

第 19 回 JAI セミナ ( 1995 年 11 月 20 日 ) 大阪科学技術センター

第 20 回 JAI セミナ ( 1995 年 12 月 7 日 ) 総評会館/東京

## 熱分解 GC/MS 及び TG - GC/MS 法による色素・高分子分析

### 一記録可能光ディスク用色素の熱分解挙動の解析 -

TDK ( 株 ) 開発研究所

加藤 秀雄

#### 1. はじめに

熱分解 GC / MS は瞬時分解による発生ガスを質量分析し、TG - GC / MS は熱重量測定で重量減少と同時に発生するガスを質量分析する加熱発生ガス分析法である。これらの手法を用いて、高分子材料の熱分解生成物による化学構造の解析、光ディスク用色素の熱分解挙動の解析、セラミックの脱バインダー工程などの解析を行っている。これらの分析例を紹介する。

#### 2. 装置の構成

加熱発生ガス分析装置の構成と特徴を示す。

測定方法	システム	特徴
Py - GC / MS ( 熱分解 - ガス加 質量分析法 )	日本分析工業製 JHP-3 型 島津製作所製 GC-MS ( QP1000 )	He 雰囲気, 瞬時加熱分解 発生ガスの分離同定 ニードルの接続なので凝縮防止
TG - GC / MS ( 熱重量 - ガス加 質量同時分析法 )	島津製作所製 TG - GC / MS シ ステム ( TGA - 50 , QP100EX )	ガス雰囲気の選択が可能 TG でガス発生温度と減量測定 部品を測定 : 製造工程を再現 大気リクしやすい構造 TG - GC / MS はトラップ後に分 離同定
TDS ( 昇温脱離ガス分析法 )	赤外線イメージ炉 : 真空理工製 E-45 ガス分析 : 日電アール製 AGS-211R	真空中の測定のため, バックグ ラウンドが低く, 高感度 m / z = 1 ~ 100 で水素, 水等 に対応
HS-GC/MS, HS-GC ( ヘッドスペースガス加質量分 析法 )	HS: HP19395A & 日本分析工業製 JHS - 100A 型 島津製作所 GC-MS ( QP1000 ) GC : HP5890	揮発性ガスの定性, 定量

試料の種類, 加熱雰囲気, 温度範囲, 分析目的等に応じて装置を併用して, 加熱発生ガス分析を進めている。

### 3. 分析例の概要

#### 分析例 1：記録可能光ディスク用色素の熱分解挙動の解析

記録可能光ディスクは信号読み取り面側は記録用色素膜の緑色、反対側は金色をしている。記録膜部分の拡大モデルを示す。記録膜には有機色素が実用化されており、記録レーザーによる色素の熱分解で、記録前後の光学特性（屈折率，吸収係数）が大きく変化し易い、記録感度を良くするため熱分解温度が低い、塗布溶剤に溶解易く、スピンコートし易い、有機色素膜が非晶質であるなどの条件を満たす色素材料として、シアニン系(光安定化剤を含む)，フタロシアニン系が開発されている。色素の熱分解温度と記録感度の関係、及び色素の熱分解挙動から記録メカニズムを解析している。

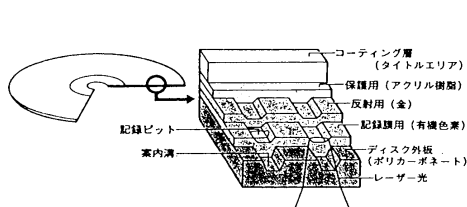


Fig-1 CD-Rの構造図

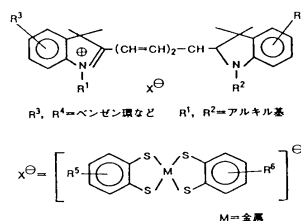


Fig-2 TDK使用色素の一般構造式

#### 分析例 1-1 シアニン色素の熱分解挙動

TG - GC / MS 法による記録可能光ディスク用色素の熱分解挙動解析  
第 29 回熱測定討論会 講演要旨集 p 316 (1993)

#### 分析例 1-2 フタロシアニン色素の熱分解挙動

分析例 1-3 Co 錯体クエンチャーの熱分解挙動と加水分解挙動  
光ディスク用コバルタジチオレン錯体の分解挙動の解析  
第 30 回熱測定討論会 講演要旨集 p 42 (1994)

#### 分析例 2:セラミックスの脱バインダー分析

Mn - Zn フェライトの造粒品には、粉碎時に使用される分散剤と粉体の結合剤の役割を果たすバインダーが含まれる。有機物の熱分解過程の制御により焼成クラックを防止している。疑似空気の O<sub>2</sub> / He 雰囲気と He 雰囲気での脱バインダー分析を検討している。

#### 分析例 3：高分子化合物のキャラクタリゼーション

NMR 装置の導入前 (1993 年) は FT - IR 法の官能基分析と熱分解 GC / MS 法の熱分解生成物から構造解析していた。現在は NMR 法を併用して分析を行っているが、やはり熱分解 GC / MS 法は重要な分析方法である。

