

報 文

カラムクロマトグラフィーによるポリ 塩化ビニール中の可塑剤の定量

三 輪 三 郎

古 橋 輝 彦

1. 要 旨

ポリ塩化ビニール中に可塑剤として、20~40%の塩化パラフィン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート及びジオクチルアジペートを含む試料を用いてエーテル抽出を行い、抽出物をシリカゲルを充填したカラムで、四塩化炭素、クロロホルム、メチルアルコールの溶出溶媒により分離、定量し良好な結果を得た。

エーテル抽出物、カラムクロマト分離物の同定には、赤外吸収スペクトルと薄層クロマトグラフィーを併用した。

2. 緒 言

ポリ塩化ビニール中には可塑剤、安定剤、充填剤、色材等樹脂以外の配合剤がかなり含まれている。これら配合剤のうち、特に可塑剤は樹脂に特性を与える重要な物質で、その種類や含有量も極めて多い。

可塑剤の分析方法についてはすでに多くの報告がある。一般に、可塑剤の分析には、1)樹脂から目的物を分離せずに、そのまま赤外吸収スペクトル等によって定量する方法、^{1)~3)}2)適当な有機溶媒によって目的とする可塑剤を抽出したのち、抽出物を分離、定量する二つの方法がある。

前者は配合剤が多い場合には、必ずしも適当でなく又、分析精度もあまりよくないと思われる。

後者で重要な事は樹脂分、安定剤、充填剤等を溶解せず、目的とする可塑剤のみを抽出する適当な溶媒を選択

する事である。一般に有機酸エステル、りん酸エステル系可塑剤はエーテルの单一溶媒によって、殆んど完全に抽出でき、^{4)~6)}ポリプロピレングリコール有機酸エステルではエーテル、メタノール、四塩化炭素等の混合溶媒や二重抽出が適当とされている。⁷⁾

次に抽出物の分離定量にはクロマトグラフィ、赤外吸収スペクトル及び化学的方法があるが、⁸⁾⁹⁾Cachia¹⁰⁾らはカラムクロマトグラフィーによりシリカゲル、セライト 545 により四塩化炭素、イソプロピルエーテル、ベンゼンの单一又は混合溶媒により 5%以内の誤差で定量する方法を報告している。

3. 試 料

Table 1 に示す 6 種類の組成の異なるポリ塩化ビニールペレットを用いた。

各試料の赤外吸収スペクトルは Fig.1,2 のとおりである。

4. 装 置

- 1) ソクスレー油脂抽出器；可塑剤の抽出
- 2) カラムクロマト用カラム；抽出可塑剤の分離
- 3) 薄層クロマトグラフィー；抽出物の分離定性及び
(200×200 mmガラスプレート) カラムクロマトグラフ
イー分離物の单一性の確認

カラムクロマトグラフィーによるポリ塩化ビニール中の可塑剤の定量

Table 1. Component of The sample

Component	Sample No.	1	2	3	4	5	6
PVC		72.05%	47.57%	70.32%	47.57%	56.18%	56.12%
Plasticizer	DOP	15.75	14.27	19.69	7.14	42.14	42.09
	DBP	-	-	-	7.14	-	-
	DOA	5.25	-	4.92	-	-	-
	Chlorinated Hydrocarbon	-	11.89	-	11.89	-	-
Stabilizer Filler Colors	* Ether Soluble Materials	2.25	-	2.11	-	0.56	1.23
	** Ether Insoluble Materials	1.73	26.27	2.96	26.26	1.12	0.56

PVC : Polyvinyl Chloride

DOP : Diethyl Phthalate

DBP : Dibutyl Phthalate

DOA : Diethyl Adipate

It contains ether soluble stabilizer.

It contains stearic acid metal salt as stabilizer,
pigment,inorganic matter,etc.

