

「高分子材料の熱分解分析」

- 塩ビ系改質材樹脂の定性，定量 -
- 電子材料に使用される樹脂からの揮発性成分の分析 -

信越ポリマー（株）分析センター

渡辺 泰範 磨田 恒夫

1. はじめに

高分子材料の熱分解分析はプラスチック材料を加熱し、発生するガスを GC - MS で分離，同定することにより、樹脂の定性・定量，加硫剤の定性分析などに多く用いられてきました。ここに塩ビ系改質材樹脂、MBS（耐衝撃性改良樹脂）分析を赤外分光法とキューリーポイントパイロライサーを用いた熱分解 GC - MS 法を併用して、定性，定量分析を行ったので紹介します。又、電子材料に使用される樹脂の加熱発生ガス成分を同定，定量することにより、樹脂及び添加剤の分解機構をとらえて、品質改良に貢献したので報告します。

2. 塩ビ (PVC) 改質材樹脂 (MBS) の定性、定量

塩ビの耐衝撃用改質材樹脂として多く使用されている MBS 樹脂の分析は、PVC と MBS を分離し、IR, 熱分解 GC - MS を併用することにより、定性、定量ができます。PVC と分離した改質材樹脂の赤外吸収スペクトルから MBS の定性が可能です。エーテル抽出後の樹脂 1~2mg を採取し、その熱分解 GC - MS クロマトグラムから、MBS の定性、定量ができます。

