

高分子材料中の添加剤の分析

アデカ・アーガス化学(株) 鈴木 茂

1. はじめに

高分子材料は、私達の日常生活の中で数多く使用されている。その使用目的に合った物理的、化学的性質の向上のために種々の添加剤が用いられている。添加剤には、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤などが存在する。

時代の進歩に伴い、高分子材料に対して高度な性能が要求されてきている。その対応には、新しい添加剤の開発あるいは既存添加剤を用いた配合技術により行なわれている。これらの添加剤の分析を行うことは、市場での配合技術、新しい添加剤の種類や品質特性などの重要な情報が得られる。さらに、特許侵害の問題に対処する面でも重要である。

本論では、分取型液体クロマトグラフ（分取型 LC）を用いた添加剤の分析について何例か述べたい。

2. 高分子材料より添加剤の抽出

高分子材料中の添加剤を分析する場合、材料と添加剤の特性、特に各溶媒に対する溶解性を把握する事が必要である。材料自身の特性は、専門誌や雑誌に記載されている。また、添加剤も同様な書物のほか、カタログなどから情報を収集することも有用である。

添加剤の分析には、まず高分子材料と添加剤の分離が必要である。そのために抽出操作を行う。その方法を次にあげてみる。

高分子原料を良溶媒で溶解した後、高分子材料の貧溶媒で添加剤には溶解度持つ溶媒を加え沈澱分別する方法

高分子材料を溶解、または、膨潤させる溶媒と貧溶媒を高分子材料が溶けない割合で混合して抽出溶媒として用いる方法がある。

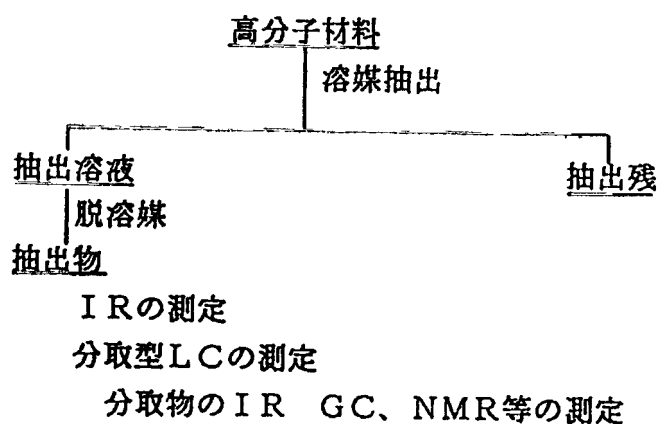
時に於いては、高分子材料を溶解し直接分析を行う方法もある。

3. 添加剤の分析

私達の実験室では、第一に抽出物を赤外分光光度計（IR）で測定する。つぎに、抽出物をクロロホルムに溶解し、分取型 LC で分子量（ピーク）ごとに分取する。各分取物の IR を測定し標準チャートと比較し成分を推定する。未知の添加剤成分を分析する場合は、単一の分析機器のみで同定することは危

険であり、各種機器を組み合わせて分析することが好ましいと考える。

一般に私達の実験室では、下記のような系統図に沿って分析を行っている。



4・分取型液体クロマトグラフの利用

分取型液体クロマトグラフ (LC - 08 GPC) は、約 0.3g の試料量が処理できる。そのため、分取物を他の分析機器に供したり、必要に応じて誘導体や分解を行い成分の確認が出来る。また、分子量の大きい成分から溶出するので分子量のおおよその予想や溶出位置 (Rt、Rv) より同定も可能である。さらに、分離条件を検討することなく、溶媒 (当社ではクロロホルム) に溶解すれば分析の対象になる。分離状態が不十分の場合でも、リサイクル操作を行うことで分離は可能になる。このように、操作が容易なことにより他の研究開発員も使用が可能である。

分取型液体クロマトグラフは分取目的のみならず、合成研究においても分離精製手投として有効に活用されている。

分取型 LC の測定条件は、すべて同一条件で測定している

装置：日本分析工業 (株) 製 LC - 08

カラム：JA 工 GEL - 2H (20 mmX600mmx2)

溶出液：クロロホルム

流量：4ml / min

試料量：3ml (0、1g / ml)

検出器：示差屈折計、紫外線吸収検出器 (254nm)

5. 分析例

(1) 市販電線中可塑剤の分析例

試料の PVC 製電線を銅線を除いて粉碎し、四塩化炭素 - メタノール (2 : 1V/V) 溶液の還流下で 20 時間抽出操作を行った。この間、抽出溶液を 3 回交換した。抽出液は、エボレーターで脱溶媒後、エタノールを加え低分子重 PVC や安定剤の金属石鹼等を除去した。脱エタノールを行い抽出物を得た。

この抽出物をクロロホルムに溶解し、分取型 LC で分析を行った。その結果が、図-1 である。抽出物を赤外分光光度計 (IR) で測定し、標準 IR チャートと比較をした結果、フタル酸エステルが存在することが確認された。この IR チャートを図-2 に示す。1 回の分離状態で、 $R_v = 185\text{ml}$ のピーク A と肩としてのピーク B の 2 成分が分かった。リサイクルを行い、分離したところで分取した。分取物の IR を測定し、標準 IR チャートと比較した結果、ピーク A はフタル酸エステルで、ピーク B (図-3) は塩素化パラフィンと判明した。分取物の重量比は、8 : 2 であった。ピーク B の分取物の塩素含有量は、44% あった。尚、フタル酸エステルは加水分解し成分を調べた結果 DINP (ジイソノニルフタレート) であった。

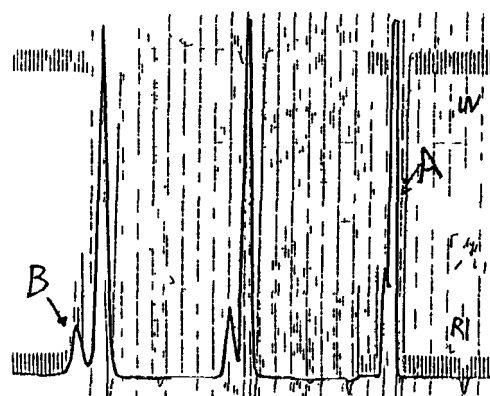


図-1 分取型LCのチャート

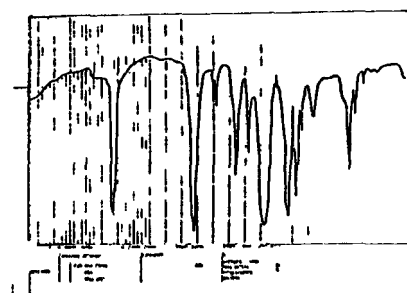


図-2 抽出物のIRチャート

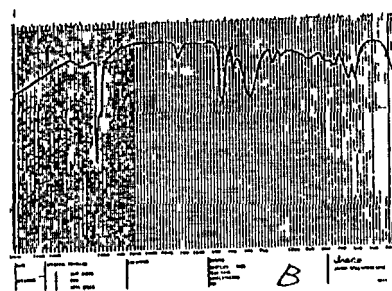


図-3 ピークBのIRチャート

(2) PVC シートの分析例

前記と同様に試料のシートより抽出操作を行い、可塑剤を得た。この抽出可塑剤を分取型 LC で分析を行った。その結果が図 - 4 である。ピーク A は、RV = 105 ~ 150ml にブロードになってついた。この分取物の IR の測定結果より、1740 cm⁻¹ のエステルの C=O 吸収と分取型 LC の溶出位置よりポリエステル可塑剤である事が分かった。この IR チャートを図 - 5 に示す。ピーク B は、Rv = 178ml での分取物の IR スペクトルを図 - 6 に示す。標準スペクトルとの比較と溶出位置から、アジピン酸ジエステルを推定し加水分解を行い GC で成分分析した結果、DIN A (ジイソニルザベト) である事を確認した。尚、分取したポリエステル系可塑剤を加水分解し成分分析した結果、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、STOPPER はヤシ油脂肪酸であった。この左うに分離後、成分分析を行えば他のエステル成分の妨害を受けないで、容易に組成が把握できる。

