

ガラス細管熱分解法によるプラスチック、ゴムの分析 (原理と分析事例の紹介)

材料技術部門

ガラス細管を用いてプラスチックやゴムの熱分解を行い、得られた熱分解物を赤外分析により、また熱分解ガスを固相マイクロ抽出を介してガスクロマトグラフ質量分析(以後 GC/MS と略します。)を行うことで、種々のプラスチックやゴムを同定する方法を開発しました。

■ ガラス細管熱分解と分析の原理

1) ガラス細管熱分解—赤外分析

ガラス細管は、先端細管内径 1mm のパスツールピペットの途中部分をらせんに折り曲げたものです。図 1 にガラス細管及び赤外分析での熱分解物の採取状況を示します。

熱分解は以下の手順で行います。①細かく切った試料をガラス細管に入れ、管の先端から 1cm ぐらいの位置にセットします。②管の先端に KRS-5 などの窓板をあてます。③試料のある部分を下からライターであぶり、試料を熱分解させます。図 2 に熱分解の状態を示します。

ガラス細管が細く、試料も小さいためライター程度の炎でも分解は瞬時に起こります。発生した分解ガスは、管の先端に押し当てた窓板に当たって凝縮します。得られた凝縮物(熱分解物)は顕微透過法で測定します。

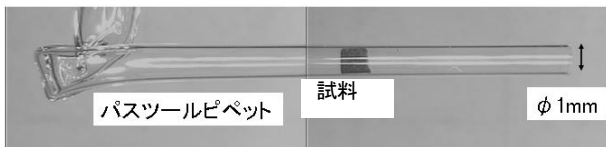


図 1 ガラス細管

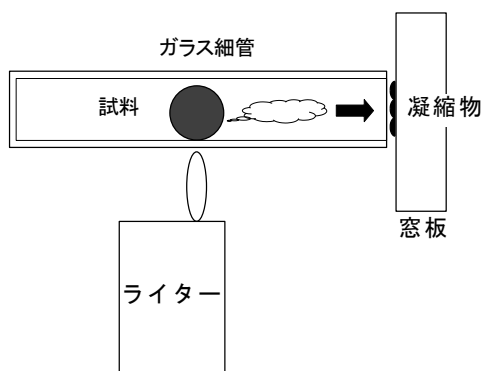


図 2 ガラス細管熱分解による熱分解物の採取状況

2) ガラス細管熱分解—GC/MS

細管は赤外分析と同じものを使用します。図 3 に GC/MS でのガラス細管熱分解により発生した

熱分解ガスの採取状況を示します。

熱分解ガスの採取は以下の手順で行います。①試料を装填したガラス細管の先端部分を、80°C に予熱したバイアル瓶内に入れて、試料の直下から市販のライターの炎を当てて試料を熱分解させます。②発生した熱分解ガスは、バイアル瓶内に放出されます。③その後、速やかに蓋をして、専用の加熱ブロック(80°C)にセットし、上部より固相マイクロ抽出ニードルをセプタムを通して瓶内に突き入れてニードル内部のファイバーを突き出し、瓶内の熱分解ガスを 5 分間吸着させます。④吸着後、GC/MS の注入口にて脱着させ、分析を行います。

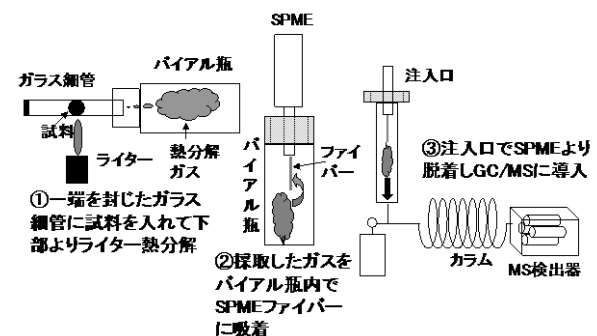


図 3 ガラス細管熱分解による熱分解ガスの分析フロー

■ 分析事例 1「ゴム状異物の分析」

ゴム状異物の分析を行いました。図 4 に得られた赤外吸収スペクトルを示します。ウレタンゴムに似たピークが確認されますが、シリカのピークが大きく、そのままでは定性は困難でした。

ガラス細管熱分解を行った結果、シリカによる妨害のない熱分解物のスペクトルを得ることができました。解析の結果、2250cm⁻¹付近にウレタンゴムの熱分解物の特徴的なイソシアネートピークが確認でき、ゴム状異物はウレタンゴムであることが判明しました。

■ 分析事例 2「劣化プラスチックの解析」

加熱劣化したプラスチックは赤外吸収スペクト

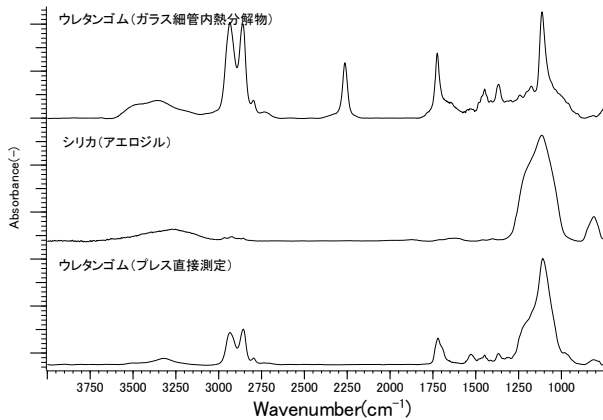


図4 ウレタンゴムの直接測定と熱分解物の赤外吸収スペクトルの比較

ルが変化するため、標準状態のスペクトルによる定性は難しいことがあります。特に、加熱劣化したポリエチレンは、元のスペクトルと大きく変化してしまうため、同定が困難です。完全に炭化したものは無理ですが、ある程度の炭化までであれば、ガラス細管熱分解により、もとの樹脂の熱分解物を反映したスペクトルを得ることができます。図5は、加熱劣化させたポリエチレンと加熱前のそれぞれのガラス細管熱分解物を比較したものです。大きく異なるスペクトルであっても、熱分解物により推定することが可能です。

