

パイロライザ GC/MS による 水性塗料の分析



<要旨> プログラム昇温加熱が可能なパイロライザ（熱分解装置）と質量分析計（MS）を直結することで、溶剤、添加剤成分の揮発温度及び樹脂の熱分解温度を得ることができました。その結果から、溶剤、添加剤成分の熱脱着温度及び樹脂の熱分解温度を容易に決定することができ、水性塗料中各構成成分の分析に良好な結果を得ました。

Key Words: 水性塗料、造膜助剤、ジンクピリチオン、ダブルショットパイロライザ、GC/MS

* * * * *

1. はじめに

近年、環境汚染の低減及び作業者の健康への配慮などの理由で、油性塗料に替わって水性塗料が広く使われるようになってきました。一般に、塗料は樹脂（ポリマー）、顔料、溶剤および添加剤といった多くの成分が配合されています。分析にあたっては、これらの各構成成分を分離する必要があります。通常は、有機溶媒に対する溶解性の差を利用して分離が行われます。一方、昇温が可能な熱分解装置では、塗料をプログラム昇温加熱することで、塗料全体の熱的特性が得られるため、その結果をもとに、塗料中の溶剤、添加剤などの揮発性成分と樹脂（基質ポリマー）を識別して分析を行うことができます。また、無機顔料は熱分解に関与しませんので、残渣として残ります。本アプリケーションニュースでは、水性塗料の分析における昇温熱分解の有用性について述べます。

2. 装置

パイロライザ：フロンティア・ラボ ダブルショットパイロライザ

GC/MS：Agilent 6890GC/5973MSD

試料：市販の水性塗料

2.1 発生ガス分析（EGA）

パイロライザと質量分析計（MS）を Fig.1 のように、不活性化金属キャピラリ管（長さ 2.5m、内径 0.15mm）で直結しました。GC のオープン温度は 300 とし、試料を 20 /分で 60~700 まで昇温加熱し、発生ガスを MS で直接検出しました。GC 注入口温度：300、スプリット比：50:1、キャリアガス：ヘリウム（0.8ml/分）、質量範囲：m/z 10-700。

2.2 熱脱着及び熱分解

2.1 の不活性化金属キャピラリ管を分離カラム（Ultra Alloy-1 30m, 0.25mm, 0.25µm）に交換して

測定を行いました。熱脱着温度は、溶剤：60 -20 /分-190、添加剤：190 -20 /分-280 で行いました。熱分解温度は、550 で行いました。GC オープン温度は 35（3分）-10 /分-320（5分）とし、熱脱着時は発生ガスを一旦トラップするために、カラム先端を液体窒素で冷却しました。GC 注入口温度：300、スプリット比：50:1、キャリアガス：ヘリウム（1.0ml/分）、質量範囲：m/z 10-700。正イオン化学イオン化（PCI）法は、試薬ガスにメタン、質量範囲：m/z 75-650 としました。

ダブルショットパイロライザ(昇温加熱)

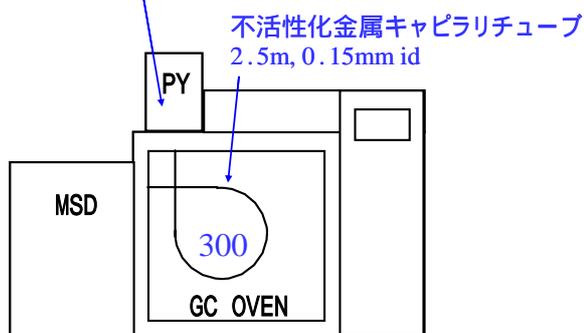


Fig.1 EGA 法の模式図

3. 結果及び考察

3.1 発生ガスプロファイル

試料 1.0mg を昇温加熱し、発生したガスを直接 MS で検出した結果を Fig.2 に示しました。60~180 に溶剤、320~480 に樹脂の熱分解成分が検出されました。また、200~240 に添加剤と予想される成分が検出されました。



