

TG-GC/MS システムによる ポリマーの添加剤の同定

Determination of Polymer Additive by TG-GC/MS

市村 裕, 木下良一*, 武井義之**

Yutaka Ichimura, Ryoichi Kinoshita and
Yoshiyuki Takei

1. はじめに

ポリマーの分解生成物や添加剤の同定を行う目的で、熱分解GC測定が良く行われている¹⁾。しかし熱分解GC測定では、一般的にポリマーの分解温度まで一気に昇温するため、ガス発生温度域と発生物質の関係を知る事は困難である。この関係を知る目的で、最近TGにMS、GC/MSあるいはFTIR等の分析装置を接続し、試料から発生したガスを分析することが行われている²⁾。この中でも、TGにGC/MSを接続したシステムでは、試料からの混合発生ガスを、GCで分離しMSで同定する事が可能で、多成分のガスを発生させるポリマー試料等の分析に適している。このシステムの場合、GCの特性上発生ガスを連続的に注入しても意味がなく、特定の温度域の発生ガスをいったん捕集してからGC/MS分析する事になる。捕集時発生ガスを濃縮する事により、試料から発生する微量ガス成分も検出可能となる。

ここでは我々が行ったポリマー中の微量成分である添加剤の同定結果を中心に報告する。

2. 測定

2.1 試料

市販の包装用PE (ポリエチレン) フィルムと食品用ラップフィルム (塩化ビニリデン) を試料として用いた。

2.2 装置

装置構成図を Fig.1 に示した。TG/DTA 装置は

TG/DTA220 (セイコー電子工業製)、ガス捕集器はGSS238 (ジーエルサイエンス製) およびGC/MSは5890/5971A (HP製) を用いた。TG内の試料から発生したガスは、加熱炉に挿入されたフューズドシリカキャピラリーチューブから吸引されガス捕集器内のガス捕集剤に捕集される。捕集剤はTenax TAを用いた。

2.3 条件

TGの測定は、試料量約5mg、昇温速度20℃・min⁻¹およびAir雰囲気下で測定を行い、ガス捕集経路の保温は300℃とした。

3. 結果と考察

Fig.2にPEのTG/DTA曲線を示した。DTA曲線には131℃に融解による吸熱ピークが見られているがTG曲線には200℃までには重量変化がほとんど見られていない。200℃以上で酸化による重量増加が、引き続き分解による重量減少が見られた。50~125℃および130~200℃の温度域でガスを捕集し、GC/MS測定を行った結果のTIC曲線をFig.3に示す。この結果より50~125℃の融解前の温度域から発生ガスが確認できた。発生ガスの主成分は直鎖の炭化水素であり、炭素数が偶数のものしか存在しない事より、発生ガスは高分子にならなかったオリゴマーが沸点順に発生していると考えられた。

主成分以外のピークについて検討したところ、低温域で酸化防止剤であるBHT (2, 6-ビス1, 1ジチルエテル4-メチルフェノール) が検出された。これはPEの添加剤として入っていたものであり、125℃までに発生が終了していることも確認された。このようにTG曲線では重量変化が

