

TG-DTA/GC-MS

測定データ集

株式会社リガク

応用技術センター

1. Polycarbonate の分解

PC (ポリカ - ボネ - ト)は熱可塑性樹脂中でもガラス転移温度、分解温度が高く、衝撃強度にも優れ、光透過性、精密成形性などの寸法安定性も良好なため広範囲に利用されています。

PC の分解について

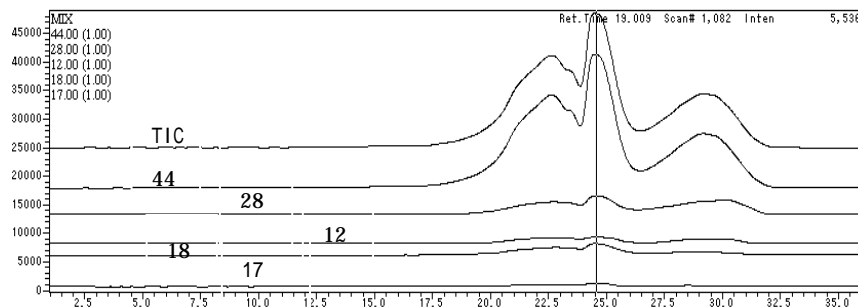
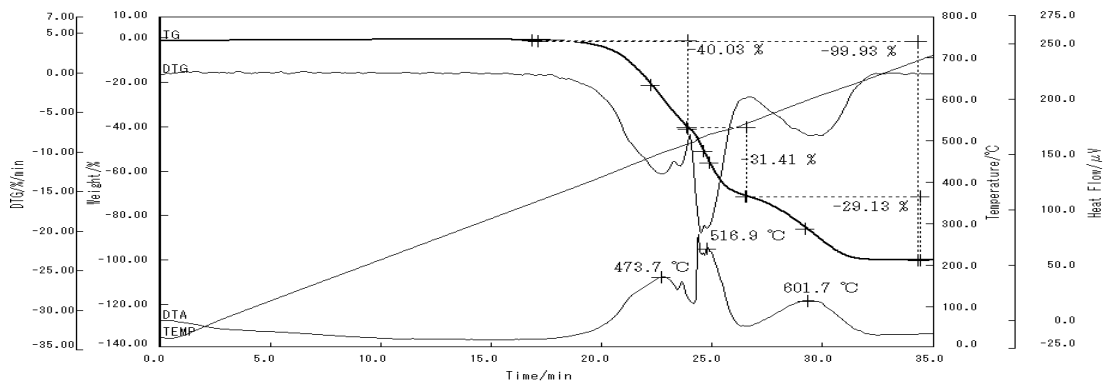
1-1. He/O₂ 中の分解による発生ガスをダイレクトモ - ド

1-2. He 中の分解による発生ガスをトラップモ - ド

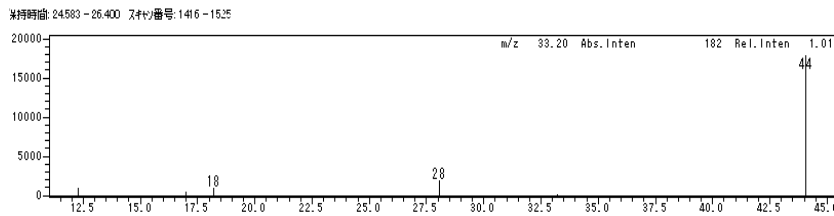
で分析した結果および市販のコンパクトディスクの分解と比較した例を以下に示します。

測定機種 Thermo Plus 2、TG-8120、MS-IF (理学電機製)
GCMS-QP5050A (島津製作所製)

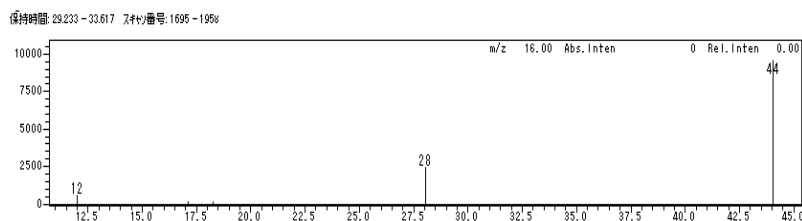
1-1 [O₂(20%)/He] 中の分解、ダイレクトモ - ド測定



TICと
イオンクロマトグラム
(m/z 44, 28, 12, 18, 17)



発生ガス(515)
のマススペクトル



発生ガス(600)
のマススペクトル

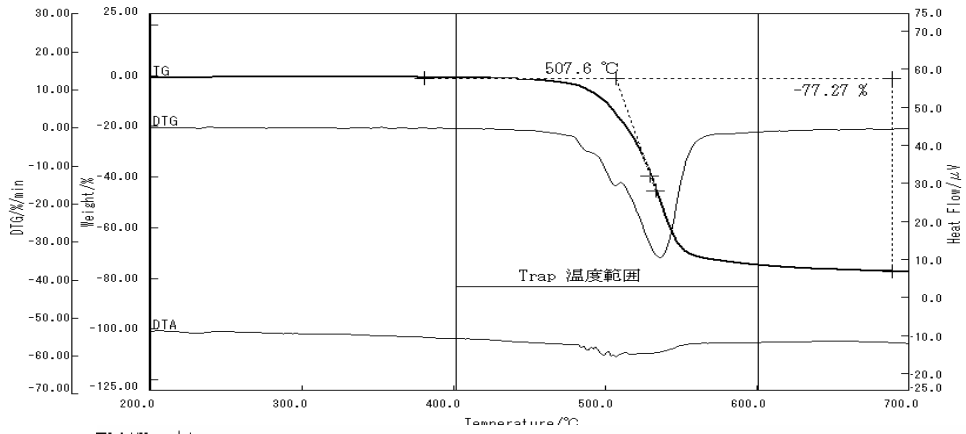
測定結果

PCの分解(燃焼)開始温度は約420℃です。TGの減量はDTGより判断して3段階(400～500℃、～520℃、～660℃)に現われ、それに伴いMSにも3段階にガスの発生が観測されます。DTAにも燃焼による発熱ピークがそれぞれ見られます。

