

工業用ポリマーの微量揮発性ガス及び燃焼ガス分析

日本分析工業株式会社 内野滋己

プラスチックは、電機製品、自動車、産業機械はもとより、衣類、食器容器、住宅資材等様々な分野で我々の身近な所にある素材である。しかし、一方ではフロンや炭酸ガスによる極地でのオゾン層破壊、更にプラスチック等を燃焼した際に発生すると考えられるダイオキシン等による環境問題などプラスチックを取り巻く様々な問題も発生している。また、ここ数年急速に高性能化が進んでいるコンピューター産業においては、メディア関連部品のプラスチックから発生する有機ガスが性能に大きな影響を与えることが知られている。

一方、パージガスを使用して揮発性成分（VOC）を濃縮しそれをガスクロマトグラフで分析を行うもキューリーポイント P&T 法は、微量の VOC の分析に最も適した方法である。本講演では弊社の P&T サンプラー（JHS - 100 型）を使用した分析例として

電気部品より発生する VOC の分析例

電子レンジ用食品容器発生する VOC の分析例

燃焼ガスサンアラーによるプラスチック燃焼時に発生する VOC の分析例を紹介する。

1. キューリーポイント P&T サンプラー JHS - 100 型

図-1 にキューリーポイント P&T サンプラー JHS - 100 型の構造を示した。

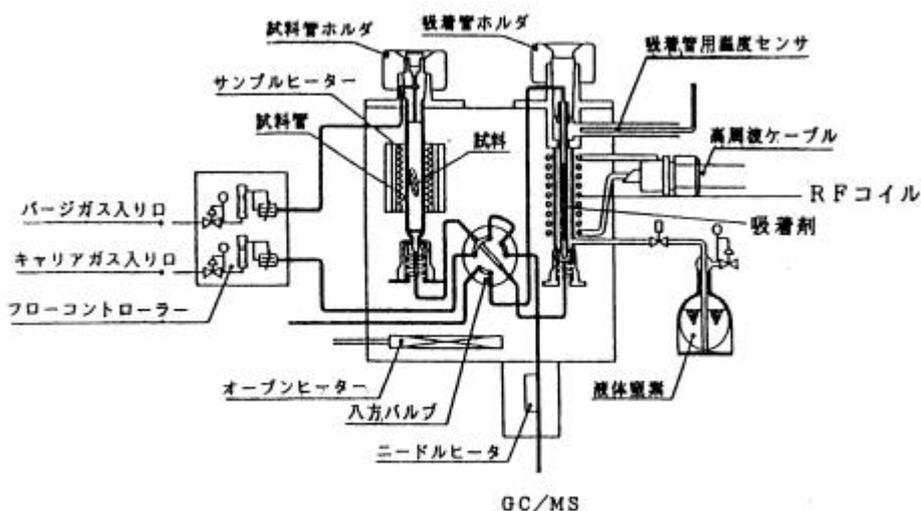


図-1 JHS-100型の構成図

JHS - 100 型は、サンプルヒターで試料を加熱しながら、パージガスで試料から発生した VOC をパージし、八方バルブを介して吸着剤にトラップする。次にトラップされた VOC を、キューリーポイント加熱法を使用して熱脱着させ、それを GC / MS にオンラインで導入することのできる装置で以下の特徴がある。

パージガスとキャリアガスの切り替えは八方バルブで行われる。したがってパージガスはキャリアガスと異なるガス（例えば：空気）を使用することができる。

吸着剤の温度は冷媒を使用して自由にコントロールできるので、低沸点の VOC の捕集、分析が容易である。

キューリーポイント加熱法を使用し VOC を瞬間に気化させるので、気化ガスをバルス状で GC に導入することができる。

また、JHS - 100 型には、いろいろな形態の試料から VOC を効率的に分析するために、豊富なオプションが用意されている。

AQ - 200 型液体サンアラール ・ 液体試料や、水を含む紙、土壌の VOC の捕集

AL - 430 型エアースンアラール ・ ・ クリーンルームや、室内外の大气捕集

CG - 77 型燃炊ガスサンアラール プラスチックスや塗料、木材などの燃炊ガスの捕集

HM - 04 型アウトガス捕集装置 様々な形状の部品からの VOC の捕集

HD - 3.5 " 型アウトガス捕集装置 ハードディスク表面からの VOC 捕集

HDD - 200/500 型固体アウトガス捕集装置 ・ ハードディスクドライブからの VOC 捕集

O - HDD 型アウトガス捕集装置 ハードディスクのドライブ中に発生する VOC の捕集

SW - 8 " 型アウトガス捕集装置 ・ ・ シリコンウェハー上の VOC の捕集

B0 - 6 型 ・ ・ ・ ・ 一次トラップ管焼きだし装置

2.1 電気部品より発生する VOC 分析

電気、電子部品に使用されているポリブチレンテレフタレート（PBT）は、結晶化速度の大きいポリエステルであることから、射出成形に適したポリマーである。図-2に爪の一部が破損する PBT 製の電気配線用コネクタを示した。そこで、このコネクタの破損部、正常部、及びその原材料ペレットを成形加工温度である 280℃ で加熱し発生した VOC の分析を行い原因の究明を行った。図-3-1に成形前の PBT ペレットより得られた P&T クロマトグラムを、図-3-2に正常部、図-3-3に破損部より得られた P&T クロマトグラムを示す。各クロマトグラムを比較すると成形前の PBT ペレットと、正常部より得られた P&T クロマトグラムは、ほぼ同一のピークパターンを示しているのに対し、破損部より得られた P&T クロマトグラムでは異なるピークパターンを示している。そこで相違するピークの MS スペクトルを解析した結果、破損部の P&T クロマトグラムからは、ラウリン酸（C12）～ステアリン酸（C18）までの離形剤と脂肪酸と大量の DOP が検出されていることが分かった。これらのことにより、コネクタの爪の破損原因は成形時に流動性のよい化合物が優先的に流入したことに起因することが判明した。

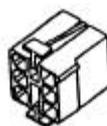


図-2 PBT製電気配線用コネクタ

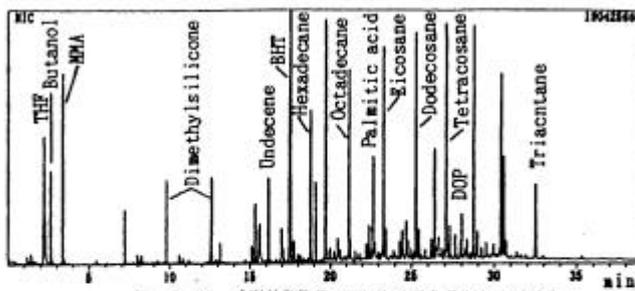


図-3-1 成形前PBTペレットのP&Tクロマトグラム

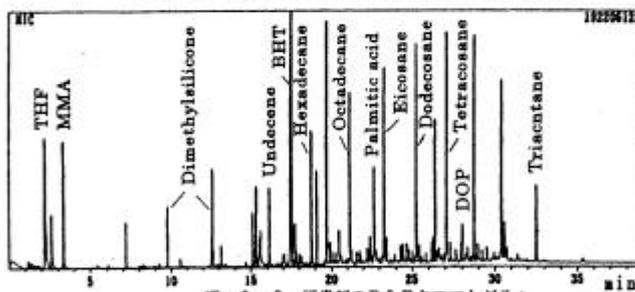


図-3-2 正常部のP&Tクロマトグラム

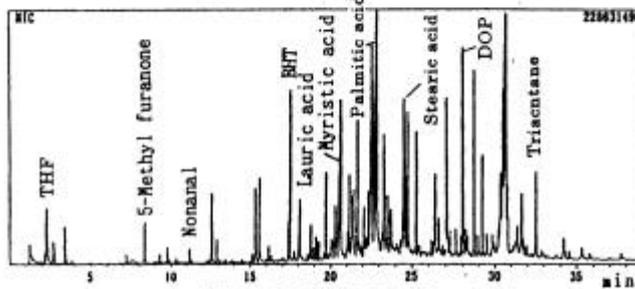


図-3-3 破損部のP&Tクロマトグラム

2.2 電子デバイス部品より発生する VOC 分析

近年、高速演算プロセッサの急速な発達に伴い、より複雑でより高度なソフトウェアが広く使用されるようになった。その結果、得られたデータは膨大な大きさとなり、データを保存する記憶媒体のハードディスク (HD) も 1G や 2G といった大容量が必要となっている。このコンピューターの記憶媒体である HD は、磁気ヘッド、スピンドル、アクセス機構及びそれらに関連する電子部品と共に密閉されたケースに収納され、外部からのゴミなどで汚染されることのないようにできている。また、HD は記憶容量の増大やアクセススピードの高速化に伴い、HD と記憶内容を読み取る磁気ヘッドとの距離はわずか数 nm から数十 nm であるといわれている。この状態で HD 上に有機物が存在すると作動時に障害となり故障の原因となりうる。これらの事故を未然に防ぐためには各部品から発生する VOC を分析する必要がある。図 - 4 は、HD の横観図である。図 - 4 に示したアクチュエーター部のマグネット部を HM - 04 型アウトガス捕集装置を使用して、85 で 18 時間加熱し得たれたクロマトグラムを図-5 に示す。酢酸、ベンゼン、アクリル酸フェノール、HEMA、フェニルプロパノール、2 - エチルヘキサン酸、シクロドデカラクタム、2,2 - ジメトキシ-2-フェニルアセトフノンであり、それらの中で HEMA と 2 - エチルヘキサン酸はマグネットとアクチュエーターとを接着している嫌気性接着剤であることが分かった。

