

JMS-T2000GCのFD法と熱分解-GC-MS法による スチレンブタジエンゴム(SBR)製品の多角的な分析

関連製品: 質量分析計(MS)

はじめに

SBRはスチレンと1,3-ブタジエンとの共重合からなる合成ゴムである。加工性が良く、高品質のものを安価に供給できることから自動車用のタイヤなど多くの製品に使用されている。製品として使用する際には物性の改善や加硫スピードの向上のための他のポリマーとブレンドしたり、添加剤を加えることが一般的である。

本MSTipsではJMS-T2000GCのFD法と熱分解-GC-MS法によるSBRの分析例を紹介する。FD法ではサンプルをエミッターに塗布し、イオン源に直接導入してソフトイオン化により検出する。1分以下の測定で分子イオンを検出することが可能である。SBRのようなポリマーを測定した際は、複数のオリゴマー由来のピークを含んだ複雑なマススペクトルが得られる。この場合でもKMD解析を用いることで容易に定性情報を取得可能である。主成分であるスチレン-ブタジエンコポリマーに対しては末端基の違いや重合度などによる分子量分布を視覚的に評価することが可能であり、それ以外のイオンピークに対しては組成推定による定性解析が可能である。FD法のみでは構造式の決定までは困難であるが、熱分解-GC-MS法を併用することでこれらの情報を効率的に取得可能である。またこれら2つの手法は測定可能な質量(=沸点)範囲を補うことができ、多角的な分析が可能である。

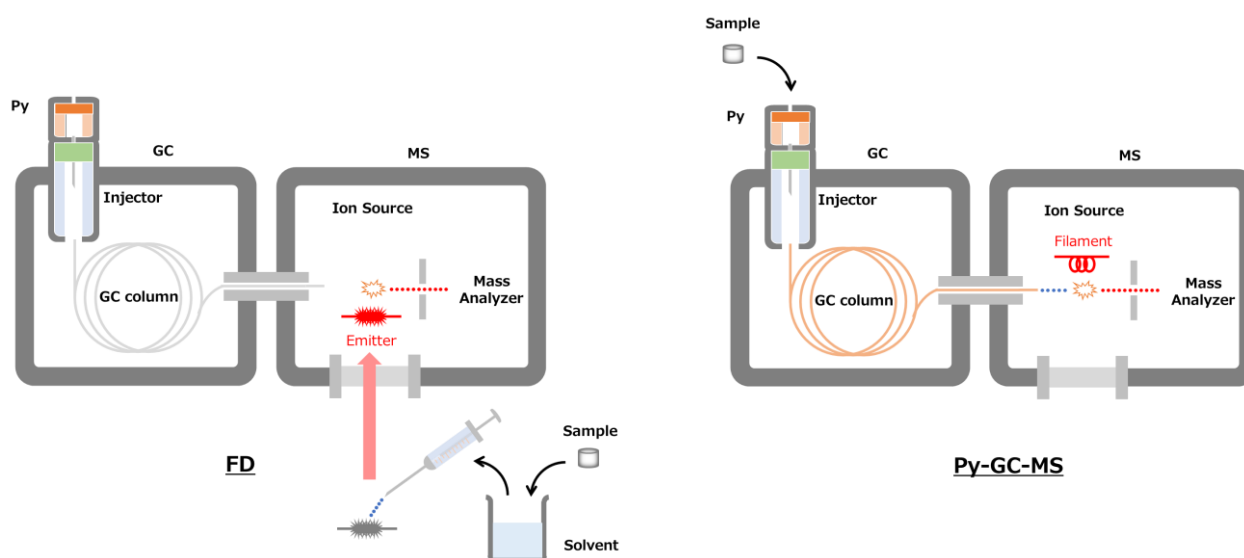


Figure 1 Schematic diagram of FD and Pyrolysis-GC-MS method

実験

サンプルには市販されているSBR製品(ゴム板)を用いた。FD法では10mgをテトラヒドロキシフラン(THF)1mLに浸漬したものを1μL程度エミッターに塗布して測定した。熱分解-GC-MS法では0.5mgを秤量し測定した。熱分解-GC-MS法のイオン化にはEI法とFI法(Field Ionization)を用いた。得られたデータはmsRepeatFinderおよびmsFineAnalysis AIを用いて解析した。Table 1に測定条件の詳細を示す。