三輪古橋

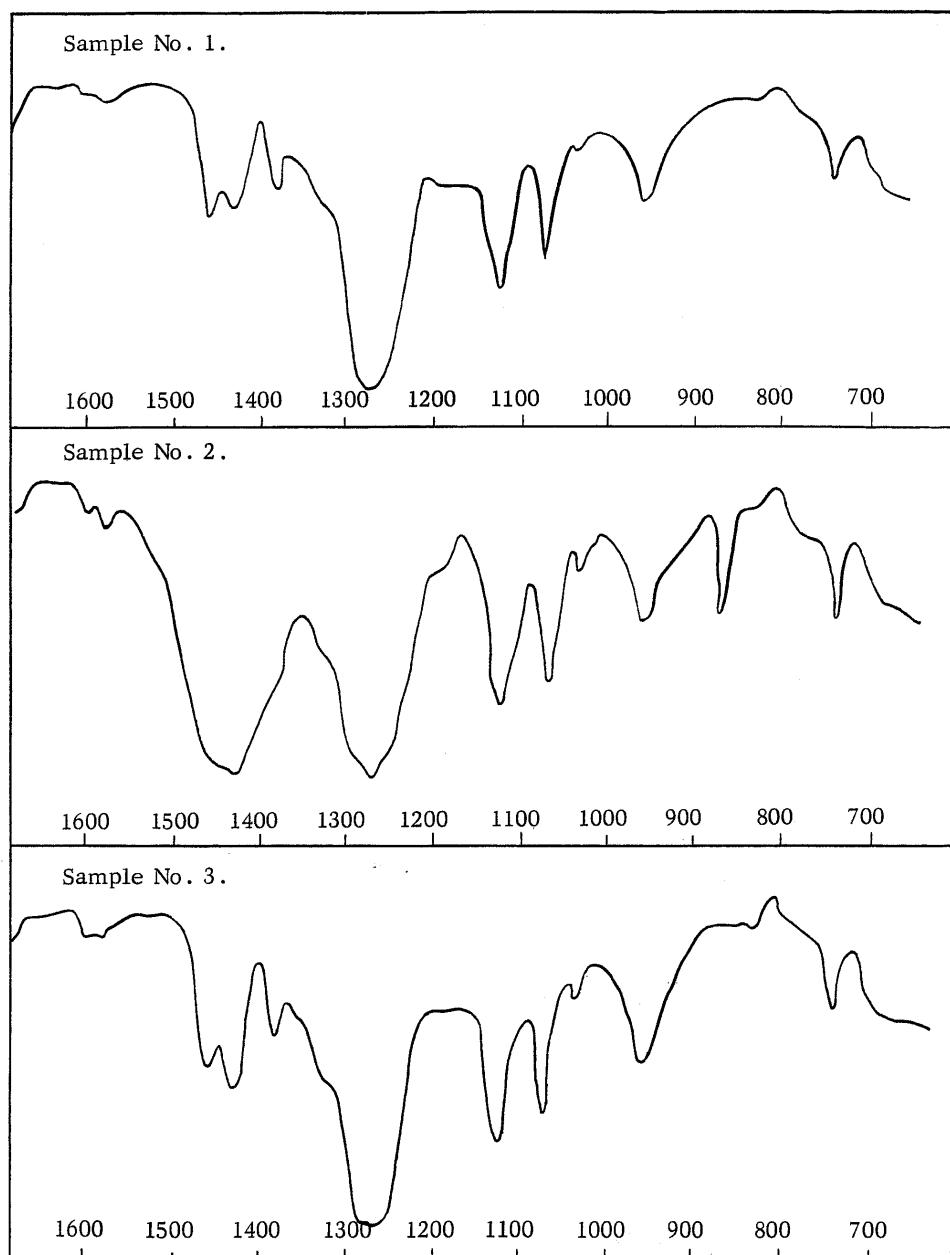


Fig.1. Infra-red Spectra of Samples

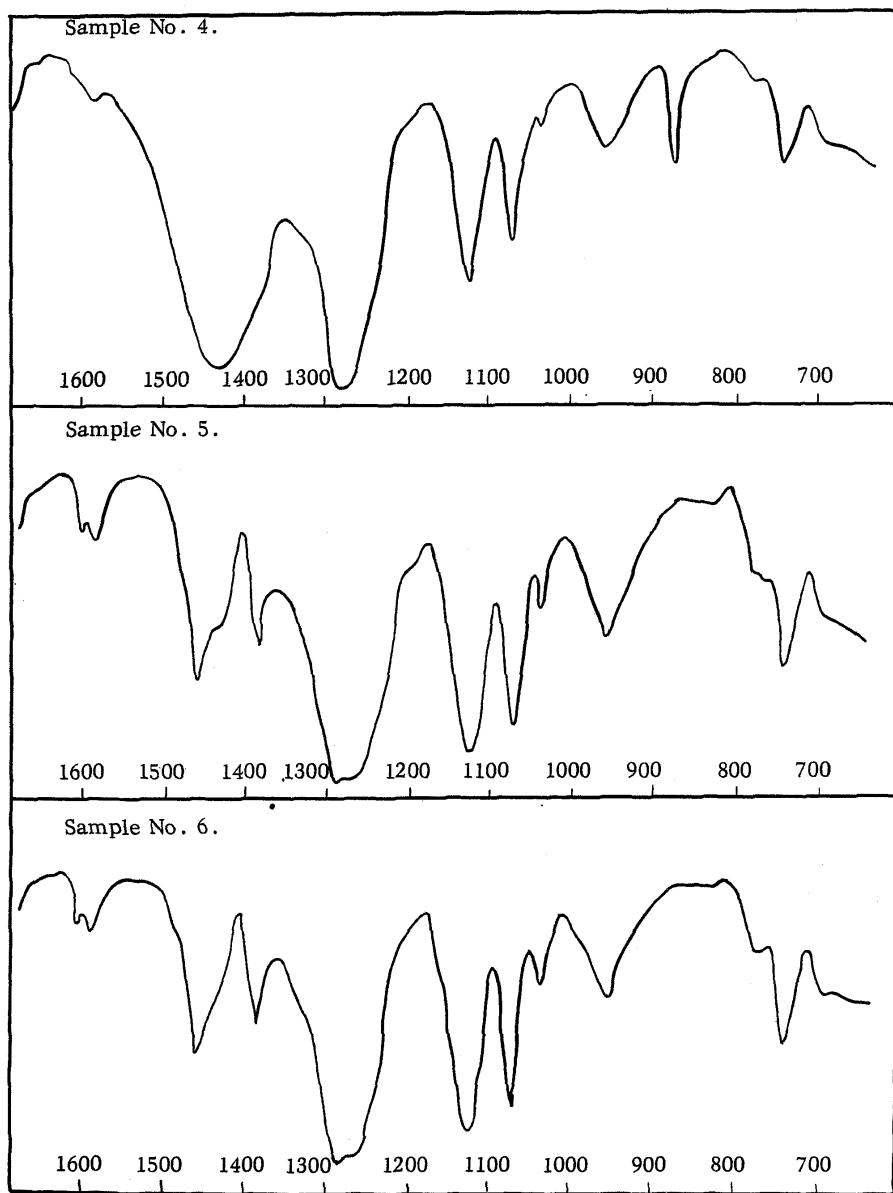


Fig.2. Infra-red Spectra of Samples

三 輪 古 橋

5. 試 薬

- 1) 試薬 1 級エーテル；可塑剤の抽出
- 2) シリカゲル(Merck 社製、Kiesel gel unter 0.08mm. for chromatography)；カラムクロマトグラフィー用
- 3) シリカゲル(Merck 社製、Kiesel gel G nach stahl)；薄層クロマトグラフィー用
- 4) 四塩化炭素、クロロホルム、メタノール
；カラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィーの展開溶媒。
何れも試薬 1 級を蒸りゆうして使用。

