

TG-FTIRの応用事例

—ポリマーから医薬品、食品、無機材料まで—

細井 宜伸*

熱重量-示差熱分析(TG-DTA)とフーリエ変換赤外分光法(FTIR)の結合であるTG-FTIRは、加熱によって試料に起こる反応とその反応生成物に関する情報を同時に取得できる有効な手法である。本報告ではポリマー、医薬品、食品、無機材料におけるTG-FTIRの活用事例を紹介する。繊維強化プラスチック(FRP)の熱分解ではビスフェノールAが、燃焼ではCO₂がそれぞれ確認された。他のポリマーについても燃焼時に発生するH₂O、CO₂を検出し、その定量を実施した。また脱バインダー過程の模擬試験としての応用や、ポリマーに添加された可塑剤の検出も可能であることを示した。加えて医薬品の脱水、食用油の熱酸化時の発生ガスの確認、そして二水石膏単体及び炭素粉末添加時の反応解析に対してもTG-FTIRは有効である。

1. はじめに

熱重量-示差熱分析(TG-DTA)は、TG及びDTA曲線を解析することで加熱または冷却によって起きる反応を理解することができ、反応解析において必要不可欠なツールである。一方で、その反応によって生成する物質についての情報は得られない。TG-DTAとフーリエ変換赤外分光法(FTIR)の結合は、試料を加熱して減量が生じた際に発生するガスの分析ができるため、TG-FTIRは反応生成物に関する問題を解決するために有効なアプローチの一つである^{(1),(2)}。TG-DTAの加熱炉で発生した反応生成物である発生ガスは、凝縮しないように保温されたトランスファーラインを介して、FTIRのガスセルまで輸送される。このような組み合わせで反応生成物をリアルタイムで分析する。図1に装置の外観を示したが、装置の詳細については既報にて解説している⁽²⁾。今回はTG-FTIRを活用してポリマー、医薬品・食品、無機材料に至るまでの様々な測

定対象に関する分析結果を紹介する。

2. ポリマー

2.1. FRPの分解、燃焼

ガラス繊維やカーボン繊維と不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂などのポリマーを組み合わせた繊維強化プラスチック(FRP)は、軽量性、耐衝撃性に優れ、船舶、航空・宇宙開発など様々な分野で活用されている。このFRPも他のポリマー素材と同様に、環境保護の観点からリサイクルが求められており、分解、燃焼のメカニズムに関する研究が進められている⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。そこで今回、ガラス繊維強化プラスチック(GFRP)について分解及び燃焼過程をTG-FTIRにて検証した。図2に試料観察機能を併用したTG-FTIRの測定結果を示す。黒色のガラス繊維強化プラスチック(GFRP)をまず窒素雰囲気にて加熱してやると、400℃を超えたあたりから減量が始まり、28%の減量が見られた。ポリマー成分の分解が起きており、今回の試料は黒色のため光学像の大きな変化は見られなかったものの、炭化が進行している。FTIRでは図2(b)に示したようにビスフェノールAが検出されており、本試料にはエポキシ樹脂が使用されていることがわかる。

その後、700℃で温度ホールドし、雰囲気を窒素から乾燥空気に変更した。すると急峻な発熱と共に3%の減量が見られ、図2(c)に示したように炭化した残渣が燃焼して、ガラス繊維のみが析出した。IRスペクトルではCO₂が検出されており、こちらも燃焼の証拠である。



図1. 示差熱天秤-フーリエ変換赤外分光測定システムTG-FTIR.

