

熱分解（Py-）と包括的 2 次元ガスクロマトグラフィーを組み合わせた Py-GC×GC/MS による高分子の劣化評価

Authors

穂坂明彦

関口桂

中村貞夫

アジレント・テクノロジー
株式会社



リバースフロー
モジュレータ

スプリッタ



モジュレーションバルブ



圧力制御器



制御ボード

要旨

アジレント独自のキャピラリ・フロー・テクノロジー（CFT）を用いたフローモジュレータはクライオトラップや複数の GC オープンを用いることなく、上図の数点の部品を追加した簡便な装置構成により、包括的二次元ガスクロマトグラフィー（GC×GC）による二次元分離を可能とします。本報ではパイロライザーとフローモジュレータを組み合わせた Py-GC×GC/MS システムによりポリプロピレン（PP）とポリエチレン（PE）の劣化評価を行いました。その結果、熱処理を行った PP と PE から、通常の Py-GC/MS では検出することができなかった劣化構造に由来する熱分解生成物を検出することができました。また、その生成量は熱処理温度と相関性が認められ、再現性も RSD 値で約 10% となり定量的な評価が可能でした。この結果より、フローモジュレータを用いた Py-GC×GC/MS はポリマーの劣化評価に有用な手法であることが分かりました。

Key word : GC×GC、ポリマー、劣化、熱分解

はじめに

高分子材料の劣化に伴う化学構造の変化は、初期の段階では全体に占める割合は微小で、この変化を捉えることは難易度の高い分析の一つです。熱分解GC/MSは高分子の微細構造に関する情報を得るための分析法として広く普及しており、高分子材料の劣化解析・評価法としても定着しつつあります。しかし、熱分解GC/MSをもってしても、劣化に伴う化学構造の変化を反映した微小な化合物を検出することは困難な場合があります。その一例としては、熱分解により多種の炭化水素類が生成するポリプロピレン（PP）とポリエチレン（PE）をはじめとするポリオレフィンが挙げられます。ポリオレフィンの劣化に伴う化学構造の主な変化はカルボニル基の生成であり、この構造を反映する熱分解生成物としては主に脂肪族アルデヒドが考えられます。これらとポリマー骨格の熱分解に由来する炭化水素類を一次元のクロマトグラフィーにより完全に分離することは不可能です。これに対し、極性の異なる2種類の分離カラムを組み合わせることで分離分析を行うGC×GCは、一次元クロマトグラフィーよりも高い分離能を有し、複雑な構成からなる試料中の微量成分の分析法として活用されています。本報では、クライオトラップや複数のGCオープンが必要とせず、フローモジュレータのみの簡便な構成によりGC×GC分離を達成することが出来るシステムをPPとPEの劣化評価へ応用した例を紹介します。

実験方法

試料

工業的に生産されたポリエチレン、ポリプロピレンのシート（厚さ約0.03 mm）をマイクロパンチャー（フロンティア・ラボ社製、P/N：FMP-2.00D）により直径約2 mmに切り出し、その2枚（約0.2 mg）をパイロライザー用試料カップ（エコカップFL80）に採取しました。その後、200~240°Cの各温度に設定したGCオープン内において10分間加熱処理を行い、測定に供しました。また、比較用データとして熱処理を行わない試料についても測定を行いました。

装置構成とPy-GC×GC測定

使用したPy-GC×GCシステムの流路構成を図1に示します。熱分解装置（EGA/PY-3030D、フロンティア・ラボ社製）による熱分解生成物を、カラム1（DB-5MS UI、5%フェニル95%ジメチルポリシロキサン、長さ20 m、内径0.18 mm、膜厚0.18 μ m、p/n 121-5522UI）で主に沸点差による分離を行いリバースフローモジュレータへ導入しました。同時にモジュレーションバルブによりHeガスの流路方向を切り替え図1Aの流路とすることで、カラム1からの熱分解生成物を2.9数秒間、捕集チャンネルに集めた後に図1Bの流路とし、カラム2（DB-HeavyWAX、ポリエチレングリコール、長さ5 m、内径0.25 mm、膜厚0.25 μ m、p/n 122-7112（長さ15m））へ導入して化合物の極性差による分

