

# 示差熱天秤(TG-DTA)-GC/MSによる エチレン-酢酸ビニル共重合体の 熱分解挙動の解析



＜要旨＞ Agilent 7890A GC/5977B MSD をリガク社製示差熱天秤 TG 8121 と接続し、同時測定が可能な装置を構築しました。示差熱天秤から直接 MS に導入するダイレクトモードと、冷却トラップ後 GC/MS 測定が可能なトラップモードがあります。示差熱天秤測定により発生したガスを (GC/MS) で測定することにより、マスクロマトグラムによる各化合物の温度プロファイル、マススペクトルによる化合物情報を得ることができます。

Key Words: TG-MS、示差熱天秤 (TG-DTA)、GC/MS、同時測定、化学変化、物理変化、熱変化、発生ガス分析 (EGA, Evolved Gas Analysis)

\*\*\*\*\*

## 1. はじめに

熱重量測定 (TG) は、試料を加熱または冷却した時に、試料の質量変化を連続的に測定する方法であり、脱水・分解・酸化・還元などの化学変化、昇華・蒸発・吸着・脱着など質量変化を伴う物理変化の検出に利用され、変化の前後の重量差 (減量率) を求めることにより、定量的な測定が可能です。示差熱分析 (DTA) は、試料を加熱または冷却した際に起こる物理変化や化学変化に伴って試料内で発生する熱変化を基準物質 (Reference) との温度差として検出する手法で、分解、酸化、還元、脱水昇華、蒸発、吸着、脱着、転移、融解、凝固、結晶硬化、ガラス転移のような各種の変化が検出できます。

この示差熱天秤 (TG-DTA) を GC/MS と接続することにより、化学変化により生成した化合物、物理変化により発生した化合物を特徴的な  $m/z$  によりモニターすることが可能となり、各化合物の温度プロファイルを表示することが可能となります。本アプリケーションノートでは、TG-DTA-GC/MS システムにおいて、エチレン-酢酸ビニル (EVA) 共重合体のモノマー比率の異なる 3 種類について、発生ガス分析 (EGA) を行い、TG-MS の有用性を検討しました。

## 2. 実験方法

### 2-1 サンプル

エチレン-酢酸ビニル (EVA) 共重合体 3 種  
(酢酸ビニル含有率 14、28、40 wt%)  
サンプル量: 約 1mg

### 2-2 測定条件

[リガク TG 8121]  
温度プログラム: 80°C-20°C/min-600°C  
トランスファーライン温度: 250°C

キャリアガス: ヘリウム

[Agilent 7890B GC]

カラム: 不活性化チューブ 1.5m, 0.15mm

注入口温度: 250°C

オープン温度: 250°C (28min)

インターフェース温度: 250°C

[Agilent 5977B inert plus MSD]