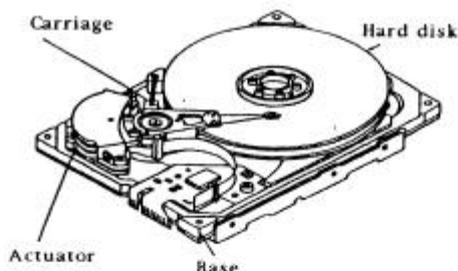


図-4 アクチュエーターを含むHDの構造 (記憶と記録より)

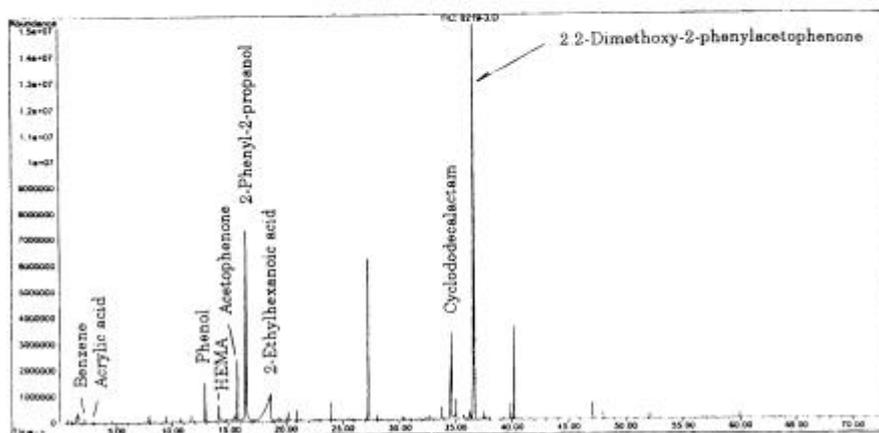
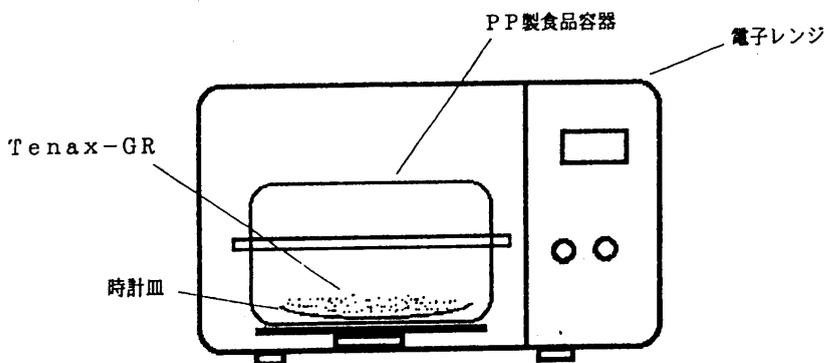


図-5 アクチュエーターマグネット部のP&Tクロマトグラム

3.1 電子レンジ用容器から加熱時に発生する VOC 分析

ここ数年加工食品の需要は増加し様々な種類の冷凍食品が販売されている。また、それに伴い冷凍食品の電子レンジを使用しての解凍、調理用にポリプロピレン製の容器が広く使用されている。しかし、稀に解凍、調理時に臭気を発生しそれが食品に移行してしまう製品がある。図-6は電子レンジ使用時に食品に臭気移行してしまうポリプロピレン製容器に吸着剤(Tenax-GR)を入れ、電子レンジで3分間加熱後容器が室温になるまで放置し吸着剤をJHS-100型の10ml試料管に移し分析を行ったP&Tクロマトグラムである。得られたP&TクロマトグラムからはPPを反映する多くのパラフィン及びオレフィン系化合物が検出されている。一方、PPの抗酸化剤とその分解生成物と推定される成分として、イソプロピルベンゼン、*t*-ブチルクレゾール、ジ-*t*-ブチルフェノールが検出されていることが分かった。



VOCのサンプリング図

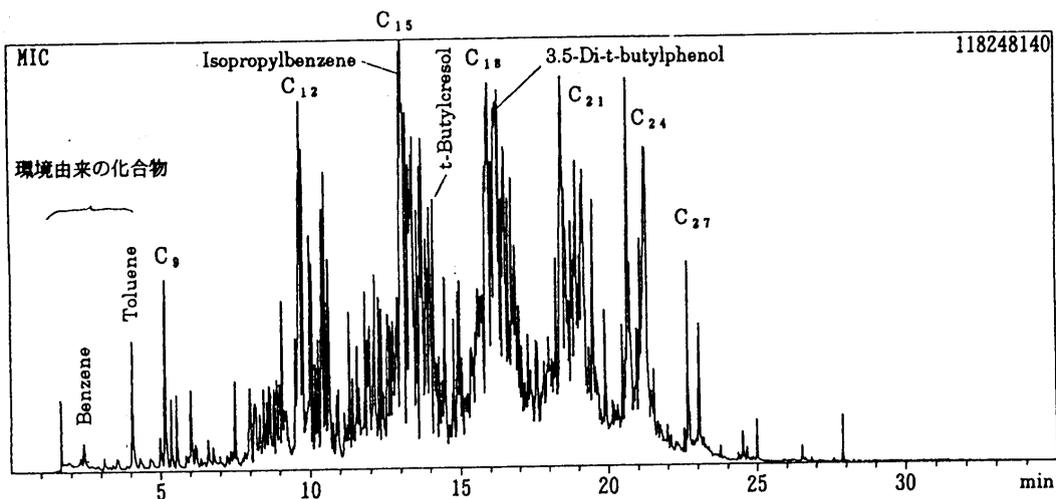


図-6 PP製食品容器のP&Tクロマトグラム

4 燃焼ガス分析

燃焼は、可燃性物質の酸化反応の一種であり、有機物の燃焼では一般に火炎及び発熱を伴う。この反応は大分すると気体の燃焼と炭などのように固体表面の燃焼とに分けることができるが、一般には前者のような可燃性物質の分解熱後、着火エネルギー存在下において支燃材（酸素）との激しい酸化反応（燃焼反応）と考えることができる。しかし、この燃焼反応は、分解温度、支燃材の濃度、更に分解時及び燃焼時に生成されるラジカルによる二次反応などにより、きわめて複雑な反応であるため再現性のある燃焼を得ることは難しい。そこで、もし可燃性物質の熱分解が再現性良く行われれば再現性のある燃焼ガス分析が可能であると考え、可燃性物質の熱分解に最も再現性の良い熱分解方法であるキューリーポイント法を用いたキューリーポイント燃焼ガスサンアラ－CG - 77 型を開発した。図 - 7 に CG - 77 型の概略図を示す。

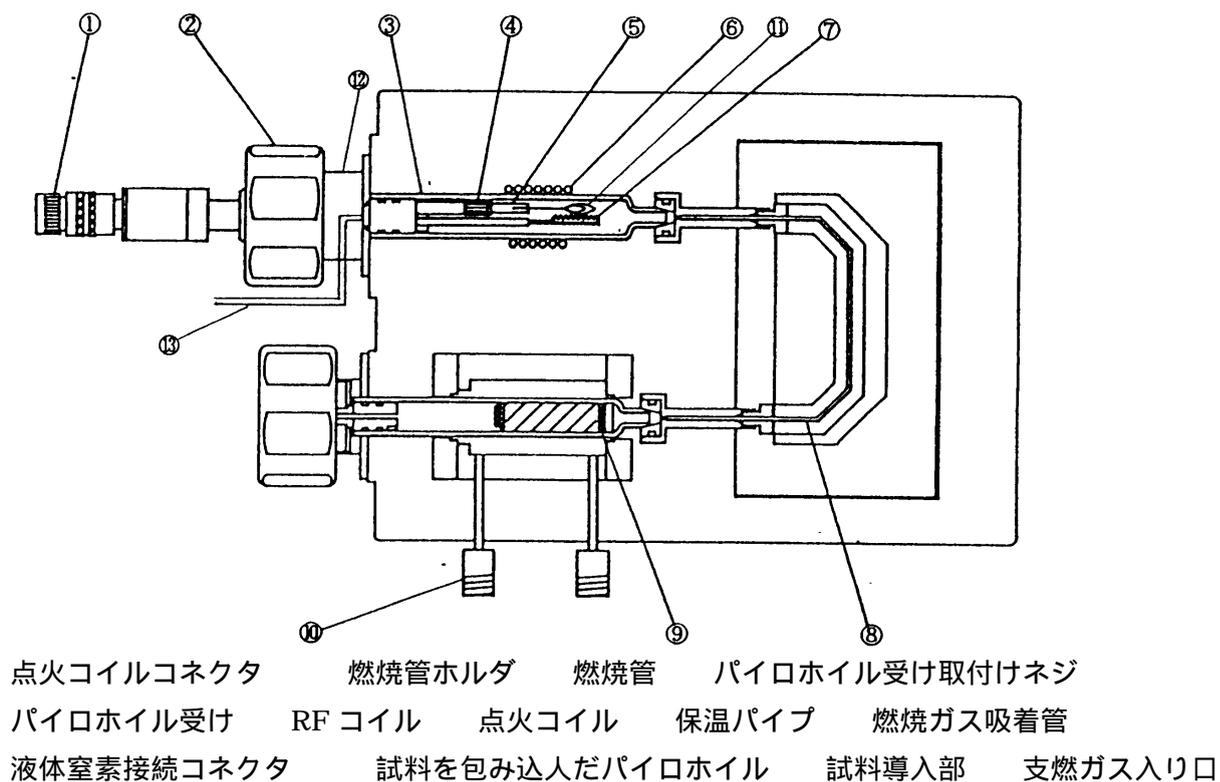


図-7 CG-77 型の装置構成図

この CG - 77 型は、試料をパイロヒールに包み込み、燃焼管全体を試料導入部にセットし図の位置まで挿入する。次に、支燃ガスを通気しながら、RF コイルに通電して熱分解を行う。熱分解ガスは、燃焼室内で瞬間に支燃材と混合し可燃性混合ガスとなり、それが点火コイルによって着火し燃焼ガスが発生する。燃焼ガスは液体窒素により冷却された吸着剤 (Tenax - GR) に導かれトラップされる。トラップされた燃焼ガスは P&T サンアラ-JHS - 100 型を使用して GC に導入し分離分析を行う。また、点火コイルを通電しなければ、酸化ガス中での熱分解分析も可能である。

