

熱分解-GC/MS による高分子材料の キャラクタリゼーションにおける 熱分析情報の重要性

UV 硬化材料の分析例

著者

穂坂 明彦
中村 貞夫

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

熱分解 (Py)-GC/MS システムにより、UV 硬化材料の組成解析を行いました。測定法にはシングルショット法とダブルショット法に加えて、熱分析法の一つである発生ガス分析 (EGA) -MS 法を併用し、各分析法で得られた測定データを総合的に解析しました。また、使用した Py-GC/MS システムでは、Deans スイッチを用いることでパイロライザーからの熱分解物を分離カラムを経由して MS へ導入する流路と分離を伴わない素管を経由して MS へ導入する二つの流路を設定しました。これらはソフトウェア上で簡単に切り替えることが可能な流路構成としています。これにより、シングルショット法やダブルショット法から EGA-MS 法への変更をスムーズに行うことが可能でした。

はじめに

UV 硬化材料の構成成分はその役割から主にモノマー、プレポリマーと光重合開始剤に大別することができます¹⁾。そのため、UV 硬化材料の組成解析を行う際には、各役割ごとに、使用されている化合物の定性情報を得ることが必要です。

熱分解 (Py) -GC/MS システムは高分子材料のキャラクタリゼーションに幅広く活用されており、UV 硬化材料の組成解析においても多くの有用な情報が得られることが期待されます。しかし、Py-GC/MS システムの実際の運用法としては、一定温度で試料を加熱するシングルショット法によりパイログラムを得て、主要なピークをマススペクトルライブラリ検索により定性するに留まっており、必ずしも複雑な混合試料の全体像を反映した情報が得られていない場合もあります。一方近年では、昇温プログラム制御が可能な熱分解装置が普及したことで、シングルショット法に加え二段階に分けて試料を加熱するダブルショット法や熱分析法の一つである発生ガス分析 (EGA) 法なども分析の目的や対象化合物に応じて使い分けることが可能です。

本報では、昇温プログラム制御が可能なパイロライザーを用いて UV 硬化材料の組成解析を行いました。また、Deans スイッチを用いることで、EGA 法と他の分析法を切り替える際に必要なカラムの交換を不要とし、ソフトウェア上で簡便に切り替えることができる流路構成を用いました。

実験方法

試料

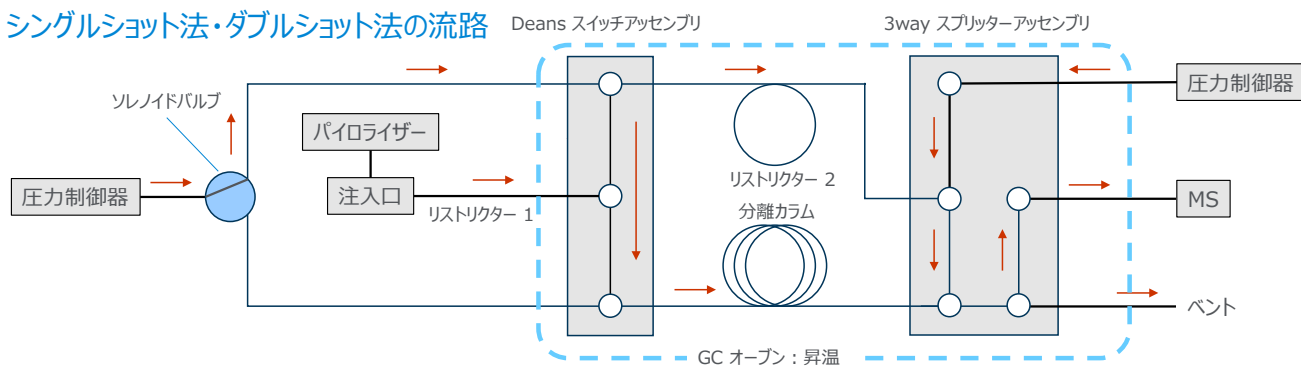
市販のジェルネイル用の UV 硬化材料を用い、この約 0.3 mg を熱分解装置用の試料カップに秤量して測定に供しました。

