

[rigaku.com](https://www.rigaku.com)で見る

TA-6018 - ポリオレフィンの熱分解



はじめに

ポリエチレン (PE, Fig. 1(a)) やポリプロピレン (PP, Fig. 1(b)) に代表されるポリオレフィン は、包装や繊維、プラスチック部品等に幅広く使用されています。そのため大量のポリオレフィン製品が今日、廃棄されています。ポリオレフィンの熱分解に関する知見は、リサイクルや焼却処理を考慮する上で非常に重要です。今回はPEとPPの熱分解について Thermo Mass Photoにて調べました。

装置

Thermo Mass Photo

光イオン化 (PI) 技術とスキマー型インターフェースが融合した示差熱天秤-光イオン化質量分析同時測定装置、Thermo Mass Photoは試料を加熱した際の重量変化と熱変化を検出すると同時に、発生ガスを分析できる複合分析装置であり、高精度な発生ガス分析を実現しています。新素材開発や製造技術の確立、品質管理、基礎研究を協力をサポートする分析ツールです。

Thermo Mass Photoでは、ガス導入用インターフェースにスキマー型インターフェースを採用することで、発生ガスを高効率でMSへ導入することができるようになりました。またMSにおけるイオン化法として、一般的に使用されている電子イオン化 (EI) 法に加えて、分子イオンを選択的に検出できるソフトイオン化の一つである光イオン化 (PI) 法を選択できます。ポリマーの熱分解など、多数の有機ガスが同時発生する場合は、二つのイオン化法を駆使することで、ガス種の特定が従来よりも容易になります。

測定条件

PEとPPの標準試料をAl試料容器に導入し、He雰囲気において昇温速度20°C/minで加熱しました。その際の試料の重量変化、温度変化及び発生ガスをThermo Mass Photoにて検出しました。

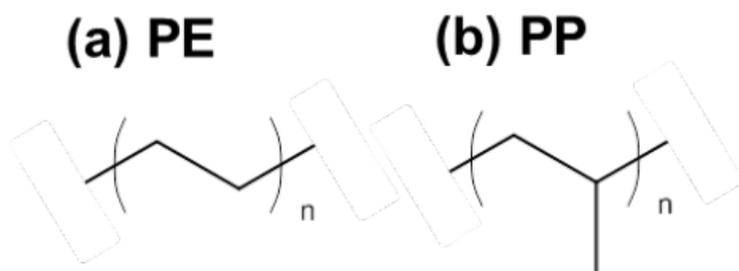


Figure 1 Structural formula of (a) PE and (b) PP.

測定結果

PE

Fig. 2に高密度PE (HDPE)、低密度PE (LDPE)、及び酸化PE (OxPE)のTG-DTA測定結果を示しました。各試料が500°Cまでに完全に熱分解することがわかりました。ただし分解開始温度は試料によって変化し、OxPEはLDPEやHDPEに比べて、低温で分解が始まりました。OxPEは酸化により、主鎖が損傷しているため、分解温度が低温側にシフトしたと推測されます。

HDPEとLDPEではそれぞれ127.8°Cと111.2°Cに融解による吸熱ピークを確認しました。また各試料の480°C付近の吸熱ピークはPEの熱分解によるものです。

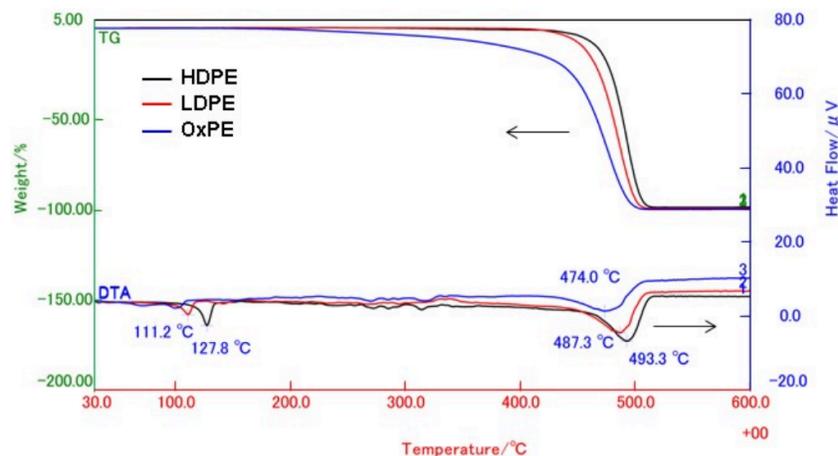


Figure 2 TG-DTA curves of PEs.

