

資 料

プラスチックの熱分解生成物の赤外吸収スペクトル

石 黒 昌 孝*, 松 岡 千恵子**, 中 津 純*

Infrared Spectra of Pyrolysis Products Obtained from Plastic Materials

Masataka ISHIGURO, *Chieko MATSUOKA** and Atsushi NAKATSU*

*Tokyo Customs Laboratory,
5-5-30, Minato-ku, Tokyo,
108, Japan**Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

For the analysis of polymers in various kinds of plastic materials, the infrared spectral data of pyrolyzates obtained from the polymers were collected. The pyrolysis products were obtained by heating on gas burner the plastic samples of small amounts in middle size test tube, and the infrared spectra of the products were measured by a KBr sandwich method.

The infrared spectra of the products obtained were exhibited the characteristic spectral bands which reflect the difference in the structures of hydrolyzates of polymeres in plastic materials. Therefore, these spectra are very useful for the identification and the discrimination of polymers in plastic samples.

It is shown that this method is a simple, speedy and useful for the analysis of a complex mixtures consisting of polymers and various kinds of additives in plastic materials.

—Received July 1, 1986—

1 目 的

プラスチックは種類により、関税率表上の分類及び税率が異なっており、また、製品の種類も多岐にわたっているため、これらの分析鑑定は税関分析において重

要な分野である。プラスチックには、ふっ素樹脂のように溶剤に溶けないもの、各種の充填剤を多量に含むものなどがあり、分析にあたって手数のかかるものや分析困難な場合がある。ここでは、迅速、簡易にプラスチックを鑑別する方法として、乾溜分解物の赤外吸

*東京税関輸入部分析室 〒108 東京都港区港南 5-5-30

**大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

収スペクトルによる判定法について検討を行った。

一般に、プラスチックの分析法としては、外観・性状、溶解性、元素分析、燃料試験、フィルム法又は臭化カリウム錠剤法による赤外吸収スペクトル法等により、その樹脂に最も適した方法を選択して分析を行っている。熱分解法は、それらの試験の大部分を省略して、迅速に結論を得ることができるので、極めて有用な分析法である。

熱分解物の赤外吸収スペクトル法は、これまでに関川らりが合成ゴムについて報告しており、イオン交換樹脂についての報告もある。しかし、合成樹脂については報告がなく、著者らは収集した標準試料について、熱分解物の赤外吸収スペクトルを測定し、プラスチックの種類の鑑別を試みたので、その結果について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

試料は、輸入品で種類が明らかなもの及びプラスチック工業会等より譲受けた既知のプラスチックを用いた。

2.2 装 置

赤外分光器：日本分光工業(株)製，A-3 型

2.3 実験方法

試料の 1~2g を試験管（直径 12mm，長さ 105mm 程度のもの）に入れ、ガスバーナー上で試験管を横にして加熱分解させ、試験管の中程から入口付近に凝集した液状又はペースト状の分解生成物を臭化カリウム又は塩化ナトリウムの結晶板に塗布して、赤外吸収スペクトルを測定した。

なお、熱分解時に悪臭や有毒ガスが発生することがあるので、熱分解はドラフト内で行う必要がある。

3 結 果

3.1 プラスチックの熱分解生成物の赤外吸収スペクトル

プラスチックを熱分解するとき、ふっ素樹脂のように煙になって揮散するものや、一旦溶融するが、分解しないで冷えると固まるポリエチレンのようなものな

ど、熱分解生成物が採取し難いものも一部ある。しかし、大部分のプラスチックは容易に熱分解物を採取することができ、その赤外吸収スペクトルの測定は可能である。

各種プラスチックとその熱分解生成物の赤外吸収スペクトルは、プラスチックの関税率表番号順に Fig. 1~37 に示した。

プラスチックの熱分解物の赤外吸収スペクトルは、プラスチックの種類により特徴的な吸収パターンを示すので、これにより未知のプラスチックの種類の鑑別が可能であると考えられる。

3.2 添加物による影響

プラスチック製品には、可塑剤、顔料等の添加物を含むものがあるが、このような製品のプラスチックの種類を熱分解生成物の赤外吸収スペクトルによって鑑別するに当たって、添加物がスペクトル解析に障害となるかどうかについて検討した。

可塑剤又は有機顔料が添加されているプラスチック製品の熱分解生成物の赤外吸収スペクトルには、これらの添加物に由来する吸収も認められ、プラスチックの同定を困難にした。一方、カーボンブラック、無機顔料又は無機充填剤は障害とならなかった。例えば、Fig. 16 に無機顔料を添加した三ふっ化塩化エチレン樹脂の例を示したが、その熱分解生成物の赤外吸収スペクトルには無機顔料に由来する吸収は認められなかった。また、可塑剤としてジオクチルフタレートが添加されている塩化ビニル樹脂で製造された黄色手袋の熱分解生成物の赤外吸収スペクトルには、Fig. 38 の上図に示したように、明らかにジオクチルフタレートに由来する吸収が認められる。一方、ジオクチルフタレートが添加されていないポリクロロprenで製造されたサッカー用手袋の熱分解生成物の赤外吸収スペクトルには、Fig. 38 の下図に示したように、添加物に由来する吸収がなく、このスペクトルから直接、ポリクロロprenであることの確認ができた。なお、ジオクチルフタレートが添加されているプラスチックの場合には、メチルアルコールを用いる分別沈澱法等により、ジオクチルフタレートを除去した試料を用いて熱分解生成物の赤外吸収スペクトルを測定することにより、プラスチックの種類の鑑別が可能になった。

3.3 熱分解条件の影響

本法で行う熱分解生成物の採取は、試験管中の試料をガスバーナーで加熱する簡便な方法であるが、加熱温度を一定に保ちにくい等の難点を有し、熱分解条件の違いが、熱分解生成物の赤外吸収スペクトルに反映されることが予想される。そこで、ここでは、いくつかの試料について、ガスバーナーの強火で分解した場合と弱火で分解した場合の分解生成物の赤外吸収スペクトルを比較検討した。

Fig. 39 はメラミン樹脂の熱分解生成物の赤外吸収スペクトルで、上図が強火、下図が弱火で分解したものである。両図の間には、 $C\equiv N$ の吸収 ($2,160\text{cm}^{-1}$) があるものとならないものなど若干の違いはあるものの、メラミン樹脂に特徴的な吸収は両者にあり、メラミン樹脂の分解物であることの確認は可能であった。また、Fig. 40 はポリエチレンの熱分解生成物の赤外吸収スペクトルで、上図が強火、下図が弱火で分解したものである。両図の間には、吸収強度関係に若干の違いはあるものの、基本的にはポリエチレンの熱分解生成物に特徴的な吸収は同様に認められる。したがって、熱

分解時の加熱温度の若干の差は、熱分解生成物の赤外吸収スペクトルによるプラスチックの鑑別の障害にならないものと考えられる。

4 要 約

プラスチック及びその製品のプラスチックの種類を簡易・迅速に鑑別する方法として、熱分解生成物の赤外吸収スペクトルを解析する方法が有効であることが判明した。

プラスチックの鑑別のためのルーチン分析への参考資料として多種類のプラスチックとその熱分解生成物の赤外吸収スペクトルを掲載した。

また、この鑑別法に及ぼす可塑剤等の添加物の影響及び、加熱分解時の温度の影響について若干の検討を加えた。その結果、有機系の添加物が含まれている場合には熱分解物の赤外吸収スペクトルの解析が困難となることがあったが、加熱温度の若干の違いは、赤外吸収スペクトルの解析に障害とならないことが確認された。

文 献

- 1) 関川義明, 藤田桂一; 本誌, No. 18, 109 (1973)

