

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

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ソックスレー抽出法、再沈殿法が用いられ、最近では高速液相抽出法や多段階熱分解法、ヘッドスペース法とガスクロマトグラフ/マススペクトロメーター (GCMS) 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などの欠点がある。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、種々の添加剤や残留原料の熱抽出に用いたところ、この手法も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。そこで安価なポータ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。

本法はガラスチューブに試料を充真空封し、試料の充真空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、試料の非充真空部分に凝縮した揮発成分を溶媒で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、得られた溶液を GCMS 分析したところ容易に添加剤の同定ができた。

ここでは最近開発したアルコール添加剤抽出法を用いた樹脂中のヒンダードフェノール型酸化防止剤の定性分析、樹脂中の脂肪酸金属塩と脂肪酸の判別、芳香族ポリエステル樹脂の基本構成成分の定性油脂を構成するトリグリセライドの脂肪酸組成比率の簡易分析などの分析例を中心に紹介する。

2. 各種分析例

2・1 熱抽出^{4)~8)}

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(必要に応じてガス置換する)。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、ガラス試料管を取出し、氷水に漬して揮発成分を凝縮させる。ガラス試料管をカットし、試料の非充真空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 GCMS 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整方法を示す。

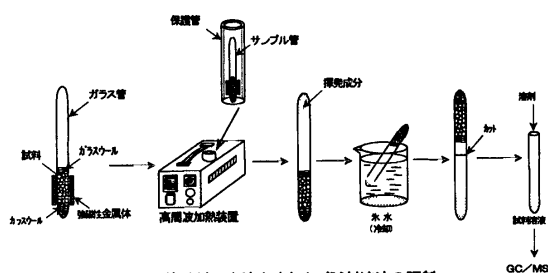


図1 固体試料の充填方法および試料溶液の調整

2・1・1 木材の熱抽出

フィンランド産外壁用ログハウス部材(丸太;材質不明)の表面塗装部分を厚さ6mm程度削った後の表面から、試料採取した。試料45mgを280℃/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。これをGCMS分析(図2上段)した。次に試料溶液を別なガラスチューブに移して減圧乾燥後アセトニトリルとTMS化剤(BSTFA)を加え、封管した。これを160℃/3分加熱してTMS化を行った。

後GC/MS分析 (図2 下段) した。

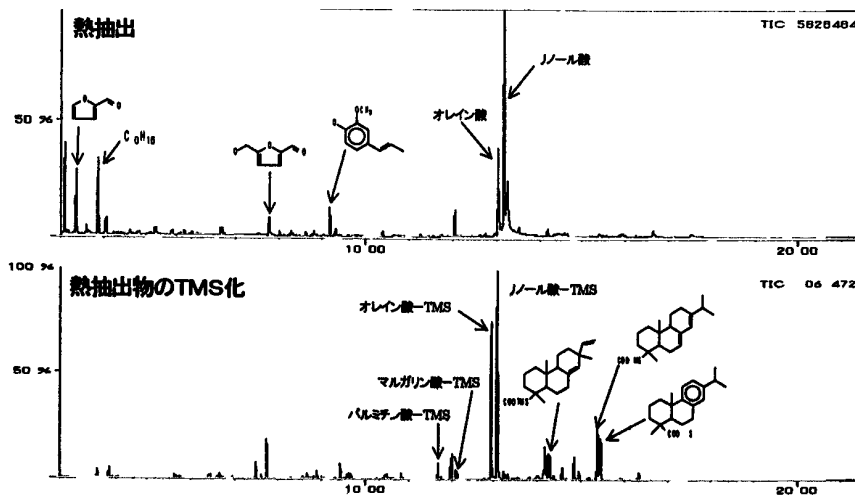


図2 ログハウス用木材の熱抽出物のトータルイオンクロマトグラム(TIC)
 (熱抽出条件) 試料量 45mg 加熱条件 280°C/10min(He)
 (GC条件) Col DB-17(30M×0.25φ 0.25μf) Col.T 80°C(1mm)-15°C/mm-270°C

木材含有化学成分の他にオレイン酸 リノール酸が多く検出されたが これは表面塗装を施した乾性油が木材内部まで染み込んでいるため検出されたと考えられた。また、減圧乾燥後、TMS 化処理をしたことにより アピエチン酸などのロソノ類も明確に現れた。

