タンデム型 Py-GC/MS 分析システムを用いたポリマーの熱分解 その 1: ポリ塩化ビニルの空気とヘリウム中に おける熱分解生成物の主成分分析

A Study of Pyrolysates of Polymers Using Tandem Type of Pyrolyzer with GC/MS System Part 1: Analysis of Main Pyrolysate of Polyvinyl Chloride in Air and Helium

樋口哲夫^{*a)}・渡辺忠一^{b)}・酒井郁男^{c)}

Tetsuo HIGUCHI, Chuichi WATANABE, and Ikuo SAKAI

(Received October 13, 1999; Accepted November 8, 1999)

Chemical hazardous materials in the pyrolysate of polyvinyl chloride have been identified using a new tandem pyrolyzer combined with a capillary GC/MS. On this study, polyvinyl chloride was pyrolyzed in a first micro furnace maintained at 600°C in helium, and then pyrolysates were introduced again into a second micro furnace in order to obtain the further information in air circumstances. As a result, aromatic compounds, acids and aldehydes, in addition to a trace level of chlorinated aromatics such as pentachlorophenol which is one of precursor compounds of dioxine was detected. The tandem pyrolysis GC/MS system presented is very powerful analytical tool to characterize the pyrolyzate of polymers in different circumstances.

1. はじめに

我々の身の回りにはプラスチック製品がその利便性から極めて多く存在している。しかしながら、これらの製品は消費の最終工程で焼却あるいは埋立て処理される。このことにより人為的に生ずる有害物質が環境汚染源となっており、その原因究明や処置法が問題視されている。例えば、ゴミ焼却炉排ガス中の環境汚染物質である微量ダイオキシン類を大気放出前に無害化する処置法として、現状の焼却炉を 850°C 以上の高温焼却炉へ改良する必要があるが、それに伴う膨大な施設費の問題がある。一方、各企業や研究機関では、排プラスチックの無害化処理や使用済みプラスチックのリサイクル化などの前処理法の研究開発が精力的に行われている。しかしながら、この研究において不可欠な前処理装置とその分析機器を統括した評価システムは十分に検討されていないのが現状である。無害化処理法の正

当な評価を行い、基礎研究や新たな前処理法を開発するためには、実験室レベルの卓上型装置が必要となり、前処理から分析結果までの全工程が十分に検討されたオンライン分析装置が要求されている。

そこで我々は、これらの目的を達成するため、高分子材料の組成分析や微細構造の解析をはじめ、品質管理や鑑識などに広く使用されている熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)に着目した。大栗の報告¹⁾によれば、ポリマー類の燃焼は、加熱による気化(熱分解)と、発生した気体成分に着火し燃焼する 2 段階の経路をとる。その際: 未燃焼物が空気中の酸素と酸化反応を起こし、さまざまな化合物が生成される。ポリスチレンの場合、燃焼率は約 60% であり、40% 程度のポリマー成分が酸化反応に寄与しているものと考えられる。これは、リバーニング機構を持たない焼却炉と類似した挙動を示しているものと推定される。この反応過程を他のファクターが入らない閉鎖系の装置で再現するため、現在市販されている熱分解装置の中から小型縦型電気炉型パイロライザーを選択し、二のパイロライザーを 2 台上下に連結させ、上のパイロライザーではポリマーを瞬間熱分解させ、さらに下のパイロライザーでは熱分解生成物の二次反応を可能とするため、上下のパイロライザーの間から、反応ガスを導入できるタンデム型パイロライザーを試作した^{2), 3)}。そして、反応生成物を解析するために、このタンデム型パイロライザーを GC に直結し、高分離能キャピラリーカラムで分離させ、その検出には定

^{*a)} 日本電子(株)分析機器技術本部応用研究センター MS 応用研究グループ (☎196-8558 昭島市武蔵野 3-1-2)
MS Application Laboratory, Analytical Instrument Division, JEOL Ltd. (3-1-2 Musashino, Akishima, Tokyo 196-8558, Japan)

