

熱分解-GC/MS を用いた UV 硬化材料の組成解析

著者

穂坂明彦
野上知花
中村貞夫

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

熱分解-GC/MS システムを用いた発生ガス分析法、熱抽出法および熱分解法などの各種分析法により、UV 硬化材料の組成解析を行いました。クロマトグラム上のピーク定性はマススペクトルライブラリ検索の他に、分子量推定をするための正化学イオン化法 (PCI)、特定元素を選択的に検出する窒素リン検出器 (NPD) と蛍光光度検出器 (FPD) および分子組成の推定を行う MassWorks ソフトウェアなどの付属機能も用いました。

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および添加剤に大別することができます¹⁾。用途に応じた特性を得るためにさまざまな化合物が使用され、その組み合わせも多岐にわたります。そのため、UV 硬化材料は低分子から高分子までを含む多種多様な化合物の複雑な混合物となります。その組成解析は一つの分析法で完結することは困難であり、複数の分析法により得られた情報を包括的に解析する必要があります。

熱分解 (Py) -GC/MS 法は高分子材料のキャラクタリゼーションの一手法として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 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熱抽出法や発生ガス分析法 (EGA) 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。また、GC/MS に関しても、電子イオン化法 (EI) によるマススペクトルを得るだけでなく、特定元素を選択的に検出する窒素リン検出器 (NPD) と炎光光度検出器 (FPD) により同時検出することで未知ピークに含まれる元素情報を得たり、正化学イオン化法 (PCI) により分子量を推定したり、さらには元素組成を推定したりすることも可能となり、四重極 MS を用いた GC/MS によってもマススペクトルのライブラリ検索で定性が困難なピークについて構造推定することが可能になってきました。

本報では、昇温プログラム制御が可能な熱分解装置と EI 以外の各種機能を備えた GC/MS を組み合わせた Py-GC/MS により、UV 硬化材料の組成解析を行った結果を報告します。

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 0.3 ~ 0.5 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 の構成を図 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 (5977B 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、カラム 1 の出口を 3 ウェイスプリッター (G3183B、同社製) で分岐することで MS と NPD および FPD により同時検出することを可能にしました。FPD 用の光学フィルタはリン用 (19256-80010、同社製) または硫黄用 (1000-1437、同社製) を用いました。カラム 1 には EGA の場合には抵抗管 (長さ約 1 m、内径 0.15 mm) を用い、その他の分析法では 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) を用いました。また、カラム 2~4 には抵抗管 (長さ約 1 m (カラム 2)、約 0.5 m (カラム 3、4)、内径 0.15 mm) を用いました。MS のイオン化には EI および反応ガスにメタンまたは 2 % メチルアミン-98 % メタンの混合ガス (以下 2 % メチルアミン) を用いた PCI を用いました。

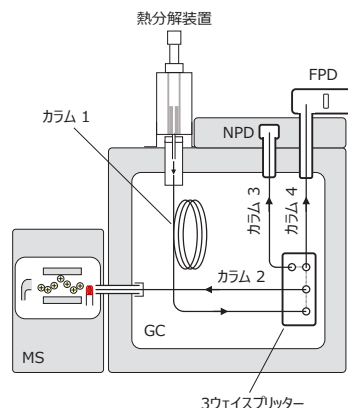


図 1. Py-GC/MS, NPD, FPD システム

データ解析

マススペクトルのライブラリ検索には Wiley Registry 12th Edition/NIST 2020 ライブラリを用い、未知ピークの元素組成の推定には MassWorks ソフトウェア (Cerno 社製)²⁾ を用いました。

結果と考察

発生ガス分析法

UV 硬化材料の発生ガス分析法 (EGA) による EGA サーモグラムを図 2 に示します。TIC で示した EGA サーモグラムには 100 ~ 500 °C 付近までの広い温度領域に渡りガスの生成が確認され、測定した UV 硬化材料中には幅広い分子量の化合物が含まれていることが示唆されました。100 ~ 150 °C の平均マススペクトルをライブラリ検索したところ、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルが高い一致率でヒットしたことから、この化合物がモノマーとして含まれることがわかりました。その他の温度領域についてもマススペクトルのライブラリ検索を行いました。いずれも複数の化合物が混在していると考えられ、発生ガス成分の定性は困難でした。また、NPD および FPD により得られた EGA サーモグラムには、いずれも明瞭にシグナルが観測されており、試料中に N, P および S を含む化合物の存在が確認されました。