2 - 1 . 塩ビ製品の分析フロー

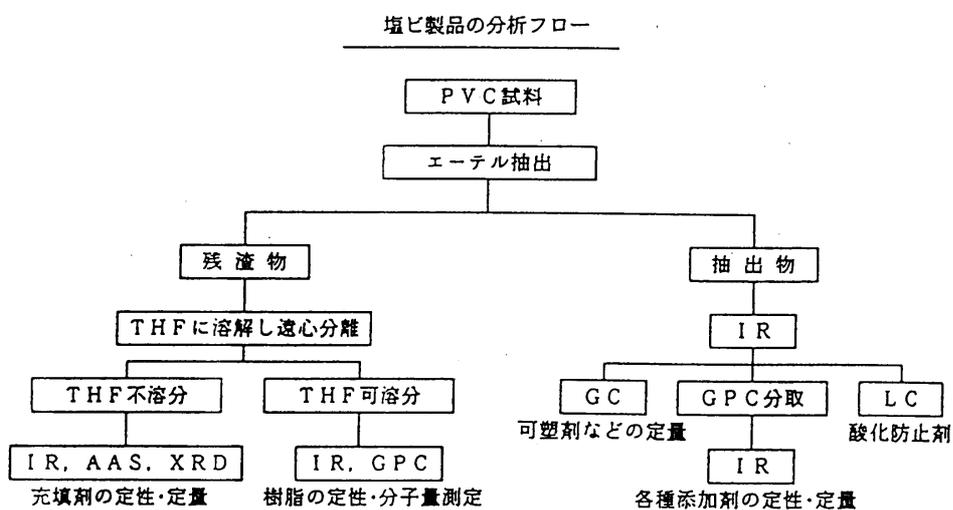


図 1

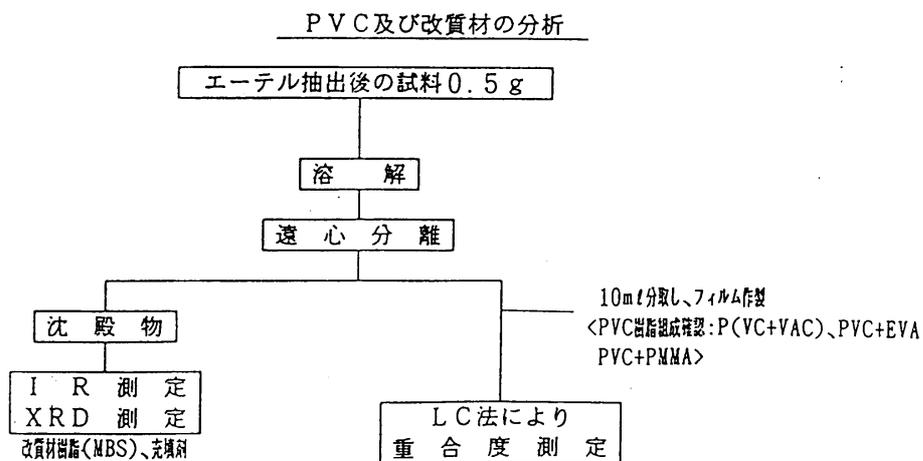
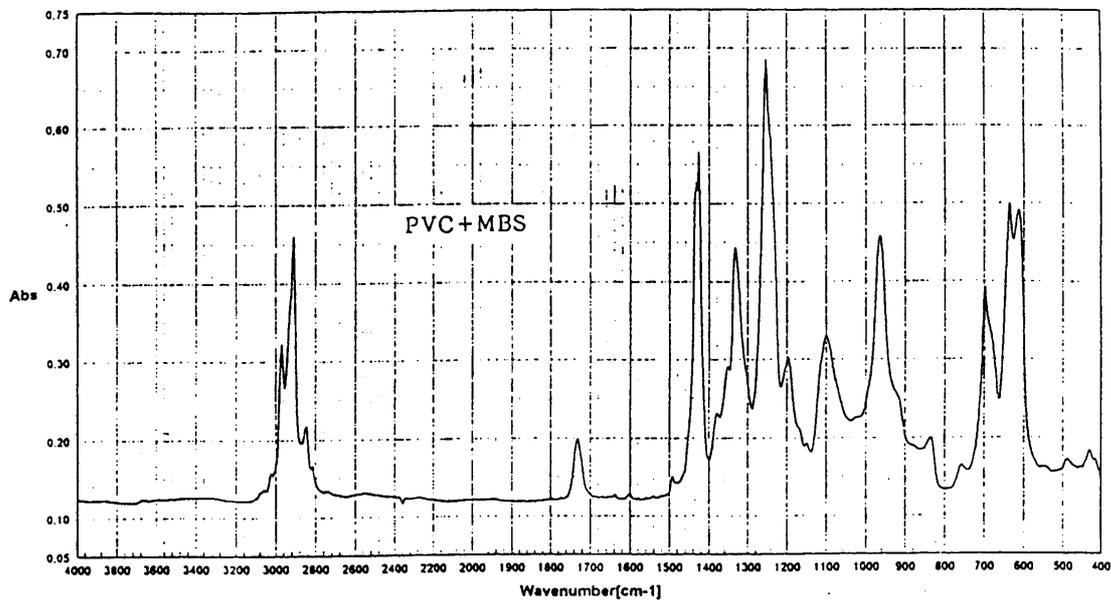