2.2 アルコール添加熱抽出⁹⁾

方法 試料処理の基本は 2.1 熱抽出 (図 1) に準じる。図 3 に概略図を示す。

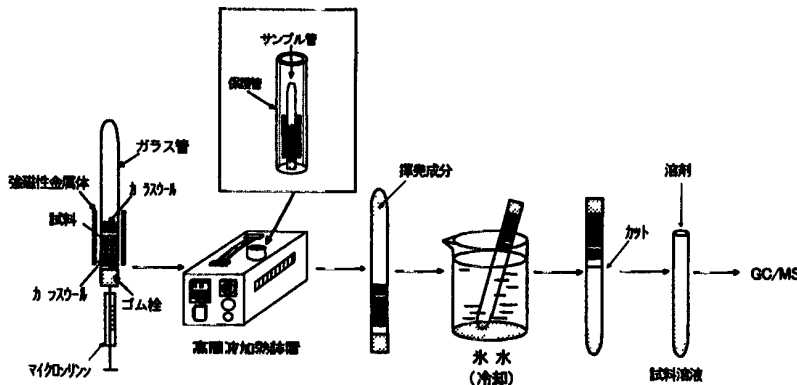


図3 アルコール添加熱抽出法の概略図

2.2.1 脂肪酸金属塩と脂肪酸の判別¹⁰⁾

(1) 脂肪酸メチルエステルの生成要因と脂肪酸金属塩とアルコールとの反応

脂肪酸金属塩 (ステアリン酸カルシウム) とステアリン酸 MBS 樹脂 (メチルメタアクリレート-ブタンエーンスチレン) を含む樹脂 10mg を熱抽出 (20分) したところ 抽出温度 (280 315、330 358°C) が高くなるにしたがい ステアリン酸メチルの生成量が急激に増加した。280 Cと 358 Cで熱抽出 (TMS 化処理) した時の GC/MS TIC を図 4 (上段 280 C 下段 358 C) に示す。各温度におけるステアリン酸 TMS 化体とステアリン酸メチルの生成量比較 (内標準との TIC 面積比) を図 5

に示す。添加されていないステアリン酸メチルが検出され、高温になるにつれ、その量が増加した原因は次の様に推定された。MBS樹脂中のメチルメタアクリレートが熱分解し、メタノールを生成し、このメタノールがステアリン酸カルノウムと選択的に反応し、ステアリン酸メチルが生成したと考えられた。

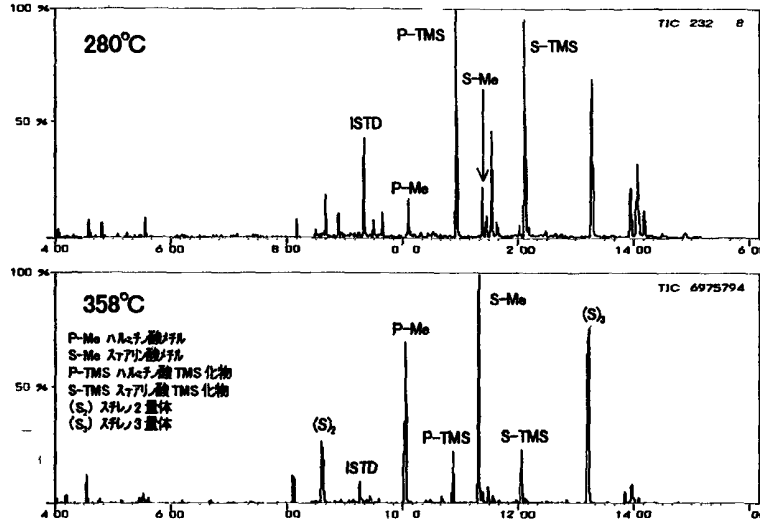


図4 PS樹脂(MBS樹脂、ステアリン酸、Caステアリン酸を含む)の熱抽出物のTIC
 (処理方法) 試料10mgを充填封管後、各温度で20分間加熱した。開封後、内部標準(200ppm)トリ
 オステアリン酸のアセトン溶液)30 μ L、TMS化剤(BSTFA)3 μ Lを加え、分析溶液とした。そ
 の1 μ LをGC/MS分析した。
 (GC条件) Col DB 1(30M \times 0.25 ϕ 0.25d) Col.T 100 $^{\circ}$ C(1min)-15 $^{\circ}$ C/min-270 $^{\circ}$ C

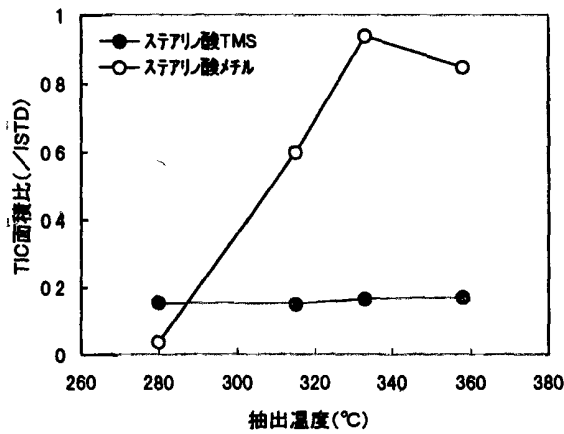


図5 熱抽出温度とステアリン酸メチルの生成量の関係

(2) 各種脂肪酸金属塩とメタノールとの反応による脂肪酸メチルエステル生成の確認

各種ステアリン酸金属塩 (Ca Co Zn) の標準試料 2mg にメタノール 10 μ l を添加し 315 C/3分熱抽出後 アセトン 30 μ l を加え その1 μ lを GC/MS 分析した。ステアリン酸コバルトを試料としたときの TIC を図6に示す。得られたピークはそれぞれ脂肪酸メチルエステルであった。金属が異なる Ca Zn においても得られる成分は同様であった。この抽出条件において脂肪酸 (ステアリン酸) も行ったが 生成したステアリン酸メチルは極微量であった。以上から 脂肪酸金属塩にアルコールを添加し高温下 (今回 315 C) で熱抽出すると 容易に脂肪酸メチルエステルに変換出来ることが分かった。