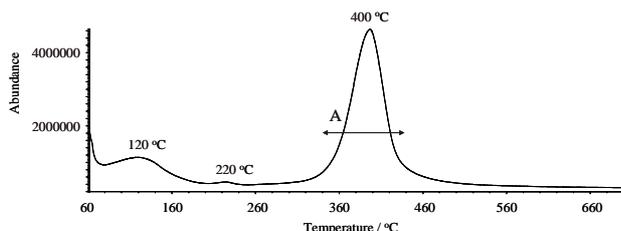


Fig. 2 発生ガスプロファイル

3.2 樹脂の定性

340 ~ 440 (A)のピークの平均化マススペクトルを発生ガスポリマーライブラリ(フロンティア・ラボ社)で一次検索すると、樹脂がスチレン-メタクリル酸メチル共重合体と一致しました。Fig. 3 に発生ガスポリマーライブラリでの検索結果を示しました。上図は試料の平均化マススペクトル(A)で、下図はライブラリマススペクトル(R)であり、非常に良く一致をしています。Fig. 4 に、試料 0.3mg を 280 まで熱脱着した後、550 で熱分解したピログラムを示しました(溶剤等の妨害はない)。メタクリル酸メチル、スチレン、アクリル酸 2-エチルヘキシルが検出され、これらをモノマーとしたアクリル系樹脂と推定できました。

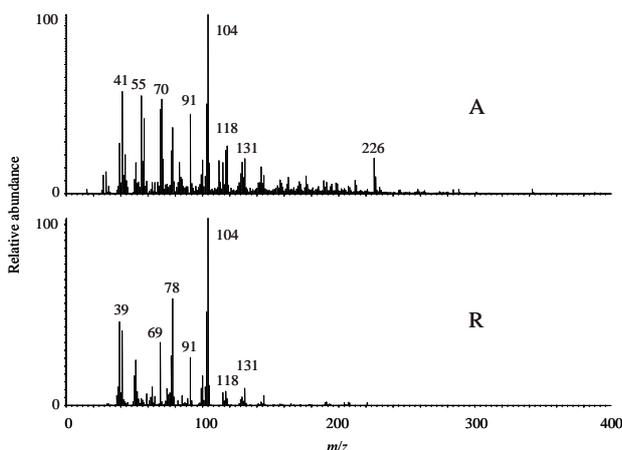


Fig. 3 発生ガスポリマーライブラリでの検索結果 (A) 試料の平均化マススペクトル (R) ライブラリのマススペクトル

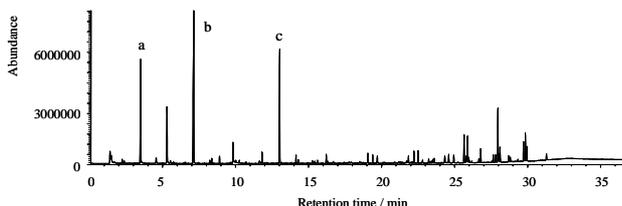


Fig. 4 550 でのピログラム
a=methyl methacrylate; b=styrene; c=2-ethylhexyl acrylate

3.3 溶剤及び添加剤の分析

Fig. 5 に、試料 0.3mg を 60 ~ 190 で加熱し、発生

したガスを GC/MS で分析した結果を示しました。溶剤としては、グリコールエーテル系(エチレングリコール、ブトキシエタノール)が主成分でした。また、造膜助剤として一般によく用いられる 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレートが検出されました。Fig. 5 のピーク d, e になり、その EI マススペクトル及び PCI マススペクトルを Fig. 6 に示しました。PCI マススペクトルより、分子量 216、脱水ピークが観察されたことより水酸基を持つことが分かり、イソブチル酸とオクタジオールのモノエステルであることが推定できます。

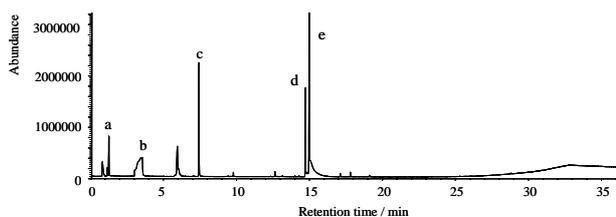


Fig. 5 60 ~ 190 で熱脱着したクロマトグラム
a=water; b=ethylene glycol; c=2-butoxyethanol;
d=hydroxyoctyl isobutyrate;
e=hydroxyoctyl isobutyrate

