

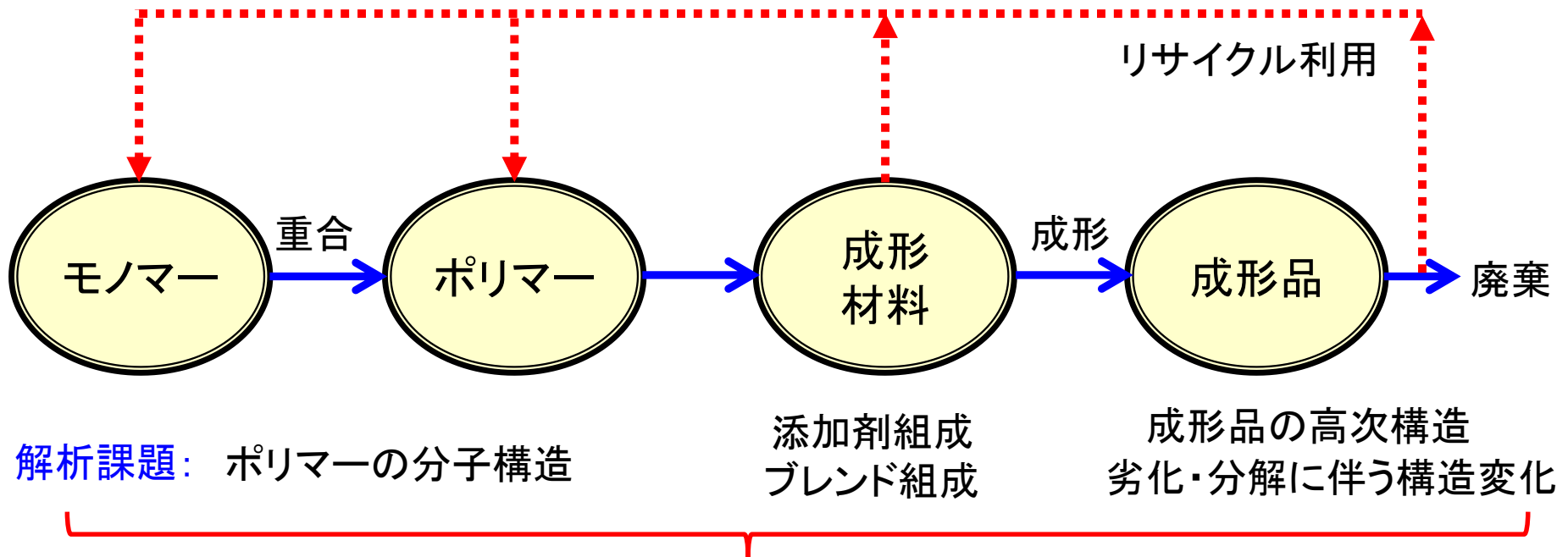
熱分解GC/MSを用いた 不良品解析例

フロンティア・ラボ株式会社
渡辺 壱



FRONTIER LABORATORIES LTD.

高分子材料の各段階における解析課題

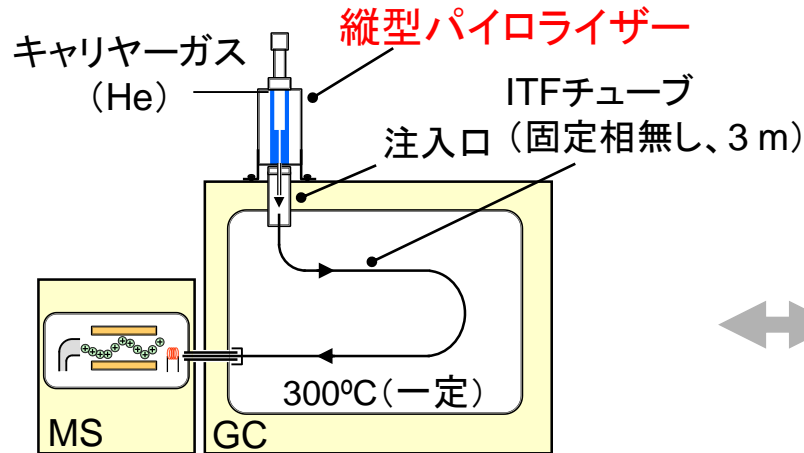


熱分解(Py-)GC/MSシステムを用いた分析法

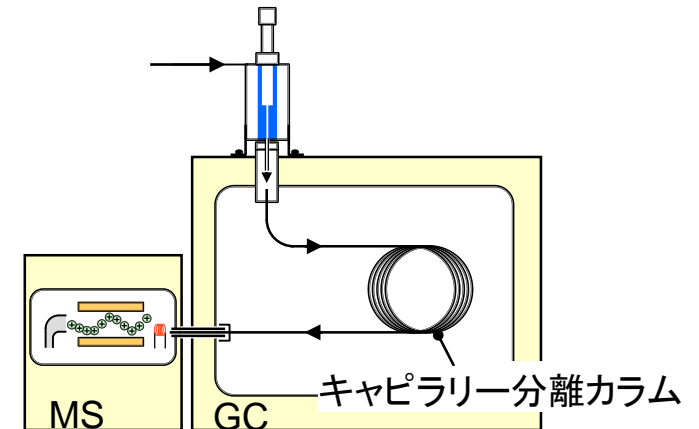
- 発生ガス分析 (試料全体の気化・熱分解熱特性)
- 熱脱着GC/MS (添加剤情報)
- 熱分解GC/MS (ポリマー情報)
- ダブルショットGC/MS (添加剤・ポリマー情報)

Py-GC/MSシステムと各種分析法

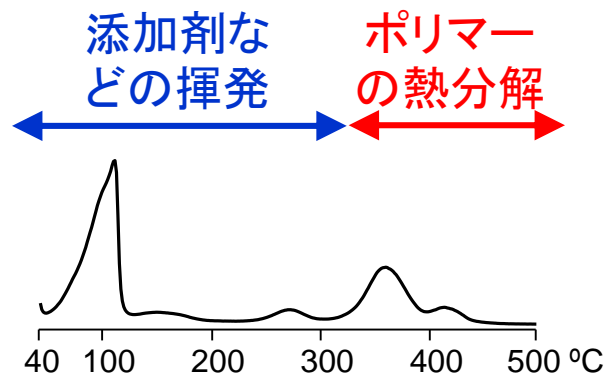
発生ガス分析(EGA)-MS
(試料全体の気化・熱分解特性)



熱脱着(TD)-GC/MS (添加剤情報)
熱分解(Py)-GC/MS (ポリマー情報)
ダブルショット(TD & Py)-GC/MS



EGAプロファイル

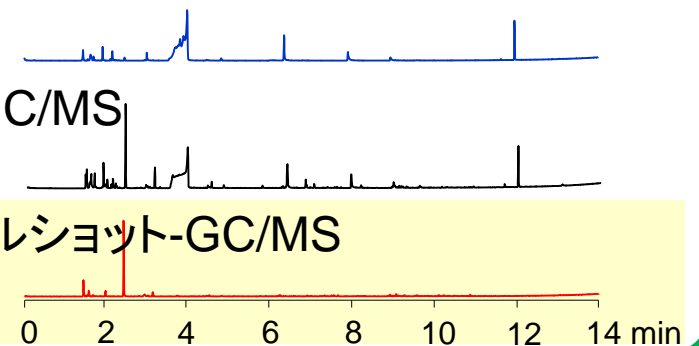


クロマトグラム、パイログラム

TD-GC/MS

Py-GC/MS

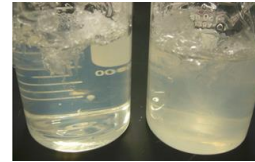
ダブルショット-GC/MS



Py-GC/MSを用いた不良品解析例

1. ポリビニルアルコール製造時の白濁

HC/EGA-GC/MSによる解析

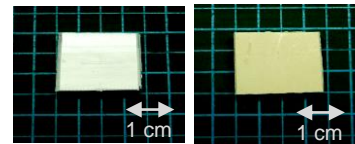


良品 白濁品

2. ポリ塩化ビニルの黄変

HC/EGA-GC/MSによる解析

テクニカルノート PYA3-021, PYA3-022

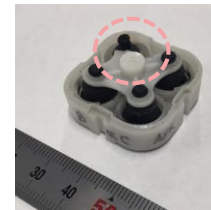


白色面 黄変面

3. ポリアセタールの機械強度劣化

Py-GC/MSによる解析

テクニカルノート PYA1-088



エアーポンプ

4. 黒色インクの速乾性劣化

HC/EGA-GC/MSによる解析

テクニカルノート PYA3-027 など



染料
(Solvent Black 29)

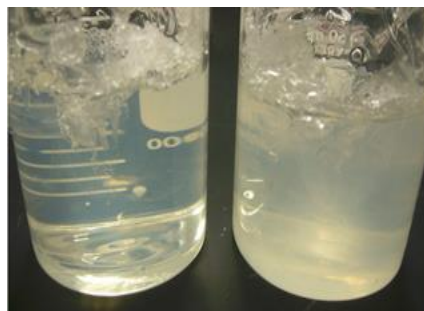
本日のスライドは、以下のリンクよりダウンロードできます。
2/28までにダウンロードをお願いいたします。

URL: www.frontier-lab.com/download/GCconf_190221.pdf

1. ポリビニルアルコールの白濁原因分析

背景と目的

- ▶ ポリビニルアルコール(PVA)の製造時に白濁が生じた。
- ▶ 原因としては、不純物の混入が考えられる。

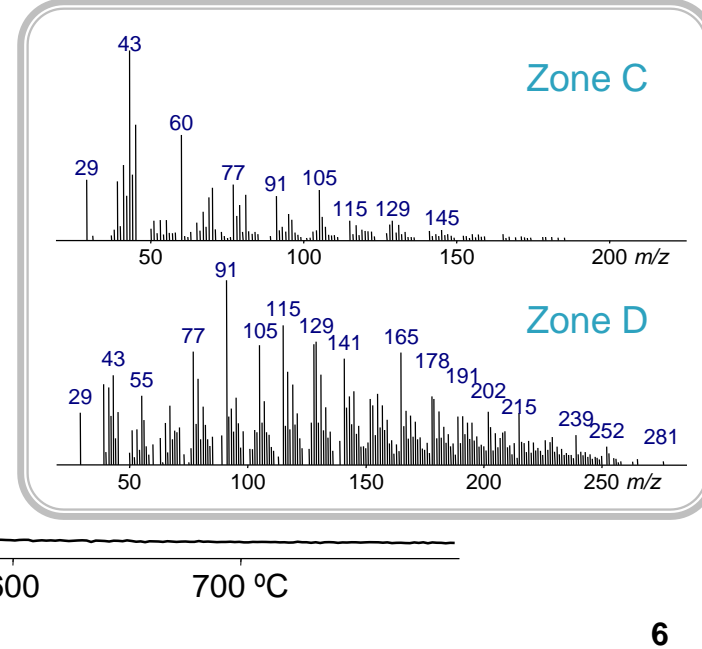
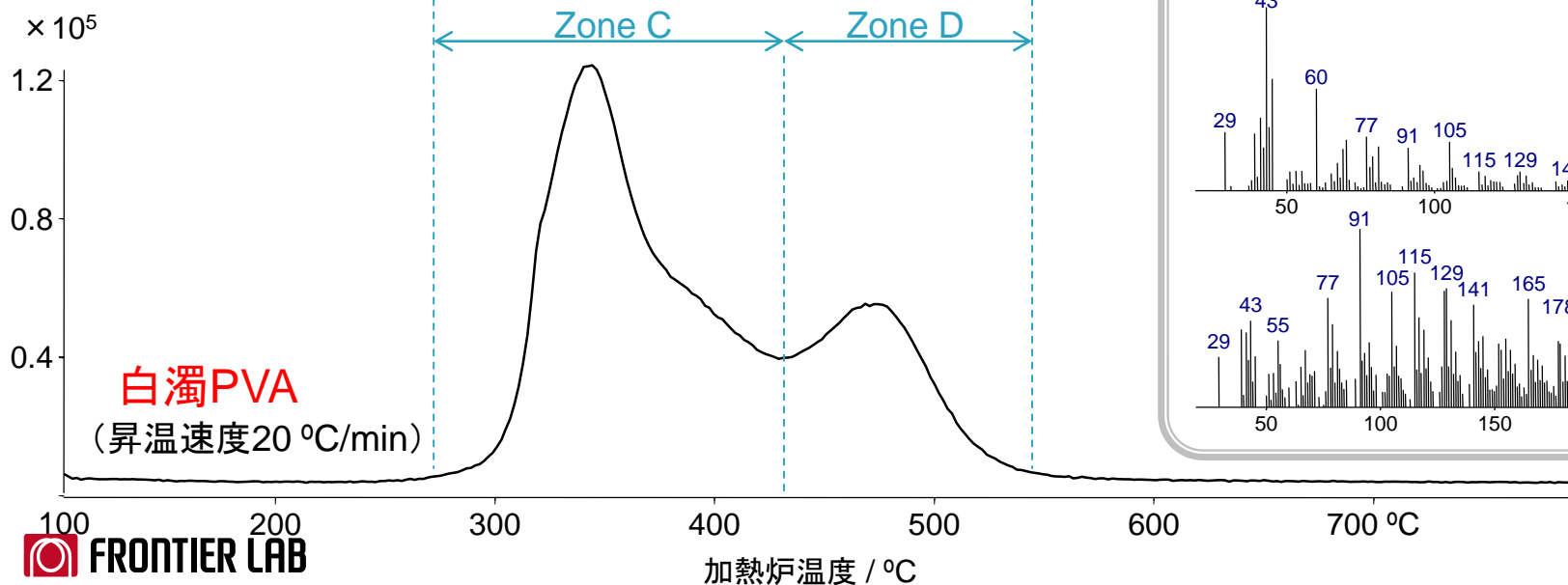
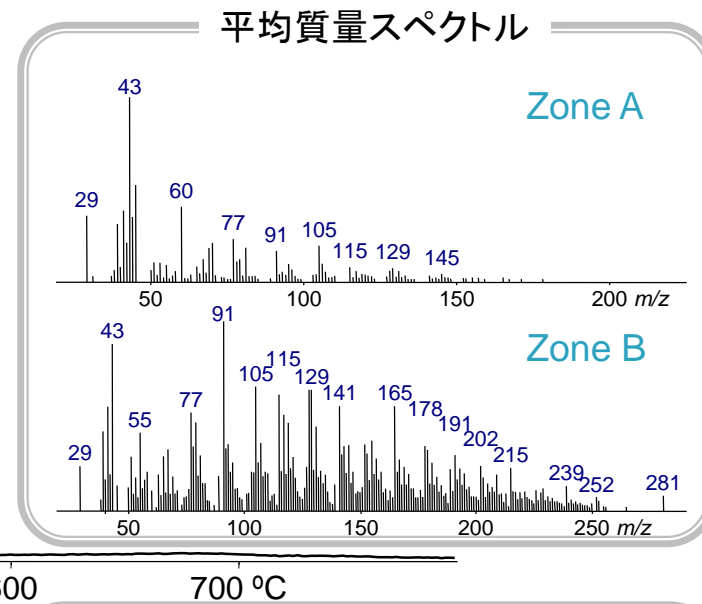
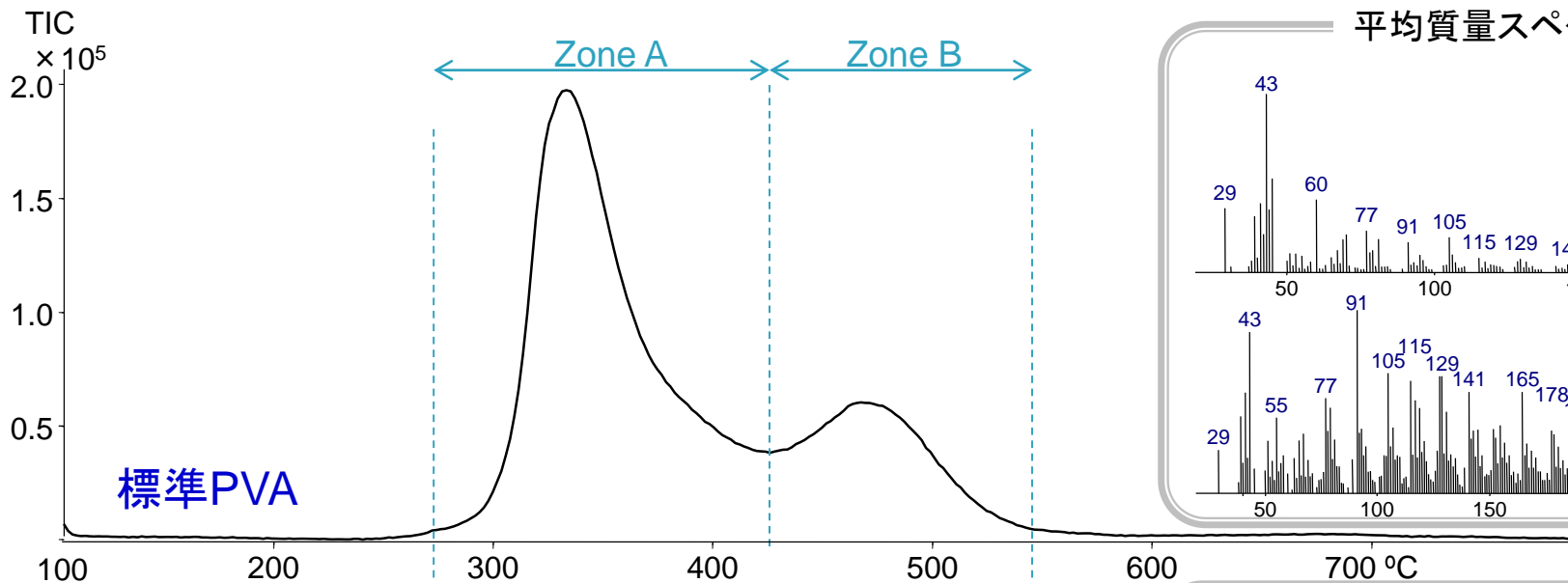


