技術論文

水酸化テトラメチルアンモニウム共存下での熱分解ガス
クロマトグラフィー/質量分析法によるヒンダードフェ
ノール型酸化防止剤の定量

真鍋 礼男^{®*}, 豊田 毅^{*}, 横田 義光^{*}

Determination of a hindered phenol-type antioxidant by pyrolysis-GC/MS
in the presence of tetramethyl ammonium hydroxide

Norio MANABE, Tsuyoshi TOYODA and Yoshimitsu YOKOTA^{*}

^{*}Suzuka Research Laboratory, Sumitomo Wiring Systems Co., Ltd., 1820, Nakanoike, Mikkaichi, Suzuka-shi, Mie 513-0803

(Received 14 October 1998, Accepted 6 January 1999)

Pyrolysis-GC/MS in the presence of tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) was applied to the determination of one of the popular hindered phenol-type antioxidants, Irganox1010. The Irganox1010 contents for several polyethylene (PE) and poly(butylene terephthalate) [PBT] standard samples, prepared by adding 0.05 to 0.5 wt% of Irganox1010, were determined on the basis of the peak intensity of the methylated compound formed during pyrolysis in the presence of TMAH at 250°C. The relative standard deviations (RSD) of this method were within 7% with a pretreatment to add not only TMAH, but also lauric acid and acetone for PE samples, and within 3% to add TMAH alone for PBT samples. This PyGC technique in the presence of TMAH can be used to determine the Irganox1010 content precisely and rapidly enough to be applied to determine the other phenol antioxidants and evaluation of the degradation process of polymer materials.

Keywords : pyrolysis-GC/MS; tetramethyl ammonium hydroxide; Irganox1010; anti-oxidant; polyethylene; poly(butylene terephthalate); degradation.

1 はじめに

一般的に樹脂材料中にはマトリックス成分であるポリマー成分以外に耐候剤などの様々な添加剤が配合されている。最近、樹脂材料の機能性や付加価値を高めるためにポリマーの複合化が進行する一方、酸化防止剤や光安

定剤などの各種の添加剤についても、高分子量化あるいは反応型の添加剤の開発などが進展し多用化される傾向にある。したがって、その添加剤を分析することは重要度を増している。

本研究では添加剤のうち、抗酸化特性を向上させる目的で活用されている、代表的なヒンダードフェノール型酸化防止剤の一つである Irganox1010 を試料として取り上げた。これは分子量が 1177 と非常に大きな高沸点

^{*} 住友電装株式会社: 513-0803 三重県鈴鹿市三日月町中の池 1820

化合物であり、通常樹脂中に 1.0 wt% 以下の割合で配合されている。

この酸化防止剤の分析は従来、抽出などの前処理操作後に UV 検出器を接続した HPLC を用いて行われていたが¹⁾、最近、400℃ 付近までの昇温操作が可能である、アルミコートキャピラリーカラムを備えた GC を利用して、400℃ で定性・定量した研究が報告²⁾されている。また、前処理操作の段階で、酸化防止剤をマトリックスから分離する方法として、オートクレーブ中で沸点以上の高温に加熱したヘプタンにポリエチレンが溶解することを利用して HPLC で分析した報告もある³⁾。更に、同タイプの酸化防止剤を電気化学分析法⁴⁾で定量した報告もある。しかし、それらの手法では、いずれも多量の試料や、煩雑な前処理などを必要とするといった問題があった。

こうした中で、煩雑な前処理をほとんど行わず、かつ微量の試料で高分子材料及び有機物の構造解析を行うことが可能な手法として、熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC) 法が、注目されている⁵⁾。しかし、この方法を、エステル結合などの極性を有する縮合系の高分子材料あるいは天然有機物の解析に適用する場合、熱分解生成物として多塩基酸などの極性化合物が主として生成し、それらのピークがパイログラム上でブロードとなるため、定量分析の精度が低くなることが問題であった。これに対して、反応試薬として水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を縮合系の高分子材料と共存させ反応熱分解すると、エステル結合などが選択的に加水分解されると同時にメチル化が進行するため、試料の構成成分が GC で高感度に検出されることが Challinor^{6,7)}によって報告されている。その報告以降、メチルエステル化剤として高効率なエステル交換能を有し、GC 分析に適した誘導体化が行われるなどの特徴を有する、TMAH 共存下での反応 PyGC 法は、高分子材料のキャラクタリゼーションを解析する上で活用され報告例も多い^{8)~12)}。又、高分子材料以外にも、この手法を利用して、高分子マトリックス中の添加剤を定量する手法が石田ら¹³⁾によって報告されている。この報告では、紙中のロジン系サイズ剤を 450℃ で TMAH 共存下で熱分解し、GC 分析が可能なメチル誘導体に交換して定量している。しかし、樹脂材料中のヒンダードフェノール型酸化防止剤については、TMAH 共存下での反応熱分解を利用して定性・定量を行った例は、報告されていない。

