

熱分解/水素化GC法(Py-HGC)によるPVCの短鎖分岐分析

【背景】 ポリ塩化ビニルコポリマー(PVC)は、環境危険があるにも拘わらず、そのコストパフォーマンスが非常に良好なため広く利用されている。PVCの形態や物理特性は、ポリマーバックボーンからの短鎖分岐の種類と量に依ることが知られている。ここでは、Py-HGCを利用するにあたり種々の水素化触媒を検討し、観測されたパイログラムに対して算出法をいくつか試験したところ、¹³CNMRにより得られた分岐の種類や量と同等な結果を得たので報告する。

【方法】 コンバージョンが異なった9種のPVCを合成した。これらはトリブチルスズハイドライド(Bu₃SnH)を使用して還元脱ハロゲン反応にてメチル基(C₁)、エチル基(C₂)およびブチル基(C₄)を持つPE骨格にした。Py-HGCシステムには縦型マイクロ熱分解炉を持つパイロライザーを使用し、FIDと溶融シリカキャピラリーカラムを装備したGCに直接接続した。水素をキャリアーガスとして約200μgのサンプルを650°Cで熱分解した。インジェクションポートのガラスインサートは水素化触媒を充填して200°Cに維持した。5wt% Pt, 2wt% Pd, および5wt% Niを触媒として使用した。GCピークの解析は、パイロライザー、水素化触媒、および分離カラムを装着したGC-MSを使用して行った。

【結果】 図1にインライン水素化反応にNi触媒を使用して、650°Cで還元脱ハロゲン化されたPVC(PVC-6)の典型的なパイログラムを示す。連続的なn-アルカンピークからなるパイログラムは基本的にPEと同様である。C₁₀領域の2M, 3M, 5Mの様な小さなピークはポリマー鎖の分岐構造を反映しているイソアルカンである。脱ハロゲン化PVCのそれぞれのブランチコンテンツは分岐構造がよく知られているエチレン-α-オレフィンコポリマーを使用したピークシミュレーションによって決定した。ブランチコンテンツはパイログラム中のC₁₀-イソアルカンに対するn-デカン(n-C₁₀)の相対ピーク強度を基本に算出した。これらSCBコンテンツは表1にまとめてある。表から明らかのように、Ni触媒によって得られたC₁₀フラグメントデータから算出されたブランチコンテンツは¹³C NMRから得られた値に非常に近いことが分かった。また、C₂およびC₄のコンテンツはコンバージョンの増加に伴って増加する傾向にあることも示された。一方、C₁コンテンツは小さな例外を除いてほぼ一定になることも分かった。

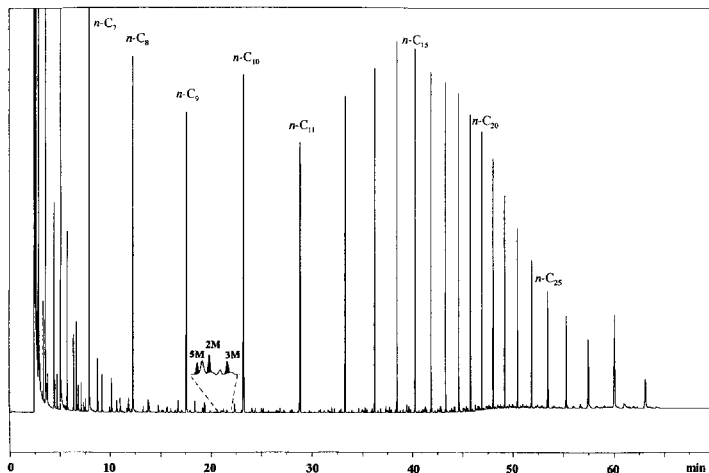


図 1. 650°Cで還元脱ハロゲン化されたPVCの典型的なパイログラム (Ni触媒によるインライン水素化)

サンプル, PVC-6, n-C_n n-アルカン(炭素数 n); 2M, 2-メチルノナン, 3M, 3-メチルノナン, 5M, 5-メチルノナン

表 1. Py-HGCによるPVCのSCBコンテンツ

(¹³C NMRによる標準データと水素化触媒を使用)

| フラグメント領域 | コンバージョン (%) | ブランチコンテンツ/1000 クロリドモノマー | | | |
|-----------------|-------------|-------------------------|----------|----------|----------|
| | | Ni | | | |
| | | C1 | C2 | C4 | |
| PVC-1 | 6.3 | 1.8(1.6) | 0.5(0.2) | 0.4(0.3) | |
| PVC-2 | 10.2 | 2.5(3.0) | 0.5(0.3) | 0.7(0.5) | |
| PVC-3 | 22.6 | 3.8(5.0) | 0.7(0.5) | 1.0(0.7) | |
| PVC-4 | 38.5 | 3.2(4.1) | 0.9(0.5) | 1.1(0.8) | |
| C ₁₀ | PVC-5 | 55.1 | 3.2(3.1) | 0.9(0.4) | 1.1(0.8) |
| | PVC-6 | 70.1 | 3.4(3.6) | 1.0(0.7) | 1.1(0.7) |
| | PVC-7 | 81.0 | 3.6(4.1) | 1.0(0.8) | 1.2(0.7) |
| | PVC-8 | 86.7 | 3.8(3.7) | 1.1(0.8) | 1.6(1.5) |
| | PVC-9 | 93.5 | 4.2(4.4) | 1.4(1.1) | 1.7(1.7) |

*括弧内に¹³C NMRによって得られたSBCコンテンツを示す。

*Contents excerpted from S. Mao, H. Ohtani, S. Tsuge, H. Niwa, M. Nagata, *Polymer J.* Vol. 31, No.1 79-83 (1999)

Keywords : ポリ塩化ビニル(PVC), Py-HGC, 短鎖ブランチ(SCB), 脱ハロゲン化

使用製品 : 多機能パイロライザー

応用分野 : 高分子分析全般

関連テクニカルノート :

お問い合わせは、FAXまたはウェブサイトの問い合わせフォームをご利用ください。

研究開発・製造 **フロンティア・ラボ株式会社**
 Tel: 024-935-5100 Fax: 024-935-5102
<http://www.frontier-lab.com/>