透明品 白濁品

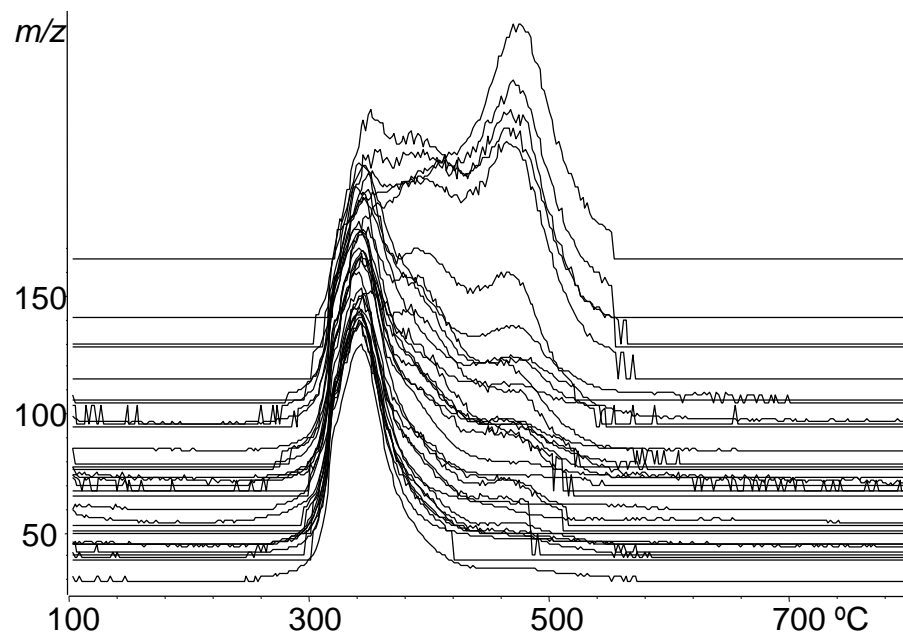
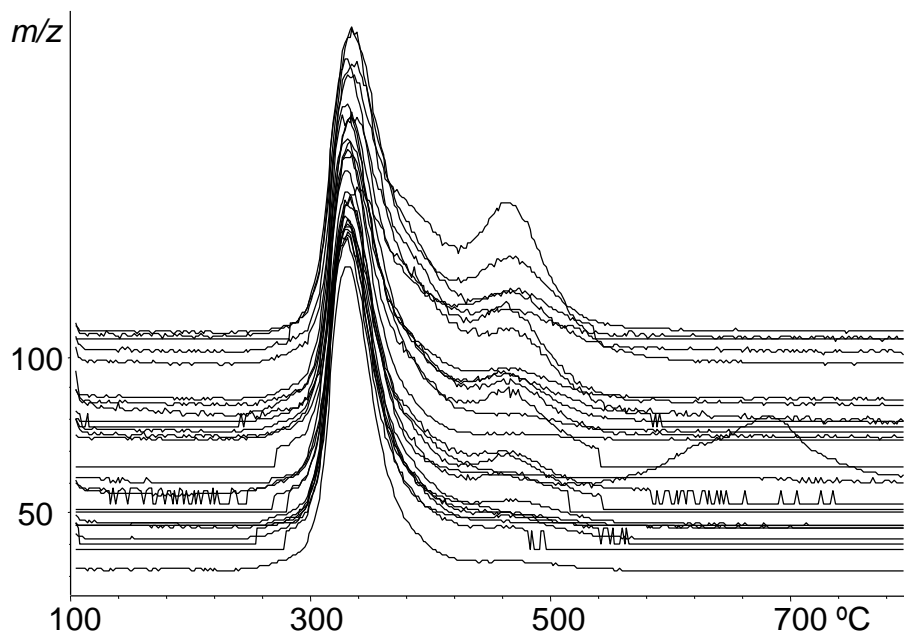
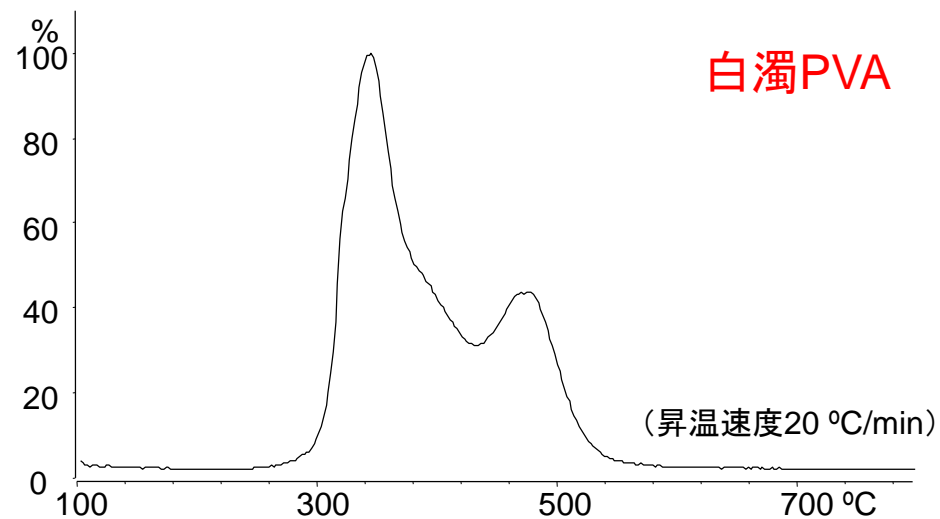
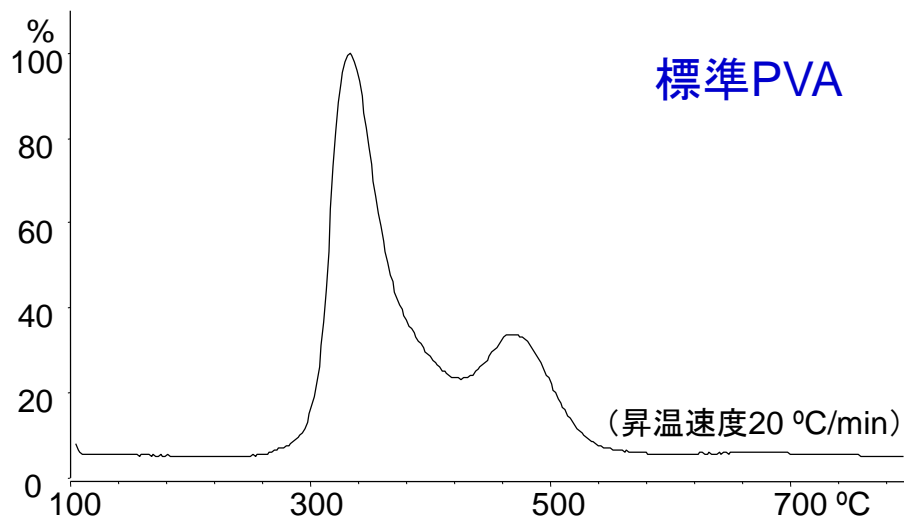


前処理の簡便な熱分解(Py)-GC/MSシステムを用い、
PVA中の白濁成分の分析を試みた。

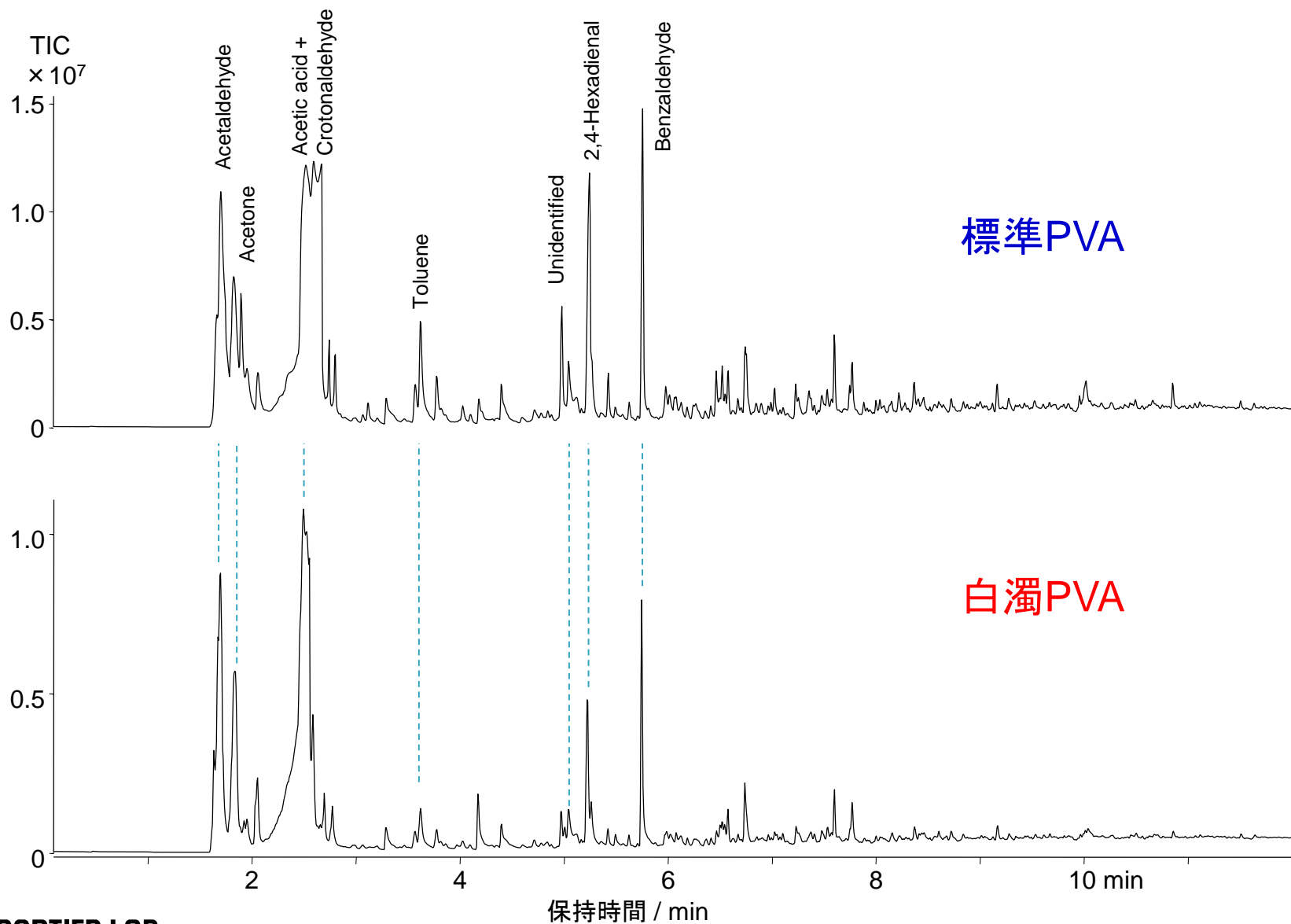
EGAプロファイルの比較



2次元EGAプロファイルの比較



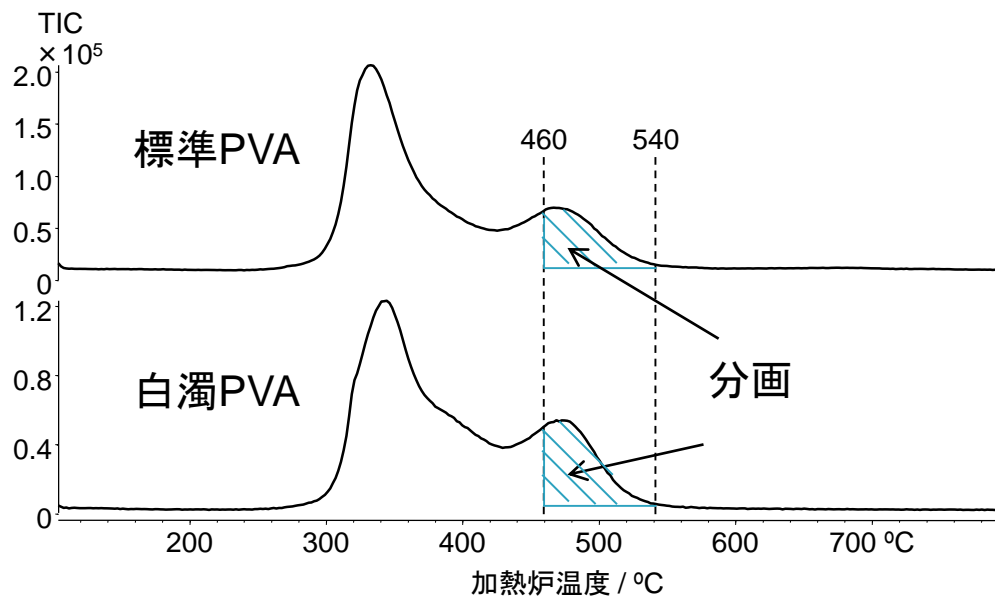
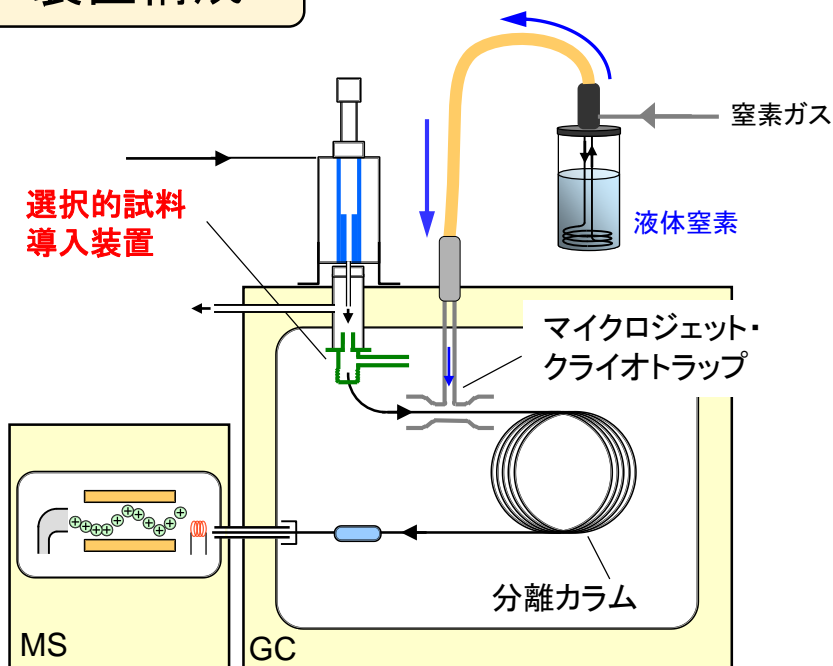
パイログラム(600°C)の比較



