

包装材料に用いられる プラスチックの添加剤分析技術

(株)三井化学分析センター Babazono Kazutaka
馬場園 和孝*

*構造解析研究部 分析ユニット 主席研究員
〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32
☎0438-64-2403

はじめに

現在、食品や飲料、医薬品など様々な製品の包装材料には、コスト、加工性、デザイン性、衛生性の観点よりプラスチック(以下、樹脂と記す)が多用されている。特に高機能包装材料に求められる機能としては、強靱性、柔軟性、防湿性、ガスバリア性などが挙げられるが、これら多くの機能を単一の樹脂で実現するのは難しく、性質の異なる樹脂を多層化し、それぞれの特徴を組み合わせることで目的とする性能をもたせたフィルムが広く用いられている。その材料にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステルやポリアミドなどが挙げられ、その多くに目的に応じた添加剤が配合され、樹脂製品の高品質化に寄与している。

添加剤は安定剤と機能性付与剤に大別することができる。多くの樹脂は成型加工時や製品として使用する際に熱や光、酸素などの様々な要因により劣化が起り、外観・形態変化や物性変化が生じる。安定剤は樹脂の劣化を防止・抑制する目的で添加され、劣化要因に応じて種々の安定剤が使用される。この安定剤には、熱や酸素による劣化を防止する酸化防止剤、光安定剤である紫外線吸収剤やヒンダードアミン系光安定剤、金属不活性化剤などがあり、紫外線吸収剤などは内容物を保護する目的で使用される場合もある。また、樹脂

が本来もたない特性の付与や樹脂物性の改善を目的とした滑剤、可塑剤、帯電防止剤、防曇剤、核剤/透明化剤などの機能性付与剤が、樹脂の用途などに応じて添加される。最終的に樹脂に添加される添加剤は、安定剤と機能性付与剤をあわせて数種類以上となり、その添加量は一般的には成分あたり約1%(wt/wt)以下で製品として使用される。

添加剤分析の目的としては、樹脂性能の確認などの品質管理、成形不良や着色などトラブル発生時の原因調査、新製品開発における市場調査などが挙げられる。自社品の分析の場合、添加処方明らかであるため分析法の標準化が可能であるが、他社品分析の場合は含まれている添加剤の特定から必要となる。添加処方は樹脂の種類により異なり、また、例え同種の樹脂であっても加工方法や用途によってメーカーごとに異なるため網羅的な分析が必要となり、当然難易度は高くなる。本稿では、有機系添加剤を中心に多層フィルム中の添加剤の定性分析手法について紹介する。

分析の概要

樹脂中添加剤の一般的な分析は、基質樹脂から添加剤成分を溶媒で抽出し、抽出液を各種クロマトグラフィーおよび質量分析に供して定性分析を行う。抽出および定性分析の各工程は、樹脂や添加剤の種類に応じて適切な手法を選択することが

必要であり、樹脂の種類が不明な場合は、あらかじめ赤外分光法(IR)や熱分解GC/MSなどにより特定しておく必要がある。

単層フィルムの場合、上記分析プロセスにより添加剤成分の定性が可能であるが、多層フィルムの場合、数10 μ mのレベルで多層化された各層をそれぞれ単一層として分別することは物理的に困難なため、層ごとの添加剤情報を得るには異なるアプローチが必要となる。

一方、固体表面の微量有機物分析に使用されている飛行時間型2次イオン質量分析法(TOF-SIMS)にガスクラスタイオンビーム(GCIB)を搭載したGCIB-TOF-SIMSは、有機物に対してダメージの少ないエッチングが可能であり、樹脂材料の深さ方向の分析を高感度・高精度で行うことができる。したがって、多層フィルムであっても各層を分別することなくGCIB-TOF-SIMSにより各種添加剤の分布状態を3次元で捉えることができる。

ここでは、市販の青色食品用多層フィルム全体の添加剤種の定性分析およびGCIB-TOF-SIMSによる添加剤の深さ方向分析事例を紹介する。なお、一部の成分名に相当品として代表的な商品名を使用した。

