

GCxGC-TOFMSおよび多変量解析を用いた 黄変原因探索ワークフロー

LECOジャパン合同会社 質量分析営業部

キーワード: 高分子材料、黄変、パイロライザー、熱分解、TOF、化成品、質量分析、多変量解析

はじめに

ABS樹脂は汎用性の高いプラスチック素材でありその使用範囲は非常に幅広く、自動車や家電製品、住宅用建材、家庭用品など多くの分野で用いられています。約半世紀にわたってさまざまな製品に使用され、工業製品にとって欠かすことができない主力素材と言えるABS樹脂は、耐衝撃性や高い剛性を持ち、加工も容易で光沢のある美しい仕上がりが可能ということがあげられる一方、光には弱く日光、紫外線で強度が劣化するという短所も持ち合わせています。主な光変色原因として、主成分のブタジエンの劣化、フェノール系酸化防止剤による黄変、紫外線による臭素系難燃材の劣化による黄変などがあげられますが、樹脂の黄変劣化機構は使用状況などの影響から非常に複雑であり、より詳細な原因探索には複合的な分析アプローチが必要であると考えられます。本アプリケーションノートでは、2種のカラムの極性特性に応じて分離を行うGC×GC-TOFMS；Pegasus®4D (LECO社製)システムの圧倒的な分離能力と統計解析および多変量解析を組み合わせ、高分子材料の黄変原因探索のためのワークフローを検討しました。

実験

試料としてABS樹脂平板を用い、耐光性試験により劣化黄変させ(紫外線暴露時間を0時間・50時間・100時間)黄色度の異なる試料を3種作成しました。(図1) これらの試料について照射表面をサンプリングし、熱分解温度550℃で、各試料繰り返し3回GC×GC-TOFMS測定を行いました。



図1 対候性試験における各試料の写真

分析

各分析には、表1に示した通り、一次カラムとして無極性の沸点分離を有するポリジメチルシロキサン固定相の金属キャピラリーカラムUltra Alloy-1を、二次カラムには中極性の極性分離を有するDB-17MSカラムを用いて2次元分離(GC×GC)を行いました。これにより1次元クロマトグラフィーでは分離できなかった成分が極性の違いによって分離でき、各サンプルから多数のピークが検出されました。本分析で用いたカラム構成では、横軸が沸点順、縦軸が極性の順にプロットされるため、同一官能基を持つ成分ごとのグルーピングやグループごとの簡易定量などを容易に行うことができます。



図2 使用機器 Pegasus 4Dシステム

GCxGC-TOFMS condition for the sample analysis	
Injection	Frontier Lab Multi-Shot pyrolyzer PY-3030D
Inject Volume	0.1 mg
Inlet Mode	Split: 1/80
Inlet Temperature	300°C
Carrier Gas	Helium, 1.2 mL/min
1st Column	DB-1MS, 30 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 µm df
2nd Column	DB-17, 1.4 m x 0.18 mm I.D. x 0.18 µm df
1st Oven	40°C (0.2min) → 10°C/min → 310°C (10 min)
2nd Oven	+10°C offset from 1st Oven
Modulator	+5°C offset from 2nd Oven
Modulation Period	5s. (Hot:1.0 s, Cold:1.5 s)
Transfer Temperature	300°C
Source Mode	EI
Source Temperature	250°C
Detector	LECO Pegasus 4D Time-of-Flight Mass Spectrometer
Acquisition Rate	200 spectra/sec
Stored Mass Range	29 to 600 u
Data Processing	
Software	ChromaTOF ver.4.50
Peak Finding	True Signal Deconvolution
Library	Wiley10, NIST14

表1 分析条件

解析

LECO社ChromaTOFソフトウェア独自の自動解析機能により、Deconvolutionによる正確なピーク検出、各ライブラリーとの照合、およびエリア値の算出を行いました。各サンプルの2次元クロマトグラム(図3)から検出された2,500以上のピークについて、検体間比較を行うStatistical Compareソフトウェア(LECO社製)を用い、全データのアライメント、および各化合物の分散比に基づくFisher Ratio値を算出し、試料間で有意差がある化合物を効率よくすることが可能でした。更に、多変量解析を行い、試料間の差や関係性について知見を得ました。下記の図4に、黄変の原因成分の絞り込みワークフローを示しました。

