

熱分解—GC/MS/FPD 同時測定による樹脂中添加剤の分析

Determination of Additives in Polymeric Materials by Pyrolysis-GC/MS/FPD Analysis

飯塚 健児 *

Kenji Iizuka

〈概要〉

高分子材料には、使用時の要求特性に応じて各種の添加剤が配合されており、これら添加剤の定性・定量分析を行うことは、製品設計や品質管理のうえで重要である。近年は高分子材料に求められる要求特性が高度化・複雑化するのに呼応して添加剤の改良や新規開発も進んでおり、分析を行うに当たって従来の技術のみでは解析が困難な場合も増えている。今回、高分子材料中の各種添加剤分析に際し、カラム出口にパージ付きスプリッタを設置し、質量分析計 (Mass Spectrometer) と炎光光度検出器 (Flame Photometric Detector) とで同時に検出を行えるようにした熱分解-GC/MS/FPD (熱分解-ガスクロマトグラフ (Gas Chromatograph) /MS/FPD) 同時測定システムを用いることで、構造中にりん・硫黄を含む添加剤に対して通常の熱分解-GC/MS法に比べ、より簡便に識別・同定を行うことができた。また、定量精度についても検討を行い、MS検出器を用いるよりも良好な結果を得ることができた。

1. はじめに

一般に、高分子材料には使用時の要求特性に応じて、成形・生産性改良、物性改良、機能性付与、耐久性付与などを目的に各種の添加剤が含まれており、これら添加剤の定性・定量分析を行うことは、製品設計や品質管理のうえで非常に重要な意味を持っていると言える。一方で、近年は高分子材料に求められる要求特性が高度化・複雑化していることから各種添加剤の改良や新規開発も進んでおり、これら添加剤を分析するに当たっては従来の技術のみでは定性・定量が困難な場合も増えてきている。例えば、熱分解-GC/MS法は、試料から溶媒抽出によって添加剤を抽出するなどの前処理が必要なく、試料のごく一部の小片からでも直接測定できることなどの利点があり、高分子材料中の添加剤の分析法として広く行われている有用な分析手法である。しかし、熱分解条件によっては添加剤そのものが熱分解を起こしたり、マトリックスである樹脂の分解生成物によって添加剤由来成分がマスキングされるなどして元の添加剤の同定が困難になる場合があるなどの問題点があった。

今回、熱分解-GC/MSシステムにおいてカラム出口にパージ付きスプリッタを設置し、MS検出器と炎光光度検出器 (FPD) とで同時に検出を行えるようにした熱分解-GC/MS/FPD同時測定システムを用いて、高分子材料中のりん系・硫黄系の添加剤の同定を簡便に行えることを確認したので報告する¹⁾。

2. 従来法による帯電防止ポリカーボネート中の帯電防止剤の分析

市販の帯電防止グレードのポリカーボネートペレットについて、配合されている帯電防止剤の構造解析を目的として、既存の分析手法 (赤外吸収スペクトル測定、及び反応熱分解-GC/MS測定) による分析が可能であるかの検討を行った。

2.1 赤外吸収スペクトル測定

赤外吸収スペクトル測定は、1回反射型 ATR (Attenuated Total Reflection (全反射測定法)) アタッチメント (SensIR Technologies社製 DuraScope) を装着したフーリエ変換赤外分光光度計 (Nicolet社製 Magna 550) を用いてATR法にて行った。

結果を、図1に示すが、帯電防止ポリカーボネート樹脂 (帯電防止PC) と標準ポリカーボネート樹脂 (標準PC) では赤外スペクトルの違いがほとんどなく、帯電防止材由来の吸収を確認することはできなかった。

