

薄層クロマトグラフィーによるポリエチレン中の 添加剤分析

多 田 秀 雄*
入 海 鉄 男*
江 村 徳 昭*
植 村 勝 勝*
小 坂 勇 次 郎*

Analytical Procedure of Additives in Polyethylene by Thin Layer Chromatography

Hideo Tada
Tetsuo Nyukai
Noriaki Emura
Masaru Uemura
Yujiro Kosaka

An analytical method of the additives contained in polyethylene was studied by means of Thin Layer Chromatography.

The results obtained are as follows :

- 1) Many types of additives in polyethylene such as slip agent, UV absorber and antioxidant etc. could be identified by Thin Layer Chromatography.
- 2) The spot separated by means of Thin Layer Chromatography could be further identified by IR, UV or GC.
- 3) With this technique alone, however, amide homologues could neither be identified in accordance with its carbon number nor with saturated and unsaturated fatty acid amides. For this reason, it is necessary to use GC together with Thin Layer Chromatography.
- 4) As to the preparative technique for the identification of the additives in polyethylene, Thin Layer Chromatography is considered to be simpler and more useful than GC.

1. ま え が き

成形加工されたポリマー中には種々な添加剤が配合されている。そのポリマーの使用目的、用途により一般的な酸化防止剤や滑剤のほか特殊な添加剤が使用される場合がある。これら添加剤の配合組成を知ることは競合レジンの評価、カスタマーサービス上重要な問題となって

くる。しかしポリマー中に数種の添加剤が存在している場合、溶媒抽出した添加剤をガスクロマトグラフィー、赤外および紫外分光光度法等の一般的機器分析法のみで定性、定量することは非常に困難となることが多い。

とくに添加剤が高分子量化合物や極性の化合物の場合、ガスクロマトグラフィーは無力的なものとなる。

最近薄層クロマトグラフィーが迅速、簡単でしかも高

* 日本ポリケミカル株式会社

感度な分析方法として各方面で利用されている。あらゆる種類の添加剤が薄層クロマトグラフィーにより簡単に分離ができれば、あとは一般機器分析法により確実な同定が可能となる。

ポリマー中の添加剤の分析例として、Slonaker ら¹⁾ はポリエチレン中に存在する 1 ppm 程度のフェノール系酸化防止剤の分離、検出ができたと報告している。また Dobies²⁾ は数種のベンゾフェノン系紫外線吸収剤の分離検出をおこない、さらにスポットの濃淡によりデンストメーターにより定量をおこなった。その他一般的酸化防止剤についての分析例^{3)~4)} は 2, 3 あるが、特殊な酸化防止剤、滑剤および防曇剤についての薄層クロマトグラフィー分析例はあまりない。

本報では各種の添加剤を薄層クロマトグラフィーにより分離し、さらに分離した添加剤を分取して一般機器分析法により確実な同定をおこなう方法を検討した。

2. 実 験

〔1〕試 料

実験に用いた市販の各種添加剤および未知添加剤を含むレジン Table 1, 2 に示す。市販添加剤はフェノー

Table 2 Properties of Polymer Samples

| Samples | MI g/10 min | d g/cc | |
|---------|----------------|-----------|-------------------------------------|
| PE-1 | 0.25 | 0.921 | Cable Resin Polyethylene |
| PE-2 | 1.51 | 0.922 | |
| PE-3 | 1.07 | 0.918 | |
| PE-4 | 1.86 | 0.918 | |
| PE-5 | 1.0 | 0.920 | |
| EVA-1 | 3.14 | | Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer |
| PP-1 | 9 | | Polypropylene Resin |
| PP-2 | 8~10 | | |
| PP-3 | 8.0 | | |
| PP-4 | 8.5 | | |

ル系酸化防止剤 5 種 (No. 1~5) イオウ系酸化防止剤 2 種 (No. 6~7), ベンゾフェノン系紫外線吸収剤 (No. 8) とベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (No. 9) の各 1 種, 滑剤として脂肪酸アミド 4 種 (No. 10~13) および防曇剤として非イオン系界面活性剤 (No. 14, 15) の 2 種を選んだ。No. 16 の Eicosane は、溶媒抽出後に溶媒に溶解するポリエチレンの低分子量物に相当するものとして選んだ。