装置構成と各種分析法

測定に用いた Py-GC/MS システムの流路を図 1 に示します。加熱炉型熱分解装置 (EGA/PY-3030D、フロンティア・ラボ社製) を GC/MS (5977C inert plus MSD、アジレント社製) のスプリット/スプリットレス注入口に直結し、注入口はフェーズドシリカ製の素管 (リストリクター) を介して Deans スイッチアセンブリに接続しました。Deans スイッチアセンブリの出口には、分離カラムとリストリクターをそれぞれ接続し、ソレノイドバルブの切り替えにより注入口からのガスを分離カラムに導入する流路 (図 1 (A)) とリストリクターへ導入する流路 (図 1 (B)) を簡便に切り替えられる構成にしました。

分離カラムには HP-5MS UI (5% フェニル 95% ジメチルポリシロキサン、長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm 、同社製、P/N: 19091S-433UI) を用い、リストリクター 1 には長さ約 1.5 m、内径 0.1 mm) をリストリクター 2 には長さ約 0.8 m、内径 0.1 mm) を用いました。各分析法におけるその他の測定条件は次頁に示します。

(A) シングルショット法・ダブルショット法の流路



(B) EGA-MS 法の流路

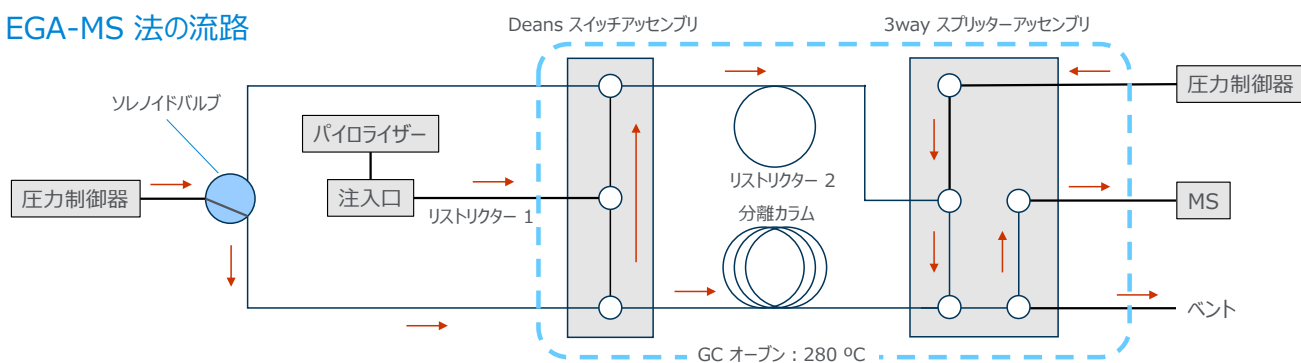


図 1. 本報で使用した Py-GC/MS システムの流路構成

測定条件

<シングルショット法>

パイロライザー温度	: 550 °C
PY-GC インターフェース温度	: 300 °C
リストリクター 1 流量	: 0.5 ml/min (He)
リストリクター 2 流量	: 1.5 mL/min
分離カラム流量	: 1.5 mL/min
スプリット比	: 1/50
注入口温度	: 300 °C
オープン温度	: 40 °C→20 °C/min→300 °C (5 min)
MSD インターフェース温度	: 300 °C
イオン源温度	: 230 °C
測定モード	: スキャン
スキャン範囲	: m/z 29-600

