

IR 法とクロマト法によるポリマー中の添加剤の分析法

(株)アクトリサーチ
高山森

1. 序

プラスチックやゴム等ポリマーの製品中には一般に添加剤が配合されており、各製品が意図する用途に通じた性能を発揮する上で重要な役割を果たしている。

添加剤の種類は実に多岐に渡っているが、プラスチック用の主要なものを効能別に分類して表 - 1 に示す。

ポリマー中の添加剤を分析することの必要性や重要性が高まっているが、目的は、主に次のいずれかであり、それぞれに応じた適切な分析法を用いることになる。

自社品の品質管理のため配合している添加剤の濃度を測定する。

競合ないし先行他社品の添加剤配合を解析して参考にする。

添加剤の作用機構を知るために、熱や紫外線にさらされたプラスチック中の添加剤の構造変化（反応生成物）を解析する。

は添加剤配合が定性的には分かっている既知試料の分析であるのに対し、は添加剤配合の分からない未知試料の分析であり、おのずから分析法が異なる。の分析法はに準ずるが、よりも詳細な構造決定が要求される。

ここでは、とを中心に、最近の進歩を紹介しながら、一般的な指針を説明する。

2 前処理技術：添加剤のポリマーからの分離濃縮技術

分析目的が前記 ~ のいずれであれ、まず、添加剤をポリマーから分離濃縮する前処理を施す分析法が多い。

(1) 溶剤抽出法

添加剤は溶かすがポリマーは溶かさないう溶剤を用いて検体中から添加剤だけを抽出し、抽出液を蒸発乾固する。

一般的な条件は次の通り。

器具：ソックスレー抽出器

溶剤の例

汎用	クロロホルム、ジエチルエーテル、アセトン
特定	臭化ベンゼン（臭素系難燃剤）
	メタノール、水（イオン性界面活性剤）

2) 超臨界流体抽出 (SFE)

超臨界状態の流体を用いて抽出する。最も一般的なものは CO₂。

特長

抽出効率（短時間）ーオンライン抽出（SF 工ー SFC, SFE - GC）

表-1 プラスチック用添加剤タイプ種類（効用別）

分類	効能	化合物のタイプ
酸化防止剤	熱・酸素による劣化防止	フェノール系 リン系 イオウ系
光安定剤	紫外線による劣化防止 （紫外線吸収） 紫外線による劣化防止 （クウェンチ等）	ベンゾフェノン ベンゾトリアゾール 安息香酸エステル サリチル酸エステル ニッケル錯塩 ヒンダードアミン系
金属不活性化剤	金属による劣化防止	オキシアニリド系
安定剤	ポリ塩化ビニルの脱塩 酸防止	金属石けん エポキシ系 有機スズ系 無機系
滑剤	加工時の滑性向上 （外部滑剤） 使用時の滑性向上 （内部滑剤） 離型剤	炭化水素 高級アルコール 高級脂肪酸 高級脂肪酸等のエステル 脂肪酸アミド 高級脂肪酸金属塩 脂肪酸アミド 酸化珪素等の無機物 シリコン
可塑剤	柔軟性付与	フタル酸エステル 脂肪二塩基酸エステル エポキシ系 塩素 リン酸エステル トリメリット酸エステル ポリエステル
帯電防止剤	帯電の防止	カチオン界面活性剤 アニオン界面活性剤 ノニオン界面活性剤
防曇剤	水滴付着防止	多価アルコール部分エステル
難燃剤	自消性付与	無機酸化物 水酸化物 有機ハロゲン系 リン系

溶媒除去が容易

要注意

CO₂では極性化合物が抽出されない モディファイヤー（メタノール他）添加

(3) 再沈法

検体を良溶媒に溶かし、多量の貧溶媒（メタノール等）を加えてポリマーを沈殿させる過する。ろ液を蒸発乾固する。

溶け難い添加剤もかなり出て来るという利点があるが、液量が増えるので操作性は良くない。

(4) 加圧抽出法

(1)と(3)の要素が混ざった抽出法で、耐圧容器中に低沸点溶媒を入れて、加圧下で抽出する。ソックスレー法に比べて短時間（15～20分）で抽出できる。回収率の例を表-2に示す1)。