## 分析例 1 - 1 シアニン色素の熱分解挙動

### TG - GC / MS 法による記録可能光ディスク用色素の熱分解挙動の解析

TDK(株)開発研究所 加藤秀雄 米田真弓 鬼塚理

#### 1. はじめに

シアニン色素等の有機色素膜を用いた記録可能光ディスクの記録メカニズムは、レーザー光の照射による加熱で、色素膜が分解し、同時にポリカーボネート樹脂基板が変形することで光学的条件が変化するとされている。しかし、色素の熱分解挙動は不明な点が多い。そこで、空気を遮断した密閉ディスク構造でのレーザー光による色素熱分解挙動を解析する目的で、熱分解 GC / MS 法および TG - GC / MS 法により環構造の異なるシアニン色素をヘリウム雰囲気中で分解させ、生成ガスの解析を行った。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 分析試料

インドレニン系シアニン色素 (B系色素、B環系と略記)、ベンゾインドレニン系シアニン色素 (G系色素、G環系)、非対称インドレニン/ベンゾインドレニン系シアニン色素 (BG系色素、BG環系)

##### 2.2 装置

島津製作所製 TG - GC / MS システム ( TGA - 50 , QP1000EX )

#### 3. 実験：検討項目と実験結果

##### 3.1 TG - GC/MS 分析の発生ガスに及ぼすトラップ管充填剤の影響

TG - GC / MS 法では発生したガスをトラップ管に集め、再加熱し GC で分離分析を行なう。一般には充填剤 (TENAX 等) でトラップするが、今回は充填剤の有無、再加熱温度を検討した。BG系色素の熱分解ガスは高沸点物質を含み、これらは再加熱温度 250℃、充填剤を使用しないほうが良好な結果が得られた。BG系色素熱分解ガスのクロマトグラムを図1に示す。

##### 3.2 TG-GC/MS 測定による熱分解ガスの同定

図1のクロマトグラムのピークを CI, EI 法で測定し、BG系色素の熱分解ガスの同定を行った。

###### (1) 図1のピーク a の同定

BG系色素熱分解ガスのピーク a の CI 法による MS スペクトルを図2Aに示す。M/Z 174 に擬似分子イオンピークが強くある。EI 法で測定した MS スペクトルを図2Bに示す。M/Z 173、158、143、115 にフラグメントがあり、これらの結果からピーク a は 1, 3, 3 - トリメチル-2 - メチレンインドリン (B環系) と帰属した。

###### (2) 図1のピーク b の同定

ピーク b の CI 法の MS スペクトルでは M/Z 160 に擬似分子イオンピークが強くある。EI 法では M/Z 159、158、144、115 にフラグメントがあり、1, 2, 3 - トリメチル-1H - インドール (B環系) と帰属した。

###### (3) 図1のピーク c の同定

ピーク c の CI 法の MS スペクトルでは M/Z 224 に擬似分子イオンピークが強くある。ピーク c の EI 法の MS スペクトルでは M/Z 223、208、152 にフラグメントがある。ピーク c を分子量より 1 - エチル-2, 3 - ジメチル-4, 5 - ベンゾインドール (G環系) と帰属した。

### 3.3 TG-MS 同時測定による熱分解ガスの同定

BG系色素の熱分解ガスをTG-MSで分析すると、EI法では図1のピークaとど-クbは158のフラグメントイオン等が共通であるため固定できない。そこで疑似分子イオンピークが強く、他のフラグメントイオンの生成が少ないCI法でTG-MS同時測定を行った。図3にTG曲線を示す。260付近から減量が始まり、微分ピークは約280である。図4はTG-MSの全イオン強度とピークa、b、cの疑似分子イオンピークに相当するフラグメント174、160、224のマスクロマトグラムである。MS測定でのB環、G環の熱分解ガスの発生プロファイルとTGの微分ピークは一致した。

### 4. おわりに

記録可能光ディスク用インドレニン/ベンゾインドレニン系シアニン色素の熱分解ガスは含窒素複素環のインドール化合物とベンゾインドール化合物等である。熱分解後の残留物の赤外吸収スペクトル、蛍光線分析による元素分析結果から、色素の中心のメチン鎖はタール化して残留することが判明した。

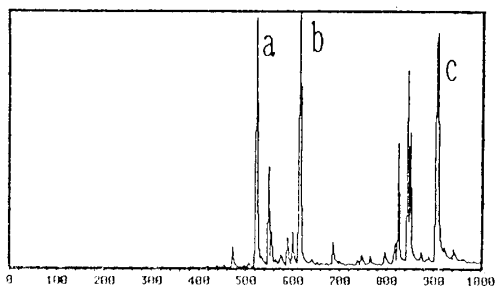
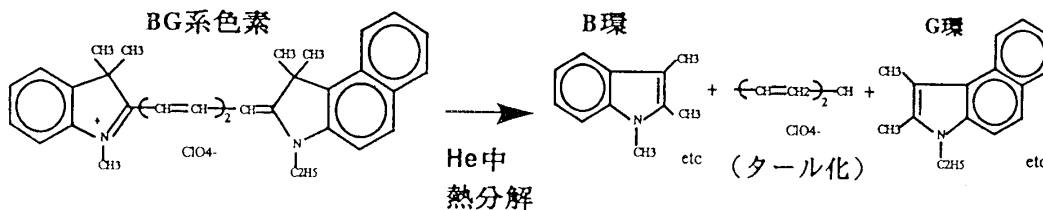


