

テクニカルレター

塩基性アルコール添加-高周波加熱法を用いるガスクロマト
グラフィー/質量分析法によるヒンダードアミン系光安定剤
の定性分析栗原 建二^{®*}, 土屋 文代*, 東海林忠生*Qualitative analysis of a hindered amine light stabilizer by alcohol
added thermal extraction with high-frequency
heater, analyzing with GC/MS

Kenji KURIHARA, Fumiyo TSUCHIYA and Tadao SHOJI*

* Analysis Center, Dainippon Ink & Chemicals, Inc., 631, Sakado, Sakura-shi, Chiba 285-8668

(Received 10 April 2002, Accepted 27 May 2002)

樹脂の耐光性や耐熱性を増すために光安定剤として各種ヒンダードアミン系添加剤 (HALS) が使用されているが、分子量が 500~数千と幅広く、しかも揮発性が低くガスクロマトグラフィー (GC) の分析に適さないものが多い。このため、最近では水酸化テトラメチルアンモニウム共存下で熱分解を行うガスクロマトグラフ/質量分析測定 (Py-GC/MS) が多用されている。著者らは高周波加熱法を用いて HALS の前処理の検討を行った。HALS 標準化合物 2 mg に水酸化カリウム-メタノール溶液 (KOH/MeOH 溶液) 15 μ l を添加、315°C で 3 分間熱抽出した。得られた抽出液をトリメチルシリルエーテル化 (TMS 化) 後、GC/MS で分析したところ、各種 HALS の基本構造を示す特徴的な低分子量化合物を 1~3 成分検出した。また、自動車鋼板用の上塗り塗料に使われているアクリル樹脂によく使用される HALS を 1% 添加した試料樹脂塗膜を試作し、これを同様に処理し、抽出物を GC/MS 測定したところ、添加した HALS に特徴的な低分子量化合物が確認された。以上から、これらの HALS に KOH/MeOH 添加熱抽出法を用いることにより、HALS の基本構成化合物を示す種々の特徴的な低分子量化合物が得られた。したがって、樹脂試料などに含有される HALS を容易に GC/MS で確認できることが分かった。

Keywords : GC/MS; high-frequency; hindered amine light stabilizer.

1 緒 言

樹脂の耐光性や耐熱性を増すために光安定剤としてヒンダードアミン系添加剤 (HALS) が利用されている。従来、難溶解性の HALS は分析が困難、高分子量であるためそのままではガスクロマトグラフ (GC) 測定ができないなどの問題があった。そこで、最近では水酸化テトラメチルアンモニウムなどを用いて熱分解ガスクロマトグラフ/質量分析測定 (Py-GC/MS) が行われている¹⁾²⁾。しかし、この方法においても HALS の同定確認が難しいことがある。

著者らはエステル系化合物を構成する基本構成化合物の

アルコール成分や酸成分を有効に分解生成させる方法として、アルコール添加-高周波加熱法を考案し、樹脂中に含まれる高分子量のヒンダードフェノール型酸化防止剤の確認³⁾や油脂の判別法⁴⁾などを報告した。

今回は塩基性アルコール添加-高周波加熱法を用いて、各種 HALS の基本構成化合物の分解生成物を検討したところ、それぞれの HALS に特徴的な分解生成物が得られることが分かった。そこで、この方法を用いて樹脂に標準添加した HALS を分析し、HALS の特徴的な分解生成物を観測することにより、各種 HALS の判別の可能性を検討した。