Table 1 Properties of Commercially available Additive Samples

| Trade name | mp (°C) | Use | Maker |
|----------------------|---------|------------------|--|
| 1 Ionol | 69 | Antioxidant | trade name for (2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol) made by Shell |
| 2 Santonox | 160 | " | trade name for (4,4'-thiobis (3-methyl-6-tert-butyl phenol) made by Monsanto |
| 3 Antioxidant 2246 | >120 | " | trade name for (2,2'-methylene-bis (4-methyl-6-tert-butyl phenol) made by American Cyanamide |
| 4 Ethyl 702 | | " | trade name for (4,4'-methylene-bis (2,6-di-tert-butyl phenol)) made by Ethyl Corp. |
| 5 Irganox 1010 | | " | trade name for (tetrakis methylene (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate methane)) made by Geigy |
| 6 DLTP | 40 | " | trade name for (dilauryl thio-di-propionate) made by Yoshitomi Seiyaku K. K. |
| 7 DSTP | 65 | " | trade name for (distearyl-thio-di-propionate) made by Yoshitomi Seiyaku K. K. |
| 8 UV-531 | 46 | UV Absorber | trade name for (2-hydroxy-4-octoxy benzophenone) made by American Cyanamide Co. |
| 9 Tinuvine 326 | | " | trade name for (substituted hydroxy phenyl benzotriazole) made by Geigy A.-G. |
| 10 Diamid 0-200 | 76 | Slip Agent | trade name for (oleamide) made by Nihon Suiso K.K. |
| 11 Diamid 200 | 109 | " | trade name for (stearoamide) made by Nihon Suiso K. K. |
| 12 Neutron | 82 | " | trade name for (erucamide) made by Nippon Camphor K. K. |
| 13 Kemstrene Amide B | | " | trade name for (behenamide) made by Humko Product Chemical Division |
| 14 Resistat PE-139 | | Antistatic Agent | trade name for (none ionic surfactant) made by Daiichi Kogyo Seiyaku K. K. |
| 15 Elegan P-100 | | " | trade name for (none ionic surfactant) made by Nippon Oils and Fast Co. |
| 16 Aicosane | | Wax | (Aicosane) made by Eastman Organic Chemicals |

実際の市販ポリマーとして、Table 2 に示す3種類のものを選んだ。まず電線グレードとして4社の製品、農業用EVAレジン(マスターバッチ)1種および一般フィルム用グレードのポリプロピレン4種を選びこれらポリマー中の添加剤を分離、検出した。

〔2〕試料の調整

市販の添加剤は1%のクロロホルム溶液として薄層プレートにスポットする。

未知添加剤を含む市販ポリマーはイソプロパノールで2hr 還流下で添加剤の抽出をおこなった。抽出条件の検討結果を Fig. 1, 2 に示す。抽出条件については、

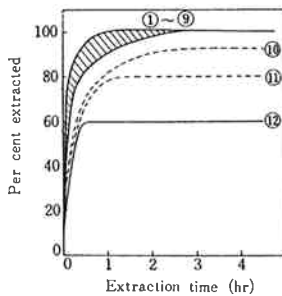


Fig. 1 Extraction rates of additives by Isopropanol

- | | |
|----------------|----------------------|
| 1 : Stearamide | 7 : Stearic acid |
| 2 : Santonox | 8 : Behenamide |
| 3 : UV-531 | 9 : Erucamide |
| 4 : DLTP | 10 : Resistat PE-139 |
| 5 : DSTP | 11 : Elegan P-100 |
| 6 : Oleamide | 12 : Ionol |

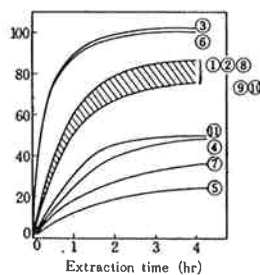


Fig. 2 Extraction rates of additives by Chloroform

- | | |
|----------------|----------------------|
| 1 : Stearamide | 7 : Stearic acid |
| 2 : Santonox | 8 : Behenamide |
| 3 : UV-531 | 9 : Erucamide |
| 4 : DLTP | 10 : Resistat PE-139 |
| 5 : DSTP | 11 : Elegan P-100 |
| 6 : Oleamide | |

