

熱分解-GC-TOFMSによるリサイクルPET製品の分析

関連製品：質量分析計(MS)

はじめに

サーキュラーエコノミーは天然資源の消費を減らし、既存の資源を最大限に利用することで持続可能な社会の実現を目指す世界的な取り組みである。ポリマー(プラスチック)リサイクルはその実現のために必要不可欠な技術である。例えばPET(ポリエチレンテレフタレート)ボトルはその多くが水平リサイクルによりPETボトルとして再利用されるが、一部はカスケードリサイクル(=ダウンサイクル)として異なる製品に利用される。またより価値の高い製品に利用するアップサイクルも積極的に行われている。いずれのリサイクルにおいても安定した品質を維持するためには材料や製品の評価が不可欠であり、その分析手法としては熱分解-GC-MSが一般的に用いられる。

本MSTipsでは高性能ガスクロマトグラム飛行時間質量分析計JMS-T2000GCおよび未知物質構造解析ソフトウェアmsFineAnalysis AIを用いた、リサイクルPET製品の分析例について紹介する。

実験

サンプルには標準的なPETボトルおよび市販されているリサイクルPET製品(緩衝シート)を用いた。それぞれ0.2mgを秤量し、熱分解-GC-MS法で測定した。イオン化法にはEI法とFI法(Field Ionization)を用いた。得られたデータをmsFineAnalysis AIの差異分析機能を用いて解析した。Table 1に測定条件の詳細を示す。

Table 1 Measurement conditions

Pyrolyzer : EGA/PY-3030D (Frontier Lab)		Mass Spectrometer : JMS-T2000GC (JEOL)	
Sample amount	0.2mg	Ion Source	EI/FI combination ion source
Furnace Temperature	600°C	Ionization	EI : 70eV
Gas Chromatograph : 8890A GC (Agilent Technologies)			FI : FI emitter, Flashing 12mA 30msec
Column	ZB-5MSi (Phenomenex)	IS Temperature	EI : 250°C, FI : No heating
	30m x 0.25mm, 0.25µm	GC-ITF Temperature	250°C
Oven Temperature	40°C(2min)-10°C/min -320°C(30min)	Mass Range	m/z 10-800
Split ratio	100 : 1	Drift compensation	EI : m/z 281.05, column bleed at end time
Carrier gas	He, 1mL/min		FI : m/z 281.05, reservoir every 15min

測定結果

Figure 1にEI測定結果のTICクロマトグラムを示す。いずれのサンプルからも安息香酸や安息香酸ビニルといったPETの主要熱分解が検出された。リサイクルPET製品からはこれに加えていくつかのピークが検出された。

