

<熱測定応用研究の頁>

示差熱天秤—質量分析計同時測定法
(TG-DTA/MS)による
熱分解反応の反応速度論的検討Kinetic Studies in Thermal Decomposition
by Simultaneous Thermogravimetric-Differential
Thermal Analysis and Mass Spectrometric
Analysis (TG-DTA/MS)有井 忠, 高田義博
千田哲也, 岸 証

1. はじめに

熱分解反応は, 基本的な無機物質等の脱水反応の研究から始まり, 現在では無機化合物や有機化合物の熱分解熱安定, 燃焼などの研究にも用いられているため, 今後の広い応用が期待される。この反応解析は, 市販のTG-DTAにより広く研究されており, 加熱による試料の重量変化から固体生成物の組成の推定, 並びに熱の出入り情報を加味して化学反応の推定などを同時に行うことができる。しかしながら, 生成物の固相部分においてはX線回折法等により同定可能であるが, 固相での昇華ガス, 液相での蒸発ガス等の発生ガス成分の具体的知見を直接得るには, 熱分析装置のみでは不十分といえる。

従来発生ガス分析として質量分析 (Mass Spectrometry; MS)法が使用されている¹⁾。この手法は, 有機化合物の構造解析の一手段として発達し, 現在ではその利用法も混合ガスの定性, 定量にまで及んでおり, 有機物, バイオ関連に広く用いられるようになった。加えて, スキャンング速度の速いこの手法は, 動的手法である熱分析装置の発生ガス分析計としての連結に非常に適している。TG-DTAとガスクロマトグラフィ/質量分析計(GC/MS)あるいはMSとを結合した複合型発生ガス分析システムがさまざまな分野において注目されてきている²⁾⁴⁾。これは, 複合化により双方の分野での弱点を補完でき, さらに質的に新しい情報が得られることへの期待等の要因によるためと思われる。

近年, スーパーエンブラの開発と応用の発展につれて, プラスチック材料の耐熱性と寿命評価への要求が強まって

いる。従来, 熱天秤の測定結果から様々な研究者等が提案している幾つかの反応速度論的解析法⁵⁾⁷⁾により分解反応の活性化エネルギーを求め, 耐熱寿命予測のデータとすることが行われてきた。しかしながら, 複数の素反応が並進する分解反応では, これらの解析法を適応させることは困難な場合が多い。

ここでは, TG-DTA/MS法による発生ガス分析結果からの反応速度論的解析の検討を行い, 従来法との比較および解析困難な複合反応の応用解析例について紹介する。

2. 装置構成と特長

装置は, TG-DTA装置, GC/MS装置, 接続インターフェース, データ処理の各ブロックから構成され, 目的に応じて2つのモードが選択できる特長を持っている⁸⁾。

2.1 ダイレクトモード: TG-DTA/MS

TG-DTAから直接MSへ導入し, 着目すべき特定成分のイオン強度がTG-DTAと共に変化する経時変化を連続的に温度関数として追跡し解析するリアルタイム測定である。比較的単純な熱分解反応で発生ガス量が多い場合には, マススペクトルのライブラリー検索から発生ガスの同定が行える。

2.2 トラップモード: TG-DTA/GC-MS

TG-DTAから発生するガスをガスサンプラー(1ch, 8ch)の各計量管に一時採取し, その後GC/MSに導入し発生ガス成分の同定を行うバッチ測定である。混合ガスをGCで分離後, 各GCピークについてMSで分析するため, 確度の高い同定が容易である。また, 比較的小量の発生ガスを冷却・濃縮採取する場合にも有効である。
データ処理: MSダイレクトモードにおけるTG-DTAおよびMSのデータは, 市販のNEC PC-9801シリーズのパソコンを用いデータの結合処理が行える。また, マススペクトルのデータ処理については, 絶対及び相対強度で表した各温度や各時間におけるマススペクトルの作図, 各イオン強度の温度依存性曲線(イオンクロマトグラム)の作図, ならびにイオン強度, m/z, スキャン時間の3次元クロマト作図が行える。

また, 加熱に用いる電気炉は抵抗炉に加えて赤外炉による急速加熱システムを搭載でき, 加熱速度を大きく変化させた場合の熱分解や発生ガスの違いが測定できる。

3. シュウ酸カルシューム・一水塩の熱分解反応による反応速度論的解析

熱分解反応の発生ガス分析において, LordとKittelberger等は以下の活性化エネルギー算出法(以下, Lord-Kittelberger法と呼ぶ)を提案している⁹⁾。