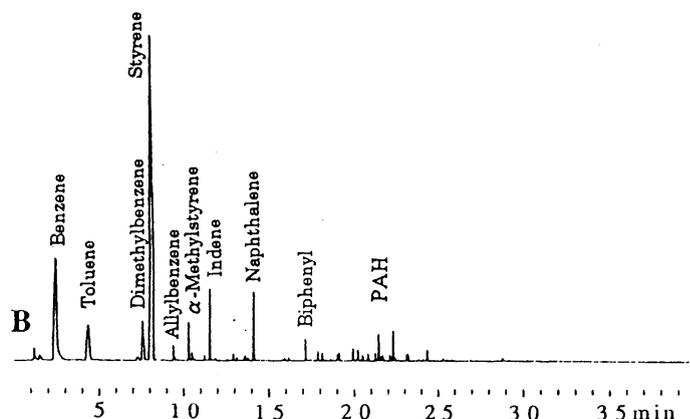
4.1 燃焼ガス分析の再現性

本分析法の再現性を検討する目的で、ポリスチレンを同一条件で 5 回の繰り返し分析を行い、主要な燃焼ガス成分についてその変動係数を求めた。測定は、FID 検出器を使用し、カラムは DB - 5ms、カラム条件は 40 (5 分間保持) から 5 /min で 130 まで昇温を行い、その後 300 まで 20 /min で再昇温を行い測定を行った。得られたクロマトグラムを図 - 8 に示す。表-1 主なピーク面積の変動係数

表 - 1 に得られたクロマトグラムの主要ピークであるベンゼン、トルエン、スチレン、フェノール、及びナフタレンの合計面積値に対する各々のピークの面積値の変動係数を示す。スチレンの変動係数は 0.85% で最も低く、以下ベンゼン、トルエン、ナフタレン、フェノールの順に高くなっていることが分かった。しかし、いずれの成分も変動解放は 8.5% 以下であり、そのことより定量分析が可能であることが分かった。

Ran No	Benzene	Toluene	Styrene	Phenol	Naphthalene
1	8.6	4.5	82.6	1.8	2.4
2	8.1	4.1	83.1	1.8	2.9
3	7.6	4.8	82.6	2.1	2.9
4	8.8	4.8	81.5	2.1	2.8
5	7.7	4.2	83.3	1.8	2.8
Average	8.2	4.5	82.6	1.9	2.8
RSD%	6.5	7.3	0.85	8.4	7.5

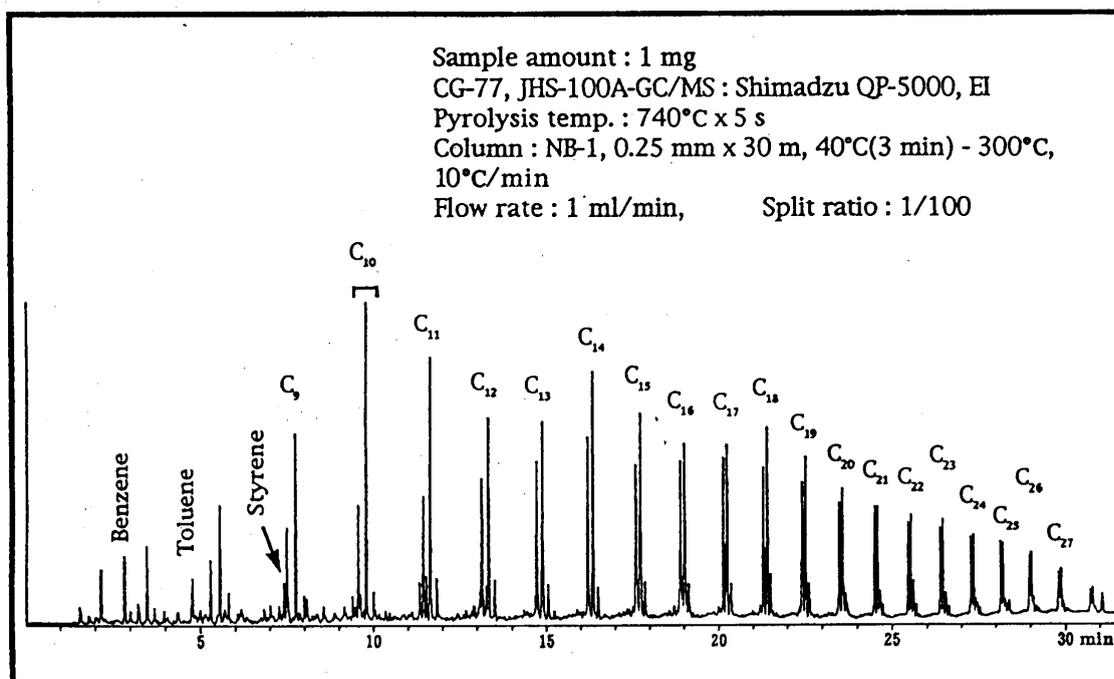
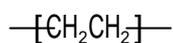
図-8 ポリスチレンの燃焼ガスクロマトグラム



4.2 各種ポリマーの燃焼ガスクロマトグラム

以下に各種ポリマーの燃焼ガスクロマトグラムを示す。Py - GC クロマトグラムに比べて二量対、三量体が消失するポリマーは、ポリスチレン、PMMA、1.4 - BR、SBR、PVA などである。一方、縮合系ポリマー及びポリオレフィン系ポリマーは、基本的に Py - GC クロマトグラムと共通するピークに、燃焼時に発生する芳香族化合物、PAH が重複したクロマトグラムが得られることが判明した。

ポリエチレンの燃焼ガスクロマトグラム



燃焼ガスの主要成分

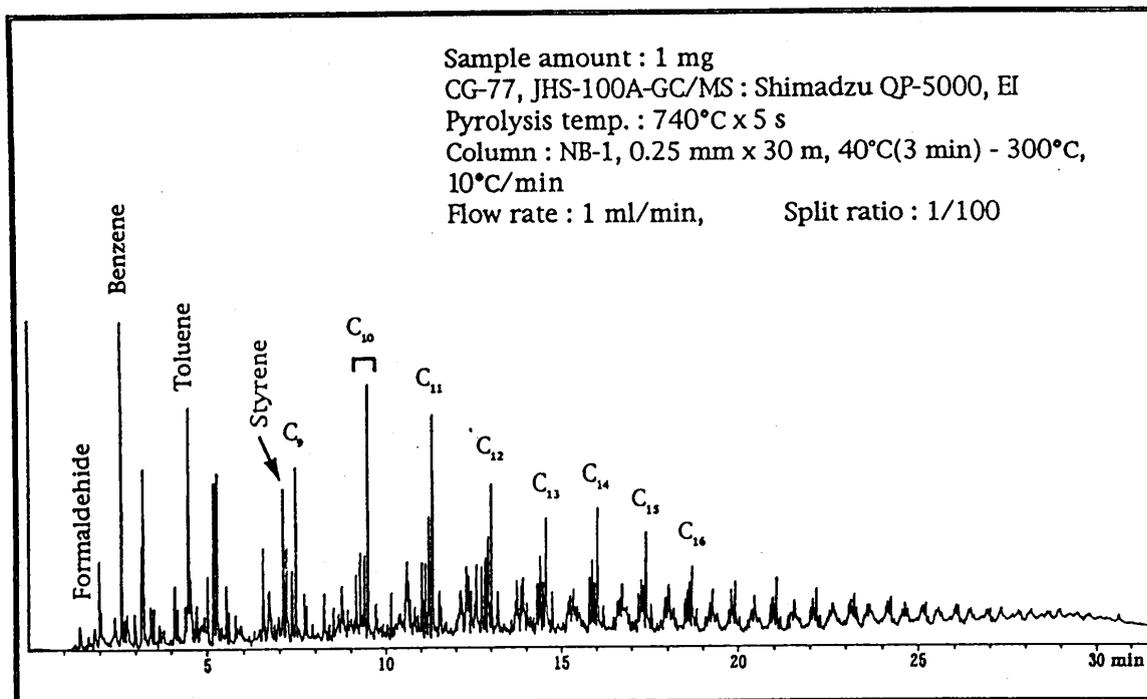
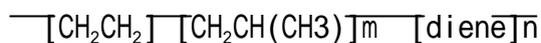
1) Decene	4.3%
2) Undecene	3.5%
3) Tetradecene	3.4%
4) Pentadecene	3.2%
5) Tridecene	3.1%
6) C ²⁻²³	2.9%
7) Others	79.6%