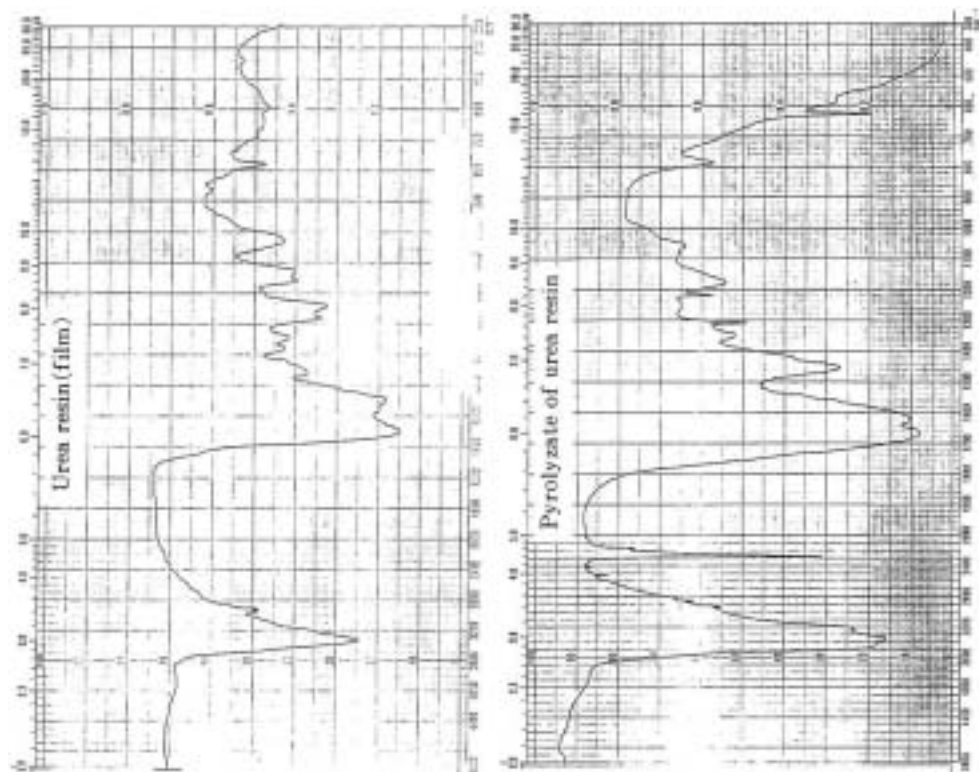


Fig. 2 Urea resin

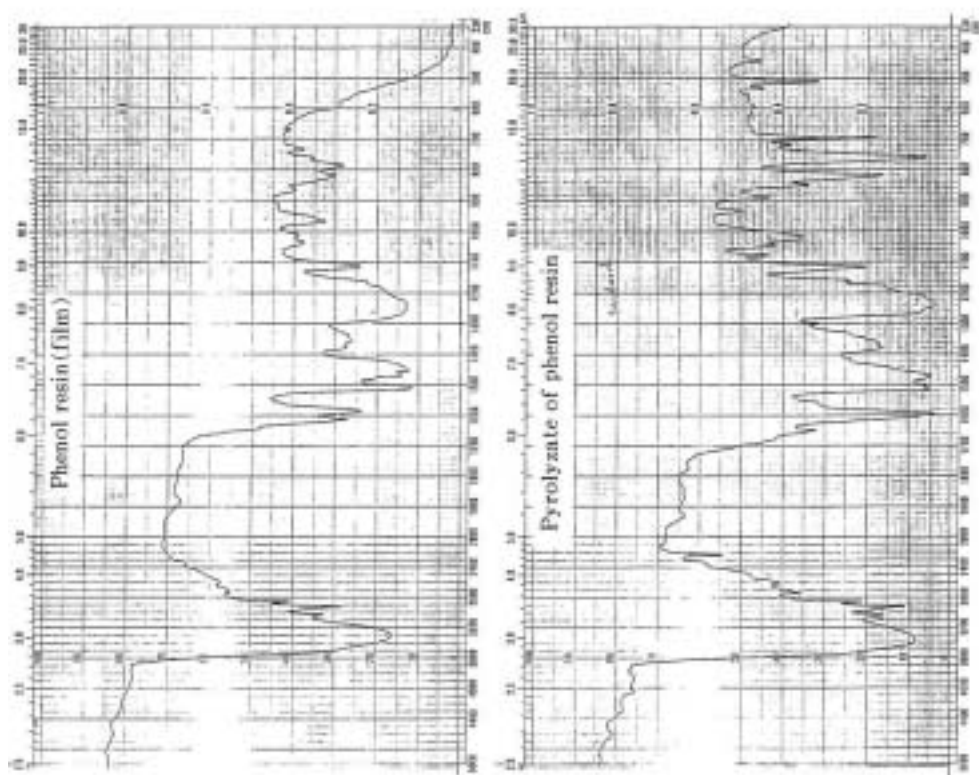


Fig. 1 Phenol resin

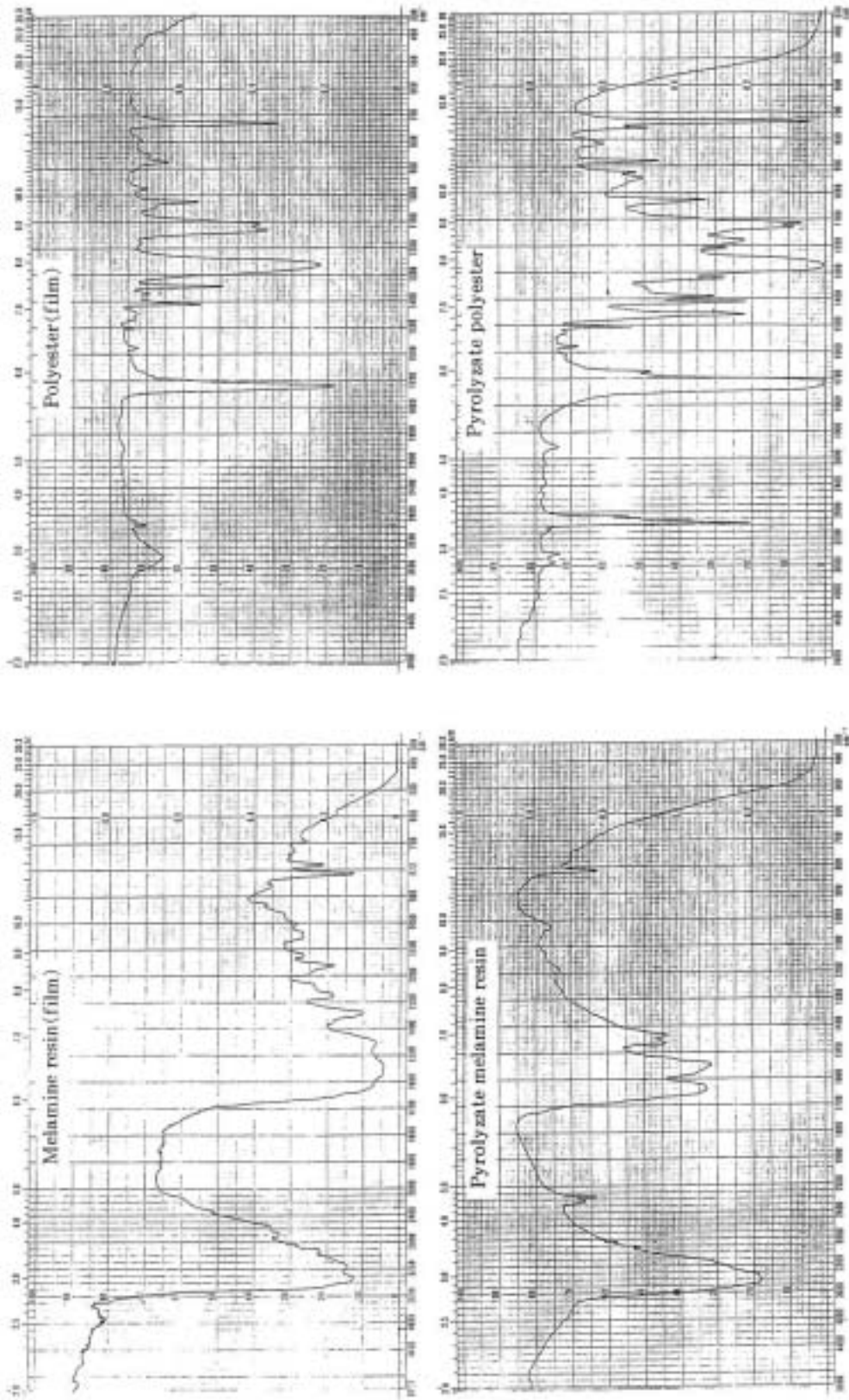


Fig. 4 Polyester resin

Fig. 3 Melamine resin

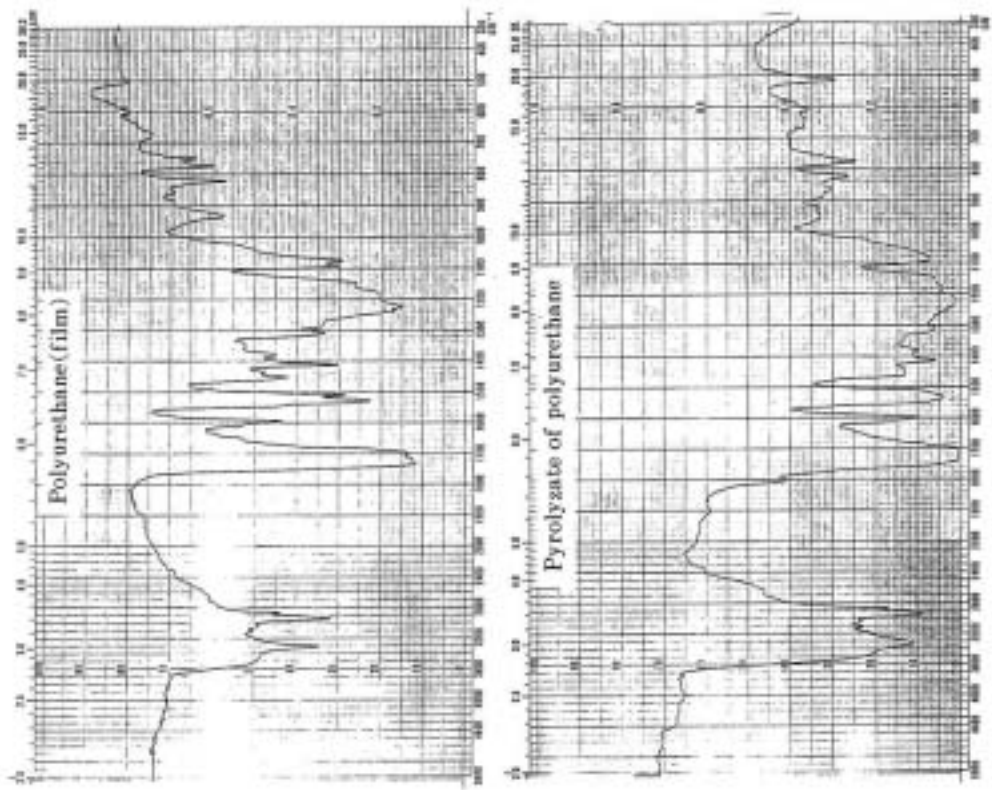


Fig. 6 Polyurethane resin

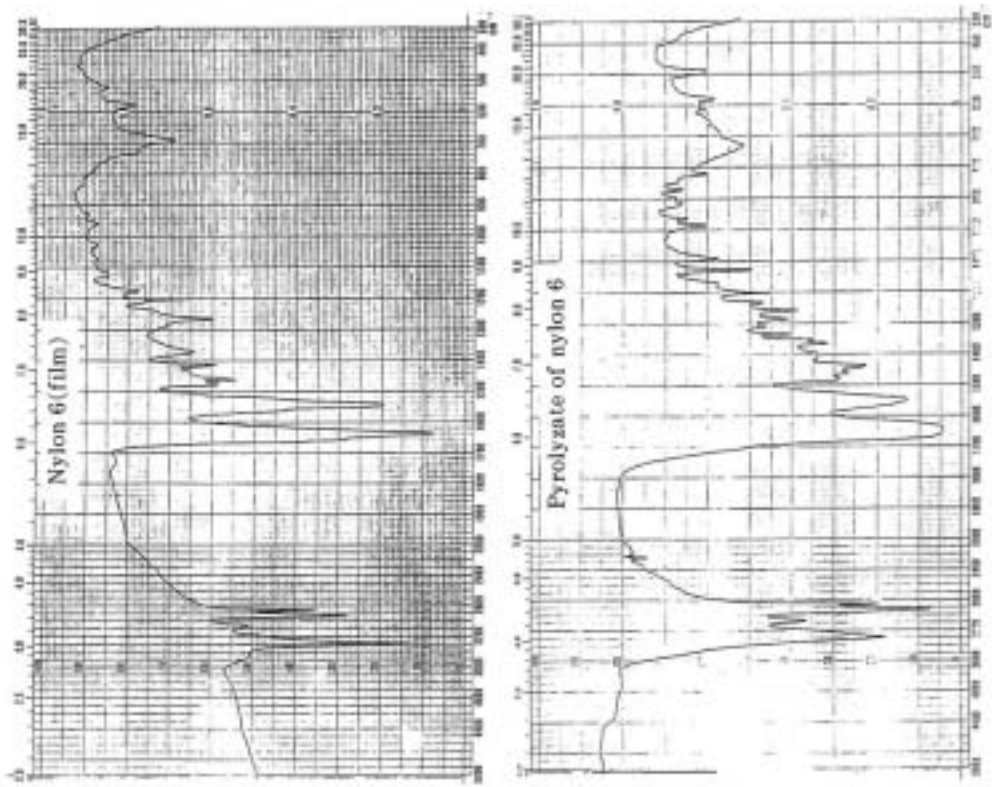


Fig. 5 Nylon 6

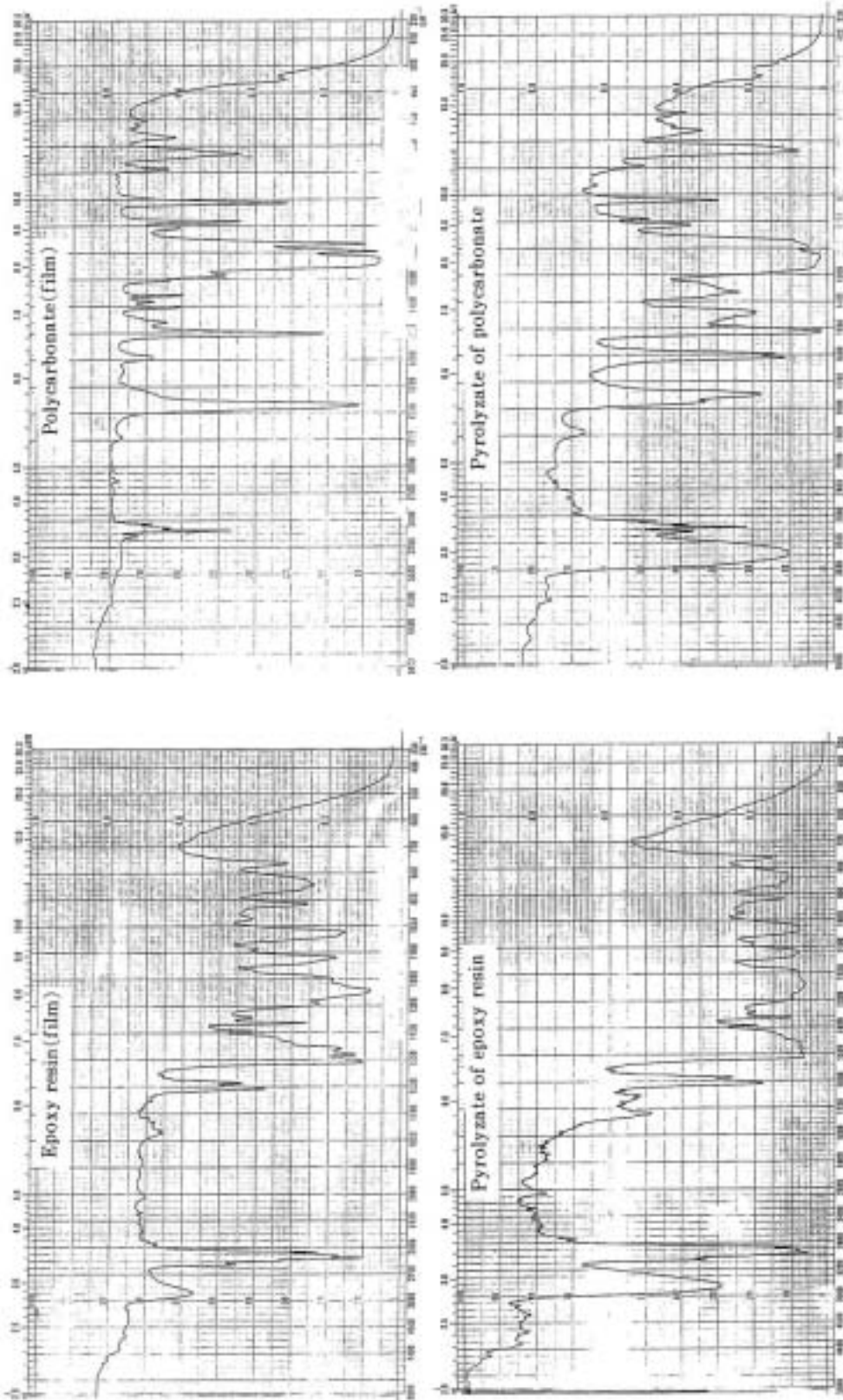


Fig. 7 Epoxy resin