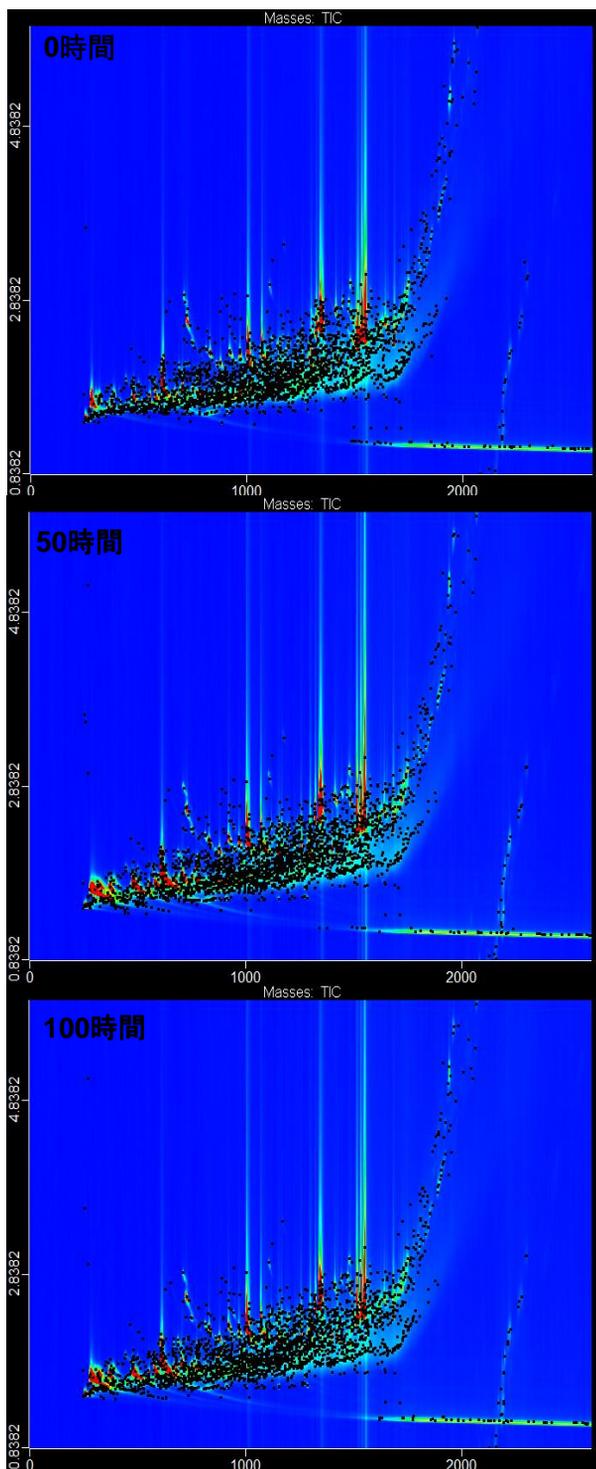


図3

ABS平板のGCxGC TOFMSデータ上から順に、UV照射0時間、50時間、100時間の2次元クロマトグラム。クロマトグラム中の黒点は、LECOのTrue Signal Deconvolutionの自動解析システムによって抽出された全ピークの検出位置を表します。

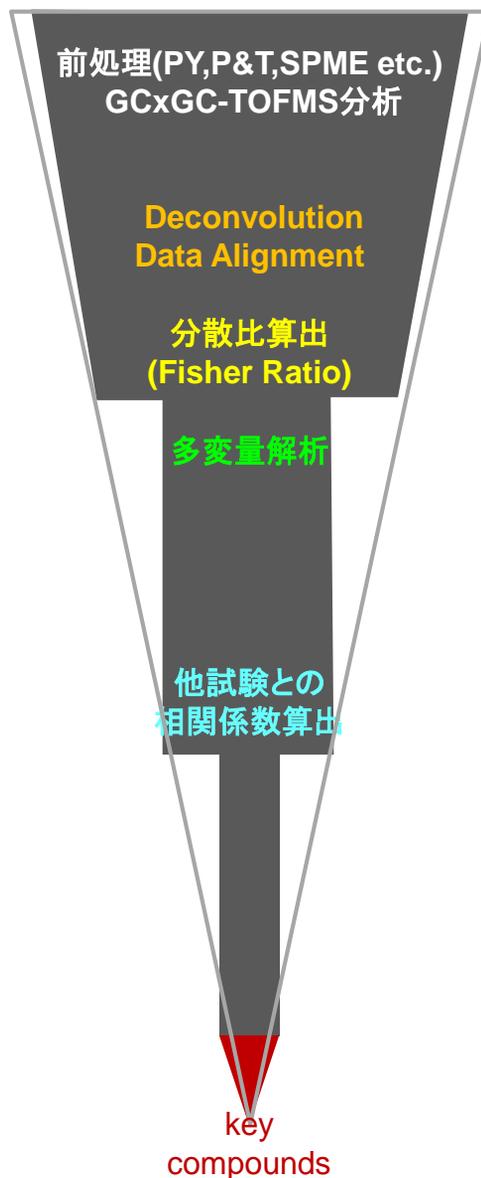


図4 GCxGC-TOFMSによる黄変劣化原因の解析ワークフロー

多変量解析結果

算出したFisher Ratio値上位500化合物を用いて、多変量解析を行いました(図5)。選出した500成分は、サンプルの変化に伴う特徴をより反映しており、また検体間の差異を表現する際、それらの特徴を不明瞭にするノイズピークや不変の化合物を取り除く事に有用であると考えられました。

