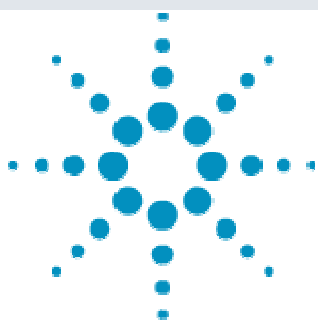




パイロライザ GC/MS による ポリエチレン中添加剤の分析



＜要旨＞ プログラム昇温加熱が可能なパイロライザ（熱分解装置）と質量分析計（MS）を直結することで、添加剤成分の揮発温度及びポリマーの熱分解開始温度を得ることができました。その結果から、ポリエチレン中添加剤の熱脱着温度を容易に決定することができ、添加剤の分析に良好な結果を得ました。

Key Words: ポリエチレン、添加剤、BHT、Irganox 1076、Irgafos 168、DLTP、DMTP、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、ダブルショットパイロライザ、GC/MS

* * * * *

1. はじめに

一般に、高分子材料には、ポリマー（高分子）の劣化を抑制する目的やポリマーの物性、性質を改善する目的で添加剤が配合されます。前者は安定剤で、ポリマーの性質を損なわずに劣化を抑制することが求められます。後者は機能付与剤や充填剤で、ポリマーの特性を生かしつつ、他の特性や機能を付与するものです。今日では、添加剤は高分子材料にとって欠くことができないものとなっています。高分子材料中の添加剤分析は、一般にポリマーから添加剤を分離し、次に添加剤相互の分離をする必要があります。ポリマーからの添加剤の分離は、従来、溶剤抽出法や再沈殿法が用いられてきました。一方、昇温が可能な熱分解装置では、高分子材料をプログラム昇温加熱することで、高分子材料全体の熱的特性が得られるため、その結果をもとに、高分子材料中の添加剤などの揮発性成分と基質ポリマーを識別して分析を行うことができます。

本アプリケーションニュースでは、昇温加熱が可能なパイロライザ（熱分解装置）及び GC/MS をポリエチレン中添加剤の分析に適用した結果を報告します。

2. 実験

2.1 添加剤

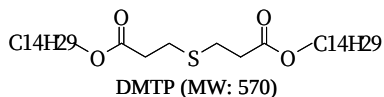
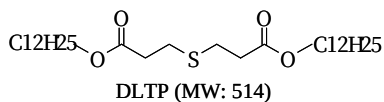
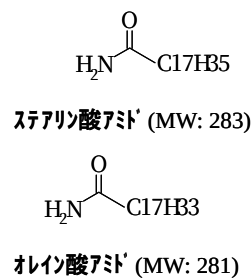
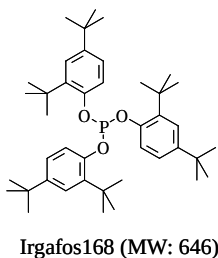
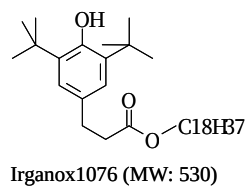
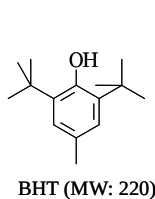
フェノール系酸化防止剤（BHT、Irganox 1076）、リン系酸化防止剤（Irgafos 168）、イオウ系酸化防止剤（DLTP、DMTP）及び脂肪族アミド系滑剤（ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド）の7種の添加剤について検討を行いました。また、これらの添加剤の構造式を以下に示しました。

2.2 測定条件

2.2.1 装置

パイロライザ：フロンティア・ラボ ダブルショットパイロライザ

GC/MS：Agilent 6890GC/5973MSD



2.2.2 発生ガス分析（EGA）条件

Fig.1 に EGA 法の模式図を示しました。

EGA 温度：60°C(0min)-20°C/min-700°C(1min)

カラム：不活性化金属キャピラリーチューブ (2.5m, 0.15mm id)

GC 注入口温度：300°C

スプリット比：50:1



Agilent Technologies

GC オープン温度：300℃
 キャリアガス：ヘリウム (0.8ml/min)
 質量範囲：m/z 10-700

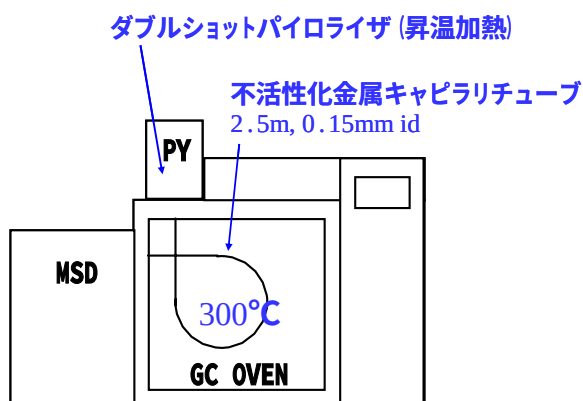


Fig.1 EGA 法の模式図

2.2.3 熱脱着（熱抽出）条件

熱脱着温度：60℃(0min)-20℃/min-380℃(0.1min)
 カラム：Ultra Alloy-5 (30m, 0.25mm id, 0.25μm film thickness)
 GC 注入口温度：300℃
 スプリット比：50:1
 GC オープン温度：35℃(3min)-15℃/min-380℃(5min)
 キャリアガス：ヘリウム (1.0ml/min)
 質量範囲：m/z 10-700
 熱脱着時は発生ガスを一旦トラップするために、カラム先端を液体窒素で冷却しました。