Fig. 8 Polycarbonate resin

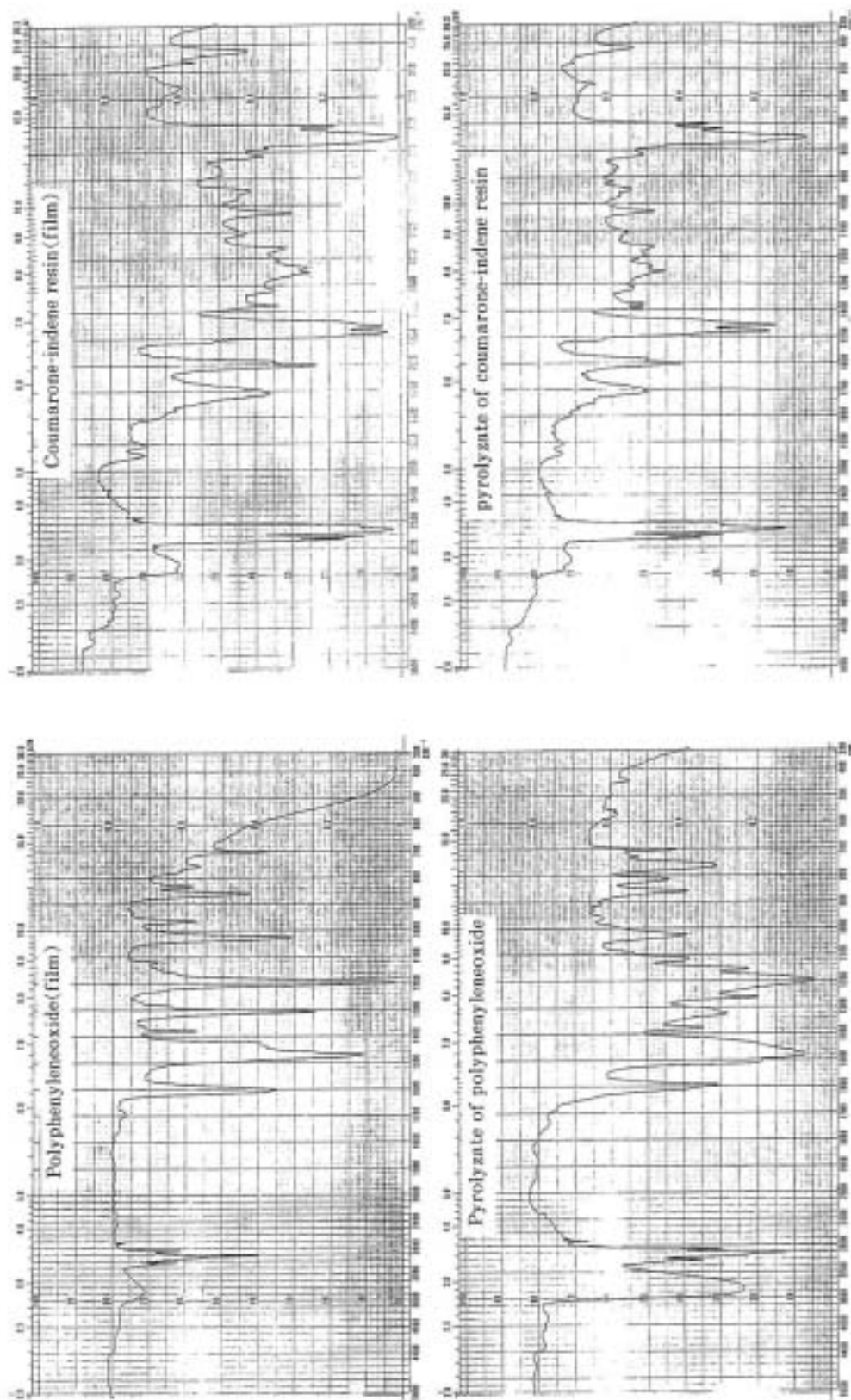


Fig. 9 Polyphenyleneoxide

Fig. 10 Coumarone-indene resin

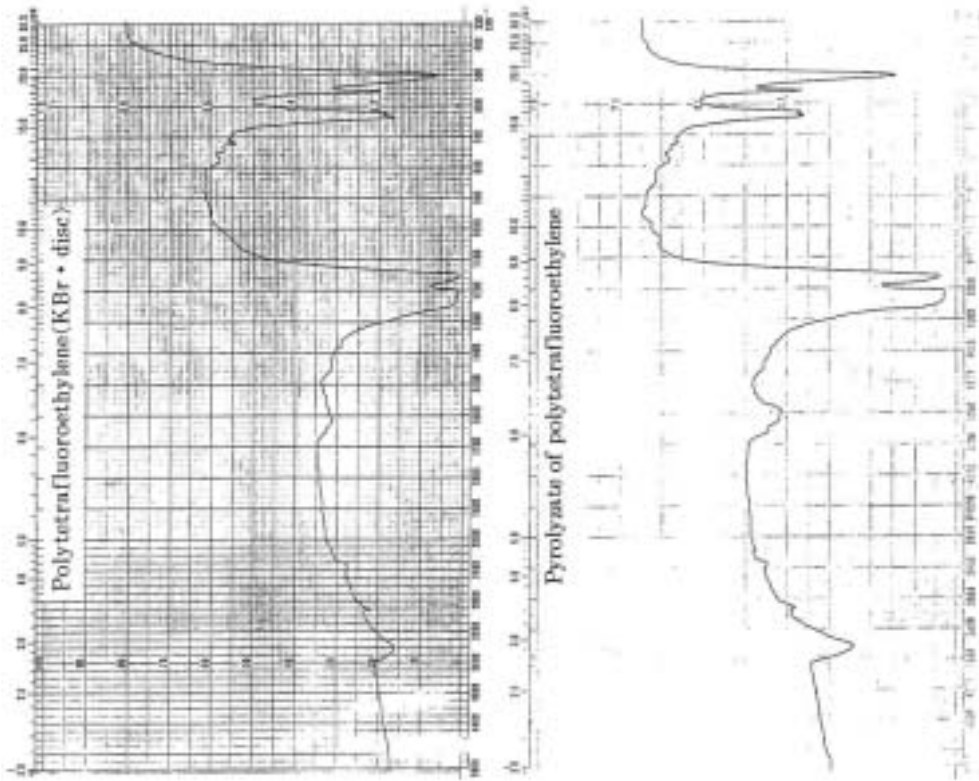


Fig. 12 Polytetrafluoroethylene

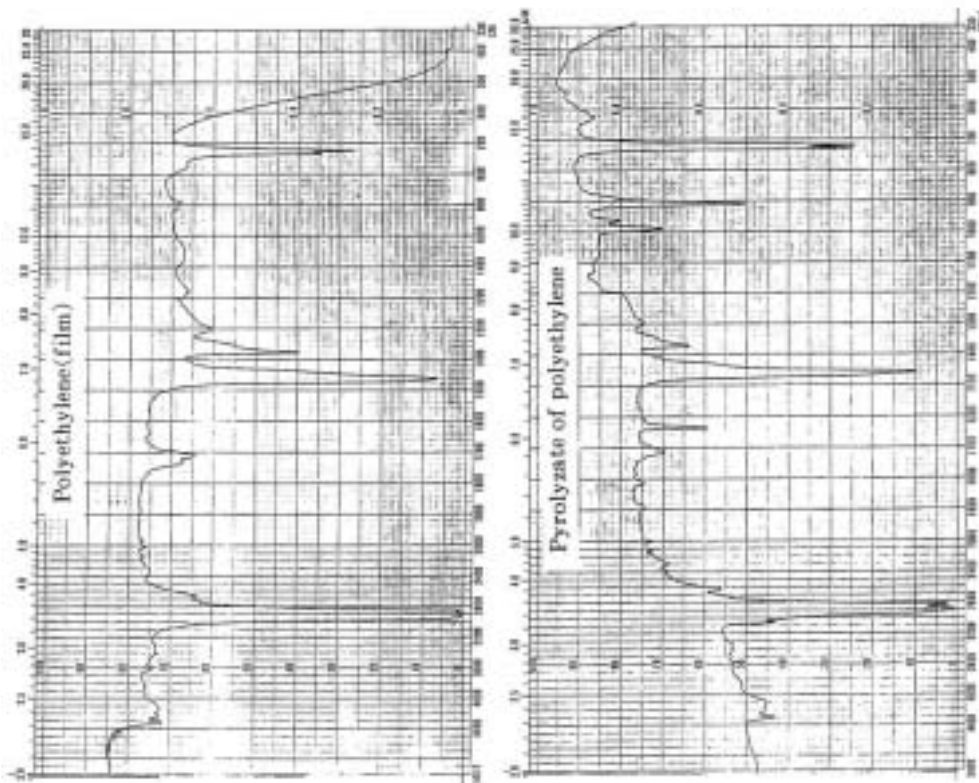


Fig. 11 Polyethylene

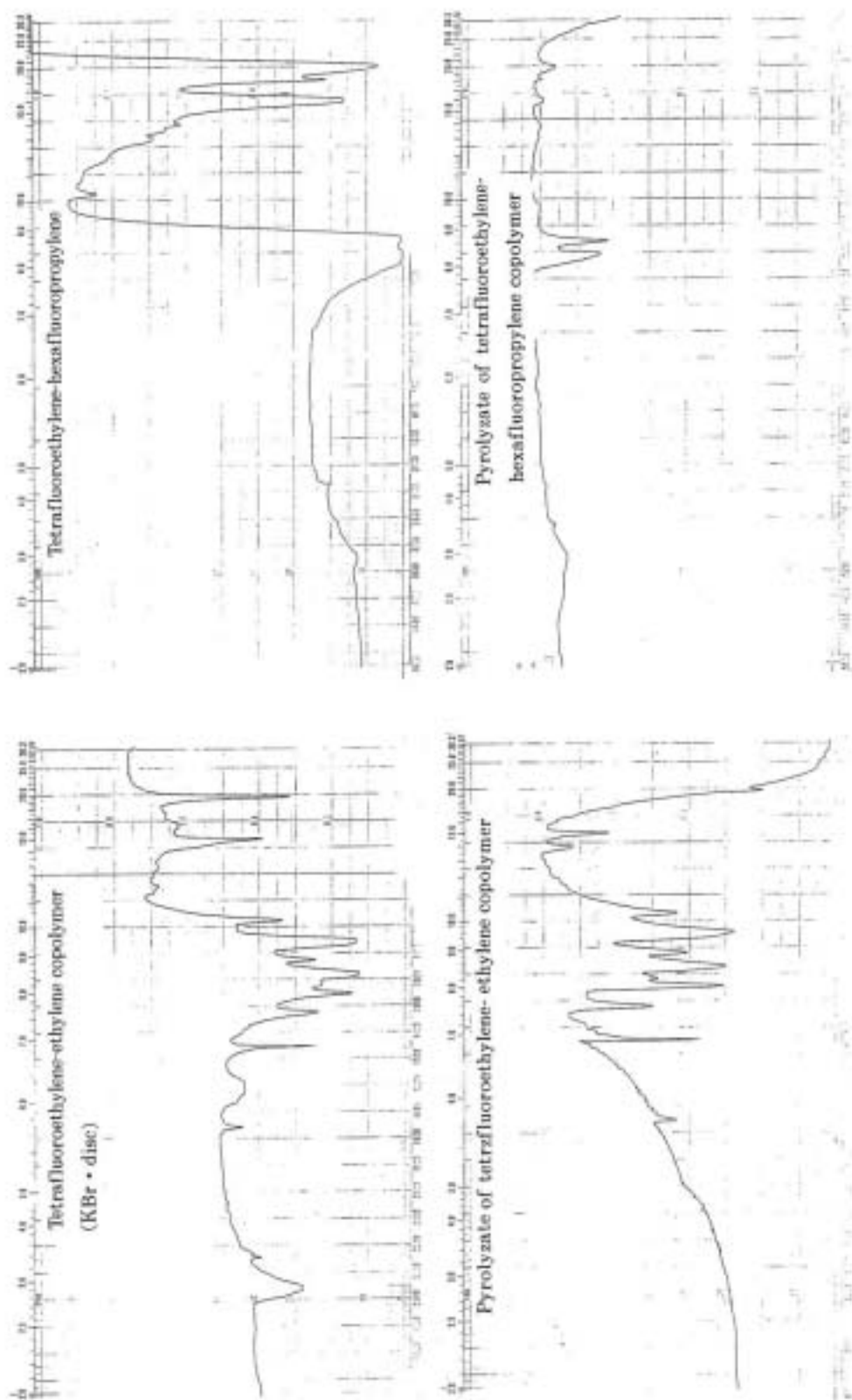


Fig. 14 Tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer

Fig. 13 Tetrafluoroethylene-ethylene copolymer

