

樹脂中に含まれる添加剤の分析は、少量の溶媒に樹脂を溶解後、それを樹脂の貧溶媒中に滴下し、樹脂の沈殿除去を行う。その後、濾液をエバポレーターで濃縮後 HPLC 等で分離分析を行なう液相抽出法が一般的である。しかし、この方法による添加剤分析は長時間を必要とする。また、エバポレーターで濃縮中に低分子の添加剤や、残存溶媒は飛散してしまい、それらの分析が困難となることが多い。そこで、JHS - 100 型を使用して試料中の低分子量の添加剤やその分解生成物の気相抽出法で迅速に簡易的に分析が可能であるかの検討を行なった

ポリカーボネート樹脂

フェノールとアセトンから合成されるビスフェノール A を原料として作られるポリカーボネート樹脂は、機械的強度、耐衝撃性にすぐれたエンジニアリングプラスチックである。

図-2 にポリカーボネート樹脂を

590 で熱分解し得られたパイログラムを、また図 - 3 に 320

で揮発性成分を熱抽出した P&T-クロマトグラムを示す。

パイログラムからは、ビスフェノール A が熱分解することにより生成したフェノールやクレゾールのほかに、重合停止剤である t-ブチルフェノールのピークが見られる。

一方、P&T-クロマトグラムでは、それらビスフェノール A が分解したピークは見られずに、パイログラムでは見られなかったポリマー中に微量に含まれていた添加剤の一部が、更にクロマトグラムの低添点側に合成時に使用した溶接の残留成分として塩化メチレンが検出された。

ハイインパクトポリステレン

図 - 4 はハイインパクトポリスチレノ (HIPS) を 320 で加熱し発生した揮発性成分の分析を行なった P&T-クロマトグラムである。

ブタジエン、ステレン等のポリマー成分のほかに、高分子添加剤成分として、フェノール系酸化防止剤の BHT、更に燐系酸化防止剤である亜リン酸エステル系の TPP (トリフェニルホスファイト) が検出された。

3-2. ゴム中の加硫促進剤及び老化防

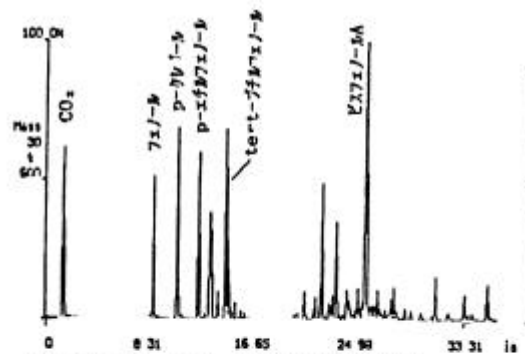


図-2 ポリカーボネート樹脂のパイログラム

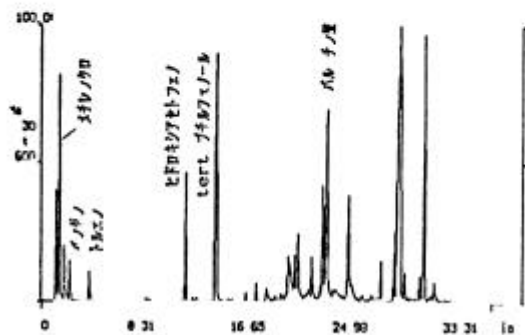


図-3 ポリカーボネート樹脂の P&T クロマトグラム

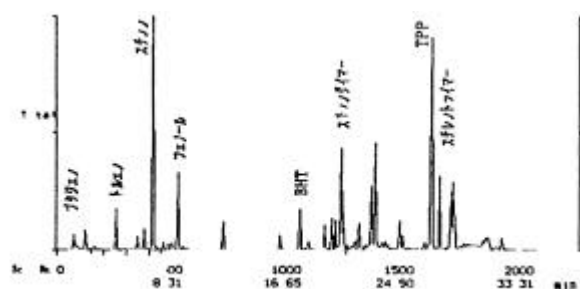


図-4 HIPS樹脂の P&T クロマトグラム

た。
止 剤

ゴム中に含まれている加硫促進剤及び老化防止剤は、一般のプラスチックに使用されている高分子添加剤の分子量と比較して低分子量のものが多く、このゴム中の加硫促進剤及び老化防止剤等の添加剤は、加硫の過程でその大部分が分解または構造的変化により、低分子化した状態でゴム中に存在していることが知られている。このことから添加剤の種類によつては、P&T-GC法により、これらの分析が可能であると考え検討を行なった。

3-2-1. 標準試料と分析方法

NRゴムに表-1の加硫促進剤をそれぞれ個別に添加し加硫を行なったNRゴムを準備し加硫促進剤分析用標準試料とした。

チアノール系 加硫促進剤	2-Mercaptbenzothiazole (MBT)
	2-Benzothiazole disulfide (MBTS)
	N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (DBS)
	N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBS)
	N-Oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide (OBS)
	N-tert-Butyl-2-benzothiazole sulfenamide (BBS)
チウラム系 加硫促進剤	Tetramethyl thiuramdisulfide (TMTD)
アセトアルデヒド アノモニア系加硫促進剤	Hexamethylene tetraamine (HMTA)

