

熱分解 GC/MS によるポリアミドの定性分析

高橋 亮(化学技術部新エネルギーグループ)

1. はじめに

ポリアミド樹脂 (PA) は耐衝撃性や耐摩耗性などの機械的特性に優れたエンジニアリングプラスチックとして各種機械・電機部品等に幅広く用いられており、当所にも PA が用いられている部品等の材質確認に関する相談や依頼が寄せられている。

樹脂材料の材質確認には一般的に赤外分光分析 (FT-IR) が用いられるが、PA はスペクトルが非常に類似しているため、さらに示差走査熱量分析 (DSC) による融点測定を組み合わせることで定性を行っている。しかしながら一部の PA は融点が近接しており、定性を確実にを行うためにはさらなる情報が必要となる。本稿では熱分解 GC/MS により、熱分解法と水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を用いた反応熱分解法¹⁾により PA の定性を試みた結果を報告する。

2. 実験及び結果

熱分解 GC/MS 測定には、キュリーポイント方式のパイロライザー (JHP-5, 日本分析工業) を設置した GC/MS (HP6890/MS5972A, ヒューレット・パッカード (現アジレント)) を用いた。分離カラムは、DB-1MS UI (内径 0.25 mm × 30 m, 膜厚 0.25 μm, アジレント) を用いた。GC オープンは、50°C で 5 分間保持した後、10°C/分で 300°C まで昇温した後 5 分間保持した。

PA の分析試料として、Scientific Polymer Products 社製 Nylon Polymers Kit の凍結粉砕物を用いた。熱分解法では試料約 0.1 mg をキュリー点 590°C のパイロホイルで包んだ後にパイロライザーにセットし、ヘリウムキャリアガス中 5 秒間高周波誘導加熱を行って熱分解した。

PA をアルカリ性試薬と共存させて加水分解反応を促進し、構成原料まで分解させる反応熱分解法では、ガラス製カプセルを用いる Oguri らの文献²⁾を参考に行った。約 2 mmφ のガラス製キャピラリーを長さ 25 mm 程度に切断し、その片端を熔封してガラス製カプセルを作製した。そのカプセルに試料約 0.1 mg と、25% TMAH メタノール溶液と 15% 水酸化ナトリウム水溶液を 2:1 の比率で混合した溶液 2 μL を入れた後、カプセルの另一端を熔封した。カプセルを 150°C に加熱した電気炉中 30 分間加熱した後に取り出し、メタノールにカプセルを浸漬して洗浄した後にキュリー点 358°C のパイロホイルを巻き付けた。測定直前にカプセルの片端を切断し、パイロライザーにセットしてヘリウムキャリアガス中 10 秒間高周波誘導加熱を行い、GC/MS 分析を行った。

図 1 に ATR 法で測定した各種 PA の FT-IR スペクトルを示

す。いずれの試料とも 2800-2900 cm⁻¹ 付近の C-H 伸縮の吸収に加え、1640 cm⁻¹ 付近のアミド I および 1560 cm⁻¹ 付近のアミド II の強い吸収と、3300 cm⁻¹ 付近の N-H 伸縮の吸収が観測された。試料によりそれぞれの吸収の強度比や小さな吸収の出現位置が異なるなどの差異はあるが、お互いに類似しているため FT-IR スペクトルのみで材種を判別することは容易ではなく、通常は DSC による融点測定が併用される。

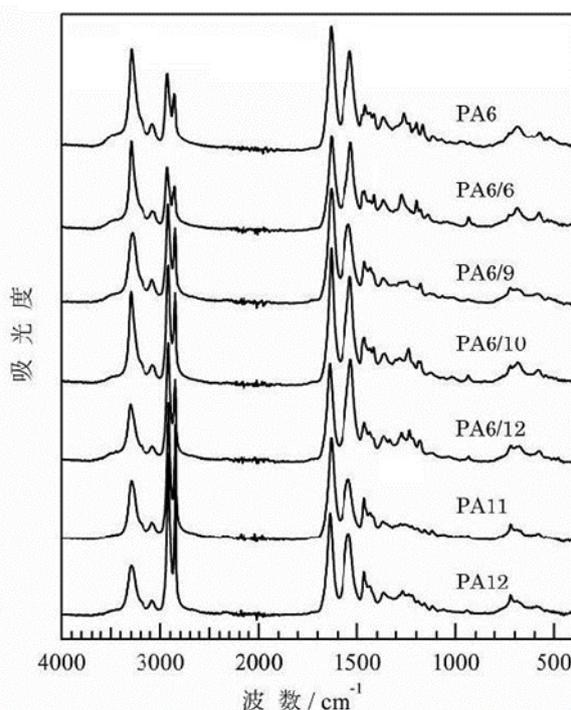


図 1. 各種 PA の FT-IR スペクトル

表 1 に DSC 測定により求めた各試料の融解温度を示す。PA6/6 など特徴的な融点を示すものについては FT-IR スペクトルとの組み合わせで定性が可能と考えられる。一方、220°C 付近に融解ピーク温度を持つ PA6, PA6/10 および PA6/12 については、定性をより確実にを行うためにはさらなる情報が必要である。