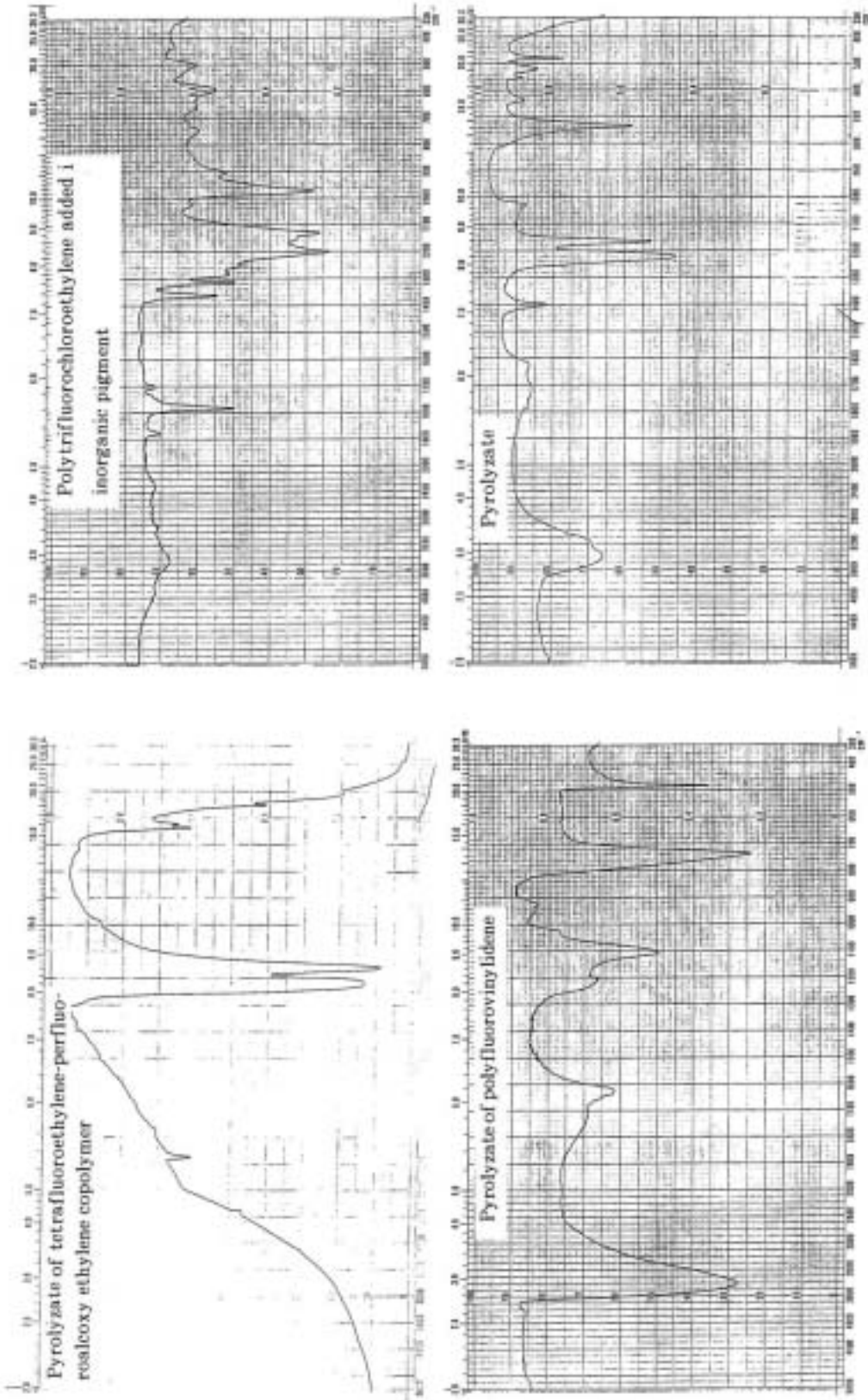


Fig. 15 Tetrafluoroethylene-perfluoroethylene copolymer and Polyfluorovinylidene pigment

Fig. 16 Polytrifluoroethylene added inorganic pigment

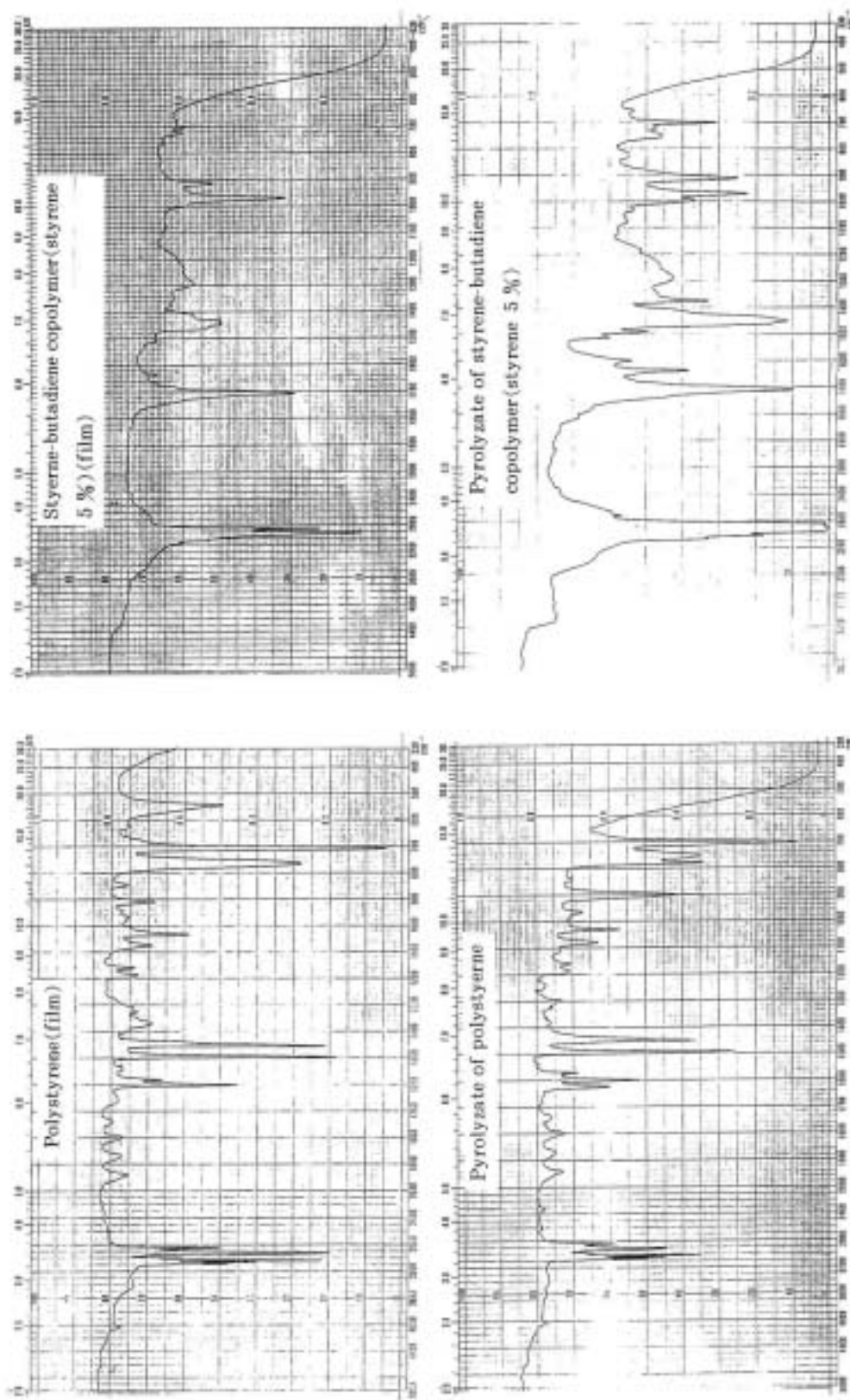


Fig. 17 Polystyrene

Fig. 18 Styrene-butadiene copolymer

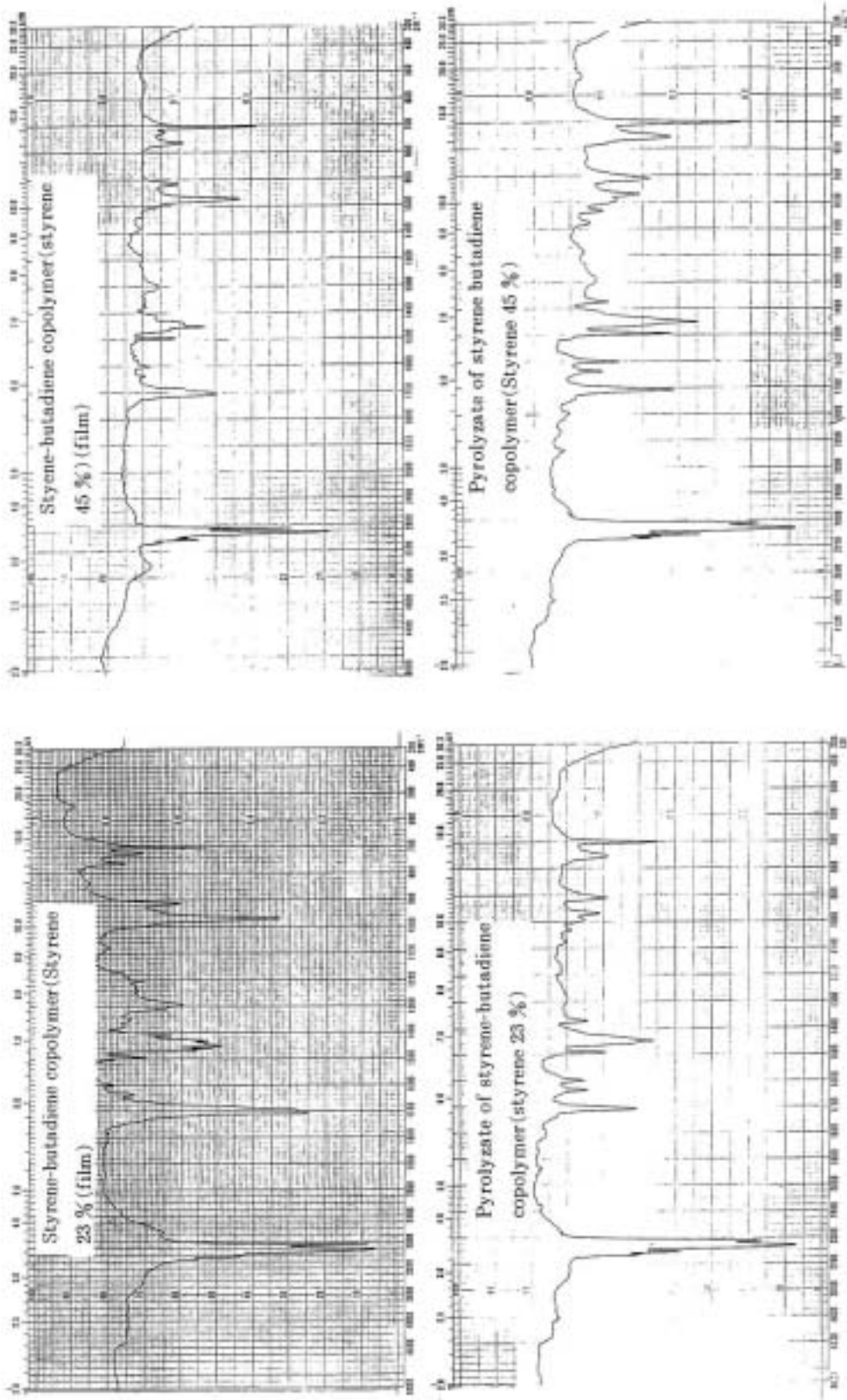


Fig. 19 Styrene-butadiene copolymer (Styrene 23 %)

