

2.オンライン熱分解-水素還元法による高分子分析

2.1 ポリエチレンの分析

熱分解生成物をオンライン下で化学反応が行えることを目的に、反応炉を試作した。その概略図を図1に熱分解装置と共に示した。この炉は、内径6.5mm、長さ25mmで図のようにJHP-3型のニードルヒーターの下部(ニードルヒーターとGC注入口の間)に設置することができる。

この炉に水素還元触媒を充填し、熱分解生成物をはじめヘッドスペースサンプラーなどからGCへ導かれるAnalytes(分析対象物)を水素還元することができる。

この炉を水素還元炉として使用すると危険性が伴うことから、日本分析工業株式会社としては、この炉を水素還元炉として使用することを一切禁止する。以下の報告は、日本分析工業の営業活動に関係するものではなく、純粋な学術研究報告として理解願いたい。

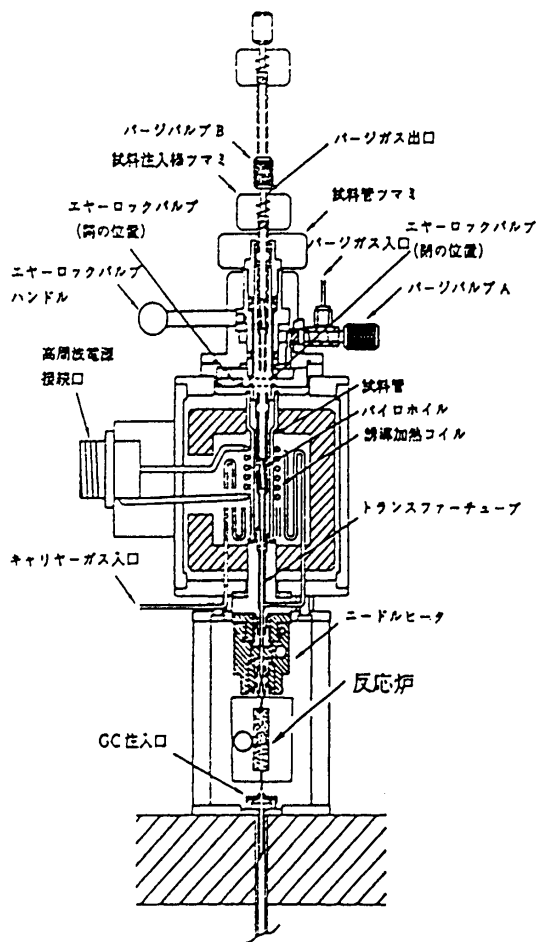


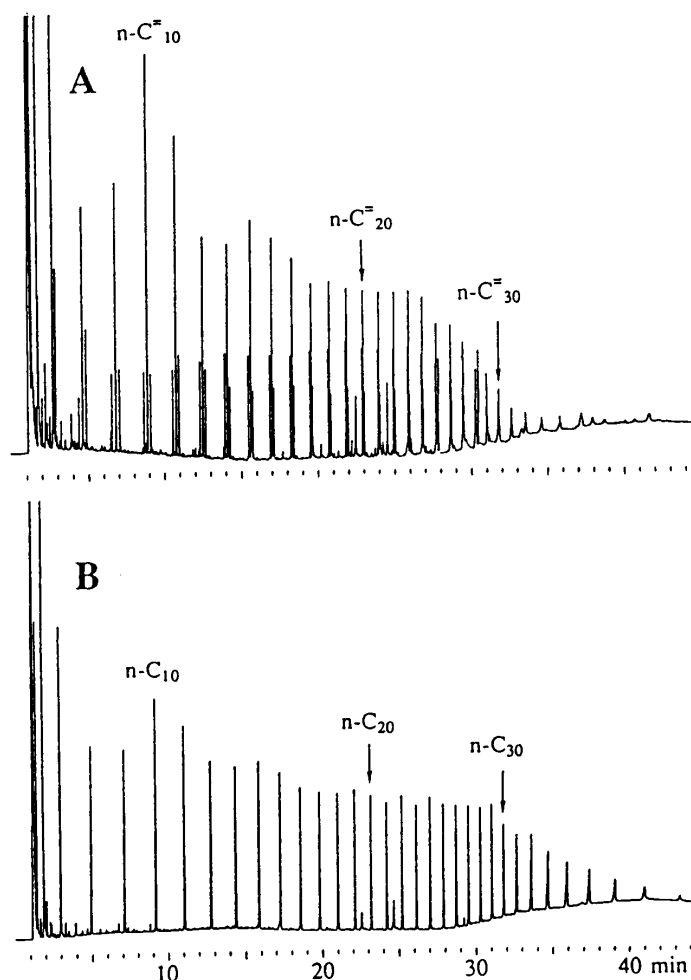
図1 反応炉を装備した熱分解装置

熱分解生成物をオンライン下で水素還元した後、GCで分析する方法(py-Hy-GC)は、古くからある手法でMichajlov¹⁻²⁾ら及びTsugeら³⁻¹⁰⁾によって報告されている。

図2に高密度ポリエチレンの通常のPy-GC法によるパイログラム(A)とPy-Hy-GC法によるパイログラム(B)を示した。

パイログラム(A)では、ジオレフィン、モノオレフィン及びパラフィンの三重線の繰り返しであるが、(B)ではジオレフィン及びモノオレフィンが全て還元され一本のn-アルカンピークとして検出されている。

アルカンの微小ピーク群の相対強度から，ポリエチレンの短鎖分岐構造を論ずること