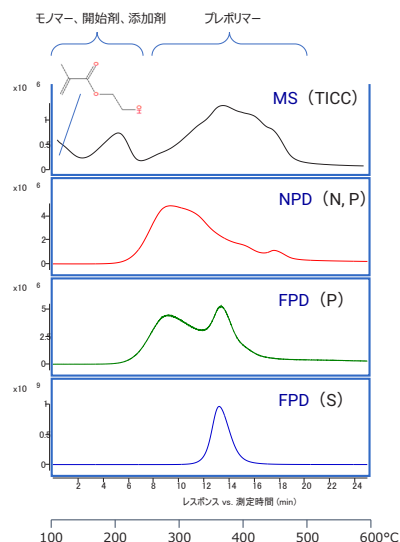


図 2. UV 硬化材料の EGA サーモグラム

シングルショット法

シングルショット法による UV 硬化材料のピログラムと主要なピークのマススペクトルライブラリー検索による定性結果を図 3 (a) に示します。多くのピークについては定性が可能であり、イソシアネート化合物やアクリレート化合物が検出されていることがわかりました。この結果から、UV 硬化材料を構成するプレポリマーは主としてウレタンアクリレート型¹⁾であることがわかりました。一方で、13 min 付近に最も高い強度で検出された 2 本のピークは、良く似たマススペクトルを示し類似した構造を持つ異性体と考えられますが、ライブラリー検索による定性は困難でした。また、検出された各種のアクリレート化合物は、モノマーとして含まれていた可能性とプレポリマーの熱分解により生成した可能性が考えられますが、シングルショット法による結果からは判別が不可能でした。さらに、UV 硬化材料には必ず含まれている光重合開始剤と考えられる化合物も検出することはできませんでした。

以上の結果より、シングルショット法とマススペクトルライブラリー検索による解析により、主要な構成成分に関する多くの情報を得ることができましたが、得られていない重要な情報もあることがわかりました。

ダブルショット法

ダブルショット法は第一段階として試料中の揮発性成分を熱抽出法により測定を行い、その後主にポリマー成分である残渣をシングルショット法により測定を行う分析法で、一つの試料から揮発性成分の情報とポリマー成分の情報を分けて得ることができる分析法です。ダブルショット法の熱抽出によるクロマトグラムを図 3 (b)、その後の残渣を熱分解したピログラムを図 3 (c) に示します。図 3 (b) は 300 °C までの揮発成分が検出されるため、ここで観測されるピークは主として元々モノマーとして材料中に含まれていた化合物と考えられます。一方、図 3 (c) は揮発性成分が取り除かれた試料を熱分解して生成した化合物が検出されるため、ここで観測されるピークはプレポリマーの分解物であるといえます。例えば、9.8 min 付近に検出されているイソホロンジイソシアネート (IPDI) は図 3 (c) でのみ検出されていることから、材料中に IPDI として含まれていたのではなく、プレポリマーの熱分解によって生成したといえます。また、13 min 付近に検出されている未知ピーク A は図 3 (b) でのみ検出されていることから、モノマーとして含まれていることがわかります。一方、5.5 min 付近に検出されているメタクリル酸2-ヒドロキシエチル (HEMA) は図 3 (b), (c) いずれにも検出されているため、この化合物は材料中にモノマーとして含まれている他にプレポリマーの熱分解によっても生成しているといえます。

また、図 3 (b) では図 3 (a) のシングルショット法によるピログラムでは検出されなかった未知ピーク B が 16.5 min 付近に検出されました。この化合物は 550 °C の高温で加熱されることにより分解したためにシングルショット法 (図 3 (a)) では検出されず、穏やかな加熱条件で試料を加熱した図 3 (b) では分解が抑えられたために検出されたと考えられます。

以上の結果より、ダブルショット法ではシングルショット法では判別が困難であったモノマー成分とプレポリマーの熱分解生成物の判別が可能でした。また、シングルショット法では分解により検出することができなかった未知ピーク B を熱抽出法により検出することができました。