表-1 NRゴムに添加した加硫促進剤

また、老化防止剤分析用標準試料として、SBRゴムに下記のアミン系老化防止剤が添加されたSBR加硫ゴムを標準試料とした。

Polymreized-2.2.4-trimethyl-1.2-dihydroquinoline (TMDQ)

N,N'-Diphenyl - P - Phenylenediamine (DPPD)

N-Phenyl-N'-(1,3-dimethyl-butyl)-p-phenylenediamine (DMBPPD)

熱抽出温度は加硫温度よりやや低い130で、抽出ガスはヘリウムを使用した。また、抽出時間は10分間である。熱抽出された揮発性成分は-40に冷却したTenax吸着剤にいったん捕集後、キューリーポイント加熱法により358で20秒間加熱を行い揮発性成分を熱脱着させ、それをオンラインでGCへ導入し分離分析を行なった。使用したGCはHP-5890型でFID検出器を用い、無極性カラムNB-1で40で3分間保持後、300まで10/minの昇温分析を行なった。また得られたクロマトグラム上のピークの同定にはQP-2000型GC/MSを使用した。

3-2}2. 加硫促進剤の分析

加硫促進剤分析用標準試料より縛られたクロマトグラムを図-5山1から図-5-8に示す。また、それぞれのクロマトグラムから検出された特徴的なピークをクロマトグラム上に示す。