表 - 2 加圧抽出の効率

(4) 熱抽出法（熱脱着法）

熱分解炉付きガスクロマトグラフを用い、試料が熱分解しない温度で加熱して添加剤を追い出してガスクロで分析する手法で、溶剤による抽出に比べて簡便である。

添加剤	ベース	回収率
Irganox1010	PP	100
Irganox1010	PE	100
エルカアミド	PP	101
エルカアミド	PE	95

3 既知試料中の添加剤の定量分析法の指針

分析したい添加剤の特性や濃度、共存する他の添加剤による妨害の有無等を考慮して、ケースバイケースで適切な分析法を選択する。

3.1 一般的な指針

(1) ポリマーから分離せずに測定する方法

(a) IR 法

プレスシートで IR スペクトルを測定する方法は対象は選ばないが、感度は低いのでピークが検地されないケースも多い。

仲) UV 法

紫外線吸収剤やフェノール系酸化防止剤、その他のベンゼン環を有する添加剤は紫外線 (UV) を吸収する。一般に 0.05% も含まれていれば楽に検出され、プレスシートを厚くできれば 0.01% でも検出できる。

(c) 元素分析法

ハロゲン、いおう、リンや金属などのヘテロ元素を含む安定剤は、蛍光線によりプレスシートで定量できる。窒素を含む安定剤は、化学発光式の窒素分析装置で定量できる。

(2) ポリマーから分離して測定する方法

添

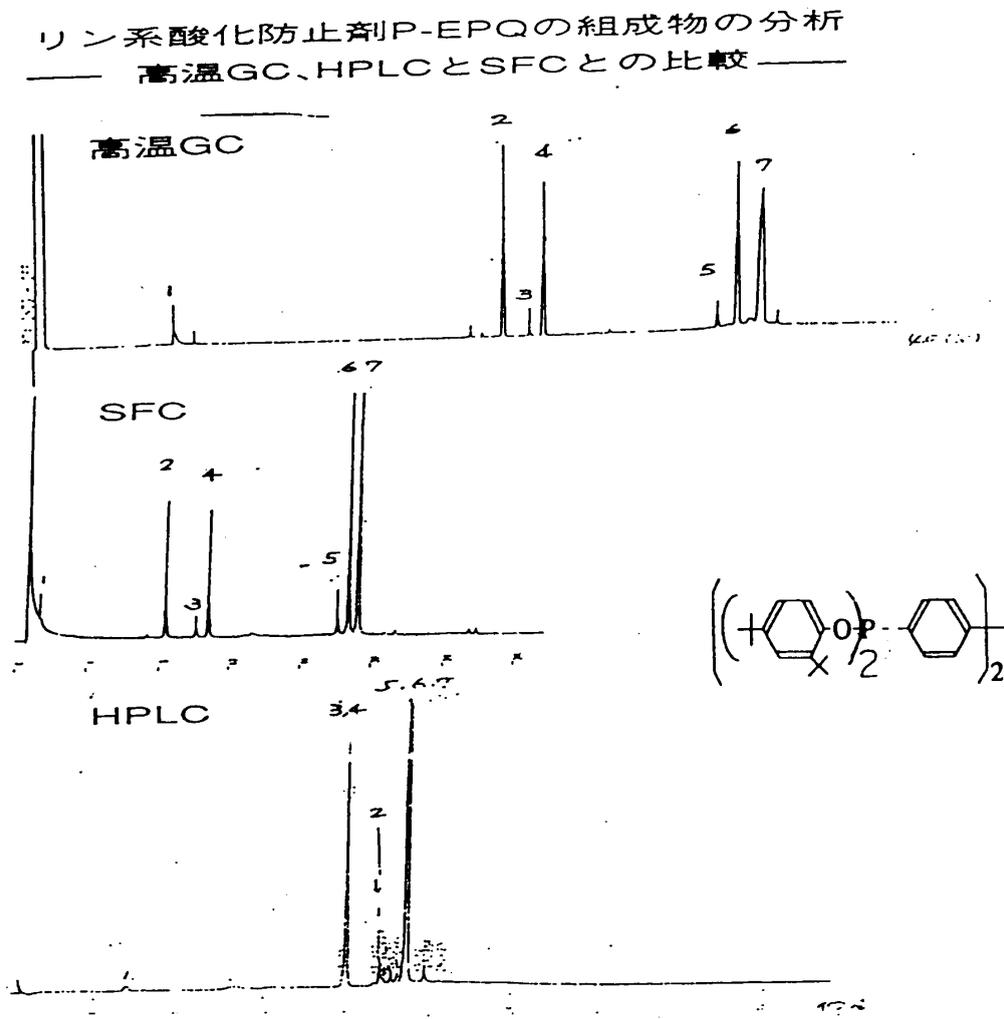
(1) の手法は温度が不足の場合には通用できない．共存添加剤とスペクトルのピークが重なったり、ヘテロ元素の種類が共通するような場合にも通用できない．このような場合には添加剤を溶剤抽出などで分離濃縮して、GC や HPLC など分離定量する．HPLC 分析で UV に吸収を持たない成分については、UV 吸収性または蛍光性の誘導体に変えることで高感度検出できる．