離を行い、MS（5977B Inert Plus）により検出しました。この一連の動作を繰り返すことで得たパイログラムをGC Image（Zoex社製）ソフトウェアにより3次元のパイログラムに変換しました。

分析条件

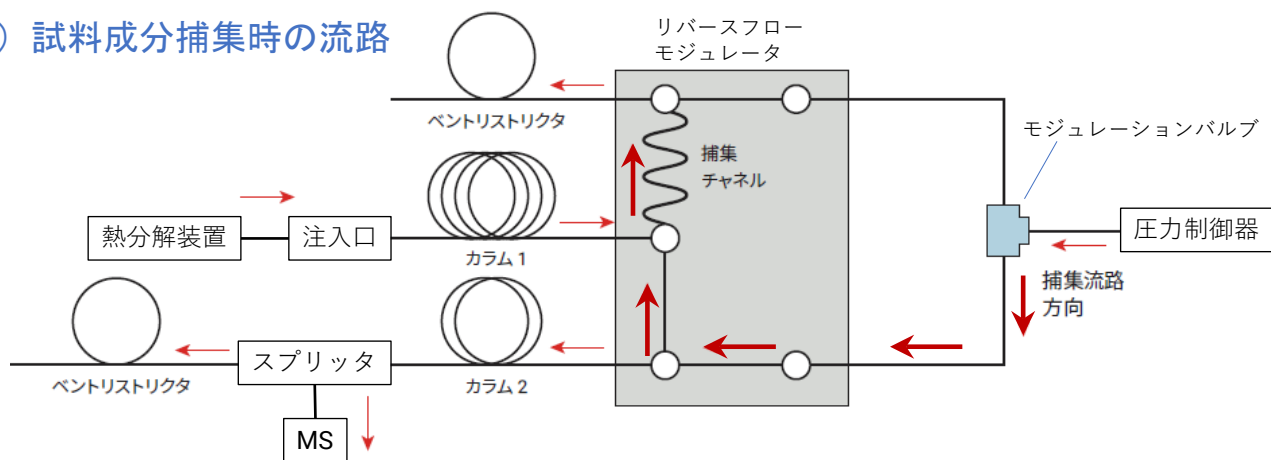
（パイロライザー：EGA/PY-3030D）
熱分解温度：600°C
インターフェース温度：300°C

（GC：7890B）
スプリット比：1/50
注入口温度：300°C
カラム1：DB-5MS UI
（長さ20 m、内径0.18 mm、膜厚0.18 μ m）
カラム1流量：0.3 ml/min（定流量モード）
カラム2：DB-HeavyWAX
（ポリエチレングリコール、5 m x 250 μ m x 0.25 μ m）
カラム2流量：8 ml/min（定流量モード）
オープン温度：40°C → 10 °C/min → 300°C（1 min）
MSDインターフェース温度：300°C

（モジュレーションバルブ）
捕集時間：3 sec
サンプリング時間：0.1 sec

（MS：5977B Inert Plus）
イオン源温度：230°C
イオン化法：EI
四重極温度：150°C
測定モード：スキャン
スキャン範囲： m/z 50-400
スキャン速度：約20 scans/sec
スレッシュホールド：10
ゲイン係数：1