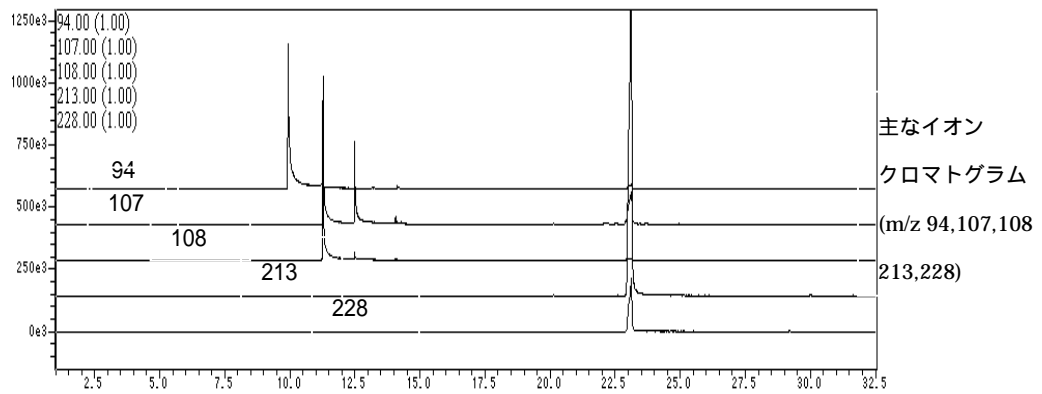
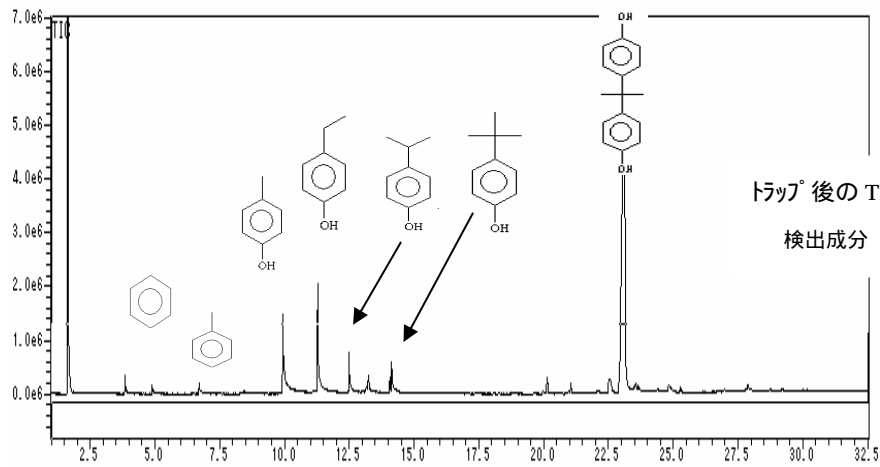
検出された主なガス成分はCO₂(m/z 44,28,12)とH₂O(m/z 17,18)です。520℃付近から660℃付近においては炭化した樹脂分の燃焼によるCO₂の発生が認められます。

測定条件	試料量	1.71mg
	測定温度範囲	室温～700
	昇温速度	20℃/min
	雰囲気	O ₂ (20%)/He(80%)
	流量	300 ml/min
	スキャン範囲	m/z 10～350

1-2 PCのHe中の分解、トラップモ - ド測定



TIC & MIC スキヤ



測定結果

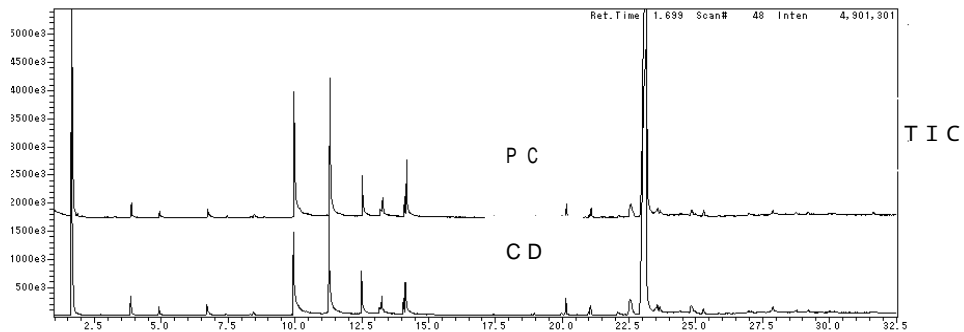
TIC のピ - クについてマススペクトルで同定した結果からは、リテンションタイム 10 分、11 分、14 分のピ - クはそれぞれフェノ - ル、メチル-フェノ - ル、エチル - フェノ - ル等フェノ - ル誘導体であることが分かります。

リテンションタイム 23.5 分付近のピ - クは、原料成分であるビスフェノ - ル - A (m/z ; 213、228)であることが分かります。

測定条件	試料量	0.36mg
	トラップ温度	400 ~ 600
	雰囲気及び流量	He - 300 ml/min
	スキャン範囲	m/z 10 ~ 350

Polycarbonate

1-3 市販コンパクトディスクとの比較



PC と市販の CD(コンパクトディスク)を同一条件でトラップモ - ド測定した TIC の結果です。両者を比較するとスペクトルは類似のパタ - ンで、発生ガス成分も殆ど同じです。このことから CD はポリカ - ボネイト樹脂で作られていることが分かります。

2. 紙の分解

紙の主成分はセルロースですが、普通紙の他に印刷時にインクとの適合性(なじみ)を良くするため、表面に無機化合物をコートしたものもあります。

コート紙の分解について

2-1. He 中の分解による発生ガスをダイレクトモード

2-2. He/O₂ 中の分解による発生ガスをダイレクトモード

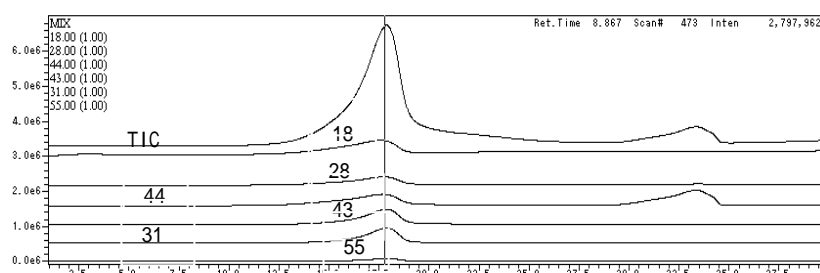
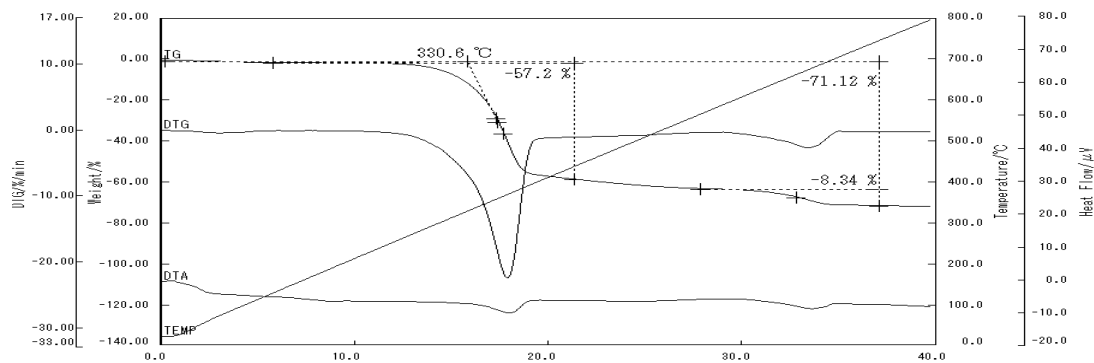
普通紙の分解について