ハートカット/EGA-GC/MS法

EGAサーモグラムを比較した結果、高沸点ピーク側に違いがあると推測された。そこで、ハートカット(HC)/EGA-GC/MS法による分画分析を試みた。

装置構成



試料量: 11.7 mg

熱分解温度: 100-600°C (分画温度範囲: 460-540°C)

GC注入口温度: 320°C

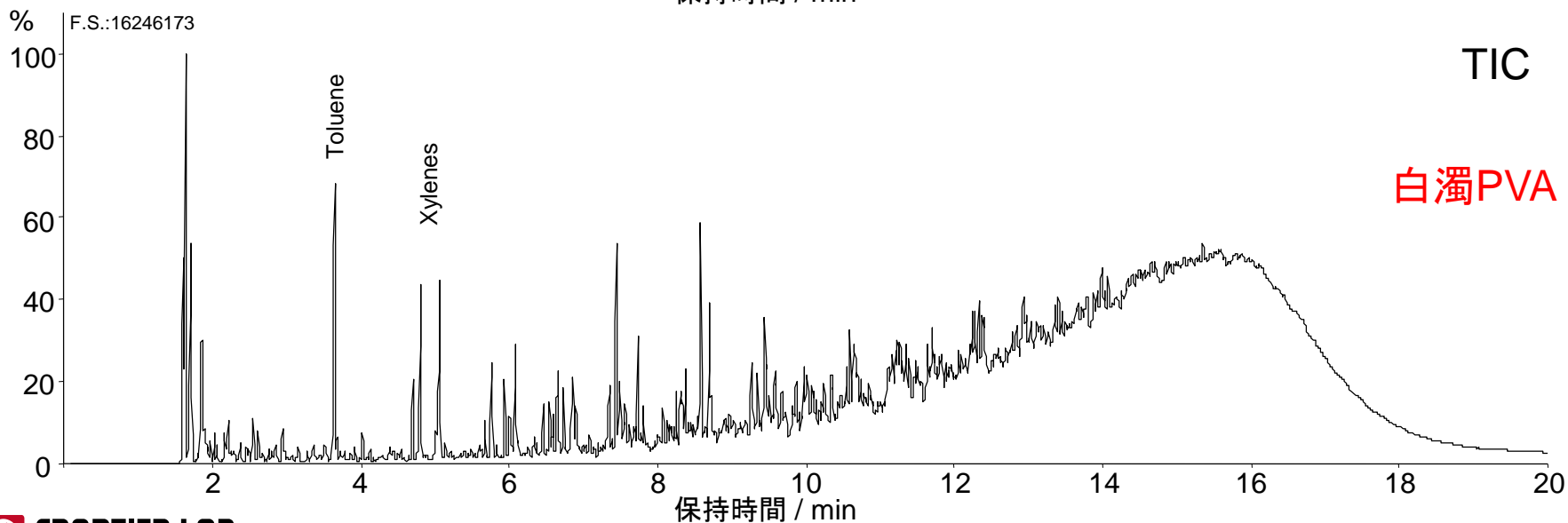
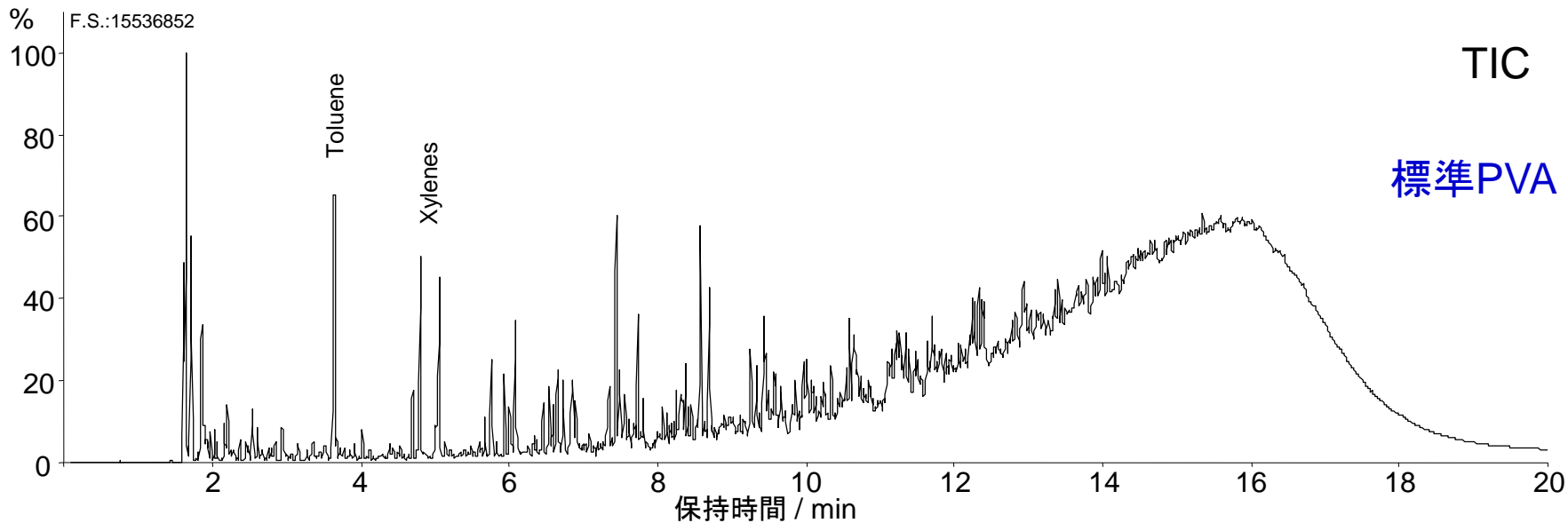
GCオープン温度: 40 (2 min保持)-320°C (20 °C/min, 10 min保持)

分離カラム: 5%ジフェニル-95%ジメチルポリシロキサン

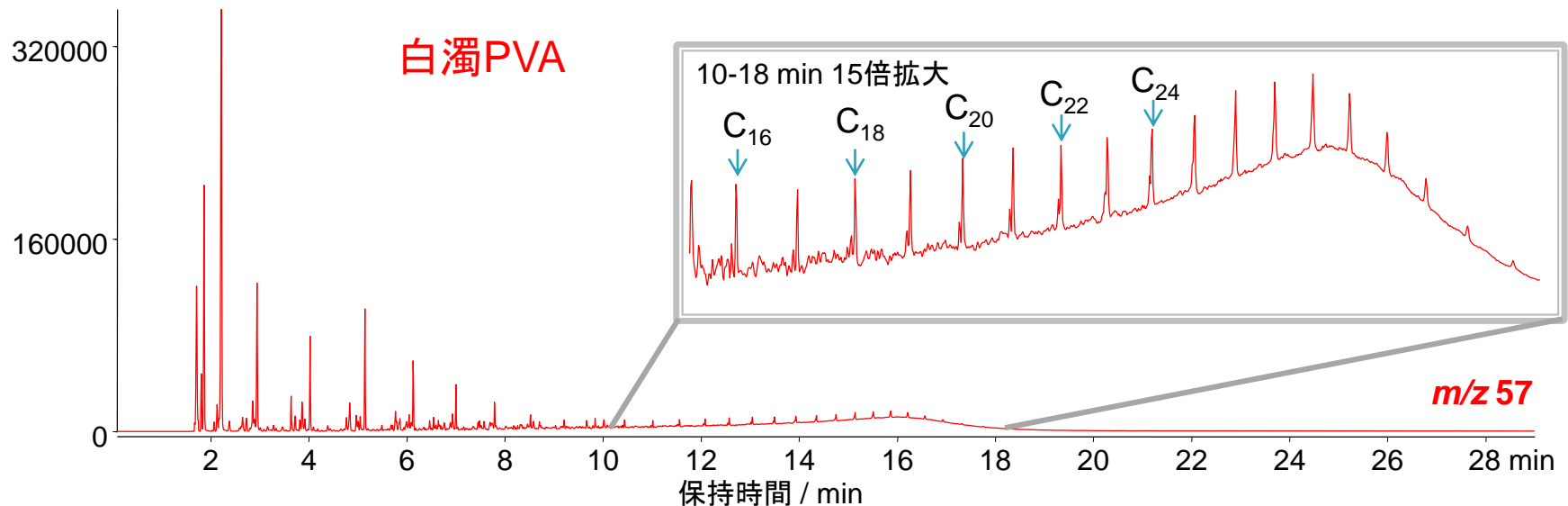
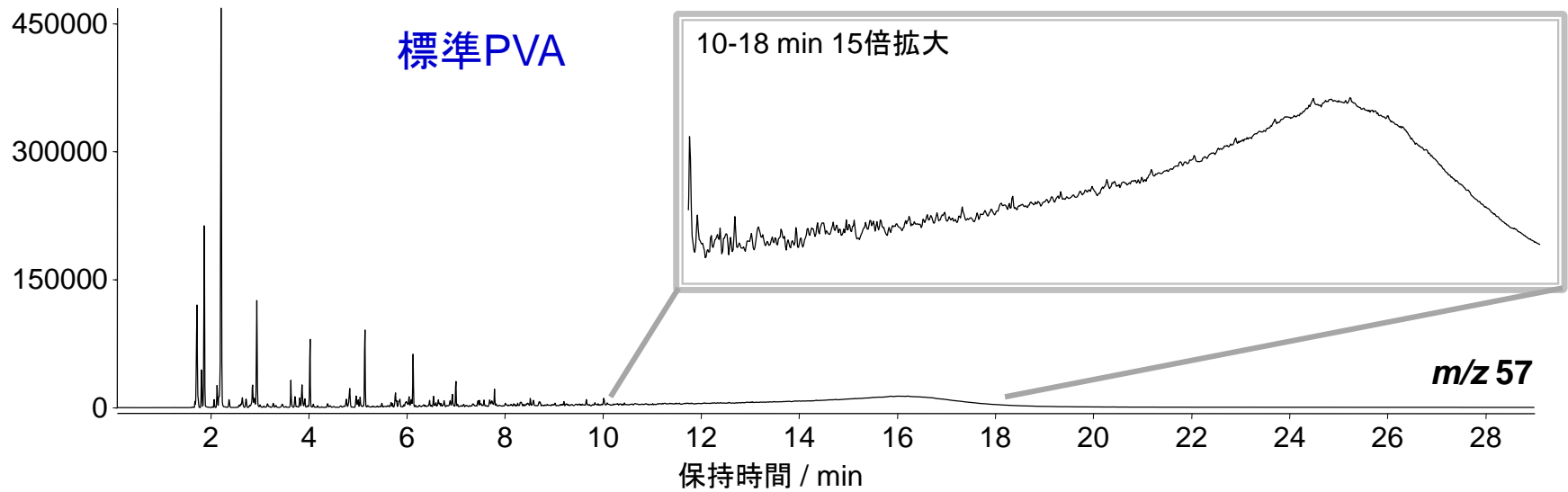
長さ30 m, 内径0.25 mm, 膜厚0.25 μ m

スプリット比: 1/20, カラム流量: 1 mL/min He

標準PVA試料のHC/EGA-GC/MSクロマトグラム

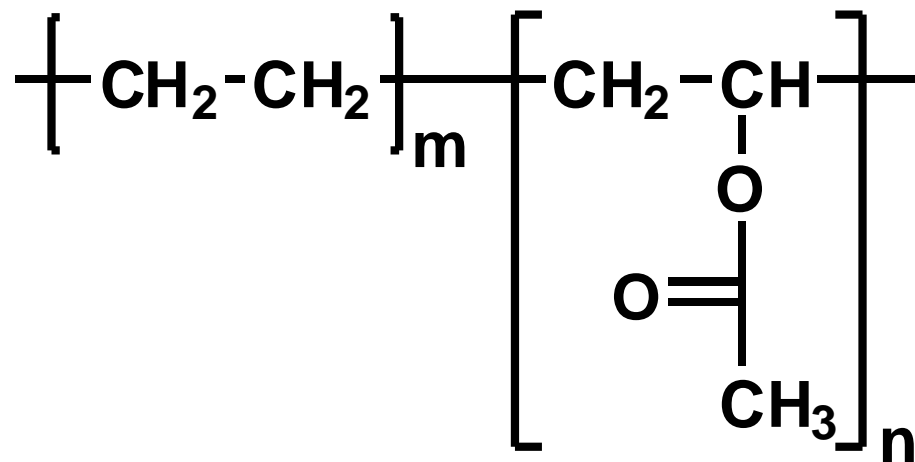


HC/EGA-GC/MSクロマトグラム (SIM m/z 57)



まとめ

- ▶ HC/EGA-GC/MS分析の結果から、混入した不純物は飽和炭化水素構造を含む高分子であることが推測された。
- ▶ PVAの製造現場で使用していたエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)が白濁の原因として考えられる。

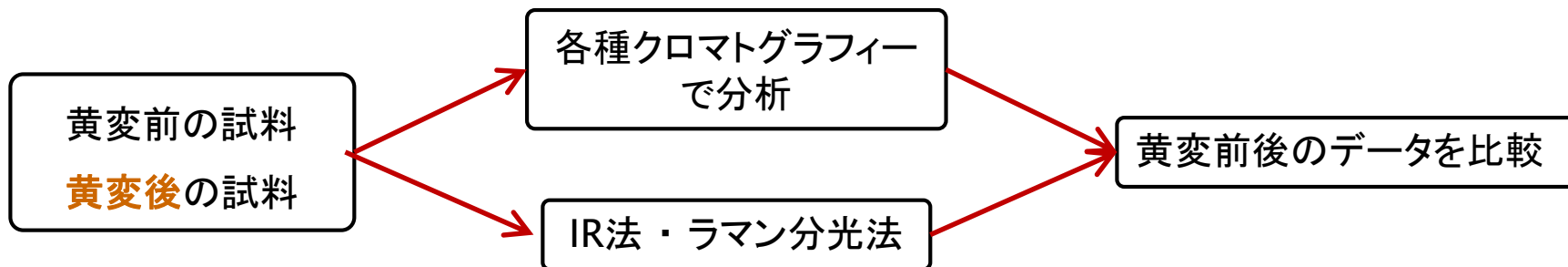


2. PVC材料の黄変の原因解析



高分子材料の黄変 → 製品価値の大幅な低下

一般的な分析手法



高分子材料の劣化や黄変に伴う構造変化は、多くの場合微細であり、構造変化に関する情報を観測できないことも多い。

目的

IR法では明確に識別できなかった
ポリ塩化ビニル(PVC)シート

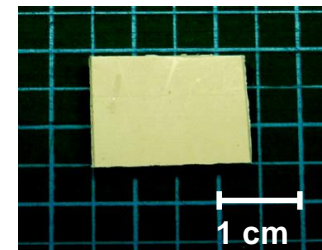
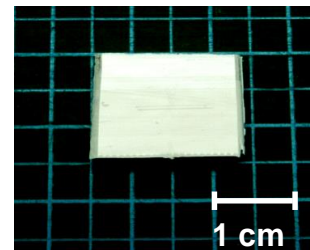


