

## SEC-MALDIシステムによる合成高分子中の微量成分の解析 (2) - 高分子添加剤の分析 -

Analysis of Polymer Additives in Synthetic Polymers using a SEC-MALDI System

高分子材料は光、熱、機械的要因、電気的要因、放射線、薬品、水分などの様々な要因で劣化します。この劣化を防ぐために酸化防止剤、紫外線吸収剤、HALS (Hindered Amine Light Stabilizer)、熱安定剤など多くの添加剤が開発され、高分子材料がもつ特性を維持するために使用されています。添加量は高分子材料の使用目的に応じてそれぞれ異なりますが、一般的には約1% (w/w) 以下の極微量で添加されています。また、同じ高分子材料であってもグレードやメーカーにより、添加剤の種類は異なります。従って、高分子材料中の添加剤を分析することは各種高分子材料の性能調査や改良をおこなう上で非常に重要となります。近年、高分子材料中の添加剤分析にMALDI-TOFMSが用いられています。しかし、多種の成分が混在する場合には成分相互のイオン化抑制効果のた

めに主成分だけが検出され、添加剤のような微量成分は全く検出されないことがあります。これを避けるためには、多成分試料を前もってサイズ排除クロマトグラフ (SEC) で成分ごとに分離分画しておき、各々のフラクションをMALDI-TOFMSで測定するというSEC-MALDI手法が有効です。我々はSECからの溶出液をマトリックス等の試薬と混合して順次MALDIサンプルプレートに搭載する自動スポッティング装置AccuSpotを開発し、SEC分離からMALDI-TOFMS測定までを簡便にかつ一貫して処理できるSEC-MALDIシステムを構築しました。なお、AccuSpotは合成高分子分野で多用される有機溶媒に対して耐性を高めた仕様の機体を用いました。

ここでは、市販のアクリル板から添加剤を検出した例についてご紹介します。  
H. Nakajima

測定試料は市販のアクリル板を約1 gカットし、テトラヒドロフラン (THF) 1 mLに浸したまま超音波処理を1分間施しました。その後上澄み溶液を採取し、これを測定試料として用いました (Fig.1)。

マトリックスにはDithranol、カチオン化剤にはトリフ

ルオロ酢酸Na塩を用い、それぞれの濃度が20 mg/mL、10 mg/mLとなるようにTHF 2 mLに溶解しました。調製したマトリックス/カチオン化剤混合溶液はAccuSpotのマトリックスポンプにセットしました (Table 1)。

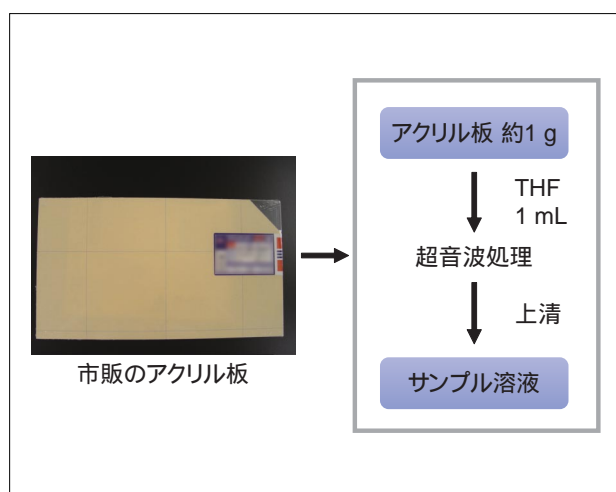


Fig.1 試料調製  
Sample Preparation

Table 1 分析条件  
Analytical Conditions

• SEC	
Column	: Shodex GF310A-1E (1.0 mmID × 250 mm)
Mobile Phase	: THF <sup>(*)</sup>
Flow Rate	: 10 μL/min
Injection Volume	: 1 μL
Detector	: UV (λ = 220 nm)
Column Temp.	: 40 deg. C
• AccuSpot	
Spot Interval	: 6 sec
Loadage	: 1 μL/well
Loadage (mixture of matrix and cationizing reagent)	: 0.2 μL/well
• MALDI - TOFMS	
Instrument	: AXIMA Performance™ (SHIMADZU Corp.)
Mode	: Linear, Positive
Matrix	: Dithranol-20 mg/mL-THF
Cationizing Reagent	: Na-TFA <sup>(**)</sup> -10 mg/mL-THF
(*) : Tetrahydrofuran, (**): Trifluoroacetic acid	

Fig.2にアクリル板から抽出した試料のSECクロマトグラムを示しました。主たるピークの溶出開始から終了まで（7分～17分30秒）をAccuSpotにて6秒ごとに分取し、