^{b)} フロンティア・ラボ(株) (☎963-0201 郡山市大坪 61-2)
Frontier Lab. Ltd. (61-2 Otsubo, Koriyama, Fukushima 963-0201, Japan)

^{c)} 郡山女子大学大学院 (☎963-8503 郡山市開成 3-25-2)
Graduate School of Koriyama Womens' College (3-25-2 Kaisei, Koriyama, Fukushima 963-8503, Japan)

性・定量分析に優れた四重極質量分析計 (MS) を用い、タンデム型パイロライザーの GC/MS 解析システム (PY²-GC/MS) を構築した。また、この装置は高分子材料を室温付近から 800°C までの温度範囲を多段昇温加熱可能な機能を備えているため、多用途ポリマーの発生気体分析法³⁾も可能である。本研究では、この発生気体分析法をポリマーの熱分解に適用して、その熱特性と分解機構の解析に使用した。

本報では、プラスチックの燃焼に伴う有害成分の無害化に関する基礎研究として、試料にポリ塩化ビニル (PVC) を選択し、発生気体分析法による熱分解特性を検討した。続いて、その結果に基づいて PY²-GC/MS を用いて瞬間熱分解生成物と空気との主なる酸化反応生成物を分析した。

2. 実験装置

発生気体分析は、小型縦型加熱炉 (フロンティア・ラボ社製、ダブルショット・パイロライザー、モデル PY-2020D) をそのまま利用して MS (日本電子社製、Automass SUN) を検出器として測定した。また PY²-GC/MS としては、同上の小型縦型加熱炉の 2 台を上下に連結して、ガスクロマトグラフ (ヒューレットパッカード社製 HP 6890) のスプリット・スプリットレス注入口上部に直結させた。検出器は同上の MS を使用し、スキャン法によりデータ取得した。試作したタンデム型パイロライザーとそのシステム構成図を Fig. 1 に示す。この図の中で、2 台の加熱炉間の接続部は、温度の谷間を最小限とするために精密温度制御した。分析に使用した分離カラムは、金属キャピラリーカラム (フロンティア・ラボ社製 Ultra ALLOY-5; 5% ジフェニルポリシロキサン、長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μ m) で、He キャリアガスは 1 mL/min で制御した。GC オープン温度は 35°C にて 5 分間保持し、5°C/min で 350°C まで昇温させ、低沸点から高沸点成分まで分析できる条件とした。測定試料は、PVC をソックスレー抽出により可塑剤などの添加物を取り除き乾燥後、簡易粉碎器 (フロンティア・ラボ社製ポリマープレッパ) で約 0.2 mm に微粉末化して使用した。

2.1 PVC の発生気体分析

小型縦型熱分解装置を用いた発生気体分析法⁴⁾には、0.5 mg の微粉末 PVC を使用した。試料は不活性化表面処理

した試料カップ (内径 3.8 mm、ステンレス製、内容積 50 μ L) に入れ、100 mL/min の He 流量下において、100°C に設定保持した熱分解加熱炉中心部に手動で挿入し、その直後に 20°C/min で 600°C まで昇温加熱した。その連続加熱により生じた熱分解生成物を、GC スプリット注入口を経て、1/100 に分割し、GC 注入口に直結した不活性化金属キャピラリー管 (長さ 2.5 m、内径 0.15 mm) に導入し MS で直接検出した。ここで GC オープンは 250°C の恒温とすることで、熱分解生成物中の高沸点成分でも凝縮することなく分析可能とした。