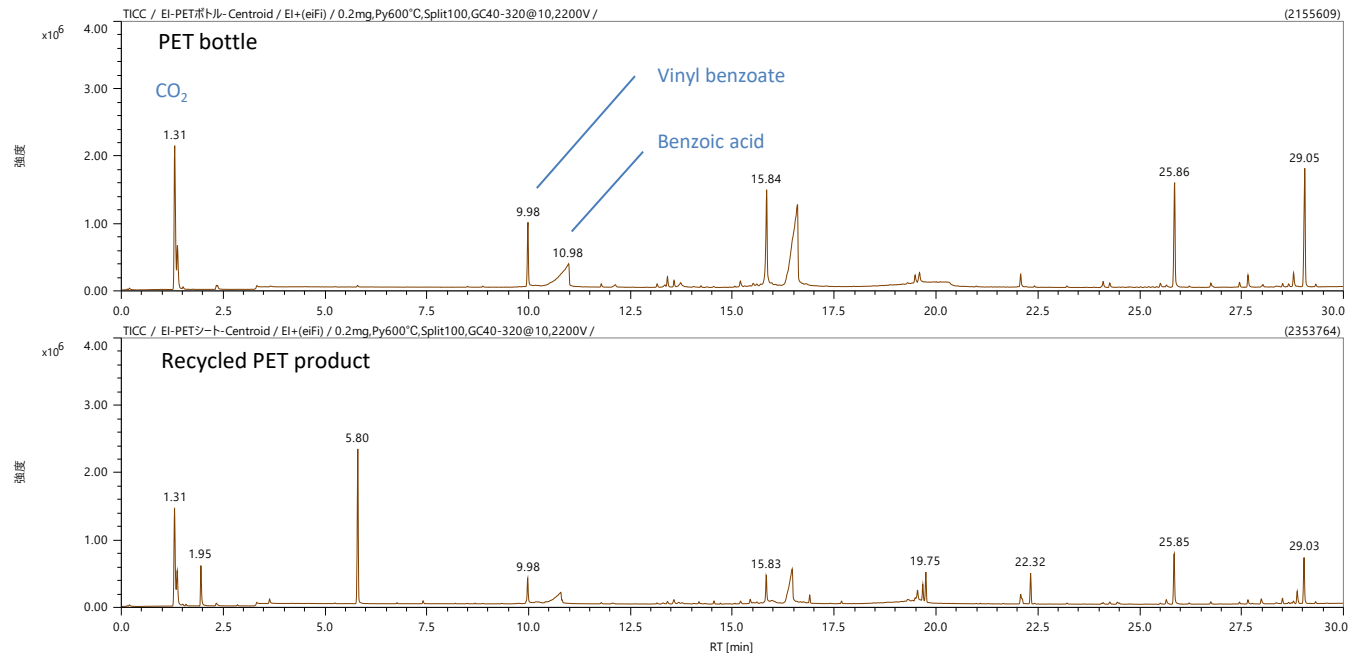


Figure 1 TIC chromatograms

Figure 2にmsFineAnalysis AIの差異分析の結果画面を示す。

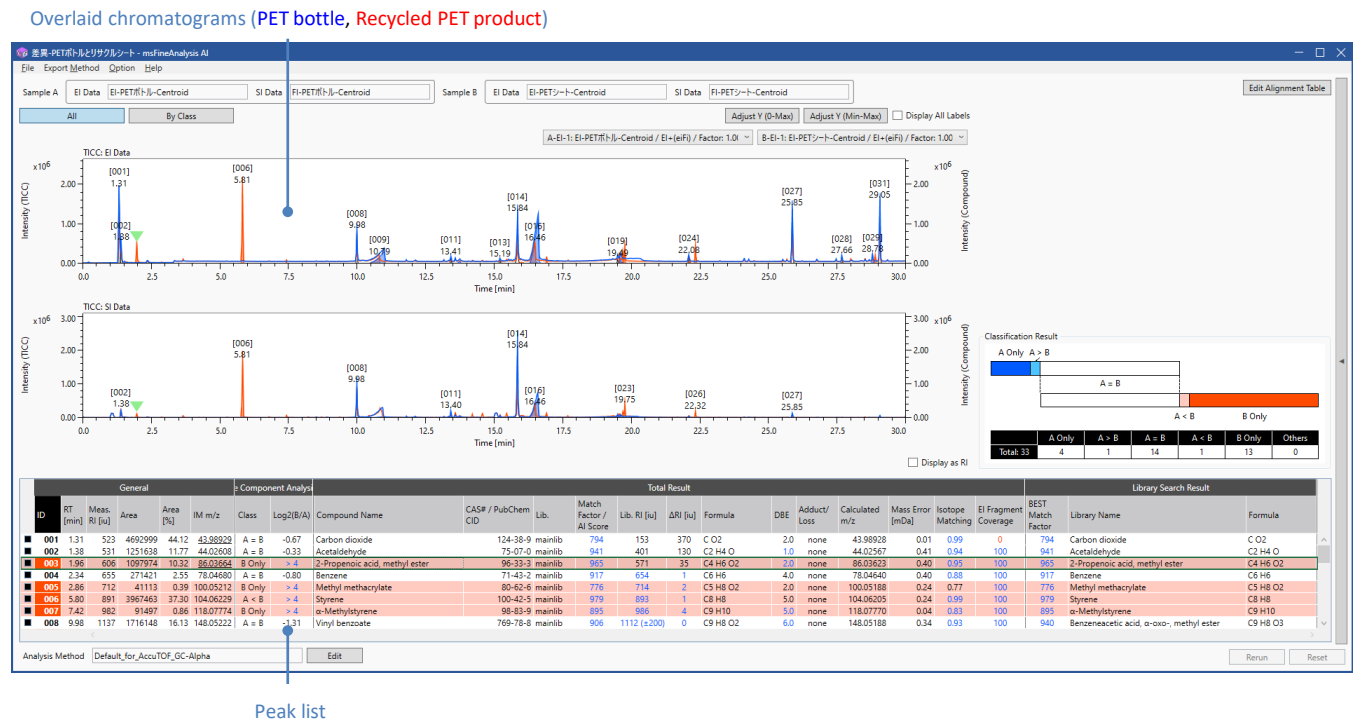


Figure 2 Result window of two-sample comparison

Table 2にピークリストを、Figure 3にリサイクルPET製品で強く検出された成分(赤色のグループ)の構造式を示す。メチルアクリレート、スチレンおよびその混成トライマーが含まれている。このことからリサイクルPET製品にはメチルアクリレート-スチレン(MS)コポリマーが含まれている可能性が示唆された。

Table 2 Peak list

Blue : strong in PET bottle, Red : strong in recycled PET product, White : common components

