The Japan Society for Analytical Chemistry

BUNSEKI KAGAKU Vol. 51, No. 5, pp. 305–310 (2002)
© 2002 The Japan Society for Analytical Chemistry

技術論文

加熱メタノール前処理法を用いるガスクロマトグラフィーによるアミノトリアゾール系銅害防止剤及びヒンダードフェノール系酸化防止剤の同時定量

真鍋 礼男®*，南 博昭*，横田 義光*，奥田 文昭*，上籠 裕也*

Simultaneous determination of an amino triazole-type copper deactivator and a hindered phenol-type antioxidant by GC with a pretreatment of methanol added thermal decomposition

Norio MANABE, Hiroaki MINAMI, Yoshimitu YOKOTA,
Fumiaki OKUDA and Yuuya UEGOMORI*

*Suzuka Research Laboratory, Sumitomo Wiring Systems Co., Ltd., 1820, Nakanoike, Mikkaiti, Suzuka-shi, Mie 513-8631

(Received 2 November 2001, Accepted 4 March 2002)

After a pretreatment of methanol added thermal decom-position, GC was applied to the simultaneous determi-nation of a popular amino triazole-type copper deactivator, 3-(*N*-salicyloyl) amino-1,2,4-triazole (CDA-1, abbreviation: CDA) and a hindered phenol-type antioxidant, tetrakis[methylene 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methan (Irganox1010, abbreviation: IRG). Their contents for several polypropylene standard samples, prepaired by adding 0.2 to 1.0 wt% of each CDA and IRG, were determined based on the peak intensity of the components decomposed with methanol at 220℃ for 1.5 h in a sealed pyrex tube. The relative standard deviations (RSD) were 3.1 to 5.9%. This technique can be used to determine the CDA andIRG contents simultaneouly and to evaluate the degradation process of polymer materials.

Keywords : GC-simultaneous determination; methanol decomposition; copper deactivator; antioxidant; degradation.

1 はじめに

金属あるいは金属化合物が，ポリエチレン（PE），ポリプロピレン（PP）等のオレフィン系樹脂と高温雰囲気下で接触することにより，それらが触媒となり熱劣化を促進させる効果があることはよく知られている[1]．その中でも銅はその効果が顕著であるため，特に銅害として扱われ樹脂材料の劣化が大きな問題[1)~5)]となる．その対策のために，添加剤として銅害防止剤の開発やその劣化メカニズムに関して多くの報告[1)6)~12)]がなされている．

銅害防止剤の中でも，アミノトリアゾール系の3-(*N*-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール（旭電化製，CDA-1：以下CDAと略記）は一般に広く使用され，更にこれにヒンダードフェノール系酸化防止剤テトラキス[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（チバガイギー製，Irganox1010：以下IRGと略記）を併用することにより，耐熱劣化への相乗効果が得られ，通常樹脂中に各々1.0 wt% 以下の割合で配合されている．よって，銅と接触したオレフィン系樹脂材料の熱劣化特性を把握する上で，両添加剤の中でも，特にCDAを精度良く定量することは重要である．

しかし，一般に銅害防止剤の定量分析は，酸化防止剤の

* 住友電装株式会社：513-8631 三重県鈴鹿市三日市町中の池1820

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

それと比べて非常に困難とされており，文献もほとんどない．その理由として，その化学構造よりはん用的な溶剤に対する溶解度が低いため，添加剤分析において一般に用いられるソックスレー抽出後，高速液体クロマトグラフィー（HPLC），ガスクロマトグラフィー（GC）等による分析が適用できないためである．唯一，Minagawa ら[6]が，CDA 及びその誘導体化物を配合した PP フィルムを銅はく（箔）と接触させて熱劣化させ，それらの初期含有量に対する残量の比率を赤外分光光度計（IR）で測定した報告がある．しかし，ベンゼン環の面外振動とアミド基の伸縮振動の強度比を用いたと記載されているだけで，絶対量を測定した方法ではない．また，ベンゼン環の面外振動を定量に用いた場合，併用されるフェノール系酸化防止剤のそれと重複するため定量精度に問題がある．また，熱分解 GC/質量分析法（GC/MS）を用いても，CDA 及び IRG からの分解生成物としてフェノールが検出された．このように実用上の樹脂材料では，フェノール系酸化防止剤が CDA の定量分析を一層困難にしている．

