

MHE法によるUV硬化樹脂中の残留モノマーの定量分析

石井 寿成

ユーザーベネフィット

- ◆ 溶媒抽出法より簡便な前処理で、ポリマー中の残留モノマーの簡易定量ができます。
- ◆ プレポリマーに残留した高濃度のモノマー成分も定量できます。
- ◆ GCMSsolution™のMHEモードで簡単に設定できます。

■はじめに

ポリマー中の残留モノマー量は、ポリマーの品質を管理する上で非常に重要です。GC、GCMSを用いた定量方法として溶媒抽出法がありますが、抽出溶媒や、ポリマー除去の方法など複数の前処理条件の検討が必要です。

マルチプルヘッドスペース抽出法（MHE法）は、ポリマーをバイアルに入れて加熱し、発生したガス量から残留モノマーの量を推定する簡便な定量法です。

今回は、HS-20/GCMS-QP2020 NX（図1）を用いて、UV硬化樹脂中の4-Hydroxybutyl acrylate（4-HBA）の定量を行いました。



図1 GCMS-QP™2020 NX / HS-20

■MHE法の原理・計算手法

MHE法では、繰り返し抽出測定により得られたピーク面積の総和を求めて定量します。しかし、発生ガスが出なくなるまで繰り返すことは現実的ではありません。そこで、数回の抽出測定による面積値から回帰式を求め、総面積を算出します。

計算方法を図2に示しました。ピーク面積は指数的に減衰するため、式(1)に近似することが可能です。これを変形すると、式(2)になります。ここから、総面積（ $\sum A_n$ ）は式(3)のように表すことができます。この式が収束して、式(4)が得られます。

実際の計算では、式(4)の右辺に抽出一回目の面積値（ A_1 ）と導関数の値（ e^{-k} ）を代入して、総面積を求めます。

$$A_n = A_0 e^{kn} \quad \dots(1)$$

$$A_n = A_1 e^{(1-n)k} \quad \dots(2)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n = A_1 (1 + e^{-k} + e^{-2k} + e^{-3k} + \dots) \quad \dots(3)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n = \frac{A_1}{(1 - e^{-k})} \quad \dots(4)$$

この式を使用します。

※弊社専用の表計算シートも用意しているので、お問い合わせください。

図2 MHE法の計算方法

■分析条件

表1に、分析条件を示しました。
MHEモードは、GCMSsolutionの「HS-20」>「詳細」>「分析モード」から選択できます。

表1 GCMS装置構成および分析条件

モデル	: GCMS-QP2020 NX
サンプラー	: HS-20
HS-20	
モード	: ループ
分析モード	: MHE
オープン温度	: 200 °C
サンプルライン温度	: 210 °C
トランスファーライン温度	: 220 °C
バイアル加圧用ガス圧力	: 150 kPa
バイアル保温温度	: 30.00 min
バイアル加圧温度	: 0.50 min
加圧平衡化時間	: 0.10 min
ロード時間	: 0.50 min
ロード平衡化時間	: 0.10 min
注入時間	: 0.10 min
ニードルフラッシュ時間	: 2.00 min
GC	
注入方法	: スプリット
スプリット比	: 100
キャリアガス	: He
キャリアガス制御	: 線速度 (50 cm/s)
カラム	: SH-Stabilwax™ (30 m × 0.32 mm I.D., 0.50 μm)
カラム温度	: 100 °C - 10 °C/min - 240 °C (3 min)
MS (EI法)	
イオン源温度	: 200 °C
インターフェース温度	: 250 °C
チューニングモード	: 標準
測定モード	: Scan (m/z35-500)
イベント時間	: 0.3 秒

■ 検量線の作成

4-HBAの標準原液を0.2 mg、0.5 mg、1.0 mgずつバイアルに封入し、MHEモードで5回繰り返し抽出を行いました。そのときの各面積値 (m/z 71) と総面積値を表2に示しました。総面積値と添加量とで作成した検量線を図3に示しました。

