table 9 Values of aromatic amino acid residues determined by PyGC¹²⁾

| Protein | Aromatic amino acid content (residues/molecule) | | | | | |
|----------------------|---|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|
| | Phe | | Tyr | | Trp | |
| | Theory | Found ^{a)} | Theory | Found ^{b)} | Theory | Found ^{c)} |
| Ribonuclease A | 3 | 2.5±0.3 | 6 | 7.0±1.0 | 0 | 0 |
| Myoglobin | 7 | 6.8±0.9 | 2 | 2.6±0.4 | 2 | 1.9±0.2 |
| α-Chymotrypsin | 6 | 6.4±0.8 | 4 | 3.9±0.6 | 8 | 8.3±0.8 |
| α-Chymotrypsinogen A | 6 | 5.7±0.7 | 4 | 4.1±0.6 | 8 | 7.5±0.7 |
| Trypsin | 3 | 3.7±0.5 | 10 | 9.1±1.3 | 4 | 4.3±0.4 |
| Ovomucoid | 5.3 | 5.1±0.6 | 6.7 | 6.4±0.9 | 0 | 1.2±0.1 |
| Haemoglobin (human) | 30 | 30.6±3.9 | 12 | 13.9±2.0 | 6 | 6.0±0.5 |
| Haemoglobin (bovine) | 34 | 29.2±3.7 | 10 | 10.2±1.5 | 6 | 6.1±0.6 |

a) From peak intensity of toluene. b) From peak intensity of phenol+p-cresol. c) From peak intensity of indole.

3.3 三次元構造をもつ高分子の微細構造

3.3.1 スチレン-ジビニルベンゼン (ST-DVB) 共重合体の三次元構造³²⁾ スチレン-ジビニルベンゼン (ST-DVB) 共重合体は、イオン交換-ゲルクロマトグラフィー及び GC などのクロマトグラフィーの諸分野

で広く活用されている架橋構造をもった共重合体であり、それらの架橋密度は DVB の共重合比によって調整されている。しかしながらゲルの化学構造のキャラクタリゼーションには溶液試料の調製を必要とする通常の ¹H-NMR や ¹³C-NMR の適用は困難であり、ST-DVB

共重合体についても、モノマーの仕込比や生成したゲル高分子の膨潤度測定、ガラス転移点 (T_g) の測定あるいはそれらを実際にクロマトグラフィーの充てん剤として用いた際の分離特性などから、間接的に架橋構造が論じられているのが現状である。Fig. 21 に各種組成の ST-DVB 共重合体それぞれ約 0.15 mg を 590°C で熱分解して、OV-101 を内壁に塗布した FSCC (内径 0.25

mm×25 m) で分離して得られた一連のピログラムを示した。DVB の組成の増加とともに関連ピーク (ピーク 8~12) が増加する一方、ST の連鎖を反映する ST ダイマー (ピーク 13) 及びトライマー (ピーク 16) が減少する。これらのピークの生成率の変化を各種平均分子量の単分散 PST からの当該ピークの生成率と比較することにより、推定した架橋間平均 ST 連鎖 (分子量)

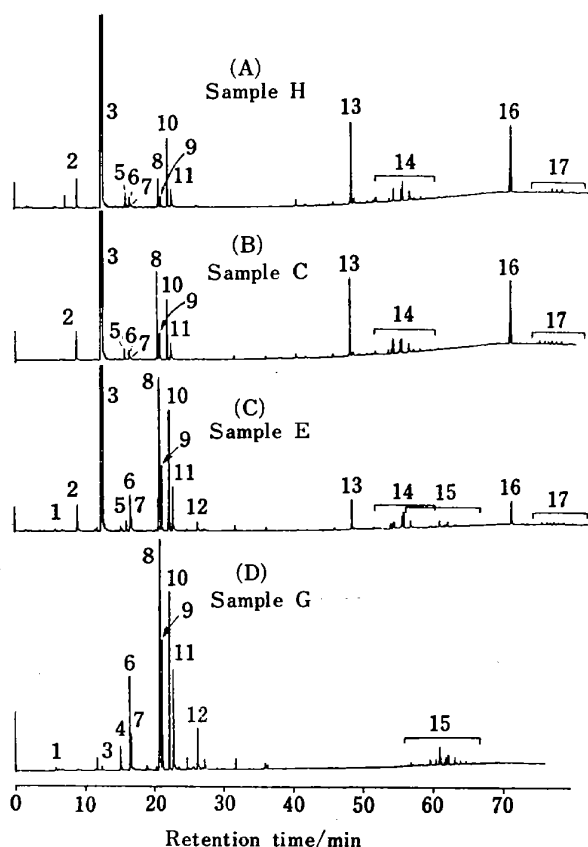


Fig. 21 High-resolution pyrograms of styrene-divinylbenzene copolymers {P(ST-DVB)'s} at 590°C³²⁾