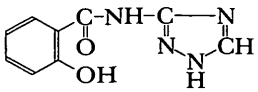
そこで著者らは，栗原ら[13][14]のメタノール存在下での高周波加熱法に着目し，PP 試料中の CDA 及び IRG の同時定量分析について検討した．この方法は IRG のようなエステル系高分子量添加剤，あるいは芳香族ポリアミド樹脂の構成成分を，メタノールとの分解反応物に基づいて定性することを目的とした試料の前処理方法である．ガラス管あるいはパイレックスガラス管内に封入した試料とメタノールとを，高周波装置で 315℃，445℃ の高温下で所定時間加熱して得られた分解反応物を GC/MS で測定している．しかしこの方法を定量分析に適用した場合，高温下での反応であるため，樹脂自体からの分解生成物が一部検出されている上，目的とする添加剤の分解も考えられ，定量精度を損なうことが予想された．また，高温下でのメタノールの蒸気圧に対するパイレックスガラス管の耐圧強度を考慮すると，設定温度に対する実際の温度の相違あるいはその不均一性が懸念された．

そこで，本研究では CDA 及び IRG の同時定量分析が可能な前処理方法を詳細に検討した．また，PP の熱劣化過程を両添加剤の残量に基づいて評価することを試みた．

2 実　　験

2・1 試料及び試料作製

銅害防止剤には CDA を用いた．その化学構造式を下に示す．



PP 試料の作製：CDA 及び IRG の含有量が既知の試料を作製した．市販の PP ペレット（グランドポリマー製，グランドポリプロ J706ZB）に，CDA 及び IRG の配合量が各々 0.2～1.0 wt% となるように添加し，ラボプラストミル（東洋精機製，50C150）を用いて均一に混合されるように 250℃ で 15 分間混練りした．

PP の熱劣化試料の作製：CDA 及び IRG の配合量が各々 0.5 wt% の PP 試料を 200℃ に加熱したホットプレート上で融解後，プレスして外径 30 mm，厚み 350～400 μm のシートを作製した．それを表面をアセトンで清浄したハルセル試験用銅板（山本鍍金製作所製）でサンドイッチ状に挟み，ギヤオーブン中において 130℃ で 3～14 日間熱劣化させ，適時取り出し測定に供した．

2・2 GC/MS 及び GC 装置

CDA 及び IRG とメタノールとの分解反応物を定性するために，Hewlett Packard（現 Agilent Technologies）製 GC（HP-6890 型）に検出器として Agilent Technologies 製の MS（5973 型）を使用した．カラムには Hewlett Packard 製の Ultra-1（内径 0.2 mm，長さ 25 m，膜厚 0.33 μm 架橋型ジメチルシロキサンフィルム）を用いた．注入口温度は 280℃，オーブン温度はまず 50℃ で 2 分保持後，280℃ まで 10℃/min で昇温し，再度 5 分保持した．キャリヤーガスには He を用い，スプリット比 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℃，インターフェースの温度を 280℃ とした．

分解反応物を定量するために，Hewlett Packard 製 GC（HP-5890 型）と検出器 FID を使用した．カラムには Agilent Technologies 製の HP-1（内径 0.5 mm，長さ 5 m，膜厚 2.65 μm 架橋型ジメチルシロキサンフィルム）を用いた．注入口及び検出器の温度は 280℃ とし，オーブン温度は GC/MS で測定した際の GC と同じ条件にした．キャリヤーガスには He を用い，スプリット比 10：1，カラム流量 20 ml/min とした．