また、ピーク A の中の Rv = 155ml 肩が見られた。Rv の位置よりエポキシ化大豆油 (ESBO) が推定された。そのためオキシラン酸素量を測定し、値が求められたため ESBO と判断した。

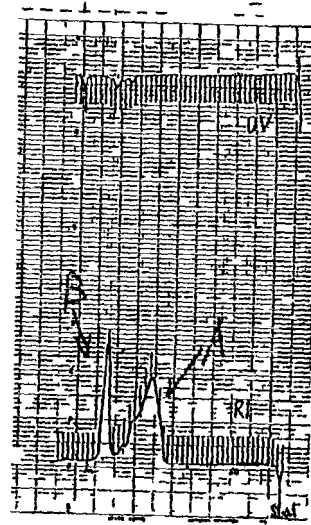


図-4 分取型LCのチャート

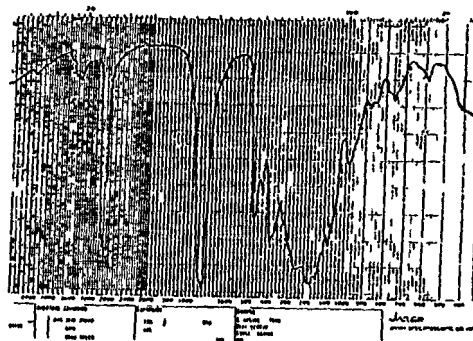


図-5 ピークAのIRチャート

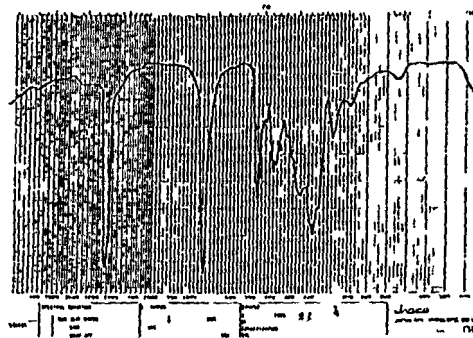


図-6 ピークBのIRチャート

に

(8) ポリオレフィンフィルム中の添加剤の分析

試料中の添加剤を抽出液としてクロロホルムを使用し、約 15 時間還流下で抽力操作を行った。この間、新しいクロロホルムに 3 回交換した。抽出溶液を脱クロロホルムし、その後低分子量ポリオレフィンを除くため、アセトンで際抽出した。脱アセトン後、再度クロロホルムに溶解し、分取型 LC で判定した。その結果が図 - 7 である。ピーク A は $R_v = 145$ ml で、その分取物の IR スペクトルは図 - 8 である。3600 cm^{-1} 付近のヒンダードフェノールの OH と標準スペクトルの比較また溶出位置の分子量より、AO - 60 ((3・5・di - tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionic pentaerythritolester と推定した。ピーク B は、UV 検出器のピークで若干肩が見られる事より 2 成分系と考え、リサイクルを 8 回行った。その結果も図 - 7 に示す。また、分取した 2 成分の IR チャートを図 - 9、図 - 10 に示す。B - 1 (図 - 9) は、エステル系である。標準スペクトルとの比較より、Thio di propionate と推定した。加水分解し、GC 分析を行った結果、Di lauryl thio dipropionate (DLTD P) であつた。B - 2 (図 - 10) は、3600 cm^{-1} 付近のヒンダードフェノールの OH と標準スペクトルの比較また溶出位置の分子量より、AO - 50 ((3・5 - di-tert butyl-4-hydroxyphenyl hydroxyphenyl) propionic Octadecylester) と推定した。加水分解後、成分分析を GC で行い AO 50 であることを確認した。