表2 4-HBA標準品のピーク面積値 (m/z 71) まとめ

	0.2 mg	0.5 mg	1.0 mg
1回目 (A ₁)	2821813	7345450	12890402
2回目 (A ₂)	2198155	5946814	10720733
3回目 (A ₃)	1653338	4614792	8858869
4回目 (A ₄)	1227376	3533866	7109633
5回目 (A ₅)	909893	2667265	5551605
A ₀	3824989	9717081	16212460
e ^k	e ^{-0.284635552}	e ^{-0.25465181}	e ^{-0.209552076}
総面積	15441297	43222830	85756350

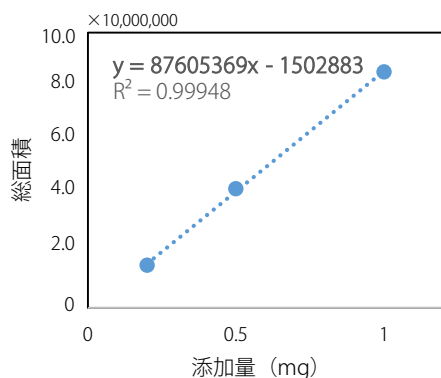


図3 検量線

■ 実試料分析

未処理の樹脂 (プレポリマー) と特定波長のUV (365 nm、385 nm) を照射した樹脂を分析しました。プレポリマーは残留モノマー量が多いことが予想されるので、4.00 mgのみバイアルに封入しました。

UV 365 nmを照射した樹脂のクロマトグラムを以下の図4に示しました。繰り返し抽出で面積が減衰していることが分かります。4-HBAの総面積値、検量線を用いて計算した定量値を表3に示しました。

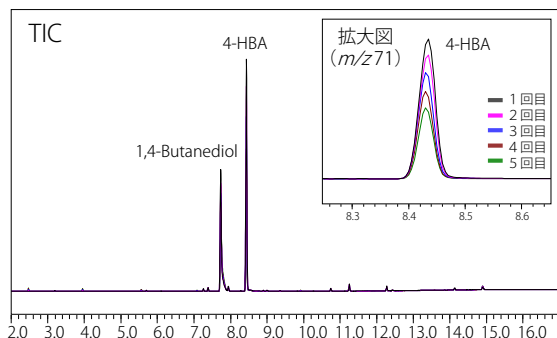


図4 UV 365 nmを照射した樹脂のクロマトグラム

表3 樹脂中4-HBAの定量値まとめ

サンプル	プレポリマー	365 nm照射	385 nm照射
封入量	4.00 mg	20.4 mg	19.7 mg
1回目 (A ₁)	10887784	4518107	8469637
2回目 (A ₂)	8975177	3953648	7438313
3回目 (A ₃)	7333926	3299778	6181623
4回目 (A ₄)	5883188	2703780	5084268
5回目 (A ₅)	4483076	2143226	4020655
A ₀	13853155	5630368	10565937
e ^k	e ^{-0.219702788}	e ^{-0.187154976}	e ^{-0.187057866}
総面積	70234076	32986937	61932431
4-HBA濃度 (%)	20.5	1.92	3.67

■ 結果まとめ

プレポリマーがUV照射によって硬化し、20%程度残留していた4-HBAが数%まで減少していることが分かります。また、UV 365 nm照射による処理の方が残留モノマー量が少なく、硬化が進んでいることが分かります。また、GCMSのマスペクトル解析から、1,4-Butanediolのような4-HBA以外のモノマー成分が含まれていることが分かりました。

このように、MHE法で残留モノマー量の傾向を把握し、硬化条件の検討などを行うことができます。

今回は粘着質の試料であったため、そのままバイアルに封入しましたが、完全に硬化した試料は凍結粉碎などの前処理を行うことを推奨します。

■ MHE法に対する装置の提案

MHE法では、連続してヘッドスペース抽出を行うため、キャリアオーバーの少ないHS-20シリーズを推奨します。

また、高濃度試料を分析する際は、試料負荷量に適した内径の太いカラムを使用する必要があります。島津の差動排気システムでは、太い内径のカラムでも真空を保つことが可能です。

GCMS-QPおよびGCMSsolutionは、株式会社 島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。Stabilwaxは、Restek Corporationの米国およびその他の国における商標または登録商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00174-JP 初版発行：2021年6月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2021