* 研究開発本部 高分子技術研究所

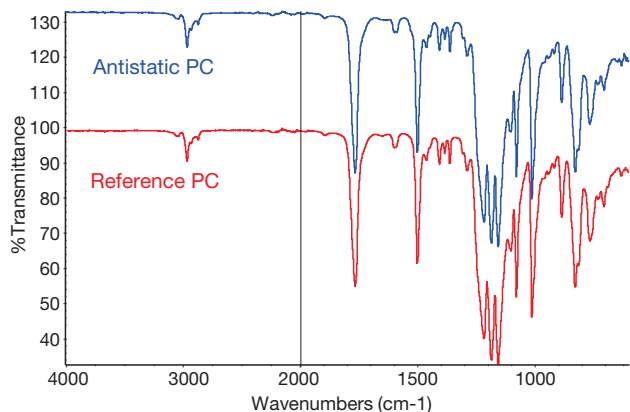


図1 帯電防止剤配合PC樹脂の赤外吸収スペクトル
(上段：帯電防止PC，下段：標準PC)
Infrared spectrum of the antistatic polycarbonate resin.

2.2 反応熱分解-GC/MS測定

通常、樹脂材料の熱分解-GC/MS測定を行うと、マトリックス樹脂から多種多様な熱分解生成物が生成することにより、微量の添加剤由来成分がマスクされ、検出・同定が困難になる場合が多い。一方、ポリカーボネート樹脂を始めとする縮合系樹脂（ポリエステル、ポリウレタンなど）の場合は、メチルエステル化試薬などの加水分解性試薬を添加して熱分解を行う“反応熱分解-GC/MS法”を適用することで、マトリックス樹脂中のエステル結合やウレタン結合が選択的に分解され、樹脂由来の分解生成物が構成モノマの誘導体のみとなり、添加剤由来成分の検出・同定が容易になる場合が多い^{2)～5)}。

そこで、本試料においても上記の反応熱分解-GC/MS法を適用することで、帯電防止材由来成分の検出・同定が可能となるかの検討を試みた。

なお、分析は、試料ペレットの粉末（約0.1 mg）にアルカリ性メチル化試薬〔20%水酸化テトラメチルアンモニウム-メタノール溶液（以下TMAHと略）〕を加え、表1に示す条件で熱分解-GC/MS測定を行った。

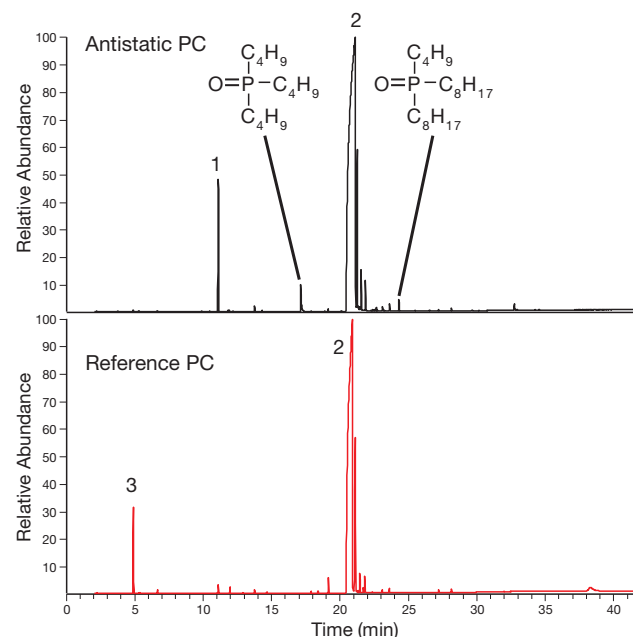
表1 熱分解-GC/MS測定条件
The conditions of pyrolysis-GC/MS analysis.

装置	GC/MS分析装置： 日本電子（株）製 JMS-Q1050GC 熱分解装置： フロンティア・ラボ（株）製 PY-3030D
分解温度	400℃
カラム	フロンティア・ラボ（株）製 UA-+5 （長さ30 m，内径0.25 mm，膜厚0.25 μm）
GC温度	40℃（4 min）→ 10℃/min → 320℃（Hold）
キャリアガス	He，1.0 ml/min（定流量）

図2に、帯電防止PC及び標準PCの反応熱分解-GC/MS測定で得られたトータルイオンクロマトグラム（TIC）を示す。

帯電防止PCと標準PCに共通して、ポリカーボネート樹脂のモノマ誘導体であるビスフェノール-Aジメチルエーテルや樹脂末端基成分であるフェノール、及び4-tert-ブチルフェノールのメチル誘導体が検出された一方で、帯電防止PCでは17.1