Sample numbers are the same as those in Table 10. (A) : sample H (ST=89.0 wt%), (B) : sample C (ST=81.8 wt%), (C) : sample E (ST=54.5 wt%), (D) : sample G (ST=0 wt%). Peaks—1 : hydrocarbons ($C_1 \sim C_4$), 2 : toluene, 3 : styrene, 4 : isopropylbenzene, 5 : α -methylstyrene, 6 : *m*- and *p*-methylstyrene, 7 : *o*-methylstyrene, 8 : *m*- and *p*-ethylstyrene, 9 : *o*-ethylstyrene, 10 : *m*- and *p*-divinylbenzene, 11 : *o*-divinylbenzene, 12 : *m*- and *p*-isopropenylstyrene, 13 : 2,4-diphenyl-1-butene (styrene dimer), 14 : hybrid dimers between ST, DVB's and EST's, 15 : dimers of DVB's or EST's and hybrid dimers between DVB's and EST's, 16 : 2,4,6-triphenyl-1-he-xene (styrene trimer), 17 : hybrid trimers between ST, DVB's and EST's

Table 10 Estimated styrene sequence between cross linking points in ST-DVB copolymers³²⁾

| Sample | DVB, wt% | \bar{M}_w of ST sequences between networks | | \bar{M}_n between network from T_g by DSC |
|--------|----------|--|-------------------|---|
| | | From dimer yield | From trimer yield | |
| A | 1.0 | >10000 (>100) | 15000 (140) | 20000 |
| B | 2.0 | 5200 (50) | 11000 (110) | 7500 |
| C | 10.0 | 1300 (13) | 2100 (20) | 1900 |
| D | 18.0 | 370 (3.6) | 490 (4.7) | |
| E | 25.0 | 120 (1.2) | 180 (1.7) | |
| F | 33.0 | <100 (<1.0) | <100 (<1.0) | |
| H | 11.0 | 800 (7.7) | 3100 (30) | 1700 |

The data in parentheses are ST units.

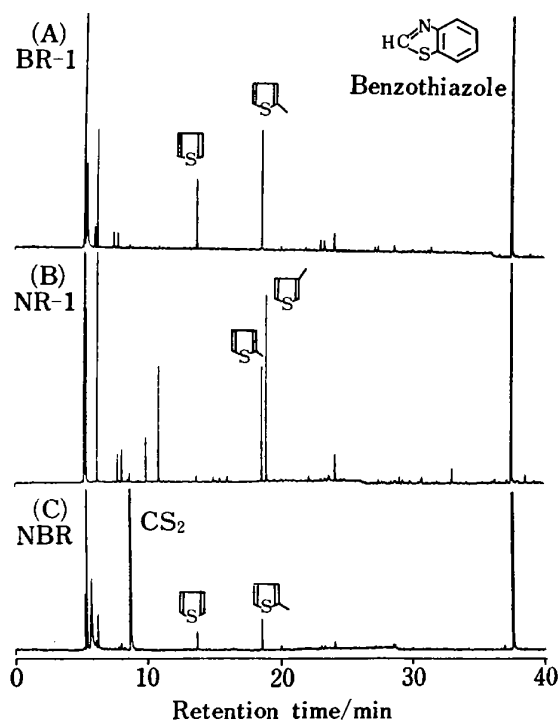


Fig. 22 High-resolution pyrograms of cured rubbers at 630°C³³⁾

(A) : BR-1 (butadiene rubber cured by sulfur plus thiazole-accelerator), (B) : NR-1 (natural rubber cured by sulfur plus thiazole-accelerator), (C) : NBR (acrylonitrile-butadiene rubber cured by sulfur plus thiazole- and disulfide-accelerators)

を Table 10 に示した。これらの結果, PyGC で求めた値と, DSC 測定で得られた T_g から求めた値がかなり良い一致を示していることが分かる。

3.3.2 加硫ゴムの三次元構造³³⁾ チアゾール系の加硫促進剤と硫黄で加硫したブタジエンゴム(BR-1)と天然ゴム(NR-1)及びチアゾール系とジスルフィド系の混合促進剤と硫黄で加硫したアクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)の試料各 0.3 mg を 630°C で熱分解し, OV-101 を内壁に塗布して架橋させた FSCC (内径 0.2 mm×50 m) で分離し, 硫黄化合物に選択的高感度を示す FPD で検出して得られたパイログラムを Fig. 22 に示した。ゴム試料はいずれも 150°C で 1 時間処理して加硫した後, 未反応の試薬及び硫黄をソックスレー抽出で除去したものを熱分解試料とした。いずれのパイログラム上にも硫化水素やメタンチオールの低沸