特徴

全体的にはパイログラムに類似したクロマトグラムが得られる。

パイログラムと異なる点としては、ベンゼン (0.9%)、トルエン (0.7%)、スチレン (0.7%) などの芳香炭化合物が観察される。

EPDM の燃焼ガスクロマトグラム



燃焼ガスの主要成分

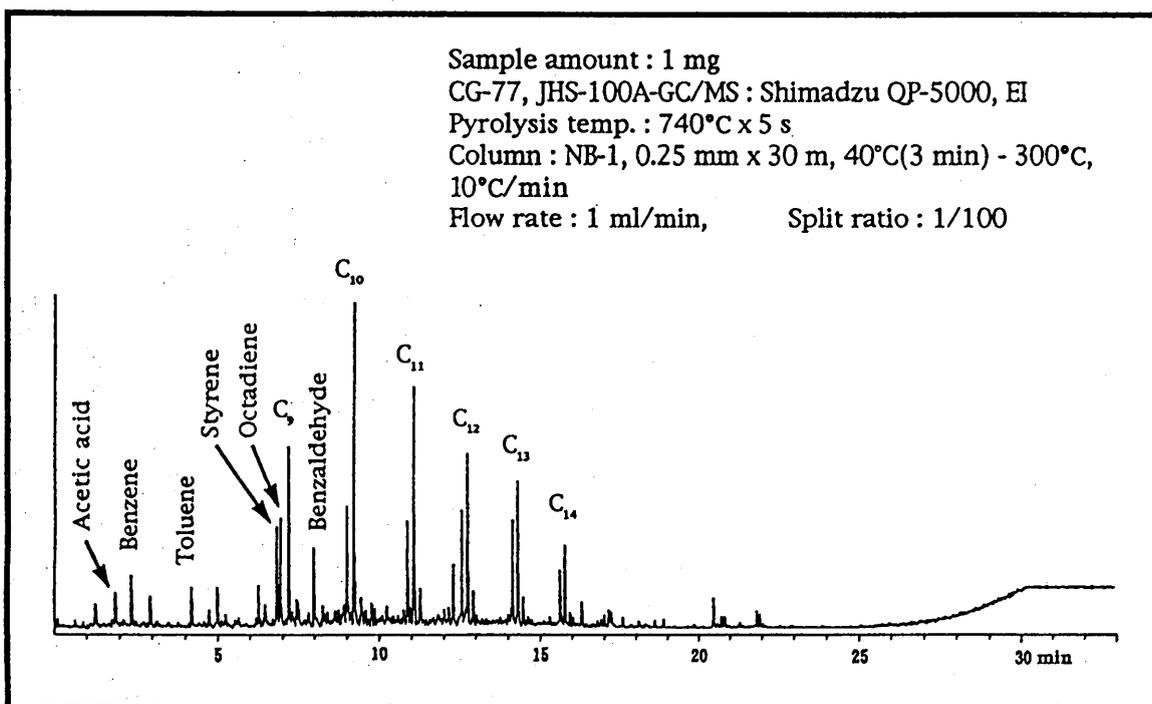
1) Benzene	2.7%
2) Toluene	2.4%
3) Decene	2.2%
4) tr10.588	2.0%
5) Dodesene	2.0%
6) Octene	1.6%
7) Others	87.1%

特徴

全体的にはパイログラムに類似したクロマトグラムが得られる。

パイログラムと異なる点としては、ベンゼン、トルエン、スチレンなどの芳香族化合物がポリエチレンの燃焼に比べてより多量に観察される。

エチレン酢酸ビニル共重合体の燃焼ガスクロマトグラム



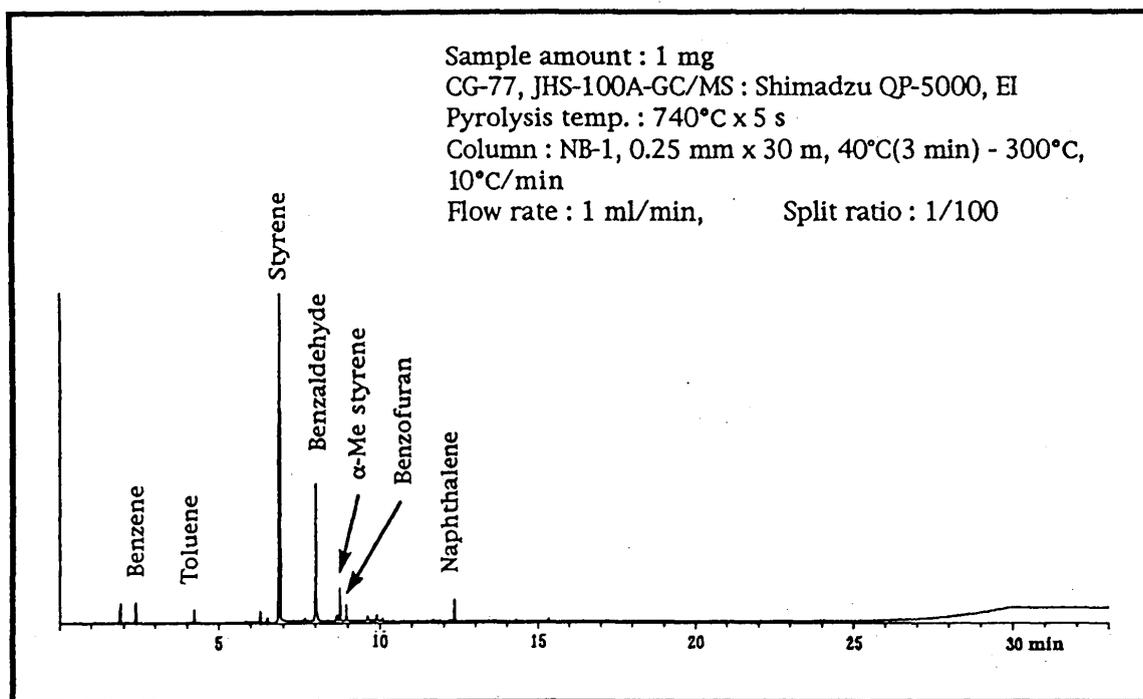
燃焼ガスの主要成分

1) Decene	13.4%
2) Undecene	10.1%
3) Nonene	7.7%
4) Tridecene	7.0%
5) Dodesene	7.0%
6) Octadiene	5.4%
7) Others	49.4%

特徴

このクロマトグラムは、EVA のパイログラムと良く似ている。ところが、 C_{14} 以降の化合物は、ほぼ完全に燃焼したため、検出されないのが特徴である。

ポリスチレンの燃焼ガスクロマトグラム



燃焼ガスの主要成分

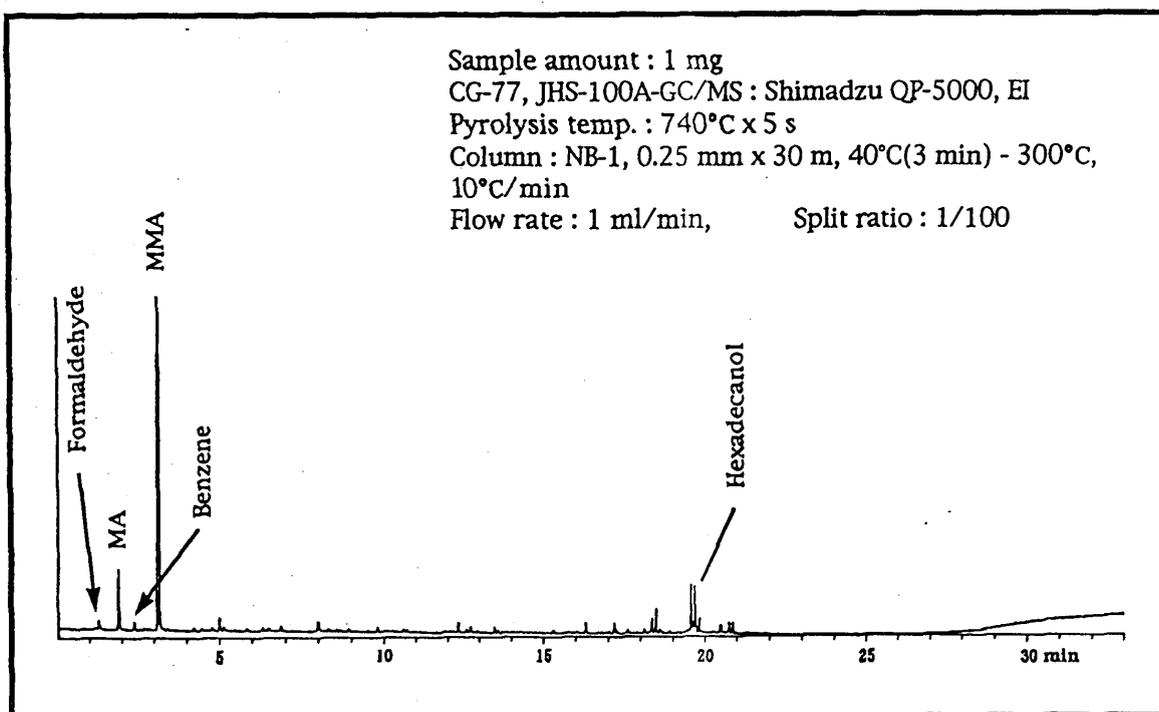
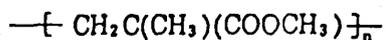
1) Styrene	58.1%
2) Benzaldehyde	22.2%
3) -Mestyrene	4.2%
4) Benzene	3.4%
5) Naphthlene	3.0%
6) Benzofuran	2.5%
7) Others	6.6%

