

ノート

加熱時発生ガス光イオン化質量分析法 (EGA-PIMS) による ナイロンの熱分解測定

本村和子, 益田泰明, 有井 忠

(受取日: 2009年4月17日, 受理日: 2009年5月20日)

Thermal Decomposition Measurement of Several Types of Nylons by Evolved Gas Analysis using Photoionization Mass Spectrometry, EGA-PIMS

Kazuko Motomura, Yasuaki Masuda, and Tadashi Arie

(Received April 17, 2009; Accepted May 20, 2009)

Thermal decomposition of Nylons in helium gas atmosphere was studied by EGA-EI (electron ionization) MS and EGA-PI (photoionization) MS. The EI mass spectra were difficult to characterize the decomposition products due to the overlapping of fragmentation ions. On the other hand the PI mass spectra characterized clearly the decomposition products by the parent ions only. It shows that EGA-PIMS is a useful method in the measurement of thermal decomposition of polymers.

Keywords: EGA-MS; Thermal decomposition; Nylon, Photoionization

1. はじめに

熱分析は、試料の物理的または化学的な熱変化をマクロに把握する手法として幅広い分野で用いられているが、具体的にどのような反応が起きているのかといったミクロな情報を得る為には、他の手法と組み合わせた複合測定を行うことが必要となる。一方、発生ガス分析法 (Evolved Gas Analysis, EGA) および発生ガス検知法 (Evolved Gas Detection, EGD) は、キャリアガス気流中で試料を一定速度で加熱した際に試料から発生するガスを検出器に導き温度の関数として記録する分析手法であり、単独よりも熱分析法との併用で用いられることが多い¹⁾。近年では、EGAと熱分析の複合測定として、示差熱天秤 (TG-DTA) と

質量分析計 (MS) の組み合わせが広く普及している。これは、TG-DTA 内で試料を加熱した際に発生するガス種が、どのようなものを定性するのに適した分析手法である。EGA および EGD で用いられるガス検出器としては他に、熱伝導度型検出器 (TCD)、水素炎イオン化検出器 (FID)、赤外分光光度計 (IR) 等が挙げられるが、ガス検出器の中でも MS は、高感度且つ迅速に測定できる特長から、現在では発生ガス質量分析 (EGA-MS) が最も汎用的に利用されている。

本稿では EGA-MS の中でも、特に光イオン化 (photoionization, PI) 法を用いた EGA-PIMS の有用性を証明するべく、一般的なイオン化法である電子イオン化 (electron ionization, EI) 法を用いた EGA-EIMS との比較

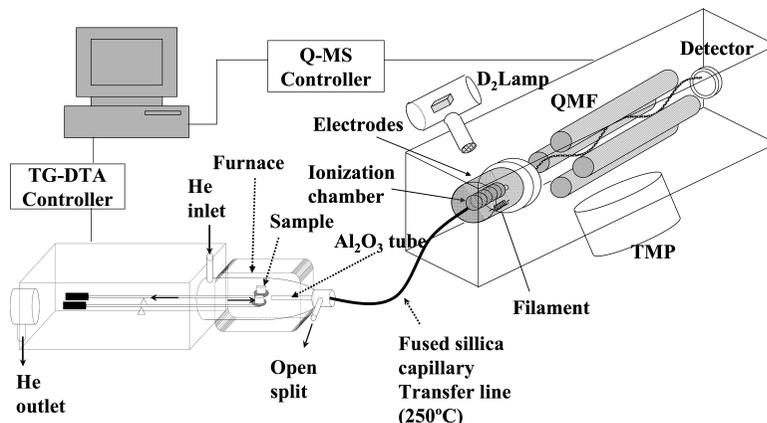


Fig.1 Schematic diagram of TG-DTA(EGA)-PI/EIMS. Q-MS; Quadrupole mass spectrometer, QMF; Quadrupole mass filter, TMP; Turbo molecular pump.

