テクニカルレター

アルコール添加-高周波加熱法による樹脂中脂肪酸金属塩の 脂肪酸種の簡易確認分析

栗原 建二^{®*}, 田上 文代^{*}

Identification of fatty acid composing metal salt of it in resins by
alcohol added thermal extraction with high-frequency heating

Kenji KURIHARA and Fumiyo TANOUE

Analysis Center, Dainippon Ink & Chemicals, Inc., 631, Sakado, Sakura-shi, Chiba 285-8668

(Received 8 September 1999, Accepted 12 January 2000)

樹脂に添加されている脂肪酸金属塩の定性分析法として高周波加熱法を用いた方法の検討を行った。脂肪酸金属塩にアルコールを少量添加し、315℃で数分間熱抽出すると容易に脂肪酸エステルが生成することを見いだした。ステアリン酸 Ca を含むポリプロピレン樹脂ペレット、ステアリン酸 Zn を含むポリスチレン樹脂ペレットなどに応用したところ、脂肪酸エステルが確認され、脂肪酸金属塩の存在を証明することができた。従来の方法では脂肪酸種の同定は困難であったが、本法により容易に同定できることが判明した。また、この条件下では脂肪酸の金属塩のみがエステル化することから、アルコール添加熱抽出を行うことにより、試料中に混在する脂肪酸と脂肪酸金属塩の判別が可能となった。

Keywords : thermal extraction; polymer; high-frequency heating; fatty acid metal salts; GC/MS.

1 緒 言

樹脂に含まれる脂肪酸金属塩の分析¹⁾において、再沈殿法では樹脂を溶解する溶媒が必要、赤外線分光分析では脂肪酸種を確定できない、などの欠点がある。金属元素は、蛍光 X 線法などを用いて分析可能であるが、脂肪酸と脂肪酸金属塩が混在している場合、それぞれの脂肪酸種の判別は困難であり、脂肪酸部分は容易に決定できなかった。

今回、高周波加熱装置による樹脂抽出物²⁾を分析中に、脂肪酸金属塩及びポリメチルメタクリレート (MMA) を含有する樹脂では脂肪酸メチルエステルの生成が確認された。このことから、高温下では MMA が分解してメタノールが生成し、脂肪酸金属塩がエステル化される可能性が推定された。

そこで今回は、脂肪酸金属塩及びそれらを含む樹脂試料にメタノールを添加した後、高周波加熱抽出を行って、脂肪酸エステルを生成させることにより、それらを迅速簡便に定性分析することを検討した。更に、本検討において、

樹脂中に混在する脂肪酸と脂肪酸金属塩の判別法も見いだしたので報告する。

2 実 験

2.1 装置、器具及び試薬

高周波加熱装置は大日本インキ化学工業製の Quicker 1010 を使用した。強磁性金属体は日本分析工業製 (商品名、パイロホイル) を円筒状に加工して用い、各パイロホイルのキュリー点温度を加熱温度とした。ガスクロマトグラフ/質量分析装置 (GC/MS) は日本電子製 Automass (AM II), GC カラムは J&W 製 DB-1 (長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m) を用いた。GC 温度条件は 100℃ (1 min) - 15℃/min - 270℃ で行った。試料注入量は 1 μ l, GC 注入口温度は 250℃ とし、キャリアーガスにはヘリウムを用い、スプリット比は 30 : 1, カラム流量は 1.0 ml/min とした。また、MS のイオン源温度を 210℃, そしてインターフェースの温度を 250℃ とした。試料のポリプロピレン (PP) 樹脂ペレットは工業品を、モデル添加物作製に用いたポリスチレン (PS) 樹脂は大日本インキ化学工業製を用いた。溶媒、試薬類は和光純薬製の特級

* 大日本インキ化学工業(株)分析センター: 285-8668 千葉県佐倉市坂戸 631

図1 ステアリン酸カルシウムのメタノール添加熱抽出物の TIC

A: パルミチン酸メチル; B: ステアリン酸メチル

品を用い、脂肪酸金属塩及び脂肪酸は工業品を用いた。トリメチルシリルエーテル化剤 (TMS 化剤) は東京化成製の N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド (BSTFA) を用いた。内標準 (ISTD) として、トリメリット酸トリメチルのアセトニトリル溶液を GC の保持時間の確認用として用いた。

2.2 アルコール添加熱抽出の操作手順

試料の充填並びに処理方法は、既報³⁾の図 1 に従って行った。

試料 (10 mg 程度) をガラス試料管に採取し、GC 用セプタムゴムを円柱状に加工したもので密封した。次に、メタノール 10 μ l をマイクロシリンジによりセプタムゴムを通して試料に添加した。所定時間加熱した後、取り出し、揮発成分を凝縮させた。試料の非充填部分をカットし、ISTD を 30 μ l 加えたものを分析溶液とした。なお、加熱時にパイロホイルがセプタムゴム部に接しないようにした。

3 結 果

3.1 脂肪酸金属塩とメタノールの反応

ステアリン酸カルシウム (Ca-St) 2 mg を 2.2 の方法でガラス試料管に採取し、所定時間加熱した後、分析溶液を得た。これを 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) を図 1 に示す。それぞれの質量スペクトルからパルミチン酸メチル、ステアリン酸メチルが反応生成物であることが判明した。なお、データは示していないがエタノールを添加したときは脂肪酸エチルが主成分であり、ステアリン酸コバルトでも同様な結果が得られることが分かった。