2000 ppm の添加剤(12種類)をロール混練したポリエチレンを用いてイソプロパノール還流下およびクロロホルム室温下で各添加剤の抽出速度を検討した。この結果抽出溶媒としてイソプロパノールを用い、10 mesh に粉碎したポリマーを2hr 還流すればここで使用した添加剤12種ならば約80%以上抽出することが可能である。クロロホルム還流下ではポリマーの溶解が多いため適当ではなかった。なお Ionol はロール混練時に40%蒸散が起っている。

〔3〕装置および試薬

使用した薄層クロマトグラフは TOYO Model HC-20 型で以下にその詳細を記す。

薄層板作成装置：ガラスプレート移動式 (Camag 型) で薄層の厚さを調節することができる。

展開槽：ガラス製の容器(高250×巾250×奥行100)の内壁に濾紙を張り槽内空間を展開液で飽和さす。(Fig. 3 参照)

発色槽：ガラス製の容器(直径30cm×高さ30cm)にヨウ素を入れヨウ素ペーパーを発生さす。

ガラスプレート：200×200×3の薄層クロマト用ガラス板。これに吸着剤を250μの厚さに塗布する。

10μl ピペット：試料溶液をスポットするためのキャピラリーピペット。

吸着剤：シリカゲルG (メルク社製)

展開液：A, $\text{CHCl}_3 : \text{C}_6\text{H}_{12}$ (1:1), B,

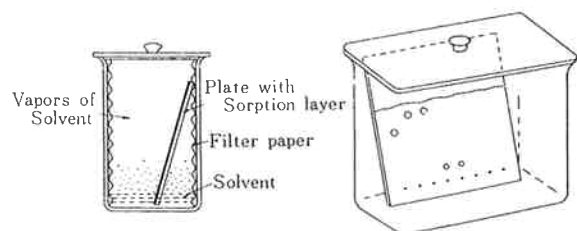


Fig. 3 Developing Chamber

$\text{CHCl}_3 : \text{EtOH}$ (97:3), C, n-hexane : C_6H_6 (1:1), D, Ethylacetate : Petroleum ether (1:10), E, CHCl_3

既知添加剤溶液：1%クロロホルム溶液を作成。

さらに分取した薄層クロマトのスポットの定性には

次の装置を用いた。

| | |
|-------------|--------------|
| 島津ガスクロマトグラフ | CG-4 A P T F |
| 島津赤外分光光度計 | 1 R-27 G |
| 島津紫外分光光度計 | M P S-50 |

[4] 実験操作

1) 薄層クロマトグラフィー操作について⁵⁾

乳鉢中にシリカゲル G 80 g, 水 160 ml 加へよく混合してシリカゲルスラリーを作る。このスラリーを厚さ 250 μ になる様にガラスプレート (200×200×3) 上に塗布する。

この操作を行なう場合, 250 μ の厚さに設定した薄層板作成装置を用いて常に均一な厚さの薄層プレートを作り出す。この薄層プレートを約10分間室温放置して固化した後, 110°C の air oven 中で 1 hr 加熱活性化する。活性化後, ミクロピペットで 1% 既知添加剤溶液または試料溶液の 10 μ l を薄層プレートへスポットする。このスポット位置はプレート下端から 15 mm の所とし, スポットの直径は 2~3 mm 以内とする。スポットした薄層プレートを展開槽へ静かに浸して上昇法により原点から溶媒先端が 10 cm になるまで展開する。この間に各成分は移動相 (展開溶媒) とシリカゲルの吸着分離作用により移動率に差が生じて分離がおきる。溶媒先端が 10 cm 上昇したら展開槽から薄層プレートを取り出し風乾後, ヨウ素発色槽へ入れる。試料のスポットがヨウ素蒸気により黄色を呈する迄放置する。試料のスポットは既知添加剤スポットの Rf 値 (Rate of flow=移動率) と比較して同定することができる。発色感度は非常に高く, Ionol 10 ppm 濃度の溶液 0.01 ml をスポットし展開後ヨウ素により黄色に発色した。

$$Rf \text{ 値} = \frac{\text{試料スポット} \sim \text{原点の距離}}{\text{溶媒先端} \sim \text{原点の距離}}$$