3. 結果及び考察

Fig.2 に、添加剤標準品 7 種各 2μg の発生ガスプロファイルを示しました。各添加剤成分に特徴的な m/z によるイオン電流のプロファイル（横軸は温度に換算）と全イオン電流(TIC)を表示しました。Fig.3 にポリエチレンの発生ガスプロファイルを示しました。

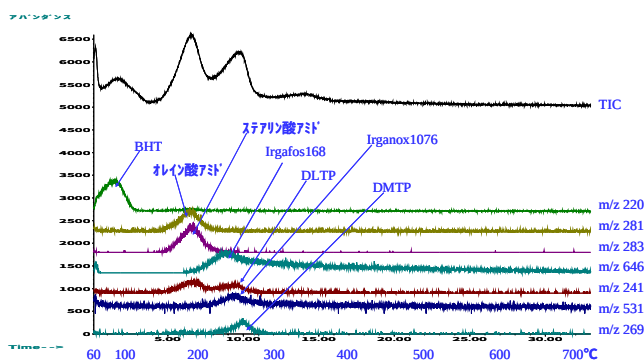


Fig.2 添加剤標準品 7 種の発生ガスプロファイル

各添加剤成分の揮発温度は、BHT 60～120℃、オレイン酸アミド 140～220℃、ステアリン酸アミド 140～240℃、Irgafos 168 180～約 320℃、DLTP 220～270℃、Irganox 1076 210～280℃、DMTP 220～290℃でした。ポリエチレンの熱分解開始温度は、約 370℃でした。添加剤の熱脱着温度はポリエチレンの熱分解成分の影響をほとんど受けない範囲で高く設定し、60℃-20℃/分-380℃としました。Fig.4 に、

その熱脱着温度で添加剤標準品 7 種各 2μg を GC/MS で分析した結果を示しました。Fig.5 に、ポリエチレン（約 10mg）中 Irganox 1076 の分析を行った結果を示しました。熱脱着温度を 380℃まで上げてもポリエチレンの熱分解成分の妨害は小さく、各添加剤ピークを確認することができました。ポリエチレンの熱分解は、ジオレフィン、オレフィン、パラフィンの三本組のピーク群が全クロマトグラム上に多数検出されるため、瞬間熱分解で微量の添加剤成分を見つけ出すことは困難でした。

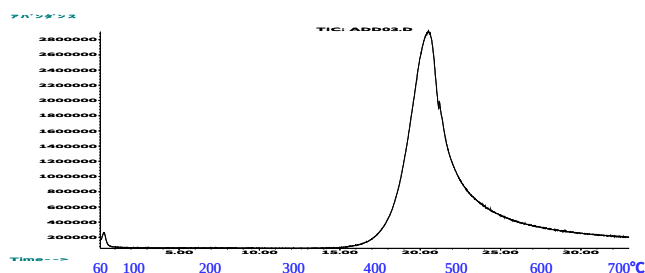


Fig.3 ポリエチレンの発生ガスプロファイル

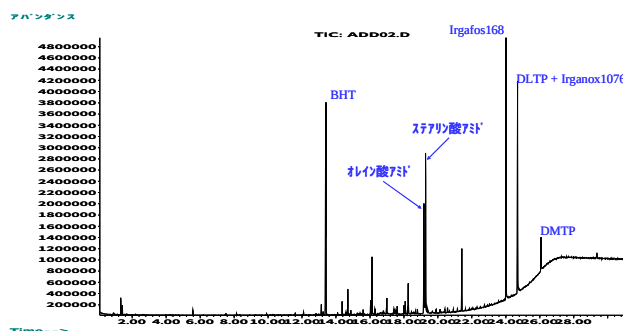


Fig.4 添加剤標準品 7 種の GC/MS 分析結果

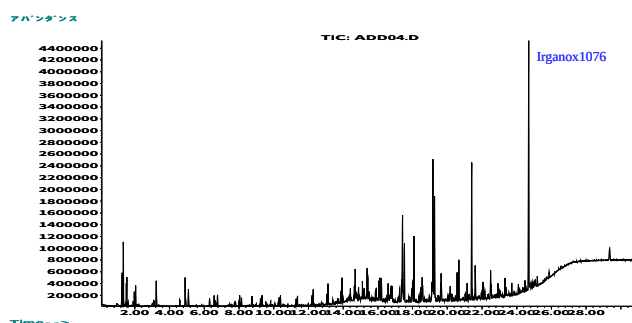


Fig.5 ポリエチレン中添加剤の GC/MS 分析結果

4. まとめ

EGA 法より得られた発生ガスプロファイルから、各添加剤成分の揮発温度及びポリエチレンの熱分解開始温度が分かり、その結果から容易にポリエチレン中添加剤の熱脱着温度を決定することができました。

[MS-200705-001]

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies