

高分子添加剤の分離と組成分析

アデカ・アーガス化学（株） 西尾 紘三郎

1. はじめに

合成高分子化合物中にはその物理的・化学的性質を改良する目的で、可塑剤・安定剤・帯電防止剤・酸化防止剤・紫外線吸収剤などが添加されている。合成高分子化合物中に対する要求性能は年々高度となっており、新しい添加剤の開発あるいは既存の化合物の組み合わせによる配合技術の改良等に対応している。合成高分子化合物中のこれらの添加剤を分析する事は市場の配合技術・品質特性などの情報が得られるとか、特許の侵害に対処する面で重要な業務となっている。

2. 添加剤の組成分析

高分子化合物中の添加剤を分析する場合、試料の特性を把握しておくとか、種々の文献情報の入手は大きな助けとなる。文献のうち、一般の専門誌・雑誌による添加剤の使用例、特徴の把握の他、特許公報等により新規の添加剤とか配合系の開発状況を把握する事は有効な情報である。

(1) 添加剤の分別

これらの高分子物質中の添加剤の分析は、まず高分子物質より添加剤を分別する操作から始まる。これには高分子物質をその良溶媒で溶解した後、高分子化合物を溶かさないうで添加剤を溶かす溶媒を加え沈殿分別する方法と、高分子物質を溶解しないで且つ添加剤の良溶媒による抽出法がある。

(2) 分析装置

高分子物質から分けられた添加剤の分析を行う場合、通常は全く未知の化合物に出会う事は極めて稀な事である。従って未知化合物の構造決定を行う時に使用するような核磁気共鳴装置・質量スペクトルなどの高級機器は殆ど必要としない。一般的にはクロマトグラフ（ガスクロマトグラフ（GC）、薄層クロマトグラフ（TLC）、液体クロマトグラフ（HPLC）等）により分離同定するとか、その分取物を赤外分光光度計（IR）にて同定している。未知の添加剤組成を分析する場合、単一の分析機器のみで同定することは困難であり又危険であるので、各種機器を組合わせて分析する事が望ましい。我々の実験室ではクロマトグラフでの分離分析とその分取物のIRスペクトルで殆どの添加剤分析をおこなっている。

分析機器の組合せではオンラインで結合（ガスクロマトグラフィー質量分析

計、ガスクロマトグラフー赤外分光光度計等)されているものもあるが高価であり、通常はバッチ的に組合せて使用されることが多い。

IR 分析では個々の吸収帯より官能基を帰属し同定することも可能と思われるが非常に困難である。一般的には出来るだけ多くの市販添加剤を入手しそれぞれの標準チャートを保存しておくか、市販の標準チャート集を用意しておき、これらの標準チャートと試料より分離した成分の IR チャートを比較する事で殆どの場合同定可能である。

(3) 分取型液体クロマトグラフ

分取型液体クロマトグラフは処理できる試料量が多く、分取物を IR 他の分析機器に供する事ができ、必要に応じて誘導体を合成するなどして、他の装置で分析確認することができる利点がある。分取型液体クロマトグラフにも種々あるようであるが、ここに紹介する分取型ゲルパーミュエーションクロマトグラフ (GPC) は、高速型 GPC と同様に分子量の大きい成分から溶出するので分子量の予測が可能であるとか、その成分の溶出位置 (溶出容量) によって同定できるとか、分取物を他の分析機器で分析出来るなど非常に便利である。又、吸着・分配系と異なり種々の分離条件を検討する必要が無く、溶媒 (主にクロロホルム) に溶解すれば分析の対象になる。これは、逆にいえば与えられた条件で分離しない成分を分けるのは難しいことになる。しかし、わずかでも特出位置が異なればリサイクル操作を何回か行うことにより分離は可能となる。

分取型液体クロマトグラフは分析目的のみならず、精製された試料が得られる事より、合成研究においても分離精製手段として効率的な研究の助けとなる。

市販されている、主な標準チャート集 (添加剤関係)

THE INFRARED SPECTRA ATRAS of POLYMER ADDITIVES、Vol.1~3

SADTLER

Hummel/Scholl Atlas of Polymer and Plastics Analysis Vol.3

Verlag Chemie GmbH

ポリマー添加剤の分離・分析技術 一別冊一 日本科学情報

3. 高分子添加剤の分析例

装置 日本分析工業(株)製 LC-08

カラム JAIGEL-2H (20mm X 600mm X 2)

溶出溶媒 クロロホルム

流量 4ml/min

試料量 : 3ml

検出器 示差屈折計・紫外吸収検出器 (254nm)

測定温度 室温

(1) 市販電線 - 1 -

試料のポリ塩化ビニル (PVC) 製電線を細かく切断し、四塩化炭素 - メチルアルコール (2vol + 1vol) を抽出溶媒として加温しながら 10 ~ 20 時間還流抽出を行う。抽出液は脱溶媒後、エチルアルコールにて加温溶解し不溶の低分子重合体・金属石鹼系安定剤等を除去し得られた抽出物をクロロホルムに溶かし、分取液体クロマトグラフを行った結果が図-1 である。

抽出物の赤外分光光度計 (IR) 分析の結果でフタル酸エステルが存在する事は確認された。

1 回目の分離状態では $V_e = 185\text{ml}$ のピーク A と肩としてのピーク B の 2 成分系である事が判る。ピーク A 及び B の明確な分離を計るためリサイクルを 3 回繰り返し

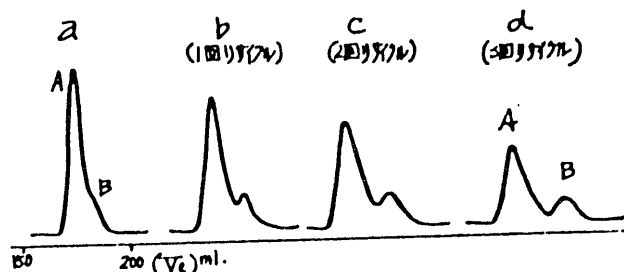


図-1 電線 (1) の抽出物の GPC

たところで完全な

分離がえられた。これをそれぞれ分取しその IR 分析をおこなった結果が図-2・3 である。ピーク A の IR は 1600 、 1580cm^{-1} の芳香族、 1730cm^{-1} のエステル $\text{C}=\text{O}$ 、 1280 、 1120cm^{-1} の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸収などによりフタル酸エステルであることがわかる。この成分は GC 分析の結果、Di-2-ethyl hexcyl-phtalate である事が確認された。ピーク B は 1450cm^{-1} の cd でシフトした CH_2 はさみ振動、 1260cm^{-1} の吸収により塩素化パラフィンである事が判る。塩素系可塑剤には塩素化脂肪酸エステル、ワック

ス型塩素化パラフィン、ノルマル型塩素化パラフィンなどがあり、これらの確認は困難であったがこの分取型 GPC ではこれらを簡単に分析することができる。上記ピーク B の塩素化パラフィンはその溶出位置 (Ve) よりノルマル型塩素化パラフィンであることが判る。上記のピーク A、B の分取物の重量比 (79 : 21) と抽出物中の塩素含有量 (10.8%) より塩素化パラフィンの塩素化率は 51 であった事が判る。

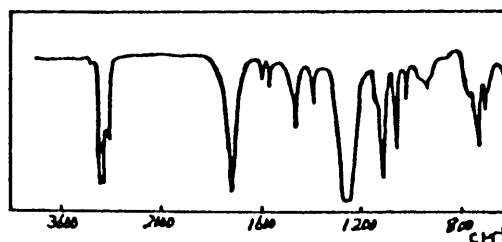


図-2 ピークA のIRスペクトル

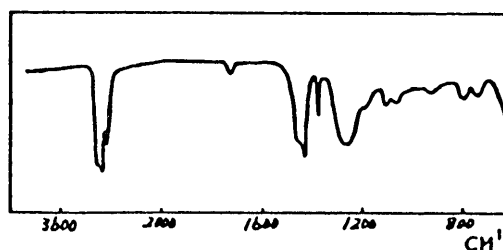


図-3 ピークB のIRスペクトル

(2) 市販電線 -2-

前記と同様に PVC 製電線の試料より可塑剤の抽出を行い、抽出物の分取型 GPC 分析を行った結果が図-4 である。ピーク A は $V_e = 105 \sim 150$ ml にブロードなピークを示しており、高分子量化合物で分子量分布のある成分であることがわかる。この成分の分取物の IR 分析の結果は図-5 で、 1740cm^{-1} のエステル $\text{C}=\text{O}$ 及び 1240 、 1180cm^{-1} の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の吸収が非常に強いことよりポリエステル系可塑剤である事が判る。

ピーク B は $V_e = 165\text{ml}$ でその分取物の IR スペクトルは図-6 である。 1730cm^{-1} のエステル $\text{C}=\text{O}$ 、 1114cm^{-1} の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の吸収などによりトリメリット酸可塑剤である事が判る。この成分の GC 分析の結果で Trioctyltrimeritate である事が確認された。

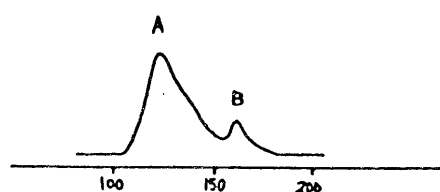


図-4 電線 (2) の GPC

尚、ポリエステル系可塑剤は分取物の加水分解生成物の GC 分析で二塩基

酸はアジピン酸、グリコー
 ルは1・3ブタンジオール、
 ストッパーは2-エチルヘキ
 シルアルコールである事が
 判った。

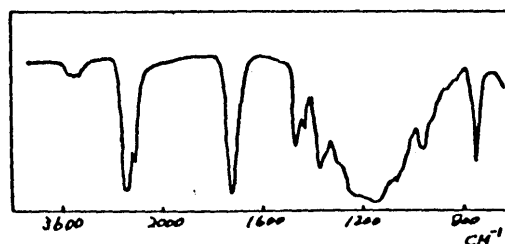


図-5 ピークAのIRスペクトル

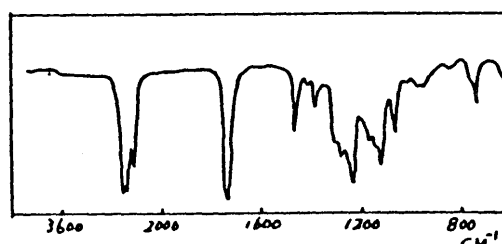


図-6 ピークBのIRスペクトル

(3) 無毒シートの分析

PVC製無毒シートの試料より前記と同様に操作し可塑剤の抽出を行い
 抽出物の分取型GPC分析を行った結果が図-7である。

ピークAは $V_e = 148\text{ml}$ で分取物のIRスペクトルは図-8である。このIRス
 ペクトルより $840 \sim 820\text{cm}^{-1}$ のエポキシ基の吸収及びその溶出位置よ

