

# 炭素材料を利用した熱分解-GC/MSにおける新規サンプリング手法および炭素材料共存下における高分子材料の熱分解挙動に関する研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2020-05-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 永井, 義隆 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10291/20863">http://hdl.handle.net/10291/20863</a>

明治大学大学院理工学研究科

2019年度

博士学位請求論文

炭素材料を利用した熱分解-GC/MS における  
新規サンプリング手法および炭素材料共存下  
における高分子材料の熱分解挙動に関する研究

(Development of a new sampling method using carbon materials for pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and analysis of pyrolysis behavior of polymers in the presence of carbon materials)

学位請求者 応用化学専攻

永井 義隆

---

# Development of a new sampling method using carbon materials for pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and analysis of pyrolysis behavior of polymers in the presence of carbon materials

Yoshitaka Nagai

*Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki-shi 214-8571, Japan*

---

## Abstract

Carbon-nanotube-based gecko tape is a material that emulates the adhesive mechanism of geckos. This adhesive, which comprises multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) and has excellent adhesive strength and heat resistance, was used as a sampling tool for collecting and holding samples for pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) to facilitate the sampling of small amounts of powder samples. Various synthetic polymers were analyzed by Py-GC/MS using gecko tape. The resulting pyrograms were different from those normally obtained, and the composition of the pyrolysis products was changed. Based on these results, the thermal decomposition of samples analyzed using gecko tape was discussed, and the suitability of gecko tape as a sampling tool for Py-GC/MS was evaluated. As a result, there is no difference in the components detected with and without gecko tape. Thus, gecko tape is suitable for use in the qualitative analysis of polymers.

Subsequently, this sampling method using a carbon nanotube-based sampling tool for Py-GC/MS was applied for to qualitative analysis of East Asian lacquers. To apply this sampling method to lacquer-containing archaeological samples, the films of *Toxicodendron vernicifluum*, *T. succedaneum* and *Gluta usitata*, which are East Asian lacquers, were subjected to Py-GC/MS analysis. Similar to the conventional Py-GC/MS, the pyrolysis product characteristics of the three lacquer films were detected. However, compared with conventional Py-GC/MS, a difference was observed in the peak intensities of several pyrolyzates; this difference revealed the compositional change of pyrolyzates. To investigate the compositional change of pyrolyzates in detail, the *T. vernicifluum* film was analyzed by Py-GC/MS in the presence of MWCNTs, and the pyrolysis mechanism of *T. vernicifluum* film was discussed. The results suggest that MWCNTs promote side-chain cleavage and hydroxyl-group removal and alkylcatechols decompose into alkylbenzenes via alkylphenols.

Finally, to investigate the effect of various carbon materials on the pyrolysis of various polymer materials, polymer materials were measured by Py-GC/MS and evolved gas analysis (EGA-MS) and the results were compared with the results for samples without carbon materials. For both PS and PE, as the mass of added MWCNTs increased, the change in the composition of pyrolysis products became more conspicuous. Furthermore, the compositional changes of pyrolyzates from PS and PE showed the same tendency for all investigated carbon allotropes (MWCNT, single-walled carbon nanotubes, graphene nanoplatelets and carbon black). In addition, in PS, the compositional changes of pyrolyzate became more conspicuous as the surface area of the coexisting carbon material increased.

## Keywords

Py-GC/MS; Analytical pyrolysis; Sampling tool; Gecko tape; Carbon materials; Synthetic polymer; Asian lacquer

---

## 目次

---

1. 序論.....	4
2. 実験.....	6
2.1. 試料および分析補助材.....	6
2.2. ヤモリテープを用いた Py-GC/MS.....	8
2.3. 試料とヤモリテープを隔てた状態での Py-GC/MS.....	8
2.4. 炭素材料共存下における Py-GC/MS.....	8
2.5. MWCNT 共存下かつ異なる熱分解温度における Py-GC/MS.....	9
2.6. 異なる表面積を有する GNP 共存下における Py-GC/MS.....	9
2.7. 繰り返し測定による共存する GNP の触媒的作用の変化の観察.....	9
2.8. 炭素材料共存下における EGA-MS.....	9
2.9. 炭素材料共存下における HC/EGA-GC/MS.....	10
2.10. 走査型電子顕微鏡.....	10
3. ヤモリテープを用いた種々の高分子材料の Py-GC/MS.....	11
3.1. ヤモリテープ付着物の除去.....	11
3.2. ポリスチレン (PS).....	12
3.3. ABS 樹脂 (ABS).....	16
3.4. ポリエチレン (PE).....	19
3.5. ポリプロピレン (PP).....	21
3.6. ポリフッ化ビニリデン (PVDF).....	22
3.7. 漆膜.....	23
3.8. 走査型電子顕微鏡による使用後のヤモリテープの観察.....	27
4. Py-GC/MS を用いた炭素材料共存下における高分子材料の熱分解挙動の解析.....	28
4.1. 種々の炭素材料付着物の除去.....	28
4.2. MWCNT を用いたヤモリテープ共存下における PS の熱分解挙動の再現.....	30
4.3. 共存させる MWCNT の質量の変化に伴う PS の熱分解挙動の変化の観察.....	32
4.4. 共存させる MWCNT の質量の変化に伴う PE の熱分解挙動の変化の観察.....	35
4.5. SWCNT および GNP 共存下における PS の熱分解挙動の解析.....	41
4.6. 種々の炭素材料共存下における PS および PE の熱分解挙動の解析.....	44
4.7. MWCNT 共存下における漆膜の熱分解挙動の解析.....	51
4.8. MWCNT 共存下におけるポリカーボネート (PC) の熱分解挙動の解析.....	60
4.9. MWCNT 共存下におけるナイロン 6 (N6) の熱分解挙動の解析.....	62
4.10. MWCNT 共存下におけるポリエチレンテレフタレート (PET) の熱分解挙動の解析.....	64
4.11. MWCNT 共存下におけるポリブチレンテレフタレート (PBT) の熱分解挙動の解析.....	65
4.12. MWCNT 共存下におけるポリフェニレンスルフィド (PPS) の熱分解挙動の解析.....	66
4.13. MWCNT 共存下におけるポリエーテルサルホン (PES) の熱分解挙動の解析.....	67
4.14. MWCNT 共存下かつ異なる熱分解温度における PS および PE の熱分解挙動の解析.....	68
4.15. 異なる表面積を有する GNP 共存下における PS の熱分解挙動の解析.....	72
4.16. 繰り返し測定による共存する GNP の触媒的作用の変化の観察.....	75
5. EGA-MS を用いた炭素材料共存下における高分子材料の熱分解挙動の解析.....	78
5.1. MWCNT 共存下における PS の熱分解挙動の解析.....	78
5.2. MWCNT 共存下における PE の熱分解挙動の解析.....	79
5.3. MWCNT 共存下における PET の熱分解挙動の解析.....	80

5.4. MWCNT 共存下における PBT の熱分解挙動の解析 .....	81
5.5. MWCNT 共存下における PPS の熱分解挙動の解析 .....	82
5.6. MWCNT 共存下における PES の熱分解挙動の解析 .....	83
5.7. 異なる表面積を有する GNP 共存下における PS の熱分解挙動の解析 .....	84
6. 結論 .....	87
謝辞 .....	89
参考文献 .....	90

---

## 1. 序論

熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析計 (Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Py-GC/MS) は、GC/MS の試料導入部に熱分解炉が接続されており、不活性ガス中で試料を加熱することによって生じたガス化した化合物をオンラインで GC/MS に導入することが可能である。そのため、溶媒に不溶な固体試料を直接導入できるため、現在高分子分析分野において合成高分子だけでなく天然樹脂に対しても Py-GC/MS は広く用いられており、その有用性が示されている [1-4]。この手法を用いることで高分子材料のモノマー単位での定性分析や組成分析、詳細な構造決定などが可能である[5-7]。さらに、近年では高分子材料中の様々な添加剤のスクリーニング [8,9]、土壌中の有機物の分析 [10,11]、文化財科学における有機物の分析 [12]、バイオマスおよびプラスチック廃棄物の熱分解による有用な化合物の製造および分析 [13,14] のような様々な分野において、Py-GC/MS が応用されている。また、誘導体化試薬を用いた反応熱分解-GC/MS や多段階熱分解-GC/MS などの手法改良 [15, 16] や、Py-GC/MS を対象とした機器の改良やアタッチメントの開発 [17-19] によって、その適用範囲や有用性はさらに拡大され続けている。しかしながら、試料がピンセットで扱えないほど微量かつ粉末状である場合、熱分解炉への導入が困難であるという問題点が存在する。

この単純な実験上の問題を解決するためには、粘着テープのようなサンプリングツールを用いて微量粉末試料を簡便に収集し、そのまま試料をサンプリングツールと共に熱分解炉に導入する手法が考えられる。Py-GC/MS において、サンプリングツールに求められる特性としては、接着性の他にも自身が熱分解されない耐熱性や、試料の分析を妨害しない非汚染性が挙げられる。これらの特性を踏まえ、本研究ではサンプリングツールとしてヤモリテープに着目した[20-22]。ヤモリテープとは、ヤモリの接着原理を模倣した粘着材であり、カーボンナノチューブ (CNT) のみで作られている。ヤモリは足の裏に微細な繊維構造を有し、それらの繊維が被着体と密着することでファンデルワールス力により接着している。ヤモリテープでは、CNT を垂直に配向させることでヤモリの繊維構造を模倣している。ヤモリテープには接着性以外にも、CNT に由来する耐熱性や CNT 以外の成分を含まないことによる非汚染性を有し、Py-GC/MS におけるサンプリングツールとして最適であるといえる。

また、近年、考古学の分野において歴史的、文化的に価値の高い漆器に対して Py-GC/MS による分析が行われている [23-30]。漆とは古くから使用されてきた天然塗料、および接着剤である。漆膜には艶があり、優雅で美しいため建築物、器物等の装飾や華飾に用いられてきた。漆液はウルシ属の樹木から採れる樹液であるが、異なる地域に生息する樹種によってその主成分は異なる。主に中国および日本に生息する *Toxicodendron vernicifluum* の樹液はウルシオールと呼ばれ、ベトナムおよび台湾に生息する *Toxicodendron succedaneum* の樹液はラッコールと呼ばれる。また、ミャンマー、ラオス、カンボジア、およびタイに生息する *Guluta usitata* の樹液はチチオールと呼ばれる。これらの漆液の主成分はアルキルカテコールやアルケニルカテコールであり、それらはラッカーゼ酵素を触媒とした酸化重合によって硬化が始まる。続いて、空気中の酸素によって不飽和結合を有する側鎖の自動酸化重合が起こり、長い時間をかけて硬化が完全に完了する [30-32]。これら三種類の漆膜の Py-GC/MS による分析における結果の特徴やそれぞれの同定についてはこれまでに多く報告されている [24, 25, 33-38]。考古学分野において Py-GC/MS による漆種を同定は、その漆器の起源や貿易経路などの考古学的に重要な情報を得ることができる有用な手法である [23, 39, 40]。しかし、多くの場合、歴史的、文化的に価値の高い考古学的試料は限られた量しか存在せず、そのサンプリングは非常に繊細である。したがって、ヤモリテープによる簡便なサンプリング手法の考古学的試料への応用が期待される。

一方で、近年、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) やグラフェンなどの炭素材料をカーボンナノファイバー (CNF) として高分子材料に添加し、物性を向上させる研究が行われている [41-43]。これらの CNF が添加されたナノコンポジットは、もとの高分子材料と比較して機械的、熱的、電気的特性の向上

が期待される。ナノコンポジットの物性評価や分析はさまざまな分析装置によって行われているが、とくに熱的特性の分析においては熱重量分析 (TGA) や示差走査熱量測定 (DSC) に加えて、Py-GC/MS や同装置を用いた発生ガス分析 (EGA-MS) によって行われている。さらに、熱的特性の分析だけでなく、ナノコンポジットにおいて CNF が高分子材料の分解に与える影響なども研究されている [44-47]。また、ナノフィラーとしてではなくても熱分解炉内に炭素同素体が高分子材料と共存する場合に熱分解物組成が変化することが報告されている。たとえば、熱分解炉内の高分子材料の熱分解残渣が熱分解反応に触媒的作用を及ぼすこと [48] が報告されている。このように炭素材料は高分子材料の熱分解反応に影響を与えているが、その機構や具体的な効果などは詳細には明らかになっていない。このような研究においても、炭素材料共存下における高分子材料の熱分解挙動を解析することは重要であるといえる。

本研究では、Py-GC/MS を対象とする炭素材料を利用したヤモリテープによる微量粉末試料の新規サンプリング手法の開発および炭素材料共存下における高分子材料の熱分解挙動の解明を目的としている。本論文では、種々の高分子材料に対して本手法を適用し、その有用性について議論した。さらに、本手法における試料の熱分解挙動および種々の炭素材料共存下における高分子材料の熱分解挙動についても併せて議論した。

## 2. 実験

### 2.1. 試料および分析補助材

試料としては、二種類のポリスチレン (PS) (UVI-4001, polystyrene standard sample, Frontier Laboratories Ltd.) (重合度: 約 2000、Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS) (Sanplatec Co. Ltd.)、ポリエチレン (PE) (Sanplatec Co. Ltd.)、ポリプロピレン (PP) (Sanplatec Co. Ltd.)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) (Sanplatec Co. Ltd.)、ポリカーボネート (PC) (M. W. 45000, Acros organics Co. Ltd.)、ナイロン 6 (N6) (Sanplatec Co. Ltd.)、ポリエチレンテレフタレート (PET) (Sanplatec Co. Ltd.)、ポリブチレンテレフタレート (PBT) (Sanplatec Co. Ltd.)、ポリフェニレンスルフィド (PPS) (Sanplatec Co. Ltd.)、ポリエーテルサルフォン (PES) (Sanplatec Co. Ltd.) を用いた (Figure 2.1.)。

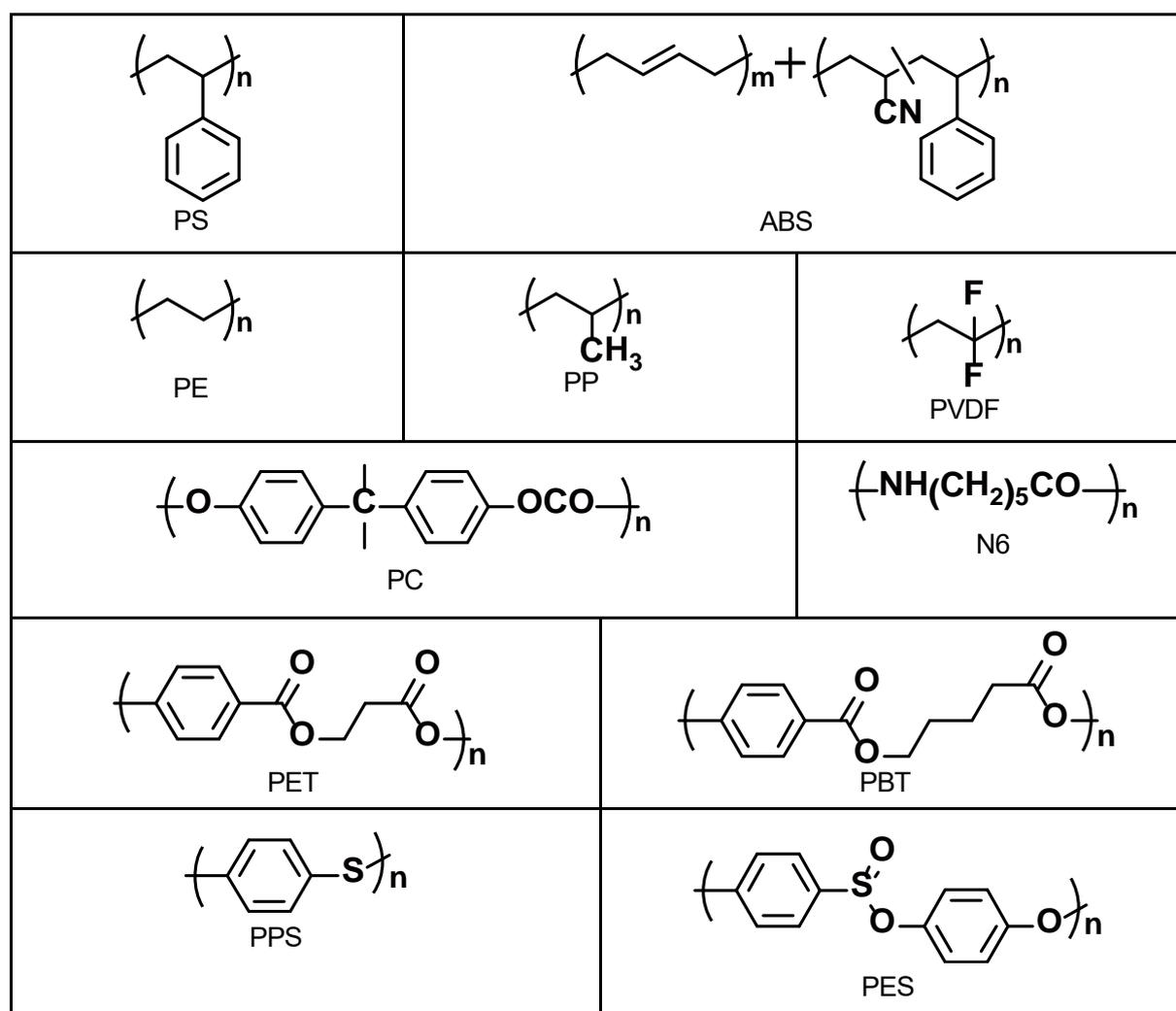
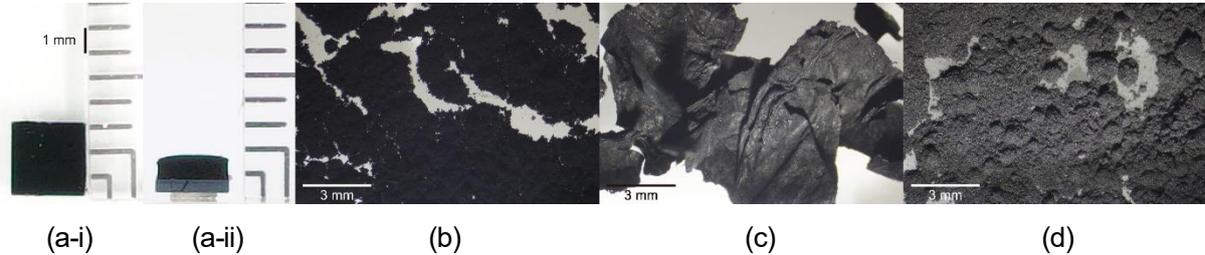


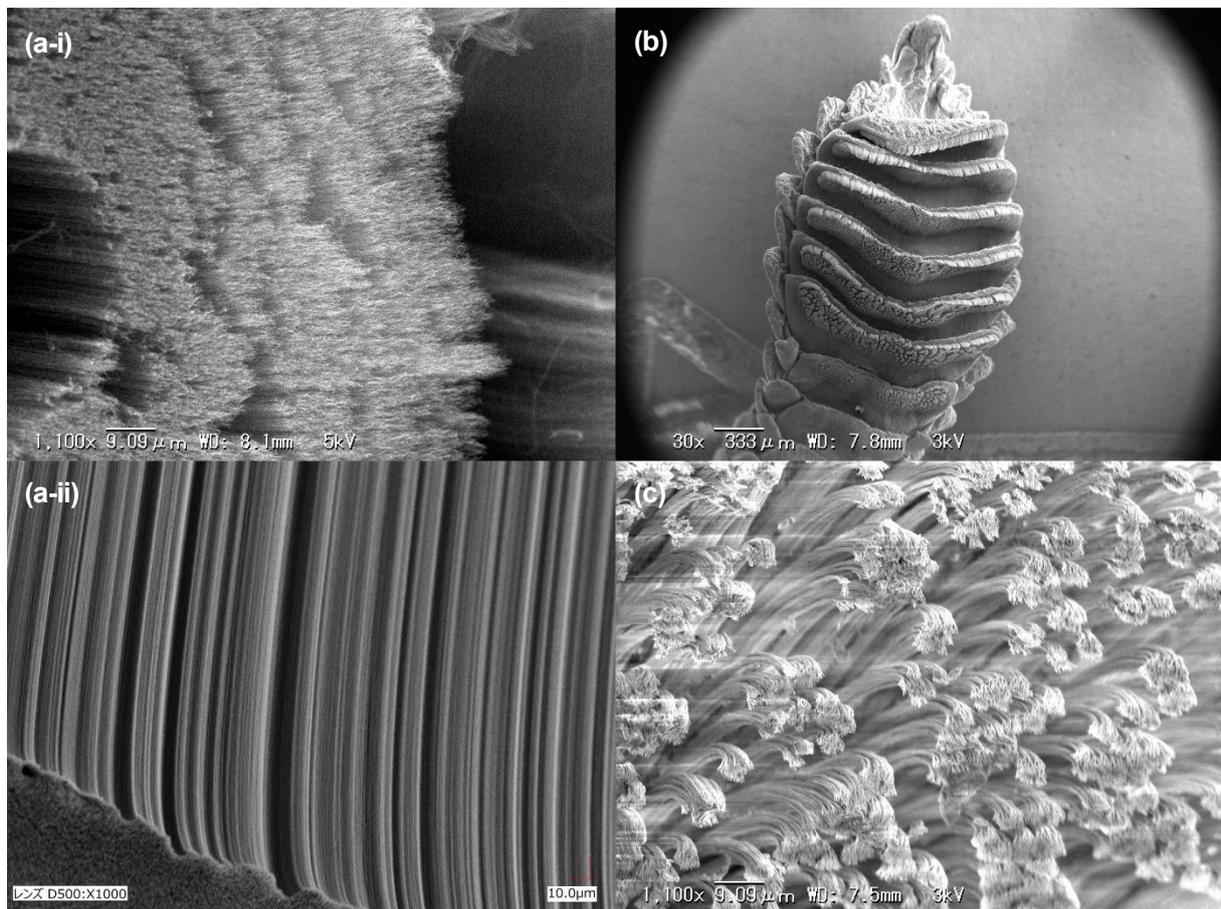
Figure 2.1. Structure of samples.

漆液は中国産の *Toxicodendron vernicifluum*、ベトナム産の *Toxicodendron succedaneum* およびミャンマー産の *Guluta usitata* (株式会社箕輪漆行) を購入した。これらの漆液は、アプリケーションターを用いてガラス板に製膜し、恒温恒湿槽内で 20°C、相対湿度 80% で硬化させた。その後、恒温恒湿槽から出し、研究室内 (常温常圧常湿下) で 6 年間保管した。

サンプリングツールとして、ヤモリテープ (3 mm × 3 mm × 1 mm, 約 40 μg, Nitto Denko Co. Ltd.) を用いた。また、他のナノ炭素材料として、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) (Junsei Chemical Co. Ltd.)、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) (Junsei Chemical Co. Ltd.)、六種類のグラフェンナノプレートレット (GNP) (powder, Sigma-Aldrich Co. LLC.) (5 μm particle size, surface area 50–80 m<sup>2</sup>/g, Sigma-Aldrich Co. LLC.) (5 μm particle size, surface area 120–80 m<sup>2</sup>/g, Sigma-Aldrich Co. LLC.) (surface area 300 m<sup>2</sup>/g, Sigma-Aldrich Co. LLC.) (surface area 500 m<sup>2</sup>/g, Sigma-Aldrich Co. LLC.) (surface area 750 m<sup>2</sup>/g, Sigma-Aldrich Co. LLC.) を用いた。さらに、炭素材料として松煙 (CB) を用いた。



**Figure 2.2.** Photographs of gecko tape and nanocarbon material. (a-i) Top and (a-ii) side of gecko tape, (b) MWCNT, (c) SWCNT, (d) GNP.



**Figure 2.3.** SEM images of gecko tape and a gecko toe. (a-i) Top and (a-ii) side of gecko tape, (b), (c) a gecko toe

## 2.2. ヤモリテープを用いた Py-GC/MS

Py-GC/MS による測定は EGA/PY-3030D multi-shot pyrolyzer (Frontier Laboratories Ltd.)、7890B gas chromatograph (Agilent Technologies Inc.)、および 5977A MSD mass spectrometer (Agilent Technologies Inc.) により行った。また、GC/MS は 6890N gas chromatograph (Agilent Technologies Inc.)、および 5975 MSD mass spectrometer (Agilent Technologies Inc.) も併用した。分離用のキャピラリーカラムは厚さ 0.25  $\mu\text{m}$  の 100% dimethylpolysiloxane でコーティングされた Ultra ALLOY-1 (MS/HT) (0.25 mm i.d.  $\times$  30 m, Frontier Laboratories Ltd.) を用いた。ヤモリテープは使用前に付着物を除去するためにヘリウム気流下、800 $^{\circ}\text{C}$  で加熱した。合成高分子の場合は約 20  $\mu\text{g}$ 、漆膜の場合は約 50  $\mu\text{g}$  の試料を付着物除去後のヤモリテープに接着し、ガラスサンプルカップに入れた後に、熱分解炉の上部に設置した。サンプルカップを炉に導入すると同時に、GC オープンの温度プログラムを開始した。試料は 500 $^{\circ}\text{C}$ 、550 $^{\circ}\text{C}$  または 600 $^{\circ}\text{C}$  で熱分解した。熱分解炉のインターフェイスおよび GC の注入口の温度は 280 $^{\circ}\text{C}$  とした。GC オープンの初期温度は 40 $^{\circ}\text{C}$  で 5 min 保持し、320 $^{\circ}\text{C}$  まで 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で昇温させた後に、320 $^{\circ}\text{C}$  で 10 min 保持した。キャリアガスであるヘリウムの流量は 1.0 mL/min とし、注入口はスプリットモードでスプリット比は 1:20 とした。イオン化法は EI とし、イオン源温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 、電圧 70 eV とした。走査範囲は 1 sec に  $m/z$  29–800 とした。質量分析計のチューニングには Perfluorotributylamine (PFTBA) を用いた。MS のインターフェイスは 280 $^{\circ}\text{C}$  に設定した。GC/MS 実験は、Agilent Mass Hunter Workstation software G1701CAMSD により制御し、データ解析には Agilent MSD Chemstation software を用いた。化合物の同定には NIST library を参照した。

## 2.3. 試料とヤモリテープを隔てた状態での Py-GC/MS

試料とヤモリテープの接着状態および隔てられた状態での結果を比較するために、試料とヤモリテープをサンプルカップ内で隔てた状態で Py-GC/MS による測定を行った (Figure 2.4.)。試料約 20  $\mu\text{g}$  をサンプルカップに入れ、試料とヤモリテープを隔てるために Au メッシュ (Gilder Au 100 mesh, 直径約 3 mm, Okenshoji Co. Ltd.) を入れた。最後に、サンプルカップ内の Au メッシュの上にヤモリテープを乗せて、Py-GC/MS による測定を行った。Py-GC/MS の条件はヤモリテープを用いた Py-GC/MS と同様に設定した。

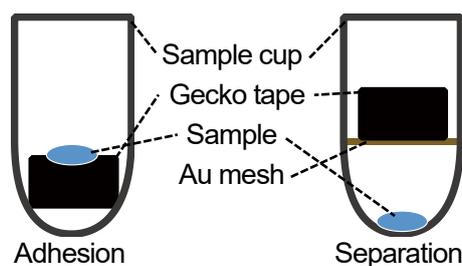


Figure 2.4. Normal and separated sample/gecko tape.

## 2.4. 炭素材料共存下における Py-GC/MS

炭素材料が Py-GC/MS の熱分解反応に与える影響を確認するために、サンプルカップ内で炭素材料と試料が共存する状態で Py-GC/MS による測定を行った。炭素材料は測定の前に、試料の熱分解温度よりも高い温度で加熱することで付着物を除去した。合成高分子の場合は約 20  $\mu\text{g}$ 、漆膜の場合は約 50  $\mu\text{g}$  の試料をサンプルカップに入れ、炭素材料 (MWCNT, SWCNT, GNP, CB) 約 40–2000  $\mu\text{g}$  を加えて、Py-GC/MS による測定を行った。また、Au メッシュで試料と炭素材料を隔てて、Au メッシュの上に炭素材料 (MWCNT, SWCNT, GNP, CB) 約 40–1000  $\mu\text{g}$  を乗せて、Py-GC/MS による測定を行った (4.2., 4.5.)。Py-GC/MS の条件はヤモリテープを用いた Py-GC/MS と同様に設定した。

## 2.5. MWCNT 共存下かつ異なる熱分解温度における Py-GC/MS

サンプルカップ内で MWCNT と試料が共存する状態で、熱分解温度を変化させて Py-GC/MS による測定を行った。MWCNT は測定の前に、試料の熱分解温度よりも高い温度で加熱することで付着物を除去した。約 20  $\mu\text{g}$  の PS および PE をそれぞれサンプルカップに入れ、約 2000  $\mu\text{g}$  の MWCNT を加えて、異なる熱分解温度 (350, 450, 550, 650, 750 $^{\circ}\text{C}$ ) で Py-GC/MS による測定を行った。

## 2.6. 異なる表面積を有する GNP 共存下における Py-GC/MS

表面積の異なる GNP は測定の前に、試料の熱分解温度よりも高い温度でそれぞれ加熱することで付着物を除去した。約 25  $\mu\text{g}$  の PS をサンプルカップに入れ、異なる表面積 (50–80, 120–150, 300, 500, 750  $\text{m}^2/\text{g}$ ) を有する約 100  $\mu\text{g}$  の GNP をサンプルカップに入れた後に、それぞれ Py-GC/MS による測定を行った。

## 2.7. 繰り返し測定による共存する GNP の触媒的作用の変化の観察

GNP (surface area 750  $\text{m}^2/\text{g}$ ) に対して、800 $^{\circ}\text{C}$  で Py-GC/MS により測定を行い、付着物の除去および確認を行った。その後、再び同様に測定を行い、付着物が除去されたかどうか確認を行った。サンプルカップに入れる PS の試料量の誤差を小さくするために、5.000 g/L の PS の酢酸エチル溶液を調製し、マイクロピペットを用いて約 100  $\mu\text{g}$  の GNP が入ったサンプルカップに 5  $\mu\text{L}$  の溶液を入れた。溶液の入ったサンプルカップを 80 $^{\circ}\text{C}$  のオープンに 3 min 入れて、酢酸エチルを除去した。サンプルカップに残った PS (25  $\mu\text{g}$ ) に対して、GNP を 100  $\mu\text{g}$  共存させた状態で Py-GC/MS による測定を行い、さらに同一の GNP を用いて同様な測定を 8 回繰り返した。その後、測定に用いた GNP のみに対して 800 $^{\circ}\text{C}$  で Py-GC/MS により測定を行った。さらにその後、同一の GNP を用いて PS に対する Py-GC/MS による測定を一回だけ行った。

## 2.8. 炭素材料共存下における EGA-MS

炭素材料が EGA-MS の熱分解反応に与える影響を確認するために、サンプルカップ内で炭素材料と試料が共存する状態で EGA-MS による測定を行った。炭素材料は測定の前に、試料の熱分解温度よりも高い温度で加熱することで付着物を除去した。約 50  $\mu\text{g}$  の試料をサンプルカップに入れ、そこに約 2000  $\mu\text{g}$  の炭素材料 (MWCNT, GNP) を加えた後に、EGA-MS による測定を行った。EGA-MS による測定は EGA/PY-3030D multi-shot pyrolyzer (Frontier Laboratories Ltd.)、7890B gas chromatograph (Agilent Technologies Inc.)、および 5977A MSD mass spectrometer (Agilent Technologies Inc.) により行った。熱分解炉と質量分析計との接続には、Ultra ALLOY-DTM (UADTM-2.5N) (0.15 mm i.d.  $\times$  2.5 m, Frontier Laboratories Ltd.) を用いた。熱分解温度は、50–800 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、インターフェイス温度は 320 $^{\circ}\text{C}$  に設定した。GC オープンの温度は 300 $^{\circ}\text{C}$  で保持し続けた。キャリアガスであるヘリウムの流量は 1.0 mL/min とし、注入口はスプリットモードでスプリット比は 1:20 とした。イオン化法は EI とし、イオン源温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 、電圧 70 eV とした。走査範囲は 1 sec に m/z 29–800 とした。質量分析計のチューニングには Perfluorotributylamine (PFTBA) を用いた。MS のインターフェイスは 280 $^{\circ}\text{C}$  に設定した。GC/MS 実験は、Agilent Mass Hunter Workstation software G1701CA MSD により制御し、データ解析には Agilent MSD Chemstation software を用いた。

## 2.9. 炭素材料共存下における HC/EGA-GC/MS

炭素材料共存下における EGA-MS で確認されたショルダーピークの詳細な解析のために、サンプルカップ内で炭素材料と試料が共存する状態で HC/EGA-GC/MS による測定を行った。5.000 g/L の PS の酢酸エチル溶液を調製し、マイクロピペットを用いて約 100  $\mu\text{g}$  の GNP (surface area 750  $\text{m}^2/\text{g}$ ) が入ったサンプルカップに 5  $\mu\text{L}$  の溶液を入れた。溶液の入ったサンプルカップを 80°C のオーブンに 3 min 入れて、酢酸エチルを除去した。サンプルカップに残った PS (25  $\mu\text{g}$ ) に対して、GNP を 100  $\mu\text{g}$  共存させた状態で HC/EGA-GC/MS による測定を行った。温度範囲は 250–490°C および 490–650°C、昇温速度は 20° C/min とし、それぞれ液体窒素によるトラップを用いて GC-MS による測定を行った。GC-MS の測定条件はヤモリテープを用いた Py-GC/MS (2.2.) と同様に設定した。

## 2.10. 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡 (SEM) は VE-9800 (KEYENCE CORPORATION) を使用した。倍率は 1100~5000 倍とし、加速電圧は 5 kV に設定した

### 3. ヤモリテープを用いた種々の高分子材料の Py-GC/MS

#### 3.1. ヤモリテープ付着物の除去

サンプリングツールとして使用する前にヤモリテープ上に吸着された付着物を取り除くため、熱分解炉内にて 800°C で加熱した (Figure 3.1. (a))。結果から、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素および直鎖飽和炭化水素が検出された。これらの化合物は、ヤモリテープを化学気相蒸着法によって製造する際に生成した副生成物であると考えられる [49]。続けて、ヤモリテープ上に吸着された付着物を取り除かれたことを確認するために、熱分解炉内にて再度 800°C で加熱した (Figure 3.1. (b))。結果から、付着物はほとんど何も検出されないことが確認された。したがって、試料の熱分解温度よりも高い温度で加熱することで、ヤモリテープの原料由来の付着物を除去可能であることが示された。

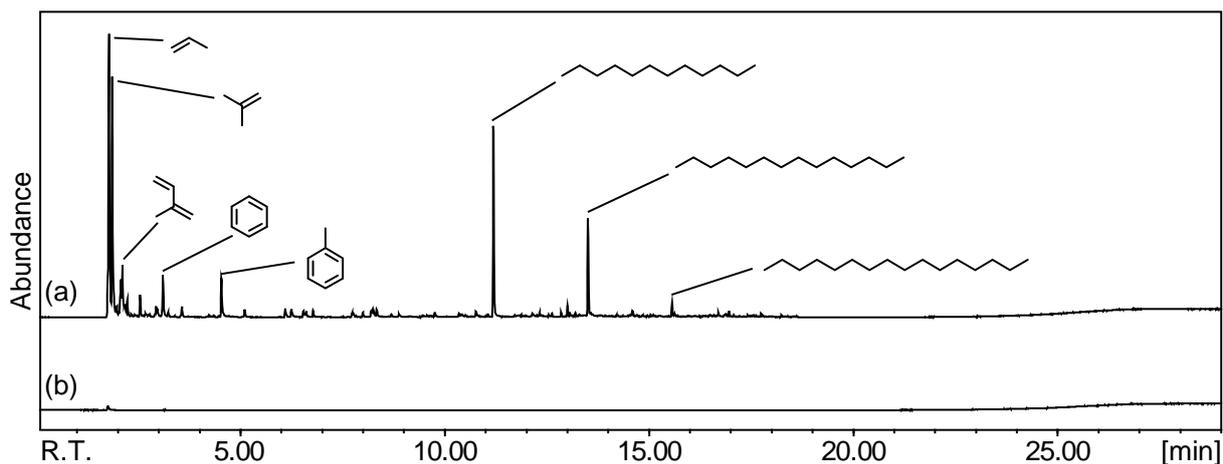


Figure 3.1. Total ion chromatogram of gecko tape (a) before and (b) after decontamination.