図1 BG系色素のガスクロマトグラム

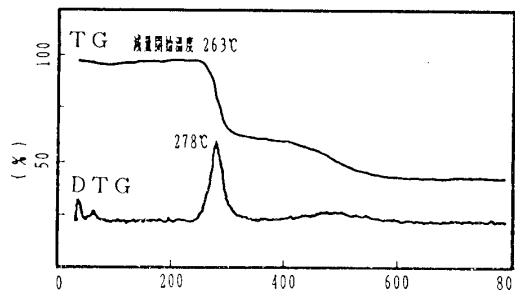


図3 BG系色素のTG曲線

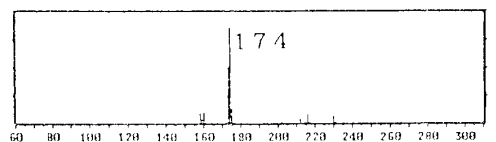


図2A ピークaのCI法によるMSスペクトル

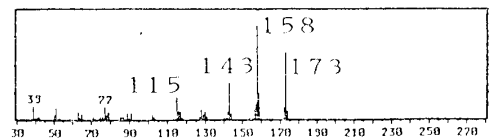


図2B ピークaのEI法によるMSスペクトル

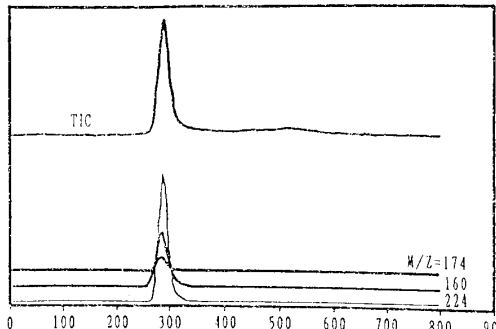
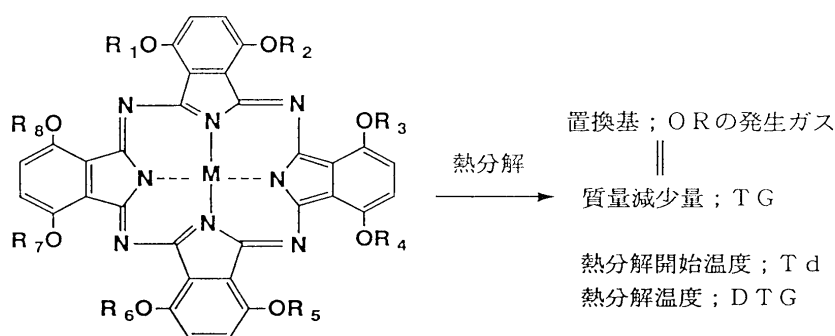


図4 BG系色素のマスクロマトグラム

### 分析例 1 - 2 フタロシアニン色素の熱分解挙動解析

塗布溶剤に溶解しやすい四置換フタロシアニン色素を光ディスク用に開発している。この化合物は四つの構造異性体が存在可能である。Fig - 3 に構造式を示す。シアニン色素は置換基によらず、熱分解開始温度がレーザー照射温度の約 300 (パワー6mW) より低温度なので、シアニン構造による記録感度の違いは顕著でないが、フタロシアニンは構造により熱分解開始温度が異なるために、記録感度が著しく異なる。Fig - 4 に熱分解開始温度と記録レーザーパワーの関係を示す。

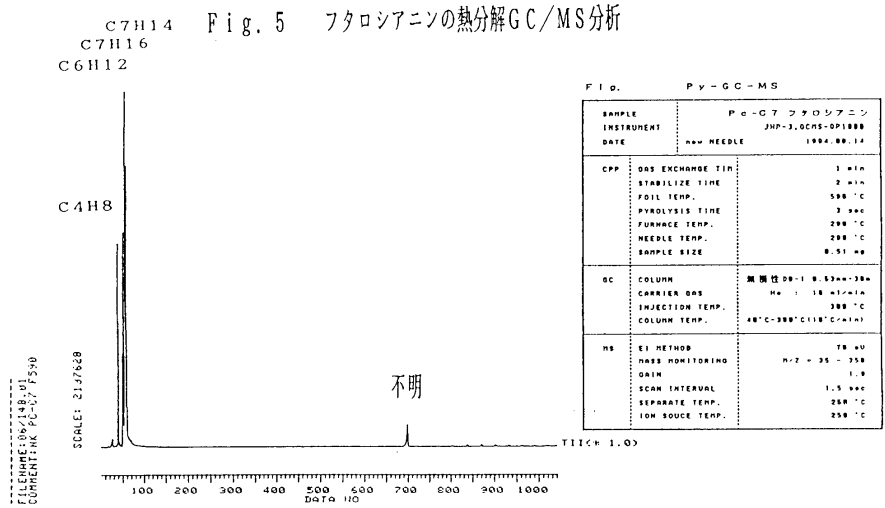


異性体	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
C <sub>4h</sub>	H	R	H	R	H	R	H	R
C <sub>2v</sub>	H	R	R	H	R	H	H	R
C <sub>s</sub>	H	R	H	R	H	R	R	H
D <sub>2h</sub>	H	R	R	H	H	R	R	H