2-3. He/O₂ 中の分解による発生ガスをダイレクトモード

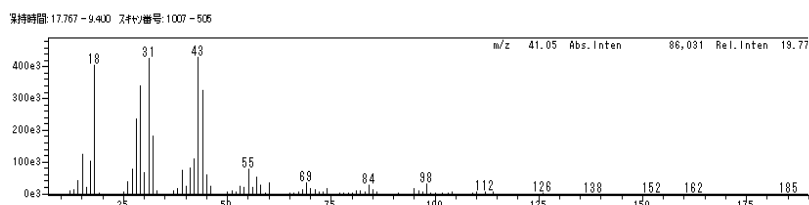
で分析した結果を以下に示します。

測定機種 Thermo Plus 2, TG-8120, MS-1F (理学電機製)
GC-MS (QP-5050A) (島津製作所製)

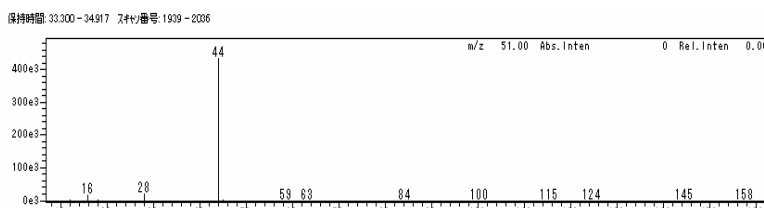
2-1 コート紙の He 中の分解、ダイレクトモード測定



TIC と
イオンクロマトグラム
m/z 18, 28, 44, 43, 31, 55



発生ガス(370)のマススペクトル(セルロースの一部
m/z 31, 43, 55, ----)



発生ガス(680)のマススペクトル(脱炭酸による CO₂ m/z44, 28)

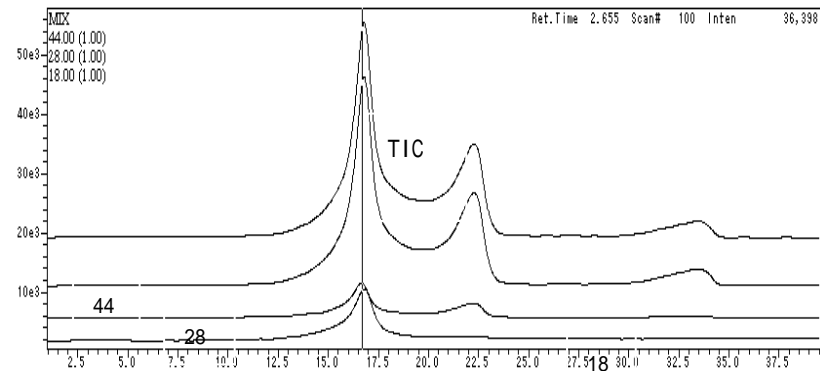
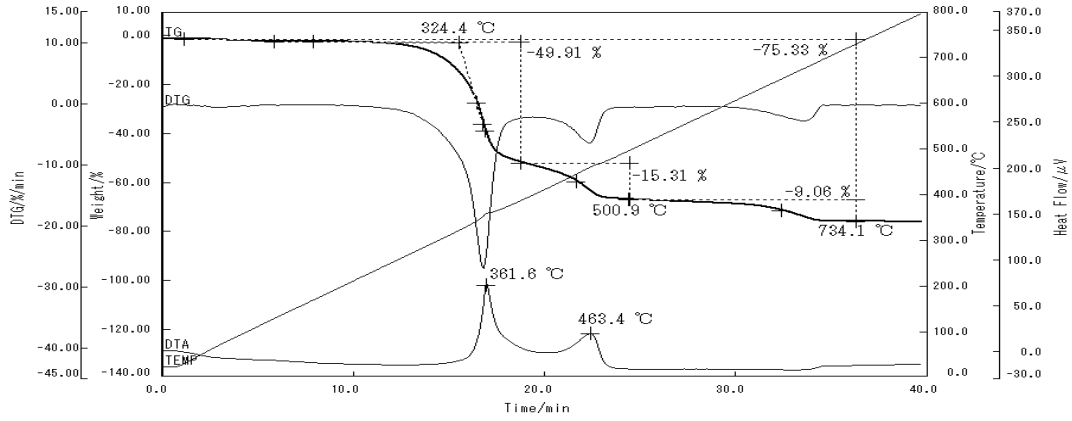
測定結果

TG-DTA の結果から、250 ~ 400 に主要な分解が認められ(減量率は約 57%)、同じ温度域でガスの発生が TIC(Total Ion Current)にも現れています。さらに 600 付近にも減量が現れています。

250 ~ 400 の発生ガスはマススペクトルの結果から、セルロースの分解によるものと考えられます。600 付近の分解のピークは紙に塗布された無機化合物の炭酸ガスの脱離によるものであることが分かります。このことからコート紙には無機化合物が含まれていることが推定されます。

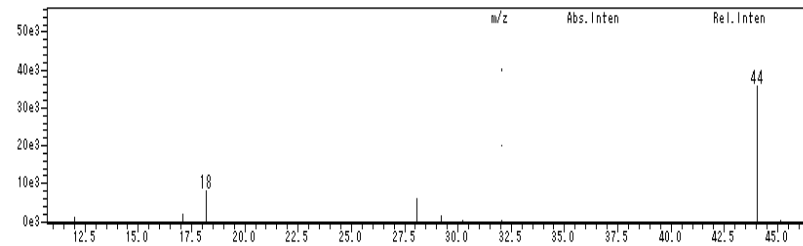
測定条件	試料量	3.11mg
	測定温度範囲	室温 ~ 800
	昇温速度	20 /min
	雰囲気及び流量	He - 300 ml/min
	スキャン範囲	m/z 10 ~ 300

