

GC - MS 及び TG - MS による

高分子材料の評価・分析

住ベテクノリサーチ(株)

柴原澄夫

1. はじめに

住ベテクノリサーチ(株) (以下 **STEC** と略す) は、住友ベークライト(株)の
評価・分析部門が独立した会社で、各種高分子材料の分析や物性試験業務を
行なっている。

GC/MS や **TG-MS** は、主に高分子材料の組成分析や発生ガス分析に
利用している。今回の講演では、キューリーポイントパイロライザーやキュー
リーポイントヘッドスペースサンプラーを用いて検討した高分子材料の分
析例や **TG-MS** による発生ガスに重点を置いた解析例を紹介する。

2. 装置の構成

図 - 1 および表 - 1 に現在使用している **GC/MS** および **TG-MS** の装
置構成を示す。**GC/MS** では、直接試料溶液を導入することはほとんどな
く、熱分解炉や各種ヘッドスペースサンプラーと接続して分析を行なってい
る。**TG-MS** は、保温キャピラリーラインで **TG** と **MS** とを直結したシス
テムの装置を使用している。**TG** で発生したガスをトラップしたのち、**GC**
/MS に導入する **TG-GC/MS** のシステムも保有しているが、トラップ
装置の問題などから、現在はほとんど利用していない。(分解ガスや揮発分
の定性は、熱分解 **GC/MS** やキューリーポイントヘッドスペースサンプラ
を用いた **P&T-GC/MS** で代用している。)

3. 組成分析

3-1. 熱分解 **GC/MS**

(a) 通常の測定条件

表 2 に通常行なっている熱分解 **GC/MS** の測定条件を示す。また、図
- 2 にこの条件で判定したポリエチレンのパイログラムを示す。

(b) 二段分解法

揮発成分を分析したのちに、高分子量成分を分析するといった二段階の加

熱による分析もキューリーポイントパイロライザーで可能である。この分析は、比較的低い温度のパイロホイルに試料を包んで分析を行い、次に分析に使用した試料をパイロホイルごと高温のホイルに包んで2段階目の測定を行なう。図-3に、この方法で行なったペースト状エポキシ樹脂材料の分析例を示す。一段目の測定で溶剤を確認し、二段目の熱分解で樹脂組成を分析した。この方法は、未硬化のエポキシ樹脂材料、各種接着剤、UV硬化樹脂などの分析に有効である。

(C) メチル化添加法

縮合系ポリマーの分析にメチル化剤を併用した熱分解法が注目されており、STECにおいてもポリエステルやポリカーボネートなどの分析に適用している。図-4は不飽和ポリエステル系材料の測定例である。通常の熱分解のパイログラムでは樹脂の酸成分やグリコール成分を同定することが困難であったが、メチル化剤を添加したパイログラムでは容易に酸成分とグリコール成分が同定できた。また、滑剤として添加されている高級脂肪酸金属塩に由来する高級脂肪酸メチルが感度良く検出された。メチル化剤添加法は、成形品や成形材料中の高級脂肪酸金属塩の分析にも有用であることが分かった。

(d) 表面拭き取り法

有機物の付着のないガラスウールに適当な溶剤を染み込ませ、分析したい表面を拭き取ることにより、熱分解GC/MSで表面分析が可能である。図-5に離型処理されたフィルムの表面処理剤の分析例を示す。この試料はATR法のFT-IRで十分な解析ができなかったものであるが、この方法による分析で、2種の表面処理剤の違いが明確に示された。この方法は、表面処理剤、印刷インク、表面汚染物質の分析に有用である。

3-2. P&T - GC/MS

キューリーポイントヘッドスペースサンブラを使用したP&T-GC/MS法は、高分子材料中の添加剤の分析に有用である。図-6は、自動車用成形品を長時間熱処理したときの添加剤の変化を調べたものである。長時間の熱処理により成形品中の各種添加剤が減少することが分かった。また、熱処理の環境によってはフタル酸エステルなどが逆に吸着することが分かった。

3-3. TG - MS

TG-MSで未知試料の組成分析を行なうことは困難であるが、共重合とブレンドとの違い、熱硬化性樹脂の反応状態の違い、相溶状態の違い、難燃剤の分散状態の違いなど、熱分解GC/MSではほとんど差の認められない場合でも、TG-MSのデータに大きく影響する場合があります。これらの解析

に TG - MS は有用と思われる。

4. 発生ガス分析

4-1. 発生ガスの分析手法

表 - 3 に STEC で行なっている発生ガスの分析方法を示す。分析目的や検出する成分によって分析手法を選択している。有機系揮発分の定性・定量は、主にヘッドスペースサンブラやパージ&トラップ方式の装置と組み合わせた GC / MS で行なっている。また、揮発分の発生量の経時変化や温度依存性などの動的な解析に TG - MS を使用している。

4-2. ポリイミドの乾燥条件の検討

TG - MS は、フィルムや溶剤を含む高分子材料の乾燥条件の検討に有用である。図 - 7 は、樹脂構造の異なる 2 種のポリイミドの溶剤の揮発の仕方を調査する目的で行なった TG - MS の測定データである。これより、溶剤を除去するのに、ポリイミド A では 250 までの乾燥で十分であるが、ポリイミド B では 350 以上の乾燥が必要であることが分かった。このように、同じ溶剤でも、樹脂構造の違いによって溶剤の抜け方が異なることが分かった。また、GC / MS でフィルム中の残留溶剤を分析する場合、ポリイミド B では 250 の試料加熱温度では不十分で、350 以上の加熱が必要である。GC / MS で残留溶剤分析を行なうための条件設定にも TG - MS は有用である。