### 3.2. ポリスチレン (PS)

PS をヤモリテープに接着させ、550°C で Py-GC/MS により測定した結果 (Figure 3.2. (b)) と、通常の結果 (Figure 3.2. (a)) を比較した。両結果から、トルエン (T)、エチルベンゼン (EB)、スチレン (S)、 $\alpha$ -メチルスチレン ( $\alpha$ S)、1, 3-ジフェニルプロパン (ST)、スチレン二量体 (SS) およびスチレン三量体 (SSS) のピークが確認された。帰属した成分のピーク面積値の総和に対するそれぞれの成分のピーク面積値の割合を算出した (Table 3.1.)。ヤモリテープを用いた場合、通常の結果と比較して S, SS および SSS が減少し、T, EB,  $\alpha$ S および ST が増加することが示された。このピーク面積比の変化は、PS の熱分解物組成の変化を示している。このような熱分解物組成の変化は過去の論文でも確認されており、熱分解残留物の触媒効果により PS の熱分解物の相対収率が変化すると報告されている [48]。

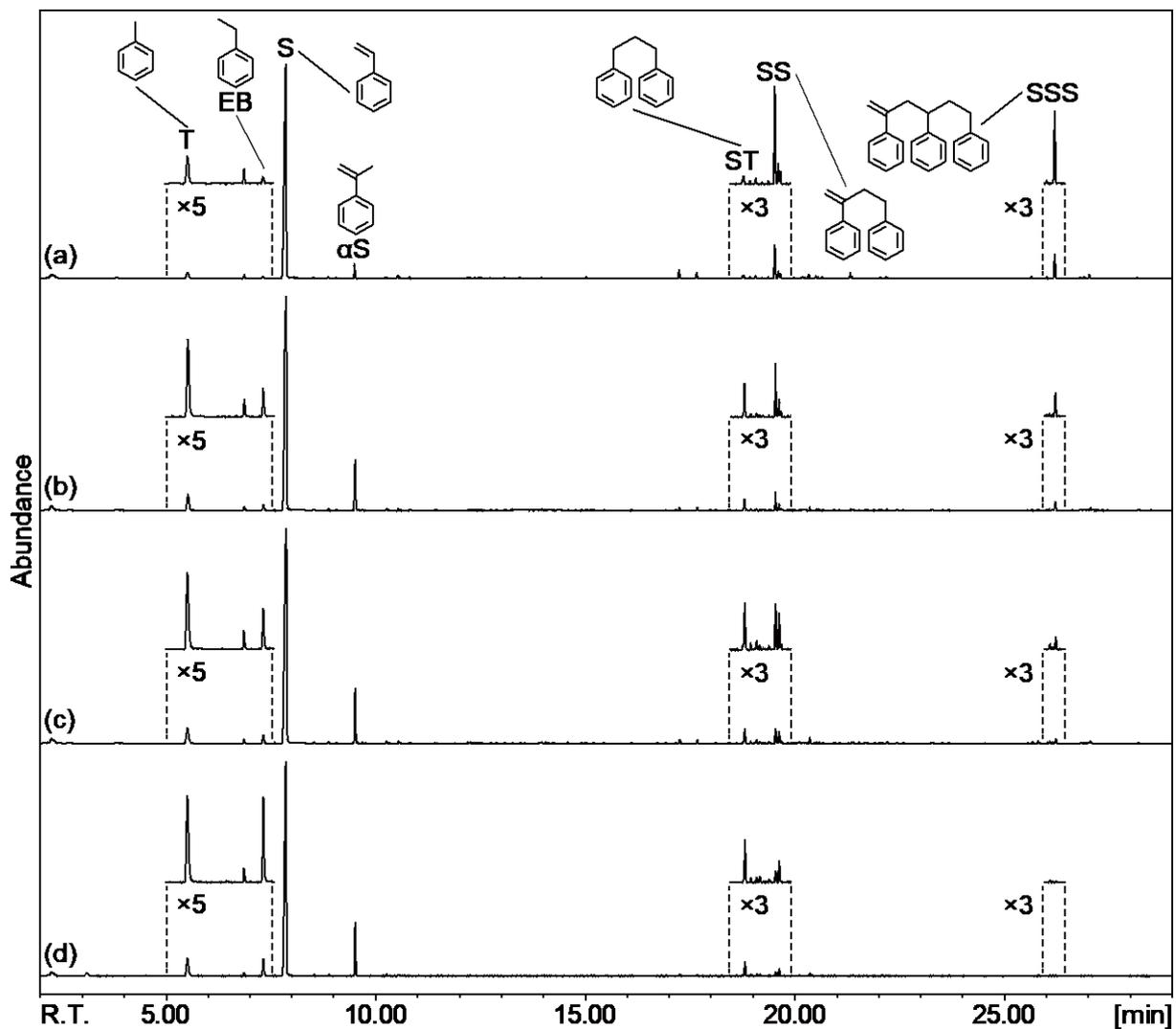
この熱分解物組成の変化の原因としては、試料とヤモリテープが接着されていることによってポリマー鎖から直接的に T, EB,  $\alpha$ S および ST が生成する可能性、もしくは熱分解物とヤモリテープが接触することによってポリマー鎖から S, SS および SSS を経て T, EB,  $\alpha$ S および ST が生成する可能性のどちらかが考えられる。そこで、サンプルカップ内で試料とヤモリテープが隔てられた状態で Py-GC/MS による測定を行った (Figure 3.2. (c))。試料とヤモリテープが接着された状態の結果と比較して、熱分解物組成にほとんど変化は確認されなかった。したがって、熱分解物組成の変化は試料とヤモリテープの直接的な接触によるものではなく、試料のガス化した熱分解物がヤモリテープと接触することに起因することが示された。さらに、減少した成分と増加した成分から考察すると、S から EB, SS から  $\alpha$ S と T, SSS から  $\alpha$ S と ST がそれぞれ生成することが示唆された。この反応はおそらくヤモリテープを構成する CNT の表面と熱分解物との間のファンデルワールス力に起因すると考えられる。過去には物理吸着による CNT の表面改質に関する論文が報告されているおり [50–54]、非常に豊富な  $\pi$  電子を有する CNT 表面と熱分解物との相互作用により熱分解物が CNT の表面上に瞬間的に吸着される可能性が考えられる。さらに、ポリマーの熱分解によって生じた熱分解炉中の水素ラジカルが、CNT と熱分解物との相互作用によって弱まった二重結合に攻撃する可能性も考えられる (Scheme 3.1.)。また、試料とヤモリテープが接着した場合と隔てられた場合を比較すると、わずかな熱分解物組成の変化が確認された。これは、サンプルカップ内における試料とヤモリテープの相対的な位置の違いによりガス化した熱分解物とヤモリテープの接触が不均一になるためであると考えられる。接触しなかった熱分解ガスはヤモリテープとサンプルカップとの内壁の間を通過して GC/MS に流入する。

SS の減少の原因としては、上述のように SS が分解されて  $\alpha$ S と T が生成することの他に、もう一つ可能性が考えられる。過去の研究で、SS は PS の熱分解中に熱分解物の不飽和末端とベンジルラジカルとの二次的な気相反応によって生成することが確認されている (Scheme 3.2.) [55, 56]。したがって、SS の減少は熱分解物の不飽和末端の減少も示唆している (Scheme 3.3.)。不飽和末端を持つ比較的高分子量な熱分解物が、CNT 表面に吸着され、水素ラジカルが不飽和末端に攻撃した後に、1,5-転移および  $\beta$  開裂が起こると考えられる。このような不飽和末端の消費により、SS の生成が抑制されている可能性がある。つまり、SS の減少の原因としては、SS から  $\alpha$ S と T が生成すること、および不飽和末端の消費により SS 生成が抑制されることの両方が考えられる。

CNT 表面と熱分解物の相互作用により熱分解物組成が変化するとすれば、多量の CNT を用いた場合、熱分解物組成の変化が顕著になると考えられる。そこで、試料約 20  $\mu$ g に対してヤモリテープを 3 つ用いて Py-GC/MS による測定を行った (Figure 3.2. (d))。ヤモリテープを 1 つ用いた場合の結果と比較すると、S, SS, および SSS のさらなる減少、および T, EB,  $\alpha$ S, および ST のさらなる増加が確認された。このことから、熱分解物組成の変化の程度はヤモリテープの個数、つまり CNT の表面積に依存していることが示唆された。

上記の結果は、ヤモリテープのサンプリングツールとしての使用が熱分解物組成の変化を引き起こす

ことを示している。しかし、すべての反応物、つまり S, SS, SSS および不飽和末端は二重結合を一つ有しており、それらの反応には構造的に規則性があるため、熱分解物組成の変化は容易に合理化できる。また、ヤモリテープの有無に関わらず検出される成分に違いはないため、ヤモリテープを用いた本手法はポリマーの定性分析に有用であることが示唆された。



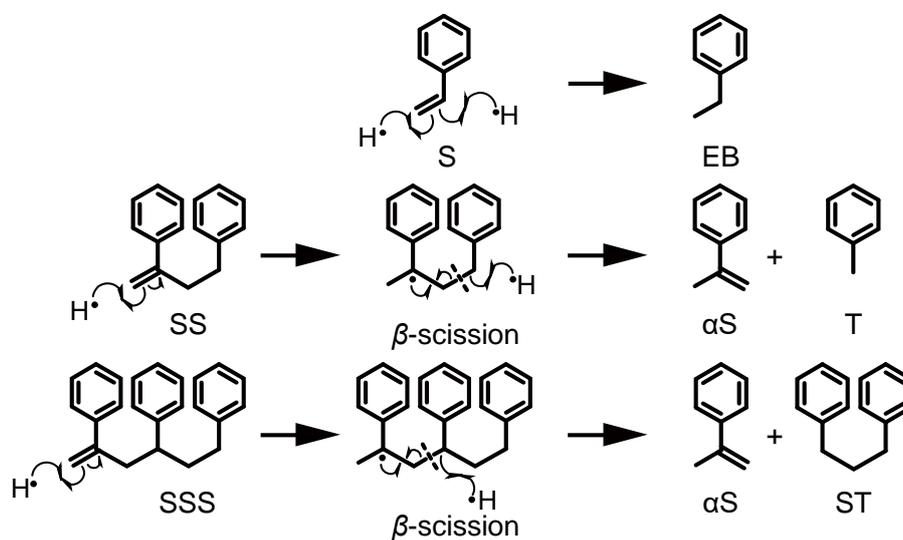
T: toluene, EB: ethylbenzene, S: styrene monomer,  $\alpha$ S:  $\alpha$ -methylstyrene, ST: 1, 3-diphenylpropane, SS: styrene dimer, SSS: styrene trimer

**Figure 3.2.** Total ion chromatograms of PS. (a) Usual pyrogram, (b) pyrogram of the PS adhered to gecko tape, (c) pyrogram of the separated PS sample and gecko tape, and (d) pyrogram using 3 pieces gecko tape.

**Table 3.1.**  
Peak area ratio of PS pyrolysis products.

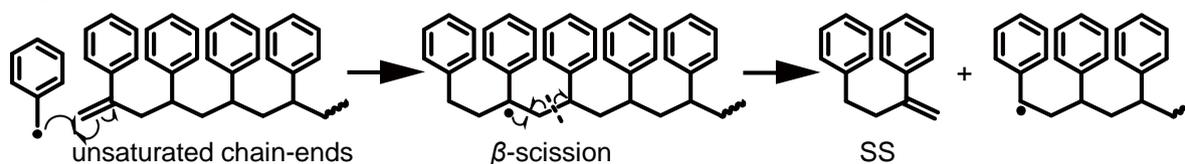
Gecko tape	Peak area ratio [%]						
	T	EB	S	$\alpha$ S	ST	SS	SSS
(a) Nonuse	2.3	0.4	84.1	2.6	0.5	5.7	4.3
(b) Use	5.4	1.5	79.0	8.2	1.9	2.9	1.3
(c) Separate	5.1	2.0	79.1	8.5	2.3	2.4	0.6
(d) 3 pieces	6.3	4.5	76.6	9.3	2.4	0.7	0.1

T: toluene, EB: ethylbenzene, S: styrene monomer,  $\alpha$ S:  $\alpha$ -methylstyrene, ST: 1, 3-diphenylpropane, SS: styrene dimer, SSS: styrene trimer, (a) Usual pyrogram, (b) pyrogram of the PS adhered to gecko tape, (c) pyrogram of the separated PS sample and gecko tape, (d) pyrogram using 3 pieces gecko tape.

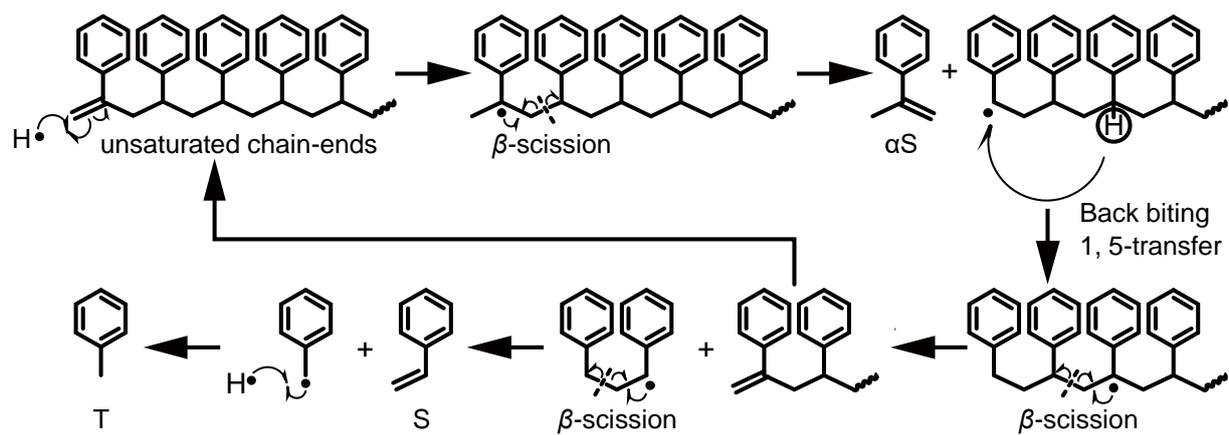


**Scheme 3.1.** Reaction mechanisms for styrene monomer, dimer, trimer.

benzyl radical



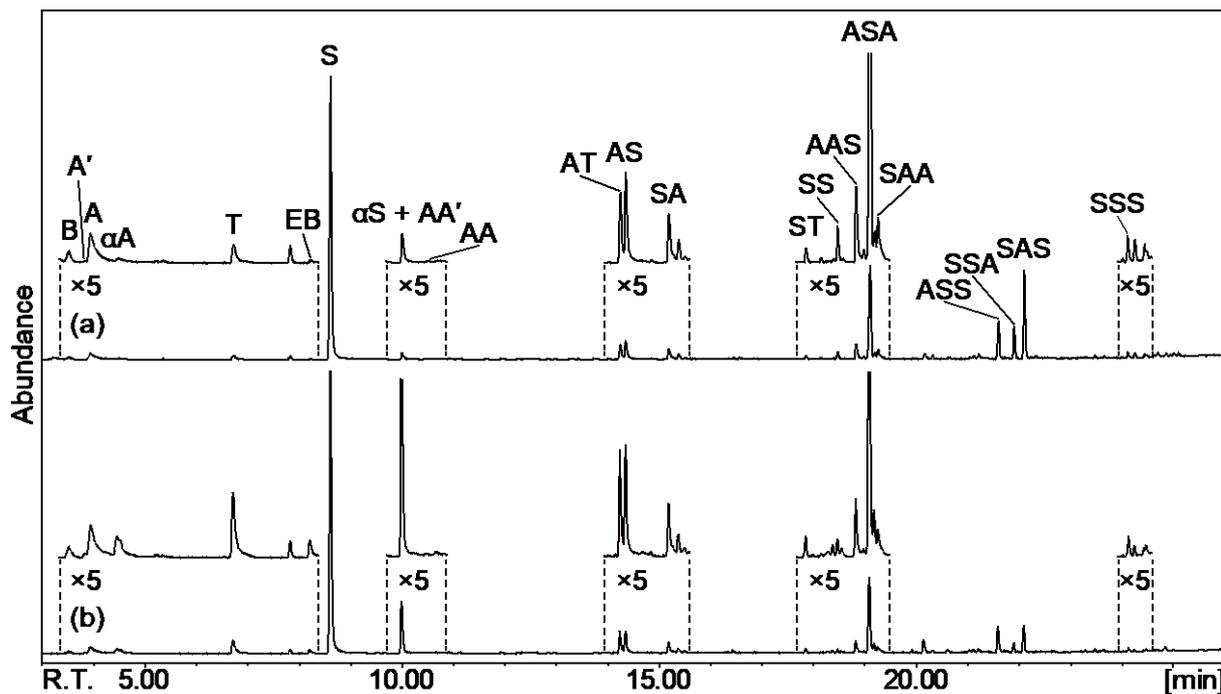
**Scheme 3.2.** Reaction mechanism of styrene dimer formation.



Scheme 3.3. Reaction mechanism for unsaturated chain-ends.

### 3.3. ABS 樹脂 (ABS)

ABS をヤモリテープに接着させ、500°C で Py-GC/MS により測定した結果 (Figure 3.3. (b)) と、通常の結果 (Figure 3.3. (a)) を比較した。両結果から、ブタジエン (B)、アセトニトリル (A)、アクリロニトリル (A)、 $\alpha$ -メチルアクリロニトリル ( $\alpha$ A)、トルエン (T)、エチルベンゼン (EB)、スチレン (S)、 $\alpha$ -メチルスチレン ( $\alpha$ S)、グルタロニトリル (AA)、4-フェニルブチロニトリル (AT)、1,3-ジフェニルプロパン (ST)、4 種類の二量体 (AA, AS, SA, SS)、および 7 種類の三量体 (AAS, ASA, SAA, ASS, SSA, SAS, SSS) のピークが確認された。帰属した成分のピーク面積値の総和に対するそれぞれの成分のピーク面積値の割合を算出した (Table 3.2.)。B のピーク面積比は、両結果においてほとんど変化がなかった。A' および A のピーク面積比は、ピーク強度が弱くピークが重なっていたため、正確に算出できなかった。AA のピーク面積比も、ピークが非常に微弱であったため、正確に算出できなかった。 $\alpha$ S および AA' に関しては、ピークが重なっていたため、 $\alpha$ S および AA' のピーク面積値の和から面積比を算出した。ヤモリテープを用いた場合、通常の結果と比較して AAS, ASA, SAA, ASS, SSA, SAS および SSS が減少し、T, EB, S,  $\alpha$ S + AA', AT および ST が増加することが示された。また、二量体の面積比にはほとんど変化がなかったが、トータルイオンクロマトグラムからは明確に SS のピークの減少が観察された。このピーク面積比の変化は、PS と同様な反応機構による ABS の熱分解物組成の変化を示している。また、それぞれ SS から  $\alpha$ S と T, AAS から  $\alpha$ A と AT, ASA から  $\alpha$ A と AT, SAA から  $\alpha$ S と AA', ASS から  $\alpha$ A と ST, SSA から  $\alpha$ A と ST, SAS から  $\alpha$ S と AT, SSS から  $\alpha$ S と ST が生成することが示唆された (Scheme 3.1., 3.4.)。T の面積比の増加およびトータルイオンクロマトグラムにおける A' のわずかな増加は、AA から  $\alpha$ A と A', AS から  $\alpha$ A と T, SA から  $\alpha$ S と T がそれぞれ生成されたことを示唆している。しかしながら、二量体のピーク面積比にはほとんど変化はなかった。また、EB の増加は S から EB が生成することを示していると考えられるが、S のピーク面積比は減少しなかった。これらのピーク面積比の増加は、PS と同様に不飽和末端を有する比較的高分子量成分からこれらの化合物が生成することによって起こると推測される (Scheme 3.3.)。さらに、A からプロパンニトリルが生成することが予想されたが、結果からプロパンニトリルは観察されなかった。PS の場合と違い、ABS は PS よりも複雑なポリマーであるため、熱分解物組成の変化を合理化することが難しい。しかしながら ABS の結果は、PS において提示した反応機構と同様な CNT と熱分解物の相互作用による熱分解物の反応を示唆していた。また、ABS の分析においてヤモリテープ使用の有無に関わらず、検出された化合物に違いはなかった。したがって、ヤモリテープを用いた本手法による ABS の定性分析は可能であることが示唆された。



B: Butadiene, A': acetonitrile, A: acrylonitrile,  $\alpha$ A:  $\alpha$ -methylacrylonitrile, T: toluene, EB: ethylbenzene, S: styrene,  $\alpha$ S:  $\alpha$ -methylstyrene, AA': glutaronitrile, AT: 4-phenylbutanenitrile, ST: 1, 3-diphenylpropane, AA, AS, SA, SS: dimers, AAS, ASA, SAA, ASS, SSA, SAS, SSS: trimers

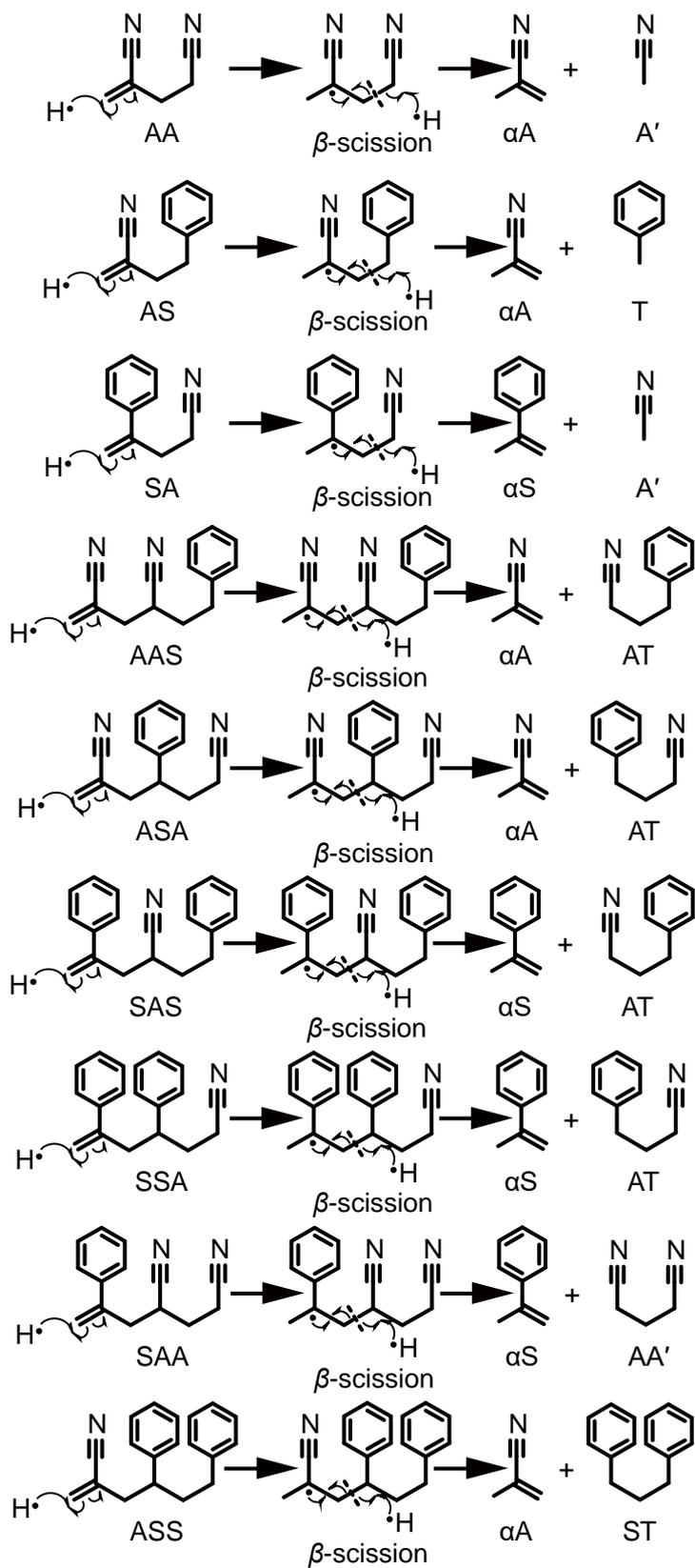
**Figure 3.3.** Total ion chromatograms of ABS. (a) Usual pyrogram, and (b) using gecko tape.

**Table 3.2.**

Peak area ratio of ABS pyrolysis products.

Gecko tape	Peak area ratio [%]								
	$\alpha$ A	T	EB	S	$\alpha$ S + AA'	AT	ST	dimers	trimers
(a) Nonuse	0.2	1.0	0.1	48.9	1.1	2.3	0.4	6.3	39.7
(b) Use	1.5	3.5	0.7	51.6	8.3	3.6	0.6	6.4	23.9

$\alpha$ A:  $\alpha$ -methylacrylonitrile, T: toluene, EB: ethylbenzene, S: styrene,  $\alpha$ S:  $\alpha$ -methylstyrene, AA': glutaronitrile, AT: 4-phenylbutanenitrile, ST: 1, 3-diphenylpropane, AA, AS, SA, SS: dimers, AAS, ASA, SAA, ASS, SSA, SAS, SSS: trimers, (a) Usual pyrogram, (b) using gecko tape.



Scheme 3.4. Reaction mechanism for ABS dimers and trimers.

### 3.4. ポリエチレン (PE)

PE をヤモリテープに接着させ、600°C で Py-GC/MS により測定した結果 (Figure 3.4. (b)) と、通常の結果 (Figure 3.4. (a)) を比較した。両結果から、炭素数 3-33 程度のアルカン、モノエン、ジエンのピークが確認された。帰属した成分のピーク面積値の総和に対するそれぞれの成分のピーク面積値の割合を算出した (Table 3.3.)。ヤモリテープを用いた場合と通常の結果を比較すると、トータルイオンクロマトグラムの外観にはほとんど変化がないように観察された。しかしながら、アルカン、モノエンおよびジエンにおいてそれぞれ比較すると、モノエンおよびジエンが減少し、アルカンが増加することが確認され、ヤモリテープの使用により PE の熱分解物組成が変化することが示された。また、この結果から PS および ABS と同様に二重結合を有する熱分解物と CNT の相互作用により PE の熱分解物に変化が起こることが示唆された。しかしながら、PS や ABS のように反応機構を推定するまでには至らなかった。また、ヤモリテープを 3 つ用いて Py-GC/MS による測定を行った (Figure 3.4. (c))。ヤモリテープを 1 つ用いた場合の結果と比較すると、モノエンおよびジエンのさらなる減少、およびアルカンのさらなる増加が確認された (Figure 3.5.)。このことから、PE についても熱分解物組成の変化の程度はヤモリテープの個数、つまり CNT の表面積に依存していることが示唆された。さらに、これらの結果はベンゼン環を含む PS や ABS のようなポリマーだけでなく、PE のような芳香環を含まないポリマーにおいても、ヤモリテープの使用により熱分解物組成の変化が起こることを示している。しかし、通常の Py-GC/MS において検出された熱分解物は、ヤモリテープを用いた場合においてもそのほとんどが検出されている。したがって、ヤモリテープを用いた本手法による PE の定性分析は可能であることが示唆された。

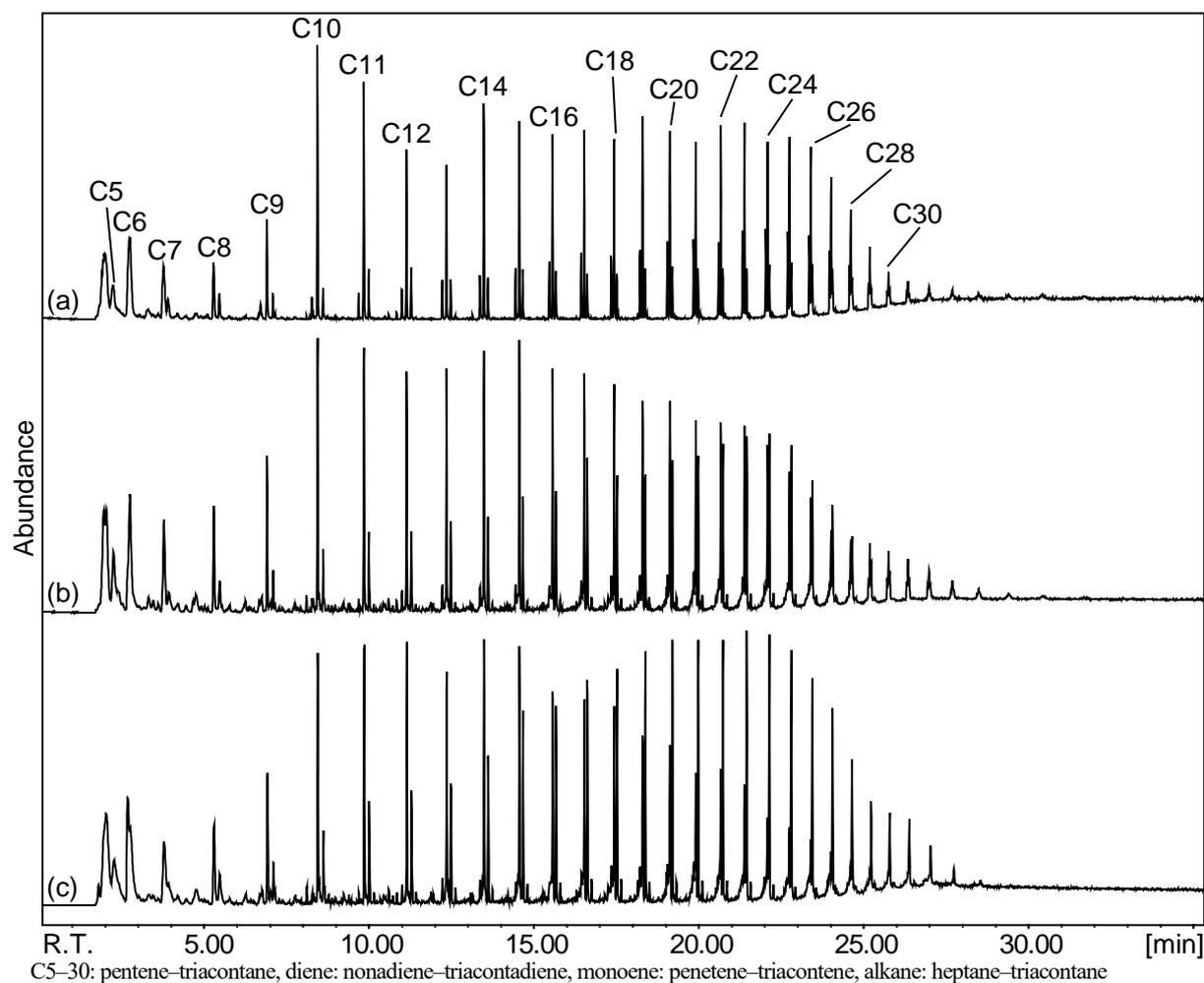
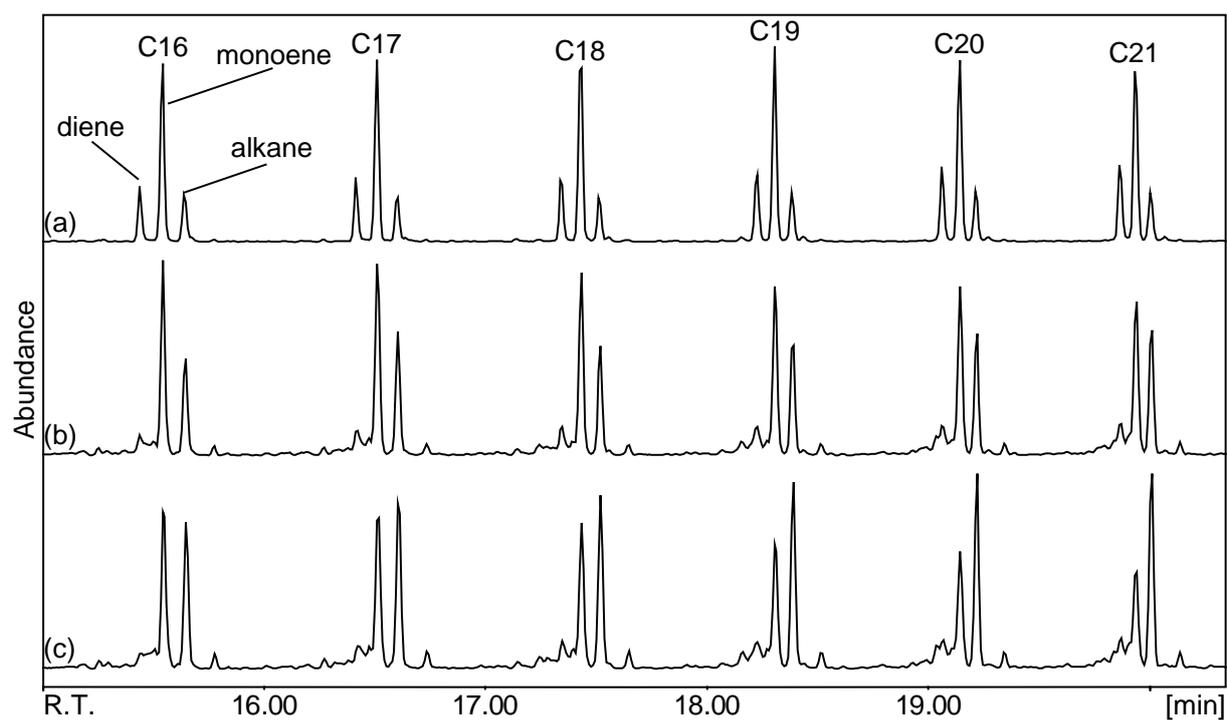


Figure 3.4. Total ion chromatograms of PE. (a) Usual pyrogram, (b) using gecko tape, and (c) using 3 pieces gecko tape.

**Table 3.3.**  
Peak area ratio of PE pyrolysis products.

	Gecko tape	Peak area ratio [%]		
		diene	monoene	alkane
(a)	Nonuse	17.4	67.1	15.6
(b)	Use	8.3	61.6	30.2
(c)	3 pieces	6.3	49.8	43.9

diene: nonadiene–triacontadiene, monoene: penetene–triacontene, alkane: heptane–triacontane, (a) Usual pyrogram, (b) using gecko tape, (c) using 3 pieces gecko tape.



C16–21: hexadecadiene–henicosane, diene: hexadecadiene–henicosadiene, monoene: hexadecene–henicosene, alkane: hexadecane–henicosane

**Figure 3.5.** Total ion chromatograms of PE. (a) Usual pyrogram, (b) using gecko tape, and (c) using 3 pieces gecko tape.

### 3.5. ポリプロピレン (PP)

PP をヤモリテープに接着させ、550°C で Py-GC/MS により測定した結果 (Figure 3.6. (b)) と、通常の結果 (Figure 3.6. (a)) を比較した。両結果から、PP の構造に特徴的な側鎖にメチル基を有する炭素数 3-40 程度のアルカン、アルケン、ジエンのピークが確認された。ヤモリテープを用いた場合、通常の結果と比較するとトータルイオンクロマトグラムから比較的高分子量なジエン成分の顕著な減少が確認された。これは、低分子量な化合物よりも高分子量な化合物のほうがファンデルワールス力が大きく、CNT 表面と強く相互作用を起こすためであると考えられる。この結果から、PP においても他のポリマーと同様に二重結合を有する熱分解物が CNT との相互作用により、他の熱分解物に変化することが示唆された。しかしながら、反応機構の推定までには至らなかった。しかし、通常の Py-GC/MS において検出されたほとんどの熱分解物は、ヤモリテープを用いた場合においてもそのほとんどが検出されている。したがって、ヤモリテープを用いた本手法による PP の定性分析は可能であることが示唆された。

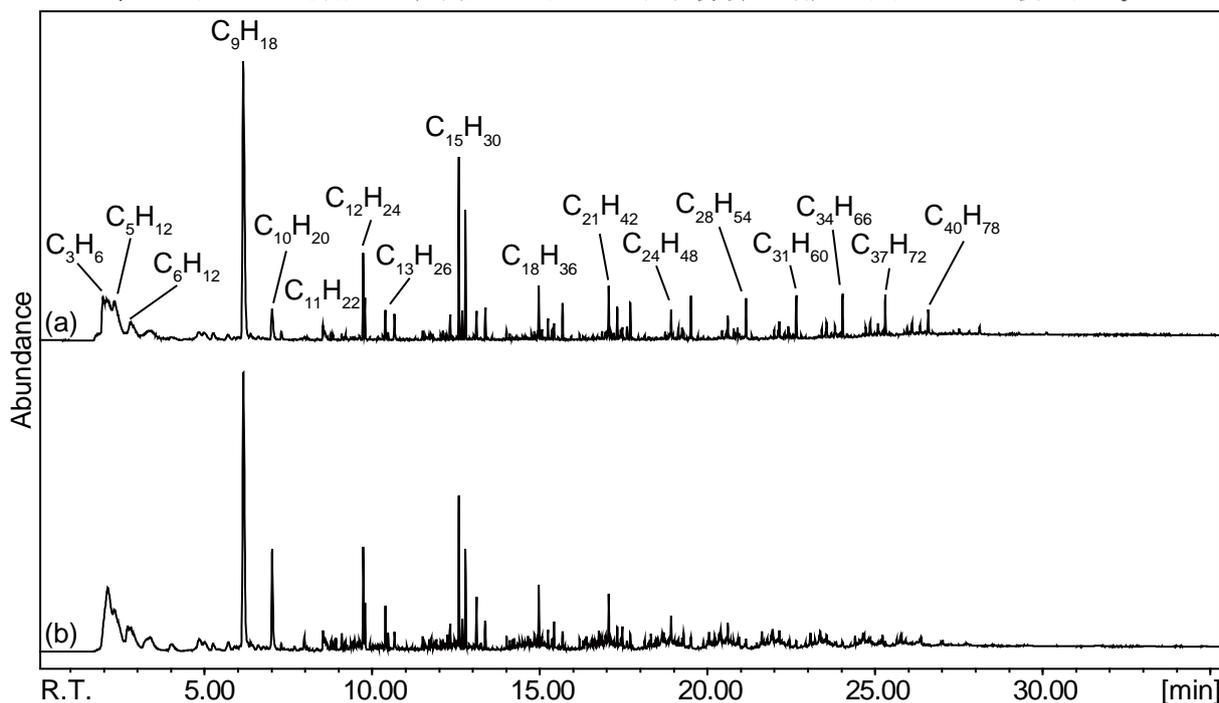
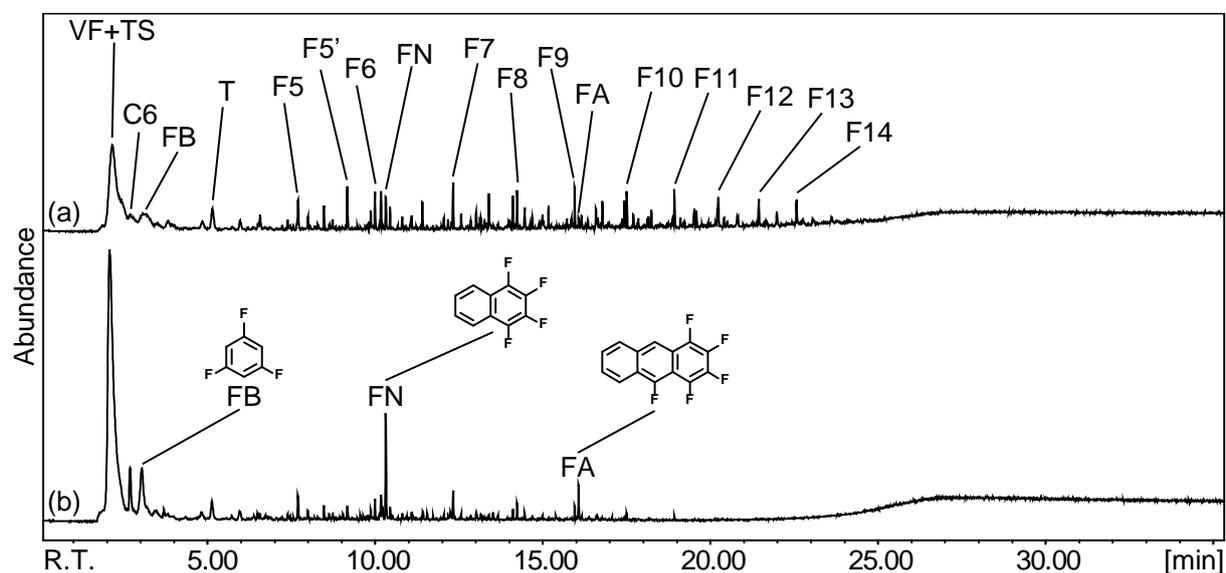


Figure 3.6. Total ion chromatograms of PP. (a) Usual pyrogram, and (b) using gecko tape.

### 3.6. ポリフッ化ビニリデン (PVDF)

PVDF をヤモリテープに接着させ、550°C で Py-GC/MS により測定した結果 (Figure 3.7. (b)) と、通常の結果 (Figure 3.7. (a)) を比較した。両結果から、PVDF の構造に特徴的な側鎖にフッ素を有する炭素数 5–29 程度のアルカン、ジエンおよび環状化合物のピークが確認された。ヤモリテープを用いた場合、通常の結果と比較するとトータルイオンクロマトグラムから比較的高分子量なジエン成分の顕著な減少が確認された。これも PP の結果と同様にファンデルワールス力の大きさに起因すると推測される。この結果から、PVDF においても他のポリマーと同様に二重結合を有する熱分解物が CNT との相互作用により、他の熱分解物に変化することが示唆された。しかしながら、反応機構の推定までには至らなかった。また、PVDF は他のポリマーに比べて熱分解物組成の変化が顕著であったが、PVDF に特徴的なフッ素を有する炭化水素化合物は検出されていた。したがって、ヤモリテープを用いた場合においても PVDF の定性分析は可能であると考えられる。さらに、環状化合物はほとんど変化がない、もしくは増加していることが確認された。これは、環状化合物も二重結合を有するが、鎖状化合物よりも安定であるためだと考えられる。



VF: vinylidene fluoride, TS: tetrafluorosilane, C6: hexane, FB: 1, 3, 5-trifluorobenzene, T: 1, 1, 3, 3, 5, 5-hexafluoropenta-1, 4-diene, F5–F14:  $C_{11}H_{10}F_{10}$ – $C_{29}H_{28}F_{28}$ , F5':  $C_{11}H_9F_{11}$ , FN: tetrafluoronaphthalene, FA: pentafluoroanthracene

Figure 3.7. Total ion chromatograms of PVDF. (a) Usual pyrogram, and (b) using gecko tape.