6. 実験及び考察

6.1 可塑剤の抽出

試料を 4 mm 平方、厚さ 0.5 ~ 0.7 mm の細片とし、デシケーター中で一夜放置したものを約 5g 精粹し、ソクスレー抽出器でエーテルにより抽出を行なった。エーテル循環回数は 1 時間 6 乃至 8 回の割合で行なつた。

各試料について 6 時間から 20 時間抽出を行い、抽出時間と抽出量の関係について検討した。(Table 2)

Table 2. Extraction with Ether

Time Sample No.	1	2	3	4	5	6
6 hr.	20.72%	- %	26.06%	- %	- %	- %
8	21.19	-	26.43	25.61	42.19	-
10	21.41	26.13	26.54	-	-	-
12	22.05	26.16	26.63	25.73	42.38	43.54
14	22.06	26.14	26.82	-	-	-
16	22.23	26.16	26.87	25.79	42.49	-
18	22.35	-	27.04	-	-	-
20	-	-	27.07	25.73	42.62	-
Ether Soluble Matter Content	23.25	26.16	26.72	26.17	42.70	43.32

抽出時間の増加により抽出量もわずかながら増加している。本実験で対象とした可塑剤はエーテルにより殆んど完全に抽出される事が Thinius⁵⁾ らによって報告されているので、抽出時間の増加により抽出量が増加するのは安定剤として含有されている有機金属塩の溶出¹¹⁾によるものと推定される。又、各試料の抽出物共、バイルシュタイン反応(銅線反応)により緑色を呈する事か

ら、若干のポリ塩化ビニールの溶出も考えられる。

各抽出物の赤外吸収スペクトルは Fig.3,4 のとおりである。試料 1, 3 は 1170cm^{-1} にジオクチルアジペートの -C-O の吸収がシヨルダーとして認められる以外、ジオクチルアジペートと同一吸収である。又試料 2, 5, 6 はジオクチルフタレートと全く同じ吸収である。又試料 2 の中には約 50% の塩化パラフィンが存在