2・3 試料の前処理及び測定

片側を溶封したパイレックスガラス管（外径 5 mm，長さ 35 mm）に，冷凍粉砕した PP 試料 0.2 mg を微量てんびんでひょう取し，ミクロシリンジでメタノールを 20 μl 注入後，パイレックスガラス管の他端を溶封した．これを GC オーブン内に設置した治具にセットし，220℃ で 1.5 時間加熱した後取り出し，室温下で冷却した．試料の非充填部をカットし，ミクロシリンジで直接パイレックスガラス管内のメタノール溶液を 1 μl 採取し，GC で測定した．

2・4 検量線の作成

CDA：濃度範囲が 0.01～0.20 μg/μl のサリチル酸メチ

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

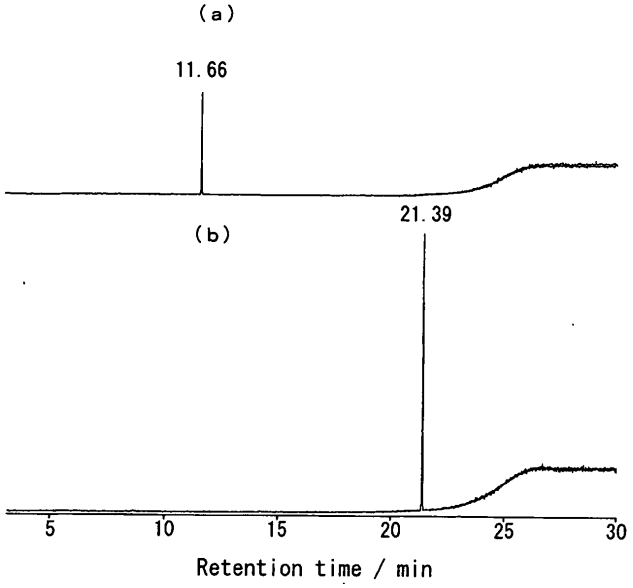


Fig. 1 Total ion chromatograms of standards
(a) Total ion chromatogram. Sample: 0.1 μg of Methyl salicylate prepared for calibration. (b) Total ion chromatogram. Sample: 0.1 μg of IRG prepared for calibration.

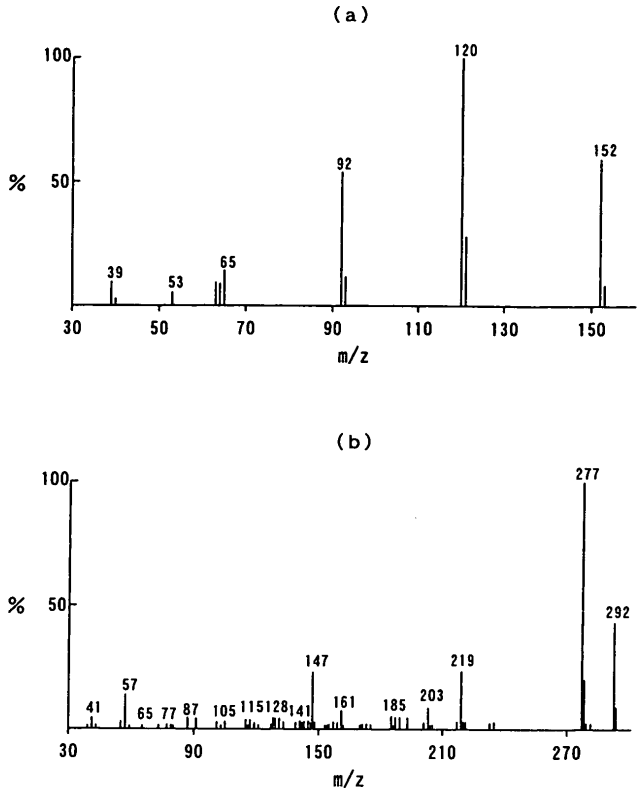


Fig. 2 Mass spectrum of component (a) and (b) in Fig. 1
(a): component (a); (b): component (b)

