

TG/FT-IR測定による プラスチックの熱分解過程の解析

木下良一, 寺本芳彦, 吉田博久*

(平成4年1月23日受理)

Analysis for the Thermal Decomposition of Plastics Using Combined TG/FT-IR System

Ryoichi Kinoshita, Yoshihiko Teramoto and Hirohisa Yoshida*

(Received January 23, 1992)

Analysis for thermal decomposition using a combined system of thermogravimetry (TG) and Fourier-Transform infrared absorption spectroscopy (FT-IR) was described. Two kinds of engineering plastics; poly (ethylene terephthalate) (PET) and poly (butylene terephthalate) (PBT) were measured by TG/FT-IR. The evolved gases at various temperatures were identified by the library search of FT-IR spectra according to their residual values. The main evolved gases from PET were carbon-dioxide and benzoic acid, while those from PBT were terephthalic acid esters and benzoic acid esters at initial stage of decomposition. The specific gas profiles, which were measurements of the integrated IR absorbance in the spectra as a function of temperature, were compared with TG curves and DTG curves. Different decomposition mechanisms were suggested between PET and PBT at initial stage of thermal decomposition.

1. 緒 言

プラスチックの熱分解挙動の解析に従来用いられてきた技法として熱重量測定 (TG) があるが、近年 TG にフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) または質量分析計 (MS) を接続した、TG/FT-IR、TG/MS 等の複合

技法の使用が注目されてきている^{1)~7)}。複合技法とすることにより、TG 内の試料から発生した分解ガスをリアルタイムで成分分析し、TG 曲線と比較できる。Table 1 に発生ガスの検知手段として FT-IR と MS を比較した場合の特徴を示した。MS の長所は、検知感度が高く、スペクトルのライブラリー登録数が FT-IR に比較して多い点である¹⁰⁾。しかし、混合物を検知した場合、イオン化による二次分解によってさらにそれぞれの成分のフラグメントが発生しスペクトルパターンが複雑になるため、発生ガス成分の同定が困難になる場合がある。一方、FT-IR では CO₂、NH₃、SO₂ 等の無機ガスは、混合物の状態でも容易に同定が可能である^{11), 8)}。また分子量 100~300 程度の有機化合物の混合ガスにおいては、個々の成分の完全な同定は難しいが、IR 吸収の波数域から化合物の種類を推定することは可能である^{11), 8)}。プラスチックの熱分解における発生ガスは一般に有機、無機の混合ガスであることが多い。したがって、TG から送られるプラスチックの分解ガスの分析に適切な検知手

セイコー電子工業(株)科学機器事業部開発一部：静岡県駿東郡小山町竹の下36-1 〒410-13

* 東京都立大学工学部工業化学科：東京都八王子市南大沢1-1 〒192-03

Seiko Instruments Inc. Scientific Instruments Div, 36-1 Takenoshita Oyama-cho Sunto-gun Shizuoka, 410-13 Japan

*Department of Industrial Chemistry, Tokyo Metropolitan University
1-1 Minamiohsawa Hachioji-shi Tokyo, 192-03 Japan

Table 1 Comparison table between FT-IR and MS as detector of evolved gases from TG sample.

	FT-IR	MS
Real-time Measurement	Possible	Possible
Detection Sensitivity	High	Extremely High
Measuring Object	All Evolved Gases (Nondestructive)	Portion of Evolved Gases (Secondary decomposition by ionization)
Detection of Evolved Gases (Mixture gases)		
Inorganic Mixture Gases	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Easily Detected ◦ Impossible for inactive IR absorption like O₂, H₂, N₂, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Detectable ◦ Difficult for gases with same mass (CO and N₂, etc.)
Organic mixture gases with molecular weigh of about 100~300. (Ester, etc.)	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Detectable ◦ Some degree of identification possible from peaks 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Difficult because of secondary decomposition caused by ionization and complex mass spectrum.
Carrier Gas	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Nonrestrictive 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ He recommended
Library numbers	<ul style="list-style-type: none"> ◦ About 10,000 (Vapor Phase) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ About 130,000

段は FT-IR 法である。

プラスチックの熱分解挙動の解析にはガスクロマト法などを用いて分解生成物の同定と定量を行うのが一般的である。代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリエチレンテレフタレート (PET) の熱分解は、主鎖のランダム切断によって起こることが知られている¹¹⁾。しかし、その過程はエステル交換反応などの副反応を含む可能性があり複雑であるため、他のポリエステル熱分解過程の解析はほとんど行われていない。そこで本研究では、TG-DTA/FT-IR を用い PET とポリブチレンテレフタレート (PBT) を測定し、熱分解挙動についての解析手順を整理するとともに、PET、PBT の熱分解機構を推定したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