*株式会社リガク プロダクト本部 アプリケーションラボ

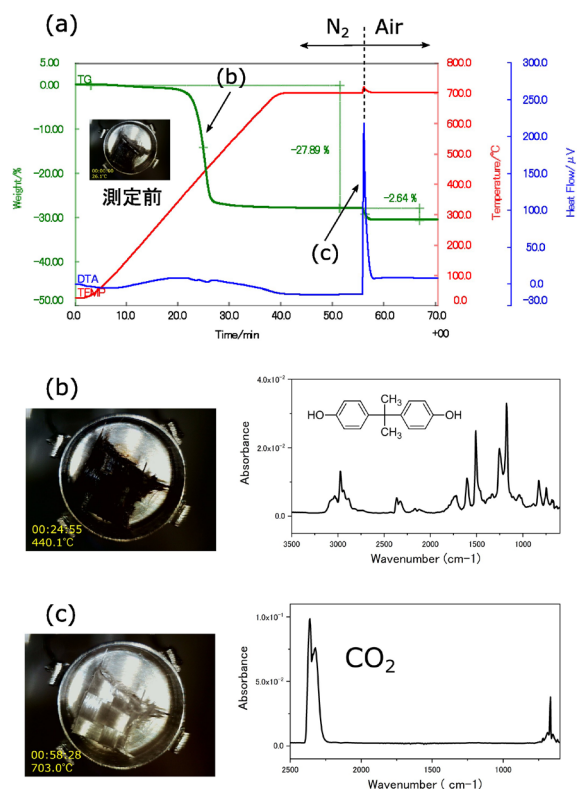


図2. GPRPの試料観察TG-FTIR測定結果, (a)TG-DTA, (b) 440°Cの試料観察像とIRスペクトル, (c)雰囲気切り替え時の試料観察像とIRスペクトル。

2.2. ポリマー燃焼時に発生するH₂O, CO₂の定量

TG-FTIRを用いて発生ガスを定量する際には2つのメリットが存在する。一つはシグナル強度が雰囲気依存しないことである。よく比較されるTG-MSでは雰囲気によって発生ガスのシグナル強度の変動が見られるが、FTIRではこの影響がなく、2.1節で示したように測定途中でガスを変更しても問題なくFTIR測定を継続することができる。

もう一つがシグナル強度の安定性である。TG-FTIRの場合、発生ガスは全量ガスセルに導入され、ガスセルの光路長は固定のため、発生ガスのIRスペクトル強度は発生ガス量に対して常に一定となる。この2つの特長を活かして、ここでは空気中でポリマー試料を加熱した時に発生するH₂O及びCO₂について定量を実施した。H₂OとCO₂の検量線作成にはシュウ酸カルシウム一水和物を使用し、加熱した際の脱水、脱炭酸を利用した。

図3に高密度ポリエチレン (HDPE) を空気雰囲気中で加熱した時のTG-FTIR測定結果を示す。250°Cから始まるTGの減量と共にDTAで発熱ピークが見られ、燃焼が起きていることがわかる。この減量時のIRスペクトルからH₂O及びCO₂のピークが確認され、HDPE分解ガスが燃焼によってH₂O及びCO₂に変換されていることを示している。そこでH₂OとCO₂のIR吸収ピークの面積強度の経時変化をTG-DTAに重ねると、TG

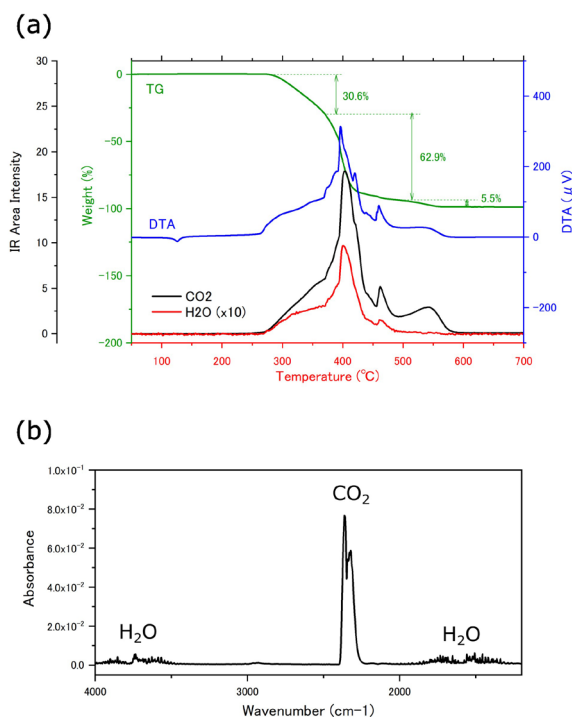


図3. HDPEの(a)TG-DTA及びH₂O及びCO₂のIR吸収面積強度, (b)400°C付近のIRスペクトル。

表1. 各試料の燃焼時のH₂O及びCO₂発生量。

試料	H ₂ O発生量/%	CO ₂ 発生量/%
HDPE	78	138
PVC	26	102
ナイロン6	63	136
PS	8	34
PMMA	15	38
PET	20	104
PPS	32	160
セルロース	32	70
カーボンブラック	N.D.	242