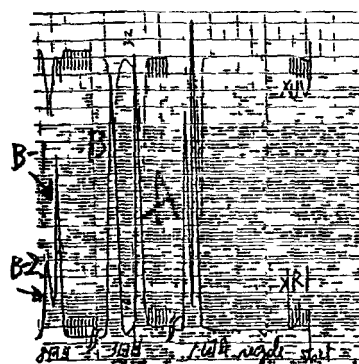


図-7 分取型LCのチャート

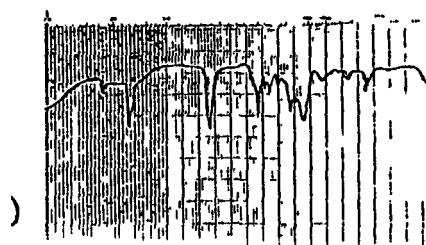


図-8 ピークAのIRチャート

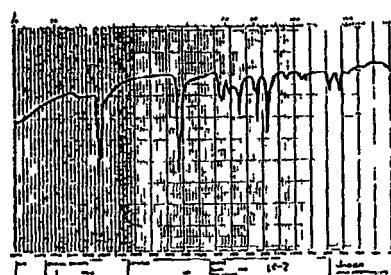


図-9 ピークB-1のIRチャート

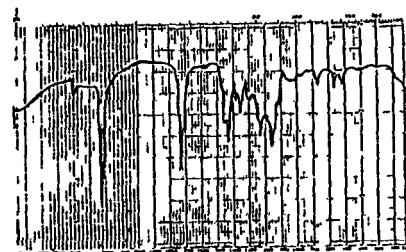


図-10 ピークB-2のIRチャート

(4) ポリオレフィンフィルム中の添加剤の分析

試料中の添加剤を抽出液としてクロロホルムを使用し、約 15 時間還流下で抽出操作を行った。この間、クロロホルムを 3 回交換した。抽出溶液を脱クロロホルムし、抽出物を得た。(抽出物の IR チャートを図 - 11 に示す。)これをクロロホルムに溶解し、分取型 LC で測定を行った。その結果が図 - 12 である。

多くの添加剤が含まれていることが分かった。これをリサイクルし、2 回目の溶出で良く分能した最後のピーク (8) を分取した。さらに 4 回リサイクルを行った。溶出状態を見ながら分取した。各 IR チャートを図 13~21 に示す。

分取位置 (No)	IR の図	商品名
1	13	HARK AO - 60
2	14	Sandstab P - EPQ
3	15	MARK O - 50
4 前	16	MARK PEP - 24
4 後	17	MARK PEP - 24 変性?
5	18	MARK 2112, エルカマイド
6	19	エルカマイド
7	20	スラア榊乃 k トル, DOP (コツタミ)
8	21	MARK LA - 36

