

発生ガス分析法(EGA)とダブルショット法を用いた熱分解GC/MSによるポリマーの分析

Polymer Analysis by Pyrolysis GC/MS with Evolved Gas Analysis (EGA) and Double-Shot Methods

昇温可能な熱分解装置ダブルショットパイロライザー (PY-2020D: フロンティア・ラボ社製) とガスクロマトグラフ質量分析計 (GCMS-QP5050A) を用いることにより、発生ガス分析法 (Evolved Gas Analysis: EGA) やダブルショット分析法 (多段階熱分解法) といった熱分解の分析法を行うことが可能です。

発生ガス分析法は熱分解装置の出口とMSとを金属製不活性キャピラリー管で直結し、試料の昇温加熱により発生する成分をオンラインで分析する方法です。この方法では熱重量分析法 (TG) と同様な発生ガス曲線を得ることができます。そのデータから試料構成成分の知見を得て、分析対象とする成分の温度画分の設定を明確に判断する

ことができます。

ダブルショット分析法はまず低温 (通常100~300) で熱脱着法により、ポリマー中の各種添加剤や残留溶媒等の揮発成分の分析を行います。引き続き残っている基質ポリマーを熱分解します。この段階的加熱により溶媒が含まれているポリマーや分解温度の異なるポリマーの混合物について、それぞれを分離して分析を行うことができます。

今回は、酢酸ビニル系接着剤を、発生ガス分析法とダブルショット分析法を用いて、より細かく分析を行いました。

酢酸ビニル系接着剤について、発生ガス分析法 (EGA) での分析を行いました。この時の分析条件をTable 1に、その結果のクロマトグラムをFig.1に、また主要なピークのマススペクトルをFig.2に示します。

これより、溶媒と思われるピーク1の主成分は酢酸メチルであり、ポリマーの分解物と思われるピーク2の主成分は酢酸であることがわかります。ピーク3については、多くの成分が混ざっているためにマススペクトルだけの定性は困難で、クロマトグラムで分離する必要があります。このデータを次に示します。

Table 1 発生ガス分析法 分析条件

Analytical conditions of EGA Method

Model	: GCMS-QP5050A		
	: PY-2020D (FRONTIER LAB)		
-Pyrolyzer-			
Pyrolysis Temp.	: 40 (2min) -20 /min-700		
-GC-		-MS-	
Column	: Ultra ALLOY UA-DTM-2.5N (2.5m x 0.15mm I.D.)	Interface Temp.	: 300
Column Temp.	: 300	Ionization Method	: EI
Carrier Gas	: 20kPa	Scan Range	: m/z 35-500
Injection Temp.	: 300	Scan Interval	: 3sec
Injection Method	: Split 1:50		