分にトリブチルホスフィンオキシド、24.3分にブチル-ジオクチルホスフィンオキシドなどのりん系化合物が特異的に検出されること、及び通常帯電防止剤として使用されることの多い高級脂肪酸塩などの一般的な界面活性剤に由来する成分は全く検出されないことなどが分かった。



1：4-tert-Butylphenyl methyl ether；2：Bisphenol-A dimethyl ether；
3：Methyl phenyl ether

図2 帯電防止剤配合ポリカーボネートの反応熱分解-GC/MS測定結果
Reactive pyrolysis-GC/MS chromatogram of the antistatic polycarbonate resin.

この結果から、前記のりん系化合物（トリアルキルホスフィンオキシド）は樹脂中に配合されている帯電防止剤に由来する成分である可能性が高いと推測できたが、それが帯電防止剤を直接構成する成分の一部であるのか、それとも帯電防止剤とTMAHとの反応生成物であるのかを特定するには至らなかった。

3. 熱分解-GC/MS/FPD同時測定法による分析

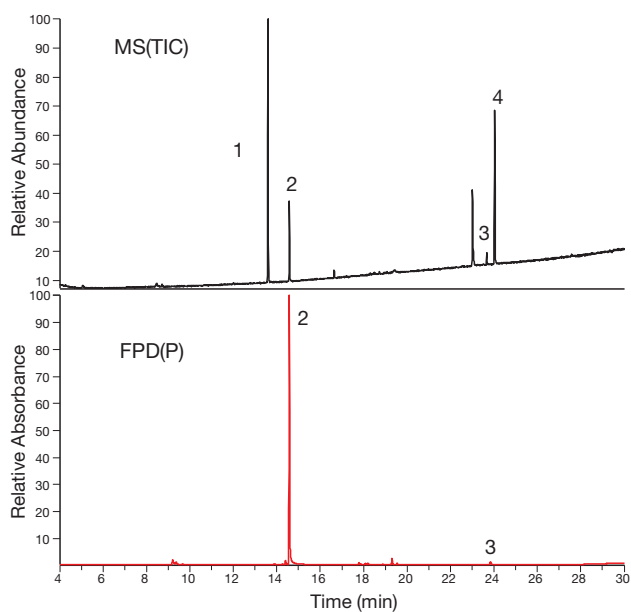
3.1 実験

反応熱分解-GC/MS測定の結果、検出されたトリアルキルホスフィンオキシドそのものが本試料に添加されている帯電防止剤そのものであるのか否かを確認する目的で、TMAHを添加しない単純熱分解-GC/MS法で帯電防止剤の構造をより直接的に反映した成分が検出されるかの検討を行った。

また、目的成分がりん元素を含む可能性が高いことを考慮し、検出器にはりん（P）・硫黄（S）の各元素を含む化合物を高選択性・高感度に検出できる炎光光度検出器（FPD）を併用することとし、かつGCカラム出口に接続したページ付きスプリッタを介して溶出した成分をMS検出器とFPDとに分岐し、同時に検出が可能な“熱分解-GC/MS/FPD同時測定システム”^{6)～9)}を用いることとした。

3.2 結果と考察

試料の熱分解-GC/MS/FPDクロマトグラムを、図3に示す。



1 : 4-tert-Butylphenol ; 4 : Bisphenol-A

図3 帯電防止剤配合ポリカーボネートの熱分解-GC/MS/FPDクロマトグラム
Pyrolysis-GC/MS/FPD chromatogram of the antistatic polycarbonate resin.