図 2

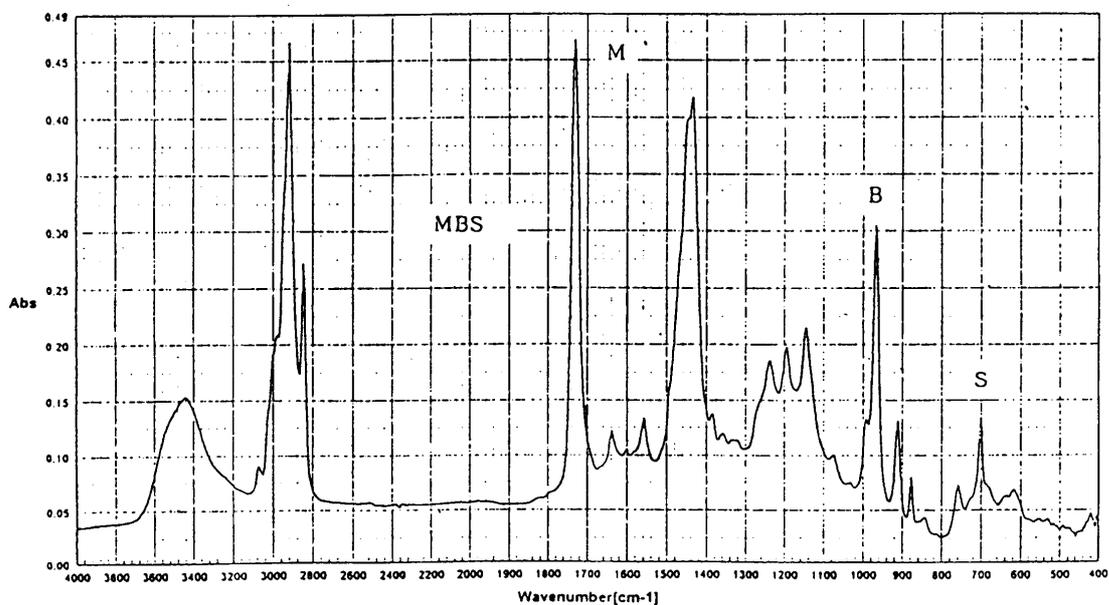
2-2 . MBS を含んだ塩ビ製品と分離した MBS の赤外吸収スペクトル



サンプル名: 371043
 分解: 4 cm-1
 アポダイゼーション: Cosine

積算回数: 30
 日付: 96/04/25 13:13

3



サンプル名: 362231
 分解: 4 cm-1
 アポダイゼーション: Cosine

積算回数: 30
 日付: 96/01/19 14:03

4

2-3 . MBS の赤外吸収スペクトルから求めた MBS 各成分比の検量線

MBSのM/S定量検量線 (IR法)

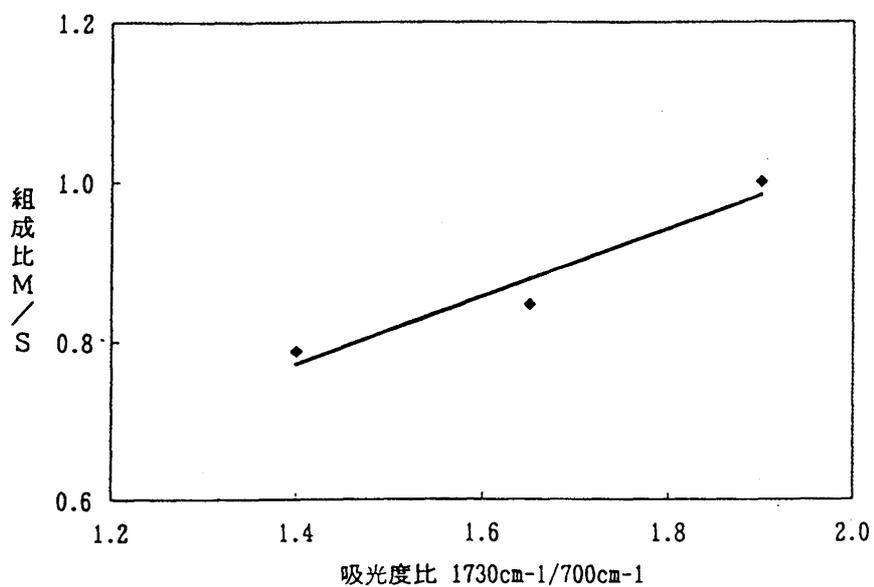


図 5

MBSのB/S定量検量線 (IR法)