2-2 コ - ト紙の [O₂(20%)/He] 中の分解、ダイレクトモ - ド測定



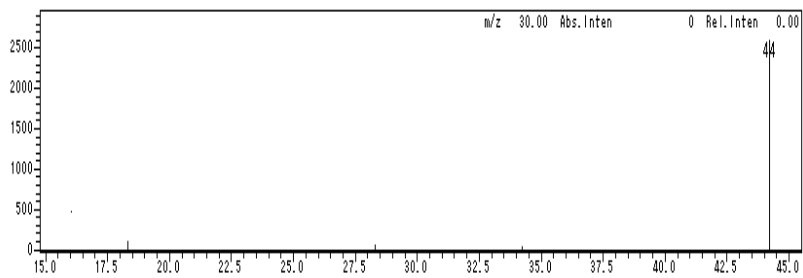
TICと
イオンクロマトグラム
(m/z 44, 28, 18)

保持時間: 16.717 - 10.360 スキャン番号: 944 - 962



発生ガス(360)の
マススペクトル

保持時間: 33.367 - 35.417 スキャン番号: 1943 - 2066



発生ガス(680)の
マススペクトル
CO₂ (m/z 44, 28)の発生

測定結果

TG-DTA においては、250 付近から 500 にかけて 2 段階の分解燃焼による減量および発熱ピーク、続いて炭化した成分の燃焼による減量と発熱ピークが見られます。TG の減量率は 250 ~ 500 で 65%、500 ~ 700 とで 9% になっており、有機物による総減量率は 74% で、残り 26% が灰分になります。

各温度域で発生するガスのイオンクロマトグラム、マススペクトルより、

250 ~ 400 では H_2O (m/z 17, 18)、 CO_2 (m/z 44, 28)、

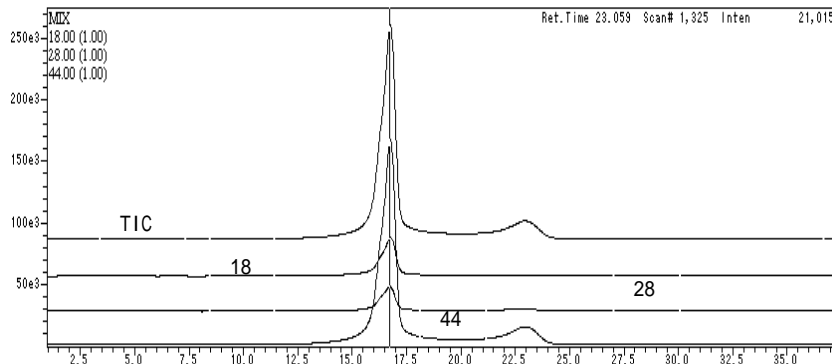
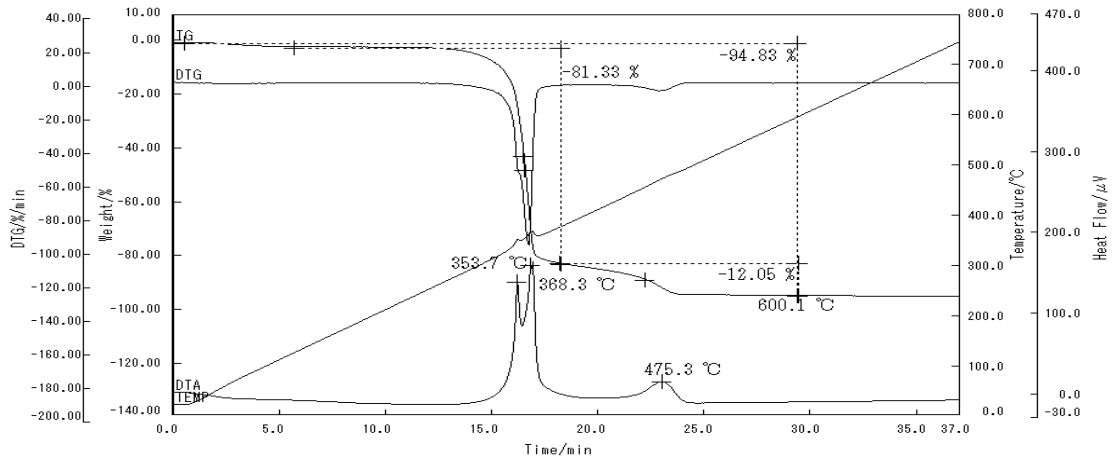
400 ~ 500 では CO_2

550 ~ 700 では CO_2

が発生していることが分かります。

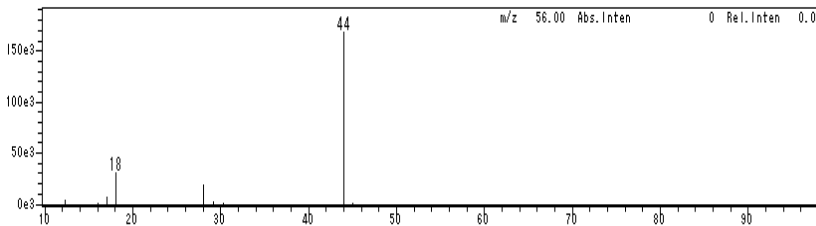
測定条件	試料量	3.16mg
	測定温度範囲	室温 ~ 800
	昇温速度	20 /min
	雰囲気	O_2 (20%) / He (80%)
	流量	300 ml/min
	スキャン範囲	m/z 10 ~ 300

2-3 普通紙の [O₂(20%)/He] 中の分解、ダイレクトモード測定



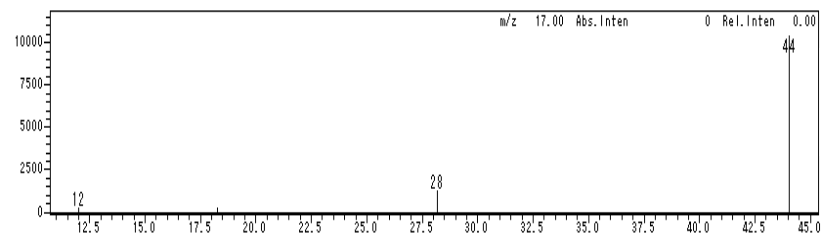
TICと
イオンクロマトグラム
(m/z 18, 28, 44)