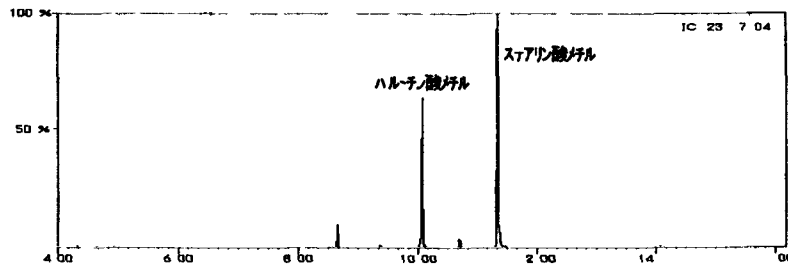


図6 ステアリン酸コハロトのメタノール添加熱抽出物のTIC
 (処理方法)試料2mgにメタノール10μlを添加し、315°C、2段で3分間加熱した。その後、アセトニトリル30μlを加え分析溶液とした。その1μlをGC/MS分析した。
 (GC条件)Col DB-1(30M×0.25φ0.25μm) Col.T 100°C(1min)-15°C/min-270°C

(3) 標準試料添加樹脂ノートによる脂肪酸金属塩と脂肪酸の判別

試料中に脂肪酸金属塩と脂肪酸が混在した時の定性分析の可能性を検討した。

スチレン樹脂に①脂肪酸添加、②脂肪酸金属塩添加、③脂肪酸と脂肪酸金属塩添加の標準試料ノートを作製し それぞれをアルコール添加熱抽出(試料10mg メタノール添加量10μl 315°C/5分)した。得られた試料溶液をGC/MS測定後、減圧乾燥してメタノールを除去した。これにアセトニトリル TMS 化剤 (BSTFA) を加え 激しく攪拌後再度GC/MS測定した。それぞれのTICを図7に示す。

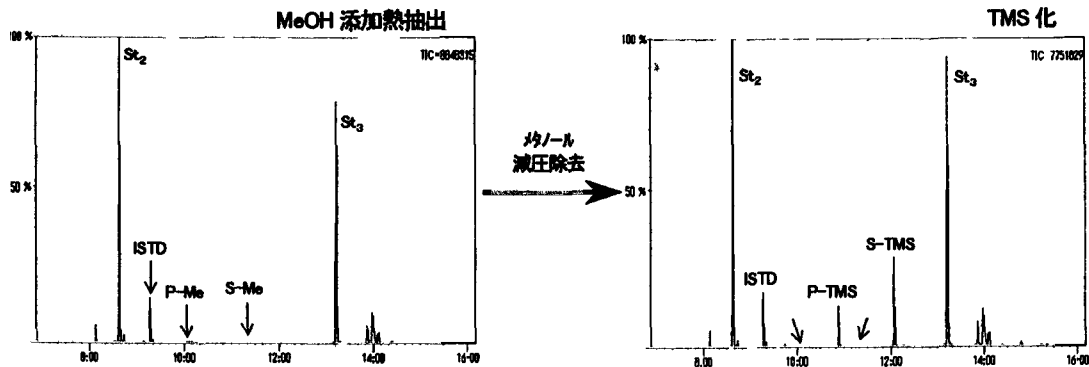


図7 ステアリン酸(0.15部)を含むPS樹脂ノートのメタノール添加熱抽出物のTIC
 (熱抽出条件)試料量10mg、メタノール量10μl、加熱条件315°C/5分

図7の左図(メタノール添加抽出物)においては微量の脂肪酸メチルが見られる。一方 右図(メタノール除去後 TMS 化処理)の脂肪酸 TMS 化体は大きなピークとして出現している。このことから 脂肪酸は(2)で得られた結果と同様にアルコールとは樹脂試料中てもほとんど反応しないことが確認できた。②脂肪酸金属塩添加 ③脂肪酸と脂肪酸金属塩添加についての詳細は文献を参照されたい。

2.2.2 複数ノール成分を有する芳香族グリエステルの構成成分の定性

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)などを構成する成分の分析においてアルコール添加熱抽出法は有効であることを示した¹¹⁾が ここではノール成分を複数含有する樹脂について行った。試料樹脂はNMR分析でエチレングリコール (EG) ネオヘンチルグリコール (NPG) ノエチレングリコール (DEG) の存在が推定されたものを用いた。

各試料 A B 10mg に0.5モル/L水酸化カリウム/メタノールを10μl加え 封管後 315°C/3分加熱した。開封後 アセトン30μl加え その1μlをGC/MS分析(図8)した。