昇温速度 β で測定した場合, 特定フラグメントイオンの

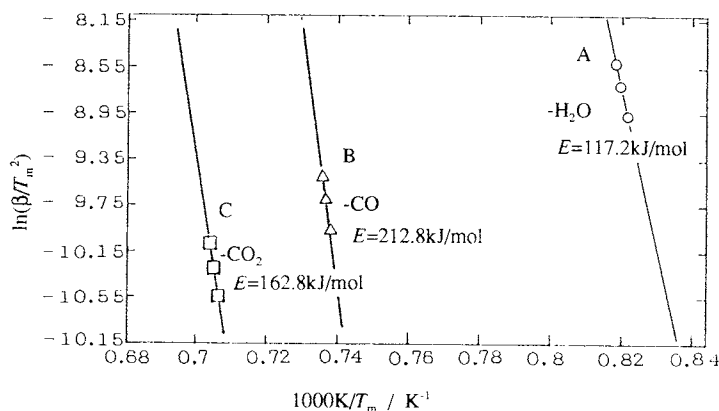


Fig.1 Plots of $\ln(\beta/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ for the first (A), the second (B) and the third (C) decomposition of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Table 1 Comparison of ΔE from Doyle-Ozawa method and Lord-Kittelberger method for the thermal decomposition of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	Ozawa method*1	L-K method*2
A $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$	121.7kJ/mol	117.2kJ/mol
B $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3$	220.4kJ/mol	212.8kJ/mol
C $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$	168.9kJ/mol	162.8kJ/mol

*1 Ref.5, *2 Ref.9

発生量が最大になる温度を T_m とすると以下の式が成り立つ。

$$\ln \frac{T_m^2}{\beta} = \frac{\Delta E}{R \cdot T_m} + \ln \frac{\Delta E}{A \cdot R}$$

ここで、 ΔE は着目する活性化エネルギー、 R は気体定数、 A は頻度因子である。

次に、TG-DTA/MS法を用いて熱分解機構のよく知られているシュウ酸カルシウム・一水塩について本解析法により、個々の分解反応の活性化エネルギーの算出を行った。

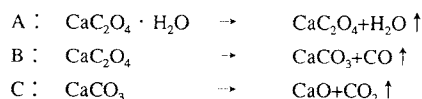


Fig.1にLord-Kittelbergerプロットを示す。それぞれの直線の勾配より、反応A($-\text{H}_2\text{O}$)、B($-\text{CO}$)、C($-\text{CO}_2$)の ΔE を算出した結果、117.2、212.8、162.8kJ/molが得られた。

Table 1は、同時測定により得られたTG値を用いて Doyle-小沢法で解析した ΔE とLord-Kittelberger法からの値を比較した結果を示している。解析結果は、両者の値が測定誤差範囲内でよく一致していることを示し、本解析法の有効性並びに、ハード面では解析値に大きく影響するTG-DTAとMSとを接続するインターフェースでのタイムラグが無いことを実証している。

4. アクリル樹脂の熱分解とMSデータからの活性化エネルギーの算出

測定に用いたMSシステムは、日本電子製二重収束型質量分析計JMS-AX500シリーズおよび理学電機製四重極型質量分析計Q-MSにより、測定に応じてトラップモードとダイレクトモードを切り替えて測定した。

Fig.2は、アクリル樹脂(デュボンコーリアン)をHeフロー中にて昇温速度 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定したときのTG-DTA(DTG)曲線である。 250°C 付近より減量が始まり 600°C までに少なくとも2段階以上の減量が観測できる。DTAおよびDTG曲線から見ると $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ では、数個の反応が併発しているのではないかと推測できるがTG-DTA測定だけでは断定できない。このように複数の活性化エネルギーがほぼ同時に並進して支配しているような系では、Doyle-小沢法によって個々の活性化エネルギーを算出することは困難となる。図中には同時にMSにより観測される全イオン強度曲線(TIC)の変化を示している。この結果からはTG-DTA曲線では不明確な 400°C 付近のピークがそれぞれ 400°C 、 421°C であり 262°C のピークと合わせて3つの分解反応が起こっており、MSの感度が良好であることを示している。Fig.3は、各温度ピークでの発生ガスのマススペクトルの比較を示している。①と②の温度のスペクトルは類似して