3.2 添加剤の定量に関する最近の進歩

(1) ガスクロマトグラフィーの進歩

a 高温キャピラリーGC

分離能は溶融石英製のキャピラリーカラムの出現により飛躍的に向上したが、加えて耐熱性も、耐熱コート溶融石英カラムや不活性化ステンレス製のキャピラリーカラムのような優れた耐熱性を有するカラム開発され、従来以上の高温測定が可能になった．注入法を工夫すれば Iganox1010 や P-EPQ (リン系酸化防止剤) のようなかなり分子量の大きい添加剤も分析できる．優れた分離能の一例を図 - 1 に示す．



従来は不可能であった Irganox1010 を分離した例₂₎を図 2 に示す。

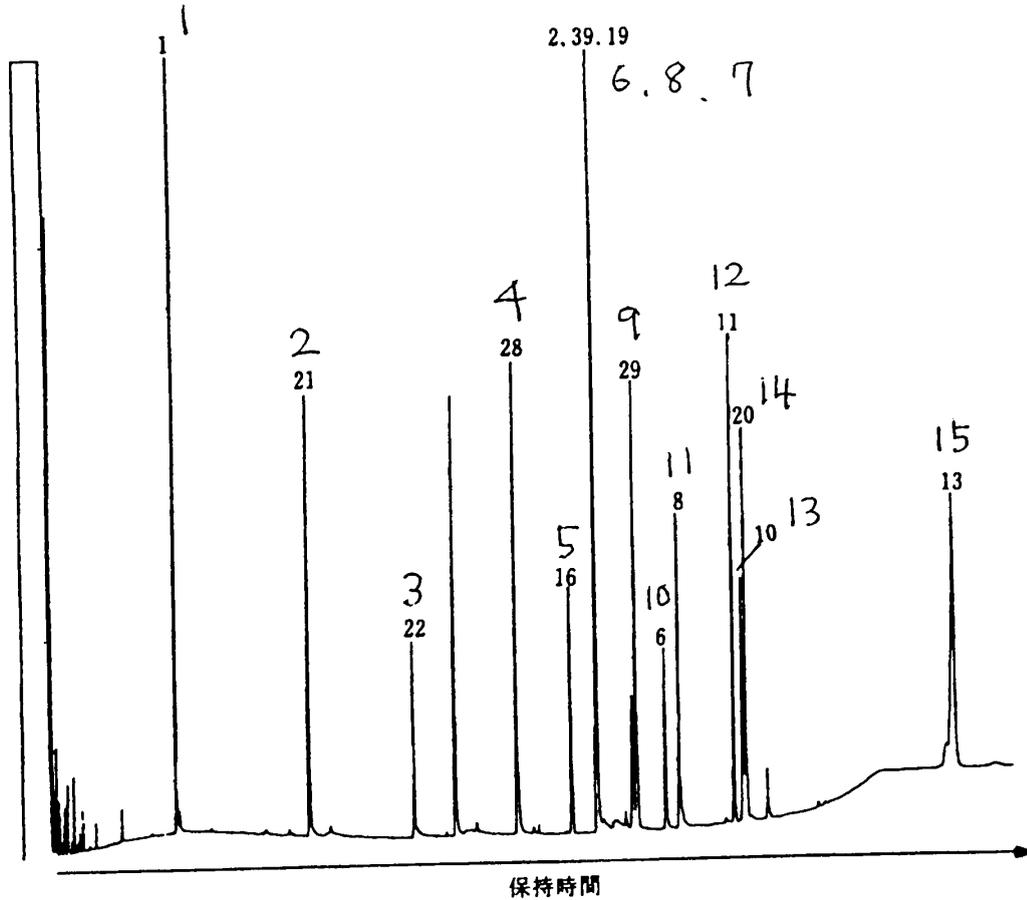


図 11.3.1 高温 GC による添加剤の分離例

カラム：アルミコートキャピラリーカラム (0.2 mm×12 m)，液相：メチルシリコーン，カラム温度：50℃→380℃ (10℃/min)，380℃で 10 分間保持，キャリアガス：ヘリウム，試料注入方式：クールオンカラム。

図 -2 高温GCによる添加剤の分離例

カラム：アルミコートキャピラリーカラム (0.2mm×12m)

液相：メチルシリコーン

カラム温度：50 - 380 (10 min) 380 で 10 分間保持

キャリアガス：ヘリウム

試料注入方式：クールオンカラム

1 BHT 2 Sumisorb200 3 Tinuvin326 4 Sanol LS770

5 Irgafos 168 6 Irganox 1074 7 Irganox MD 1024 8 DLTDP

9 Tinuvin 144 10 Irganox 245 11 Irganox I035 12 Goodrite 3114

13 Irganox 1330 14 DSTDP 15 Irganox 1010

b 熱脱着 GC 法

