

## パイロライザ GC/MS 及び GC/AED による 粘着剤中添加剤の分析



<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、ポリマーの熱分解開始温度を得ることができ、粘着剤中添加剤の熱脱着温度を決定することができました。さらに、原子発光検出器（AED）を併用することで、粘着付与剤成分由来の複雑なクロマトグラム中から添加剤成分のスクリーニングが可能でした。

**Key Words:** 粘着剤、添加剤、原子発光検出器（AED）、スクリーニング、ダブルショットパイロライザ、GC/MS

\* \* \* \* \*

### 1. はじめに

一般に、粘着剤はポリマーおよび種々の添加剤（架橋剤、老化防止剤、粘着付与剤、充填剤など）から構成されています。粘着付与剤は、凝集力を高め粘着性を付与する目的で配合され、分子量 200 から 3000 程度の熱可塑性樹脂（ロジン系、テルペン系、石油樹脂系など）です。分析にあたっては、まずポリマーと添加剤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、粘着剤をプログラム昇温加熱することで、粘着剤全体の熱的特性が得られるため、その結果をもとに、粘着剤中の添加剤などの揮発性成分と基質ポリマーを識別して分析を行うことができます。しかしながら、粘着付与剤は分子量分布を持つ樹脂であるため、その他の添加剤成分を分析する時はクロマトグラム上に妨害ピークとなって現れ、解析を複雑にします。一方、原子発光検出器(AED)は、多くの元素を個別に検出可能であり、添加剤などのヘテロ元素を含む化合物のスクリーニングには非常に有効です。粘着付与剤はC、HあるいはC、H、Oの元素から構成されるため、AEDはN、S、Pなどの元素を含有する他の添加剤成分を選択的に検出できると期待できます。本アプリケーションニュースでは、粘着剤分析における昇温熱分解およびAEDの有用性について述べます。

### 2. 原子発光検出器（AED）

原子発光分光分析法（AES）は、マイクロ波誘導プラズマ（MIP）などの励起源によって原子中の電子が高いエネルギー準位へ励起された後、基底状態へ戻る時に放出されるエネルギーを測定し、分析を行う手法です。原子発光における光の波長が元素により異なっていることが、AESの原理となります。AEDは励起源、波長分離部および光センサーの3つの主要な部分から構成されています。Fig.1に、AEDのシ

ステム構成図を示しました。

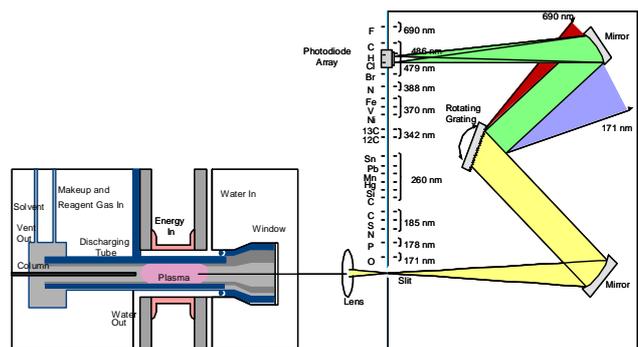


Fig.1 AEDのシステム構成図

励起源にはMIPを用い、マグネトロンからのマイクロ波により共鳴キャビティー（中空の金属容器）中にヘリウムプラズマが形成されます。放電を維持するために溶融シリカ製の放電管が電場の振動の方向と平行にキャビティー内に置かれています。このプラズマにより、キャピラリーカラムから溶出した試料分子が原子化、励起され、発光します。波長分離部に用いられている分光器は、レンズ、スリット、ミラー、回折格子が使用されています。レンズによりスリットに発光を集め、スリットで幅の狭い光源を作ります。回折格子が回転することにより、目的の波長を選択します。光センサーにはフォトダイオードアレイ（PDA）を用い、PDAではバックグラウンド補正を行いながら干渉を正確に除去できます。一般的な元素の発光線は、2、3本の集団となっています。それらの集団の中での発光線の相対強度は一定です。この原子発光スペクトルにより、試料の定性についての情報も得られます。さらに、発光強度を測定することによって、元素の濃度を定量することができます。たとえば、測定する波長が水素及び炭