カラムクロマトグラフによるポリ塩化ビニール中の可塑剤の定量

するが、塩化パラフィンの吸収はジオクチルフタレートに較べて弱いので (Fig.6 参照) 殆んど認められ

ない。又、試料 4 は 950cm^{-1} 領域にジプチルフタレートによる特異吸収が現われている。

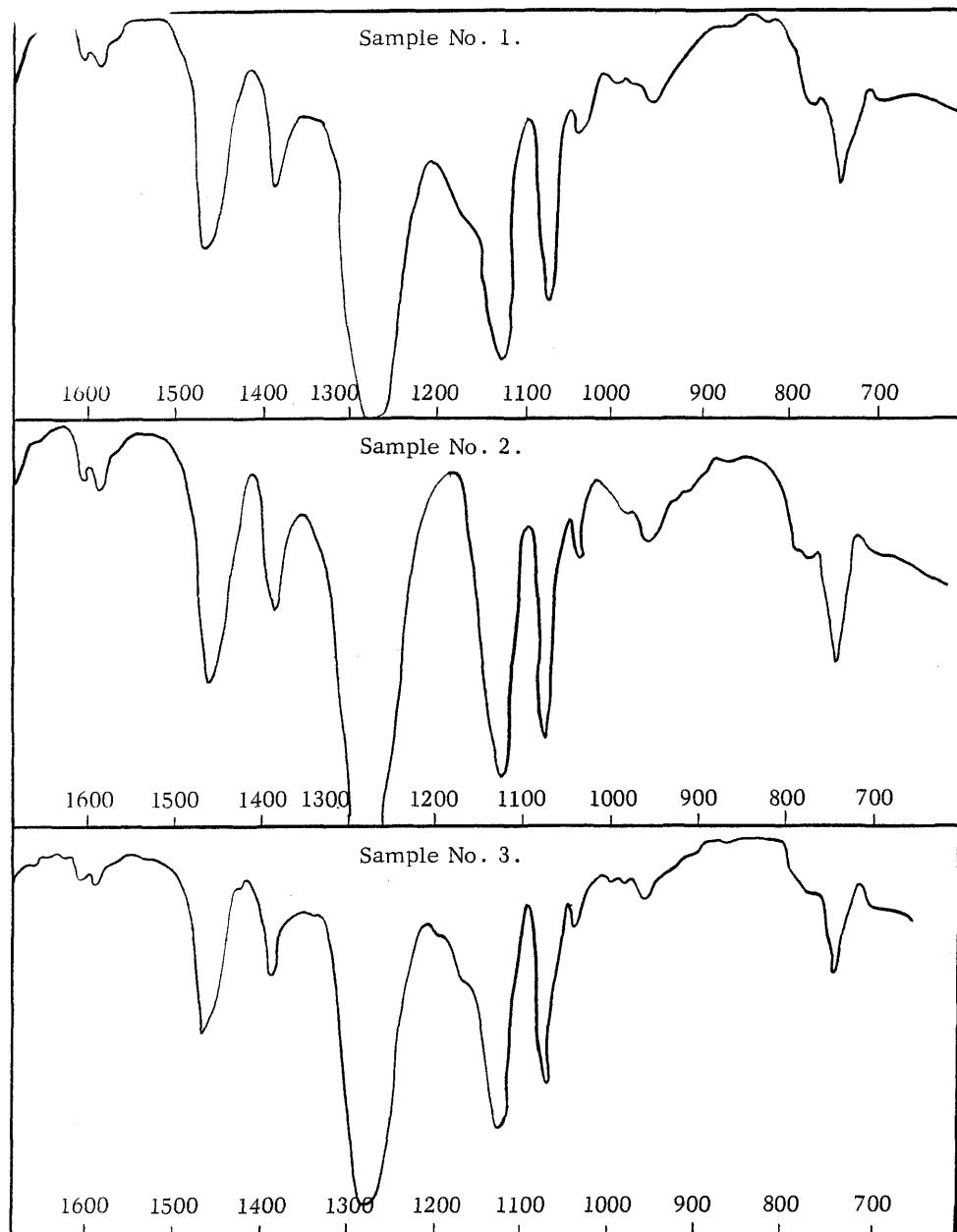


Fig.3. Infra-red Spectra of Extracts

三輪古橋

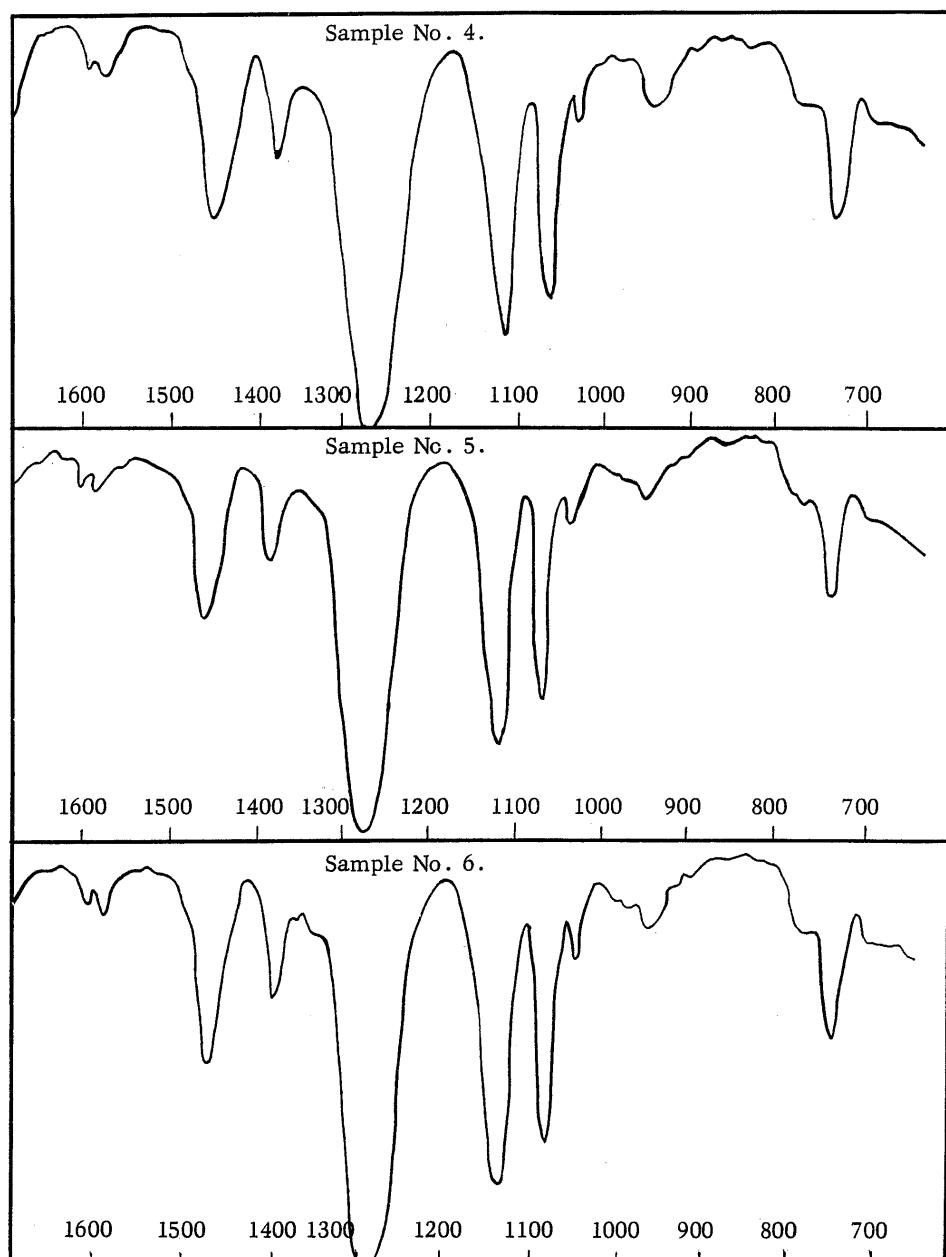


Fig.4. Infra-red Spectra of Extracts

カラムクロマトグラフィーによるポリ塩化ビニール中の可塑剤の定量