保持時間: 16.700 - 20.000 検体番号: 943-114f



発生ガス(360)の
マススペクトル

保持時間: 22.917 - 20.133 検体番号: 1316-114g



発生ガス(475)の
マススペクトル

測定結果

TG(DTG)-DTA では、250 ~ 550 にかけて 2 段階の減量と発熱が認められます。減量に対応してガスの発生が TIC(Total Ion Current)上に現れています。360 に現われているピークは有機物の分解燃焼によるもので、発生ガス成分はマススペクトルから H₂O と CO₂ であり、475 の発生ガスはマススペクトルから CO₂ であることが分かります。

測定条件	試料量	3.16mg
	測定温度範囲	室温 ~ 750
	昇温速度	20 /min
	雰囲気	O ₂ (20%)/He(80%)
	流量	300 ml/min
	スキャン範囲	m/z 10 ~ 300

3. PETの分解

PET(ポリエチレンテレフタレート)は強靱で耐熱性に優れ、対候性も良好であり、フィルム、繊維および飲料用容器に多用されています。

PETの分解について

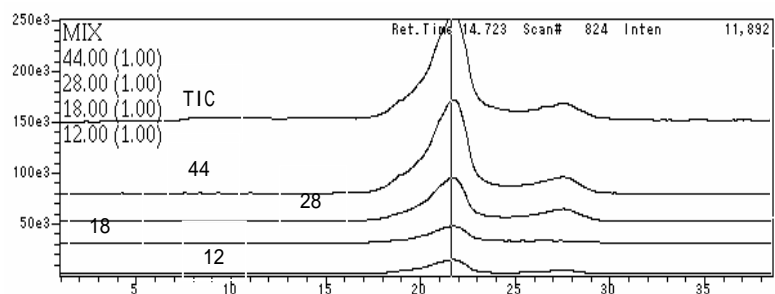
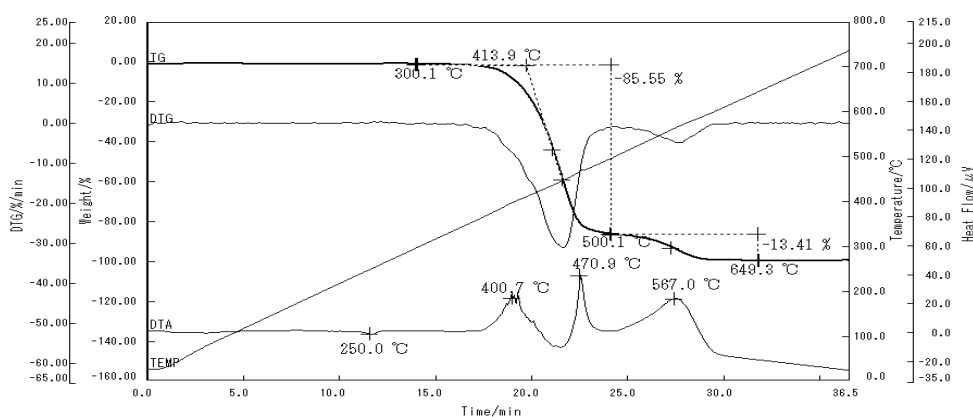
3-1. He/O₂中の分解による発生ガスをダイレクトモード

3-2. He中の分解による発生ガスをトラップモード

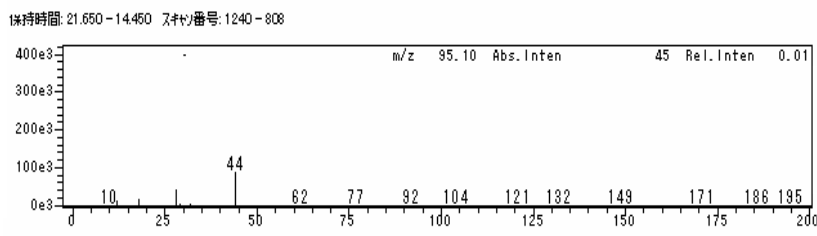
で分析した結果を以下に示します。

測定機種 Thermo Plus 2、TG-8120、MS-IF (理学電機製)
GCMS-QP5050A (島津製作所製)

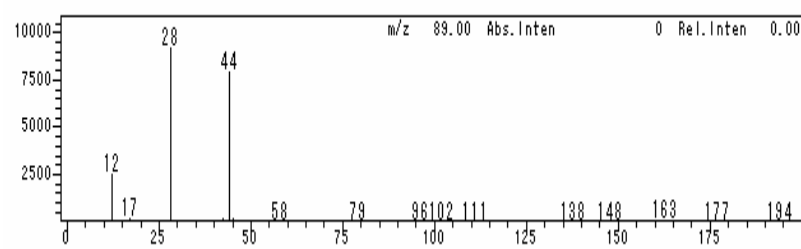
3-1 [O₂(20%)/He]中の分解、ダイレクトモード測定



TICと
イオンクロマトグラム
(m/z 44, 28, 18, 12)