4-3. 成型材料中のカップリング剤の状態分析

脱離成分を伴う反応の場合、反応に伴って発生する揮発分を TG - MS で解析することにより、反応についての有用な情報が得られる。図 - 8 はカップリング剤のアルコキシ基の反応に伴って発生するアルコール成分に着目して行なった TG - MS の検討例である。これより、材料に吸着しているメタノールは 60 付近で主に発生するが、カップリング剤の未反応のメトキシ基に由来するメタノールは 130 付近で発生することが分かった。よって TG - MS では未反応のカップリング剤のメトキシ基に由来するメタノールと材料に吸着しているメタノールとを識別でき、成型材料中のカップリング剤の反応状態を推定できる。図 - 9 は成型材料中のカップリング剤の経時変化をこの手法で解析した例である。室温放置でカップリング剤の反応が進行し、反応によって発生したメタノールが材料に吸着することが確認された。

[第 43 回高分子討論会予稿集、43、No. 9、(1994)]

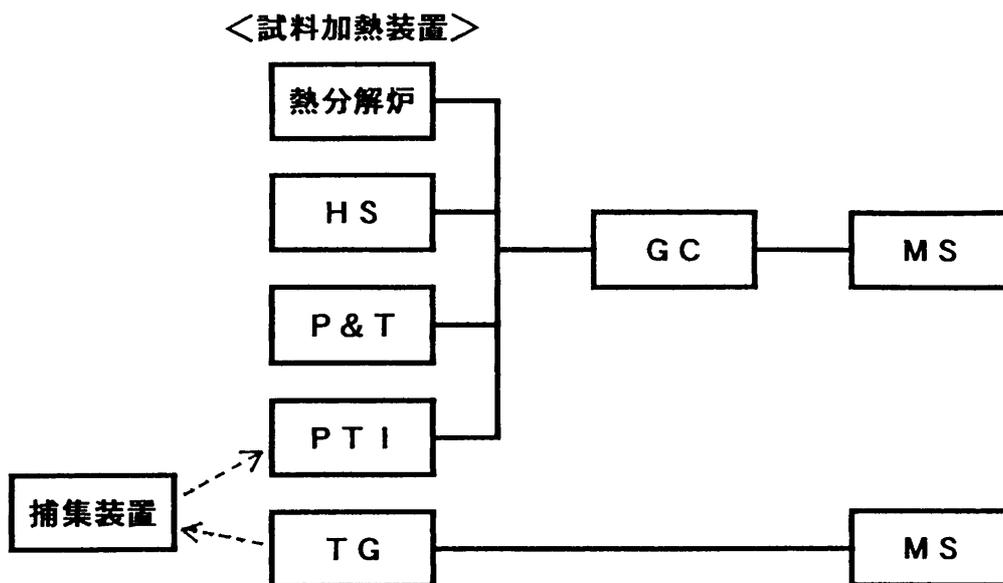


図-1 GC/MS,TG-MS 関連の装置構成

表-1 GC/MS,TG-MS 関連の使用機器

装置	使用機種
熱分解炉	<ul style="list-style-type: none"> ・ JHP - 3S 型キューリーポイントパイロライザ ・ バイオプローブ使用^{a)}
ヘッドスペース サンブラ (HS)	<ul style="list-style-type: none"> ・ HP19396A ヘッドスペースサンブラ^{b)}(旧型) ・ HP7694 ヘッドスペースサンブラ^{b)}(新型)
パージ&トラップ 装置 (P&T)	<ul style="list-style-type: none"> ・ JHS - 100A 型キューリーポイントヘッドスペースサンブラ^{a)} (含 AQ - 200 液体サンブラ) ・ CROMPACK パージアンドトラップインジェクター (PTI) [TCT との切り替え可能]
GC / MS	<ul style="list-style-type: none"> ・ HP5970B^{b)} ・ HP5971A^{b)} ・ HP5972^{b)} ・ 日立 M - 80B (主に FD - MS として使用)
TG - MS	TG ; マック・サイエンス TG - DTA2000 MS ; FISONS THERMOLAB

a) 日本分析工業

b) HEWLETT PACKARD

表-2 熱分解 GC/MS の測定条件

装置	通常行なっている測定条件
熱分解炉	<ul style="list-style-type: none"> 熱分解条件 ; 590 または 670 * 5 秒 試料量 ; 0.1 ~ 1mg (分解量 ; 0.1 ~ 0.3mg) オープン温度 ; 300 ニードル温度 ; 300 <備考> バイオプローブ使用
GC	<ul style="list-style-type: none"> カラム ; HP ULTRA - 2 (25m × 0.2m, df = 0.33 μm) カラムオープン温度 ; 40 300 (10 / min) 300 で 4 ~ 24 分間保持 注入口温度 ; 300 インターフェイス温度 ; 280 スプリット比 ; 1 / 100
MS	<ul style="list-style-type: none"> 質量検出範囲 ; 25 ~ 500