リエポキシ化グリセライドと推定さ

れる。ピークBは $V_e = 155\text{ml}$ でその

IRスペクトルは図-9である。1600、

1500 cm^{-1} の芳香環の吸収、1210、

1180 cm^{-1} のP-Oの吸収などにより

Tris nonylphenyl phosphite と推定

された。ピークCは $V_e = 175\text{ml}$ でそ

の分取物のIRスペクトルは

図-10である。3300 cm^{-1}

の遊離水酸基、1730 cm^{-1}

のエステルC=O 1400~

1050 cm^{-1} にかけての特徴

あるCH₂及びC-O-Cの吸収

などによりグリセリン脂肪

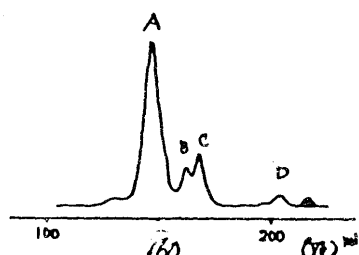


図-7 無毒シートのGPC

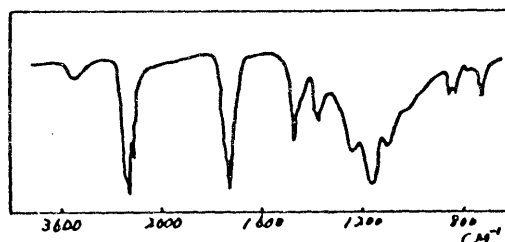


図-8 ピークAのIRスペクトル

酸エステルと推定された。

この分取物の加水分解生成物を GC 分析したところステアリン酸と少量の、パルミチン酸が確認されピーク C はグリセリンモノステアレートと推定した。ピーク D は $V_e = 211\text{ml}$ でその分取物の IR スペクトルは図 - 10 である。 3300cm^{-1} の遊離水酸基、 1610 、 1590 、 1520cm^{-1} の芳香環の吸収、 1240cm^{-1} の C - O - C の吸収などから Tris nonylphenyl phosphite の分解生成物である nonylphenole であろうと推定された。

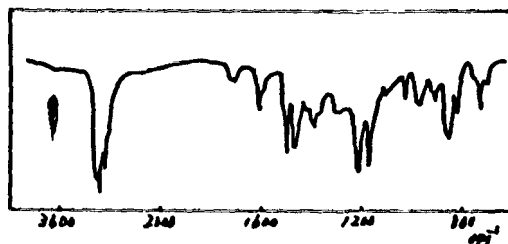


図-9 ピークB のIRスペクトル

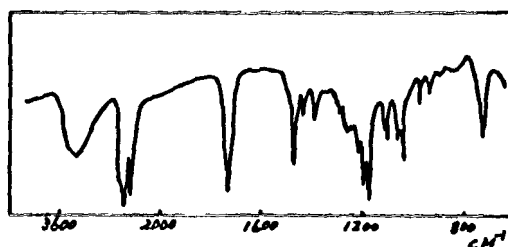


図-10 ピークC のIRスペクトル

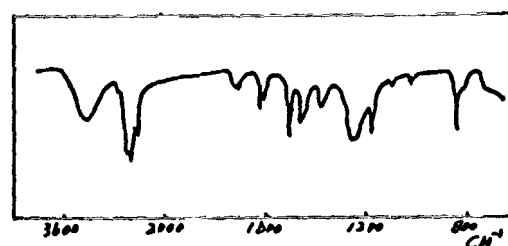


図-11 ピークD のIRスペクトル

(4) 人工芝の分析

ポリプロピレン製人工芝をクロロホルムで 10 時間加温還流抽出し得られた抽出物の分取型 GPC 分析を行った結果が図 - 12 である。これより主ピークは 2 つで、これらのピークは RI 検出器のピークに比較し UV 検出器のピークが大きい事より紫外線を強く吸収する化合物であることが判る。これより紫外線吸収剤の存在が推定される。

ピーク A は $V_e : 136\text{ml}$ でその分取物の IR スペクトルは図-13 である。 2900cm^{-1} 辺のメチル基を多く含んでいると思われるアルキル基、

1603、1480 cm^{-1} の芳香環、
 1250 cm^{-1} の C - O - Ni (金属の定性
 分析で Ni は検出されている .) と
 思われる吸収でどで Thio - bis
 (4 - tert - Octylphenolate) 系の Ni
 キレートであろうと推定された。
 又、ピーク B は $V_e = 186\text{ml}$ で
 の分取物の IR スペクトルは
 図 - 14 である . 1620 cm^{-1}
 のケトンと思われる C = O
 吸収、1350、1260 cm^{-1} の
 アルコキシと思われる吸収
 により、2 - hydroxy - 4 - n -
 octoxy - benzophenone
 と推定された .