Table 1 Measurement conditions

Pyrolyzer : EGA/PY-3030D (Frontier Lab)		Mass Spectrometer : JMS-T2000GC (JEOL)	
Sample amount	0.5mg	Ion Source	EI/FI combination ion source
Furnace Temperature	600°C	Ionization	EI : 70eV
Gas Chromatograph : 8890A GC (Agilent Technologies)			FI : FI emitter, Flashing 12mA 30msec
Column	ZB-5MSi (Phenomenex)		FD: FD emitter, 0-50mA@51.2mA/min
	30m x 0.25mm, 0.25μm	IS Temperature	EI : 250°C, FI and FD : No heating
Oven Temperature	40°C(2min)-10°C/min -320°C(30min)	GC-ITF Temperature	EI and FI : 250°C, FD : No heating
Split ratio	100 : 1	Mass Range	EI and FI : m/z 10-800, FD : m/z 35-1600
Carrier gas	He, 1mL/min	Drift compensation	EI : m/z 281.05, column bleed at end time
			FI : m/z 281.05, reservoir every 15min
			FD : None

測定結果① - FD法

Figure 2にTICクロマトグラムおよびマススペクトルを示す。MSイオン源に導入されたサンプルは20秒程度でイオン化され検出された。クロマトグラム分離がなくソフトイオン化法であるため、一つのマススペクトル中に複数の分子イオンが検出された。FD法はイオン源内での揮発により低質量(低沸点)成分の検出が困難であるが、熱分解-GC-MS法での検出が困難な高質量(=高沸点)成分の検出が可能である。