そこで本研究では、Irganox1010 がフェノール性かつエステル基を含む化合物であることに着目して、TMAH 共存下での熱分解 GC/MS 法を樹脂材料中の

Irganox1010 の定量に適用することを試みた。ここでは、Irganox1010 を 0.05~0.50 wt% 配合した幾つかのポリエチレン (PE) 及びポリブチレンテレフタレート (PBT) 試料を作製し、これらの樹脂材料中の Irganox1010 を、250℃ の比較的低温で TMAH と反応させて生じた反応分解物のピーク強度に基づいて精度良く定量することを試みた。又、PBT の劣化過程を PyGC を用いて得られた Irganox1010 の残量に基づいて評価することも試みた。

2 実験

2.1 試料及び試料の作製

酸化防止剤には、Irganox1010 {チバーガイギー製、テトラキス[メチレン 3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン} を用いた。その化学構造式を下に示す。

反応試薬には、TMAH の 25 wt% メタノール溶液 (ナカライテスク製) を用いた。

PE 及び PBT 試料の作製: 酸化防止剤の含有量が既知である PE 及び PBT 試料を調製するために、まず市販の PE 及び PBT 試料から再沈法にてあらかじめ含まれている酸化防止剤を取り除き、次に既知量の酸化防止剤を添加する方策をとった。市販の PE (三井石油化学製、ハイゼックス 5305E) ペレットを 140℃ の *o*-ジクロルベンゼン (*o*-DCB, 和光純薬製、1 級) に溶解後、メタノールを加え沈殿した PE 樹脂を 0.5 µm のメンブランフィルターで濾過した。この操作を 5 回繰り返した後、真空乾燥を行った。このようにして酸化防止剤を取り除いた PE 樹脂を 140℃ で *o*-DCB に再度溶解し、配合量が 0.05~0.50 wt% となるように Irganox1010 を添加し、均一に混合されるように十分かくはん後、エバポレーターで *o*-DCB を留去し、真空乾燥したものを試料とした。

また、PBT 試料についても、市販の PBT (東レ製、1401 × 34) ペレット中の酸化防止剤を溶剤にヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) を用い除去した後に、前述した PE の場合と同じ操作を行って試料を調製した。

PBT の熱劣化試験片の作製: 大日本インキ化学製

PBT の BT1000-S01 から射出成型機を用いて, JIS K 7113 (1996) に準拠した 1 (1/2) 号形のダンベル試験片を作製した. このダンベル試験片をギヤオープン中において, 160℃ で 50~200 時間熱劣化させ, 50 時間ごとに 3 本ずつ取り出し引張試験をした後, PyGC 測定に供した.

2・2 熱分解 GC/MS 装置

ヤナコ製の熱分解装置 GP-1028 (落下式縦型熱分解炉) を横河製の GC (HP-6890) の注入口に取り付けた測定システムを用い, また検出器として横河製の MS (5973 型) を使用した. 試料カップには容量が 4 μ l である白金製のものを用いた. カラムには, Hewlett Packard 製の UI-tra-1 (0.2 mm ϕ $\times$ 25 m, 0.33 μ m 膜厚の架橋型ジメチルシロキサンフィルム) を用いた. 分解炉の温度は 250℃ に設定し, 分解炉と GC 注入口間の温度は 250℃ に, また注入口温度は 280℃ に保温した. オープン温度は, まず 50℃ で 2 分保持した後, 280℃ まで 10℃/min で昇温し再度 5 分保持した. キャリヤガスには He を用い, スプリット比は 100 : 1, カラム流量は 0.5 ml/min とした. また, MS の四重極温度は約 100℃, イオン源温度を 230℃, そしてインターフェースの温度を 280℃ とした.

2・3 測定手順

検量線用試料: 濃度が既知である Irganox1010 のクロロホルム溶液を, 添加剤の正味の重量が 0.05~0.5 μ g になるように, 試料カップ中に入れ, TMAH だけを加えて測定したところ, TMAH と Irganox1010 の主反応生成物のピーク強度のばらつきが大きかったので, 次のような方策を講じた.

