

反応熱分解GC-TOFMSによる紫外線照射した ポリエチレンテレフタレートの構造変化の解析

関連製品：質量分析計(MS)

はじめに

高分子材料は光、酸素、熱などの影響により劣化することが懸念され、それに伴う構造変化の評価は非常に重要である。熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析 (Py-GC-MS) 法は、高分子材料分析に幅広く活用されており、ポリマーの構造解析に有効な手法である。しかし、ポリエチレンテレフタレート (PET) をはじめとする主鎖にエステル結合を含む縮合系ポリマーは、熱分解GC-MS法による分析では試料の大部分が固形残留物として試料カップに残存することや、極性成分によりブロードなピログラムが得られること等から解析が困難になることが知られている^{1), 2)}。これに対し、エステル結合の加水分解と副反応を抑えるメチル誘導体化を同時に行える反応熱分解GC-MS法は縮合系ポリマーの分析に適しており、PETの微小な構造変化の分析に有効な手法と考えられる。

熱分解生成物はライブラリーデータベースに未登録であるケースが多い。従って、飛行時間質量分析計 (TOFMS) で得られる精密質量マスペクトルを用いてソフトイオン化法で生成する分子イオンや、電子イオン化 (EI) 法で生成するフラグメントイオンから構造推定を行うことが重要である。しかし、構造推定は解析者自身による考察が必要であり、その作業には質量分析や科学に関する知見と多くの時間が求められた。そこで、弊社では深層学習によるマスペクトル予測を組み込んだ網羅的な構造解析手法 (以後AI構造解析と称す) を搭載したソフトウェア msFineAnalysis AIを開発した。本ソフトウェアは、EI法とソフトイオン化法で得たマスペクトルを用いた“統合解析”で得た情報と、深層学習モデルにより得た予測マスペクトルを用いて構造を推定する。msFineAnalysis AIの概要はMSTips No. 388, 389, 390, 391で紹介している。

本MSTipsでは反応熱分解GC-TOFMSにより紫外線 (UV) 照射前後のPETフィルムの測定を行い、msFineAnalysis AIによる2検体差異分析およびUV照射後に特徴的な成分の構造推定を実施した結果について報告する。

実験

サンプルには市販のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを用いた。PETフィルムはUV硬化装置 ハンディキュアラブ (セン特殊光源社製、照度: 170 mW/cm², 発光長 30 mm, 主波長365 nm) を用いて、10時間UV照射した。

測定には、パイロライザーを装着したガスクロマトグラフ飛行時間質量分析計JMS-T2000GC (日本電子製) を使用した。

UV照射前後のサンプルを、水酸化テトラメチルアンモニウム 25%w/w メタノール溶液 (TMAH) 10 μ Lとともに測定に供した (EI法: n=3, FI法: n=1)。サンプル量は、EI法で0.2 mg、FI法で0.5 mgとした。得られたデータは、msFineAnalysis AI (日本電子製) を用いてUV照射0hとUV照射10hの2検体試料間の差異分析を行った後、UV照射後に特徴的な成分の定性解析および構造推定を行った。その他の詳細条件は、Table 1に示す。



ガスクロマトグラフ飛行時間質量分析計
JMS-T2000GC



msFineAnalysis AI

Table 1 Measurement and analysis conditions

Pyrolysis conditions		MS conditions	
Pyrolyzer	EGA/PY-3030D(Frontier Lab)	Spectrometer	JMS-T2000GC (JEOL Ltd.)
Pyrolysis Temperature	400°C	Ion Source	EI/FI combination ion source
GC conditions		Ionization	EI+:70eV, 300 μ A
Column	DB-5MS UI (Agilent Technologies)		FI+: -10kV
	30 m x 0.25 mm, 0.25 μ m	Mass Range	<i>m/z</i> 29 - 600
Oven Temperature	40°C (2 min) - 20°C/min	Data processing condition	
	-320°C (10 min)	Software	msFineAnalysis AI (JEOL Ltd.)
Injection Mode	Split mode (100:1)	Library database	NIST20, AI Library (JEOL Ltd.)
Carrier flow	He: 1.0 mL/min (Constant Flow)		