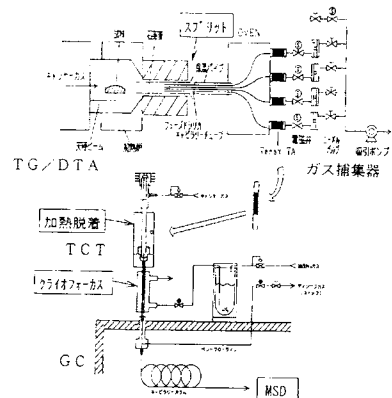


Fig.1 TG-GC/MS システム構成図

セイコー電子工業 (株) 科学機器事業部: 〒261 千葉市美浜区中瀬1-8

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

** ジーエルサイエンス (株) 技術開発部: 〒358 埼玉県入間市狭山ヶ原237-2

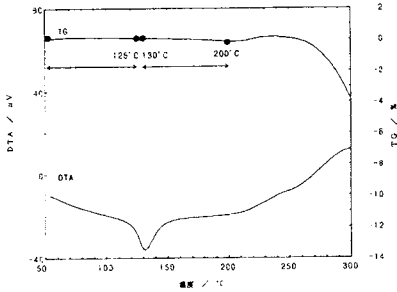


Fig.2 PEのTG/DTA測定結果

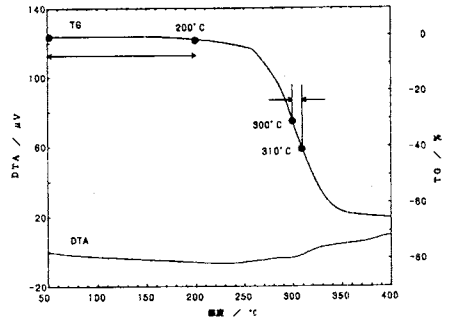


Fig.5 ラップフィルムのTG/DTA測定結果

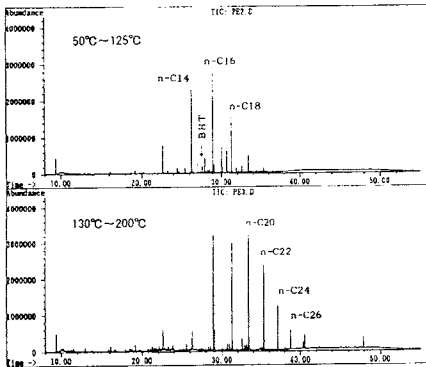


Fig.3 PEのGC/MS測定結果

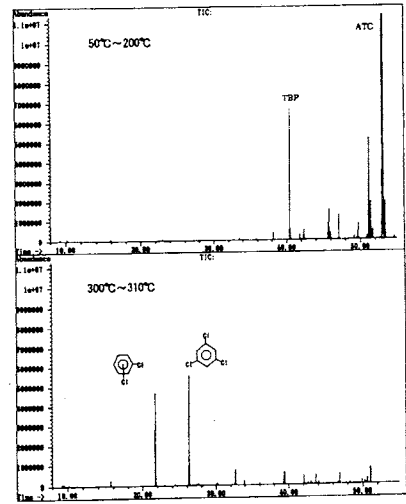


Fig.6 ラップフィルムのGC/MS測定結果

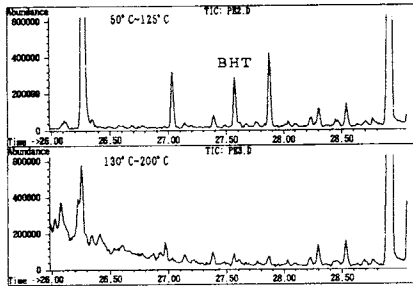


Fig.4 PEのGC/MS測定結果拡大図

ほとんど認められない領域で、しかも微量成分の添加剤を同定する事が可能であった。

次に食品用ラッピング材の測定を行った。Fig.5に見られるTG曲線の、50~200°Cおよび300~310°Cの温度域における発生ガスを捕集し、このGC/MS測定によるTIC曲線をFig.6に示した。200°Cまでの温度域で添加剤が検出され、可塑剤のATC(アセチルケエン酸トリブチル)およびTBP(トリブチルフェノール)が同定された。また、分解時の発生ガスはクロルベンゼン系のガスであり、燃焼時の毒性ガスの発生が示された。

4. おわりに

TG-GC/MSシステムにより、ポリマー中に含まれる添加剤の微量成分を検出し同定する事が可能であり、PEフィルムでは酸化防止剤が食品用ラッピング材では可塑剤が同定された。これらの添加剤はポリマーの分解前の低温域で発生していることも分かった。連続的に昇温するTGと適切な発生ガスの捕集器および発生ガスを分離同定できるGC/MSを組み合わせることにより、微量成分同定とその発生温度域を調べることが可能であった。

文献

- 1) 柘植 新, 大谷 肇, 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集, テクノシステム (1989).
- 2) R. Kinoshita, Y. Teramoto and H. Yoshida, *J. Thermal Anal.* **40**, 605 (1993)