

高周波加熱法の高分子素材への応用

大日本インキ化学工業（株）
分析センター
栗原建二，田上文代

1. はじめに

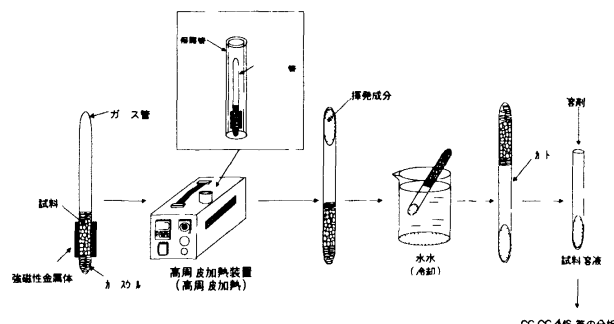
ガスクロマトグラフィー（GC）やガスクロマトグラフィー/質量分析測定（GC/MS）において、-OH、-COOH、-NH₂ など複数の官能基を有する化合物を速やかに分析するにはトリメチルシリルエーテル化（TMS化）やアシル化などの誘導体化が好ましいことは周知の事実である。しかしながら、未知化合物や未経験化合物に遭遇すると誘導体化の適切な条件を見出すことは簡単な事ではない。かつて、筆者らはガラス試料管に未知試料とTMS化剤を入れ封管した後、F220のパイロヒールをガラス試料管に巻き付けキューリーポイントパイロライザーJHP-3型炉に挿入し、1分間の加熱を行いTMS化を試みた。その結果、水酸基5個、カルボキシル基1ケのすべての官能基がTMS化され、GC/MS測定が短時間で終了した。これを契機にJHP-3型炉を用いて各種化合物のTMS誘導体化を検討し、試料前処理法として有効なことを確認、報告¹⁾した。その後、ガラス試料管に高分子材料を充填して熱抽出を行ったところ、添加剤などの定性分析の前処理としても有効^{2)~5)}であることが確認された。このような経過のもとに高周波加熱装置「QUICKER1010」が誕生した。

ここでは本装置を用いた熱抽出、溶媒抽出、封管熱分解、微量有毒ガス分析、官能基の誘導体化、その他方法についての分析例を紹介する。

2. 各種分析例

2・1 熱抽出法

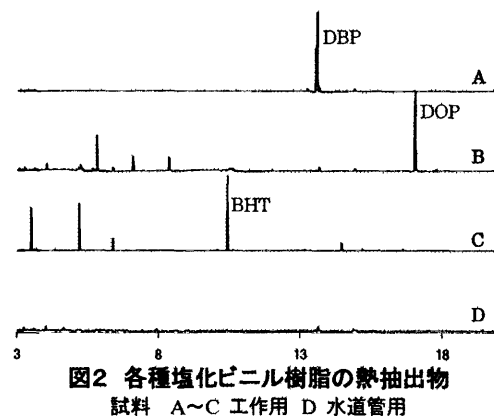
方法：5 × 70mm のガラス試料管に細かく切った試料（10～100mg）を充填し封管する（必要に応じガス置換する）。試料の充填部分をその外部より強磁性金属体で包み一定時間加熱する。加熱後、ガラス試料管を取り出し、氷水に浸して揮発成分を凝縮させる。ガラス試料管をカットし、試料の非充填部分に溶媒あるいは内部標準溶液を加えこれを試料溶液とする。この一定量をGC又はGC/MSにて測定する。図1に固体試料の充填方法および試料溶液の調製方法を示す。



2・1・1 各種塩化ビニール樹脂の添加剤分析

各種塩化ビニール樹脂を20mg充填し、220℃、10分間熱抽出した後アセトン溶液とし、その一定量をGC/MS測定した。得られたトータルイオンクロマトグラム（TIC）及び同定結果を図2に示す。

試料Cを用いて試料量を変化させてBHTの抽出量の検討を行った。抽出温度は220℃、試料量を5～20mg、抽出時間を5～25分間と変化させ抽出割合を比較した（図3）。抽出量の再現性のバラツキは5～10%であった（表1）。



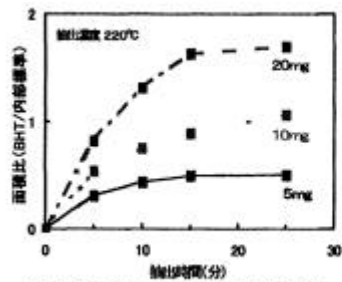


図3 試料量とBHT抽出率との関係(試料C)

表1 試料C中のBHT抽出の再現性

	5mg	10mg	20mg
5分	0.31±0.01	0.54±0.04	0.82±0.05
10分	0.44±0.01	0.75±0.02	1.31±0.06
15分	0.50±0.02	0.89±0.05	1.63±0.10
25分	0.50±0.01	1.06±0.08	1.70±0.06

(BHTと内部標準の面積比)

2・1・2 各種磁気カード用材料板(塩化ビニル樹脂)の添加剤分析

試料50mgを220℃/10分(空气中)熱抽出し、揮発分にアセトンを加えて試料溶液を得た。

3種類のカードにBHTが見られたが、全体のTIC(図4)はそれぞれ異なっていた。また、イソホロンが検出されたカードがあったが、これは塗工溶剤由来のもと考えられた。

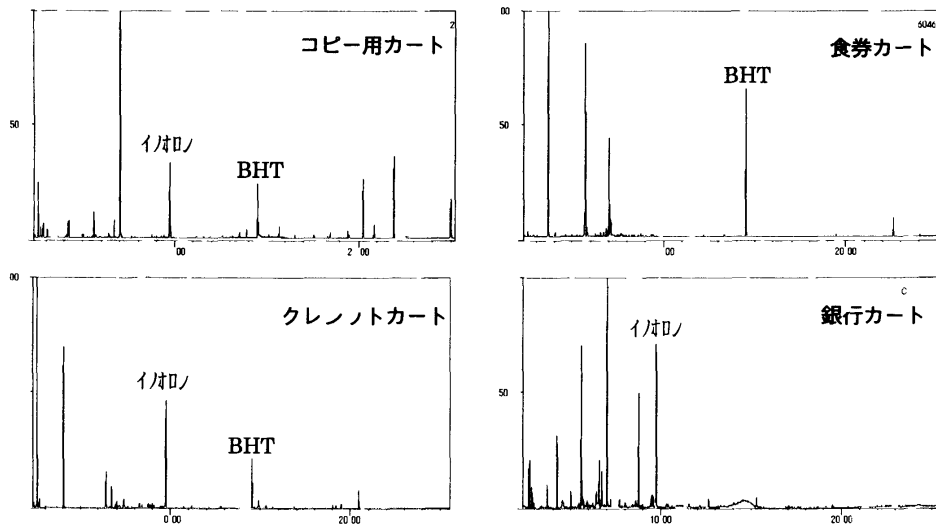


図4 各種磁気カード用材料板(塩化ビニル樹脂)の熱抽出物のTIC

熱抽出条件 220℃/10min

GC条件 カラム DB-17 (3.0m×0.25φ)