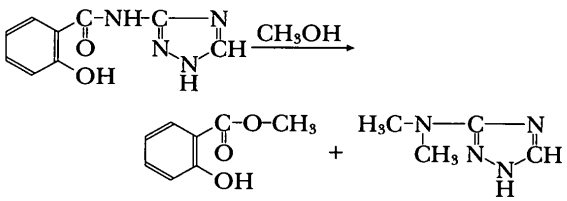
ルのメタノール溶液を作製し，それより1 μl採取しGCで測定し，サリチル酸メチルの試料量とピーク強度との関係を示す検量線を作成した．

IRG：濃度範囲が0.01～0.25 μg/μlのIRGのメタノール溶液を作製し，それより20 μlを採取し，パイレックスガラス管に入れた．これを2·3の方法に準じて220℃で1.5時間前処理後，ミクロシリンジで1 μl採取しGCで測定し，IRGの試料量とピーク強度との関係を示す検量線を作成した．

3　結果及び考察

3·1　CDA及びIRGとメタノールとの分解反応物の同定

検量線作成に用いた0.1 μgのCDAあるいはIRGとメタノールとの分解反応後の溶液より1 μl採取し，GC/MSを用い全イオン検出モードで測定して得られた全イオンクロマトグラム（TIC）をFig. 1(a)，(b)に示す．これらのTIC上では，11.66分と21.39分に各々1本のピークが検出され，それらの質量スペクトルをFig. 2(a)，(b)に示す．11.66分のピークの質量スペクトル｛Fig. 2(a)｝は，装置に付属のWileyのライブラリーによる検索結果より，下記の反応で示されるようにサリチル酸メチルと推定され，標準試料のそれと一致した．



(サリチル酸メチル)

このピークはCDAとメタノールとの分解反応物として，サリチル酸メチルが生成したことを示すピークであることが分かった．また，21.39分のピークの質量スペクトル｛Fig. 2(b)｝は，IRGがメタノールと反応して生成したメチル3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートであり，栗原ら[13]の結果と一致した．

3·2　検量線の相関関係

CDAは室温での良溶媒が見当たらないので，検量線作成用にサリチル酸メチルを用いた．この検量線の相関係数は0.997と良好な直線関係を示した．また，IRGの検量線の相関係数は0.999と良好な直線関係を示した．

3·3　定量法の基礎的な検討

3·3·1　パイレックスガラス管の耐圧温度　栗原ら[14]

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

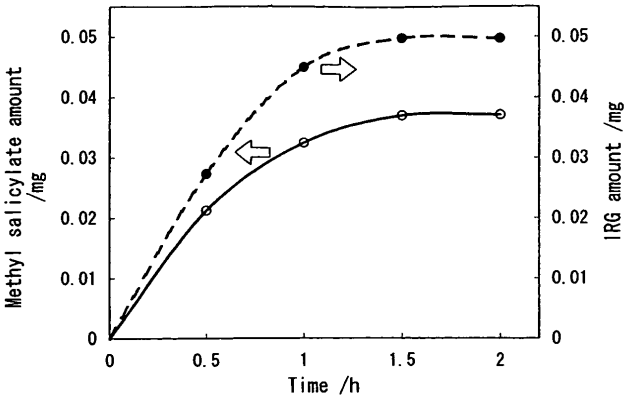


Fig. 3 A change on standing of methanol added thermal decomposition for standard samples
●: IRG; ○: methyl salicylate