General						Component Analysis		Total Result									
ID	RT [min]	Meas. RI [iu]	Area [%]	Class	Log2(B/A)	Compound Name	CAS# / PubChem CID	Lib.	Match Factor / AI Score	Lib. RI [iu]	ARI [iu]	Formula	DBE	Calculated m/z	Mass Error [mDa]	Isotope Matching	El Fragment Coverage
001	1.31	523	44.12	A = B	-0.67	Carbon dioxide	124-38-9	mainlib	794	153	370	C O2	2.0	43.98928	0.01	0.99	0
002	1.38	531	11.77	A = B	-0.33	Acetaldehyde	75-07-0	mainlib	941	401	130	C2 H4 O	1.0	44.02567	0.41	0.94	100
003	1.96	606	10.32	B Only	>4	2-Propenoic acid, methyl ester	96-33-3	mainlib	965	571	35	C4 H6 O2	2.0	86.03623	0.40	0.95	100
004	2.34	655	2.55	A = B	-0.80	Benzene	71-43-2	mainlib	917	654	1	C6 H6	4.0	78.04640	0.40	0.88	100
005	2.86	712	0.39	B Only	>4	Methyl methacrylate	80-62-6	mainlib	776	714	2	C5 H8 O2	2.0	100.05188	0.24	0.77	100
006	5.80	891	37.30	A < B	>4	Styrene	100-42-5	mainlib	979	893	1	C8 H8	5.0	104.06205	0.24	0.99	100
007	7.42	982	0.86	B Only	>4	α-Methylstyrene	98-83-9	mainlib	895	986	4	C9 H10	5.0	118.07770	0.04	0.83	100
008	9.98	1137	16.13	A = B	-1.31	Vinyl benzoate	769-78-8	mainlib	906	1112 (±200)	0	C9 H8 O2	6.0	148.05188	0.34	0.93	100
010	10.97	1201	41.68	A = B	-1.50	Benzoic acid	65-85-0	mainlib	953	1172	29	C7 H6 O2	5.0	122.03623	0.26	N/A	100
011	13.41	1373	3.14	A = B	-1.87	Vinyl trans-cinnamate	17719-70-9	mainlib	906	1318 (±200)	0	C11 H10 O2	7.0	174.06753	0.39	0.87	100
012	13.73	1397	3.19	A Only	<-4	4-Vinylbenzoic acid	1075-49-6	mainlib	911	1291 (±219)	0	C9 H8 O2	6.0	148.05188	0.29	0.93	100
013	15.19	1512	2.35	A = B	-1.17	ethenyl 4-acetylbenzoate	19093261	AI	872	1536 (±95)	0	C11 H10 O3	7.0	190.06245	0.74	0.85	100
014	15.84	1565	30.80	A = B	-1.98	bis(ethenyl) benzene-1,4-dicarboxylate	15374889	AI	889	1625 (±95)	0	C12 H10 O4	8.0	218.05736	0.37	0.98	100
015	15.98	1576	3.73	B Only	>4	1,4-Benzenedicarboxylic acid, methyl ester	1679-64-7	mainlib	798	1569	7	C9 H8 O4	6.0	180.04171	-0.42	N/A	100
	16.59	1628	100.00	A = B	-1.77	4-ethenoxycarbonylbenzoic acid	22223159	AI	924	1650 (±95)	0	C10 H8 O4	7.0	192.04171	0.30	0.90	100
