

ノート

酢酸ビニル共重合物の熱分解ガスクロマトグラフィー

加 藤 英 夫*

1.はじめに

人造プラスチックの定性分析は、一般に赤外線吸収スペクトルによる方法が広く用いられているが、熱硬化性樹脂や共重合物の一部は、赤外線吸収スペクトルによる方法では試料の調製が困難であったり、また、同じ吸収スペクトルを示し、識別が困難になることがしばしばられる。

最近人造プラスチックの分析に用いられるようになった熱分解ガスクロマトグラフィーによる定性分析では、試料の調製はほとんど必要がなく、また、試料も数mg程度の極く微量で、わずかな時間ですみ、赤外線吸収スペクトルによる方法では識別が困難な共重合物も識別できる等のすぐれたものを持っている。

しかしながら、熱分解ガスクロマトグラフィーも万能ではなく欠点もいくつか持っている。たとえば、そのデータは赤外線吸収スペクトル法に比較して互換性に欠け、再現性にやや乏しいこと等である。使用する装置が違ったり、分解する条件等が異なったりすると同一試料でも、得られたデータは全く違うことがあります。これらの欠点は、同一装置を使用し、分解条件等を一定にすればある程度克服できることである。そして、そのデータを蓄積していくれば、人造プラスチックの定性分析に関して、迅速かつ有効な手段となることと思われる。

そこで、赤外線吸収スペクトルによる方法では識別が困難な酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合物と酢酸ビニル-マレイン酸(フマル酸)エステル共重合物の熱分解ガスクロマトグラフィーによる両者の相違を検討した。

2. 実験

2.1 実験方法

熱分解炉を所定の温度にセットする。自作の小型白金

ポートに、試料0.2mgを取り、熱分解管にセットする。30秒間分解管内の空気をバージし、キャリアガスと入れ換える。5分以上経過して管内の温度が一定になった後、白金ポートを炉の中央に素早く持って行き、所定の時間経過後、たちに白金ポートを管の根元に引き戻すと同時にキャリアガスを流す。

2.2 装置、条件、試料

熱分解炉；島津製作所 PYR - IA型

ガスクロマトグラフ；

島津製作所 GC - IC型

熱分解条件；450 - 5秒，500 - 5秒，
700 - 3秒

ガスクロマトグラフの条件

カラム槽温度；40° ~ 260, 10 / min

ディテクター；F. I. D.

ディテクター温度；260

キャリアガス；N₂

カラム； S. S. 内径3m/m, 2m

充てん剤； Silicone SE - 30

25% - Chromosorb

流量； N₂ : 60ml / min

H₂ : 40ml / min

Air : 0.8kg / cm²

使用試料；自作ポリ酢酸ビニル

市販酢酸ビニル - アクリル酸n - プチル

共重合物 (50:50)

市販酢酸ビニル - マレイン酸n - プチル

共重合物 (50:50)

なお、系路図はFig.1のとおりである。

3. 結果

今回使用した試料の赤外線吸収スペクトルはFig.2に示すが、酢酸ビニル-アクリル酸プチル共重合物と酢酸ビニル-マレイン酸プチル共重合物の識別は、全く困難であることがわかる。(Fig中のV.A.はポリ酢酸ビニル、

* 名古屋税關分析室 名古屋市港区海岸通り5丁目

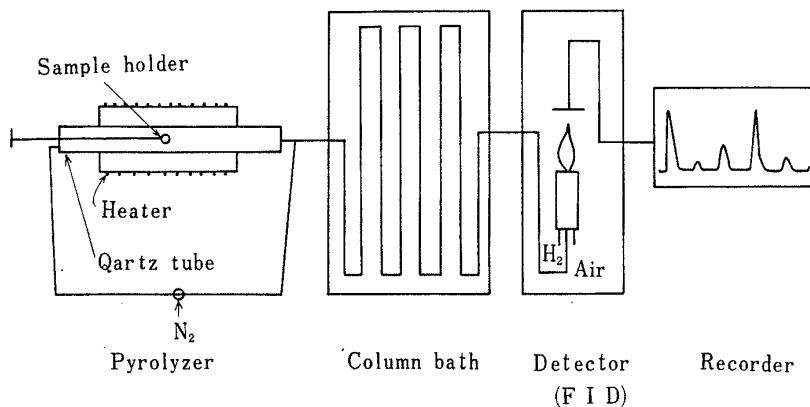


Fig.1 Apparatus for gas chromatography

V.A. - B.A. は酢酸ビニル - アクリル酸ブチル共重合物, V.A. - B.M. は酢酸ビニル - マレイン酸ブチル共重合物を表わす。)