の減量やDTA発熱ピークと対応しており、燃焼の生成物としてH₂O, CO₂が発生していることがわかる。このH₂OとCO₂の温度プロファイルのピーク面積をシュウ酸カルシウム一水和物にて作成した検量線で定量してやると、HDPE初期重量に対してH₂Oが78%, CO₂が138%発生していた。

同様の測定を各種ポリマーに実施し、燃焼時のH₂O及びCO₂発生を定量した結果を表1にまとめた。この情報はプラスチック廃棄物の焼却処分時のCO₂排出量の推測に有効活用できる⁽⁸⁾。

2.3. 脱バインダーの模擬測定

ポリビニルブチラール (PVB) は無機物の分散性に優れ、セラミックバインダーとして多用されている。そ

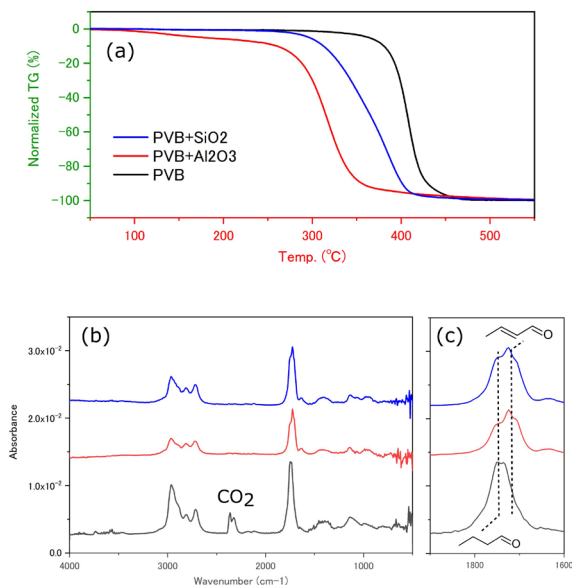


図4. PVB単体及びSiO₂、Al₂O₃との混合物のTG-FTIR. (a) TG, (b) IR スペクトル, (c) 1700 cm⁻¹ 付近を拡大したIR スペクトル.

のためPVBを含むバインダーの熱分解についてのTG-FTIRによる研究例は多い^{(9),(10)}. 今回はPVB単体とPVBにアルミナ, シリカを分散させた試料を加熱し, PVBの分解挙動をTG-FTIRにて調べることで, 脱バインダーの模擬試験を実施した. 図4(a)に窒素雰囲気下で加熱した各試料のTG曲線を示す. PVB単体に比べて混合物は低温から減量が開始される. また減量時に発生ガスをIRスペクトルにて確認した結果を図4(b)に示す. PVB単体の分解ではCO₂のシグナルが観測されているが, 混合物ではほとんど検出されなかった. 他の波数領域のスペクトル挙動は類似の挙動を示しているが, カルボニル基由来の1700 cm⁻¹付近を拡大すると(図4(c)), 混合物では低波数側に吸収が見られる. PVB単体で観測されるカルボニル基の吸収はブチラールに由来する一方で, 混合物では2-ブテナールの寄与が大きくなっている可能性がある. このように無機物の混合によってPVBの分解が低温から始まり, 分解生成物にも変化があることを明らかにした.

2.4. 添加剤の確認

ポリマーだけでなく添加剤の分析にもTG-FTIRは利用できる^{(11),(12)}. 図5にポリ塩化ビニル(PVC)に可塑剤のフタル酸エステル, フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHP)を加えた試料を窒素雰囲気下で加熱した際のTG-FTIR測定結果を示す. TGでは200–350°Cに減量が確認され, IRスペクトルの経時変化を可視化した. Gram-Schmidt(GS)曲線では280°Cと300°Cに2つのピークが見られた(図5(a)). GS曲線は一般的に発生ガス挙動を示しており, これらのピーク温度でのIRスペクトルを図5(b)に示す. 280°CではDEHPが