### 3.7. 漆膜

本サンプリング手法の漆を含む考古学的試料への応用を目的として、本手法を用いて 3 種類の漆、*T. vernicifluum*, *T. succedaneum* および *G. usitata* が識別可能であるか検討を行った。各種漆膜をヤモリテープに接着させ、500°C で Py-GC/MS により測定した結果と、通常の Py-GC/MS による結果を比較した (Figure 3.8, 3.9)。*T. vernicifluum* の通常の Py-GC/MS による結果では、 $m/z$  123 のイオンクロマトグラムにおいて 3-メチルカテコール (C1)、4-メチルカテコール (C'1)、3-エチルカテコール (C2)、4-エチルカテコール (C'2)、3-プロピルカテコール (C3)、3-ブチルカテコール (C4)、3-ペンチルカテコール (C5)、3-ヘキシルカテコール (C6)、3-ヘプチルカテコール (C7)、3-オクチルカテコール (C8)、3-ノニルカテコール (C9)、3-デシルカテコール (C10)、3-ウンデシルカテコール (C11)、3-ペンタデシルカテコール (C15) および 3-ヘプタデシルカテコール (C17) が検出された。C4-C17 のそれぞれのピークのリテンションタイムが早い側に隣接するもう一つのピークは、それぞれの構造に対応した側鎖に二重結合を一つ有する化合物であった。本サンプリング手法を用いた結果では、通常の Py-GC/MS による結果と同様な熱分解物が検出されたが、それらの熱分解物の相対強度が部分的に異なることが確認された。通常の Py-GC/MS による結果と比較して、本サンプリング手法を用いた結果では C15, C17 およびそれらの不飽和体のピーク強度の減少が確認された。*T. succedaneum* の通常の Py-GC/MS による結果では、 $m/z$  123 のイオンクロマトグラムにおいて C1, C'1, C2, C'2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, 3-ドデシルカテコール (C12), C15 および C17 が検出された。*T. vernicifluum* と同様に本サンプリング手法を用いた結果では、通常の Py-GC/MS による結果と同様な熱分解物が検出されたが、それらの熱分解物の相対強度が部分的に異なることが確認された。通常の Py-GC/MS による結果と比較して、本サンプリング手法を用いた結果では C15, C17 および C17 の不飽和体のピーク強度の減少が確認された。*G. usitata* の通常の Py-GC/MS による結果では、 $m/z$  123 のイオンクロマトグラムにおいて C1, C'1, C2, C'2, C3, C4, C5, 4-ペンチルカテコール (C'5), C6, 4-ヘキシルカテコール (C'6), C7, 4-ヘプチルカテコール (C'7), C8, 4-オクチルカテコール (C'8), C9, 4-ノニルカテコール (C'9), C10, 4-デシルカテコール (C'10), C11, C15, 3-(10-フェニルデシル)カテコール (C10ph) および 3-(12-フェニルドデシル)カテコール (C12ph) が検出された。*T. vernicifluum* および *T. succedaneum* と同様に本サンプリング手法を用いた結果では、通常の Py-GC/MS による結果と同様な熱分解物が検出されたが、それらの熱分解物の相対強度が部分的に異なることが確認された。通常の Py-GC/MS による結果と比較して、本サンプリング手法を用いた結果では C15, C10ph および C12ph のピーク強度の減少が確認された。

*T. vernicifluum* の通常の Py-GC/MS による結果では、 $m/z$  108 のイオンクロマトグラムにおいて *o*-メチルフェノール (*o*-P1)、*m*-メチルフェノール (*m*-P1)、3-エチルフェノールおよびその構造異性体 (P2)、3-プロピルフェノール (P3)、3-ブチルフェノール (P4)、3-ペンチルフェノール (P5)、3-ヘキシルフェノール (P6)、3-ヘプチルフェノール (P7)、3-オクチルフェノール (P8)、3-ノニルフェノール (P9)、3-デシルフェノール (P10)、3-ウンデシルフェノール (P11)、3-ペンタデシルフェノール (P15)、および 3-ヘプタデシルフェノール (P17) が検出された。P5-P17 のそれぞれのピークのリテンションタイムが早い側に隣接するもう一つのピークは、それぞれの構造に対応した側鎖に二重結合を一つ有する化合物であった。本サンプリング手法を用いた結果では、通常の Py-GC/MS による結果と同様な熱分解物が検出されたが、それらの熱分解物の相対強度が部分的に異なることが確認された。通常の Py-GC/MS による結果と比較して、本サンプリング手法を用いた結果では P15 のピーク強度のわずかな増加が確認された。*T. succedaneum* の通常の Py-GC/MS による結果では、 $m/z$  108 のイオンクロマトグラムにおいて *o*-P1, *m*-P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, 3-ドデシルフェノール (P12), P15 および P17 が検出された。*T. vernicifluum* と同様に本サンプリング手法を用いた結果では、通常の Py-GC/MS による結果と同様な熱分解物が検出されたが、それらの熱分解物の相対強度が部分的に異なることが確認された。通常の Py-

GC/MS による結果と比較して、本サンプリング手法を用いた結果では P17 のピーク強度のわずかな増加が確認された。*G. usitata* の通常の Py-GC/MS による結果では、 $m/z$  108 のイオンクロマトグラムにおいて *o*-P1, *m*-P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P12, P15, 3-(10-フェニルデシル)フェノール (P10ph) および 3-(12-フェニルドデシル)フェノール (P12ph) が検出された。*T. vernicifluum* および *T. succedaneum* と同様に本サンプリング手法を用いた結果では、通常の Py-GC/MS による結果と同様な熱分解物が検出されたが、それらの熱分解物の相対強度が部分的に異なることが確認された。通常の Py-GC/MS による結果と比較して、本サンプリング手法を用いた結果では P10ph および P12ph のピーク強度のわずかな増加が確認された。

通常の Py-GC/MS および本サンプリング手法を用いた Py-GC/MS の 3 種の漆膜の  $m/z$  123, 108 のイオンクロマトグラムにおいて、それぞれの漆種に特徴的な結果が確認された。この結果は、本サンプリング手法を用いた Py-GC/MS による漆種の同定が可能であることを示している。また、ヤモリテープ共存下では  $m/z$  123, 108 のイオンクロマトグラムにおいてピーク強度が変化し、漆膜の熱分解物の組成が変化していることも確認された。

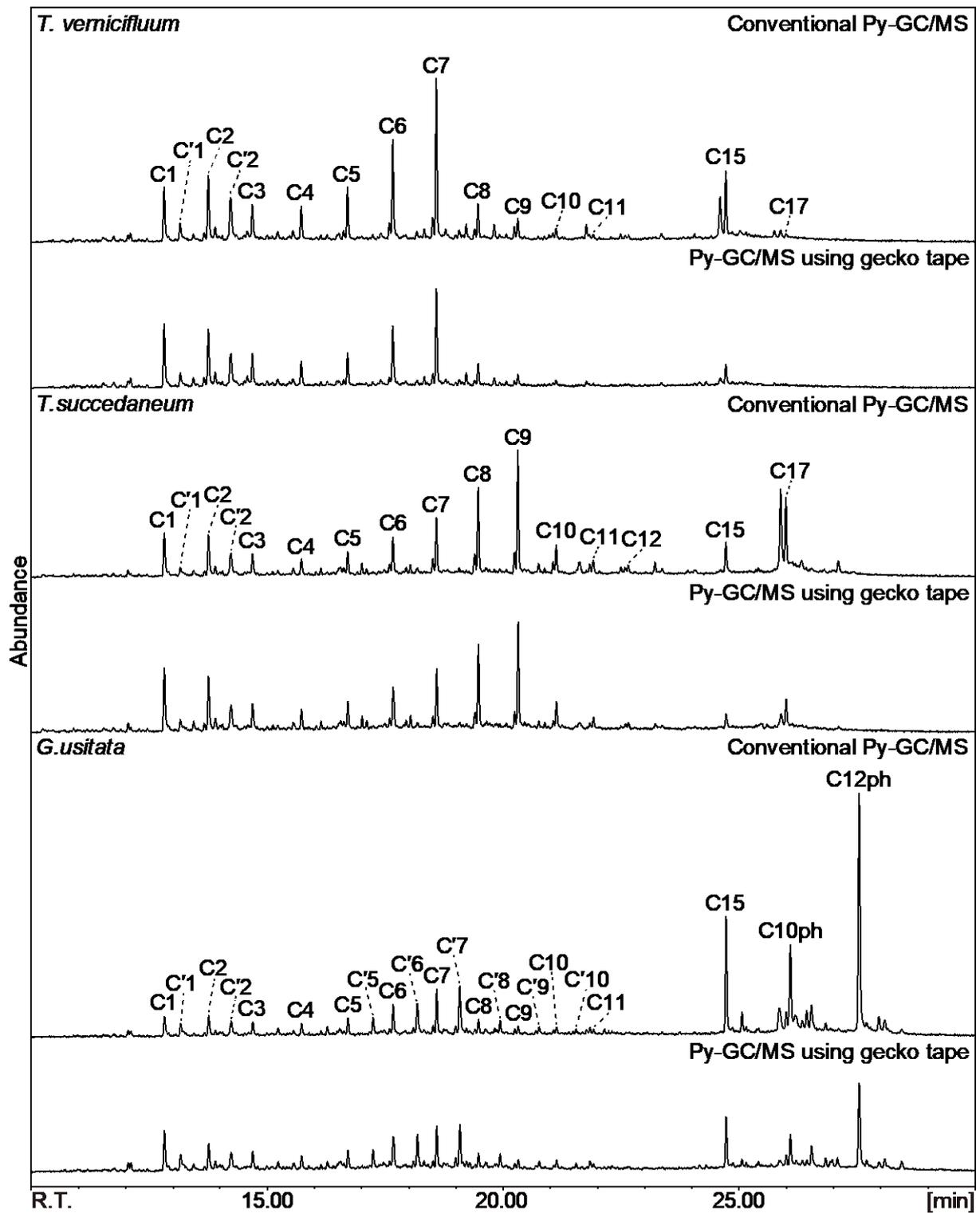


Figure 3.8.  $m/z$  123 ion chromatograms of the *T. vernicifluum* film, *T. succedaneum* film and *G. usitata* film

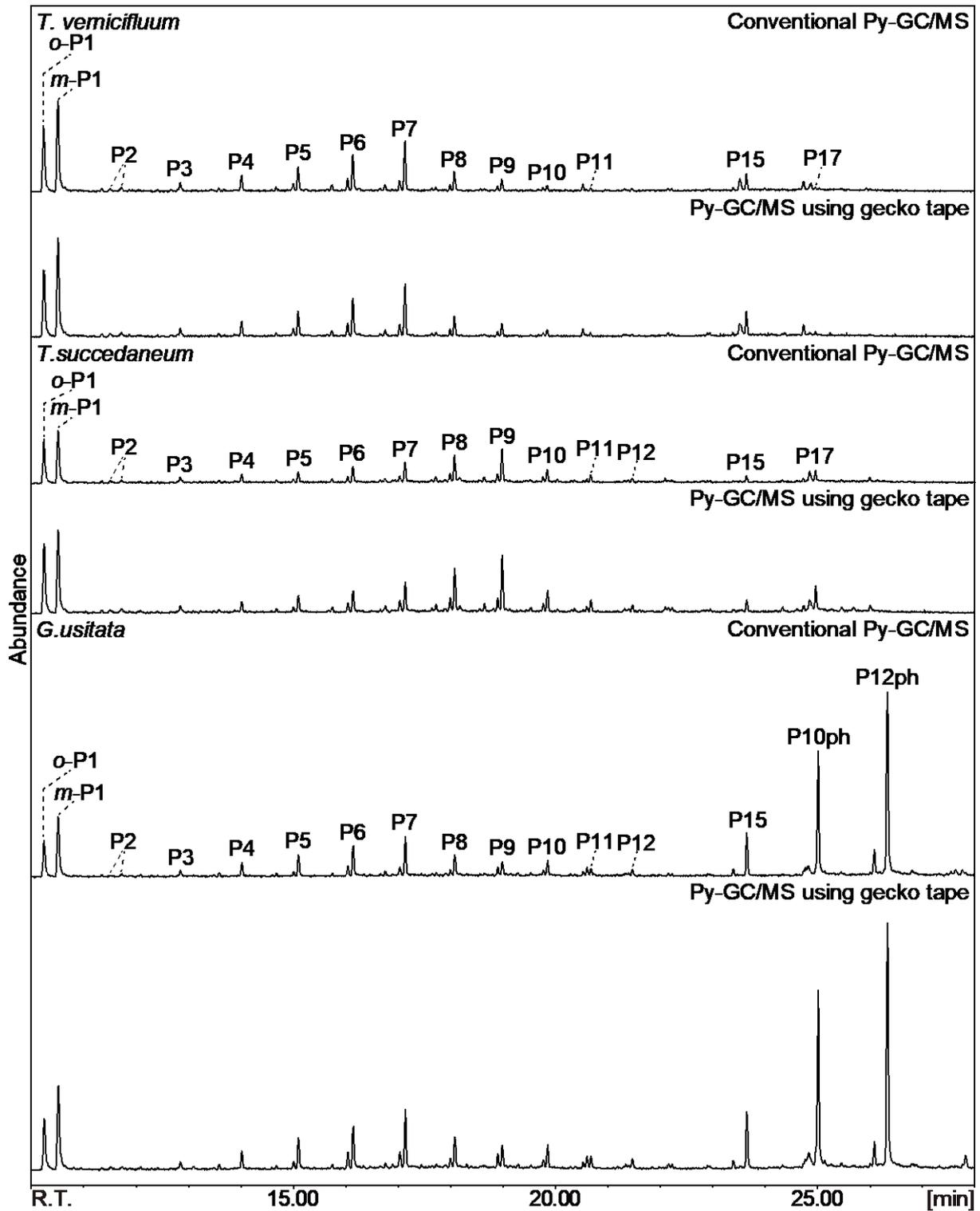


Figure 3.9.  $m/z$  108 ion chromatograms of the *T. vernicifluum* film, *T. succedaneum* film and *G. usitata* film.

### 3.8. 走査型電子顕微鏡による使用後のヤモリテープの観察

複数回 Py-GC/MS に用いたヤモリテープを SEM により観察した。使用前のヤモリテープ (Figure 3.8. (a), (b))と比較すると、CNT の垂直配向構造が崩れていることが示された (Figure 3.8. (c), (d))。したがって、一度試料を圧着したヤモリテープは接着性が低下し、複数回の使用によって垂直配向構造が崩壊することにより、再度サンプリングツールとして使用できなくなることが示された。

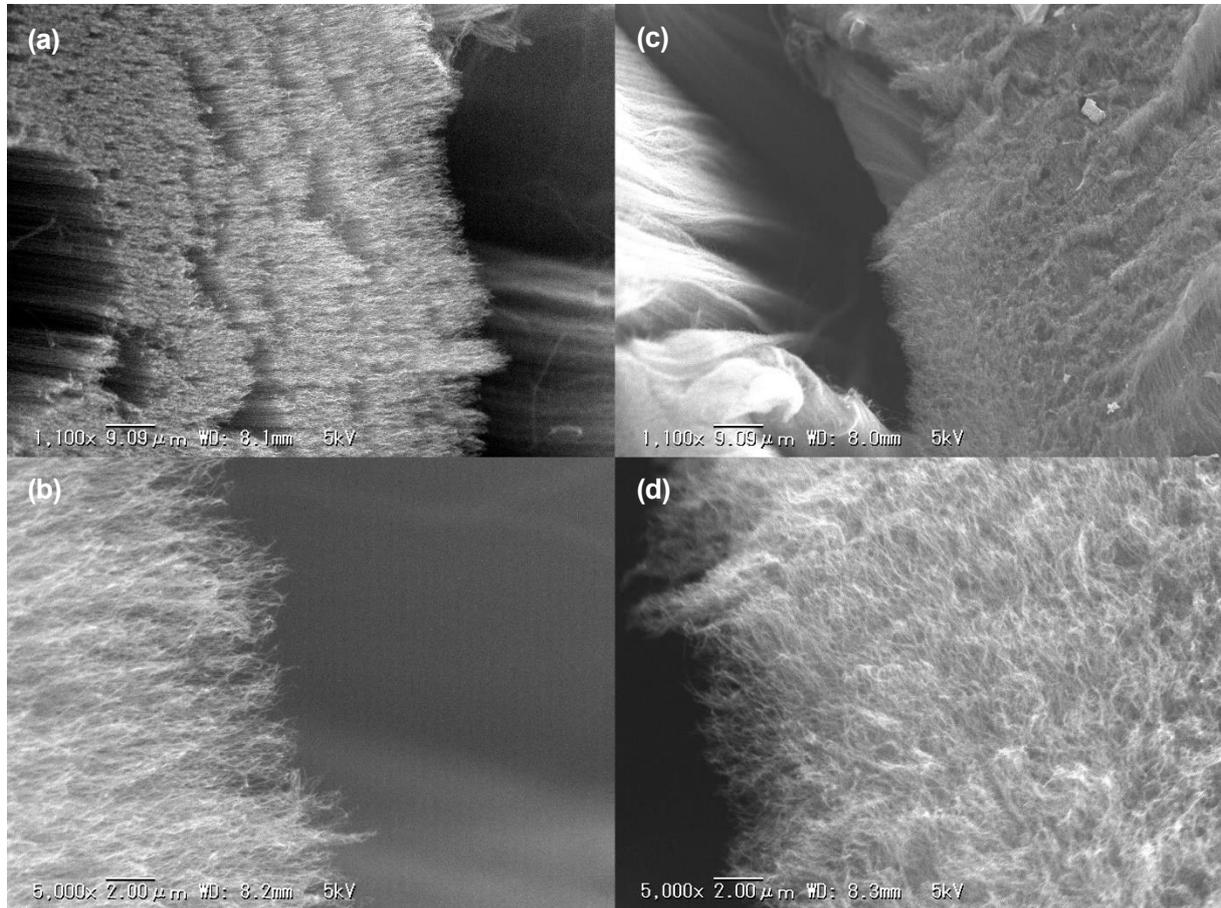


Figure 3.10. SEM image of gecko tape. (a), (b) Before use, (c), (d) after use.

## 4. Py-GC/MS を用いた炭素材料共存下における高分子材料の熱分解挙動の解析

### 4.1. 種々の炭素材料付着物の除去

炭素材料である SWCNT, MWCNT, GNP, CB に対して、吸着された汚染物の同定および除去のために Py-GC/MS による測定を行い、さらに汚染物が除去されたことを確認するために再度 Py-GC/MS による測定を行った。測定結果を **Figure 4.1** に示す。それぞれの炭素材料の一度目の測定において、原料および製造の際の副生成物と考えられる炭化水素およびその他の化合物が検出された。SWCNT の場合は、飽和炭化水素、トルエン、ナフタレン、メチルナフタレン、アセナフチレンが検出された。MWCNT の場合は、ヘキサン、トルエンが検出された。GNP の場合は、トルエン、キシレン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、アルキルベンゼン類が検出された。CB の場合は、トルエン、ナフタレンが検出された。また、すべての炭素材料の一度目の測定において二酸化炭素が検出された。これは、汚染物の熱分解によって生じた二酸化炭素、それぞれの炭素材料に吸着された二酸化炭素、もしくは熱分解炉内に存在する微量な酸素と炭素材料との反応によって生じた二酸化炭素のいずれかであると推測される。すべての炭素材料の二度目の測定では、二酸化炭素およびカラム成分以外の化合物は検出されなかった。二度目の測定で検出された二酸化炭素は、一度目の測定後に熱分解炉からサンプルカップを取り出した際に、それぞれの炭素材料に吸着された二酸化炭素、もしくは熱分解炉内に存在する微量な酸素と炭素材料との反応によって生じた二酸化炭素であると推測される。以上より、ヘリウム気流下および温度 550°C にて加熱することにより炭素材料に付着した汚染物の除去が可能であることが確認された。

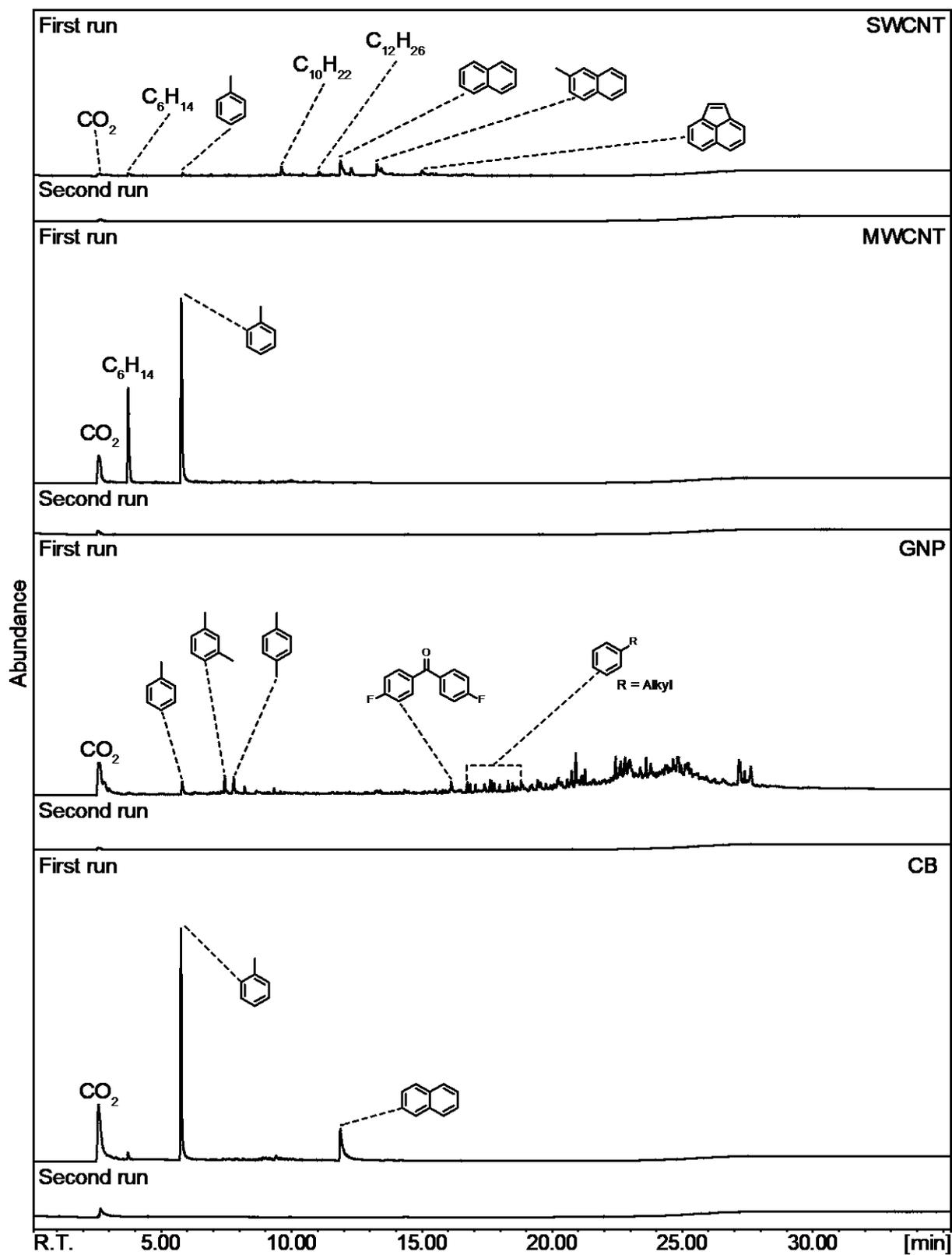
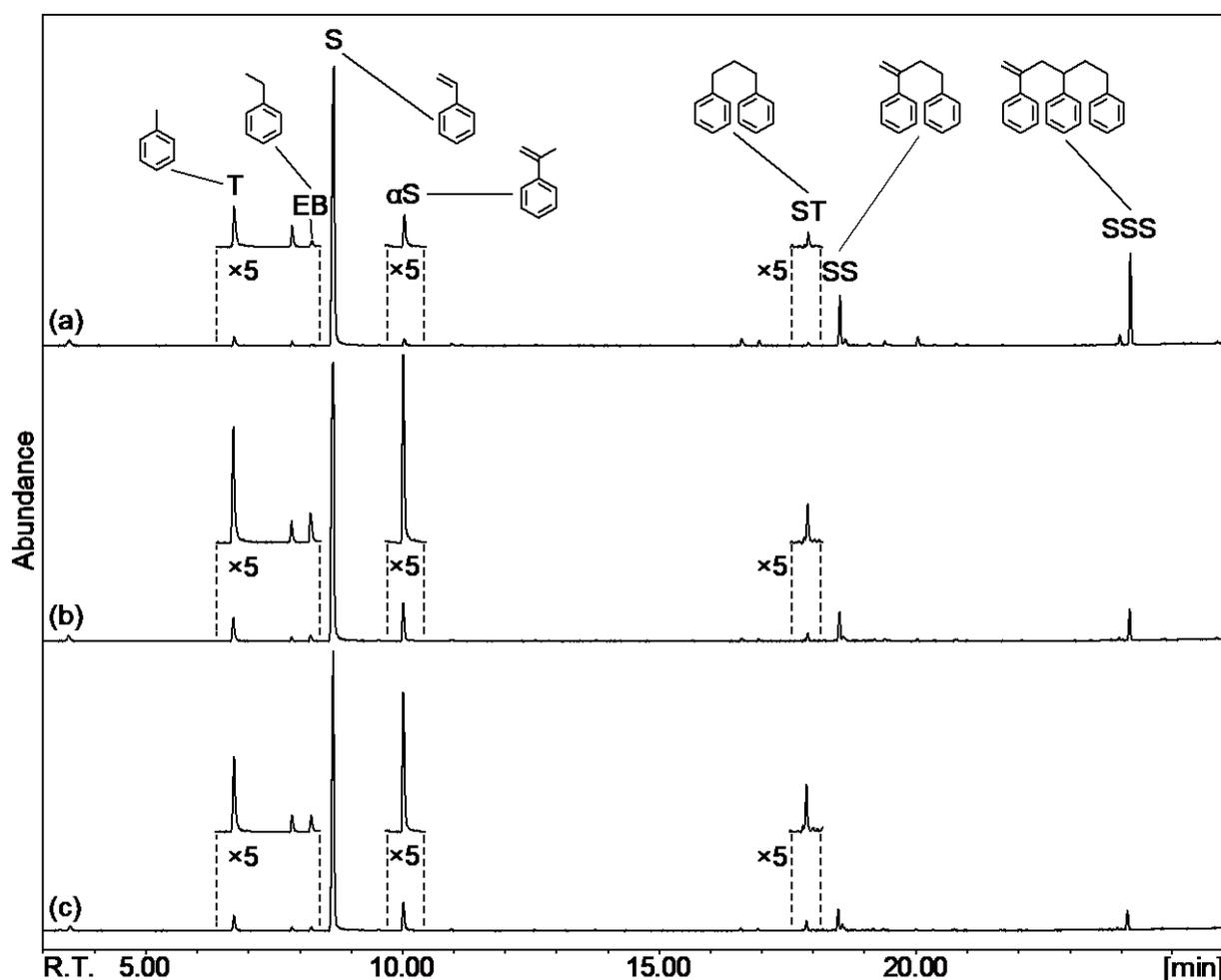


Figure 4.1. Total ion chromatogram of carbon materials before and after decontamination.

#### 4.2. MWCNT を用いたヤモリテープ共存下における PS の熱分解挙動の再現

ヤモリテープと同等の質量約 40  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における PS の結果 (Figure 4.2. (c))、PS をヤモリテープに接着させ 550°C で Py-GC/MS により測定した結果 (Figure 4.2. (b))、および通常の結果 (Figure 4.2. (a)) を比較した。帰属した成分のピーク面積値の総和に対するそれぞれの成分のピーク面積値の割合を算出した (Table 4.1)。MWCNT 共存下の結果から、通常の結果と比較してヤモリテープを用いた場合と同様に、SS および SSS が減少し、T, EB, S,  $\alpha\text{S}$  および ST が増加することが示された。3.2. では、S の減少が確認されていたが、今回の結果では増加することが確認された。S の増加は Scheme 3.3. で示したように、比較的高分子量な不飽和末端を持つ熱分解物から S が生成することを示唆している。また、このような結果の相違は、おそらく試料とヤモリテープもしくは炭素材料との相対的な位置の違いにより、熱分解ガスとヤモリテープもしくは炭素材料との接触が不均一になるためであると考えられる。しかしながら、S 以外の成分の変化の傾向は一致していることが確認された。これらの結果から、MWCNT 共存下においてもヤモリテープを用いた場合と同様な熱分解物組成の変化が起こることが示された。したがって、熱分解物組成の変化はヤモリテープの CNT を垂直配向させた構造によるものではなく、高分子材料の熱分解時に CNT が共存することに起因すると示された。



T: toluene, EB: ethylbenzene, S: styrene monomer,  $\alpha\text{S}$ :  $\alpha$ -methylstyrene, ST: 1, 3-diphenylpropane, SS: styrene dimer, SSS: styrene trimer

Figure 4.2. Total ion chromatograms of PS. (a) Usual pyrogram, (b) using gecko tape, and (c) using MWCNT.

**Table 4.1.**  
Peak area ratio of PS pyrolysis products.

	Nanocarbon	weight [ $\mu\text{g}$ ]	Peak area ratio [%]						
			T	EB	S	$\alpha\text{S}$	ST	SS	SSS
(a)	-	-	2.0	0.2	72.9	1.4	0.6	8.4	14.5
(b)	<b>Gecko Tape</b>	42	5.4	1.2	74.5	7.2	1.4	5.3	5.0
(c)	<b>MWCNT</b>	46	4.2	0.8	78.2	6.7	2.0	4.3	3.7

T: toluene, EB: ethylbenzene, S: styrene monomer,  $\alpha\text{S}$ :  $\alpha$ -methylstyrene, ST: 1, 3-diphenylpropane, SS: styrene dimer, SSS: styrene trimer, (a) Usual pyrogram, (b) using gecko tape, (c) using MWCNT.

#### 4.3. 共存させる MWCNT の質量の変化に伴う PS の熱分解挙動の変化の観察

約 20  $\mu\text{g}$  の PS に対して MWCNT を約 0.020, 0.050, 0.100, 0.500, 1.000, 2.000 mg 加えて、Py-GC/MS による測定を行った。測定結果を **Figure 4.3.** に示す。PS のみの結果では、スチレン三量体 (SSS)、二量体 (SS)、1,3-ジフェニルプロパン (ST)、 $\alpha$ -メチルスチレン ( $\alpha\text{S}$ )、イソプロピルベンゼン (IPB)、スチレン単量体 (S)、エチルベンゼン (EB)、トルエン (T) が検出された。PS のみの結果と MWCNT 共存下における結果を比較すると、MWCNT の質量の増加に伴う SSS および SS のピーク強度の明らかな減少が確認された。SSS と SS はほとんど同様な挙動を示し、MWCNT の質量が約 0.020–0.100 mg の間でピーク強度が徐々に減少し、約 0.500 mg 以降ではピークが消失した。一方で、 $\alpha\text{S}$ , EB, T においては MWCNT の質量の増加に伴ってピーク強度が徐々に増加することが確認されている。また、ST においては MWCNT の質量が約 0.020–0.100 mg の間でピーク強度が徐々に増加したが、約 0.500 mg 以降でピーク強度の減少が確認された。さらに、IPB においては MWCNT の質量が約 0.500 mg 以降でピーク強度のわずかな増加が確認された。これらの熱分解物の組成変化は、試料から生じた熱分解物のガスと MWCNT の接触によって起こることが示されている (**3.2.** 参照)。MWCNT はその表面に非常に豊富な  $\pi$  電子を有しており、試料の熱分解物との間にファンデルワールス力が働くことで、MWCNT 表面で熱分解物の瞬間的な吸脱着が起こると考えられる。また、MWCNT の質量の増加に伴って熱分解物の組成変化が顕著になるのは、熱分解物が吸着される MWCNT の表面積が増加するためであると考えられる。さらに、減少した熱分解物と増加した熱分解物から考察すると、**Scheme 4.1.** に示されるような熱分解機構が考えられる。高分子鎖の開裂によって生ずる水素ラジカルが、末端二重結合に対して攻撃し、それによって生ずるラジカルの  $\beta$  位の結合が開裂すると推定した。SSS, SS の減少および  $\alpha\text{S}$ , ST, T の増加から、SSS から  $\alpha\text{S}$  および ST, SS から  $\alpha\text{S}$  および T が生成すると推定した。また、IPB および EB の増加から、 $\alpha\text{S}$  から IPB, S から EB が生成すると推定した。これらの反応物はすべて末端二重結合を有しており、MWCNT 表面の  $\pi$  電子と相互作用を起こすために、これらの反応が進行すると推測した。しかしながら、ST は二重結合を有していないにもかかわらず、MWCNT の質量が約 0.500 mg 以降で明らかに減少した。これは、ST の有する二つの芳香環が MWCNT 表面に吸着される際に、芳香環をつなぐ結合にひずみが生じ、熱エネルギーによる結合の切断が起こる可能性を示唆している。また、芳香環をつなぐ結合の開裂によって ST から EB および T が生成すると考えられる。MWCNT の質量が約 0.020–0.100 mg の間で ST のピーク強度が徐々に増加したのは、SSS の分解による ST の生成が ST の分解を上回っているためであると考えられる。また、MWCNT の質量が約 0.500 mg 以降で明らかに減少したのは、ST の供給源である SSS の減少により、ST の分解が生成を上回ったためであると示唆された。これらの結果から、共存させる MWCNT の質量の増加に伴って、高分子材料の熱分解組成の変化が顕著になることが示された。

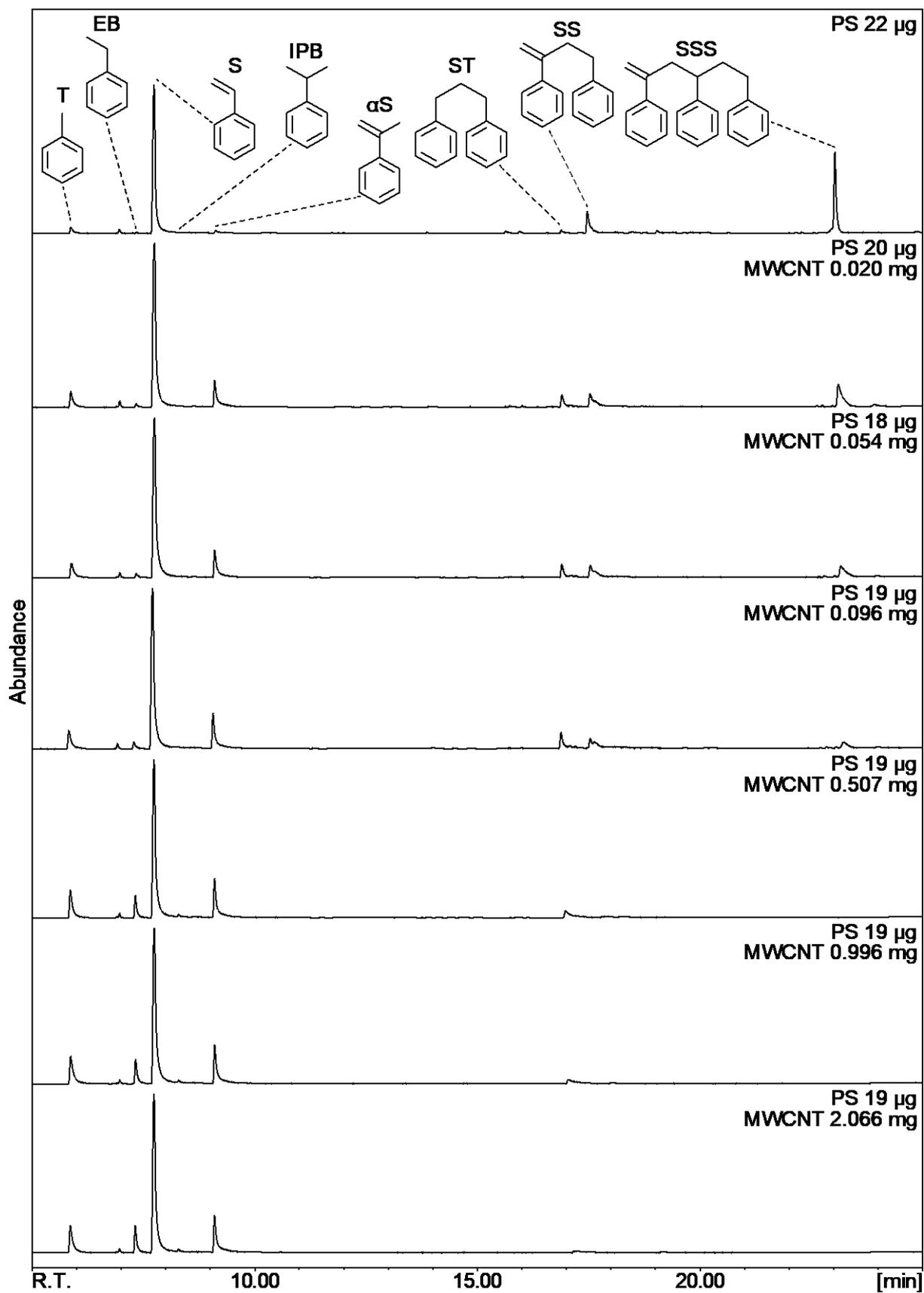
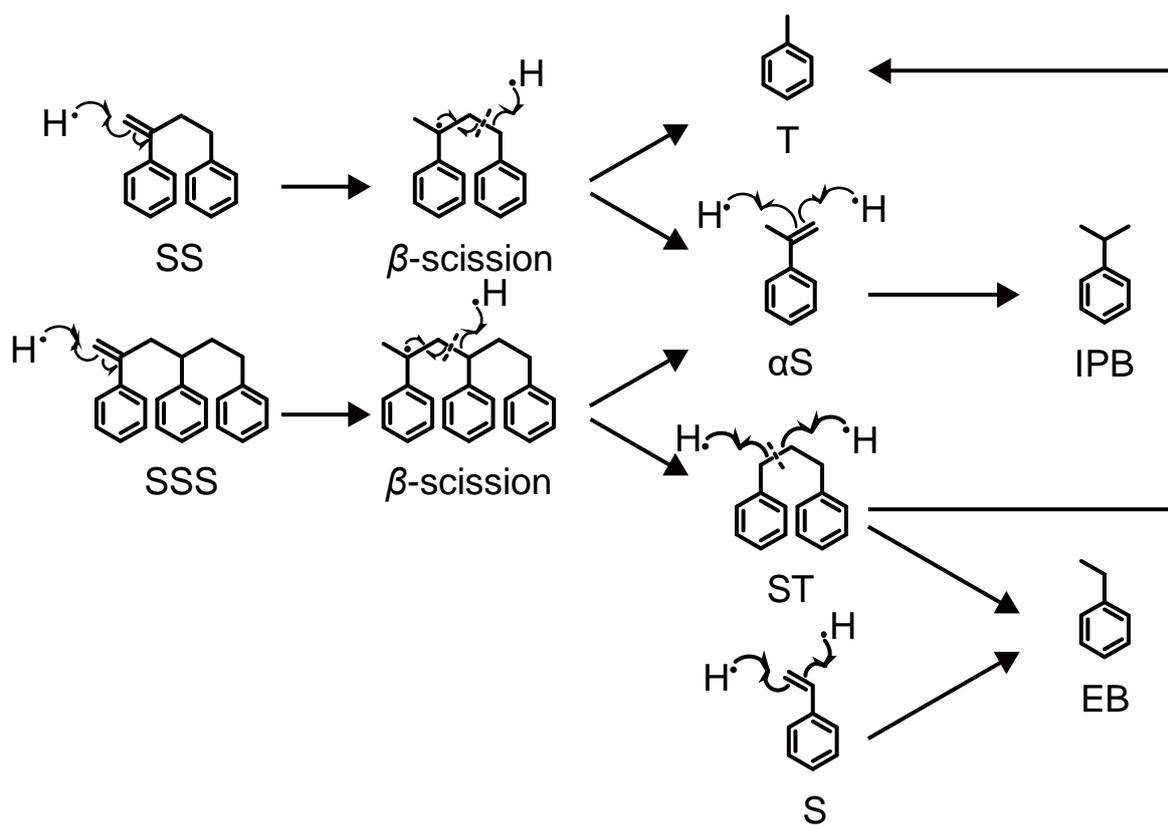


Figure 4.3. Total ion chromatograms of PS in the presence of MWCNT with different mass.