まず, 試料カップに, 濃度 5% に調製したラウリン酸/クロロホルム溶液を 1 μ l (ラウリン酸 50 μ g 相当) 入れ乾燥した後, アセトン 1 μ l, TMAH 3 μ l の順に加えた. TMAH の添加量については, ラウリン酸及びアセトン共存下で 0.3 μ g の Irganox1010 について, 試薬を 3 μ l 加えた場合, 反応生成物のピーク強度についての相対標準偏差 (RSD) が 3.19% と最も良好であったのに対して, 2, 1 μ l と少なくすると RSD が各々 5.41, 8.52% と大きくなる傾向になったため, 3 μ l を最適添加量とした. この傾向は他の試料量についても同様であった. ここで, ラウリン酸は過剰の TMAH を消費するために, またアセトンは Irganox1010 及びラウリン酸を溶液にし反応性を高めるために加えた.

PE 試料: 2・1 で述べたようにして, 作製した試料を

冷凍粉碎した後に, 試料カップにマイクロてんびんを用いて 0.1 mg ひょう取した. 次に, この試料カップ中に検量線用試料の場合と同様にラウリン酸, アセトン及び TMAH を加えた.

PBT 試料: 2・1 で述べたようにして, 作製した試料を冷凍粉碎し, 試料カップにマイクロてんびんを用いて 0.1 mg ひょう取し, 3 μ l の TMAH を加えた.

上述のような操作を行った後, 試料カップを熱分解装置の待機位置に装着し, 1 分経過後に GC のスタートと同時に炉心に落下させた. 定性分析ではスキャンモード, また定量では選択イオンモニタリング (SIM) モードで MS 測定した. なお, 過剰の TMAH の分解生成物 (メタノールとトリメチルアミン) を MS の系内に導入しないようにするために, 装置に付帯しているソルベントデレイ (solvent delay) 機能を用い, スタートして 3 分後に質量スペクトルが得られるようにした.

3 結果及び考察

3・1 Irganox1010 と TMAH との反応生成物の同定

Fig. 1(1) に, 0.5 μ g の Irganox1010 に TMAH を 3 μ l 加えてスキャンモードで PyGC 測定して得られた典型的な全イオンクロマトグラム (TIC) を示す. このパイログラム上では, 21.52 分に最も強いピークが, また 10.53 及び 11.49 分に二つの小さなピークがそれぞれ観測された. 装置に付属している Wiley のライブラリーによる検索結果と Irganox1010 の化学構造式から, これらのピークのうち 10.53 及び 11.49 分のピークは, 各々 1,3-ジ-メトキシ-2,2-ビス(メトキシメチル)-プロパン (a) 及び 3-メトキシ-2,2-ビス(メトキシメチル)-1-プロパノール (b) であると帰属された.

また, Fig. 2 に 21.52 分の成分ピークの質量スペクトルを示す. ここでは, 分子イオン M^+ 306, 及び脱メチルした分子量に相当する $(\text{M}-15)^+$ の基準フラグメントイオン (m/z 291) が検出された. 更に, m/z 57 は *tert*-ブチル基の分子量に相当し, メトキシベンゼンの存在を示すシクロペンタジエニルイオン m/z 65 及びフェニルイオン m/z 77 も検出された. また, メトキシ基よりホルムアルデヒドが脱離したと推定される $(\text{M}-30)^+$ の

Fig. 1 Chromatograms measured by Py-GC/MS

(1) Scan mode chromatogram. Sample: 0.5 µg of Irganox1010 prepared for calibration. (2) Scan mode chromatogram. Sample: pretreated sample (1). (3) SIM chromatogram. Sample: (2)

276 も検出された。これらのことより、このピーク成分は、TMAH 共存下での反応熱分解の際に、Irganox1010 中のベンゼン環上の OH 基がメチル化され、かつエステル結合が加水分解されると同時にメチル化されて生成した次のような化学構造 (C) を持つことが推定された。