MSクロマトグラム (TIC) では13.6分にポリカーボネートの末端基構造を反映した4-tert-ブチルフェノールが⁸⁾、24.0分にポリカーボネートのモノマであるビスフェノール-Aが主成分として検出された。

一方、FPDクロマトグラムでは14.6分に強く応答するピーク (ピーク2) が確認でき、対応するTIC上のピークについてMSスペクトルを解析した結果、図4に示すようにトリブチルホスフィンに良く一致することを確認した。

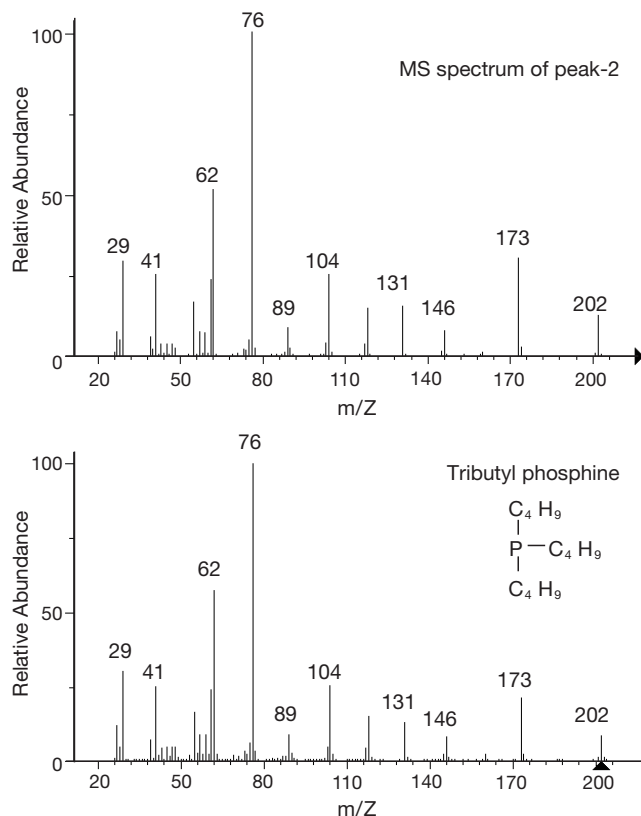
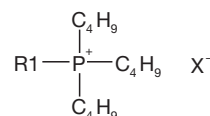


図4 ピーク2のMSスペクトルと同定結果
Identification result of peak-2.

同様に、FPDの23.8分のピーク3は、MSスペクトルよりブチル-ジオクチルホスフィンと推測できたことなどから、本試料に添加されている帯電防止材は、図5に示すような四級ホスホニウム塩 (より詳しくはテトラアルキルホスホニウム塩) 系の化合物である可能性が高いと推測した。



R1 : Alkyl group ; X : Anion

図5 帯電防止材の推定構造
Estimated structure of the antistatic agent.

なお、単純熱分解では反応熱分解-GC/MS測定の際に検出されたトリブチルホスフィンオキシドは検出されなかったことから、このトリブチルホスフィンオキシドは、図5の四級ホスホニウム塩、もしくはホスホニウム塩の熱分解によって生じたトリブチルホスフィンとTMAHとの反応によって生成したものと結論づけた。

また、図5の推定構造の中で、構造が不明な4番目のアルキル基 (R1) の構造を特定するため、市販のテトラアルキルホスホニウム塩2種類〔臭化テトラブチルホスホニウム及びトリブチルメチルホスホニウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド (いずれも東京化成工業株式会社製)] を入手し、同様に熱分解-GC/MS/FPD測定を行った。その結果、図6と図7に

示すとおり、臭化テトラブチルホスホニウムでは15.2分にトリブチルホスフィンのピークのみを検出した一方で、トリブチルメチルホスホニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドではトリブチルホスフィン検出されず、代わりに11.1分に、3個のアルキル基の内の1個がメチル基に置換した構造のメチル-ジブチルホスフィンが検出された。