として類似構造を持つナイロン数種について測定を行い、その結果から両者の識別効果を評価した。

2. 装置概要

TG-DTA の試料部で発生したガスをリアルタイムにMSへと導入する経路であるインターフェース部には大きく分けてキャピラリー型とスキマー型の2種類がある。キャピラリー型インターフェースは、キャピラリーチューブ(細い管)を用いてTG-DTAとMSを接続する (Fig.1)。発生したガスのキャピラリー内での変質や凝縮を防ぐ為に、キャピラリーチューブ内壁面の不活性化とインターフェース部の保温が必要となるが、測定者の安全面、発生ガスの変質・2次反応の恐れ等からインターフェース部を高温に保持することは望ましくない。しかしながら保持温度が低いと、高沸点成分がインターフェース内でガス凝縮を起こし、測定が困難となる。インターフェース部の保持温度については注意を必要とする。このような問題を有しながらも、キャピラリー型インターフェースが汎用的に用いられている理由としては、メンテナンスの簡便性が挙げられる。これに対しスキマー型インターフェースは、先端部に細孔(スキマー)をもつ外径の異なった2種類の石英管を重ね合わせた構造で、試料から発生したガスはジェットセパレータ効果によりMS部へ導入される (Fig.2)。構造や操作性がやや複雑である為、専用機的な位置づけにあるが、インターフェース部が試料と同温度に加熱される為、導入経路でのガスの凝縮や2次反応が起こりにくく、キャピラリー型インターフェースが不得意とする高沸点成分の測定でその優位性を発揮する。²⁾

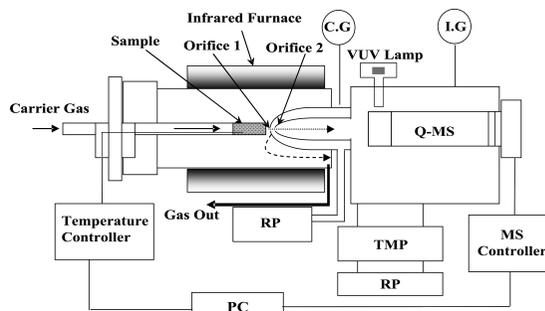


Fig.2 Schematic diagram of Skimmer type EGA-PI/EIMS. C.G; Crystal gauge, I.G; Ion gauge, VUV; Vacuum ultraviolet, Q-MS; Quadrupole mass spectrometer, RP; Rotary pump, TMP; Turbo molecular pump, PC; Personal computer.

3. 光イオン化質量分析 (PIMS)

EGA-MSで主に使用されているイオン化法は、一般にEI法である。このEI法では測定成分のガス分子のイオン以外にフラグメント(解裂)イオンが生成されることで、測定成分の分子構造に起因した特徴的なマススペクトルが得られるが、多成分のガスが同時に発生する場合にはそれぞれのマススペクトルが重なり合う為、マススペクトルの解析が困難となる。この様な場合、複数発生したガスを分離して測定するTG-GC/MSが定性分析に大変有用な手段となる。³⁾しかしながら、発生ガスを一旦トラップする必要がある為にリアルタイム性(ガス発生温度の情報)が失われる他、ガス成分が熱履歴で変化する恐れがあるといった問題点が挙げられる。そこで、著者等は真空紫外(VUV)光源

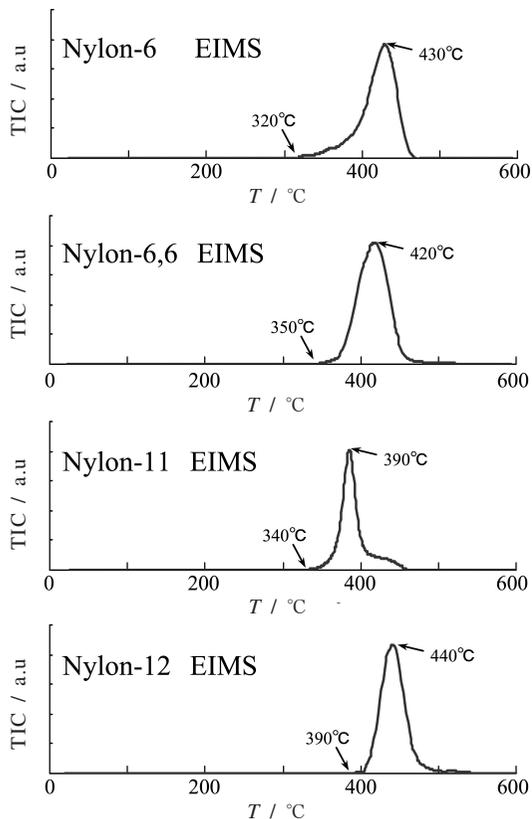


Fig.3 TIC (Total ion current) curves of Nylon-6, Nylon-6,6, Nylon-11 and Nylon-12 obtained by EGA-EIMS.