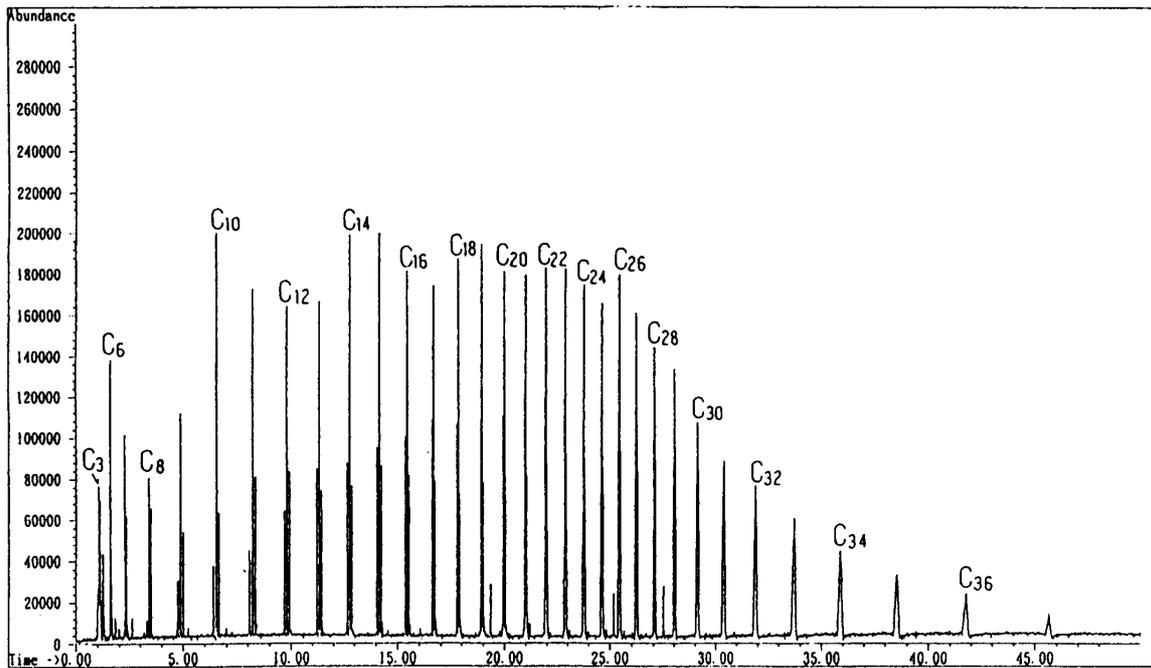
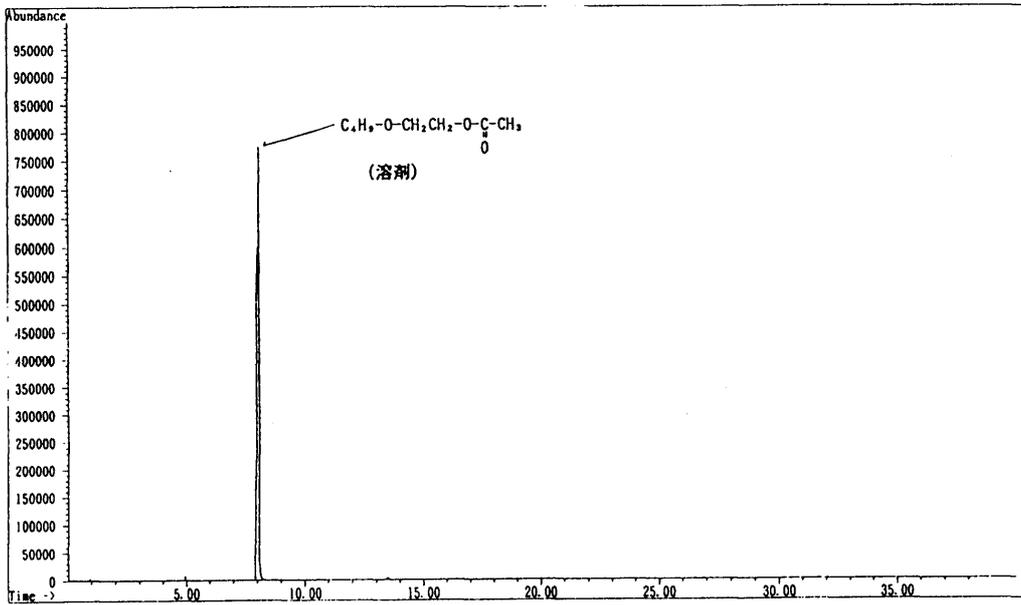