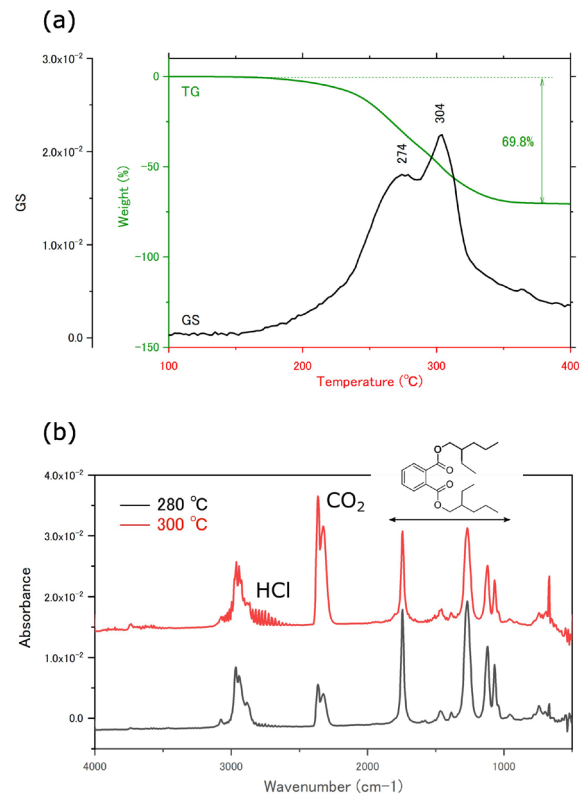


図5. PVC+DEHPのTG-FTIR. (a) TG及びGram-Schmidt曲線, (b) 280及び300°CのIRスペクトル.

検出された. 一方, 300°Cではこれらの成分に加えて, HClのピークが検出された. これはPVCの分解成分であり, 可塑剤のDEHPが先に脱離し, その後PVCの分解が始まっていることがわかった.

3. 医薬品・食品

3.1. 医薬品の脱水, 脱溶媒

医薬品の脱水, 脱溶媒はTG-FTIRの代表的な応用事例の一つである. 日本薬局方にて乾燥減量試験法としてTGの利用が規定されているように, TGから何°Cでどれくらいの減量があるのかはわかる. ただしその減量に際しどのような物質が発生しているのかはTGだけではわからず, FTIRによる発生ガス定性が有効である⁽¹³⁾. 図6にトレハロース2水和物を窒素雰囲気下で昇温した際のTG-DTAを示す. 200°Cまでに9.3%の減量と2つの吸熱ピークが確認された. この減量時に発生しているガスをFTIRで確認するとH₂Oであることがわかり, H₂OのIRピーク面積強度の温度変化を併記すると, 減量に対応する形でH₂O発生のプロファイルが得られた. これは水和水の脱水を示しており, 化学量論的にも減量率と一致している.

3.2. 食用油の熱酸化

食用油は空気中の酸素によって酸化されるが, この反応の進行は高温で加熱した場合に著しく加速される. これらの劣化は熱酸化と呼ばれ, 風味および栄養価の低下, 加熱油臭の発生, そして高粘度の着色油へ

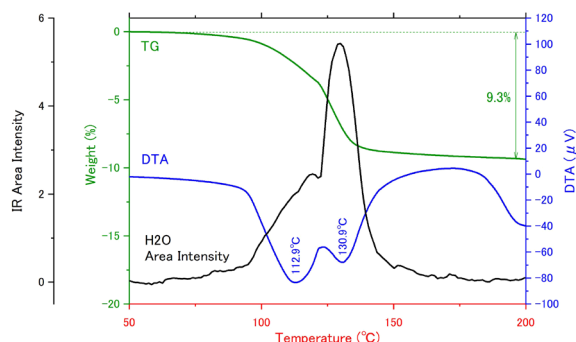


図6. トレハロース2水和物のTG-DTA及びH₂OのIRピーク面積強度の温度プロファイル。

と変化する。熱酸化後の食用油の分析方法は過酸化価PVをはじめとして様々な方法が利用されているが⁽¹⁴⁾、熱酸化の過程をリアルタイムで分析している例は少ない⁽¹⁵⁾。そこで試料観察TG-FTIRを用いて酸化性雰囲気中で食用油を加熱し、重量、吸発熱挙動と光学像の変化、そして発生ガスを確認した。

