



ORIST

プラスチック添加剤の分析

キーワード：プラスチック、添加剤、溶解再沈殿、RoHS、サイレントチェンジ

概要

プラスチックはいまや自動車・航空機・医療など幅広い分野で用いられていますが、実際は高分子材料に数種の添加剤を配合した複合材料です。代表的な添加剤として、耐久性を向上させるための紫外線吸収剤や酸化防止剤、柔らかくする可塑剤、燃えにくくする難燃剤などがあります。

近年、環境や安全意識の高まりから RoHS や REACH などの化学物質規制が厳しくなっています。その一方で、グローバル化に伴い原料調達ルートが複雑になり、原料メーカーによる添加剤配合の無断変更(サイレントチェンジ)に起因する不具合や事故などが増加しており、自社製品に配合された添加剤の種類や量を知ることはますます重要となっています。ただし、樹脂メーカーから添加剤の種類や量が開示されることはほとんどありません。その上、添加剤の種類は多岐にわたり、またその配合量はほとんどが 1%以下と微量なため、添加剤の分析をする際は、主成分である高分子から効率よく添加剤を抽出する必要があります。

本シートでは、プラスチックから添加剤を抽出する方法について紹介し、溶解/再沈殿法により分析した事例について紹介します。

添加剤抽出方法

プラスチックから添加剤を抽出する代表的な方法として、ソックスレー抽出法、超音波抽出法、高速高压抽出法および溶解/再沈殿法などがあります。しかし、ソックスレー抽出法は操作が煩雑で抽出時間も 10~16 時間と長い、超音波抽出法は操作自体は簡便ですが抽出効率が低い、高速高压抽出法は高価な専用装置が必要、などの課題があります。さらにこれらはプラスチックを溶かさずに抽

出するので微粉碎などの前処理が結果に大きく影響します。一方、溶解/再沈殿法はプラスチックを可溶性溶媒があれば、理論上、全量が回収できるうえに操作も簡便です。

図1に超音波抽出法、ソックスレー抽出法、溶解/再沈殿法で得られた溶液を高速液体クロマトグラフ(HPLC)で分析した時のクロマトグラフを示します。他の方法に比べて、溶解/再沈殿法の回収率が高いことがわかります。

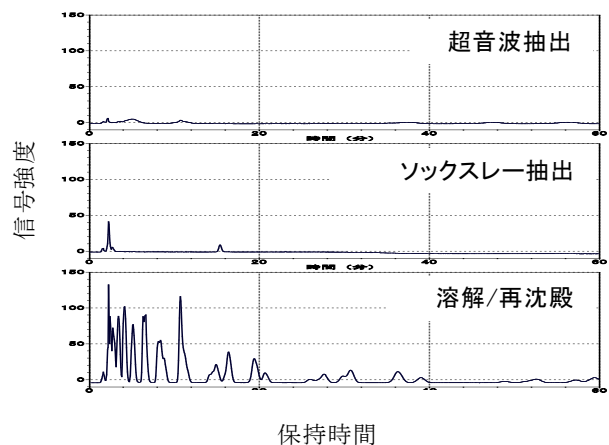


図1 HPLC クロマトグラフ(抽出法比較)

溶解/再沈殿法

溶解/再沈殿法の模式図を図2に示します。

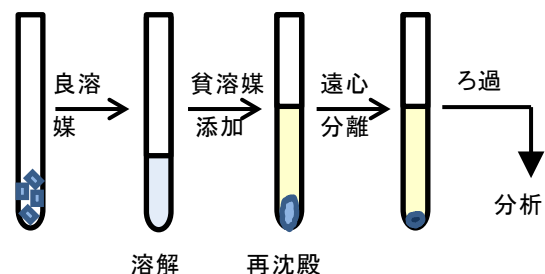


図2 溶解/再沈殿法の模式図

まず、細断したプラスチックに高分子と添加剤の両方を溶かすことのできる溶媒(良溶媒)に加えて

溶解します。その後、高分子は不溶で、添加剤は可溶性溶媒(貧溶媒)を加えて高分子のみ凝集・沈殿させます。遠心分離、ろ過により沈殿した高分子を取り除き、添加剤だけが溶けている試料溶液を得ます。

この溶液を分析することで、プラスチックに使用されている添加剤が分かります。ただし、プラスチックの種類により良溶媒、貧溶媒は異なりますので適切な組み合わせを選択する必要があります。表1に代表的なプラスチックと良溶媒/貧溶媒の組合せを示します。