図-2 ポリエチレンのパイログラム (熱分解条件 ; 590 ・ 5 秒)

a) 一段階目；揮発成分の分析（試料加熱条件；315℃*5秒）



b) 二段階目；樹脂分の分析（熱分解条件；590℃*5秒）

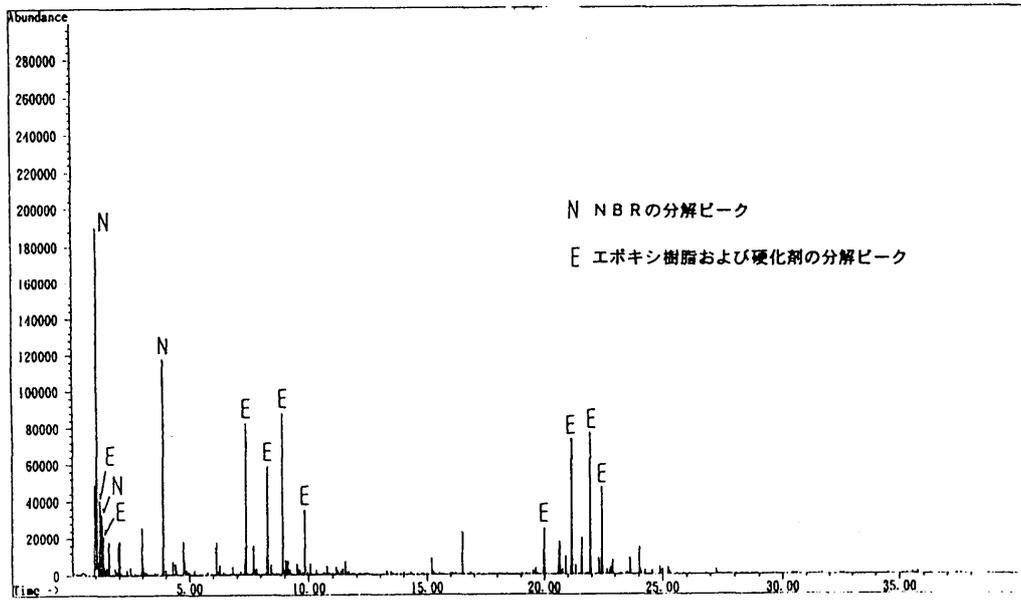
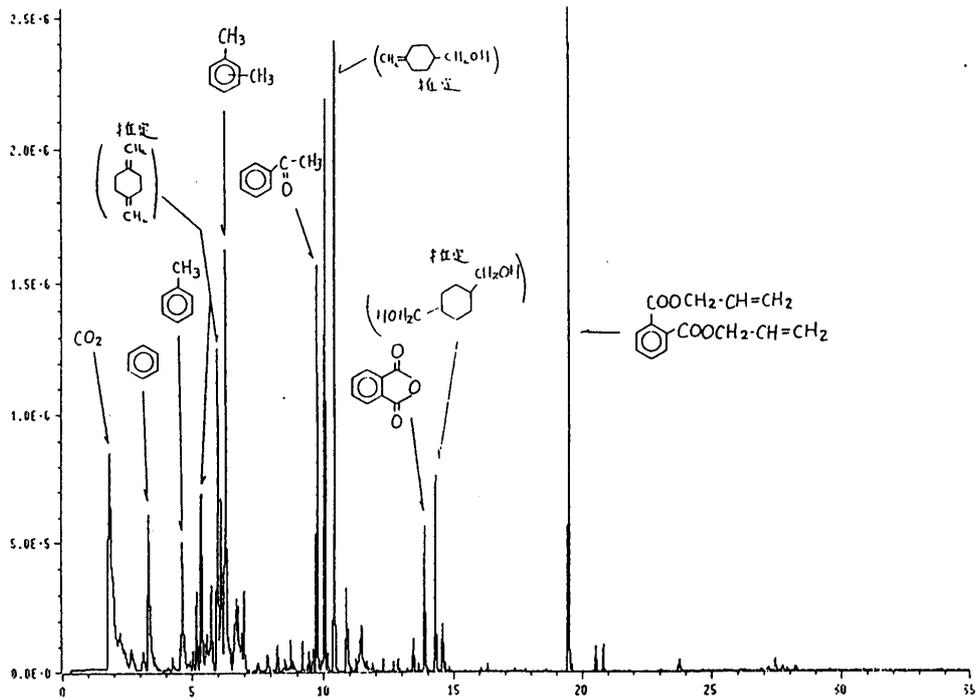


図-3 二段分解法によるペースト状エポキシ樹脂のバイログラム

a) メチル化剤なし (熱分解条件; 670°C * 5秒)



b) メチル化剤 [(CH₃)₄N-OH] 添加 (熱分解条件; 445°C * 5秒)