Fig.3 は分解温度 450 $^{\circ}\text{C}$, 分解時間 5 秒間のクロマトグラムである。ポリ酢酸ビニルは Rt. (保持時間, 分) 0.4, 2.9 に鋭いピークが 2 つ, Rt. 1.4, 3.3, 3.8 にそれぞれ小ピークが現われる。高沸点成分はみられない。酢酸ビニル - アクリル酸ブチル共重合物は, Rt. 0.4, (0.6),

0.8, 7.8 にそれぞれピークが現われる。酢酸ビニル - マレイン酸ブチル共重合物においては Rt. 0.4, (0.6) 0.8, 7.8 に現われるピークは酢酸ビニル - アクリル酸ブチル共重合物と変わらないが, Rt. 3.3, 6.7 に酢酸ビニル - アクリル酸ブチル共重合物にみられないピークが現われる。(Rt. 3.3 のピークはポリ酢酸ビニルにもみられる。)

Fig.4 は, 500 $^{\circ}\text{C}$ - 5 秒のクロマトグラムである。ポリ酢酸ビニルは, 450 $^{\circ}\text{C}$ - 5 秒に現われた Rt. 0.4 のピークに隣接してもう一つ現われる。そして, Rt. 5 付近から 14 にかけて分離の悪いピークが数多く現われる。

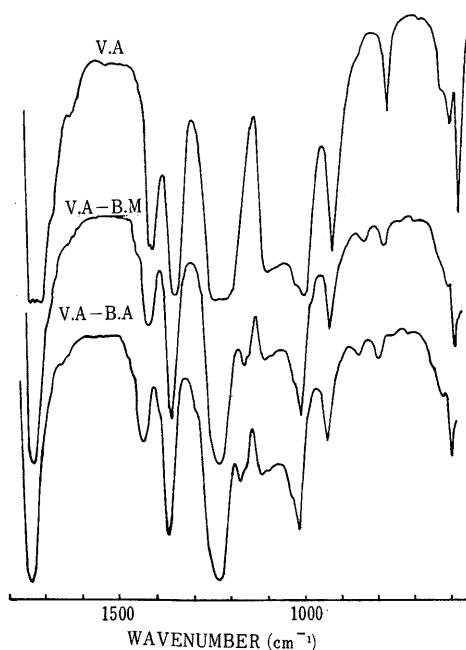


Fig.2 . IR spectra of polyvinyl acetate and polyvinyl acetate copolymer

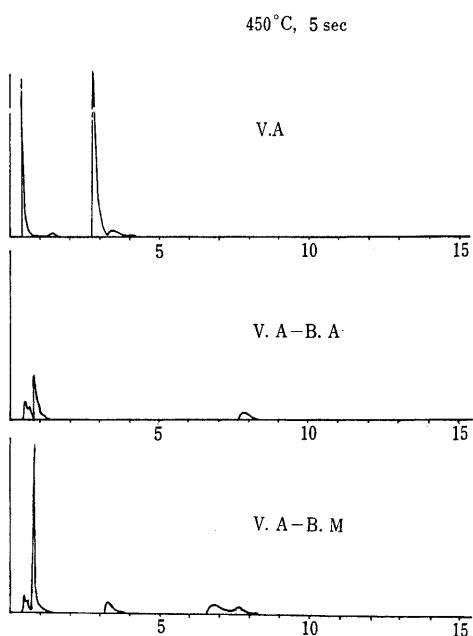


Fig.3 . Gas chromatograms of polyvinylacetate and polyvinylacetate copolymer

ノート 酢酸ビニル共重合物の熱分解ガスクロマトグラフィー

Rt.0.7, 2.8 付近にもショルダーギミのピークがみられる。アクリル酸ブチル共重合物は、Rt.3.7 に鋭いピーク、Rt.4.9~6.5, 6.9~14 にかけて分離の悪いピークが数多く現われ、Rt.1.8 には小ピークが現われる。Rt.0.4, 0.6, 0.8 のピークはそれぞれ大きくなっている。マレイン酸ブチル共重合物は、450 - 5 秒のクロマトグラムとほとんど変化がない。