エンジニアリングプラスチックとして、ポリプラスチック (株) 製 PET と PBT を測定した。

2.2 装 置

TG-DTA はセイコー電子工業製 SSC5200 TG-DTA 220 を用い、FT-IR および TG とのインターフェースは、Bio-Rad 製 FTS40 および TGA/IR インターフェースを用いた。成分同定のための IR データライブラリは、

Bio-Rad 製の EPA 気相ライブラリ (約 3300 スペクトル) を用いた。分解ガスは TG-DTA ファーナスタチューブ先端から、トランスファータチューブを通して TGA/IR インターフェース内のガスセルに導入される。分解ガスの凝縮を防ぐ目的で、TG-DTA ファーナスタチューブ先端、トランスファータチューブおよびガスセルは全て温度制御される。装置の詳細についてはすでに報告した⁹⁾。

2.3 測定条件

TG-DTA 測定は約 5mg の試料を白金製試料容器に入れ、昇温速度 20°C/min で行った。パージガスには窒素を用いた。FT-IR 測定は、分解能 8cm⁻¹、時間分解能 1.7sec/スペクトルで行った。検出器には DTGS (Deuterated triglycine sulfate) を用いた。

TG 内の試料から発生したガスがガスセルに到達するまでの時間差と、パージガス流量に対する IR スペクトルの S/N 比との比較から、最適ガス流量として 200ml/min を用いた⁹⁾。TG-DTA ファーナスタチューブ先端、トランスファータチューブにおける、分解ガスの凝縮防止と熱による二次分解とを考慮して、TG-DTA ファーナスタチューブ先端およびトランスファータチューブの温度を 280°C に設定した⁹⁾。

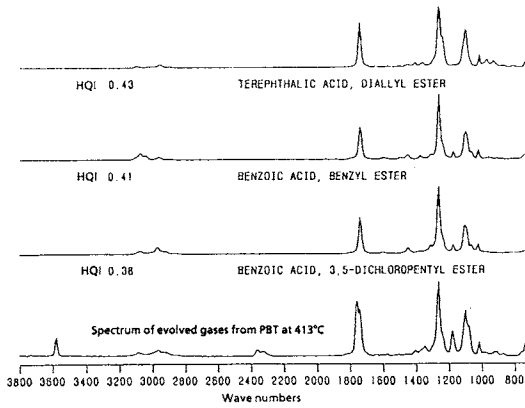


Fig. 1 Library search results for the spectrum of the gases evolved from PBT at 413°C.

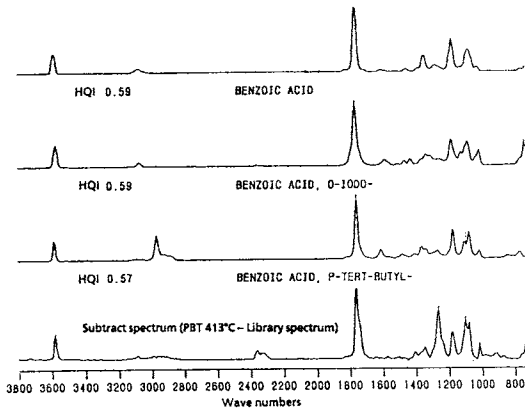


Fig. 2 Library search results for the subtract spectrum (subtracting library spectrum from PBT spectrum at 413°C).

3. 結果と考察

3.1 分解ガス成分の同定

TG-DTA 測定では、PETは370°Cから500°Cの間で、PBTは350°Cから450°Cの間で、主な重量減少が観察された。350°Cから600°Cの間の各温度におけるPET、PBTの分解ガスのIRスペクトルを比較すると1750cm⁻¹付近および1000cm⁻¹~1300cm⁻¹付近に違いが見られた。分解ガスの同定は測定された各温度における発生分解ガスのIRスペクトルのライブラリサーチにより行った。TGの微分信号(DTG)のピークトップにおいては、分解ガスの発生速度が最大であり、DTGピークトップにおけるIRスペクトルはS/N比が最も