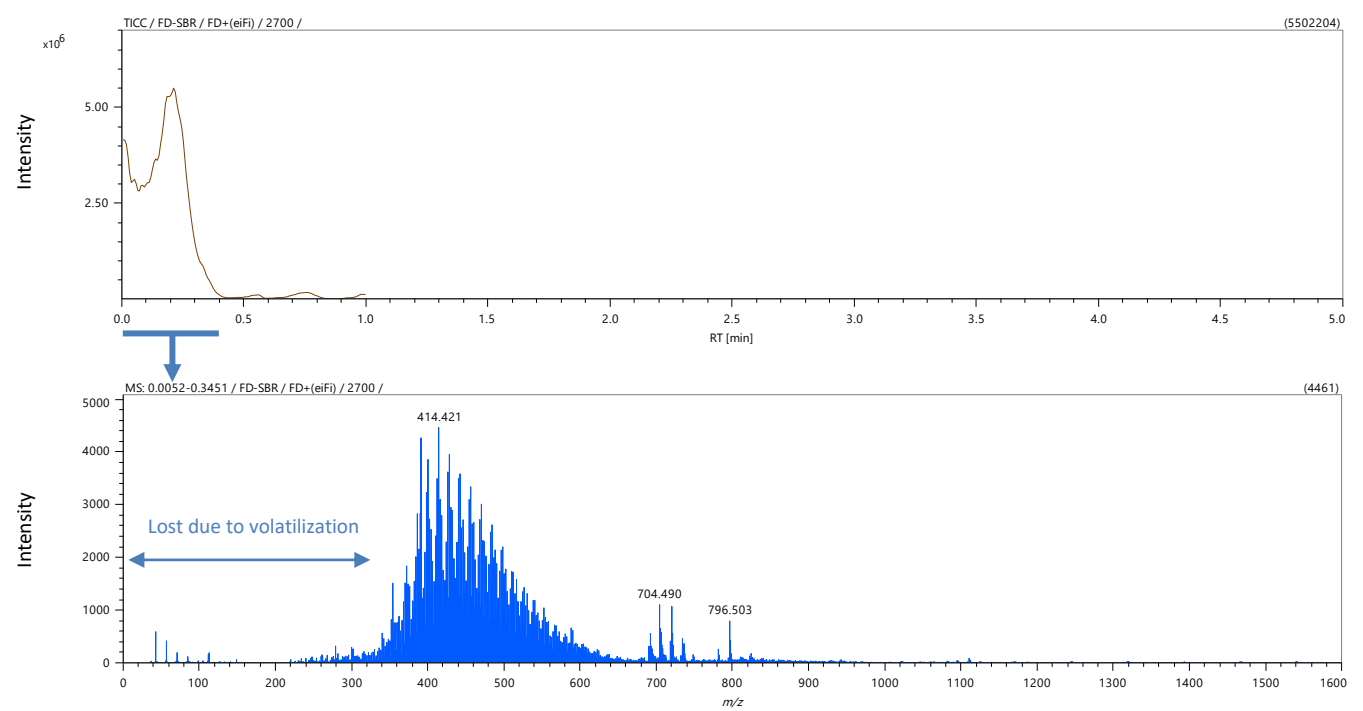


Figure 2 TIC chromatogram and mass spectrum

Figure 3に上記マスペクトルから作成したKMDプロットを示す。KMDプロットでは共通の繰り返し構造を持つ化合物由来のイオンピークが直線上に並ぶ。またSBRのような共重合ポリマーの場合は格子状となる。黄色と緑の破線で囲んだグループはいずれもSBRであるが、スチレンとブタジエンの重合傾向が異なる。このことは2種類の性質の異なるSBRがブレンドされていることを示唆している。また赤色のピークはターゲットリストを用いて抽出した可塑剤や酸化防止剤などの添加剤である。 m/z 704.49のピークは酸化防止剤のTris(nonylphenyl) phosphiteの酸化物(+O)であるが、高沸点化合物でありFD法でのみ検出が可能であった。