カラム温度 50℃(1min)→10℃/min→270℃

以上の結果から、それぞれの材料板(白色部)中の構成素材が異なることが推定された。また、クレジットカードについて抽出物の再現性を確認ところ、良好な結果が得られた。

2・1・3 ポリスチレン樹脂の添加剤分析

試料40mgを280℃/15分(空气中)熱抽出し、揮発分にアセトニトリルとTMS化剤(BSTFA)を加え、激しく攪拌した後、GC/MS測定した。図5にTICを示す。図5における脂肪酸量とスチレン2量体との存在比は、熱分解(試料量1mg以下)GC/MS・TIC(図10)と比較するとかなり大きいことから脂肪酸の存在の確認が容易であると考えられた。

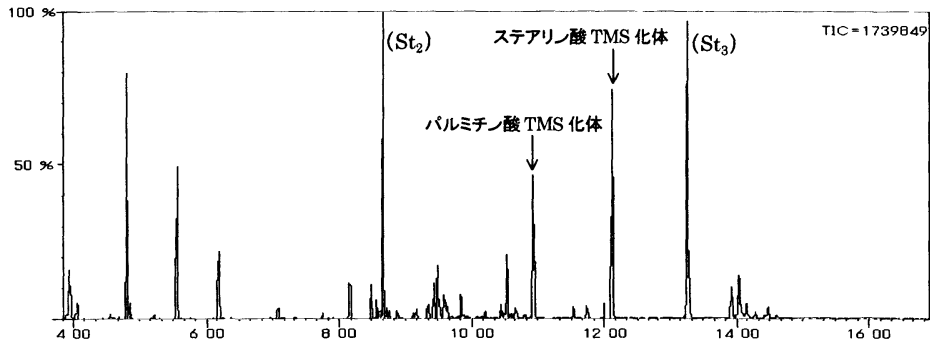


図5 ポリスチレン樹脂の熱抽出物のTIC
 熱抽出条件 280 C/15min
 GC条件 カム DB-1 (30m×0.25φ)
 カム温度 100 C (1min) -15 C/min-270 C

2.2 溶媒抽出

2.2.1 ポリエチレンペレットの添加剤分析

ガラス試験管 (8 × 200mm) に試料 100mg、クロロホルム (内部標準 (ISTD) として 50ppm ステアリン酸メチル含む) 1ml を加え、160 で 10~90 分間溶媒抽出を行った。抽出液を所定時間ごとにサンプリングし GC/MS 分析した。60 分経過した時の TIC を図 6 に示す。

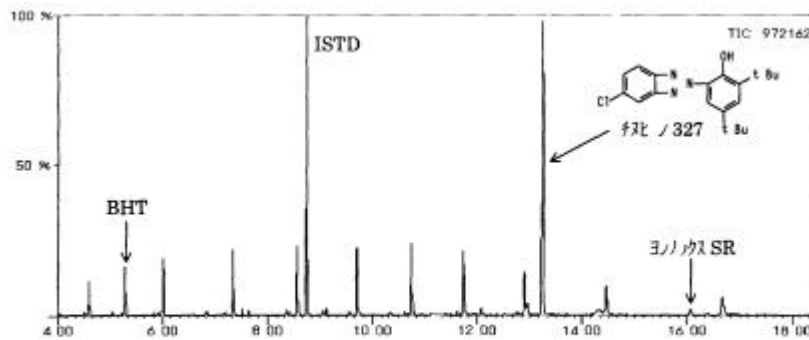


図6 クロロホルムによるPEペレットの溶媒抽出物のTIC
 抽出条件 160 C/60min
 GC条件 カム B-17 (30M×0.25φ 0.25df)
 カム温度 130 C (1)-15 C/min-285 C

さらに、各種溶媒による添加剤 (チヌピン 327) の抽出率を検討したところ、クロロホルムが最も高く、約 30 分で平衡となった。結果を図 7 に示す。

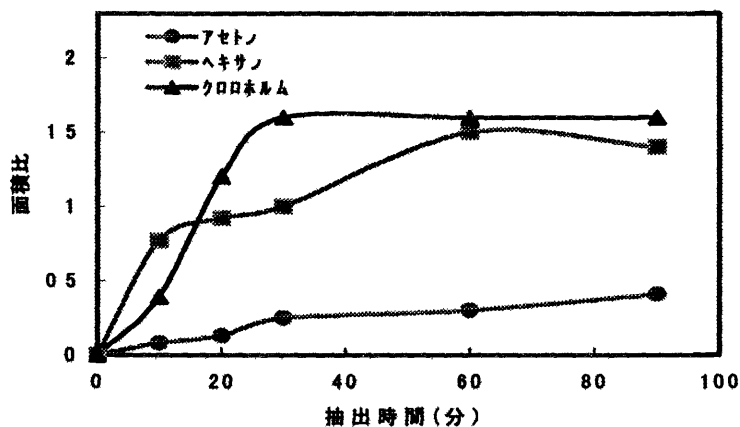


図7 各種溶媒によるPC327の抽出効率

2・2・2 ポリカーボネート樹脂製 (PC) 精密部品容器の残留成分の分析

容器の破片 30mg を 280 / 15 分熱抽出したところ、試料 A にターシャリーブチルフェノール、試料 B にジフェニールカーボネートが検出された。得られた TIC を図 8 に示す。これら化合物は合成過程における残存モノマーと考えられた。そこで、試料 40mg、温度 160 、エタノール 1ml にて溶媒抽出を行った。この際、抽出効率を比較するために試料は日本分析工業 (株) 製の冷凍粉碎機で粉碎したものをを用いた。試料 A の結果を図 9 に示すが、溶媒抽出では明らかに冷凍粉碎の効果が確認された。

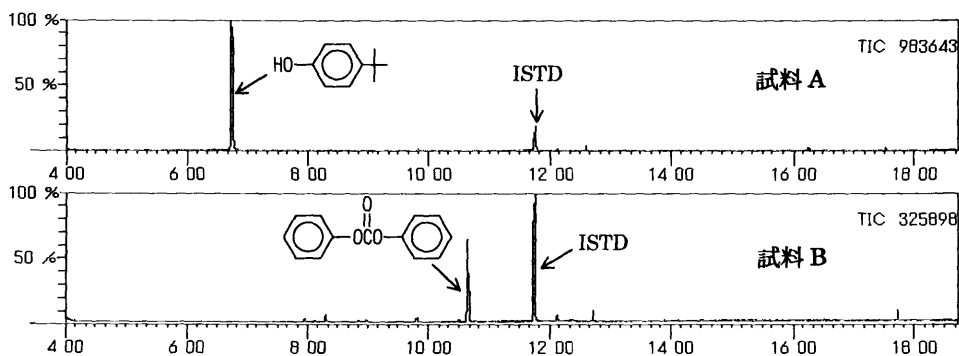


図8 精密部品容器 (PC) の熱抽出物のTIC
 試料量 30mg 加熱条件 280 C / 15min
 ISTD 25ppmステアリン酸メチル / アセトン 容液 0.1ml