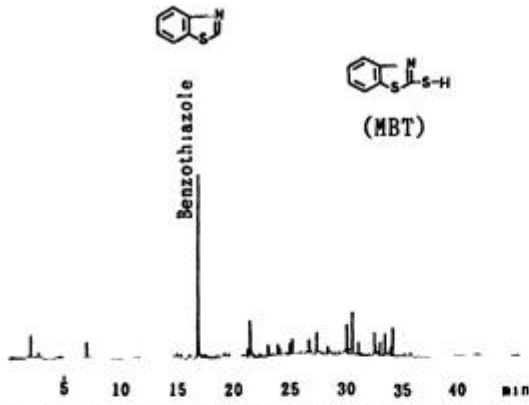


図-5-1 MBT 配合ゴムのP&Tクロマトグラム

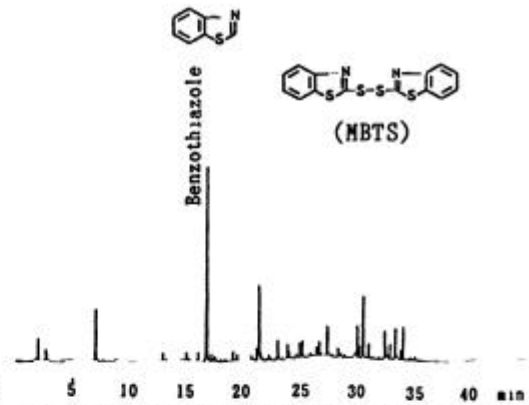


図-5-2 MBTS 配合ゴムのP&Tクロマトグラム

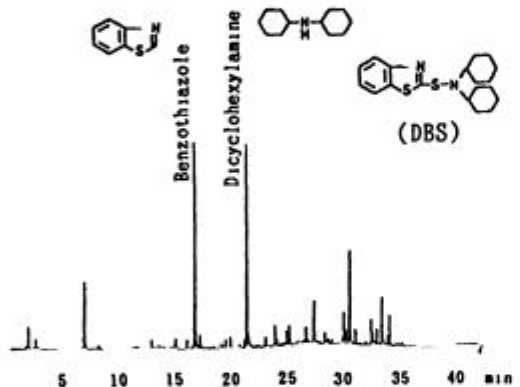


図-5-3 DBS 配合ゴムのP&Tクロマトグラム

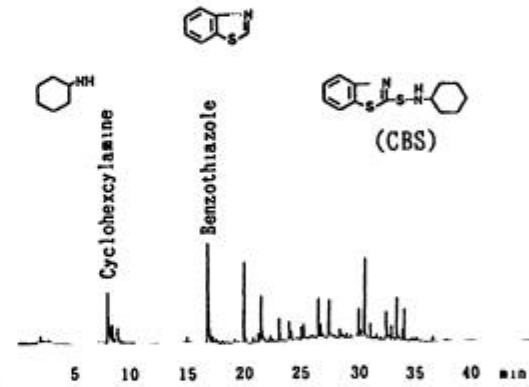


図-5-4 CBS 配合ゴムのP&Tクロマトグラム

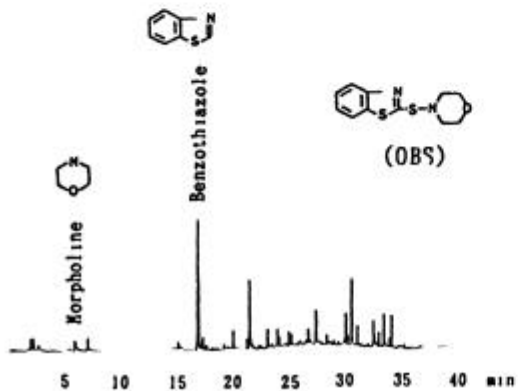


図-5-5 OBS 配合ゴムのP&Tクロマトグラム

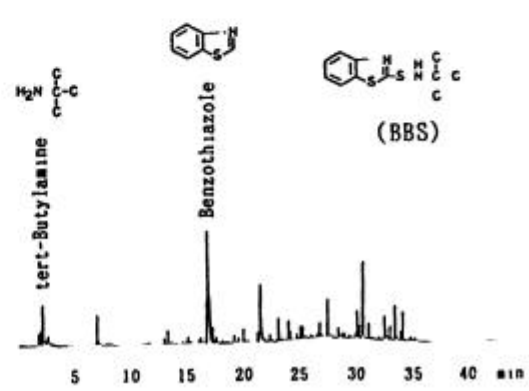
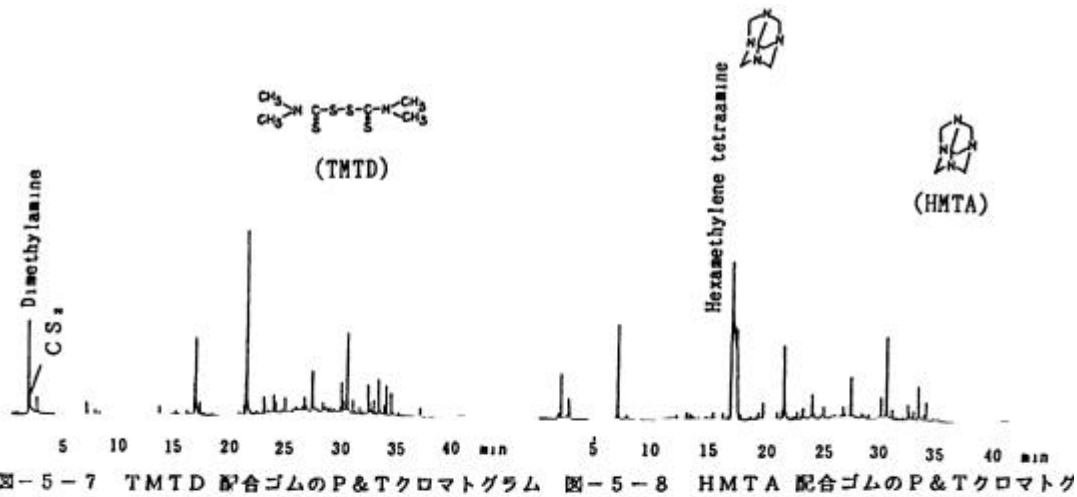


図-5-6 BBS 配合ゴムのP&Tクロマトグラム



以上の結果を表-2に示す

表-2 加硫促進剤から得られる特徴的な化合物

使用した加硫促進剤	特徴的な化合物
MBT	Benzothiazole
MBTS	Benzothiazole
DBS	Benzothiazole + Dicyclohexylamine
CBS	Cyclohexylamine + Benzothiazole
OBS	Morpholine + Benzothiazole
BBS	t-Butylamine + Benzothiazole
TMTD	Dimethylamine + CS ₂
HMTA	HMTA (Hexamethylene tetramine)

P&T-GC法によつて、加硫ゴム中に存在する低分子化合物を分析することにより、添加した加硫促進剤を反映する化合物を検出することが判明した。但し、加硫促進剤 MBT と MBTS を判別することは不可能であるが、これらの加硫促進剤は、いずれも加硫工程中でベンゾチアゾールとなるため、それらの判別ができないものと思われる。

3-2-3. 老化防止剤の分析

TMDQ を使用している加硫ゴムの P&T クロマトグラムを図-5-9 に示した。このク

ロマトグラムに、添加した TMDQ とその分解物、及び加硫促進剤 CBS と BBS の分解物と推定される Benzothiazole、Cyclohexylamine、t-Butylamine が検出されている。また、TMDQ、DPPD、DMBPPD の三種類を添加した試料からもそれぞれの老化防止剤とその分解物が検出されていることが分かった。

3-2-4. 工業用ゴム製品の分析

図-5-10 に工業用ゴム製品の分析例を示す。この試料に使用されている加硫促進剤は、ベンゾチアゾール系であり老化防止剤として TMDQ、DPPD、DMBPPD が添加されていることが分かった。

3-3. 結論

P&T-GC 法で、加硫ゴム中の加硫促進剤及び老化防止剤を迅速に分析できることが判明した。なお、この分析法では、加硫ゴムにプロセスオイルが添加されていても、加硫促進剤及び老化防止剤の組成分析を行なうことができる。