* 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

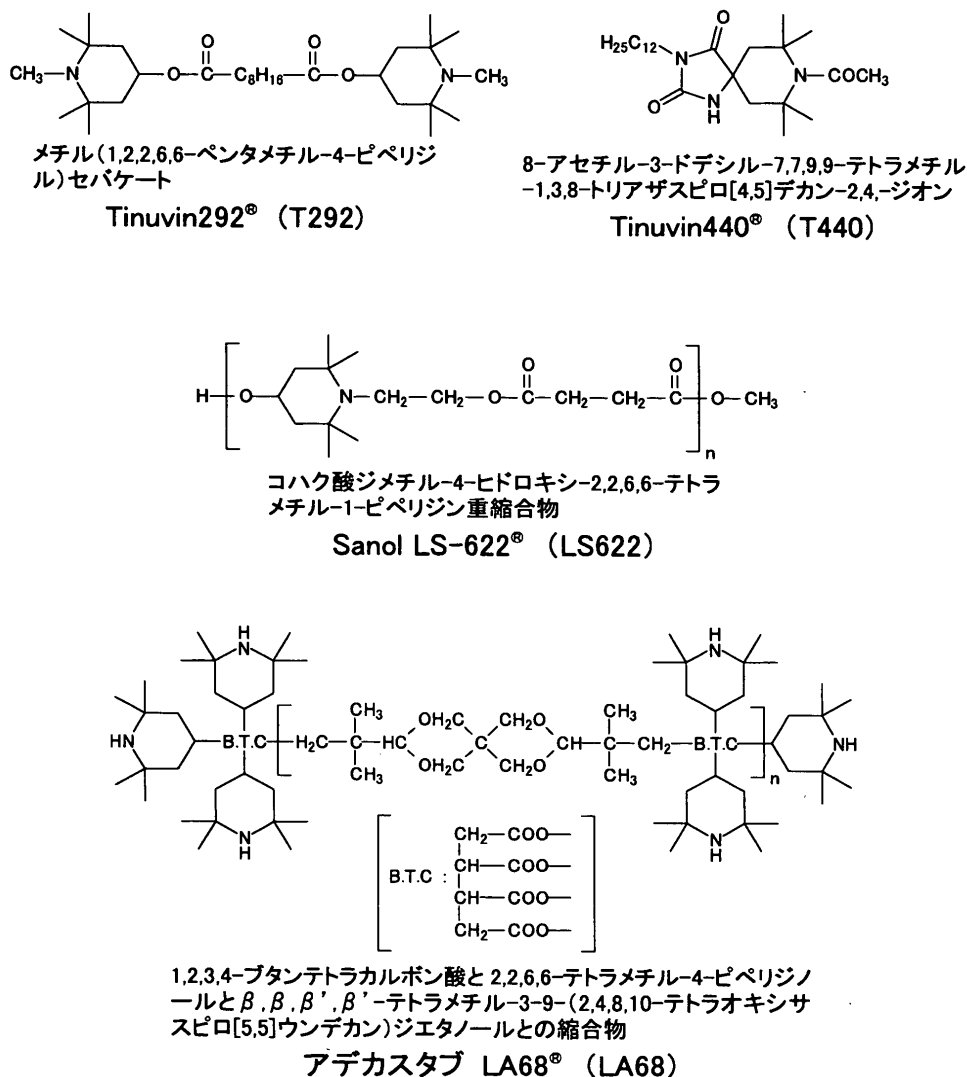


Fig. 1 検討に用いた HALS の標準品
各構造式はカタログ等の記載より転載した。

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⁵⁾。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、パイロホイルのキュリー点温度を加熱温度とした。ガラス試料管は一方を封管した外径 5 mm × 70 mm のパイレックス製を用い、GC 用セプタムゴムを円柱状に加工したもので密封した。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 50℃ (1 min) - 15℃/min - 280℃ で行った。GC 注入口温度は 280℃ とし、キャリアーガスにはヘリウムを用い、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 のイオン源温度とインターフェース温度は、それぞれ

210℃, 260℃ とした。溶媒は和光純薬製の特級品を用い、添加試薬として 0.5 mol/dm³-水酸化カリウム-メタノール溶液 (KOH/MeOH 溶液) を調製した。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 (BSTFA) を用いた。

2.2 実験試料

HALS の標準化合物は各メーカー品 (三共, チバガイギー, 旭電化製) をそのまま用いた。Fig. 1 に使用した標準品の一覧を示す。

試作樹脂試料の調製は樹脂溶液に HALS を添加し、これを金属板に塗布、加熱し硬化物を得た。この硬化物をカッターナイフで剥離して用いた。樹脂はポリエステル樹脂 (PES, イソフタル酸とネオペンチルグリコールの組成), アクリル樹脂 (AC, ブチルメタクリレートと 2-エチ