亜麻仁油を乾燥空気雰囲気中で300°Cまで加熱した結果を図7(a)に示す。150°C付近よりDTAが発熱方向にシフトし、TGでは150°C付近で一旦、若干増量し、その後減量に転じた。試料観察では徐々に黄変していく様子が見られた。減量時(230°C)の発生ガスのIRスペクトル(図7(b))では、CO₂のピークとアルデヒド由来のピークが確認された。亜麻仁油の不飽和脂肪酸の炭素鎖が酸化により、アルデヒドに変換、さらに鎖が開裂してガス成分として放出されていると思われる。

FTIRはTGと組み合わせるだけでなく、他のアタッチメントでの測定も可能なので、ATR法による加熱前後の亜麻仁油自身のIRスペクトルを確認した。図7(c)に加熱前後のIRスペクトルを示したが、加熱後は3500 cm⁻¹付近にカルボン酸OHのピークが出現し、また1700 cm⁻¹付近のCO伸縮振動の低波数側の幅が広がっており、これはアルデヒドやカルボン酸の増加を示している。これらの挙動は酸化が進行していることを示唆している。加えて1000 cm⁻¹付近の変化は不飽和脂肪酸が加熱によってシス型からトランス型に変化していることを示しており、加熱によって有害なトランス脂肪酸が増えていることがわかった⁽¹⁶⁾。

4. 無機材料

4.1. 石膏の熱分解

石膏は、硫酸カルシウムを主成分とする鉱物で、さまざまな用途に使われている。建築分野では石膏ボードとして、住宅やオフィスなどの壁や天井の内装材に使用され、耐火性や防火性、コスト面などのメリットがある。また石膏は美術造形や陶磁器の型材、金属やガラスの鋳造、土木工事などにも使用され、さらに医療用ギプスや黒板用チョーク、食品添加物など、日常