フィルム全体の添加剤分析

1. 抽出工程

溶媒抽出法には、溶解再沈殿法、ソックスレー法、高周波法などが挙げられ、その選択は主に樹脂の種類、操作性や抽出効率が判断基準となる。

溶解再沈殿法は、樹脂を良溶媒で溶解させた後、貧溶媒を加えて基質樹脂を析出させて添加剤成分を溶液として得る手法で、溶媒の選択がポイントとなる。ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステルやポリアミドなどは本法によりおおむね処理可能である。

ソックスレー法および高周波法は、いずれも加熱した溶媒による抽出法で、溶解性の乏しい樹脂に対しても有用であり、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂はこれらの方法による処理が必要となる。この場合、溶媒の選択に加え、樹脂の形状がポイントとなり、形状によっては、あらかじめ冷凍粉碎などにより樹脂を

微細化して抽出効率をあげる工夫が望まれる。分析に供した青色食品用多層フィルムは、主にポリエチレンとポリアミドから構成されるもので、ポリエチレンを含むことからソックスレー法や高周波法による抽出が必要であった。なお、高周波法をソックスレー法と比較すると、抽出率や抽出時間の面で効率化が望めるが、機器により高周波出力などに違いがあるため、例えば処方既知の樹脂を用いて機器ごとに設定条件を最適化する必要がある。

一般的な添加剤は上記のいずれかの方法により抽出可能であるが、例えば、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤、金属せっけん系滑剤、金属塩系核剤/透明化剤などは抽出が困難である。なお、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤については、反応熱脱着GC(GC/MS)^{1), 2)}、固体試料調製法を利用したMALDI-MS^{3), 4)}など抽出によらない手法も提案されており参考とされたい。金属せっけん系滑剤、金属塩系核剤/透明化剤などは、酸性下で抽出を行えば有機アニオン部分を酸として抽出可能であり、その構造から添加剤種を推測できるが、好ましくは別途金属分析などによる対イオンの確認が必要である。

2. 定性分析工程

添加剤成分は抽出液中に混合物として存在するため、クロマトグラフィーによる成分の分離が必要になるが、それらに先立ち電界脱離質量分析(FD-MS)を行えば検出イオンよりあらかじめ添加剤を推定することが可能で、スクリーニング分析に好適である。FD-MSは分子量を反映したイオンのみが観測されるソフトイオン化法であるため、混合物の質量分析に適している。ただし、抽出の際に混入した樹脂のオリゴマー成分による妨害や、化合物ごとにイオン化効率が異なるため、含有量によってはイオンピークが微小な場合があり、解析には注意が必要である。

FD-MSでは各化合物が主に分子イオン(M⁺)またはプロトン化分子([M+H]⁺)としてイオン化され、その m/z (マススペクトルの横軸、質量と電荷数の比)にピークとして検出される。通常、電荷数は1のため、各イオンピークの m/z 値をそのままイオンの質量として考えることができ、そ