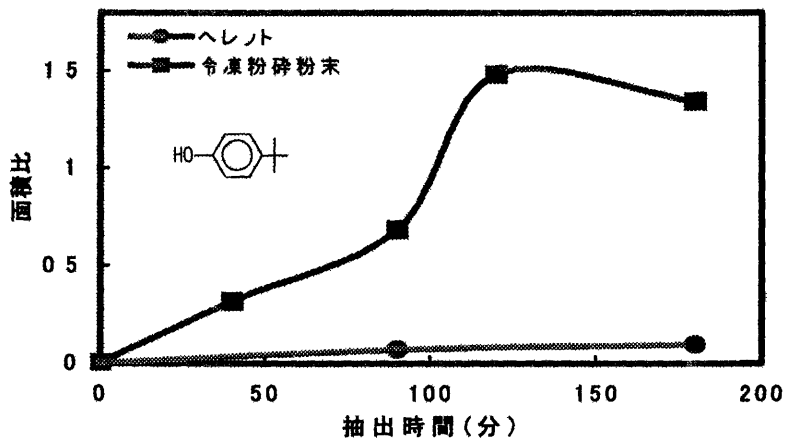


図9 試料形態によるターシャリーブチルフェノールの抽出効率(溶媒抽出)
 試料 粉末 冷凍粉碎 ヘルシット 1/4カット物 試料量 40mg
 溶媒 エタノール1ml 内部標準 25ppmステアリン酸メチル

2・3 封管熱分解

方法：試料をパイロヒールに包み、ガラス試料管に挿入後、ガス置換アタッチメントを装着しガス置換（He，N₂ など）を行いながら封管する。熱分解後、ガラス試料管を開封し、揮発分に溶媒を加えて試料溶液とする。この際、誘導体試薬を入れて誘導体化も可能である。本法の特徴は熱分解後、誘導体化が簡単に出来ることにある。

2・3・1 ポリスチレン樹胎（PS）

試料 1mg を 590 のパイロヒールに包み、5 のガラス試料管に挿入後、封管した。熱分解後、開封して揮発分に溶媒と TMS 化剤（BSTFA）を添加し、激しく攪拌した溶液を GC/MS 測定した。TIC を拡大したところ、微量の脂肪酸 TMS 化体が存在することが確認された。得られた TIC を図 10 に示す。この結果から、微量の脂肪酸の確認には熱抽出（図 6 の熱抽出 TIC）が有利であることが明らかである。

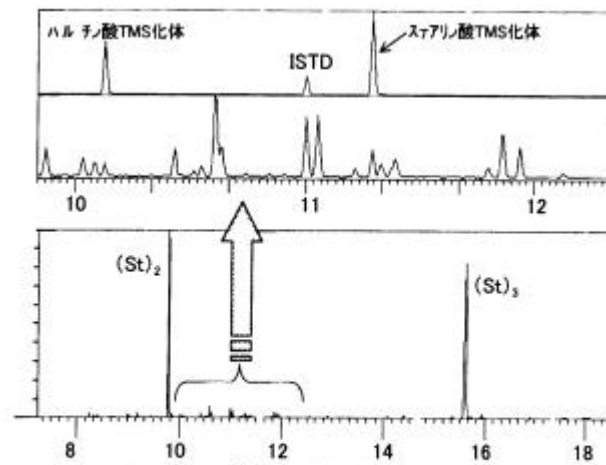


図10 PS樹脂の封管熱分解物のTIC
 試料量 1mg 熱分解条件 590 C/10sec
 GC条件 カム DB-17(30m×0.25φ)
 カム温度 100 C(1min)-15 C/min-270 C

2・3・2 ポリブチレンテレフタレート（PBT）

PBT を熱分解するとカルボキシル基を持つ分解物が生成することから、GC/MS 測定には TMS 化が有効な手段となる。そこで、試料 0.4mg を 590 で分解後、PS 樹脂と同様な処理を行った。得られた TIC を図 11 に示す。主な成分は直接熱分解法⁶⁾で得られる成分と同様であった。

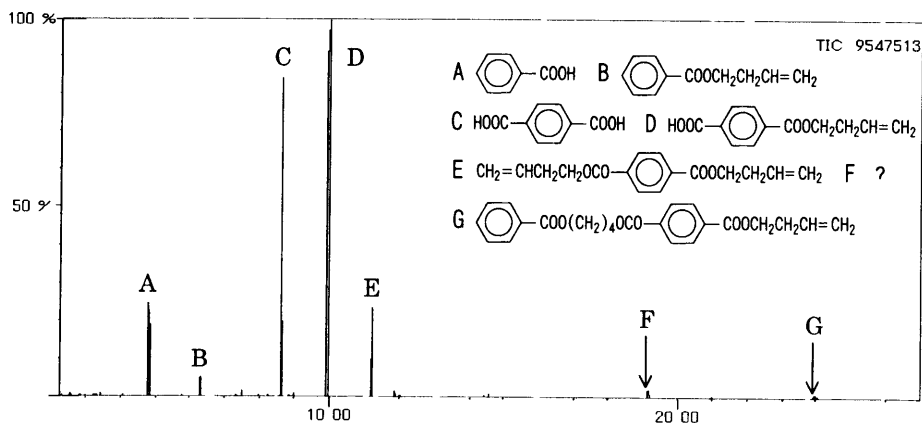


図11 PBT樹脂の封管熱分解間接誘導体化
 試料量 0.4mg 熱分解条件 590 C/10sec
 GC条件 カム DB-17(30m×0.25φ)
 カム温度 100 C(1min)-15 C/min-285 C

2・4 官能基の誘導体化

2・4・1 立体障害フェノールの TMS 化

立体障害を受けているフェノールなどを TMS 化^{7)~8)}するには時間がかかるといわれている。そこで、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) を用いて TMS 化 (反応試薬: BSTFA) を試みた。

試料 1.3mg を 8φ × 200mm のガラス試料管に採取し、アセトニトリル 250 μl、TMS 化剤 30 μl 加え、170 で加熱した。その結果、15 分間の加熱で全て TMS 化が得られた。図 12 に各時間における反応状態の TIC を示す。