点の成分に加えて約 37 分のところにチアゾール系促進剤の分解生成物であるベンゾチアゾールのピークが観測される。後者はゴム成分中に硫黄を介して化学結合している下記 (A) の構造から生成したものである。又ジ

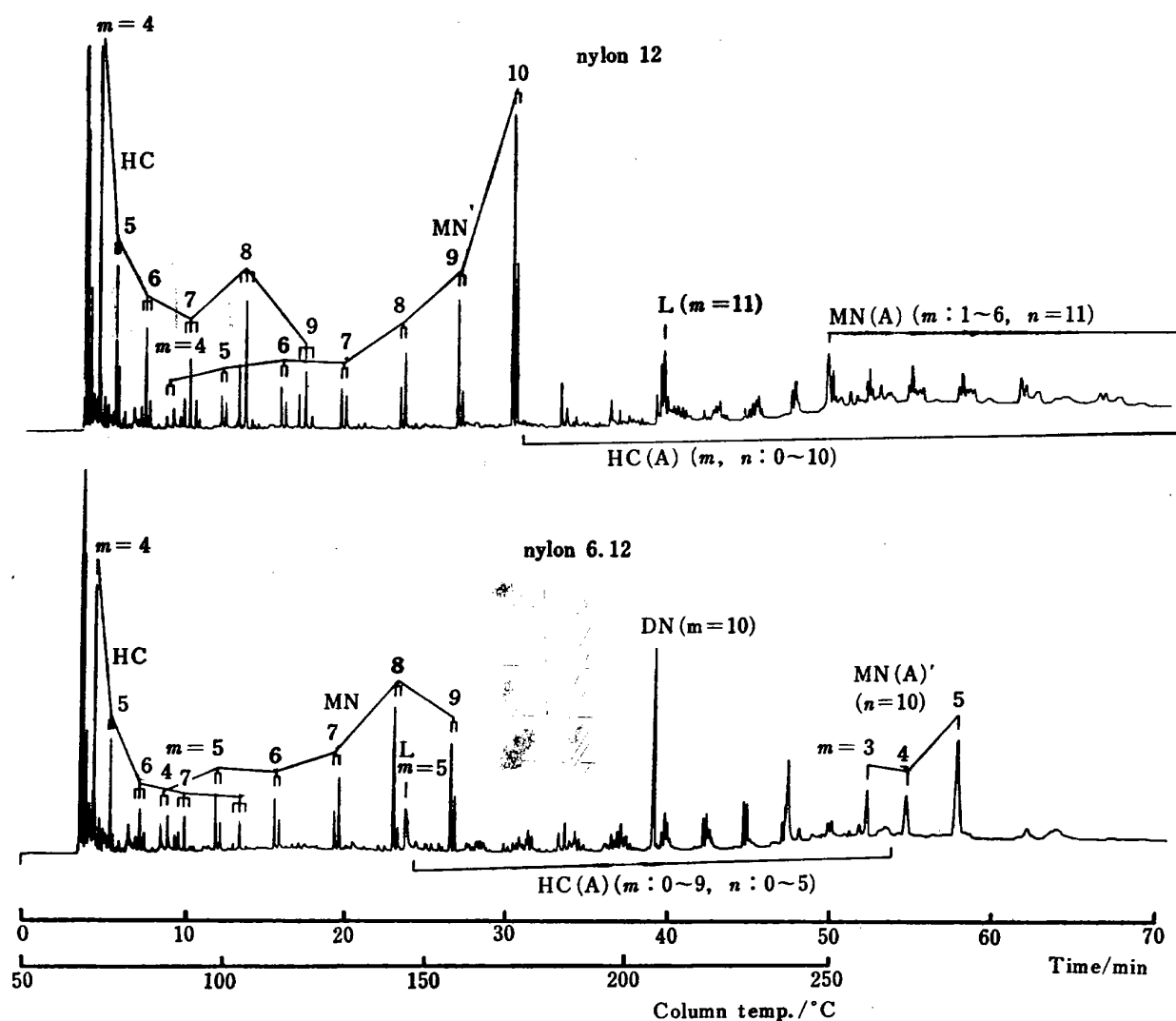
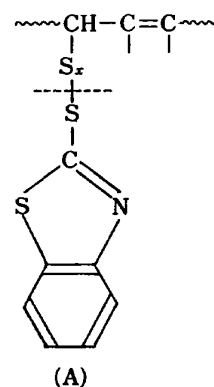


Fig. 23 High-resolution pyrograms of nylon 12 and nylon 6.12 at 550°C³⁴⁾

HC (hydrocarbons), MN (mononitriles), L (lactams) and DN (dinitriles) are the same as those defined in Table 11