**Scheme 4.1.** Reaction mechanism for PS pyrolyzates.

#### 4.4. 共存させる MWCNT の質量の変化に伴う PE の熱分解挙動の変化の観察

約 20  $\mu\text{g}$  の PE に対して MWCNT を約 0.020, 0.050, 0.100, 0.500, 1.000, 2.000 mg 加えて、Py-GC/MS による測定を行った。測定結果を **Figure 4.4.** に示す。PE では PS よりも非常に多くの熱分解物が検出され、分析結果が複雑であったため、R.T. 約 5–25 分までに検出された。すべての熱分解物を **Table 4.2.** に示した。R.T. 約 5–25 分以外の範囲ではピークが重なり合い、ピークを正確に同定できなかったため除外した。PE のみの結果では、おもに炭素数 8–27 の不飽和度が異なる鎖状炭化水素が検出された。炭素数 8, 9 においては末端アルケン、アルカン、炭素数 10–15 においては末端アルカジエン、末端アルケン、アルカン、炭素数 16–27 においては末端アルカジエン、末端アルケン、アルカン、アルケンの R.T. 順で検出された。PE のみの結果と MWCNT 共存下における結果を比較すると、MWCNT の質量が約 0.020 mg では短鎖のアルケンの出現、MWCNT の質量が約 0.050 mg ではトルエンの出現、MWCNT の質量が約 0.100 mg ではキシレンといくつかのアルキルベンゼンの出現および長鎖末端アルカジエンの消失、MWCNT の質量が約 0.500 mg ではいくつかの 2-アルキルトルエンの出現およびすべての末端アルカジエンの消失、MWCNT の質量が約 1.000 mg ではいくつかのアルキルベンゼンとアルケンの出現および長鎖のアルケンの消失、MWCNT の質量が約 2.000 mg ではいくつかのアルキルベンゼンの出現および長鎖の末端アルケンとアルカンの消失が確認された。これらの結果から、PE の場合、MWCNT 共存下において末端アルカジエンおよび長鎖炭化水素が分解されやすいことが示された。また、通常の熱分解ではほとんど生成されないアルキルベンゼンおよび 2-アルキルトルエンが検出された。これらの現象も、PS と同様に PE の熱分解物の MWCNT 表面への吸着が原因として考えられる。PE の熱分解物である芳香環をもたない炭化水素においても CNT 上に吸着しうるとの報告がある [57]。また、PS と同様に MWCNT の質量の増加に伴って熱分解物の組成変化が顕著になることが示された。

より詳細に分析結果を解析するため R.T. 10–15 分を拡大した図を **Figure 4.5.** に示した。この図から、異なる炭素数の熱分解物ごとに炭素数が同じ末端アルカジエン (◆)、末端アルケン (▼)、アルカン (●)、アルケン (▽)、アルキルベンゼン (★)、2-アルキルトルエン (☆) の R.T. 順で熱分解物が検出されることが示された。また、R.T. 約 5–25 分までに検出されたすべての熱分解物のピーク面積値の総和およびそれぞれの熱分解物のピーク面積値から、末端アルカジエン、末端アルケン、アルカン、アルケン、アルキルベンゼンと 2-アルキルトルエンを合わせた芳香族化合物のピーク面積値の割合を算出し、**Table 4.3.** に示した。この表から、MWCNT の質量の増加に伴って末端アルカジエンおよび末端アルケンの減少、芳香族化合物の増加が示された。アルカンにおいては MWCNT の質量が約 0.020–0.500 mg の間で増加し、約 1.000 mg 以降で減少することが示された。また、アルケンにおいては MWCNT の質量が約 2.000 mg で初めて減少に転じた。これらの結果から、MWCNT の質量が約 0.020–0.500 mg では末端アルカジエンや末端アルケンの分解によるアルカンの生成が優勢であり、MWCNT の質量が約 1.000 mg でアルカンの分解が生成を上回り、最後に末端以外のアルケンの分解が優勢になると考えられる。末端アルカジエンや末端アルケンが末端以外のアルケンよりも分解されやすいのは、末端二重結合のほうに二重結合付近の立体的な障害が少なく、MWCNT 表面に吸着されやすいためであると推測した。また、PE の通常の熱分解において、芳香族化合物は PE から生じた熱分解物の二次的な反応により生成するという報告がなされている [58–61]。MWCNT 共存下では PE から生じた熱分解物の MWCNT 表面での吸着により、通常の熱分解よりも長く熱分解炉内に留まることになるために、二次的な反応が起こりやすいと推測した。これらの結果から、PS と同様に共存させる MWCNT の質量の増加に伴って、高分子材料の熱分解組成の変化が顕著になることが示された。

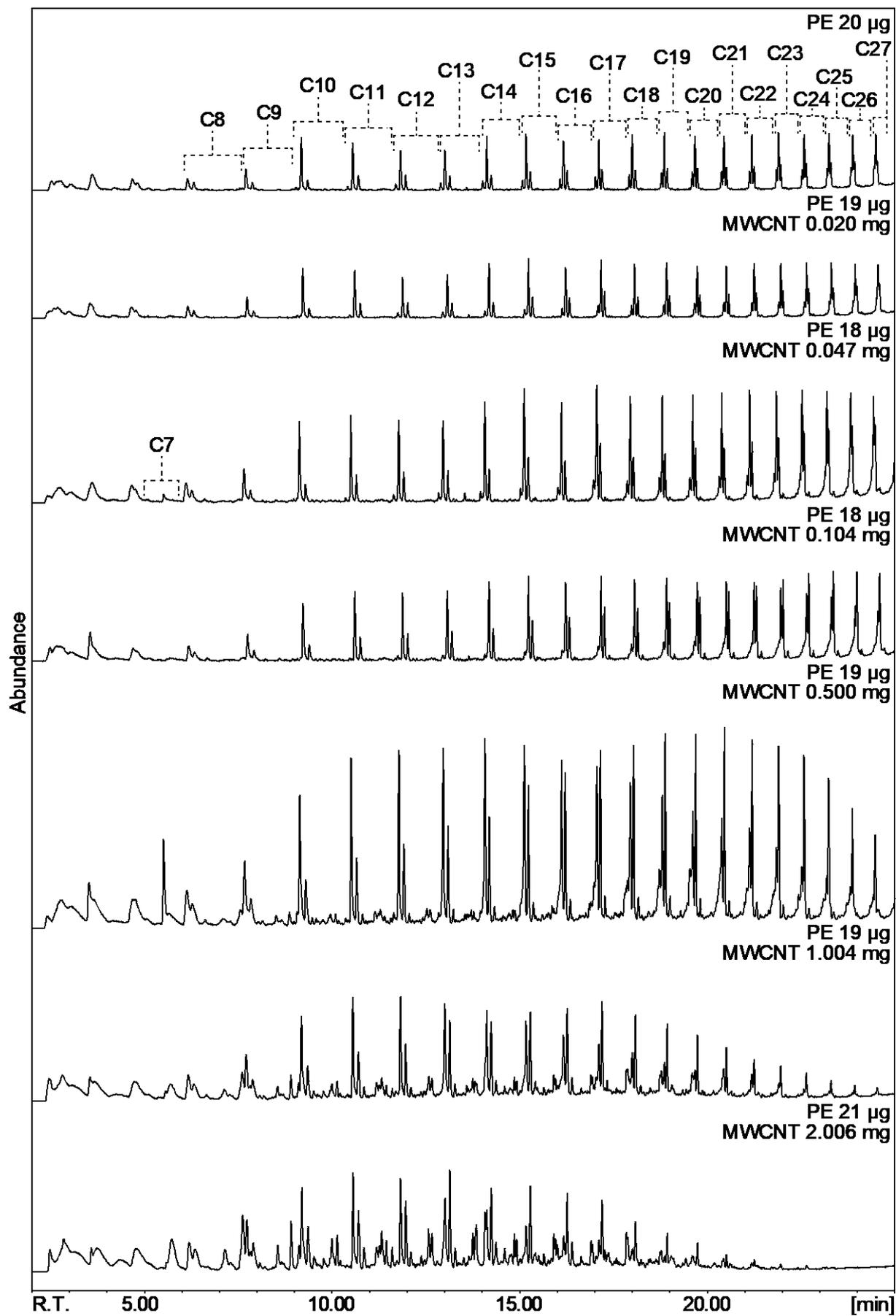


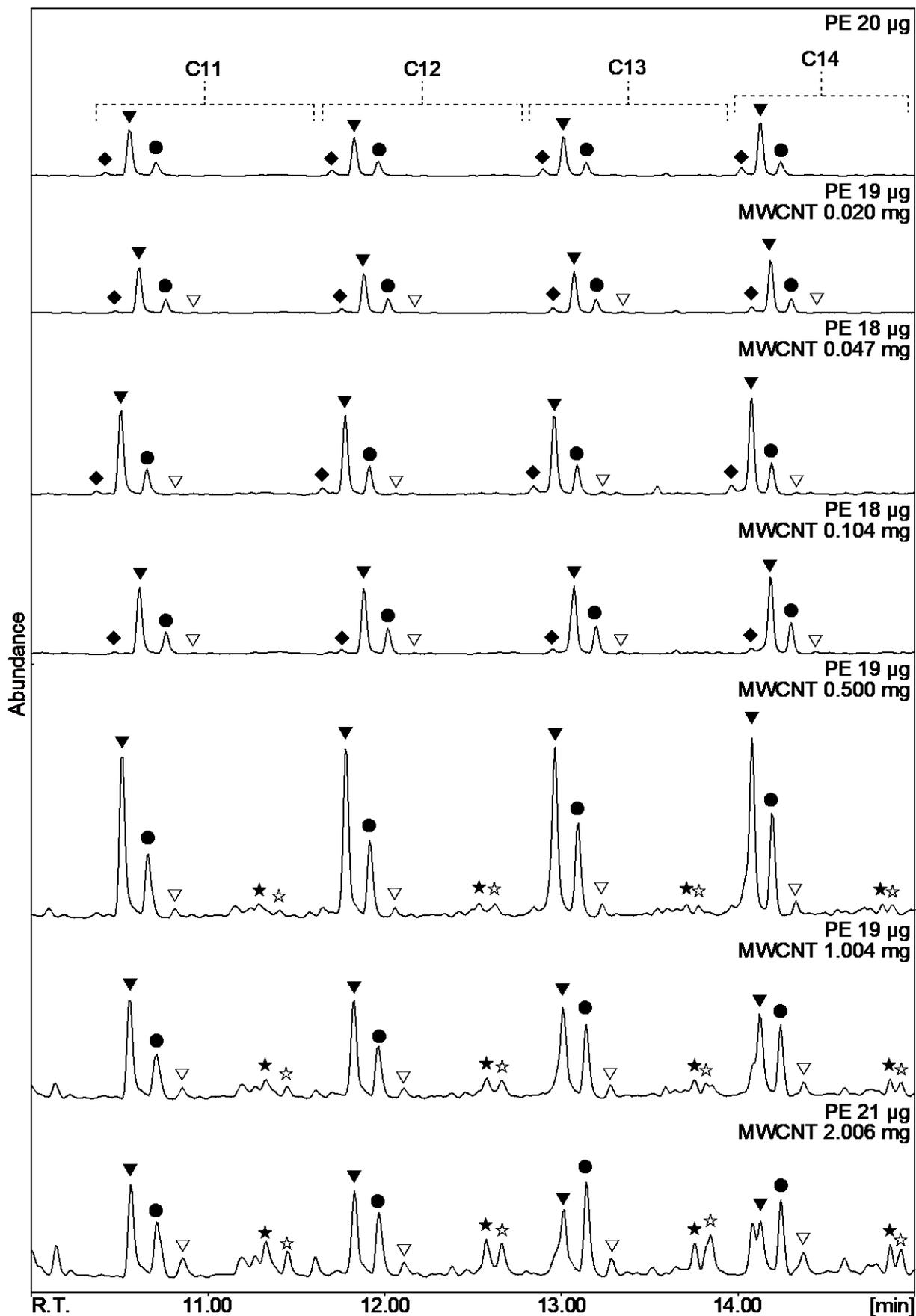
Figure 4.4. Total ion chromatograms of PE in the presence of MWCNT with different mass.

**Table 4.2.** The list of identified pyrolyzates in pyrograms of PE with MWCNT

Peak Notation	Compound name	Sample <sup>1,2)</sup>						
		a	b	c	d	e	f	g
C7	Toluene	-	-	○	○	○	○	○
	1-Octene	○	○	○	○	○	○	○
C8	Octane	○	○	○	○	○	○	○
	Ethylbenzene	-	-	-	-	-	○	○
	Xylene	-	-	-	○	○	○	○
C9	1-Nonene	○	○	○	○	○	○	○
	Nonane	○	○	○	○	○	○	○
	Nonene	-	-	-	-	-	○	○
C10	Propylbenzene	-	-	-	-	○	○	○
	2-Ethyltoluene	-	-	-	-	○	○	○
	1,9-Decadiene	○	○	○	○	-	-	-
C11	1-Decene	○	○	○	○	○	○	○
	Decane	○	○	○	○	○	○	○
	Decene	-	-	-	○	○	○	○
	Butylbenzene	-	-	-	-	○	○	○
	2-Propyltoluene	-	-	-	-	○	○	○
C12	1,10-Undecadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Undecene	○	○	○	○	○	○	○
	Undecane	○	○	○	○	○	○	○
	Undecene	-	○	○	○	○	○	○
	Pentylbenzene	-	-	-	-	○	○	○
	2-Butyltoluene	-	-	-	-	○	○	○
C13	1,11-Dodecadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Dodecene	○	○	○	○	○	○	○
	Dodecane	○	○	○	○	○	○	○
	Dodecene	-	○	○	○	○	○	○
	Hexylbenzene	-	-	-	-	○	○	○
	2-Pentyltoluene	-	-	-	-	○	○	○
C14	1,12-Tridecadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Tridecene	○	○	○	○	○	○	○
	Tridecane	○	○	○	○	○	○	○
	Tridecene	-	○	○	○	○	○	○
	Heptylbenzene	-	-	-	-	○	○	○
	2-Hexyltoluene	-	-	-	-	○	○	○
C15	1,13-Tetradecadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Tetradecene	○	○	○	○	○	○	○
	Tetradecane	○	○	○	○	○	○	○
	Tetradecene	-	○	○	○	○	○	○
	Octylbenzene	-	-	-	-	○	○	○
	2-Heptyltoluene	-	-	-	-	○	○	○
C16	1,14-Pentadecadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Pentadecene	○	○	○	○	○	○	○
	Pentadecane	○	○	○	○	○	○	○
	Pentadecene	-	○	○	○	○	○	○
	Nonylbenzene	-	-	-	○	○	○	○
	2-Octyltoluene	-	-	-	-	○	○	○
C17	1,15-Hexadecadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Hexadecene	○	○	○	○	○	○	○
	Hexadecane	○	○	○	○	○	○	○
	Hexadecene	○	○	○	○	○	○	○
	Decylbenzene	-	-	-	○	○	○	○
	2-Nonyltoluene	-	-	-	-	○	○	○
C18	1,16-Heptadecadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Heptadecene	○	○	○	○	○	○	○
	Heptadecane	○	○	○	○	○	○	○
	Heptadecene	○	○	○	○	○	○	-
	Undecylbenzene	-	-	-	○	○	○	○
	2-Decyltoluene	-	-	-	-	○	○	○
C19	1,17-Octadecadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Octadecene	○	○	○	○	○	○	○
	Octadecane	○	○	○	○	○	○	○
	Octadecene	○	○	○	○	○	○	-
	Dodecylbenzene	-	-	-	-	-	○	○
	2-Undecyltoluene	-	-	-	-	-	○	○
C20	1,18-Nonadecadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Nonadecene	○	○	○	○	○	○	○
	Nonadecane	○	○	○	○	○	○	○
	Nonadecene	○	○	○	○	○	○	-
	Tridecylbenzene	-	-	-	-	-	○	○
	2-Dodecyltoluene	-	-	-	-	-	○	○
C20	1,19-Icosadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Icosene	○	○	○	○	○	○	-

	Icosane	○	○	○	○	○	○	○
	Icosene	○	○	○	○	○	○	-
	Tetradecylbenzene	-	-	-	-	-	○	○
	2-Tridecyltoluene	-	-	-	-	-	-	○
<hr/>								
	1,20-Henicosadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Henicosene	○	○	○	○	○	○	-
C21	Henicosane	○	○	○	○	○	○	○
	Henicosene	○	○	○	○	○	○	
	Pentadecylbenzene	-	-	-	-	-	-	○
<hr/>								
	1,21-Docosadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Docosene	○	○	○	○	○	○	-
C22	Docosane	○	○	○	○	○	○	○
	Docosene	○	○	○	○	○	○	-
	Hexadecylbenzene	-	-	-	-	-	-	○
<hr/>								
	1,22-Tricosadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Tricosene	○	○	○	○	○	○	-
C23	Tricosane	○	○	○	○	○	○	○
	Tricosene	○	○	○	○	○	○	-
<hr/>								
	1,23-Tetracosadiene	○	○	○	○	-	-	-
	1-Tetracosene	○	○	○	○	○	○	-
C24	Tetracosane	○	○	○	○	○	○	○
	Tetracosene	○	○	○	○	○	○	-
<hr/>								
	1,24-Pentacosadiene	○	○	○	-	-	-	-
	1-Pentacosene	○	○	○	○	○	○	-
C25	Pentacosane	○	○	○	○	○	○	○
	Pentacosene	○	○	○	○	○	-	-
<hr/>								
	1,25-Hexacosadiene	○	○	○	-	-	-	-
	1-Hexacosene	○	○	○	○	○	○	-
C26	Hexacosane	○	○	○	○	○	○	-
	Hexacosene	○	○	○	○	○	-	-
<hr/>								
	1,26-Heptacosadiene	○	○	○	-	-	-	-
	1-Heptacosene	○	○	○	○	○	○	-
C27	Heptacosane	○	○	○	○	○	○	-
	Heptacosene	○	○	○	○	○	-	-

1) a: PE 20 µg, b: PE 19 µg, MWCNT 0.020 mg, c: PE 18 µg, MWCNT 0.047 mg,  
d: PE 18 µg, MWCNT 0.104 mg, e: PE 19 µg, MWCNT 0.500 mg,  
f: PE 19 µg, MWCNT 1.004 mg, g: PE 21 µg, MWCNT 2.006 mg  
2) - : not detected or not identified from mass spectrum.



**Figure 4.4.** Total ion chromatograms of PE in the presence of MWCNT with different mass zooming from R.T. 10 min to 15 min. Symbols indicate the class of pyrolyzates: ◆, Terminal alkadiene; ▼, Terminal alkene; ●, Alkane; ▽, Alkene; ★, Alkylbenzene; ☆, 2-Alkyltoluene.

**Table 4.3.** Peak area ratio of pyrolyzates in pyrograms of PE with MWCNT

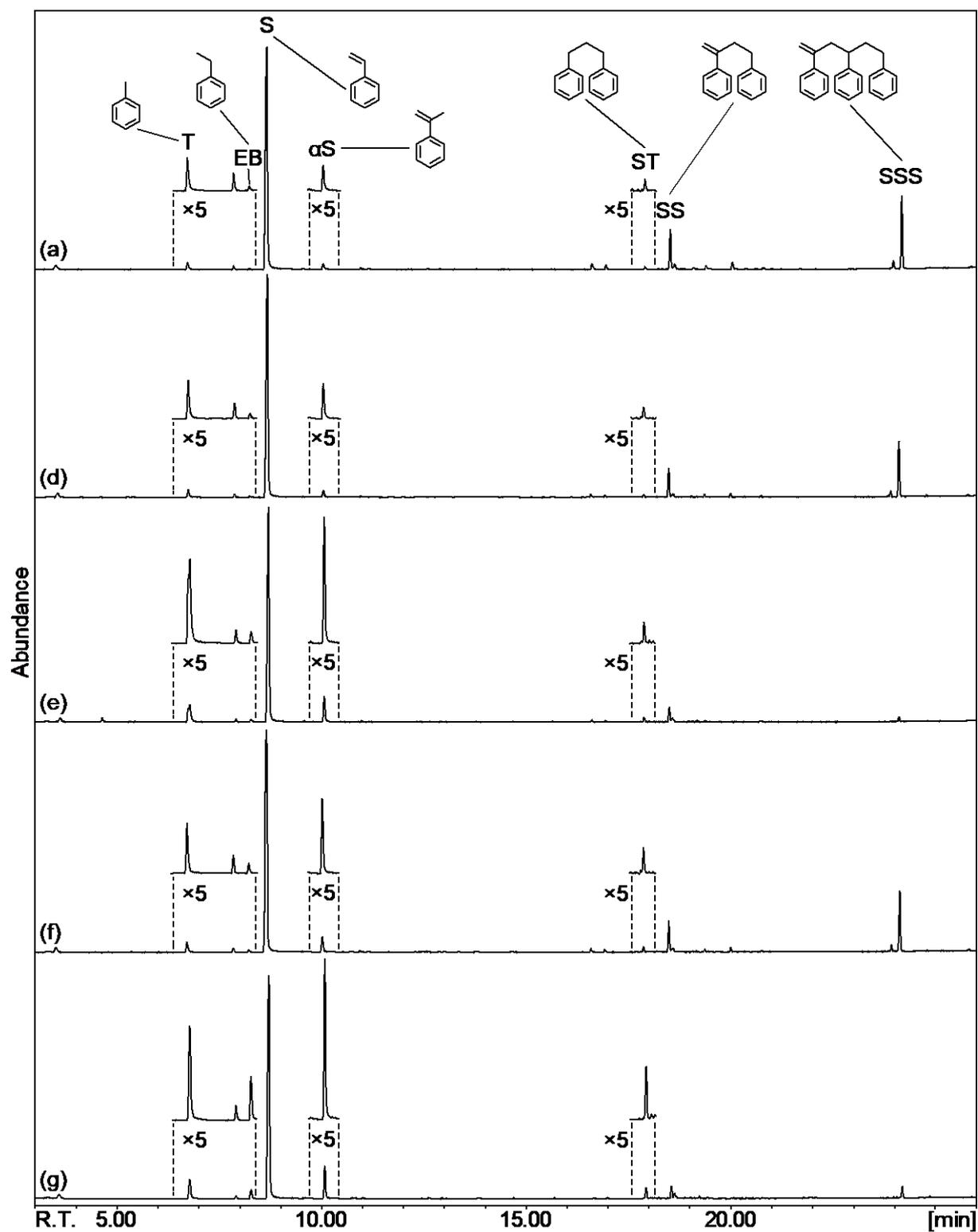
	Peak area ratio (%) <sup>1)</sup>						
	a	b	c	d	e	f	g
Terminal alkadienes	15.2	12.2	11.0	7.1	0.0	0.0	0.0
Terminal alkenes	61.0	61.9	60.0	52.6	45.3	40.3	30.2
Alkanes	22.8	24.4	26.7	36.0	41.8	33.3	29.0
Alkenes	1.0	1.5	1.9	3.1	4.6	5.3	5.1
Aromatics	0.0	0.0	0.4	1.1	8.3	21.1	35.8

1) a: PE 20 µg, b: PE 19 µg, MWCNT 0.020 mg, c: PE 18 µg, MWCNT 0.047 mg,  
d: PE 18 µg, MWCNT 0.104 mg, e: PE 19 µg, MWCNT 0.500 mg,  
f: PE 19 µg, MWCNT 1.004 mg, g: PE 21 µg, MWCNT 2.006 mg

#### 4.5. SWCNT および GNP 共存下における PS の熱分解挙動の解析

ヤモリテープと同等の質量約 40  $\mu\text{g}$  の SWCNT 共存下における PS の結果 (Figure 4.5. (d)) と通常の結果 (Figure 4.5. (a)) を比較した。帰属した成分のピーク面積値の総和に対するそれぞれの成分のピーク面積値の割合を算出した (Table 4.4.)。SWCNT 共存下の結果から、通常の結果と比較してヤモリテープを用いた場合と同様に、SS および SSS が減少し、T, EB, S,  $\alpha\text{S}$  および ST が増加することが示された。この結果から、SWCNT 共存下においても熱分解物組成の変化が確認された。しかしながら、ヤモリテープを用いた場合や MWCNT 共存下と比べて熱分解物組成の変化が小さかった。この原因としては、MWCNT が粉末状であり、ヤモリテープが CNT を垂直配向させた構造であるのに対して、SWCNT はシート状に成形されていたため、熱分解物ガスと接触する CNT の表面積が小さいことが考えられる。そこで、SWCNT の量を増加させ、熱分解物ガスとの接触面積を大きくすることを試みた。約 400  $\mu\text{g}$  の SWCNT 共存下における PS の結果 (Figure 4.5. (e)) と、約 40  $\mu\text{g}$  の SWCNT 共存下における PS の結果 (Figure 4.5. (d)) を比較した。これらを比較すると SWCNT の量の増加に伴い、熱分解物組成の変化が顕著になることが確認された。これらの結果から熱分解物組成の変化は CNT の量、つまり表面積に依存することが示唆された。また、MWCNT 共存下における結果と同様の傾向が確認されたことから、熱分解物組成の変化は CNT の層数には依存しないことが示された。

ヤモリテープと同等の重量約 40  $\mu\text{g}$  の GNP 共存下における PS の結果 (Figure 4.5. (f)) と通常の結果 (Figure 4.5. (a)) を比較した。帰属した成分のピーク面積値の総和に対するそれぞれの成分のピーク面積値の割合を算出した (Table 4.4.)。GNP 共存下の結果から、通常の結果と比較してヤモリテープを用いた場合と同様に、SS および SSS が減少し、T, EB, S,  $\alpha\text{S}$  および ST が増加することが示された。この結果から、GNP 共存下においても熱分解物組成の変化が確認された。しかしながら、ヤモリテープを用いた場合や MWCNT 共存下と比べて熱分解物組成の変化が小さかった。この原因としては、ヤモリテープや MWCNT の熱分解物ガスが接触する面積よりも GNP のそのほうが小さいことが考えられる。ヤモリテープでは垂直配向させた CNT 同士の間には隙間あると考えられるため表面積は大きくなる。また、MWCNT では微視的に複数の MWCNT が凝集、バンドル化しており、その外側の MWCNT の表面と熱分解物が相互作用を起こすと推測される。一方、GNP では複数の GNP が重なり合うように凝集しているため、熱分解物と相互作用を起こす表面積が小さいと推察され、そのために熱分解物組成の変化が小さくなると考えられる (Figure 4.6.)。そこで、GNP の量を増加させ、熱分解物ガスとの接触面積を大きくすることを試みた。約 1000  $\mu\text{g}$  の GNP 共存下における PS の結果 (Figure 4.5. (g)) と、約 40  $\mu\text{g}$  の GNP 共存下における PS の結果 (Figure 4.5. (f)) を比較した。これらを比較すると GNP の量の増加に伴い、熱分解物組成の変化が大きくなることが確認された。これらの結果から熱分解物組成の変化は GNP の量、つまり表面積に依存することが示唆された。また、ヤモリテープを用いた場合および MWCNT, SWCNT, GNP 共存下のすべての結果から同様の熱分解物組成の変化が確認されたことから、熱分解物組成の変化はナノ炭素材料のチューブ構造には起因せず、連続した  $\text{sp}^2$  混成軌道を有するグラフェン面に起因することが示された。



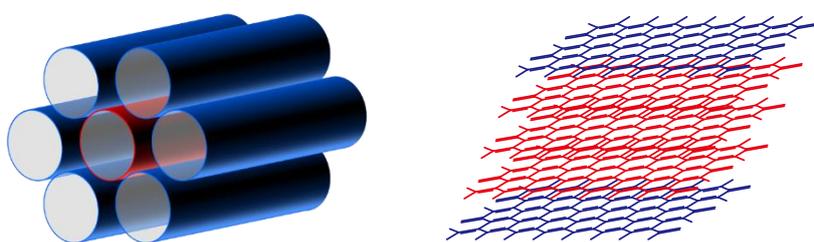
T: toluene, EB: ethylbenzene, S: styrene monomer,  $\alpha$ S:  $\alpha$ -methylstyrene, ST: 1, 3-diphenylpropane, SS: styrene dimer, SSS: styrene trimer

**Figure 4.5.** Total ion chromatograms of PS. (a) Usual pyrogram, (d) using SWCNT, (e) using a large of SWCNT, (f) using GNP, and (g) using a large of GNP.

**Table 4.4.**  
Peak area ratio of PS pyrolysis products.

	Nanocarbon	weight [ $\mu\text{g}$ ]	Peak area ratio [%]						
			T	EB	S	$\alpha\text{S}$	ST	SS	SSS
(d)	SWCNT	36	2.3	0.3	75.7	2.1	0.6	6.5	12.5
(e)		378	8.9	0.7	77.2	7.4	1.1	3.7	0.9
(f)	GNP	58	2.9	0.5	73.2	3.7	1.1	6.4	12.3
(g)		968	5.6	2.4	75.7	8.4	2.6	2.8	2.5

T: toluene, EB: ethylbenzene, S: styrene monomer,  $\alpha\text{S}$ :  $\alpha$ -methylstyrene, ST: 1, 3-diphenylpropane, SS: styrene dimer, SSS: styrene trimer, (d) using SWCNT, (e) using a large of SWCNT, (f) using GNP, (g) using a large of GNP.



**Figure 4.6.** Images of aggregation of CNT and GNP

#### 4.6. 種々の炭素材料共存下における PS および PE の熱分解挙動の解析

約 20  $\mu\text{g}$  の PS に対して種々の炭素材料を約 2 mg 加えて、Py-GC/MS による測定を行った。測定結果を Figure 4.7. に示す。PS のみの結果と比較して、すべての炭素材料共存下において SSS, SS のピーク強度の減少、および  $\alpha\text{S}$ , EB, T のピーク強度の増加といった一定の傾向が確認された。この結果からチューブ構造の有無にかかわらず、炭素材料が高分子材料の熱分解に与える影響がほとんど変わらないことが示された。また、この結果から高分子材料の熱分解物の組成変化は連続した  $\text{sp}^2$  混成軌道を有するグラフェン面に起因することが示唆された。炭素材料のグラフェン面に高分子材料の熱分解物が吸着された際に、熱分解物に変化が生じ、熱分解物組成が変化すると考えられる。しかしながら、ST においてはピーク強度の減少、増加などの一定の傾向は確認されなかった。また、IPB においても、MWCNT および CB 共存下にてピーク強度がわずかに増加したが、SWCNT および GNP 共存下ではほとんど変化がなかった。これらの結果から、同量の炭素材料であっても試料の熱分解に与える影響の大きさが異なることが示された。この原因としては、4.3. 節において MWCNT の質量つまり熱分解物が吸着される表面積の増加に伴って熱分解物組成の変化が顕著になったのと同様に、熱分解物が吸着されると考えられるグラフェン面の表面積が、炭素材料ごとに異なるためであると推測される。

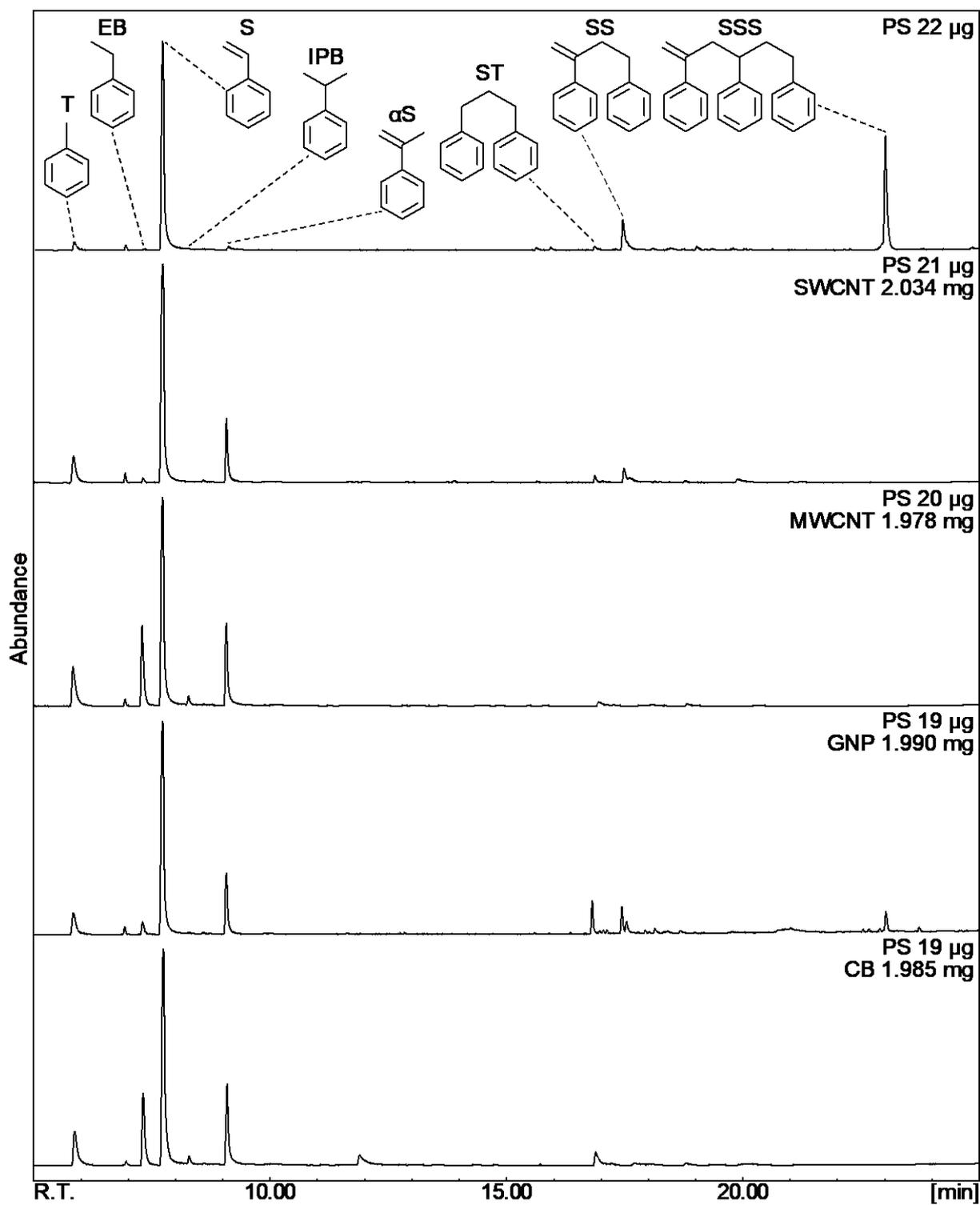


Figure 4.7. Total ion chromatograms of PS in the presence of various carbon materials.

約 20  $\mu\text{g}$  の PE に対して種々の炭素材料を約 2 mg 加えて、Py-GC/MS による測定を行った。測定結果を **Figure 4.8.** に示す。また、R.T. 約 5–25 分までに検出された。すべての熱分解物を **Table 4.5.** に示した。さらに、R.T. 約 5–25 分までに検出されたすべての熱分解物のピーク面積値の総和およびそれぞれの熱分解物のピーク面積値から、末端アルカジエン、末端アルケン、アルカン、アルケン、アルキルベンゼンと 2-アルキルトルエンを合わせた芳香族化合物のピーク面積値の割合を算出し、**Table 4.6.** に示した。**Table 4.5.** から PE のみの結果と比較して、すべての炭素材料共存下において長鎖末端アルカジエンの消失、アルケン、アルキルベンゼンおよび 2-アルキルトルエンの出現といった一定の傾向が確認された。この結果から、**4.4.** 節の結果と同様に炭素材料共存下では長鎖かつ末端二重結合を有する化合物が最も分解されやすいと示された。また、アルケンや芳香族化合物の生成が促進されることも示された。これらの現象も、PS と同様に熱分解物が炭素材料のグラフェン面に吸着されることが原因として考えられる。また、**Table 4.6.** からそれぞれの炭素材料共存下における熱分解物の種類別のピーク面積値割合を比べると、それぞれのピーク面積値割合が異なることが確認された。これらの結果も PS と同様に、それぞれの炭素材料の熱分解物を吸着しうるグラフェン面の表面積の大きさによるものと考えられる。

ここまでの結果から、PS および PE ともにすべての炭素材料共存下にて同様な熱分解物の組成変化が確認された。また、共存する炭素材料によって熱分解物の組成変化の程度が異なるのは、熱分解物を吸着しうるグラフェン面の表面積の違いによるものであると推測した。

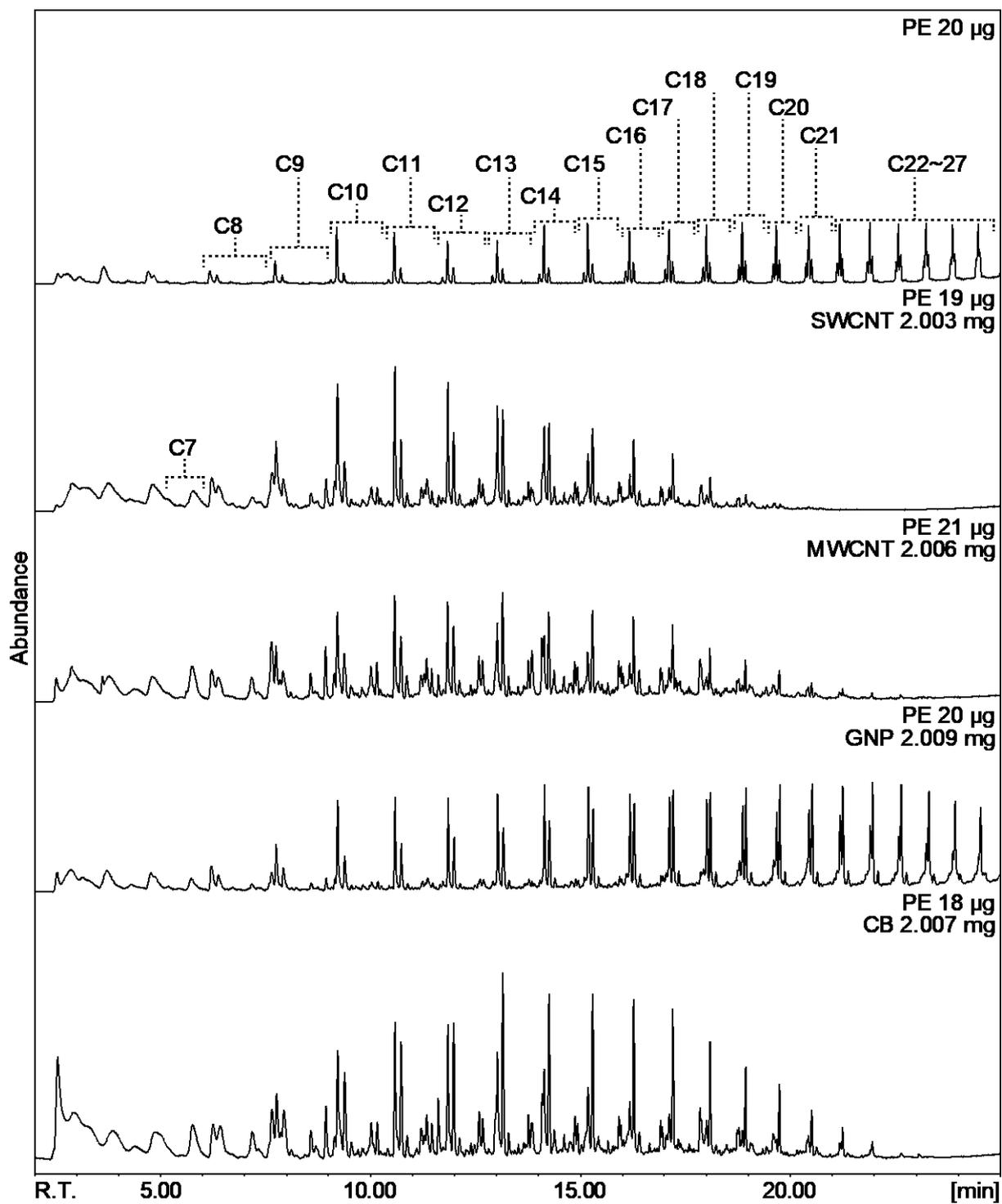


Figure 4.7. Total ion chromatograms of PS in the presence of various carbon materials.

**Table 4.5.** The list of identified pyrolyzates in pyrograms of PE with carbon allotropes

Peak Notation	Compound name	Sample <sup>(1,2)</sup>				
		a	b	c	d	e
C7	Toluene	-	○	○	○	○
	1-Octene	○	○	○	○	○
C8	Octane	○	○	○	○	○
	Ethylbenzene	-	○	○	○	○
	Xylene	-	○	○	○	○
C9	1-Nonene	○	○	○	○	○
	Nonane	○	○	○	○	○
	Nonene	-	-	○	○	○
	Propylbenzene	-	○	○	○	○
	2-Ethyltoluene	-	○	○	○	○
	1,9-Decadiene	○	-	-	-	-
C10	1-Decene	○	○	○	○	○
	Decane	○	○	○	○	○
	Decene	-	○	○	○	○
	Butylbenzene	-	○	○	○	○
	2-Propyltoluene	-	○	○	○	○
	1,10-Undecadiene	○	-	-	-	-
C11	1-Undecene	○	○	○	○	○
	Undecane	○	○	○	○	○
	Undecene	-	○	○	○	○
	Pentylbenzene	-	○	○	○	○
	2-Butyltoluene	-	○	○	○	○
	1,11-Dodecadiene	○	-	-	○	-
C12	1-Dodecene	○	○	○	○	○
	Dodecane	○	○	○	○	○
	Dodecene	-	○	○	○	○
	Hexylbenzene	-	○	○	○	○
	2-Pentyltoluene	-	○	○	○	○
	1,12-Tridecadiene	○	-	-	○	-
C13	1-Tridecene	○	○	○	○	○
	Tridecane	○	○	○	○	○
	Tridecene	-	○	○	○	○
	Heptylbenzene	-	○	○	○	○
	2-Hexyltoluene	-	○	○	○	○
	1,13-Tetradecadiene	○	-	-	○	-
C14	1-Tetradecene	○	○	○	○	○
	Tetradecane	○	○	○	○	○
	Tetradecene	-	○	○	○	○
	Octylbenzene	-	○	○	○	○
	2-Heptyltoluene	-	○	○	○	○
	1,14-Pentadecadiene	○	-	-	○	-
C15	1-Pentadecene	○	○	○	○	○
	Pentadecane	○	○	○	○	○
	Pentadecene	-	○	○	○	○
	Nonylbenzene	-	○	○	○	○
	2-Octyltoluene	-	○	○	○	○
	1,15-Hexadecadiene	○	-	-	○	-
C16	1-Hexadecene	○	○	○	○	○
	Hexadecane	○	○	○	○	○
	Hexadecene	○	○	○	○	○
	Decylbenzene	-	○	○	○	○
	2-Nonyltoluene	-	○	○	○	○
	1,16-Heptadecadiene	○	-	-	○	-
C17	1-Heptadecene	○	○	○	○	○
	Heptadecane	○	○	○	○	○
	Heptadecene	○	○	-	○	-
	Undecylbenzene	-	○	○	○	○
	2-Decyltoluene	-	○	○	○	○
	1,17-Octadecadiene	○	-	-	○	-
C18	1-Octadecene	○	○	○	○	○
	Octadecane	○	○	○	○	○
	Octadecene	○	-	-	○	-
	Dodecylbenzene	-	○	○	○	○
	2-Undecyltoluene	-	○	○	○	○
	1,18-Nonadecadiene	○	-	-	-	-
C19	1-Nonadecene	○	-	○	○	○
	Nonadecane	○	○	○	○	○
	Nonadecene	○	-	-	○	-
	Tridecylbenzene	-	○	○	○	○
	2-Dodecyltoluene	-	○	○	-	○
	1,19-Icosadiene	○	-	-	-	-
C20	1-Icosene	○	-	-	○	○

	Icosane	○	○	○	○	○
	Icosene	○	-	-	○	-
	Tetradecylbenzene	-	-	○	-	○
	2-Tridecyltoluene	-	-	○	-	-
	1,20-Henicoadiene	○	-	-	-	-
	1-Henicosene	○	-	-	○	○
C21	Henicosane	○	-	○	○	○
	Henicosene	○	-	-	○	-
	Pentadecylbenzene	-	-	○	-	○
	1,21-Docosadiene	○	-	-	-	-
	1-Docosene	○	-	-	○	-
C22	Docosane	○	-	○	○	○
	Docosene	○	-	-	○	-
	Hexadecylbenzene	-	-	○	-	○
	1,22-Tricosadiene	○	-	-	-	-
	1-Tricosene	○	-	-	○	-
C23	Tricosane	○	-	○	○	○
	Tricosene	○	-	-	○	-
	1,23-Tetracosadiene	○	-	-	-	-
	1-Tetracosene	○	-	-	○	-
C24	Tetracosane	○	-	○	○	○
	Tetracosene	○	-	-	○	-
	1,24-Pentacosadiene	○	-	-	-	-
	1-Pentacosene	○	-	-	○	-
C25	Pentacosane	○	-	○	○	-
	Pentacosene	○	-	-	○	-
	1,25-Hexacosadiene	○	-	-	-	-
	1-Hexacosene	○	-	-	○	-
C26	Hexacosane	○	-	-	○	-
	Hexacosene	○	-	-	○	-
	1,26-Heptacosadiene	○	-	-	-	-
	1-Heptacosene	○	-	-	○	-
C27	Heptacosane	○	-	-	○	-
	Heptacosene	○	-	-	○	-

1) a: PE 20 µg, b: PE 19 µg, SWCNT 2.003 mg, c: PE 21 µg, MWCNT 2.006 mg,  
d: PE 20 µg, GNP 2.009 mg, e: PE 18 µg, MWCNT 2.007 mg,  
2) - : not detected or not identified from mass spectrum.