この化学構造は、日本電子製 $^1\text{H-NMR}$ の JNM-PMX (60 MHz) による測定結果からも立証された。

以上のことより、Irganox1010 は TMAH と比較的低い温度 (250°C) で分解反応し、C の構造式で示される

Fig. 2 Mass spectrum of reaction product C of Irganox1010 and TMAH

メチル 3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-メトキシフェニル)プロピオネートに主として変化することが分かった。なお、熱分解炉の温度は PE が分解することを避けるために、極力低い温度にすることが望ましく、また PBT が分解する温度にしなければならない。0.05 ~ 0.5 µg の Irganox1010 について、分解炉の温度を 200, 250 及び 300°C に変えて最適温度を検討したところ、250 及び 300°C では反応生成物 C のピーク強度がほぼ同じ値を示したのに対して、200°C では、それより 12 ~ 17% 低い値を示したため、ここでは 250°C を最適温度とした。

3.2 定量精度の検討及び検量線の作成

定量は、反応生成物 C の分子イオン及びベースピークである、 m/z 291 及び 306 について、それぞれ選択イオン測定を行って得られたピーク強度に基づいて行われた。検量線を作成するに当たり Irganox1010 を直接 PyGC 測定した場合の測定精度について検討を行った。

まず、これらの試料に 3 µl の TMAH のみを加えて測定した場合のピーク面積は、RSD で試料量と関係なく 12.9 から 30.4% とかなり大きな変動を示した。

このように、RSD が大きい原因として以下に述べる 2 点が考えられた。まず、第 1 点は Fig. 1(1) に示した TIC では、溶剤トレイ直後のベースラインが高く

徐々に低下していることより, 過剰の TMAH の分解成分であるメタノール及びトリメチルアミンが, 検出器であるエレクトロンマルチプライヤー EM の飽和による感度の低下を引き起こすことが考えられた. 又, 第2点目として, PyGC 測定終了後, 試料カップ内に Irganox1010 が固形残留物として残っていたため, そのすべてが TMAH と反応していないのではないかと考えた. そこで, 検量線用に作製した $0.5 \mu\text{g}$ の Irganox1010 に濃度 5% に調製したラウリン酸/クロロホルム溶液を $1 \mu\text{l}$ 入れ乾燥した後, アセトンを $1 \mu\text{l}$, TMAH を $3 \mu\text{l}$ 加えて測定した結果を Fig. 1 の (2) 及び (3) に示す. (2) はスキャンモード, また (3) は m/z 291 及び 306 における SIM モードで両イオン強度の和を示す. まず, (2) の TIC 上では, ソルVENTデレイタイム直後のベースラインが低くなりその後も安定している. これは, 過剰の TMAH がラウリン酸と反応して消費され, 分解成分であるメタノール及びトリメチルアミンをほとんど生じないためであると考えられる. 実際, ここでは, 10.53, 11.49 及び 21.52 分に観測される Irganox1010 と TMAH との反応生成物 a, b, c の成分ピーク以外に, 16.57 分にラウリン酸と TMAH の反応生成物であるラウリン酸メチルが著しく強く観測されている. また, 16.95 分にはラウリン酸のピークが観測されており, これ以外の小さいピークはラウリン酸の不純物に起因するピークであると帰属された.

更に, 測定後, 試料カップを分解管より取り出して, TMAH, ラウリン酸及びアセトンを加え再度測定したところ, 反応生成物 C のピークは全く検出されなかったことより, 1 回の測定で Irganox1010 のほぼ全量が反応していることが分かった. この原因として, ラウリン酸及び Irganox1010 の良溶媒であるアセトンを加え Irganox1010 を溶液にしたことにより, そのほぼすべてが TMAH と反応したためであると推定される.

以上の対策を講じてすべての検量線用試料に対して TMAH だけでなく, ラウリン酸及びアセトンを加えて測定したところ, RSD は試料量 $0.05 \mu\text{g}$ の場合に 10.4% とやや大きい, その他の試料については 1.3 から 4.3% の範囲であり, 著しく精度の向上が図れた. Fig. 3 に Irganox1010 の試料量と m/z 306 と 291 について SIM 測定を行い得られたピーク強度との関係を示す. この検量線の相関係数は 0.991 と良好な直線関係を示した.