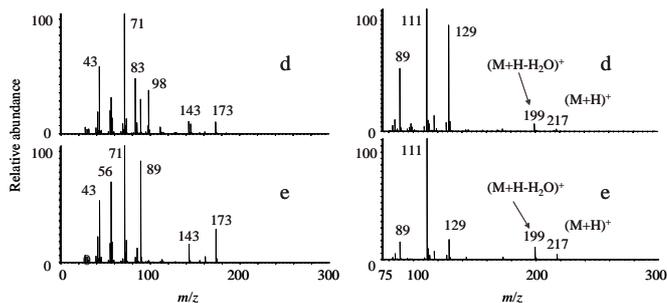


Fig. 6 Fig. 5 のピーク d 及び e の EI マススペクトル(左図) 及び PCI マススペクトル(右図)

Fig. 7 に、試料 0.3mg を 60 ~ 190 で加熱した後、190 ~ 280 の温度範囲で発生したガスを GC/MS で分析した結果を示しました(溶剤、樹脂の妨害がない)。主要なピークとして、2,2 -ジチオビスピリジンが検出されました。塗料に抗菌剤として用いられるジंकピリチオンと構造が一部類似しているため、同一条件にて標準品のジंकピリチオンの分析を行いました。Fig. 8 に、その発生ガスプロファイル及び温度範囲 190 ~ 280 の GC/MS 分析結果を示しました。発生ガスプロファイルより、220 付近でジंकピリチオンが熱分解しており、Fig. 2 の結果と一致しました。さらに、熱分解物としては、ピリジン、2,2 -ジチオビスピリジン、2,2 -ジチオビスピリジンが検出され、この結果も Fig. 7 と一致しました。以上より、ジंकピリチオンが配合されている可能性が高いと考えられます。



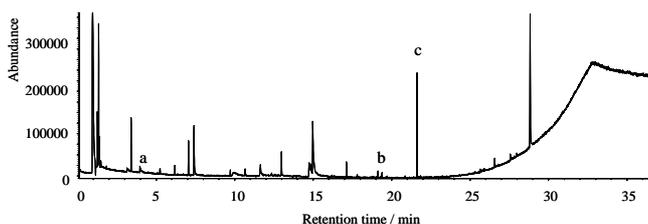


Fig.7 190 ~ 280 で熱脱着したクロマトグラム
 a=pyridine; b=2,2 -thiobis-pyridine;
 c=2,2 -dithiobis-pyridine

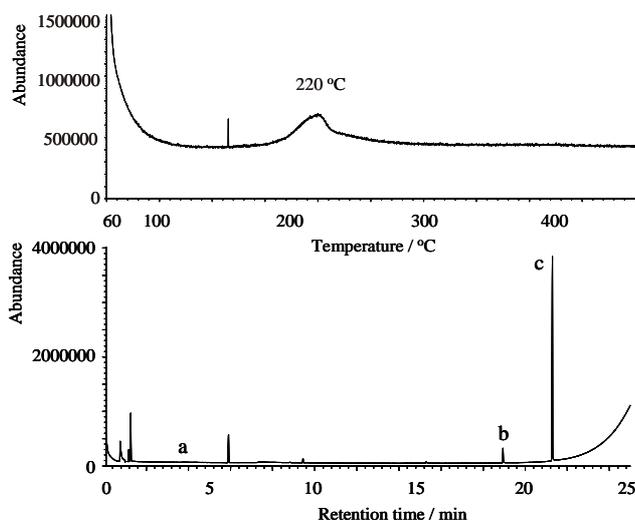


Fig.8 ジンクピリチオン標準品の発生ガスプロファイル(上図)及び温度範囲 190 ~ 280 の GC/MS 分析結果(下図)
 a=pyridine; b=2,2 -thiobis-pyridine;
 c=2,2 -dithiobis-pyridine

4. まとめ

EGA 法により得られた発生ガスプロファイルから、塗料の各構成成分の個別分析のための温度条件を容易に決定できました。その温度条件により、溶剤、添加剤及び樹脂の定性を妨害なく行うことができました。また、本法は、塗料中ジンクピリチオンの一次簡易分析法としても利用できると考えられます。

5. 参考文献

1. S. Nakamura, M. Takino, S. Daishima, J. Chromatogr. A, 912, 329 (2001)

[MS-200705-002]

本資料に記載の情報、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



Agilent Technologies