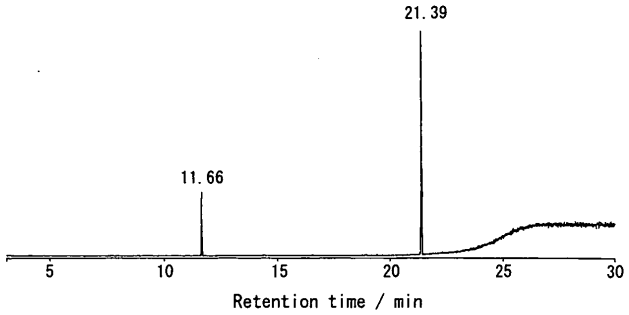


Fig. 4 Total ion chromatogram of PP sample (0.5 wt% content of each CDA and IRG)

の前処理方法は，メタノールを 20 μl 封入したパイレックスガラス管（外径 3 mm，長さ 35 mm）にパイロホイルを巻き，これを高周波装置を用い 445℃ で 30～60 分加熱する手法である．しかし，メタノールの蒸気圧[15]が 200℃，280℃ で各々 4.0 MPa，12.0 MPa であるのに対して，パイレックスガラス管メーカーの最低保証耐圧強度は 1.4 MPa でかなり低いことより，この温度条件下でのパイレックスガラス管の実用上の耐圧強度を検討した．そこで，あらかじめ肉厚の厚いパイレックスガラス管（外径 5 mm）を 35 mm にカットして片側を溶封し，ミクロシリンジでメタノールを 20 μl 注入後，もう一方を溶封した．これを加熱雰囲気温度を均一にするために用いた GC オーブン内に設けた治具にセットし，温度を変えて各 5 本ずつ破損との関係を調べた．300℃ では 30 秒以内，250℃ では 3 分以内で共にすべて破損したが，230℃ では 1 時間程度で 1 個破損した．220℃ では 3 時間経過後もすべて破損しなかったが，メタノール量を 30 μl にすると 2 個破損した．このようにメタノールを 20 μl 使用した場合の加熱温度はパイレックスガラス管の耐圧強度によって制限され，その上限温度は 220℃ であることが分かった．この温度は最低保証耐圧強度より高いが実用上問題ないので，以後この温度を加熱温度とした．したがって，本法は栗原ら[13][14]のそれと比べて，パイレックスガラス管内の温度の均一性が良いため，低い温度で加熱分解が可能であることが分かった．

3・3・2 分解反応の化学量論的検討 CDA あるいは IRG 0.050 mg を微量てんびんでパイレックスガラス管にひょう取し，メタノール 20 μl を注入後溶封した．これを 220℃ に設定した GC オーブン内の治具にセットし，加熱時間を 0.5 時間から 0.5 時間ごとに 2.0 時間まで変えて最適な分解反応時間の検討を行った．所定時間加熱後室温下で冷却し，1 ml のミクロメスフラスコを用いてメタノールで希釈した．この溶液よりミクロシリンジで 1 μl 採取して GC で測定し，その強度より検量線を用いてサリチル酸メチル量あるいは IRG の量を求めた．その経時変化を Fig. 3 に示す．加熱時間とともに経時的にサリチル酸メチルの量が増加していることより，CDA の分解反応が進んでいることが示唆された．0.050 mg の CDA が完全に分解された場合，計算上サリチル酸メチルが 0.0373 mg 生成し，Fig. 3 に示すように分解時間は 1.5 時間で十分と言える．また，IRG についても同様な操作を行った結果，Fig. 3 に示すように 1.5 時間で完全に分解することが分かった．また，加熱時間 1.5 時間で再現性の試験を行ったところ，RSD で CDA は 2.4%，IRG は 2.2% であった．これより，0.050 mg の CDA 及び IRG は共に，220℃ で 1.5 時間加熱することにより十分に分解することが分かった．これより，試料の前処理条件として，外径 5 mm，長さ 35 mm のパイレックスガラス管にメタノール 20 μl と試料を封入し，220℃ で 1.5 時間加熱することが最適であることが分かった．また，このように標準系において添加剤がほぼ完全に分解できたことから，この分解反応物を指標に用いることにより，元の添加剤量を定量できることを示唆している．