4. 二段トラップヘッドスペースサンアラ-

微量揮発性成分を、冷媒で冷却した吸着剤にトラップ/濃縮する P&T 法は微量の揮発性成分を分析するのに適した方法である。ところがこの方法では試料中に水が含まれている場合、冷却された吸着剤に水が結露し目的成分のトラップ/濃縮効率が低下してしまう。そこで水を含んだ試料からいったん大量の吸着剤に揮発性成分をトラップ（一次トラップ）し、その後水を効率よく除去し、次に冷却した少量の吸着剤に再トラップ（二次トラップ）する二段トラップ法のパージアンドトラップ装置 AQ-200 型を開発した。この装置により、JHS-100 型を使用して親水性試料や、液体試料中に含まれる微量揮発性成分の分析が可能になった。

4-2. AQ-200 型の使用方法

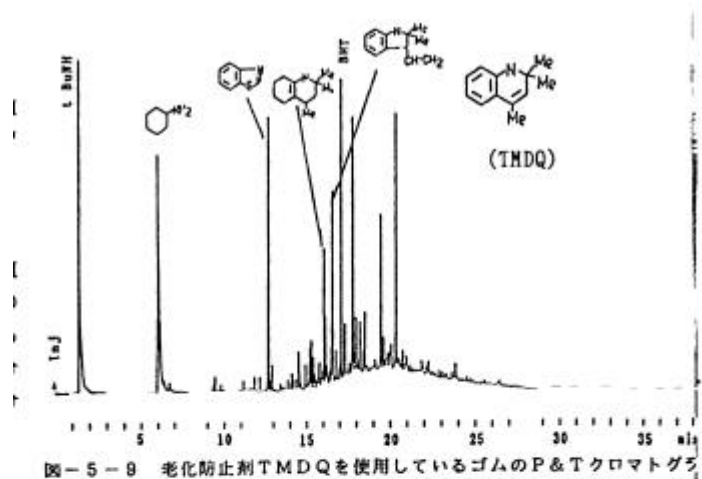


図-5-9 老化防止剤TMDQを使用しているゴムのP&Tクロマトグラム

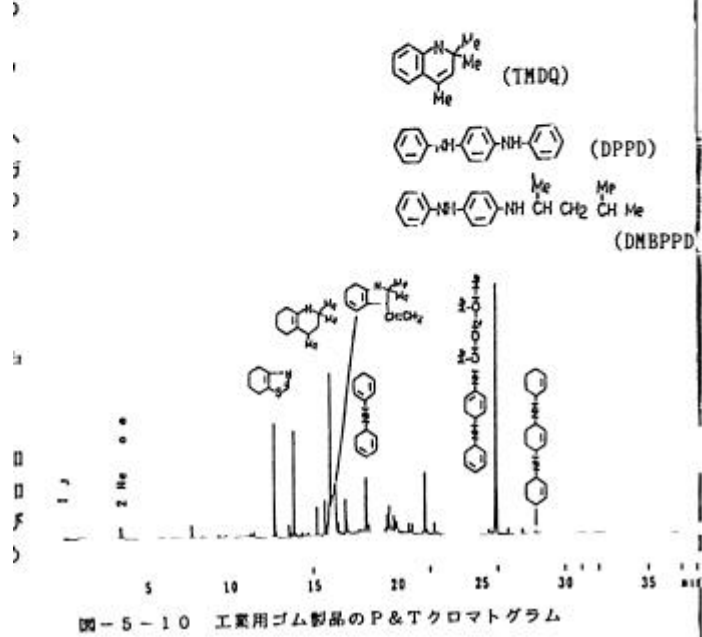


図-5-10 工業用ゴム製品のP&Tクロマトグラム

AQ - 200 型上述のトラップを行う装置である。後述の方法による一次トラップ後、この一次試料管をホルダーごと抜き取り図 - 1 の試料管の位置にセットして揮発性成分の脱着を行い、揮発性成分の分析を行う。

AQ - 200 型の構成図を図-10 に示す。図-10 の一次トラップ管 (JHS - 100 型用 10ml に試料管) には、通常 2.5g の Tenax - GR を充填した物を使用する。一次トラップ管にドラインガスを流すことによって、吸着剤に到達する水を乾燥除去することかできる。水がより過剰に吸着剤に到達する場合は、水の気化熱によりトラップ管内に結露が生じ、効率的に水を除去することかできなくなる。そこで、この結露を防ぐにはトラップ管を 30 程度に加熱しておけば効率よく水を除去できることが分かった。

この様にして水の除去が終わると、トラップ管を抜き取り、これを JHS - 100 型のサンプルヒーターで加熱し、吸着剤にトラップされていた揮発性成分を予め液体窒素で冷却された吸着剤に再トラップする。その後、再トラップさせた揮発性成分をキューリーポイント加熱により再脱着させ、そのまま GC へ導入し揮発性成分の分析を行う。