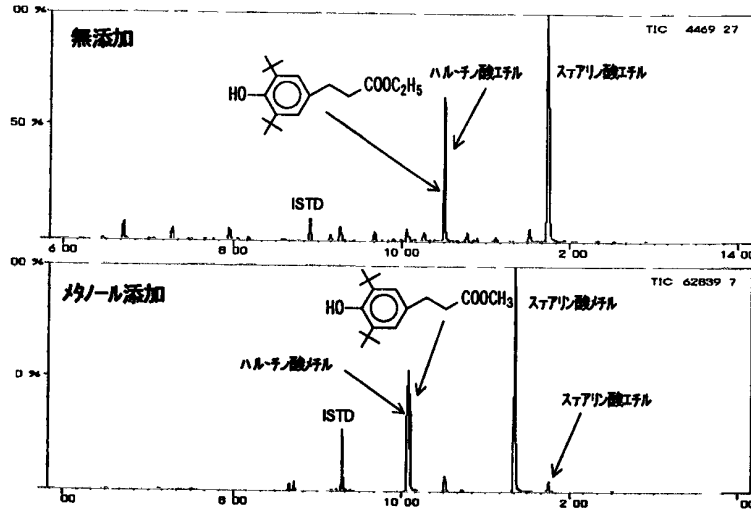


図9 PE/EA樹脂の熱抽出及びアルコール添加熱抽出による熱抽出物のTIC
 (熱抽出条件) 試料量 10mg, 加熱温度 315°C/3分 メタノール量 10μl
 (GC条件) Col DB-1(30m×0.25φ 0.25df) ColT 100°C(1mm)-15°C/min-270°C

(2) 直鎖状高分子量添加剤 (標準試料 Seenox412S[®]) のエタノール添加熱抽出
 標準試料数 mg を充填後 エタノール 10μl を加え、280 C/3 分加熱抽出した。開封後、アセトニトリル
 20μl を加え その 1μl を GC/MS 分析した。得られた TIC と主なピークのマスマスペクトルを図 10 に示す。

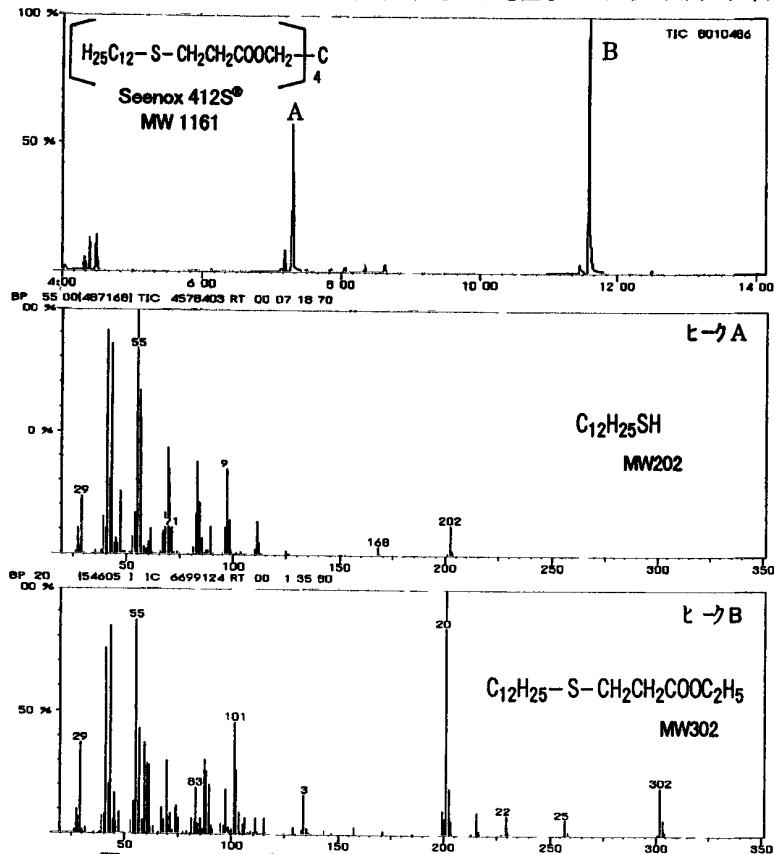


図 11 Seenox412S[®] のエタノール添加熱抽出物の TIC とマスマスペクトル
 (GC条件) Col DB-1(30m×0.25φ 0.25df) 100°C(1mm)-15°C/min-270°C

ピーク A は $C_{12}H_{26}SH$ であり ピーク B は Seenox412S[®] の基本骨格を示すエチルエステル化物と推定した。以上から 樹脂中に Seenox412S[®] が含有されている場合 本法により確認、定性は可能と考えられる。

2.2.4 トリグリセライドの脂肪酸含有比の簡易分析¹³⁾

市販の食用サラダ油 (大豆油と菜種油の混合油) 3mg に 0.5 モル/L 水酸化カリウム/メタノールを 20 μ l 加え 封管後 255 C/1 分加熱した。開封後 内標準 (500ppm テレフタル酸ノメチル/アセトン溶液) を 80 μ l 加え 分析溶液を得た。これを GC/MS 分析し 従来のけん化法と比較 (図 11) した。