Py-GC/MSを用いた各種分析法により
黄変原因を解析

PVCシート

白色面

黄変面

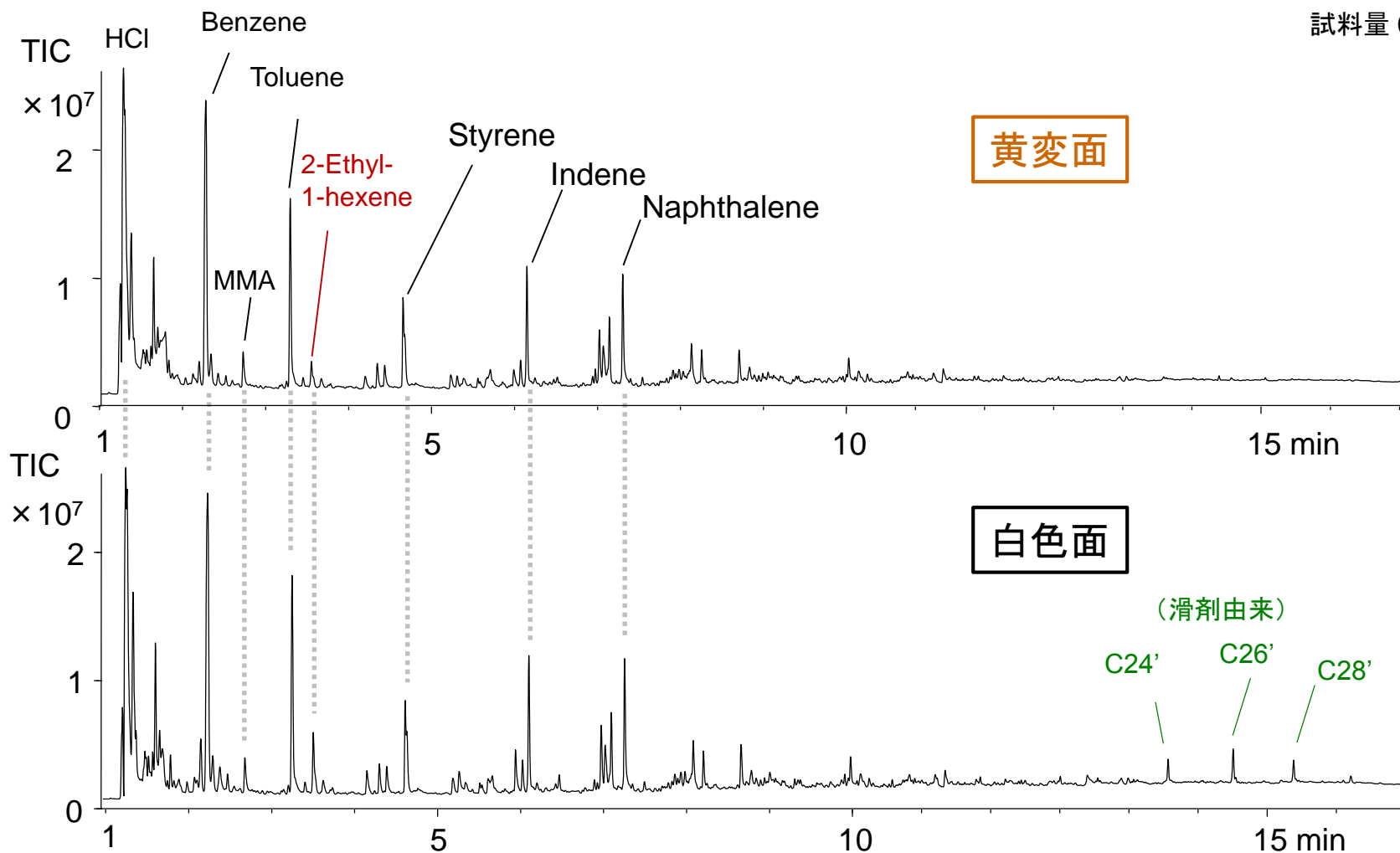


検討した分析法

1. 瞬間熱分解GC/MS法 (Py-GC/MS)
2. 発生ガス分析MS法 (EGA-MS)
3. ハートカットEGA-GC/MS法 (HC/EGA-GC/MS)

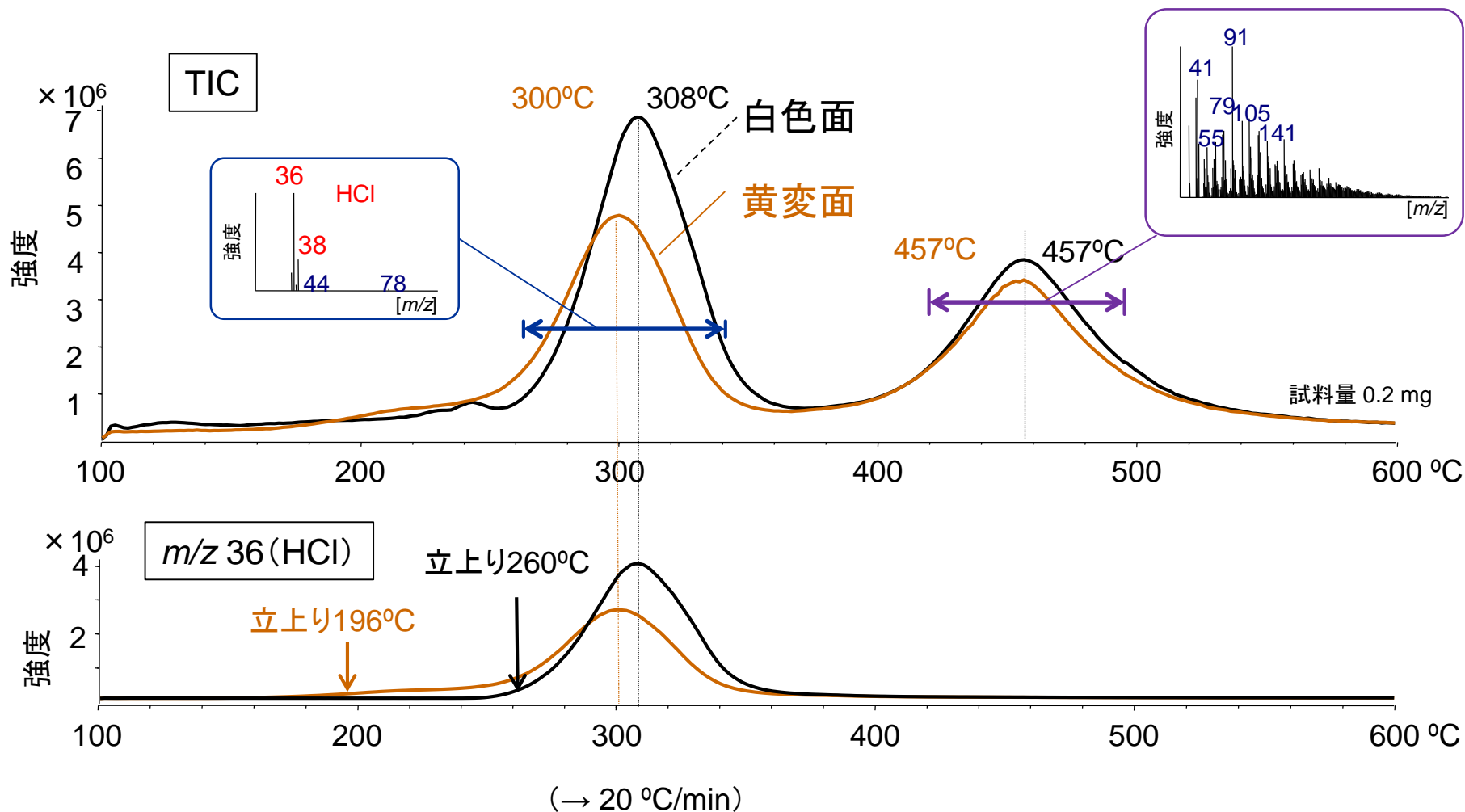
Py-GC/MS法によるパイログラム(600°C)

試料量 0.1 mg



両者ともにPVCの熱分解生成物を観測した。

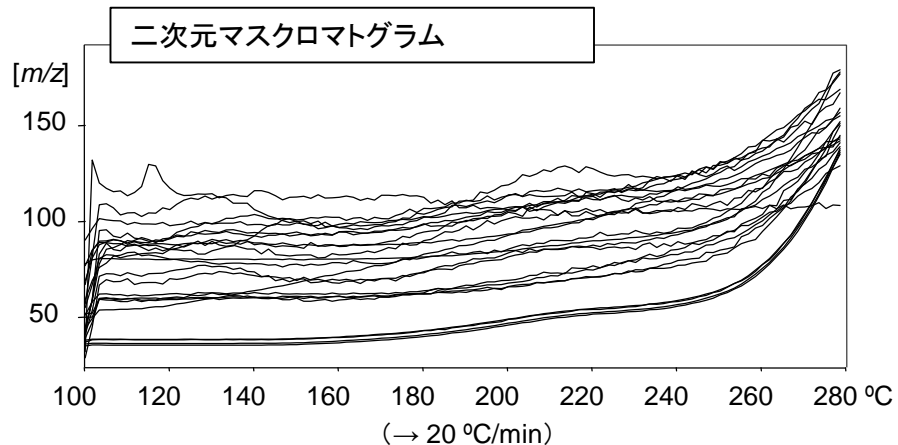
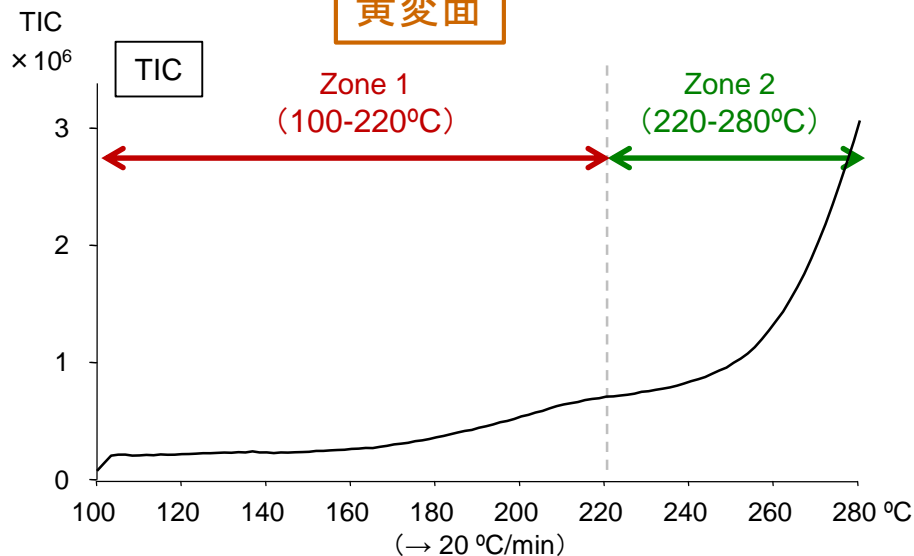
EGA-MS法によるプロフィール



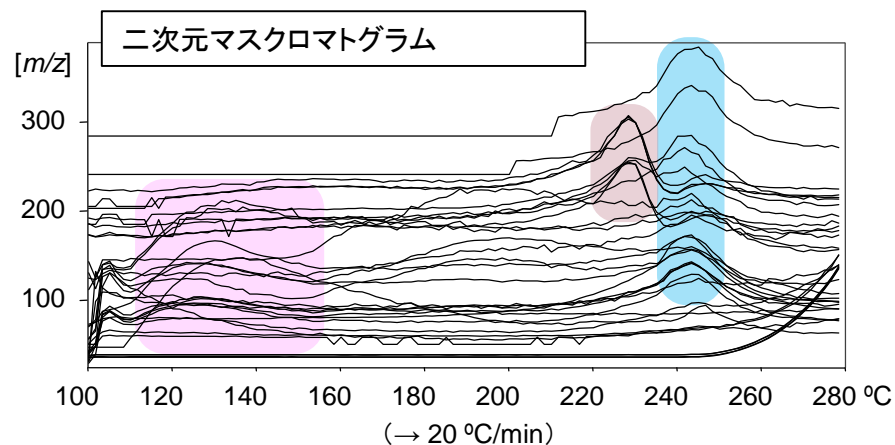
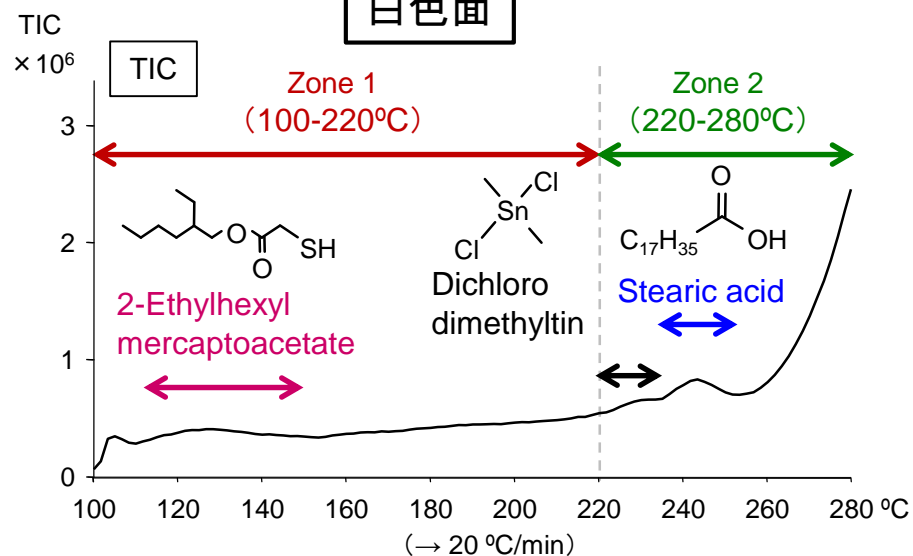
1. 白色面と比較して、黄変面のHClの脱離量が減少した。
2. 黄変面の耐熱性の低下を示唆している。