図 2 に、融点の近い PA6, PA6/10 および PA6/12 の 590°C における熱分解 GC/MS 分析結果 (トータルイオンクロマトグラム) を示す。PA6 では構成原料である ε-カプロラクタムが選択的に生成し、PA6/10 および PA6/12 では複雑な熱分解生成物が確認された。

表 1. 各種 PA の融解温度

試料名	補外融解開始温度	融解ピーク温度
PA6	206.4 °C	221.9 °C
PA6/6	251.6 °C	262.1 °C
PA6/9	203.1 °C	210.3 °C
PA6/10	212.6 °C	220.4 °C
PA6/12	210.1 °C	216.7 °C
PA11	182.0 °C	190.0 °C
PA12	170.8 °C	178.7 °C

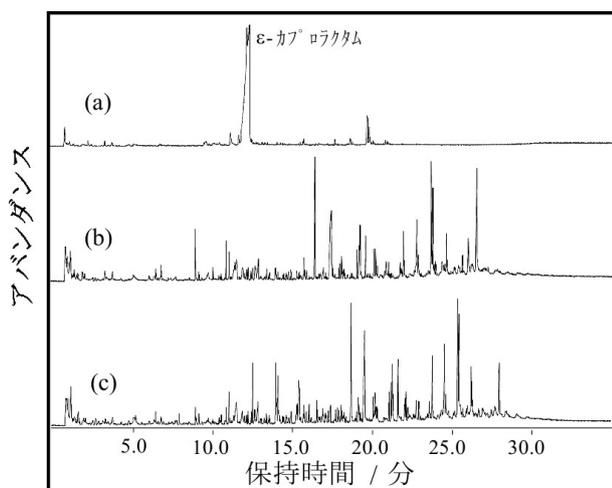


図 2. 各種 PA の熱分解 GC/MS 分析結果 (590°C)
(a) PA6, (b) PA6/10, (c) PA6/12

定性をより確実にを行うためには、PA6 のように構成原料が選択的に生成する分析条件を見出すことが必要である。反応剤として TMAH メタノール溶液を用いる反応熱分解法を検討したが、PA6/10 および PA6/12 については TMAH メタノール溶液を単に接触させて熱分解を行うだけでは PA の加水分解反応が十分には進行せず、構成原料であるジカルボン酸成分とジアミン成分の両方に関する情報を得ることができなかった。

そこで、ガラス製カプセルを用いて密閉系内で TMAH メタノール溶液による PA の加水分解反応を行い、生成した分解物を GC/MS 分析する二段階の反応熱分解法を検討した。様々な条件について検討した結果、1 段階目の加水分解反応を 150°C の電気炉中で 30 分間加熱し、得られた

加水分解生成物を 358°C のパイロヒールで急速加熱して GC/MS 分析を行うことにより、PA の構成原料であるジカルボン酸成分およびジアミン成分に関する情報を得ることができた (図 3)。PA6/12 についてはヘキサメチレンジアミンを確認することはできなかったが、構成原料の 1 つであるドデカン二酸ジメチルを確認することができた。なお PA6 からは複雑な熱分解生成物が得られたが、PA6 については前述の熱分解法により定性が可能である。

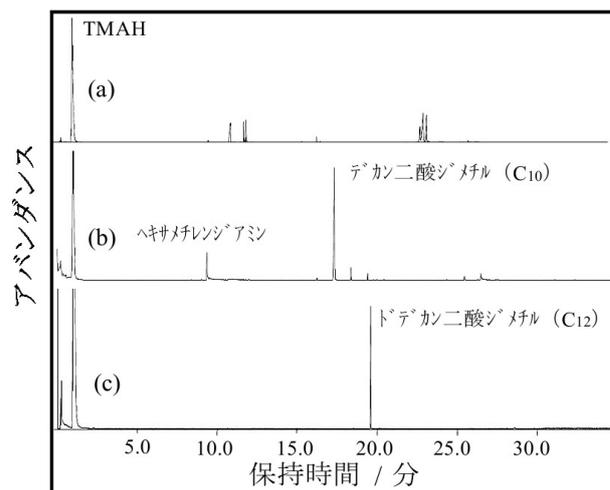


図 3. 各種 PA の二段階反応熱分解 GC/MS 分析結果
(a) PA6, (b) PA6/10, (c) PA6/12

3. 考察及び今後の展開

以上述べたように、PA の定性分析において通常用いられる FT-IR 分析と DSC 測定に加え、さらに熱分解法および二段階の反応熱分解法を用いた熱分解 GC/MS 分析を組み合わせることにより、より確度の高い定性が可能となることがわかった。この手法により、様々な低融点ポリアミドなどのコポリマーの定性についても構成原料に関して有用な情報が得られることが期待される。

【参考文献】

1. J. M. Challinor, *J. Anal. and Appl. Pyrol.* **16**, 323-333 (1989).
2. N. Oguri *et al.*, *J. High Resol. Chromatogr.*, **61**, 597-600 (1993).

【外部発表】口頭発表 1 件