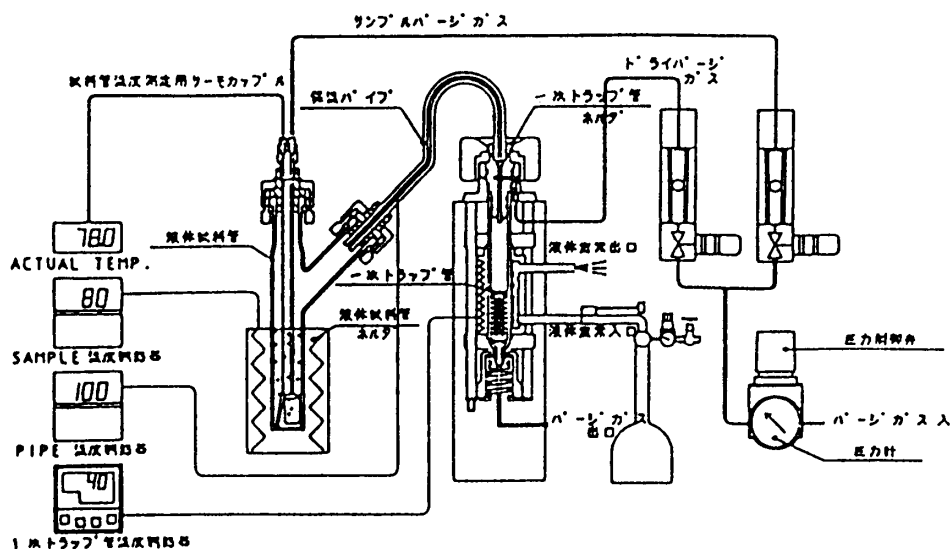


図 - 10 AQ - 200 型の構成図

4 - 3 . カップ麺容器から熱湯に浸出する揮発性成分の定性とスチレンの定量
 容器に熱湯を注くだけで調理きるカップ麺は、澱粉を利用した代表的なインスタント食品であり、その容器はスチレン製が多い。このカップ麺は調理時にスチレン臭が発生することかある。そこで、二段トラップ P&T - GC 法でカップ麺容器からの熱湯抽出物の分析が短時間にしかも精度よく行うことかできたので、いかに報告する。

P&T 分析法による分析

市販の異なるメーカー 3 社のカップ麺 A, B, C 種類の容器を試料とした。各試料に熱湯 300ml を 3 分間抽出を行った。次にその抽出液 25ml を AQ - 200 型用試料管

に入れ AQ - 200 型にセットし、60 に加熱後、パージガス (He, 50ml / 分) で 15 分間バブリングを行い発生した揮発性成分を、一次トラップ管 (Tenax - G A) にトラップ (一次トラップ) した。この状態では、吸着剤に大量の水が吸着されている。そこで水を除去する目的で 30 に保温した吸着剤に毎分・200ml のヘリウムガスを通過させ、ドライパージを 10 分間行った。その後吸着剤の充填された試料管を、JHS - 100 型に装着し 250 で加熱を行い、吸着剤からの熱脱着を行い、予め - 40 に液体窒素で冷却された吸着剤にヘリウムガスを使用して再トラップ (第二段トラップ) した。再トラップした揮発性成分をキューリーポイント加熱により再脱着させ、そのまま GC に導入し分離分析を行った。また、各ピークの同定は MS で行った。

結果

図 - 11 から 13 にそれぞれの試料より得られたクロマトグラムを示す。主なピークの MS スペクトルより、トルエン、エチルベンゼン、スチレンが検出されていることが分かった。そこでスチレンの 0.1ppm、0.2ppm、0.4ppm 溶液を水で調整しその 25ml を同様の方法で抽出・分析を行い検量線 (図 - 14) を作成し、それぞれの試料から抽出されたスチレンの定量を行った。

各クロマトグラムのスチレンのピーク面積と得られた検量線より試料 A に入れた熱湯のスチレンの濃度は、0.031ppm、同様に試料 B では 0.026ppm、試料 C では 0.043ppm であることが分かった。