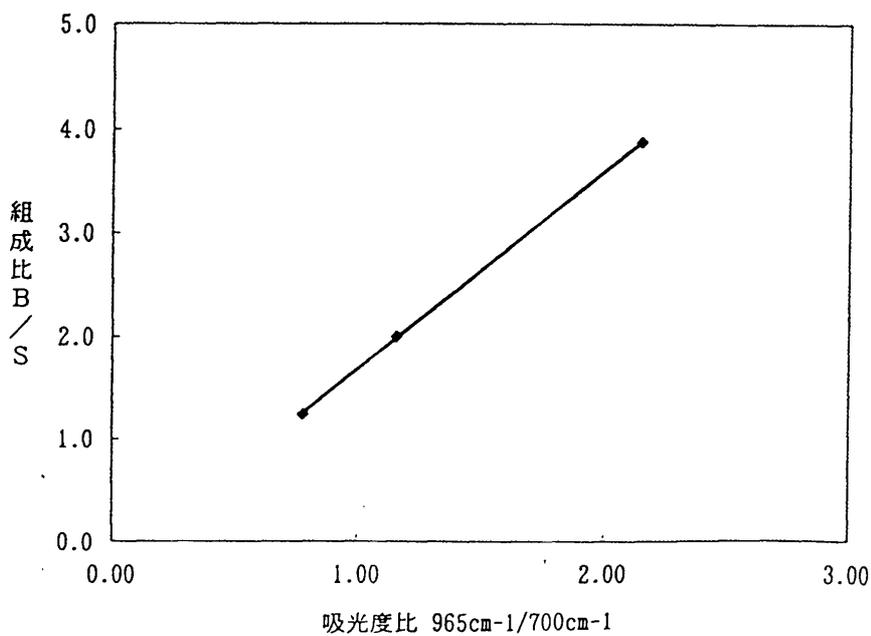


図 6

2-4 . MBS の熱分解 GC-MS クロマトグラム

MBSの熱分解GC-MSクロマトグラム

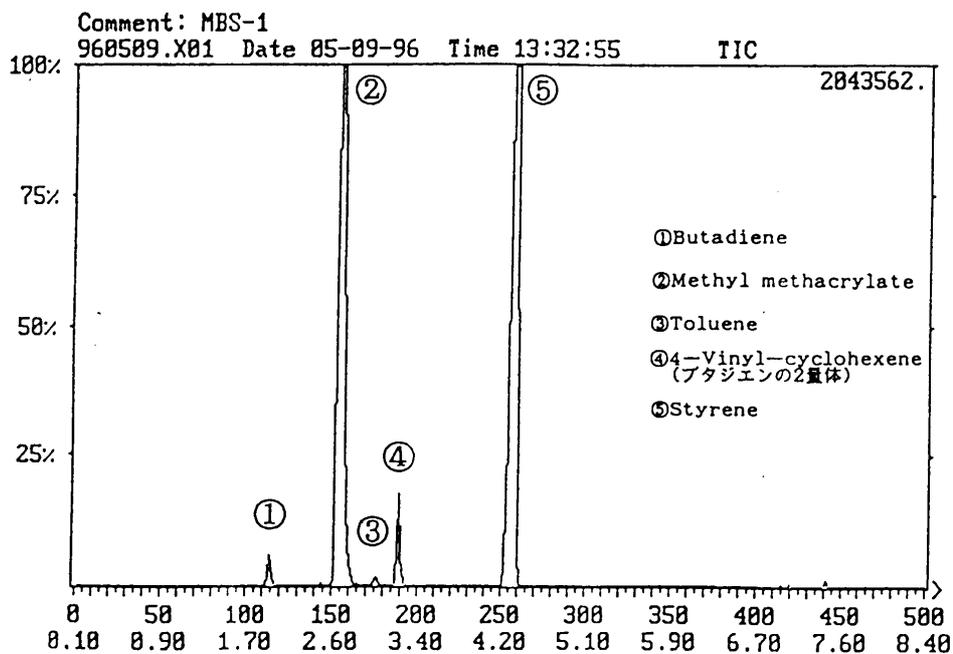


図 7

装置 : 島津 GC - MS QP 1000

: 日本分析工業キューリーポイント パイロライサー JHP-3

カラム : DB - 17 (50%フェニル 50%メチルポリシロキサン)

0.25mm × 30m

カラム温度 : 70 ~ 190 (10 / min)

熱分解条件 : サンプル量 0.3mg

500 × 5 秒

2-5 . 熱分解 GC による MMA の定量

MBS の熱分解で、モノマー生成率が高い MMA に着目して、MBS から生成する MMA と PVC から生成するトルエンのピーク面積比から検量線を作成し、MBS の定量分析を行った。