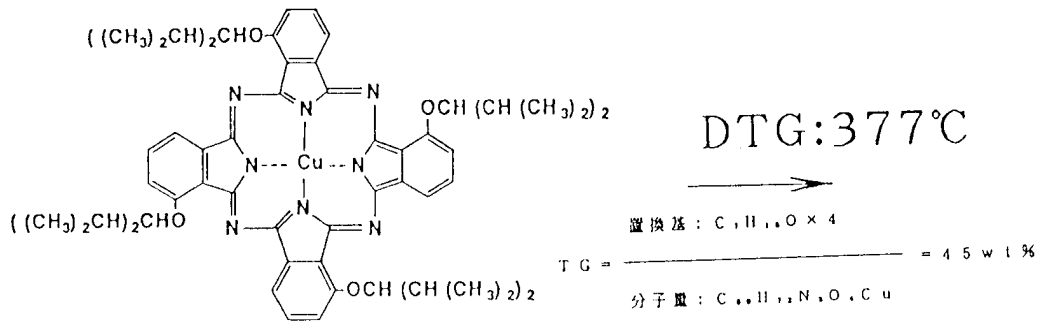
Fig-3 フタロシアニンの構造式

有機色素	シアニン	フタロシアニン			
熱分解開始温度( )	244	272	343	417	482
レーザーパワー(mw) :784nm,CLV:1.2m/sec	5.8	5.5	6.0	7.0	8.0

Fig-4 熱分解温度と記録レーザーパワーの関係



## NK Pc-C7



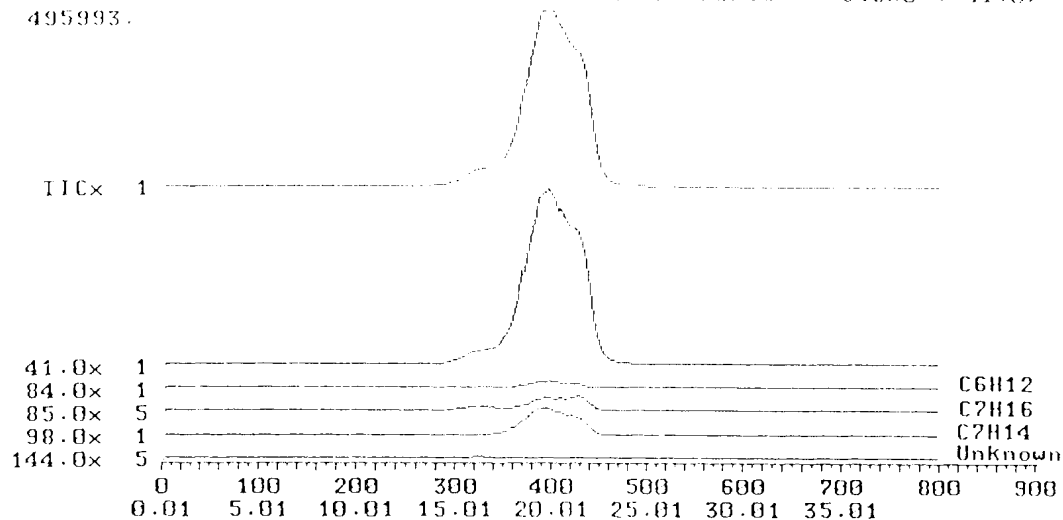
炭化水素 (ブテン, ヘキセン, ヘプテン, ヘプタン)

C4H8      C6H12      C7H14      C7H16

不明ガス ; m / Z = 144

Fig. 6 フタロシアニンのTG・MS同時分析

Comment: NK Pc-C7 1.9mgTGMSRT-800/20C He M/Z=35-500 G=1.5E1300C  
 TGMS.X44 Date 06/15/94 Time 09:12:37 Scale 84800.C 41.0  
 495993.