発生ガス(450)の
マススペクトル



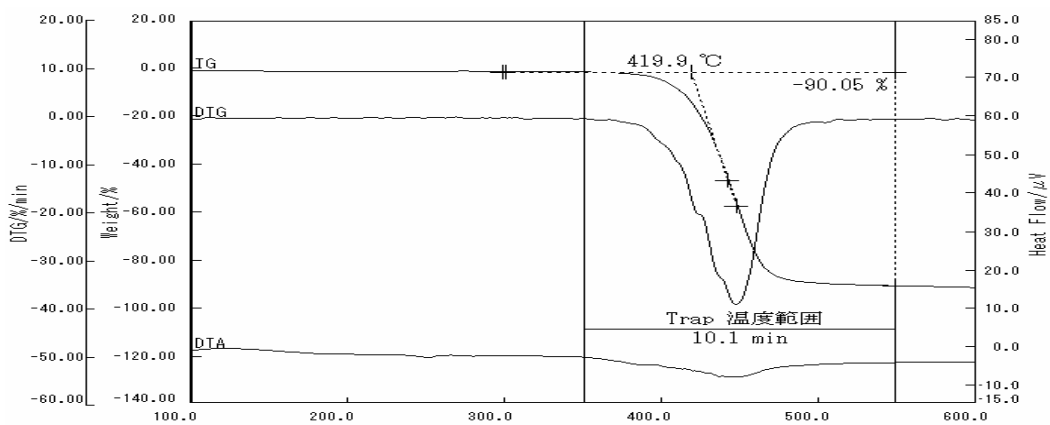
発生ガス(570)の
マススペクトル

測定結果

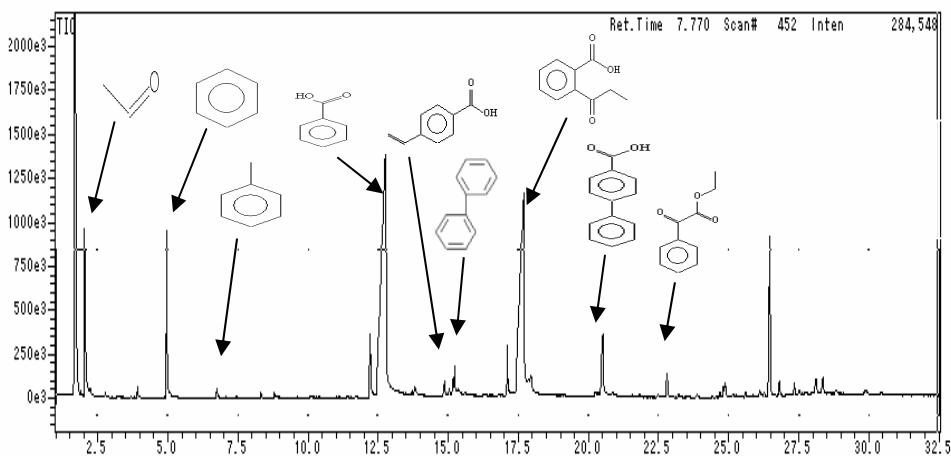
TG より減量(分解、燃焼)は 300 ~ 500 と ~ 650 の 2 段階に認められます。
低温側の減量は樹脂分の分解、燃焼、高温側の減量は炭化した成分による燃焼です。
TIC では、DTG に対応して 2 つの温度域にピ - クが見られ、ガス成分は H₂O(m/z 18)と CO₂(m/z 44、28、12)であることが分かります。

測定条件	試料量	3.77mg
	測定温度範囲	室温 ~ 750
	昇温速度	20 /min
	雰囲気	O ₂ (20%) / He(80%)
	流量	300 ml/min
	スキャン範囲	m/z 10 ~ 350

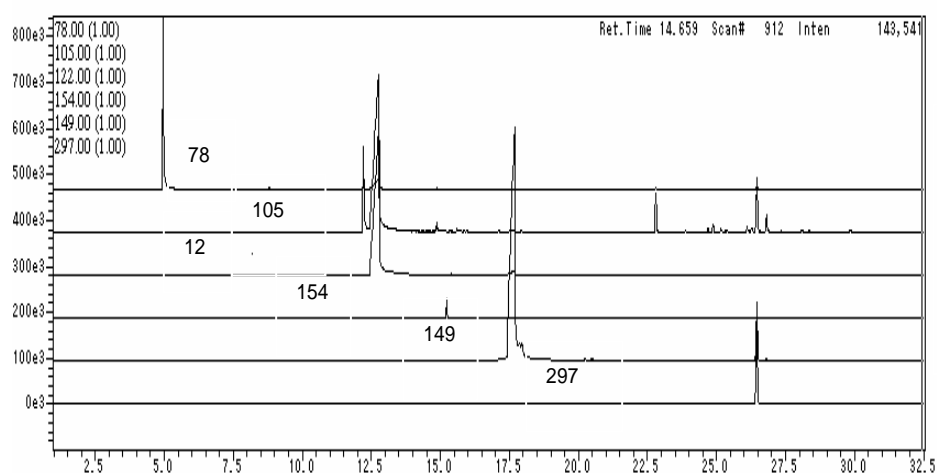
3-2 He 中の分解、トラップモード測定



TIC & MIC スキャン



トラップ後の TIC と
検出成分



代表的なイオン
クロマトグラム
(m/z 78, 105, 12, 154
149, 297)

測定結果

TICの各ピークについてのマススペクトルから、フェノール、およびメチルフェノール、エチルフェノール等フェノール誘導体が発生していることが分かります。

測定条件	試料量	0.10mg
	トラップ温度	350 ~ 550
	雰囲気及び流量	He - 300 ml/min
	スキャン範囲	m/z 10 ~ 350

4. PVC の分解

PVC とは難燃性で誘電率が大きく、耐候性に優れており、各種フィルム、絶縁テープ、被覆電線、包装用シート、床タイル等に多用されています。

PVC の分解について

4-1. He/O₂ 中の分解による発生ガスをダイレクトモード

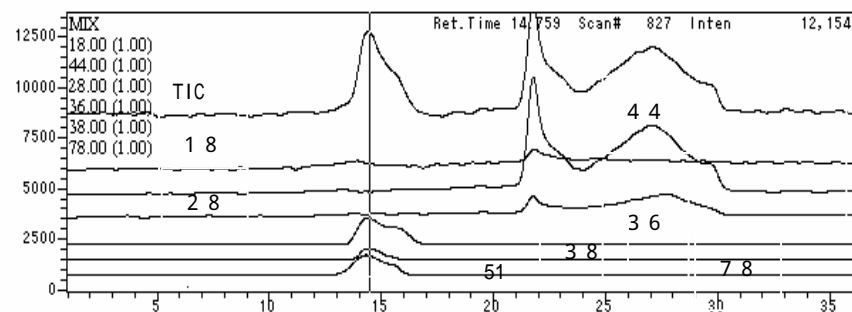
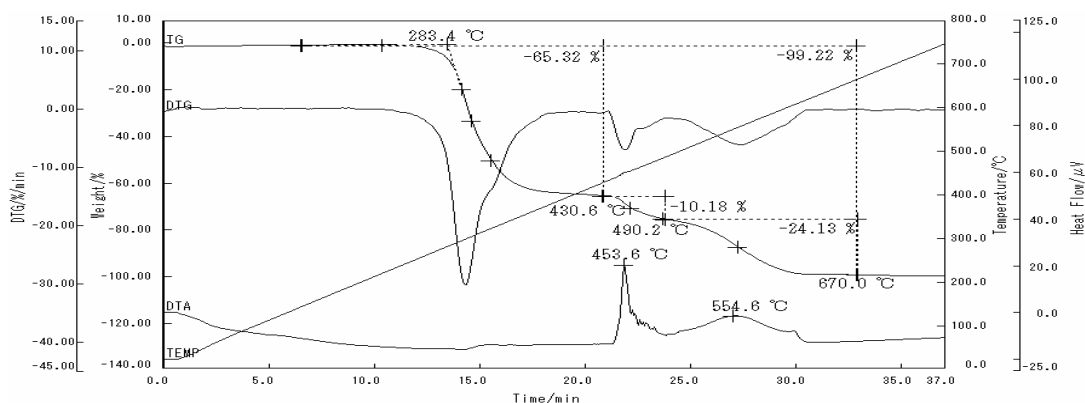
4-2. He 中の分解による発生ガスをダイレクトモード