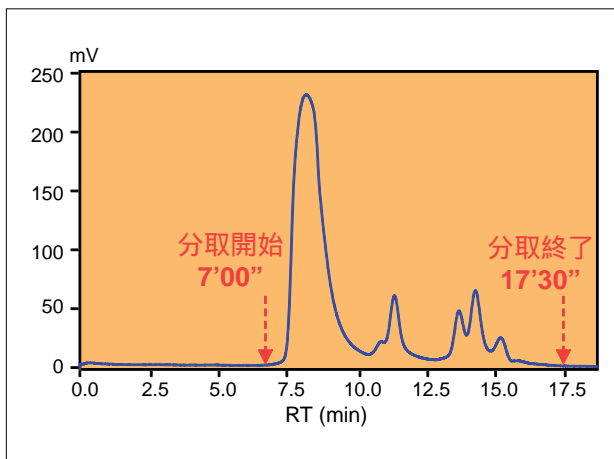


Fig.2 アクリル板抽出液のSECクロマトグラム  
SEC Chromatogram of Extraction Liquid

MALDIサンプルプレート上に105個の試料スポットを作成しました。

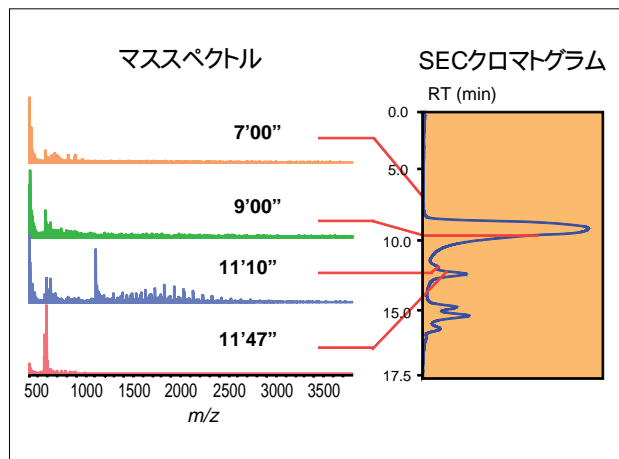


Fig.3 各フラクションのMSスペクトル  
MS Spectra of SEC-Separated Fractions

各スポットをMALDI-TOFMS装置にて測定し、溶出時間に対応したマススペクトルを得ました（Fig.3）。各フラクションから得られたマススペクトルはそれぞれ異なる分子量分布を示しています。ここから11分10秒後のフラクションに注目すると、分離前には5倍に拡大しても観察されなかった添加剤のピーク（[IRGANOX 1010 + Na]<sup>+</sup>,  $m/z$  1200）が検出されました（Fig.4）。また、添加剤と同時に $m/z$  2000付近を頂点とする3種類の異なる分子量分布が検出されました（ , , ）。隣り合うピーク間隔がいずれも100であることから、これらの分子量分布は

すべて同一のモノマーユニットで構成されているオリゴマーであることが分かりました。分子量分布の相違はそれぞれのオリゴマー分子の末端構造の違いに帰因しています。

上記の結果から、今回用いた市販のアクリル板には添加剤としてIRGANOX 1010が添加されていることが示されました。また、同時にアクリル板に含まれる微量のオリゴマー成分も検出しました。これは高分子材料中に含まれる種々の微量成分の検出において、本システムが有用なツールであることを強く示唆する結果です。

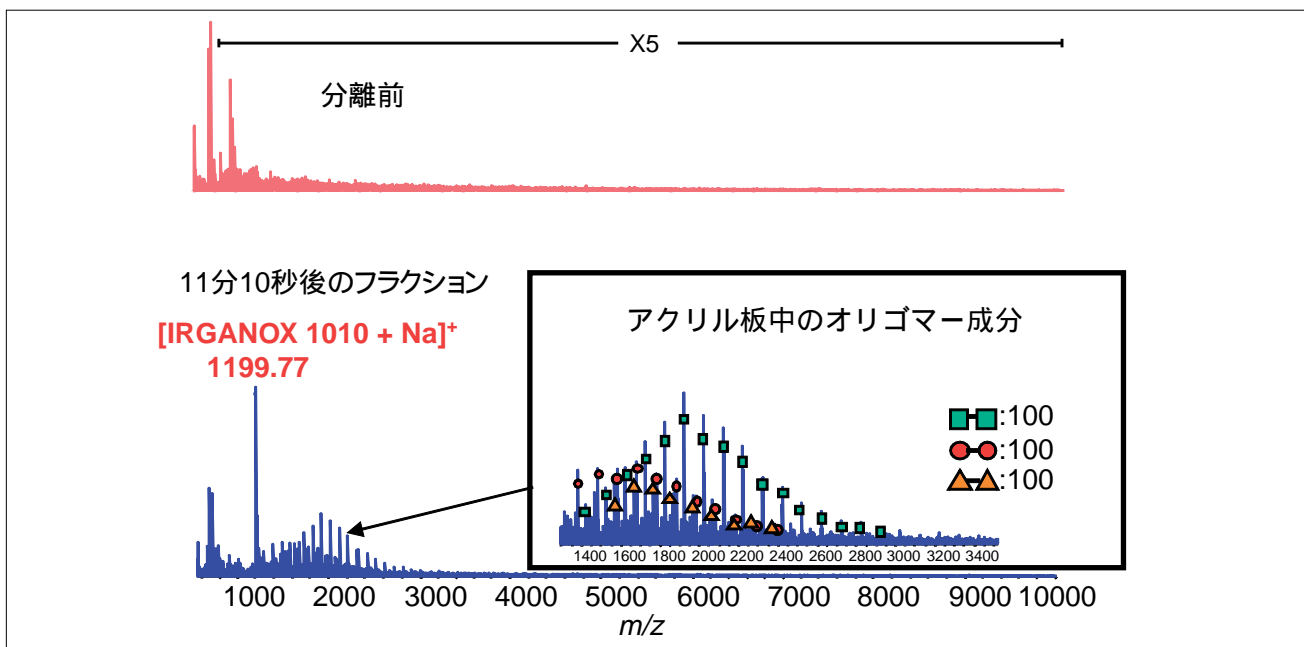


Fig.4 アクリル板中の添加剤の検出  
Detection of Additive in Acrylic Board

初版発行：2009年5月

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

☎ 0120-131691(携帯電話不可)  
● 携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>  
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。

3100-05901-630-1K  
2009.5