2) 分取薄層クロマトグラフィー

分取をおこなうため, シリカゲル薄層を 1 mm の厚さにする。活性化する前に室温で充分乾燥した後, 加熱活性化をおこない薄層の亀裂を防止する。分取薄層の場合には, 0.25 ml 注射器を用い線状にスポットする。試料量 5~25 mg 迄は分離できるといわれている。適当な溶媒で展開後, ヨウ素でスポット発色を行いカミソリで着色スポット部をけずり落とす。これをクロロホルム中に入れ添加剤を抽出した後, 濾過によりシリカゲル G を除く。濾液に赤外用 KBr powder を入れ添加剤を KBr に coating して, 真空乾燥器でクロロホルムを完全に除く。添加剤を含有する KBr powder を錠剤成形器で成形後 1 R 吸収スペクトルを測定する。

同時に既知添加剤も同様操作してこれらの特性吸収帯

を比較し同定をおこなう。また添加剤を含有しているクロロホルム溶液をガスクロマト分析または紫外分光分析することにより, 添加剤の確実な同定ができる。

3. 実験結果

[1] 既知添加剤の薄層クロマトグラフィーについて Table 3 に一般によく用いられている 5 種展開液によ

Table 3 Rf Values of Additives

| Additives | Developing Solvent* | | | | |
|-----------------------|---------------------|------|------|------|------|
| | A | B | C | D | E |
| 1 Ionol | 0.78 | 0.83 | 0.75 | 0.87 | 0.77 |
| 2 Santonox | 0.10 | 0.50 | 0.08 | 0.25 | 0.38 |
| 3 Antioxidant 2246 | 0.57 | 0.79 | 0.40 | 0.62 | 0.64 |
| 4 Ethyl 702 | 0.77 | 0.83 | 0.70 | 0.79 | 0.79 |
| 5 Irganox 1010 | 0.42 | 0.85 | 0.02 | 0.41 | 0.66 |
| 6 DLTP | 0.40 | 0.84 | 0.08 | 0.67 | 0.54 |
| 7 DSTP | 0.47 | 0.86 | 0.11 | 0.67 | 0.59 |
| 8 UV-531 | 0.60 | 0.82 | 0.41 | 0.71 | 0.64 |
| 9 Tinuvine 326 | 0.73 | 0.84 | 0.76 | 0.83 | |
| 10 Diamid 0-200 | 0.02 | 0.21 | 0.02 | 0.01 | |
| 11 Diamid 200 | 0.02 | 0.21 | 0.02 | 0.01 | |
| 12 Neutron | 0.02 | 0.20 | 0.02 | 0.01 | |
| 13 Kemstrene | 0.02 | 0.20 | 0.02 | 0.01 | |
| 14 Resistat PE-139 | 0.00 | 0.11 | 0.00 | 0.00 | |
| 15 Elegan P-100 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| 16 Aicosane | 0.84 | 0.85 | 0.86 | 0.89 | |

*A : CHCl₃ : C₆H₁₂ (1 : 1)

B : CHCl₃ : EtOH (97 : 3)

C : n-Hexane : C₆H₆ (1 : 1)

D : Ethyl acetate : Petroleum ether (1 : 10)

E : CHCl₃

各種添加剤の Rf 値を示す。フェノール系酸化防止剤の中でも 2,6-di-tert-butyl hydroxy toluene グループの Ionol や Ethyl 702 は展開液の極性の大小に関係なくほとんど同一 Rf 値を示している。しかもこれら添加剤は Wax (C20 飽和炭化水素) と同様移動率が非常に大きく, Rf 値 = 0.8 以上である。Santonox, Irganox 1010 およびイオウ系酸化防止剤の DLTP, DSTP は無極性展開液により移動率の減少がみられる。脂肪酸アミドは移動率が非常に小さく, これらの同族体および飽和不飽和脂肪酸アミドの分離はこの条件下では不可能であった。一方 2 種の界面活性剤はクロロホルム-エタノール系 (97 : 3) により分離検出することができたがその移動率は非常に小さい。界面活性剤についてはクロロホ