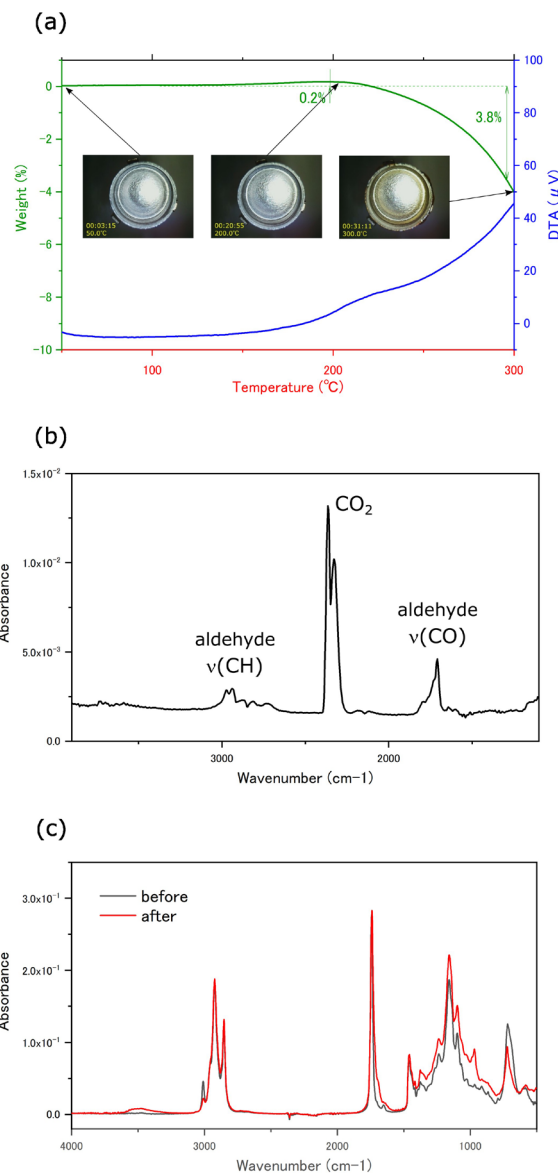


図7. (a)亜麻仁油の試料観察TG-DTA、(b)230°CのIRスペクトル、(c)TG-DTA測定前後の亜麻仁油のIRスペクトル(ATR法)。

の身近なものでも利用されている。ここではまず二水石膏を窒素雰囲気下で1400°Cまで昇温し、TG-DTA及びFTIRの結果を確認した。

図8(a)はTG-DTA及びGS曲線を示す。またこれらの曲線に変化が見られた温度域のIRスペクトルを図8(b)に示す。100–200°Cでは20%の減量、吸熱ピーク及びGram-Schmidtピークが確認された。IRスペクトルではH₂Oが検出されており、二水石膏の脱水が起きていることがわかる。360°Cに発熱ピークが見られ、これはIII型無水石膏がII型へ結晶転移していることを示している。そして1220°Cの吸熱ピークはII型無水石膏がI型への結晶転移を示しており、この転移と同時に、1100から1400°Cで47%の減量、吸熱ピーク及びGSピークが確認された。IRスペクトルからSO₂が発生していることがわかり、無水石膏の分解が進行していることを示している。

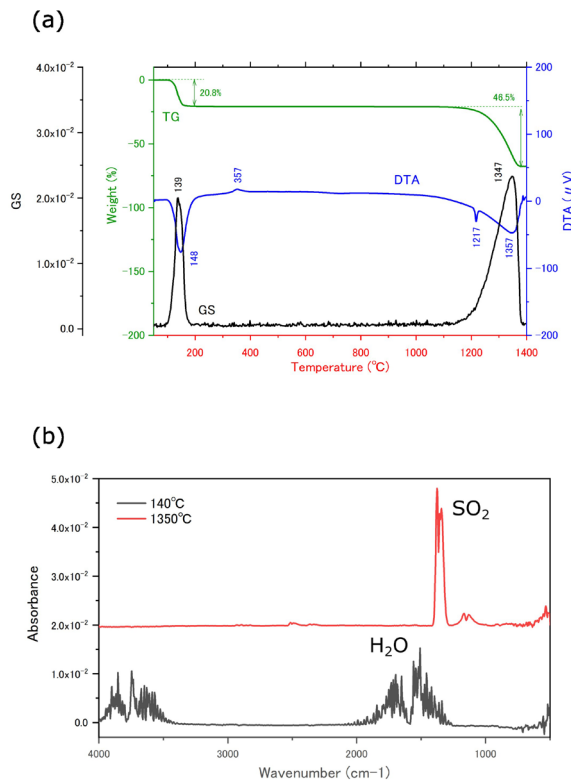
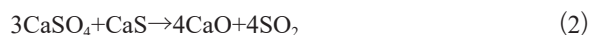


図8. 二水石膏のTG-FTIR, (a) TG-DTA及びGram-Schmidt曲線, (b) 140及び1350°CのIRスペクトル.

この二水石膏に炭素粉末を混ぜて、窒素雰囲気下での昇温を検討した。これは廃石膏ボードのリサイクル方法の一つとして、潤滑油の添加剤や塗料に应用可能な硫化カルシウムへの転換があり^{(17)–(19)}、その反応の模擬試験である。その結果を図9に示す。大きな変化があったのは700–1000°Cの温度範囲で、減量及び吸熱ピークが確認された。その際のIRスペクトルでは930°CでCO₂が、980°CでSO₂がそれぞれ発生していることがわかる(図9(b))。そこでこれらのガスの吸収ピークの面積強度を抽出し、TG-DTAに重ね書きすると(図9(a))、CO₂発生後に続いてSO₂が発生していることがわかる。式(1)のように硫酸カルシウムが炭素粉末と反応して、硫化カルシウムとCO₂が生成し、さらに式(2)のように硫化カルシウムと硫酸カルシウムが反応して、酸化カルシウムとSO₂が生成する。



5. まとめ

TG-FTIRはTG-DTA測定における反応生成物を特定するのに有効である。今回はポリマー、医薬品・食品、無機材料の測定事例を示したが、これ以外にも様々なアプリケーションが存在し、今後も増加していくと思われる。