EGA-MS法によるプロフィール

黄変面



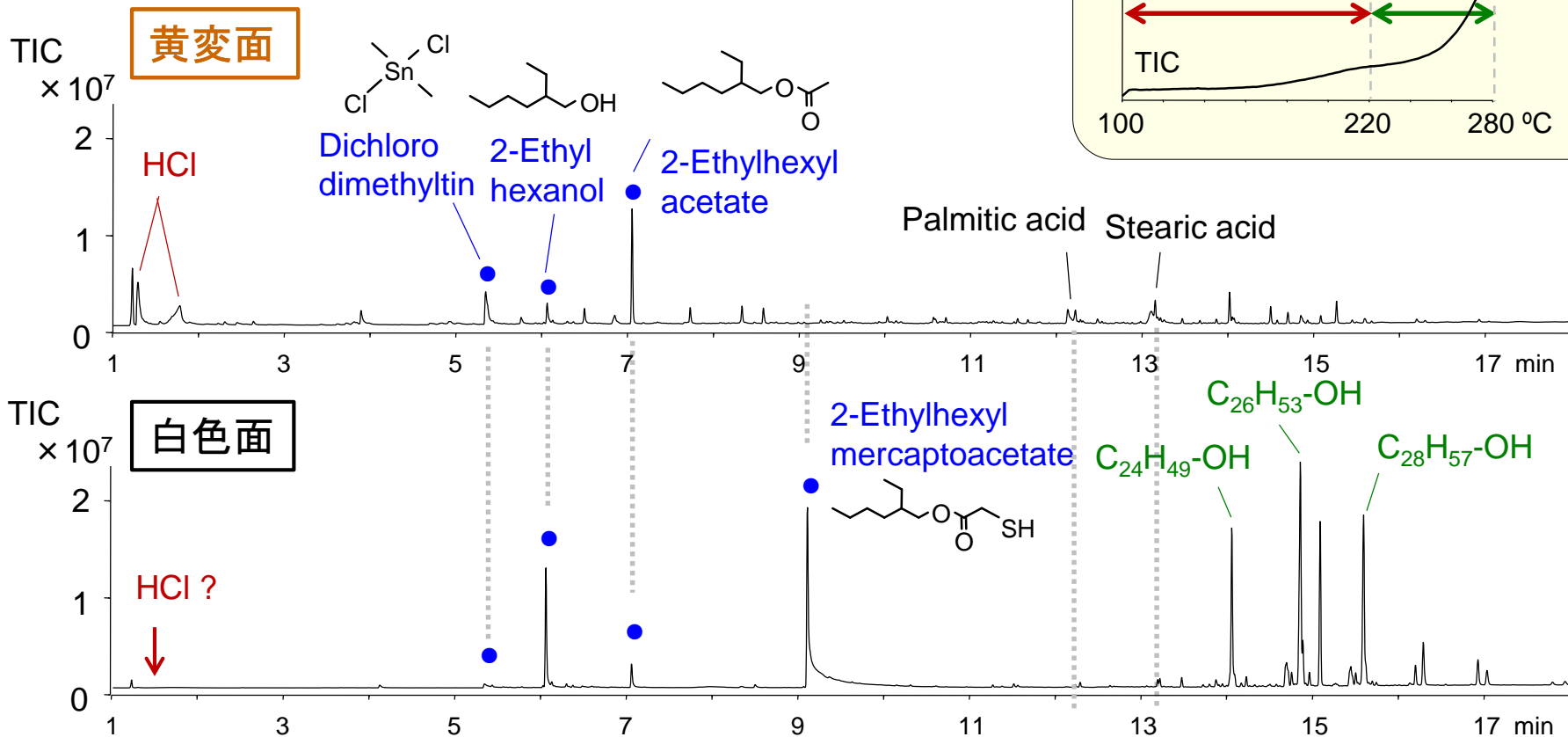
白色面



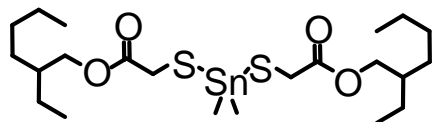
白色面のみ、添加剤由来と推測される化合物のピークが観測された。

HC/EGA-GC/MS法によるZone 1のクロマトグラム

試料量0.45 mg



● ... 熱安定剤 Dimethyltin bis(2-ethylhexyl thioglycolate)の熱分解生成物

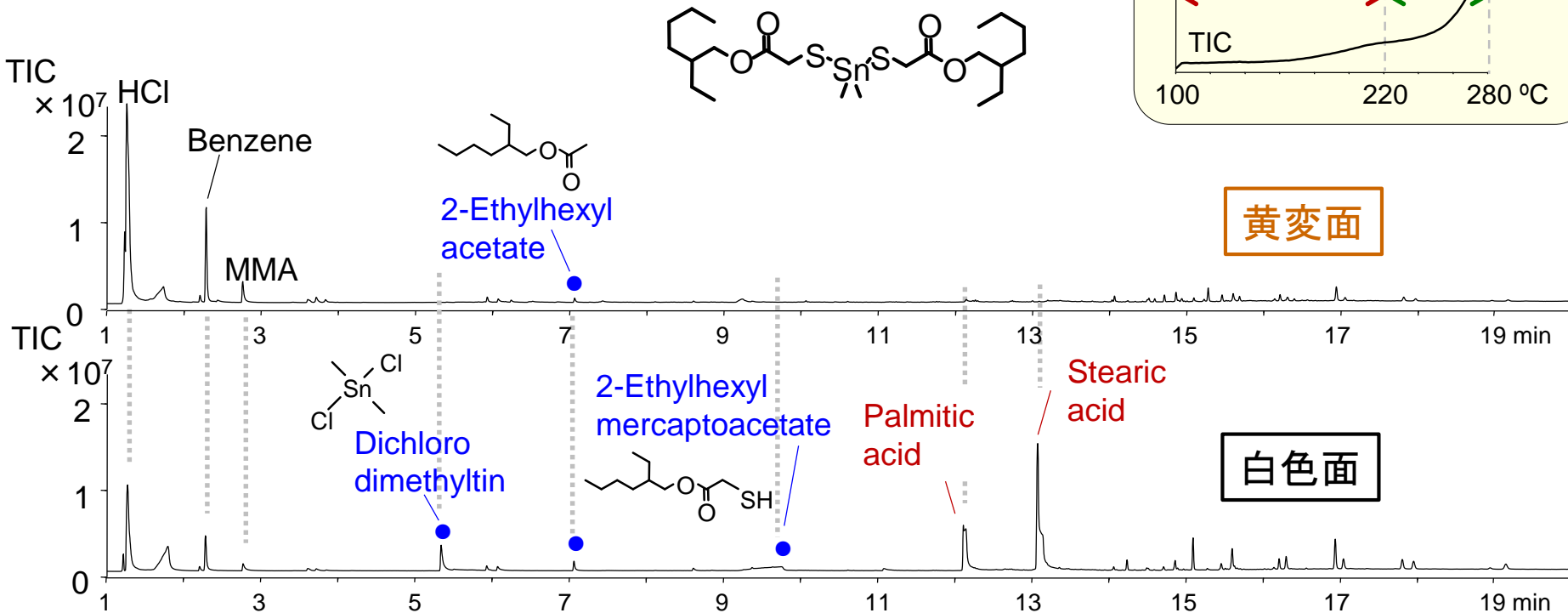
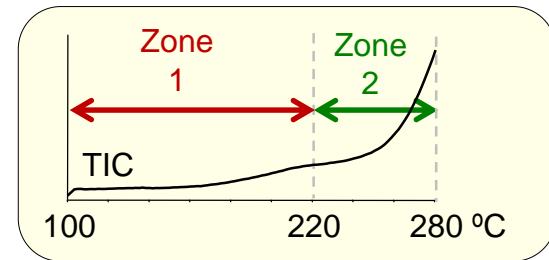


1. 黄変面のみHClを検出した。
2. 両者で熱安定剤の熱分解生成物の強度比が異なっていた。
3. 白色面では滑剤由来の高級アルコールを観測した。

HC/EGA-GC/MS法によるZone 2のクロマトグラム

試料量0.45 mg

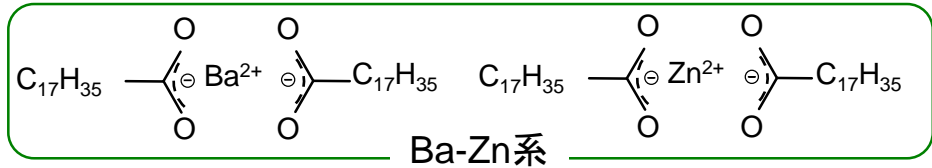
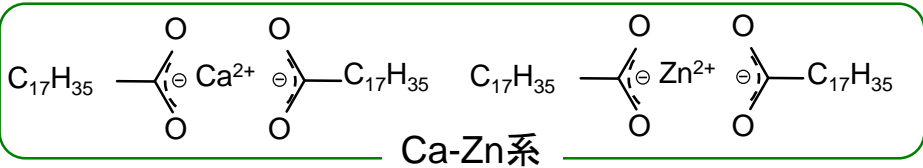
● ... 熱安定剤 Dimethyltin bis(2-ethylhexyl thioglycolate)の熱分解生成物



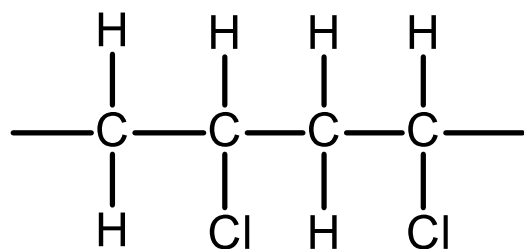
黄変面

白色面

白色面のみ、ステアリン酸・パルミチン酸のピークを観測した。
安定剤 "金属セッケン" の存在を示唆している。



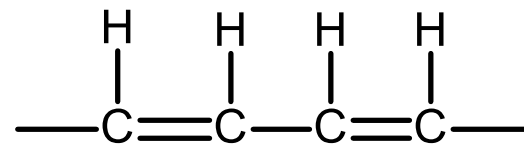
PVC材料の黄変原因の推定



PVC骨格

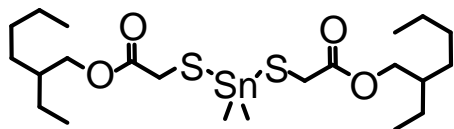
—HCl

脱HClの抑制

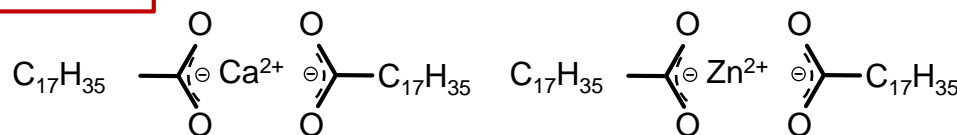


黄色

熱安定剤



Dimethyltin
bis(2-ethylhexyl thioglycolate)



金属セツケン (Ca-Zn系、Ba-Zn系)

白色面

熱安定剤の効果により、
脱HCl反応が抑制される

黄変面

熱安定剤の劣化と減少の影響で
PVC骨格の脱HCl反応が起こる



PVC骨格に生成した
共役二重結合により、黄色に呈色

まとめ

PVCの黄変面と白色面について、
多機能熱分解装置を用いた各種分析を行い、黄変原因の解析を行った。

1. Py-GC/MS法

- ・いくつかのピークに差異が認められたが、黄変との関連性は不明だった。
- ・試料の母材ポリマーを確認することができた。

2. EGA-MS法

- ・脱HClの温度をはじめ、黄変面と白色面の差が顕著に認められた。

3. HC/EGA-GC/MS法

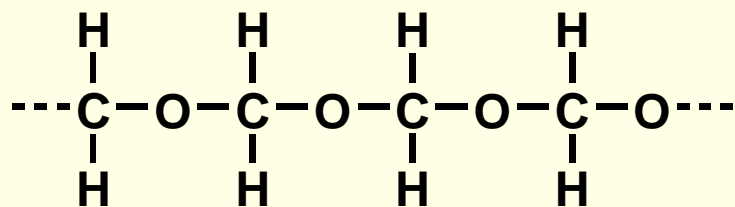
- ・黄変面では熱安定剤の劣化が認められた。
- ・PVC骨格の脱HCl反応が進行して黄変を生じたと推測できた。

多機能熱分解装置を用いた各分析法は、
高分子材料の劣化やそれに伴う黄変の原因の解析に有効である。

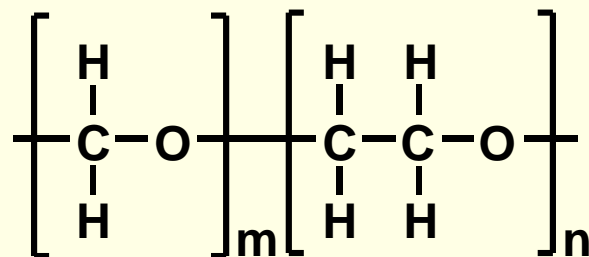
3. ポリアセタール製部品の良品不良品分析

ポリアセタール(POM)とは

- ▶ オキシメチレン単位の繰り返しから構成される高分子
- ▶ 強度、弾性率、耐衝撃性などの物性に優れるため機械部品の原材料として多用されている
- ▶ ホモポリマーの強度性能などの機械的特性は、コポリマーと比較して優れているが、その長期耐熱性は低い



ホモポリマー



コポリマー

背景と目的

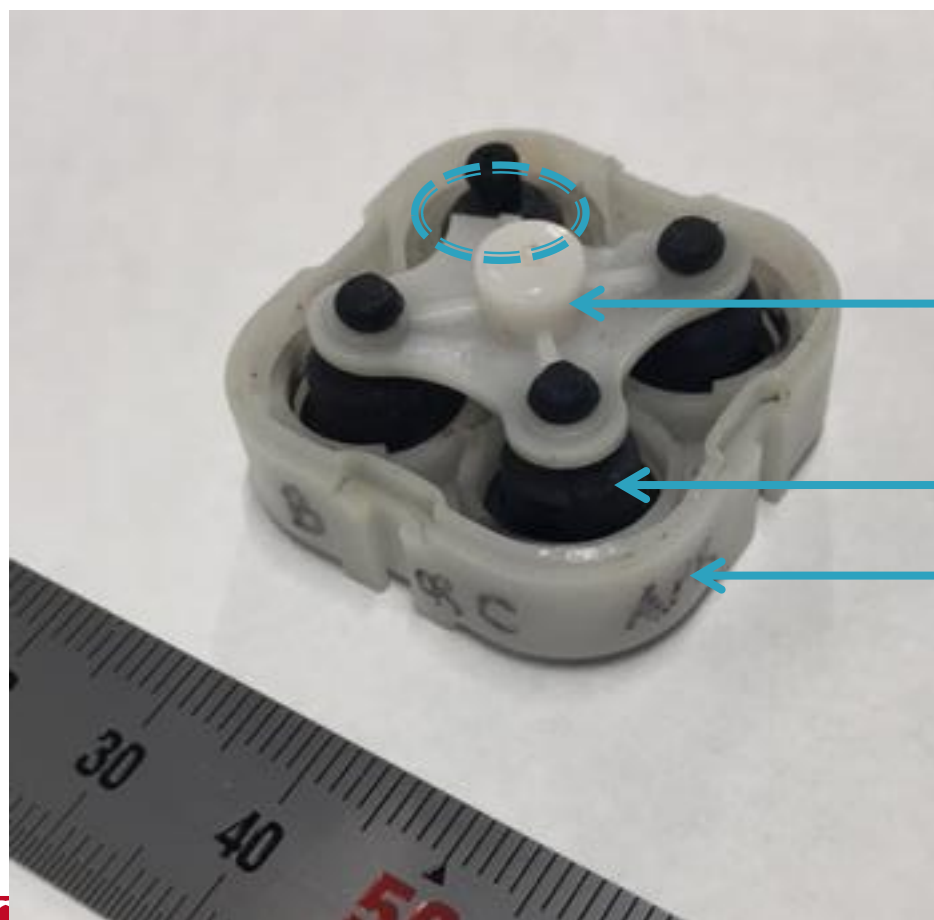
- ▶ アロマ拡散用エアポンプの特定のロットについて、短期間で故障が起きる不良品が発生していた。