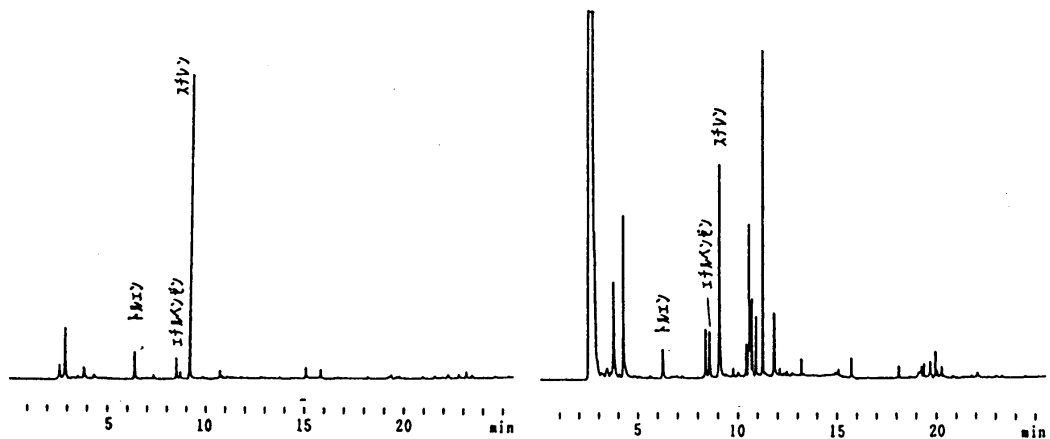


図-11 試料AのP&Tクロマトグラム

図-12 試料BのP&Tクロマトグラム

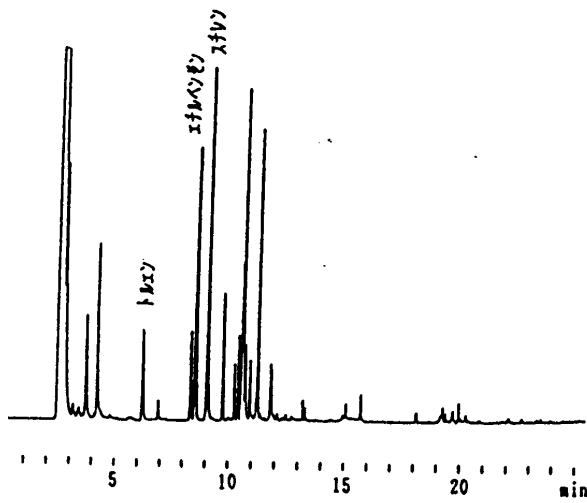


図-13 試料CのP&Tクロマトグラム

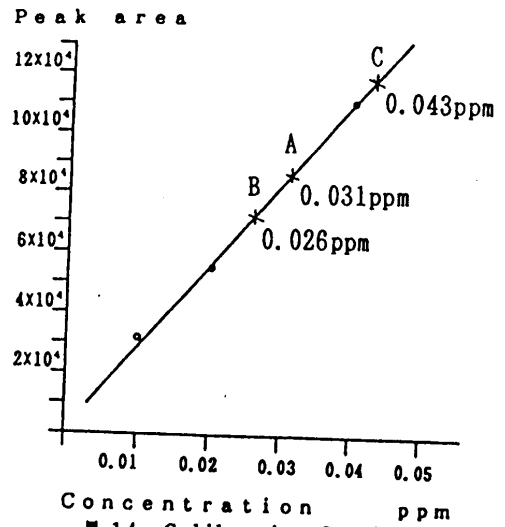


図-14 Calibration for Styrene

参考までに、これらの容器について、食品・食品添加物等規格基準では、「ポリスチレンを主成分とする合成樹脂の容器又は包装容器」の項目で材質試験と溶出試験を次の試験方法と規格値が制定されている。

材質試験（揮発性物質）

試料約 0.51g を精密に量り、20ml のメスフツラスコに採り、ジメチルホルムアミドを加え 20ml とする。これを試料溶液としてモノマー試験法中の揮発性物質の試験を行うとき、スチレン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロヒルベンゼン、及び n - プロヒルベンゼンの各成分の濃度の合計は、5000ppm 以下でなければならない。ただし、発泡ポリスチレン（熱湯を用いる物に限る）にあつては、各成分の濃度の合計が 2000ppm 以下であり、かつ、エチルベンゼンの濃度が 1000ppm 以下でなければならない。

溶出試験（蒸発残留物）

4%酢酸で 60 で 30 分間浸出し、蒸発残留物の試験を行うとき、その量は 30ppm 以下でなければならない。ただし、n-ヘプタンを浸出溶液とする場合にあつては、240ppm 以下でなければならない。

5. 高分子の燃焼ガス分析

プラスチックの燃焼ガスを測定するには、JIS で定められたプラスチック燃焼試験機が市販されている。この試験機での燃焼ガス捕集法は、塩化水素、シアン化水素、アンモニア等の水溶性ガスは、それぞれに適した吸収溶液に捕集して、比色法などの規定方法で行っている。タール状物質、粒状物質などは、規定のフィルターを燃焼ガス出口に設けておきそれらを捕集している。また有機ガスの捕集には、ナイロン系ラミネートフィルムでできたバッグに常温下で捕集を行っている。分析に際しては、このバッグより取り出して、次の分析系に供給しているが、分子量の大きな有機ガスは吸収吸着してしまい、

次の分析系へ供給できないことがある。また、一般に、燃焼は複雑な酸化反応で、有機化合物は理想的な燃焼をすると、水と炭酸ガスになるはずである。しかし、固体表面が触媒作用をもったり、支燃剤の濃度などにより同じ試料を燃焼しても再現性のある燃焼を得ることは難しい。

ポリマーの燃焼を考えたとき、それはローソクで代表されるように、第一にポリマーの燃焼による主鎖の分解、すなわち熱分解が起き、次いで第二にその熱分解物が支燃剤と反応して燃焼が起きると考えることができる。この考えに基づき、一定の条件でポリマーの熱分解後その分解ガスにフィラメントで着火することにより、再現性のある燃焼ガス分析が可能であると考え、キューリーポイント燃焼ガスサンアラ―CG - 77 型を開発した。