\*\*\*\*\* DATA ANALYSIS \*\*\*\*\*

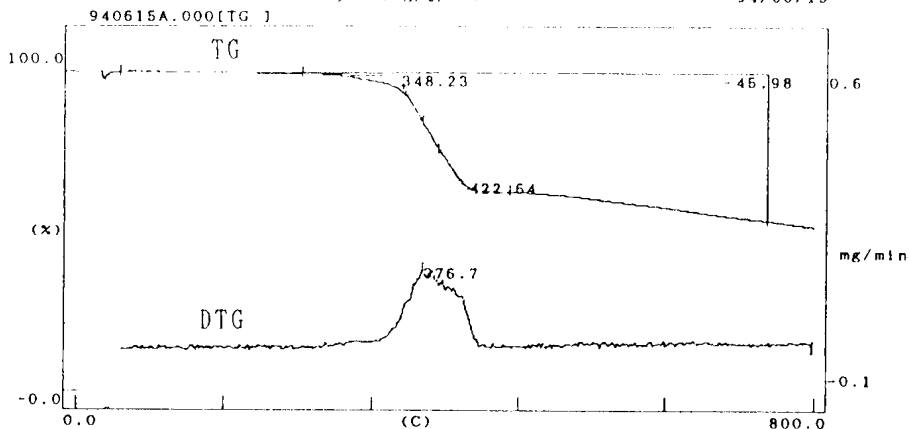
94/06/15

FILE NAME : 940615A.000

ACQ. DATE : 94/06/15  
 SAMPLE NAME : NK Pc-C7  
 SAMPLE SIZE : 1.930 mg  
 SYSTEM NAME : TG-50H  
 COMMENT : TGMS He RT-800/20C

\*\*\*\*\* データ解析 \*\*\*\*\*

94/06/15



## 光ディスク用コバルタジチオレン錯体の分解挙動の解析

### Decomposition study of cobaltadithiolene complexes for Optical Disc

TDK(株)開発研究所

加藤秀雄 島村淳一 米田真弓

R&D Center TDK Corporation

Hideo Kato, Junichi Shimamura, Mayumi Yoneda

#### 1. はじめに

シクロペンタジエニル基を有するコバルタジチオレン錯体は光ディスクに使用されているシアニン色素の光劣化防止剤として優れているが、高温高湿(80 80%RH-50Hr)試験後に劣化現象が生じた。高温の加速試験に対応してコバルタジチオレン錯体の熱分解挙動を解析する目的で熱分解 GC/MS 法及び TG - GC/MS 法によりヘリウム雰囲気中(空気のリークを含む)で熱分解させ、生成ガスの解析を行った。また、高湿の加速試験に対応して可視スペクトル法等で加水分解の解析を行った。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 分析試料

$R_1$ : H, R: CN 置換基のコバルタジチオレン錯体(CpCoCN と略記),  $R_1$ : CH<sub>3</sub>, R: C N 置換基のコバルタジチオレン錯体(MeCpCoCN と略記),  $R_1$ : H, R: CF<sub>3</sub> 置換基のコバルタジチオレン錯体(CpCoCF<sub>3</sub> と略記)

##### 2.2 装置

島津製作所製 TG - GC/MS システム(TGA - 50 . QP1000EX)

熱分解装置; 日本分析工業製 JHP - 3 型 . GC/MS (QP1000)

#### 3. 実験: 検討項目と実験結果

##### 3.1 CpCoCN の TG - GC/MS と熱分解 GC/MS 測定による熱分解ガスの分析

CpCoCN の熱分解 GC/MS (熱分解温度: 590 ) の熱分解生成物の主成分は 1 . 3 シクロペンタジエン(ピーク e)であり,他にフマロニトリル(ピーク f), コハク酸ニトリル(ピーク h)が検出される。TG - GC/MS 測定の室温 ~ 800 (20 /min)では 1 . 3 - シクロペンタジエンは検出されないが,しかし,炭酸ガス(ピーク m), 亜硫酸ガス(ピーク n)が多量に検出される。CpCoCN は発熱を伴う質量減少が 270 で開始して約 320 で終了する(DTG: 300 )の,測定温度を室温 ~ 400 と短縮し,トラップ時間(減少温度 270 ~ 400 で実質約 7 分間)を短縮すると主成分の 1 . 3 - シクロペンタジエンが検出できるようになった。そして,炭酸ガスと亜硫酸ガスは微量しか検出されなかった。熱分解 GC は熱分解炉とカラムの接続がニードルだけと構造がシンプルなので,空気のリークがなく,ヘリウムキャリアーガスだけの雰囲気中で熱分解測定がおこなわれる。よって,酸化物の炭酸ガスと亜硫酸ガスが検出されない。一方, TG - GC/MS 系に空気のリークがあり,生成された 1 , 3 - シクロペンタジエンが更に熱酸化分解したり,炭酸ガスと亜硫酸ガスが生成されると推定される。トラップ時間の短縮で酸素の影響を低下させることで,熱分解 GC/MS のクロマトグラムと同様になった。