スルフィド系の促進剤も用いている NBR の場合には、更に二硫化炭素のピークが見られる。これは下記(B)の構造が破線のところで熱分解して生成したものと推察される。一方、BR-1 ではチオフェンと 2-メチルチオフェンのピークが、NR-1 では 2-メチルチオフェンと 3-メチルチオフェンのピークが観測される。これらの硫黄

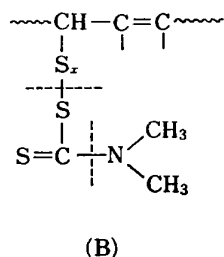


Table 11 Characteristic degradation products from aliphatic polyamides³⁴⁾

| Class of compounds (Abbreviation) | Structure |
|---|--|
| Hydrocarbons (HC) | |
| | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3$ |
| | $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{CH}_3$ |
| | $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{m-2}-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| Mononitriles (MN) | |
| | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{C}\equiv\text{N}$ |
| | $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{C}\equiv\text{N}$ |
| Lactams (L) | |
| | $\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_m \\ \text{---} \end{array} \text{NH}$ |
| Dinitriles (DN) | |
| | $\text{N}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}\equiv\text{N}$ |
| Cyclopentanone (CP) | |
| | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}=\text{O}$ |
| Hydrocarbons containing one amide group {HC(A)} | |
| | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ |
| | $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{m-1}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ |
| | $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{m-1}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| Mononitriles containing one amide group {MN(A)}† | |
| | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{N}$ |
| | $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{m-1}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{N}$ |
| Mononitriles containing one amide group {MN(A)}†† | |
| | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{N}$ |
| | $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{m-1}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{N}$ |

† Formed from ω -aminocarboxylic acid-type nylons.

†† Formed from diamine-dicarboxylic acid-type nylons.

化合物の強度は加硫の進行とともに増加し、加硫が完了するとほぼ一定値を示す。従って、パイログラム上のこれらのピークは加硫の程度を知る良い尺度となる。又 NBR のパイログラム上ではチオフェンと 2-メチルチオフェンが観測されることから、この場合加硫は主としてブタジエン成分のところで起こっていることが示唆される。以上のように、PyGC の測定結果は加硫ゴムに用いた促進剤及び加硫の程度などについて良い情報を与える。

3.4 含酸素高分子の熱分解機構

3.4.1 ポリアミドの熱分解機構³⁴⁾ ポリアミドもその熱分解に際して種々の極性化合物が広い沸点範囲にわたって生成するために、従来の充てんカラムの使用では、ごく一部の低沸点成分を分析対象にしているにすぎ

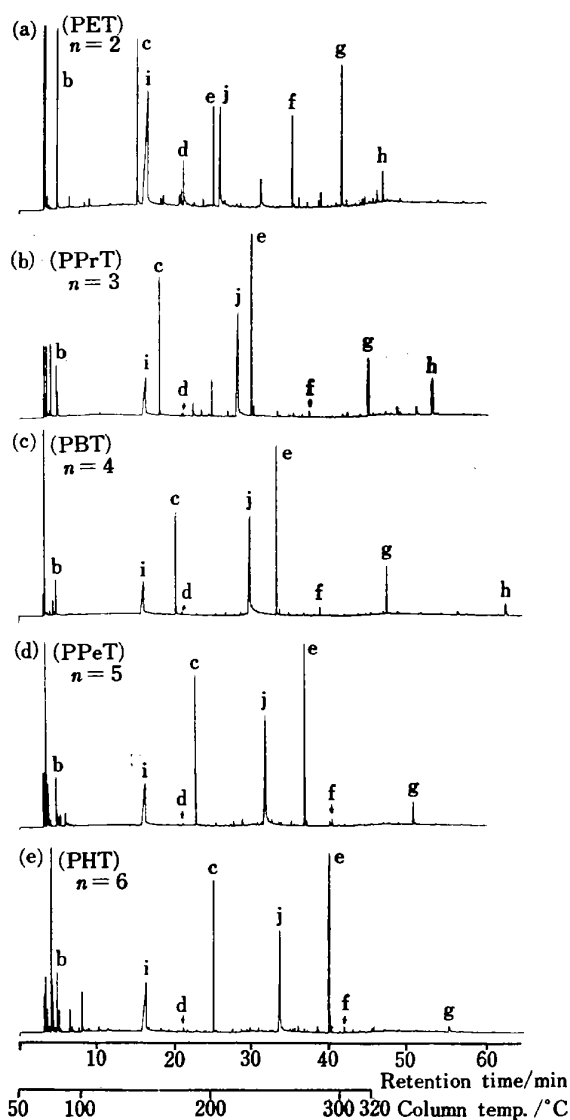


Fig. 24 High-resolution pyrograms of various polyesters at 590°C³⁴⁾

b~j correspond to the compound in Fig. 25.