3.3 PE 試料中の Irganox1010 の定量

Fig. 4 に Irganox1010 を 0.5 wt% 配合した PE 試料を

Fig. 3 Calibration curve: relationship between peak area and Irganox1010 amount ($n=3$)

Fig. 4 Chromatograms of pretreated PE sample measured by Py-GC/MS

(1): Scan mode; (2): SIM

TMAH, ラウリン酸及びアセトン共存下で 250°C において熱分解測定して得られたクロマトグラムを示す. (1) はスキャンモード, また (2) は m/z 306 及び 291 における SIM モードで得られたクロマトグラムである. 10.53, 11.49 及び 21.52 分のピークは Irganox1010 の反応生成物である. 16.57 分のピークはラウリン酸メチルであり, その他に見られる幾つかの小さいピークもラウリン酸の不純物に由来するものである. また, 熱分解炉の温度が 250°C と比較的低いため, PE の分解ピークは

Table 1 Irganox1010 content in PE and PBT samples

Blended amount, wt%	Measured			
	PE		PBT	
	Amount/ μg	Content, wt%	Amount/ μg	Content, wt%
0.05	0.0567	0.055	0.0533	0.051
	0.0531	0.052	0.0542	0.052
	0.0457	0.048	0.0536	0.053
0.10	0.1059	0.105	0.0985	0.099
	0.0996	0.101	0.1026	0.101
	0.0995	0.102	0.0939	0.095
0.15	0.1607	0.156	0.1609	0.157
	0.1614	0.155	0.1532	0.152
	0.1615	0.154	0.1565	0.154
0.30	0.2868	0.290	0.3050	0.304
	0.2938	0.295	0.2997	0.301
	0.3174	0.308	0.2995	0.298
0.50	0.5197	0.509	0.5204	0.509
	0.5140	0.506	0.5003	0.498
	0.4988	0.495	0.4925	0.495

認められなかった。

Table 1 に、Fig. 3 の検量線に基づいて、各 PE 試料中の Irganox1010 を定量した結果を示す。0.05 wt% の試料については RSD で 6.8% と若干ばらつきが大きいですが、その他の試料については RSD で 3.1% 以内と良好な測定精度が得られた。更に、Irganox1010 が全量 TMAH と反応したか否かを確認するため測定後、試料カップを分解管より取り出し、再度 TMAH を加えて測定したところ、反応生成物 C のピークは全く検出されなかった。

以上のことより、試料を冷凍粉碎して比表面積を増大させ、更にアセトン及びラウリン酸を加えて TMAH 共存下で PyGC 測定することにより、PE 樹脂中の Irganox1010 についても高感度かつ高精度に定量することができた。

3・4 PBT 試料中の Irganox1010 の定量

Fig. 5 に Irganox1010 を 0.5 wt% 配合した PBT 試料を TMAH のみを加えて 250℃ において熱分解測定して得られたクロマトグラムを示す。(1)はスキャンモード、また (2)は m/z 306 と 291 における SIM モードで得られたクロマトグラムである。ここで、5.55、6.05 及び 16.22 分の成分ピークは Oguri ら¹²⁾の報告にあるように PBT と TMAH の反応生成物であり、各々 1,4ジメトキ

Fig. 5 Chromatograms of pretreated PBT sample measured by Py-GC/MS

(1): Scan mode; (2): SIM

Table 2 Mechanical properties and Irganox1010 content kept in degraded PBT samples (average of $n = 3$)

	Tensile strength/ MPa	Tensile elongation, %	Irganox1010 content, wt%
Original	51.6	405	0.378
160℃ × 50 h	55.0	340	0.329
160℃ × 100 h	55.7	305	0.307
160℃ × 150 h	58.5	193	0.277
160℃ × 200 h	58.6	25	0.241

シ-ブタン、4-メトキシ-1-ブタノール、及び1,4-ベンゼンジカルボン酸ジメチルエステルであると帰属された。また、21.52分に観測される Irganox1010 の反応生成物 C の成分ピークは、(1)に示したスキャンモードでは PBT の反応生成物が多いため極端に小さいが、(2)に示した SIM では明確に観測されている。

PBT 試料中の Irganox1010 の含有量を PE 試料と同様に求めた結果を Table 1 に示す。RSD は配合量に依存することなく 3.1% 以内と良好であった。

更に、Irganox1010 が全量 TMAH と反応したか否か

を確認するために測定後, 試料カップを分解管より取り出し, 再度 TMAH を加えて測定したところ, 反応生成物 C のピークは全く検出されなかった。

ここでは, マトリックスである PBT が過剰の TMAH を緩衝する作用を持つため, ラウリン酸を加えなくても十分精度の高い定量が行えることが分かった。

3・5 PBT の劣化過程と Irganox1010 の残量

Table 2 に 160℃ で 200 時間まで熱劣化させた PBT の機械的特性と Irganox1010 の残量を示す。PyGC を用いて得られた未処理の Irganox1010 の含有量は 0.378 wt% であり, ソックスレー抽出後, HPLC を用いて得られた参照値である 0.364 wt% と極めて良く一致した。ここで, 熱劣化による伸びの低下とともに Irganox1010 の残量も低下していることより, 熱処理に際して酸化防止剤は消費されていくことが分かる。また, 伸びがほとんどなくなった 200 時間時点での Irganox1010 の残量は配合量に対して約 64% であった。このように, PyGC によって Irganox1010 の残量を測定することにより, 実用部品などの劣化の程度を簡便に評価することが可能である。