素の発光であれば、炭素化合物用の汎用検出器である水素炎イオン化検出器 (FID) と同じ働きをし、硫黄の波長をモニターするのであれば硫黄に特異的な検出器となり他の元素についても同様に特異的な検出器となります。AED は、原子発光をモニターするため化合物の形態に殆んど依存しない感度を持ち、多元素 (22 元素) の検出を行うことができるため、組成式の推定も可能です。AED は、組成が複雑な試料中の特定元素を含む化合物の検出などに幅広く用いられています。

### 3. 結果及び考察

市販の粘着テープ (クラフトテープ) から粘着剤をかき取り、分析用の試料としました。装置には、フロンティア・ラボ社ダブルショットパイロライザと Agilent 6890GC/5973MSD 及び 6890GC/G2350A AED を組み合わせて使用しました。試料約 0.3mg を 20 /分で 60 ~ 700 まで昇温加熱し、その昇温加熱過程で発生した揮発性成分および熱分解成分を不活性化金属キャピラリ管 (長さ 2.5m、内径 0.15mm) で直結した MS で検出を行いました。Fig.2 に、その発生ガス分析 (EGA) 法の模式図を示しました。

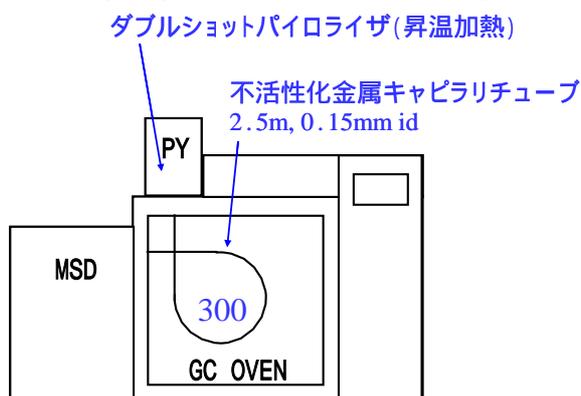


Fig.2 EGA 法の模式図

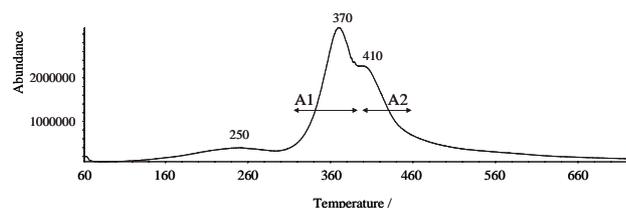


Fig.3 粘着剤の発生ガスプロファイル

パイロライザ: 60 (0min)-20 /min-700 (1min), インターフェイスチューブ: 不活性化金属キャピラリ管 (2.5m, 0.15mm id)  
GC 注入口: 300 ; スプリット 50:1, GC オープン温度: 300 , キャリアガス: ヘリウム 0.8ml/min  
質量範囲: m/z 10-700

Fig.3 に粘着剤の発生ガスプロファイルを示しました。300 付近からポリマーの熱分解成分が検出され、300 ~ 390 (A1) 390 ~ 450 (A2) 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、ポ

リマーがそれぞれ天然ゴム (NR) 、イソプレンイソプレンゴム (IIR) と一致しました。Fig.4 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 (A1、A2) で、下図はライブラリのマススペクトル (R1、R2) であり、非常に良く一致をしています。