Fig. 20 Styrene-butadiene copolymer (Styrene 45 %)

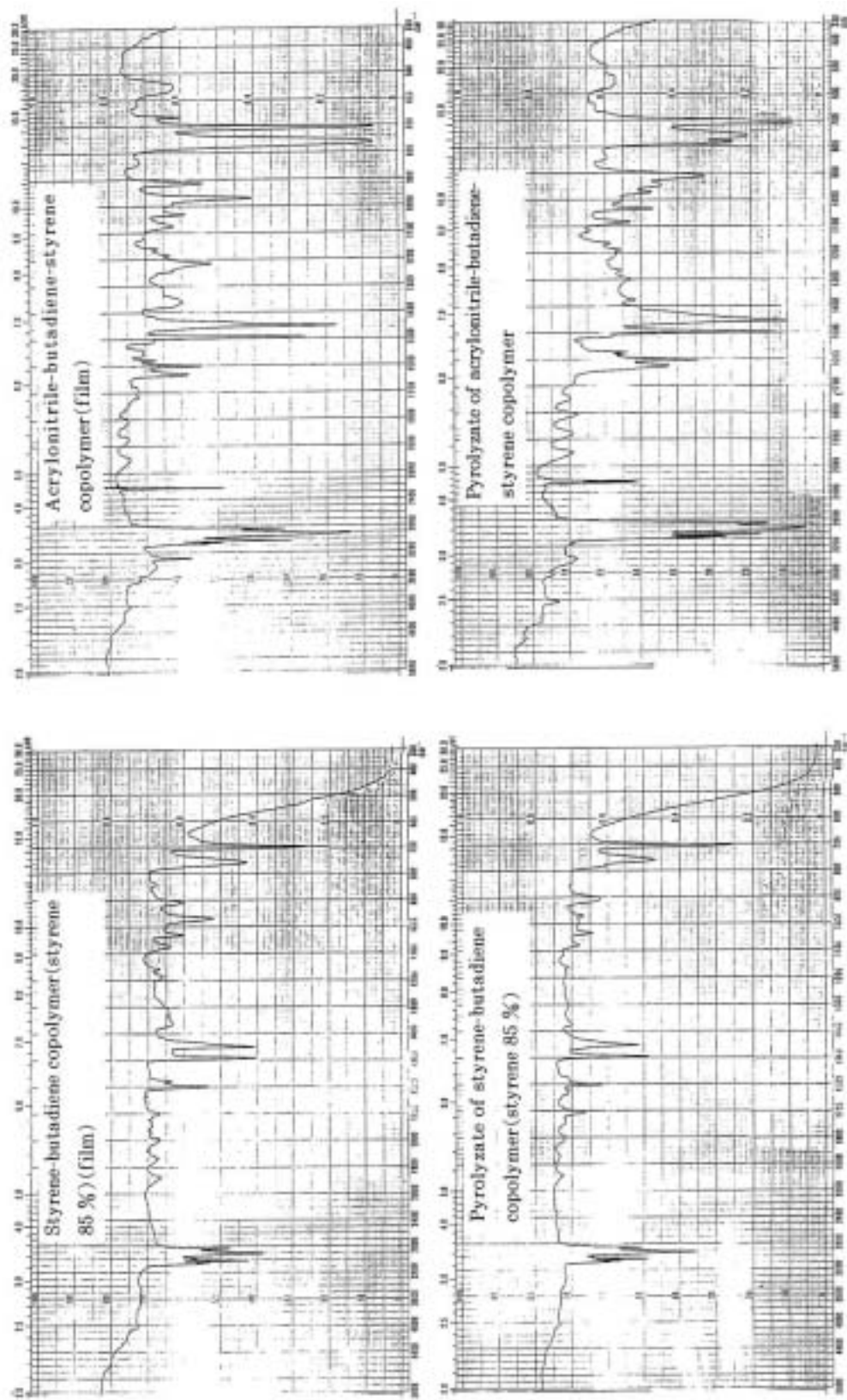


Fig. 21 Styrene-butadiene copolymer (Styrene 85 %)