3.2 抽出条件の最適化

試料は Ca-St を含む PP ペレット 10 mg を細かく裁断して用い、基本的な熱抽出条件を検討した。

3.2.1 抽出温度 3.1 に準じて各温度 (255, 280, 315, 333, 358 $^{\circ}$ C) で熱抽出した。このときの熱抽出時間は 3 分間とした。315 $^{\circ}$ C における抽出量が相対的に最大となったことから、抽出温度は 315 $^{\circ}$ C が適当と考えられた。

3.2.2 加熱時間 抽出温度を 315 $^{\circ}$ C として、加熱時間を検討した。1~7 分間においてステアリン酸メチルの生成量はほぼ直線的な増加を示したが、7 分間以上では平衡状態となった。5 分ではほぼ 80% 以上の抽出量を確認できたので、加熱による副反応の可能性を減らすため加熱時間は 5 分間に設定した。

3.2.3 メタノール添加量の検討 前項までに最適化した抽出温度・時間においてメタノール添加量 (5~20 μ l) を変化させたときのステアリン酸メチルの生成量を検討した。メタノール添加量を増加してもステアリン酸メチルの生成量は大きく変化しなかったことから、10~15 μ l で十分と考えられる。

3.2.4 試料量 抽出条件は 3.2.2 と同様とし、メタノール添加量を 10 μ l として検討を行った。試料量 15 mg 程度まではステアリン酸メチルの生成量は試料量に対してほぼ比例関係を示したが、それ以上では飽和し、5 分間では適切な抽出が行われないことが分かった。

3.2.5 抽出条件の決定と再現性 アルコール添加熱抽出条件として、試料量 10 mg, 温度 315 $^{\circ}$ C, 加熱時間 5 分間, アルコール添加量 10 μ l と決定した。脂肪酸金属塩の存在確認という目的としての再現性 (相対標準偏差 26%, $n=5$) は良好であった。

3.3 脂肪酸と脂肪酸金属塩の判別

標準試料として、ポリスチレン樹脂 (PS) に Ca-St とステアリン酸 (St) をそれぞれ樹脂 100 部に対し 0.15 部ずつ添加したサンプルを用意し、3.2.5 と同様に各実験ではメタノールを 10 μ l 添加して実施し、脂肪酸金属塩と脂肪酸の判別方法を検討した。

3.3.1 Ca-St 添加及び St 添加物の場合 Ca-St を添加した試料の熱抽出物を GC/MS 分析した。抽出物の TIC を図 2 の上段に示す。この TIC からステアリン酸メチルが確認された。この抽出物を減圧乾燥し脱メタノール後、BSTFA にて TMS 化した。この結果を図 2 下段に示した。このとき、トリメチルシリルステアレート (ステアリン酸 TMS 化体) の微少ピークが観察された。一方、データは示さないが St 添加試料の熱抽出物ではステアリン酸メチルが微少ピーク (Ca-St 添加試料の場合の 5% 程度) として観察された。この抽出物を減圧乾燥し脱メタノール後、TMS 化したところ、ステアリン酸 TMS 化体は図 2 の

図2 Ca-Stを含むPS樹脂のメタノール添加熱抽出物のTIC

上段: メタノール添加熱抽出; 下段: 上段抽出物をTMS化処理。

X: スチレン2量体; A: パルミチン酸メチル; B: ステアリン酸メチル; Y: スチレン3量体; C: パルミチン酸TMS化体; D: ステアリン酸TMS化体

図3 St-Ca及びStを含むPS樹脂のメタノール添加熱抽出物のTIC

上段: メタノール添加熱抽出; 下段: 上段熱抽出物をTMS化処理。

X: スチレン2量体; A: パルミチン酸メチル; B: ステアリン酸メチル; Y: スチレン3量体; C: パルミチン酸TMS化体; D: ステアリン酸TMS化体

ステアリン酸メチルとほぼ同等なピーク強度として観察された。

3・3・2 Ca-St及びStの同時添加(100:0.15)の場合

3・3・1と同様にメタノール添加後熱抽出した。抽出物のTICを図3の上段に示す。このTICからはメチルエステル体が観察された。この抽出物を減圧乾燥し脱メタノール後、BSTFAにてTMS化した。この結果を図3下段に示した。これより、脂肪酸のTMS化物とメチルエステル化物の量比は概略同等な強度を示していることが分かった。すなわち、樹脂中に存在する脂肪酸はメチルエステル化段階で微量反応するが、おおむね未反応で残存し、TMS化反応を受けていることが裏付けられた。以上のことから、脂肪酸金属塩と脂肪酸が同量程度混在しているとき、メタノール添加熱抽出及びその抽出物を減圧乾燥後、TMS化処理を行うことにより、脂肪酸金属塩と脂肪酸をそれぞれ確認できることが分かった。

樹脂に添加されている脂肪酸金属塩を迅速簡便に確認分析するための処理法を見いだした。本法は試料にアルコールを少量添加、密封後、高温下(今回、315℃)で数分間熱抽出することにより、脂肪酸金属塩を選択的に脂肪酸エステルに変換するものである。本法は、従来にない簡便、迅速な方法で、試料量も10mg程度で十分であり、GC/MS, GCなどを用いれば金属塩として存在する脂肪酸種を短時間で判定できることが分かった。

文 献

- 1) 高山 森: “ポリマー添加剤の分離・分析技術”, p. 63 (1987), (日本科学情報).
- 2) 栗原建二, 田上文代, 東海林忠生: 色材, **72**, 546 (1999).
- 3) 栗原建二, 田上文代: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **49**, 203 (2000).