

## 플라스틱(PP/PE) 내 첨가제 추출



### Summary

EDGE 자동 용매 추출 시스템은 플라스틱에서 여러 첨가제를 추출하는데 사용할 수 있는 가장 진화된 시스템이다. EDGE는 가압 유체 추출과 분산 고체상 추출을 결합한 시스템으로 획기적으로 시료 전처리 시간과 실험자 오차를 줄일 수 있다. 이 시스템은 추출을 포함하여 추출물 냉각, 시스템 세척을 20분 이내로 빠르고 간편하면서 재현성있게 수행한다. 본 응용자료는 EDGE와 Sonication을 비교하였으며, Sonication 방법은 ASTM D6043-09와 D-6953-11에 따라 진행되었다. 시료는 대표 플라스틱인 Polypropylene(PP)과 Polyethylene(PE)을 사용하였다. 그 결과 Sonication을 사용했을 때 보다 더 효율적으로 플라스틱 내 첨가제의 추출을 수행하였다.

### Introduction

품질과 안전성 측면에서 플라스틱 소재의 물질을 확인하는 것은 중요한 부분이다. 전 세계적으로 플라스틱 소재는 매우 중요하고, 우리는 매일 이러한 소재들과 접촉하고 있다. 플라스틱 소재는 포장품으로부터 핸드폰 케이스, 의료기기 등 생활 공간 어디서나 쉽게 찾을 수 있다. 플라스틱 성능은 함유된 슬립 첨가제(산화 방지제, 미끄럼제(Erucamide))의 양을 기준으로 영향을 받을 수 있다. 제조업체와 소비자로서 우리는 플라스틱 제품의 품질에 대한 확신을 갖는 것이 중요하다. 더욱이 안전성의 관점에서 우리가 지속적으로 노출되는 이러한 물질로부터 유해 물질이 유출되지 않도록 하는 것이 중요하다. 신속하고 간단한 과정으로 플라스틱에서 첨가제를 추출하는 기술은 플라스틱 산업에서 매우 중요한 항목이다.

플라스틱에서 첨가제의 추출이 어려운 이유에는 여러 가지가 있다. 너무 낮은 용점을 가지는 플라스틱 시료의 경우, 가열 시스템을 사용하여 추출할 때 플라스틱의 변형은 있으나 녹지 않고, 대상 물질만을 추출할 수 있는 적절한 온도를 찾아야 한다. 게다가 Soxhlet이나 Sonication과 같은 전통적인 추출 기법은

긴 추출 시간이 소요될 뿐만 아니라 많은 용매를 필요로 한다. EDGE는 40mL 이하의 용매를 사용하여 20분 이내에 분석이 가능한 상태의 냉각 추출물을 제공할 수 있다. 또한 단일 또는 다용매를 사용하여 시스템을 세척할 수 있고, Carryover를 감소시켜 더 정확한 분석 결과를 제공한다.

## Materials and Methods

### Reagent

시료/시약명	구매처	용도
Polypropylene (P/N 427888)	Sigma Aldrich	Sample
Polyethylene (P/N 427799)		Sample
ASTM D6042-96 Calibration Mix	Restek	Calibrate STD, Spike STD
Tinuvin P (P/N 533203)	Sigma Aldrich	Internal Standard
Isopropanol (IPA)	-	Sonication, Extraction, Rinse,Wash Solvent

### Sonication Method

50ppm 표준액이 0.7mL 첨가된 1g의 Polypropylene(PP) 또는 Polyethylene(PE)을 20mL의 Isopropanol(IPA)에 1시간 동안 Sonication 처리하였다. 이후 추출물을 건조시키고, 900 $\mu$ l IPA와 100  $\mu$ l 내부 표준액을 첨가하였다. 시료는 분석 전에 0.45 $\mu$ m 시린지 필터를 이용해 여과하여 사용하였다.

### Sample Preparation

맨 아래 C9-Disc가 있고, 그 위에 M1 Q-Disc가 위치하도록 조립된 Q-Cup에 1g의 PP 또는 PE를 칭량하여 첨가한다. 그리고 시료에 50ppm 농도의 표준액 0.7mL를 첨가한다. 시료가 첨가된 Q-Cup과 수집 바이알을 각각의 위치에 맞춰 랙에 넣고, 이동식 랙을 EDGE 기기 옆면을 통해 장착한다. 각 플라스틱 첨가제에 대해 아래 승인된 CEM 파라미터에 따라 Method를 생성하고, 전처리를 진행한다. 이후 추출물을 건조시키고, 900 $\mu$ l IPA와 100 $\mu$ l 내부 표준액을 첨가하였다. 30분 이내에 분석을 진행할 경우에는 추가로 여과할 필요가 없다. 그러나 첨가제가 침전되기 시작하면 시료는 분석 전에 0.45 $\mu$ m 시린지 필터를 이용해 여과하여 사용한다.

