

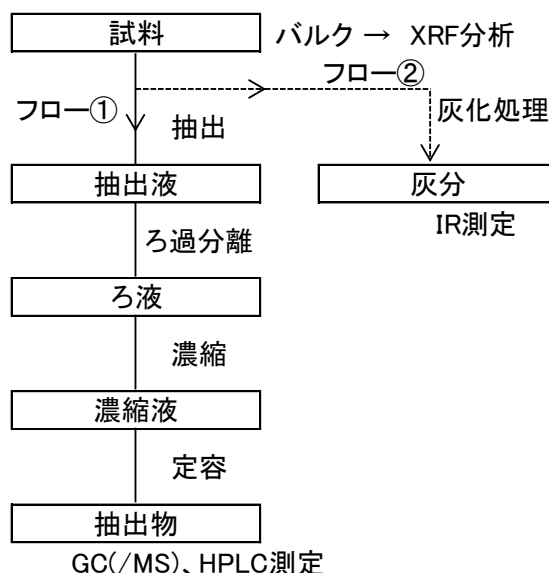
【技術資料】ポリエチレン樹脂中の添加剤分析

概要

ポリエチレン樹脂製品中には、性能の維持・向上のために様々な添加剤が含まれており、その添加剤の種類や量を把握することは重要です。弊社ではポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の様々な樹脂中の各種添加剤の定性・定量分析を受託しております。今回は、ポリエチレン樹脂中の添加剤分析について紹介します。

分析内容

添加剤分析のフロー図を図 1、主な分析方法と分析成分を表 1 に示します。基本的には図 1 フロー①に従い、ポリエチレン中の添加剤を混合溶媒で抽出し、抽出物を GC(/MS) 及び HPLC で分析します。GC は低分子量の添加剤に使用し、分子量が大きく GC で分析できない添加剤は HPLC で測定します。分解しやすいリン系の酸化防止剤などは、GC または HPLC で定性後、蛍光 X 線分析(XRF)で定量可能です。また、アンチブロッキング剤、充填剤のような無機物は図 1 フロー②に示すようにポリエチレンを灰化処理し、灰分の IR 測定により分析できます。分析方法と分析成分、必要な試料量を表 1 に示します。測定したい添加剤の種類によっては、別のフローとなる場合がありますので、その場合にはご相談をお受けします。



【図 1】 添加剤分析のフロー

【表 1】 分離物の分析方法と分析成分

分離物	主な分析方法	分析成分(項目)	必要試料量
バルク	XRF	7 元素 (S, P, Ca, Zn, Si, Mg, Al)	5 g
抽出物	GC(/MS) HPLC	酸化防止剤、帯電防止剤、 スリップ剤、紫外線吸収剤等	10 g
灰分	赤外分光法 (IR)	アンチブロッキング剤、 充填剤等の無機物	7 g