##### 3.2 CpCoCN の TG-MS 同時測定による熱分解ガスの分析

CpCoCN のヘリウム雰囲気でのマスクロマトグラムを図 1 に,空気のリークさせた状態でのマスクロマトグラムを図 2, 図 3 に示す。ヘリウム雰囲気とわずかな空気のリーク状態の変化では,質量減少開始温度,質量減少率, TG 曲線の微分ピーク(DTG)の TG 曲線(図 4)は差がないが,通常 DTG と TIC は一致しなければならないのに, TIC (全イオン流)のピクプロファイルが著しく異なっている。図 1 のヘリウム雰囲気中では,熱分解生成物の主成分の 1 . 3 - シクロペンタジエン(m/z : 66)の SIC(単一イオン流)が DTG に一致する。フマロニトリル(m/z : 78), コハク酸ニトリル(m/z : 53)はほとんど検出されない。亜硫酸ガス(m/z : 64)と炭酸ガス(m/z : 44)と同時に CpCoCN (m/z : 264)がブロードに発生している。空気のリーク状態により CpCoCN のピークは図 2 のように 1 . 3 - シクロペンタジエンの SIC ピークに近すぎ,図 3 のようにかえって早い時間(温度)に発生する場合もある。



このことは、CpCoCN は一部昇華しているであろうが、Co 錯体は熱分解した後で 1,3-シクロペンタジエンとニトリル化合物や亜硫酸ガス等の再結合により、CpCoCN が生成されると推定される。

### 3.3 MeCpCoCN と CpCoCF<sub>3</sub> の熱分解ガスの分析

MeCpCoCN の熱分解挙動も CpCoCN と同様に、1-メチル-1,3-シクロペンタジエン、亜硫酸ガス、炭酸ガスの生成と再結合により MeCpCoCN が生成する。

CpCoCF<sub>3</sub> は熱分解せずに、そのまま昇華物を検出した。

### 4. おわりに

光ディスクは空気を遮断した密閉構造になっているが基板のポリカーボネート樹脂の通気性がよいので、高温高湿試験と空気のリークのあるヘリウム雰囲気中の熱分解挙動はほぼ対応する。以上の実験結果からシアノ置換基のコバルタジチオレン錯体は 1,3-シクロペンタジエン化合物、亜硫酸ガス、炭酸ガスに分解し、再結合により元のコバルタジチオレン錯体を生成する。三フッ化炭素の置換基のコバルタジチオレンはそのまま昇華することが判明した。またアルカリが存在すると著しく加水分解することが判明した。

#### C<sub>o</sub> 錯体の熱分解挙動

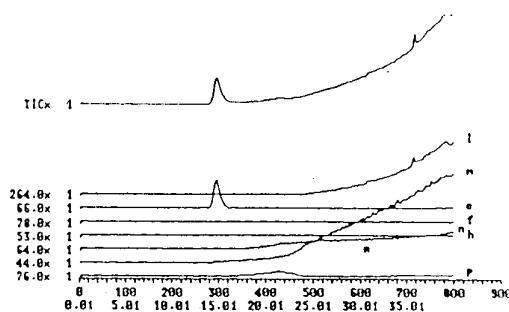
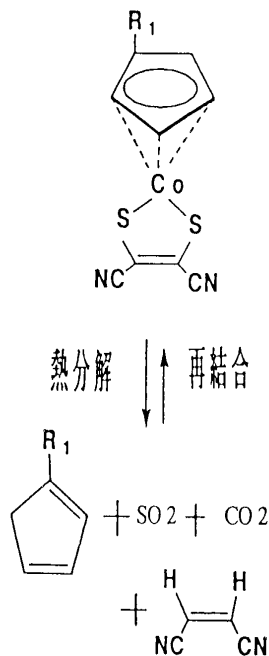