特徴

パイログラムには必ず存在するスチレン二量体及び三量体が存在しない。

燃焼によって、ベンズアルアヒド、ベンゼン、ナフタリンなどの芳香族化合物が多量に発生していることが分かる。

PMMA の燃焼ガスクロマトグラム



燃焼ガスの主要成分

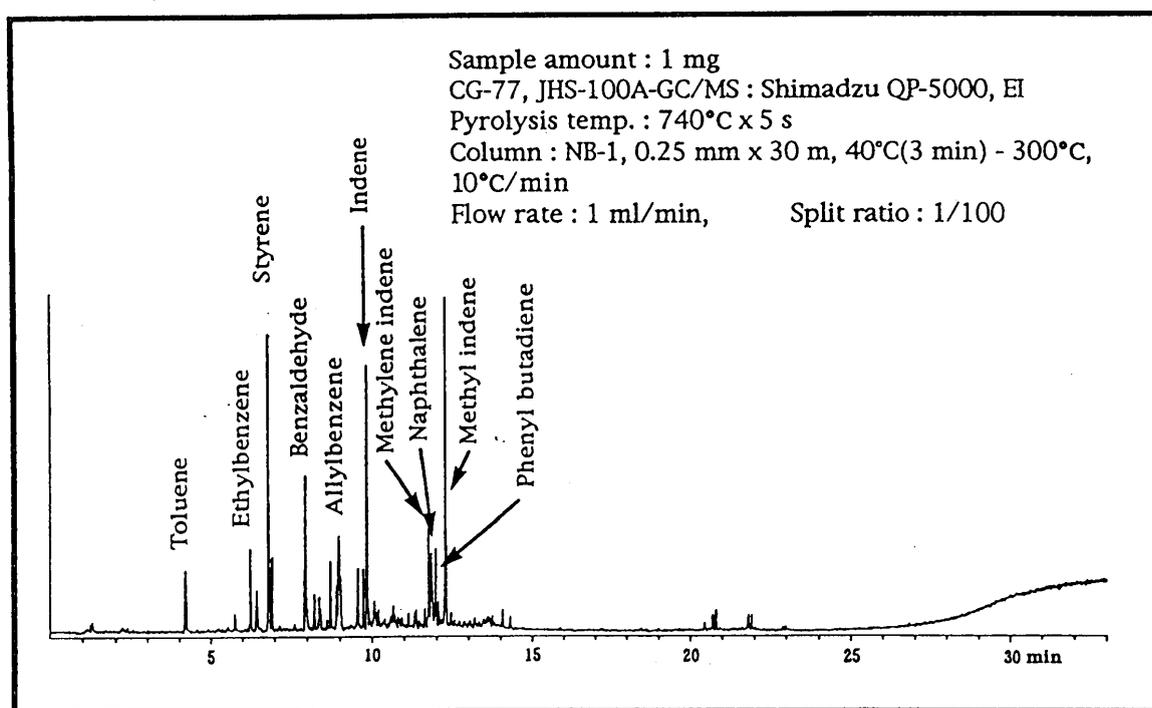
1) MMA	58.9%
2) MA	8.1%
3) tr 19.53(PAH)	5.3%
4) Hexadecanol	3.9%
5) tr 18.43(PAH)	2.2%
6) tr 18.30(PAH)	1.8%
7) Others	23.7%

特徴

このクロマトグラムは、PMMA のパイログラムと類似している。
また、芳香族化合物の発生量が少ない事が特徴である。

発行：JAI 日本分析工業株式会社

ポリ 1.4 ブタジエンの燃焼ガスクロマトグラム



燃焼ガスの主要成分

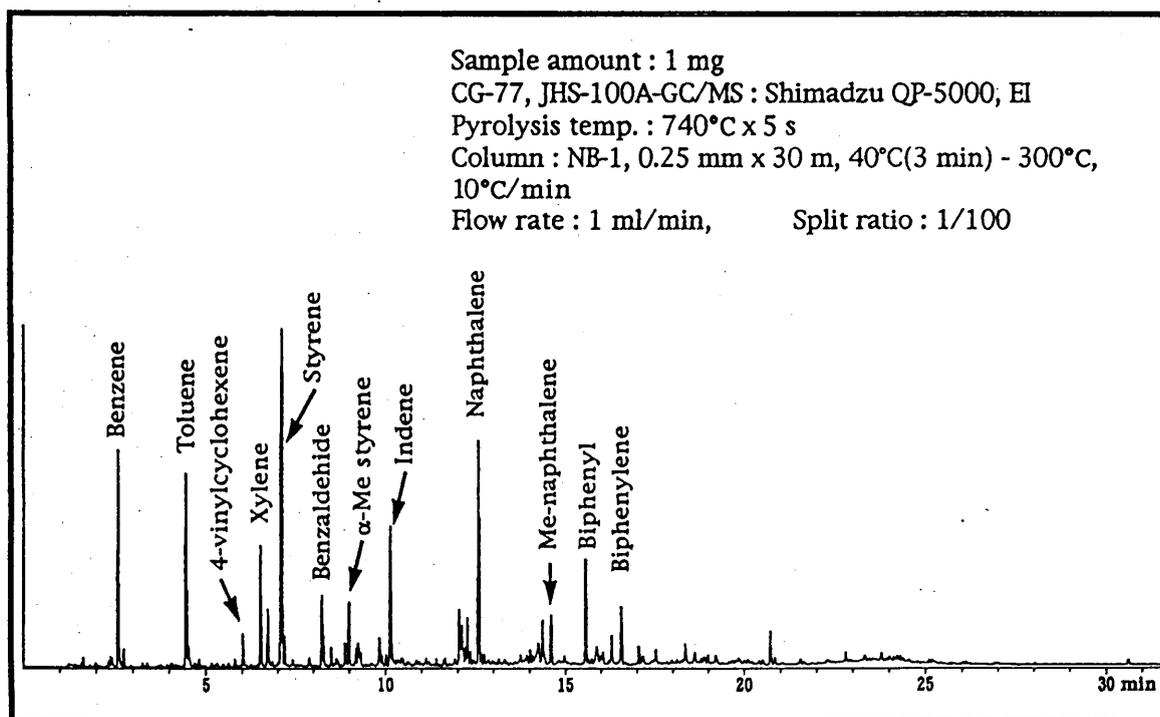
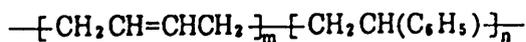
1) Methyl indene	14.4%
2) Styrene	12.5%
3) Indene	10.4%
4) Benzaldehyde	7.6%
5) Allylbenzene	6.1%
6) Naphthalene	5.5%
7) Others	43.5%

特徴

パイログラムとは全く異なるクロマトグラムを示した。

インデン系化合物，スチレン，ベンズアルデヒドなどの芳香族化合物が観察される。

SBR の燃焼ガスクロマトグラム



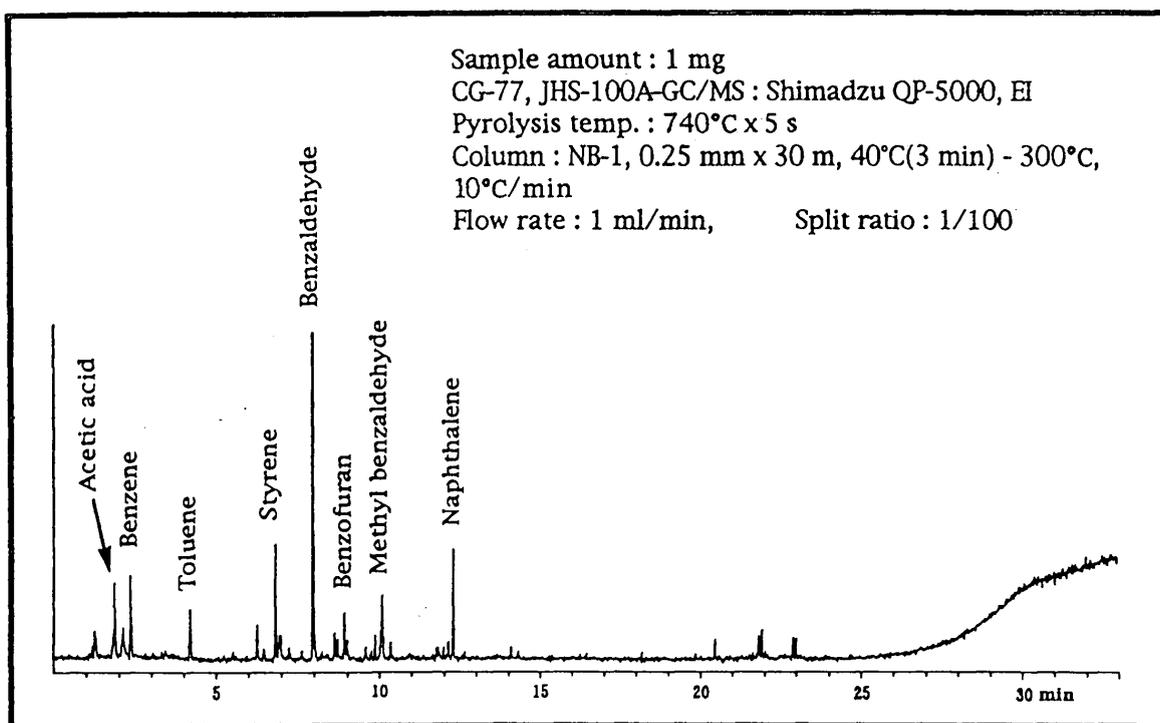
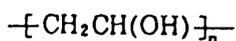
燃焼ガスの主要成分

1) Styrene	18.3%
2) Naphthalene	10.2%
3) benzene	7.6%
4) Toluene	7.6%
5) Indene	4.8%
6) Xylene	4.3%
7) Others	47.2%

特徴

パイログラムには必ず存在するスチレン二量体及び三量体がこのクロマトグラムには存在しない。燃焼によって、ナフタリン、ベンゼン、トルエン、インデンなどの芳香族化合物が多量に発生していることが分かる。