Fig. 22 Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer

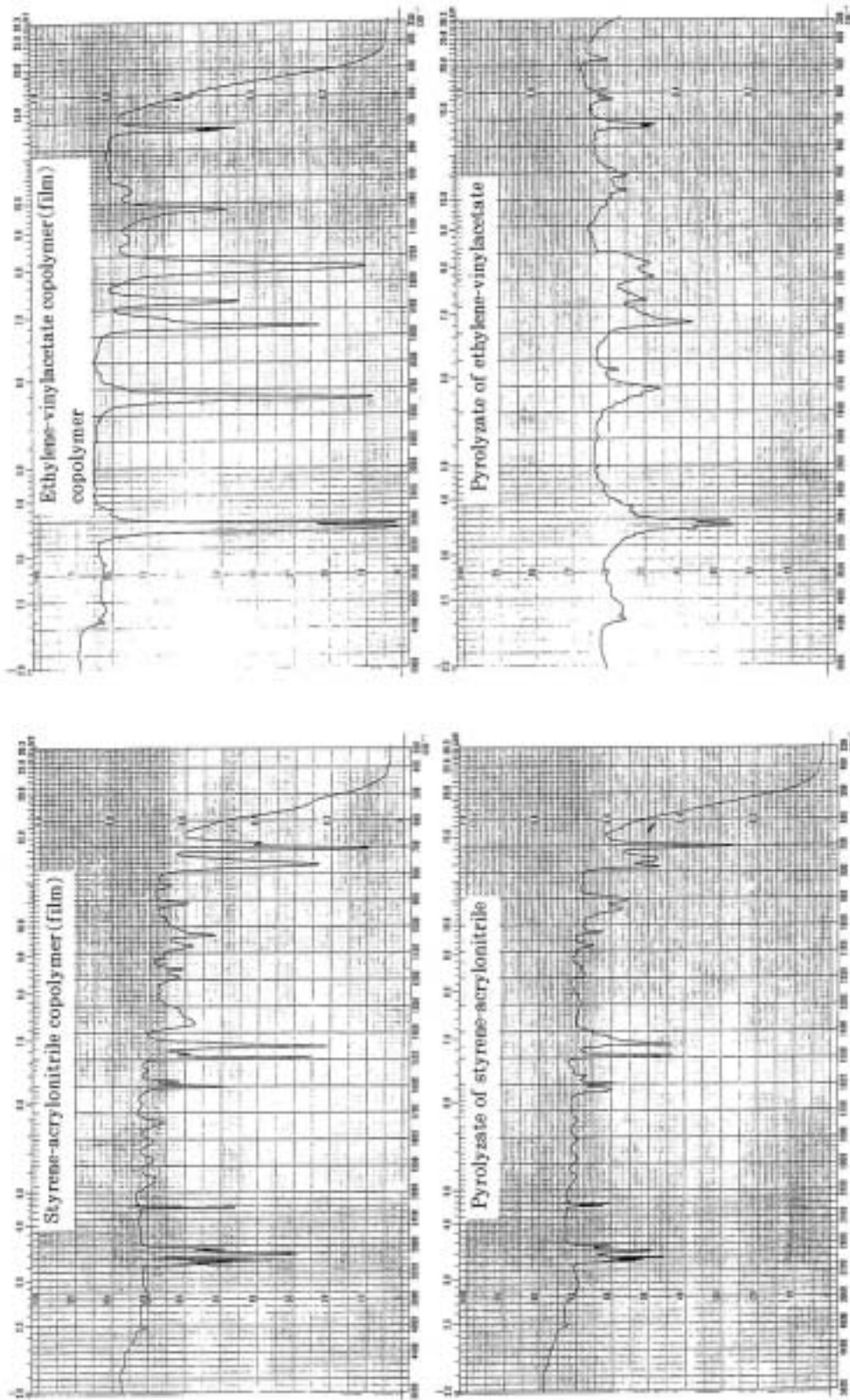


Fig. 24 Ethylene-vinyl acetate copolymer

Fig. 23 Styrene-acrylonitrile copolymer

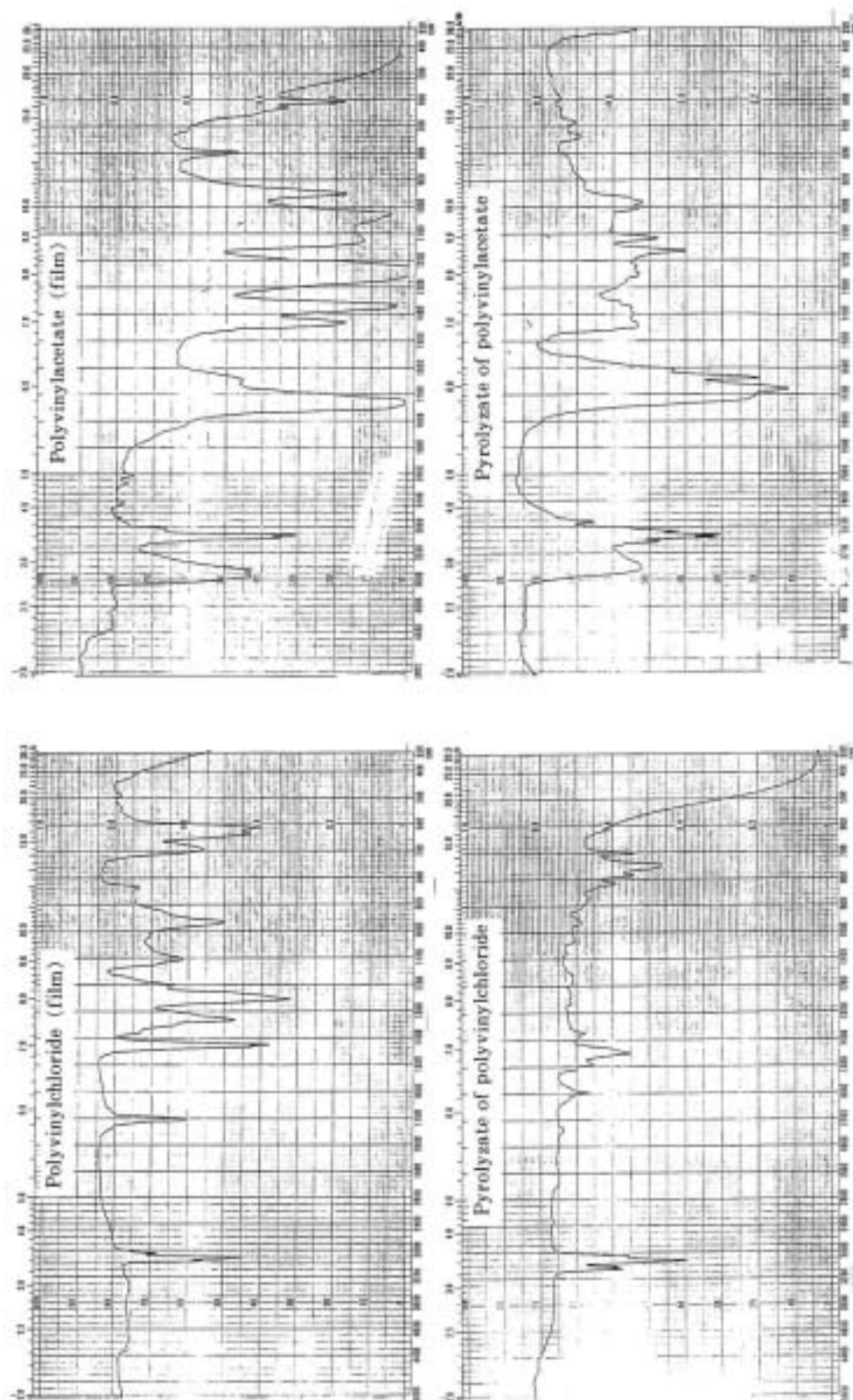


Fig. 26 Polyvinyl acetate

Fig. 25 Polyvinyl chloride

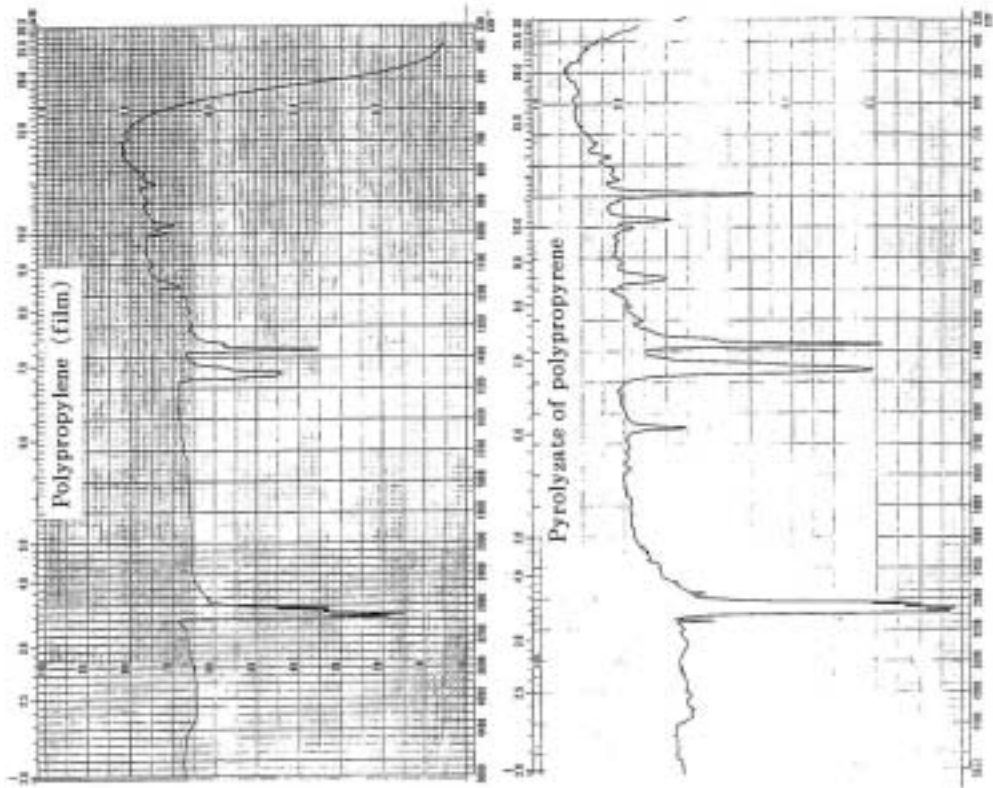


Fig. 28 Polypropylene

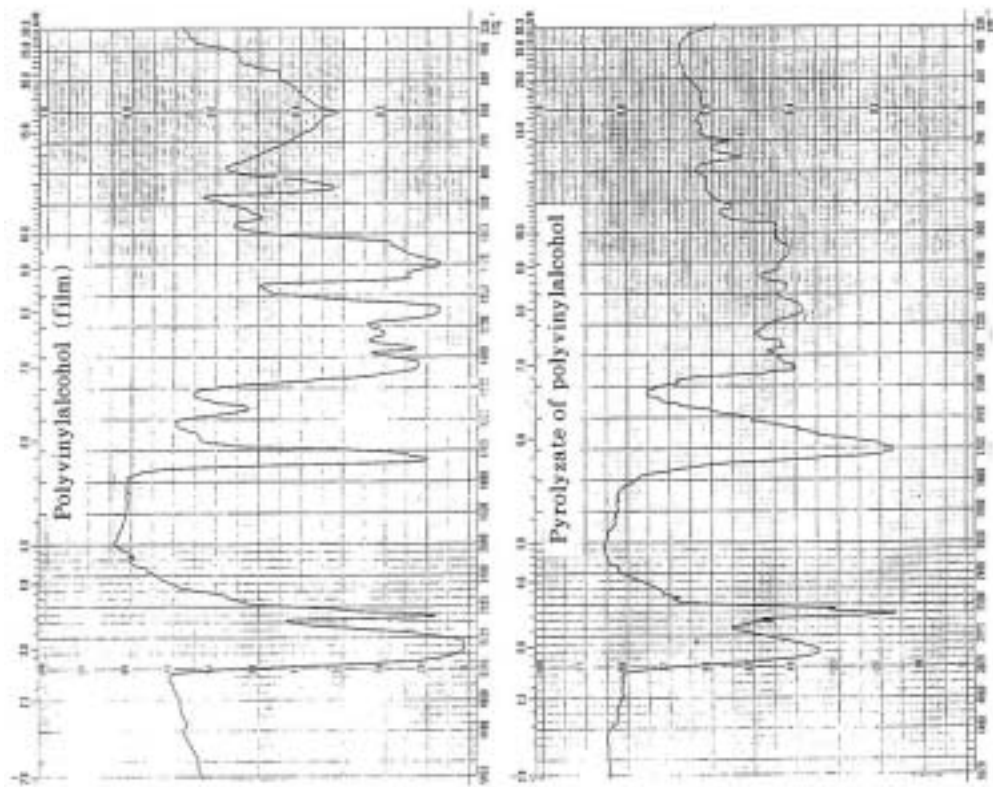


Fig. 27 Polyvinylalcohol