- ▶ 使用されているPOM樹脂製機械部品に原因があると予想されたため、発生ガスMSと熱分解GC/MSによる分析を行い、原因について検討した。

試料

- ▶ 正常に動作するアロマ拡散用エアポンプから取り外したPOM製部品（良品）
- ▶ 故障したエアポンプから取り外したPOM製部品（不良品）



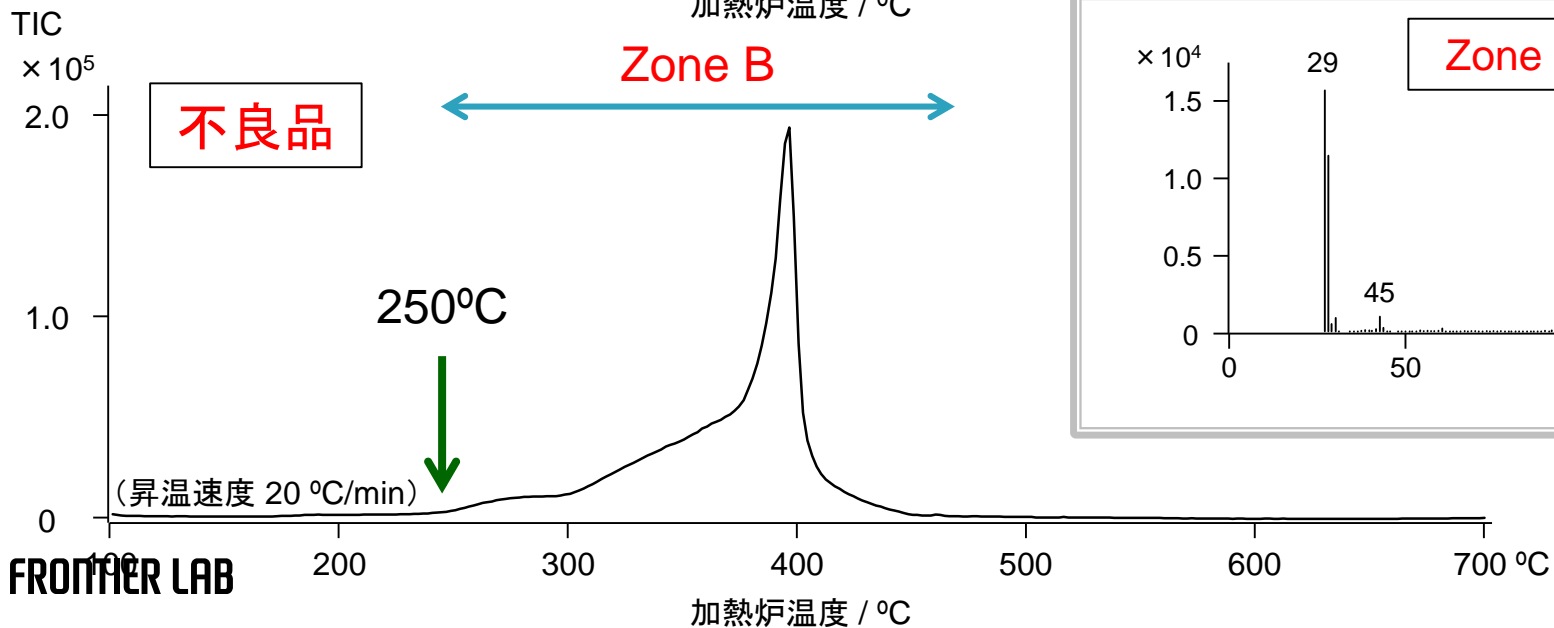
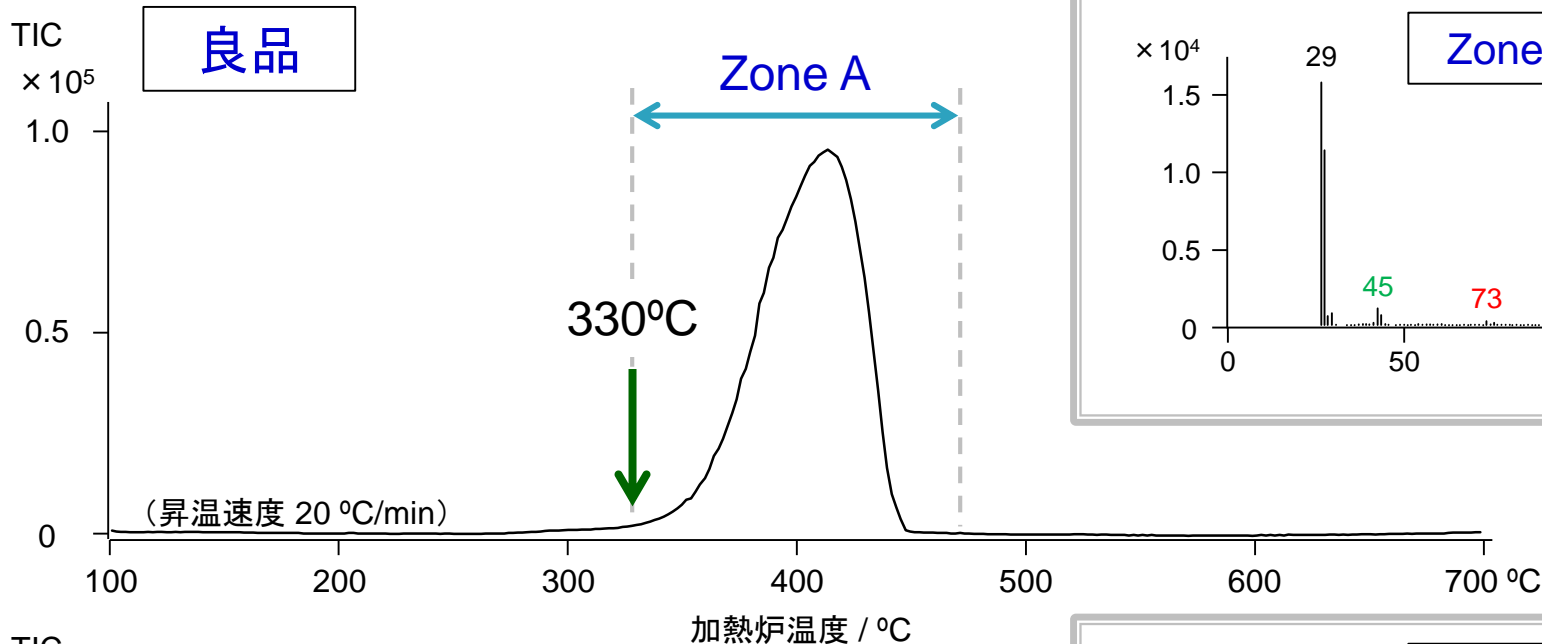
駆動部品（分析試料）

ラバー

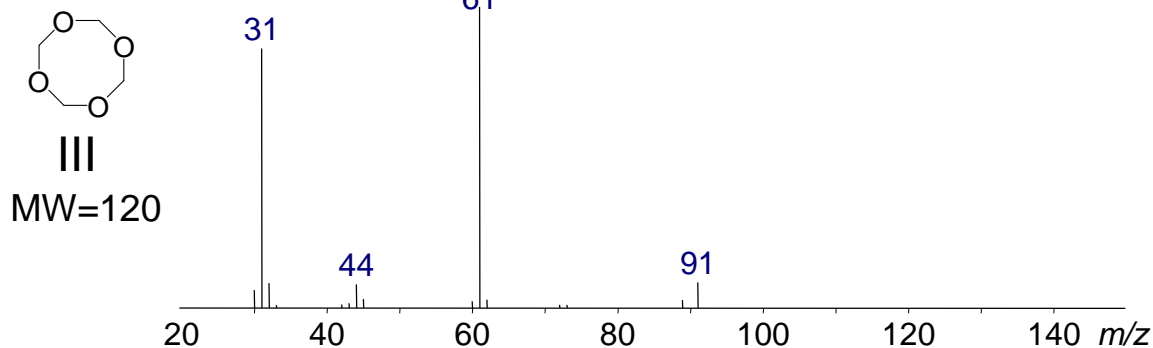
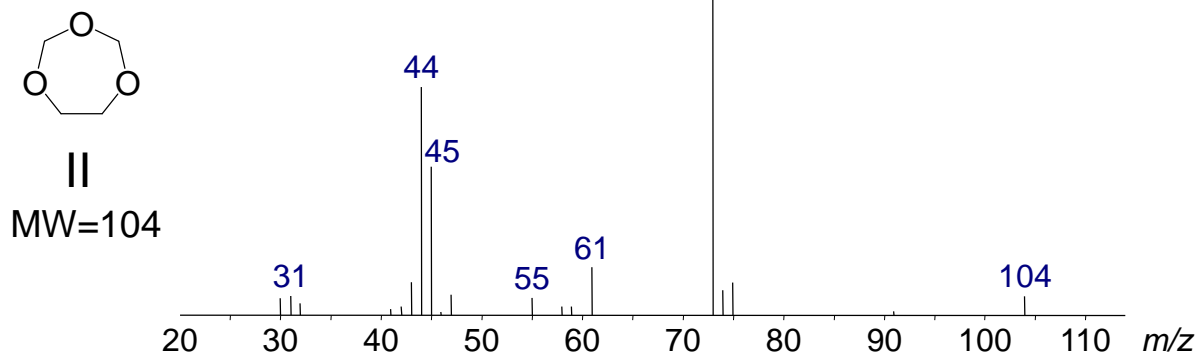
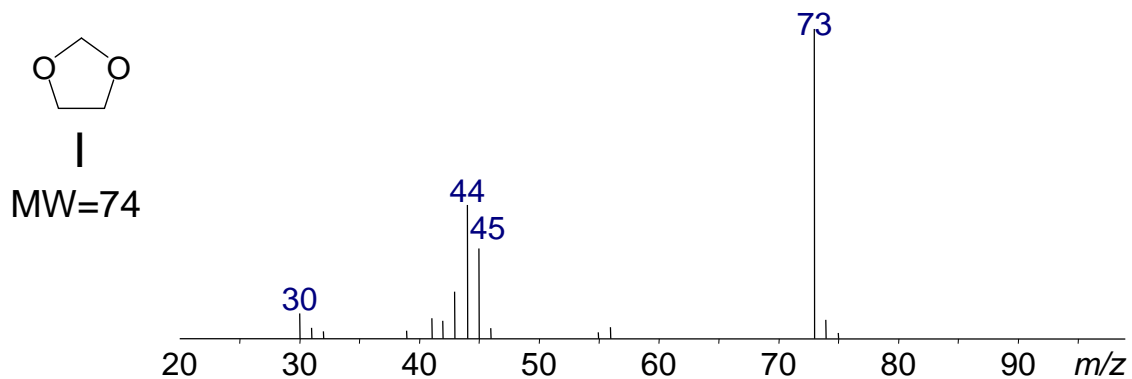
ボディ

分析試料をカッターナイフで薄片に切り出し、測定に供した。

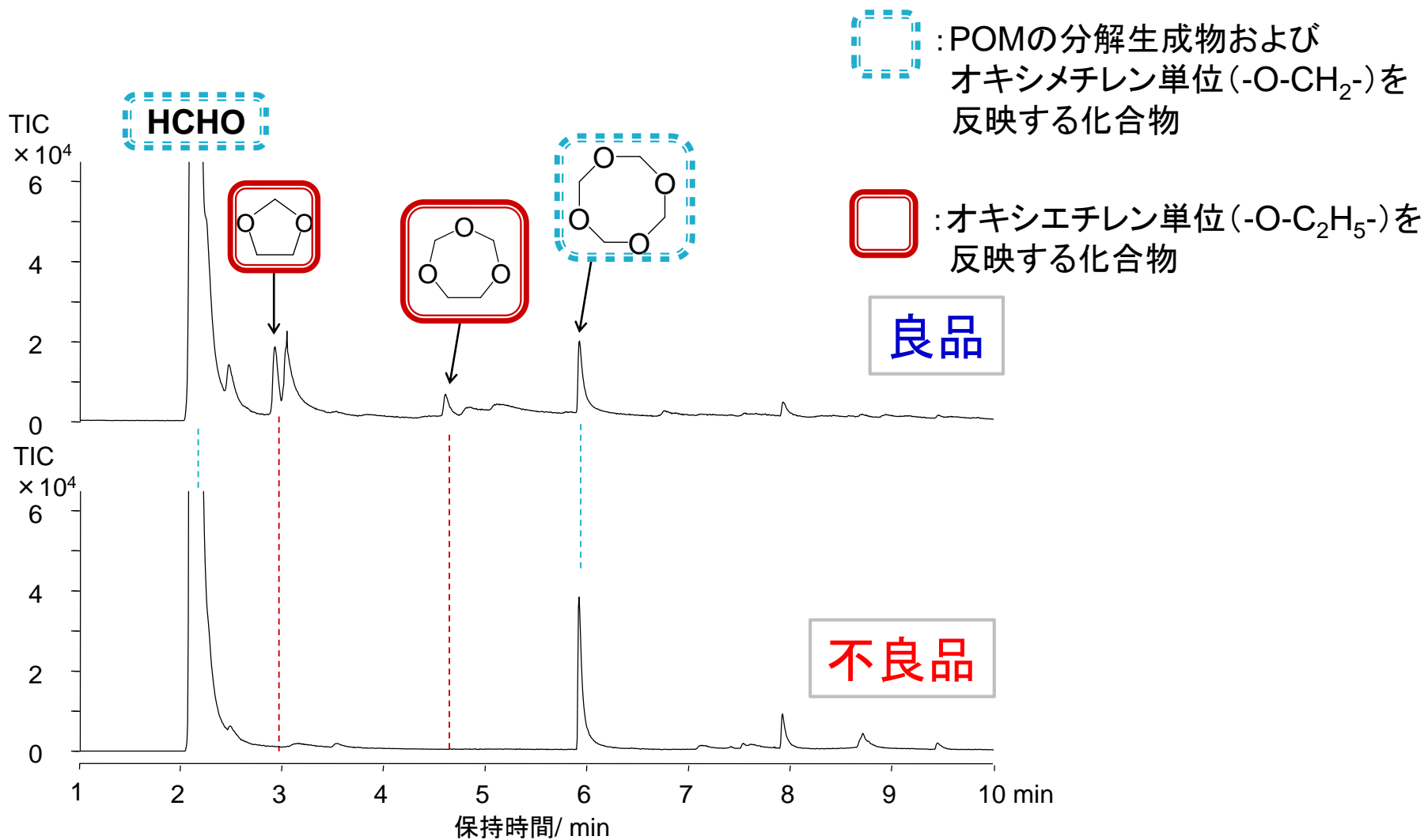
良品・不良品のEGAプロフィール



環状エーテルの質量スペクトル



良品・不良品のパイログラム(500°C)の部分拡大図



良品の樹脂成分 ... エチレンオキサイドとの共重合体
 不良品の樹脂成分 ... POMホモポリマー

まとめ

- ▶ アロマ拡散用エアポンプのPOM樹脂製機械部品についてPy-GC/MSシステムを用いて分析を行った結果、良品試料のみにおいてオキシエチレン単位を含む化合物を検出した。
- ▶ 不良品となった原因は、高温度 および(または)高湿度条件下での使用が最適では無い樹脂が使われたことが原因と推察される。