ポリビニルアルコールの燃焼ガスクロマトグラム



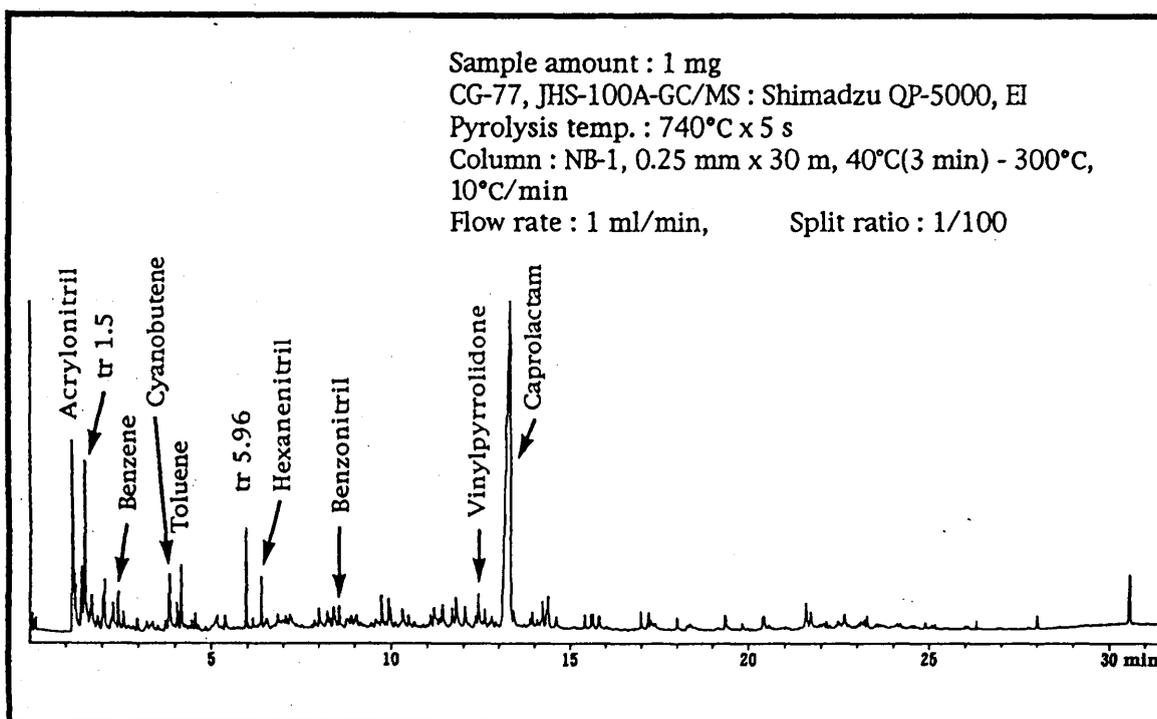
燃焼ガスの主要成分

1) Benzaldehyde	19.9%
2) Naphthalene	6.1%
3) Styrene	7.2%
4) Acetic acid	5.7%
5) Benzene	5.6%
6) 4-methyl benzaldehyde	4.2%
7) Others	54.3%

特徴

このクロマトグラムは、PVA のパイログラムとは全く異っている。すなわち、PVA の主熱分解生成物であるアセトアルデヒド、クロトンアルデヒドなどは酸化されて酢酸になったり、安定な芳香族化合物となったものと推定される。

ナイロン 6 の燃焼ガスクロマトグラム



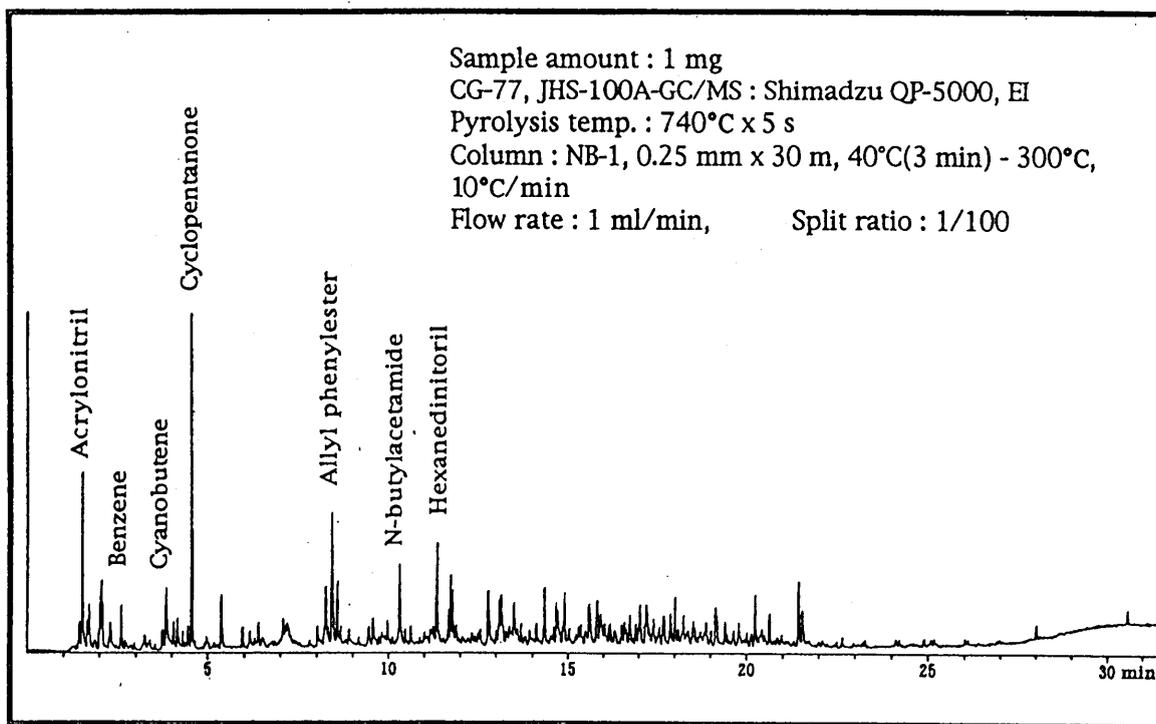
燃焼ガスの主要成分

1) Caprolactam	44.7%
2) Acrylonitril	8.2%
3) tr 2.07	3.1%
4) tr 5.96	2.9%
5) Cyanobutene	2.2%
6) Pentanenitril	2.0%
7) Others	36.9%

特徴

カプロラクタムが燃焼ガスの主成分であり、脂肪族ニトリルおよびベンゾニトリルが発生する。

ナイロン 66 の燃焼ガスクロマトグラム



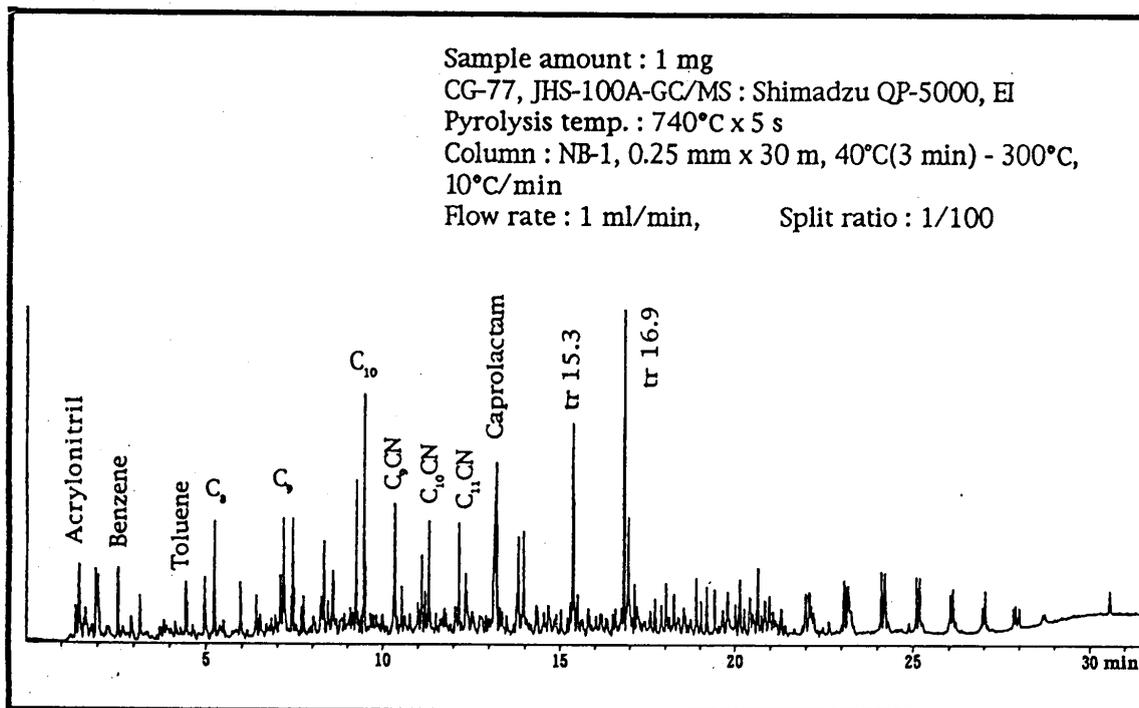
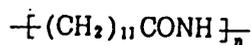
燃焼ガスの主要成分

1) Cyclopentanone	9.3%
2) Allyl phenylester	4.6%
3) Acrylonitril	4.6%
4) tr 2.07	3.8%
5) Hexanedinitril	3.2%
6) N-butylacetamide	3.2%
7) Others	71.3%