<EGA 法>

パイロライザー温度	: 100 °C→20 °C/min→600 °C
オープン温度	: 280 °C (一定)
その他の条件はシングルショット法と同じ	

<ダブルショット法>

パイロライザー温度	: 300 °C (1st), 550 °C (2 nd)
その他の条件はシングルショット法と同じ	

結果と考察

シングルショット法による測定結果

図 1 (A) の流路を用いて、550 °C における熱分解生成物を分離分析するシングルショット法により得たパイログラムを図 2 に示します。各種のアクリル化合物のほか、イソシアネート化合物およびビスフェノール A とビスフェノール A 構造を含むポリオール化合物などが観測されました。この結果から UV 硬化材料のおおよその構成成分を把握することはできます。しかし、各成分がモノマーとして含まれる化合物であるか、プレポリマーの分解物として生成した化合物であるかを判別することはできません。また、光重合開始剤に関する情報を得ることはできませんでした。光重合開始剤は UV 照射により容易に分解する化合物であることから、熱的にも不安定な構造である可能性が高く、550 °C への急激な加熱により分解したためと考えられます。以上の結果から、シングルショット法では、UV 硬化材料の断片的な情報は得られるものの、全体像を把握することは難しいといえます。

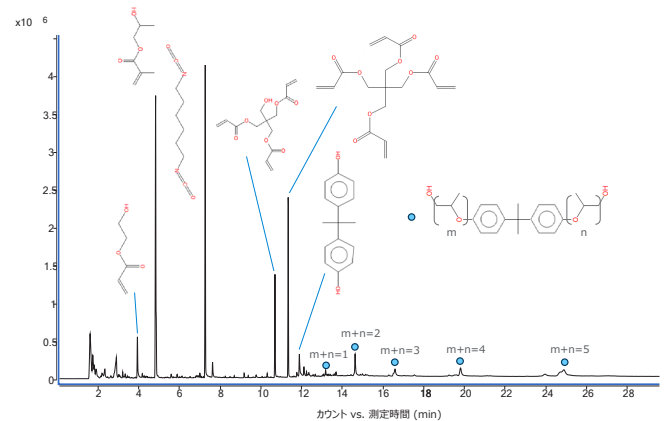


図 2. UV 硬化材料のシングルショット法 (550 °C) によるパイログラム

EGA 法の測定結果

図 1 (B) の流路により、パイロライザーの昇温に伴い発生する化合物をリアルタイムで検出する EGA 法を用いて得られたサーモグラムを図 3 に示します。EGA サーモグラムから得られるマススペクトルは複数の化合物の混合したマススペクトルとなりますが、ライブラリ検索によりその温度領域で発生するガスの主成分をある程度推定することは可能です。各種のアクリル化合物が一般的にポリマーの分解が起きにくい 250 °C 以下の温度域で観測されていることから、これらがモノマーとして含まれていることを確認することができました。また、イソシアネートやポリオール化合物は 300 °C 以上の温度域で観測されていることから、これらはプレポリマーの熱分解により生成した化合物と判断することができます。さらに、300 °C 弱の温度域では、光重合開始剤として用いられるリン化合物が観測されました。この化合物はシングルショット法によるパイログラムでは検出されませんでした。この化合物は昇温により穏やかに加熱することで分解せずに検出されたものと考えられます。

以上のように、シングルショット法はモノマーとして存在する化合物とプレポリマーの分解により生成した化合物を判別することができませんでした。EGA 法ではその両者を識別できました。また、急激に試料を加熱するシングルショット法では検出できなかった熱的に不安定な光重合開始剤も検出することができました。