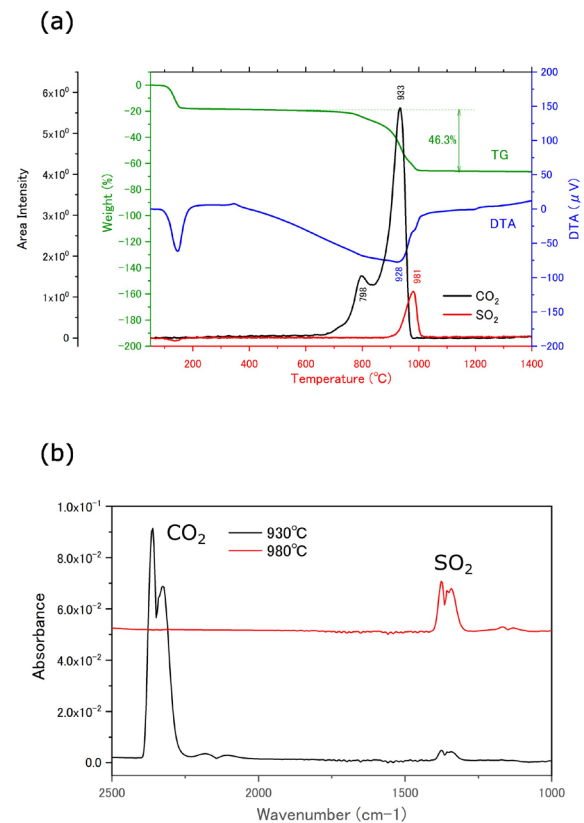


図9. 二水石膏に炭素粉末を混ぜた試料のTG-FTIR. (a) TG-DTA及びGram-Schmidt曲線, (b) 930及び980°CのIRスペクトル.

謝辞

本研究を進めるにあたり、FTIRに関する測定及び解析で助言をいただきましたサーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社の服部光生氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

- (1) S. Materazzi: *Appl. Spectrosc. Rev.*, **32** (1997), 385–404.
- (2) 有井 忠: リガクジャーナル, **49** (2018), No. 1, 28–32.
- (3) Y. Nakanishi, M. Kimoto and T. Awaji: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **45** (1996), 1125–1130.
- (4) Y. M. Yun, M. W. Seo, G. H. Koo, H. W. Ra, S. J. Yoon, Y. K. Kim, J. G. Lee and J. H. Kim: *Fuel*, **137** (2014), 321–327.
- (5) Y. Qiao, O. Das, S.-N. Zhao, T.-S. Sun, Q. Xu and L. Jiang: *Polymers*, **12** (2020), 2739.
- (6) 小林良生: 精密工学会誌, **56** (1990), 634–638.
- (7) 中西洋一郎, 木本正樹, 淡路敏夫: 材料, **45** (1996), 1125–1130.
- (8) 吉武和広, 田墨啓治: 廃棄物資源循環学会誌, **34** (2023), 107–115.
- (9) L. C. K. Liao, T. C. K. Yang and D. S. Viswanath: *Polym. Eng. Sci.*, **36** (1996), 2589–2600.
- (10) M. Minami, J. Tatami, M. Iijima, T. Takahashi and T. Ohji: *Ceram. Int.*, **49** (2023), 15387–15394.
- (11) M. Beneš, V. Plaček, G. Matuschek, A. Kettrup, K.

- Györyová and V. Balek: *J. Appl. Polym. Sci.*, **99** (2006), 788–795.
- (12) L. Liu, D. Gong, L. Bratasz, Z. Zhu and C. Wang: *Polym. Degrad. Stab.*, **168** (2019), 108952.
- (13) M. A. L. Pinto, B. Ambrozini, A. P. G. Ferreira and É. T. G. Cavaleiro: *Braz. J. Pharm. Sci.*, **50** (2014), 877–884.
- (14) 市川和昭：名古屋文理大学紀要, **12** (2012), 121–130.
- (15) G. C. de Carvalho, M. de F. V. de Moura, H. G. C. de Castro, J. H. da Silva Júnior, H. E. B. da Silva, K. M. dos Santos and Z. M. S. Rocha : *J. Therm. Anal. Calorim.*, **140** (2020), 2247–2258.
- (16) 福住一雄：油化学, **10** (1961), 143–146.
- (17) 内藤隆一, 藤盛敬一, 菅井幹夫：窯業協會誌, **77** (1969), 399–405.
- (18) 三原直人, D. Kuchar, 松田仁樹, 岩下哲志, K. Kyaw: *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **14** (2007), 214–220.
- (19) 橋村雅之, 戸田靖彦, 山本靖弘：廃棄物学会研究発表会講演論文集, **17** (2006), 177–177.