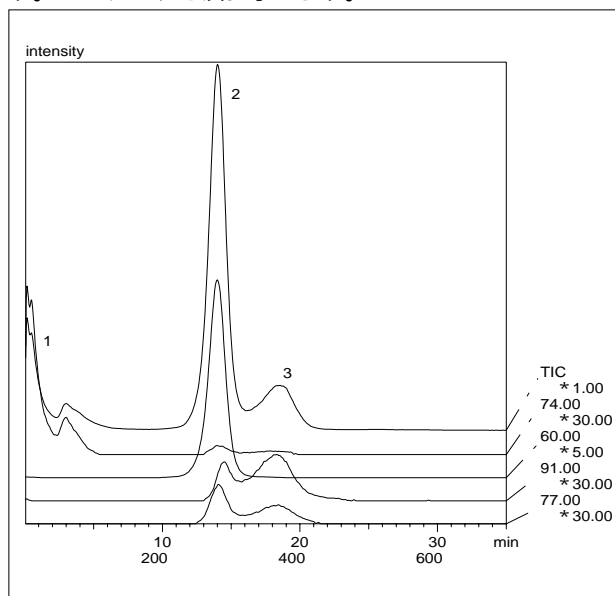


Fig.1 接着剤のEGA曲線
EGA Curves of Adhesive

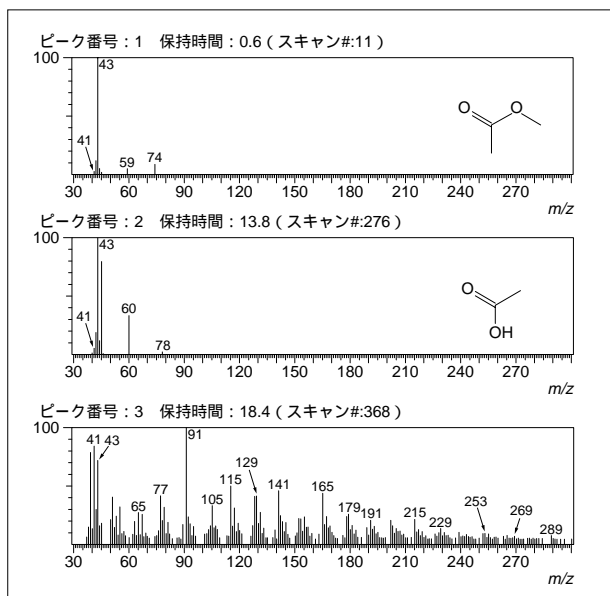


Fig.2 接着剤のEGAマススペクトル
EGA Mass Spectra of Adhesive

EGAの結果をもとにして、多段階の熱分解を行いました。分解温度はEGAのクロマトグラムより、200、330、550 としました。このようにEGAで測定しておくことで、熱分解時の最適温度を簡単に求めることができます。熱分解GC/MSの条件をTable 2に示します。

瞬間熱分解(550)のTICをFig.3に示します。このTICでは溶媒とポリマー由来の物が混合していますが、多段階熱分解の結果のFig.4~6に示すTICでは、溶媒とポリマー由来の物に分かれて検出されています。

Fig.7に示すように各データを比較することで各成分の由来がはっきりします。発生ガス分析(EGA)と多段階熱分解を組み合わせることで、高分子材料の組成が明確にわかります。

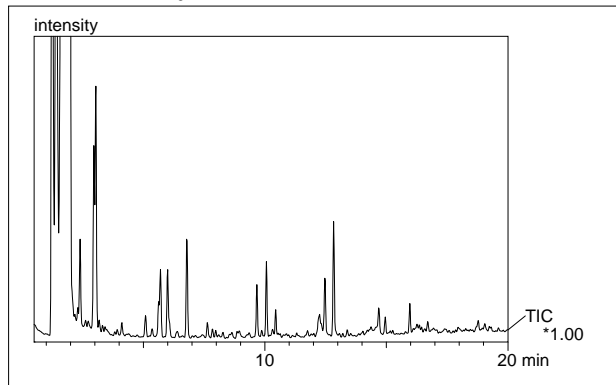


Fig.3 接着剤のTIC (瞬間熱分解: 550)
TIC of Adhesive (Single Shot: Pyrolysis Temp. 550)

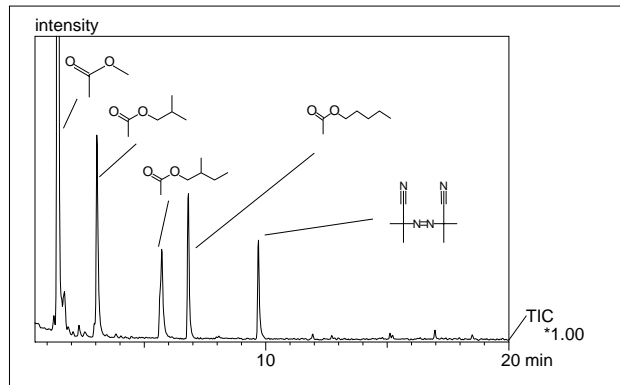


Fig.4 接着剤のTIC (多段階熱分解: 200)
TIC of Adhesive (Double Shot: Pyrolysis Temp. 200)