700 - 3 秒のピークを Fig.5 に示す。3 者とも非常によく似ているが、500 - 5 秒のクロマトグラムと比較するとテーリングが少なく、大ピークが数多くみられるようになる。ポリ酢酸ビニル・アクリル酸ブチル共重合物、マレイン酸ブチル共重合物の識別は Rt.1 付近の 2 つのピーク Rt.3~4 にかけてのプロードなピークがポリ酢酸ビニルには現われない点で識別できる。アクリル酸ブチル共重合物とマレイン酸ブチル共重合物とは、マレイン酸ブチル共重合物に現われる Rt.4.3 のピークがア

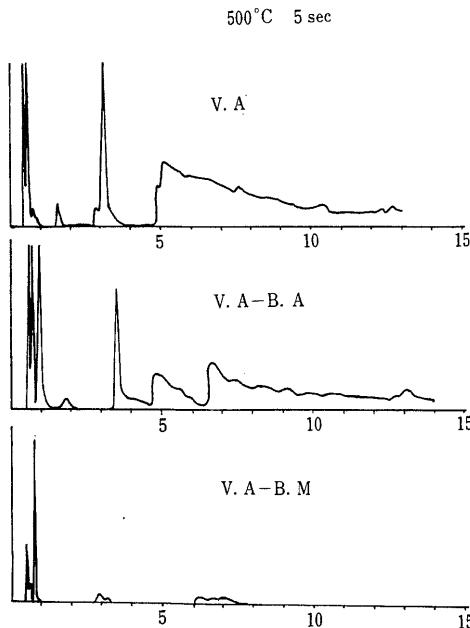


Fig.4 . Gas chromatograms of polyvinylacetate and polyvinylacetate copolymer

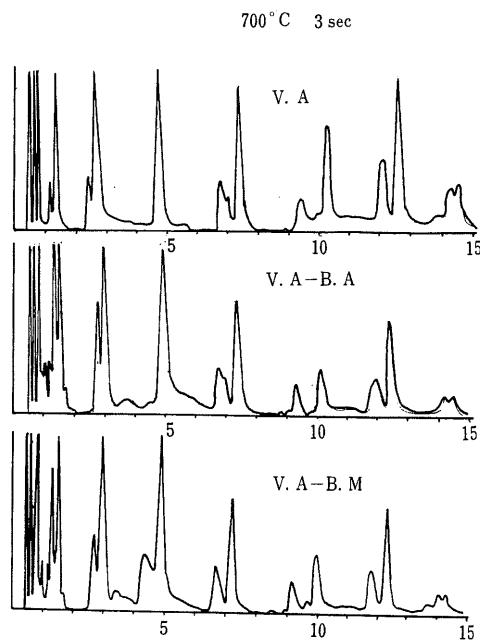


Fig.5 . Gas chromatograms of polyvinyl acetate and polyvinyl acetate copolymer

クリル酸ブチル共重合物には現われない点で識別できる。なお、ここに記した 3 種類の分解条件のほかにも実験を行なったが、分解温度が低いと分解が充分ではなく好結果は得られなかった。低温度で分解時間を長くしてもテーリングがひどく同様であった。分解温度を高くしそうるとクロマトグラムが同じになってしまい、識別は困難であった。

再現性についてはカラム槽の容積、加熱方法等にも関連するが、ここでは白金ポートを自作して熱容量を小さくし、また、試料の量も 0.2mg と極めて少なくする等の考慮をはらったので、再現性の良好なクロマトグラムを得ることができた。

この実験は名古屋市工業研究所に研修生として派遣された際行なったものゝ一部である。

Pyrolysis Gas Chromatography of Polyvinylacetate Copolymer

Hideo KATO

Nagoya Customs Laboratory 5 , Kaigandori , Minato - ku , Nagoya , Japan

Received Sept . 29 , 1972