熱分解 GC による PVC 製品中の PMMA 量

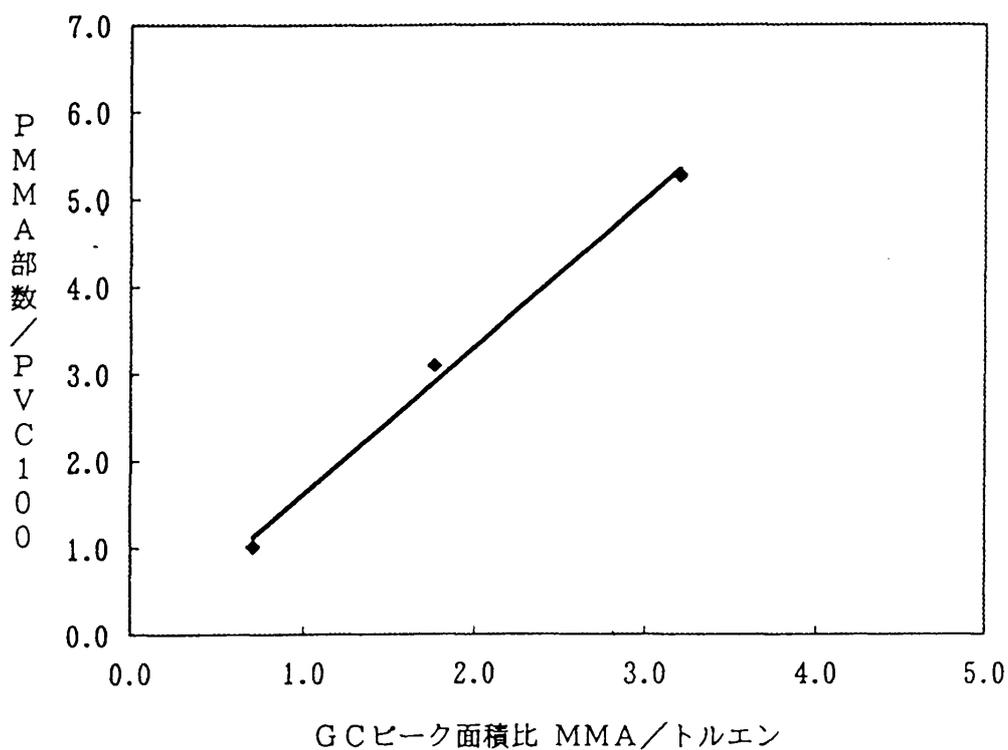
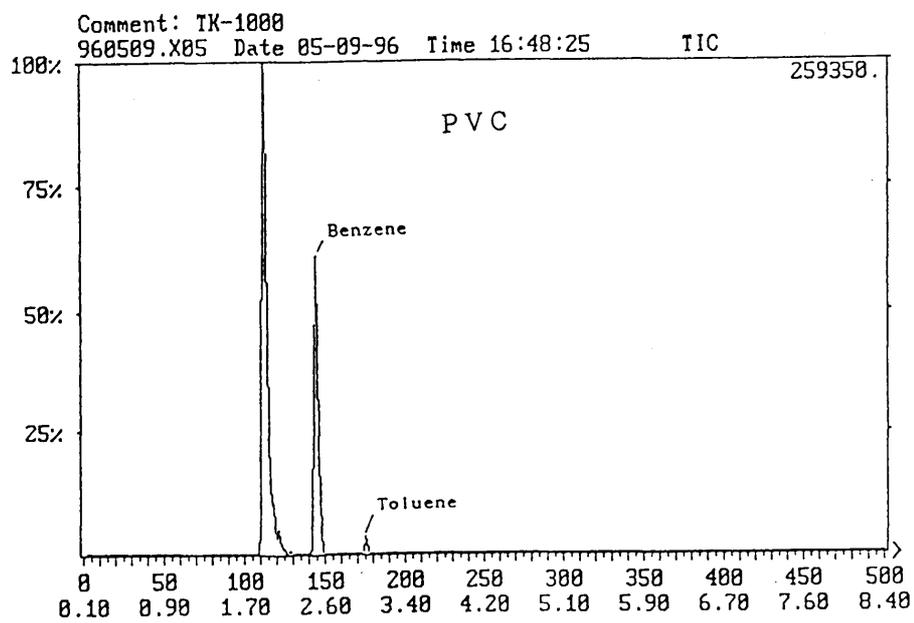


図 8

《まとめ》

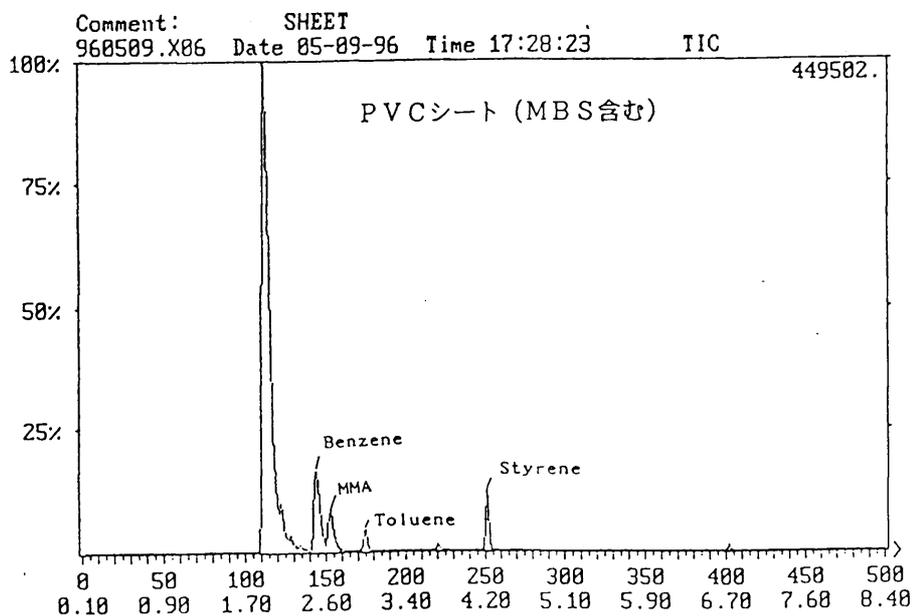
MBS の組成比が IR 法で求められ、上記の熱分解 GC により、試料中の MMA 量が求められたので MBS の定量ができるようになった。