結果

差異分析によるUV照射後(10h)に特徴的な成分の検討

Figure 1にEI法で測定した結果のTICCを示す(青色:0h, 赤色:10hのオーバーレイ)。TICCより、PETの主鎖由来の反応熱分解生成物である3成分(A, B, C)が強く検出された。これらはUV照射前(0h)とUV照射後(10h)のサンプルにおける共通成分であった。UV照射前後のサンプルについて統計的再現性を考慮した2検体差異分析を行った結果、UV照射後に特徴的な成分がRT 9~13 min付近に12成分抽出された(Figure 1, Expand)。この12成分をmsFineAnalysis Allにより統合解析し、組成式を一意に決定した結果をTable 2に示す。Table 2中のID:001, 003, 010はNIST20を用いたライブラリーサーチの結果、類似度スコア750以上が得られておりピークリスト記載の化合物と推定された。これら3成分の構造式は、Table 3に示した。その他の9成分は類似度スコア750以下であり、ライブラリーデータベース未登録成分であると推測された。この9成分について、AI構造解析機能を用いて構造推定を実施した。

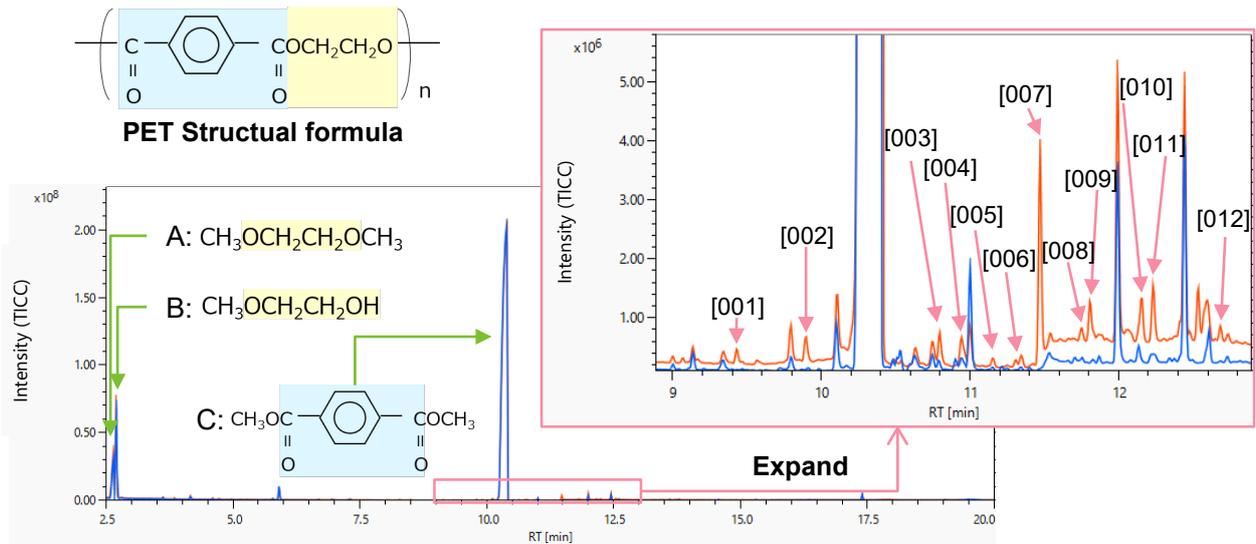


Figure 1 TICC of EI (Blue:0h, Red:10h)

