

テクニカルレター

アルコール添加-高周波加熱法を用いるヒンダードフェノール型
酸化防止剤のガスクロマトグラフィー/質量分析法による定性分析栗原 建二^{®*}, 田上 文代^{*}Qualitative analysis of a hindered phenol-type antioxidant by alcohol added
thermal extraction with high-frequency heater, analyzing with GC/MSKenji KURIHARA and Fumiyo TANOUE^{*}^{*}Analysis Center, Dainippon Ink & Chemicals, Inc., 631, Sakado, Sakura-shi, Chiba 285-8668

(Received 1 November 1999, Accepted 17 December 1999)

テトラキス[メチレン 3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン (Irganox 1010[®]; 以下 IRX と略記) は分子量 1177 と高分子量で、揮発性が低くガスクロマトグラフィー (GC) の分析には適さない。このため、液体クロマトグラフィーで確認することが多い。著者らは IRX を含む樹脂ペレットをメタノール添加熱抽出後、GC/MS で分析したところ、メチル 3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (MP) を検出した。MP の生成は、IRX が添加したメタノールと高温条件化でエステル交換反応を起こし、生成したものと推定された。以上から、IRX などのエステル系高分子量添加剤を、アルコール添加熱抽出法により低分子量のメチルエステル化物に変換することで、容易に GC/MS で確認できることが分かった。

Keywords : thermal extraction; GC/MS; high-frequency; antioxidant; transesterification.

1 緒 言

著者らは高周波加熱法¹⁾の中でアルコール添加熱抽出法²⁾を用い、樹脂ペレットに含まれる脂肪酸金属塩の脂肪酸の化学種を定性する方法を見いだした。この分析の際、メチル 3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (MP) も同時に検出した。

MP の生成要因を検討したところ、樹脂に添加されているテトラキス[メチレン 3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン (Irganox1010[®]; 以下 IRX と略記) が、添加したメタノールと高温条件化 (この場合 315℃) でエステル交換反応を起こし、生成したものと推定された。本法は真鍋ら³⁾の水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 添加熱分解と同等な結果と考えられた。

そこで、MP の生成温度条件を検討するとともに、エステル交換され脱離した相手方の 2,2-ビス(ヒドロキシメチ

ル)-1,3-プロパンジオール (PT) の確認も同時に行った。

2 実 験

2・1 装置及び器具、試薬

高周波加熱装置は大日本インキ化学工業製の Quicker 1010 を使用した。強磁性金属体は日本分析工業製パイロホイルを円筒状に加工して用い、パイロホイルの表示数値を加熱温度とした。ガスクロマトグラフ/質量分析装置 (GC/MS) は日本電子製 AutoMass (AM II), GC カラムは J & W 製 DB-1 (長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm) を用いた。GC 温度条件は 100℃ (1 min) - 15℃/min - 270℃ で行った。試料注入量は 1 μl, GC 注入口温度は 250℃ とし、キャリアーガスはヘリウムを用い、スプリット比は 30 : 1, カラム流量は 1.0 ml/min とした。また、MS のイオン源温度を 210℃, そしてインターフェースの温度を 250℃ とした。試料の樹脂ペレットは工業品を用いた。溶媒、試薬類は和光純薬製の特級品を用い、トリメチルシリルエーテル化剤 (TMS 化剤) は東京化成製の N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド

^{*} 大日本インキ化学工業(株)分析センター: 285-8668 千葉県佐倉市坂戸 631

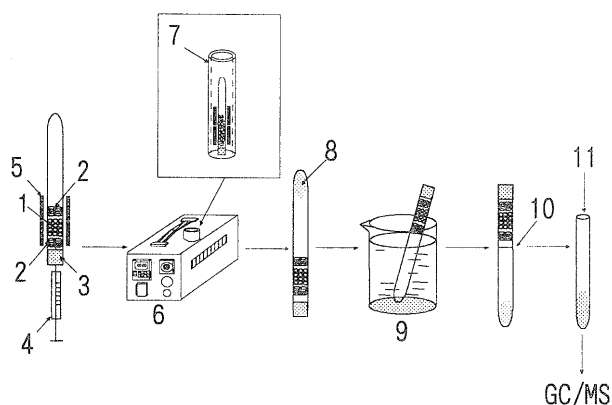


図1 試料充填方法及び試料溶液の調製

1: 試料; 2: ガラスウール; 3: ゴム栓; 4: マイクロシリリング; 5: 強磁性金属体; 6: 高周波加熱装置; 7: 保護管; 8: 揮発成分; 9: 氷水 (冷却用); 10: カット; 11: 溶剤添加

(BSTFA) を用いた。

2・2 実験試料

実験には HPLC 分析で IRX を含有していることを確認した樹脂ペレットを 2 mm 角に裁断して用いた。

3 結 果

3・1 PE ペレットのメタノール添加熱抽出 2)