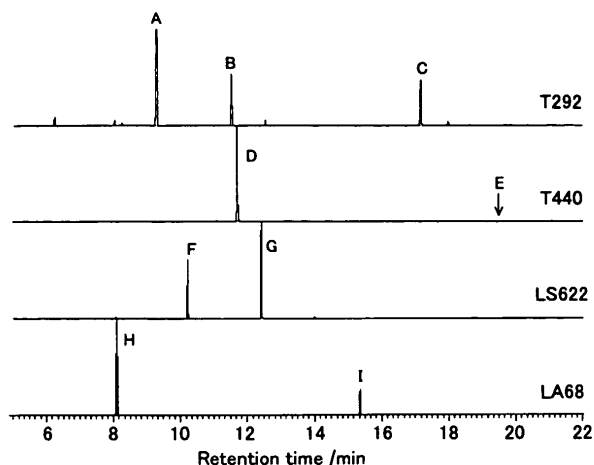


Fig. 2 各 HALS 標準品の KOH/MeOH 添加熱抽出物の TIC

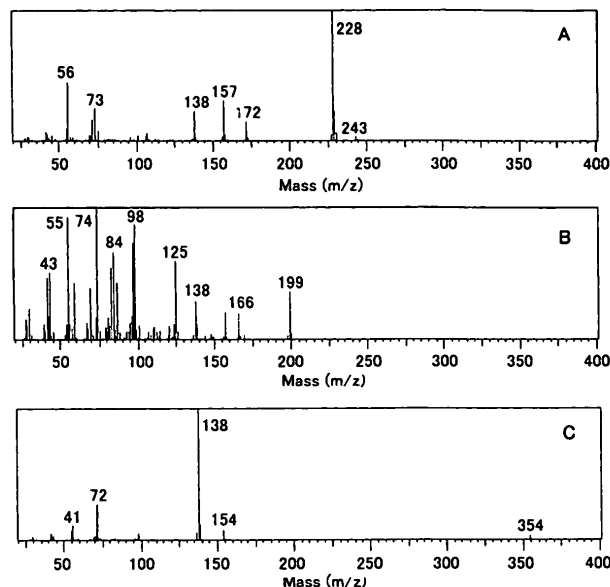


Fig. 3 T292 の分解生成物の質量スペクトル

ルヘキシルメタクリレート(の組成)を使用した。

2.3 KOH/MeOH 添加熱抽出の操作手順

試料の充填並びに処理方法は、既報³⁾の Fig. 1 に従って行った。

試料(樹脂の場合 10 mg 程度)をガラス試料管に採取し、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、KOH/MeOH 溶液 15 μ l をマイクロシリンジによりセプタムゴムを通して試料に添加した。所定時間加熱した後、取り出し、ガラス試料管ごと冷水に入れ、分解成分を凝縮させた。ガラス試料管の非充填部分をカットし、アセトンを 30 μ l 加え試料管内をリンスした。このアセトン溶液をいったん減圧乾固させた後、アセトニトリルを 40 μ l と TMS 化剤を 5 μ l 添加して TMS 化を行った。これを分析溶液とした。

3 結 果

3.1 標準化合物

Fig. 1 に示した各 HALS の 2 mg をガラス試料管に採取し、315 $^{\circ}$ C で 3 分間加熱した。得られた抽出物を 2.3 に準じて TMS 化処理し、分析溶液を得た。この溶液の 1 μ l を GC/MS 測定した。得られたトータルイオンクロマトグラム(TIC)を Fig. 2 に示す。それぞれの HALS からの主な分解生成物は 1~3 成分であった。T292 から得られた各ピークの質量スペクトルを Fig. 3 に示し、分解物が生成する分解過程とその推定構造を Fig. 4 に示す。なお、Fig. 4 に示した成分 C はデータには示していないが、NMR 分析から T292 の標準化合物に 30% 程度含まれていることから、いちがいに分解生成物とは判断できない。また、KOH/MeOH の代わりにメタノールを添加して各種 HALS を分析したところ、Fig. 2 に示した分解成分より更