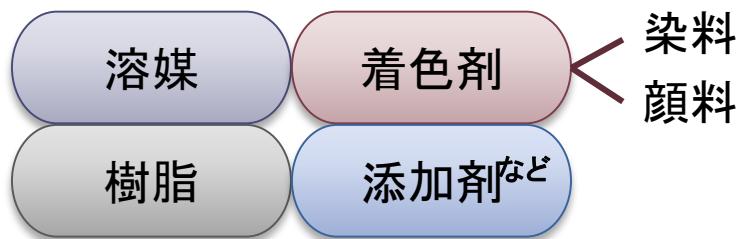
良品の樹脂 … エチレンオキサイドとの共重合体

不良品の樹脂 … POMホモポリマー

4. 黒インキの良品・不良品分析

背景・目的

インク



試料

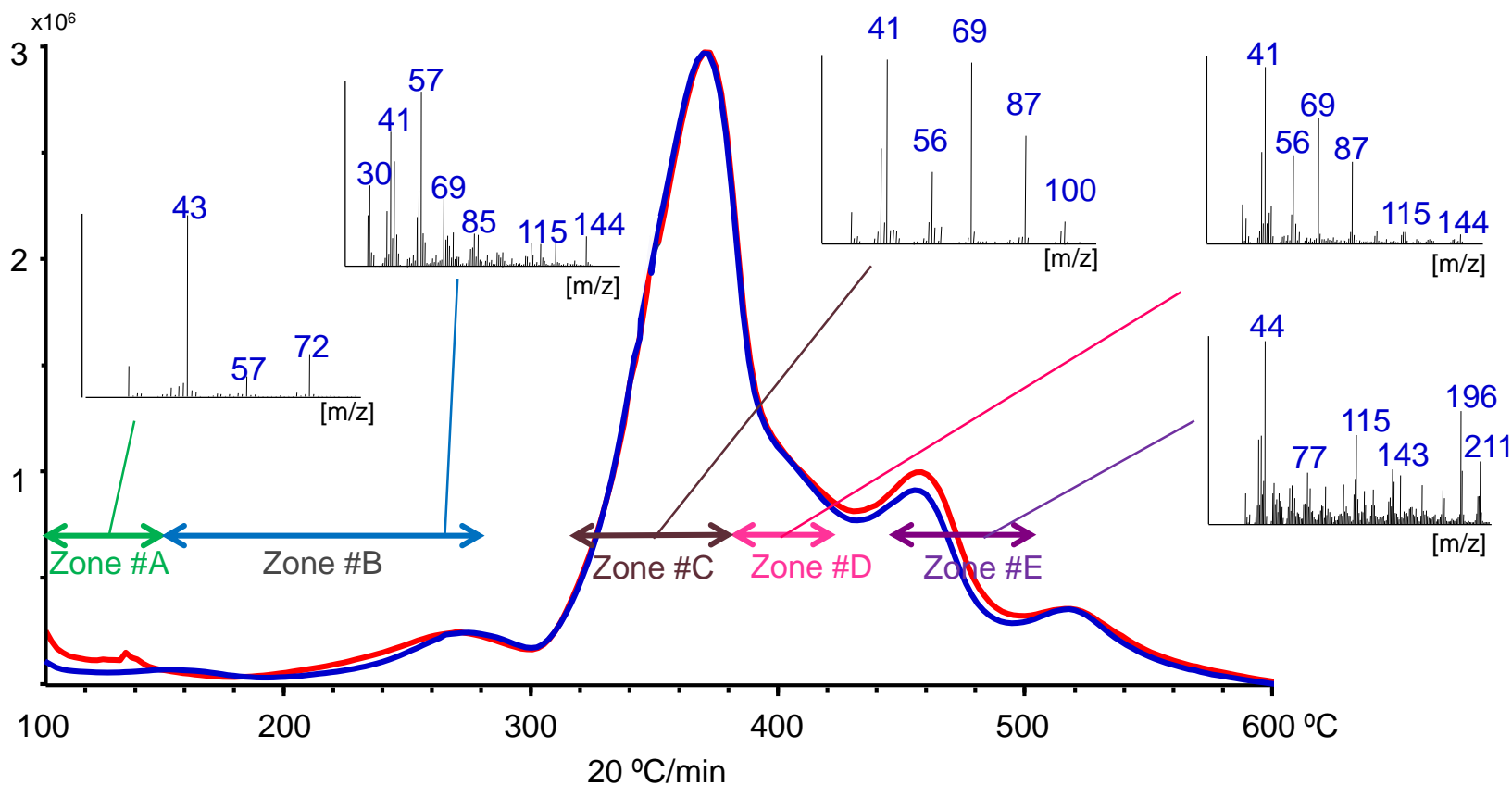
- ・黒色インク良品
- ・黒色インク不良品

Py-GC/MS法、発生ガス分析(EGA)-MS法および
ハートカット(HC)-GC/MS法を併用し、
合成染料の良品・不良品の異同識別を行う

インク(良品・不良品)の EGA-MS 測定

インク良品 (0.602 mg)

インク不良品 (0.571 mg)

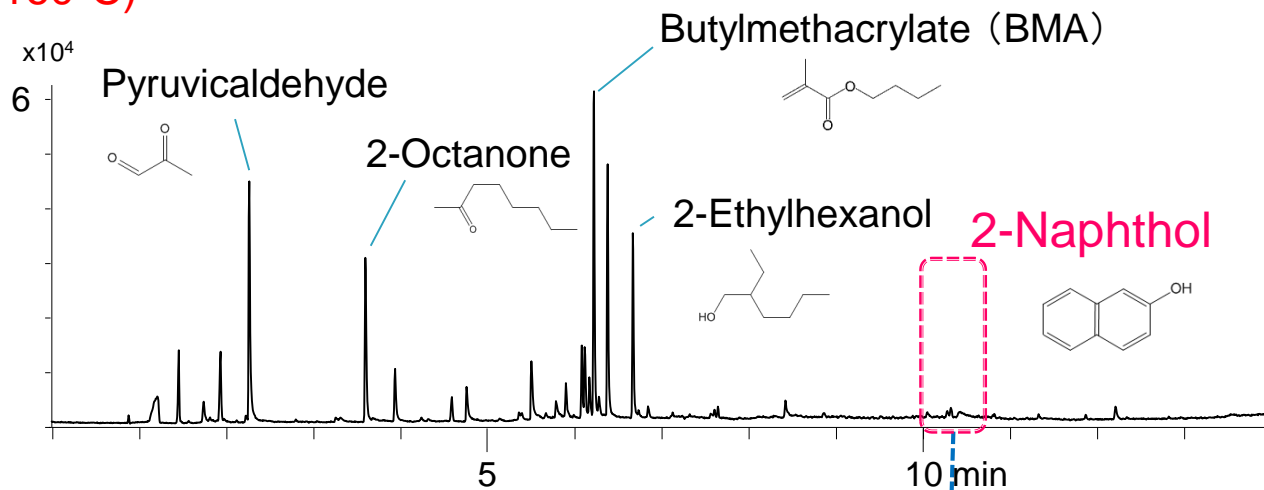


インク Zone #AのHC-GC/MS クロマトグラム

Zone #A (100 - 160°C)

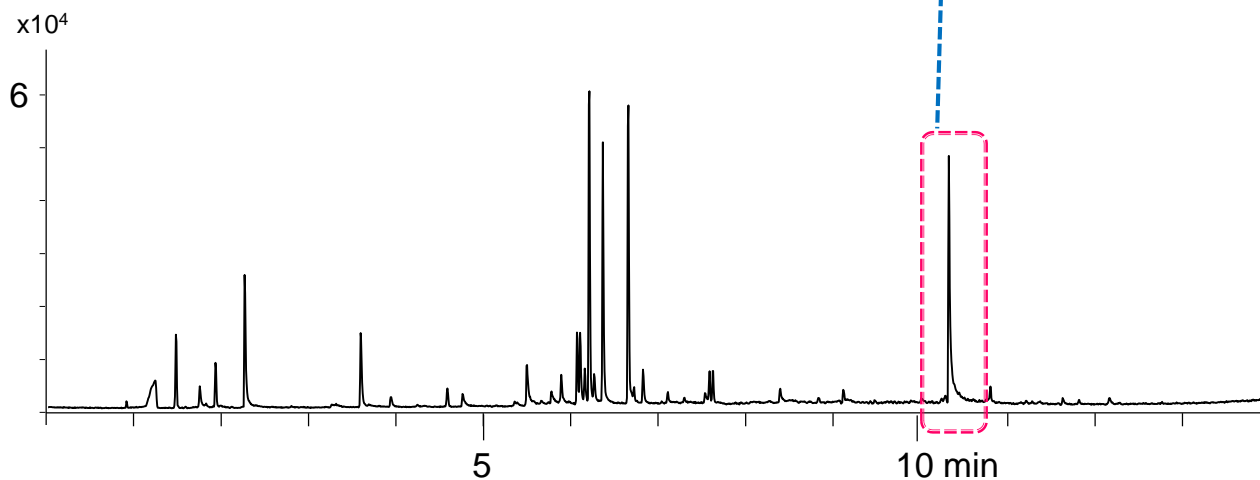
良品

(0.099 mg)



不良品

(0.102 mg)



インクの主成分と染料

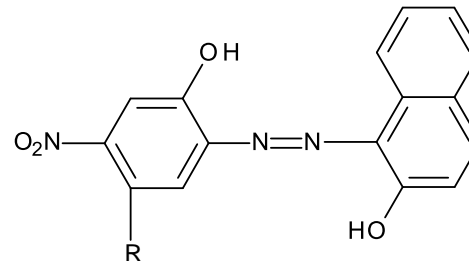
黒色インクの主成分

材料	含有率 (%)
溶媒	75~<85
染料	2~<5
樹脂	5~<10

染料 (Solvent Black 29)

染料 (Lot #A)

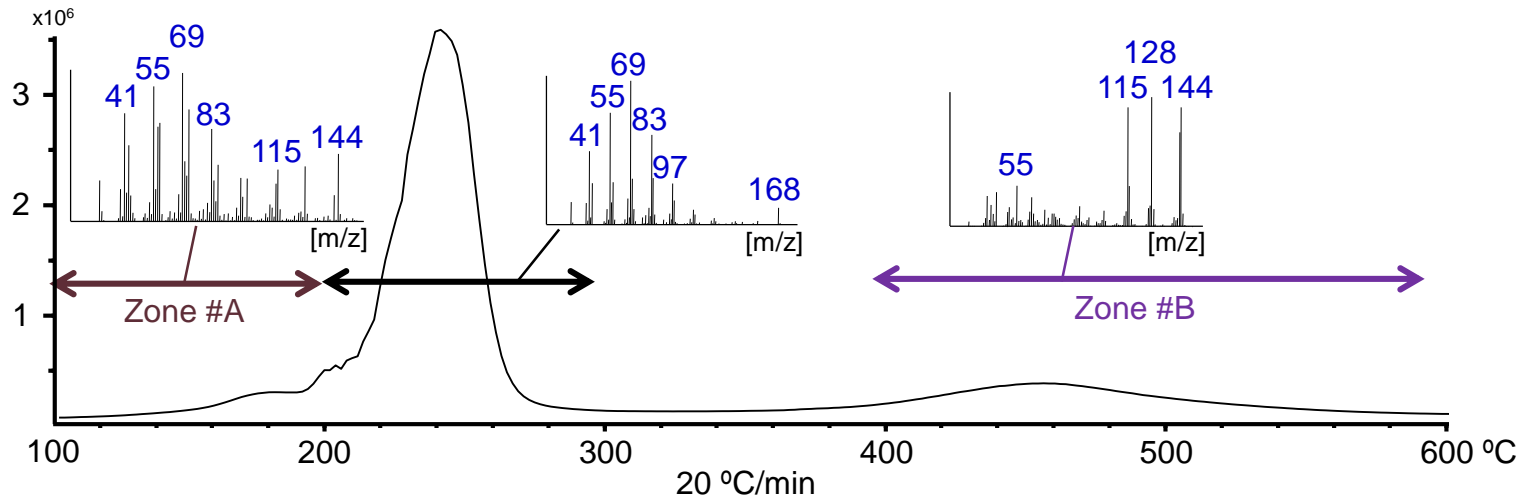
染料 (Lot #B)



染料 (Solvent Black 29) の EGA-MS サーモグラム

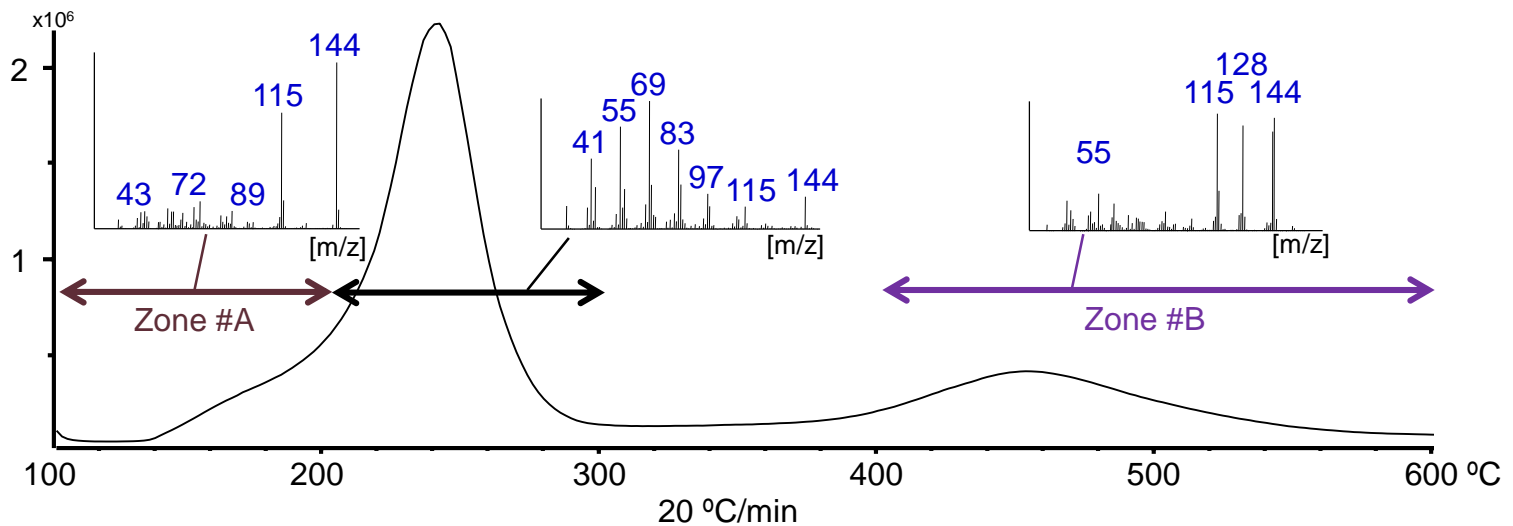
染料 (Lot #A)

(0.542 mg)

