

高分子材料の光・熱・酸化劣化の迅速分析を可能にする

Xeアーク光源を用いた

“マイクロUV照射装置” UV-1047Xe

日本国特許:第4571892号, US特許:US7655185B2, EPC: EP1742035



マイクロUV照射装置 (UV-1047Xe) と GC/MSを組合せた特長

高分子材料の耐候性劣化試験では、野外暴露による方法やウェザーメーターが用いられていますが、その測定には通常数週間から数ヶ月を要しています。弊社では、それらの補助的手段として、重水素ランプを用いた紫外線 (UV) 照射と多機能パイロライザーを組合せたオンライン紫外線照射/熱分解-GC/MS (UV/Py-GC/MS) を製品化しましたが、今回、約2000倍のUV強度をもつキセノンランプを用いて測定時間を著しく短縮することが可能となりました。

UV/Py-GC/MS法の特長 —— この測定システムは以下の2つの分析手法を用いて、光・熱・酸化劣化過程での高分子材料の化学変化を総合的に解析して、耐候性を迅速に評価し、材料設計や開発に寄与する重要な情報を提供します。さらに高分子材料中の酸化防止剤など各種添加剤の影響や、UV硬化、光化学反応解析への応用分析も可能です。

1. 光・熱・酸化劣化過程で生成する揮発性劣化生成物の分析

高分子材料を空気雰囲気下で加熱しながら数時間UV照射する過程では、微量の光・熱・酸化劣化生成物がしばしば生成します。それらをオンラインで分離カラム先端に冷却捕集した後に、熱脱着(TD)-GC/MS分析することで、それら化学種の定性・定量分析が可能です。

2. 光・熱・酸化で劣化した高分子材料の分析

上記1.の揮発性劣化生成物の分析後に、光・熱・酸化により劣化したポリマーを、発生ガス分析 (EGA-MS) 法あるいは瞬間熱分解分析 (Py-GC/MS) 法を用いて、劣化による高分子材料の構造変化を解析することが可能です。

UV/Py-GC/MS システムの構成と基本特性の検討

UV/Py-GC/MSシステムの構成を図1に示します。本装置は、キセノン (Xe) アークランプからの280-450 nm (Optionフィルターにより、300-400 nmも可) の波長範囲の光を、光ファイバーケーブルを介して、多機能パイロライザーの中心部付近に導入し、試料カップ中に採取した試料に直接照射します。試料は、UV照射中は空気などの所望する雰囲気下で、所定温度に加熱します。そして、光・熱・酸化劣化により発生する揮発性生成物を、液体窒素に浸漬したキャピラリー分離カラム先端部に冷却捕集し (オプションでマイクロジェット・クライオトラップも使用可)、その後TD-GC/MS分析します。さらに、試料カップ内の劣化ポリマーは、EGA-MS法やPy-GC/MS法により測定が可能です。

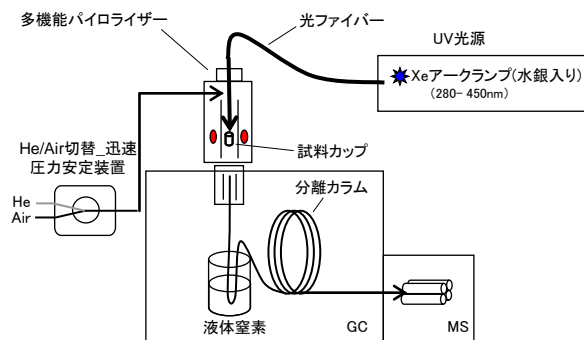


図1 UV/Py-GC/MS システムの構成

ポリスチレン (PS) のUV照射中における光・熱・酸化劣化の揮発性生成物および劣化PSの分析

1. UV照射中に生成する揮発性生成物の分析

PSを空气中で60°Cに加熱しながら、UVを1時間照射した場合と、しない場合の揮発性劣化生成物のクロマトグラムを図2に示します。UV照射により、各種の光・熱・酸化劣化生成物が観測されましたが、その主要なベンズアルデヒド (BA)、アセトフェノン (AP)、安息香酸 (BAc) の繰返し測定における相対標準偏差 (表1参照) はピーク面積値の相対比からBAとAPについては7%以下と比較的良好な値でありました。ここでAIBNはPSの合成に使用したものです。

2. 劣化したPSの分析

劣化ポリマーのEGAおよびPy-GC/MS法による測定から、PSの構造変化に関する情報が得られます。EGAサーモグラム (図3) では、PSのピーク頂温度がUV照射により6°C低温側へシフトし、さらに熱分解開始温度も360から300°Cへと大きく低下しました。この結果から、光・熱・酸化劣化過程での基材ポリマーの分子量低下が推定されます。また、図4のパイログラムからは、スチレントライマーのピーク面積が、UV照射後では減少していることから、ポリマーのスチレン連鎖の低下などの骨格構造の変化が推定されます。