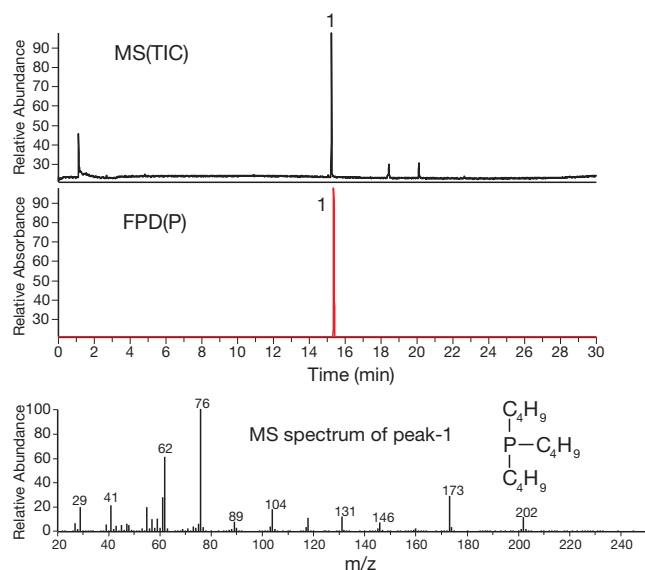


図6 臭化テトラブチルホスホニウムの熱分解-GC/MS/FPD測定結果
Analytical result of the tetrabutylphosphonium bromide with pyrolysis-GC/MS/FPD.

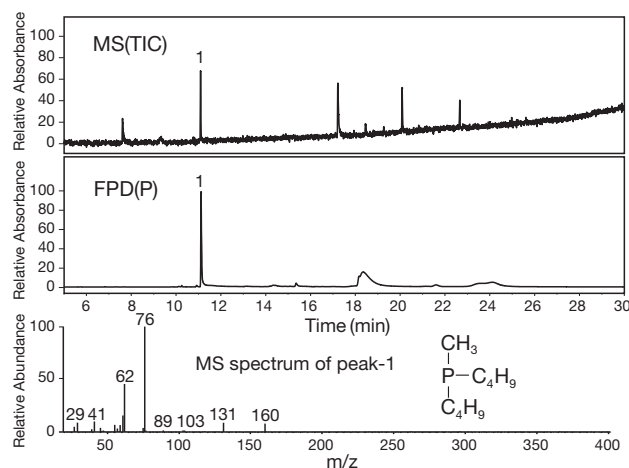


図7 トリブチルメチルホスホニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの熱分解-GC/MS/FPD測定結果
Analytical result of the tributylmethylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide with pyrolysis-GC/MS/FPD.

以上の結果から、トリブチルホスフィンのように、りん(P)に同一構造のアルキル基が3個結合した構造を与えるには、4個のアルキル基が全て同一の構造であることが必要条件であると推測するのが妥当と考え、本帯電防止PC樹脂に配合されている帯電防止材はテトラブチルホスホニウム塩系のイオン性化合物であると推定した。

4. 熱分解-GC/MS/FPD同時測定法による帯電防止材の定量性検討

熱分解-GC/MS/FPD同時測定法により、マトリックス樹脂の熱分解生成物に妨害されことなく、りん系添加剂(りん系帯電防止剤)を高選択的かつ高感度に検出し、構造特定が可能となることが確認できたが、更に、構造の特定できた添加剂について、その含有量を求めること(定量分析)も製品設計や品質管理を行ううえで重要である。

そこで、熱分解-GC/MS/FPD同時測定法では、りん(P)を含む化合物を高選択性・高感度で検出できる点に着目し、前記のテトラアルキルホスホニウム塩化合物の配合量を同測定法により精度良く定量することが可能であるかの検討を行うこととした。

4.1 実験

検討に当たっては、モデル化合物として臭化テトラブチルホスホニウムを用いることとし、数段階の濃度に調整した臭化テトラブチルホスホニウムのメタノール溶液(1 μ L)を熱分解測定用試料カップに採取後、熱分解-GC/MS/FPD測定を行った。

定量性の評価は、トリブチルホスフィンのピーク面積を試料質量に対してプロットした検量線について、直線性をFPDの場合とMS検出器の場合とで比較することで行った。

なお、MS検出器の検量線には、MSスペクトルで最も強度の強い $m/z = 76$ のフラグメントの信号を抽出して得られたMSクロマトグラムのピーク面積値を用いた。