**Table 4.6.** Peak area ratio of pyrolyzates in pyrograms of PE with carbon allotropes

	Peak area ratio (%) <sup>1)</sup>				
	a	b	c	d	e
Terminal alkadienes	15.2	0.0	0.0	2.4	0.0
Terminal alkenes	61.0	39.5	30.2	42.1	26.8
Alkanes	22.8	29.4	29.0	40.9	41.0
Alkenes	1.0	4.7	5.1	5.1	4.5
Aromatics	0.0	26.4	35.8	9.5	27.7

1) a: PE 20 µg, b: PE 19 µg, SWCNT 2.003 mg, c: PE 21 µg, MWCNT 2.006 mg,  
d: PE 20 µg, GNP 2.009 mg, e: PE 18 µg, MWCNT 2.007 mg,

#### 4.7. MWCNT 共存下における漆膜の熱分解挙動の解析

漆の熱分解物組成の変化を詳細に解析するために、*T.vernicifluum* の漆膜に対して 100, 500, 1000, 2000  $\mu\text{g}$  の異なる質量の MWCNT 共存下における Py-GC/MS による測定を行った。異なる質量の MWCNT 共存下における *T.vernicifluum* の  $m/z$  123 のイオンクロマトグラムを **Figure 4.8.** に示す。結果から、熱分解組成の変化が確認された。MWCNT が共存していない結果と比べて、100  $\mu\text{g}$  の MWCNT が共存した結果では C15, C17 およびそれらの不飽和体のピーク強度の減少が確認され、ヤモリテープ共存下の結果と同様な熱分解物組成の変化が観察された。500  $\mu\text{g}$  の MWCNT が共存した結果では C9, C10, C11, C15 および C17 のピークが消失した。これらの結果から、低分子量な熱分解物と比較して高分子量な熱分解物は MWCNT による熱分解反応における触媒的効果を受けやすいことが示された。計算化学の分野において、活性炭フィルターの炭素の理想的モデルとして使用されるグラフェンの基本的な理解の強化のために、グラフェンといくつかの化合物との吸着シミュレーションが以前に報告されている。1-10 個の炭素原子 (メタンからデカン) を含む *n*-アルカンの吸着シミュレーションでは、直鎖アルカンの  $\text{CH}_2$  基の増加に伴って吸着エネルギーが増加し [62]、ベンゼン環と 1-3 個のメチル基を持つメチルベンゼンの吸着では、メチルベンゼンの  $\text{CH}_3$  基の増加に伴って吸着エネルギーが増加した [63] との報告がある。吸着エネルギーが高いほど、グラフェンへの吸着が強くなり、一般的に高分子量な化合物は低分子量な化合物よりもグラフェンにより強く吸着されることが示唆されている。MWCNT はその表面にグラフェン表面を有しており、高分子量な熱分解物は低分子量な熱分解物よりも強く MWCNT 表面と相互作用を起こすと推測される。そのため、高分子量な熱分解物は低分子量な熱分解物よりもわずかに長く熱分解炉内に留まることになり、より多くの熱エネルギーを受け取ることになると考えられる。その結果、高分子量な熱分解物はそれ自体よりも小さな熱分解物へと分解される可能性がある。1000  $\mu\text{g}$  の MWCNT の存在下では、比較的分子量な熱分解物を除く熱分解物のピークは消失し、2000  $\mu\text{g}$  の MWCNT の存在下では、ほとんどすべての熱分解物のピークが消失した。これらの結果は、共存する MWCNT の質量の増加に伴って、熱分解物の組成が大きく変化することを示し、その原因は熱分解物と相互作用することができる MWCNT の表面積の増加であることが示唆された。

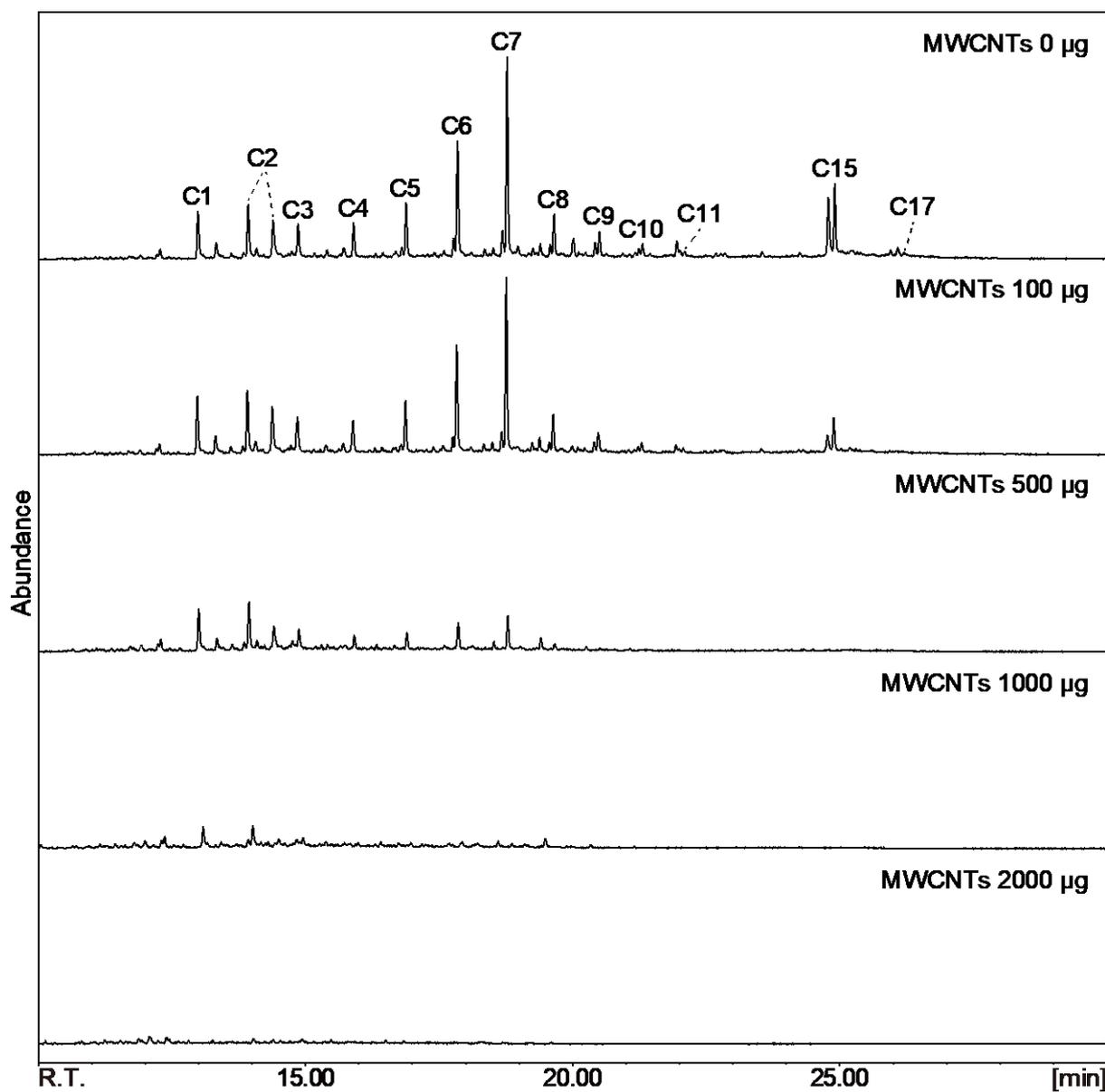


Figure 4.8. *m/z* 123 ion chromatograms of the *T. vernicifluum* film in the presence of MWCNTs.

異なる質量の MWCNT 共存下における *T. vernicifluum* の  $m/z$  108 のイオンクロマトグラムを **Figure 4.9.** に示す。MWCNT が共存していない結果と比べて、100  $\mu\text{g}$  の MWCNT が共存した結果では、ヤモリテープを使用した場合と同様に P15 のピーク強度の増加が確認され、MWCNT がヤモリテープと同様に熱分解反応における触媒的效果を有することが示された。500  $\mu\text{g}$  の MWCNT が共存した結果では、P15 の不飽和体、P17 およびその不飽和体を除いて、ほぼすべての熱分解物のピーク強度が増加した。この結果は、MWCNT を適度に添加することで、従来の方法と比較して  $m/z$  108 のイオンクロマトグラムでの漆種の同定における分析感度が向上する可能性があることを示している。500  $\mu\text{g}$  の MWCNT が共存した結果では、100  $\mu\text{g}$  の MWCNT が共存した結果と比較して、P15 のピーク強度が明らかに減少した。3-ペンタデセニルフェノールは、高分子量な熱分解物であり、一つの二重結合を有している。上述したように、高分子量な熱分解物は MWCNT 表面と相互作用を起こしやすく、さらに、二重結合は  $\pi$  電子を有しているため、MWCNT 表面と容易に相互作用を起こすと考えられる。4.5. にて二重結合を有する熱分解物は MWCNT による触媒的效果を受けやすいことが確認されている。したがって、3-ペンタデセニルフェノールは、他の熱分解物よりも大幅に MWCNT による影響を受け、ピーク強度が大幅に低下すると考えられる。500  $\mu\text{g}$  の MWCNT が共存した結果と比較して、1000  $\mu\text{g}$  の MWCNT が共存した結果では P15 のピーク強度の減少が確認されたが、他の熱分解物のピーク強度はほとんど変化しませんでした。2000  $\mu\text{g}$  の MWCNT が共存した結果では、比較的高分子量な熱分解物である P11 および P15 のピークが消失した。1000  $\mu\text{g}$  の MWCNT が共存した結果と比較して、2000  $\mu\text{g}$  の MWCNT が共存した結果では P7, P8, P9 および P10 のピーク強度が減少した。これらの減少した熱分解物はおそらくより小さな化合物へと分解される可能性が示された。そのため、 $m/z$  91 イオンクロマトグラムに注目した。

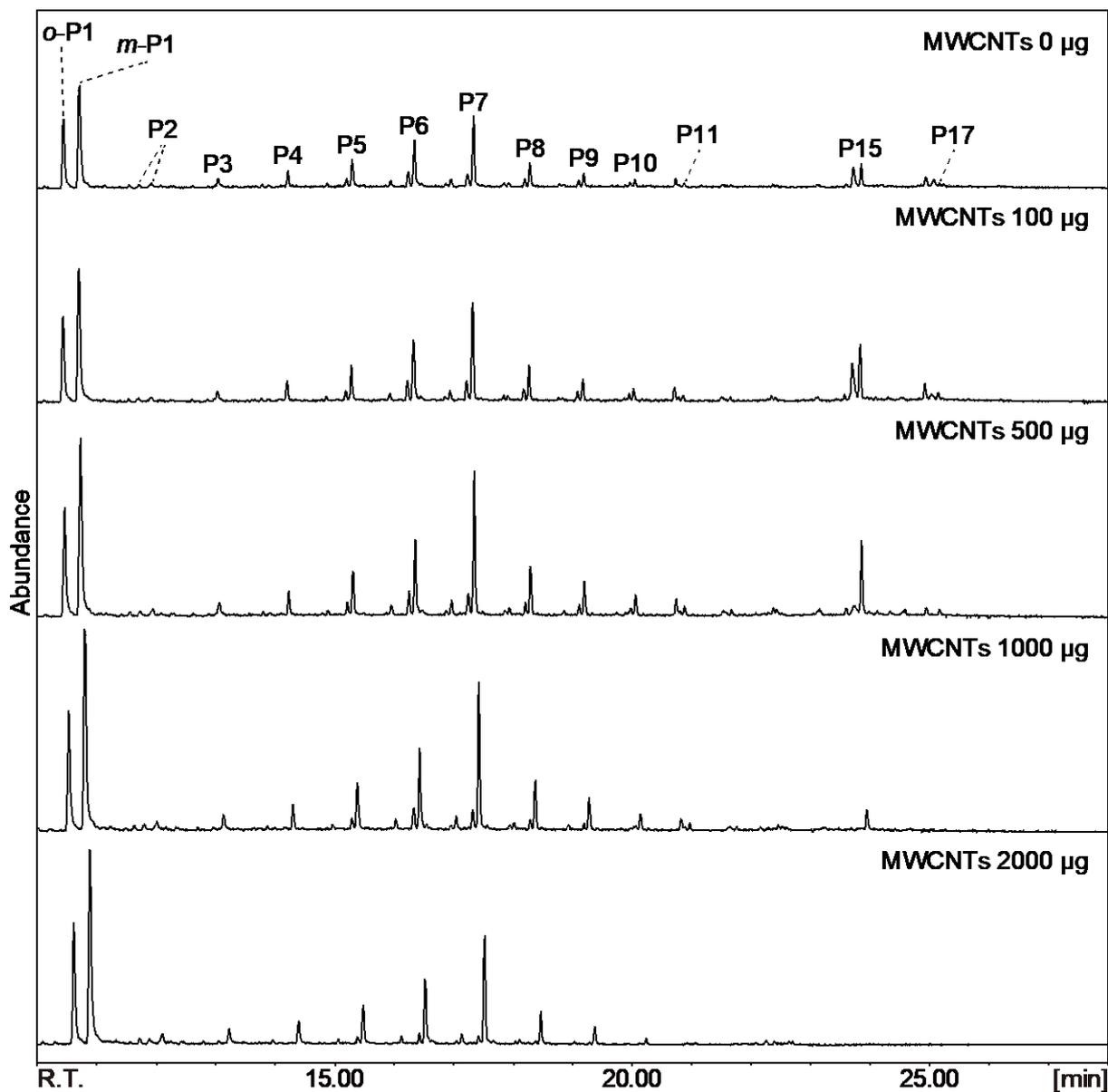


Figure 4.9.  $m/z$  108 ion chromatograms of the *T. vernicifluum* film in the presence of MWCNTs.

異なる質量の MWCNT 共存下における *T. vernicifluum* の  $m/z$  91 のイオンクロマトグラムを **Figure 4.10.** に示す。アルキルベンゼンは、漆膜の熱分解において特徴的な生成物であると報告されている [24, 64]。  $m/z$  108 のイオンクロマトグラムから、トルエン (B1)、エチルベンゼンおよびキシレンの構造異性体 (B2)、プロピルベンゼン (B3)、ブチルベンゼン(B4)、ペンチルベンゼン (B5)、ヘキシルベンゼン (B6)、ヘプチルベンゼン (B7)、オクチルベンゼン (B8) およびノニルベンゼン (B9) が検出された。500  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における結果から、デシルベンゼン (B10) およびウンデシルベンゼン (B11) が初めて検出され、2000  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における結果でのみドデシルベンゼン (B12) が検出された。100  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における結果では、熱分解物組成はほとんど変化しなかった。500  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における結果では、それ以下の結果と比較してすべての熱分解物のピーク強度がわずかに増加し、B10 および B11 が新たに検出された。2000  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における結果では、それ以下の結果と比較してほとんどすべての熱分解物のピーク強度がさらに増加し、B12 が新たに検出された。これらの結果は、共存する MWCNT の質量の増加に伴って、アルキルベンゼンの生成量が増加することを示している。 $m/z$  123, 108 および 91 イオンクロマトグラムから得られた結果から考察すると、MWCNT の存在下では、アルキルカテコールはアルキルフェノールとアルキルベンゼンに分解され、アルキルフェノールはアルキルベンゼンに分解されると推測された。

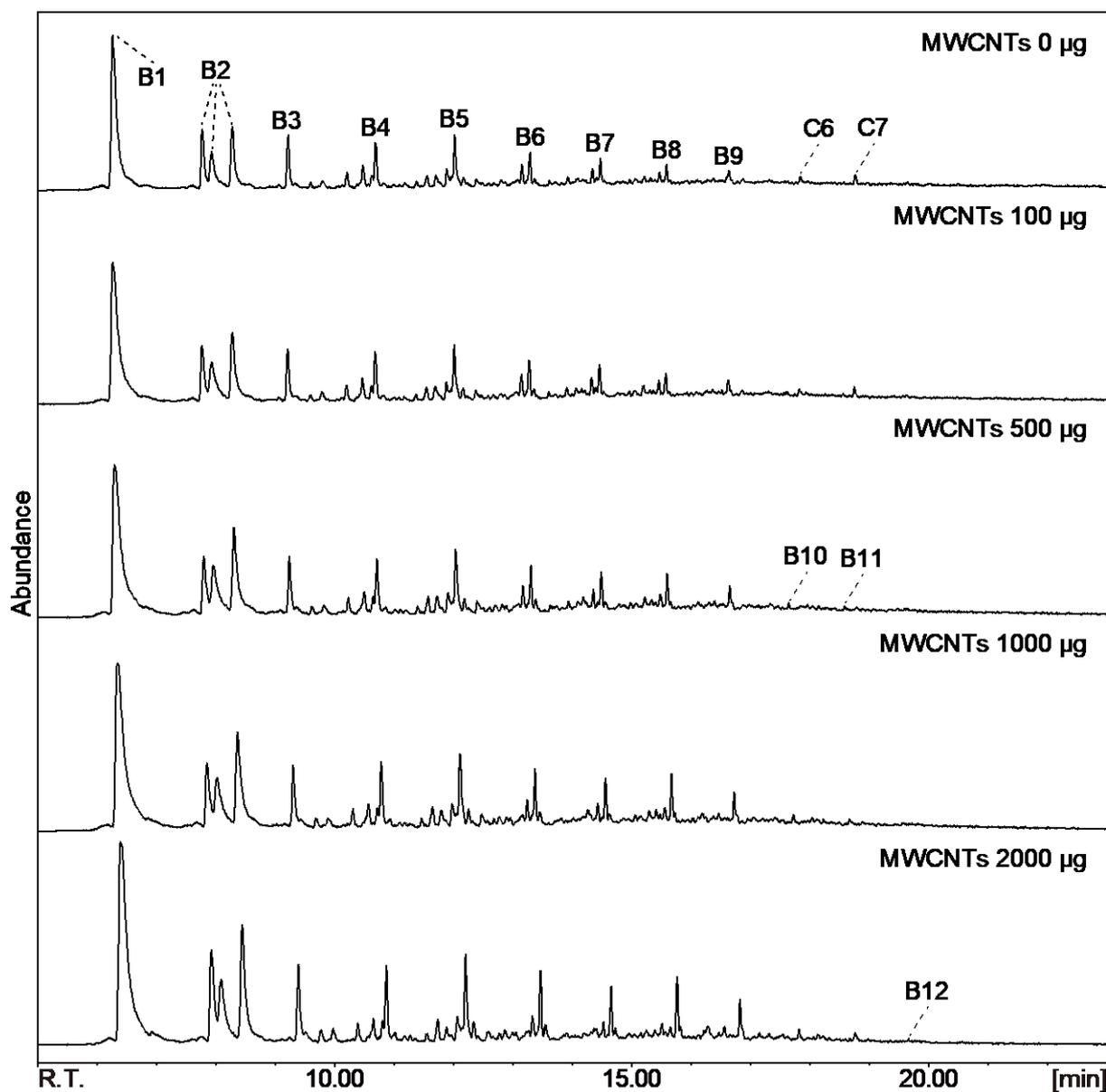


Figure 4.10.  $m/z$  91 ion chromatograms of the *T. vernicifluum* film in the presence of MWCNTs.

通常の結果における  $m/z$  123 イオンクロマトグラム中の C15, C7 および C1 のピーク面積を 1 とした場合の共存する MWCNT の質量の増加による C15, C7 および C1 のピーク面積比の変化を **Figure 4.11.** に示す。C15 および C7 のピーク面積比は、共存する MWCNT の質量の増加に伴って減少した。C1 のピーク面積比は、MWCNT の質量が 100  $\mu\text{g}$  のときに増加し、MWCNT の質量が 500  $\mu\text{g}$  以上のときに減少した。これらの結果は、**Figure 4.8.** から見てわかる通り、共存する MWCNT の質量の増加に伴ってカテコール類が減少することを示している。通常の結果における  $m/z$  108 イオンクロマトグラム中の P15, P7 および P1 のピーク面積を 1 とした場合の共存する MWCNT の質量の増加による P15, P7 および P1 のピーク面積比の変化を **Figure 4.12.** に示す。P15 および P7 のピーク面積比は、共存する MWCNT の質量が 100 および 500  $\mu\text{g}$  のときに増加し、1000  $\mu\text{g}$  以上のときに減少した。P1 のピーク面積比は、共存する MWCNT の質量が 1000  $\mu\text{g}$  になるまで増加し、1000  $\mu\text{g}$  以上ではほとんど変化しなかった。これらの結果は、**Figure 4.9.** から見てわかる通り、共存する MWCNT の質量が 500  $\mu\text{g}$  までアルキルフェノール類が増加し、1000  $\mu\text{g}$  以上のときに減少することを示している。通常の結果における  $m/z$  91 イオンクロマトグラム中の B9, B7 および P1 のピーク面積を 1 とした場合の共存する MWCNT の質量の増加による B9, B7 および P1 のピーク面積比の変化を **Figure 4.13.** に示す。B9, B7 および P1 のピーク面積比は、共存する MWCNT の質量の増加に伴って増加した。これらの結果は、**Figure 4.10.** から見てわかる通り、共存する MWCNT の質量の増加と共にアルキルベンゼン類が増加することを示している。ピーク面積比について得られた結果から、MWCNT 共存下における *T. vernicifluum* の漆膜の熱分解挙動について考察した。100  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下では、C15 および C7 のピーク面積比は減少し、C1 のピーク面積比は増加した。この結果から、C1 よりも長い側鎖を有するアルキルカテコール類は C1 に分解されることが示唆された (**Figure 4.11.**)。さらに、この結果は、MWCNT が側鎖の切断反応を促進することを示している。100  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における **Figure 4.11.** の C15 のピーク面積比の減少および **Figure 4.12.** の P15 のピーク面積比の増加は、C15 から P15 への分解を示唆している。P15 は C15 より長い側鎖を有するアルキルカテコールからしか生成しないと考えられ、C15 はそれらのアルキルカテコールの中で最も多く検出される熱分解物である。したがって、P15 は主に C15 の分解性生物であると考えられ、MWCNT が水酸基の水素への置換反応を促進すると推測した。500  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における **Figure 4.11.** の C15 の消失および **Figure 4.12.** の共存する MWCNT の質量が 500  $\mu\text{g}$  以上における P15 の減少も C15 の P15 への分解を示唆している。1000  $\mu\text{g}$  以上の MWCNT 共存下における P15 および P7 のピーク面積比の減少は、側鎖切断反応、水酸基の水素への置換反応、またはその両方が起こったことを示唆している。1000–2000  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下において P1 のピーク面積比にほとんど変化が見られないのは、増加と減少が同時に起こっているためであると推測した。さらに、P15 の側鎖切断反応および水酸基の水素への置換反応の両方が起こるため、ペンタデシルベンゼンは検出されないと考えられる。これらの結果および考察をまとめると、MWCNT が側鎖切断反応および水酸基の水素への置換反応を促進すると考えられ、共存する MWCNT の質量の増加に伴ってアルキルカテコール類は、アルキルフェノール類を介してアルキルベンゼン類へと分解されると推測された。

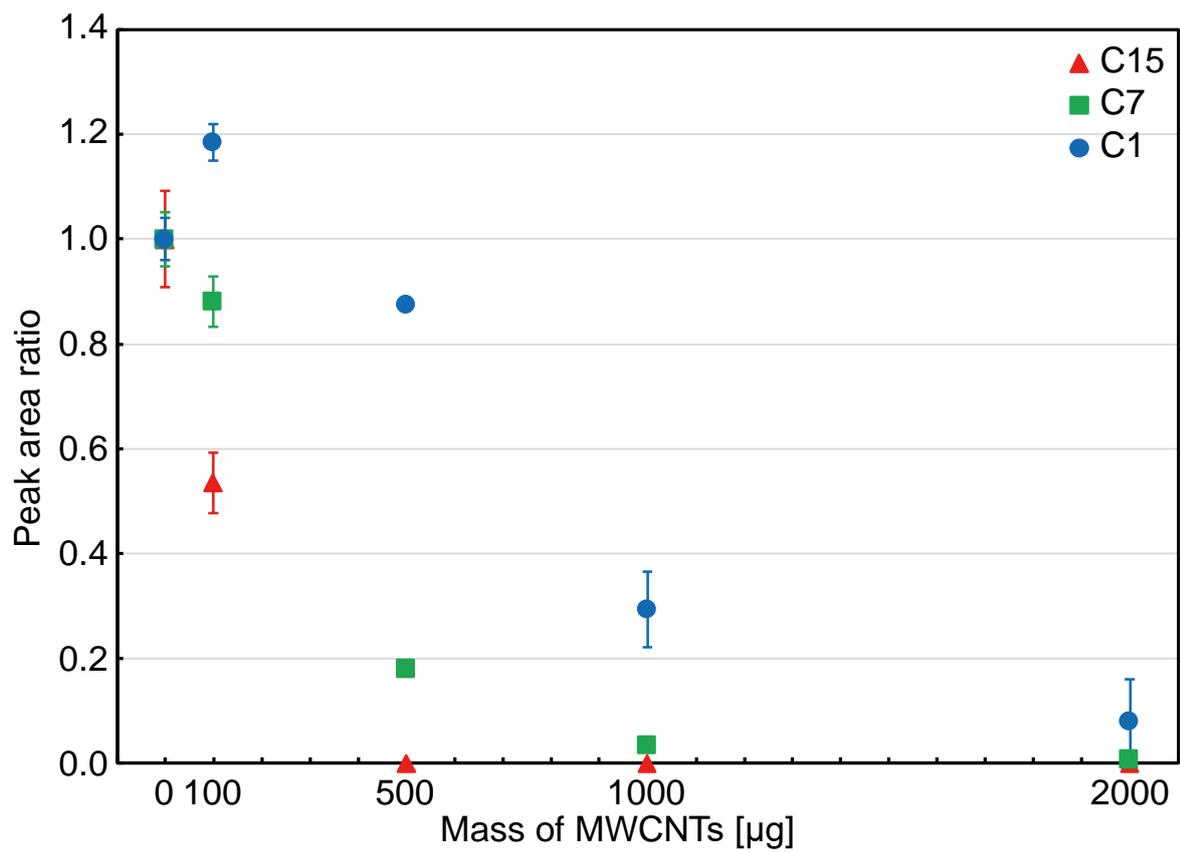


Figure 4.11. Peak area ratios of alkylcatechols in the  $m/z$  123 ion chromatograms.

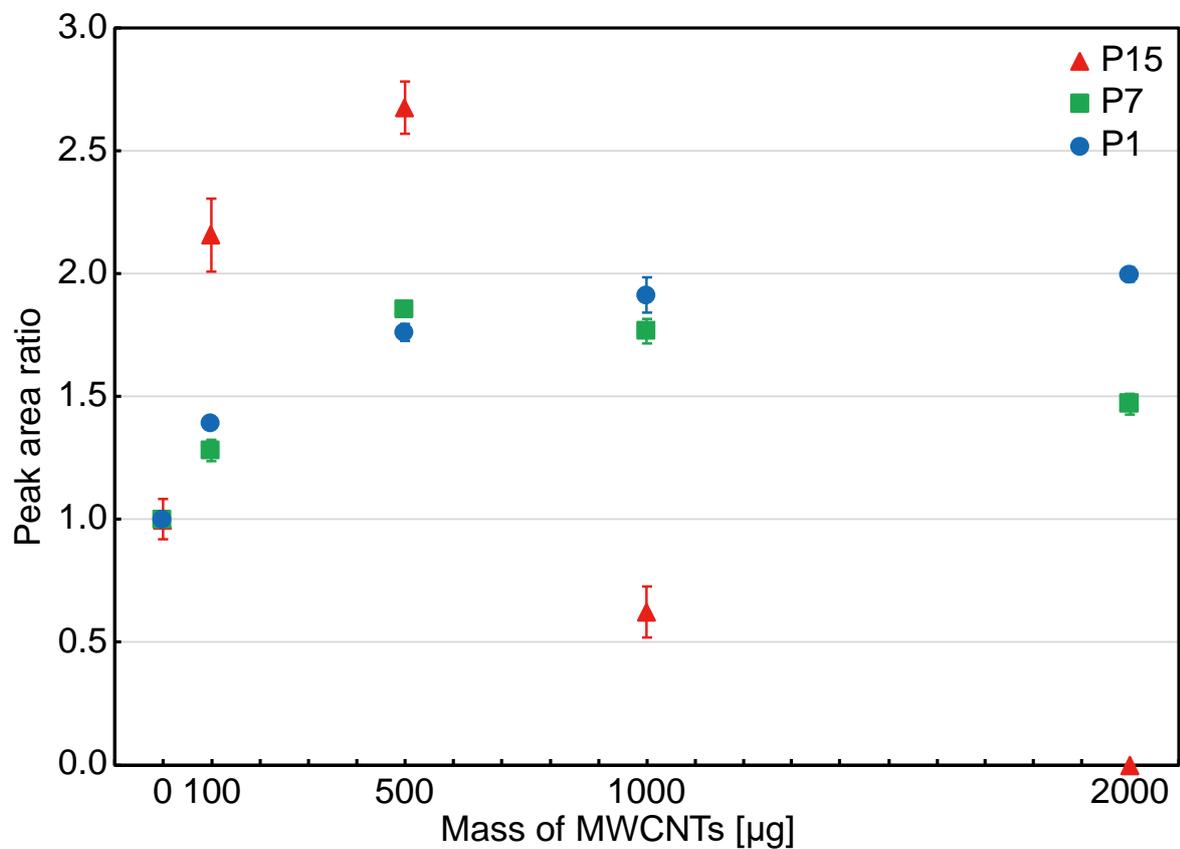


Figure 4.12. Peak area ratios of alkylcatechols in the  $m/z$  108 ion chromatograms.

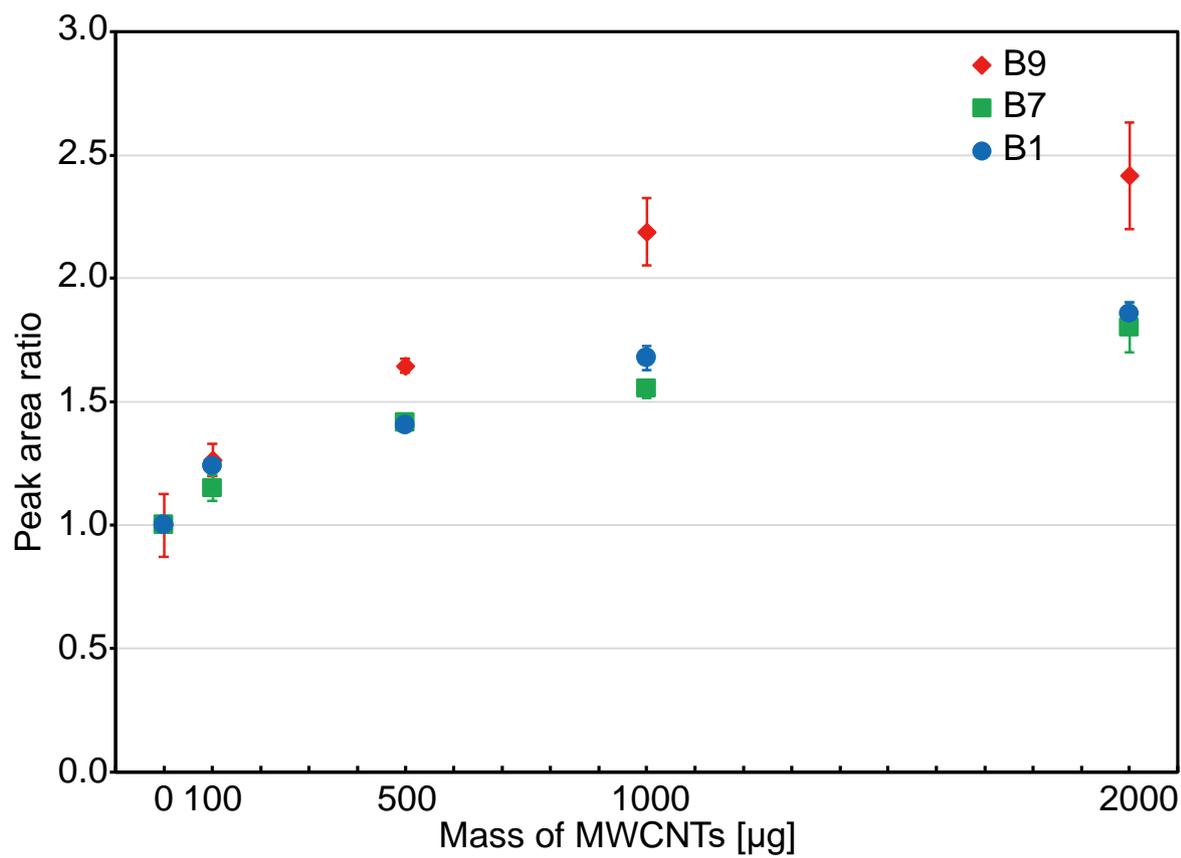


Figure 4.13. Peak area ratios of alkylcatechols in the  $m/z$  91 ion chromatograms.

#### 4.8. MWCNT 共存下におけるポリカーボネート (PC) の熱分解挙動の解析

約 2000  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における PC の結果 (Figure 4.14. (b)) と通常の結果 (Figure 4.14. (a)) を比較した。熱分解温度は 600 $^{\circ}\text{C}$  とした。両結果から、フェノール (P)、 $\alpha$ -メチルスチレン ( $\alpha\text{S}$ )、*p*-メチルフェノール (*p*-MP)、*p*-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン (*p*-MaS)、*p*-エチルフェノール (*p*-EP)、*p*-ビニルフェノール (*p*-VP)、*p*-イソプロピルフェノール (*p*-IP)、*p*-イソプロペニルフェノール (*p*-IP')、*p*-ヒドロキシ-2, 2-ジフェニルプロパン (*p*-HDPP)、ビスフェノール A (BA) のピークが確認された。帰属した成分のピーク面積値の総和に対するそれぞれの成分のピーク面積値の割合を算出した (Table 4.7.)。多量の MWCNT 共存下の結果から、通常の結果と比較して *p*-HDPP および BA が著しく減少し、P、 $\alpha\text{S}$  および *p*-IP' が著しく増加することが示された。このピーク面積比の変化は、PC の熱分解物組成の変化を示している。また、減少した成分と増加した成分から考察すると、*p*-HDPP から  $\alpha\text{S}$  および P、BA から *p*-IP' および P がそれぞれ生成することが示唆された (Scheme 4.2.)。この熱分解物組成の変化の原因としては、熱分解により PC から生じた *p*-HDPP および BA が MWCNT 表面に瞬間的に吸着される際に、最安定配座がとれないために芳香環に挟まれた結合が開裂することが考えられる。さらに、これまでの結果では末端二重結合を有する熱分解物と連続する芳香環構造との相互作用が示されてきたが、PC の結果から末端二重結合を持たない熱分解物においても相互作用を起こすことが確認された。これは、熱分解物の芳香環と MWCNT 表面との相互作用によるものであると推測される。また、共存させる炭素材料の質量を増加させることによって、*p*-HDPP および BA をほぼ完全に他の熱分解物へ変換可能であることが示された。

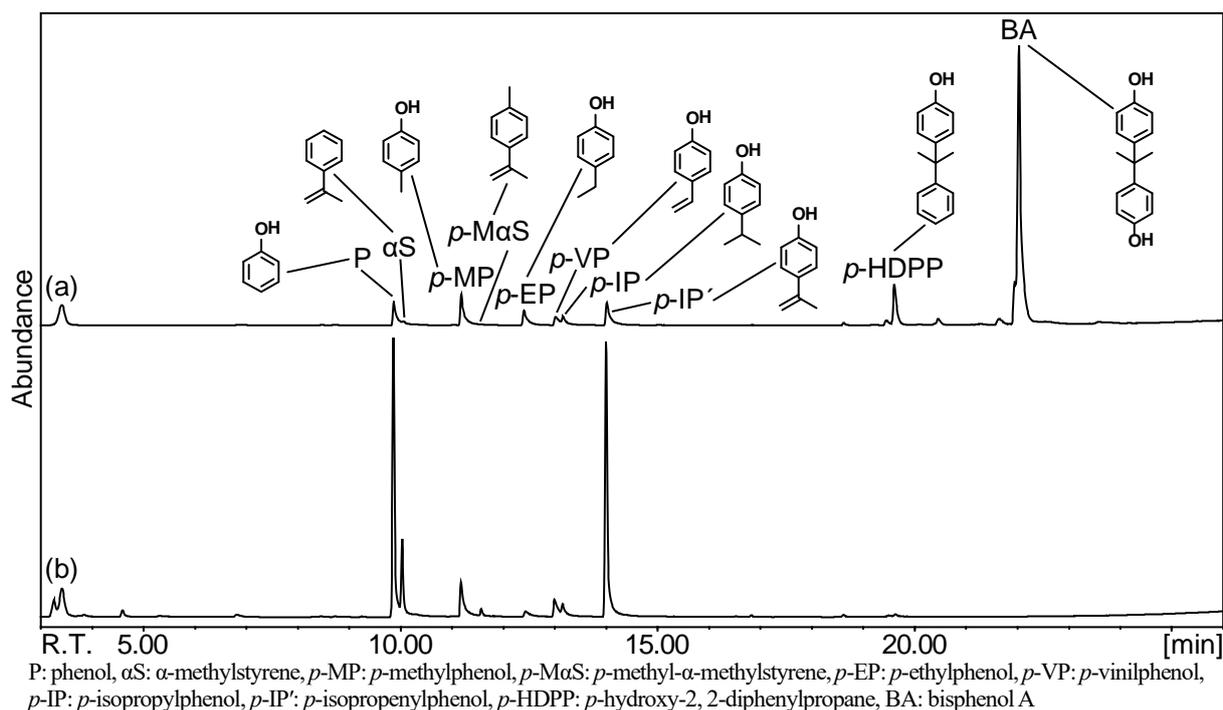
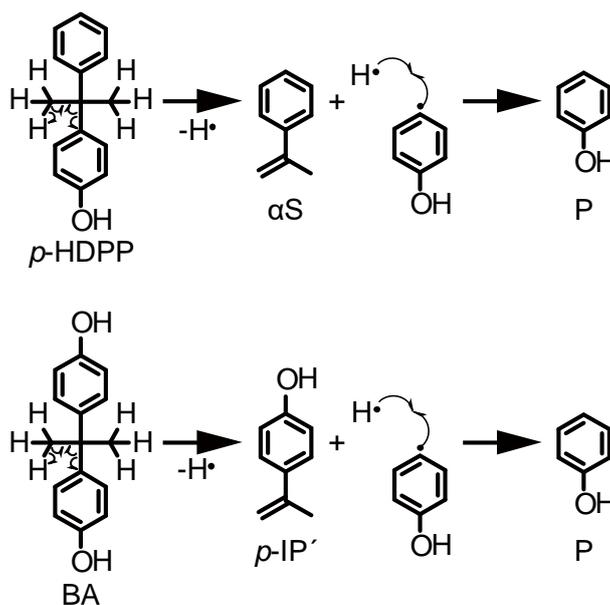


Figure 4.14. Total ion chromatograms of PC. (a) Usual pyrogram, and (b) using a large of MWCNT.

**Table 4.7.**  
Peak area ratio of PC pyrolysis products.

Nanocarbon	weight [ $\mu\text{g}$ ]	Peak area ratio [%]									
		P	$\alpha\text{S}$	<i>p</i> -MP	<i>p</i> -MaS	<i>p</i> -EP	<i>p</i> -VP	<i>p</i> -IP	<i>p</i> -IP'	<i>p</i> -HDPP	BA
(a)	-	4.7	1.3	6.5	0.2	3.9	2.0	2.3	6.1	8.5	64.5
(b)	MWCNT	2281	35.4	10.3	6.8	0.9	1.7	3.7	2.7	37.8	0.7

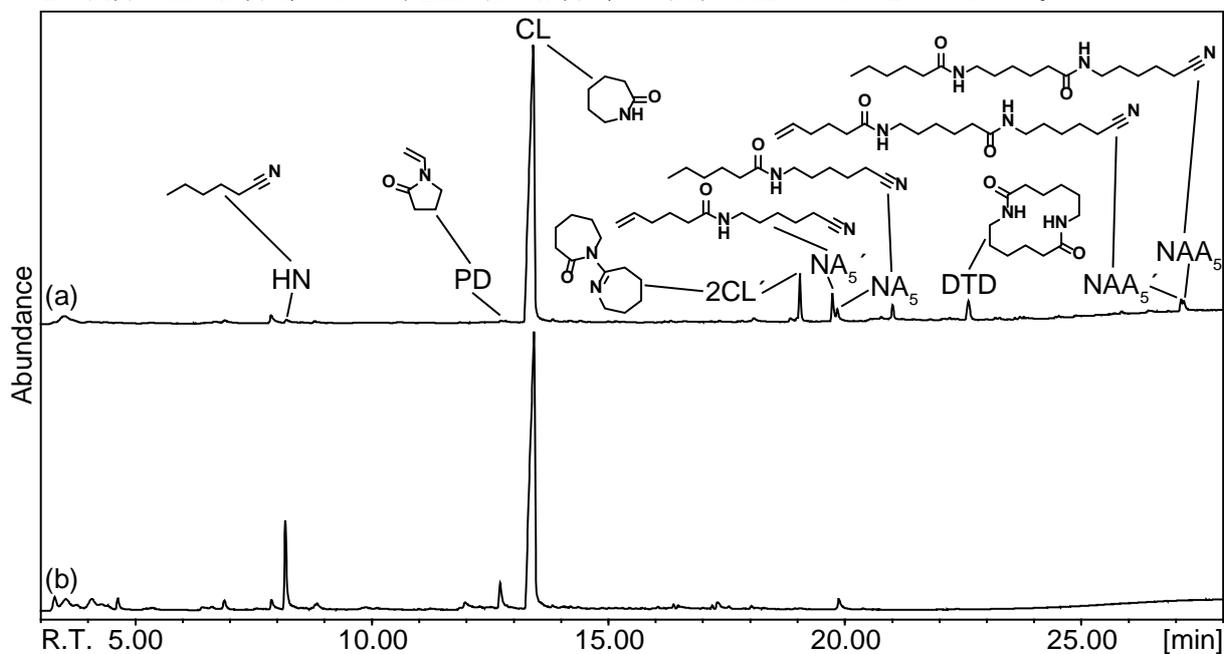
P: phenol,  $\alpha\text{S}$ :  $\alpha$ -methylstyrene, *p*-MP: *p*-methylphenol, *p*-MaS: *p*-methyl- $\alpha$ -methylstyrene, *p*-EP: *p*-ethylphenol, *p*-VP: *p*-vinylphenol, *p*-IP: *p*-isopropylphenol, *p*-IP': *p*-isopropenylphenol, *p*-HDPP: *p*-hydroxy-2, 2-diphenylpropane, BA: bisphenol A, (a) Usual pyrogram, (b) using a large of MWCNT.