特徴

多数の脂肪族系ニトリルが発生する。アジピン酸からはシクロペンタノンが得られ、ヘキサメチルジ
アミンは、一部ヘキサメチレンジニトリルとなり検出されている。

ナイロン 12 の燃焼ガスクロマトグラム



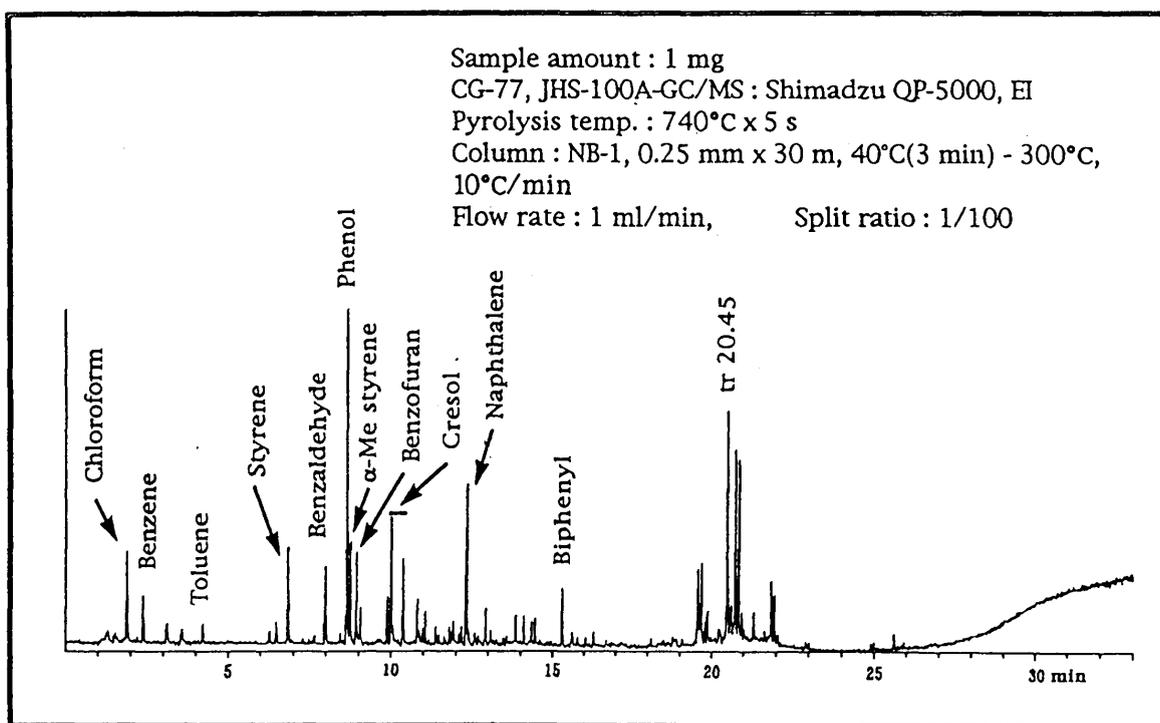
燃焼ガスの主要成分

1) tr16.9	6.3%
2) Caprolactam	5.9%
3) tr 15.3	3.3%
4) Decene	2.9%
5) Nonene	2.3%
6) C ₁₁ CN	2.0%
7) Others	77.3%

特徴

ポリエチレンを燃焼させた場合と同様にピログラムに類似したクロマトグラムが得られる。ナイロン 12 であるにもかかわらずカプロラクタムが検出される。

エポキシ樹脂 EP1001 の燃焼ガスクロマトグラム



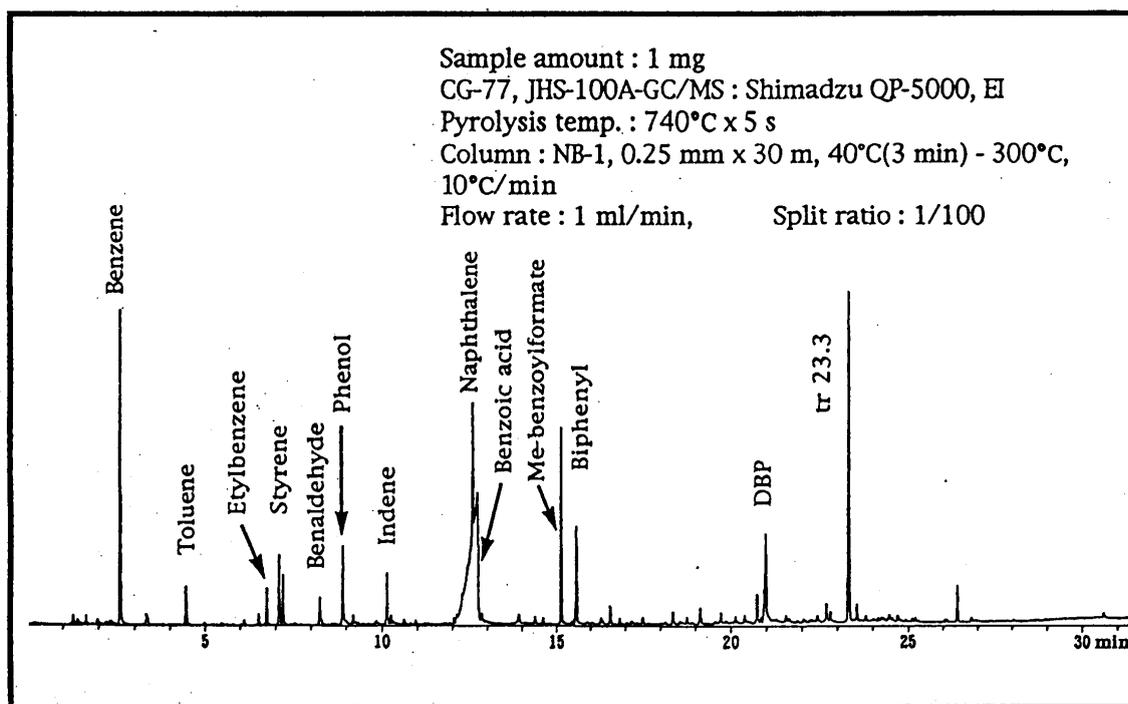
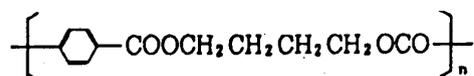
燃焼ガスの主要成分

1) Phenol	10.6%
2) tr 20.45	8.3%
3) tr 20.70	6.1%
4) Naphthalene	5.9%
5) tr 20.82	5.3%
6) O-cresol	3.4%
7) Others	60.4%

特徴

このクロマトグラムは、パイログラムと類似しているが、ビスフェノール A 及びイソプロペニルフェノールのピークが消失してしまうのが特徴である。

ポリブチレンテレフタレートの燃焼ガスクロマトグラム



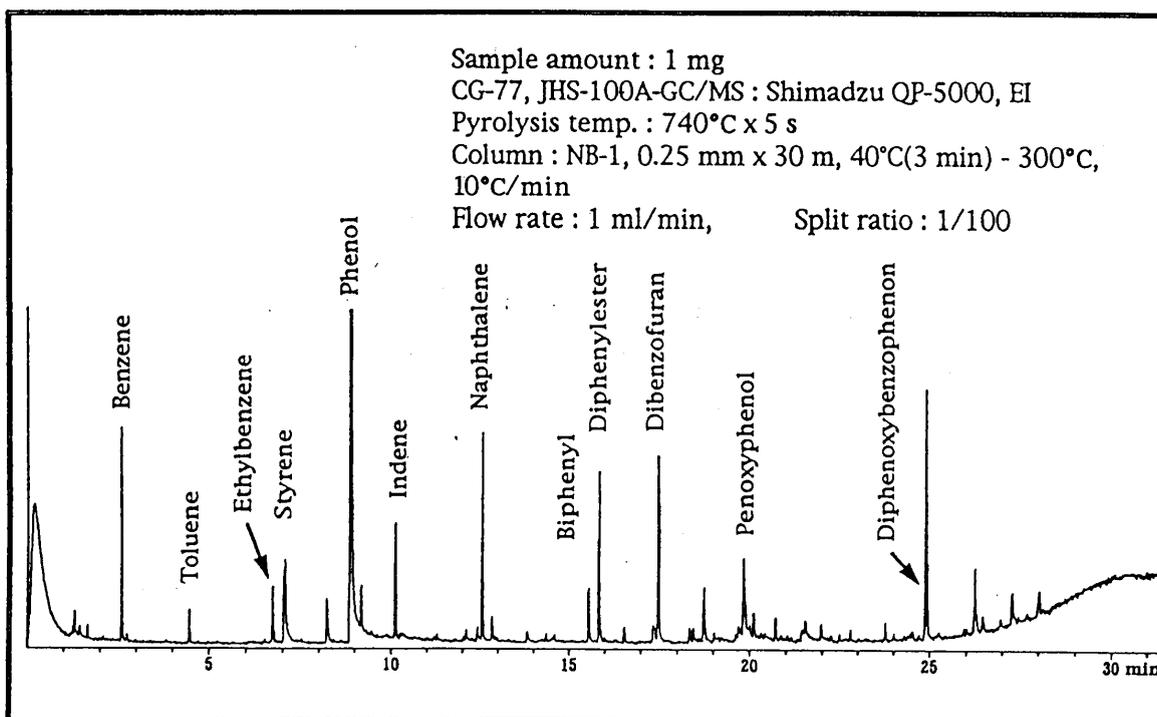
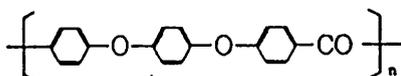
燃焼ガスの主要成分

1) Benzoic acid	37.5%
2) tr 23.3	13.3%
3) Benzene	11.3%
4) Me-benzoylformate	6.6%
5) DBP	4.5%
6) Naphthalene	4.5%
7) Others	21.5%