なかった。しかしながら、不活性なキャピラリーカラムの導入により、広い沸点範囲にわたりポリアミドの特性的なパイログラムの測定が可能となった。ここでは、ラクタムの開環重合による 4, 6, 8, 11, 12 ナイロン及びジアミンとジカルボン酸の縮重合による 6.6, 6.9, 6.10, 6.12, 12.6, 12.10, 12.12 ナイロンの合計 12 種の一連の脂肪族ポリアミドについて、550°C で熱分解し、キャピラリーカラムで分離して高分能パイログラムを測定し、ポリアミドのパイログラムがそれぞれの分子構造を反映した共通した一連の熱分解生成物から構成されていることを明らかにした。Fig. 23 に、典型例としてナイロン 12 及びナイロン 6.12 のパイログラムを示した。これらのパイログラム上の HC, MN, L, DN, HC(A), MN(A), MN(A)' などの略号で示した一連の分解生成物の帰属については Table 11 にまとめて示した。ナイロン 12 では、その構造から予測されるとお

り、炭化水素 (HC) の三重線の系列が $C_{11}(m=9)$ まで観測され、更にもとのモノマーである C_{12} のラクタム (L) とアミド基を中間に含む一連の炭化水素 {HC(A)} やモノニトリル {MN(A)} が高沸点領域に出現している。一方、ナイロン 6.12 ではその構造に対応して $C_{10}(m=8)$ までの HC, $C_{11}(m=9)$ までの MN, C_{12} のジカルボン酸部分に対応する C_{12} のジニトリル (DN) に加え、一連の特徴的なアミド基を含む HC(A) と MN(A)' の系列が観測される。同様に測定した 12 種のポリアミドについてパイログラム上の特性ピークの分布マップを Table 12 にまとめて示した。このように高分解能 PyGC の手法を用いればほとんどあらゆるタイプのポリアミドがパイログラム上のそれらの特性ピークの分布から、一義的に同定でき、又化学構造のキャラクタリゼーションも可能である。

3.4.2 ポリエステルの熱分解機構³⁵⁾³⁶⁾ テレフタ

Table 12 Summary of the characteristic peaks on the pyrograms of polyamides³⁴⁾

| Characteristics peaks† | Nylon samples†† | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|--------------------------------|-----|------|------|------|-------|-------|
| | ω -Aminocarboxylic acid-type | | | | | Diamine-dicarboxylic acid-type | | | | | | |
| | 4 | 6 | 8 | 11 | 12 | 6.6 | 6.9 | 6.10 | 6.12 | 12.6 | 12.10 | 12.12 |
| Lactams (L) | | | | | | | | | | | | |
| C_4 -L($m=3$) | +++ | | | | | | | | | | | |
| C_6 -L($m=5$) | | +++ | | | | + | ++ | ++ | ++ | | | |
| C_8 -L($m=7$) | | | ++ | | | | | | | | | |
| C_{11} -L($m=10$) | | | | + | | | | | | | | |
| C_{12} -L($m=11$) | | | | | ++ | | | | | | | |
| Hydrocarbons (HCs) | | | | | | | | | | | | |
| C_6 -HCs($m=4$) | | | +++ | +++ | +++ | | ++ | ++ | ++ | ++ | +++ | +++ |
| C_7 -HCs($m=5$) | | | ++ | ++ | ++ | | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| C_8 -HCs($m=6$) | | | | ++ | ++ | | | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| C_9 -HCs($m=7$) | | | | ++ | ++ | | | | ++ | ++ | ++ | ++ |
| C_{10} -HCs($m=8$) | | | | ++ | ++ | | | | ++ | ++ | ++ | ++ |
| C_{11} -HCs($m=9$) | | | | | ++ | | | | | ++ | ++ | ++ |
| C_{12} -HCs($m=10$) | | | | | | | | | | ++ | ++ | ++ |
| Mononitriles (MNs) | | | | | | | | | | | | |
| C_6 -MNs($m=4$) | | ++ | ++ | ++ | ++ | | ++ | ++ | ++ | | ++ | ++ |
| C_7 -MNs($m=5$) | | | ++ | ++ | ++ | | ++ | ++ | ++ | | ++ | ++ |
| C_8 -MNs($m=6$) | | | +++ | ++ | ++ | | ++ | ++ | ++ | | ++ | ++ |
| C_9 -MNs($m=7$) | | | | ++ | ++ | | | ++ | ++ | | ++ | ++ |
| C_{10} -MNs($m=8$) | | | | ++ | ++ | | | | ++ | | + | ++ |
| C_{11} -MNs($m=9$) | | | | +++ | ++ | | | | ++ | | + | ++ |
| C_{12} -MNs($m=10$) | | | | | +++ | | | | | ++ | ++ | ++ |
| Ketone (CP) | | | | | | | | | | | | |
| Cyclopentanone | | | | | | +++ | | | | +++ | | |
| Dinitriles (DN) | | | | | | | | | | | | |
| C_6 -DN($m=4$) | | | | | | + | | | | + | | |
| C_9 -DN($m=7$) | | | | | | | +++ | | | | | |
| C_{10} -DN($m=8$) | | | | | | | | +++ | | | +++ | |
| C_{12} -DN($m=10$) | | | | | | | | | +++ | | | +++ |