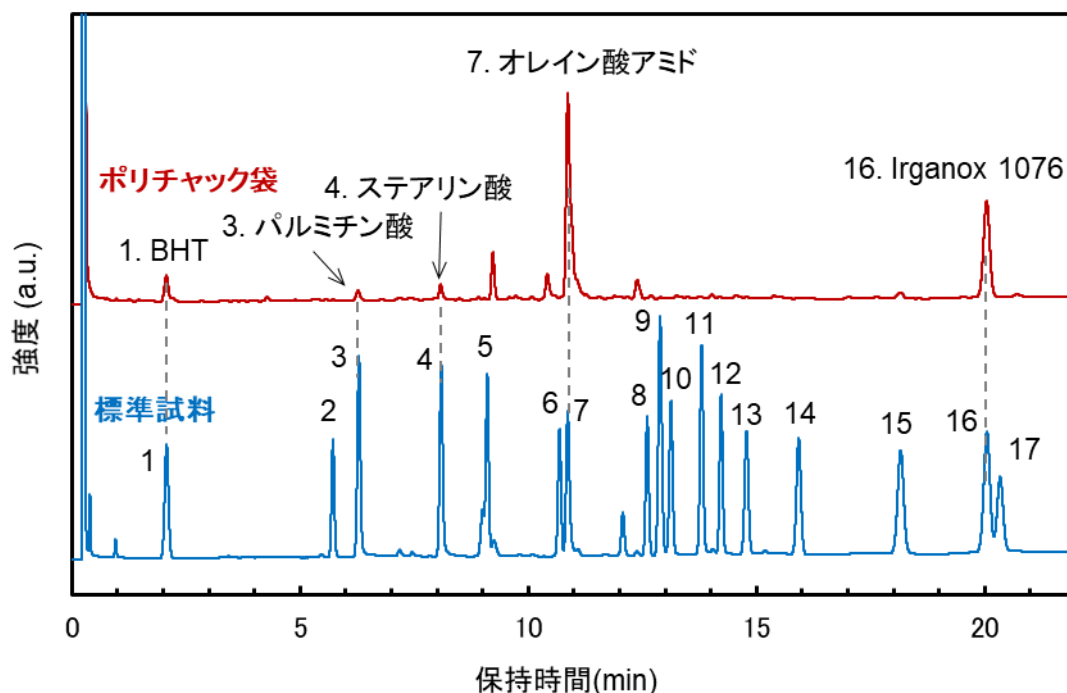
分析事例

市販のポリチャック袋(LDPE)を図1のフローに従い、添加剤分析しました。

1. 定性分析

(1) GC

試料の抽出物と標準試料のガスクロマトグラムを図2に示します。また、混合標準試料に含まれる添加剤を表2に示します。試料抽出液のガスクロマトグラム(図2の赤線)に検出されたピークは、標準試料(図2の青線)のBHT、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸アミド、Irganox 1076のピークと保持時間が一致しました。よってこのことから、試料にはこれらの添加剤が含まれていることが分かりました。



【図2】ポリチャック袋、及び標準試料のガスクロマトグラム

【表2】GC用混合標準試料

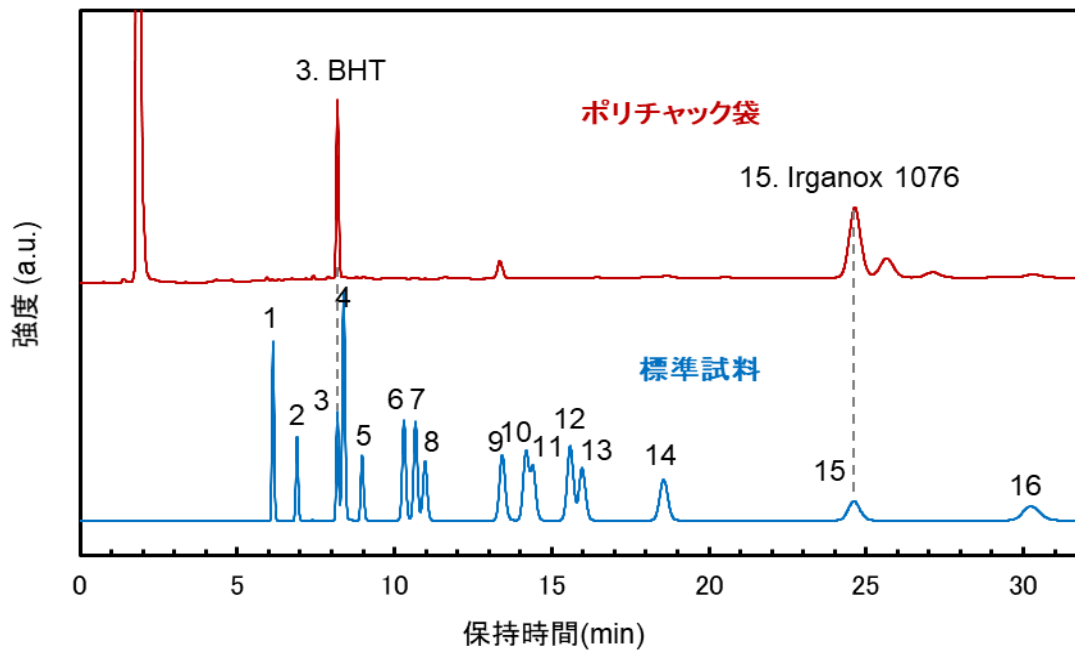
ピーク番号	添加剤*
1	BHT (ジブチルヒドロキシトルエン)
2	SEESORB 201
3	パルミチン酸
4	ステアリン酸
5	Tinuvin P
6	SEESORB 501
7	オレイン酸アミド
8	Tinuvin 326
9	スマライザーGM

ピーク番号	添加剤*
10	Tinuvin 327
11	エルカ酸アミド
12	SEESORB 102
13	Tinuvin 120
14	Tinuvin 770
15	Irgafos 168
16	Irganox 1076
17	DLDTP (ジラウリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル)

(*:物質名、または登録商標にて記載)

(2)HPLC

試料の抽出物と標準試料の液体クロマトグラムを図3に示します。また、混合標準試料に含まれる添加剤を表3に示します。試料抽出液の液体クロマトグラム(図3の赤線)に検出されたピークは、標準試料(図3の青線)のBHT、Irganox 1076のピークと保持時間が一致しました。よってこのことから、試料にはこれらの添加剤が含まれていることが分かりました。



