

【はじめに】

近年、高分子材料の評価手法として、熱分解 (Py)-GC法や反応Py-GC等の発生ガス分析 (EGA)法が広く利用されています。従来の分析方法では、GC等の分離手段を使用する場合には、熱分解から検出系への導入までに反応活性種等の吸着ロスや変性が生じることが指摘されています。また、GC等を使用しない場合には、従来のイオン化法 (電子イオン化法など) ではイオン化におけるフラグメンテーションにより、熱分解発生ガスの個々の成分を識別することが困難となります。

本アプリケーションシートでは、これらの解決策として、我々のグループで開発中の TG-DTA/IA-TOFMSシステム (TIAS-2543T, プロトタイプ機) により、一般的な熱可塑性樹脂を測定した結果を報告します。

【試料】

樹脂試料は熱可塑性樹脂 10種類 [SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS Inc.] を使用した。

【測定条件】

装置: TG-DTA/IA-TOFMSシステム TIAS-2543T (キヤノンアネルバ(株)製)

方法: 凍結破砕した樹脂試料を試料カップに採取し、TG-DTAで以下のプログラム昇温測定を行う。

昇温条件: 室温 → [20°C/min] → 800°C (15min Hold)

イオン源温度: 200°C

IS-HT温度: 150°C

試料導入量: 樹脂約5mg / 試料カップ: 石英



【結果と考察】

10種類の樹脂試料の熱物性データを Table 1に、また、熱分解の重量減少時の平均マススペクトルを Fig.1にまとめて示します。TIAS-2543Tでは、TG-DTAの熱物性データと、その際の発生ガスの質量情報を同時に得ることが可能で、且つ、その質量情報は発生ガス種に Li⁺イオンが付着したのみのシンプルなマススペクトルを与えます。

表1 樹脂試料の熱物性データ

樹脂名	純度	不純物	融解温度*1	分解温度*1
高密度ポリエチレン(HDPE)	>99%		117°C	473°C
低密度ポリエチレン(LDPE)	>98%	添加剤; <2%	102°C	444°C
ポリプロピレン(PP)	100%		145°C	445°C
ポリエチレンテレフタレート(PET)	100%		232°C	425°C
ポリスチレン(PS)	100%		—	405°C
ポリ塩化ビニル(PVC)	99.9%		—	283°C
ポリメタクリル酸メチル(PMMA)	>99%		—	364°C
ポリカーボネート(PC)	100%		(119°C)*2	436°C
ポリスルホン(PSF)	90-99%	カーボンブラック; 0~1% TiO ₂ ; 0~10%	—	521°C
ポリエチレンオキシド(PEO)	>95%	Fumed silica; <3% Ca(mixed salt)	63°C	389°C

*1; 外挿開始温度, *2; ピーク温度

◆特徴的なマススペクトル

マススペクトルは樹脂試料の化学組成を反映した特徴的なパターンを示しました。

PSとPMMAでは、モノマー成分が突出して高強度に検出されたのに対して、HDPE, LDPE, PP, PEOからはモノマー成分はほとんど検出されず、数個の繰り返し単位を持つオリゴマーが検出されます。

また、熱分解が脱塩素を伴うPVCでは、ポリエン化合物やベンゼンと推測されるピークが検出されますが、塩素化物と推測できるような同位体分布を持つピークは認められず、脱塩素化を伴う熱分解が進行することを支持するデータとなっています。

この他、高分子の繰り返し単位が相対的に大きくなるPET, PC, PSFでは、高分子の繰り返し単位のピークは認められず、それらを構成する成分の熱分解生成物のピークが検出されました。