塗膜を 280 に加熱して、含まれる Tinvin 900 や LS292 を分析した例³⁾を図に示す。

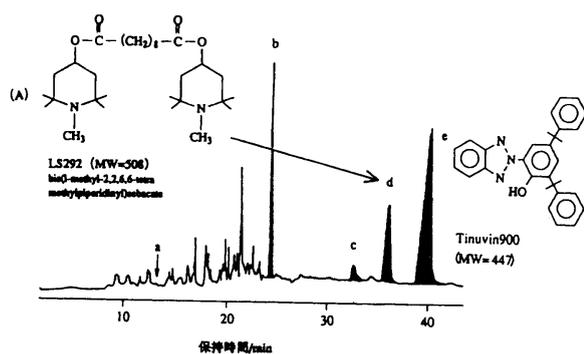


表-3 熱脱着法の効率

塗膜のような薄い試料竹でなく、だけでなく、厚さ 100 仰のポリエチレン中の Irganox 1076 や Irgafos 8168 の回収率も高いことが示されている 4)(表-3)

添加剤	ベース	回収率
Irganox 1076	PP	98
Irgafbs168	PE	96

試料：100 μm LLDPE

加熱条件：150 + 昇温 30 min

3.3 製造プラントにおけるオンライン定量法の進歩

樹脂材料の製造コストの削減努力を反映して、プラントでの添加剤のオンライン分析が進歩している。

(1) 溶融測定法

製造プラントの押し出し機から出た溶融状態のポリマーを、分流させてセルに流しながら IR や UV で連続的に定量する方法である 5~7)。

(2) 近赤外測定法

近赤外領域では、拡散法によりペレットや粉末そのまま近赤外吸収スペクトルを測定することができる。得られたスペクトル上の変化は微小であるが、これを多変量解析することで添加剤が定量できる 8)。

4 未知試料の中の添加剤の定性法

添加剤の配合量は一般に 0.1%前後の微量であり、また他の添加剤も配合されていることから、ポリマーに含まれたままで分析するのは困難で、先ず、添加剤をポリマーから分離・濃縮し、次いで分離濃縮された添加剤混合物をクロマトグラフィーにより各成分に分離し、分離した各成分ごとに分光法的手段により定性を行うというステップを踏むのが一般的である。

添加剤のポリマーからの分離濃縮については前述の前処理法がある。分離濃縮された添加剤混合物の分離分析法としては、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) や薄層クロマト