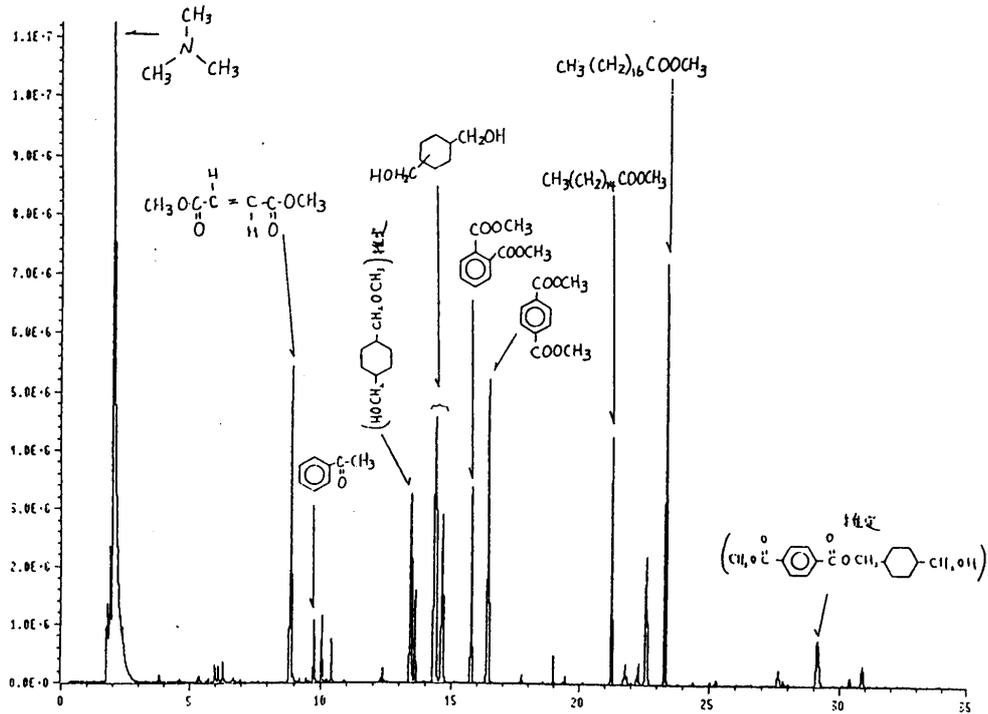
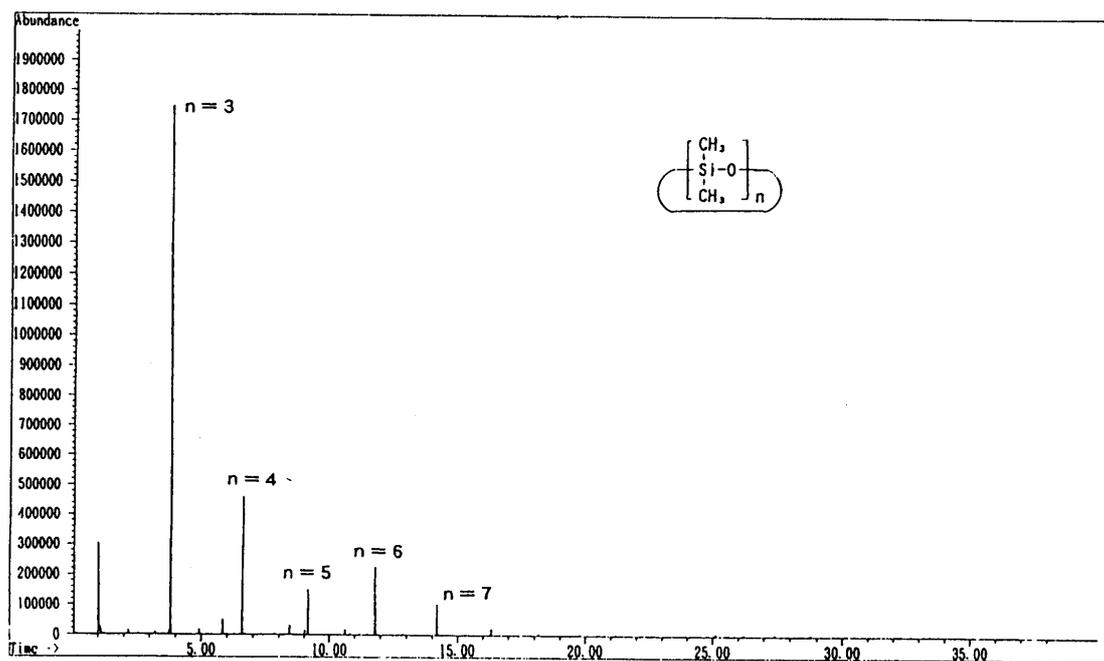