2.2 タンデム型パイロライザーの構成と分析方法について

Fig. 1 に示したタンデム型パイロライザーは、試料の瞬間熱分解を目的とした第 1 段目の小型熱分解炉と、さらにその下部に直接連結して反応ガスとの 2 次反応を目的とした第 2 段目の小型反応炉から構成されている。第 1 と第 2 段目の炉の間 (インターフェース) には、第 1 段目で生じた熱分解生成物を、さらに高温熱分解させたり、有害な熱分解生成物を化学反応による無害化させたり、新規物質の生成をさせる目的のために、流量制御した各種の反応ガスが追加可能な流路とした。また、このインターフェースは、温度の谷間となる冷却点が存在しないように 350°C まで精密温度制御可能とし、熱分解生成物中の高沸点化合物の凝縮を防止した。第 2 段目の反応炉は、反応管の形状や反応触媒などの充填を可能とし、多段階昇温温度制御をすることで各種の反応条件を選択可能とした。

分析方法は、最初に試料の PVC 約 0.5 mg を上述した不活性化した試料カップに入れ、1 mL/min の He 流量下で 600°C に加熱した第 1 加熱炉の石英製熱分解管中心部に自由落下させ、瞬間熱分解を行った。そして、この熱分解生成物を、Fig. 1 のインターフェース内にある内径 0.8 mm の 270°C に加熱した不活性化ステンレス管を通じて、600°C に加熱した第 2 反応炉の石英熱分解管 (内径 4 mm 長さ 5 cm) に直接導入した。また、試料の自由落下により熱分解した 5 秒後に、反応ガス流路から追加空気を 6 mL/min 流し、第 2 反応炉で熱分解生成物と反応させ、(計算上 12 秒で) 5 mm/s の線速度で通過させた。その後、GC スプリットレス注入口でその全量をキャピラリーカラムに導入した。金属キャピラリーカラムは、先端を GC 注入口から 20 cm の位置で 3 cm の輪形とし、GC オープン内の液体窒素を入れた小型デュア容器に浸漬し、約 10 分間これらのガスをすべて捕捉した。ここでは、追加空気は純空気を使用した。これはコンプレッサーなどにより製造した空気は水分を含有するため、液体窒素を用いた場合、トラップ部が水分の氷結により閉塞することを防止するためである。また、この空気はキャピラリーカラムを経て MS にも流入する。空気をキャリアガスとして使用した場合は、GC オープンの温度上昇に従い、カラム固定液相の分解が生じることや、MS イオン源内のフィラメントの酸化に伴う断線が考えられる。そこで本法では、これらの諸現象を未然に防止するために、空気の第 2 反応炉

Fig. 1. Schematic diagram of tandem pyrolyzer-GC/MS.

への導入時間を熱分解後の3分間に限定し、それ以後はHeに置換する方法を採用した。そして、10分間の捕捉時間後に、カラムの冷却輪部を手動で小型デュア容器から外した後に、GCオープン温度を昇温させた。

Fig. 2. Analysis of PVC by EGA method.
(0.5 mg, 100–600°C (20°C/min), MS scan: 29–550 amu)

3. 結果と考察

3.1 He 中での PVC の発生気体分析

He 雰囲気下において、パイロライザーを用い連続昇温加熱法により得られた PVC の発生ガスの分析結果を Fig. 2 に示す。横軸 t は分解時間を示し、縦軸はイオン強度を示す。トータルイオンクロマトグラム (TIC) では、250～350°C と 350～600°C にかけて、A と B の二つの大きく緩やかなピークが観測された。A, B ピークの平均マスペクトルを上部に示し、そのスペクトルから特異的なイオンを選択したマスキロマトグラムを下部に示した。ピーク A のマスペクトルにおける質量数 36, 38 のスペクトルから塩化水素が、質量数 78, 91 と 128 からはベンゼン、トルエンとナフタレンの各芳香族化合物が推定される。また、マスキロマトグラムから、質量数 36 のイオンはピーク A の全範囲にわたり溶出しているが、ベンゼンから生じたイオンと考えられる 78 のイオンとそのダイマーと推定できる 128 のイオンは、共にピーク A の全範囲に観測される。このことから、250～350°C の加熱温度範囲において、まず初めに PVC からの脱塩化水素反応が進行し、それとほぼ同時に主鎖のポリエン化とその部分切断が起こり、これらの芳香族化合物が環化反応により生成したものと推測される。

さらに、B ピークの複雑なマスペクトルからは、各種の芳香族化合物に加えて多くの熱分解化合物の存在が推定される。これは脱塩素化反応により生成した主鎖のポリエン構造の熱解裂によって生成したものと推定される。これら化合物の同定には、以下の高分解能キャピラリーカラム

Fig. 3. Comparison of PVC pyrograms between air and helium at 600°C in the reaction chamber.