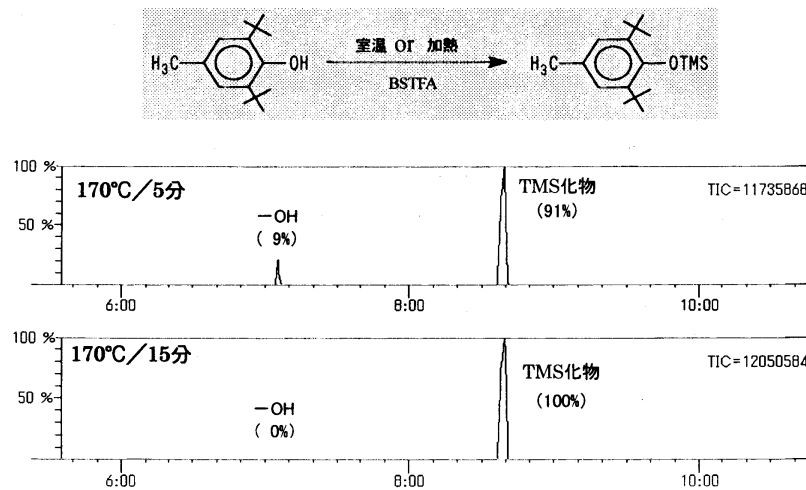


図12. 高周波加熱によるBHTのTMS化反応のTIC

GC条件:カラム:DB-1(30m×0.25φ),
カラム温度:100°C(1min)-15°C/min-280°C

2・4・2 メチルエステル化

カルボン酸のメチルエステル化に反応試薬としてN,N-ジメチルホルムアミド・ジメチルアセタール (DMF・DMA) を用いて検討を行った。その結果、ステアリン酸は 170 で 10 分以内にメチル化が完了したが、トリメリット酸は 170 で 60 分以上加熱しても 90%程度であった。トリメリット酸の反応時間は硫酸・メタノール法とほぼ同じであった。図 13 に加熱時間とトリメリット酸のメチルエステル化率を示す。

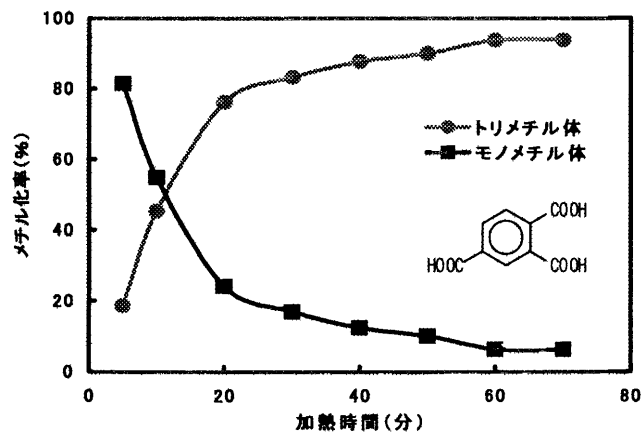


図13 トリメリット酸のメチルエステル化

試料 20mg 加熱温度 170 C
容媒 アセトニトリル 反応試薬 DMF DMA

2・5 微量有毒ガスの定性分析

筆者らの提案する熱抽出法の欠点は、 CS_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2S 、 $HCHO$ などの低揮発性ガス成分の分析ができないことである。そこで、作業環境測定などに利用されているガス検知管を組み合わせたガス分析法を考案した⁹⁾。その概略図を図 14 に示す。ガス検知管は相当数のガス種に対して販売されており、しかも検出感度が高く ppm オーダーの濃度を簡単に検知できる能力を有する。一方、高周波加熱装置は素材を 1000 程度まで簡単に加熱できることから、分解ガス、加熱ガスを発生させるには好都合である。この両者の特徴を利用することにより、微量有毒ガスの定性分析が可能となった。

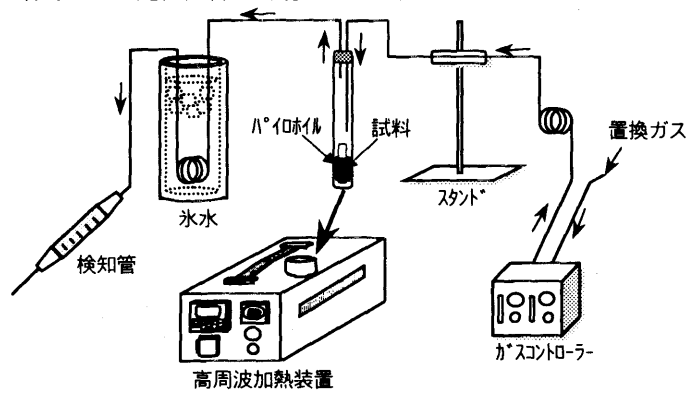


図 14. 簡易ガス定性分析の概略図

2・5・1 堆積カーボンの NO_x

ディーゼル車の堆積カーボン 100mg を採取し、445 で 3 分間加熱した。検知管の読みは 120ppm で平衡となった。図 15 に経過時間の検知管の読みを示す。

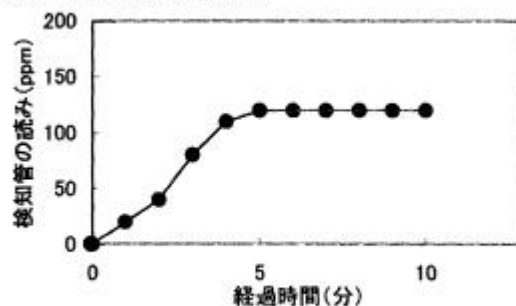


図 15 ディーゼル車堆積カーボンの NO_x 検出曲線

2・5・2 ゴムシートの H_2S

天然ゴムシート 200mg を 358 で 4 分間加熱した。検知管の読みは 45ppm で平衡となった。図 16 に経過時間の検知管の読みを示す。

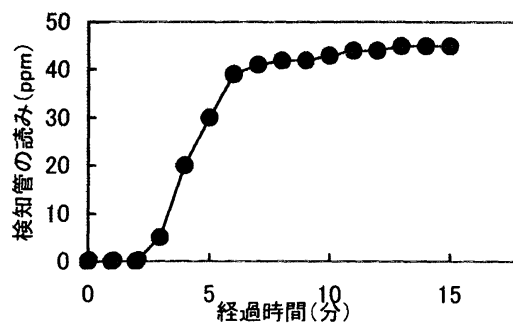


図 16 天然ゴムシートの H_2S の検出曲線

2・6 イオンクロマト分析

元素分析用標準試料 1mg を強磁性金属体（鉄又はコバルト）に包み、図 17 に示すような銅線バスケットに乗せ、密封後、空气中で 2 分間加熱分解した。冷却後、激しく振り、予め充填して置いた吸収液に分解ガスを吸収させ、所定濃度に希釈後イオンクロマト分析した。図 18 にクロマトグラムを示す。酸素の存在化で打つ通常の燃焼フラスコ法との比較ではそれぞれの元素の回収率は及ばないが定性分析では十分なピーク強度であった。