図-4 不飽和ポリエステル系材料のバイログラム

a) フィルムA



b) フィルムB

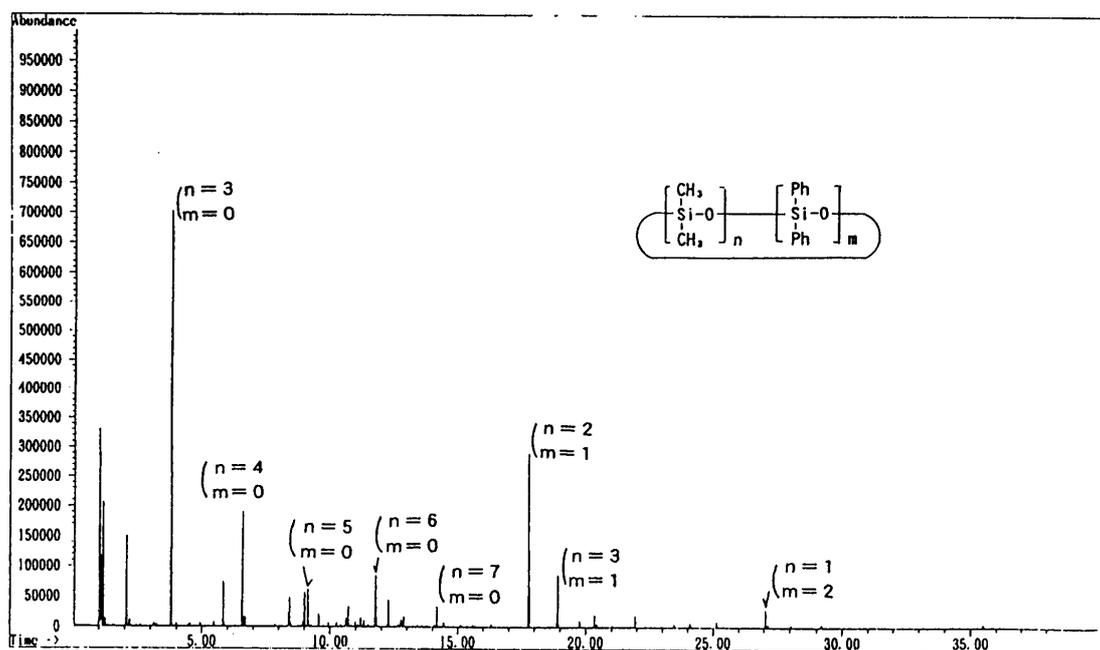
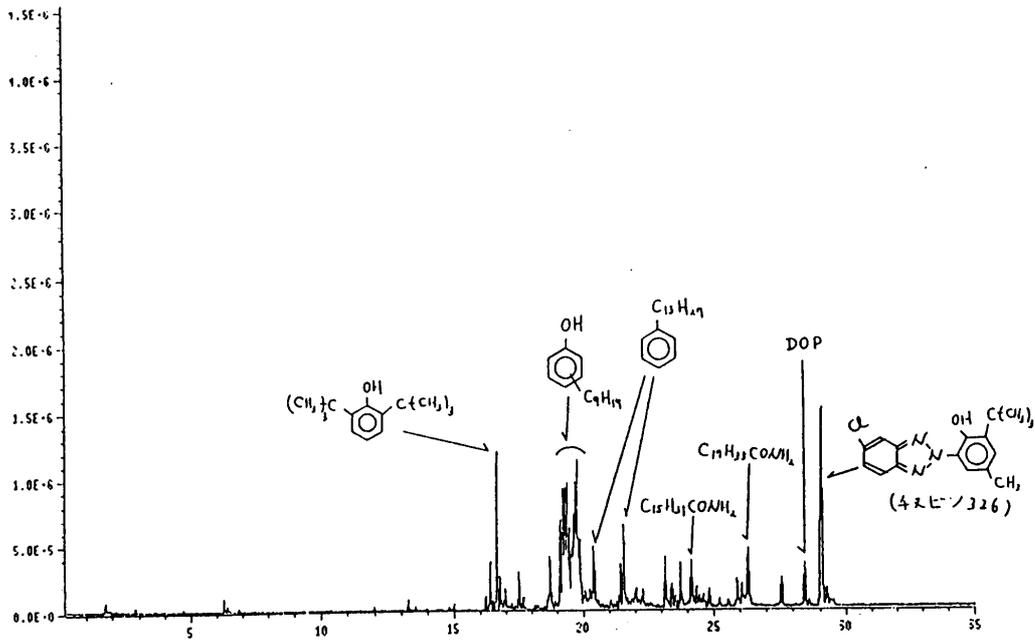


図-5 離型処理フィルムの表面拭き取り法によるパイログラム

a) 未処理品



b) 100°C * 1000時間処理品

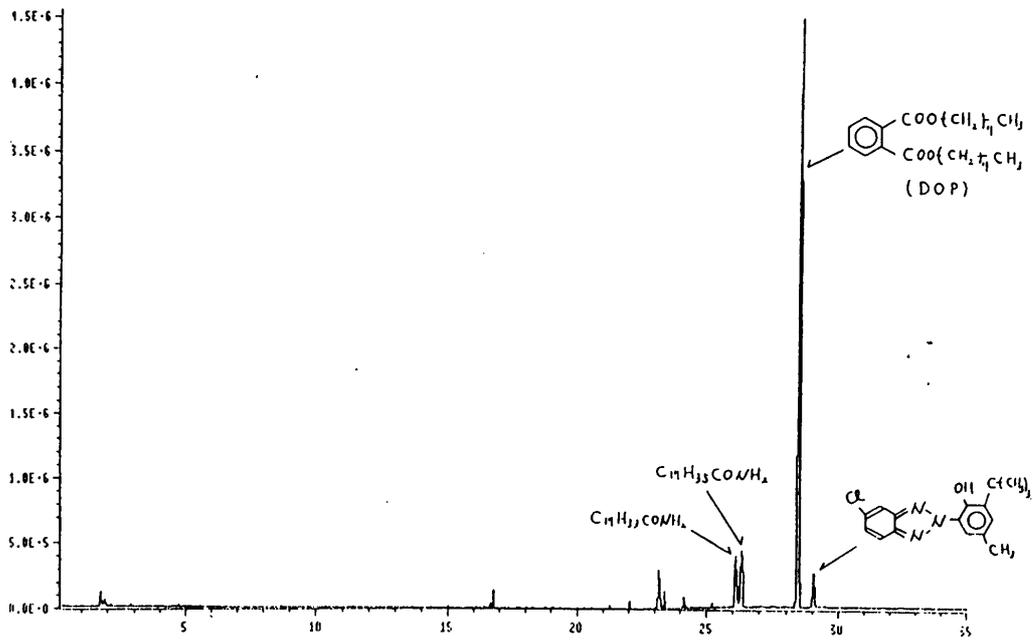


図-6 成形品のP&T-GC/MS (加熱条件; 200°C * 15分)