(注) 同定は、IR の標準チャートと Rv、または GC 等を用いて行った。

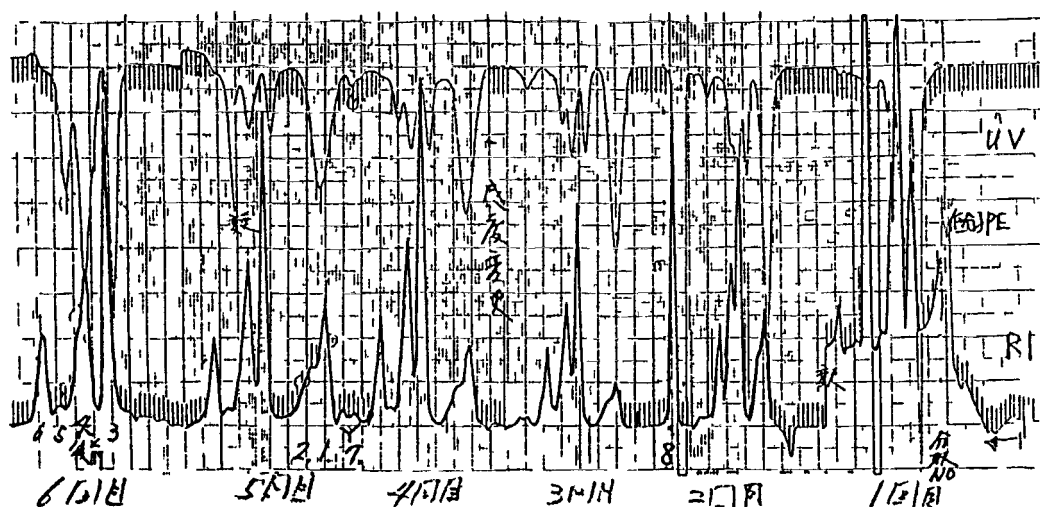


図-12 分取型LCのリサイクルチャート

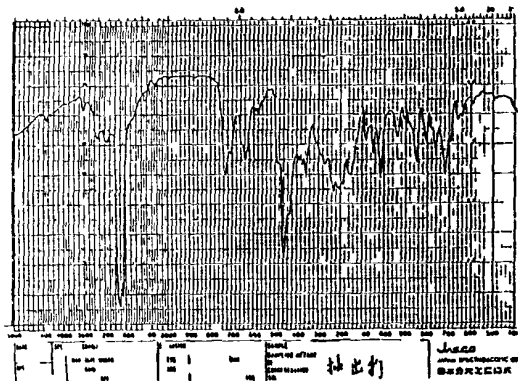


图-11

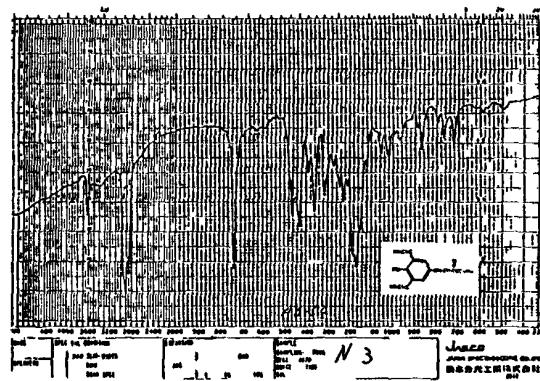


图-15

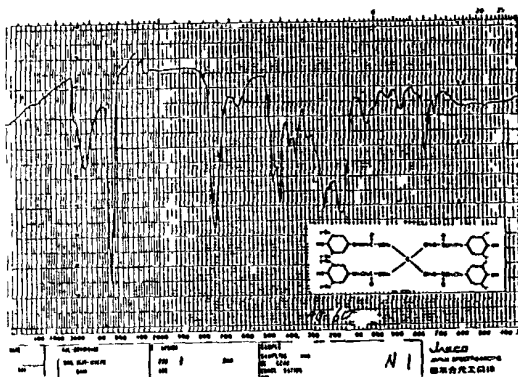


图-13

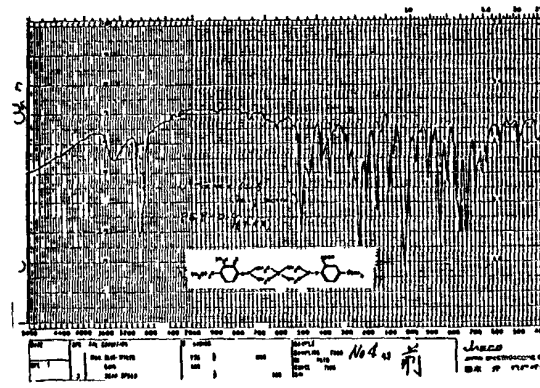


图-16