TMAH 共存下での熱分解 GC/MS 法を利用して, 前処理操作をほとんど行うことなく, 樹脂中の代表的なヒンダードフェノール型の高分子量酸化防止剤の一つである Irganox1010 を高感度に定量することができた。Irganox1010 は TMAH と反応してメチル 3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル)プロピオネートという低分子量化合物に変化することが分かった。

この成分のピーク強度を基にして, PE 試料の場合は,

ラウリン酸とアセトンの共存下で測定することにより RSD で 0.7~6.8%, PBT 試料の場合は TMAH のみを加えるだけ, RSD が 1.0~3.1% と精度良く測定できることが分かった。また, 本手法では, 熱劣化した PBT 試料中の Irganox1010 の残量も簡便に定量できるため, 劣化過程の評価への適用も可能である。

文 献

- 1) 高山 森: “ポリマー添加剤の分離・分析技術”, p. 27 (1987), (日本科学情報).
- 2) 高山 森: “新版高分子分析ハンドブック”, 日本分析化学会高分子分析研究懇談会編, p. 1575 (1995), (紀伊國屋書店).
- 3) T. Macko, R. Siegl, K. Lederer: *Die Angew. Makromol. Chem.*, **227**, 179 (1995).
- 4) M. L. Aguei, E. Calavia, P. Yanez-Sedeno, J. M. Pingarron: *Anal. Chim. Acta*, **305**, 324 (1995).
- 5) S. Tsuge, H. Ohtani: *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 109 (1997).
- 6) J. M. Challinor: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **16**, 323 (1989).
- 7) J. M. Challinor: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **20**, 15 (1991).
- 8) Y. Ito, H. Ogasawara, Y. Ishida, H. Ohtani, S. Tsuge: *Polym. J.*, **28**, 1090 (1996).
- 9) Y. Ishida, S. Kawaguchi, Y. Ito, H. Ohtani, S. Tsuge: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **40-41**, 321 (1997).
- 10) Y. Ishida, S. Tsuge, H. Ohtani, F. Inokuchi, Y. Fujii, S. Suetomo: *Anal. Sci.*, **12**, 835 (1996).
- 11) Y. Ishida, H. Ohtani, S. Tsuge: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **33**, 167 (1995).
- 12) N. Oguri, A. Onishi, S. Uchino, K. Nakahashi: *J. High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 597 (1993).
- 13) Y. Ishida, H. Ohtani, T. Kato, S. Tsuge, T. Yano: *Tappi J.*, **77**, 177 (1994).

要 旨

高分子材料に配合されている、代表的なヒンダードフェノール型の高分子量酸化防止剤の一つである Irganox1010 を取り上げ、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 存在下での熱分解 GC/MS 法による分析を検討した。Irganox1010 は熱分解炉の温度 250℃ で、フェノール性の OH 基がメチル化されると同時に分解反応により低分子量の化合物に変化することが分かったので、この化合物のピーク強度を基にして高分子材料中の Irganox1010 の定量を行った。試料には、酸化防止剤の配合量を 0.05～0.5 wt% まで変化して調製した 5 種類のポリエチレン (PE) 及びポリブチレンテレフタレート (PBT) を用いた。その結果、PE 試料については、TMAH 以外に有機酸のラウリン酸及びアセトン熱分解の際に共存させることにより相対標準偏差 (RSD) で 7% 以内、また PBT 試料については TMAH を加えるだけで RSD, 3% 以内の極めて高い測定精度で定量を行うことができた。また、PBT の劣化過程を Irganox1010 の残量に基づいて評価することを試みた結果、その配合量に対して残量が約 64% になった時点で延性がほとんどなくなることが分かった。このように、本方法により、従来のような長時間にわたる前処理を行う必要もなく、少量の試料量で、樹脂中に微量に添加されたヒンダード型酸化防止剤を迅速かつ精度良く定量できることが分かったので、他のヒンダードフェノール型酸化防止剤の定量並びに高分子材料の劣化過程への適用も期待できる。