

ポリマー試料のPy-GC/MS分析における水素キャリアーガスの影響

Part 1 HDPEの熱分解時の水素添加

【背景】 水素(H₂)キャリアーガス雰囲気下でのポリマー試料の熱分解(Py)-GC/MS分析においては、熱分解過程や分離カラム溶出後のMSイオン源内のイオン化過程での水素添加(水添)が懸念される。そのため、得られるパイログラムやマススペクトルが通常のヘリウム(He)キャリアーガス雰囲気下で測定したものと異なる可能性があり、その差異が大きい場合には既存のデータベースを用いたライブラリー検索への影響も考えられる。そこで本報(Part 1)では、金属触媒を用いて製造される高密度ポリエチレン(HDPE)を試料に用いて、H₂雰囲気下でのPy-GC/MS分析により得られたパイログラムについて水添の影響を検討した。

【方法】 HDPEを凍結粉碎し、その粉末100 µgを不活性処理を施したステンレス製試料カップに採取し、試料とした。Py-GC/MS測定には、四重極型MSを検出器としたGCの注入口に、マルチショット・パイロライザー(EGA/PY-3030D)を直結した分析システムを用いた。分離カラムには金属キャピラリーカラム(Ultra ALLOY+5)を用いた。キャリアーガスにはHeとH₂を用い、カラム流量を1 mL/minとした。試料カップに採取した試料は600°Cに設定したパイロライザーの加熱炉で熱分解し、熱分解生成物をGC/MS分析した。

【結果】 He雰囲気下とH₂雰囲気下でのHDPE試料のパイログラム(Fig. 1)を注意深く観察すると、ジオレフィン(C_n'')とアルカン(C_n')のピーク強度比に変化があることが分かる。炭素を14個含む熱分解生成物について考察すると、He雰囲気下ではアルカン(C₁₄')よりジオレフィン(C₁₄'')のピークが大きいのに対し、H₂雰囲気下では両者の大小関係が逆転している(Fig. 1)。この理由として、Fig. 2に示すように、H₂雰囲気下では水添によりC₁₄''からモノオレフィン(C₁₄'')の、またC₁₄''からC₁₄'の生成が進行すると考えられる。さらに、ポリマー中の残留金属を分析した結果(Table 1)によると、金属触媒を用いずに高圧法で製造される低密度ポリエチレン(LDPE)には残留金属は存在せず、加熱炉内での熱分解時に水添が観測されない。¹⁾ この結果から、H₂雰囲気下では、HDPEの熱分解過程において限定的ではあるが水添が進行し、それはHDPE内の残留金属によるものと考えられる。

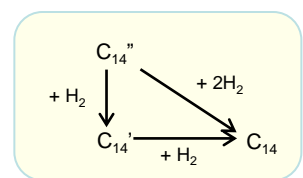
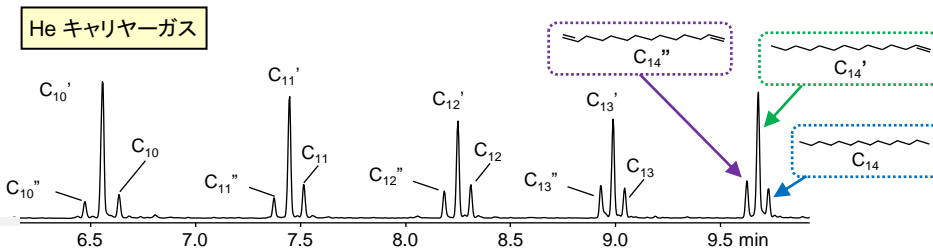


Fig. 2 ジオレフィン、モノオレフィンへの水素添加によるアルカンの生成

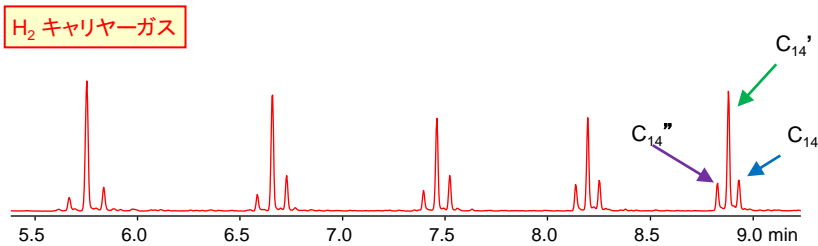


Fig. 1 He及びH₂雰囲気下におけるHDPE試料のパイログラム

熱分解温度: 600 °C, GCオープン温度: 40 (2 min) - 320 °C (20 °C/min, 3 min 保持)
 分離カラム: Ultra ALLOY+5 (5% ジフェニル 95% ジメチルポリシロキサン),
 L=30 m, i.d.=0.25 mm, d.f.=0.25 µm
 カラム流量: 1 mL/min, スプリット比: 1/100, 試料: HDPE (0.1 mg)

Table 1. HDPEとLDPE中の残留金属(ppm, XRF分析)¹⁾

Polymer	Mg	Ti	Cr	Zr	Al
HDPE	10	11	3	2	38
LDPE	0	0	0	0	0

¹⁾ A. Watanabe, et al., *Anal. Chem.*, 88 (2016) 5462-5468

Keywords : H₂キャリアーガス, 水添, 熱分解, Py-GC/MS, パイログラム, 高密度ポリエチレン, HDPE, 飽和, 不飽和炭化水素

使用製品 : マルチショット・パイロライザー, UA+5

応用分野 : 一般高分子分析

関連テクニカルノート : [PYA4-008](#), [PYA4-009](#)

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/>