図1 ヘリウム雰囲気

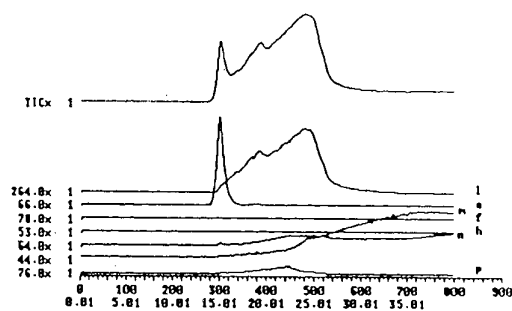


図2 空気リークのヘリウム雰囲気

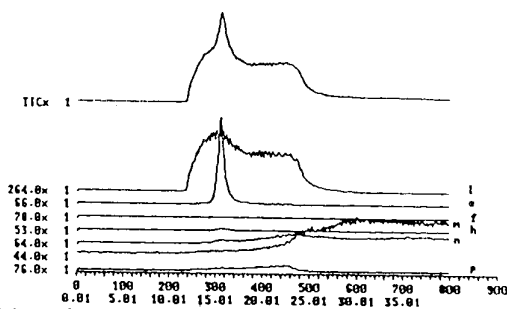


図3 空気リークのヘリウム雰囲気

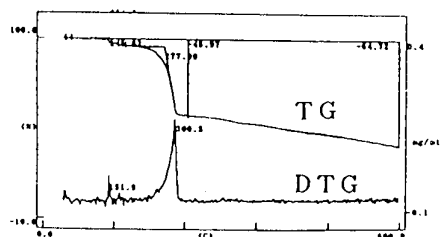
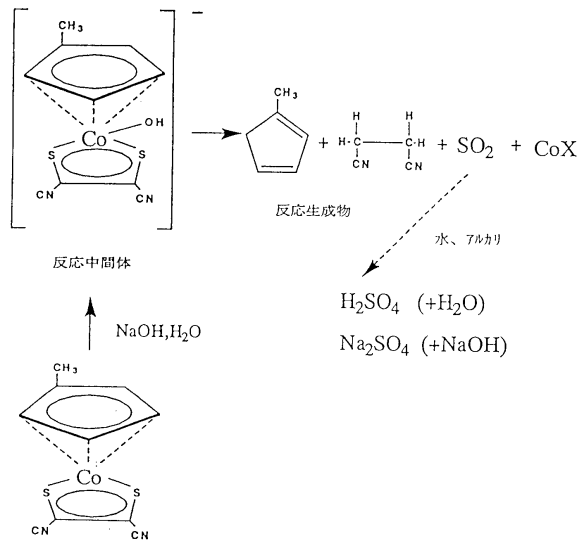
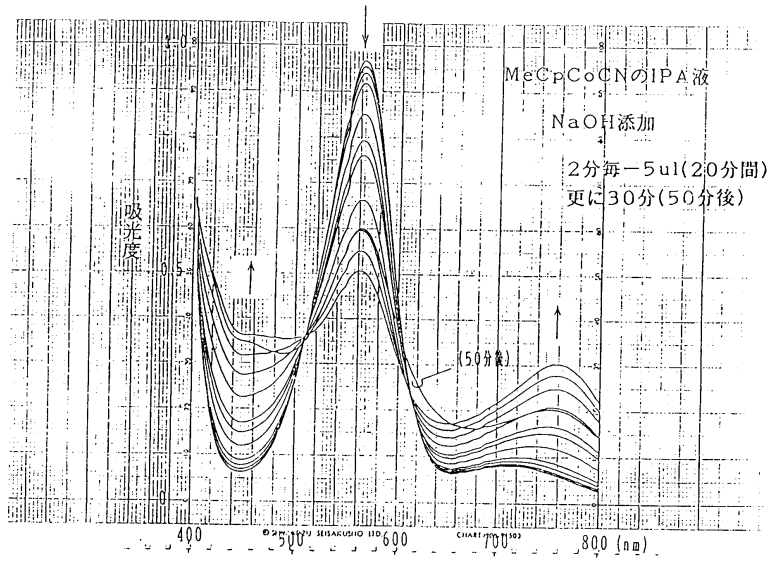


図4 C<sub>o</sub> 錯体のTG曲線

# コバルタジチオレン錯体の加水分解反応



## 分析例 2：セラミックスの脱バインダー分析

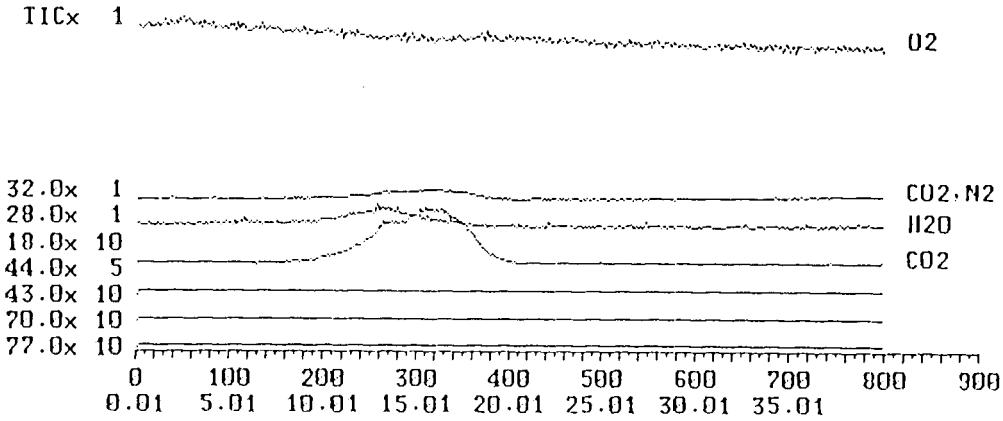
Mn - Zn フェライトにバインダーとしてポリビニルアルコール (PVA) を 0.6wt% 混練したグリーンシートを擬似空気の O<sub>2</sub>/He 雰囲気と He 雰囲気での熱分解 GC/MS 法と TG - GC/MS 法で発生ガス分析した。

まず熱分解 GC/MS と TG - GC/MS 法による He 雰囲気での熱分解生成物は PVA の分解物のアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、ペンズアルデヒド、フェニルアルデヒドであり、O<sub>2</sub>/He 雰囲気の熱分解生成物は水と炭酸ガスと定性した。次に TG - MS 同時分析法で熱分解生成物に相当するマスフラグメントの SIC (単一イオン流) と TIC (全イオン流) の測定から、擬似空気の O<sub>2</sub>/He 雰囲気では水と炭酸ガスが発生する燃焼反応であると推定される。また、He 雰囲気ではアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、ペンズアルデヒド、フェニルアルデヒドなどの PVA の分解が生じ、その後フェライトの酸素と有機分解ガスとの反応で炭酸ガスが生成する分解・還元反応と推定される。