## EDGE 3545A Method

### 1. Additives in Polypropylene

Q-Disc	M1+C9
Solvent	Isopropanol
Top Add	30mL
Bottom Add	10mL
Rinse	0mL
Temperature	80 or 120°C
Hold Time	15min
Wash 1	15mL Isopropanol
Wash 2	15mL Isopropanol

### 2. Additives in Polyethylene

Q-Disc	M1+C9
Solvent	Isopropanol
Top Add	30mL
Bottom Add	10mL
Rinse	0mL
Temperature	90°C
Hold Time	15min
Wash 1	15mL Isopropanol
Wash 2	15mL Isopropanol

## Analysis

기기	Waters ACQUITY UPLC (PDA Detector)
컬럼	Restek Ultra C8, 5 $\mu$ m, 150X4.6mm
유속	1.0mL/min
분석 시간	16min
주입량	10 $\mu$ l
분석 파장	230nm
이동상	Gradient
Mobile Phase A	Water
Mobile Phase B	Acetonitrile

Time	Flow Rate (mL/min)	%A	%B
Initial	1.0	25	75
16	1.0	0	100

\*정량 분석에는 표준 첨가법 사용

## Results and Discussion

EDGE는 추출물의 냉각 및 시스템 세척을 포함하여 20분 이내에 PP와 PE 모두에서 첨가제를 효율적으로 추출하였다. Figure 1은 각각의 첨가제(분석 물질)가 깨끗하게 분리된 대표적인 HPLC 크로마토그램이다. Table 1은 표준 플라스틱 첨가제 화합물의 머무름 시간과 용도를 나타낸다.

Table 2는 EDGE를 이용하여 PP에서 첨가제를 추출하였을 때의 회수율 데이터로, 80°C와 120°C 두 온도에서의 결과를 나타낸다. Table 2에 80°C, 120°C의 조건에서 PP를 추출하였을 때 결과를 기재하였다. 120°C 추출에서는 BHT의 값을 확인할 수 없었다. BHT는 고온에서 불안정한 물질로 알려져있으며, BHT를 추출하기 위해서는 저온이 사용되어야 한다. 반대로 Erucamide 추출에는 더 높은 온도가 필요하였다. 그 외 나머지 화합물에 대한 각각의 회수율은 두 온도 모두에서 확인할 수 있었다. 사용자가 분석하고자 하는 관심 물질에 따라 최적의 온도를 설정하여 사용 가능하다.

Table 3은 EDGE와 Sonication을 통해 PP에서 첨가제를 추출했을 때의 회수율을, Table 4는 EDGE와 Sonication을 통해 PE에서 첨가제를 추출했을 때의 회수율을 나타낸다. PP와 PE를 EDGE와 Sonication을 통해 처리했을 때 모든 분석 물질에 대해 EDGE가 더 높은 회수율을 나타내어 잘 처리되

있다는 사실을 알 수 있다. EDGE를 사용함으로써 자동화의 이점과 더불어 더 나은 회수율을 제공하였다.