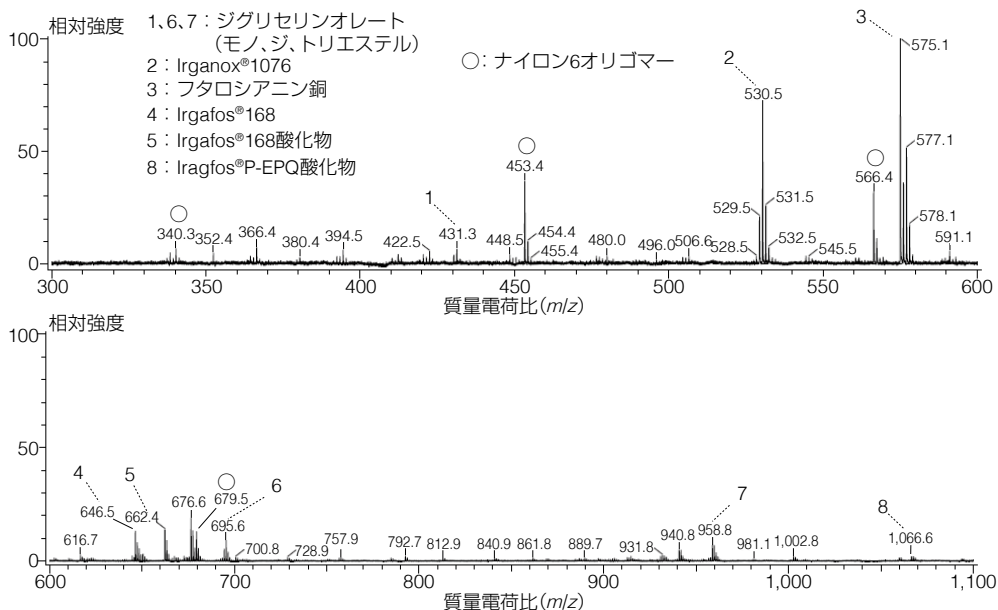


図1 青色食品用多層フィルム抽出液のFD-MSスペクトル(上段: m/z 300-600、下段: m/z 600-1100)

の値から分子量を読み解き、添加剤成分を推定することとなる。

青色食品用多層フィルム抽出液のFD-MSスペクトル(図1)では、複数のイオンピークが検出された。スペクトル解析の結果、Irganox®1076、Irgafos®168、Irgafos®168の酸化物、Irgafos®P-EPOの酸化物に相当するイオンピークが確認され、少なくとも1種類のフェノール系酸化防止剤と2種類のリン系酸化防止剤が安定剤として処方されていることが推定された。そのほか、防曇剤、帯電防止剤、滑剤などの用途が知られているジグリセリンオレート、青色顔料であるフタロシアニン銅が推定された。上記以外に、樹脂のオリゴマ成分と推察される規則性を有するイオン群(○印)が検出され、それらの m/z 差が113であることから、ポリアミド層がナイロン6であることが推定された。

なお、そのほかのソフトイオン化法として知られるエレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)やマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析(MALDI-MS)を用いれば、オレフィン系樹脂においては基質樹脂に由来するオリゴマ成分などの影響を受けずに添加剤成分の質量情報

を取得可能である。

クロマトグラフィでは、化合物の蒸気圧や化学構造によりガスクロマトグラフィ(GC)と液体クロマトグラフィを(LC)使い分けることとなる。化合物によってはいずれの手法でも検出可能なものもあり、あらかじめ標準品を用いていくつかの分離条件を検討しておくことが望まれる。クロマトグラフィにおける定性能は保持時間のみであるが、GC/MSやLC/MSのように化合物の検出法として質量分析を用いると、分離した化合物ごとのマススペクトルが得られ定性能を付加することができる。

青色食品用多層フィルム抽出液のGC/MSでは(図2)、複数の成分が分離・検出された。本分析のイオン化法には、GC/MSで一般的に使用される電子イオン化(EI)を用いた。EIによるマススペクトルは、化合物の構造を反映したフラグメントイオンが検出され、それらの検出パターンは再現性が高いため、あらかじめ標準試料のマススペクトルが得られていれば、その比較から未知成分の推定が可能である。図2中ピークDのマススペクトルはIrganox®1076の標準スペクトルと良い一致を示し、先のFD-MSにて推定されたIrganox®