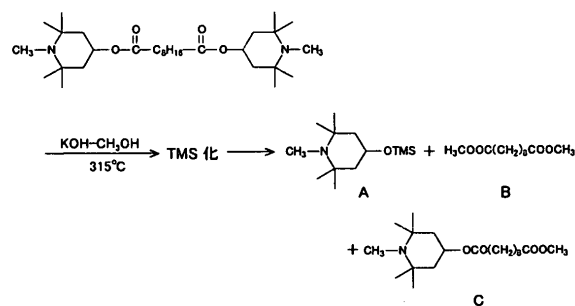


Fig. 4 T292 の分解物の生成過程

に多くの分解生成物が得られ、TIC が複雑となった。したがって、メタノール添加は迅速性を要求される HALS の定性分析には適切ではないことが分かった。

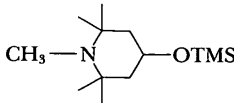
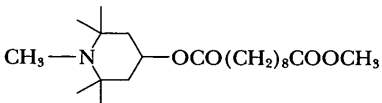
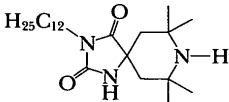
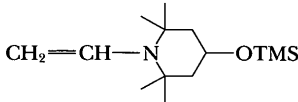
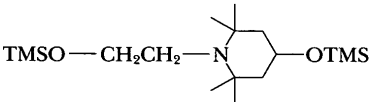
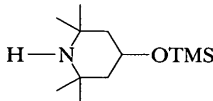
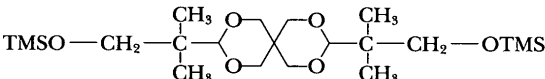
各種 HALS から得られた分解生成物の推定構造と、各化合物における特徴的な‘フラグメントイオン’とその‘質量/電荷数’、及び‘保持時間’を Table 1 に示す。なお、T440 の主成分である D の構造は現状では未確定である。

3.2 分析条件の検討

T292 の標準化合物 2 mg を用いて基本的な分析条件を検討した。

3.2.1 抽出温度 2.3 に準じて各温度(280, 315, 333 $^{\circ}$ C)で熱抽出を行った。このときの抽出時間は 3 分とした。ピーク A, B, C の生成量及び以後検討に使用する樹脂(PES, AC)の分解物の生成量を考慮した結果、315 $^{\circ}$ C が適当と判断した。315 $^{\circ}$ C における各ピークの生成量は質量スペクトルで判定するためには十分なピーク強度

Table 1 各 HALS 標準品の KOH/MeOH 添加熱抽出法による分解生成物

HALS	分解生成物		
	A	B	C
T292	 (9 : 18) [<i>m/z</i> 228]	$\text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$ (11 : 33) [<i>m/z</i> 199]	 (17 : 10) [<i>m/z</i> 138]
T440	不明 (11 : 43) [<i>m/z</i> 210]	 (19 : 37) [<i>m/z</i> 378]	
LS622	 (10 : 12) [<i>m/z</i> 152]	 (12 : 24) [<i>m/z</i> 242]	
LA68	 (8 : 03) [<i>m/z</i> 214]	 (15 : 17) [<i>m/z</i> 303]	

(): 保持時間; [] : 特徴イオン

を示していた。

3・2・2 加熱時間 加熱温度を 315℃ とし、加熱時間 (2, 3, 4, 8 分) を検討した。2～8 分間において加熱時間と各ピーク面積との相関は得られなかったが、質量スペクトルで定性するには十分な生成量であった。HALS を 1% 程度含有する樹脂の分析を行う場合、長時間加熱では樹脂からの分解生成物は時間とともに増加し、HALS 分析の妨げになることが考えられる。以上から、加熱時間は 3 分間が妥当と判断した。

3・2・3 KOH/MeOH 溶液添加量 前項までに最適化した抽出温度・時間において、KOH/MeOH 溶液の添加量 (10, 15, 20 μl) と各ピークの生成量に大きな変化はなかったが、樹脂試料などへの浸透性を考慮し、15 μl とした。

3・3 試作樹脂試料 (HALS 標準添加物)

樹脂に含まれているときの HALS の挙動を調べるために、PES や AC を用いて HALS 標準添加樹脂を試作した。

3・3・1 分析試料量の検討 T292 を 1% 添加した試作樹脂試料を用いて 3・2 に準じて概略実験を行ったところ、試料量 5～10 mg でピーク A, B, C の分解成分は十分確

認できた。以上より、樹脂試料の抽出条件として、試料量 5～10 mg, 温度 315℃, 加熱時間 3 分間, KOH/MeOH 溶液 15 μl と決定した。熱抽出物中の添加 HALS の確認は Table 1 に示した推定化合物の特徴的な質量イオンのマスキロマトグラム (MC), 保持時間及びそのピーク成分の質量スペクトルから判断した。