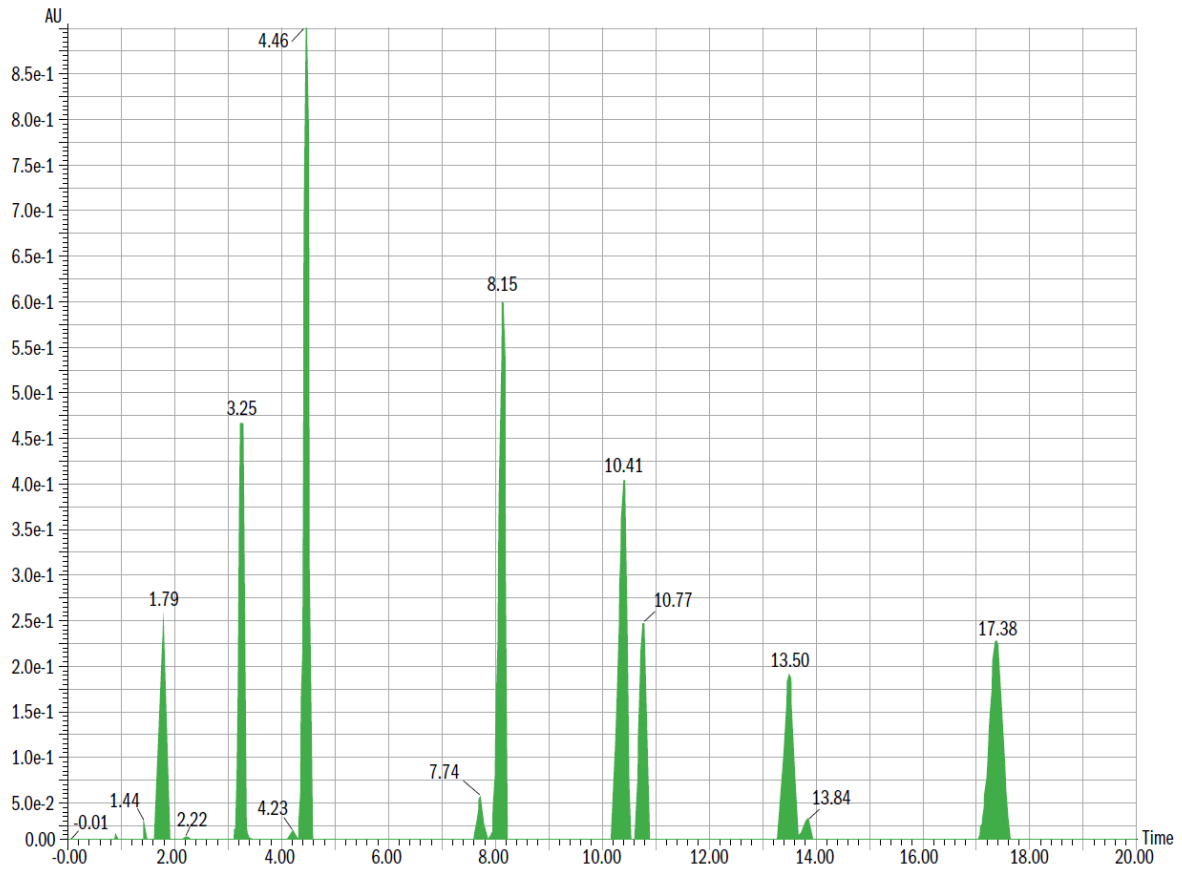


Figure 1. HPLC Chromatogram of Additives of Interest

Table 1. Standard Compound Information

Standard Compound	Retention Time (min)	Purpose
Tinuvin	3.3	Internal Standard
BHT	4.5	1° Antioxidant
Erucamide	7.8	Slip Agent
Irganox 3114	8.2	Antioxidant
Vitamin E	10.5	Antioxidant
Irganox 1010	10.8	1° Antioxidant
Irganox 1076	13.5	1° Antioxidant
Irgafos 168 OX Phosphite	13.9	-
Irgafos 168	17.4	2° Antioxidant

**Table 2. Recovery Data for the Extraction of Additives from Polypropylene**

Standard Compound	80°C (n=4)	RSD	120°C (n=4)	RSD
BHT	90	34	N/A	N/A
Erucamide	N/A	N/A	90	4.2
Irganox 3114	86	5.6	81	3.1
Vitamin E	93	6.7	98	2.9
Irganox 1010	75	11	78	2.0
Irganox 1076	88	3.1	83	2.8
Irgafos 168 OX Phosphite	99	13	107	1.9
Irgafos 168	92	6.3	98	4.1
Irgafor Total	93	6.3	98	4.1

**Table 3. Recovery Data for the Extraction of Additives from Polypropylene via the EDGE and Sonication**

Standard Compound	ASTM (%)	EDGE (%)
BHT	79	91
Erucamide	65	90
Irganox 3114	58	86
Vitamin E	63	98
Irganox 1010	54	78
Irganox 1076	59	88
Irgafos 168 OX Phosphite	67	107
Irgafos 168	54	98
Irgafor Total	56	98

**Table 4. Recovery Data for the Extraction of Additives from Polyethylene via the EDGE and Sonication**

Standard Compound	ASTM (%)	EDGE (%)
BHT	62	111
Erucamide	48	86
Irganox 3114	58	91
Vitamin E	63	67
Irganox 1010	45	63
Irganox 1076	52	75
Irgafos 168 OX Phosphite	40	75
Irgafos 168	51	93
Irgafor Total	48	87

### Conclusion

EDGE 자동 추출 시스템을 통해 플라스틱에서 첨가제를 효율적으로 추출하였다. 온도만 조정된 하나의 추출 Method를 이용하여 모든 플라스틱 추출 과정을 대폭 단순화시켰다. 또한 EDGE를 사용하였을 때의 실험 결과가 전통적인 추출 기법인 Sonication을 사용했을 때 보다 더 효율적으로 플라스틱 내 첨가제를 추출하였다. 이는 신속한 추출과 여과가 가능한 Q-Cup & Q-Disc 기술로 가능하였으며, 이후 별도의 추가 단계 없이 분석까지 진행하였다.

본 응용자료는 PP와 PE에 대한 자료이나, 다른 플라스틱 응용에도 해당 Method의 일부만을 수정하여 충분히 적용 가능하다. 모든 시료에 대해 재현성 있고, 믿을 수 있는 결과를 희망하는 제조 업체에게 효율적인 플라스틱 추출 Method를 갖춘 EDGE는 가장 이상적인 시스템이라고 할 수 있다.

### 영인에스티 담당자

영인에스티 계측기술사업부 분광분석팀 (02-6190-9865)