良い。このため成分同定のためのスペクトルとして、DTG曲線のピークトップ温度でのスペクトルを用いた。

Fig. 1はPBTについて、DTG曲線のピークトップ温度(413°C)での発生ガスのIRスペクトルをライブラリサーチした結果である。HQI(Hit Quality Index)は未知スペクトルとライブラリスペクトルとの差を示す指標で、次式(1)で表わされる。

$$(HQI)^2 = \sum_w \left(\frac{U_w}{|U|} - \frac{L_{iw}}{|L_i|} \right)^2, \quad |L_i|^2 = \sum_w L_{iw}^2 \quad (1)$$

ここでU_wは未知スペクトル(wは波数)、L_{iw}はライブラリスペクトル、|U|は未知スペクトルの規格化定数、|L_i|はライブラリスペクトルの規格化定数である。この結果からは413°CでのPBTからの分解ガスとして安息香酸エステル、テレフタル酸エステル等の芳香族カルボン酸エステルが候補として挙げられている。IRスペクトルは加成性が成り立つため、混合物のIRスペクトルを同定する場合、ライブラリサーチで候補に挙げたスペクトルを混合物のIRスペクトルから差し引き、差し引き後のIRスペクトルに対し再びライブラリサーチを行うことは有効な方法である⁸⁾。Fig. 2はライブラリスペクトル差し引き後の再ライブラリサーチ結果である。差し引くためのライブラリスペクトルはFig. 1で1番目に候補として挙げられているBenzoic acid, 3, 5-dichloropentyl esterのスペクトルを用いた。スペクトルの差し引きは、(2)式に基づき差し引きの計算を行うIR解析用ソフトウェアを用いて行った。

$$S_w = U_w - k \times L_w \quad (2)$$

ここでU_wは差し引かれる未知スペクトル(wは波数)、L_wは差し引くライブラリスペクトル、kはL_wに乗じる差し引き係数、S_wは差し引き後のスペクトルである。差し引き係数kはソフトウェアにて連続的に変化させることができ、差し引き後のスペクトルS_wをモニターしながら決定することが可能である。差し引き係数kの値は差し引き後のスペクトルS_wの各波数における値にマイナス値が現われない最大値を選択した。Fig. 2の結果からは安息香酸、およびその誘導体が候補として挙げられている。これらの結果よりPBTの分解ガスは、安息香酸エステル、テレフタル酸エステル等の芳香族カルボン酸エステル、安息香酸およびその誘導体が主なものであることが推定できる。

次に異なる温度における発生ガスのIRスペクトルを比較検討した。異なる温度で得られたIRスペクトル間で(2)式と同様の方法に基づきスペクトルの差し引きを行い、差スペクトルを計算した。この場合の計算式は(3)式となる。

$$S_w = I_{1w} - k \times I_{2w} \quad (3)$$

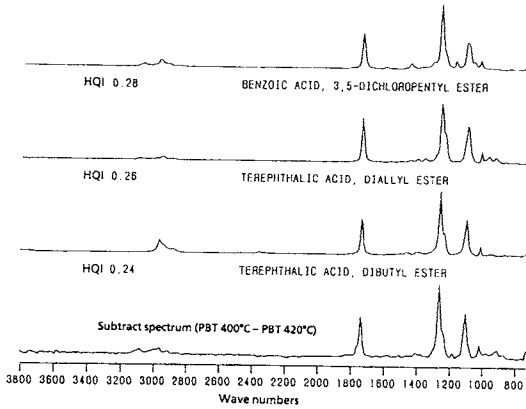


Fig. 3 Library search results for the subtract spectrum (subtracting PBT spectrum at 420°C from PBT spectrum at 400°C).

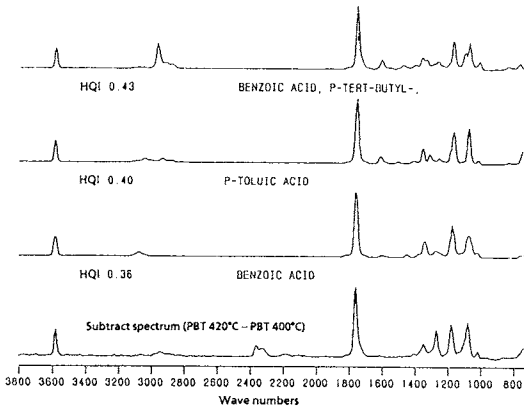


Fig. 4 Library search results for the subtract spectrum (subtracting PBT spectrum at 400°C from PBT spectrum at 420°C).

