

キューリーポイントパイロライザによる多段加熱分析法

工業用プラスチック製品には、有機溶剤など低分子化合物が含まれた状態で市販されているものがある。それらの商品をそのまま Py - GC 分析すると、低分子化合物のピークとプラスチックからの熱分解生成物のピークが重なってしまい、パイログラムが複雑化しプラスチックの組成分析に支障を来すことになる。本報では、プラスチックを段階的に加熱することによって、プラスチック中の揮発性成分（溶媒・添加剤）及びプラスチックの組成分析が可確であることが分かったので、以下報告する。

試料及び分析条件

アクリル系ラッカー：

刷毛塗り用油性ラッカー

エチレン酢酸ビニル共重合体：

試料形状：ペレット，酢酸ビニル含有量：14.7%，主用途：フィルム

分析条件：熱分解装置：JHP - 3S，GC / MS：島津 QP - 5000，

カラム：DB - 5, 40(3)-300，10 /min

多段加熱の方法

第1段加熱は、通常の Py - GC 分析法と同様にパイロヒール (A) の中央に試料を設置し、それを包み込み熱分解装置にセットして、キューリーポイント加熱によって上ポリマー中の低分子化合物の熱抽出を行い、そのクロマトグラムを得ることができる。



第一段加熱による分析が終了したパイロヒール (B) を剥がさないで、次の図のように、パイロヒール (B) の外側から別の種類のパイロヒール (C) で更にもう一度包み込み熱分解装置にセットして、キューリーポイント加熱によってポリマーの熱分解 (第二段加熱) を行い、ポリマーの組成分析を行うことができる。



更に、第三段加熱を行う場合は、パイロヒール (C) を剥がした後、別のパイロヒールで (B) を包み込めば第三段加熱による Py - GC 分析を行うことができる。

アクリル系ラッカーの分析結果

アクリル系ラッカーを 160 (F160 パイロヒール使用) で 5 秒間加熱(第一段加熱) することによって得られたクロマトグラムを 図 1 (上) に示す。

この温度では、ポリマーは分解されることがなく溶媒の組成を示している。すなわち MEK (メチルエチルケトン). EAc (エチルアセトン). MIBK (メチルイソブチルケトン). トルエン, MEAc (メチルエチルアセトン). BE (ブトキシエタノール). i - Aac (イソアミルアセテート) 及び未反応の BMA (ブチルメタクリレート) モノマーが含まれていたことが分かる。

図 1 (下) のクロマトグラムは、同図 (上) の分析終了後、F160 パイロヒールの外側から F590 パイロヒールを使って試料を二重包みにすることによって、試料を 590 , 5 秒間熱分解して得られた物である。このクロマトグラムから、樹脂の化学組成は BMA-EMA 共重合体である事が分かった。

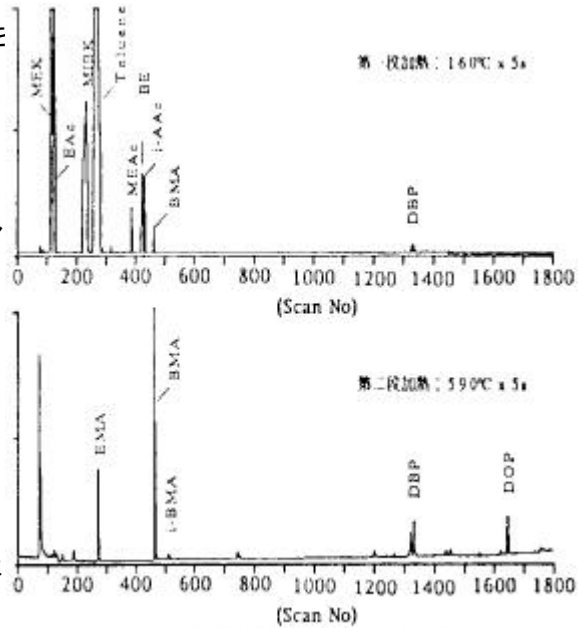


図1 アクリル系ラッカーのクロマトグラム

EVA の分析結果

EVA (エチレン酢酸ビニル共重合体) を段階的に加熱して得られたクロマトグラムを 図 2 に示す。

255 で 5 秒間加熱 (第一段加熱) して得られたクロマトグラムでは、ポリマー中の不純物として DOP が検出された。

445 で 10 秒間加熱 (第 2 段加熱) して得られたクロマトグラムでは、酢酸ビニル部から得られた酢酸ピーク (このピーク面積から酢酸ビニル量を求めることができる。) 及び滑剤 (有機酸金属塩) 由来の有機酸 C12 ~ C20 が検出されていることが分かる。

670 で 5 秒間加熱 (第 3 段加熱) して得られたクロマトグラムである。

第 2 段加熱によって EVA から酢酸が完全除去されたポリマーとなっているため、ポリエチレンのピログラムとまったく同一のものが得られた。

結論

キューリーポイント熱分解装置では、試料加熱温度を容易に変更することが可能であることから、分析目的に応じて試料を段階的に加熱することによって、より正確にポリマーのキャラクタリゼーションが行えることが判明した。

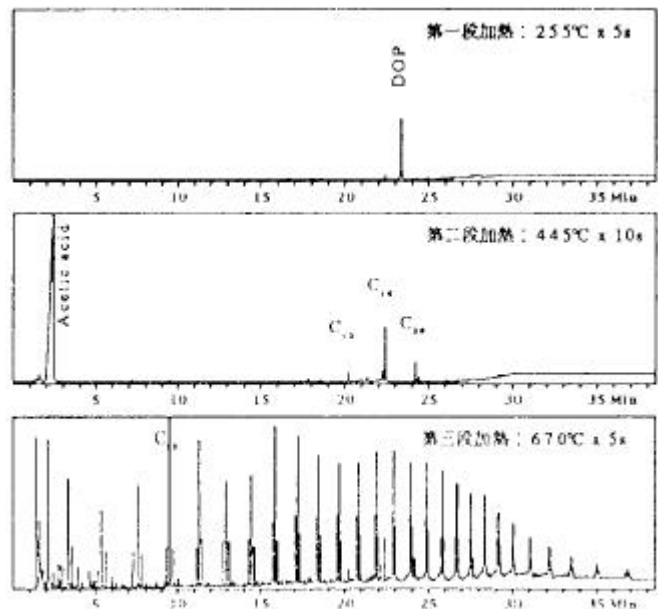


図2 EVA のクロマトグラム