を用いた GC/MS 分析を用いた。

3.2 He 中における瞬間熱分解生成物とその生成物の空気雰囲気における反応生成物の分析

He 雰囲気での 1 段階目熱分解炉で生成した化合物に対し、さらに反応ガスとして空気を追加した後、下部の 2 段階目の反応炉にて分解操作する方法は、ある種の焼却炉において酸素分圧の低い状態でプラスチックが熔融し、その後燃焼する形態と類似していると考えられる。この模擬状態を、タンデム型パイロライザーを用いて PVC に適応して得たパイログラムを Fig. 3 に示す。縦軸はイオン強度、横軸は保持時間 (t_r) を示している。He 雰囲気下では、PVC の脱塩化水素により生成するポリエン構造の形成と、その後の解裂・環化反応により、A から D ゾーンには種々の芳香族化合物群が顕著に観測される。A はベンゼンを主体とした 1 環類、B はナフタレンを主体とした 2 環類、C はアントラセンを主体とした 3 環類、さらに D はクリセンを主体とした化合物群である。このパイログラムは、瞬間熱分解した生成物をさらに 2 段階目の反応炉を He 雰囲気を通して測定した結果である。これは、柘植らの報告⁹⁾と類似していることから、2 段階目の反応炉では、二次反応を伴わない瞬間熱分解の結果⁵⁾と類似していることから、2 段階目の反応炉では二次反応が生じていないことがわかる。Fig. 4 は熱分解生成物中の低沸点化合物に注目して、保持時間 1 分から 3 分までの領域を拡大したものである。この図から低沸点領域では大きな違いが観測された。

空気と He 雰囲気における二次反応生成物の同定した化合物のリストを Table 1 に示した。図中の番号は Table 1 の番号に相当している。

一方、空気中では、一連の高沸点成分である D ゾーンのクリセン群の化合物を除いて、ほぼ同様な化合物が観測さ

れたが、その濃度は Table 1 に示したように大きく異なる。また全体的に熱分解生成物が低沸点化合物にシフトしており、しかも全く異なる保持時間を示す多くのピークが観測されている。これらのピークに対して推定できる主な酸化化合物にアルデヒドおよび酸化化合物が考えられる。そこで脂肪族アルデヒド類に特徴的なイオンとして質量数 44 を、また、脂肪族カルボン酸の特徴的なイオンである 60 をそれぞれ選択し得られたマスプロットグラムを Fig. 5 に示す。各ピークに対応するそのマスペクトルからは、保持時間約 3 分のペンタナールをはじめとして、炭素数 C10 までのアルデヒド類が同定された。また保持時間約 3.5 分の酢酸をはじめとして、それぞれのマスペクトルから炭素数 C9 のカルボン酸まで同定された。

3.3 He 中における瞬間熱分解生成物とその生成物の空気雰囲気における塩素化反応に伴う主な生成物の分析

PVC の He 中における熱分解生成物 (Fig. 3 中の上図) は、多量の塩化水素とポリエン構造から生じるベンゼンをはじめとする環状芳香族化合物からなる。次に、2 段階目の反応炉に空気を導入し、酸素と多量に存在する塩化水素ガス、ポリエン構造の解裂に伴って生成するジエン化合物、また環状芳香族化合物との酸化分解反応により生成される化合物のうち生成物に注目した。

空気を雰囲気とした場合、塩化水素ガスとの反応熱分解生成物の中で最も顕著な低分子化合物として観測されたものは、テトラクロロエチレンである (Fig. 6)。He 雰囲気下では、このテトラクロロエチレンの生成量は極めて少なく、空気雰囲気下と比べると約 300 倍の生成量の違いが観測された。この理由は高温と酸化条件下により、ポリエン構造の解裂が容易に進行したためと推定できる。

Fig. 4. Comparison of PVC pyrograms ranging from 1 min to 3 min between air and helium at 600°C in the reaction chamber.