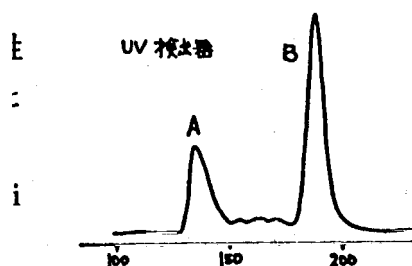


図-12人工芝抽出物の分取型GPC

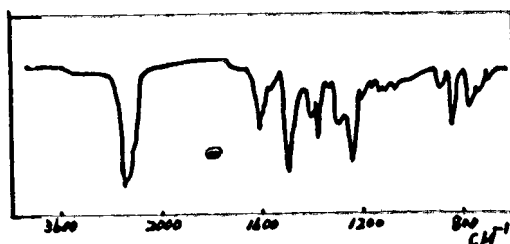


図-13ピークAのIRスペクトル

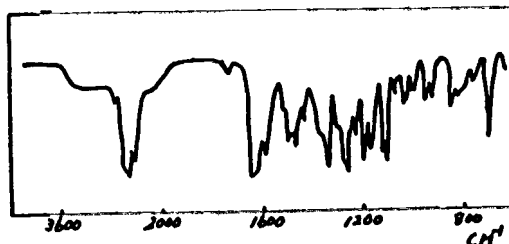


図-14ピークBのIRスペクトル

(5) ポリオレフィンフィルムの分析
 試料フィルムより抽出液として、
 エチル・アルコール/ベンゼン
 (9/1) を使用し約 10 時間、加
 温還流抽出した . 抽出物の分取型
 GPC 分析を行った結果が図 - 15 で
 ある .
 ピーク A は $V_e = 145\text{ml}$ でその分取物
 め IR スペクトルは図 - 16 である .
 3600 cm^{-1} 辺のヒンダードされた

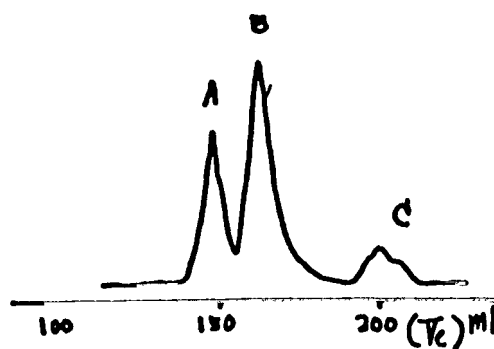


図-15 Polyolefine film
 よりの抽出物の分取型GPC

OHの吸収、 1740cm^{-1} のエステル $\text{C}=\text{O}$ の吸収、 1240 、 1150cm^{-1} 一辺の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の吸収等により、 $(3\cdot 5\text{-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionic pentaerythritolester}$ であろうと推

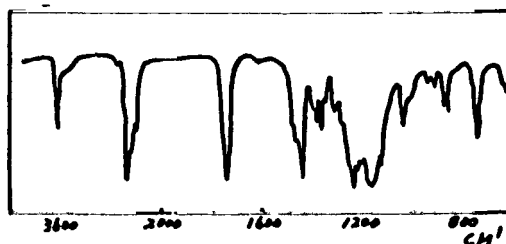


図-16 ピークAのIRスペクトル

定された。又、ピークBはクロマトグラムでは一見一成分と思われたが、RI頂の位置が若干ずれていること

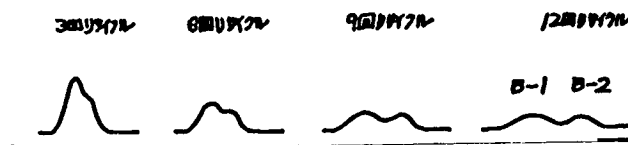


図-17 ピークBのリサイクル

か判り2成分系である事が推定され、リサイクルを12回繰り返した結果が図17である。ここで分離した2成分の分取物のIRスペクトルは図-18・19である。B-1はアルキル基、エステル基の吸収の他、 1200cm^{-1} 前後の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の吸収によ

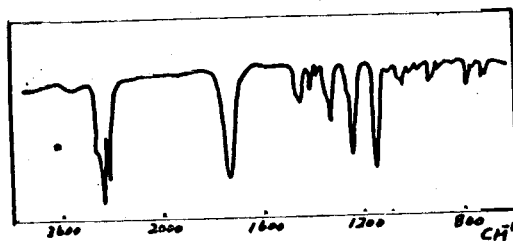


図-18 ピークB-1のIRスペクトル

り、Thio di propionate、B-2は 3600cm^{-1} 辺のヒンダードされたOHの吸収、 1740cm^{-1} のエステル $\text{C}=\text{O}$ の吸収、 1200cm^{-1} 前後の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸収等により、エス