A) 試料成分捕集時の流路



B) カラム2導入時の流路

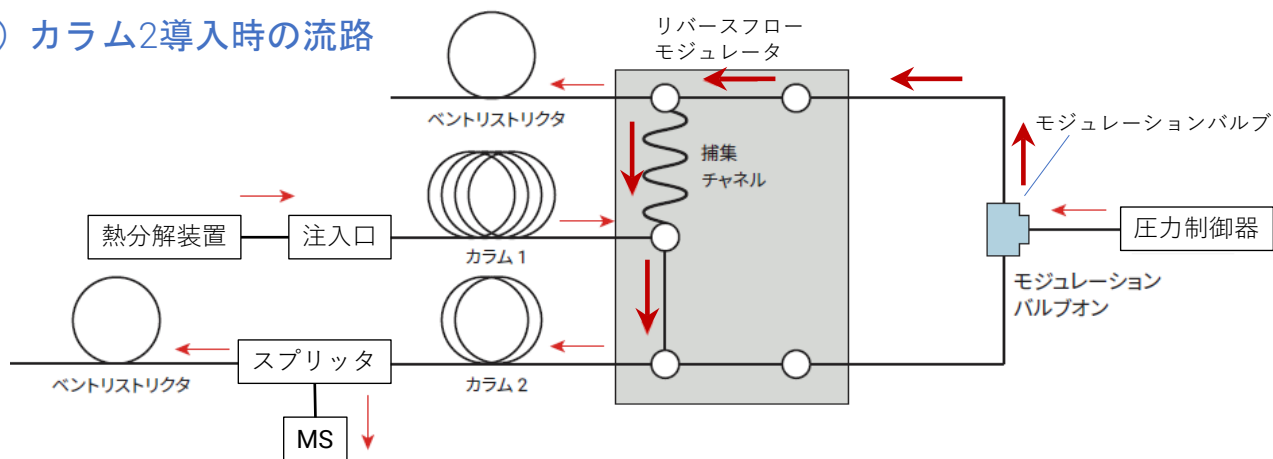


図1. Py-GC×GC/MSの流路構成

結果と考察

Py-GC/MSによる測定結果

熱処理を行わないPPと空気雰囲気中で240℃にて10分間加熱処理を行うことで熱酸化劣化させたPPを一般的なPy-GC/MS（1次元クロマトグラフィー）により測定したパイログラムを図2に示します。いずれのパイログラムでもPPの主骨格の熱分解に由来する炭化水素類が顕著に観測され、TICを拡大して微小なピークを含めて比較しても差異を見出すことは困難でした。また、熱酸化劣化させたPPのパイログラムについて、生成すると考えられるアルデヒドやケトンなどの含酸素化合物の探索を抽出イオンクロマトグラムから試みても、これらのピークを確認することは

困難でした。これは、今回行った熱酸化劣化の条件によりPPから生成する含酸素化合物は微量であることや、生成する脂肪族アルデヒドやケトンのマススペクトルはPPの熱分解生成物である炭化水素類のマススペクトルと主要なフラグメントイオンが共通していることなどが原因と考えられます。これらの結果より、一次元のクロマトグラフィー分離を用いる一般的なPy-GC/MSではPPの熱酸化劣化に由来する劣化生成物を検出することは、困難であることが分かります。