Table 1. Comparison of By-products in Helium and Air at 600°C Using Tandem Pyrolyzer-GC/MS System

	Compound name	Helium (peak area)	Air (peak area)	Area ratio Air/He	<i>m/z</i> for chromatogram
1	Ethylene (m.w. 28)	12,918,176	9,270,560	0.72	25
2	Chloromethane (m.w. 50)	7,6824	4,993,424	0.66	49
3	Chloroethane (m.w. 62)	2,468,224	391,008	0.16	61
4	Dichloroethylene (m.w. 94)	20,751	8,729,752	420.69	94
5	Pentadiene (m.w. 68)	14,501,632	464,000	0.03	53
6	Dichloromethane (m.w. 84)	2,485,462	17,324,416	6.97	84
7	Hexene (m.w. 884)	3,666,598	1,130,176	0.13	84
8	Chloroform (m.w. 118)	ND	4,191,024	—	83
9	CCL4 (m.w. 152)	17,903	4,350,098	242.98	117
10	HCL (m.w. 36)	547,140,864	734,431,488	1.34	35
11	Benzene (m.w. 78)	47,230,104	66,450,432	1.41	63
12	Trichloroethylene (m.w. 130)	29,391	5,176,662	176.13	130
13	Heptane (m.w. 100)	322,277	1,590,472	4.94	100
14	Pentanal (m.w. 86)	ND	1,328,080	—	86
15	Acetic acid (m.w. 60)	ND	78,880,320	—	60
16	Toluene (m.w. 92)	172,161,120	52,436,120	0.30	65
17	Hexanal (m.w. 100)	5,944	17,111,464	2878.78	82
18	Tetrachloroethylene (m.fl. 166)	164,421	53,867,712	327.62	166
19	Butanoic acid (m.w. 88)	ND	63,350,320	—	60
20	Chlorobenzene (m.w. 112)	24,602,528	81,965,440	3.33	114
21	Ethylbenzene (m.w. 106)	39,775,156	3,677,376	0.09	77
22	<i>m</i> , <i>p</i> -Xylene (m.w. 106)	32,653,250	1,120,288	0.03	77
23	Styrene (m.w. 104)	113,685,192	5,992,608	0.05	77
24	<i>o</i> -Xylene (m.w. 106)	44,974,928	1,840,768	0.04	77
25	Heptanal (m.w. 114)	194,216	95,643,840	492.46	70
26	Phenylpropene (m.w. 118)	42,88688	1,440,783	0.03	118
27	Pentanoic acid (m.w. 102)	ND	88,637,952	—	60
28	Benzaldehyde (m.w. 106)	28,456,344	128,946,760	4.53	105
29	Propylbenzene (m.w. 120)	10,957,770	1,226,028	0.11	120
30	Trimethylbenzene (m.w. 120)	8,673,900	47,144	0.01	120
31	Phenol (m.w. 94)	10,760,862	4,122,440	0.38	94
32	<i>m</i> -Dichlorobenzene (m.w. 146)	3,163,993	21,312,242	6.74	146
33	Octanal (m.w. 128)	ND	50,305,664	—	84
34	<i>p</i> -Dichlorobenzene (m.w. 146)	2,467,910	7,182,760	2.91	146
35	Hexanoic acid (m.w. 116)	ND	103,644,376	—	60
36	<i>o</i> -Dichlorobenzene (m.w. 146)	3,582,609	63,103,472	17.61	146
37	Naphthalene (m.w. 128)	127,164,920	22,366,926	0.18	102
38	Octanoic acid (m.w. 144)	ND	53,953,184	—	60
39	Trichlorobenzene (m.w. 180)	995,456	45,222,372	45.43	180
40	Methylnaphthalene	58,959,300	25,764,624	0.44	115
41	Tetrachlorobenzene (m.w. 214)	345,637	22,383,232	64.76	214
42	Biphenyl (m.w. 154)	56,734,976	22,050,016	0.39	76
43	Pentachlorobenzene (m.w. 214)	168,465	26,676,184	158.35	248
44	Pentachlorophenol (m.w. 264)	5,156	1,045,439	202.76	266
45	Hexachlorobenzene (m.w. 282)	43,963	13,845,966	314.95	284