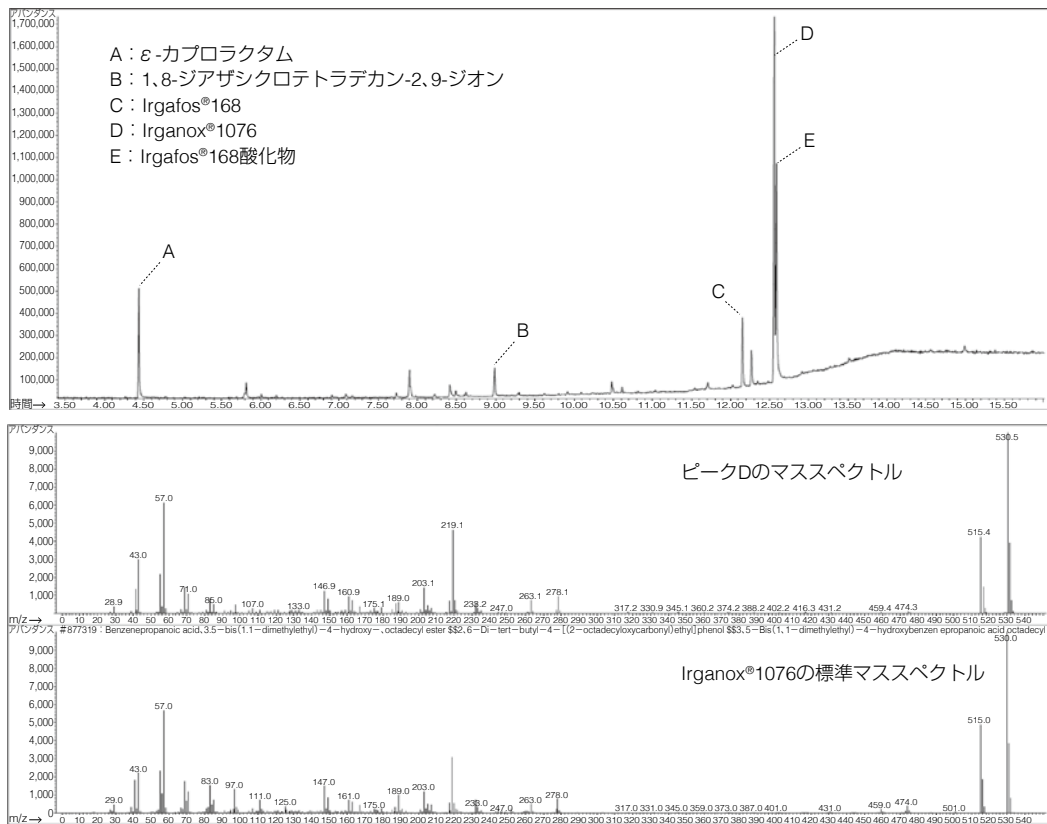


図2 青色食品用多層フィルム抽出液のGC/MS測定データ(上段: トータルイオンカレントクロマトグラム、下段: マススペクトル)

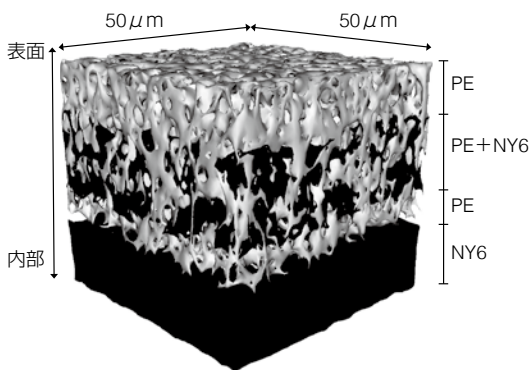


図3 青色食品用多層フィルムのGCIB-TOF-SIMSによる3次元マッピング

1076の存在がGC/MSからも確認された。同様にIrgafos®168およびその酸化物についても確認され、その他、 ϵ -カプロラクタムおよびその2分子開環重合物の環状体に相当する1,8-ジアザシクロテトラデカン-2,9-ジオンが検出され、FD-MSに

て推定されたナイロン6の存在も裏付けられた。

添加剤の分布状態分析

TOF-SIMSは固体試料表面(1~2nm程度)の元素や分子情報を高感度で得ることができる質量分析手法である。また、GCIBによる低損傷スパッタエッチングとTOF-SIMS測定を交互に実施することにより、深さ方向を含めた3次元のデータが得られ、各層の樹脂および添加剤の分布状態を可視化することが可能である。しかし、不明成分が多数混在している試料などでは、スペクトルの解析が難しくなる場合が多い。よって、迅速かつ高精度な解析を実施するには、あらかじめ樹脂や添加剤の情報が得られていることが重要である。

青色食品用多層フィルムのGCIB-TOF-SIMSによる正二次イオンの3次元マッピング(図3)から、層構成は表面からポリエチレン(PE)/ポリエチレンとナイロン6の混合層(PE+NY6)/ポリエ