2-6 . PVC と PVC シートの熱分解 GC-MS クロマトグラム



Format: Beg=1 End=1495 Norm=Page Zoom=1 Cond=1 Threshold=No

☒ 9



Format: Beg=1 End=1495 Norm=Page Zoom=1 Cond=1 Threshold=No

☒ 10

2-7.熱分解 GC-MS 法による MBS 組成比の定量

重回帰分析による補正係数を用いた MBS 組成の検量線

| | MBS 組成 | | | 組成比 | | PYR-GC ピーク面積比 (Y) | | 補正係数 (F) | |
|---|--------|----|----|------|------|-------------------------|------|----------|------|
| | M | B | S | M/S | B/S | YM/S | YB/S | FM/S | FB/S |
| 1 | 26 | 41 | 33 | 0.79 | 1.24 | 0.67 | 0.32 | 1.18 | 3.88 |
| | | | | | | 0.65 | 0.29 | 1.22 | 4.28 |
| | | | | | | 0.68 | 0.30 | 1.16 | 4.13 |
| 2 | 22 | 52 | 26 | 0.85 | 2.00 | 0.71 | 0.39 | 1.20 | 5.13 |
| | | | | | | 0.67 | 0.38 | 1.27 | 5.26 |
| | | | | | | 0.70 | 0.36 | 1.21 | 5.56 |
| 3 | 17 | 66 | 17 | 1.00 | 3.88 | 0.70 | 0.47 | 1.43 | 8.26 |
| | | | | | | 0.72 | 0.47 | 1.39 | 8.26 |
| | | | | | | 0.71 | 0.49 | 1.41 | 7.92 |

図 11

$$FM/S = (-2.27) \quad YM/S + (1.83) \quad YB/S + (2.14)$$

$$FB/S = (-4.19) \quad YM/S + (23.70) \quad YB/S + (-0.39)$$

$$M/S = YM/S \quad FM/S$$

$$M(\%) = (M/S) / ((M/S) + (B/S) + 1) \quad 100$$

$$B/S = YB/S \quad FB/S$$

$$B(\%) = (B/S) / ((M/S) + (B/S) + 1) \quad 100$$

$$S(\%) = 100 - (M+B)$$

参考文献：山口 茂彦，平野 二郎，磯田 好引：分析化学 VOL.35(1985)

2-8．赤外吸光法と熱分解 GC-MS 法による MBS の組成定量結果

| | 赤外吸光法 (%) | | | 熱分解 GC-MS 法 (%) | | |
|------|-----------|----|----|-----------------|----|----|
| | M | B | S | M | B | S |
| No1 | 26 | 41 | 33 | 25 | 44 | 31 |
| | | | | 27 | 39 | 34 |
| | | | | 26 | 40 | 34 |
| No.2 | 22 | 52 | 26 | 21 | 55 | 24 |
| | | | | 21 | 54 | 25 |
| | | | | 23 | 50 | 27 |
| No.3 | 17 | 66 | 17 | 18 | 65 | 17 |
| | | | | 17 | 65 | 18 |
| | | | | 17 | 67 | 16 |

図 12

3. 電子材料に使用される樹脂からの揮発性成分の分析

電子材料に使用されるプラスチック類に含まれる微量の揮発性成分（VM）は、使用される電子部品の品質に致ぼす影響が大きいので、VM成分の定性・定量分析が長い間、行われてきました。その微量成分を同定、解析することにより、VM成分の少ない樹脂の改良への貴重な知見が得られます。近年、分析装置が発達したことにより、電子デバイスメーカーよりの分析情報も得られ、樹脂のVM分析は、より高度なものが要求されてきました。VM成分の分析はパージ&トラップ法（Thermal Desorption Cold Trap 法とも呼ばれています。）又はヘッドスペース法を用いてGC-MSを行うのが一般的であります。パージ&トラップ法は樹脂の加熱発生ガス成分を濃縮するので、ヘッドスペース法より、極微量成分の感度の高い分析結果が得られます。