試料量: 20 µg (薄膜), 温度: 60°C, 照射時間: 1時間, 雰囲気ガス: 空気, カラム流量: 1 mL/min, スプリット比: 1/10, Ultra ALLOY金属キャピラリーカラム: UAL30m (0.25 φ) 0.5 µm, GC: 50 - 240°C (20°C/min)

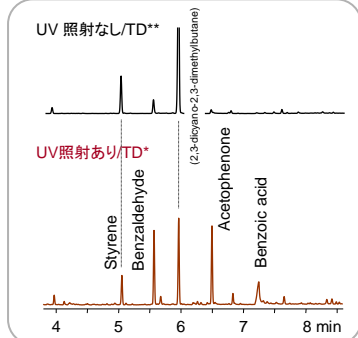


図2 揮発性劣化生成物のクロマトグラム

*: UV照射中に生成した揮発性成分の分析, **: UV照射なしでの揮発性成分の分析

表1 PSの揮発性劣化生成物の繰返し分析測定における再現性

	ピーク面積比		
	BA m/z=106	AP m/z=120	BAc m/z=122
1	0.483	0.235	0.282
2	0.471	0.237	0.292
3	0.512	0.244	0.245
4	0.485	0.249	0.267
5	0.424	0.228	0.348
平均	0.475	0.239	0.286
RSD%	6.78	3.30	13.5

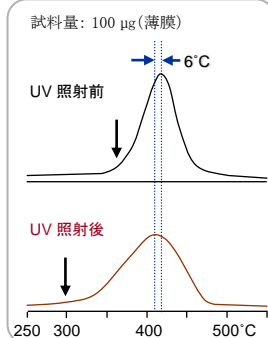


図3 EGAサーモグラム

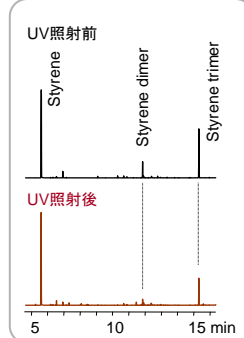
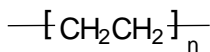


図4 パイログラム (600°C)

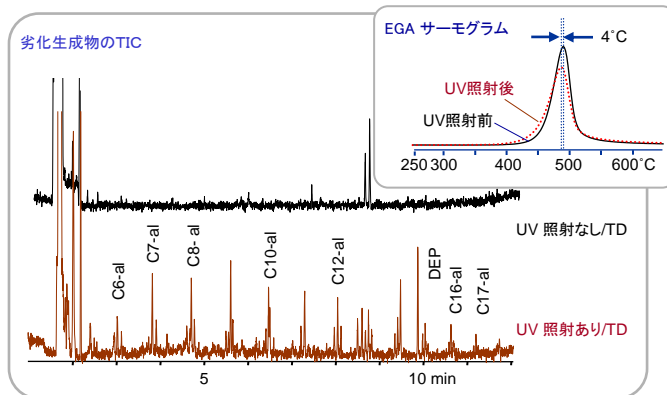
UV/Py-GC/MS システムを用いた分析応用例 – その1

1. 高密度ポリエチレン(HDPE)

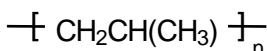


UV照射により、劣化生成物としてアルデヒド類が観測されました。これらは、光・熱・酸化劣化によりポリマー主鎖の開裂とそれに引き続き酸化反応により生成したものと考えられます。また残留している劣化ポリマーについて行ったEGA分析では、主ピークが4°C低温側へシフトしていることが観測されたことから、UV照射過程において、ポリマー骨格が開裂して、基材ポリマーの分子量低下が起こっていることが示唆されました。

照射温度: 60°C、UV照射時間: 3時間、試料量: 100 μg (粉末)、雰囲気ガス: 空気、スプリット比: 1/10、分離カラム: UA1、30m (0.25 φ) 0.5μm、GCオープン: 40 – 320°C (20°C/min)、UV照射後の熱脱着: 200°C(5分)

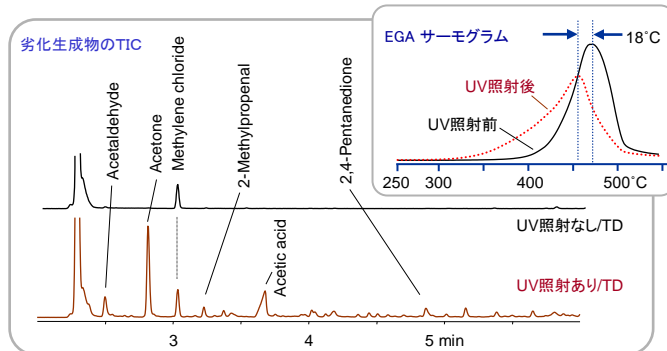


2. ポリプロピレン(アイソタクティック) (PP)