ルム-メタノール水系の極性の大きい展開液を用いて移動率を大きくして多種の界面活性剤の分離に成功している例もある⁶⁾。

以上展開液の選択により各添加剤の分離検出ができることがわかった。脂肪酸アミドについてはこの条件下では分離不可能であるが、ガスクロマトグラフによれば同族体および飽和-不飽和のものも分離が可能である⁷⁾。

以下に実際の未知試料の分析結果を記す。

〔2〕電線グレードレジジンについて

電線グレードレジジン中には加工時の熱劣化や長期使用による劣化を防止するため各種の酸化防止剤が添加されている。ここでは Table 2 に示した4社の電線ケーブルレジジン中の添加剤について分析した。Fig. 4 にイソプロパノール抽出物、および予想される既知酸化防止剤5種の薄層クロマトグラムを示す。クロロホルム-シクロヘキサン (1:1) 展開液では、イソプロパノールに溶解したポリマーの低分子量と Ionol との分離、検出がで

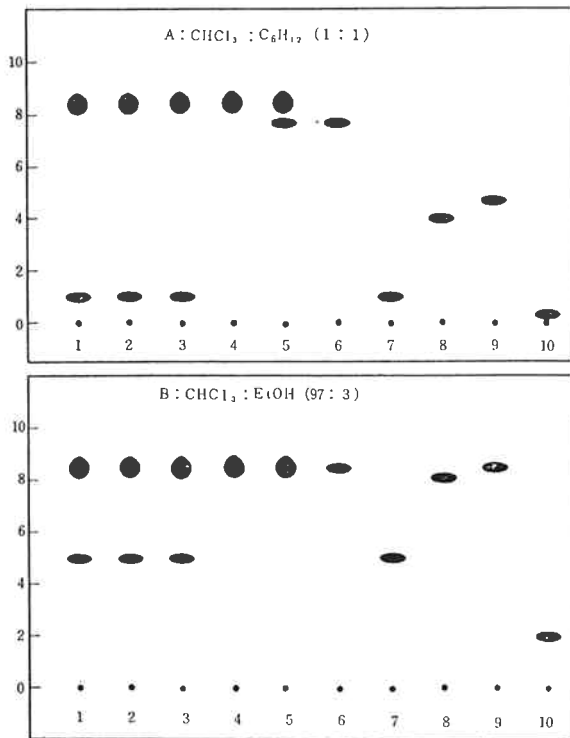


Fig. 4 Thin Layer Chromatograms of known additives and Isopropanol extracts of PE 1~PE 5

- | | |
|----------|---------------|
| 1 : PE-1 | 6 : Ionol |
| 2 : PE-2 | 7 : Santonox |
| 3 : PE-3 | 8 : DLTP |
| 4 : PE-4 | 9 : DSTP |
| 5 : PE-5 | 10 : Oleamide |

きる。(Fig. 4-Aの PE-5, 参照) 一方 Fig. 4-B では PE-5 のスポットは Rf 値=0.83 の1ケのみで極性大の展開液では分離できなかった。

つぎに Fig. 4-Aの PE-1, 2, 3の Rf 値=0.1 と PE-5 の Rf 値=0.78 のスポットを分取し紫外分光分析した結果を Fig. 5 に示す。PE-4 についてはイ

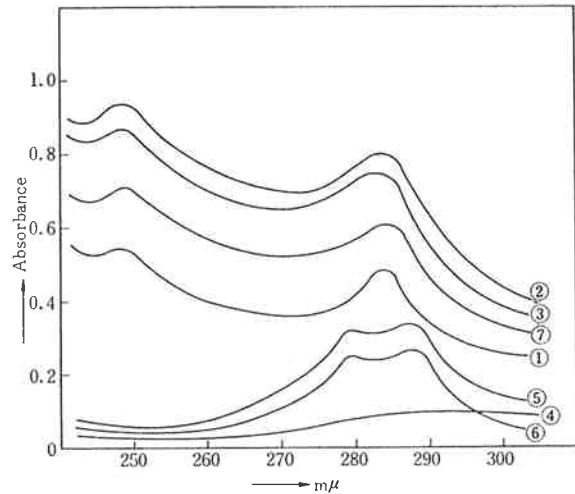


Fig. 5 Ultra-violet spectra of known additives and extracted compounds of each spots