表-3 STECで行なっている発生ガスの分析方法

No	分析方法	主な分析内容	一般的な加熱条件		
			加熱温度	加熱時間	雰囲気
(a)	ヘッドスペース -GC法	有機系揮発分(残留溶剤・残留モノマーなど)の定量	40~ 150℃	15分~ 60分	空気 閉鎖系
(b)	ヘッドスペース -GC/MS法	有機系揮発分の定性、試料間の量的な相对比较	40~ 200℃	3分~ 数時間	空気 閉鎖系
(c)	バージ&トラップ -GC/MS法	有機系揮発分の定性・定量	80~ 350℃	3分~ 60分	ヘリウム 50ml/分
(d)	吸着剤を併用した バージ&トラップ-GC/MS	水溶液中の有機揮発分分析 臭気成分分析	室温~ 150℃	15分~ 60分	ヘリウム (空気)
(e)	TG-MS法	各揮発分の発生量の経時変化・温度変化	室温~1000℃ (昇温速度;Max999℃/min)		ヘリウム、 (He+O ₂)
(f)	熱分解GC/MS法	%オーダーの揮発分の定性、瞬間加熱時の揮発分の定性	160~ 1040℃	2秒~ 12秒	ヘリウム 50ml/分
(g)	加熱炉-気相赤外法	CO, CO ₂ , CH ₄ などの定量 低沸点揮発分の定性	80~ 800℃	3分~ 60分	空気、窒素 閉鎖系
(h)	加熱炉-検知管法	アンモニア、メタノールなどの定量	80~ 800℃	10分~ 24時間	空気 閉鎖系
(i)	加熱炉-吸光度法 (7セチル7セトン法)	ホルムアルデヒドの定量	80~ 350℃	10分~ 24時間	空気、窒素 30ml/分
(j)	加熱炉-吸光度法 (4-アミノアンチピリン法)	フェノールの定量	80~ 350℃	10分~ 24時間	空気、窒素 30ml/分
(k)	加熱炉- イオンクロマト法	酸性ガス(Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ など)の定性・定量	80~ 800℃	10分~ 24時間	空気、窒素 30ml/分
(l)	加熱炉-カールフィッシャー法	水分の定量	80~ 800℃	3分~ 30分	窒素 250ml/分

試料； 樹脂構造の異なる2種のポリイミド
 溶剤； N-メチルピロリドン (NMP)

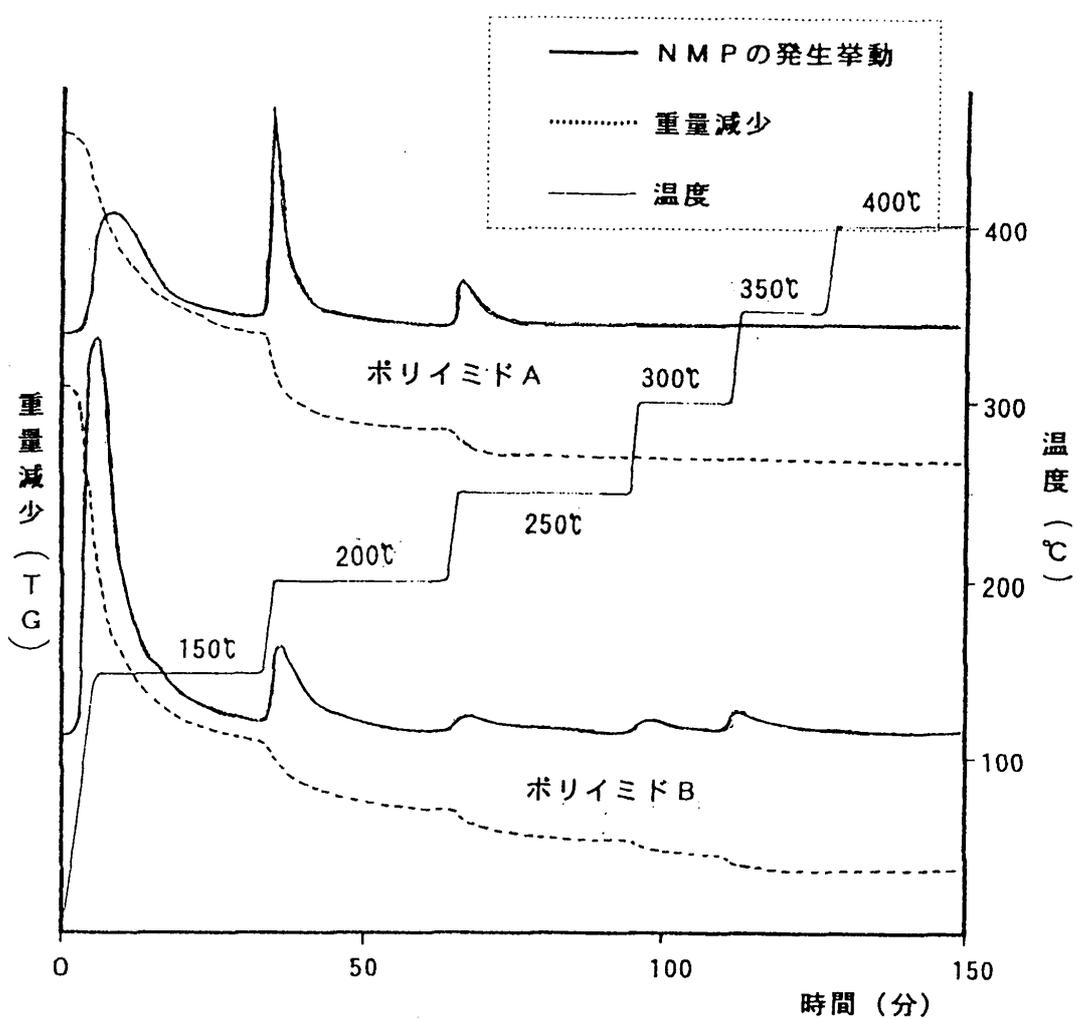
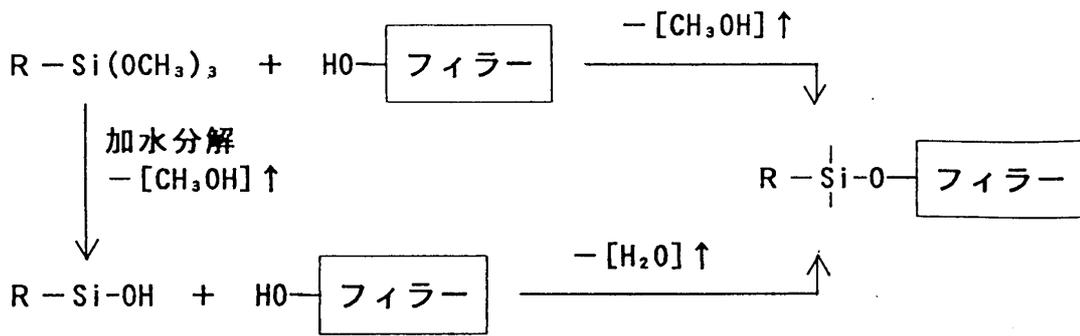