**Scheme 4.2.** Reaction mechanism for *p*-HDPP and BA.

#### 4.9. MWCNT 共存下におけるナイロン 6 (N6) の熱分解挙動の解析

約 2000  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における N6 の結果 (Figure 4.15. (b)) と通常の結果 (Figure 4.15. (a)) を比較した。熱分解温度は 500°C とした。両結果から、ヘキサニトリル (HN)、N-ビニル-2-ピロリドン (PD)、 $\epsilon$ -カプロラクタム (CL)、2H-アゼピン-2-オン、ヘキサヒドロ-1-(3,4,5,6-テトラヒドロ-2H-アゼピン-7-イル)-(2CL)、N-(5-シアノペンチル)ヘキサ-5-エンアミド (NA<sub>5</sub>'), N-(5-シアノペンチル)ヘキサニド (NA<sub>5</sub>)、1,8-ジアザシクロテトラデカン-2,9-ジオン (DTD)、N-(5-シアノペンチル)-6-ヘキサ-5-エンアミド (NNA<sub>5</sub>'), N-(5-シアノペンチル)-6-ヘキサニド (NNA<sub>5</sub>) のピークが確認された。帰属した成分のピーク面積値の総和に対するそれぞれの成分のピーク面積値の割合を算出した (Table 4.8.)。多量の MWCNT 共存下の結果から、通常の結果と比較してリテンションタイム 15 min 以降のほとんどの高分子量な熱分解物のピーク強度が著しく減少し、HN および PD のピーク強度が著しく増加することが示された。このピーク面積比の変化は、N6 の熱分解物組成の変化を示している。この結果から、N6 においても他のポリマーと同様に熱分解物が連続する芳香環構造との相互作用により他の熱分解物に変化することが示唆された。また、CL がほとんど変化していないことから、PVDF の結果と同様に環状化合物は影響を受けにくいことが示唆された。しかしながら、反応機構の推定までには至らなかった。また、共存させる炭素材料の質量を増加させることによって、リテンションタイム 15 min 以降のほとんどの高分子量な熱分解物をほぼ完全に他の熱分解物へ変換可能であることが示された。



HN: hexanenitrile, PD: *N*-vinyl-2-pyrrolidone, CL:  $\epsilon$ -caprolactam, 2CL: 2H-azepin-2-one, hexahydro-1-(3,4,5,6-tetrahydro-2H-azepin-7-yl)-, NA<sub>5</sub>': *N*-(5-cyanopentyl)hex-5-enamide, NA<sub>5</sub>: *N*-(5-cyanopentyl)hexanamide, DTD: 1,8-diazacyclotetradecane-2,9-dione, NNA<sub>5</sub>': *N*-(5-cyanopentyl)-6-hex-5-enamide, NNA<sub>5</sub>: *N*-(5-cyanopentyl)-6-hexanamide

Figure 4.15. Total ion chromatograms of N6. (a) Usual pyrogram, and (b) using a large of MWCNT.

**Table 4.8.**

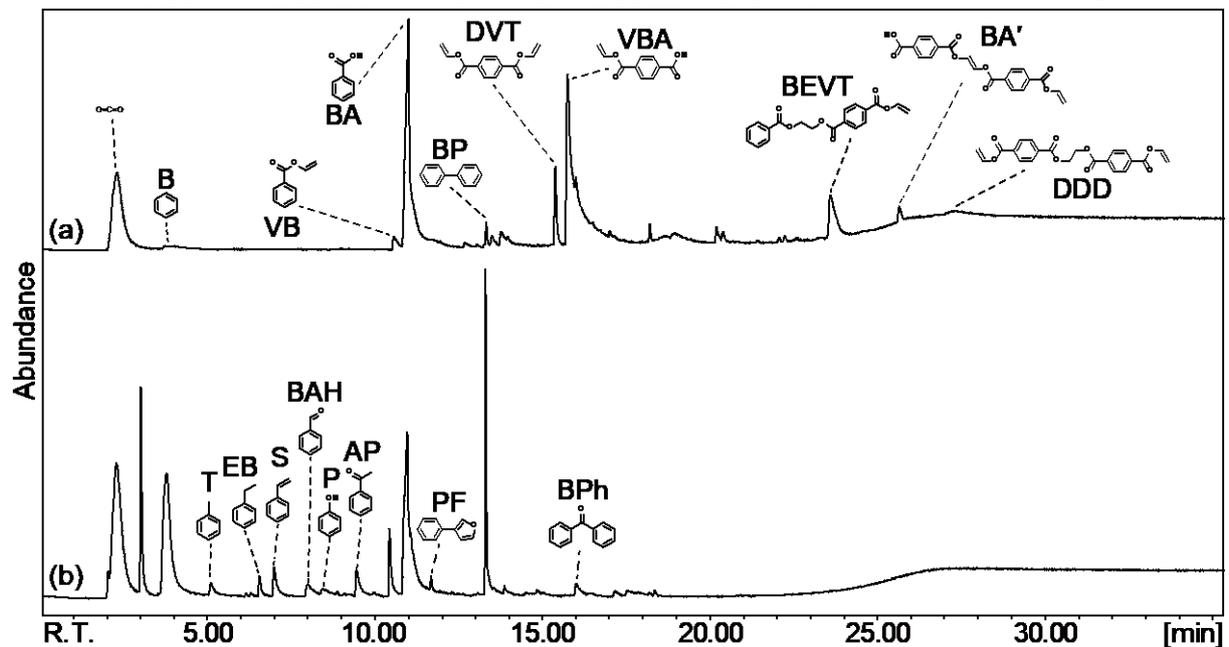
Peak area ratio of N6 pyrolysis products.

	Nanocarbon	weight [ $\mu\text{g}$ ]	Peak area ratio [%]								
			HN	PD	CL	2CL'	NA5'	NA5	DTD	NAA5'	NAA5
(a)	-	-	0.8	0.6	82.9	4.6	3.2	1.7	3.4	1.4	1.5
(b)	MWCNT	2037	12.1	5.0	80.7	0.2	0.0	1.9	0.0	0.0	0.0

HN: hexanenitrile, PD: *N*-vinyl-2-pyrrolidone, CL:  $\epsilon$ -caprolactam, 2CL': 2H-azepin-2-one, hexahydro-1-(3, 4, 5, 6-tetrahydro-2H-azepin-7-yl)-, NA5': *N*-(5-cyanopentyl)hex-5-enamide, NA5: *N*-(5-cyanopentyl)hexanamide, DTD: 1, 8-diazacyclotetradecane-2, 9-dione, NNA5': *N*-(5-cyanopentyl)-6-hex-5-enamide, NNA5: *N*-(5-cyanopentyl)-6-hexanamide, (a) Usual pyrogram, (b) using a large of MWCNT.

#### 4.10. MWCNT 共存下におけるポリエチレンテレフタレート (PET) の熱分解挙動の解析

約 2000  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における PET の結果 (Figure 4.16. (b)) と通常の結果 (Figure 4.16. (a)) を比較した。熱分解温度は 500 $^{\circ}\text{C}$  とした。通常の結果から、二酸化炭素、ベンゼン (B)、ビニルベンゾエイト (VB)、ベンゾイックアシッド (BA)、ビフェニル (BP)、ジビニルテレフタレート (DVT)、4-((ビニロキシ)カルボニル)ベンゾイックアシッド (VBA)、2-(ベンゾイロキシ)エチルビニルテレフタレート (BEVT)、(E)-4-(((2-((4-((ビニロキシ)カルボニル)ベンゾイル)オキシ)ビニル)オキシ)カルボニル)ベンゾイックアシッド (BA'), O,O'-エタン-1,2-ジイルジビニルジテレフタレート (DDD) のピークが確認された。また、MWCNT 共存下における結果から、新たにトルエン (T)、エチルベンゼン (EB)、スチレン (S)、ベンズアルデヒド (BAH)、フェノール (P)、アセトフェノン (AP)、3-フェニルフラン (PF)、ベンゾフェノン (BPh) のピークが検出された。多量の MWCNT 共存下の結果から、通常の結果と比較してリテンションタイム 15 min 以降のほとんどの高分子量な熱分解物のピーク強度が著しく減少し、BP やそれよりも低分子量な熱分解物のピーク強度が著しく増加することが示された。この結果から、熱分解物組成の変化が確認され、PET においても他のポリマーと同様に熱分解物が連続する芳香環構造との相互作用により他の熱分解物に変化することが示唆された。しかしながら、反応機構の推定までには至らなかった。また、共存させる炭素材料の質量を増加させることによって、リテンションタイム 15 min 以降のほとんどの高分子量な熱分解物をほぼ完全に他の熱分解物へ変換可能であることが示された。



B: benzene, VB: vinyl benzoate, BA: benzoic acid, BP: biphenyl, DVT: divinyl terephthalate, VBA: 4-((vinylloxy)carbonyl)benzoic acid, BEVT: 2-(benzoyloxy)ethyl vinyl terephthalate, BA': (E)-4-(((2-((4-((vinylloxy)carbonyl)benzoyl)oxy)vinyl)oxy)carbonyl)benzoic acid, DDD: O,O'-ethane-1,2-diyl divinyl diterephthalate, T: Toluene, EB: ethylbenzene, S: Styrene, BAH: benzaldehyde, P: phenol, PF: 3-phenylfuran, BPh: benzophenone

Figure 4.16. Total ion chromatograms of PET. (a) Usual pyrogram, and (b) using a large of MWCNT.

#### 4.11. MWCNT 共存下におけるポリブチレンテレフタレート (PBT) の熱分解挙動の解析

約 2000  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における PET の結果 (Figure 4.17. (b)) と通常の結果 (Figure 4.17. (a)) を比較した。熱分解温度は 500 $^{\circ}\text{C}$  とした。通常の結果から、ブタジエン (BD)、テトラヒドロフラン (THF)、ベンゾイックアシッド (BA)、ブタ-3-エン-1-イルベンゾエイト (BEB)、4-((ブタ-3-エン-1-イロキシ)カルボニル)ベンゾイックアシッド (BEBA)、テレフタリックアシッド (TA)、ジ(ブタ-3-エン-1-イル)テレフタレート (DBT)、4-(ベンゾイロキシ)ブチルブタ-3-エン-1-イルテレフタレート (BBBT)、4-((4-((ブタ-3-エン-1-イロキシ)カルボニル)ベンゾイル)オキシ)ブトキシ)カルボニル)ベンゾイックアシッド (BBBT')、ジ(ブタ-3-エン-1-イル) O,O'-ブタン-1,4-ジイルジテレフタレート (BBBT'') のピークが確認された。また、MWCNT 共存下における結果から、新たにベンゼン (B)、トルエン (T)、3-フェニルフラン (PF)、ブチルベンゾエイト (BB)、ベンゾフェノン (BPh) のピークが検出された。多量の MWCNT 共存下の結果から、通常の結果と比較してリテンションタイム 15 min 以降のほとんどの高分子量な熱分解物のピーク強度が著しく減少し、BA や BEB、それよりも低分子量な熱分解物のピーク強度が著しく増加することが示された。この結果から、熱分解物組成の変化が確認され、PBT においても他のポリマーと同様に熱分解物が連続する芳香環構造との相互作用により他の熱分解物に変化することが示唆された。しかしながら、反応機構の推定までには至らなかった。また、共存させる炭素材料の質量を増加させることによって、リテンションタイム 15 min 以降のほとんどの高分子量な熱分解物をほぼ完全に他の熱分解物へ変換可能であることが示された。

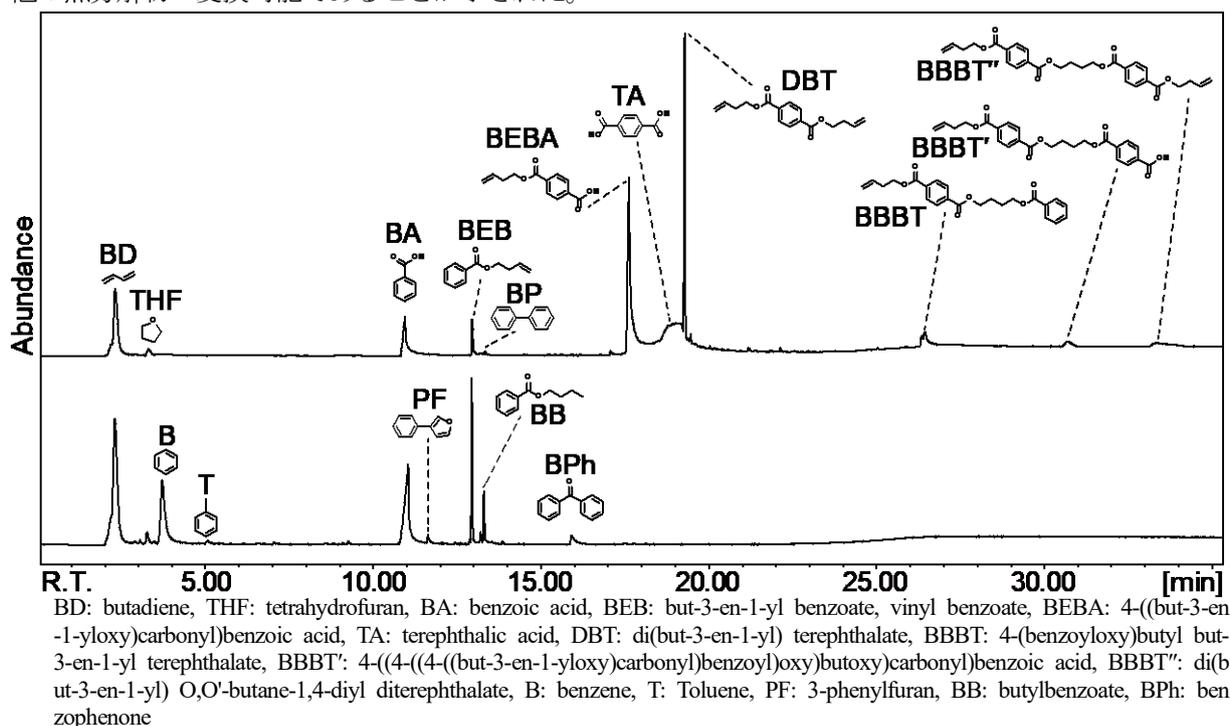


Figure 4.17. Total ion chromatograms of PBT. (a) Usual pyrogram, and (b) using a large of MWCNT.

#### 4.12. MWCNT 共存下におけるポリフェニレンスルフィド (PPS) の熱分解挙動の解析

約 2000  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における PPS の結果 (Figure 4.18. (b)) と通常の結果 (Figure 4.18. (a)) を比較した。熱分解温度は 650 $^{\circ}\text{C}$  とした。通常の結果から、二酸化硫黄、ベンゼン (B)、ベンゼンチオール (BT)、ビフェニル (BP)、ジフェニルスルファン (DPS)、(1,1'-ビフェニル)-4-チオール (BPT)、ジベンゾ[b,d]チオフェン (DT)、4-(フェニルチオ)ベンゼンチオール (PBT)、ジベンゾ[b,d]チオフェン-2-チオール (DTT)、1,4-ビス(フェニルチオ)ベンゼン (BPB)、4-((4-(ジベンゾ[b,d]チオフェン-2-イルチオ)フェニル)チオ)ベンゼンチオール (DTPBT) のピークが確認された。多量の MWCNT 共存下の結果から、通常の結果と比較して比較的高分子量な熱分解物である BPB および DTPBT のピーク強度の顕著な減少、および比較的低分子量な熱分解物である DPS および BPT のピーク強度の顕著な増加が確認された。また、単量体である BT のピーク強度の顕著な減少、および B のピーク強度の増加が確認され、BT から B への分解が示唆されたが反応機構の推定には至らなかった。この結果から、熱分解物組成の変化が確認され、PPS においても他のポリマーと同様に熱分解物が連続する芳香環構造との相互作用により他の熱分解物に変化することが示唆された。しかしながら、反応機構の推定までには至らなかった。また、共存させる炭素材料の質量を増加させることによって、DTPBT のような高分子量な熱分解物をほぼ完全に他の熱分解物へ変換可能であることが示された。

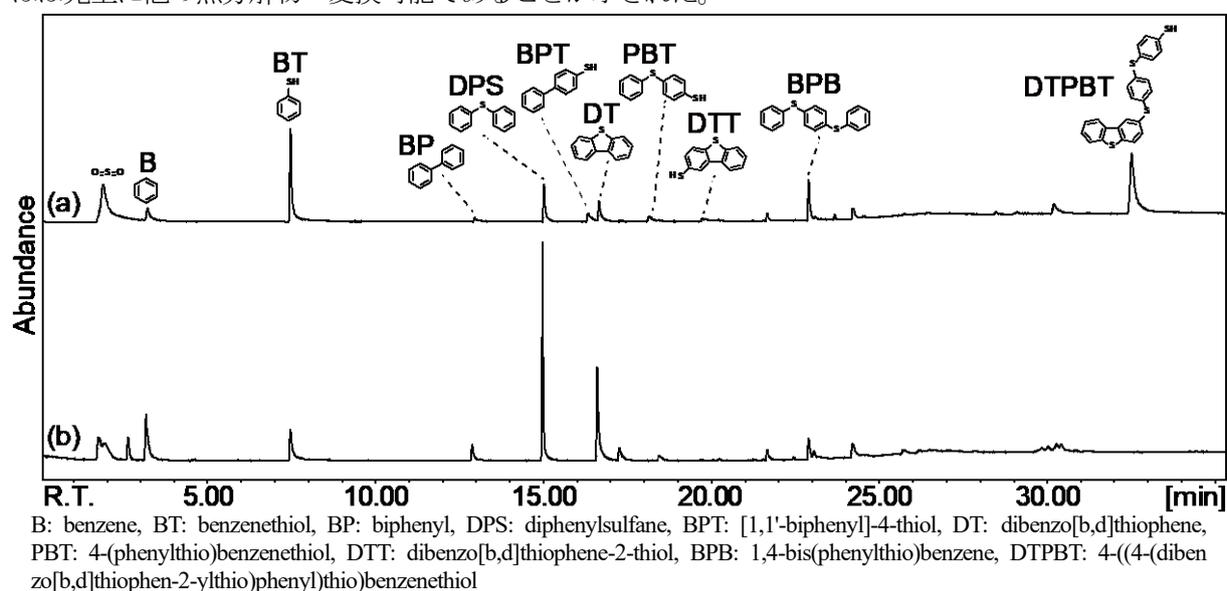


Figure 4.18. Total ion chromatograms of PPS. (a) Usual pyrogram, and (b) using a large amount of MWCNT.

#### 4.13. MWCNT 共存下におけるポリエーテルサルフォン (PES) の熱分解挙動の解析

約 2000  $\mu\text{g}$  の MWCNT 共存下における PPS の結果 (Figure 4.19. (b)) と通常の結果 (Figure 4.19. (a)) を比較した。熱分解温度は 650 $^{\circ}\text{C}$  とした。通常の結果から、二酸化硫黄、ベンゼン (B)、フェノール (P)、オキシジベンゼン (ODB)、ジベンゾ[b,d]フラン (DBF)、4-フェノキシ-1,1'-ビフェニル (PBP)、1-フェノキシ-4-(フェニルスルホニル)ベンゼン (PPSB)、4,4'-スルホニルビス(フェノキシベンゼン) (SBPB) が確認された。多量の MWCNT 共存下の結果から、通常の結果と比較してリテンションタイム 20 min 以降のほとんどの高分子量な熱分解物のピーク強度が著しく減少し、さらに比較的分子量な熱分解物である P のピーク強度も著しく減少した。しかしながら、パイログラム中のいずれの化合物においても顕著なピーク強度の増加は確認されなかった。この原因としては、質量分析計の検出範囲よりも分子量が小さい化合物へと分解された可能性、または熱分解物同士の二次的な反応によって検出範囲よりも分子量が大きい化合物へと誘導された可能性が考えられる。PES においても反応機構を推測することはできなかった。また、共存させる炭素材料の質量を増加させることによって、PPSB や SBPB のような高分子量な熱分解物をほぼ完全に他の熱分解物へ変換可能であることが示された。

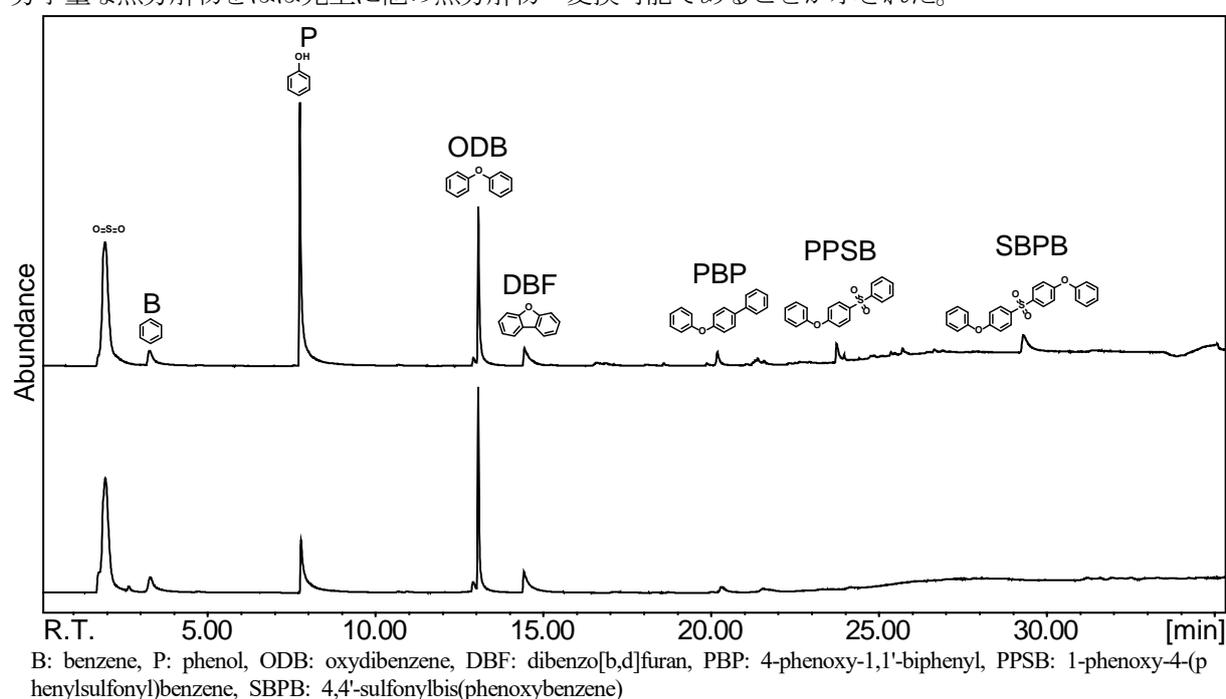


Figure 4.19. Total ion chromatograms of PES. (a) Usual pyrogram, and (b) using a large of MWCNT.

#### 4.14. MWCNT 共存下かつ異なる熱分解温度における PS および PE の熱分解挙動の解析

PS に対して、異なる熱分解温度 (350, 450, 550, 650, 750°C) で Py-GC/MS による測定を行った結果と MWCNT 共存下において同様な測定を行った結果を比較した。通常の熱分解の結果 (Figure 4.20.) においては、350°C で SSS のみが検出、450, 550°C で PS に特徴的な熱分解物が検出、650, 750°C で高温の熱分解に特徴的な熱分解物 (★) が検出された。MWCNT 共存下における結果 (Figure 4.21.) においては、350°C で S のみが検出、450, 550, 650°C で PS に特徴的な熱分解物が検出、750°C で高温の熱分解に特徴的な熱分解物 (★) が検出された。350°C の結果において、通常の熱分解では SSS のみ、MWCNT 共存下の熱分解では S のみが検出された原因としては、SSS が MWCNT 表面と相互作用を起し S へと分解された可能性が考えられる。しかしながら、SSS から S へ直接分解される反応機構を推測するまでには至らなかった。450°C の結果において、通常の熱分解では他の熱分解物と共に SSS が検出されたが、MWCNT 共存下の熱分解では SSS は検出されず、T, EB, αS などの低分子量な熱分解物のピーク強度が増加した。この結果も、高分子量な熱分解物の低分子量な熱分解物への分解を示している。550, 650°C の結果において、通常の熱分解では熱分解温度の上昇と共に SS および SSS のピーク強度の減少、T, EB, αS のピーク強度の増加、および新たな熱分解物 (★) の検出が確認され、パイログラムに大きな変化が観察された。しかしながら、MWCNT 共存下の熱分解ではパイログラムにほとんど変化がないことが確認された。これらの結果から、MWCNT 共存下の熱分解では比較的高分子量な熱分解物が低分子量な熱分解物へと分解され、パイログラムが単純化されたことによって、熱分解温度の変化によるパイログラムの変化が小さくなることが推測された。750°C の結果において、通常の熱分解と比較して MWCNT 共存下の熱分解では T, EB, αS のピーク強度が増加しているが、検出されている熱分解物はほとんどが同一であり、パイログラムは大きく変化しないことが示された。

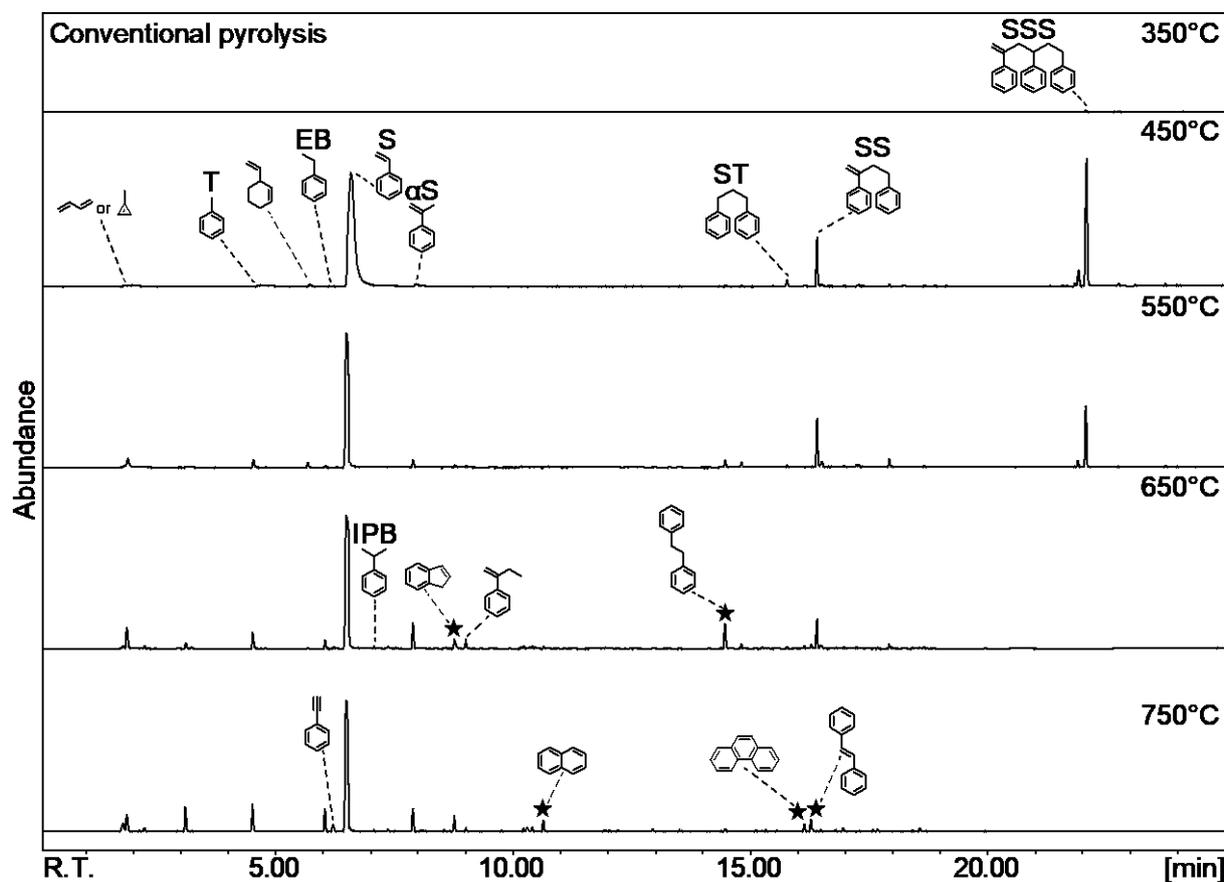


Figure 4.20. Pyrograms of PS at 350, 450, 550, 650, 750°C

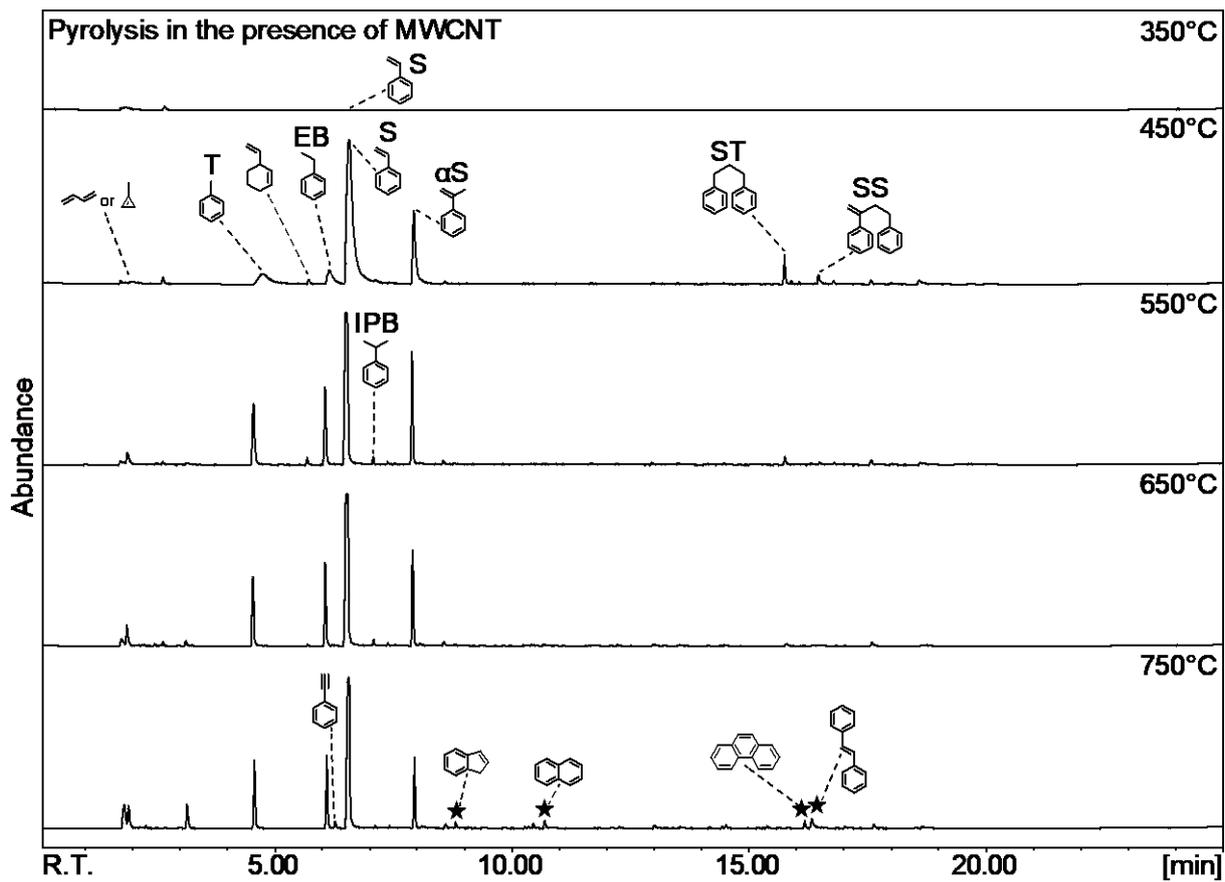


Figure 4.21. Pyrograms of PS with MWCNT at 350, 450, 550, 650, 750°C

PE に対して、異なる熱分解温度 (350, 450, 550, 650, 750°C) で Py-GC/MS による測定を行った結果と MWCNT 共存下において同様な測定を行った結果を比較した。通常の熱分解の結果 (Figure 4.22.) および MWCNT 共存下における結果 (Figure 4.23.) の両結果において、350°C ではほとんど何も検出されないことが確認された。通常の熱分解の結果 (Figure 4.22.) においては、450, 550, 650°C で PE に特徴的な熱分解物が検出、750°C で非常に低分子量な熱分解物や高温の熱分解に特徴的な環化した熱分解物が検出された。MWCNT 共存下における結果 (Figure 4.23.) においては、450°C でいくつかの低分子量な熱分解物が検出、550, 650°C で PE に特徴的な熱分解物および通常の熱分解では検出されないアルキルベンゼンやアルキルトルエンなどの芳香族炭化水素が検出、750°C で非常に低分子量な熱分解物や高温の熱分解に特徴的な環化した熱分解物が検出された。350°C の結果において、通常の熱分解および MWCNT 共存下の熱分解の両結果にてほとんど何も検出されなかった。これは、350°C では PE が熱分解されないことを示している。450°C の結果において、通常の熱分解では低分子量な熱分解物を除く PE に特徴的な熱分解物であるアルカジエン、アルケンおよびアルカンが検出され、MWCNT 共存下の熱分解ではヘキサンのような低分子量な熱分解物しか検出されなかった。この結果は、高分子量な熱分解物の低分子量な熱分解物への分解した可能性もしくは高分子量な熱分解物が MWCNT に吸着した状態を維持している可能性を示唆している。550, 650°C の結果において、通常の熱分解では熱分解温度の上昇と共に低分子量な熱分解物のピーク強度が増加し、MWCNT 共存下の熱分解では低分子量な熱分解物のピーク強度の増加および芳香族炭化水素のピーク強度の増加が確認された。熱分解温度の上昇と共に低分子量な熱分解物のピーク強度が増加する原因としては、高分子量な熱分解物がより大きな熱エネルギーを受けるとそれより小さな熱分解物へと分解されるためであると考えられる。芳香族炭化水素のピーク強度が増加する原因としては、芳香族炭化水素が熱分解物同士の二次的な反応によって生成するため、熱分解温度が高いほうが分子の運動が活発になり、二次的な反応が起きやすいためであると考えられる。これらの結果から、PE の MWCNT 共存下の熱分解では PS とは異なり、低分子量な熱分解物のピーク強度が増加したものの、芳香族炭化水素が新たに生成したため、パイログラムが通常の熱分解と比較して複雑化し、熱分解温度の変化によるパイログラムの変化も観察された。750°C の結果において、通常の熱分解と比較して MWCNT 共存下の熱分解では T のピーク強度が増加しているが、検出されている熱分解物はほとんどが同一であり、パイログラムは大きく変化しないことが示された。

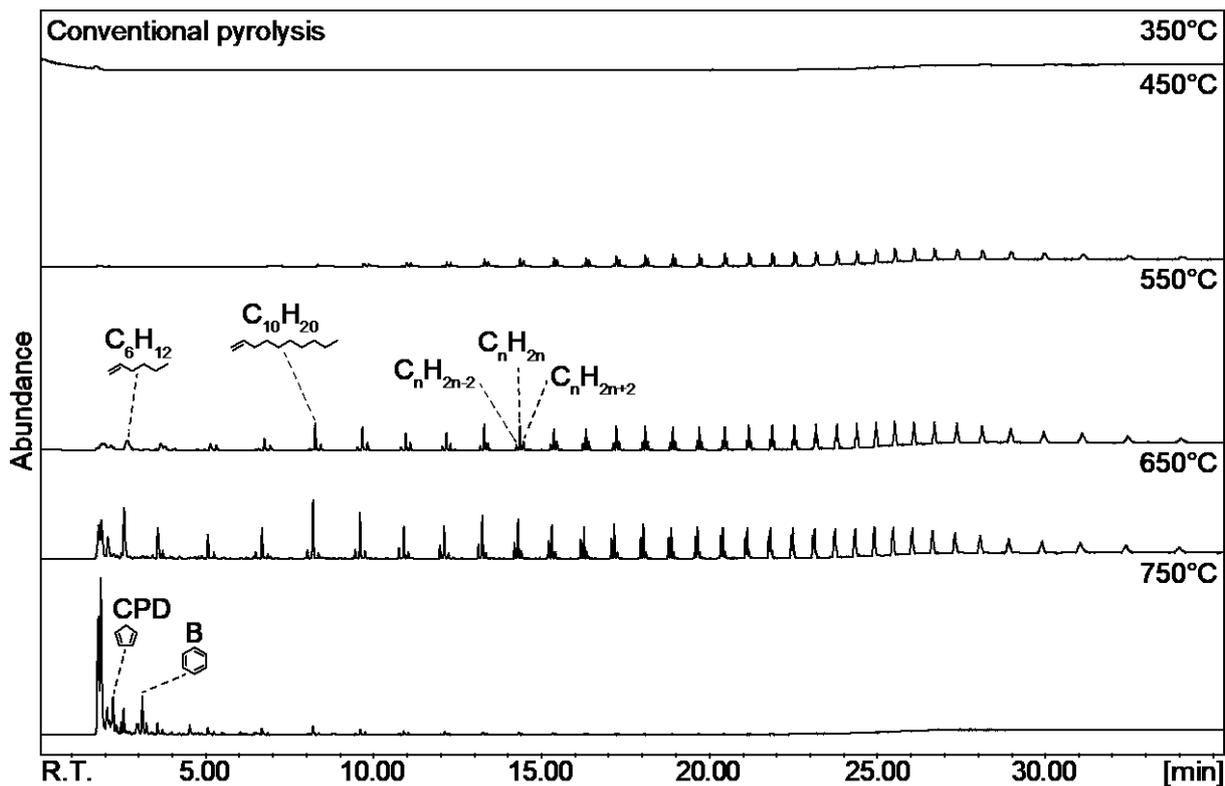


Figure 4.22. Pyrograms of PE at 350, 450, 550, 650, 750°C

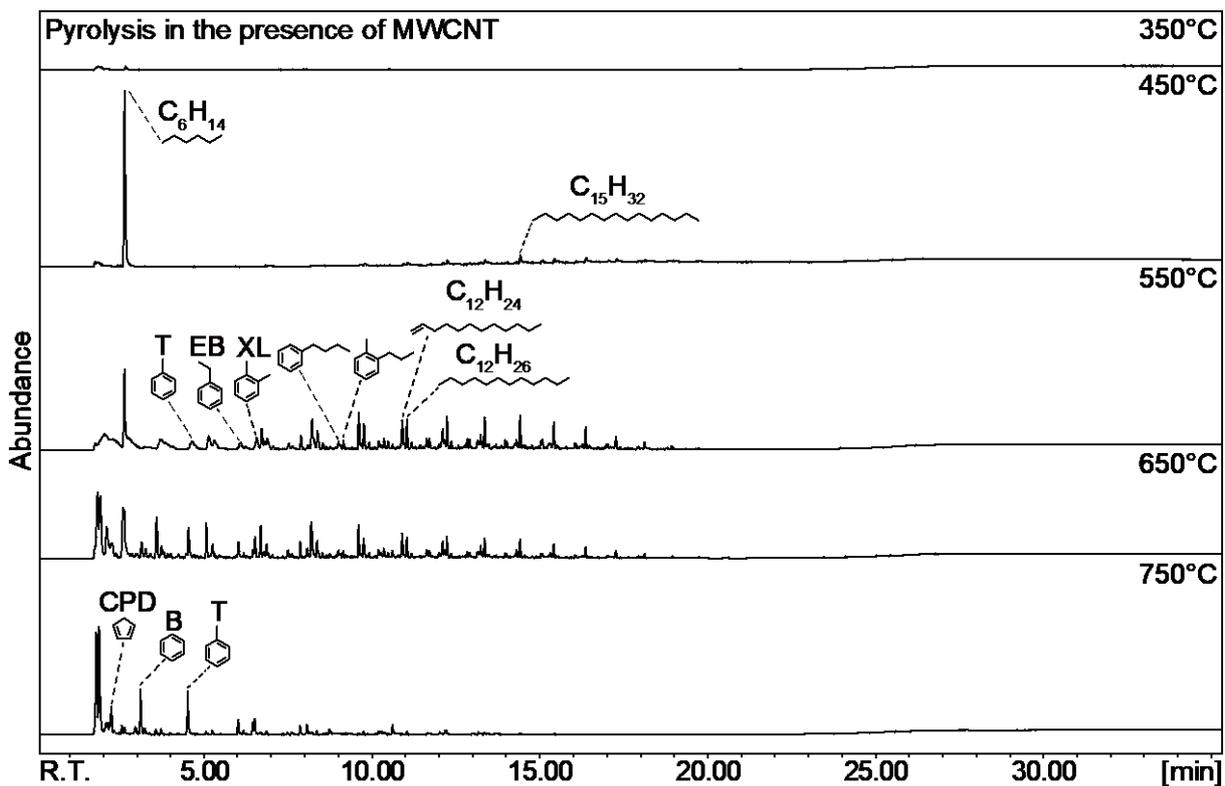


Figure 4.23. Pyrograms of PE with MWCNT at 350, 450, 550, 650, 750°C

#### 4.15. 異なる表面積を有する GNP 共存下における PS の熱分解挙動の解析

PS に対して、異なる表面積 (50–80, 120–150, 300, 500, 750 m<sup>2</sup>/g) を有する同質量の GNP 共存下にて Py-GC/MS による測定を行い、通常の熱分解の結果と比較した (Figure 4.24.)。通常の Py-GC/MS の結果からトルエン (T)、エチルベンゼン (EB)、スチレン単量体 (S)、 $\alpha$ -メチルスチレン ( $\alpha$ S)、1, 3-ジフェニルプロパン (ST)、スチレン二量体 (SS)、スチレン三量体 (SSS) が検出された。共存する GNP の表面積の増加に伴って、SS および SSS のピーク強度の減少、さらに T および EB のピーク強度の増加が確認された。また、通常の熱分解の結果と比較して  $\alpha$ S のピーク強度は共存する GNP の表面積が 120–150 m<sup>2</sup>/g まで増加し、それ以降はほとんど変化がなかった。さらに、通常の熱分解の結果と比較して ST のピーク強度は共存する GNP の表面積が 300 m<sup>2</sup>/g まで増加し、それ以降は表面積の増加に伴って減少した。 $\alpha$ S のピーク強度の挙動や ST のピーク強度の増減は、 $\alpha$ S および ST の生成量と分解量に起因すると考えられ、 $\alpha$ S は 120–150 m<sup>2</sup>/g 以降で生成量と分解量が均衡し、ST は 300 m<sup>2</sup>/g 以降で分解量が生成量を上回ると推測された。共存する GNP の表面積が 120–150 m<sup>2</sup>/g の結果においてイソプロピルベンゼン (IPB) が新たに検出され、それ以降は表面積の増加に伴って IPB のピーク強度が増加した。これらの結果から、共存する GNP の表面積の増加に伴って、通常の熱分解の結果と比較して熱分解物の組成変化が徐々に大きくなることが確認された。したがって、炭素材料共存下における熱分解物組成の変化は炭素材料の表面に起因していることが示唆された。また、共存する GNP の表面積が 300 m<sup>2</sup>/g の結果から、5'-フェニル-1,1':3',1"-テルフェニル (PTP) および 2-フェニルナフタレン (PN) などのいくつかの多環式化合物が検出され、300 m<sup>2</sup>/g 以降は表面積の増加に伴ってピーク強度が増加した。これらの多環式化合物が生成する原因としては、GNP 共存下における熱分解では熱分解物が熱分解炉内に通常の熱分解よりも長い時間保持されるため、熱分解物の二次的な反応が起こることが推測される。PT および PN は SSS および SS の二次的な反応によって生成すると考えられ、反応機構を推測した。(Scheme 4.3.)