Table 2 Identified evolved gases list for PET and PBT thermal decomposition.

Plastics	Identified Evolved Gases
PET	CO ₂ , Benzoic acid, Benzoic acid derivatives, CO
PBT	Terephthalic acid esters (dibutyl, etc.), Benzoic acid esters, Benzoic acid, CO ₂

ここで I_{1w} は差し引きされるスペクトルで温度 1 における発生ガスの IR スペクトル (w は波数), I_{2w} は差し引くスペクトルで温度 2 における発生ガスの IR スペクトル, k は差し引き係数, S_w は差スペクトルを表わす。差し引き係数 k の値は, IR 解析ソフトウェアを用い差スペクトル S_w がマイナス値をとらない最大値を選択した。このようにして差スペクトルを計算すると, 温度 2 (差し引き側) に比較し, 温度 1 (差し引きされた側) において発生比率が高い成分の IR 吸収スペクトルが抽出される。Fig. 3 は, PBT の 400°C での発生ガスの IR スペクトルから 420°C での発生ガスの IR スペクトルを, 差し引き係数 $k=0.6799$ として差し引いた差スペクトルのライブラリサーチ結果である。テレフタル酸ジブチルエステルが最も似た IR スペクトルとして候補に挙がっており, スペクトルパターン (ピーク波数およびピーク強度比) も良い一致がみられる。Fig. 4 は逆に PBT の 420°C での IR スペクトルから 400°C での IR スペクトルを, 差し引き係数 $k=1.0005$ として差し引いた差スペクトルのライブラリサーチ結果を示す。安息香酸が最初の候補に挙がっており, スペクトルパターンも良い一致がみられる。400°C, 420°C はそれぞれ DTG ピークトップ温度 (413°C) の前後の温度である。この結果から, 熱分解の前半ではテレフタル酸ジブチルエステル, 後半では安息香酸の発生比率が高いと考えられる。またライブラリサーチ結果にはハロゲンを含んだ化合物が候補として挙がっており, 添加剤として難燃化剤等のハロゲンを含む化合物の存在を示唆している。

Table 2 に PET, PBT の発生分解ガスの同定結果を示す。PET の主な分解生成物として, CO₂, 安息香酸およびその誘導体が同定され, CO も検知された。PBT はテレフタル酸ジブチルエステル, 安息香酸エステル等の芳香族カルボン酸エステル, 安息香酸, CO₂ が同定された。モデル化合物を用いた PET の熱分解過程の解析では, 熱分解初期からテレフタル酸, 二酸化炭素, ビニルベンゼン, アセチレンなどが生成し, 熱分解過程が主鎖のランダム切断によって起こるとされている^{11), 12)}。本研究で用いた方法が昇温過程での動的な解析である上に, 市販の PET は可塑剤や安定剤を含むため, モデル物質からの熱分解生成物¹²⁾と一部異なったものと考えられる。

3.2 分解機構の解析

TG/FT-IR 測定結果から, 特定の波数域における IR 吸収の強度 (積分値) の変化を各温度に対してプロットした, 特定ガスプロファイル (Specific gas profile: S. G. P. と略す) を得ることができる^{11), 8)}。この S. G. P. は特定の波数域に吸収を持つ成分の温度に対する発生量

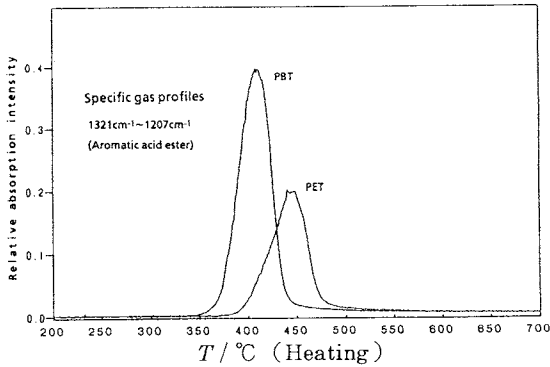


Fig. 5 Absorption intensity changes of specific gas profiles at $1321\text{cm}^{-1} \sim 1207\text{cm}^{-1}$ (for aromatic acid ester) for PET and PBT as a function of temperature.