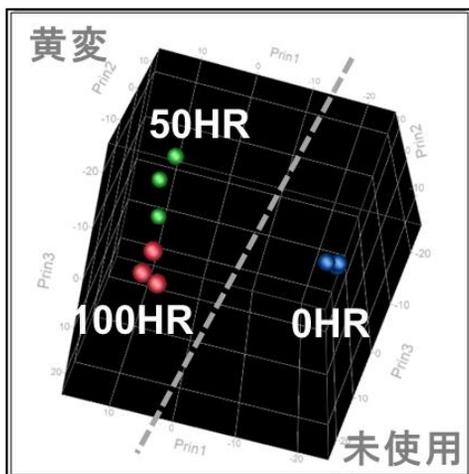
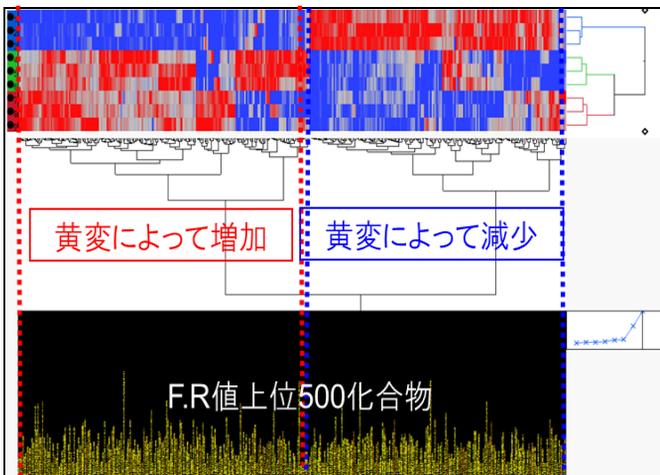


図5
Fisher Ratio
値上位250
化合物の
多変量解析
結果

上; 主成分
分析(PCA)
下; クラス
ター解析



結果、主成分分析(PCA分析)では未使用品と黄変サンプル2点の差が明確に表現でき、本分析における再現性の高さも確認することができました。

また、クラスター解析からは、黄変劣化によって変化する化合物(黄変と共に増加および黄変に対し減少する化合物)の動向を明確に捉えることが可能であり、これによって得られた化合物を解析することは、黄変劣化のメカニズムの究明に有用であると考えられました。

次項では、これらの化合物から黄変原因にキーとなる成分の更なる絞り込みを行います。

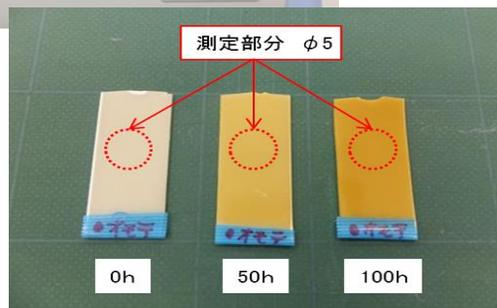
色差測定結果との相関

各試料について、図6の色差計を用いて黄色度を数値化した結果を得ました(表2)。これらのデータとGC×GC-TOFMS測定による各検出化合物のエリア値との相関係数を算出することにより、黄変の原因に高く寄与すると推定される化合物を絞り込むことが可能でした(表3)。これらの化合物は、黄変のメカニズムを探求する上で重要なキーとなる化合物であると推定されました。

また更に、サンプルを溶解し再沈法に可溶分・不溶分に分け、それぞれを同条件で分析を行うことにより、絞り込まれた化合物の由来(ポリマー・添加剤等)を帰属することができ、より実用性の高いデータを得ることも可能であると考えられます。



図6
色差測定器と
各サンプルの
測定部



	s / n	X	Y	Z	YI(黄色度)
0h	1回目	25.60	27.88	27.88	4.51
	2回目	25.55	27.82	27.88	4.28
	3回目	25.33	27.56	27.59	4.50
	平均	25.49	27.75	27.78	4.43
50h	1回目	19.94	21.17	12.72	53.48
	2回目	18.62	19.79	11.63	54.87
	3回目	18.71	19.89	11.80	54.20
	平均	19.09	20.28	12.05	54.18
100h	1回目	12.94	12.95	5.45	81.64
	2回目	13.34	13.53	5.91	78.08
	3回目	13.60	13.67	5.82	80.51
	平均	13.29	13.38	5.73	80.08