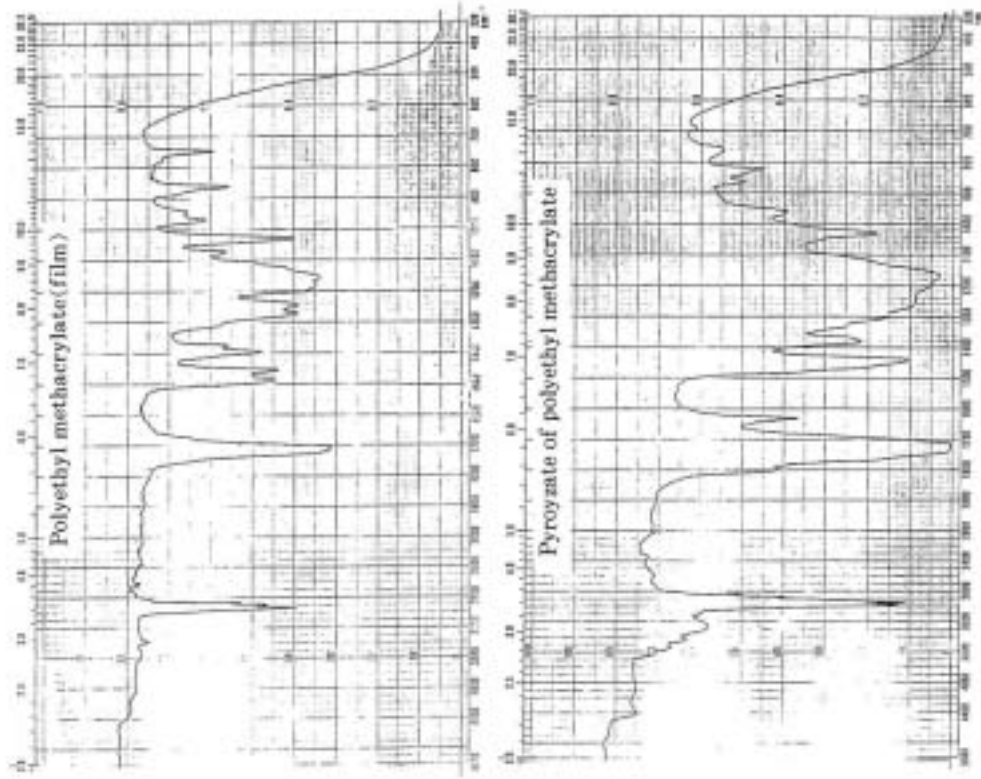


Fig. 30 Polyethyl methacrylate

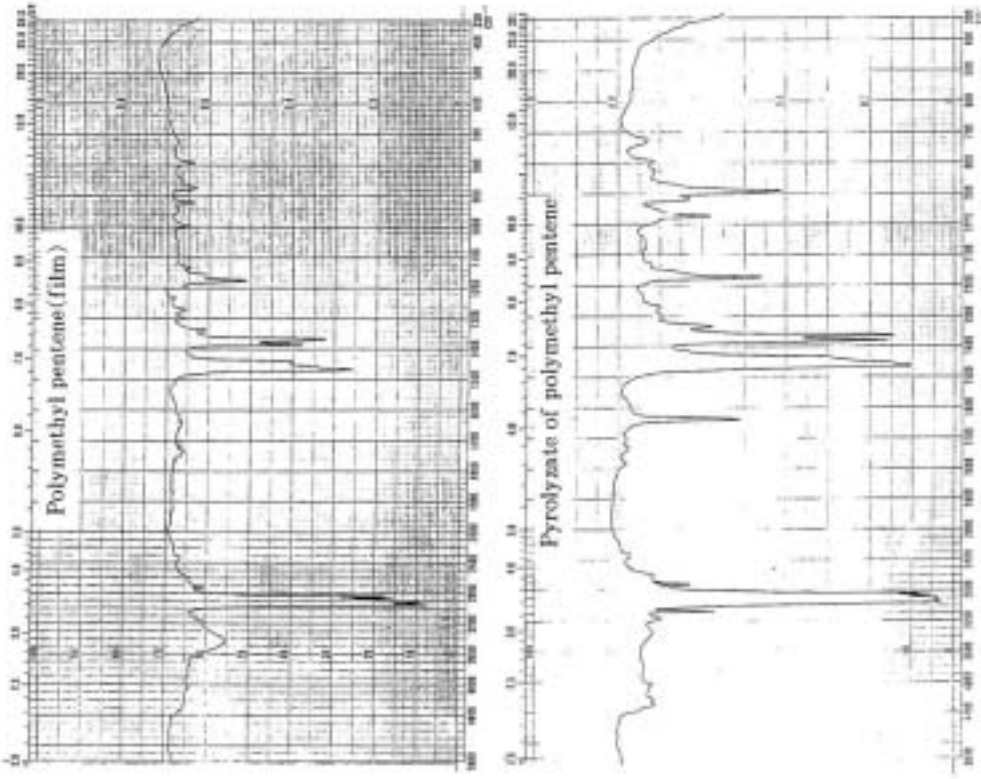


Fig. 29 Polymethyl pentene

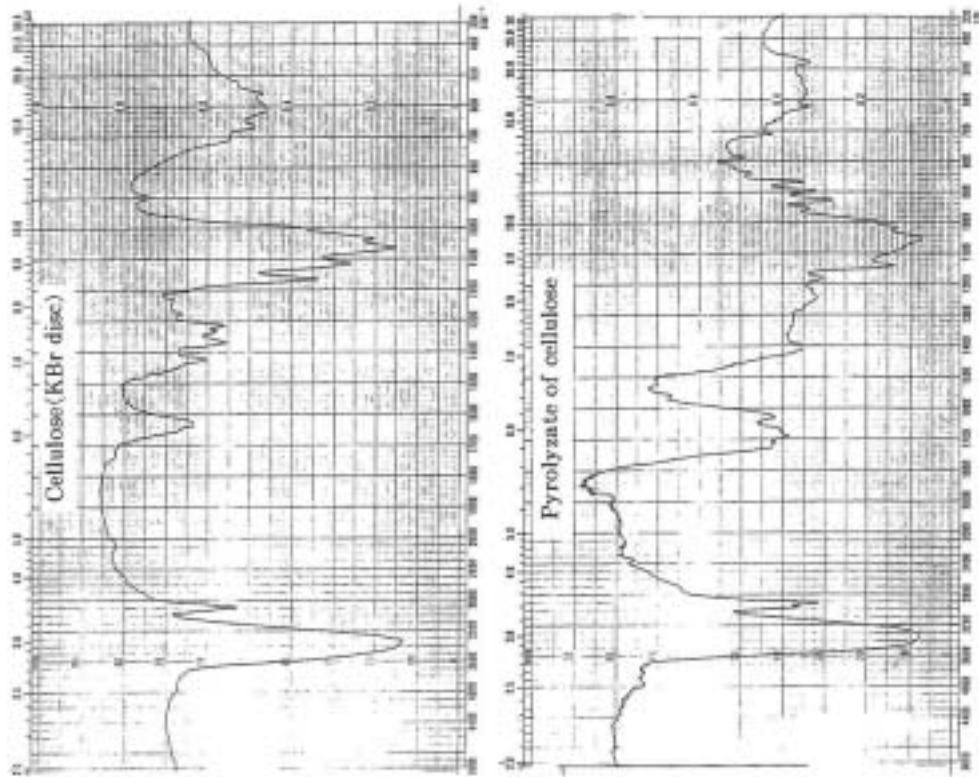


Fig. 32 Cellulose

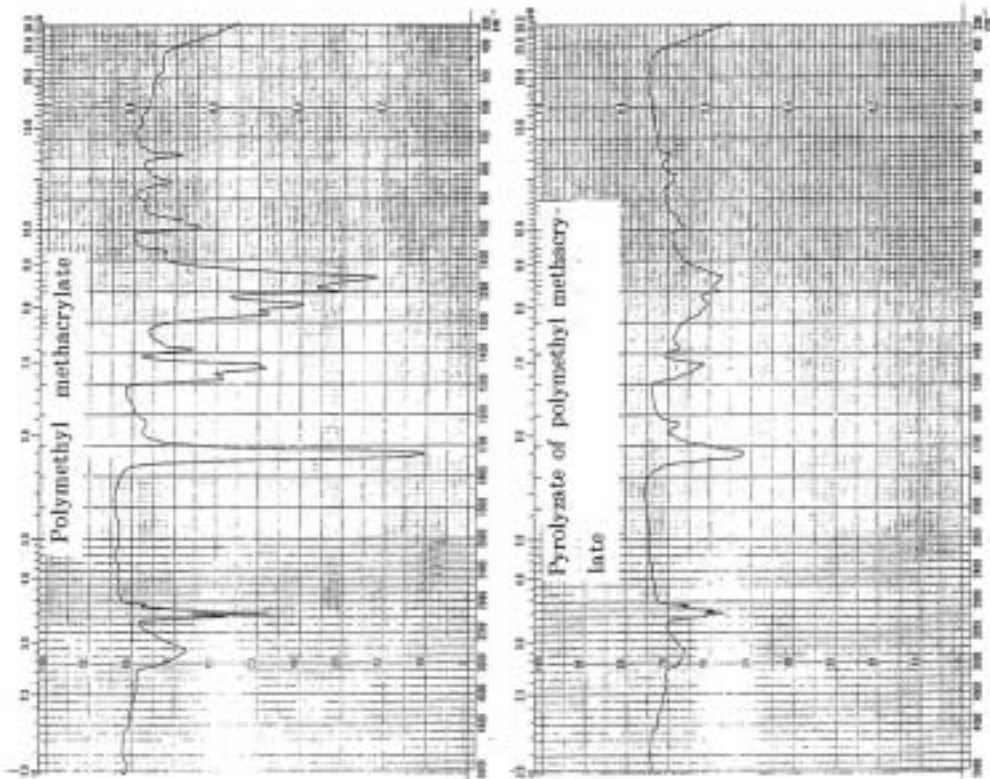


Fig. 31 Polymethyl methacrylate

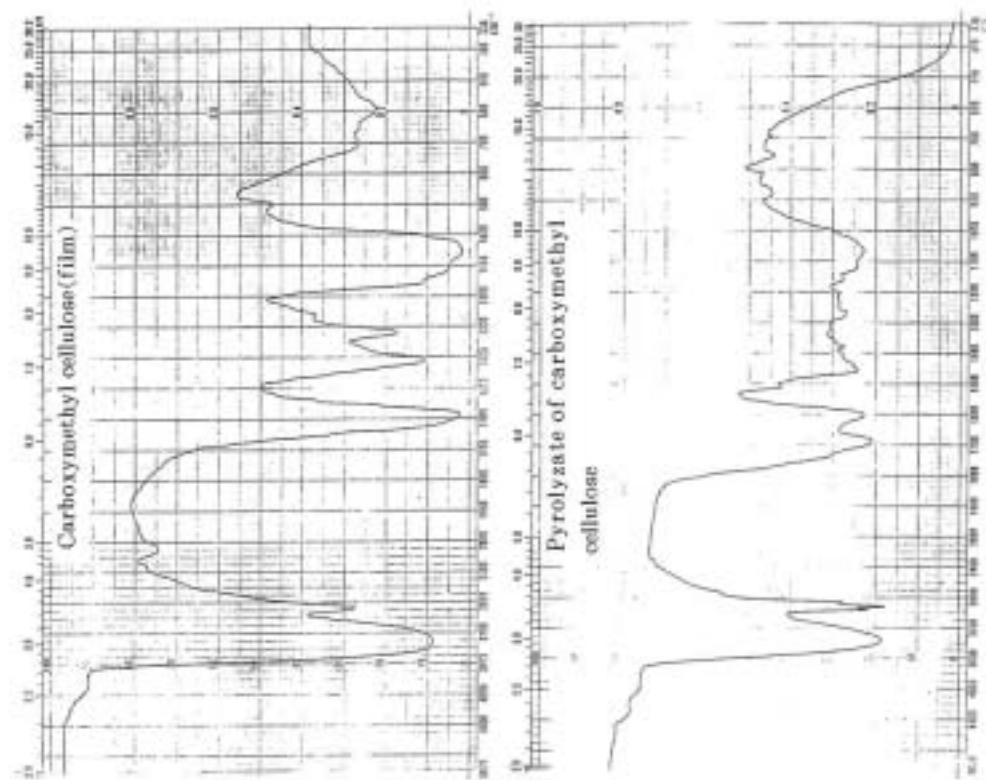


Fig. 34 Carboxymethyl cellulose

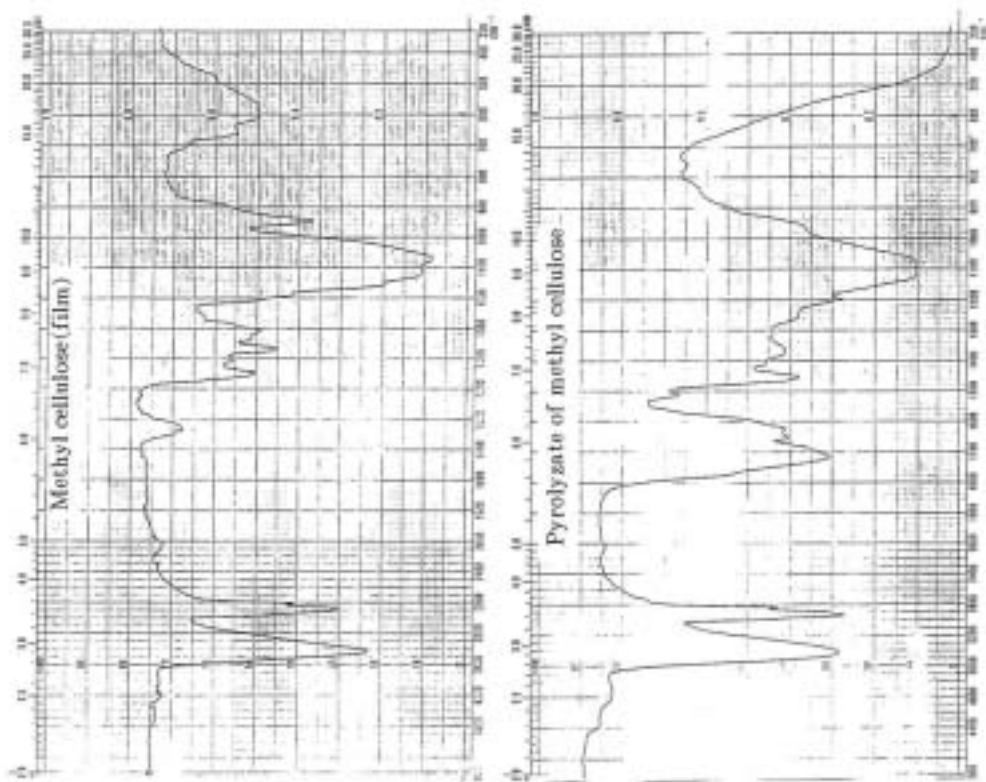


Fig. 33 Methyl cellulose