4.2 結果と考察

図8のa)とb)に、それぞれFPDとMS検出器で得られた検量線を示す。FPDのデータから得られた検量線は相関係数 R^2 が0.9990で非常に良好な直線性を示したのに対して、MS検出器の検量線は R^2 が0.9984でFPDの場合と比べて直線性が劣る結果であった。このことより、臭化テトラブチルホスホニウム塩系化合物を定量する際にはFPDを用いる方が定量精度に優れることが分かった。

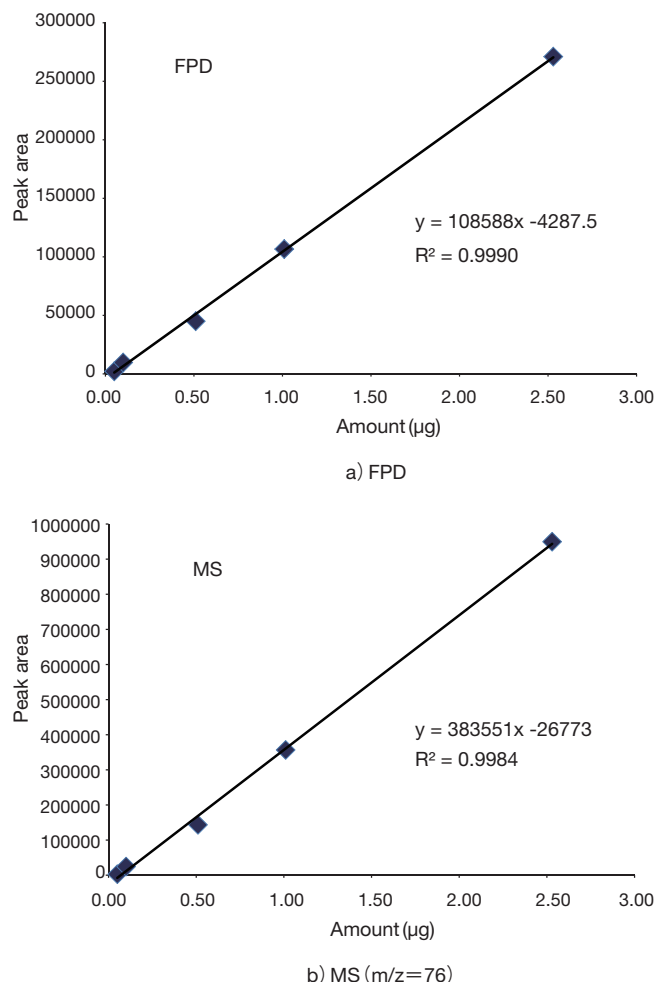


図8 熱分解-GC/MS/FPD測定による臭化テトラブチルホスホニウムの定量精度比較
Quantitative accuracy of the tetrabutylphosphonium bromide with pyrolysis-GC/MS/FPD analysis.