表1 良溶媒/貧溶媒組合せ

プラスチック	良溶媒	貧溶媒
ポリカーボネート	THF, クロロホルム	メタノール, ヘキサン
ポリプロピレン ポリエチレン	熱テカリン 熱トルエン, 熱キシレン	メタノール, ヘキサン
ポリスチレン	クロロホルム, THF, MEK	メタノール, ヘキサン
ポリアミド (ナイロン)	HFIP, 酢酸	メタノール, クロロホルム
ポリエステル	HFIP, o-クロロフェノール	メタノール, ヘキサン
ポリアクリル酸	メタノール	ヘキサン

THF: テトラヒドロフラン

MEK: メチルエチルケトン

HFIP: ヘキサフルオロイソプロパノール (高分子分析ハンドブックより)

添加剤分析例-1 (ポリカーボネート)

図3にポリカーボネートをTHF/メタノール系により添加剤抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)を用いて分析した結果を示します。

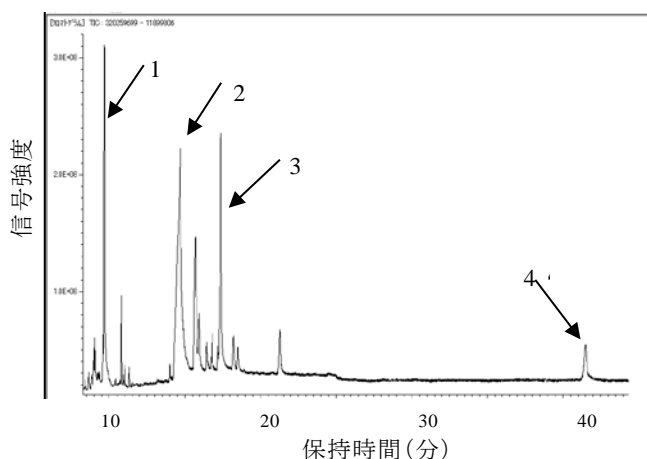


図3 GC/MS分析チャート(ポリカーボネート)

その結果、1: *p*-tert-ブチルフェノール(重合禁止剤)、2:ビスフェノールA(原料)、3:2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール(酸化防止剤・Tinuvin329)、4: 亜リン酸トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェノール)(熱酸化防止剤・Irgafos168)が同定されました。

添加剤分析例-2 (ポリプロピレン)

表1にあるようにポリプロピレンは通常の温度では溶けにくいので、プラスチックにトルエンを加えて110℃で溶解しました。その後、60℃まで冷却した後、メタノールを加えて再沈殿させ、得られた上澄み液をHPLCで分析した結果を図4に示します。

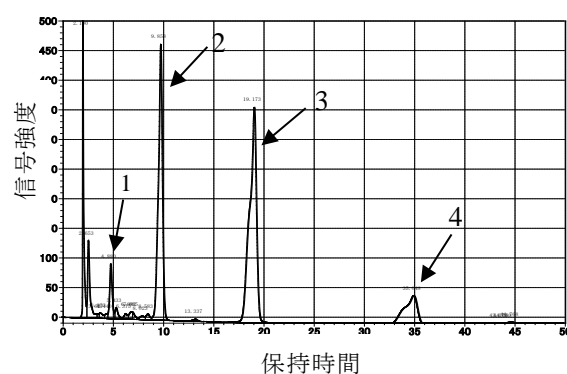


図4 HPLC分析結果(ポリプロピレン)

この試料からは、1:2,4-ジシクロヘキシル-ヒドロキシ安息香酸メチル(酸化防止剤)、2:ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート](酸化防止剤・Irganox1010)、3:Irgafos 168の熱分解生成物、4:亜リン酸トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェノール)(熱酸化防止剤・Irgafos168)が同定されました。

まとめ

RoHSなどの化学物質規制やサイレントチェンジなどの問題により、高分子添加剤分析の重要性が増えています。

高分子添加剤の分析方法について、溶解/再沈殿法により得られた溶液をGC-MS、HPLCで分析した例を紹介しました。

関連テクニカルシート

- 1) No.10017 クロマトグラフ
- 2) No.01025 ガスクロマトグラフィー/質量分析

発行日 2019年3月1日

作成者 応用材料化学研究部 環境化学・バイオ研究室 小河 宏

Phone: 0725-51-2729 E-mail: hiroogawa@tri-osaka.jp