ポリエチレン (PE) ペレット 10 mg をガラス試料管 (5 $\Phi \times 70$ mm) に採取し, GC 用セプタムゴムを円柱状に加工したもので密封した。次に, マイクロシリリングでメタノール 10 μ l を採取し, セプタムゴムを通して試料下部のガラスウールに注入した。315 $^{\circ}$ C で 3 分間加熱した後, 装置から取り出した。ガラス試料管を逆さにして氷水に入れ, 揮発成分を凝縮させた。試料の非充填部分をカットし, アセトニトリルを 30 μ l 加えたものを分析溶液とし, GC/MS 測定を行った。このとき, メタノール無添加物の熱抽出も同時に行った。図 1 に試料処理の概略図を示す。得られたトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 2 に示す。図 3 に得られた MP の質量スペクトルを示すが, 質量スペクトルは NIST[®] ライブラリーと良く一致していた。なお, アルコール添加熱抽出により, IRX から MP, PT が生成する過程は図 4 に示す反応で説明できる。

メタノール無添加熱抽出物 (図 2 上段) では MP は存在していないことが分かる。

なお, 各熱抽出温度 (255, 280, 315 $^{\circ}$ C) における MP の生成量と全体の TIC を比較, 検討した結果, 315 $^{\circ}$ C が適当と判断した。315 $^{\circ}$ C における MP の生成量の再現性は良くなかったが, 定性確認には十分なピーク強度を示していた。

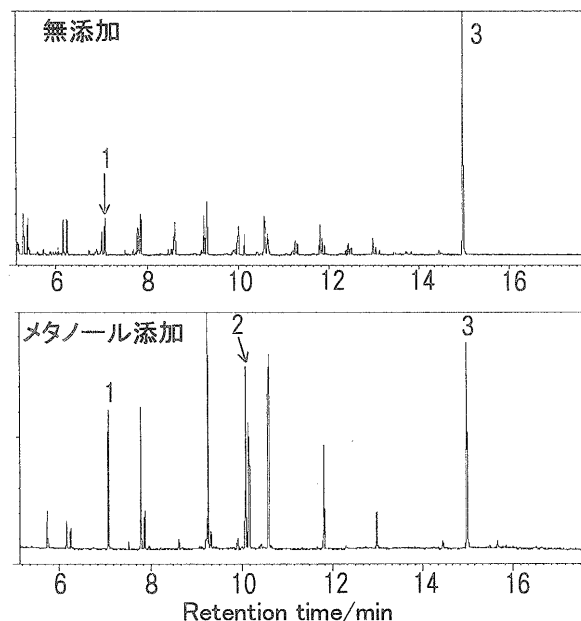


図2 PE ペレットの熱抽出物の TIC

1: 2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチル-フェノール (BHT); 2: メチル-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (MP); 3: 2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾル (Tinuvin 327)

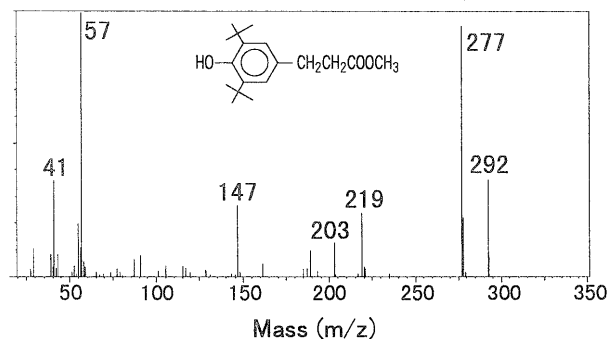


図3 メタノール添加法により生成した IRX の反応物 (MP) の質量スペクトル

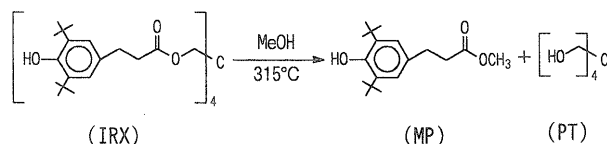


図4 アルコール添加熱抽出による IRX の反応生成物

3・2 PE/EA ペレットのメタノール添加熱抽出

PE とエチルアクリレート (EA) で構成された樹脂ペレット 10 mg (IRX とステアリン酸亜鉛を含む) を採取し, 3・1 と同様な実験を行った。得られた TIC を図 5 に示す。

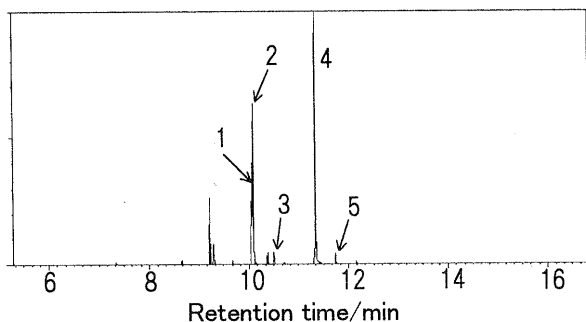


図5 PE/EA ペレットのメタノール添加熱抽出物の TIC

1: パルミチン酸メチル; 2: メチル-3(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (MP); 3: エチル-3(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (EP); 4: ステアリン酸メチル; 5: ステアリン酸エチル