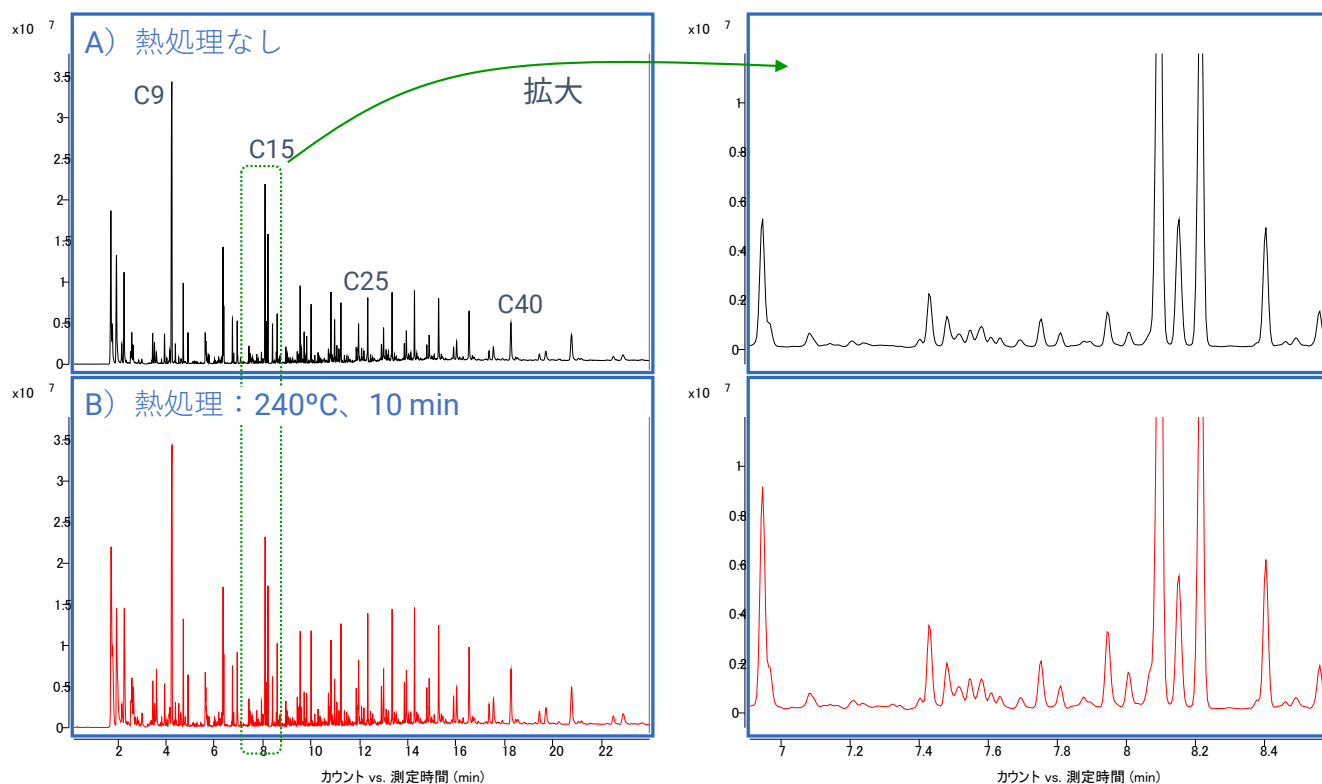


図2. 一般的な Py-GC/MS（1次元クロマトグラフィー）によるPPのパイログラムの比較

Py-GC×GC/MSによる未処理・熱処理を施したPPとPEのパイログラムの比較

熱処理を行わないPPと空気雰囲気中で225～240℃にて10分間加熱処理を行うことで熱酸化劣化させたPPをPy-GC×GC/MSにより測定し、得られたデータを専用のソフトウェア（GC Image）により三次元表示に変換したパイログラムを図3 A～D）に示します。X軸はカラム1によって行われた沸点の違いによる分離、Y軸はカラム2によって行われた極性の違いに基づく分離を意味しており、Z軸はピーク強度を対数変換して表示しています。

いずれのパイログラムでもPPの主骨格の熱分解に由来する炭化水素類が顕著に観測されます。また、A) 熱処理なしのパイログラムではヒンダードフェノール系の酸化防止剤に由来すると考えられる2,6-ジ-tert-ブチルフェノール（DTBP）が顕著に観測されますが、B, C）ではその量が減少し、D）では殆ど観測されておらず、加熱処理に伴い酸化防止剤の量が減少したことが分かります。また、劣化に由来すると考えられる化合物はA, B）では観測されていませんが、C）では炭素数の異なる脂肪族ケトンとアルデヒドを主体とする一連の含酸素化合物が観測され、D）ではその量が増加しています。