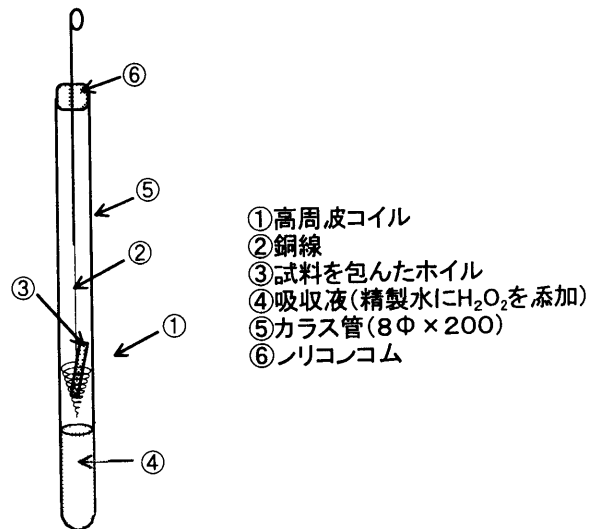


図 17 イオンクロマト分析用試料分解法

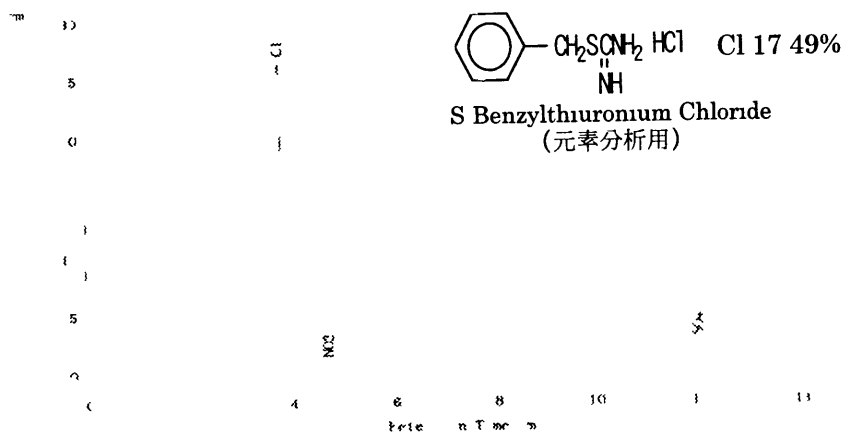


図18 高周波加熱分解後のイオンクロマトグラム
装置 IC-7000(YOKOGAWA) 分離カラム ICS-A23
容離液 3mMNa₂CO₃

2・7 その他応用

2・7・1 脂肪酸金属塩の定性分析¹⁰⁾

高温下の熱抽出において脂肪酸金属塩がアルコールと反応し、脂肪酸エステルとして抽出できることを見出した。本法をアルコール添加熱抽出法と命名した。従来、素材中に含まれる脂肪酸金属塩の定性分析は赤外分光測定における金属塩の特性吸収波長や蛍光線分析による金属の定性により行うのが通常であった。したがって、脂肪酸種の確定は不十分なことが多い。アルコール添加熱抽出法により得られた溶液をGC/MS測定したところ脂肪酸種の確定が容易であった。

2・7・2 芳香族ポリエステルの分析¹¹⁾

芳香族ポリエステルを熱分解すると分解生成物が複雑となり解析が困難となることが多い。近年では、樹脂の基本構成成分を示す分解方法として水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を用いた分解法¹²⁾が推奨されている。筆者らはアルコール添加熱抽出法をポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)に応用した。その結果、テレフタル酸はテレフタル酸ジメチルエステル(DMT)として、アルコール成分はそのまま検出された。検出されたそれぞれの成分はGC/MS・TICにおいて主たる成分であった。

2・7・3 エステル系高分子量タイプの酸化防止剤の定性分析¹³⁾

Irganox1010などのエステル系高分子量添加剤はGCでは検出困難なため、高速液体クロマト(HPLC)で分析するのが通常である。そこで、GC測定でも容易に分析可能とするため、アルコール添加熱抽出法を用いて、低分子量のエステル化物に変換することを考案した。メタノール、エタノールを添加して行ったところ、短時間でそれぞれに特徴的なエステル化物を得ることができた。

3. まとめ

本装置に関する様々な分析応用例を紹介したが、単なる熱源として考えた場合、更に多くの応用展開が計れるのではないかと考えている。

本装置は密封系で使用するため装置を全く汚染しない、再現性のある高温を瞬時に得られる、ポータブルタイプであることから移動使用が可能などの特徴を有する。この特徴を生かし、簡易な試料前処理装置として様々な分野で有効利用が可能と考える。

4 文献

- 1) 栗原建二 田上文代 1995年分析機器と解析システムに関する東京討論会講演要旨集 p51 (1995)
- 2) 栗原建二, 田上文代 高田加奈子 第一回高分子分析討論会要旨集 p83 (1996)
- 3) 栗原建二, 田上文代 稲沢和彦 磯田武信 第二回高分子分析討論会要旨集 p47 (1997)
- 4) 栗原建二, 田上文代 御供信孝 森山広男 第三回高分子分析討論会要旨集 p28 (1998)
- 5) 栗原建二, 田上文代 東海林忠生 色材 72(9) 546 (1999)
- 6) 柘植新, 大谷肇 高分子の熱分解カスクロマトクラフィー基礎およびデータ集 p312 テクノシステム (1989)
- 7) J F Klebe H Finkbeiner and D M White J Am Chem Soc 88 3390 (1966)
- 8) 河合 聡 カスクロマトクラフィー入門 増補改訂版 三共出版 p68 (1991)
- 9) 栗原建二, 田上文代, 東海林忠生 第4回高分子分析討論会要旨集 p (1999)
- 10) 「分析化学」(投稿中)
- 11) 「分析化学」(投稿中)
- 12) 寒川喜三郎 大栗直毅 「熱分解カスクロマトクラフィー入門」 技報堂出版, p155 (1994)
- 13) 「分析化学」(投稿中)

高周波加熱法による高分子素材中の添加剤分析

栗原建二* 田上文代* 東海林忠生*

要 旨

固体試料（例えば樹脂）をカラスチューブに充填密封後、強磁性金属体を装着し高周波加熱すると試料中に含まれる低分子量物の熱による蒸発が進行し、これを容易に分取できる（以下、熱抽出といふ）ことを見出した。この操作に適したターブルタイプの高周波加熱装置（以下、本装置といふ）を今般開発した。本装置を用いて、各種樹脂およびその製品等を熱抽出したところ、樹脂中に含まれる添加剤や残存原料などが抽出され、素材中に含まれる添加剤等の比較、定性が容易であった。また、素材を強磁性金属体で包み、カラスチューブに挿入密封後、高周波加熱し素材の熱分解（封管熱分解）を行ったところ、主たる樹脂の骨格を示すオリコマー成分や添加剤が検出され、素材の判別や添加剤の定性が可能であった。以上から、熱抽出および封管熱分解と本装置を組み合わせた簡易前処理法は操作が簡便、装置を汚染しない、安全に使用できるなどの特徴を有することから、素材分析用の試料前処理手段として有効であることが確認された。

1 緒 言

高分子素材、特に樹脂中に含まれる添加剤の分離抽出手段として古くからノクスレー抽出法、再沈殿法が用いられ、最近では高速溶媒抽出法や多段階熱分解法、ヘトスヘース法とカスクロマトグラフ/マススペクトロメーター（GC/MS）を結合した熱脱着法¹⁾などが多用されている。前者は処理に手間と時間を必要とする。後者は試料前処理の省力化はできるが、分析機器を傷める可能性等の欠点がある。筆者らは強磁性金属体を高周波加熱炉に入れると瞬時に所定の温度（キューリー点温度）が得られる²⁾ 3) 事に着目し、種々の添加剤や残存原料の熱抽出に用いたところ、この手法は高価な機器を傷める心配もなく、有効な方法であることを確認した。そこで高価なターブルタイプの高周波加熱装置を開発すると共に簡便な添加剤の熱抽出法を考案した。