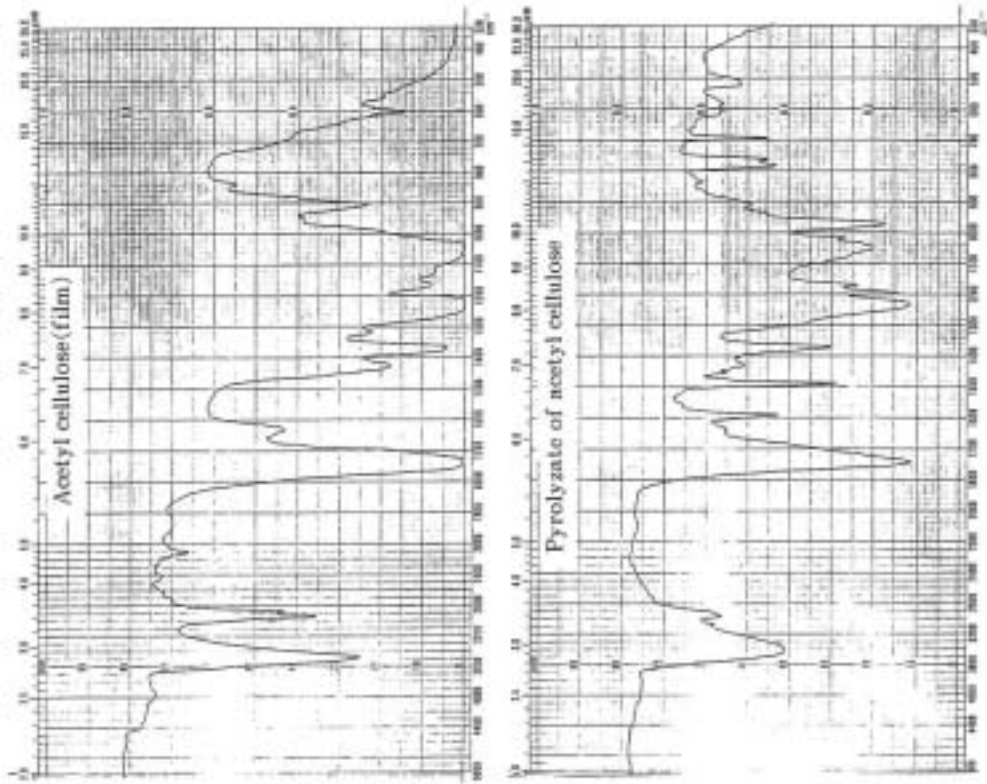


Fig. 36 Acetyl cellulose

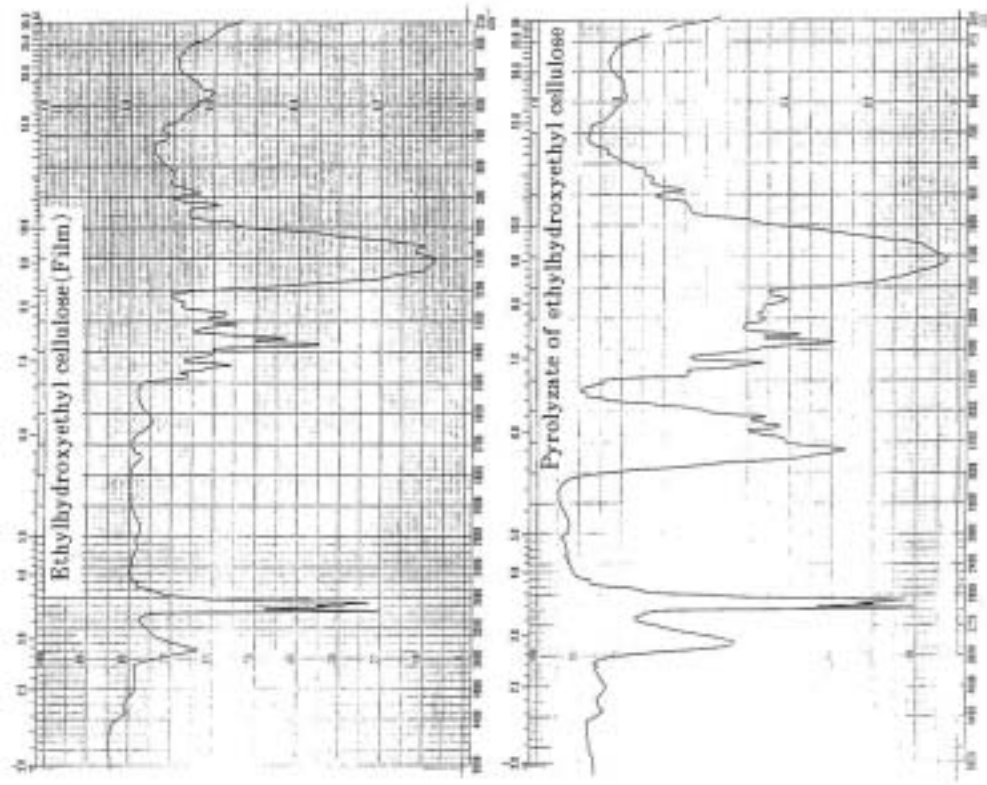


Fig. 35 Ethylhydroxyethyl cellulose

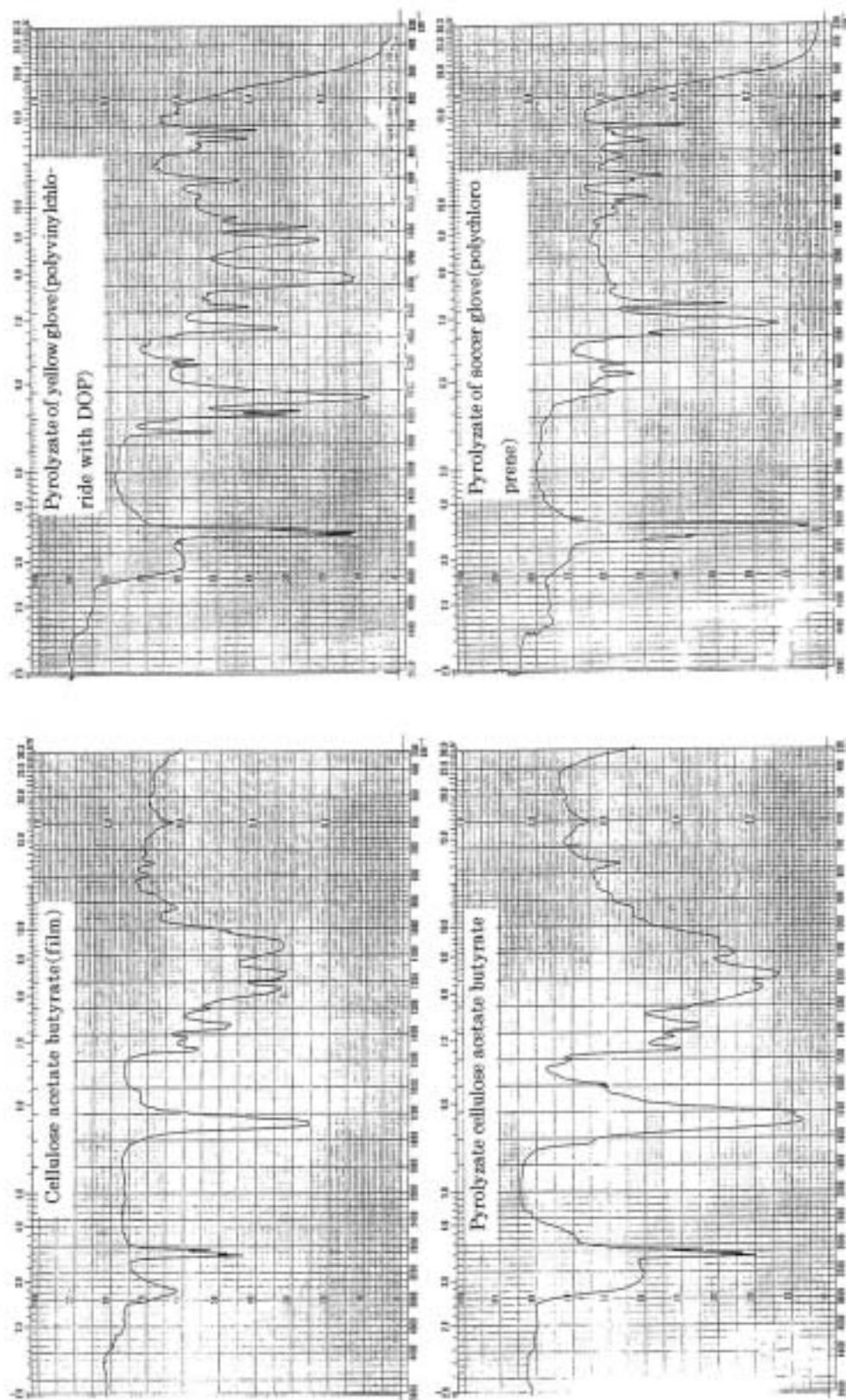


Fig. 38 Yellow glove(Polyvinyl chloride with dioctyl phthalate) and soccer glove(polychloro-prene)

Fig. 37 Cellulose acetate butyrate

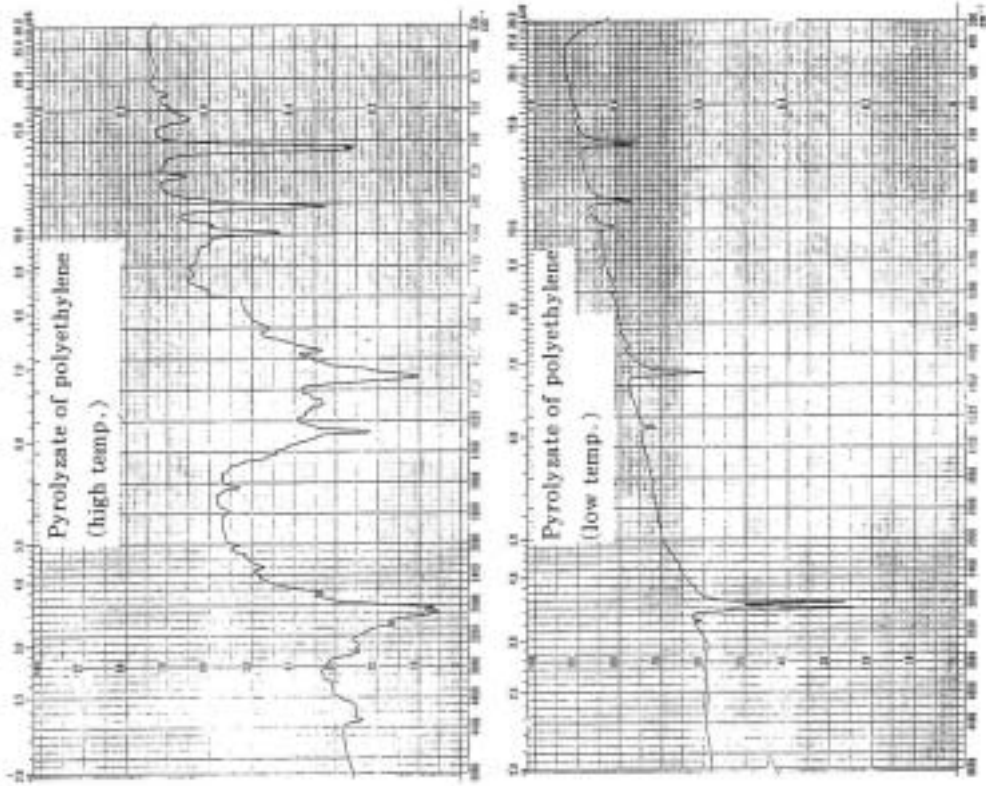


Fig. 40 Polyethylene

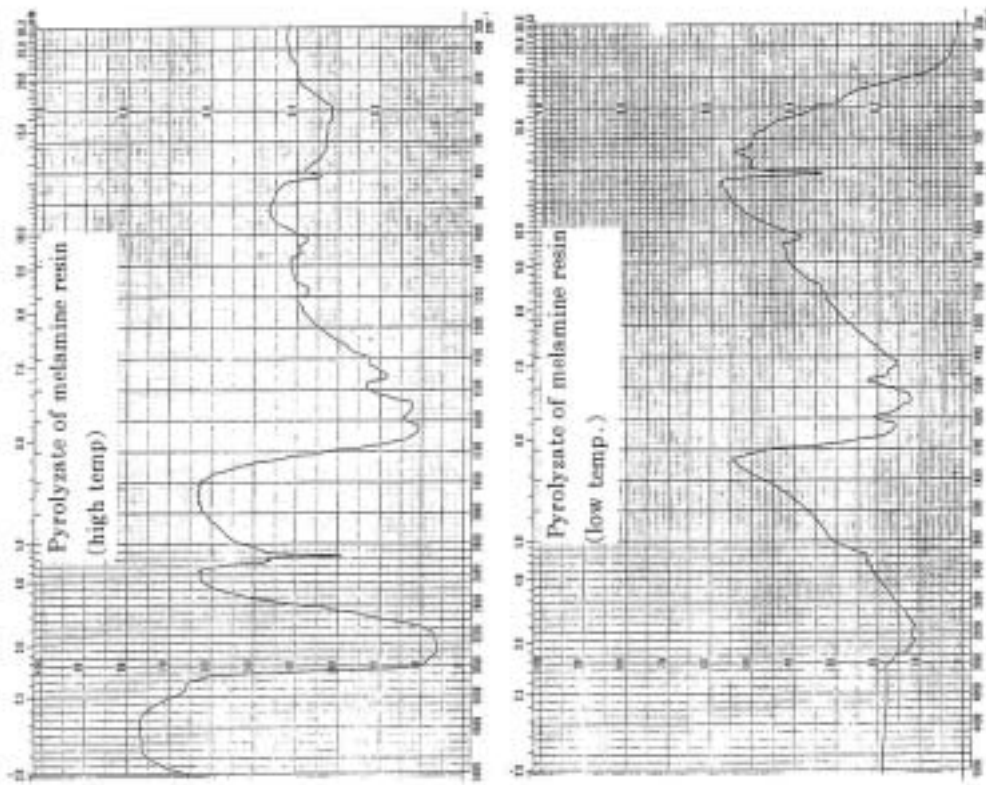


Fig. 39 Melamine resin