- | | |
|---|-----------------------------|
| ① | PE-1 (Rf Value=0.1) |
| ② | PE-2 (Rf Value=0.1) |
| ③ | PE-3 (Rf Value=0.1) |
| ④ | PE-4 (Isopropanol Extracts) |
| ⑤ | PE-5 (Rf Value=0.78) |
| ⑥ | Known additive : Ionol |
| ⑦ | " : Santonox |

ソプロパノール抽出物をそのまま紫外分光分析した。

〔3〕農業用フィルムグレードレジジンについて

農業用フィルムに使用されているレジジンは軟質 PVC, 高圧PEおよびEVAコポリマーがほとんどである。これらポリマーは農業用フィルムとしての特性を与えるために、紫外線吸収剤, 界面活性剤および滑剤などを配合して耐候性, 流動性や作業性を向上している。

軟質PVCの競合品としてEVAコポリマーが好評であり, これについて市販されているマスターバッチ中の添加剤分析をおこなった。

Fig. 6 にイソプロパノール抽出物と既知添加剤8種の薄層クロマトグラムを示す。これにより紫外線吸収剤としてUV-531, 酸化防止剤として Santonox, 滑剤として脂肪酸アミドが検出された。流動剤として Elean

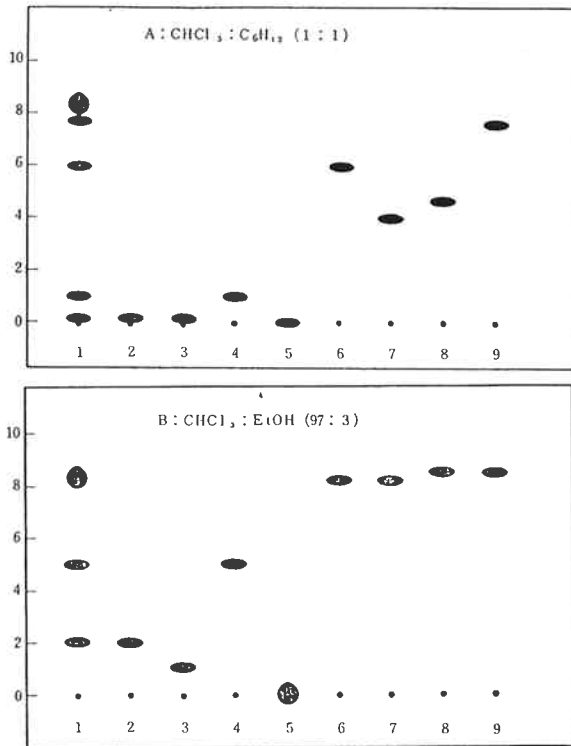


Fig. 6 Thin Layer Chromatogram of known additives and Isopropanol extracts of EVA-1

- | | |
|---------------------|------------|
| 1 : EVA-1 | 6 : UV-531 |
| 2 : Oleamide | 7 : DLTP |
| 3 : Resistat PE-139 | 8 : DSTP |
| 4 : Santonox | 9 : Ionol |
| 5 : Elegan P-100 | |

P-100, Resistat PE-139 は検出されなかった。なお Ionol の spot は非常にうすく微量混入していることがわかった。

滑剤として脂肪酸アミドが検出されたのでガスクロマトグラフにより同定をおこなった。Fig. 6-A の Rf 値 = 0.02 のスポットを分取して既知脂肪酸アミドのガスクロマトグラムと比較した結果、Fig. 7 に示す様にオレイン酸アミドであることが確認された。その他のスポットについても同様分取してガスクロマトグラフにより既知添加剤と比較したものを Fig. 7 に示す。ガスクロマトグラフィーによる Santonox と UV-531 の分離が不完全であるのでさらに Santonox のスポットを分取して赤外分光法により同定した。Fig. 8 に市販 Santonox と Rf 値 0.5 の試料の赤外吸収スペクトルを示す。