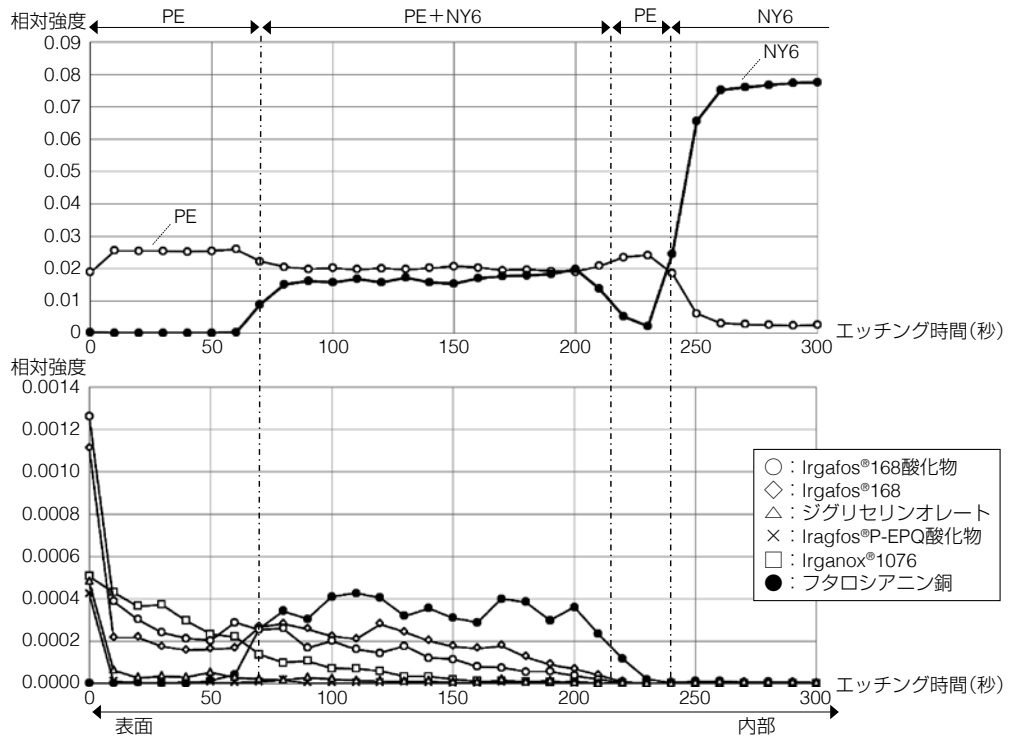


図4 青色食品用多層フィルムのGCIB-TOF-SIMSによるデプスプロファイル

チレン(PE)/ナイロン6(NY6)と推定された。添加剤の分布状態についてデプスプロファイル(図4)を解析した結果、フィルム全体の分析で検出された安定剤とその酸化物およびジグリセリンオレートは、いずれも表面PE層およびPE+NY6層に含まれていることが確認された。検出強度は試料の表面側がより強く、内部に向けて減衰している傾向がみられ、また、Irganox®1076とその他の成分の減衰パターンに違いがみられた。これらのことから、添加剤成分の一部が表面にブリードしていることが推察され、そのパターンが成分により異なることが示唆された。なお、青色顔料であるフタロシアニン銅はPE+NY6層に含まれていることが確認された。

おわりに

樹脂は今後も必要不可欠な包装材料として開発が進むものと思われる。近年では、内容物のさらなるロングライフ化などを目的とした機能の高度化とともに、軽量化やリサイクル、バイオマス材

料の使用など、環境対応、省資源化などの社会的要請を受けた課題解決のための研究開発がさらに加速するものと考えられる。

このような中で、樹脂添加剤の役割がさらに広がり、その分析はますます重要となる。本稿では、多層フィルムの測定事例をもとに、添加剤の定性分析について代表的なアプローチおよび手法を紹介した。今後も、多種多様な樹脂および添加剤に対応すべく定性・定量分析の技術開発が進み包装材料の研究開発のうえでさらに有益な情報をもたらすことが期待される。

参考文献

- 1) K. Kimura, et al.: *Analyst*, 125, 465 (2000)
- 2) Y. Taguchi, et al.: *J. Chromatogr. A*, 993, 137 (2003)
- 3) Y. Taguchi, et al.: *Anal. Chem.*, 76, 697 (2004)
- 4) Y. Taguchi, et al.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20, 1345 (2006)

全般の参考資料として

- 春名徹：高分子添加剤ハンドブック、シーエムシー出版(2010)
 皆川源信：プラスチック添加剤活用ノート、工業調査会(1996)