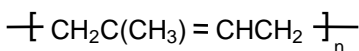


UV照射による揮発性の劣化生成物として、酢酸やアルデヒド類およびケトン類などが観測されました。また引き続き行ったEGA法によるUV照射後の劣化ポリマーの分析では、主ピークが低温側へシフトしており、さらに熱分解開始温度も400°Cから320°Cへと低下していることが観測されたことから、ポリマー骨格の開裂分解に伴う基材ポリマーの分子量低下が示唆されます。

照射温度: 60°C、UV照射時間: 1時間、その他の条件: 上記HDPEと同じ

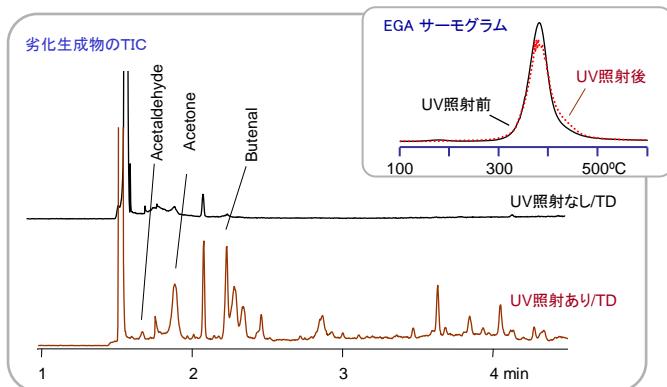


3. 天然ゴム (ポリイソプレン) (NR)

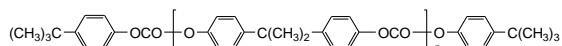


UV照射による揮発性の劣化生成物として、各種のアルデヒド類やケトン類および有機酸などが観測されました。また引き続き行ったEGA法によるUV照射後の劣化ポリマーの分析においては、サーモグラムの高温部でのわずかなシフトが観測されたことから、架橋反応による基材ポリマーの分子量増加が示唆されます。

照射温度: 60°C、UV照射時間: 1時間、その他の条件: 上記HDPEと同じ

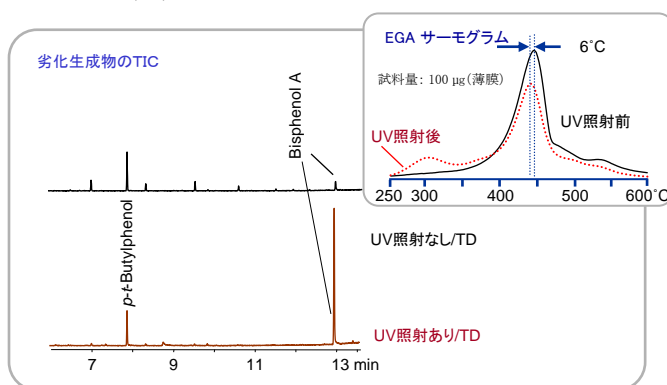


4. ポリカーボネート (PC) (溶液法)



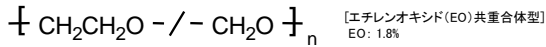
UV照射によりPCの末端封止剤の残留-p-ブチルフェノールに加え、モノマー(ビスフェノールA)が大きく観測されました。これは、劣化の過程でポリマー鎖中のカーボネート結合の開裂が繰り返し起きることによって、生成したものと考えられます。引き続き行ったEGA法による劣化ポリマーの分析では、UV照射後に、主ピークが低温側へシフトしていることが観測されたことから、ポリマー骨格の開裂分解に伴う基材ポリマーの分子量低下が示唆されます。

照射温度: 60°C、UV照射時間: 1時間、試料量: 10 μg (薄膜)、UV照射後の熱脱着: 330°C(5分)、その他の条件: 上記HDPEと同じ



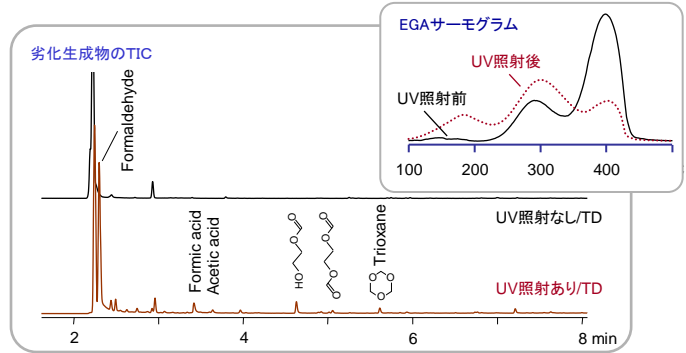
UV/Py-GC/MS システムを用いた分析応用例 - その2

5. ポリアセタール



揮発性の劣化生成物として、ポリアセタールのモノマー（ホルムアルデヒド）、トライマー（トリオキサン）およびエチレンオキシド単位を反映したエチレングリコールの蟻酸エステルが観測されました。引き続き行ったEGA法による劣化ポリマーの分析では、UV照射後では、230℃以下における発生ガス量の顕著な増加が観測され、劣化により基材ポリマーの熱安定性が大きく低下していることが分かります。