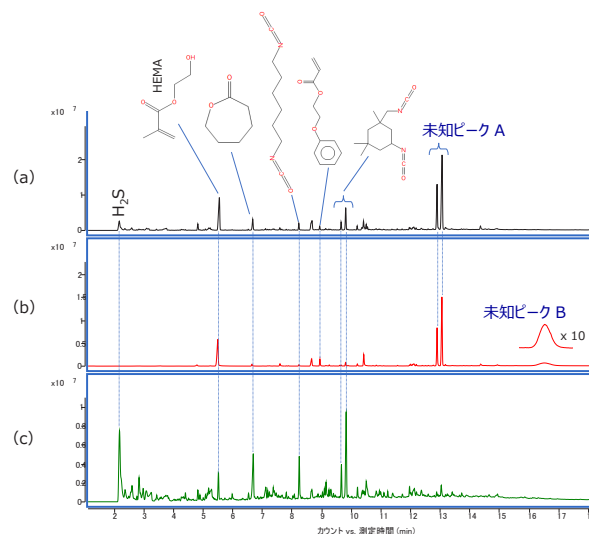


図 3. シングルショット法およびダブルショット法による測定結果と主要ピークのライブラリー検索による定性
(a) シングルショット法 (550 °C)、(b) ダブルショット法 (熱抽出: 100-300 °C)
(c) ダブルショット法 (熱分解: 550 °C)

未知ピークの構造推定

四重極 MS による化合物定性の一般的な流れを図 4 に示します。EI マススペクトルのライブラリー検索によりヒットが得られなかった化合物を定性するには、まず PCI により分子量の推定を行います。次に選択型検出器により N, P, S 元素の有無を確認し、その情報を加味して EI による分子イオンまたは PCI による分子量関連イオンを MassWorks により解析することで分子組成の推定を行います。さらに、この分子組成と合致する化学構造を、図 4 中に示した ① から ⑦ のような各種情報を元に推定し、その化合物と EI マススペクトルに大きな矛盾がないことが確認できれば、ある程度信頼性のある定性結果として扱うことができます。さらに、その標準試料を入手して GC/MS の保持時間とマススペクトルが一致することを確認できればより信頼性の高い定性結果となります。

図 3 中で検出された未知ピーク A, B はいずれもマススペクトルライブラリーの検索では定性が困難であったため、図 4 の手順に従って構造推定を行いました。

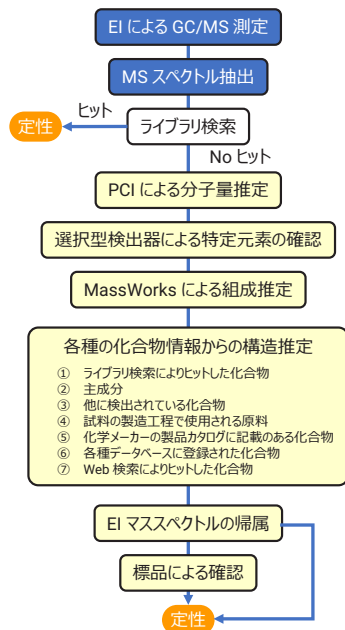


図 4. 四重極 MS による化合物定性の流れ

分子組成の推定

各種イオン化法によるピーク A, B のマスペクトルを図 5 に示します。いずれの化合物についても EI マスペクトルには分子イオンは観測されていませんが、メタンと 2% メチルアミンを反応試薬として用いた PCI ではいくつかの分子量関連イオンが観測され、それらを帰属することで、各ピークの分子量をピーク A : MW304、ピーク B : MW348 と推定することができました³⁾。

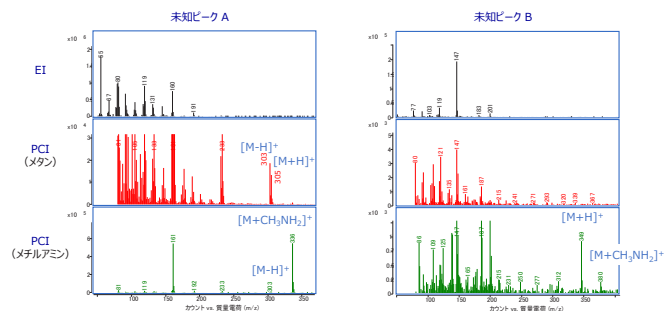


図 5. 各イオン化法による未知ピーク A, B のマスペクトルと分子量関連イオンの帰属

次に選択型検出器により N, P, S 元素の有無を確認した結果を図 6 に示します。未知ピーク A では MS 以外のいずれの検出器でもピークは観測されず、N, P, S 元素を含まないことが確認されました。一方、未知ピーク B では NPD と FPD (P フィルタ) でピークが観測されたことから、N と P または P 元素のみを含むことが確認されました。この結果を加味して 2% メチルアミンを用いた PCI により得られた未知ピーク A, B の分子量関連イオン $[M+CH_3NH_2]^+$ を MassWorks により解析したところ、それぞれの推定組成の第一候補として未知ピーク A : $C_{18}H_{24}O_4$ と未知ピーク B : $C_{22}H_{21}O_2P$ が得られました。