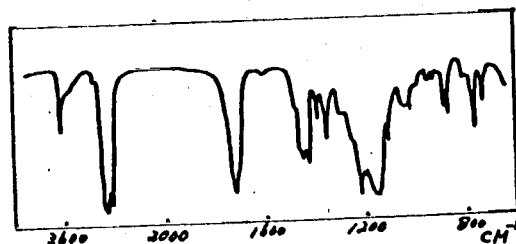


図-19 ピークB-2のIRスペクトル

テル型のフェノール系酸化防止剤であることが判った。それぞれの成分を加水分解しGC分析を行った結果、B-1はDi laulyl thiodi propionate、B-2は $(3\cdot 5\text{-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionic Octadecyl ester}$ である事が判った。

ピーク C は $V_e = 200\text{ml}$ でその分取物の IR スペクトルは図 - 20 である。3600 cm^{-1} 辺のヒンダードされた OH の吸収、2900 cm^{-1} のメチル基の多いアルキル基、1440 cm^{-1} のアルキル基等の吸収より



図-20ピークCのIRスペクトル

2・4-di-tert-butyl phenyl-3-hydroxy-Cresol (BHT) と推定され、GC 分析にて確認された。

4. 分取型 GPC を応用した合成試料の処理

合成研究に於いて反応生成物の後処理は重要な作業の一つである。分取型 GPC を合成品の後処理の一方法として応用すると効率化に寄与する。

図 21 はポリプロピレン用酸化

防止剤として合成したカーボネート系オリゴマーの分取型 GPC 処理した時のチャートである。単量体から多量体 ($n = 7$ or 8) のオリゴマーが生成していることが判る。この合成品は性能評価の結果は非常に悪く予想に反したため、分取型 GPC で原料、 $n = 1$ 、

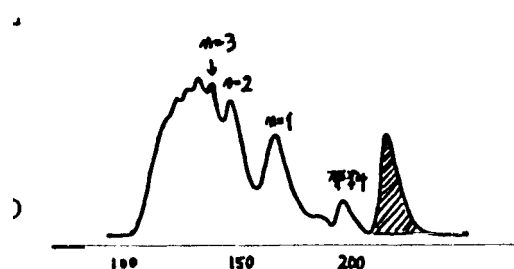


図-21 オリゴマーのGPC

$n = 2$ 、 $n = 3$ 、 $n > 4$ に分けそれぞれの性能評価を行ったところ、原料以外は非常に良好な結果を示した。この結果、合成品の性能が悪かったのはオリジナル品には原料が残存していた為で、分取物のオリゴマーには原料が除去され、性能を良好にしたものと判断された。確認の為、分取物のオリゴマーに原料を添加し性能評価を行った所、性能評価は良好であった。次に、オリジナル品と分取物の差を考慮すると、触媒として蚊用した炭酸カリウムが分取型 GPC で除去された為であろうと推定され、分取物に炭酸カリウムを加え性能評価したところ、オリジナルと同様に悪い結果を与えた。確認の為、オリジナル品をセライトにて過処理し、炭酸カリウムを除去し、性能評価を行ったところ分取物とほぼ同様の結果が持られ触媒の影響が確認された。

これは、合成試料の処理法の一例にすぎないか私達の実験室では種々の

合成品の処理に分取型 GPC を応用し効率化を計っている．

5．

まとめ

高分子中の添加剤の分析は、分取型 GPC を用い、これに他の簡単な分析機器を併用する事で大部分の可能である．分取型 GPC はこれら添加剤の分析の他、合成研究での生成物の純度確認・副生成物の確認など応用面は広く今後とも更に活用されるであろう．

以 上

添加剤分析の参考書

- * 高分子およびゴム用添加剤の進歩 化学工業社
- * 増補 プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧
化学工業社
- * 高分子分析ハンドブック 朝倉書店
- * プラスチック添加剤の衛生性 (Vol. 1 : 2) 幸書房
- * ポリマー添加剤の分離・分析技術 日本化学情報 (株)