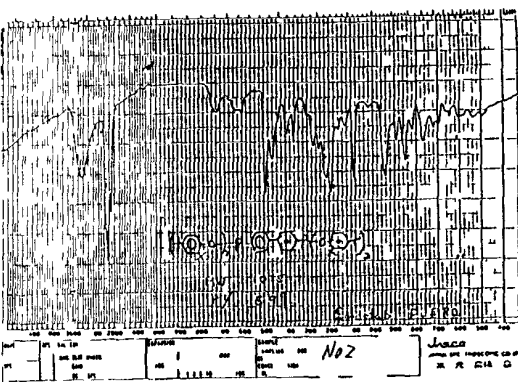


图-14

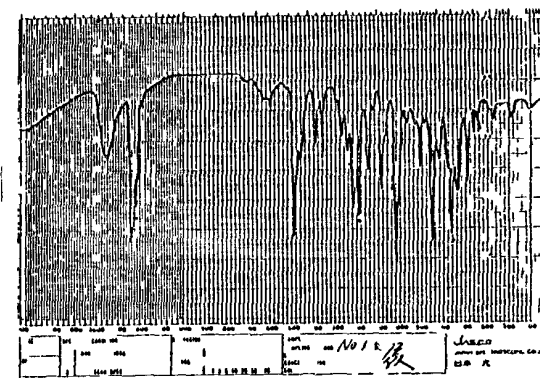


图-17

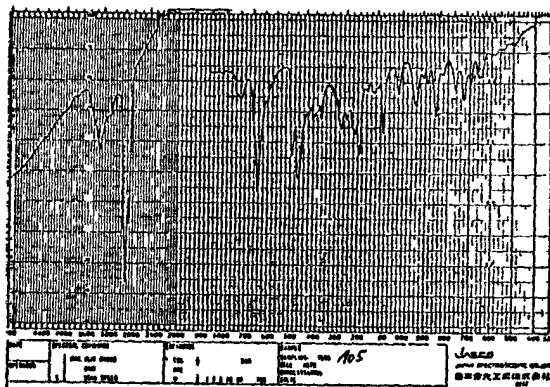


图-18

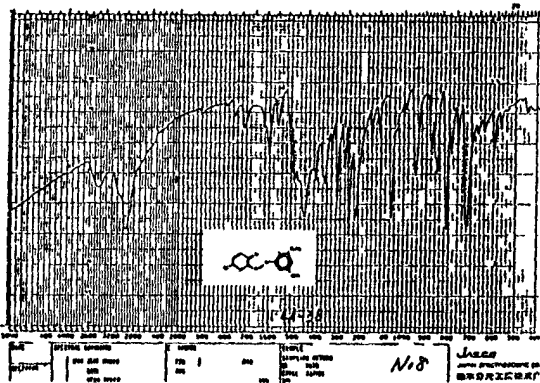


图-21

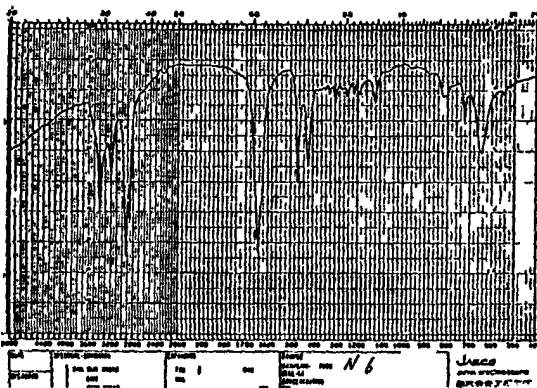
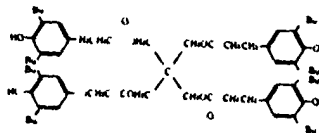
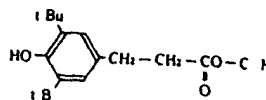