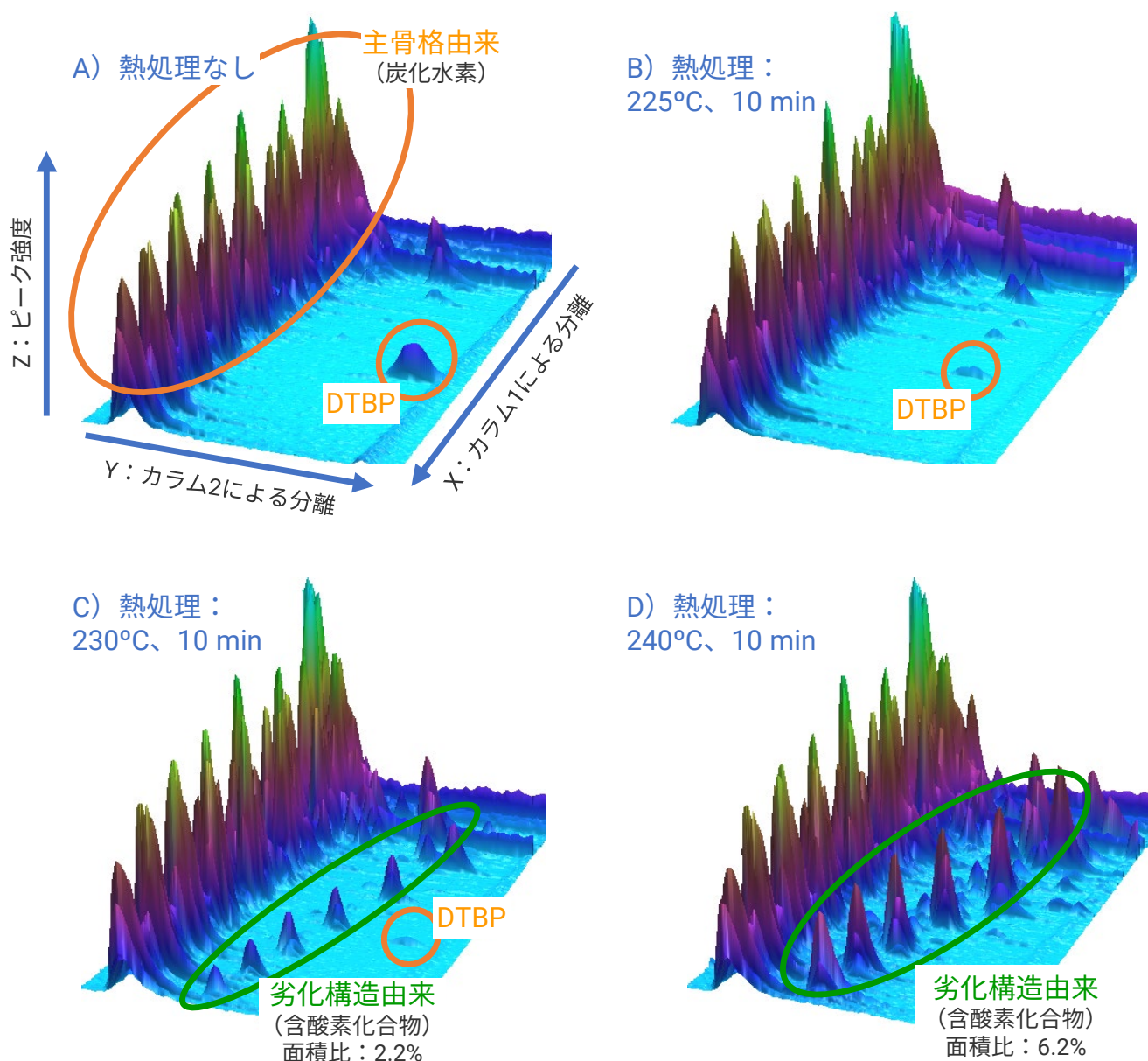


図3. Py-GC×GC/MSによる未処理・熱処理を施したPPのパイログラムの比較

同様にPEについてPy-GC×GC/MSにより測定して得られたパイログラムを図4 A～D) に示します。PPの結果と同様に、いずれのパイログラムでもPEの主骨格の熱分解に由来する炭化水素類が顕著に観測されます。また、図4 A, B) では劣化に由来すると考えられる化合物は観測されていませんが、C) では炭素数の異なる脂肪族ケトンとアルデヒドを主体とする一連の含酸素化合物が観測され、D) ではその量が増加しています。