熱分解：764°C，5 秒間； 還元炉温度：230°C； カラム：NB-1，0.25 m m x 30 m，40°C (3 min) ~ 320°C (14 min)，10°C/min； 検出器：FID

図2 高密度ポリエチレンのPy-GC法によるパイログラム (A) とPy-Hy-GC法によるパイログラム (B)

ができるようになる。

2.2 エチレン-プロピレン共重合体の分析

山田らは，エチレン-プロピレン共重合体 (EPM)，エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) 及びそれらの加硫ゴムのPy-GC法によるキャラクタリゼーションについて報告¹¹⁻¹³⁾している。

Py-GC法によるEPM及びEPDMのパイログラムは前述のポリエチレンのパイログラムよりも更に複雑になる。

著者らもこのポリマーのPy-Hy-GC法による分析を試みた。この方法によるパイログラムはPy-GC法によるパイログラムよりもより単純なものが得られることから，エチレン及びプロピレンの連鎖分布測定ならびにジエン化合物の定量分析が可能であると

考え試行的な実験を行った。

図 3 は EPM 及び EPDM の Py - Hy - GC 法によるパイログラムである。

図 A はエチレン 41% , プロピレン 49% からなる EPM のパイログラムである。プロピレン連鎖からは , n - アルカンピークから , 同様に連鎖分布及び短鎖分岐構造を求めることができる。

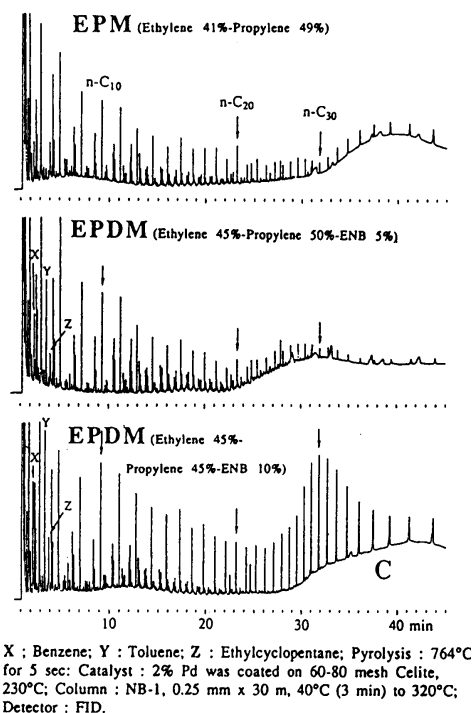


図 3 EPM 及び EPDM の Py-Hy-GC 法によるパイログラム

図 B 及び図 C は EPDM の Py - Hy - GC 法によるパイログラムである。EPDM の化学組成は , パイログラム上に示した。なお , ENB はエチリデンノルボルネンである。