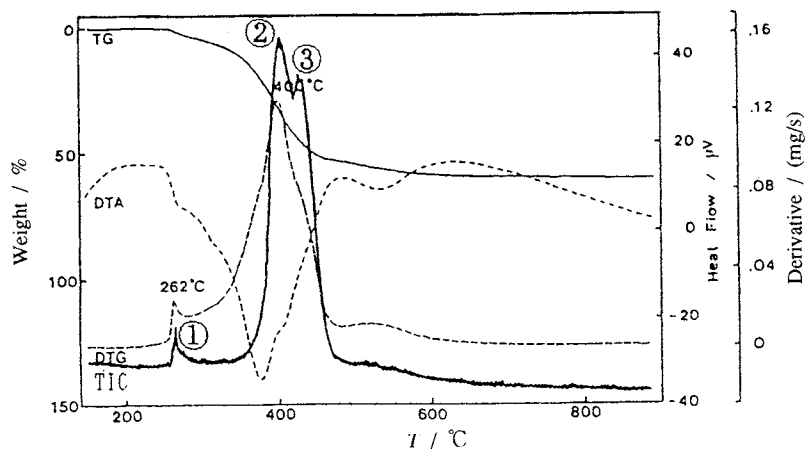


Fig.2 TG-DTA curve and total ion current (TIC) curve for the thermal decomposition of Acryl Resin by Direct TG-DTA/MS method.

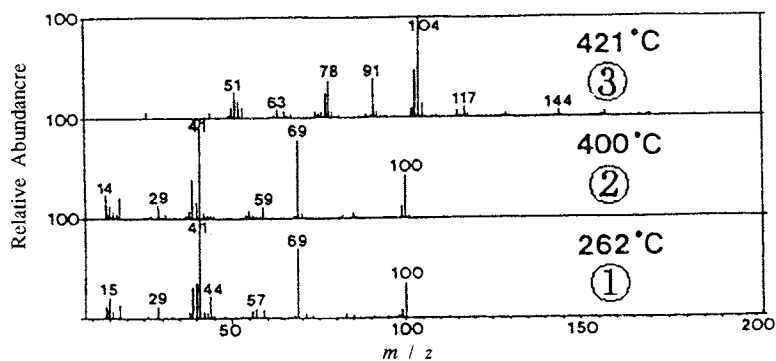


Fig.3 Mass spectra at different temperatures 1,2,3 in Fig.2.

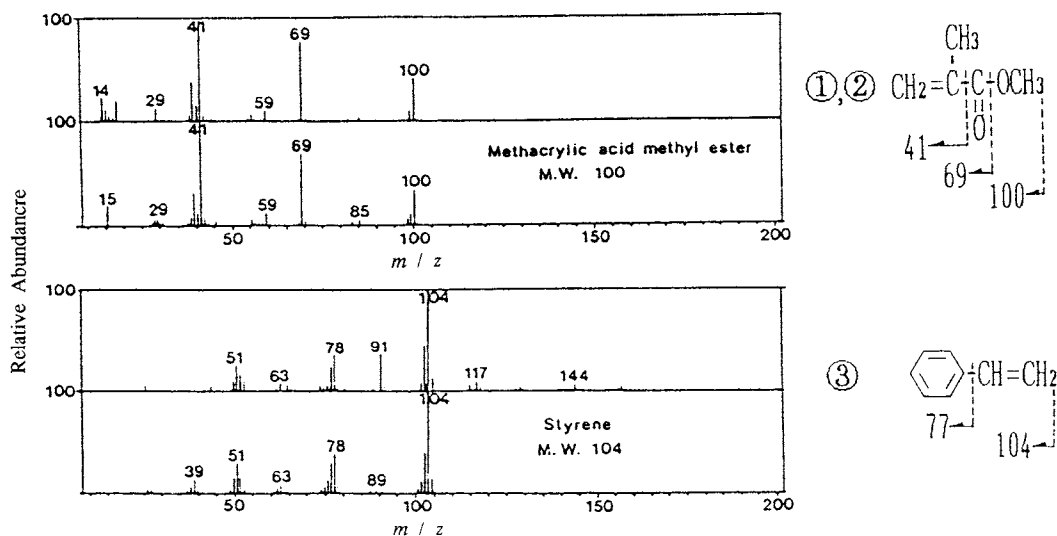


Fig.4 Result of the qualitative analysis by mass spectra library search.