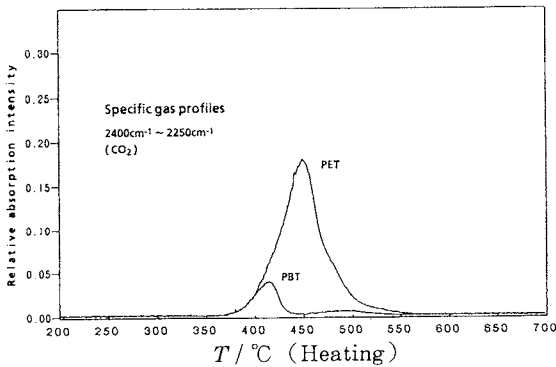


Fig. 6 Absorption intensity changes of specific gas profiles at $2400\text{cm}^{-1} \sim 2250\text{cm}^{-1}$ (for CO_2) for PET and PBT as a function of temperature.

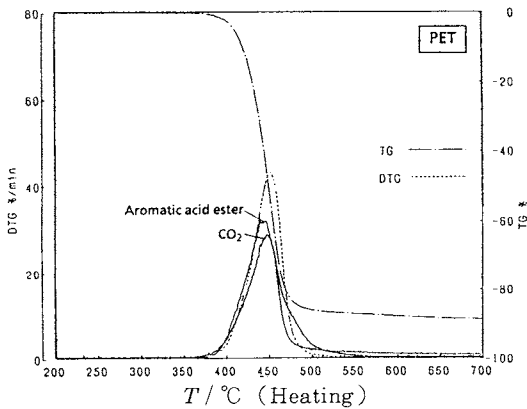


Fig. 7 Comparison of TG curve, DTG curve and specific gas profiles for PET.

変化を示す曲線となる。Fig. 5には芳香族カルボン酸エステルのエーテル結合の伸縮に対応する 1270cm^{-1} の吸収の S.G.P. を、PET、PBT について比較して示した。Fig. 6は CO_2 の吸収域である $2400\text{cm}^{-1} \sim 2250\text{cm}^{-1}$ の S.G.P. を、PET、PBT について比較した図である。Fig. 5より、芳香族カルボン酸エステルの発生開始温度は PBTより PETの方が高く、それぞれの分解開始温度と良く対応している。また両試料の S.G.P. のピーク面積の比較から、芳香族カルボン酸エステルの発生量は PETより PBTの方が多し。一方、Fig. 6に示されるように、 CO_2 の発生開始温度は芳香族カルボン酸エステルとは異なり、PET、PBTともほぼ同じ約 370°C から発生し、発生量は S.G.P. のピーク面積から比較して PETの方がPBTより明らかに多し。Fig. 7、Fig. 8にPET、PBTのそれぞれについて、TG曲線、DTG曲線およびS.G.P.を示した。Fig. 7のPETにおいては芳香族カルボン酸エステル、 CO_2 のS.G.P.およびDTG曲線の立ち上がり温度がほぼ一致している。これはPETの熱分解においては、分解開始とはほぼ同時に CO_2 、芳香族カルボン酸エステル等芳香族化合物のガスが発生することを示す。また、芳香族カルボン酸エステルのS.G.P.ピーク温度はDTG曲線のピーク温度よりも低く、芳香族カルボン酸エステルがPETの熱分解の前半で多く発生していることが判る。これらの結果は、従来から考えられているPETの熱分解機構モデル(熱分解初期には主鎖のランダム切断が起こる)とよく一致している。

一方、Fig. 8に示した、PBTにおいては、芳香族カルボン酸エステルのS.G.P.の立ち上がり温度はDTG曲線の立ち上がり温度 347°C とほぼ一致しているが、 CO_2 のS.G.P.の立ち上がり温度はそれより約 26°C 高温側である。 CO_2 のS.G.P.の立ち上がり温度においては、TG曲線はすでに約2.5%の重量減少がみられる。したがって、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温条件下においては、PBTの熱分解による重量減少量約2.5%までは、テレフタル酸エステル等の芳香族カルボン酸エステルが分解ガスの主成分で、 CO_2 は発生していない。

以上のことから、PETとPBTとは分解機構に差があると推定できる。Fig. 9に分解初期段階の推定される切断部位を示す。PETにおいては、初期段階よりエーテル結合、エチレン結合等がランダムに切れ、 CO_2 を多く生成して分解が進むのに対して、PBTでは初期段階で選択的にエーテル結合が切れ、テレフタル酸ジブチルエステル等の芳香族カルボン酸エステルを生成しながら分解が進むものと推定される。