4-3. He 中の分解による発生ガスをトラップモード

で分析した結果を以下に示します。

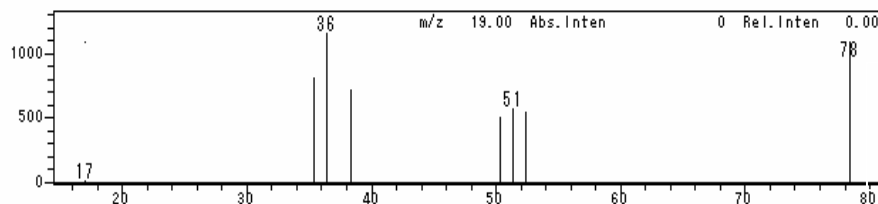
測定機種 Thermo Plus 2、TG-8120、MS-1F (理学電機製)
GC-MS(QP-5050A)、(島津製作所製)

4-1 [O₂(20%)/He] の分解、ダイレクトモード測定



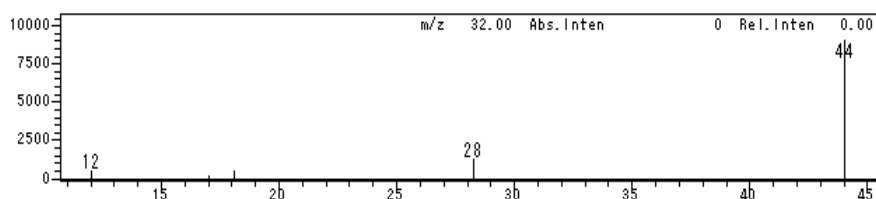
TIC と
イオンクロマトグラム
(m/z)

保持時間: 14.450-10.783 スキャン番号: 808-588



発生ガス(300)の
マススペクトル

保持時間: 21.733-30.983 スキャン番号: 1246-1800



発生ガス(455)の
マススペクトル

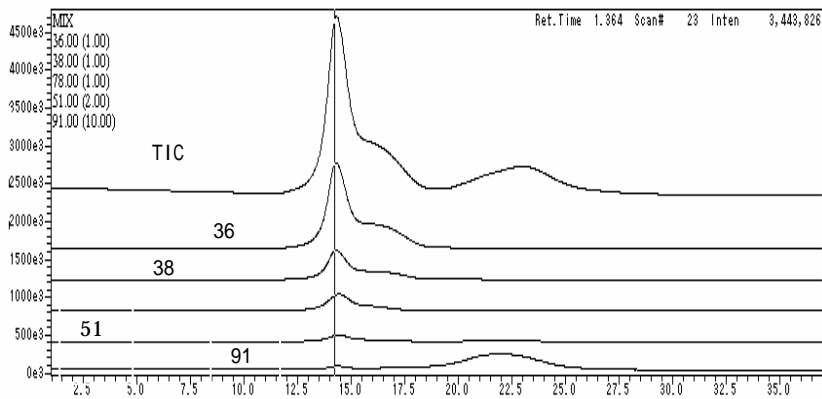
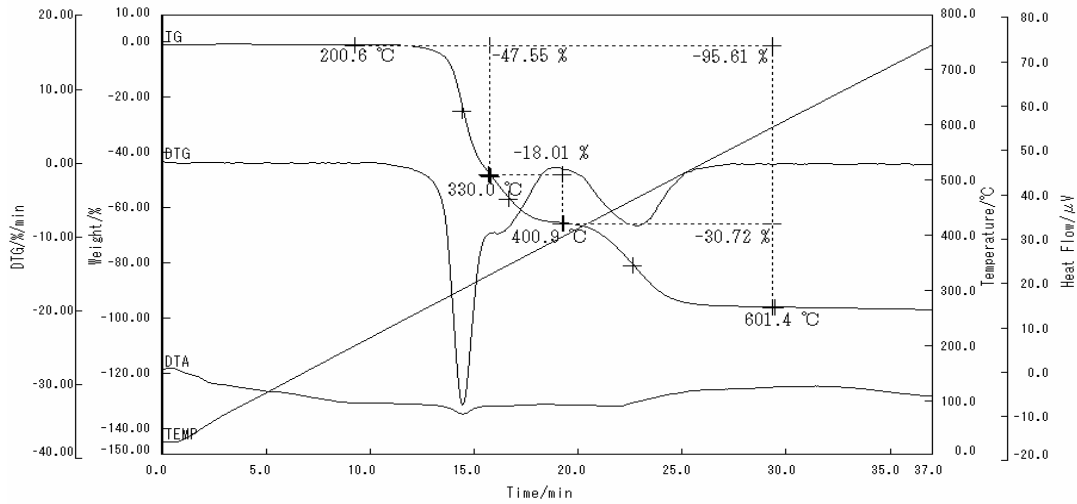
測定結果

TG においては 250 ~ 650 範囲で、3 段階の減量が現れており、それぞれ 65.3% (250 ~ 350)、10.2% (350 ~ 480)、24.1% (480 ~ 650) の減量率となっています。

イオンクロマトグラムとマススペクトルから、初段の減量に対応して発生しているガス成分は塩化水素 (m/z 36, 38)、 H_2O (m/z 17, 18) とベンゼン (m/z 78, 51) 等が、また、2 段目、3 段目ではわずかの H_2O と CO 、 CO_2 (m/z 44, 28) が検出されています。

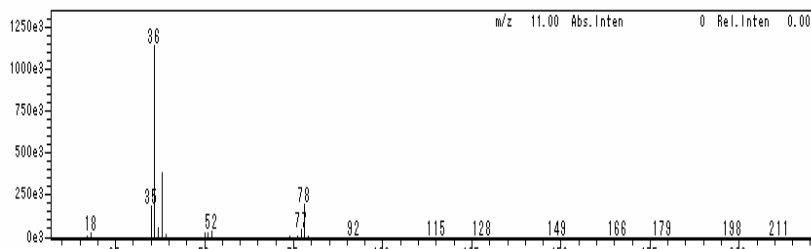
測定条件	試料量	1.02mg
	測定温度範囲	室温 ~ 750
	昇温速度	20 /min
	雰囲気	O_2 (20%) / He (80%)
	流量	300 ml/min
	スキャン範囲	m/z 10 ~ 350