本法はカラスチューブに試料を充填密封し、試料の充

填部分に外側から強磁性金属体を巻き付けた後、高周波加熱を行い試料の非充填部分に凝縮した揮発成分を溶媒に溶かし分析試料を得る方法である。本法を用いて樹脂中の添加剤を熱抽出し、GC/MS分析したところ容易に添加剤が同定できた。本報告ではこのうちポリスチレン樹脂中の高級脂肪酸の定性方法、およびポリカーボネート樹脂の合成方法の判別に関して有用な知見を得たので報告する。

2 装置および器具 試薬 試料

2.1 装置および器具

高周波炉は筆者らが考案した熱抽出法に適したターブルタイプの高周波加熱装置（周波数 750KHz）を自作して用いた。試料カラスチューブは一方を封管した 5mmΦ（内径 3.5mmΦ）×70mm または 100mm を用いた。強磁性金属体は日本分析工業製（商品名、ハイロナイル）を円筒状に加工（8×15mm）して用い、ハイロナイルの表示数値を加熱温度とした。GC/MS は日本電子 Automass GC は島津 GC 14B (FID) カラムは DB 17 または DB 1 (30m×0.25mmΦ) を用いた。

F成 11 5 12 受理
日本インキ化学工業分析センター
千葉県佐倉市坂戸 631 (〒285 8668)

2.2 試薬 試料

試薬 トリメチルシリルエーテル化剤 (TMS 化剤) は東 化成製の N O ヒス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド (BSTFA) 溶媒は市販の試薬特級のアセトニトリル アセトン などを用いた

内部標準物質 (ISTD) として ステアリン酸メチルの各種溶媒溶液を調製した

試料 熱抽出には塩化ビニル樹脂 (棒 ハイブ) 各種磁気カート用材料板 ポリスチレン樹脂 (PS) ナリカーナート樹脂 (PC) ナリエチレン樹脂 (PE) 熱分解にはナリプチレンテレフタレート樹脂 (PBT) PC PS等を用いた

3 実験および結果

3.1 熱抽出

方法 5 mmΦ×70mm のカラスチューブに細かく切った試料 (10~100mg) を充填し封管する (必要に応じ不活性カス等で置換する) 試料の充填部分を所定温度の得られる強磁性金属体で包み一定時間加熱した 加熱後 カラスチューブを氷水に浸し揮発成分を凝縮させた 試料の非充填部分をカノトし内部標準溶液を加えた この一定量を GC または GC/MS 測定した 必要に応じ 得られたピークと内部標準との面積比を求めた 図 1 に今回開発した装置への試料充填方法および試料溶液の調製方法の概略を示す

3.1.1 塩化ビニル樹脂

工作用棒 (a b c) および水道用ハイブ (d) などの各種塩化ビニル樹脂 20mg を充填し 220 C 10 分間熱抽出した後アセトン溶液とし その一定量を GC/

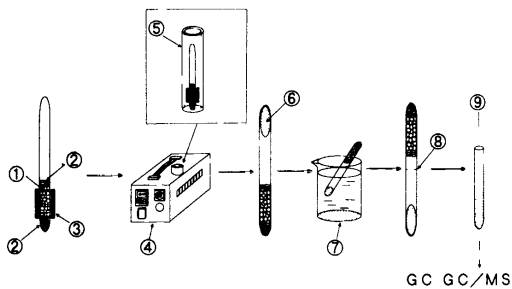


Fig 1 Procedure of sample treatment with the high frequency heater
 ①sample ②glass wool ③ferromagnetic alloy ④high frequency heater
 ⑤safety guide ⑥vaporized ingredient ⑦cooling ⑧cut off ⑨solvent

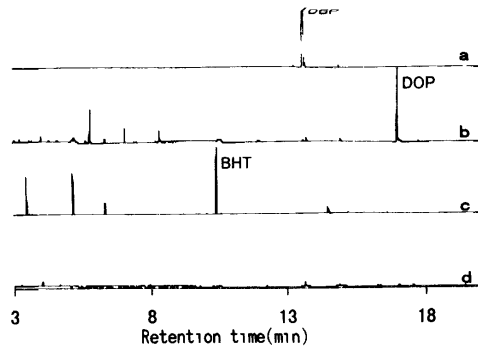


Fig 2 Total ion chromatograms of extracts from four kinds of PVCs treated at 220 C for 10 min

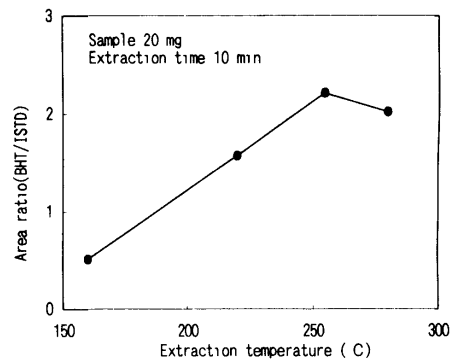


Fig 3 Relationship between extraction temperature and extracted amounts of BHT from PVC c

MS 測定した a~d においてそれぞれ異なる添加剤ノブチルフタレート (DBP) ノオクチルフタレート (DOP) 2,6-ノターニャリーフチル 4-メチルフェノール (BHT) などが検出された 試料 d の水道用ハイブには何も検出されなかった 得られたトータルイオンクロマトグラム (TIC) および同定結果を図-2 に示す 試料 c を用いて BHT の抽出率と加熱時間 温度の関係を調べた

試料 20mg を充填し 160 C 220 C 255 C 280 C でそれぞれ 10 分間熱抽出した後 内部標準を加えその一定量を GC 測定した 抽出温度が高くなるにつれ BHT の抽出率も向上したか 樹脂の分解により GCノターニャ複雑となり BHT の識別が難しくなった 抽出温度は 220 C が適当と考えられた BHT の抽出温度と抽出率の関係を図-3 に示す 255 C と 280 C において

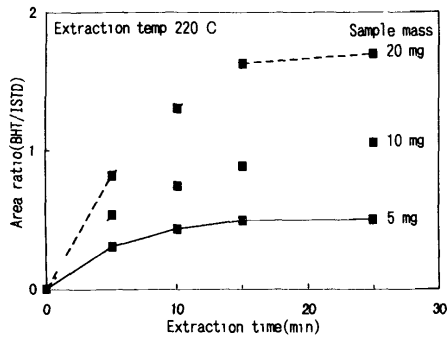


Fig 4 Relationship between extraction time and extracted amount of BHT from PVC c

抽出率がほぼ同等と見られるかこれは樹脂に含まれている添加剤の抽出の限界と考えられた 次に試料量を変化させてBHTの抽出量の検討を行った 抽出温度は220 Cとし 試料量を5 10 20mg 抽出時間を5 10 15 25分間と変化させ抽出割合を比較した 結果を図-4に示す 試料量5 mgでは15~25分ではほぼ全量抽出されていると見られた 試料量10および20mgでは抽出量は時間と共に上昇したか5 mg時の抽出量に対して比例関係とはならなかった それぞれの条件での抽出量の再現性のノロキは5~10%であった