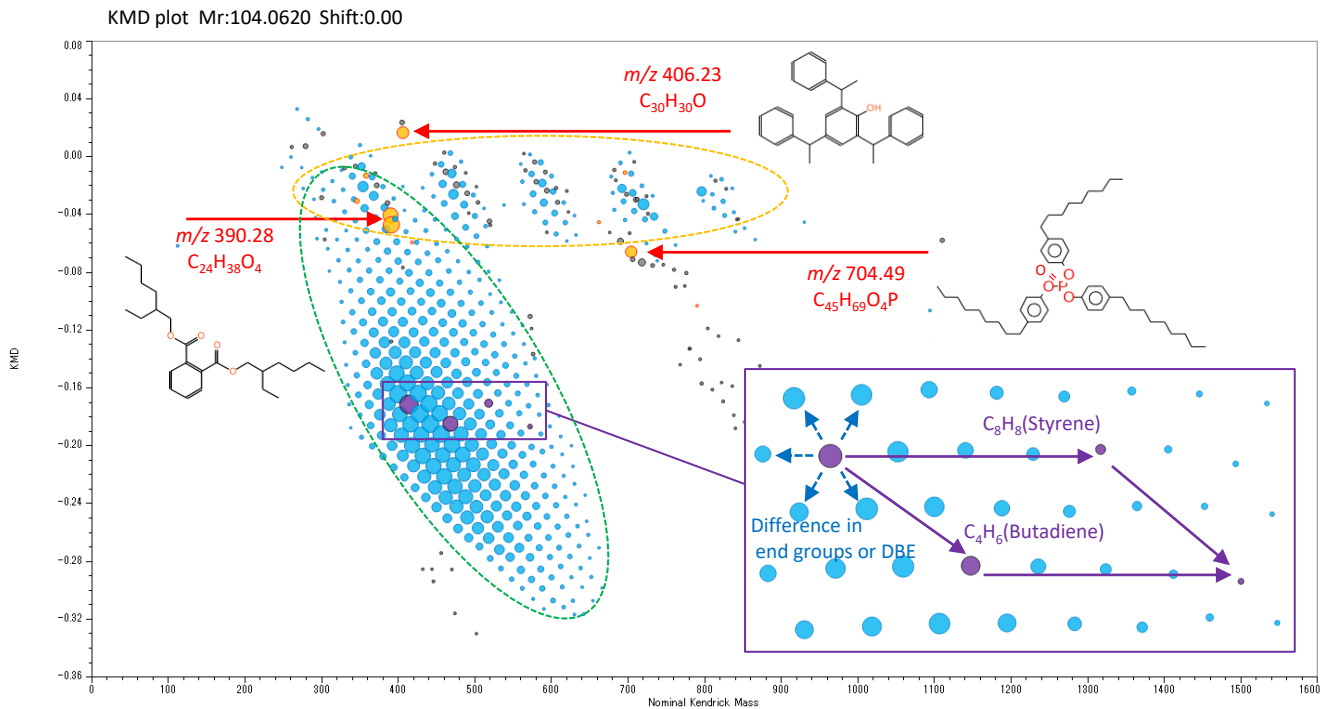


Figure 3 KMD plot

測定結果②-熱分解-GC-MS法

Figure 4にmsFineAnalysis AIの結果画面を、Table 2にピークリストを示す。ID027の2,2,4-trimethyl-1H-quinolineは低沸点化合物であり熱分解-GC-MS法でのみ検出が可能であった。またNISTライブラリー未登録物質であるため構造式の決定にはAI構造解析が必要であった。