3・3・2 PES 樹脂 (T292 添加物) PES 樹脂とメラミン樹脂を 7 : 3 に混合し、1% 相当の T292 を添加後、加熱し、その硬化物を熱抽出処理した。抽出物を GC/MS 測定して得られた TIC 及び T292 の MC を Fig. 5 に示す。それぞれの MC 及び保持時間から T292 の分解生成物が確認された。分解生成物の質量スペクトルのイオン強度はスペクトル判定には十分であった。

3・3・3 PES 樹脂 (T440 添加物) PES 樹脂だけを用い、1.6% 相当の T440 を標準添加した樹脂試料を熱抽出処理した。抽出物を GC/MS 測定して得られた TIC 及び T440 の MC を Fig. 6 に示す。ここでは標準化合物を処理して得られた成分 D (Fig. 2 及び Table 1 参照) は全く存在せず、成分 E が特徴成分として得られた。これは樹脂試料及び T440 をそれぞれ KOH/MeOH 添加せずに熱抽出した結果と同じであった。成分 E の生成機構は分から

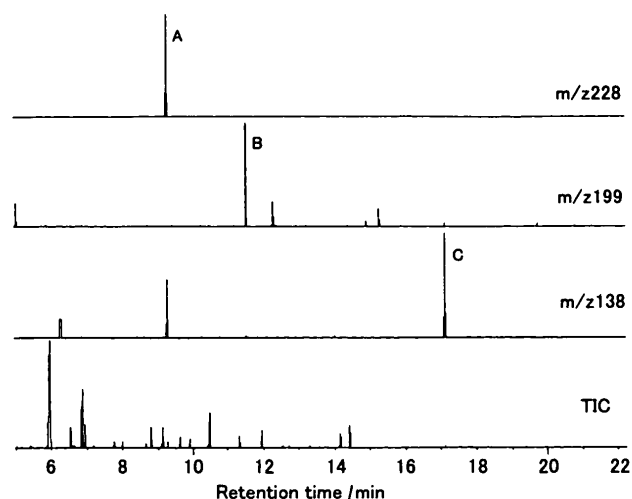


Fig. 5 T292 添加 PES 樹脂の KOH/MeOH 添加熱抽出物の TIC と T292 分解生成物の特徴イオンの MC

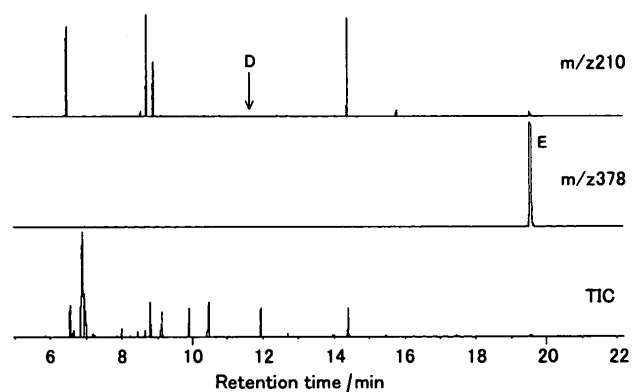


Fig. 6 T440 添加 PES 樹脂の KOH/MeOH 添加熱抽出物の TIC と T440 分解生成物の特徴イオンの MC

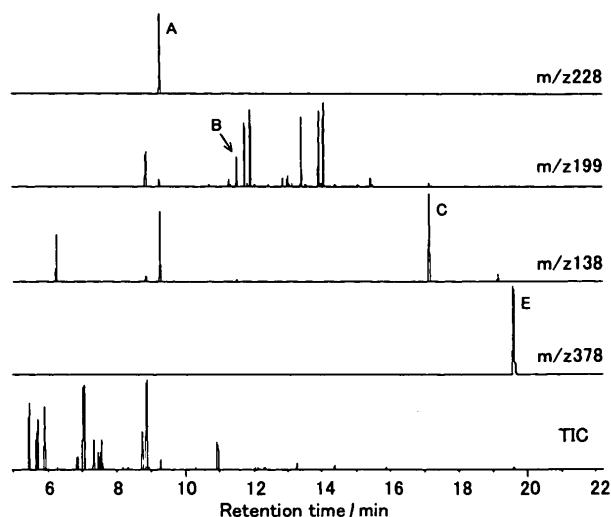


Fig. 7 T292 及び T440 添加 AC 樹脂の KOH/MeOH 添加熱抽出物の TIC と T292, T440 分解生成物の特徴イオンの MC

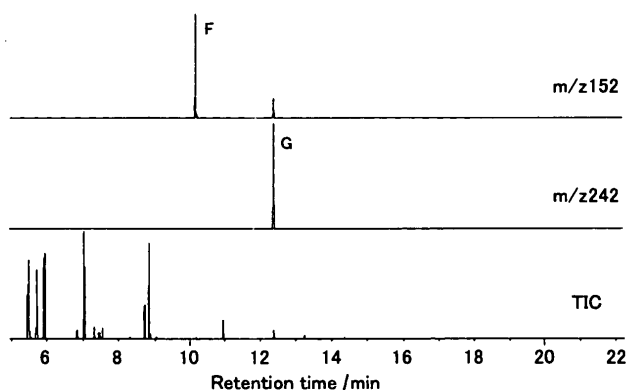


Fig. 8 LS622 添加 AC 樹脂の KOH/MeOH 添加熱抽出物の TIC と LA622 分解生成物の特徴イオンの MC

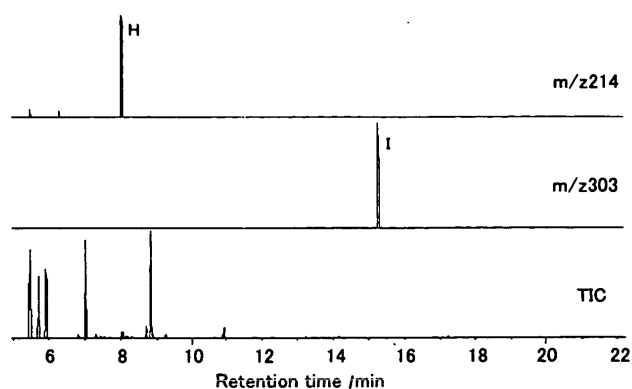


Fig. 9 LA68 添加 AC 樹脂の KOH/MeOH 添加熱抽出物の TIC と LA68 分解生成物の特徴イオンの MC