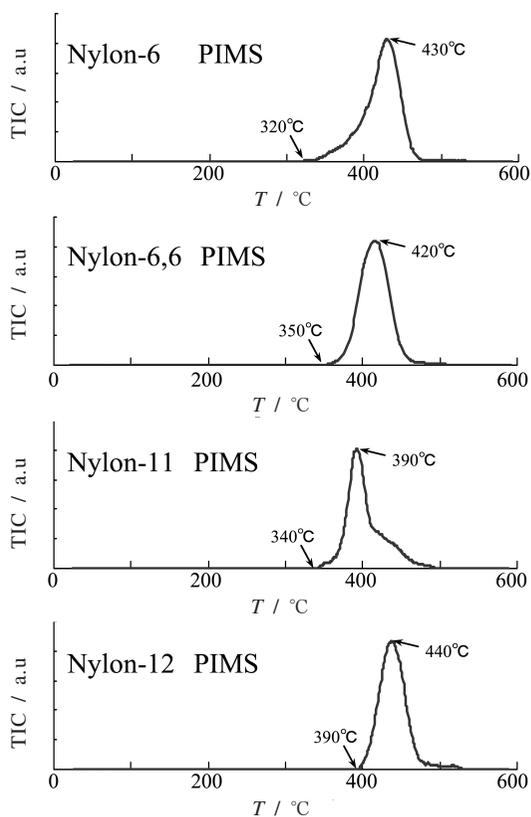


Fig.4 TIC (Total ion current) curves of Nylon-6, Nylon-6,6, Nylon-11 and Nylon-12 obtained by EGA-PIMS.

を用いたPI法を採用し、フラグメンテーションを起こさず有機ガス成分の分子イオンのみを選択的に検出するEGA-PIMSを開発した。⁴⁾ これにより、EIMSでは解析が困難となるような多成分のガスが同時発生する系においても、PIMSを用いることでリアルタイムで且つより明確に多成分のガスを弁別することが可能となる。なお、PIイオン化源はキャピラリー型、スキマー型インターフェースを問わず搭載でき、目的に応じてイオン化法 (EI, PI) を切り替えての測定が可能である。

4. 測定

4.1 試料および測定条件

加熱により複数の有機ガスが同時に発生する例として、ポリマーの熱分解が挙げられる。本研究では、類似構造を持つナイロン-6, ナイロン-6,6, ナイロン-11, ナイロン-12についてEGA-EIMSおよびEGA-PIMS測定を行い両者の結果を比較した。測定はリガク製TPD type R Photoを用

い、試料量 5 mg とし、昇温速度 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で高純度Heガスフロー (200 ml min^{-1}) 中にて、測定範囲 $m/z = 20 \sim 200$ を1スキャンあたり2°Cのスキャン速度で行った。

4.2 結果および考察

Fig.3,4にナイロン-6, ナイロン-6,6, ナイロン-11, ナイロン-12の分解時に発生したガスの総イオン電流曲線 (TIC) を示す。各ナイロンとも400°C付近において単一のTICピークが観測され、単調な熱分解挙動を示す。

Fig.5,6に**Fig.3,4**で示したTICのピークトップ温度におけるマススペクトルの比較を示す。EIMSのマススペクトル (**Fig.5**) では発生したガス成分の分子イオンやフラグメントイオン同士が低い m/z 領域で互いに重なり合い、非常に類似したスペクトルとして観測される為、これらのマススペクトルから直接各試料間の違いを識別することは困難である。これに対し、PIMSのマススペクトル (**Fig.6**) では発生ガス成分の分子イオンのみが観測されるので、試料

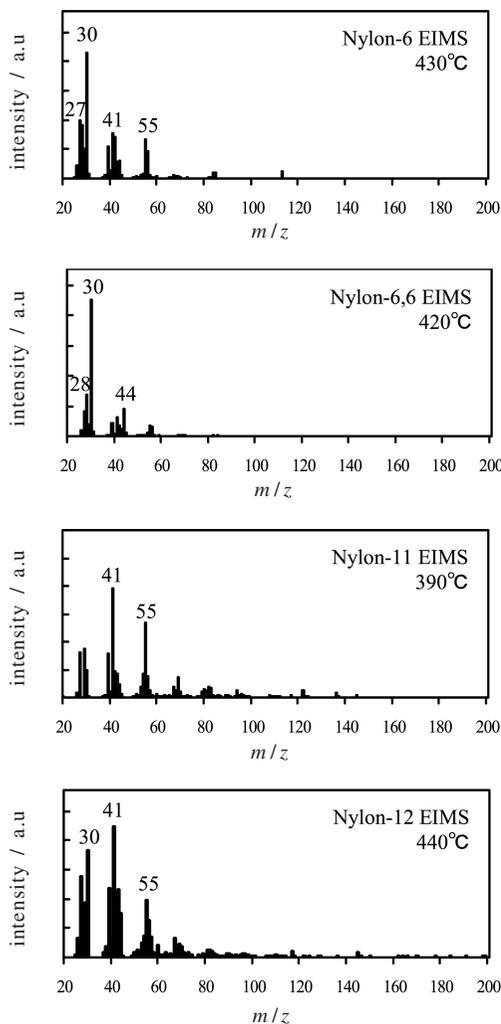


Fig.5 Mass spectra obtained at TIC peak temperatures by EGA-EIMS for Nylon-6, Nylon-6,6, Nylon-11 and Nylon-12.