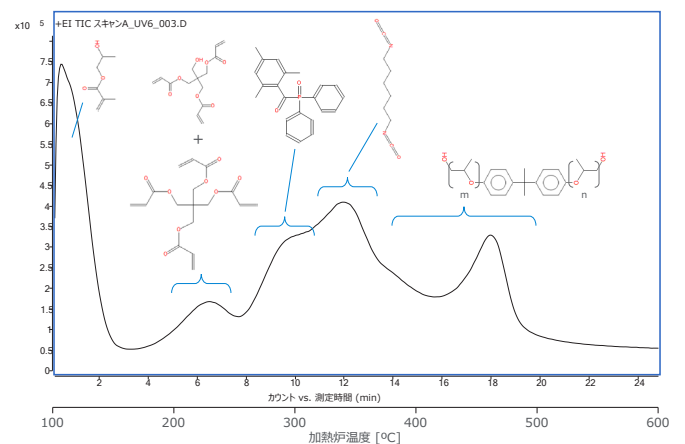


図 3. UV 硬化材料の EGA サーモグラム

ダブルショット法の測定結果

試料中の低分子化合物とポリマー成分を別々に測定するダブルショット法を行いました。得られたパイログラムを図 4 に示します。一回目の測定では熱分解温度をポリマーが分解しない 300 °C としました。その結果、3 種のアクリル化合物が検出され、これらのアクリル化合物はモノマーとして UV 硬化材料中に含まれていたことが分かりました (図 4 (A))。この結果は EGA 法による測定結果と一致します。一方、シングルショット法で 4 min に検出されたもう一種のアクリル化合物 (ヒドロキシエチルアクリレート: HEA) は検出されませんでした。このことから、HEA はプレポリマーの分解物である可能性が示唆されます。

次に、試料カップ内に残ったポリマー成分を 550 °C で熱分解して得られたパイログラム (図 4 (B)) では、HEA が検出されており、この化合物がプレポリマーの分解物であることが裏付けられました。

以上の結果から、ダブルショット法では各アクリル化合物の由来に関して、EGA 法よりも詳細な情報を得ることができるとともに、EGA 法による結果のクロスチェックの手段としても有効といえます。

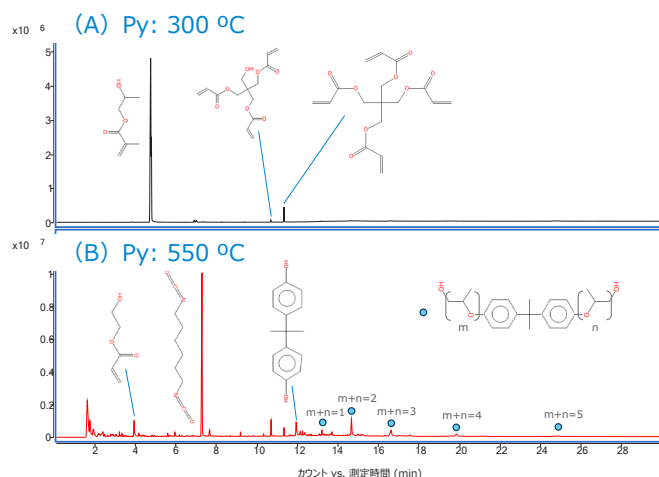


図 4. UV 硬化材料のダブルショット法 (300 °C, 550 °C) によるパイログラム

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE39442797

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2024
Printed in Japan, June 18, 2024
5994-7577JAJP

まとめ

Py-GC/MS システムを用いて UV 硬化材料の組成解析を行いました。一般的に行われるシングルショット法による結果では、構成成分の大まかな情報を得ることはできましたが、全体像を把握することはできませんでした。これに EGA 法とダブルショット法で得た情報を併せて総合的に解析することで、表 1 に示すように UV 硬化材料の構成成分について各役割ごとに化合物情報を得ることができました。

また、Deans スイッチを用いた流路構成は、分離カラムを用いるシングルショット法とダブルショット法と、分離を伴わない EGA 法を簡便に切り替えることが可能であり、高分子材料の組成解析に非常に有効でありました。

表 1. Py-GC/MS システムを用いた各種分析法により確認された UV 硬化材料の構成成分

プレポリマー (構成成分)	
モノマー	
光重合開始剤	

参考文献

- 1) 市村國宏、「UV 硬化の基礎と実践」、米田出版 (2014)