図-7 TG-MSによるフィルム中の溶剤の揮発挙動調査



カップリング剤の反応スキーム

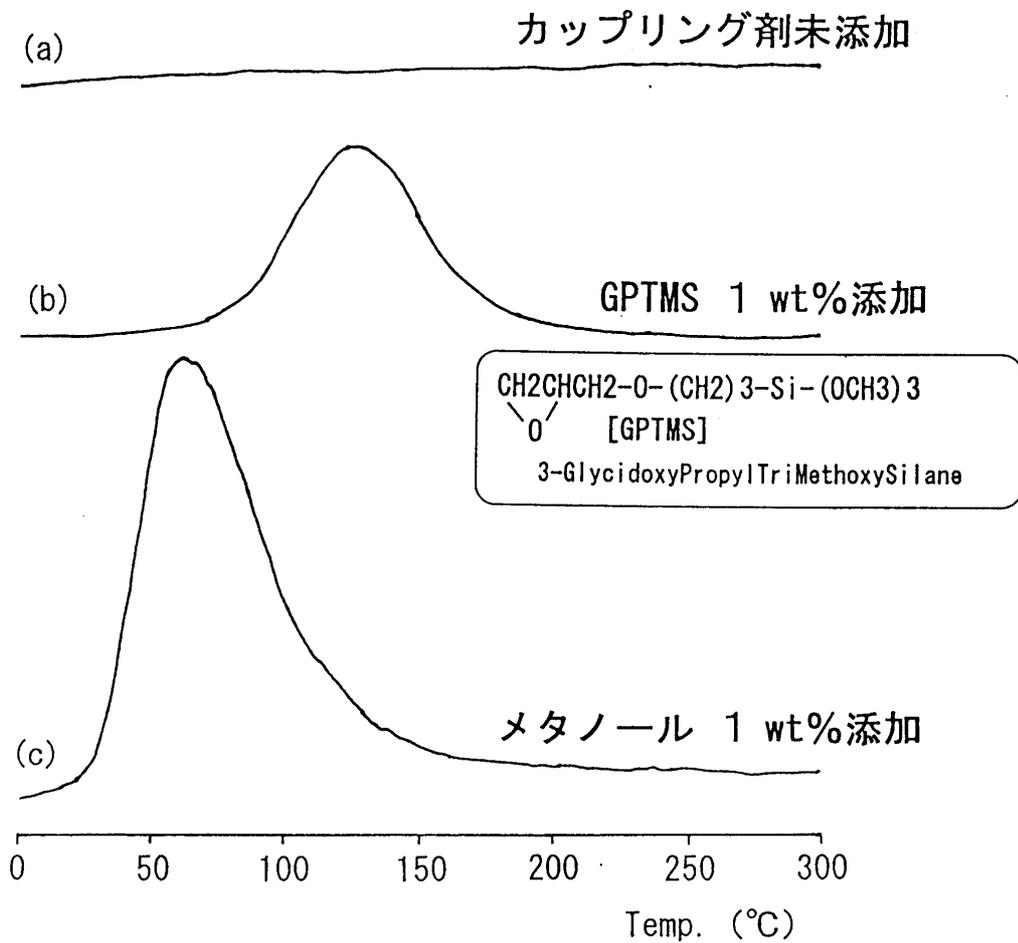


図-8 シランカップリング剤を添加した成形材料のメタノールの発生挙動 (TG-MS法による $m/z=31$ のマスクロマトグラム)