このように、一次元のGC分離では観測することが出来なかった添加剤や劣化構造に由来する微小なピークを、GC×GCによりPPやPEの主骨格の熱分解生成物と分離することで、明瞭に検出することが可能になります

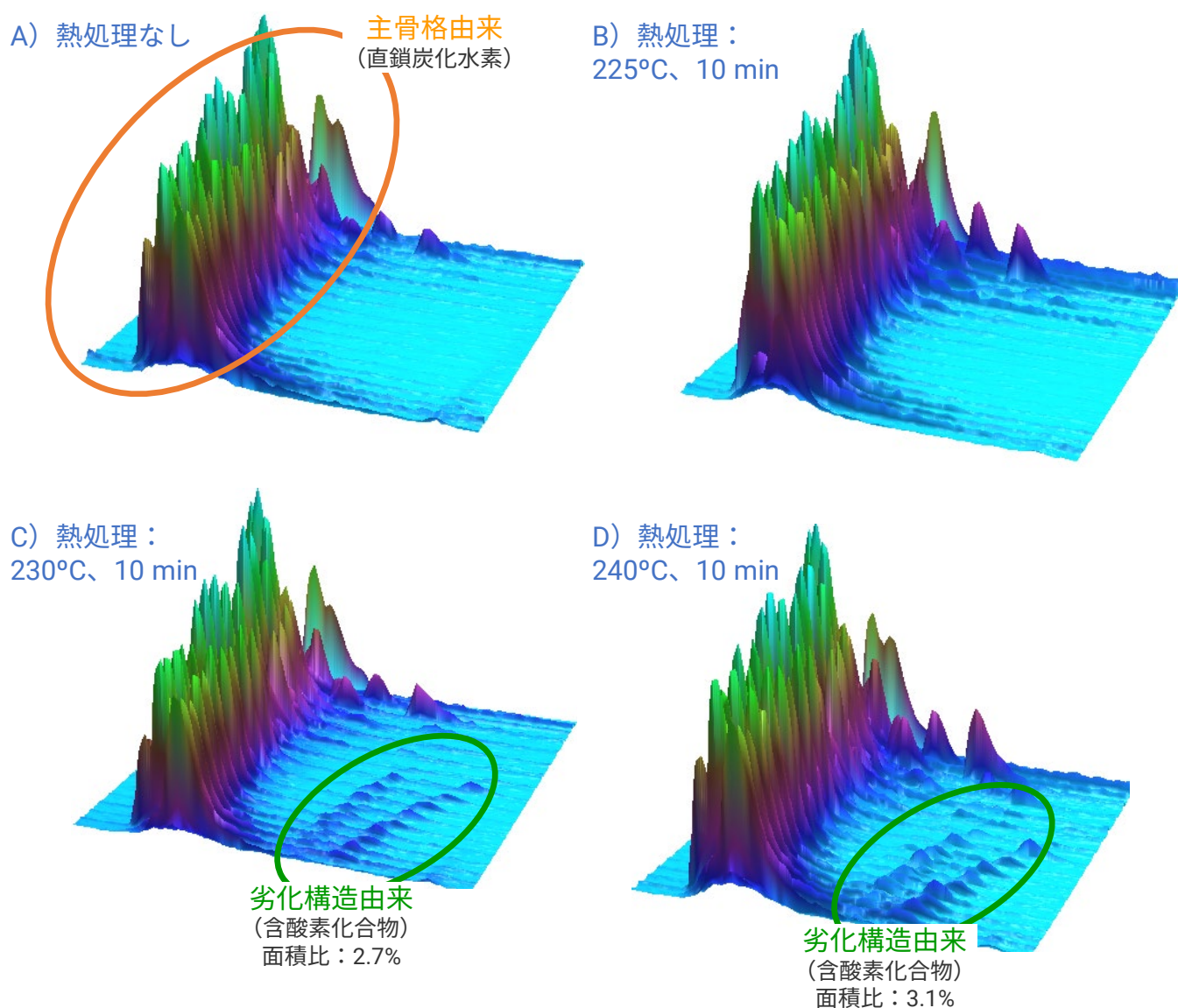


図4. Py-GC×GC/MSによる未処理・熱処理を施したPEのパイログラムの比較

Py-GC×GC/MSによるパイログラムの再現性

空気雰囲気中で240℃にて10分間加熱処理を行うことで熱酸化劣化させたPEをPy-GC×GC/MSにより繰り返し5回測定して得られたパイログラムを図5に示します。いずれのパイログラムでもPEの主骨格由来の熱分解生成物と劣化構造に由来する含酸素化合物が観測されます。観測された劣化構造に由来する化合物のピーク面積値と全体に対する割合を表1に示します。面積値と面積比何れも再現性はRSD値で約10%であり、定量的な評価が可能であることが分かりました。

表1. Py-GC×GC/MSによる劣化構造由来の化合物の再現性

n	ピーク面積値		面積比 (%)
	劣化構造由来の 各種含酸素化合物	トータル	
1	15854117	467787254	3.4
2	12833595	487088725	2.6