EPDM 中の ENB は次のような熱分解反応が起こる¹³⁾。

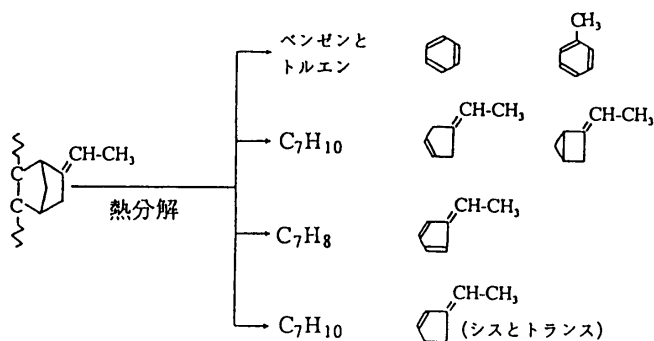


図 B 及び図 C 上の X , Y , Z ピークは , 上記の特徴的な熱分解成分に相当するピークで

ある。すなわち、ベンゼン及びトルエンは還元されることなくベンゼンはピーク、トルエンは Y ピークとして明確に検出することができた。C₇H₁₀, C₇H₈の化学式を示す化合物はすべて還元されエチルシクロペンタン（ピーク番号 Z）として検出されるこ

とが判明した。

図 B と図 C を比較すると、ENB の含有量は X, Y, Z のピーク高さより、その含有量を反映したものであることが分かる。また、n - アルカンピーク高さの変化から、エチレン連鎖の全く異なるものであることが分かる。例えば、図 C の EPDM では、図 B に比べ、n - C₃₀のピークを中心にして n - アルカンの分布が見られる。すなわち、この EPDM は図 B のエチレン連鎖と同様な連鎖のはかに、エチレンの 15 量体を中心としたものでできていることが分かる。

参考文献

- 1) L. Michajlov, P. Zugenmaier, and H.-J. Cantow : *Polymer*, **9**, 325 (1971).
- 2) L. Michajlov, P. Zugenmaier, and H.-J. Cantow : *Polymer*, **12**, 70 (1971)
- 3) Y. Sugimura, and S. Tsuge, : *Macromolecules*, **12**, 512 (1979).
- 4) Y. Sugimura, T. Nagaya, S. Tsuge, T. Murata, and T. Takeda :
Macromolecules, **13**, 928 (1980).
- 5) S. Tsuge, Y. Sugimura, and T. Nagaya, : *J. Anal. and Appl. Pyrolysis*, **1**, 221
(1980).
- 6) Y. Sugimura, T. Nagaya, S. Tsuge, T. Murata, and T. Takeda :
Macromolecules, **14**, 1787 (1981).
- 7) H. Ohtani, S. Tsuge, T. Ogawa and H-G. Elias, : *Macromolecules*, **13**, 928
(1980).
- 8) H. Ohtani, S. Tsuge, and T. Usami, : *Macromolecules*, **17**, 2557 (1984).
- 9) T. Usami, Y. Gotoh, S. Takayama, H. Ohtani, and S. Tsuge, :
Macromolecules, **20**, 1557 (1987).
- 10) 柘植 新 : *分析化学*, **35**, 417 (1986).
- 11) 山田隆男 : 第一回熱分解ガスクロマトグラフィー研究会, (1992) p. 35.
- 12) T. Yamada, T. Okumoto, H. Ohtani, and S. Tsuge, : *Rubber Chem. Technol.*,
63, 191 (1990).
- 13) T. Yamada, T. Okumoto, H. Ohtani, and S. Tsuge, : *Rubber Chem. Technol.*,
64, 708 (1991).