5 - 1 . 燃焼ガスサンアラ― CG - 77 型

図 - 15 に CG - 77 型の概略図を示す。

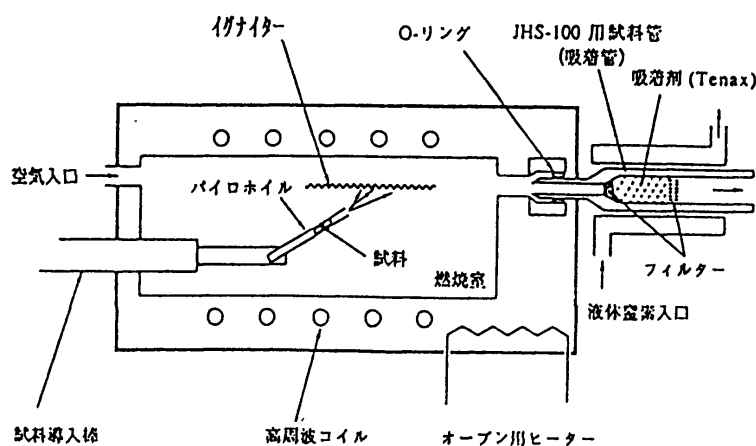
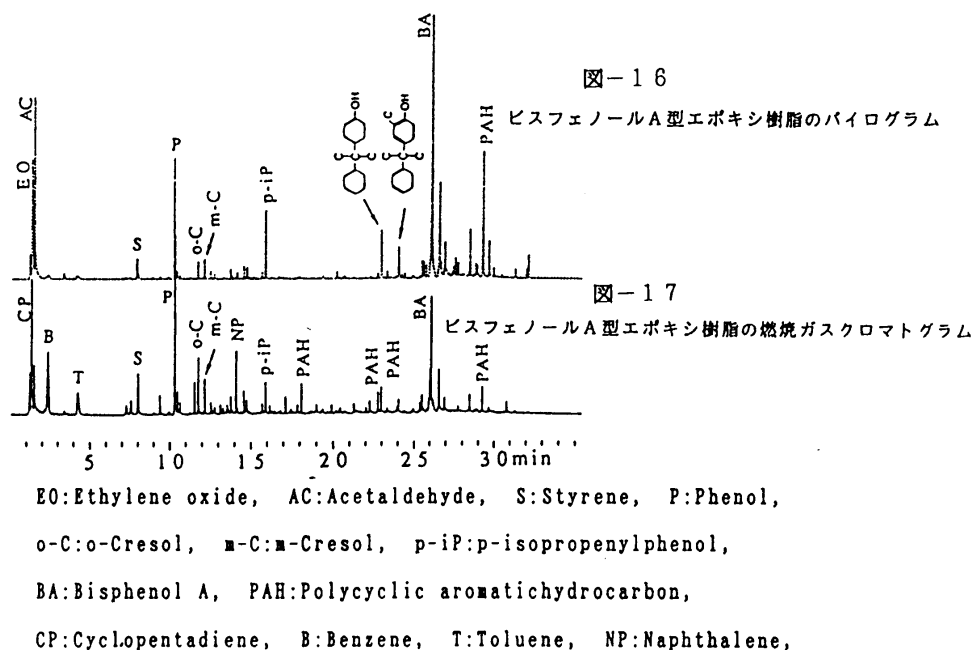


図 - 15 CG - 77 型の概略図

試料 0.5mg ~ 1.0mg をパイロヒールに包み込み、試料導入棒にセットし図の位置まで挿入する。次に熱分解を行う前に、燃焼用ヒーターに通電し、ヒーター温度が一定になったところで熱分解を行い、分解ガスの着火 燃焼を行う。この時、支燃剤の空気はフローコントローラーより一定量燃焼室内に供給される。その後、燃焼ガスは吸着剤にトラップされる。吸着された燃焼ガスはヘッドスペースサンアラ―JHS - 100 型にセットし、分析を行う。この方法は、二段トラップ法によるもので、また、燃焼用ヒーターに通電しなければ、この方法で空気中での熱分解分析もできる装置である。

5 - 2 . 燃焼ガス分析の再現性

図- 16 にビスフェノール A 型エポキシ樹脂の空気中でのパイログラムを、また、図- 17 に燃焼ガスクロマトグラムを示す。クロマトグラムを比較すると、燃焼によりビスフェノール A を含む高分子化合物が減少し、更にエチレンオキシド、アセトアルデヒド等のピークが減少していることが分かった。また、ベンゼンのピークは増加し、フェノールのピークにおいては減少することが分かった。



5 - 3 . エンジニアリングプラスチックの燃焼ガス分析例

図 - 10 - 1 ~ 図 - 10 - 4 にポリステレン、ABS、PPS、PET の燃焼クロマトグラムを示した。主なピークの同定結果を各クロマトグラム上に記載した。