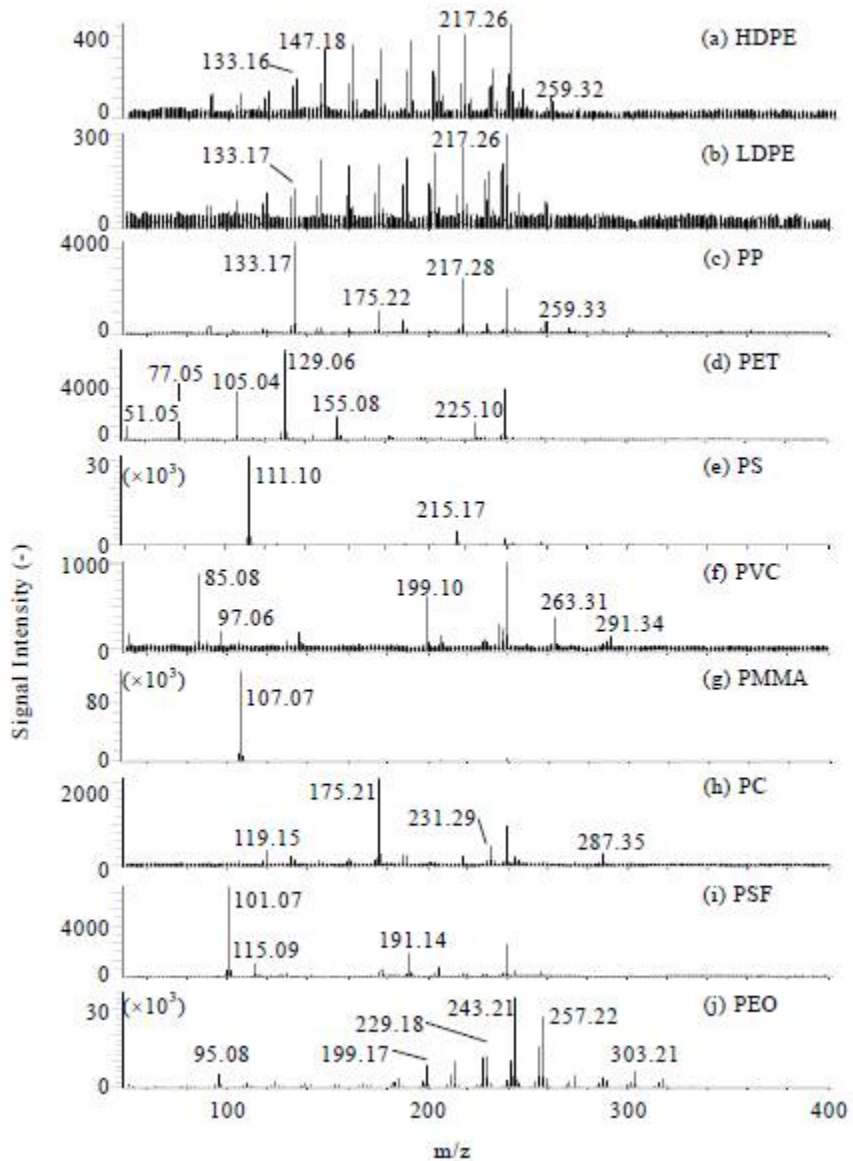


Fig.1 樹脂熱分解時のマススペクトル

◆同一化学組成の樹脂種の識別

その一方で、HDPEとLDPEのように同一化学組成を持つ樹脂のマススペクトルパターンは非常に類似したものとなります。そのような場合にも、TG-DTAの熱物性データを比較することで、両者の識別が可能となります (Table 1参照)

◆熱分解発生ガスのリアルタイムモニタリング

Fig.2はPSの熱分解反応を例にリアルタイムモニタリングにより得られるデータを示しています。検出系にTOFMSを用いているため、優れた時間分解能でのリアルタイム計測が可能で、且つ、TG-DTAとIA-TOFMSの接続をスキーマインターフェースで行っているため、熱分解ガスの検出系導入までの変性やロス従来よりも、大幅に抑制することが可能となります。

右図の例では、従来のPy-GCの分析では比較的高強度に検出される三聚体が、実は、熱分解時にはほとんど発生せず、熱分解終了後に残留物の副反応として生成していることを示しています。また、ダイマーについてもQMSでのスキャン測定のように時間分解能が不十分な場合には1つのピークとして検出されていたものが、実際には2つ以上の反応過程が含まれているであろうことを示唆しています。

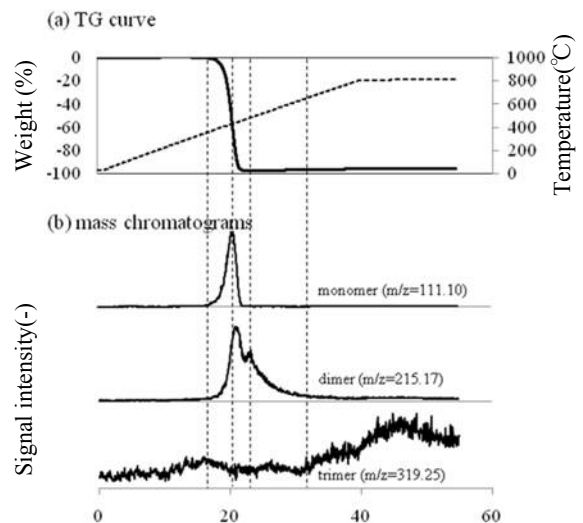


Fig.2 PS樹脂のTG-DTA曲線とマス chromatogram