5. 加硫ゴム製品の加硫剤分析

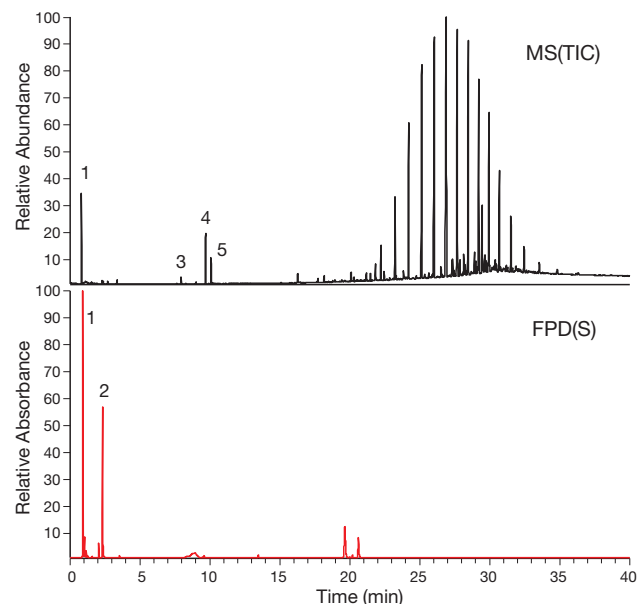
5.1 実験

加硫ゴムの小片について、熱分解-GC/MS/FPD法を適用することで当該ゴム材料の加硫剤種の特定が可能であるかどうかの検討を行った。

なお、測定はFPDの設定を硫黄元素検出用の設定に変更し、熱分解条件を変更した以外は同一の条件で行った。

5.2 結果と考察

図9に、試料ゴムの300℃熱脱離-GC/MS/FPD測定結果を示す。MS検出器のデータを見ると、8分から10分にかけて、ジクミルパーオキシサイド(DCP)の分解残さである α -メチルstyレン、アセトフェノン、 α -クミルアルコールが検出されており、このMS検出器から得られた結果のみを見ると過酸化化物加硫を行った可能性があるようにも受け取れる。



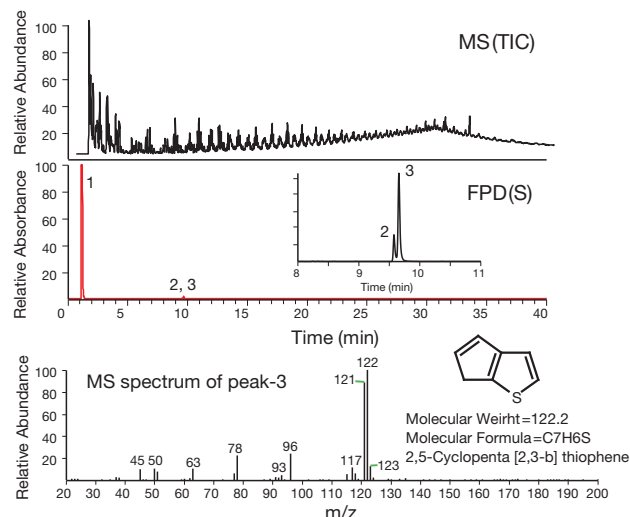
1 : Methyl mercaptan ; 2 : Dimethyl disulfide ; 3 : α -Methyl styrene ; 4 : Acetophenone ; 5 : α -Cumyl alcohol

図9 加硫ゴムの熱脱離-GC/MS/FPD測定結果
Result of thermal desorption-GC/MS/FPD analysis for the vulcanized rubber.

しかし、FPDのデータを詳細に見ると、0.9分(ピーク1)及び2.3分(ピーク2)に明確なピークが存在することが判明し、この各ピークに相当する時間のMSスペクトルを詳細に解析した結果、ピーク1はメチルメルカプタン、ピーク2はジメチルジスルフィドであることが判明した。

更に、ゴム試料の300℃加熱残さについて600℃での熱分解を行い、同様にGC/MS/FPD測定を行った結果を、図10に示す。この場合、FPDでは1.1分に二酸化硫黄のピークが強く検出されたほか、9.6分付近にも強度は二酸化硫黄よりも弱い特徴的な2本のピーク(ピーク2, 3)が検出されている。

この9.6分付近のピークについてMSスペクトルを詳細に解析したところ、分子量122の特長化合物(2, 5-シクロペンタ[2, 3-b]チオフェン)であることが判明した。この成分は、エチリデンノルボルネン(ENB)を第3成分とした硫黄加硫EPDMの熱分解過程において、ENBと硫黄とが結合した架橋構造に由来した分解生成物であることが報告されており^{10)~12)}、この結果と、今回の300℃加熱時にはC-S結合を含む硫黄加硫の痕跡と推定される成分が検出されていることなどを総合し、当該ゴム試料は無機硫黄で加硫されたものと判断した。



1 : Sulfur dioxide ; 2 : 2,4-Cyclopenta [2,3-b] thiophene ;
3 : 2,5-Cyclopenta [2,3-b] thiophene

図10 加硫ゴムの熱脱離-GC/MS/FPD測定結果
Result of thermal desorption-GC/MS/FPD analysis for
the vulcanized rubber.