グラフィー (TLC)、超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) が、多少の優劣はあるものの、どれもそれなりに利用できる。ガスクロマトグラフィー (GC) は、分離能は最も優れているが、難揮発性の添加剤は分離検出できないので、未知試料中の添加剤の分析に全面的に適しているとはいえない。

分離検出された成分の定性手段としては、IR、ラマン分光法、NMR、MS のいずれもが有効であるが、標準スペクトル集 (9~11) が市販されている IR が便利である。同族体の識別や反応生成物の構造決定には NMR や MS が優れている。

添加剤相互の分離および分離した各成分の定性法について、ここでは、HPLC と IR の組合せを中心に説明する。

4.1 HPLC と IR の組合せ

HPLC に関しては種々の分離モードがあるが (表-4 参照)、一般的なものは GPC モードと逆相モードである。分離力は後者が優れているが、成分によっては非常に遅れて溶出して 逃すケースもあるので、未知試料の分析には GPC モードが使いやすい。

表-4 HPLCの分離モード¹²⁾

種類	分析条件		対象添加剤
	カラム	移動相	
GPC	ポリスチレンゲル	THF, クロロホルム	全般
順相 クロマトグラフィー	シリカ (Zorbax-SIL)	塩化メチレン/ヘキサン (0.5%→70%)	酸化防止剤
	シリカ (μ -Porasil)	クロロホルム/エタノール/アンモニア (95/5/0.05)	ヒンダードアミン系 光安定剤
逆相 クロマトグラフィー	シリカ-NH (Li Chrosorb-NH)	アセトニトリル/水 (99.5/0.5)	ヒンダードアミン系 光安定剤
	シリカ-ODS (Nucleosil C ₁₈)	THF/メタノール/ジ エタノールアミン	酸化防止剤
	シリカ-ODS (Spherisorb ODS)	メタノール水溶液 (90%)	酸化防止剤
	シリカ (Spherisorb SC6)	メタノール/水 (60%→100%)	フタル酸エステル
イオン対 クロマトグラフィー	シリカ-ODS (Nucleosil 5C)	0.005M リン酸テトラ n-ブチルアンモニウム/メタノール (3/7)	アニオン界面活性剤 (アルキルベンゼンス ルホン酸塩)
	シリカ-CN (μ -Bondapak CN)	0.01M 1-ペンタンス ルホン酸含有メタノ ール/水 (6/4)	カチオン界面活性剤 (四級アンモニウム塩)

GPCモードでは、分子量の近接した成分同士の間隔が悪いという問題もあるが、抽出物をそのまま GPC に注入するのではなく、シリカゲルを用いたカラムクロマトにより、極性によっておおまかに分画し、分画区分ごとに GPC 分析を行えば、かなり、改善される。

表-5 シリカゲルカラムによる分画

溶離剤	溶離成分
n-ヘキサン	パラフィン系
クロロホルム	一般
アセトン	極性化合物
メタノール	界面活性剤

一般的な条件の例を表-5 に示す。

(1) 分取 GPC / IR 法 (オフライン法)

分取 GPC で各ピークを分取し、成分を蒸発乾固して回収、回収成分の IR スペクトルをマイクロ錠剤法、拡散反射法等により測定する。回収量が多く、楽にスペクトルが測定できる。非破壊なので、IR だけでは定性できなかった場合には、NMR や MS の測定に供することも可能である。

複数成分が混在して解析が困難であれば、回収物をたとえば TLC で再分離する方法とか、MS/MS で解析するという手段もある。いずれにしても、ある程度の量が回収できるので、第二第三の分析を追加できるという利点がある。