† C_i -: compounds with carbon number i . †† +, ++, +++: relative abundances

ル酸とジアルコールの縮重合により合成されるポリエ

テルは一般に $-(OC(=O)-C_6H_4-C(=O)-O(CH_2)_m)_n-$ で表

される分子構造を有し、 $m=2$ のポリエチレンテレフタレート (PET), $m=3$ のポリプロピレンテレフタレート (PPrT), $m=4$ のポリブチレンテレフタレート (PBT), $m=5$ のポリペンテンテレフタレート (PPeT), 及び $m=6$ のポリヘキセンテレフタレート (PHT) などが合成され、PET や PBT などは繊維やエンジニアリングプラスチックとして広く実用的に用いられている。PyGC は高分子の熱分解機構の有力な研究手法であるが、ポリアミドと同様ポリエステルの場合にも、熱分解生成物の中に極性基を含むものが含まれることから、従来の充てんカラムを用いた研究では、カルボン酸末端やエステル基を一つの分子内に三つ以上含む大きな分解生成物は観測

されていなかった³⁶⁾。ここでは、上述した5種類のポリエステル試料約 0.1 mg を 590°C で熱分解して得られる分解生成物を、内壁を OV-101 で被覆して架橋させた FSCC (内径 0.20 mm×30 m) で分離して得られたピログラムを Fig. 24 に示した。これらのピログラム上で a~h の記号で示した共通な分解生成物は、Fig. 25 にまとめたポリエステルの一般的な熱分解機構図の中の記号と同じである。これらの特徴的な熱分解生成物は Fig. 25 の中央にあるポリエステルの構造式で、 $\alpha, \beta, \dots, \epsilon$ で示した結合のうちの一つの組み合わせの熱的な開裂により生成するものである。これらの結果から、一連のポリエステルは共通した熱分解挙動を示し、ピログラム上で観測される分解生成物の中には安息香酸 (ピーク i) 及びテレフタル酸のモノアルケニルエステル (ピーク j) などのように、カルボキシル基を含むもの、又ピーク g のようにエステル基を三つ、ピーク h の