MP のほかに, EA の熱分解により生成したエタノールと IRX が反応して生成したエチル 3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (EP), ステアリン酸亜鉛がメタノールと反応²⁾して生成したステアリン酸メチル, パルミチン酸メチルなどが検出された。

3.3 PT の確認

3.2 と同じ試料を用い, IRX から MP が生成したときに脱離したアルコール成分 PT の確認を行った。

3.1 と同様に, メタノール添加熱抽出を行った後, ガラス管上部に凝縮したメタノール溶液が試料面に落下しないように装置から静かに取り出した。試料管を室温で放冷後, TMS 化剤をメタノールと同様にして添加し, 再度同条件で熱抽出した。得られた溶液を GC/MS 分析したところ, MP, EP や PT の TMS 化体等が確認された。EA の熱分解が進行し, エタノールの生成量が多くなったため, EP とステアリン酸エチルのピーク強度は図5より大きくなった。得られた TIC 及び PT の TMS 化体のマスプロトグラム (MC) を図6に示す。

なお, PT の TMS 化体はあらかじめ標準品を用いて, 高周波加熱法により誘導体化処理⁹⁾を行い, 質量スペクトルと GC の保持時間を確認した。また, MC イオンには最大イオン強度を示している m/z 191 を選択した。

メタノール添加熱抽出に引き続き, TMS 化剤添加熱抽出を行ったことにより PT は確認できたが, IRX 由来の不明成分が TIC を複雑にすることから, GC での判断は難しいことが分かった。

MP を確認できるメタノール添加熱抽出で IRX の定性及び推定は十分と考えられる。

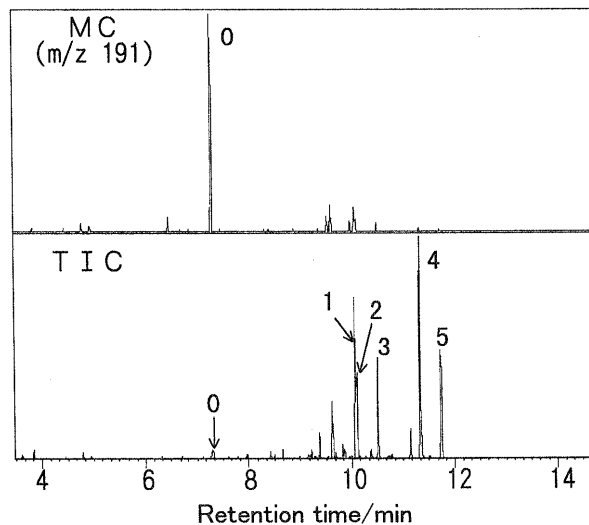


図6 PE/EA ペレットの2段階熱抽出物の TIC と MC

0: 2,2-ビス-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオールの TMS 化体 (PT-TMS); 1: パルミチン酸メチル; 2: メチル-3(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (MP); 3: エチル-3(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (EP); 4: ステアリン酸メチル; 5: ステアリン酸エチル

表1 アルコール添加熱抽出により生成するメチルエステル化物

標準品名	生成するメチルエステル化物名
IRX	メチル 3-(3,5-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート
Sumilizer GA-80 [®]	メチル 3-(3- <i>tert</i> -ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート
Seenox 412S [®]	メチル 3-(<i>n</i> -ドデシルメルカプト)プロピオネート

3.4 IRX 及びその他標準品の熱抽出

標準試料 1 mg (チバーガイギー製) を用い, 3.1 と同様に行ったところ, MP の生成を確認した。更に, 3.3 と同様に行ったところ, MP と微量の PT の 4TMS 化体を確認した。

なお, 3,9-ビス[2-[3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン (SumilizerGA-80[®]), ペンタエリスリトールテトラ(3-*n*-ドデシルメルカプトプロピオネート)エステル (Seenox412S[®]) 等の標準品について 3.1 と同様な検討を行ったところ, それぞれに特徴的なメチルエステル化物の生成を確認した。それぞれのメチルエステル化物を表1に示す。

アルコール添加熱抽出法を用いることにより, 樹脂中に

含まれる IRX を低分子量化したメチルエステル化物の MP として検出できることを確認した。なお、実試料への適用では TMS 化は不要であると考えられた。

本法は、IRX に代表されるような高分子量のエステル化合物を簡便、迅速に GC/MS 分析などで推定する手段として有効な方法と考えられる。

文 献

- 1) 栗原建二, 田上文代, 東海林忠生: 色材, **72**, 546 (1999).
- 2) 栗原建二, 田上文代, 東海林忠生: 第 4 回高分子分析討論会講演要旨集, p. 68 (1999).
- 3) 真鍋礼男, 豊田 毅, 横田義光: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 449 (1999).
- 4) 栗原建二, 田上文代: 1995 分析機器と解析システムに関する東京討論会講演要旨集, p. 51 (1995).