3	15171605	478699992	3.2
4	13575107	457080046	3.0
5	16046134	478042700	3.4
平均	14696112	473739743	3.1
RSD (%)	9.69	2.44	10.0

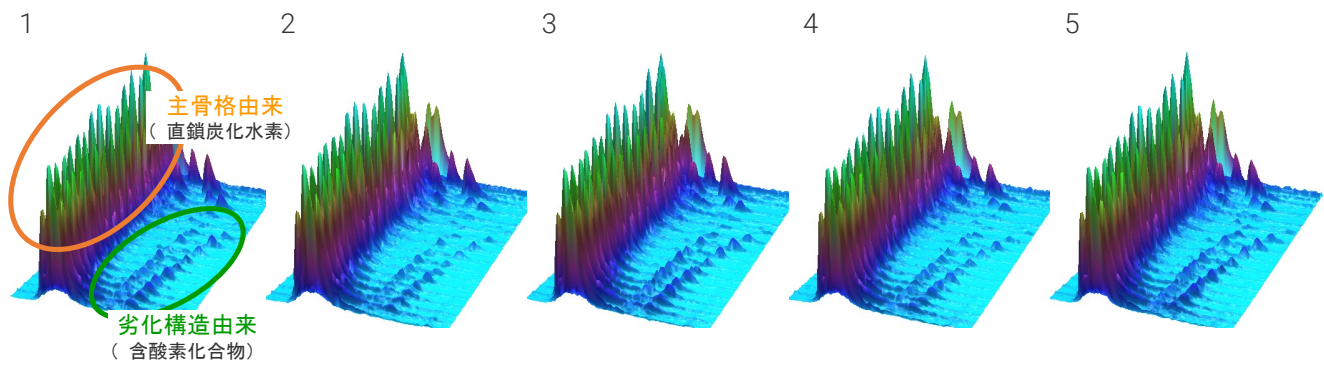


図5. 240℃で10分間熱処理したPEのPy-GC×GC/MSによるPEのパイログラムの繰り返し測定

まとめ

フローモジュレータを用いたPy-GC×GC/MSシステムによりPEとPPの劣化評価を行いました。その結果、熱処理を行ったPPとPEから、通常のPy-GC/MSでは検出することができなかった劣化生成物を検出することができました。また、劣化生成物の生成量は熱処理温度と相関性が認められました。さらに、生成量の再現性はRSD値で約10%であり、定量的な評価が可能でした。以上の結果から、フローモジュレータを用いたPy-GC×GC/MSはポリマーの劣化評価に有用な手法と言えます。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2021

Printed in Japan, December 17, 2021

5994-4453JAJP

DE11276359