溶媒待ち時間: 0min

イオン化法: EI, 70eV

イオン源温度: 250°C

チューニング: Etune.u

ゲイン係数: 1

微量イオン検出 (TID): on

測定モード: Scan

スキャン範囲:  $m/z$  10-500

## 3. 結果及び考察

Fig. 1 に、EVA 共重合体 3 種の TG/DTA 曲線を示しました。370°C 付近と 480°C 付近の 2 段階の減量が見

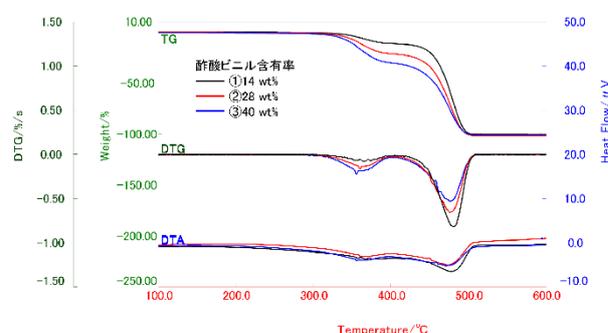


Fig. 1 EVA 3 種の TG/DTA 曲線



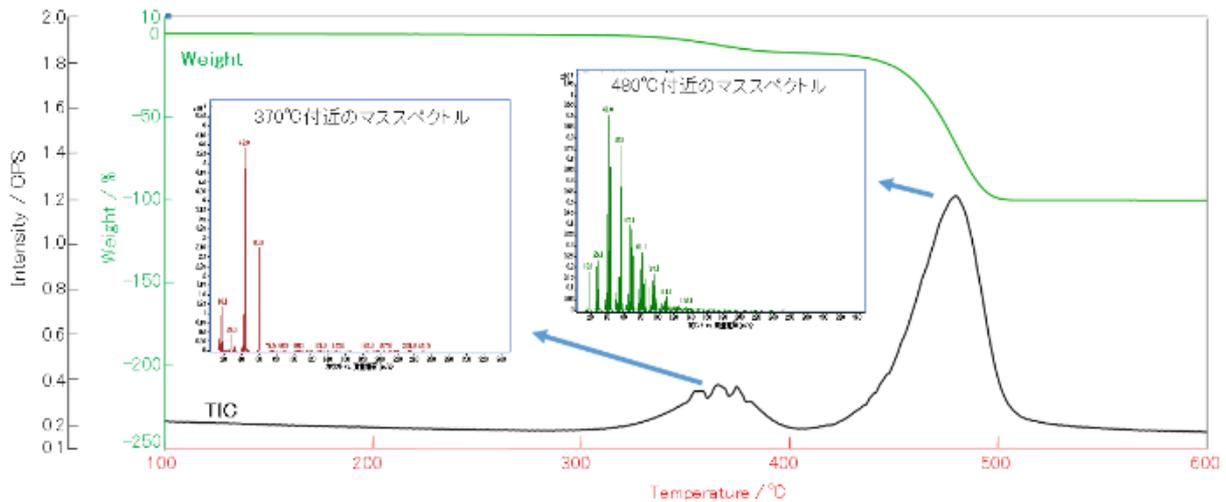


Fig. 2 EVA (14wt%) のTG-MSによる温度プロファイルおよび頂点付近のマスペクトル

られ、1段階目の減量では410°Cまでに、酢酸ビニル14 wt%で11.7%、28 wt%で21.8%、40 wt%で30.7%の減量が確認されました。Fig. 2に、トータルイオンカレント (TIC) の温度プロファイルおよび頂点付近のマスペクトルを示しました。TICの温度プロファイルは、TG曲線を微分したDTG曲線と相関があることが分かります。370°C付近のマスペクトルを確認すると酢酸であることが分かり、まずEVA共重合体の側鎖の酢酸が脱離していることが分かりました。次に480°C付近のマスペクトルを確認すると炭化水素系化合物のマスペクトルが確認でき、主鎖の熱分解成分であることが分かりました。

Fig. 3に、EVA共重合体3種をTG-MS測定した際の温度プロファイルを示しました。酢酸は分子イオンに相当する $m/z$  60で、炭化水素類は $C_6H_7$ に相当する $m/z$  55で表示しました。1段階目の減量で酢酸が発生し、2段階目の減量で炭化水素類がそれぞれ発生しており、また各試料の酢酸ビニル含有率と減量率、発生ガスのピーク強度に相関が見られました。そこで、 $m/z$  60の酢酸の温度プロファイルの頂点370°Cのピークの面積値およびTGの減量率と、酢酸ビニルの含有率との相関をFig. 4に示しました。それぞれ、決定係数 ( $R^2$ ) 0.9999、0.9955と良好な結果でした。TGの減量率に加えて特定イオンのピーク

ク強度から発生ガス成分の定量的な議論が可能です。

#### 4. まとめ

TG-DTAにGC/MSを接続することで、発生ガス中の化合物の定性、化学種による温度プロファイルの表示が可能になり、試料の熱分解挙動等の解析に有用でした。

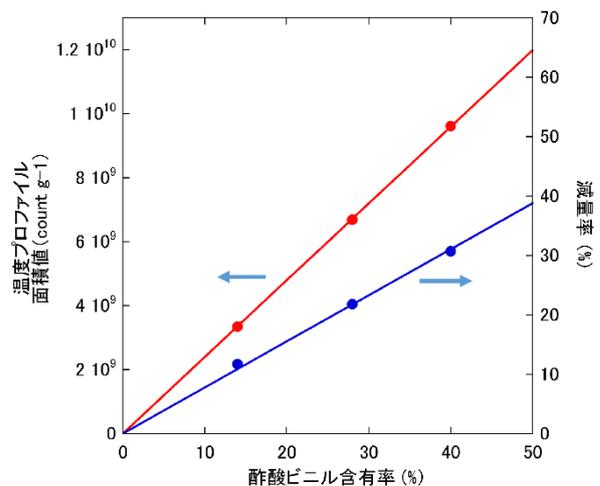


Fig. 4 TG-MSの温度プロファイルの面積値 (赤線) およびTGの減量率 (青線) と、酢酸ビニル含有率との相関

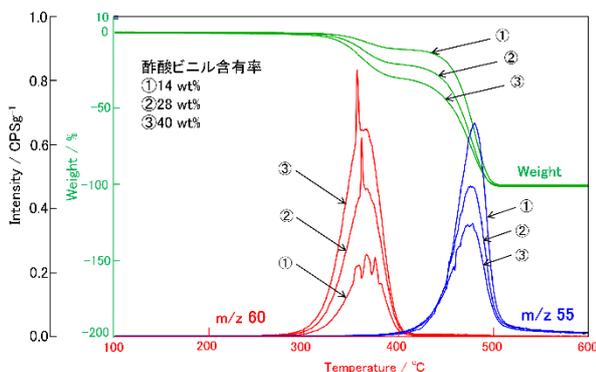


Fig. 3 EVA 3種のTG-MSによる温度プロファイル ( $m/z$  60, 55)

#### 【GC-MS-201609NK-001】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社  
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1  
www.agilent.com/chem/jp