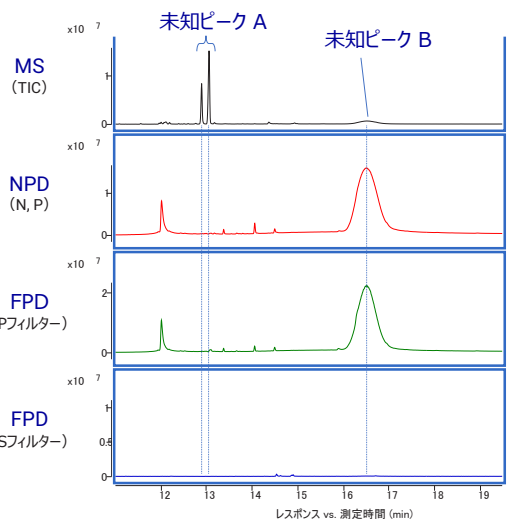


図 6. NPD, FPD による未知ピーク A の構成元素の確認

化学構造の推定

得られた組成から構造を推定するためには、分析結果以外にさまざまな方法で情報を集める必要があります。情報収集の方法としては、図 4 中の“各種の化合物情報からの構造推定”に挙げた ①～⑦ などが情報源として利用できます。例えば ①～④ に示した化合物は未知ピークと共通の構造を持っている場合も多く、部分的にでも構造を推定するための手がかりとなります。また、⑤ や ⑥ に登録されている化合物でもマスペクトルライブラリには登録されていない化合物も多いため、これらの中に組成が一致する化合物があれば、未知ピークに該当する化合物である可能性があります。手がかりが少ない場合はまず ⑦ の Web 検索から始めることをお勧めします。

未知ピーク A について構造を推定するために行った Web 検索では、組成式である“ $C_{18}H_{24}O_4$ ”と、この化合物は熱抽出法で検出されていることからアクリルモノマーである可能性が高いため“アクリル”をキーワードとして検索したところ、図 7 に示す 2 つの化合物が複数の化学メーカーよりアクリル樹脂の原料として販売されていることがわかりました。

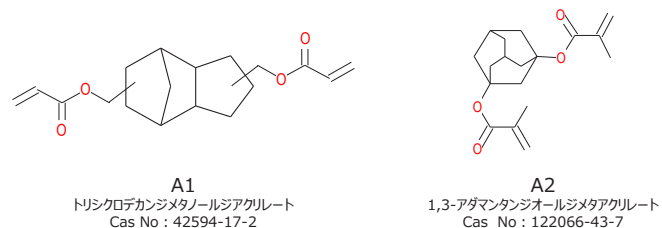


図 7. 未知ピーク A の候補化合物

次に、これらの構造に対して未知ピーク A の EI マススペクトルの帰属を試みたところ、化合物 A1 は図 8 に示すように多くのフラグメントイオンの帰属が可能であったのに対し、化合物 A2 はほとんどのイオンの帰属が困難でした。また、化合物 A2 のようなメタクリル酸エステル構造を持つ化合物に特徴的な m/z 69 のイオンが未知ピーク A の EI マススペクトルには観測されないことから、化合物 A1 が未知ピーク A の構造として妥当と考えられます。

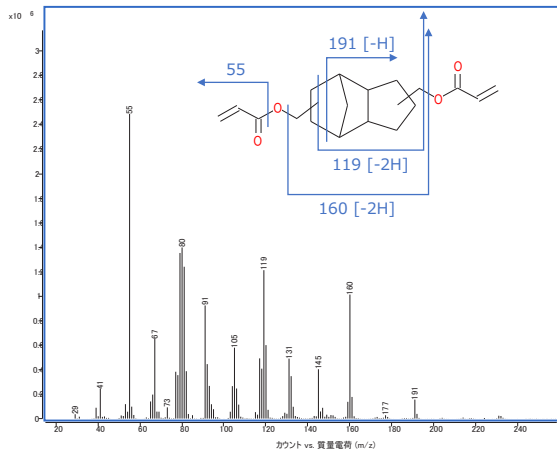
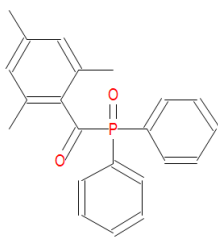