表2 色差測定による各サンプルの黄色度

黄変にプラスの相関

Tridecane	0.9899
Benzonitrile	0.9876
Benzene, 1-propenyl-, (Z)-	0.9866
1-Chloroundecane	0.9850
5-Ethyl-1-nonene	0.9811
Heptanedinitrile	0.9803
5-Ethyl-1-nonene	0.9776
trans-1,3-Cyclohexanedicarbonitrile	0.9742
Phthalic anhydride	0.9733
cis-1,3-Cyclohexanedicarbonitrile	0.9726

黄変にマイナスの相関

à-Methylstyrene	-0.9403
Pentanedinitrile, 2-methylene-	-0.9408
Benzeneacetic acid, 2-propenyl ester	-0.9411
2,3-DIHYDRO-BENZOFURAN	-0.9424
1,3-Cyclohexadiene, 5,6-dimethyl-	-0.9439
1-Methyl-2-butylacetylene	-0.9511
4-Phenylcyclohexene	-0.9525
Pentanedinitrile	-0.9555
Analyte 693	-0.9637
Hexane, 3,4-bis(1,1-dimethylethyl)-tetramethyl-	-0.9916

表3 黄色度と相関の高い化合物

上記に示した黄変原因に関係性が高いと推定された化合物の多くは、通常の1次元GCMS分析では、分離不可能または検出が困難な化合物でした。例として、図7に黄変度に対し減少していく化合物として抽出された1-Methyl-2-butylacetyleneの検出位置を2次元クロマト上に示します。

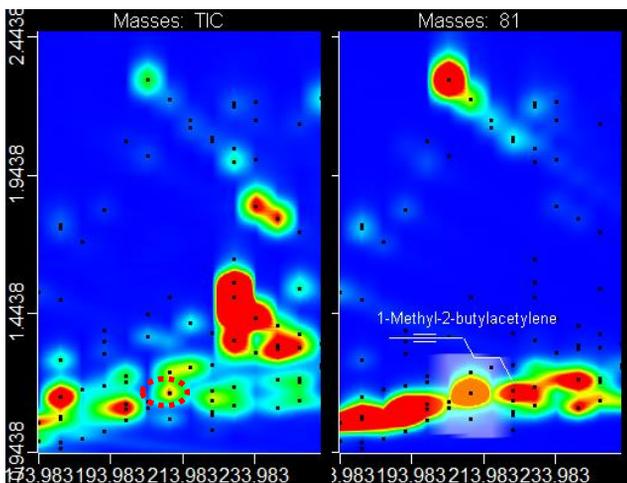


図7 1-Methyl-2-butylacetyleneの検出位置

左) TIC 右) XIC (m/z 81)

クロマトグラムから、1次元方向で同一リテンションタイム上にいくつかの化合物が検出されていることが確認できます。このように、GC×GCの2次元分離能は、これまで隠れていた重要な情報を探し出し、正確なマススペクトルを抽出することが可能であり、サンプルのより網羅的なキャラクタリゼーションを行うために非常に適しています。

まとめ

本検討で、黄色度の異なるABS平板3種の熱分解2次元クロマトグラムから検出された2,500以上の膨大な情報を用いて検体間比較を行うことにより、通常のGCMS分析では分離できないサンプル間での微小な差異を正確に捉えることが可能でした。また、検体間比較ソフトウェアにより算出された分散比(Fisher Ratio値)を用いることにより、効率よく有意差の高い化合物を抽出することができ、更にF.R値上位500化合物を用いて行った多変量解析結果と色差測定による黄色度との相関を取ることで、黄変原因探索のような微小な差異を捉え、黄変過程で指標となる化合物の絞り込みが可能でした。

より正確なピーク検出が可能である熱分解GC×GC-TOFMS法と、従来のマニュアル解析では非常に困難である精密な検体間比較を可能にするソフトウェアおよび多変量解析の組み合わせによる複合的な本ワークフローは、様々な差異分析に応用が可能でありABS樹脂にのみならず多種の樹脂においてその改質、複合化、さらには適切な添加剤(酸化防止剤・光安定剤など)の選択において有効であると考えられます。



お問い合わせ

LECOジャパン合同会社 質量分析営業部
東京都港区芝2-13-4 住友不動産芝ビル4号館
電話: 03-6891-5800 FAX: 03-6891-5801

www.leco.co.jp