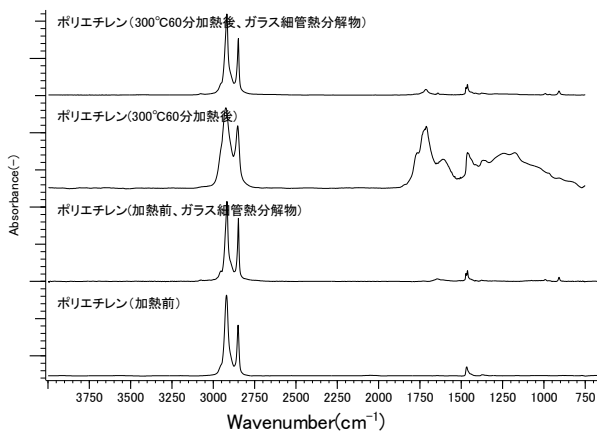


図5 ポリエチレンの熱劣化前後の試料と熱分解物の赤外吸収スペクトルの比較

■誘導体化と誘導体化法によるPETの分析

ガラス細管による熱分解ガスの多くは樹脂の構造を反映していますが、PETやPBTのようなポリエステル等いくつかの樹脂では、熱分解が制御できず、樹脂構造を反映した熱分解ガスが得られない場合があります。

そこで、加熱時の分解を誘導体化によりコントロールすることで、同定を可能にしました。図6に誘導体化の前処理手順を示します。前処理された試料をガラス細管で熱分解することで、加熱分

解時に誘導体化が誘起され、熱に不安定な構造が保護されることで樹脂構造を反映した分解ガスが得られます。

図7に誘導体化処理の有無によるPETの熱分解ガスのトータルイオンクロマトグラムを示します。誘導体化を行わない場合、安息香酸、安息香酸メチル等が確認されます。PET由来ではありますが、基本構造であるテレフタル酸は壊れてしまい確認できません。一方、誘導体化処理したものはカルボン酸の一方が切れる前にメチル化されてテレフタル酸ジメチルとして検出されることで同定が可能となります。

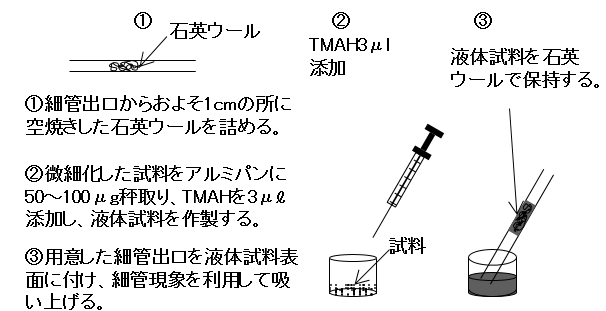


図6 誘導体化の前処理手順

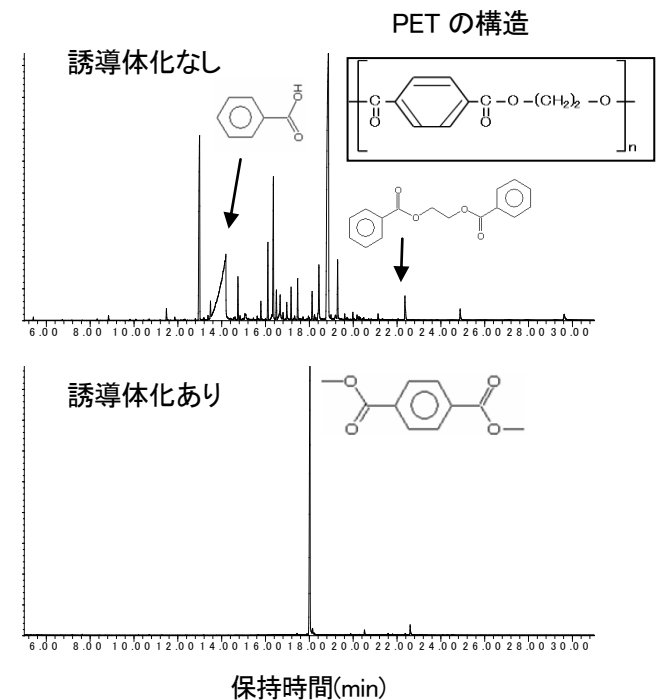


図7 PETの熱分解ガスのトータルイオンクロマトグラム比較(上: 誘導体化処理なし、下: 誘導体化処理あり)

工業技術総合センター
材料技術部門 材料化学部 藤沢 健、村野耕平
TEL : 026-226-2005 FAX : 026-291-6243
E-Mail : kogyoshiken@pref.nagano.lg.jp