〔4〕一般フィルム用ポリプロピレンについて

ポリエチレンと競合する一般フィルム用ポリプロピレン中の添加剤について分析をおこなった。Table 2 に示した3社の試料4種についてイソプロパノール抽出をおこなった。Fig. 9 にイソプロパノール抽出物と予想さ

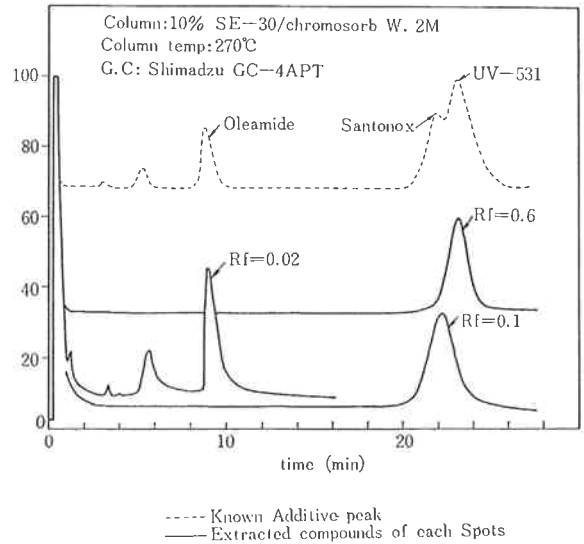


Fig. 7 Gas chromatogram of known additives and extracted compounds of each spots

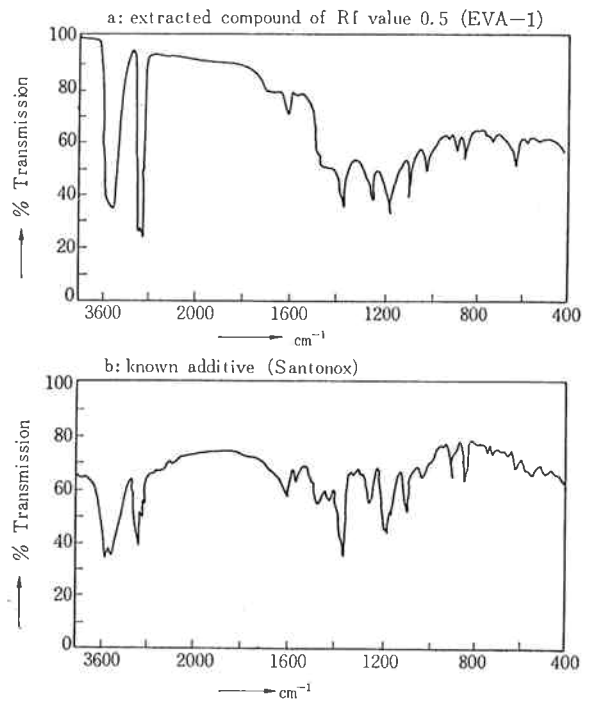


Fig. 8 Infrared spectra of Santonox and extracted compound of Rf value 0.5 (EVA-1)

れた添加剤の薄層クロマトグラムを示す。これより各試料中に滑剤として脂肪酸アミド、酸化防止剤としてPP-1中に Santonox と DSTP, PP-2には Ionol と DLTP, PP-3, 4には Ionol が検出された。さらに分取薄層-ガスクロにより脂肪酸アミドの同定をおこない PP-1, 4にエルカ酸アミド, PP-2, 3にオレイン酸アミドが添加されていることが確認された。