图-19

MARK AO-60



MARK AO-50



MARK PEP-24

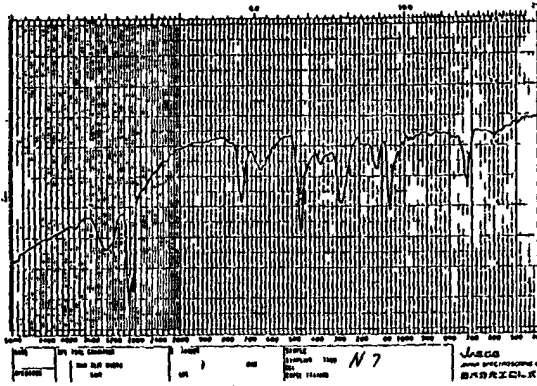
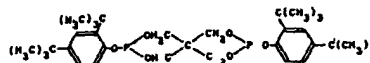
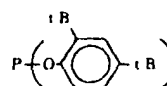
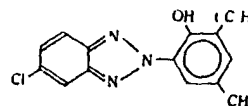


图-20

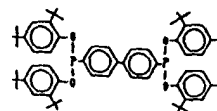
MARK 2112



MARK LA-36



SANDSTAB P EPQ



(5) 液晶の分析

すでに、分取型 LC を使用した例が報告されている。当社でも分析を行っているので一例を報告する。この例は、単に組成分析だけでなく成分の層転移温度の把握も兼ねるため純度の高いことが要求された。このため、分取型 LC を用い完全分離を行った。多くの成分は LC 等で分離を行ったが、GC においても二成分含まれ分取型 LC でも、若干肩が見られる成分があった。そこで、リサイクルを終夜運転で行った。リサイクルを 19 回行い分取し、GC で高純度を確認した。その分取型 LC のチャートを図 - 22 に、分離した成分の IR チャートを図-23 に、また GC のチャートを図 - 24 に示す。分離成分は、他の分析機器により分析を行った。成分分析も単品のため、容易に分析が出来た。

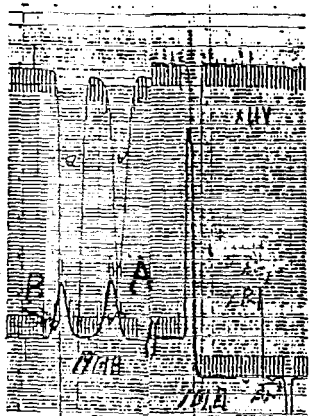


図-22 LCのチャート

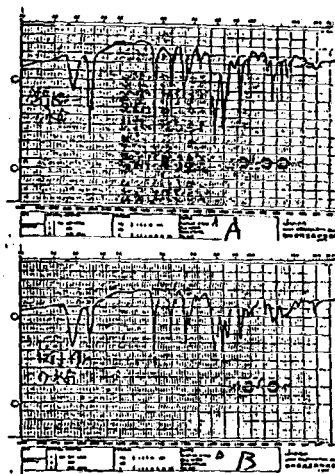


図-23 IRのチャート

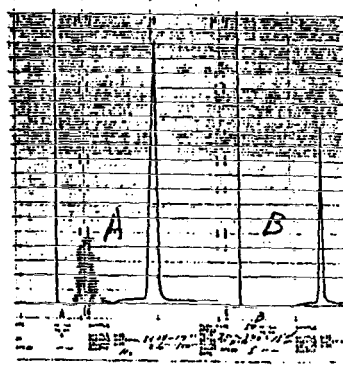


図-24 GCのチャート

6. まとめ

高分子材料中の添加剤分析は、如何に添加剤だけを抽出するかが重要である。私達の実験室では、その後抽出物を必ず分取型 LC で分離分取する。これにより、単品またはそれに近い状態の物質が得られ後の成分分析が容易に行える。

さらには、研究段階の合成品を高純度化し、性能評価を行う事などに利用されている。今後も分取型 LC は、幅広い分野で一層活用されるであろう。

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 -別冊- 日本科学情報

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)