

【はじめに】 低分子量のポリオレフィンワックスは樹脂との相溶性、表面改質性、滑性、離型性などに優れているため、塗料、分散剤、成形用滑剤・離型剤、繊維加工助剤などとして、広範囲な用途に使用されています

本報告ではポリエチレンワックスの製品分析にフラグメントレスイオン化(ソフトイオン化)化質量分析法を適用した結果を紹介します。

【測定試料】 測定試料は合成方法や構造の異なる7種類のポリエチレンワックス製品(*Polymer Source*)を用いた。

【測定条件】

ThermoMass Photo [リガク]

イオン化法: 光イオン化 (PI)法, 電子イオン化 (EI)法

測定モード: SCAN

m/z範囲: 10~400

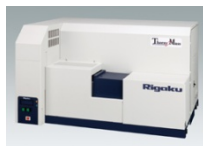
測定環境: 大気圧下での昇温加熱

昇温条件: 20°C/min → 800°C

キャリアガス: 6N ヘリウム

試料: 小片

試料セル: アルミナ



IA-Lab [キヤノンアネルバ]

イオン化法: イオン付着イオン化法 [Liエミッタ]

測定モード: SCAN

m/z範囲: 10~1000

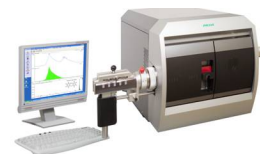
測定環境: 減圧下(約100Pa)での昇温加熱

昇温条件: 64°C/min → 300°C(5min hold)

キャリアガス: 6N 窒素

試料: 小片

試料セル: SUS

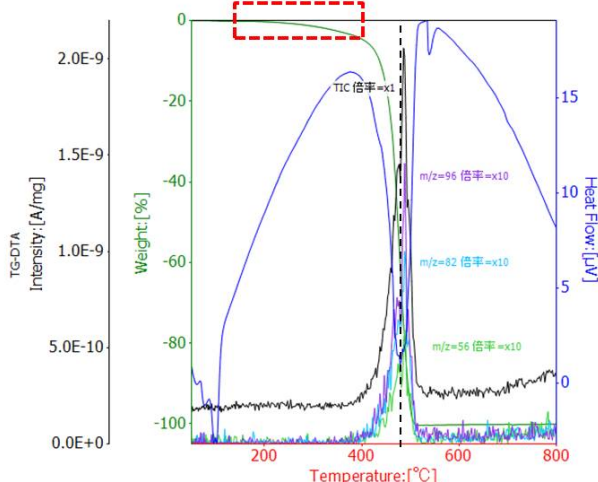


【測定結果】

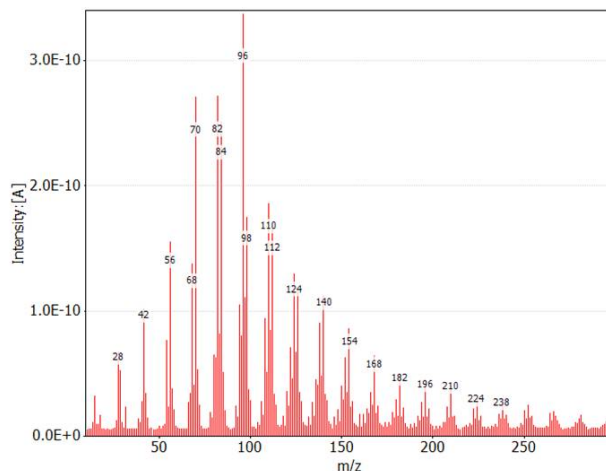
(a) ThermoMass Photo [TG-DTA/PI(EI)-MS]

TG-DTAでの熱重量減少および示差熱変化に対応する発生ガス成分のリアルタイム計測を行いました。ポリエチレンワックスは大気圧での昇温加熱によりポリエチレン樹脂と同じようにランダム開裂による熱分解が起こるため、その発生ガス挙動から、製品間の違いを判別することは困難を伴います。この点は TG-DTA/PI(EI)-MSに限らず、Py-GC/MSなどの分析装置でも同様です。

初期重量減少:
-2.9wt%

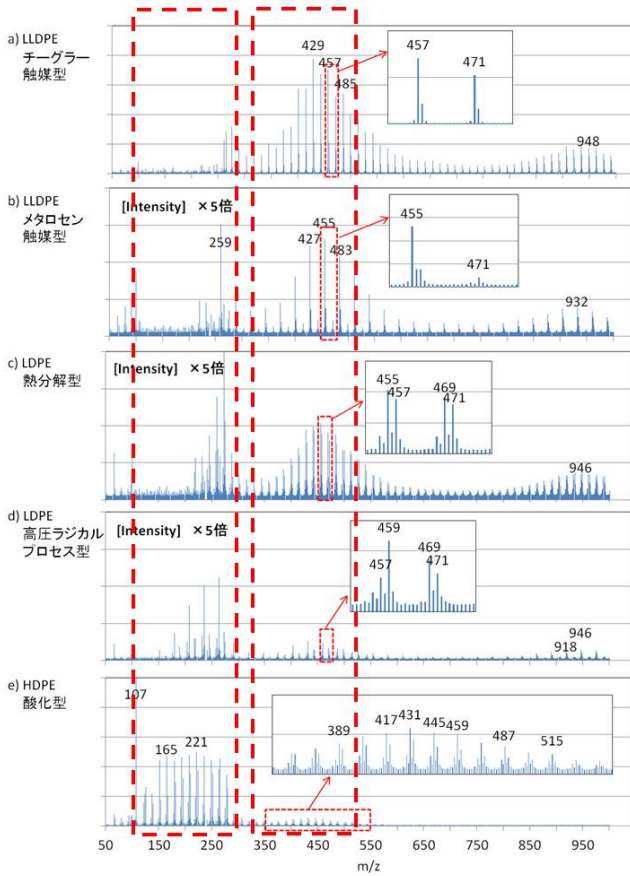


PEランダム開裂のマススペクトルパターン



(b) IA-Lab [DIP/IA-MS]

IA-Labでは、～300℃までの昇温加熱時の発生ガス成分を評価しました。ポリエチレンワックスは平均分子量1,000～10,000程度の化合物群ですが、m/z 10～1,000の測定により、ポリエチレンワックスの合成方法などの違いを反映するリーズナブルな測定結果が得られました。



a) LLDPE-チーグラ-触媒型
直鎖状短鎖分枝ポリエチレン
低密度、中分子量分布

b) LLDPE-メタロセン型
a)に比べて非常にシャープな分子量分布を示し、モノマーの分布も均一。また溶出成分やポリエチレン臭が少ない。低密度、狭分子量分布

c) LDPE-熱分解型
変性タイプ
ランダム開裂と不均化反応によるジオレフィン、オレフィン、パラフィンの成分が見られる

d) LDPE-高圧ラジカルプロセス型
低密度、長鎖分枝
～m/z 1,000の発生ガス性分量が5種の中でもっとも少ない

e) HDPE-酸化型
変性タイプ(全酸化が高い)

(c) IA-Lab [DIP/IA-MS]

また、DIP/IA-MS測定での定量性を確認するために、熱分解型 LDPEについて検量線を作成したところ、良好な直線応答性を示しました。この場合の定量下限は熱分解型 LDPEとして絶対量で50μg程度、樹脂製品等の直接測定時の定量下限として0.25wt%程度と見積もることができました。

PEワックス成分検出の定量性の確認
(LDPE[熱分解型]の場合)