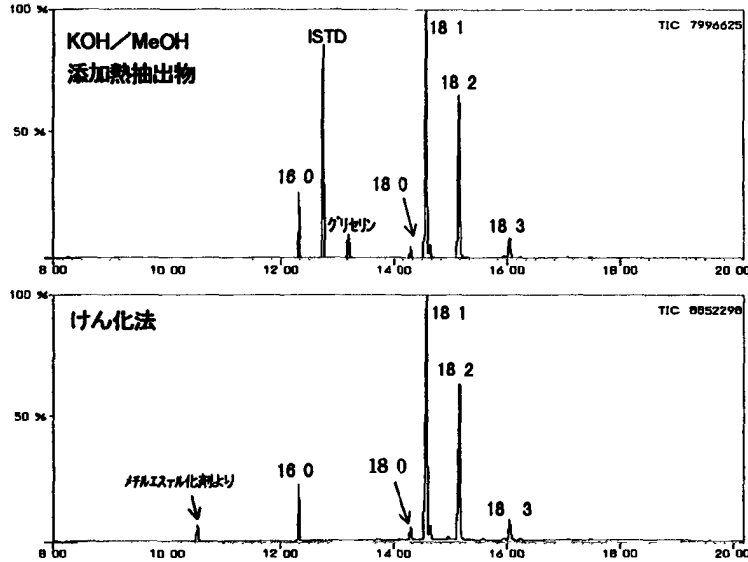


図 11 サラダ油のアルコール添加熱抽出法とけん化法によるTICの比較
(GC条件) Col DB-WAX(30m×0.25φ 0.25df) ColT 100°C(1mm)-10°C/min-220°C

結果 本法においてトリグリセライドを構成する脂肪酸部分がけん化法と同じメチルエステル化物として検出されることが分かった。また それぞれの脂肪酸メチルエステルの TIC 面積比における組成比率はけん化法とほぼ同等であった。その他、大豆油 亜麻仁油 オリーブ油などについても行ったところ けん化法とほぼ同等な結果が得られた。

2.3 誘導体化試薬添加熱抽出

2.2.2 で用いた試料 A 10mg に TMS 化剤 (BSTFA) 10 μ l を加え 封管した。これを 315 C/3 分加熱した後 アセトニトリル 30 μ l を加え その 1 μ l を GC/MS 分析 (図 12) した。

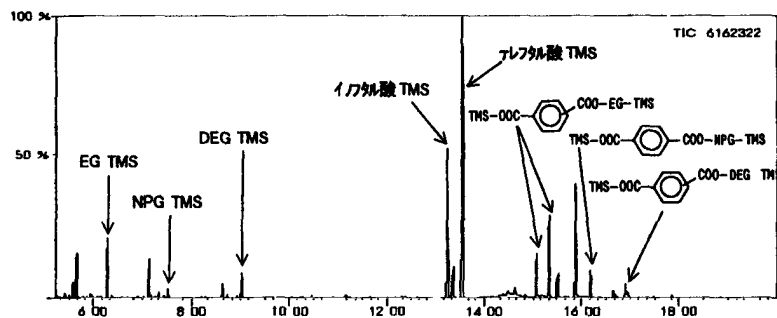


図 12 芳香族ポリエステル の TMS 化剤添加熱抽出の TIC
(処理方法) 試料 10mg に BSTFA 10 μ l を添加し、315°C 2 段で 3 分間加熱した。開封後 7
セトニトリル 30 μ l を加え試料液とした。その 1 μ l を GC/MS 分析した。
(GC 条件) Col DB-1(30m×0.25φ 0.25df) ColT 50°C(2mm)-15°C/min-270°C

EG NPG DEGのTMS化体、イノフタル酸 テレフタル酸のTMS化体、フタル酸にノール類が付加したTMS化体等が検出されたが KOH/MeOH添加熱抽出(図8)に比較し TICは複雑であった。

本法はアルコール添加熱抽出法ではエステル化されない化合物(ビスフェノールAなど)には有効と考えられる。

2.4 溶媒抽出

2.4.1 ポリエチレンペレットの添加剤分析

ガラス試料管(8φ×200mm)に試料100mg クロロナルム(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°C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13に示す。

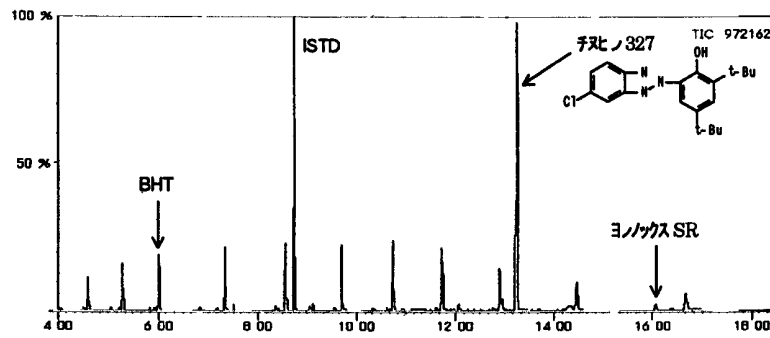


図13 クロロナルムによるPEペレットの溶媒抽出物のTIC
(抽出条件) 加熱温度 160°C, 加熱時間 60分
(GC条件) Col DB-17(30M×0.25φ 0.25dφ)
Col.T 130°C(1min)-15°C/min-285°C