抽出物をシリカゲル薄層で、四塩化炭素、クロロホルム(1:1)により展開すると Fig.5 のクロマトグラムが得られる。塩化パラフィンとジオクチルフタレートの分離は良好である。ジオクチルアジペートとジプチルフタレートは殆んど分離せず、Rf 値も小さい。

又、試料 1 . 3 . 5 . 6 では試料原点に若干の残留物が認められる。有機金属塩含有量の少ない試料 2 . 4 にはこれが全く認められず、(Fig.5) 抽出量もこの試料は 12 時間以降殆んど増加していない事から、先に述べた抽出時間の増加による抽出量のわずかづつの増加は有機金属塩の溶出と認める事ができる。

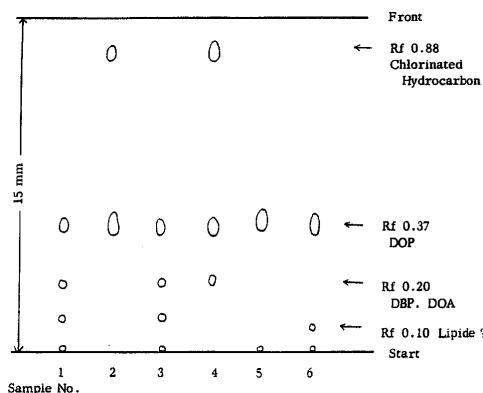


Fig.5. T.L.C. on Silica Gel 0.25mm
Eluant: Carbon tetrachloride/chloroform(1:1)