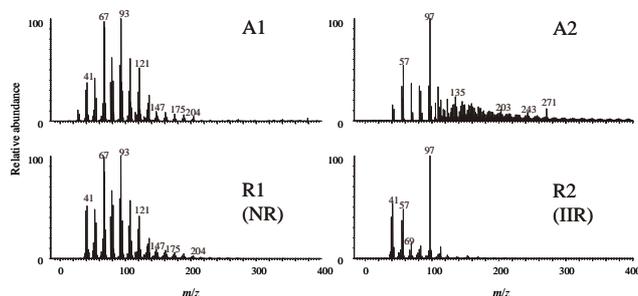
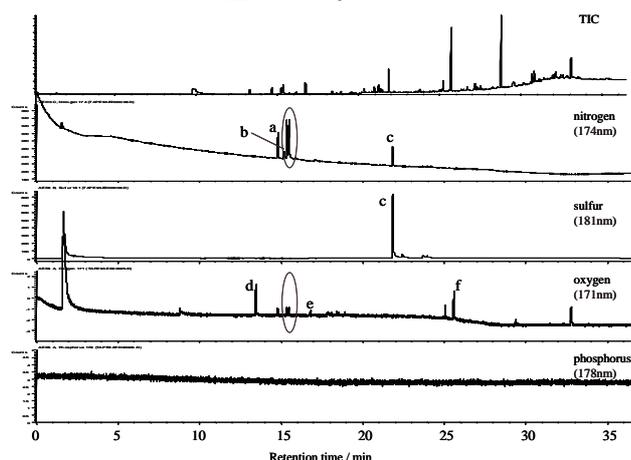


Fig.4 発生ガスポリマーライブラリでの検索結果 (A1、A2) 試料の平均化マススペクトル (R1、R2) ライブラリのマススペクトル

添加剤の熱脱着温度条件は、ポリマーの熱分解成分の妨害がないように発生ガスプロファイル (Fig.3) から 300 としました。試料約 0.3mg から、300 で添加剤の熱脱着を行い、UA-5 (長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.25 μm) カラムを用いた GC/MS 及び GC/AED で分析を行いました。Fig.5 に GC/MS によるトータルイオンクロマトグラム (TIC) 及び GC/AED による各元素のクロマトグラムを示しました。ポリマーの妨害がないように 300 で熱脱着を行いましたが、かなり多くのピークが検出されました。粘着付与剤が添加されている場合は、300 の熱脱着においても、このように数多くのピークが検出されます (分子量分布を持つ樹脂であるため)。粘着付与剤を除く他の添加剤成分を分析する時は、粘着付与剤由来の成分はクロマトグラム上に妨害ピークとなって現れます。その中から添加剤特有の成分由来のピークを効率的に探し出すには、選択型検出器の利用が有効です。一般に、これらの添加剤成分は、N、S、P、O などのヘテロ元素を含む場合が多く、それらの元素でモニターすることにより多くのピークの中からスクリーニングをすることが可能です。粘着剤から 300 で熱脱着を行い、GC/AED により N、S、O、P 元素を個別にモニターすることにより、粘着付与剤由来の多くのピークの中からそれらの元素を含む成分を選択的に検出可能でした。また、それらのピークは、GC/MS のデータより同定が可能でした。クラフトテープでは、N、S、O 元素が検出され、P 元素は検出されませんでした。AED で検出されたピークについて GC/MS により定性を行うと、トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパン、トリレンジアミンなどが架橋に関係しており、老化防止剤として 2,6-di-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,2 -メチレン-ビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、加硫に関係する成分として 2-フェニルベンゾチアゾールが確認されました。また、トリレンジアミンの直後の 2 本のピークも、AED の N および O の AED クロ



マトグラムでピークが確認されていることから、イソシアネートの可能性が高いと推定できました (MS のライブラリには登録なし)。



a, 2,4-tolyenediisocyanate and 2,6-tolyenediisocyanate;  
b, tolyenediamine; c, 2-phenyl-benzothiazole;  
d, trimethylolpropane; e, 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol;  
f, 2,2 -methylene-bis-(4-methyl-6-t-butylphenol)