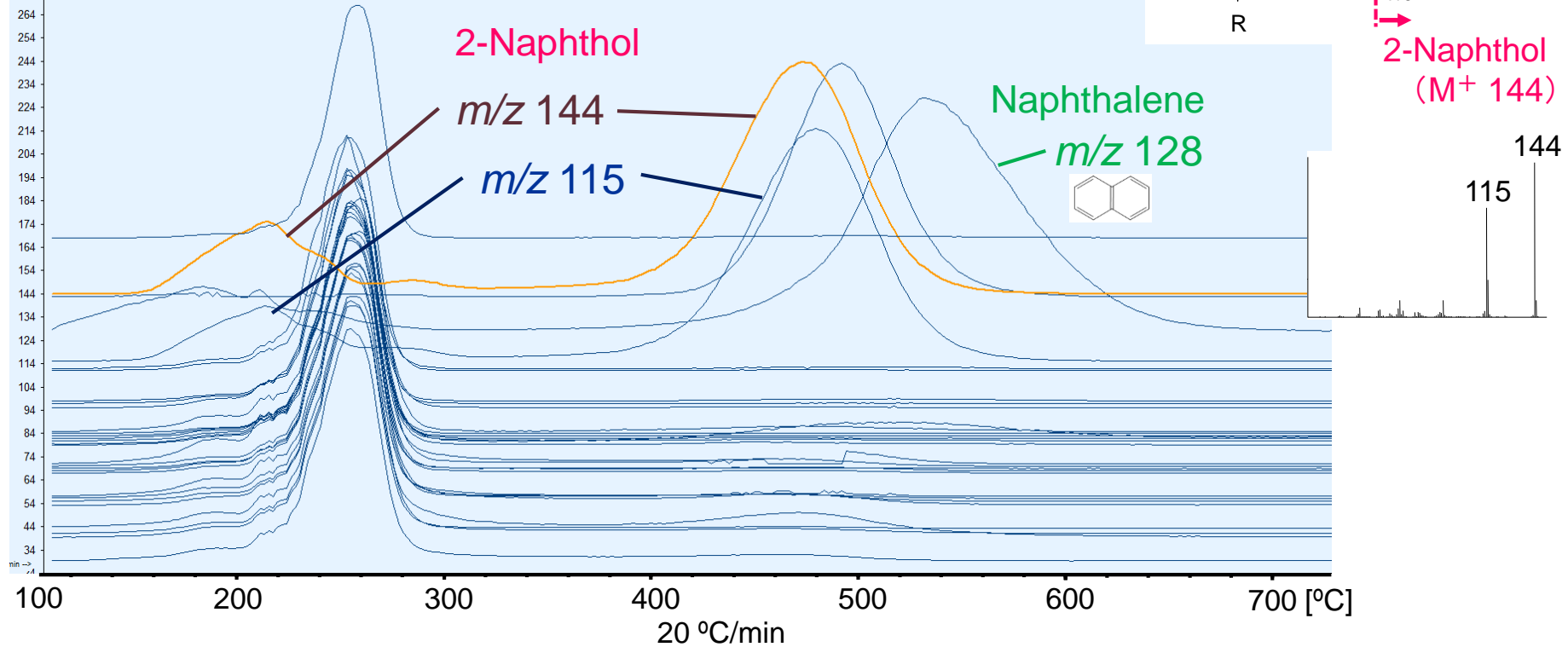
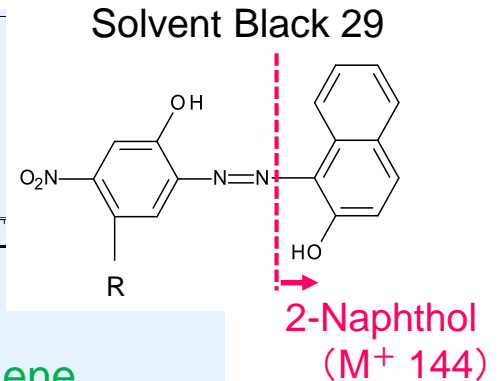
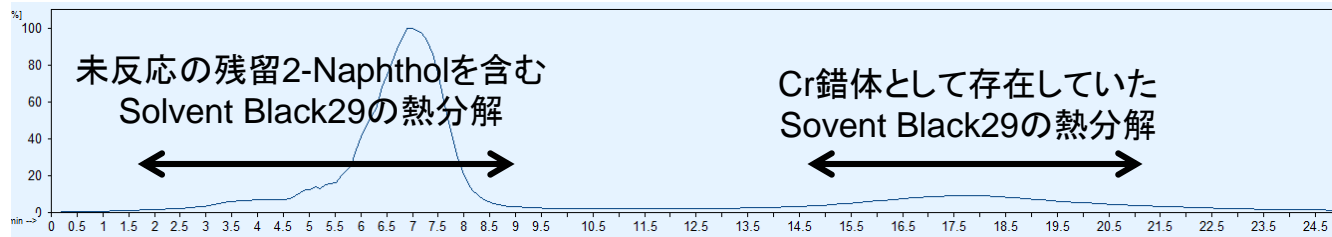


染料 (Lot #B)

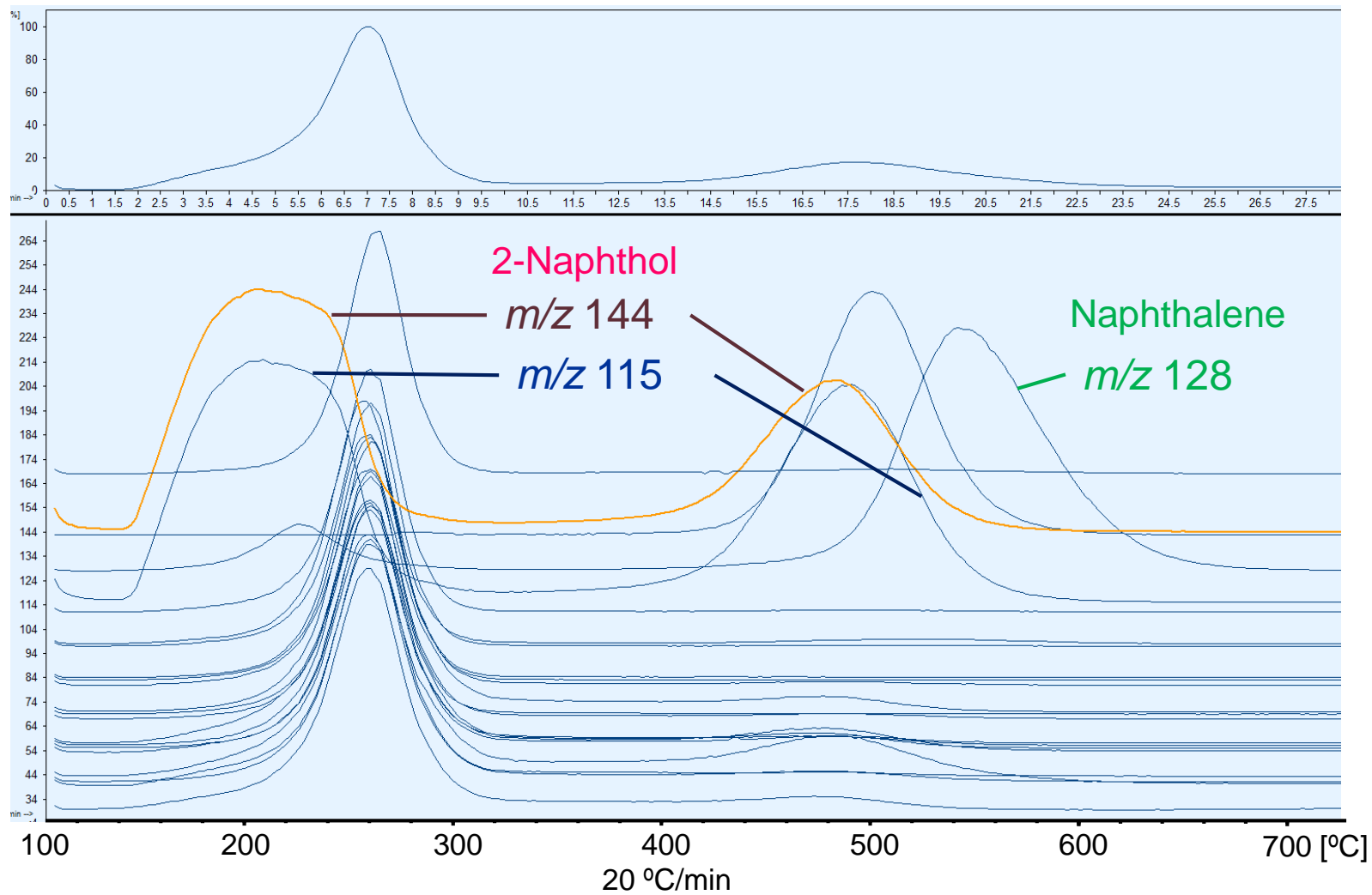
(0.573 mg)



染料 (Lot #A) の2次元 サーモグラム



染料 (Lot #B) の2次元 サーモグラム

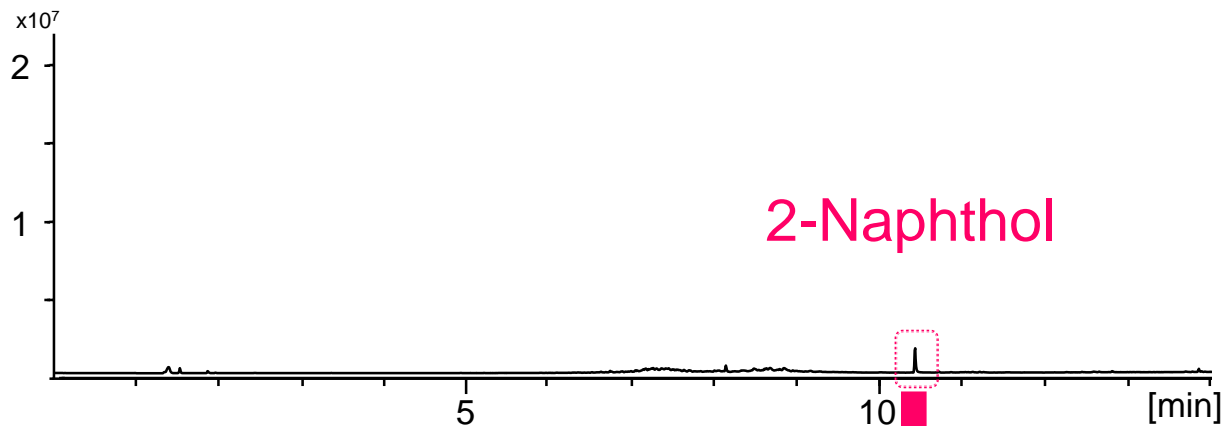


染料の HC-GC/MS クロマトグラム

Zone #A (100 - 200°C)

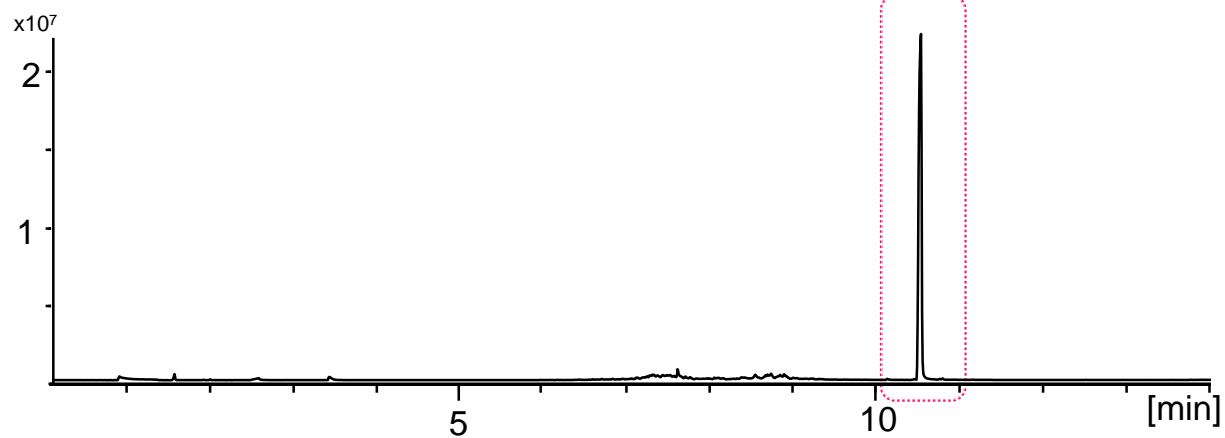
染料 (Lot #A)

(0.102 mg)



染料 (Lot #B)

(0.108 mg)

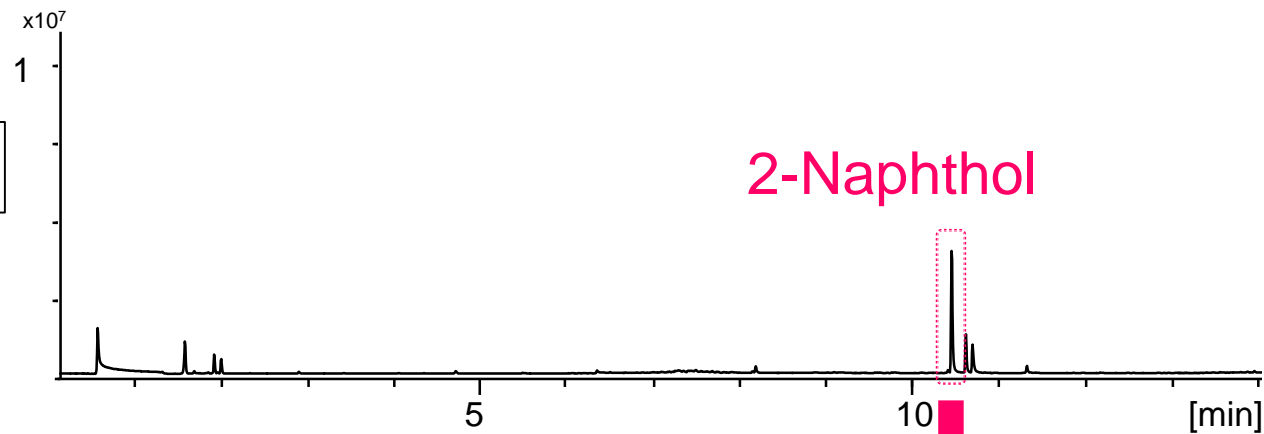


染料の HC-GC/MS クロマトグラム

Zone #B (400 - 600°C)

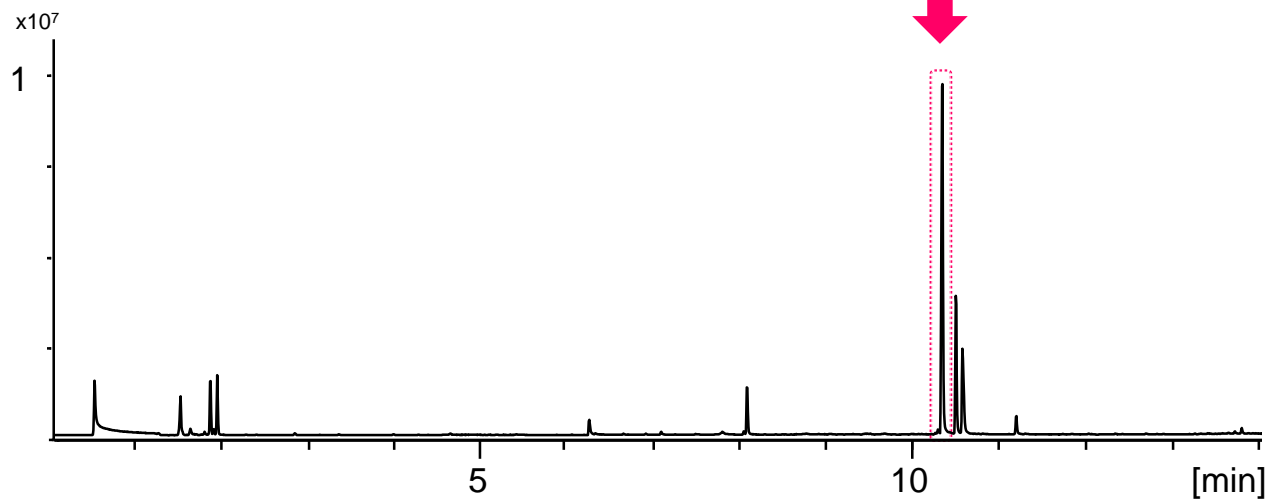
染料 (Lot #A)

(0.102 mg)



染料 (Lot #B)

(0.108 mg)



まとめ

1. インクの不良（乾きにくい）品 には2-Naphtholが特異的に多く含有されていた。
（因果関係を確定するためには、良品に2-Naphtholを添加して不良になることを確認する必要がある。）
2. 染料を EGA-MS 法で分析したところ、サーモグラムの<200°C領域では染料(Lot #A)と比較して染料(Lot #B)は 2-Naphthol が多く観測された。
3. 染料を HC-GC/MS 法で分析したところ、Zone #A (100 - 200°C) では未反応で残留したと思われる 2-Naphthol が、染料(Lot #A)と比較して染料(Lot #B)では約15倍観測された。

EGA-MS 法および HC-GC/MS 法を併用することで、
インクの良品不良品の異同識別ができた。
また、その差はインク中の染料の成分の違いに由来
することが分かった。

ご清聴ありがとうございました。



FRONTIER LABORATORIES LTD.