Table 2 Peak list of Integrated Analysis Results

General				Variance Component Analysis Result			Total Result										
ID	RT [min]	Height [%]	IM m/z	Class	Log2(B/A)	p-value	Library Name	CAS#	Lib.	Similarity	$\Delta R1$ [iu]	Formula	DBE	Calculated m/z	Mass Error [mDa]	Isotope Matching	EI Fragment Coverage
001	9.43	0.19	166.06291	B Only	> 4	0.022	Benzoic acid, 4-methoxy-, methyl ester	121-98-2	replib	929	10	C9 H10 O3	5.0	166.06245	0.46	0.87	100
002	9.89	0.29	194.09373	B Only	> 4	0.016	-	-	-	-	-	C11 H14 O3	5.0	194.09375	-0.02	0.80	100
003	10.79	0.40	208.07287	B Only	> 4	0.017	1,3-Benzenedicarboxylic acid, 4-methyl-, dimethyl ester	23038-61-1	mainlib	869	3	C11 H12 O4	6.0	208.07301	-0.14	0.96	100
004	10.94	0.32	206.09353	A < B	1.22	0.010	-	-	-	-	-	C12 H14 O3	6.0	206.09375	-0.22	0.86	100
005	11.15	0.12	222.08814	A < B	1.60	0.044	-	-	-	-	-	C12 H14 O4	6.0	222.08866	-0.52	N/A	100
006	11.31	0.09	220.07349	B Only	> 4	0.042	-	-	-	-	-	C12 H12 O4	7.0	220.07301	0.48	0.89	95
007	11.47	2.47	224.06781	B Only	> 4	0.017	-	-	-	-	-	C11 H12 O5	6.0	224.06792	-0.11	0.95	100
008	11.74	0.15	232.07365	B Only	> 4	0.021	-	-	-	-	-	C13 H12 O4	8.0	232.07301	0.64	0.71	100
009	11.80	0.45	238.08321	B Only	> 4	0.011	-	-	-	-	-	C12 H14 O5	6.0	238.08357	-0.36	0.75	100
010	12.15	0.51	252.06218	A < B	> 4	0.025	1,2,4-Benzenetricarboxylic acid, trimethyl ester	2459-10-1	replib	900	37	C12 H12 O6	7.0	252.06284	-0.66	0.86	100
011	12.23	0.67	236.10388	B Only	> 4	0.045	-	-	-	-	-	C13 H16 O4	6.0	236.10431	-0.43	0.77	100
012	12.68	0.19	234.08788	B Only	> 4	0.018	-	-	-	-	-	C13 H14 O4	7.0	234.08866	-0.78	0.80	100

ライブラリーデータベース未登録成分の自動構造解析結果

ライブラリーデータベース未登録の9成分について、msFineAnalysis AIのAI構造解析機能を用いて自動構造解析を行った。さらに、本ソフトウェアの内蔵機能により、メチルエステル基を持つ化合物のみ絞り込みを行い、これらメチルエステル基を持つ化合物からPETの構造式および反応熱分解を考慮した結果をTable 3に示す。ライブラリーデータベース未登録化合物についても予測構造式を得ることができた。

Table 3 Structural formula list of characteristic components after UV irradiation

ID	RT [min]	Formula	Posted in library DB	Structural formula candidate						
				1	2	3	4	5	6	
001	9.43	C9 H10 O3	○							
002	9.89	C11 H14 O3								
003	10.79	C11 H12 O4	○							
004	10.94	C12 H14 O3								
005	11.15	C12 H14 O4								
006	11.31	C12 H12 O4								
007	11.47	C11 H12 O5								
008	11.74	C13 H12 O4								
009	11.80	C12 H14 O5								
010	12.15	C12 H12 O6	○							
011	12.23	C13 H16 O4								
012	12.68	C13 H14 O4								

結論

本報告では、反応熱分解GC-TOFMS法を用いたPETのUV照射による構造変化についての解析例を示した。反応熱分解GC-TOFMS法は、エステル結合の加水分解とメチル化により生じる熱分解生成物を解析するためUV照射前後の差異分析が行いやすいことが分かった。また、msFineAnalysis AIのAI構造解析機能を用いて自動構造解析を行った結果、ライブラリーデータベース非掲載化合物についても構造式を予測することができた。UV照射によりPETそのものに生じる構造変化の解釈に対しても、AI構造解析機能により得られた予測構造式が活用されることが期待できる。

参考文献

- 1) 石田康行他, 分析化学, 47, p. 673-688 (1998)
- 2) 柘植新他, “高分子の熱分解GC/MS”, 柘植新編, テクノシステムズ, 東京(2006), 1章, p. 33

Copyright © 2022 JEOL Ltd.
このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