3・3・3 PP 試料中の CDA 及び IRG の定量 次に，PP 試料中の CDA 及び IRG の定量の検討を行った．Fig. 4 に CDA 及び IRG が各々 0.5 wt% 配合された PP 試料 0.2 mg を上述の最適条件下で前処理後，GC/MS により測定して得られた TIC を示す．Fig. 1(a)，(b) で示したのと同様に，11.66 分，21.39 分に 2 本のピークのみが検出された．これらのピークの質量スペクトルは両添加剤の分解反応物のみを示した．これより，220℃ で 1.5 時間メタノール中で加熱しても，PP 樹脂及び両添加剤自体は熱劣化していないことが確認された．これと同じ溶液を GC で測定して得られたクロマトグラムを Fig. 5 に示す．クロマトグラム上では，5.54 分，14.68 分に 2 本のピークが検出され，前者が CDA，後者が IRG の分解反応物に相当する．また，Table 1 に検量線に基づいて，各 PP 試料中の CDA

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

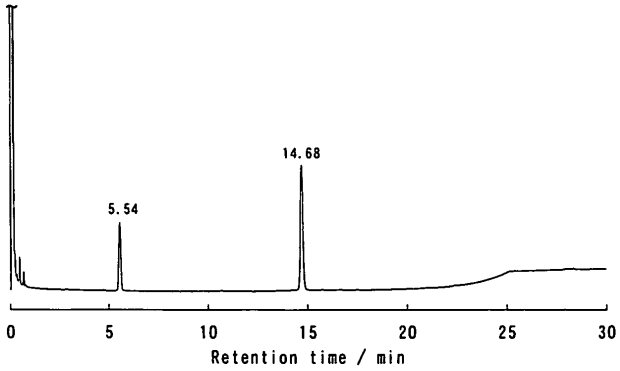


Fig. 5　GC chromatogram of the same as sample used to Fig. 4

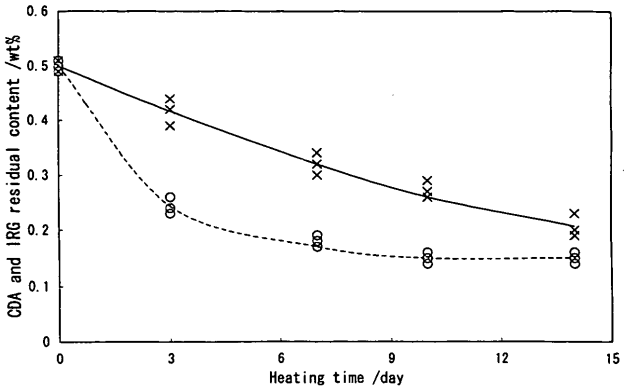


Fig. 6　Relationship between residual content of each CDA and IRG and heating time
×: IRG; ○: CDA

Table 1　CDA and IRG content in PP samples

Blended content, wt%	Measured			
	CDA		IRG	
	Amount/ μg	Content, wt%	Amount/ μg	Content, wt%
0.2	0.40	0.20	0.42	0.21
	0.42	0.21	0.38	0.19
	0.38	0.19	0.38	0.19
0.50	1.04	0.52	1.04	0.52
	0.96	0.48	0.96	0.48
	1.02	0.51	0.98	0.49
1.0	1.92	0.96	2.06	1.03
	1.96	0.98	1.96	0.98
	2.04	1.02	1.92	0.96

及びIRGを定量した結果を示す．RSDが3.1～5.9%と精度良く定量できた．以上のことより，PP試料中でも添加剤は定量的にメタノールにより分解されるため，その分解反応物をモニターすることにより，元の添加剤が定量できることが分かった．通常，PPの加工温度は250℃であるのに対して，CDAの融点は300～310℃であるため，PP試料中ではそれが結晶の核剤として存在している可能性がある．しかし，この加熱温度はPPの融点（160～165℃）より高いことより，融解したPPからCDAがメタノール中によく分散するため，十分な分解反応が進行したと思われる．