【図3】 ポリチャック袋、及び標準試料の液体クロマトグラム

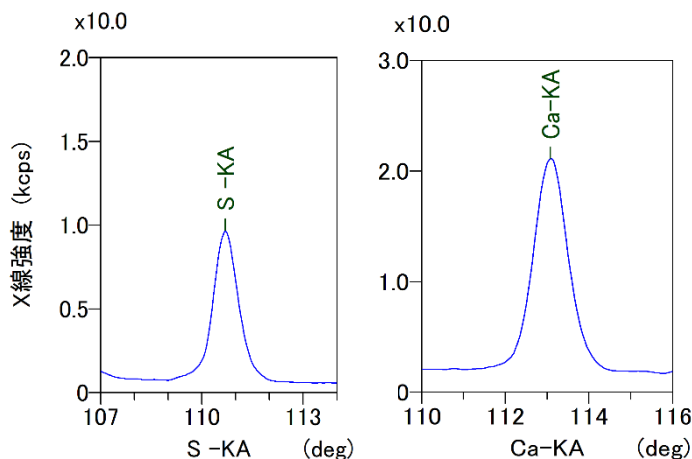
【表3】 HPLC用混合標準試料

ピーク番号	添加剤*	ピーク番号	添加剤*
1	SEESORB 501	9	Tinuvin 234
2	SEESORB 201	10	Tinuvin 326
3	BHT (ジブチルヒドロキシトルエン)	11	Irganox 1010
4	Tinuvin P	12	Tinuvin 327
5	スミライザーGM	13	Irganox 1330
6	Tinuvin 120	14	Irganox 565
7	SEESORB 102	15	Irganox 1076
8	Irganox 3114	16	Irgafos 168

(*:物質名、または登録商標にて記載)

(3) XRF

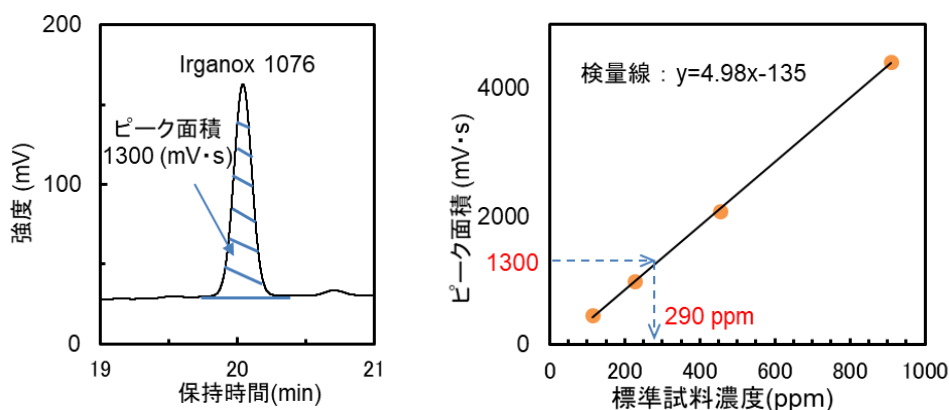
試料を XRF 分析した結果、S、Ca が検出されました。GC でステアリン酸が検出されたため、Ca はステアリン酸カルシウムと推測されました。



【図 4】 XRF 分析結果 (S、Ca)

2. 定量分析

試料から検出された成分のうち、Irganox 1076 について GC で定量しました。図 5 に示すように、試料、及び Irganox 1076 標準試料のピーク面積を測定し、標準試料の濃度とピーク面積から作成した検量線を用いて、試料抽出物中の Irganox 1076 の濃度を計算しました。その結果、抽出物に含まれている Irganox 1076 の量は 290 ppm と定量されました。



【図 5】 試料抽出物の Irganox 1076 のピーク面積(左)と、Irganox 1076 標準試料検量線(右)

まとめ

以上のように、試料の XRF 分析、及び試料抽出物の GC、HPLC 測定を行うことで、市販のポリチャック袋には BHT、パルミチン酸、ステアリン酸(ステアリン酸カルシウム)、オレイン酸アミド、Irganox 1076、及び S を含む添加剤が含まれていると推定されました。また、GC で検量線を作成することで、試料抽出物中の Irganox 1076 は 290 ppm と定量されました。このような方法によって、ポリエチレン等の様々な樹脂中の各種添加剤の定性・定量が可能です。

適用分野: プラスチック、その他高分子材料

材料キーワード: ポリエチレン、PE、HDPE、LDPE、LLDPE、添加剤、GC、HPLC