図 8. 候補化合物 A1 に対する未知ピーク A の EI マススペクトルの帰属

未知ピーク B の EI マススペクトルの検索では、トリメチルフェニル構造を持つ化合物が一致率は低いものの多数ヒットしました。このことから未知ピーク B もトリメチルフェニル基を含む化合物である可能性が高いといえます。そこで、組成式である“ $C_{22}H_{21}O_2P$ ”と、“トリメチルフェニル”をキーワードとして Web 検索したところ、図 9 に示す化合物が光重合開始剤として使用されていることがわかりました。



ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド
Cas No : 75980-60-8

図 9. 未知ピーク B の候補化合物

この構造に対して未知ピーク B の EI マススペクトルの帰属を試みたところ、図 10 に示すように多くのフラグメントイオンの帰属が可能であったことから、未知ピーク B の構造として妥当と考えられました。ここで構造推定した 2 つの化合物はいずれも製品として販売されていることから、標品も同システムで測定して確認することでより確実な定性結果となります。

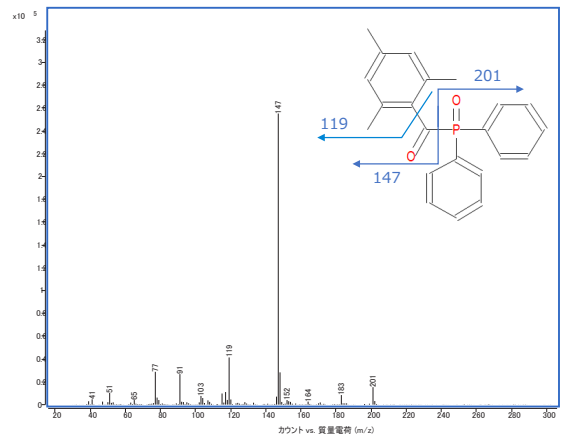


図 10. 候補化合物に対する未知ピーク B の EI マススペクトルの帰属

Py-GC/MS により判明した UV 硬化材料の構成成分

以上の結果から得られた UV 硬化材料の構成成分に関する情報を表 1 にまとめました。一般的にウレタンアクリレート系のプレポリマーはイソシアネートとアクリレートの他にポリオールから構成され、別途行った LC/MS の測定では $(-CH_2CH_2CH_2CH_2O)_n$ 構造の存在が確認されました。しかし、Py-GC/MS によりその存在を確認することは困難でした。これは、ポリオール構造は熱分解によりランダムに開裂するため、一つ一つの生成物のピークが微小であるために、検出ができなかったためと考えられます。また、LC/MS では含硫黄化合物である蛍光増白剤 184 (Cas No : 7128-64-5) が検出されましたが、Py-GC/MS ではその分解物と思われる硫化水素が検出されたものの、蛍光増白剤 184 を検出することはできませんでした。

表 1. Py-GC/MS により判明した UV 硬化材料の構成成分

	イソシアネート	アクリレート	ポリオール
プレポリマー			---
モノマー			
光重合開始剤			
添加剤	---		

まとめ

シングルショット法に加えて、ダブルショット法による測定結果から、UV硬化材料の構成成分であるモノマーとプレポリマーの分解物を識別することができました。また、熱安定性が低く分解しやすい光重合開始剤を検出することも可能でした。さらに、GC/MSの各種の付属機能を用いた測定結果からマススペクトライブラリに登録の無い化合物の構造を推定することも可能でした。一方で、LC/MSの測定では確認されたプレポリマー中のジオール構造に関する情報と含硫黄化合物に関する情報は得ることができず、複雑な複合材料を網羅的に組成解析するためには複数の分析手法を併用する必要性も示唆されました。

参考文献

- 1) 市村國宏、「UV硬化の基礎と実践」、米田出版（2014）
- 2) 「四重極型MSにおけるMassWorksソフトウェアを用いる化合物の組成式推定」, Agilent Technologies, publication GC-MS-201510NK-001 www.agilent.com/chem/jp
- 3) 「GC/Q-TOFを用いたPICIによる未知物質の分子組成決定」, Agilent Technologies, publication GC-MS-201409OG-001 www.agilent.com/chem/jp

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

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。

DE28551198

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2022
Printed in Japan, October 5, 2022
5994-5443JAJP