018	16.90	1655	2.55	B Only	>4	trimethyl hex-5-ene-1,3,5-tricarboxylate	11425398	AI	679	1681 (±95)	0	C12 H18 O6	4.0	258.10979	0.60	0.76	100
019	19.49	1893	2.04	A = B	-1.29	ethenyl 4-phenylbenzoate	19093270	AI	911	1932 (±95)	0	C15 H12 O2	10.0	224.08318	0.19	0.89	83
020	19.55	1899	4.40	B Only	>4	dimethyl 2-methylene-4-phenylheptanedioate		- User	994	1899	0	C16 H20 O4	7.0	276.13561	0.57	0.80	95
021	19.59	1903	5.00	A Only	<-4	Biphenyl-4-carboxylic acid	92-92-2	mainlib	870	1737 (±219)	0	C13 H10 O2	9.0	198.06753	0.40	0.71	100
022	19.68	1912	3.73	B Only	>4	dimethyl 2-methylene-4-phenylpentanedioate		- User	981	1912	0	C16 H20 O4	7.0	276.13561	0.50	0.48	100
023	19.75	1919	7.84	B Only	>4	dimethyl 2-(2-phenylallyl)pentanedioate		- User	999	1919	0	C16 H20 O4	7.0	276.13561	0.51	0.96	100
024	22.08	2163	3.98	A = B	-0.37	1,2-Ethanediol, dibenzoate	94-49-5	mainlib	906	2108	55	C16 H14 O4	10.0	270.08866	0.24	0.79	100
025	22.12	2168	1.58	B Only	>4	dimethyl 4,6-diphenylhept-6-enoate		- User	986	2168	0	C20 H22 O2	10.0	-	-	-	100
026	22.32	2190	7.87	B Only	>4	methyl 2-phenethyl-4-phenylpent-4-enoate		- User	999	2189	1	C20 H22 O2	10.0	294.16143	0.51	0.88	100
027	25.85	2618	31.33	A = B	-1.15	1-O-(2-benzoyloxyethyl) 4-O-ethenyl benzene-1,4-dicarboxylate	101115782	AI	554	2691 (±95)	0	C19 H16 O6	12.0	340.09414	0.08	0.77	100
028	27.66	2866	3.96	A = B	-1.49	ethyl 3-(acetyloxymethyl)-4-oxo-2-phenylchromene-8-carboxylate	19972752	AI	399	2917 (±95)	0	C21 H18 O6	13.0	366.10979	-0.55	N/A	100
029	28.78	3029	5.13	A > B	-2.44	[PY] PET		- AI	266	3006 (±95)	0	C20 H16 O7	13.0	368.08905	-	-	100
030	28.88	3044	4.02	B Only	>4	[PY] PET		- AI	381	3052 (±95)	0	C19 H16 O7	12.0	356.08905	-	-	100
031	29.05	3071	36.45	A = B	-1.53	ethan-1,2-diyl divinyl diterephthalate		- User	999	3071	0	C22 H18 O8	14.0	410.09962	0.61	0.76	100
032	31.77	3464	2.44	A = B	-1.59	(5,7-dimethoxy-1-oxo-3,4-diphenylisochromen-6-yl) acetate	102581926	AI	457	3356 (±95)	13	C25 H20 O6	16.0	416.12544	-1.62	N/A	100
033	34.63	3742	4.99	A = B	-0.21	bis(2-benzoyloxyethyl) benzene-1,4-dicarboxylate		- User	994	3742	0	C26 H22 O8	16.0	462.13092	1.89	N/A	100