特徴

多量の芳香族化合物が発生する。安息香酸は燃焼されにくいいため、燃焼ガスの主成分となるのが特徴である。

ポリエーテルエーテルケトンの燃焼ガスクロマトグラム



燃焼ガスの主要成分

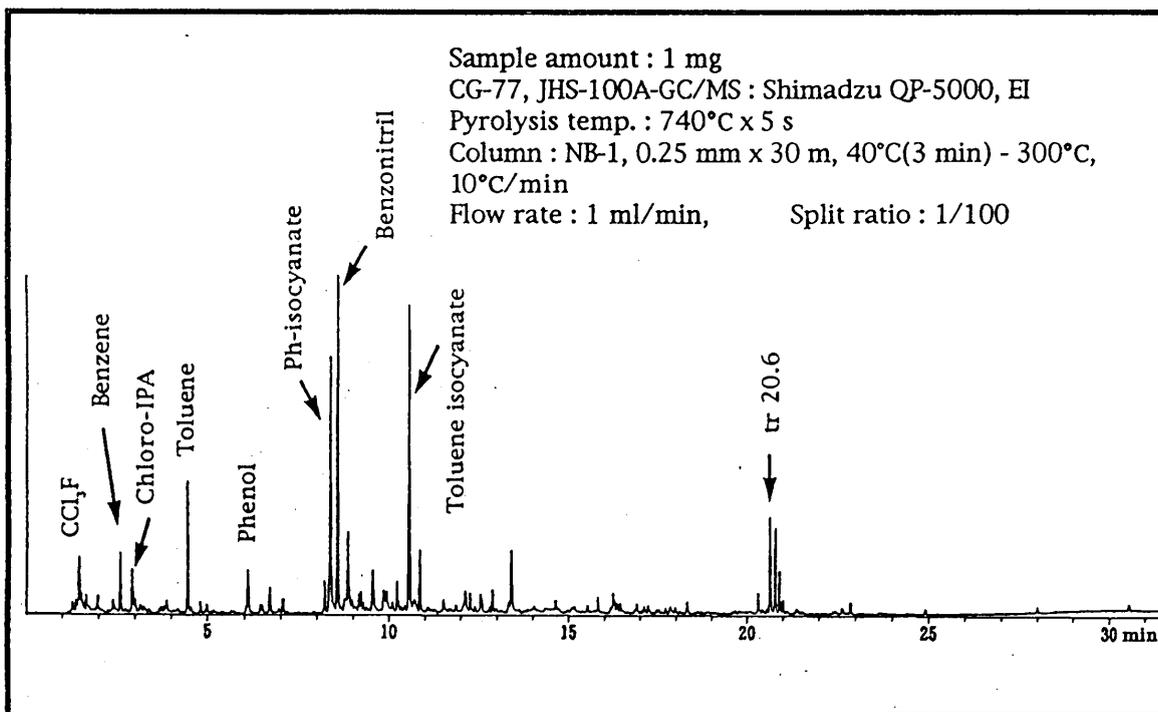
1) Phenol	51.1%
2) Diphenoxybenzofuran	6.6%
3) Naphthalene	4.6%
4) Dibenzofuran	4.5%
5) Styrene	4.1%
6) Diphenylester	4.0%
7) Others	25.1%

特徴

フェノールが燃焼ガスの主成分であることが特徴である。

また、この樹脂は熱分解時にはフェノール二核体などが発生するが、それらが消失多数しの PAH が発生する。

半硬質ウレタンフォームの燃焼ガスクロマトグラム



燃焼ガスの主要成分

1) Benzointril	14.8%
2) Isocyanate toluene	12.2%
3) Isocyanate phenyl	11.7%
4) toluene	4.9%
5) tr 20.6	3.8%
6) Phenol	4.0%
7) Others	48.6%

特徴

イソシアネート及びニトリル系化合物が主成分で、その他トルエン、フェノールなどの芳香族化合物が発生する。TDIは焼失したためか、検出できなかった。

発行：JAI 日本分析工業株式会社

一次トラップ管焼きだし装置とトラップ管の有効保存期間

半導体工業等におけるクリーンルームでは、空気中の雰囲気汚染物質によって、製品性能や製造収率が左右されることから、今や、雰囲気汚染物質の分析が必要不可欠となっている。

当社の特許申請中の雰囲気汚染物質の分析方法は、一次トラップ管をエアーサンプラーに装着し大気を吸引捕集した後、その一次トラップ管を P & T 装置に移して雰囲気汚染物質の定性定量分析を行う方法である。分析終了後、次に大気捕集を行う前に、十分に一次トラップ管を焼きだしを行いクリーンなものにしておく必要がある。本報では、当社製品一次トラップ管焼きだし装置(BO-6 型)を使って適正な焼きだし温度と、炊きだし後一次トラップ管の保存が何日間有効であるかについて検討を行い、いくつかの興味ある結果が得られたので報告する。

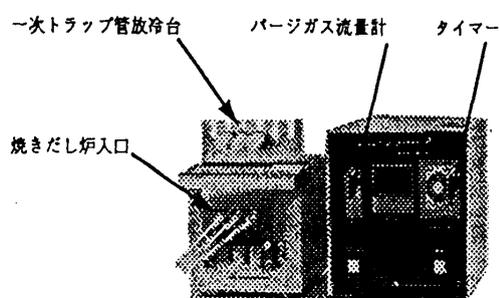


図1BO-6 型外見図

同時に 6 本の一次トラップ管にパージガスを流しながら、最高温度 350 で最長 12 時間焼きだすことができます。この装置を導入することによって、低ノイズ化が期待され、より正確な分析が可能となります。

一次トラップ管

一次トラップ管は、内径 12 長さ 100mm の JHS - 100A 型の試料管に Tenax TA(40-60mesh)2.5g を充填したものを使用

分析条件

焼きだし条件： ヘリウムを一次トラップ管 1 本あたり 50ml / min になるようにセットして、250 で 3 時間の焼きだしを行った。

焼きだし後の条件： 焼きだし終了後、一次トラップ管を焼きだし口より取り出し、それを放冷台に移してパージガスを流しながら室温になるまで放冷し両端にシールをしてから、冷蔵庫に保管した。

JHS - 100A： キューリーポイントヘッドスペースサンブラ JHS-100A

一次脱着温度： 250 ， 10 分間 二次吸着管 Tenax TA) 捕集温度： - 40

二次吸着管脱着温度： 255 ， 25 秒間

GC / MS： HP-5972 ， EI, 10-550m / z カラム： DB-1 ， 0,25mmx15m ， 0.25 μ

スプリット比： 1 / 50 カラム温度： 50-250 ， 20 / min

焼きだし温度

当社が市販している全種類の Tenax は、特殊処理によって Tenax 中に含まれる低分子化合物を除去したものであることから、比較的容易に焼きだしを行うことができる。

焼きだし温度は、基本的には前回分析に供した試料中で最も高分子な分子の沸点もしくはその沸点から 50 低い温度で行うことが望ましい。

また、TenaxGR は最高仕様温度は 350 と記されているが、現実的には 300 を越える温度下では極微量ではあるが TenaX の分解物が検出される。

一次トラップ管には 2.5g という多量の Tenax が充填されていることから、250、3 時間の炊きだしで、TenaX を分解させることなく、繰返し使用ができることが判明した。

また、一次トラップ管の両末端の塞栓（チューブキャップ、PTFRE とバイトン O-リングでできている。）は、十分に炊きだしを行ったものを出荷しているが、購入後 1 年を経過したスリーブについては、200 で 3 時間の再炊きだしを行うことが望ましい。

一次トラップ管焼きだし後の有効保存期間

一次トラップ管を合計 12 本準備し 250 で 3 時間の炊きだし、その管の両末端をシールキャップで塞ぎ、室内で遮光状態で保有したものを、一週間、二週間及び一ヶ月経過した時点で、各々 4 本の一次トラップ管を取り出し、トラップ管内のガスのクロマトグラムを得た。図 2 に代表的なクロマトグラムを示す。

それぞれ 4 回の繰返し分析で得られたクロマトグラムは、ほぼ同一のものであった。

焼きだし後、二週間経過したものからは、微量ベンズアルアヒドが検出されたものの、そのほかの有機物は全く検出されなかった。

焼きだし後、一ヶ月経過したものからは、ベンズアルアヒドの量が増加し、アセトフェノン、安息香酸等の Tenax 分解物と推定される芳香族化合物が検出されているが、それらの総重量は約 3.5ng と比較的微量であることが判明した。

これらの結果から、室内保存の場合は、最長二週間が妥当な保存期間であるといえる。保存期間をより延長するには、冷蔵庫内に一次トラップ管を保存することを推奨する。

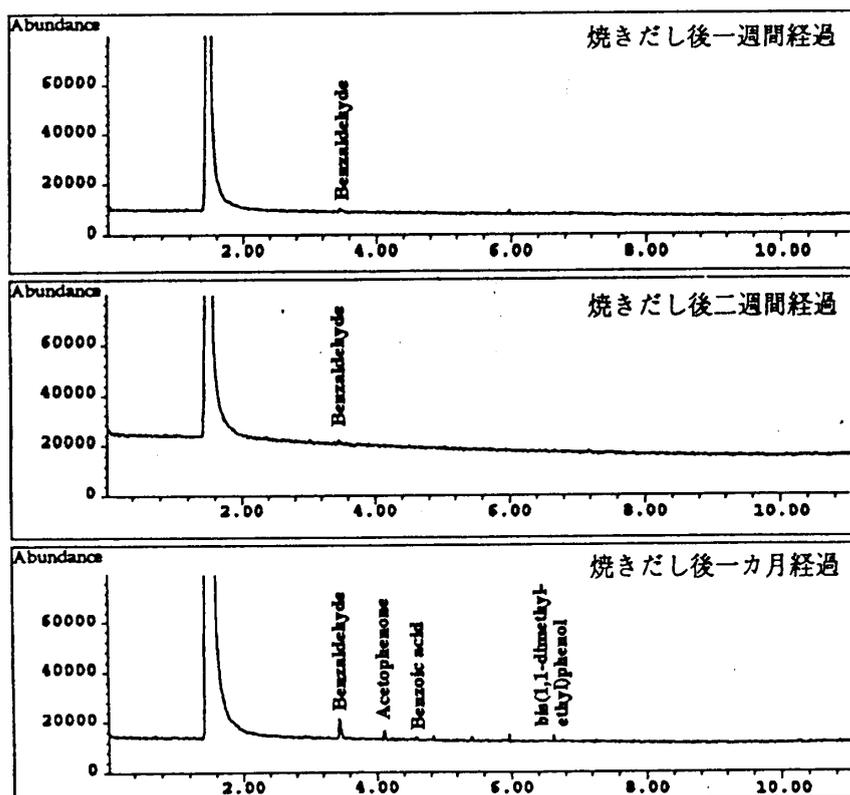


図2 一次トラップ管焼きだし後のクロマトグラム