—: Infinitive value

Fig. 5. Mass chromatogram of organic acids (*m/z* 60) and aldehydes (*m/z* 44) under air circumstance in the reaction chamber.

Fig. 6. Mass chromatograms of tetrachloroethylene (m/z 166) and library search result in air and helium at 600°C in the reaction chamber.

Fig. 7. Analysis of chlorinated benzene derivatives in the pyrolyzate in air and helium circumstances. (Same full scale range for each compound.)

さらに、ポリエン化合物の解裂に伴う主成分のベンゼンと塩化水素ガスとの高温反応によって生成が予想される塩素誘導体について検討した。これらの塩素誘導体について

の特徴的なイオンを選択して、得られた空気とHe雰囲気下のマスキンググラムをそれぞれFig.7に示す。ここで、モノクロロベンゼンにおける、空気とHe雰囲気条件

Fig. 8. Mass chromatogram of chlorinated phenols under air circumstance at 600°C in the reaction chamber.

下での生成量は Table 1 から 3.3 倍とわずかに多いが、多置換塩素化合物については、ジクロロベンゼンで約 18 倍、その他のトリクロロベンゼンをはじめとして、ヘキサクロロベンゼンに至る二次反応生成物は数十から数百倍の量が観測された。これは明らかに空気存在により塩素化合物の生成が容易になることを示唆している。一方、これら化合物の生成量の繰返し分析の再現性は、同一条件下において 10% 以内であった。

また、酸素と塩素が関与した反応生成物として、塩素化フェノールが考えられる。これらの推定化合物であるフェノール類についての特徴的なイオンのマス chromatogram を Fig. 8 に示す。ここではダイオキシンの前駆物質といわれているクロロフェノール類が顕著に観測され、ごく微量ではあるが、各種のフラン化合物やダイオキシン化合物類が含有されている可能性が示唆された。

4. 結 論

He 中における PVC の熱分解生成物の主成分は塩化水素と多くの環状化合物から構成される。これらの熱分解生成物を空气中でさらに熱分解させることにより、アルデヒド、酸化合物に加えて、多置換の環状塩素化合物、さらに

はその含酸素化合物が生成することが判明した。また、微量ではあるが、ダイオキシン類などの有害物質も含有することが推定される。本研究で使用したタンデム型パイロライザー分析装置は、その反応温度を変化させたり、各種触媒を用いることにより、有害物質生成メカニズムの解明に有効な手法であると考えられる。

謝 辞 本研究について貴重なアドバイスをいただいた東京農工大学院中田宗隆教授、高柳正夫助教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 大栗直毅, 第 3 回熱分解ガスクロマトグラフィー研究会, (1996), p. 74-81.
- 2) 樋口哲夫, 渡辺忠一, 酒井郁男, 日本分析化学会, 第 48 年会講演要旨集, p. 307 (1999).
- 3) 佐藤訓孝, 渡辺忠一, 大谷 肇, 柘植 新, 第 3 回高分子分析討論会講演要旨集, p. 17 (1998).
- 4) 渡辺忠一, ぶんせき, No. 9, 747 (1996).
- 5) 柘植 新・大谷 肇 “高分子の熱分解ガスクロマトグラフィーの基礎 基礎およびデータ集, パイログラム”, No. 50, pp. 172-173 (1989).

Keywords: Tandem Pyrolyzer, Polyvinyl chloride, Pyrolysis, Air circumstances