Fig. 3 に各試料のPI法にて測定した分解温度でのマススペクトルを示しました。これらのスペクトルから、熱分解によって炭素数の異なる (C3、C4、C5...) 種々の脂肪族炭化水素ガスが発生していることがわかります。試料によってマススペクトルのパターンが異なるため、発生ガスの分布が異なることが示唆されました。Fig. 4にPEの熱分解生成物の一つ

であるdecene (C10、m/z 140) の発生に関する温度挙動を表したMSイオンサーモグラムを示しました。deceneはTGの減量に対応する形で発生しており、また発生ガスピークが下記の順で高温にシフトしました。

OxPE < LDPE < HDPE

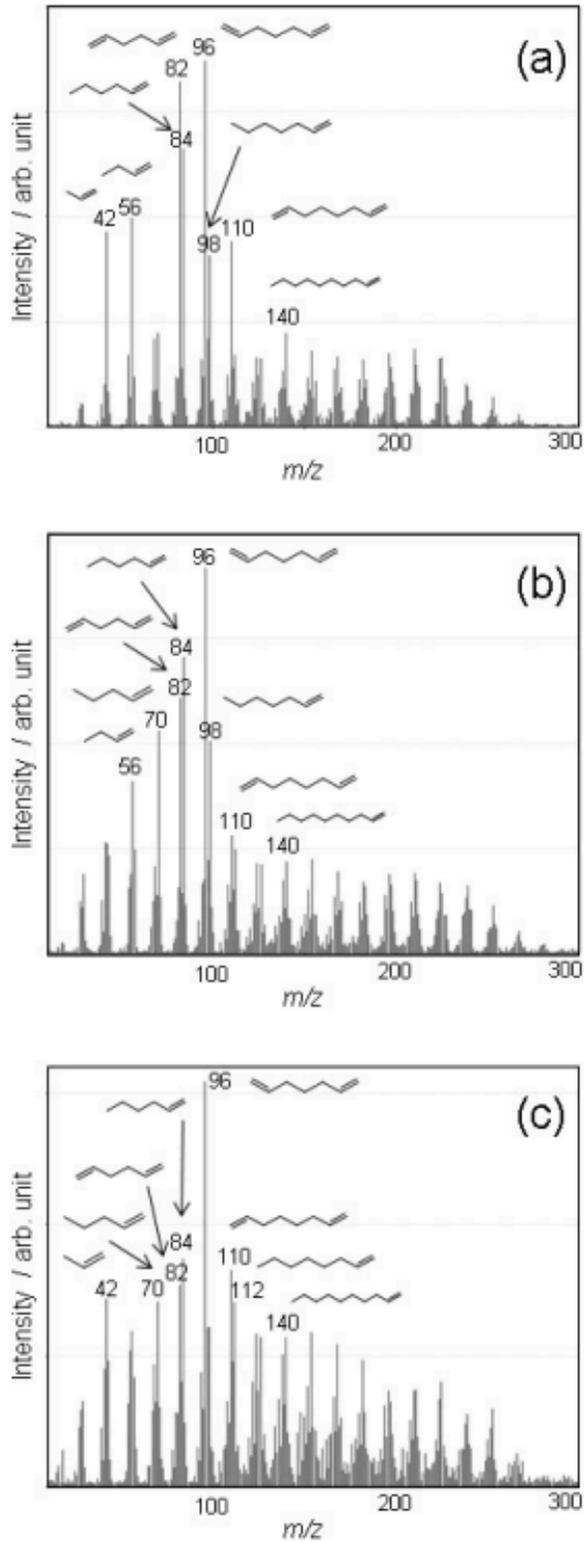


Figure 3 PI mass spectra of (a) HDPE, (b) LDPE, and (c) OxPE at the thermal decomposition temperature.