さらに 各種溶媒による添加剤(チヌビン327)の抽出率を検討したところ クロロナルムが最も高く約30分で平衡となった。結果を図14に示す。

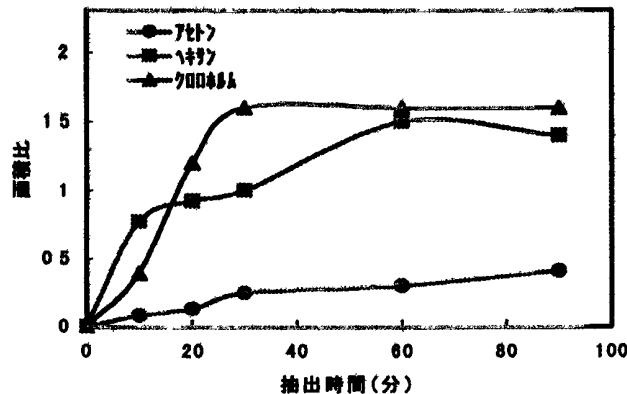


図14 各種溶媒によるチヌビン327の抽出効率

2.4.2 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°C/15分熱抽出したところ 試料Aにターナーリブチルフェノール 試料Bにノフェニールカーボネートが検出された。得られたTICを図15に示す。これら化合物は合成過程における残留モノマーと考えられた。そこで 試料40mg 温度160°C 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16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。

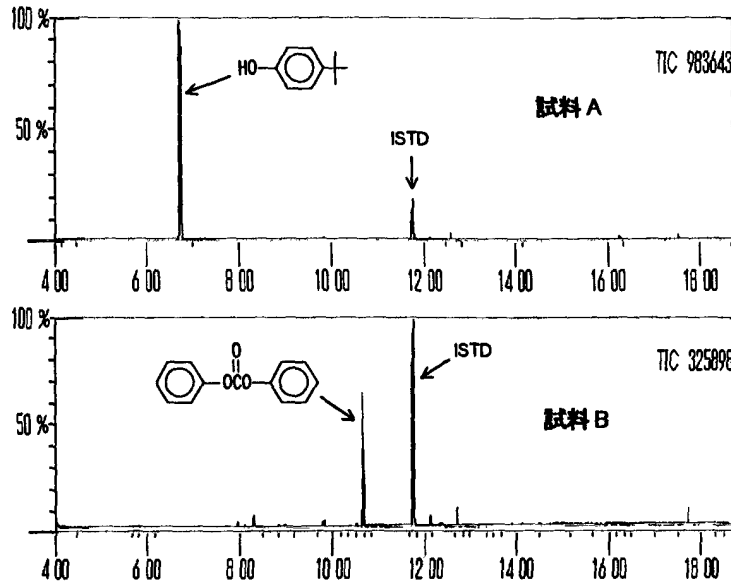


図15 精密部品容器(PC)の熱抽出物のTIC
(熱抽出条件) 試料量 30mg, 加熱温度 280 C 加熱時間 15分

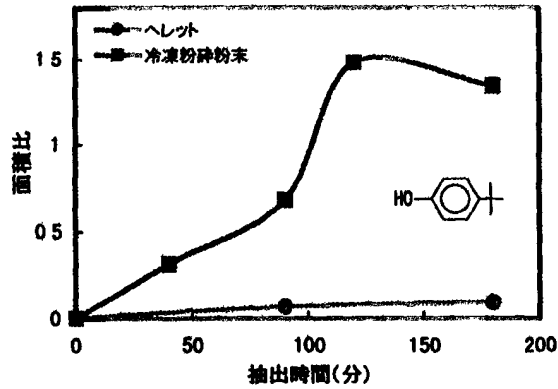


図16 試料形態によるターナリーフェノールの抽出効率(溶媒抽出)
試料 粉末 冷凍粉碎 ペレット 1/4カット物 試料量 40mg
溶媒 エタノール1ml 内部標準 25ppm ステアリン酸メチル

2.5 封管熱分解

方法 試料をパイロナイルに包み、ガラス試料管に挿入後 ガス置換アダプ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。

2.5.1 ポリスチレン樹脂 (PS)

試料 1mg を 590 C のパイロナイルに包み、5φ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 17 に示す。この結果から 微量の脂肪酸の確認には熱抽出が有利であることは明らかである

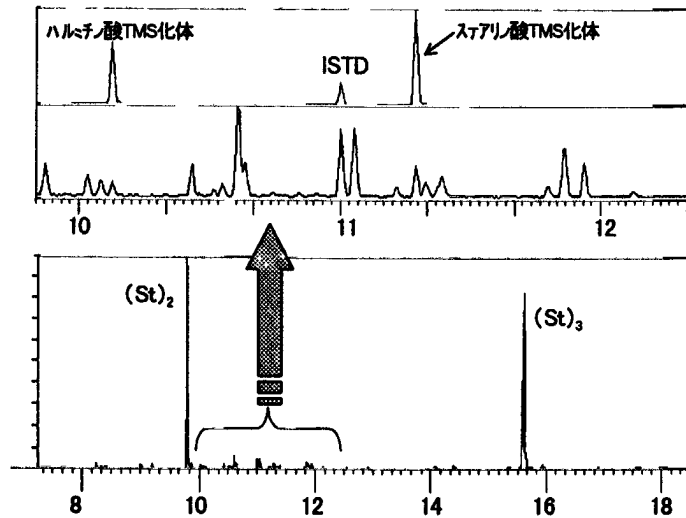


図 17 PS 樹脂の封管熱分解物のTIC
 (熱分解条件) 試料量 1mg, 加熱温度 590°C 加熱時間 10秒
 (GC条件) Col DB-17(30m×0.25φ 0.25df)
 Col.T 100°C(1min)-15°C/min-270°C