以上実際の未知試料3種について分析した結果を Table 4 に示した。

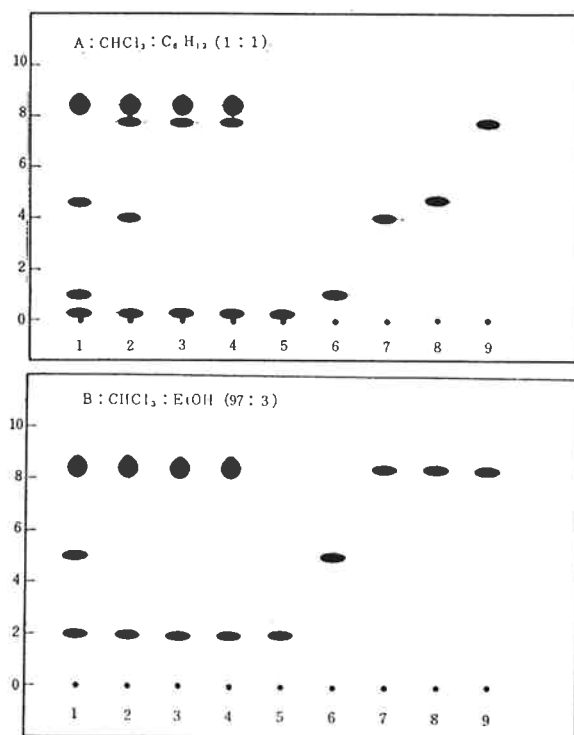


Fig. 9 Thin Layer Chromatograms of known additives and Isopropanol extracts of PP-1~PP-4

- | | |
|--------------|--------------|
| 1 : PP-1 | 6 : Santonox |
| 2 : PP-2 | 7 : DLTP |
| 3 : PP-3 | 8 : DSTP |
| 4 : PP-4 | 9 : Ionol |
| 5 : Oleamide | |

4. ま と め

薄層クロマトグラフィーによるポリエチレン中の添加剤分析方法について検討した結果次のことがわかった。

1) ポリマー中に配合されている多種類の添加剤(滑剤, 酸化防止剤, 紫外線吸収剤等)を薄層クロマトグラフィーにより分離, 検出することができた。

2) 薄層クロマトグラフィーにより分離した成分(スポット)はさらにIR, UVおよびGCにより確実に同定することができる。

3) 脂肪酸アミドの同族体はこの手法で飽和-不飽和, または炭素数によって分離ができない。このためガスクロマトグラフィーの併用が必要となる。

4) ポリマー中の添加剤同定のための分取手法はガスクロマトグラフィーに比較して非常に簡単で有効であることがわかった。

文 献

- 1) D. F. Slonaker et al ; *Anal. Chem.*, **36**, 1131 (1964).
- 2) Donald, S. Dobies ; *J. Chromatog.*, **35**, 370 (1968).
- 3) R. F. v.d. Heide et al ; *Z. Lebensm.-Unters. u.-Forsch.*, **117**, 129 (1962).
- 4) H. Woggon et al ; *Nahrung*, **9**, 495 (1965).
- 5) 石川 ; “薄層クロマトグラフィー” (1968) (南山堂).
- 6) 木村 ; “油化学” **13**, 117 (1964).
- 7) L. D. Metcalfe et al ; *J. Gas chromatog.*, **1**, 32 (1963).

Table 4 Results of Identification and Determination of Additives in Competitives Resin by Thin Layer Chromatography and other Instrumentation

| Sample | Ionol (ppm) | Santonox (ppm) | UV-531 (ppm) | DLTP (ppm) | DSTP (ppm) | Oleamid (ppm) | Erucamide (ppm) | Surfactant |
|--------|-------------|----------------|--------------|------------|------------|---------------|-----------------|------------|
| PE-1 | None | 440 | None | None | None | None | None | None |
| PE-2 | “ | 870 | “ | “ | “ | “ | “ | “ |
| PE-3 | “ | 800 | “ | “ | “ | “ | “ | “ |
| PE-4 | “ | None | “ | “ | “ | “ | “ | “ |
| PE-5 | 700 | “ | “ | “ | “ | “ | “ | “ |
| EVA-1 | Trace | <10,000 | 24,000 | “ | “ | 28,000 | “ | “ |
| PP-1 | None | Find out | None | “ | Find out | None | 2,000 | “ |
| PP-2 | 410 | None | “ | Find out | None | 3,200 | None | “ |
| PP-3 | 740 | “ | “ | None | “ | 2,300 | “ | “ |
| PP-4 | 780 | “ | “ | “ | “ | None | 1,700 | “ |