3・3・4　定量妨害因子の検討　通常，添加剤分析において，試料の前処理時に発生するPP試料からのオリゴマーあるいはCDA，IRGと類似した化学構造を有する添加剤は，目的とする添加剤の分析を妨害する因子としてあらかじめ考慮しておかねばならない．まず，PPのオリゴマーについては前述のように検出されなかった．栗原ら[13)16)]のメタノール添加抽出法を用いたPE試料中のIRGの定性の際には，オリゴマーに関して記述されていないが，ポリスチレン樹脂中の脂肪酸金属塩の定性の際には，オリゴマーが検出されたと報告している．樹脂によっても異なるが，彼らの分解条件は，著者らのそれと比べて315℃の高温下で加熱分解していることが，オリゴマーの発生要因として挙げられる．次にIRGと類似の化学構造を有する添加剤の例として，ヒンダードフェノール系酸化防止剤オクタデシル-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（Irganox1076：以下RNXと略記）が挙げられる．この物質とメタノールとの反応によりIRGと同じ分解反応物が生成した．しかし，それ以外にGCのクロマトグラム上で16.31分にピークが出現した．これをGC/MSで測定したところ，RNXに由来する直鎖炭化水素1-オクタデセン（$C_{18}H_{36}$）であった．この物質はメチレン基の質量（14）分ずつ変化した特有の質量スペクトルを示すことより，IRGとの識別が可能であった．以上のことより，本方法は妨害因子に影響されずに，CDAとIRGを簡易に定量できる有効な手法であることが分かった．

3・4　PP試料の熱劣化過程とCDA及びIRGの残量

CDA及びIRGを各々0.5 wt%を配合したPP試料を用いて，130℃で3～14日間熱劣化させた場合の各残量の経時変化をFig. 6に示す．CDAは3日後には初期の約半分になっていることから初期の段階で減量が進行するが，それ以後は緩慢な減量を示しており，この傾向はMinagawaら[6)]の報告と一致した．一方，IRGはCDAと異なり初期より緩慢な減量を継続的に示し，14日後にはCDAより残量が多かった．このように，残量プロフィルが異なるのは，CDAはハルセル試験用銅板に接触しているPP試料表面に移行し，自らが熱劣化により変性することなく銅イオンとキレートを作る[1)]が，IRGは熱劣化により生じたPPの過酸化物ラジカルに，フェノールのOH基の水素を引き抜かれるため共役ジエノン化合物に変性し，更にそれがPPラジカルとも反応して安定化する[1)]ためと推定され

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

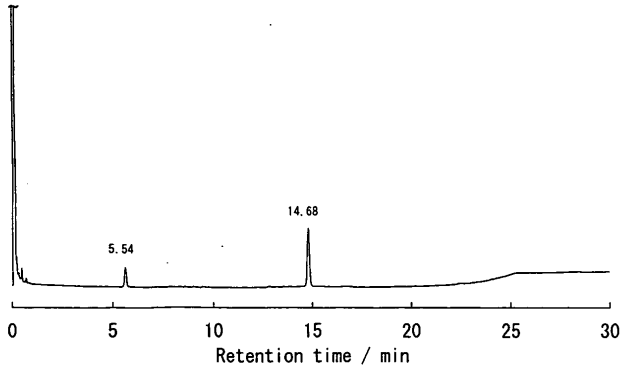


Fig. 7 GC chromatogram of PP sample heated for 14 days

る．Fig. 7 に 130℃ で 14 日間，熱劣化させた PP 試料の GC のクロマトグラムを示す．Fig. 5 で示したのと同様に，5.54 分，14.68 分に 2 本のピークのみが検出された．また，これらのピークの質量スペクトルは両添加剤の分解反応物のみを示したことより，熱劣化による PP のオリゴマーあるいは両添加剤の変性物が，本法による分析に影響を及ぼしていないことが分かった．よって，CDA 及び IRG の残量を測定することにより，実用部品などの熱劣化の程度を簡便に評価することが可能であることが分かった．