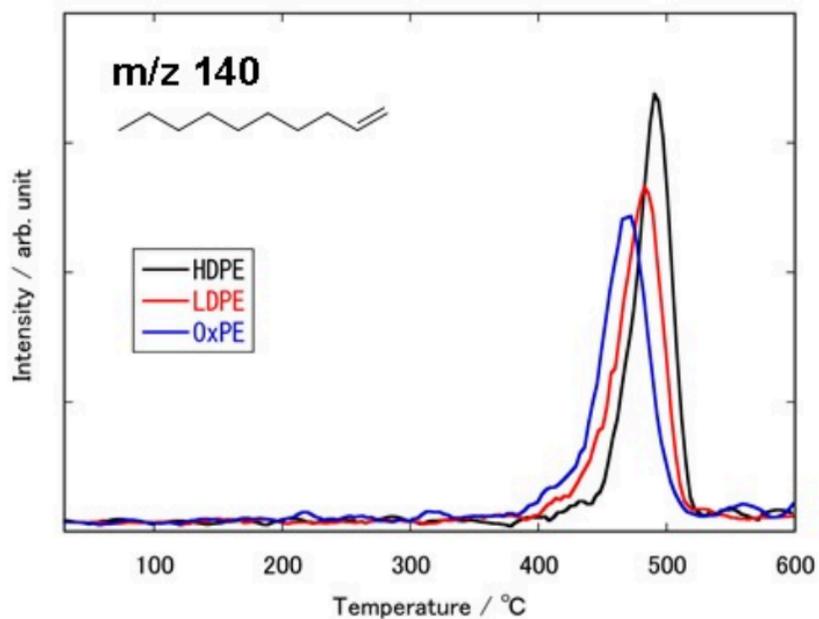


Figure 4 MS ion thermogram of decene (m/z 140) in the PEs.

PP

Fig 5(a)にPPのTG-DTA測定結果を示しました。PPは470°C付近で100%減量しており、それに対応するように種々の脂肪族炭化水素が発生しました。(Fig. 5(b))

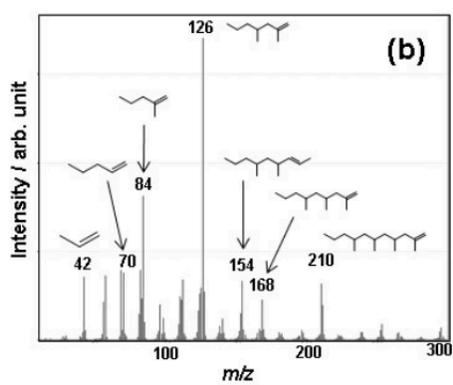
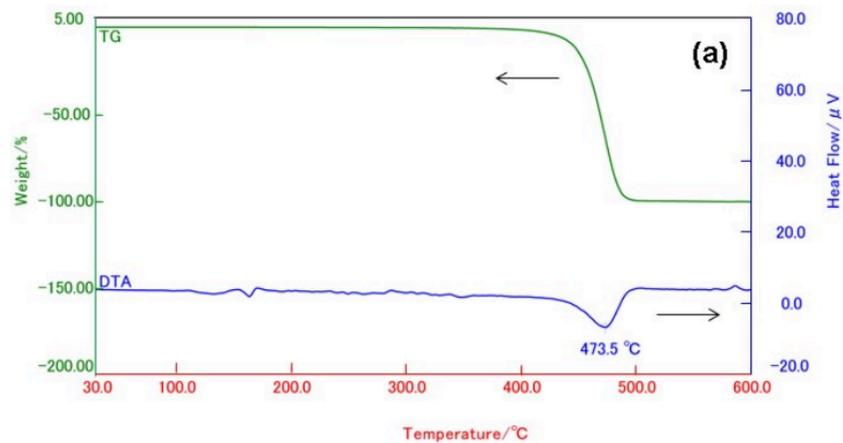


Figure 5 (a)TG-DTA curves of PP. (b) PI mass spectrum of PP at the decomposition temperature.

おすすめの製品



ThermoMass Photo

示差熱天秤-光イオン化質量分析測定装置

発生ガスを高精度に質量分析。分子を壊さずにそのまま計測できる熱分析装置です。