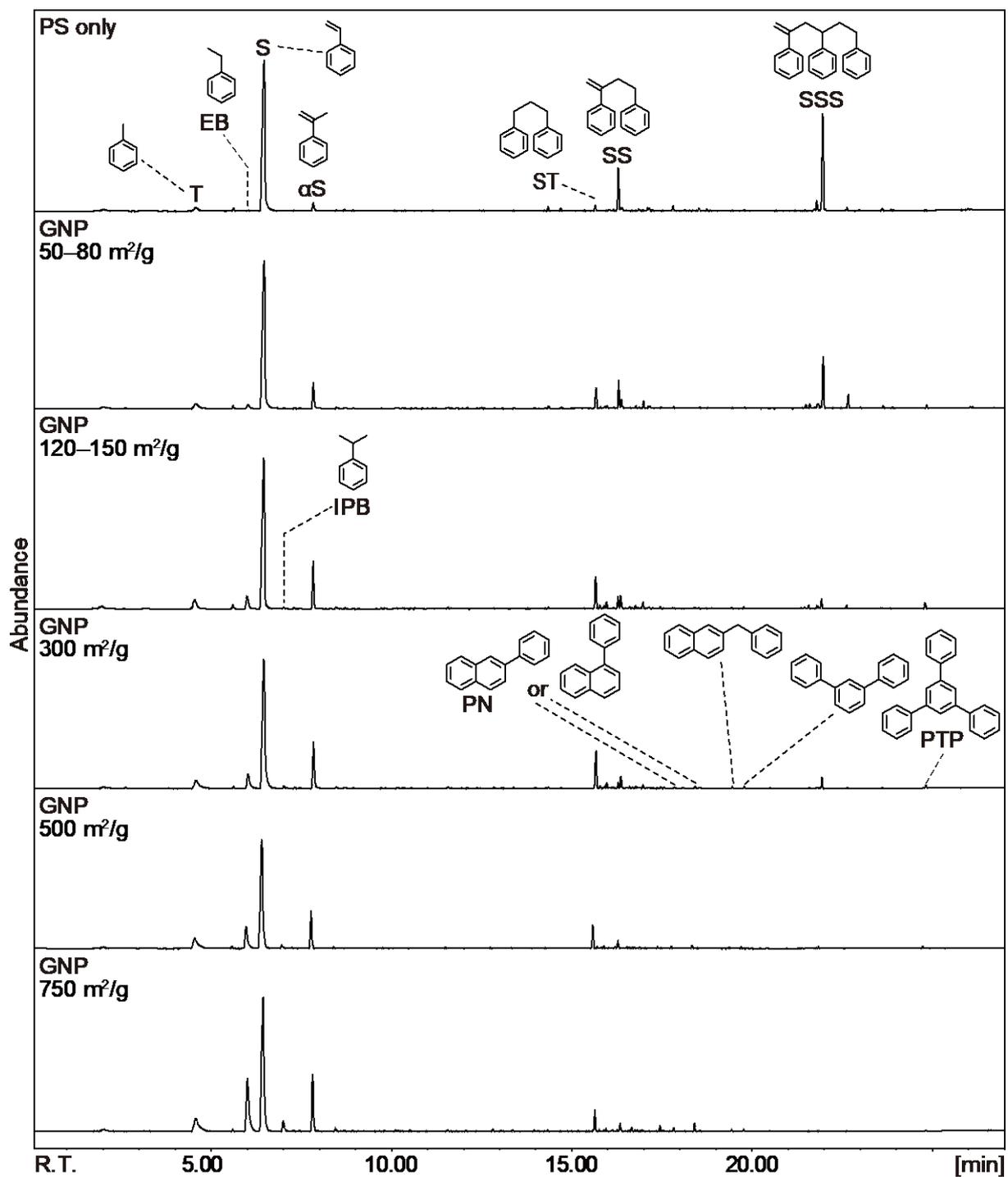
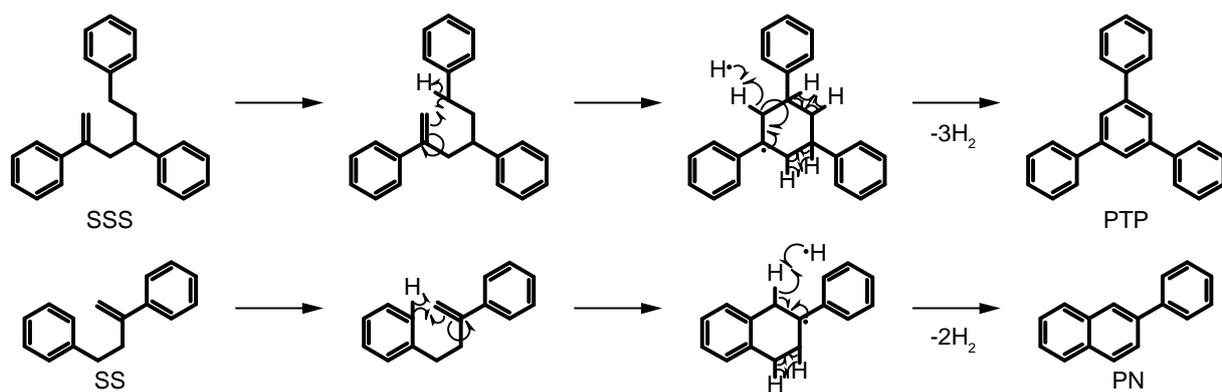


Figure 4.24. Pyrograms of PS in the presence of GNP with different surface areas.



Scheme 4.3. Reaction mechanism for PTP and PN.

#### 4.16. 繰り返し測定による共存する GNP の触媒的作用の変化の観察

GNP に対して、800°C で Py-GC/MS により測定を行い、付着物の除去および確認を行った。その後、再び同様に測定を行い、付着物が除去されたかどうか確認を行った (Figure 4.25.)。一回目の測定結果から、ヘキサン、ベンゼンおよびトルエンなどの製造時に付着したと考えられる汚染物が検出された。また、二回目の測定結果からほとんど何も検出されていないことから、付着物が完全に除去されたことが示された。PS に対して、GNP を 100 µg 共存させた状態で Py-GC/MS による測定を行い、さらに同一の GNP を用いて同様な測定を 8 回繰り返した。その後、測定に用いた GNP のみに対して 800°C で Py-GC/MS により測定を行った。さらにその後、同一の GNP を用いて PS に対する Py-GC/MS による測定を一回だけ行った (Figure 4.26.)。測定結果を比較すると、PS の繰り返し測定によるピログラムの顕著な変化は確認されなかった。また、8 回目の PS の測定後の GNP の測定結果から、二酸化炭素、ベンゼンおよびトルエンが検出された。この結果は、繰り返し測定によって PS の熱分解物由来の付着物が GNP 表面に蓄積することを示唆している。繰り返し測定による熱分解物の組成変化を詳細に解析するために、一回目の測定結果の主要な熱分解物のピーク面積値を 1 として、二回目以降の測定結果における主要な熱分解物のピーク面積比を算出した (Figure 4.27.)。SSS および SS のピーク面積比は、8 回目の測定まで増加する傾向にあり、9 回目の測定で初期値に近づくように減少した。EB および T のピーク面積比は、8 回目の測定まで減少する傾向にあり、9 回目の測定で初期値に近づくように増加した。これらの結果から、同一の GNP を共存させた状態で PS の測定を繰り返すことによって、GNP 表面に PS の熱分解物が付着し、GNP 表面と熱分解物との相互作用が弱まった結果、GNP の熱分解反応における触媒的作用が弱まると推測された。また、800°C で加熱することでその付着物を除去することができ、触媒的作用も回復することが示された。Figure 4.28. に 5, 6 および 9 回測定の結果を示す。いずれの測定においても、最後の測定と最後から一つ前の測定の間で GNP に対して 800°C での加熱を行った。いずれの結果においても、GNP の加熱前まで触媒的作用が弱まる傾向にあり、GNP の加熱後は触媒的作用が回復する傾向にあることが示された。

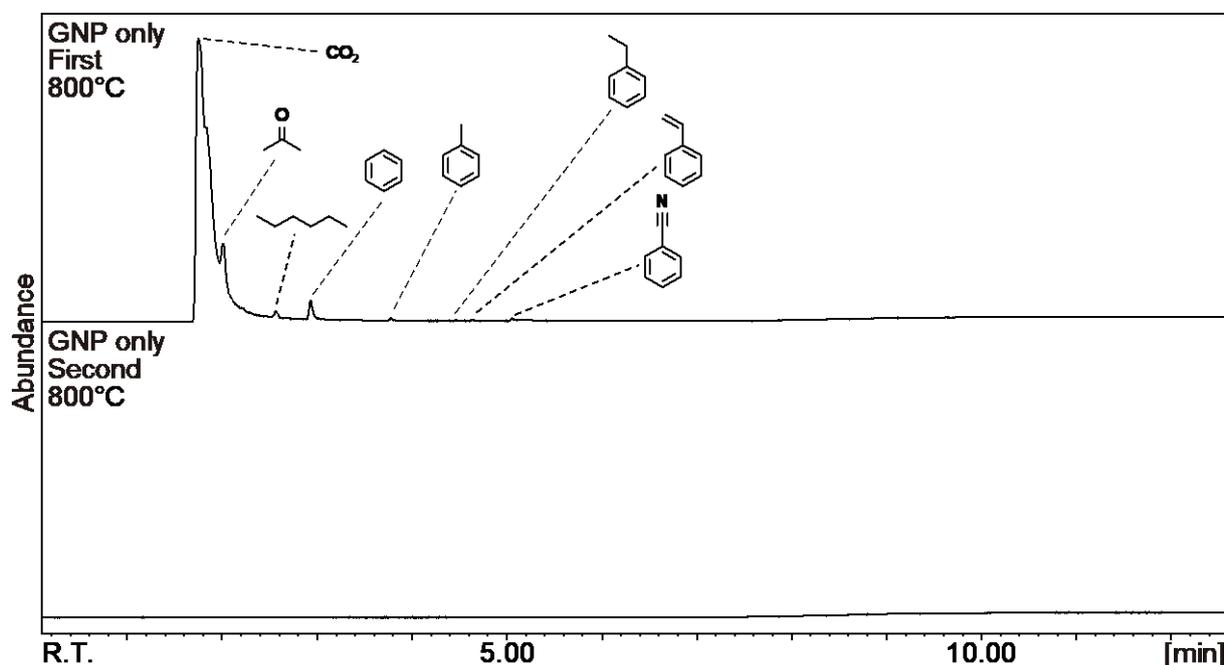


Figure 4.25. Pyrograms of GNP.

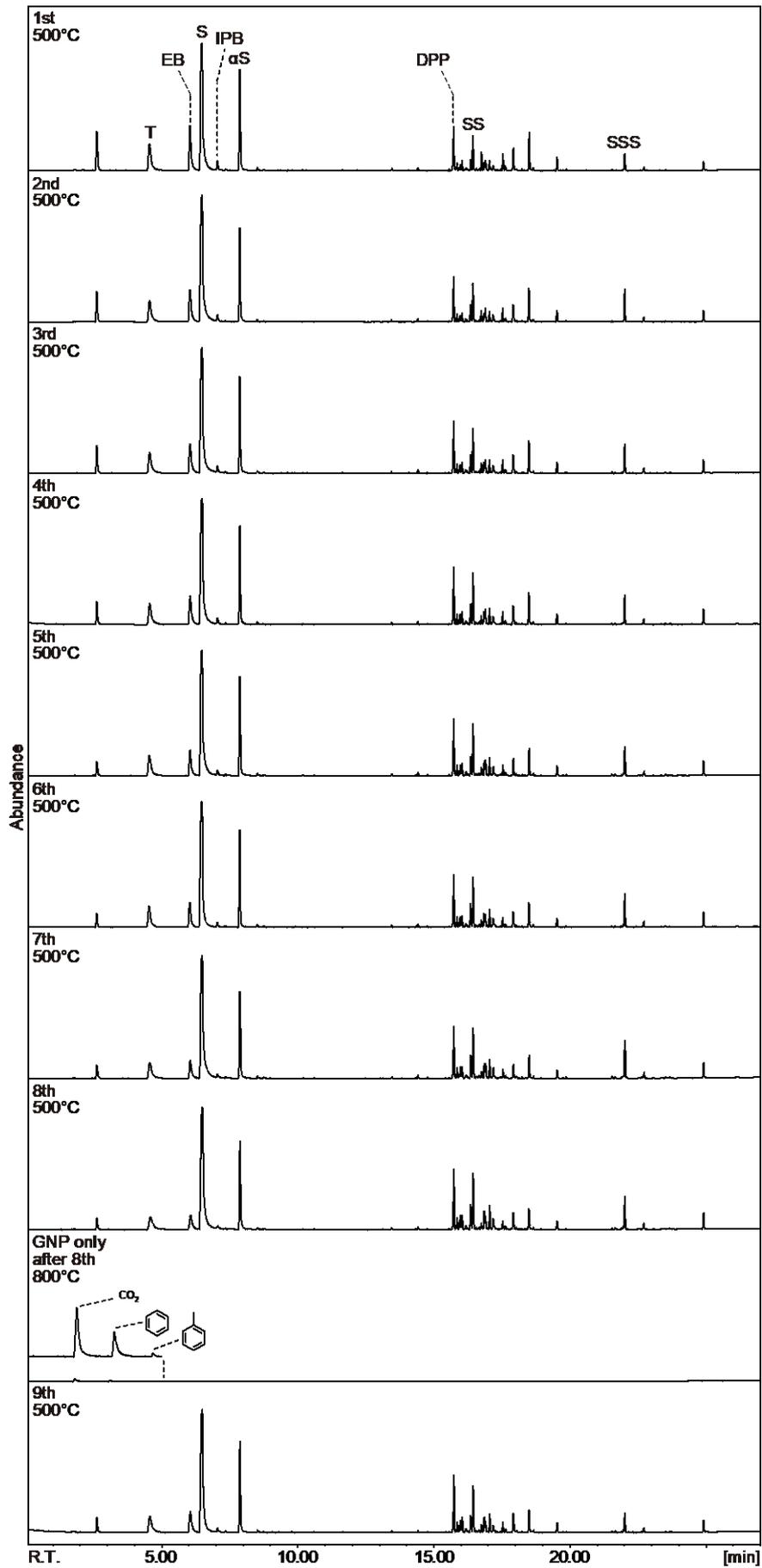


Figure 4.26. Pyrograms of PS in the presence of the same GNP.

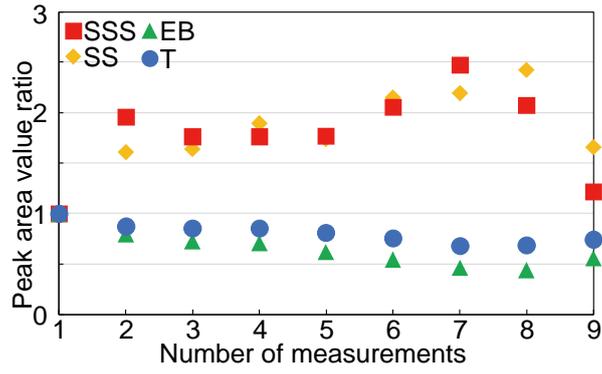


Figure 4.27. Peak area ratios of pyrolyzates in 9 measurements.

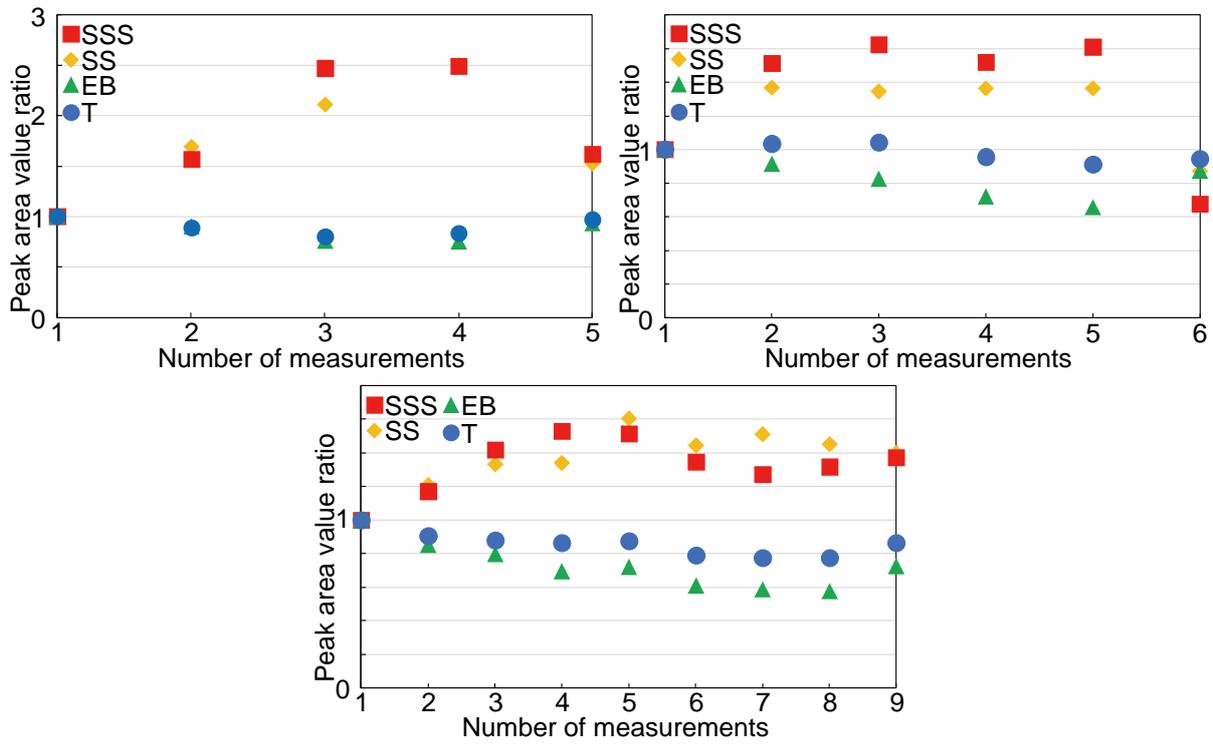


Figure 4.28. Peak area ratios of pyrolyzates in 5, 6, 9 measurements.

## 5. EGA-MS を用いた炭素材料共存下における高分子材料の熱分解挙動の解析

### 5.1. MWCNT 共存下における PS の熱分解挙動の解析

PS に対して、MWCNT 共存下において EGA-MS による測定を行い、通常の EGA-MS の測定結果と比較した (Figure 5.1)。MWCNT 共存下におけるトータルイオンサーモグラム (T.I.T) から、通常の T.I.T と比較して 470–510°C 付近にショルダーピークが確認された。また、 $m/z$  312, 208, 104 の MWCNT 共存下における I.T. からは、通常のそれと比較してピーク強度の減少が確認され、 $m/z$  104 の I.T. に関しては T.I.T. と同様に 470–510°C 付近にショルダーピークが確認された。 $m/z$  196, 118, 106, 92 の MWCNT 共存下における I.T. からは、通常のそれと比較してピーク強度の増加および 470–510°C 付近にショルダーピークの出現が確認された。MWCNT 共存下での  $m/z$  312, 208, 104 の I.T. におけるピーク強度の減少および  $m/z$  196, 118, 106, 92 の I.T. のピーク強度の増加は、SSS, SS および S から ST,  $\alpha$ S, EB, T のようなより小さな熱分解物への分解を示していると考えられる。さらに、MWCNT 共存下での  $m/z$  104, 196, 118, 106, 92 の I.T. におけるショルダーピークの出現は、熱分解物と MWCNT 表面との相互作用による瞬間的な吸脱着が原因で、検出に遅延が生じている可能性を示している。

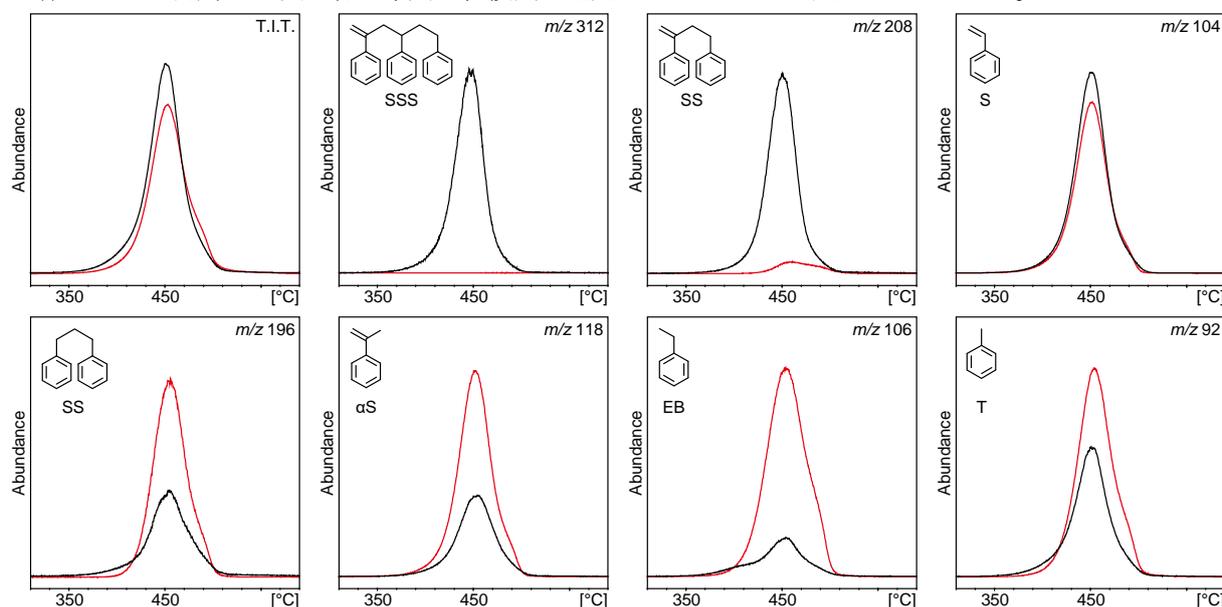


Figure 5.1. Ion Thermograms of PS (—) and PS in the presence of MWCNT (—).

## 5.2. MWCNT 共存下における PE の熱分解挙動の解析

PE に対して、MWCNT 共存下において EGA-MS による測定を行い、通常の EGA-MS の測定結果と比較した (Figure 5.2.)。MWCNT 共存下における T.I.T から、通常の T.I.T と比較してピークトップの高温側へのシフトおよびピーク強度の増加が確認された。また、MWCNT 共存下における  $m/z$  57, 55 の I.T. から、通常のそれと比較してピークトップの高温側へのシフトおよびピーク強度の増加が確認された。これらのピークトップの高温側へのシフトは、熱分解物と MWCNT 表面との相互作用による瞬間的な吸脱着が原因で、検出に遅延が生じている可能性を示している。また、これらのピーク強度の増加は、高分子量な熱分解物が分解された結果、多量の低分子量な熱分解物が生成し、検出されるイオンの総数が増加したことを示唆している。MWCNT 共存下における  $m/z$  105, 91 の I.T. から、通常のそれと比較してピーク強度の増加が確認された。このピーク強度の増加は、Py-GC/MS による測定でも確認されたように共存する MWCNT がアルキルトルエンやアルキルベンゼンを生成する反応を促進することを示唆している。

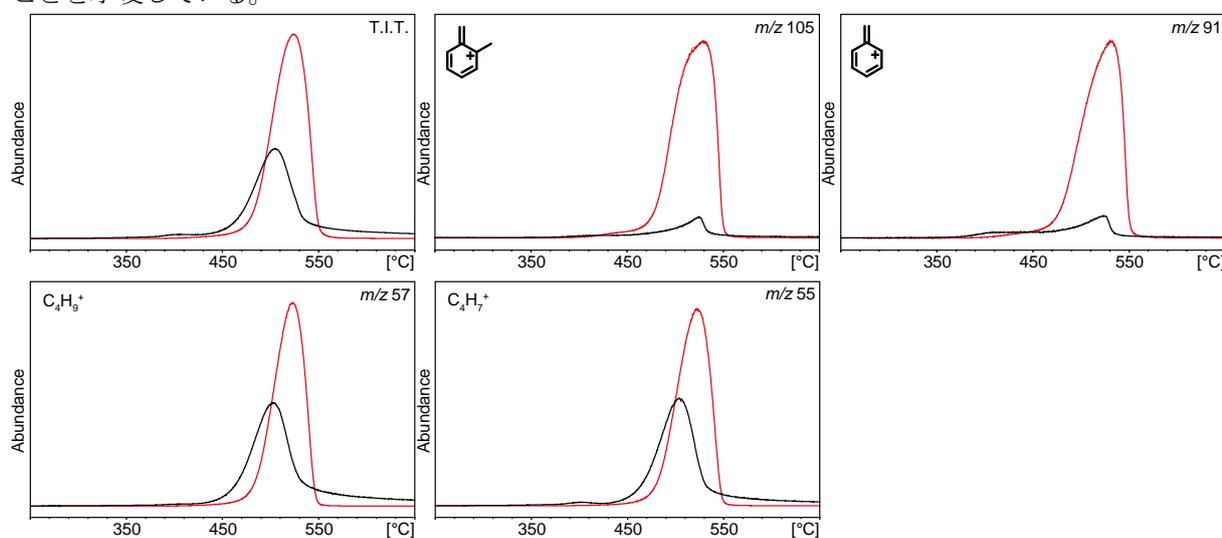


Figure 5.2. Ion Thermograms of PE (—) and PE in the presence of MWCNT (—).

### 5.3. MWCNT 共存下における PET の熱分解挙動の解析

PET に対して、MWCNT 共存下において EGA-MS による測定を行い、通常の EGA-MS の測定結果と比較した (Figure 5.3.)。MWCNT 共存下における T.I.T から、通常の T.I.T と比較してピーク強度の減少、490°C 付近にショルダーピークの出現、および 570°C 付近に新たなピークの出現が確認された。また、MWCNT 共存下における  $m/z$  297, 149 の I.T. から、通常のそれと比較してピーク強度の減少が確認された。さらに、MWCNT 共存下における  $m/z$  154, 78, 44 の I.T. から、通常のそれと比較して 490°C 付近のピーク強度の増加、および 570°C 付近に新たなピークの出現が確認された。MWCNT 共存下における T.I.T のピーク強度の減少や  $m/z$  297, 149 の I.T. のピーク強度の減少は、BEVT や VBA のような比較的高分子量な熱分解物の分解を示唆している。MWCNT 共存下における T.I.T の 490°C 付近でのショルダーピークの出現、および 570°C 付近での新たなピークの出現、さらに  $m/z$  154, 78, 44 の I.T. の 490°C 付近でのピーク強度の増加、および 570°C 付近での新たなピークの出現は、BP, B, 二酸化炭素のような比較的低分子量な熱分解物の生成を示唆している。また、これらのピークが通常の熱分解における T.I.T. のメインピークよりも高温側で検出されている原因としては、熱分解物と MWCNT 表面との相互作用による瞬間的な吸脱着が考えられる。

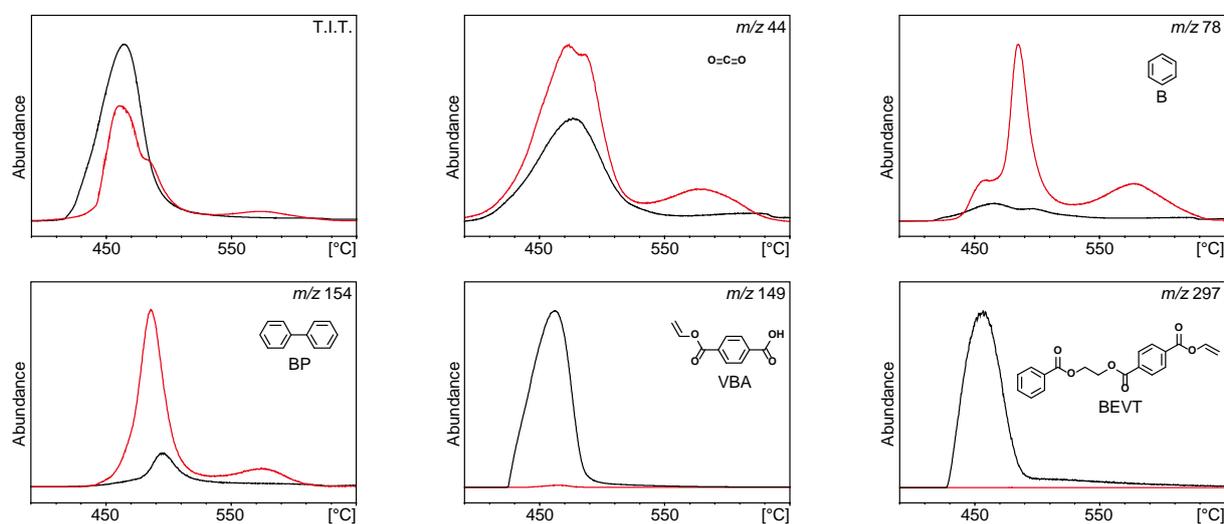


Figure 5.3. Ion Thermograms of PET (—) and PET in the presence of MWCNT (—).

#### 5.4. MWCNT 共存下における PBT の熱分解挙動の解析

PBT に対して、MWCNT 共存下において EGA-MS による測定を行い、通常の EGA-MS の測定結果と比較した (Figure 5.4.)。MWCNT 共存下における T.I.T から、通常の T.I.T と比較してピーク強度の減少、470°C 付近にショルダーピークの出現、および 570°C 付近に新たなピークの出現が確認された。また、MWCNT 共存下における  $m/z$  203, 166, 149 の I.T. から、通常のそれと比較してピーク強度の減少が確認された。さらに、MWCNT 共存下における  $m/z$  154, 78, 44 の I.T. から、通常のそれと比較して 470°C 付近のピーク強度の増加、および 570°C 付近に新たなピークの出現が確認された。また、MWCNT 共存下における  $m/z$  122 の I.T. から、通常のそれと比較して 430°C 付近のピーク強度の増加が確認された。MWCNT 共存下における T.I.T のピーク強度の減少や  $m/z$  203, 166, 149 の I.T. のピーク強度の減少は、DBT, TA や BEBA のような比較的高分子量な熱分解物の分解を示唆している。MWCNT 共存下における T.I.T の 470°C 付近でのショルダーピークの出現、および 570°C 付近での新たなピークの出現、さらに  $m/z$  154, 78, 44 の I.T. の 470°C 付近でのピーク強度の増加、および 570°C 付近での新たなピークの出現は、BP, B, 二酸化炭素のような比較的低分子量な熱分解物の生成を示唆している。加えて、MWCNT 共存下における  $m/z$  122 の I.T. での 430°C 付近のピーク強度の増加も比較的高分子量な熱分解物から BA のような比較的低分子量な熱分解物への分解を示唆している。また、これらのピークが通常の熱分解における T.I.T. のメインピークよりも高温側で検出されている原因としては、熱分解物と MWCNT 表面との相互作用による瞬間的な吸脱着が考えられる。

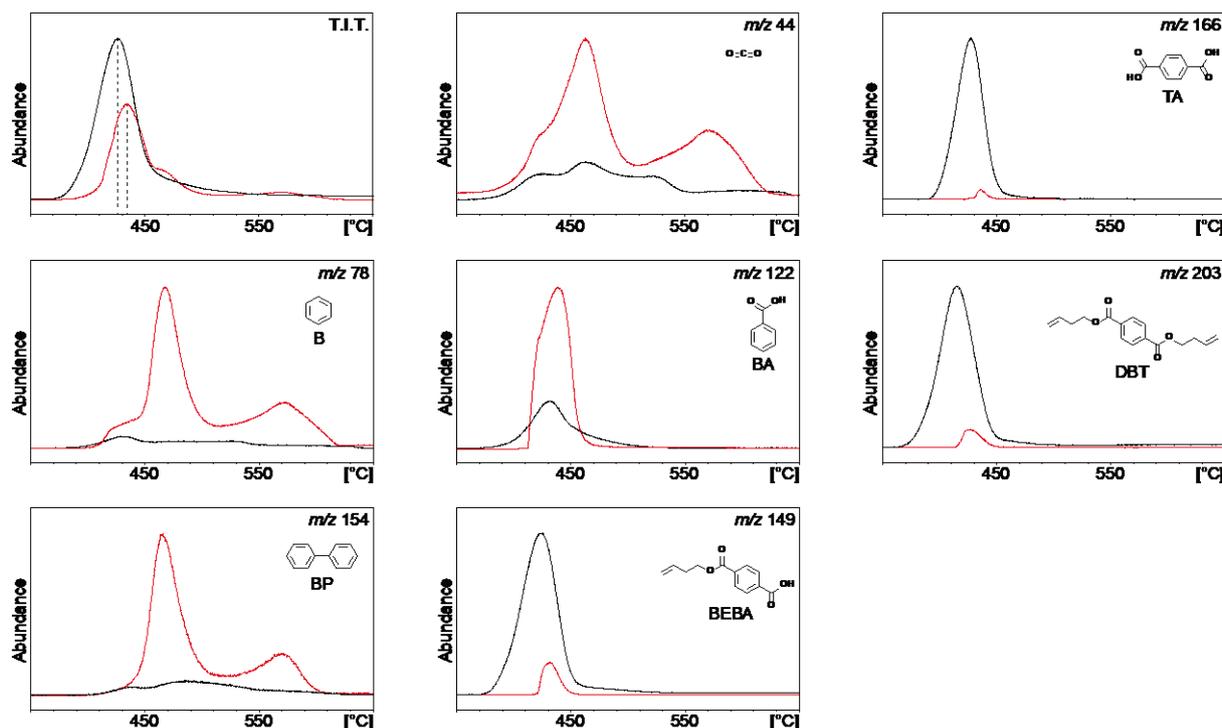


Figure 5.4. Ion Thermograms of PBT (—) and PBT in the presence of MWCNT (---).

### 5.5. MWCNT 共存下における PPS の熱分解挙動の解析

PPS に対して、MWCNT 共存下において EGA-MS による測定を行い、通常の EGA-MS の測定結果と比較した (Figure 5.5.)。MWCNT 共存下における T.I.T および  $m/z$  294, 110 の I.T. から、通常のそれらと比較してピークトップの高温側へのシフトが確認された。また、 $m/z$  110 の I.T. に関しては、ピーク強度の減少が確認された。MWCNT 共存下における  $m/z$  432 の I.T. から、通常のそれと比較してピーク強度の減少が確認された。さらに、MWCNT 共存下における  $m/z$  184, 186, 78 の I.T. から、通常のそれと比較してピーク強度の増加が確認された。MWCNT 共存下における T.I.T および  $m/z$  294, 110 の I.T. でのピークトップの高温側へのシフトは、熱分解物と MWCNT 表面との相互作用による瞬間的な吸脱着を示唆している。MWCNT 共存下における  $m/z$  432 の I.T. でのピーク強度の減少および  $m/z$  184, 186, 78 の I.T. でのピーク強度の増加は、DTPBT のような比較的高分子量な熱分解物の DT, DPS, B のような比較的低分子量な熱分解物への分解を示唆している。MWCNT 共存下における  $m/z$  110 の I.T. でのピーク強度の減少は、B のようなより小さな熱分解物への分解を示唆したが、反応機構の推定までには至らなかった。

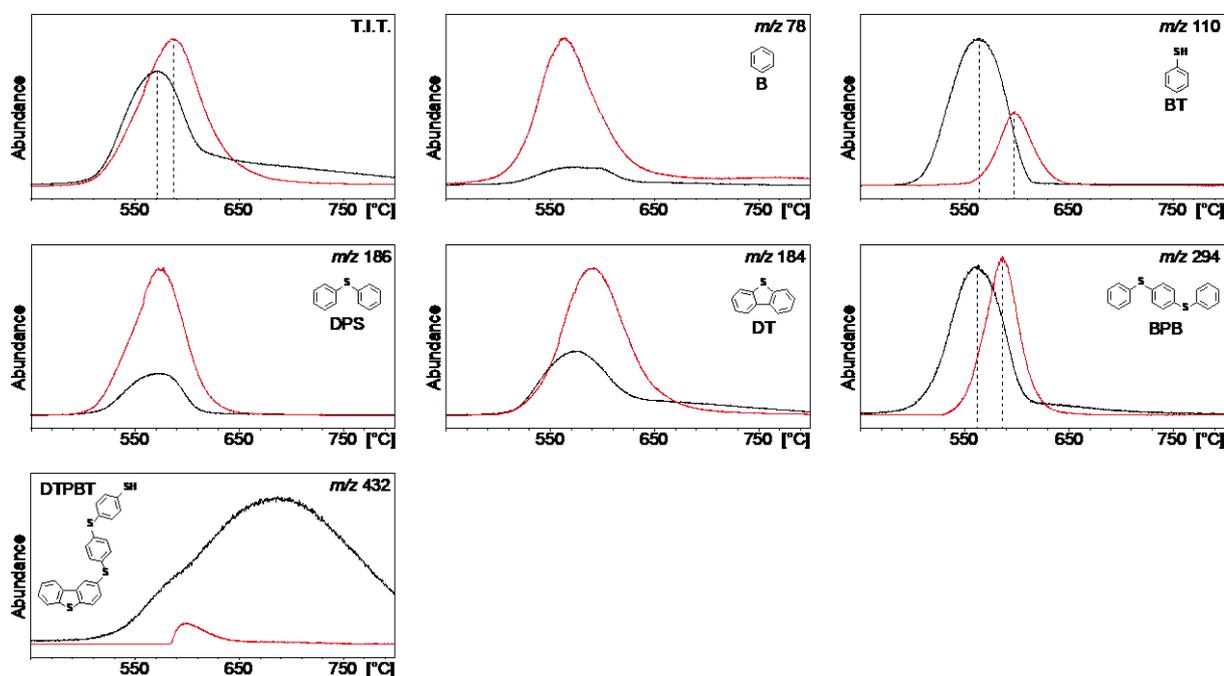


Figure 5.5. Ion Thermograms of PPS (—) and PPS in the presence of MWCNT (—).