照射温度: 60℃、UV照射時間: 1時間、その他の分析条件: 上記HDPEと同じ

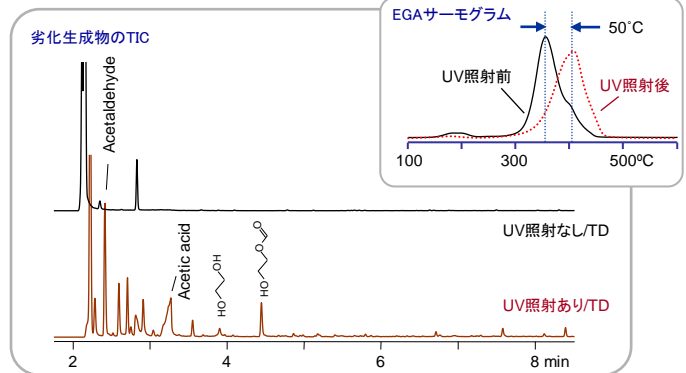


6. ポリヒドロキシエチルメタクリレート

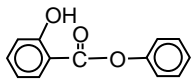


揮発性の劣化生成物として、酢酸や側鎖の脱離によって生成したエチレングリコールおよびその蟻酸エステルが観測されました。引き続き行ったEGA法による劣化ポリマーの分析では、UV照射後では、サーモグラムのピーク頂が、高温側へ大きくシフトしており、ポリマー骨格の分解と競合する分子量の増加を伴う架橋反応が起こっていることが示唆されます。

照射温度: 60℃、UV照射時間: 1時間、UV照射後の熱脱着: なし、その他の分析条件: 上記HDPEと同じ



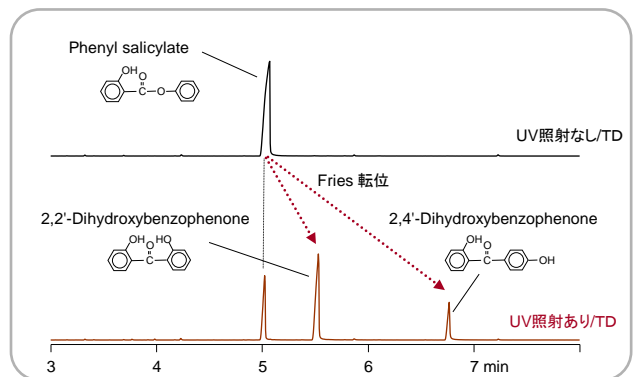
7. 光化学反応への応用例 (サリチル酸フェニルのフリース転位反応)



照射温度: 40℃、UV照射時間: 2時間
UV照射後の熱脱着: 40-250℃

試料量: 5 μg (薄膜)、雰囲気ガス: He、スプリット比: 1/50、
Ultra ALLOY金属キャピラリーカラム: UA-Fries, 15 m (0.25 φ) 0.05 μm
GCオープン: 60 - 220℃ (20 °C/min)

紫外線吸収剤として、化粧品などに添加されているサリチル酸フェニルは、UV照射による光フリース転位により、紫外線をより吸収する2,2'-および2,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンとなることが知られています。右図は、この光化学反応過程をオンラインで分析したものです。



仕様 ■ 照射光の波長範囲(ファイバー先端部): 280~450 nm [Xeアークランプ(Hg入り)使用]

■ 放射照度: 365 nmで > 60 mW/cm²、280~450 nmで > 700 mW/cm²

■ 放射照度制御: 0~100% (1%毎)、照射時間 (1分~999時間59分: 1分毎): PCコントロール (RS-232C使用)

■ 適用機種: フロンティアラボ社製各種パイロライザーとGC/MSとの組合せ(既存のパイロライザーを変更なしに適用可能)

標準付属品: UV光源部、光ファイバー/サンプラー部、He/Air切替、迅速圧力安定装置、Ultra ALLOY[®]金属キャピラリーカラム、Liq N₂容器など

オプション: Xeアークランプ(Hgなし)、2種のフィルター(透過範囲): 280~400 nm、350~400 nm、各種分離カラム

ユーザー準備品: 圧縮空気ポンプ (300~500 kPa)、液体窒素、AC: 100~240V電源 (300W)



フロンティア・ラボ株式会社

〒963-8862 福島県郡山市菜根 4-16-20

TEL: (024) 935-5100 FAX: (024) 935-5102

www.frontier-lab.com/jp