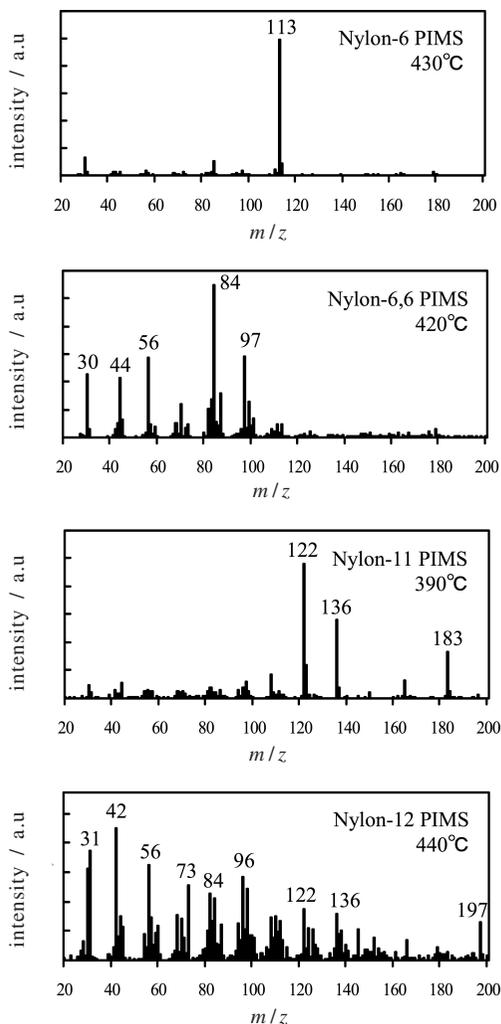


Fig.6 Mass spectra obtained at TIC peak temperatures by EGA-PIMS for Nylon-6, Nylon-6,6, Nylon-11 and Nylon-12.

の違いはマススペクトルによって明確に識別出来る。⁵⁾ PIMS で得られたそれぞれのメインピークは、各ナイロンの骨格構造に起因する特徴的な成分を示しており、ナイロン-6ではカプロラクタム ($C_6H_{11}NO$, m/z ; 113)、ナイロン-6,6ではシクロペンタノン (C_5H_8O , m/z ; 84)、ナイロン-11ではウンデカノラクタム ($C_{11}H_{21}NO$, m/z ; 183)、ナイロン-12ではラウロラクタム ($C_{12}H_{23}NO$, m/z ; 197) の分子イオンが確認出来る。

このように、EGA-PIMS はポリマーのキャラクタリゼーションに有効な手段として期待される。

文 献

- 1) 齋藤安俊, 物質科学のための熱分析の基礎, 共立出版 (1990).
- 2) T. Arii, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **56**, 189 (2008).
- 3) T. Arii, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **51**, 235 (2003).
- 4) T. Arii, S. Otake, Y. Takata, and S. Matsuura, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **54**, 243 (2006).
- 5) 大竹智士, 本村和子, 有井 忠, 第43回熱測定討論会要旨集 158 (2007).

要 旨

ヘリウム雰囲気中におけるナイロンの熱分解測定をEGA-EIMSおよびEGA-PIMSにて行った。EIマスペクトルではフラグメントイオンが重なり合っており、熱分解成分の特定は困難だが、PIマスペクトルでは親イオンだけが検出されるので、分解成分が明確に特定付けられた。光イオン化法を用いたEGA-PIMSは、ポリマーの熱分解測定において有用な手法となる。



本村和子 Kazuko Motomura
(株)リガク SBU熱分析グループ,
Rigaku Corp., TEL 042-545-8128, FAX
024-545-8158, e-mail: kazuko-m@
rigaku.co.jp
研究テーマ:加熱時発生ガス分析
趣味:ジョギング, ゴルフ



益田泰明 Yasuaki Masuda
(株)リガク SBU熱分析グループ,
Rigaku Corp., TEL 042-545-8128, FAX
024-545-8158, e-mail: y-masuda@
rigaku.co.jp
研究テーマ:熱分析アプリケーション
趣味:音楽



有井 忠 Tadashi Arii
(株)リガク SBU熱分析グループ,
Rigaku Corp., TEL 042-545-8126, FAX
024-546-1498, e-mail: t-ariii@rigaku.
co.jp
研究テーマ:熱分析の新技术に関する研
究, 加熱時発生ガス分析
趣味:スポーツ観戦, テニス