mainlib = The compound name and structural formula obtained by NIST library, AI = AI predicted library, User = Manually edited library

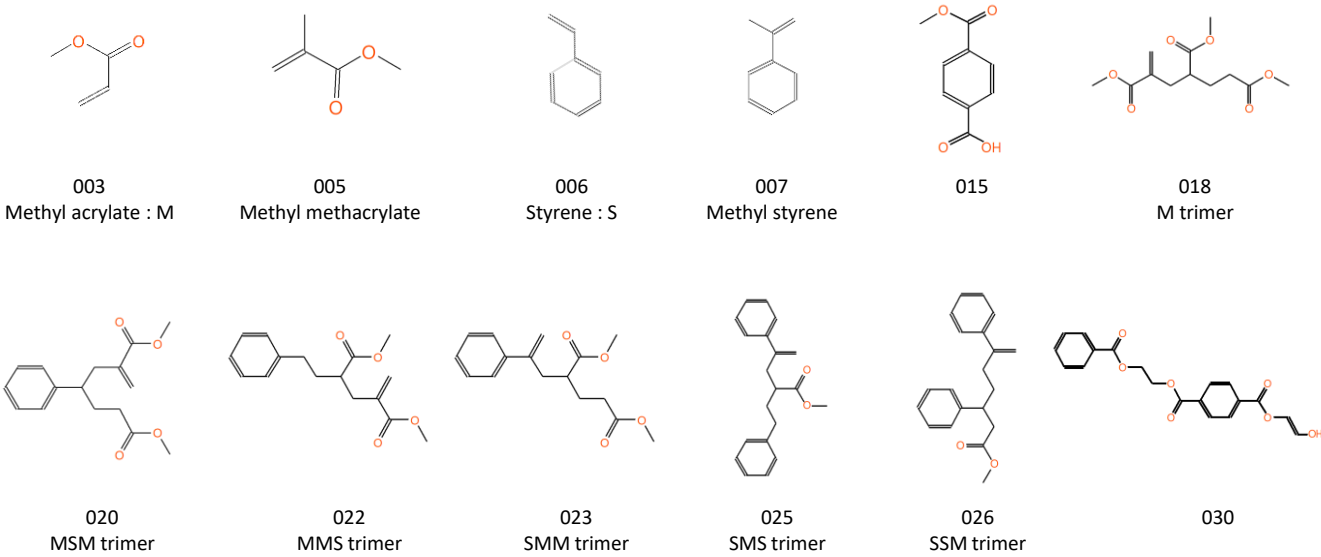


Figure 3 Structural formulas (Red : strong in recycled PET product)

まとめ

msFineAnalysis AIの2検体比較を用いてPETボトルおよびリサイクルPET製品の分析を行った。その結果リサイクルPET製品にMSコポリマーが含まれている可能性を確認することが出来た。このリサイクルPET製品は薄型の高性能緩衝シートでありアップサイクルに相当する。MSコポリマーは成形性や耐候性の向上のためにブレンドされたものと考えられる。

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。