電線用ポリエチレンについての測定例を図-4 に示す。

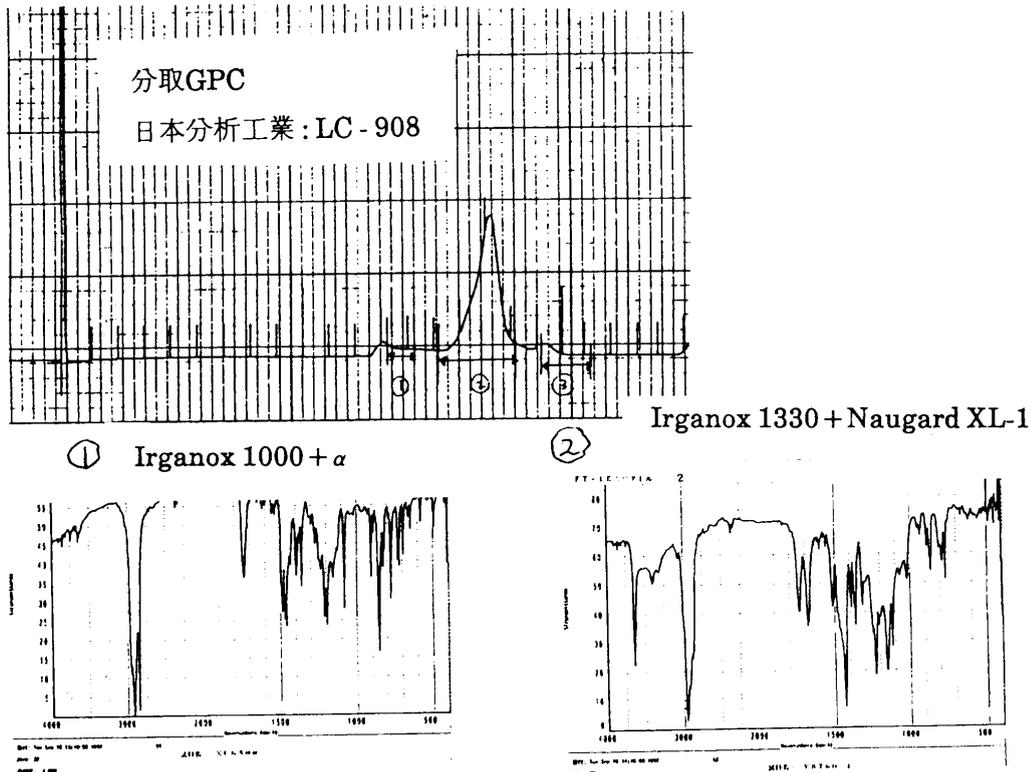


図-4 電線用ポリエチレン中の添加剤についての測定例。

(2) GPC / IR 法 (オンライン法)

フローセルを用いれば、オンラインで成分の検出および各成分のスペクトル測定ができる。しかし、使用できる溶媒は塩素系に限定される等の制約も多い。ポリプロピレンについての測定例を図-6 に示す。

