

熱分解 GC および MALDI-MS による 樹脂中安定剤の直接分析

Direct Analysis of Stabilizers in Plastic Material by Pyrolysis-GC and MALDI-MS

大谷 肇

1. はじめに

工業的な樹脂材料には一般に、安定剤を始めとする様々な添加剤が加えられている。たとえば、テトラメチルピペリジンを基本構造とするヒンダードアミン系光安定剤 (HALS) は、基質ポリマーに対して 1% 以下というわずかな添加量で大きな光酸化防止効果を発揮することが知られており、各種塗料・塗膜や自動車用部品をはじめとして、屋外で使用される樹脂・ポリマー材料には欠かせない添加剤となっている。実用的には、基質ポリマーからの揮散を抑制し、光酸化防止効果を長時間持続させるために、平均分子量数千程度の高分子量 HALS がしばしば用いられている。

一般に、ポリマー材料中の各種添加剤の分析には、基質ポリマーから添加剤成分を溶媒抽出した後に、ガスクロマトグラフィー (GC) や液体クロマトグラフィーで測定する手法が主として用いられてきた。しかしながら、高分子量 HALS などについては、目的成分の抽出分離が必ずしも定量的に行われえないなどの問題があった。そこで筆者らは、高分子の化学構造解析に広く活用されている熱分解 GC をベースにした

反応熱脱着 GC の手法、および固体試料調製法を組み合わせたマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法 (MALDI-MS) を用いて、ポリプロピレン (PP) 中に微量添加されている高分子量 HALS を、樹脂試料から直接定量する方法を開発した。本稿では、両手法の測定手順ならびに解析例を紹介する。

2. 反応熱脱着 GC 測定

2.1 システムの構成と測定手順

高分子材料などの試料マトリックス中の、添加剤を始めとする揮発性の目的成分を、熱により選択的に脱着させた後、オンラインで GC 分析する手法は、熱脱着 GC として広く知られている。溶媒による抽出操作を一切必要としないこの方法は、基質ポリマー中の比較的低分子量の HALS の定量などには非常に有効であるが、揮発性の低い高分子量 HALS の定量に直接適用することはできない。

一方、近年、有機アルカリの一種である水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH; $[(\text{CH}_3)_4\text{NOH}]$) 共存下で、試料のエステル結合やカーボネート結合を選択的に開裂するとともに分解生成物をメチル誘導体に変換し、オンラインで GC 分析する反応熱分解 GC が、ポリエステルやポリカーボネートなどの精密組成分析や微細構造解析に広く活用されている。そこで、筆者らは、この手法を応用した、有機アルカリ共存下での化学反応を加味した熱脱着 GC、すなわ