6 . - 2 カラムクロマト分離
外径 30mm、長さ 500mm の下端にコツクを有するガラス製カラムにシリカゲル (Merck 社製、クロマト用、0.08mm)50g を四塩化炭素に分散させて充填する。なお、下端には脱脂綿と砂 (酸とアルカリで処理したもの) を、上端には砂のみを約 3mm の層になる様に入れて、シリカゲルの流出及び浮遊を防止する。

この様にして作成したカラムを一夜放置後、試料 0.7 ~ 0.8g を精秤して導入する。

最初は四塩化炭素のみで溶出し、順次、クロロホルムの量を増加し、ついでクロロホルムに少量のメタノールを添加して、なるべく全量を溶出する。各溶剤は約 15

0ml づつ用い、50ml のフラクションごとに溶剤を留去し、秤量して溶出量を求める。溶出物は赤外吸収スペクトルとシリカゲル薄層クロマトグラフィー (Fig.5 と同一条件) により同定と单一性の確認を行った。ハロゲン化炭化水素、ジオクチルフタレート、ジプチルフタレート、ジオクチルアジペートの赤外吸収スペクトルを Fig.6 に示す。ジオクチルフタレートとジプチルフタレートは比較的類似した吸収であるが、800 ~ 1000cm⁻¹ の指紋領域の吸収に差があるので両者の確認は容易である。

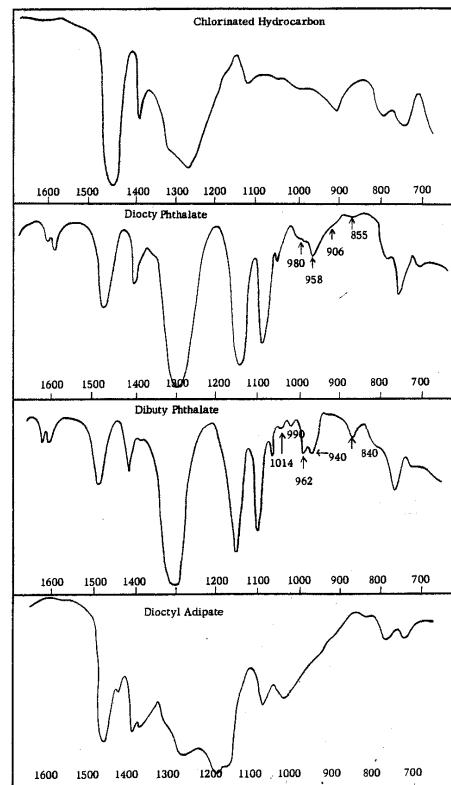


Fig.6. Infra-red Spectra of Plasticizers

試料 2 . 3 の各溶媒による溶出順序は Table 3 のとおりである。

三輪古橋

Table 3.

Chromatographic Separation of Mixed Plasticisers

Eluant	Plasticiser	Eluate %	
		Sample No.2	Sample No.3
Carbon tetrachloride	Chlorinated Hydrocarbon	44.45%	2.63%
Carbon tetrachloride 9	-	-	-
Chloroform 1			
Carbon tetrachloride 8	Dioctyl Phthalate		9.35
Chloroform 2			
Carbon tetrachloride 7	- " -	13.29	27.51
Chloroform 3			
Carbon tetrachloride 6	- " -		21.56
Chloroform 4			
Carbon tetrachloride 5	- " -	39.98	12.83
Chloroform 5			
Carbon tetrachloride 4	- " -		1.12
Chloroform 6			
Carbon tetrachloride 3	Dioctyl * adipate	-	15.81
Chloroform 7			
Carbon tetrachloride 2	1) Dioctyl adipate	-	4.19
Chloroform 8	2) Lipide (trace)		
Chloroform	Lipide	-	0.30
Chloroform 9.5			
Methanol 0.5	- " -	-	1.62
Chloroform 9			
Methanol 1	- " -	0.94	1.45
Chloroform 8.5			
Methanol 1.5	- " -	-	0.35
Methanol	-	-	-
		Total Eluate 98.66%	Total Eluate 98.72%

* If a sample contains dibutyl phthalate, it will eluate at the same time with dioctyl adipate.