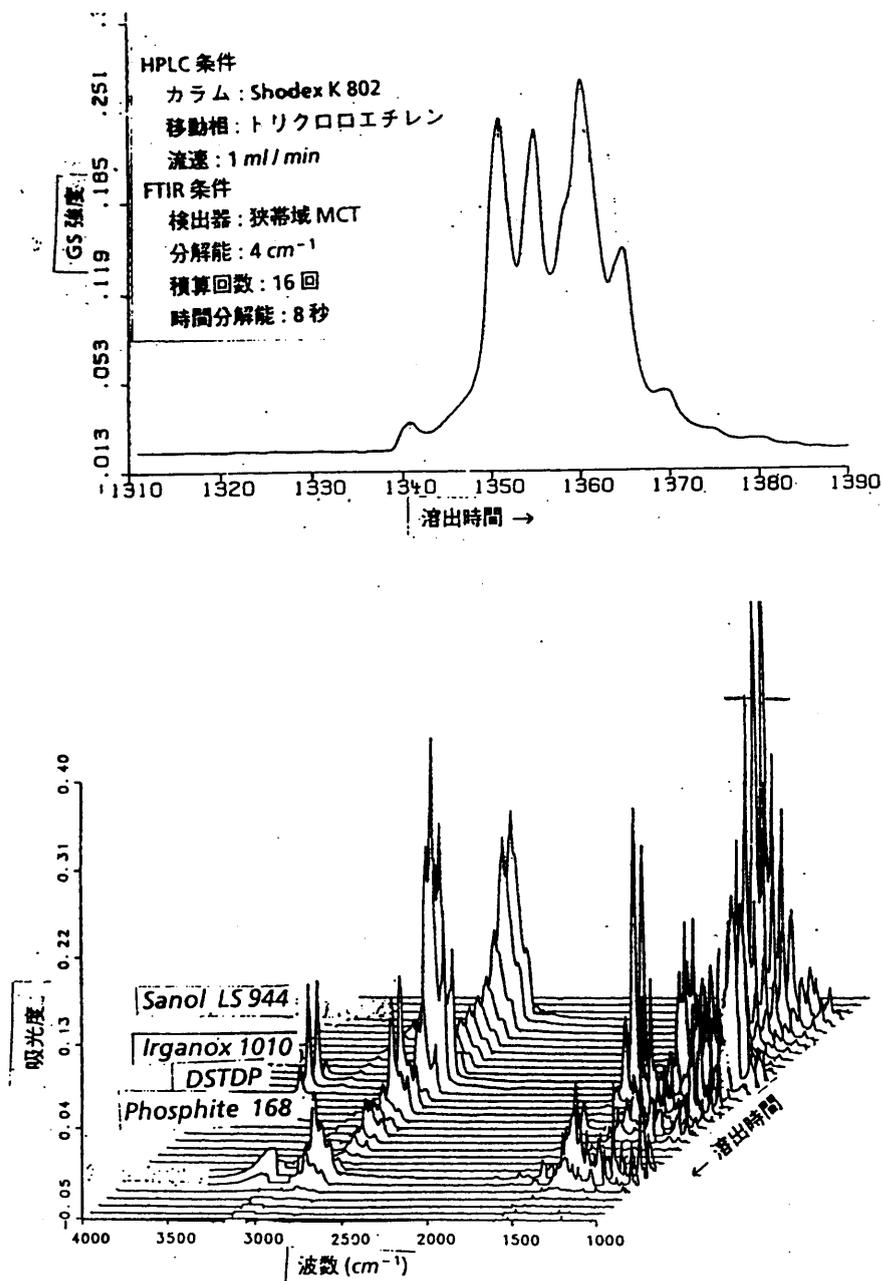


図-6 フローセルを用いたGPC / IR 法の測定例

(3) GPC / IR 法 (セミオンライン法)

回転する径 5cm の Ge 製ディスクの上に溶出物を順番に滴下させ、ほぼ、同時に移動相を蒸発させる。その後、ディスクを IR 装置の試料室にセットし、連続的に、ディスク上の蒸発残さ物の m スペクトルを測定する。

4.2 その他の組合せ

(1) 高温 GC / MS 法

インターフェースの温度を高温にすることで、図 - 1 ~ 2 に示した成分の MS スペクトルの測定が可能である。

ポリマー中で構造変化を起こした添加剤成分等の構造決定に有効である。

(2) HPLC / MS 法

ESI 等のインターフェースを用いることでオンライン測定が可能であり、定性には非常に有効である。ただし、移動相からのバックグラウンドがかなりあり、成分が微量である場合には、成分由来のシグナルの識別には、それなりの配慮が必要である。

文 献

- 1) E. Carlson : 10th Interbational Symposium on Polymer Analysis and Characterization (1997in toronto)
- 2) 高分子分析研究懇談会編 : " 新版高分子分析ハンドブック "(紀伊國屋書店), P1551 (1995)
- 3) 竹口寛、波辺朋子 : 日本分析化学会第 1 回高分子分析討論会講演要旨集、P47 (1996)
- 4) 福川 茂 : 日本分析化学会第 2 回高分子分析討論会講演要旨集、P79 (1997)
- 5) R . A . Fidler : *Polyolefin,602(1993)*.
- 6) R . Stenkler,G.Vonderschmidt,U.Hoepfener-Kramar,G.Rinke:*Kunstst.Plast. Eur.,85,931(1995)*.
- 7) R . Spatafore, V.Catalano,K.L.Miller :*Polyolefin,587(1993)*.
- 8) ニレコ社技術資料
- 9) 柘植新、高山森編 : " ポリマー添加剤データ集 "(日本科学情報), (1994)
- 10) "The Infrared Spectra Atlas of Polymer Additives" (Sadtler / Sanyo)
- 11) F . K . Scholl : " Atlas of polymerand Plastics Analysis Vol.3"(1981),(Carl Hanser Verlag)
- 12) 高分子分析研究懇談会縮 : " 新版高分子分析ハンドブック "(紀伊国屋書店), p1576 (1995)