また、通常は硫黄加硫と過酸化合物加硫とを併用することは考えられないため、図9で検出されたDCP分解残さについては他の部材（過酸化合物架橋された架橋型の樹脂部材）との接触の影響である可能性が高いと推定した。

以上、述べてきたとおり、加硫ゴムの分析を行う場合には、従来のMS検出器のみを用いる分析手法では硫黄加硫であることを示す分解生成物がMSクロマトグラム上ではマトリックス樹脂の分解生成物に妨害されて、その存在に気付かずに判断を誤ってしまう可能性があることが判明した。しかし、本分析法のようにFPDを併用して解析を行うことで、従来法に比べてより簡便・迅速で、かつ確度の高い分析が可能となることが示された。

6. おわりに

今回、熱分解-GCシステムにおいてカラム出口にスプリッタを設置し、MS検出器と蛍光光度検出器 (FPD) とで同時に検出を行えるようにした熱分解-GC/MS/FPDシステムを用いることで、高分子材料中のりん系・硫黄系の添加剂を高選択的・高感度に検出することが可能となった。更に、これら添加剂の構造特定を従来法に比べてより簡便に行え、また、これら添加剂の高選択的・高精度な定量も可能となる分析技術を確立することができた。

今後、本報に取り上げた樹脂材料以外にも、りん系・硫黄系の添加剂を用いた高分子材料は、電線被覆やゴム製接続・端末製品を始めとして多くの製品に使用されていることや環境負荷物質に対する規制が強化されていく中で、りん・硫黄を含む各種添加剂の中にも使用を規制されるものが増える予想されることなどを踏まえ、各種樹脂製品の材料開発、品質管理、環境規制対応などへの本分析技術の活用を進めるとともに、分析技術の更なる向上に努めていきたい。

参考文献

- 1) 飯塚健児：「熱分解-GC/MS/FPD同時測定による樹脂中添加剂の分析」、第17回高分子分析討論会講演要旨集、高分子分析研究懇談会、(2012)、IV-05
- 2) フロンティア・ラボ株式会社：「反応熱分解を利用したポリカーボネート (PC) の末端基の解析」、テクニカルノートPYA2-001、(2001)
- 3) フロンティア・ラボ株式会社：「反応熱分解法を用いたポリエチレンテレフタレート (PET) の分析」、テクニカルノートPYA2-006、(2002)
- 4) フロンティア・ラボ株式会社：「ポリブチレンテレフタレート (PBT) 中の添加剂の分析」、テクニカルノートPYA1-026、(2006)
- 5) 大谷 肇、渡辺 忠一、増田 隆之、柘植 新：「反応熱分解ガスクロマトグラフィーによる末端変性および分岐化ポリカーボネートのキャラクタリゼーション」、分析化学、60 (2011)、239
- 6) アジレント・テクノロジー株式会社：「1回の注入からの、フルスキャン、SIM、 μ ECD、FPD 同時検出による農薬の同定」、アプリケーションノート5989-3299JAJP、(2005)
- 7) アジレント・テクノロジー株式会社：「GC/MS/ECD/FPD と 731 化合物 DRS データベースによる国土安全保障関連および環境関連サンプルに含まれる有害化学物質のスクリーニング」、アプリケーションノート5989-4834JAJP、(2006)
- 8) アジレント・テクノロジー株式会社：「パイロライザ GC/MS 分析におけるキャピラリー・フロー・テクノロジーの適用 その2」、アプリケーションノートGCMS-200904NK-002、(2009)
- 9) アジレント・テクノロジー株式会社：「Agilent J & W DB-35ms Ultra Inert GC カラムを用いたGC/MS/FPD によるリング中有機リン系残留農薬の分析」、アプリケーションノート5990-7165JAJP (2012)
- 10) 奥本忠興、山田隆男、柘植新、大谷肇：高分子論文集、54 (1997)、108
- 11) 奥本忠興、山田隆男、柘植新、大谷肇：日本ゴム協会誌、74 (2001)、283
- 12) 奥本忠興：日本ゴム協会誌、75 (2002)、507