ないが再現性良く生成したことから, T440 を推定する特徴的な成分と判断した. なお, 得られた成分 E の質量スペクトルのイオン強度は定性分析には十分であった.

3・3・4 AC 樹脂 (T292 と T440 の混合添加物) 自動車鋼板用の上塗り塗料に使われている AC 樹脂と HALS を用いてモデル樹脂塗膜を作製した. AC 樹脂とメラミン樹脂を 7:3 に混合し, それぞれ 1% 相当の T292 と T440 を添加した樹脂試料を熱抽出処理した. 抽出物を GC/MS 測定して得られた TIC 及び T292, T440 の MC を Fig. 7 に示す. HALS の混合系においてもそれぞれの HALS に特有な分解生成物が得られることが示された.

3・3・5 AC 樹脂 (LS622 及び LA68 添加物) 3・3・4 と同様に 1% 相当の LS622 及び LA68 を添加した各樹脂試料を熱抽出処理した. 抽出物を GC/MS 測定して得られた各 TIC (Fig. 8, 9) において, それぞれの HALS に特徴的な質量イオンの MC 分析を行ったところ, 保持時間

及びその成分が標準品 (3・1 の Fig. 2) の TIC ピークと一致した。得られた成分の質量スペクトルのイオン強度はスペクトル判定には十分であった。

KOH/MeOH 添加熱抽出法を用いることにより、樹脂中に含まれる高分子量 HALS を低分子量の特徴的な基本構成化合物として検出できることを確認した。本法は、密封したガラス試料管で前処理を行うことから、装置を汚染することなく簡便、迅速に分析試料溶液の調製ができる。したがって、GC/MS 分析などで HALS を定性する手段として有効な方法と考えられる。

文 献

- 1) 田口嘉彦, 石田康行, 大谷 肇, 柘植 新, 木村圭一郎, 吉川俊夫: 第 5 回高分子分析討論会講演要旨集, p. 37 (2000).
- 2) 陣田一也, 本行乾一: 第 3 回高分子分析討論会講演要旨集, p. 67 (1998).
- 3) 栗原建二, 田上文代: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 205 (2000).
- 4) 栗原建二, 田上文代: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 557 (2000).
- 5) 栗原建二, 田上文代, 東海林忠生: 色材, **72**, 546 (1999).