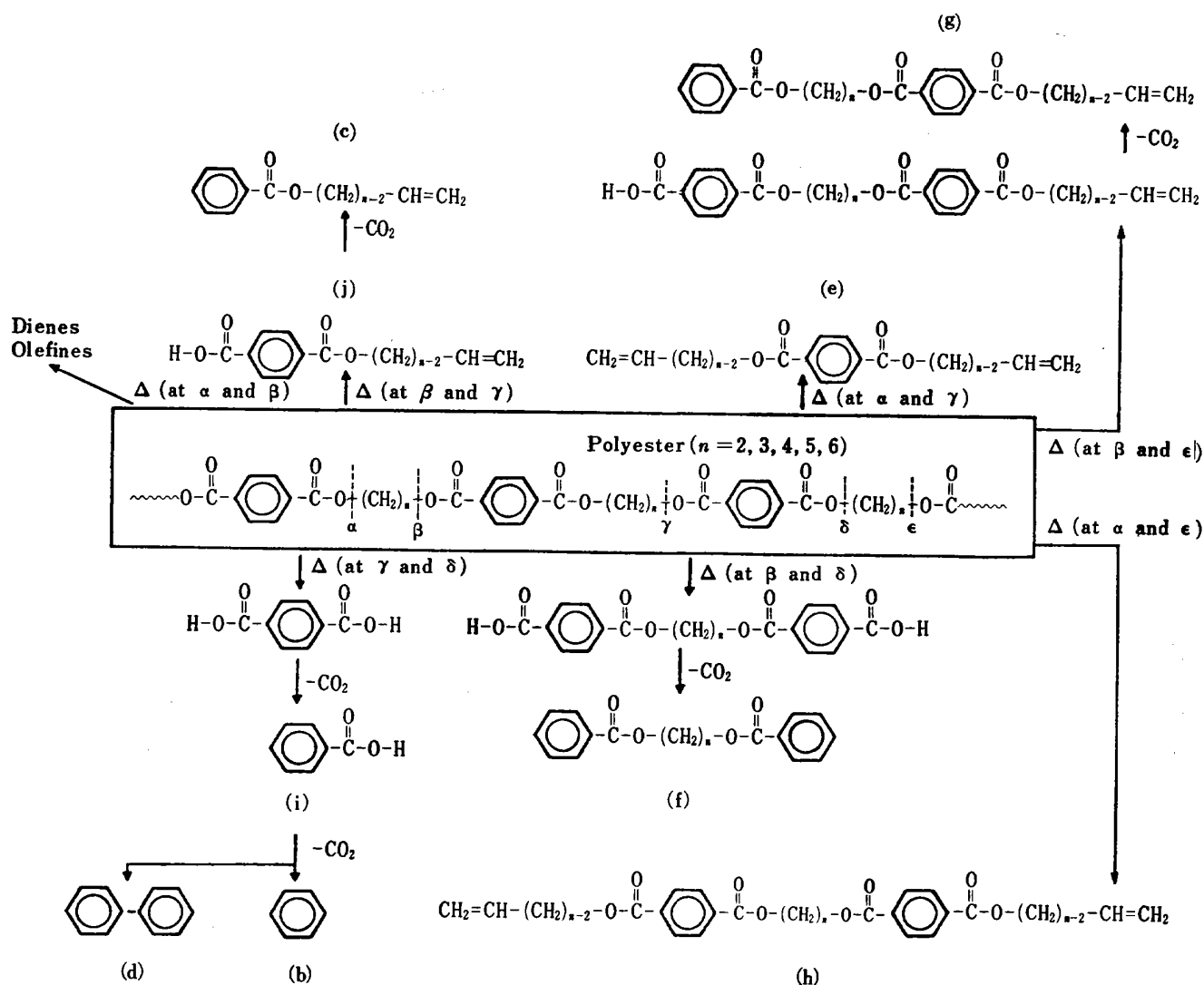


Fig. 25 Thermal degradation mechanisms of terephthalate polyesters³⁶⁾

Δ : thermal cleavage, b~j correspond to the peaks in Fig. 24

ようにエステル基を四つ含む化合物まで含まれており、それぞれのポリエステルのかかなり長鎖にわたる化学構造の解析に良い情報を提供していることが分かる。

4 結 語

本稿では、高分子のキャラクタリゼーションの分野では、どちらかと言えば、従来は IR や NMR などの分子スペクトル的手法の単なる補助的手法として活用されてきた PyGC の最近の技術的進歩による高性能化と、それをを用いた高分子の微細構造解析への応用について、著者らの研究室で行ってきた適用例を示しながら概説してきた。本邦でも、プラスチックやゴムなどを開発している化学工業サイドでは分光的手法と並んでほしいに PyGC の手法が活用され始めているが、欧米の現状と比較すると、高分子のキャラクタリゼーションの中に占める PyGC の位置づけは決して高いものとは言えない。毎年のように開かれているこの分野の国際会議への本邦からの参加者が、他の分野に比べて著しく少ないことも率直に認めざるを得ない。

高分子の分野でも、高付加価値の素材の開発が時代のすう勢であり、そのためにも、かつてなく高分子の微細構造キャラクタリゼーションの重要性が見直されてきている。高分子のキャラクタリゼーションにはまだ未解決な問題が山積しており、その解決へ向けては、あらゆる手法が動員されなければならない。こうした中で、高性能化が進んできた PyGC の手法が、様々な分野で更に広く活用されることを期待したい。