一般に、ポリステレンは熱分解を行なうとモノマー、ダイマー、トライマー、及び、ダイマー、トライマーの異色体が多く検出される。しかし、燃焼ガス分析では、ベンゼン、フェニルアセチレンの他に、ベンゾアルデヒドやビフェニール、アントラセン等が特徴的に検出された。ABS 樹脂では、熱分解により得られるパイログラムと同様に、ブタジエン、アクリロニトリル、トルエン、ステレンのピークがクロマトグラムの低沸点側に検出され、熱分解では見られないピークとして、シクロペンタジエン、ベンゼンのピークが検出されている。またナフタレンのピーク以降のクロマトグラムの高沸点側には、あまり大きなピークは検出されていない。PPS の燃焼ガスクロマトグラムからは、SO₂、CS₂ が検出され、熱分解分析で見られるフェニルメルカプタンは検出されなかった。PET を燃焼ガスクロマトグラムからは、熱分解分析で見られるアセトアルデヒドは検出されなかった。

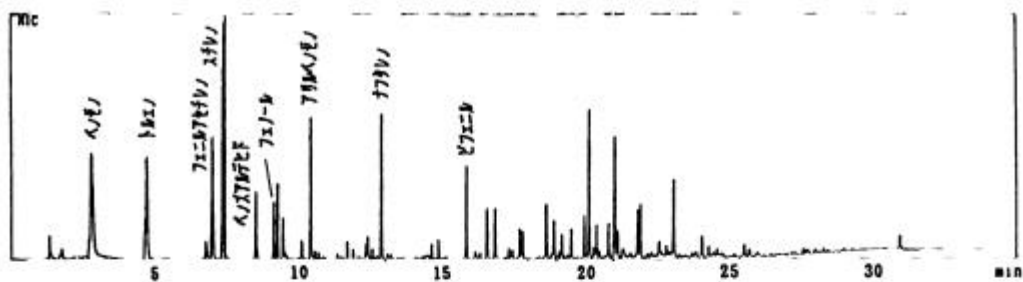


図-10-1 ポリスチレン樹脂の燃焼ガスクロマトグラム

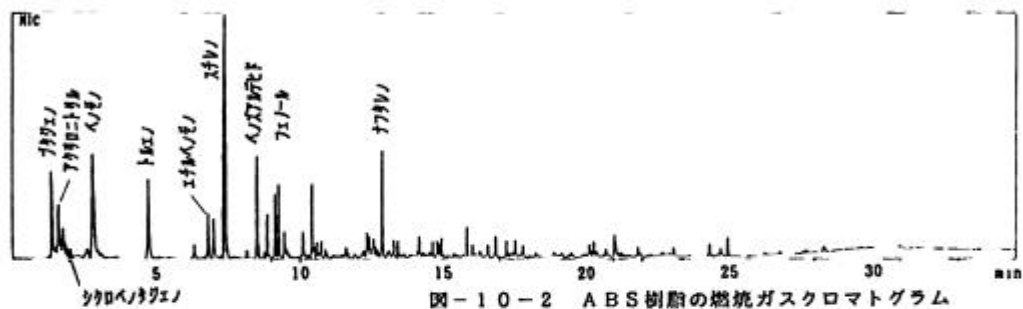


図-10-2 ABS樹脂の燃焼ガスクロマトグラム

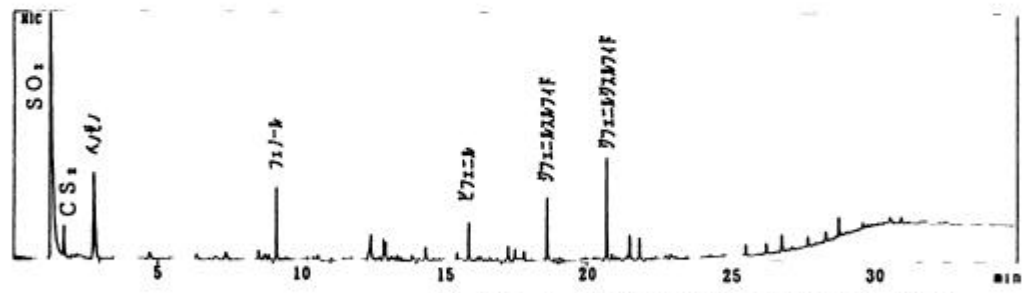


図-10-3 PPS樹脂の燃焼ガスクロマトグラム

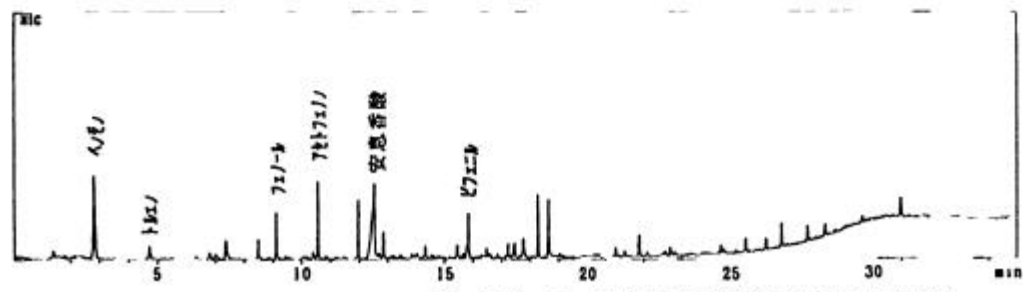


図-10-4 PET樹脂の燃焼ガスクロマトグラム