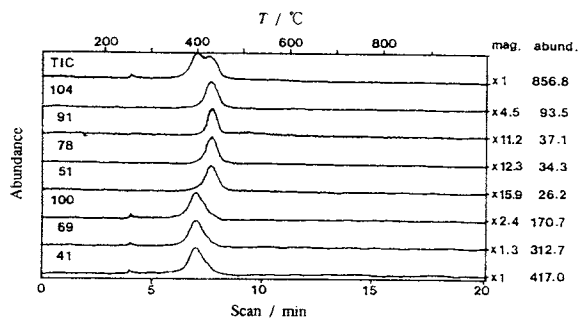


Fig.5 Ion current of the leading fragments for the thermal decomposition of Acryl Resin.

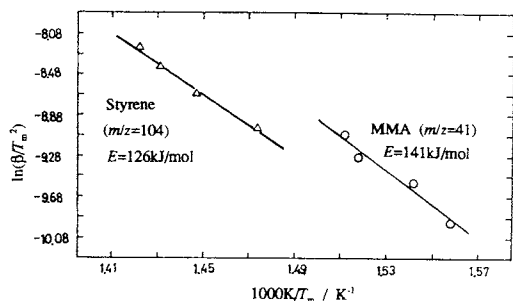


Fig.6 Plots of $\ln(\beta/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ for the first (MMA) and the second (Styrene) degradation of Acryl Resin.

おり、同一成分ガスであることが推定される。Fig.4は、これら3つの測定マススペクトルについてライブラリーサーチした結果であり、それぞれメタクリル酸メチル(MMA)、スチレンと同定された。

次に、Lord-Kittelberger法を用い、熱分解によりMMAおよびスチレンが生成する反応の活性化エネルギーを算出した。Fig.5は、MMAおよびスチレンの主要フラグメントイオンの濃度変化を示している。併発して発生している2成分は明確に分離されており、これらのフラグメントイオンより T_m (MMAは m/z 41, スチレンは m/z 104のベースピークに着目)を昇温速度30, 40, 50°C/minの測定に対して求

め、Lord-Kittelbergerプロットした結果をFig.6に示す。このプロットの傾きからMMAおよびスチレンの生成活性化エネルギーは、それぞれ141, 126kJ/molが得られた。このように、TG-DTA/MSの測定結果を応用したLord-Kittelberger法による速度論的解析は、一般的な解析法では解析困難な複数の反応がほぼ同時に起こる場合にも有効であることが示された。

5. おわりに

熱分析-GC/MS複合装置は、熱分析による複雑な重量変化および反応熱の変化を考慮し解析目的に合致した情報を簡便に得ることができ、しかも微量な熱分解でも高感度で検出可能な手法である。さらに、この手法におけるLord-Kittelberger法の応用により従来困難であった反応解析にも有効であることが期待でき、この特長をいかした対象試料の解析が広がり、この分野における幅広い応用研究が今後盛んに行われるであろう。

文 献

- 1) 土屋利一, “GC-MSとその応用”, 講談社.
- 2) 大谷茂, 久保哲哉, 梶由紀子, 有井忠, 高田義博, 第27回熱測定討論会講演要旨集, 54(1991).
- 3) 有井忠, 高田義博, 岸証, 草井明彦, 野嶋一哲, 第27回熱測定討論会講演要旨集, 48(1991).
- 4) 有井忠, 高田義博, 和知孝宜, 岸証, 前田浩五郎, 質量分析連合討論会講演要旨集, 146(1991).
- 5) 小沢丈夫, “高分子の耐熱性”(神戸博太郎編), p. 267, 培風館.
- 6) E.S.Freeman and Carroll, *J. Phys. Chem.* **62**, 394 (1958).
- 7) J.H.Sharp and J.P.Wentworth, *Anal. Chem.* **41**, 2060 (1969).
- 8) 有井忠, 高田義博, 岸証, 第26回熱測定討論会講演要旨集, 78(1990).
- 9) F.M.Lord and J.S.Kittelberger, *Surface Science* **43**, 173 (1974).