カラムクロマトグラフィーによるポリ塩化ビニール中の可塑剤の定量

各試料とも、約 1.3% の未溶出分があるが、これは有機金属塩でシリカに吸着されて メタノールでも溶出されないものと思われる。

溶出速度は室温、試料と充填剤の割合等によって変化するので、二成分の溶出限界近辺では、なるべく 1 フラ

クンヨンの量を少なく(20~30ml)して、分離効果をよくしなければならない。

各試料の分析結果を Table 4 に示す。各成分とも、配合量よりやゝ低い数値が得られた。

Table 4.

Results of Quantitative Separation

Sample No. Plasti- sizer	1		2		3		4		5		6	
	Cont- ent	Exam- ined										
DOP	15.75	14.17	14.27	13.94	19.69	19.58	7.14	6.89	42.14	42.22	42.09	41.44
DBP	-	-	-	-	-	-	7.14	7.15	-	-	-	-
DOA	5.25	6.55	-	-	4.92	5.49	-	-	-	-	-	-
Chlorinated Hydrocarbon	-	-	11.89	11.63	-	-	11.89	11.65	-	-	-	-

7. 結論

今回の実験に使用した 4 種類の可塑剤はエーテルにより、約 12 時間で何れもほど完全に抽出できる。抽出時間の増加により可塑剤以外の配合剤が抽出する事が認められたが、以下の分離操作には特に影響はなかった。

カラムクロマトグラフィーによる各成分の分離もほど完全に行なう事ができた。ジプチルフタレートとジオクチルアジペートを含む試料は今回の実験では取扱わなかつたが、これら 2 成分の分離は、本法では不可能である。

Summary

Using the polyvinyl chloride compound containing chlorinated hydrocarbon, dioctylphthalate, dibutyl phthalate and dioctyl adipate as plasticizers, the quantitative extraction and separation were examined.

All the plasticizers were comp-

letely removed with ether from the base polymer by 12 hours or more extraction.

The extracts were separated by column chromatography packed with silicagel. Single or mixed carbon tetrachloride, chloroform and methanol were employed for the eluant.

All of the plasticizers were separated quantitatively.

Infra-red spectroscopy and thin layer chromatography were adopted for the identification of the extracts and the eluate.

三 輪 古 橋

文 献

- 1) D.Hummel,Kunststoffe,46,442 (1956)
- 2) H.Luther,H.Meyer,H.Lowe,Z. Anal.Chem.,170,155 (1959)
- 3) 村田弘、木村規、吉田経之助、日本化学会 第12年会 (1959)
- 4) J.Haslam,W.W.Soppet,J.Soc.Chem.Ind., 67,33 (1948)
- 5) K.Thinius,"Analytische Chemie Der Plaste",Springer (1952)
- 6) M.W.Robertson,R.M.Rowley,British Plastics,33,26 (1960)
- 7) J.Haslam,D.C.M.Squirrel.The Analyst, 80,871 (1955)
- 8) J.Haslam,W.Soppet,H.A.Willis,J.Appl. Chem.,1,112 (1951)
- 9) D.Braun,Kunststoffe,52,2,(1962)
- 10) M.Cachia,D.W.Southwart,W.H.T Davison,J.Appl.Chem.,8,291 (1958)
- 11) 新井洋吉、松島正蔵、“金属石鹼”産業図書 (1952)

Quantitative Estimation by
Column Chromatography of Plas-
ticizers in Polyvinyl Chloride

Samuro Miwa
Teruhiko Furuhashi
Nagoya Customs Laboratory
kaigandori-5,Minato-ku Nagoya