3-1 パージ&トラップ法によるVM成分の分析

パージ&トラップ法

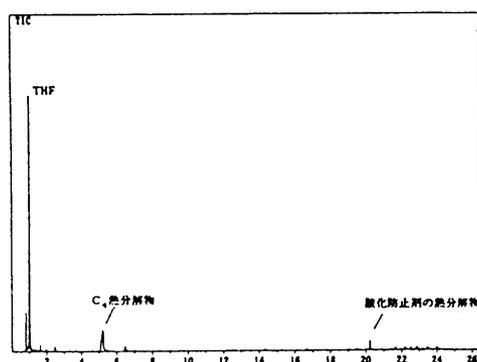


図13

ポリエステル系樹脂A
のVM成分
GC-MSのTIC

パージ&トラップ法

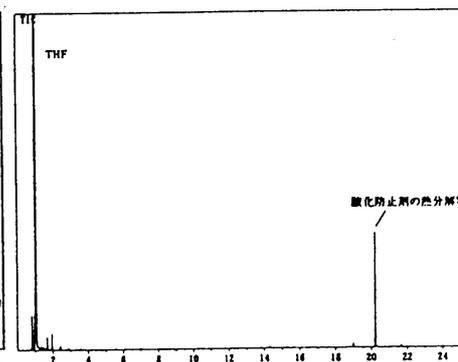


図14

ポリエステル系樹脂B
のVM成分
GC-MSのTIC

VM成分はすべて樹脂材料の熱分解生成物であった。Aの方がVM成分量が少なかった。

（分析条件）

試料量：100mg、加熱濃縮条件：600℃、20分、GC-MS：QP-5000、昇温500℃
250℃（10℃/min）、GCカラム：J&W DB-1 0.32mm × 30m

ページ&トラップ法

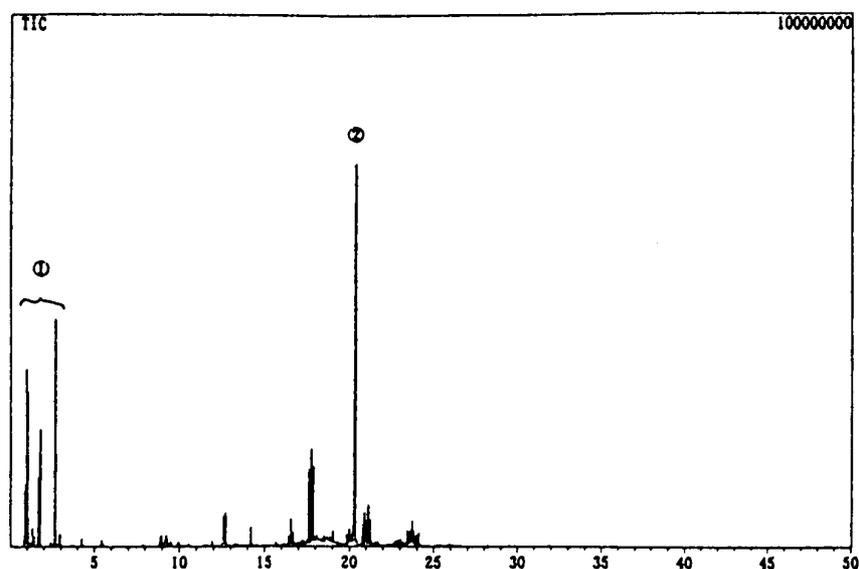
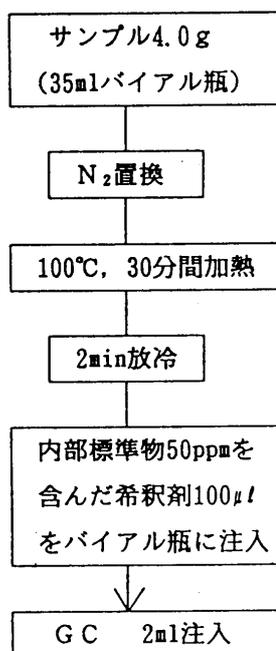


図 15

ポリプロピレン製成型品の VM 成分
GC-MS の TIC

1. C₈ 以下の熱分解物
2. 酸化防止剤の熱分解物

3-2 ヘッドスペース法による PP 樹脂の揮発性成分の定量(GC 法)