Figure 4 Result window of msFineAnalysis AI

Table 2 Peak list

ID	General				Total Result										
	RT [min]	Meas. RI [iu]	IM m/z	Compound Name	CAS# / PubChem CID	Lib.	Match Factor / AI Score	ARI [iu]	Formula	DBE	Adduct/Loss	Calculated m/z	Mass Error [mDa]	Isotope Matching	El Fragment Coverage
001	1.30	522	33.98736	Hydrogen sulfide	7783-06-4	mainlib	580	183	H2 S	0.0	none	33.98717	0.19	0.91	50
002	1.36	530	54.04678	1,3-Butadiene	106-99-0	mainlib	904	141	C4 H6	2.0	none	54.04640	0.38	0.97	100
003	1.61	561	66.04670	1,3-Cyclopentadiene	542-92-7	mainlib	889	38	C5 H6	3.0	none	66.04640	0.30	0.83	100
004	1.67	569	68.06255	Cyclopentene	142-29-0	mainlib	825	17	C5 H8	2.0	none	68.06205	0.50	0.96	100
005	2.32	653	78.04691	Benzene	71-43-2	mainlib	907	1	C6 H6	4.0	none	78.04640	0.51	0.98	100
006	2.40	663	80.06232	1,3-Cyclohexadiene	592-57-4	mainlib	894	8	C6 H8	3.0	none	80.06205	0.27	0.73	100
007	3.64	765	92.06242	Toluene	108-88-3	mainlib	907	1	C7 H8	4.0	none	92.06205	0.37	0.68	100
008	3.96	787	112.12499	Heptane, 3-methylene-	1632-16-2	mainlib	840	8	C8 H16	1.0	none	112.12465	0.34	0.70	100
009	4.78	834	108.09371	Cyclohexene, 4-ethenyl-	100-40-3	mainlib	923	5	C8 H12	3.0	none	108.09335	0.36	0.71	100
010	5.24	860	106.07794	Ethylbenzene	100-41-4	mainlib	939	5	C8 H10	4.0	none	106.07770	0.24	0.92	100
011	5.42	870	108.09348	1,5-Dimethyl-1,4-cyclohexadiene	4190-06-1	mainlib	828	0	C8 H12	3.0	none	108.09335	0.13	0.78	100
012	5.80	892	104.06231	Styrene	100-42-5	mainlib	980	1	C8 H8	5.0	none	104.06205	0.26	0.75	100
013	5.82	893	106.07736	o-Xylene	95-47-6	mainlib	894	5	C8 H10	4.0	none	106.07770	-0.34	0.93	88
014	6.78	946	118.07774	Tetracyclo[3.3.1.0(2,8).0(4,6)]-non-2-ene	-	mainlib	872	0	C9 H10	5.0	none	118.07770	0.04	0.66	100
015	6.91	953	120.09357	Benzene, propyl-	103-65-1	mainlib	932	0	C9 H12	4.0	none	120.09335	0.22	0.73	100
016	7.41	981	118.07793	α-Methylstyrene	98-83-9	mainlib	917	5	C9 H10	5.0	none	118.07770	0.23	0.90	100
017	7.65	995	118.07800	Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene, 7-methyl-	55337-80-9	mainlib	926	0	C9 H10	5.0	none	118.07770	0.30	0.63	100
018	8.20	1028	118.07791	1,3-Methanopentalene, 1,2,3,5-tetrahydro-	128600-88-4	mainlib	672	0	C9 H10	5.0	none	118.07770	0.21	0.87	89
019	8.50	1045	116.06227	1-Propyne, 3-phenyl-	10147-11-2	mainlib	932	0	C9 H8	6.0	none	116.06205	0.22	0.93	100
020	10.20	1151	130.07789	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-	65051-83-4	mainlib	803	0	C10 H10	6.0	none	130.07770	0.19	0.35	100
021	10.28	1156	146.10945	Benzene, 3-pentenyl-	1745-16-0	mainlib	829	0	C11 H14	5.0	none	146.10900	0.45	0.42	100
022	10.41	1164	146.10908	Benzene, 4-pentenyl-	1075-74-7	mainlib	727	24	C11 H14	5.0	none	146.10900	0.08	0.94	100
023	10.70	1183	162.14019	Cyclooctene, 5,6-diethenyl-, trans-	53264-71-4	mainlib	821	0	C12 H18	4.0	none	162.14030	-0.12	0.71	100
024	10.81	1190	144.09355	Benzene, (2-cyclopropylethenyl)-	-	mainlib	824	0	C11 H12	6.0	none	144.09335	0.20	0.55	100
025	12.43	1302	144.09348	Benzene, 1-cyclopenten-1-yl-	825-54-7	mainlib	869	0	C11 H12	6.0	none	144.09335	0.12	0.93	100
026	12.92	1337	158.10302	Benzene, 3-cyclohexen-1-yl-	4994-16-5	mainlib	892	8	C12 H14	6.0	none	158.10900	0.02	0.83	100
027	14.34	1444	173.11934	2,2,4-trimethyl-1H-quinoline	8981	AI	890	0	C12 H15 N	6.0	none	173.11990	-0.56	0.94	100
028	14.37	1447	157.08880	Quinoline, 2,7-dimethyl-	93-37-8	mainlib	830	24	C11 H11 N	7.0	none	157.08860	0.20	0.74	100
029	16.61	1630	212.15574	Cyclohexane, 1-phenyl-3,4-divinyl-, (1R,3trans,4trans)-	-	mainlib	887	0	C16 H20	7.0	none	212.15595	-0.22	0.81	100
030	20.13	1957	256.23981	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	mainlib	854	11	C16 H32 O2	1.0	none	256.23968	0.12	0.78	100
031	21.87	2140	282.25602	Oleic Acid	112-80-1	mainlib	774	1	C18 H34 O2	2.0	none	282.25533	0.69	0.77	100
032	22.05	2159	284.27042	Octadecanoic acid	57-11-4	mainlib	905	13	C18 H36 O2	1.0	none	284.27098	-0.57	0.77	100
033	24.49	2445	300.20820	Dehydroabietic acid	1740-19-8	mainlib	843	12	C20 H28 O2	7.0	none	300.20838	-0.18	0.72	100
034	24.78	2480	302.16625	Phenol, 2,4-bis(1-phenylethyl)-	2769-94-0	mainlib	839	54	C22 H22 O	12.0	none	302.16652	-0.27	0.71	92
035	25.17	2530	390.27654	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	mainlib	978	5	C24 H38 O4	6.0	none	390.27646	0.08	0.84	100
036	26.77	2742	330.20802	10,10,13,14,14-pentamethyl-1,3-diazapentacyclo[11.7.0.03,11.04,9.015,20]icos	343568	AI	899	0	C23 H26 N2	12.0	none	330.20905	-1.03	0.79	88
037	28.70	3017	406.22783	Phenol, 2,4,6-tris(1-phenylethyl)-	18254-13-2	mainlib	782	11	C30 H30 O	16.0	none	406.22912	-1.28	0.67	100
038	28.81	3035	406.22831	Phenol, 2,4,6-tris(1-phenylethyl)-	18254-13-2	mainlib	785	7	C30 H30 O	16.0	none	406.22912	-0.81	0.72	100

mainlib = The compound name and structural formula obtained by NIST library, AI = AI predicted library

まとめ

JMS-T2000GCのFD法と熱分解-GC-MS法を用いSBR製品の分析を行った。FD法では短時間の測定でブレンドされたポリマーや添加剤に関する大まかな定性情報を取得することが出来た。熱分解-GC-MS法では構造式など詳細な定性情報を取得することが出来た。これら2つの手法を併用することで効率的な定性情報の取得が可能であった。