メタノール存在下で加熱後 GC で測定することにより，PP 試料中の代表的な添加剤であるアミノトリアゾール系銅害防止剤 CDA，及びヒンダードフェノール系酸化防止剤 IRG を同時に定量することができた．CDA 及び IRG はメタノールと反応して，各々サリチル酸メチル及びメチル 3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートという化合物に変化することが分かった．この成分の GC によるピーク強度を基にして，PP 試料中の CDA 及び IRG の定量を行ったところ，RSD が 3.1～5.9% と精度良く測定できることが分かった．また，本手法を用いて PP 試料の熱劣化過程の評価への適用も可能である．

文　献

1) R. Gachter, H. Muller: "*Plastics Additives*", p. 104 (1984), (Oxford University, New York).
2) B. B. Pusey, M. T. Chen, W. L. Roberts: Proc. 20th Int. Wi- re and Cable Symp., p. 209 (1971).
3) J. B. Howard: Proc. 21th Int. Wire and Cable Symp., p. 329 (1972).
4) H. J. Rudell, D. J. Adams, B. A. Chisholm: Proc. Plastics in Telecommunication, p. 8 (1982).
5) B. S. Bernstein, P. N. Lee: 24th Int. Wire and Cable Symp., p. 202 (1975).
6) M. Minagawa, M. Akutsu, N. Kubota: *Tech. Pap. Annual Tech. Conf. (Soc. Plas. Eng. USA)*, **20**, 328 (1976).
7) Z. Osawa: *Polym. Degrad. Stab.*, **20**, 203 (1988).
8) M. G. Chan, D. L. Allara: *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 3697 (1974).
9) D. L. Allara, C. W. White, R. L. Meek: *J. Polym. Sci., Polm. Chem. Edi.*, **14**, 93 (1976).
10) N. M. Emanuel, Z. K. maizus, P. Skibida: *Angew. Chem.*, **81**, 91 (1969).
11) D. L. Allara, M. G. Chan: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edi.*, **14**, 1857 (1976).
12) M. G. Chan, D. L. Allara: *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 12 (1974).
13) 栗原健二，田上文代：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 205 (2000).
14) 栗原健二，土屋文代，東海林忠生：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 577 (2001).
15) 亀井三郎："基礎化学工学", p. 17, (1961), (いずみ書房).
16) 栗原健二，田上文代：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 265 (2000).

要　旨

銅あるいは銅化合物と接触したオレフィン系樹脂材料の耐熱劣化性能を向上させる目的で使用されている，アミノトリアゾール系銅害防止剤 3-(*N*-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール（CDA-1：CDA と略記）及びヒンダードフェノール系酸化防止剤テトラキス[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（I-rganox1010：IRG と略記）を同時に定量することを検討した．前処理として，パイレックスガラス管（外径 5 mm，長さ 35 mm）内にメタノール 20 μl と試料 0.2 mg を封入し，220℃ の均一な温度雰囲気下で 1.5 時間加熱を行った．その際，メタノールとの加熱分解反応によって CDA 及び IRG は，各々サリチル酸メチル及びメチル 3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートが生成することが分かったので，この化合物の GC によるピーク強度に基づいて定量した．試料には，CDA 及び IRG の配合量を各々 0.2～1.0 wt% まで変化させて作製した 3 種類のポリプロピレン（PP）試料を用いた．その結果，相対標準偏差（RSD）が 3.1～5.9% と精度良く測定を行うことができた．また，PP の熱劣化過程を CDA 及び IRG の残量に基づいて評価することを試みた結果，異なる残量プロフィルを示すことが分かった．このように本法により，従来分析することが非常に困難であった銅害防止剤 CDA に加えて，酸化防止剤 IRG も簡便に少量の試料量で同時に定量できることが分かった．

NII-Electronic Library Service