3 1 2 PS樹脂

試料40mgを充填(空气中)し 160 C 220 C 280 Cでそれぞれ15分間熱抽出した後アセトニトリル

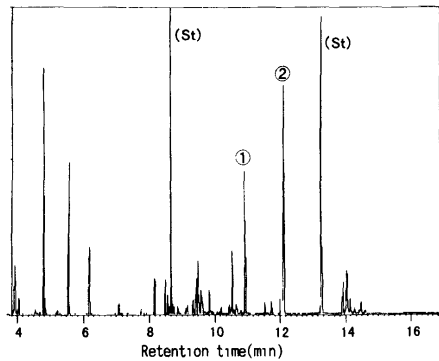


Fig 5 Total ion chromatogram of an extract from a polystyrene treated at 280 C for 15 min The extracts was trimethylsilylated with BSTFA
①Trimethylsilyl hexadecanoate
②trimethylsilyl octadecanoate

を50 μl TMS 化剤 (BSTFA) を3 μl 加え 数分間 激しく攪拌した後 GC/MS 測定をしたところハル、チノ酸 ステアリノ酸の TMS 化体が 検出された 高温になるほど脂肪酸の抽出量は大きくなった しかしながら PS 樹脂のオリコマー類も大きくなり TIC が複雑となったことから 280 C が適当と考えられた 同一試料を封管熱分解(実験 3 2 1) した時に生成した PS の 2 または 3 量体のオリコマー生成量と脂肪酸の生成比率は脂肪酸の方が極端に少なく脂肪酸の確認は難しい 一方 熱抽出においては脂肪酸か PS のオリコマーの生成量に対して相対的に多く抽出されるため同定が容易であった 280 C の時に得られた TIC および同定結果を 図-5 に示した

3 1 3 PC樹脂

試料 30mg を充填(空气中)し 333 C 15分間熱抽出した PS 樹脂と同じ方法で TMS 化処理を行い GC/MS 測定をしたところハラターナリーブチルフェノール (tert BP) およびヒスフェノール A (BPA) の TMS 化体が 検出された 溶液法で合成された PC 樹脂の一般的な熱分解ハターンでは BPA の生成が主成分りとなっているのに対して本法の熱抽出法では末端構造を示す tert BP が主成分であった 熱分解に比へ低温による処理のため結合の弱い末端基が優先的に分解したと推察された

3 1 4 ウエハー搬送容器中の残存原料

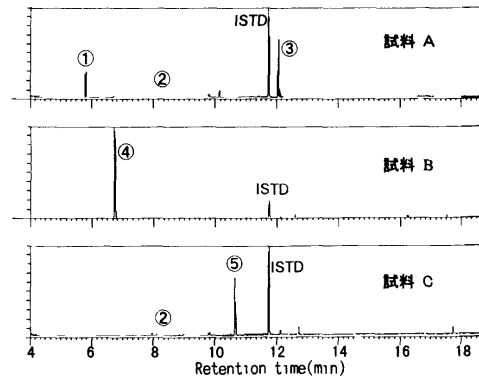


Fig 6 Total ion chromatograms of extracts from three containers made of Polycarbonate treated at 280 C for 15 min
①p Hydroxyacetophenone
②2,6-di-tert-butylphenol
③unknown ④p-tert-butylphenol
⑤diphenyl carbonate

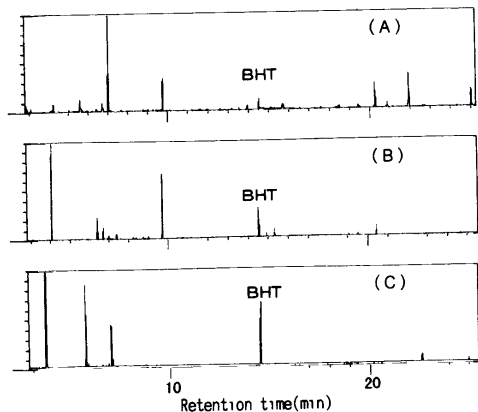


Fig 7 Total ion chromatograms of extracts from three kinds of cards (A)~(C) made of PVC treated at 220 C for 10 min

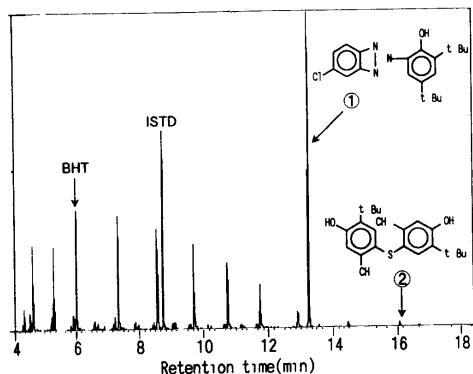


Fig 8 Total ion chromatogram of an extract from a polyethylene pellet treated at 315 C for 15 min
 ① (3,5-Di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl) 5-chlorobenzotriazole
 ② 4,4'-thiobis[2-(1,1-dimethylethyl)-5-methylphenol]

PC樹脂成型品容器 (A B C) の一部を採取し 280 C 15分間熱抽出した後 アセトン溶液とし その定量を GC/MS 測定した TIC を比較したところ 各試料とも異なっていた 試料 B に重合停止剤 (tert BP) ④が存在することから溶液法による合成物と推定された 試料 A C は熔融法によるものと推定されたが それぞれ異なる特徴的な成分が検出された 試料 C の成分⑤はノフェニルカーボネートと推定され 合成原料の残存モノマーと考えられた 試料 A

B C の TIC を図-6 に示す

3.1.5 各種磁気カート用材料+板

試料 50mg を充填 (空気中) し 220 C 10分間熱抽出した後アセトン溶液とし その定量を GC/MS 測定した 得られた TIC を図-7 に示す 得られた TIC を比較したところ 各試料ともに BHT が存在することがわかった その他の成分はかなり異なっていた 試料 B を用いて熱抽出の再現性を検討したところ 再現性は良好であった

3.1.6 PE樹脂

試料 40mg を充填し 315 C 15分間熱抽出した後アセトン溶液としその一定量を GC/MS 測定した 得られた TIC を図-8 に示す 等間隔に現れているピークは PE樹脂に由来するオリコマー成分である 3種類の添加剤① ② BHT が確認された

3.2 封管熱分解

方法 試料 1mg を強磁性金属体に包み込み 5mm Φ × 100mm のカラスチューブに入れ Heカス置換を行なから封管した これを高周波加熱し 熱分解を行った 熱分解後の処理は図 1 に準じた

3.2.1 PS樹脂

試料を 590 C の強磁性金属体に包み込み 15秒間加熱した 開封後 アセトニトリル 50 μ l TMS 化剤 (BSTFA) 3 μ l を加え 数分間激しく攪拌した後得られた溶液を GC/MS 測定した 得られた TIC を図-9 に