2.5.2 オリビ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°C で分解後 PS 樹脂と同様な処理を行った。得られた TIC を図 18 に示す。主な成分は直接熱分解法¹⁴⁾ で得られる成分と同様であった。

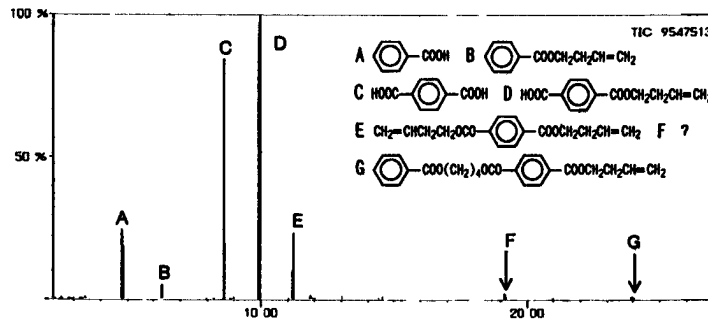


図 18 PBT 樹脂の封管熱分解間接誘導体化のTIC
 (熱分解条件) 試料量 0.4mg, 加熱温度 590°C, 加熱時間 10秒
 (GC条件) Col DB-17(30m×0.25φ 0.25df)
 Col.T 100°C(1min)-15°C/min-285°C

2.6 官能基の誘導体化 (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^{15), 16)} するには時間がかかるといわれている。そこで 2,6-tert-7 基-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¹⁷⁾。

試料 1.3mg を 8φ×200mm のガラス試験管に採取し アセトニトリル 250μl TMS 化剤 30μl 加え 170°C で加熱した。その結果 15 分間の加熱で全て TMS 化体が得られた。図 19 に各時間における反応状態の TIC を示す。

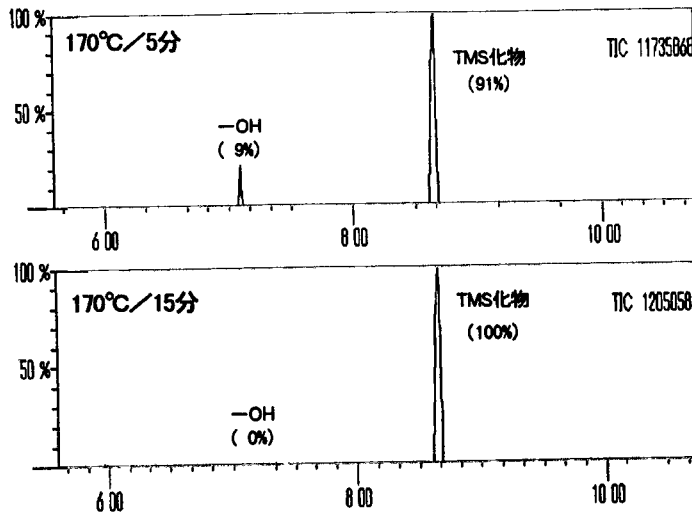
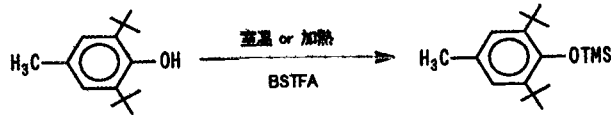


図19 高周波加熱によるBHTのTMS化反応のTIC
(GC条件) Col DB-1(30m×0.25φ 0.25df)
Col.T 100°C(1mn)-15°C/min-280°C

2.7 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¹⁸⁾した。その概略図を図20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約 1000°C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。