終わりに、本稿で紹介した研究を一緒に進めてきた多くの協同研究者の方々に感謝の意を表したい。

文 献

- 1) C. G. Williams : *J. Chem. Soc.*, **15**, 110 (1862).
- 2) W. H. T. Davison, S. Slaney, A. L. Wragg : *Chem. Ind. (London)*, **1954**, 1356.
- 3) W. H. Pariss, P. D. Holland : *Brit. Plast.*, **33**, 372 (1960).
- 4) 武内次夫, 柘植 新 : “高分子の熱分解ガスクロマトグラフィ”, (1977), (化学同人).
- 5) 柘植 新, 永谷民夫, 杉村桂寿, 小林恒夫 : 豊田研究報告, **33**, 50 (1980).
- 6) 柘植 新 : 高分子, **29**, 681 (1980).
- 7) 柘植 新 : 日本ゴム協会誌, **54**, 621 (1981).
- 8) S. Tsuge : *Trends in Anal. Chem.*, **1**, 87 (1981).
- 9) 柘植 新 : ヤナコニュース, **13**, 1 (1984).
- 10) H. Ohtani, S. Tsuge : “*Applied Polymer Analysis Characterization*”, Edited by J. Mitchel, Jr., (1986), (Carl Hanser Verlag, Munich).
- 11) S. Tsuge, T. Takeuchi : *Anal. Chem.*, **49**, 348 (1977); S. Tsuge, T. Takeuchi, T. Okumoto : U. S. Patent, 4087249 (1978).
- 12) S. Tsuge, H. Matsubara : *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **8**, 49 (1985).
- 13) 柘植 新 : 化学, **38**, 220 (1983).
- 14) Y. Sugimura, S. Tsuge : *Anal. Chem.*, **50**, 1968 (1978).
- 15) Y. Sugimura, S. Tsuge : *Macromolecules*, **12**, 512 (1979).
- 16) S. Tsuge, Y. Sugimura, T. Nagaya : *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1**, 221 (1980).
- 17) Y. Sugimura, T. Nagaya, S. Tsuge : *Macromolecules*, **14**, 1787 (1981).
- 18) H. Ohtani, S. Tsuge, T. Usami : *Macromolecules*, **17**, 2557 (1984).
- 19) T. Usami, H. Ohtani, S. Tsuge : to be published.
- 20) Y. Sugimura, T. Nagaya, S. Tsuge, T. Murata, T. Takeda : *Macromolecules*, **13**, 928 (1980).
- 21) H. Ohtani, S. Tsuge, T. Ogawa, H.-G. Elias : *Macromolecules*, **17**, 465 (1984).
- 22) T. Nagaya, Y. Sugimura, S. Tsuge : *Macromolecules*, **13**, 353 (1980).
- 23) S. Tsuge, T. Kobayashi, Y. Sugimura, T. Nagaya, T. Takeuchi : *Macromolecules*, **12**, 988 (1979).
- 24) M. Hirooka, T. Kato : *J. Polym. Sci., B*, **12**, 31 (1974).
- 25) S. Iwatsuki, T. Ito, K. Horiuchi : *J. Polym. Sci., B*, **11**, 497 (1978).
- 26) Y. Tsukahara, N. Nakamura, T. Hashimoto, H. Kawai, H. Nagaya, Y. Sugimura, S. Tsuge : *Polym. J.*, **12**, 455 (1980).
- 27) S. Tsuge, Y. Sugimura, T. Kobayashi, T. Nagaya, H. Ohtani : “*Polymer Characterization*”, Adv. Chem. Series, No. 203, p. 625 (1983), (Am. Chem. Soc., New York).
- 28) H. Ohtani, S. Tsuge, Y. Matsushita, M. Nagasawa : *Polym. J.*, **14**, 495 (1982).
- 29) H. Ohtani, S. Tsuge, Y. Matsushita, M. Nagasawa : *Polym. J.*, **16**, 727 (1984).
- 30) Y. Sugimura, T. Nagaya, S. Tsuge : *Macromolecules*, **14**, 520 (1981).
- 31) H. Ohtani, T. Asai, S. Tsuge : *Macromolecules*, **18**, 1148 (1985).
- 32) H. Nakagawa, S. Tsuge : *Macromolecules*, **18**, 2068 (1985).
- 33) H. Nakagawa, K. Murakami, S. Tsuge : *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, in press.
- 34) H. Ohtani, T. Nagaya, Y. Sugimura, S. Tsuge : *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **4**, 117 (1982).
- 35) Y. Sugimura, S. Tsuge : *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 269 (1979).
- 36) H. Ohtani, T. Kimura, S. Tsuge : *Anal. Sci.*, **2**, 179 (1986).

☆

Development of high-performance pyrolysis-gas chromatography and its applications to microstructural characterization of high-polymers.

Shin TSUGE (Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464)

Pyrolysis-GC (PyGC) has increasingly utilized in the field of molecular characterization of nonvolatile samples

such as biological and geological materials and high-polymers. PyGC is a simple but rapid and extremely sensitive technique and often provides unique structural informations not only for ordinary solvent-soluble polymeric materials but also for intractable cured polymers with three dimensional networks. PyGC in the early stage, however, had some limitations associated with various factors involved such as the difficulty in attaining the specific pyrolysis of the samples, the insufficient chromatographic separation of the degradation products and the poor peak identification and interpretation of the resulting pyrograms. However, owing to recent developments in highly specific pyrolysis devices, highly efficient separation columns for GC, and specific identification of the peaks on the pyrograms by GC-MS, PyGC has made a great stride toward being a powerful tool for the structural characterization of high-polymers. Among these, the advent of highly

efficient and chemically inert fused silica capillary columns has revolutionally changed the-state-of-the-arts of PyGC. The structural informations obtained by this recent "high-resolution" PyGC(HRPYGC) are often unique and complementary to those by the conventional spectroscopic methods such as IR and NMR. In this article, the instrumental and technical aspects of HRPYGC are first discussed, and then its most recent applications to the microstructural characterization of various synthetic polymers and some natural polymers (enzyme proteins) are presented.

(Received February 20, 1986)

Keyword phrases

pyrolysis gas chromatography; high-resolution gas chromatography; fused silica capillary columns; polymer characterization; polymer analysis.