Fig.5 GC/MS および GC/AED による熱脱着クロマトグラム

パイロライザ: 300 , カラム: ultra alloy-5 (30m, 0.25mm id, 0.25 μm film thickness)

GC 注入口: 300 ; スプリット 50:1, GC オープン温度: 35 (3min)-10 /min-320 (5min), キャリアガス: ヘリウム 1.0ml/min

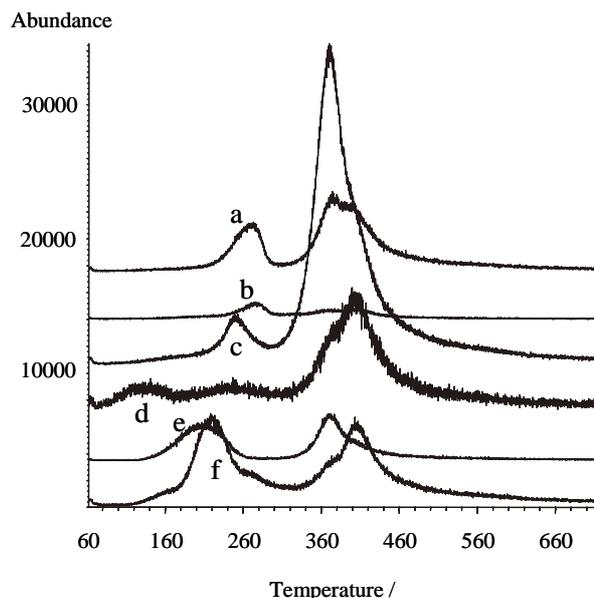
質量範囲: m/z 10-700

Fig.6 に、各粘着剤の発生ガスプロファイルを示しました。発生ガスプロファイルにおいて、各化合物の特徴ある m/z でのイオン電流のプロファイル (横軸は温度に換算) を表示することにより、各成分の発生温度が得られました。トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパン、トリレンジアミン、2,6-di-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,2 -メチレン-ビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール) 及び 2-フェニルベンゾチアゾールの発生が最大となる温度は、それぞれ 270、280、250、140、200 及び 210 でした。トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパン、トリレンジアミンなどの架橋関係化合物は 270 付近で発生しており、これよりポリマーの熱分解が始まる温度 (300 ) の直前に分解していることが分かりました。

#### 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、粘着剤の個別分析のための温度条件を容易に決定できました。粘着剤中の添加剤分析では、AED は特に N、S、P などの元素のスクリーニングに有効でそれらの元素を含む添加剤成分の選択的検出には威力を発揮しました。さらに、発生ガスプロファイルにおいて、化合物に特徴的な m/z でのイオン電流のプロファイル (横軸は温度に換算) を表示することは、その化合物の揮発温度または分解温度が分かり、粘着剤の

分析に有効でした。



a, tolyenediisocyanate (m/z 174); b, trimethylolpropane (m/z 86); c, tolyenediamine (m/z 122);  
d, 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol (m/z 220);  
e, 2,2 -methylene-bis-(4-methyl-6-t-butylphenol) (m/z 340); f, 2-Phenyl-benzothiazole (m/z 211)

Fig.6 粘着剤の発生ガスプロファイル

パイロライザ: 60 (0min)-20 /min-700 (1min), インターフェースチューブ: 不活性化金属キャピラリ管 (2.5m, 0.15mm id)

GC 注入口: 300 ; スプリット 50:1, GC オープン温度: 300 , キャリアガス: ヘリウム 0.8ml/min

質量範囲: m/z 10-700

#### 5. 参考文献

1. S. Nakamura, M. Takino, S. Daishima, Anal. Sci., 16, 627 (2000)

現在、原子発光検出器 (joint analytical systems 社 2370AA AED) は、日本では西川計測株式会社が販売しています。

<http://www.nskw.co.jp/chem/top.htm>

【MS-200705-003】

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