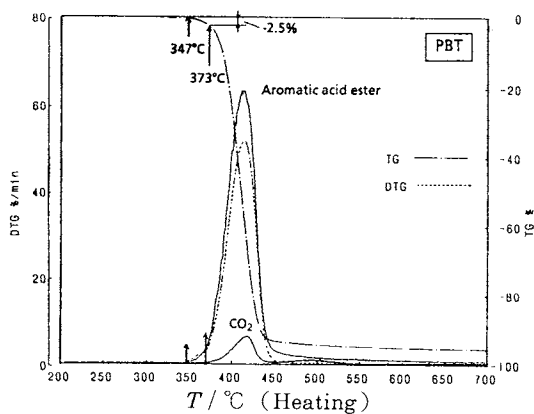


Fig. 8 Comparison of TG curve, DTG curve and specific gas profiles for PBT.

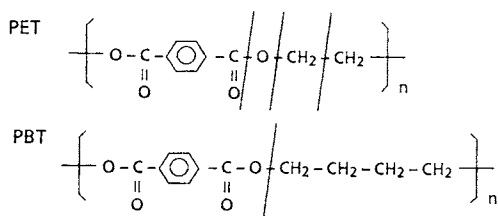


Fig. 9 Estimated chain scission locations at the initial stage of thermal decomposition for PET and PBT.

4. 結 論

TG-DTAとFT-IRを接続したTG-DTA/FT-IRを用いてPET, PBTの熱分解測定を行った。PETの発生分解ガスは、CO₂、安息香酸およびその誘導体、が主なものであった。一方PBTの発生分解ガスはテレフタル酸ジブチルエステル等の芳香族カルボン酸エステル、安息香酸、CO₂が主なものであった。PETとPBTで熱分解の初期段階に分解機構の違いがあることが判明した。PETは熱分解の初期段階ではCO₂や芳香族カルボン酸が同時に生成する主鎖のランダム切断が起きているのに対し、PBTの熱分解初期にはテレフタル酸ジブチルエステル等の芳香族カルボン酸エステルが生成するようなエーテル結合の選択的な切断が起こる。

5. 謝 辞

IRスペクトルの解析に協力をいただいた、日本バイオラッドラボラトリーズ(株)中野辰彦氏に感謝いたします。

文 献

- 1) D.A.C. Compton, D.J. Johnson and M.L. Mittleman, Research & Development February, (1989).
- 2) M.B. Maurin, L.W. Dittert and A.A. Hussain, *Thermochim. Acta* **186**, 97 (1991).
- 3) R.A. Spragg, J. Sellors and I.H. Robertson, *Lab. Pract.* **38**, 51 (1989).
- 4) H.K. Yuen and G.W. Mappes, Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf. 42nd, 316 (1984).
- 5) W.D. Emmerich, J. Janoschek and E. Kaisersberger, *J. Therm. Anal.* **35**, 1067 (1989).
- 6) P.R. Dufour and K.G.H. Raemaekers, *Thermochim. Acta* **175**, 263 (1991).
- 7) M. Day, J.D. Cooney and D.M. Wiles, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **18**, 163 (1990).
- 8) D.J. Johnson and D.A.C. Compton, *Spectroscopy* **3**, 47 (1988).
- 9) R. Kinoshita, Y. Teramoto, T. Nakano and H. Yoshida, *J. Therm. anal.* in press (1992).
- 10) 横河電機(株)Model 5971A 質量検出器カタログ
- 11) R.T. Conley and A. Guadina, "Thermal stability of polymers" Edit by R.T. Conley, vol. 1, p. 401, Merceel Dekker Inc., New York (1970).
- 12) P.D. Ritchie, Soc. Chem. Ind. Monograph. London, No. 13, P. 107 (1961).

要 旨

熱重量測定(TG)とフーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)の複合システムを用いた熱分解の解析について報告した。2種類のエンジニアリングプラスチックポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)をTG/FT-IRにて測定した。各温度での発生分解ガスは、そのIRスペクトルのライブラリサーチを行うことにより同定した。熱分解の初期段階での主な発生ガスは、PETではCO₂と安息香酸であったが、PBTではテレフタル酸エステルと安息香酸エステルであった。温度に対するスペクトルのIR吸収の強度(積分値)変化のプロファイル(特定ガスプロファイル)とTG曲線、DTG曲線の比較を行った。結果、熱分解の初期段階、PETとPBTの間で異なった分解機構が存在することが判明した。