内部標準物及び内部標準物の希釈剤
の選択は加熱発生する VM 成分と分
離しなければならないので、高沸点
系の炭化水素が用いられています。

(GC 条件)

ガスクロマトグラフ : GC14A

カラム温度 : 500 ~ 200 (10 / min)

カラム : J&W DB - 1 0.32mm 30m

ヘッドスペース法

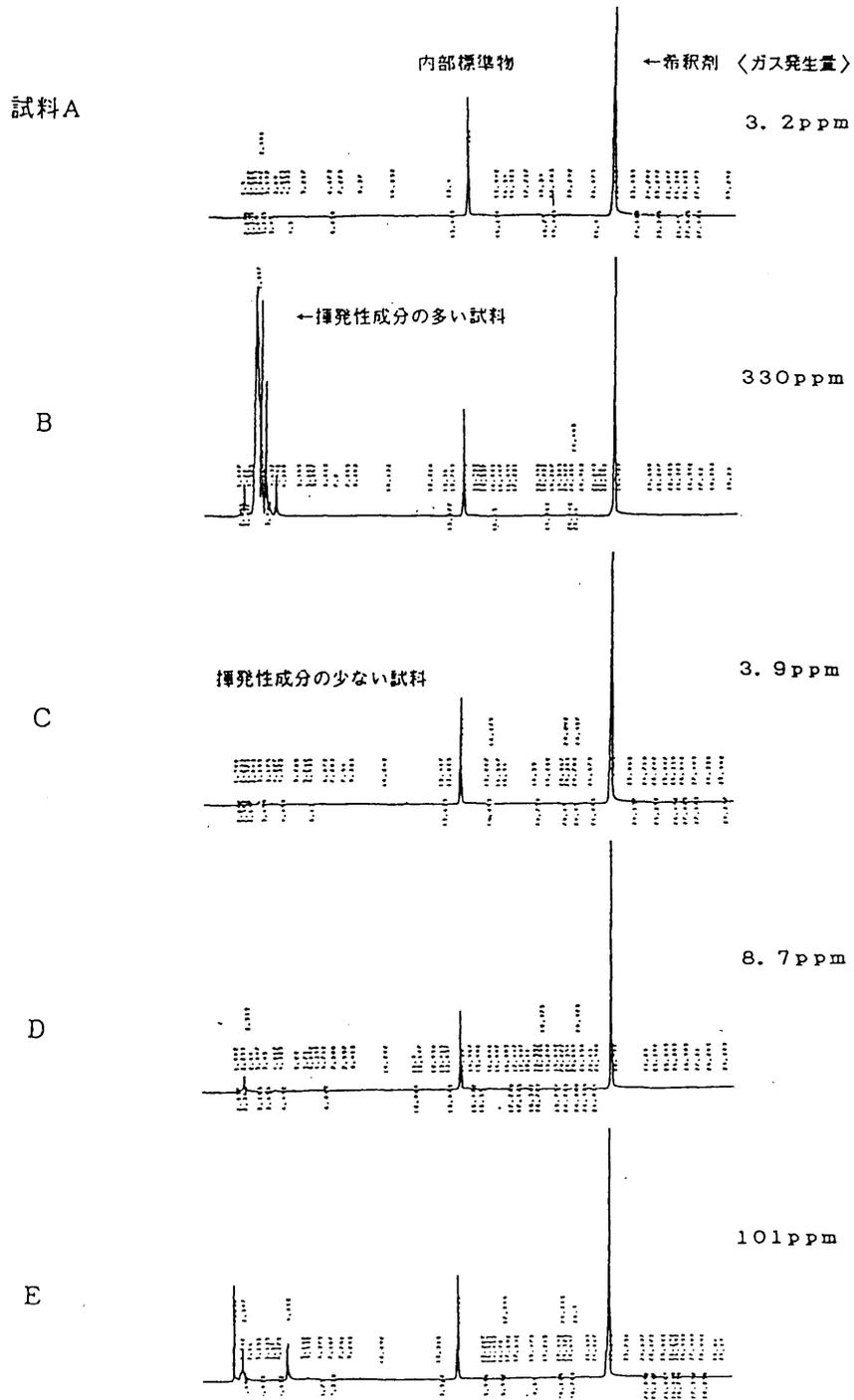


図16