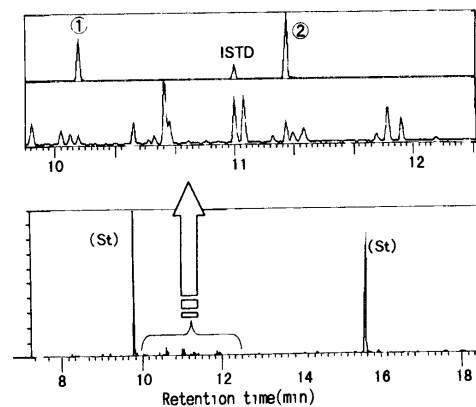


Fig 9 Total ion chromatograms of a volatile part from the pyrolysis of a polystyrene at 590 C for 15 s in sealed tube vessel
 ① Trimethylsilyl hexadecanoate
 ② trimethylsilyl octadecanoate

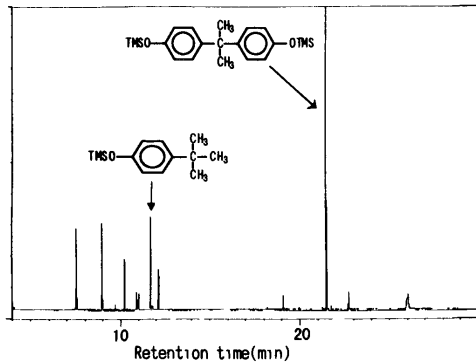


Fig 10 Total ion chromatogram of a volatile part from the pyrolysis of a polycarbonate at 590 C for 15 s in a sealed tube vessel
The volatile compounds were trimethylsilylated with BSTFA

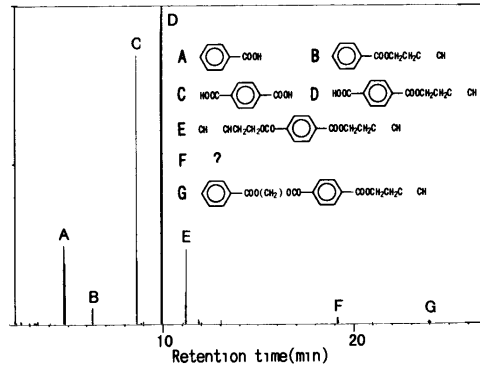


Fig 11 Total ion chromatogram of a volatile part from the pyrolysis of a polybutylene terephthalate at 590 C for 15 s in a sealed tube vessel
The volatile compounds were trimethylsilylated with BSTFA

示した 本試料を未知試料と仮定したとき 得られたクロマトグラムおよび主なピークのマッススペクトルから容易に PS 樹脂と推定できる このよりに封管熱分解法では主たる樹脂の分解パターンおよびそのマッススペクトルから樹脂組成の推定が可能である 図-9 から熱分解における脂肪酸 TMS 化体のピーク強度はスチレン 2,3 量体のピーク強度に比べかなり小さく脂肪酸の確認は難しいと考えられた

3.2.2 PC 樹脂

試料 1 mg を 590 C の強磁性金属体に包み込み 15 秒間熱分解した 開封後 アセトニトリル 30 μ l TMS 化剤 (BSTFA) 2 μ l 加え 数分間激しく攪拌した後 GC/MS 測定をしたところ tert-BP および BPA の TMS 化体が検出された 得られた TIC と同定結果を図-10 に示した これは直接熱分解同時メチル化法のクロマトグラム⁴⁾に類似していた

3.2.3 PBT 樹脂

試料 0.4 mg を 590 C の強磁性金属体に包み込み 15 秒間熱分解した 開封後 アセトニトリル 50 μ l TMS 化剤 (BSTFA) 3 μ l を加えた後 トライヤーで加熱した 得られた溶液を GC/MS 測定したところいくつかのカルボン酸の TMS 化体が見られた 得られた TIC と同定結果を図-11 に示す 得られた成分は通常の熱分解⁵⁾に類似していたが 本法ではカルボキシル基を含有する成分を TMS 誘導体化しているためそのピークは極めてシャープであった

4 結 言

カラスチューブに充填された試料部分を強磁性金属体で包み高周波加熱する方法を考案し ノータフルタイプの高周波加熱装置を開発した 本装置を用いて各種樹脂の熱抽出 封管熱分解などを検討したところ 熱抽出法では添加剤や素材中に含まれる構成成分の判別ができて封管熱分解法では主たる樹脂の構造が推定できる また両法とも試料処理後 化合物が含有する官能基 (OH, NH₂, COOH) を容易に誘導体化⁶⁾できることから GC/MS 測定などに極めて有効であることが確認された 本法の特徴は従来の熱炉 (オイルノース フロックス ヒーター等) では容易に得られない高温も可能であり 加熱温度を変更する際 強磁性金属体を交換するだけで所定の温度が瞬時に得られるため極めて迅速に前処理ができる また 密封系であることから装置を汚染しない 熱脱着法に比べ試料量が多く使える 安全で操作が簡単等の利点もある 以上から 素材および素材中の添加剤等の概略を迅速に知る一つの方法として有効である したがって一連の分析の前分析として有用な処理方法であると考えられた

文 献

- 1) 新版 高分子分析ハンドブック 日本分析化学会編 p 55 (1995)
- 2) W Simon P Kriemler *J Gas Chroma* 5 53 (1967)

- 3) 寒川喜三郎 大栗直毅 熱分解カスクロマトグラフィー入門 p 12 技報堂出版 (1994)
- 4) 大谷肇 第2回熱分解カスクロマトグラフィー研究会要旨集 p 104 (1993)
- 5) 柘植新 大谷肇 高分子の熱分解カスクロマトグラフィー基礎及びデータ集 テクノシステム p 312 (1989)
- 6) 栗原建一 田上文代 1995年分析機器と解析システムに関する東京討論会要旨集 p 51 (1995)

Analyses of Additives in Polymer Compounds with High-Frequency Heating

Kenji KURIHARA* Fumiyo TANOUH* and Tadao SHOJI*

*Analysis Center of Dai nippon Ink and Chemicals Inc
631 Sakado Sakura Chiba 285 8668 Japan*

Abstract

We have developed a new method for the extraction of low molecular weight compounds in a polymer resin and created a new convenient instrument for this method. This method assists us with the identification of a sample and its ingredients by instantly heating a sample with the instrument. The procedure is called thermal extraction, of which procedure is as follows. First, the sample is inserted into the bottom of a small glass tube vessel. Then the inlet is sealed and a small strip of ferromagnetic alloy is set to the circumference of the tube around the sample. Next, a high-frequency is generated around the alloy for several minutes. The temperature of the sample in the tube rises to a constant temperature which is defined by the characteristics of the alloy used. Finally, the opposite end of the tube is cooled and it is cut off at the center. Condensed low molecular weight compounds, which had been vaporized during the heating process, is collected and diluted with solvent. By applying this technique to resins, we recovered a lot of compounds such as fatty acids, UVabsorbents, antioxidizing agents, and plasticizers. These compounds were then later identified by using the gas chromatography mass spectrometry method.

Key-words *Thermal extraction Pyrolysis High frequency Polymers Plasticizers*