雰囲気	分解温度(DTG)	TG wt%	発生ガス
O <sub>2</sub> /He 雰囲気	119	0.7	水
	263		水, 炭酸ガス
	317		炭酸ガス
He 雰囲気	118	0.4	水
	258		アセトアルデヒド, クロトンアルデヒド, ベンゾアルデヒド等
	513	0.8	炭酸ガス

# Fig. 7 O<sub>2</sub>/He雰囲気でのフェライトのTG-MS同時分析

Comment: Mn-Zn N-O 44.9mg TGMS(RT-800C)5%O<sub>2</sub>/He M/Z=17-500 G=1.5E  
 TGMS.X70 Date 10/19/94 Time 16:42:47 Scale 200300.( 32.0)  
 229370.



\*\*\*\*\* DATA ANALYSIS \*\*\*\*\* 94/10/21

FILE NAME : 941019B.000

ACQ. DATE : 94/10/19  
 SAMPLE NAME : Mn-Zn N-O  
 SAMPLE SIZE : 44.900 mg  
 SYSTEM NAME : TG-50II  
 COMMENT : TGMS O<sub>2</sub>/HeRT-800/20C

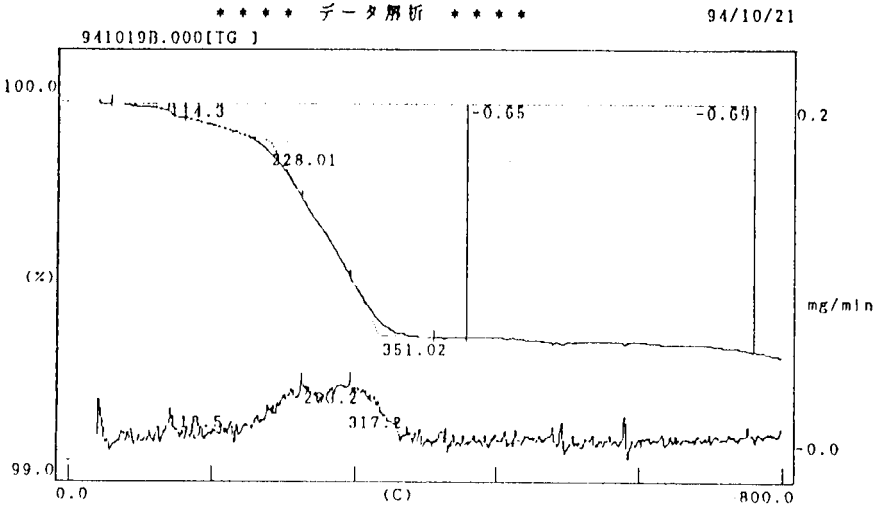
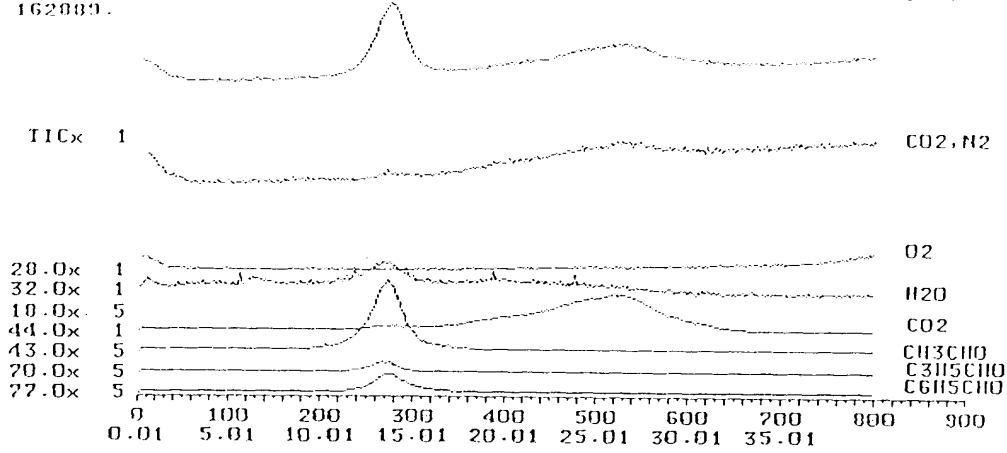


Fig. 8 He雰囲気でのフェライトのTG-MS同時分析

Comment: Mn-Zn Ferrite H-O 60mg TGM5(RT-800C)He H/Z=17-500 G=1.7  
 TGM5-X72 Date 10/20/94 Time 15:57:05 Scale 73900.(20.0)  
 162000.



\*\*\*\*\* DATA ANALYSIS \*\*\*\*\*

94/10/20

FILE NAME : 941020B.000  
 ACQ. DATE : 94/10/20  
 SAMPLE NAME : Mn-Zn N-O  
 SAMPLE SIZE : 69.800 mg  
 SYSTEM NAME : TG-60II  
 COMMENT : TGM5 He RT-800/20C

\*\*\*\*\* データ解析 \*\*\*\*\*

94/10/20