## 5.6. MWCNT 共存下における PES の熱分解挙動の解析

PES に対して、MWCNT 共存下において EGA-MS による測定を行い、通常の EGA-MS の測定結果と比較した (Figure 5.6.)。MWCNT 共存下における T.I.T および  $m/z$  170, 94, 64 の I.T. から、通常のそれらと比較してピークトップの高温側へのシフトが確認された。また、 $m/z$  64 の I.T. に関しては、ピーク強度の減少が確認された。MWCNT 共存下における  $m/z$  432, 310 の I.T. から、通常のそれと比較してピーク強度の減少が確認された。MWCNT 共存下における T.I.T および  $m/z$  170, 94, 64 の I.T. でのピークトップの高温側へのシフトは、熱分解物と MWCNT 表面との相互作用による瞬間的な吸脱着を示唆している。MWCNT 共存下における  $m/z$  432, 310 の I.T. でのピーク強度の減少は、SBPB や PPSB のような比較的高分子量な熱分解物の分解を示唆しているが、ピーク強度が増加した熱分解物などは確認されておらず、反応機構の推定には至らなかった。MWCNT 共存下における  $m/z$  64 の I.T. でのピーク強度の減少は、より小さな熱分解物への分解を示唆したが、反応機構の推定までには至らなかった。

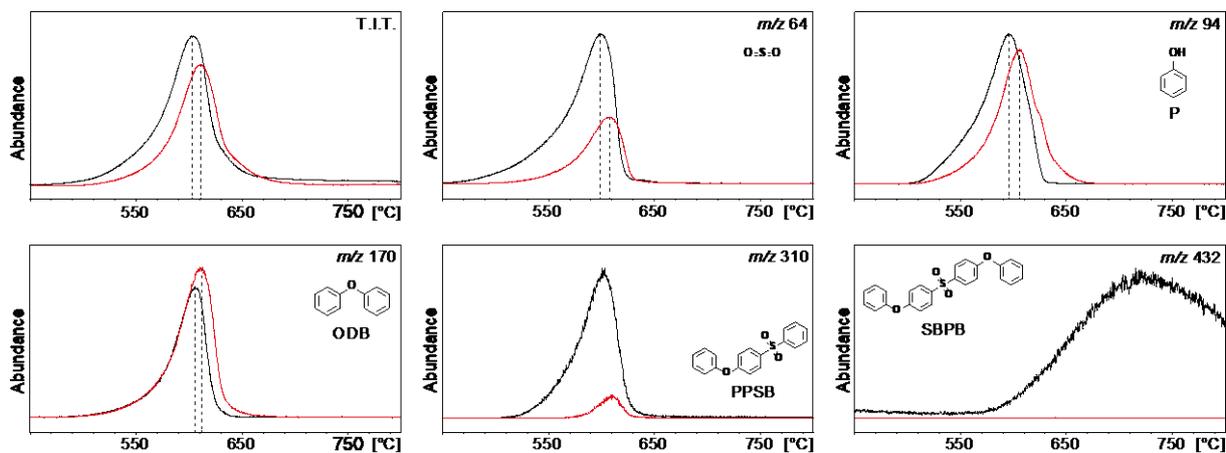


Figure 5.6. Ion Thermograms of PES (—) and PES in the presence of MWCNT (—).

## 5.7. 異なる表面積を有する GNP 共存下における PS の熱分解挙動の解析

PS に対して、異なる表面積 (50–80, 120–150, 300, 500, 750 m<sup>2</sup>/g) を有する同質量の GNP 共存下にて EGA-MS による測定を行い、通常の熱分解の結果と比較した (Figure 5.7.)。共存する GNP の表面積の増加に伴って、T.I.T. におけるピークの高温側へのシフトが確認された。また、T.I.T. において 300 m<sup>2</sup>/g 以上の GNP 共存下では、500°C 付近にショルダーピークが確認された。m/z 312, 208 の I.T. においては、共存する GNP の表面積の増加に伴ってピーク強度が徐々に減少した。m/z 196 の I.T. においては、300 m<sup>2</sup>/g の GNP 共存下までピーク強度が増加し、それ以降はピーク強度が減少した。m/z 118 の I.T. においては、共存する GNP の表面積が 50–80 m<sup>2</sup>/g まではピーク強度が増加し、それ以降はほとんど変化がなかった。m/z 120, 106, 92 の I.T. においては、共存する GNP の表面積の増加に伴ってピーク強度の増加が確認された。m/z 204 の I.T. においては、共存する GNP の表面積が 500 m<sup>2</sup>/g まではピーク強度が増加し、それ以降は減少した。また、m/z 306 の I.T. においては、共存する GNP の表面積が 120–150 m<sup>2</sup>/g まではピーク強度が増加し、それ以降はピーク強度の減少が確認された。m/z 196, 118, 92 の I.T. においては、共存する GNP の表面積の増加に伴って、T.I.T. におけるピークの高温側へのシフトが確認された。また、m/z 196, 118, 120, 106, 92 の I.T. においては、300 m<sup>2</sup>/g 以上の GNP 共存下では、500°C 付近にショルダーピークが確認された。m/z 204, 306 の I.T. においては、共存する GNP の表面積の増加に伴って、T.I.T. におけるピークの高温側へのシフトが確認された。m/z 204 の I.T. においては、共存する GNP の面積が 500 m<sup>2</sup>/g まではピーク強度が増加し、それ以降で減少した。m/z 306 の I.T. においては、共存する GNP の面積が 120–150 m<sup>2</sup>/g まではピーク強度が増加し、それ以降で減少した。m/z 312, 208, 120, 106 の I.T. におけるピーク強度の増減から、共存する GNP の表面積の増加に伴って熱分解物組成の変化が顕著になることが示された。したがって、炭素材料共存下における高分子材料の熱分解挙動の変化は、炭素材料の表面と熱分解物との相互作用によるものであると推測された。また、T.I.T. や m/z 196, 118, 92, 204, 306 の I.T. におけるピークトップの高温側へのシフトおよび T.I.T. や m/z 196, 118, 120, 106, 92 の I.T. における 500°C 付近のショルダーピークは、炭素材料の表面と熱分解物との相互作用によって熱分解物の検出に遅延が生じていることを示唆している。さらに、m/z 196, 118, 204, 306 のピーク強度の挙動は、それぞれの熱分解物の生成量と分解量に起因しており、共存する GNP の表面積の増加に伴って、分解量が大きくなることを示唆している。

T.I.T. におけるショルダーピークの解析のために、GNP 共存下において 250–490°C および 490–650°C の温度範囲で HC/EGA-GC/MS を行った (Figure 5.8., 5.9)。250–490°C の結果から、通常の結果と比較してショルダーピーク以外の部分においても熱分解物の組成変化が確認された。490–650°C の結果から、通常の結果と比較して多環式化合物のピークの出現やピーク強度の増加が確認された。この結果から、500°C 付近のショルダーピークには多環式化合物が含まれていることが示され、これらの化合物は熱分解物が通常よりも長く熱分解炉に留まることによって生成していると推測された。

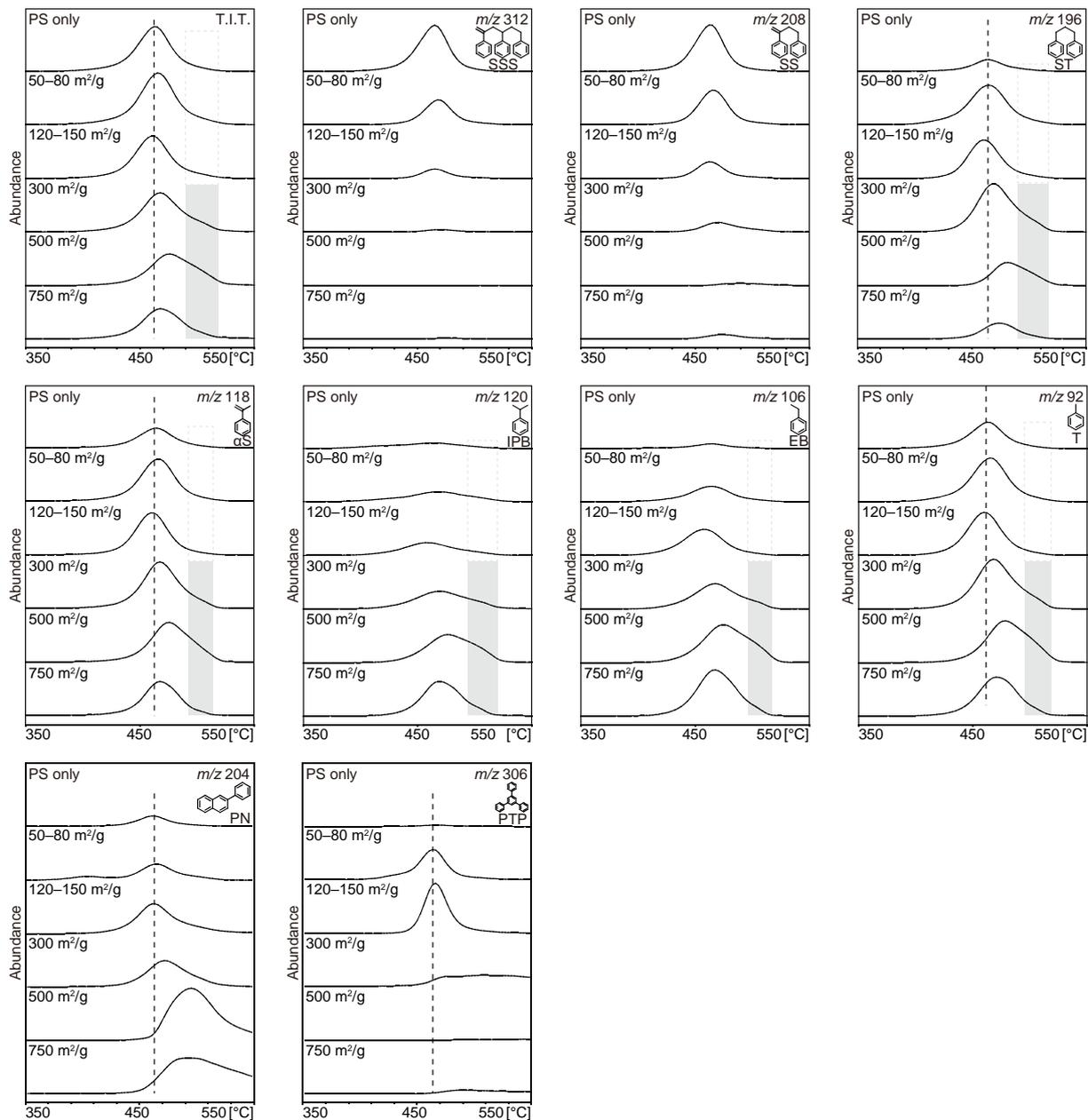


Figure 5.7. Ion Thermograms of PS in the presence of GNP with various surface areas.

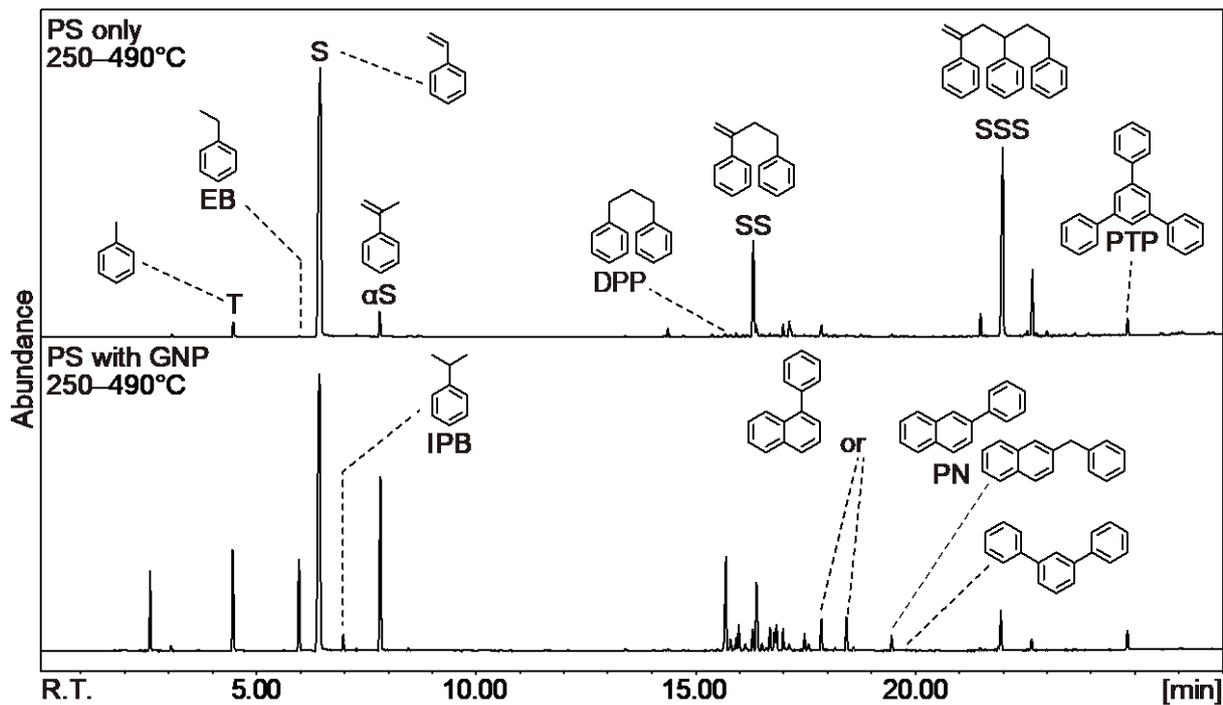


Figure 5.8. T.I.C. of PS and PS with GNP by HC/EGA-GC/MS at 250–490°C.

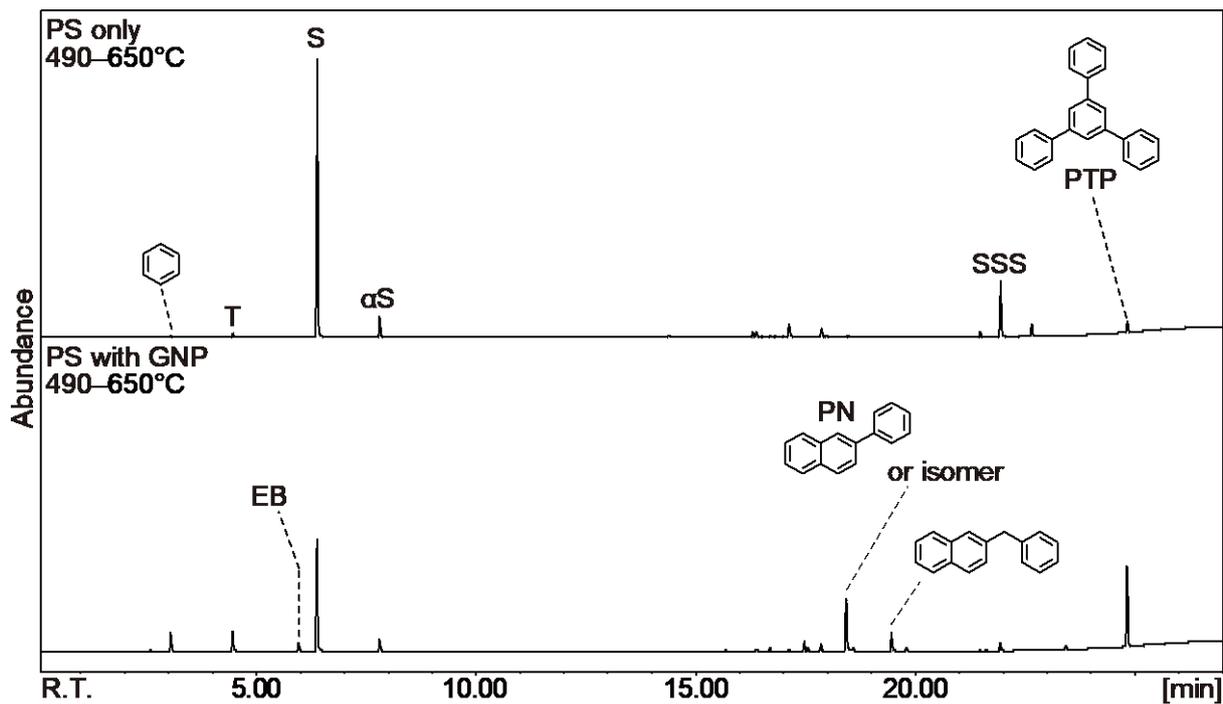


Figure 5.9. T.I.C. of PS and PS with GNP by HC/EGA-GC/MS at 490–650°C.

## 6. 結論

本研究では、Py-GC/MS を対象とする炭素材料を利用したヤモリテープによる新規サンプリング手法の開発および炭素材料共存下における高分子材料の熱分解挙動の解明を目的として、種々の高分子材料に対するヤモリテープを用いた Py-GC/MS による測定および炭素材料共存下における種々の高分子材料の Py-GC/MS または EGA-MS を用いた熱分解挙動の解析を行った。

種々の高分子材料において、ヤモリテープを用いた場合の結果は通常の Py-GC/MS の結果とは異なり、熱分解物組成の変化が確認された。また、PS に対するサンプルカップ内で試料とヤモリテープを隔てた状態での Py-GC/MS の結果から、熱分解物組成の変化は熱分解により生じたガス化した試料の熱分解物がヤモリテープと接触することに起因すると示された。また、熱分解物組成の変化の原因としては、ヤモリテープを構成する MWCNT の表面と熱分解物との間でファンデルワールス力による相互作用が生じ、熱分解物が MWCNT 表面で瞬間的な吸脱着を起こすことが推測された。これにより、熱分解物が熱分解炉内に通常よりもわずかに長い時間留まることでさらに熱にさらされることになり、熱分解物に変化が生じることが考えられる。熱分解物組成に変化が確認されたものの、種々の高分子材料のヤモリテープを用いた場合の結果と通常の結果において、検出された熱分解物にほとんど相違がなく、ヤモリテープを用いた場合でも合成高分子の同定は可能であることが示された。さらに、PS および PE において 3 個のヤモリテープを共存させた結果から、1 個のヤモリテープを共存させた結果と比較して、熱分解物組成の変化が顕著になることが確認された。したがって、ヤモリテープ共存下における熱分解物組成の変化の程度はヤモリテープを構成する MWCNT の表面積に依存することが示唆された。しかしながら、微量粉末試料を対象とする場合には複数のヤモリテープを用いることは考え難く、高分子材料の同定は可能であることから、本手法は微量粉末試料の定性的な分析に適用可能であり、有用であるといえる。

*T.vernicifluum*, *T.succedaneum* および *G.usitata* の 3 種類の漆膜に対して、ヤモリテープによる本サンプリング手法を用いた Py-GC/MS による測定を行った。結果から、 $m/z$  123 および 108 のイオンクロマトグラムにおいていくつかの熱分解物のピーク強度に差異が確認され、それらの差異は熱分解物の組成変化を示唆していた。しかしながら、それぞれの漆膜の結果において、通常の Py-GC/MS で得られる結果と同様に、特徴的な  $m/z$  123 および 108 のイオンクロマトグラムが観察された。したがって、本サンプリング手法を用いたそれぞれの漆種の同定が可能であることが示された。この結果から、本サンプリング手法の漆が含まれる考古学的試料への応用が可能であることが示唆された。

ヤモリテープによるサンプリング手法を用いた Py-GC/MS における高分子材料の熱分解物組成の変化の原因を解明するために、種々の高分子材料に対して種々の炭素材料を共存させた状態で Py-GC/MS による測定を行った。PS においてヤモリテープと同様な量の MWCNT 共存下における結果から、ヤモリテープ共存下における結果と同様な熱分解物組成の変化が確認された。この結果から、ヤモリテープ共存下における高分子材料の熱分解物組成の変化は、ヤモリテープにおける MWCNT の垂直配向構造に起因するものではなく、高分子材料の熱分解時に MWCNT が共存することに起因することが示された。また、PS および PE において共存する MWCNT の質量の増加に伴って、熱分解物組成の変化が徐々に大きくなることが確認された。この結果から、MWCNT 共存下における熱分解物組成の変化の程度は MWCNT の表面積に依存することが示唆された。さらに、PS および PE において MWCNT, SWCNT, GNP, CB 共存下の結果から、すべての炭素材料共存下において同様な熱分解物組成の変化が確認された。したがって、炭素材料共存下における熱分解物組成の変化は、CNT の層数やチューブ構造に関わらず、炭素材料が有するグラフェン面と熱分解物とのファンデルワールス力による瞬間的な吸脱着に起因することが推測された。また、それぞれの炭素材料共存下における結果を比較すると、熱分解物組成の変化の程度が異なることが確認されたが、これは熱分解物が接触するグラフェン面の表面積が異

なるためであると考えられる。また、漆膜においても、PS および PE と同様に共存する MWCNT の質量の増加に伴って、熱分解物組成の変化が徐々に大きくなることが確認された。さらに、漆膜の主要な熱分解物でアルキルカテコールはアルキルフェノールを経て、より側鎖の短いアルキルベンゼンへと分解されることが示され、MWCNT が熱分解反応において水酸基の水素への置換反応および側鎖切断反応を促進する可能性が示された。種々の高分子材料の MWCNT 共存下における Py-GC/MS の結果から、特定の熱分解物がほぼ完全に他の熱分解物へと変換されることが確認され、炭素材料の熱分解反応における触媒的作用が見出された。MWCNT 共存下における熱分解温度の変化による PS と PE の熱分解挙動の変化は、通常の熱分解挙動と異なった。PS の場合、MWCNT 共存下において検出される熱分解物の種類が通常よりも少なく、パイログラムが単純化されたことによって、熱分解温度の変化によるパイログラムの変化が小さくなることが推測された。一方、PE の場合、MWCNT 共存下においては芳香族炭化水素が新たに生成したことで検出される熱分解物の種類が通常よりも多くなり、パイログラムが通常の熱分解と比較して複雑化した。さらに、熱分解温度の変化によるパイログラムの変化も観察された。これらの結果から、MWCNT 共存下における熱分解温度の変化による熱分解挙動の変化は、高分子材料の種類によって異なることが示唆された。PS の異なる表面積を有する GNP 共存下における Py-GC/MS の結果から、共存する GNP の表面積の増加に伴って、熱分解物組成の変化が徐々に大きくなることが確認された。この結果から、炭素材料共存下における熱分解物組成の変化の程度は炭素材料の表面積に依存していることが示された。同一の GNP を用いた PS の繰り返し測定の結果から、繰り返し測定を行うことによって GNP 表面に熱分解物由来の付着物が蓄積し、熱分解物組成の変化が抑制される、つまり触媒的作用が弱まることが推測された。さらに、その GNP を He 気流下 800°C で加熱することで付着物が除去され、触媒的作用が再生することが示唆された。

ヤモリテープによるサンプリング手法を用いた Py-GC/MS における高分子材料の熱分解物組成の変化の原因を解明するために、種々の高分子材料に対して種々の炭素材料を共存させた状態で EGA-MS による測定を行った。種々の高分子材料の MWCNT 共存下における EGA-MS 測定の結果から、ほとんどの高分子材料においてピークトップの高温側へのシフト、およびメインピークの高温側でのショルダーピークの出現が確認された。ピークトップの高温側へのシフトは、MWCNT 表面と試料の熱分解物とのファンデルワールス力による瞬間的な吸脱着が原因で、検出に遅延が生じている可能性が示された。また、メインピークの高温側でのショルダーピークの出現は、熱分解物の MWCNT 表面への瞬間的な吸脱着、および比較的高分子量な熱分解物のより低分子量な熱分解物への分解を示唆している。異なる表面積を有する GNP 共存下における PS の EGA-MS の結果から、共存する GNP の表面積の増加に伴って熱分解物挙動の変化が徐々に大きくなることが示された。したがって、炭素材料共存下における高分子材料の熱分解挙動の変化は、炭素材料の表面と熱分解物との相互作用によるものであることが示唆された。

本研究では Py-GC/MS を対象とする炭素材料を利用したヤモリテープによる微量粉末試料の新規サンプリング手法の開発のための検討および炭素材料共存下における高分子材料の熱分解挙動の解析を行った。その結果から、本サンプリング手法は微量粉末状の高分子材料の定性的な分析に適用可能であることが示された。また、炭素材料共存下における高分子材料の熱分解挙動についての様々な知見が得られた。本稿の結果が今後の高分子分析分野発展の一助となることを望む。

## 謝辞

本研究を遂行し学位論文をまとめるに当たり、多くの御支援と御指導を賜りました、指導教員である本多 貴之 准教授に深く心から感謝致します。三年間の研究活動において、多大な御支援と御指導を通じて得た知見は今後の努力の糧になるものであり、本多先生は私にとって人生最大の恩師であります。

また、途中までではありましたが指導教員を務めてくださり、多くのご助言を頂きました、土本 晃久 教授に心から感謝致します。

本研究に関して常に適切な御指導ならびに御助言を頂きました、明治大学名誉教授 宮腰 哲雄 教授に心より感謝申し上げます。さらに、本研究を行うにあたり御協力頂きました、金沢大学 国際文化資源学研究センター 神谷 嘉美 助教に深く感謝致します。

明治大学理工学部応用化学科の先生方には、学士、修士、博士課程を通して大変お世話になりました。学生の間にて得た知識や経験は、必ず今後の人生の糧となるものです。この書面をもって心より感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり実験に関する御指導および御助言を頂きました、関口 祐樹 氏、森 祐樹 氏、伊郷 宗一郎 氏、湯浅 健太 氏、渡部 晃大 氏、安藤 大輔 氏、山田 大貴 氏、田村 翔 氏に深く感謝致します。皆様から頂いた御指導や御助言は、これからも後輩に引き継がれていく大切な財産です。

そして、研究生活において日々の研究室での時間を共にし、苦楽を分かち合った、同期の中野 (原) 由宇稀 さん、修士二年の増田 隆之介 さん、佐々木 美保 さんに心より感謝申し上げます。共に本多先生の四肢となり互いに研究室生活を助け合った仲は一生の絆であり、生涯の宝であると感じております。

常に熱心な姿勢で研究に御協力頂いた佐藤 文哉 さん、岡本 駿 さんに深く感謝を述べるとともに社会でのますますの活躍を期待しています。

以上の方々、およびここで名前を挙げるのでできなかった多くの方々の御指導、御協力のもとに研究を進めることができたこと、書面上ではありますが厚く御礼申し上げます。自身の今後の成長を誓うとともに天然物化学研究室ならびに皆様方の御健闘と御発展を心よりお祈り致します。

最後に、これまで自分の思う道を進むことに対し、温かく見守りそして辛抱強く支援して下さった両親に対しては深い感謝の意を表して謝辞と致します。

◇本研究は JSPS 科研費 25282076 「微小な剥落片のクロスセクションを利用したトータル分析システムの構築」および JSPS 科研費 26282070 「断面分析試料からの極微量試料の採取とその化学分析手法の開発」の助成を受けたものです。

◇本博士学位請求論文は以下の内容を含んでいます。

Y. Nagai, Y. Kamiya, T. Honda, Development of a new sampling method by carbon-nanotube-based gecko tape for pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 122 (2016) 422–428

永井 義隆, 神谷 嘉美, 本多 貴之, 炭素同素体が高分子材料の熱分解に与える影響, *高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshu)* Vol. 75, No. 3 (2018) 280–289

Y. Nagai, H. Sato, S. Okamoto, Y. Kamiya, T. Honda, Pyrolysis behavior of Asian lacquer film in the presence of carbon nanotubes with potential application as a new sampling method, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 142 (2019) 104637

2020 年 2 月

永井 義隆

## 参考文献

- [1] S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe, *Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers – Pyrograms Thermograms and MS of Pyrolyzates*, Elsevier, 2011, 2016.
- [2] G. Chiavari, D. Fabbri, R. Mazzeo, E. Bocchini, G.C. Galletti, *Pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry of natural resins used for artistic objects*, *Chromatographia* 41 (1995) 273–281.
- [3] L. Wang, Y. Ishida, H. Ohtani, S. Tsuge, *Characterization of natural resin shellac by reactive pyrolysis–gas chromatography in the presence of organic alkali*, *Anal. Chem.* 71 (1999) 1316–1322.
- [4] G. Chiavari, D. Fabbri, S. Prati, *Characterisation of natural resins by pyrolysis-silylation*, *Chromatographia* 55 (2002) 611–616.
- [5] T. Nonobe, H. Ohtani, T. Usami, T. Mori, H. Fukumori, Y. Hirata, S. Tsuge, *Characterization of stereoregular polystyrenes by pyrolysis-gas chromatography*, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 33 (1995) 121–138.
- [6] Y. Ito, H. Ogasawara, Y. Ishida, H. Ohtani, S. Tsuge, *Characterization of endgroups in polycarbonates by reactive pyrolysis-gas chromatography*, *Polym. J.* 28 (12) (1996) 1090–1095.
- [7] K. Oba, Y. Ishida, Y. Ito, H. Ohtani, S. Tsuge, *Characterization of branching and/or cross-linking structures in polycarbonate by reactive pyrolysis-gas chromatography in the presence of organic alkali*, *Macromolecules* 33 (2000) 8173–8183.
- [8] H. Yanagisawa, F. Maruyama, S. Fujimaki, *Verification of simultaneous screening for major restricted additives in polymer materials using pyrolyzer/thermal desorption gas–chromatography mass spectrometry (Py/TD-GC-MS)*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 137 (2019) 37–42.
- [9] H. Yanagisawa, Y. Kudo, K. Nakagawa, H. Miyagawa, F. Maruyama, S. Fujimaki, *Simultaneous screening of major flame retardants and plasticizers in polymer materials using pyrolyzer/thermal desorption gas chromatography mass spectrometry (Py/TD-GC-MS)*, *Molecules* 23 (2018) 728.
- [10] J. Dorado, G. Almendros, F.J. González-Vila, *Response of humic acid structure to soil tillage management as revealed by analytical pyrolysis*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 117 (2016) 56–63.
- [11] J.A. González-Pérez, A. Chabbi, J.M. de la Rosa, C. Rumpel, F.J. González-Vila, *Evolution of organic matter in lignite-containing sediments revealed by analytical pyrolysis (Py-GC-MS)*, *Org. Geochem.* 53 (2012) 119–130.
- [12] I. Degano, F. Modugno, I. Bonaduce, E. Ribechini, M.P. Colombini, *Recent advances in analytical pyrolysis to investigate organic materials in heritage science*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 7313–7323.
- [13] M.K. Akalin, S. Karagöz, *Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry*, *Trends Anal. Chem.* 61 (2014) 11–16.
- [14] S.D.A. Sharuddin, F. Abnisa, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, *A review on pyrolysis of plastic wastes*, *Energy Convers. Manage.* 115 (2016) 308–326.
- [15] F. Shadkani, R. Helleur, *Recent applications in analytical thermochemolysis*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 89 (2010) 2–16.
- [16] K. Takeuchi, H. Aoi, H. Ohtani, *Precise compositional analysis of styrene/butylacrylate/methacrylic acid terpolymer by two-step reactive pyrolysis-gas chromatography with tetramethylammonium acetate*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113 (2015) 22–26.
- [17] A. Watanabe, Y.M. Kim, A. Hosaka, C. Watanabe, N. Teramae, H. Ohtani, S. Kim, Y.K. Park, K. Wang, R.R. Freeman, *On-line analysis of catalytic reaction products using a high-pressure tandem micro-reactor GC/MS*, *Anal. Sci.* 33 (9) (2017) 1085–1089.
- [18] K. Matsui, A. Hosaka, A. Watanabe, N. Teramae, H. Ohtani, *Development of a multisample micro UV irradiator for accelerated deterioration of polymers*, *Polym. Test.* 56 (2016) 54–57.
- [19] A. Hosaka, C. Watanabe, N. Teramae, H. Ohtani, *Development of a new micro reaction sampler for pyrolysis-GC/MS system facilitating on-line analytical chemolysis of intractable condensation polymers*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 106 (2014) 160–163.
- [20] Y. Maeno, Y. Nakayama, *Geckolike high shear strength by carbon nanotube fiber adhesives*, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 012103.
- [21] Y. Maeno, A. Ishikawa, Y. Nakayama, *Adhesive behavior of single carbon nanotubes*, *Appl. Phys. Express* 3 (2010) 065102.
- [22] Y. Maeno, Y. Nakayama, *Experimental investigation of adhesive behavior in carbon nanotube based gecko tape*, *J. Adhesion* 88 (2012) 243–252.
- [23] T. Honda, R. Lua, M. Yamabuki, D. Ando, M. Miyazato, K. Yoshida, T. Miyakoshi, *Investigation of Ryukyu lacquerwares by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry*, *J. Anal. Applied Pyrolysis* 113 (2015) 41–45.
- [24] K. Yuasa, T. Honda, R. Lu, T. Hachiya, T. Miyakoshi, *Analysis of Japanese ancient lacquerwares excavated from Jomon period ruins*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113 (2015) 73–77.
- [25] S. Igo, T. Honda, R. Lu, Y. Kamiya, T. Miyakoshi, *Application of derivatization pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry to analysis of archaeological lacquerwares*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 114 (2015) 302–307.
- [26] D. Tamburini, G. Pescitelli, M.P. Colombini, I. Bonaduce, *The degradation of Burmese lacquer (thissi) as observed in samples from two cultural artefacts*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 124 (2017) 51–62.
- [27] U. Körber, M.R. Schilling, C.B. Dias, L. Dias, *Simplified Chinese lacquer techniques and Nanban style decoration on Luso-Asian objects from the late sixteenth or early seventeenth centuries*, *Stud. Conserv.* 61 (Suppl. 3) (2016) 68–84.
- [28] S. Wei, V. Pintus, V. Pitthard, M. Schreiner, G. Song, *Analytical characterization of lacquer objects excavated from a Chu tomb in China*, *J. Archaeol. Sci.* 38 (2011) 2667–2674.
- [29] R. Lu, T. Honda, Y. Kamiya, K. Yoshida, T. Miyakoshi, *Analysis of Japanese Jomon lacquer-ware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103 (2013) 68–72.
- [30] X.M. Ma, R. Lu, T. Miyakoshi, *Application of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry in lacquer research: a review*, *Polymers* 6 (2014) 132–144.
- [31] R. Oshima, Y. Yamauchi, C. Watanabe, J. Kumanotani, *Enzymic oxidative coupling of urushiol in sap of the lac tree, Rhus vernicifera*, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2613–2621.
- [32] K. Nagase, R. Lu, T. Miyakoshi, *Studies on the fast drying hybrid urushi in low humidity environment*, *Chem. Lett.* 33 (2) (2004) 90–91.
- [33] N. Niimura, T. Miyakoshi, J. Onodera, T. Higuchi, *Characterization of Rhus vernicifera and Rhus succedanea lacquer films and their pyrolysis mechanisms studied using two-stage pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 37 (1996) 199–209.
- [34] N. Niimura, T. Miyakoshi, J. Onodera, T. Higuchi, *Structural studies of Melanorrhoea usitata lacquer film using two-stage pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 10 (1996) 1719–1724.
- [35] J. Lee, S.B. Jung, T. Terlier, K.B. Lee, Y. Lee, *Molecular identification of Asian lacquers from different trees using Py-GC/MS and ToF-SIMS*, *Surf. Interface Anal.* 50 (2018) 696–704.
- [36] R. Lu, Y. Kamiya, T. Miyakoshi, *Applied analysis of lacquer films based on pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry*, *Talanta* 70 (2006) 370–376.
- [37] D. Tamburini, I. Bonaduce, M.P. Colombini, *Characterization and identification of urushi using in situ pyrolysis/silylation-gas chromatography–mass spectrometry*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 111 (2015) 33–40.
- [38] D. Tamburini, I. Bonaduce, M.P. Colombini, *Characterisation of oriental lacquers from Rhus succedanea and Melanorrhoea usitata using in situ pyrolysis/silylation gas chromatography mass spectrometry*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 116 (2015) 129–141.
- [39] R. Lu, X. Ma, Y. Kamiya, T. Honda, Y. Kamiya, A. Okamoto, T. Miyakoshi, *Identification of Ryukyu lacquerware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80 (2007) 101–110.
- [40] T. Hondaa, R. Lu, Y. Kamiya, S. Nakai, T. Miyakoshi, *Identification of Ryukyu lacquerwares by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr isotope ratio*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 117 (2016) 25–29.
- [41] M. S. Z. M. Desa, A. Hassan, A. Arsad, R. Arjmandi, N. N. B. Mohammad, *Influence of rubber content on mechanical, thermal, and morphological behavior of natural rubber toughened poly(lactic acid)–multiwalled carbon nanotube nanocomposites*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 133, 44344 (2016).
- [42] N. Lotti, A. Munari, M. Gigli, M. Gazzano, V. Tsanakis, D. N. Bikiaris, G. Z. Papageorgiou, *Thermal and structural response of in situ prepared biobased poly(ethylene 2,5-furan dicarboxylate) nanocomposites*, *Polymer*, 103, 288 (2016).
- [43] T. J. Yoo, E. Hwang, Y. G. Jeong, *Thermal and electrical properties of poly(phenylene sulfide)/carbon nanotube nanocomposite films with a segregated structure*, *Compos. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 91, 77 (2016).
- [44] K. Chrissafis, E. Pavlidou, E. Vouvoudi, D. Bikiaris, *Decomposition kinetic and mechanism of syndiotactic polystyrene nanocomposites with MWCNTs and*

- nanodiamonds studied by TGA and Py-GC/MS, *Thermochim. Acta*, 583, 15 (2014).
- [45] Z. Terzopoulou, D. N. Bikiaris, K. S. Triantafyllidis, G. Potsi, D. Goumis, G. Z. Papageorgiou, P. Rudolf, Mechanical, thermal and decomposition behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocomposites with clay-supported carbon nanotube hybrids, *Thermochim. Acta*, 642, 67 (2016).
- [46] M. Remanan, M. Kannan, R. S. Rao, S. Bhowmik, L. Varshney, M. Abraham, K. Jayanarayanan, J. Inorg. Organomet. Microstructure Development, Wear Characteristics and Kinetics of Thermal Decomposition of Hybrid Nanocomposites Based on Poly Aryl Ether Ketone, Boron Carbide and Multi Walled Carbon Nanotubes *Polym. Mater.*, 27, 1649 (2017).
- [47] Z. Terzopoulou, D. Patsiaoura, D. G. Papageorgiou, E. Pavlidou, K. Chrissafis, L. Tzounis, G. Z. Papageorgiou, D. N. Bikiaris, Effect of MWCNTs and their modification on crystallization and thermal degradation of poly(butylene naphthalate), *Thermochim. Acta*, 656, 59 (2017).
- [48] S. Tsuge, H. Ohtani, H. Matsubara, M. Ohsawa, Some Empirical Considerations on The Pyrolysis-gas Chromatographic Conditions Required to Obtain Characteristic and Reliable High-Resolution Pyrograms for Polymer Samples, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 11, 181 (1987).
- [49] S. Chakrabarti, H. Kume, L. Pan, T. Nagasaka, Y. Nakayama, Number of walls controlled synthesis of millimeter-long vertically aligned brushlike carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1929–1934.
- [50] H. Murakami, T. Nomura, N. Nakashima, Noncovalent porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes in solution and the formation of porphyrin–nanotube nanocomposites, *Chem. Phys. Lett.* 378(2003) 481–485.
- [51] N. Nakashima, Y. Tanaka, Y. Tomonari, H. Murakami, H. Kataura, T. Sakaue, K. Yoshikawa, Superstructures of fullerene peapods and empty single-walled carbon nanotubes formed in water, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 13076–13082.
- [52] C. Ehli, G.M.A. Rahman, N. Jux, D. Balbinot, D.M. Guldi, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, M. Melle-Franco, F. Zerbetto, S. Campidelli, M. Prato, Interactions in single wall carbon nanotubes/pyrene/porphyrin nanohybrids, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 11222–11231.
- [53] D. Wang, W. Ji, Z. Li, L. Chen, A biomimetic polysoap for single-walled carbon nanotube dispersion, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 6556–6557.
- [54] X. Ren, B. Yang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Wang, Y. Wei, L. Tao, One-pot polymer conjugation on carbon nanotubes through simultaneous  $\pi$ - $\pi$  stacking and the Biginelli reaction, *Polymer* 64 (2015) 210–215.
- [55] H. Ohtani, T. Yuyama, S. Tsuge, B. Plage, H.-R. Schulten, Study on thermal degradation of polystyrenes by pyrolysis-gas chromatography and pyrolysis-field ionization mass spectrometry, *Eur. Polym. J.* 26 (8) (1990) 893–899.
- [56] M. Yang, Y. Shibasaki, Mechanisms of thermal degradation of polystyrene/polymethacrylonitrile, and their copolymers on flash pyrolysis, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 36 (1998) 2315–2330.
- [57] J. J. Cannon, T. J. H. Vlugt, D. Dubbeldam, S. Maruyama, J. Shiomi, Simulation Study on the Adsorption Properties of Linear Alkanes on Closed Nanotube Bundles, *J. Phys. Chem. B*, 116, 9812 (2012).
- [58] R. W. J. Westerhout, J. A. M. Kuipers, W. P. M. van Swaaij, Experimental Determination of the Yield of Pyrolysis Products of Polyethylene and Polypropene. Influence of Reaction Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 841 (1998).
- [59] H. Richter, J. B. Howard, Modelling of the pyrolysis of high density polyethylene, Product distribution in a fluidized bed reactor, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 26, 565 (2000).
- [60] J. F. Mastral, C. Berruoco, J. Ceamanos, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 313 (2007).
- [61] S. E. Levine, L. J. Broadbelt, Detailed mechanistic modeling of high-density polyethylene pyrolysis: Low molecular weight product evolution, *Polym. Degrad. Stab.*, 94, 810 (2009).
- [62] E. Londero, E.K. Karlson, M. Landahl, D. Ostrovskii, J.D. Rydberg, E. Schröder, Desorption of n-alkanes from graphene: a van der Waals density functional study, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 424212
- [63] Ø. Borck, E. Schröder, Methylbenzenes on graphene, *Surf. Sci.* 664 (2017) 162–167.
- [64] A.S. Le Hô, M. Regert, O. Marescot, C. Duhamel, J. Langlois, T. Miyakoshi, C. Genty, M. Sablier, Molecular criteria for discriminating museum Asian lacquerware from different vegetal origins by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 710 (2012) 9–16.