4-2 He 中の分解、ダイレクトモード測定



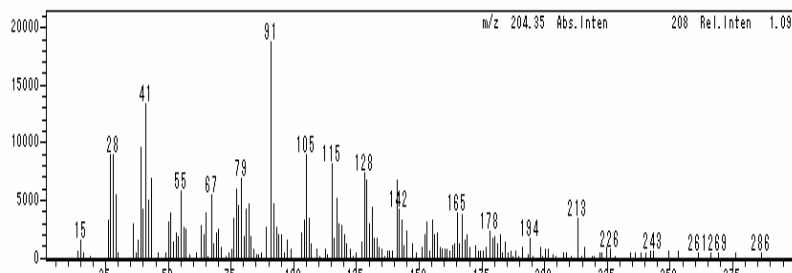
TICと
イオンクロマトグラム
(m/z

保持時間: 14233-10000 スキャン番号: 796-541



発生ガス(300)の
マススペクトル

保持時間: 22883-28133 スキャン番号: 1314-1629



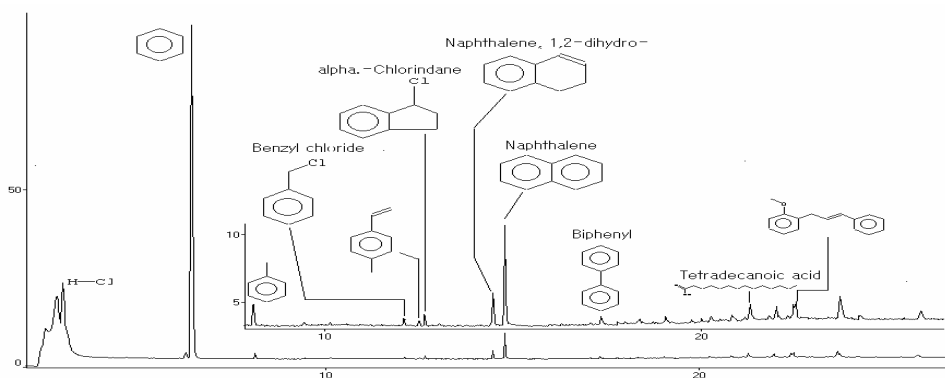
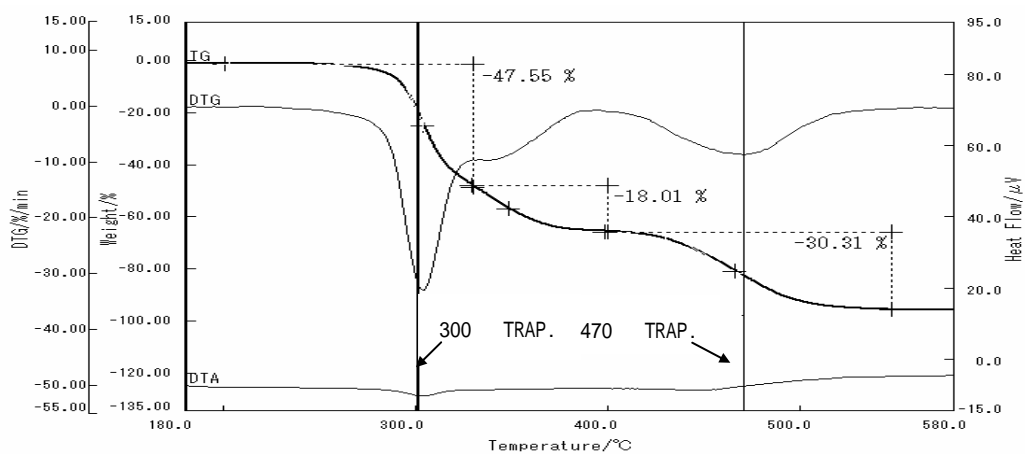
発生ガス(465)の
マススペクトル

測定結果

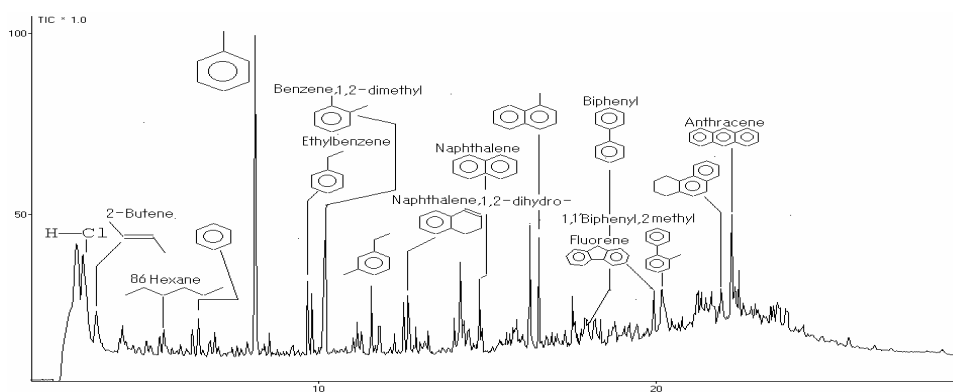
PVC の分解は 250 ~ 600 に観測され、その間では 3 段階 (200 ~ 330、47.6% ~ 400、18.0%、~ 600、30.7%) の減量が認められます。200 ~ 400 の範囲で発生しているガスは、イオンクロマトグラム、マススペクトルから主に塩化水素 (m/z 36, 38) ベンゼン (m/z、78, 51) であることが分かります。また、高温側 (400 ~ 600) で発生しているガスのマススペクトルから、多種のフラグメントが認められ、塩化水素の分解脱離によって生成したポリエーテル構造の主鎖成分の分解によるものと考えられます。

測定条件	試料量	1.71mg
	測定温度範囲	室温 ~ 750
	昇温速度	20 /min
	雰囲気及び流量	He - 300 ml/min
	スキャン範囲	m/z 10 ~ 350

4-3 He 中の分解、トラップモード測定



(300 トラップの TIC とマススペクトル解析結果)



(470 トラップの TIC とマススペクトル解析結果)

測定結果

PVC は 3 段階の分解減量が観測されます。300 でトラップしたガス中には塩化水素とベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、ナフタレン、ビフェニ - ル等低沸点成分のベンゼン誘導体が観測されます。470 でトラップしたガスには、アントラセン、フルオレ - ン、他 ポリエンの分解により生成した多くの環状化合物が含まれていることが分かります。

測定条件	試料量	1.00mg
	測定温度範囲	室温 ~ 700
	昇温速度	20 /min
	トラップ温度	300 、 470
	雰囲気及び流量	He - 300ml/min
	スキャン範囲	m/z 10 ~ 350