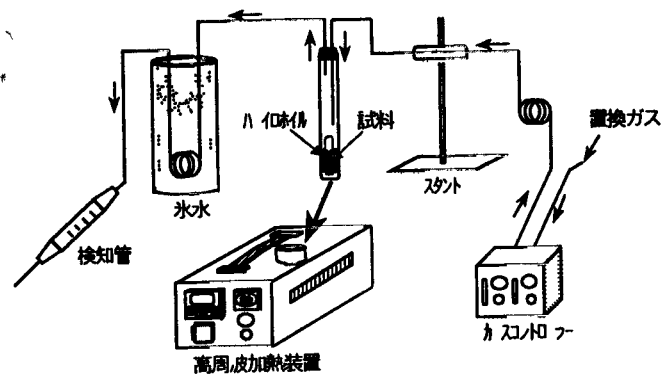


図20 簡易ガス定性分析の概略図

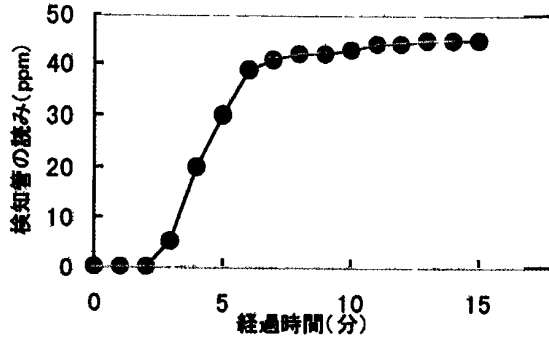


図 21 天然ゴムノートの H₂S の検出曲線

天然ゴムノート 200mg を 358°C で 4 分間加熱した。検知管の読みは 45ppm で平衡となった。図 21 に経過時間の検知管の読みを示す。その他の試料として ヘニヤ合板中のサルマリノ 赤燐含有樹脂のナスフィン ディーゼル車のマフラー堆積物カーボン中の NO_x 等にも応用した。

2.8 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 22 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 23 にクロマトグラムを示す。酸素の存在化で行う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充分なピーク強度であった。

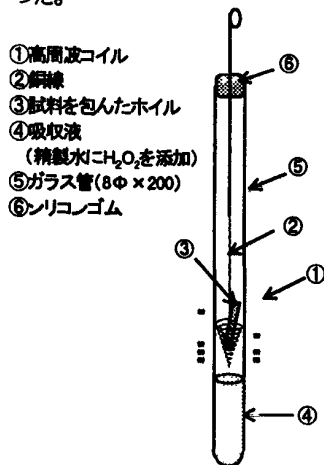


図 22 イオンクロマト分析用試料分解法

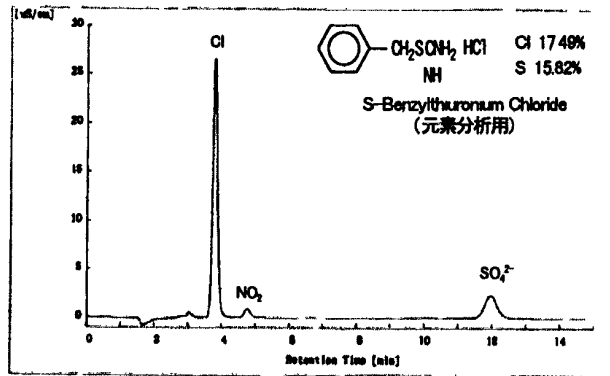


図 23 高周波加熱分解後のイオンクロマトグラム
装置 IC-7000(YOKOGAWA) 分離カラム ICS-A23
溶離液 3mMNa₂CO₃

3 まとめ

ガ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、ザータブ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、封管熱分解では主な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) を容易に誘導体化できることから GC、GC/MS 測定などに極めて有効であることが確認された。また、アルコール添加熱抽出法では高温下におけるエステル交換反応により、高分子量化合物を低分子のエステル化合物に変換できることから、従来 GC では溶出しにくい化合物も分析できることが判明した。

本法の特徴は従来の熱源（オイルバス プロテクトヒーター等）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てきる 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。さらに 本装置を単なる熱源として考えた場合 加熱処理を必要とするさまざまな応用に適用できると考えられる。

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.Kremmler J Gas Chroma 5, 53 (1967)
- 3) 寒川喜三郎, 大栗直毅 “熱分解ガスクロマトグラフィー入門”, 技報堂出版, p 155 (1994)
- 4) 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, p 83 (1996)
- 5) 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, p 47 (1997)
- 6) 栗原建二, 田上文代, 御伊信孝, 森山広思 第三回高分子分析討論会要旨集, p 28 (1998)
- 7) 栗原建二, 田上文代, 東海林忠生 色材 72 (9), 546 (1999)
- 8) 栗原建二, 田上文代 日本鑑識科学技術学会第5回学術集会講演要旨集, p 70 (1999)
- 9) 栗原建二, 田上文代, 東海林忠生 第四回高分子分析討論会要旨集, p 28 (1999)
- 10) 栗原建二, 田上文代 分析化学 (Bunseki Kagaku), 49, 265 (2000)
- 11) 栗原建二, 田上文代 分析化学 (Bunseki Kagaku), 49, 269 (2000)
- 12) 栗原建二, 田上文代 分析化学 (Bunseki Kagaku), 49, 205 (2000)
- 13) 栗原建二 田上文代 分析化学 (Bunseki Kagaku), 49, 印刷中 (2000)
- 14) 柘植新, 大谷肇 “高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集”, p 312 テクノスタム (1989)
- 15) J.F.Klebe H.Finkbeiner and D.M.White J Am Chem Soc 88 3390(1966)
- 16) 河合 聡 ガスクロマトグラフィー入門, 増補改訂版, 三共出版 p 68 (1991)
- 17) 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, p 51 (1995)
- 18) 栗原建二, 田上文代, 東海林忠生 分析化学 (Bunseki Kagaku), 49, 201 (2000)