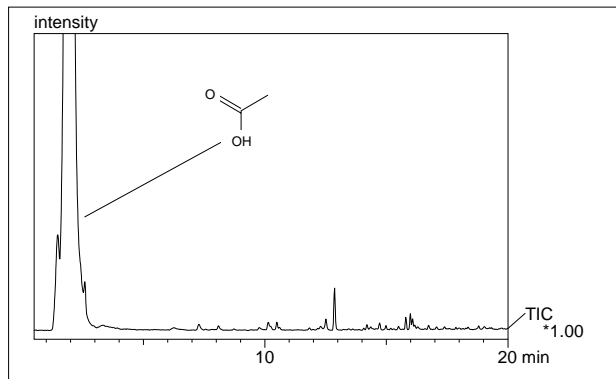


Fig.5 接着剤のTIC (多段階熱分解: 200, 330)
TIC of Adhesive (Double Shot: Pyrolysis Temp. 200, 330)

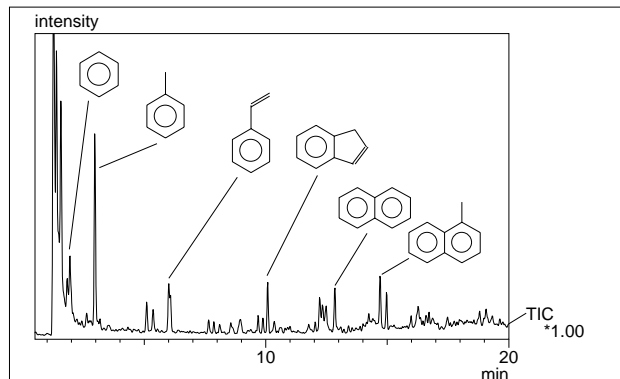


Fig.6 接着剤のTIC (多段階熱分解: 330, 550)
TIC of Adhesive (Double Shot: Pyrolysis Temp. 330, 550)

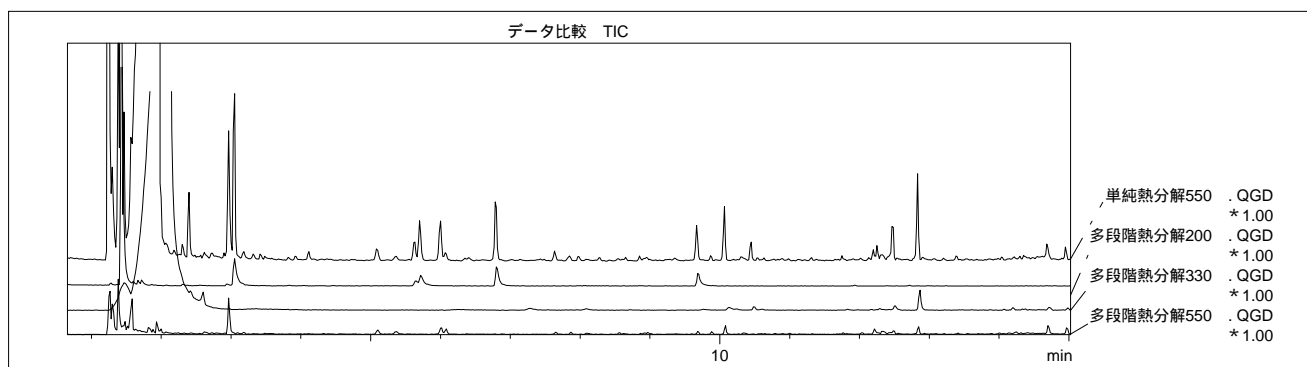


Fig.7 瞬間熱分解と多段階熱分解のTICの比較
TICs of Adhesive (Comparison with Single-Shot and Double-Shot Methods)

Table 2 ダブルショット分析法 分析条件
Analytical Conditions of Double-Shot Method

Model	: GCMS-QP5050A
	: PY-2020D (FRONTIER LAB)
-GC-	
Column	: Ultra ALLOY + 5 (30m x 0.25mm I.D. df=0.25 μm)
Column Temp.	: 50 (2min) -10 /min-300 (13min)
Carrier Gas	: 100kPa
Injection Temp.	: 300
Injection Method	: Split 1:50
-MS-	
Interface Temp.	: 300
Ionization Method	: EI
Scan Range	: m/z 35-500
Scan Interval	: 0.5sec