

ポリオレフィンの劣化と安定化 (第2報)  
アイソタクチック・ポリブテン-1の安定化

木 村 正 歳  
江 村 徳 昭  
小 坂 勇 次 郎

Degradation and Stabilization of Polyolefin [2]  
Stabilization of Isotactic Polybutene-1

Masatoshi Kimura  
Noriaki Emura  
Yujiro Kosaka

As one of the series of researches for degradation and stabilization of polyolefins, inhibition using anti-oxidants for the thermal oxidation of isotactic polybutene-1 was studied by measuring the oxygen absorption rates at 140—170°C. Following results were obtained:

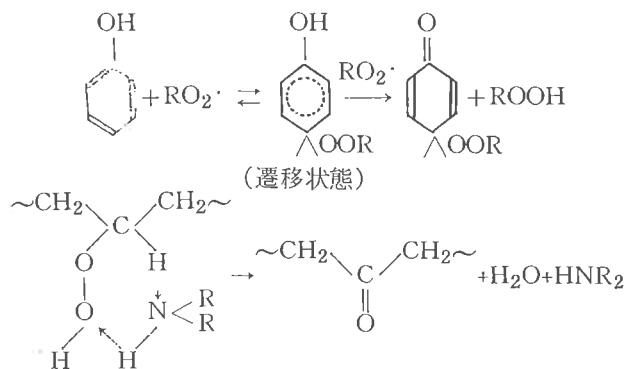
- 1) Phenolic type compounds effectively inhibit thermal oxidation of isotactic polybutene-1, and the inhibiting ability of phenolic type compounds is found to increase with increasing aromatic nucleus in the molecule.
- 2) It was found that the relation between the inhibitor concentration and the length of the induction period conform the general equation drawn by R. H. Rosenwald, i. e.,  $\log y = r + s \log x$ , where  $y$  is the length of the induction period, (min.),  $x$  is the inhibitor concentration, (p.p.m.), and  $r$  and  $s$  are constants. (In the case of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol,  $r$  was 0.81 and  $s$  was 0.54.)

### 1. ま え が き

ポリオレフィンを加工する時や製品として使用する場合の耐酸化性を増すために、ポリマー中に酸化防止剤が加えられることがある。酸化防止剤としては、ポリマーとの相溶性が良く、不揮発性で水に溶けにくく、無色・無臭・無害であり、加工温度においても安定で変色しないものが望ましい。ポリオレフィンの酸化はラジカルの連鎖反応であることは以前から知られており、前報<sup>1)</sup>においても詳しく述べた。したがって酸化防止剤としてはラジカルを捕え易く、それ自身がラジカルとなった場合の安定性の大きい化合物ほど有効である。

ポリオレフィン用の酸化防止剤としては、フェノール系化合物、脂肪族および芳香族アミン類、硫黄化合物等が有効であるが、これらの内には熱酸化に対して有効でも紫外線酸化には効果を示さないものもある。事実、多

くのアミン系熱酸化防止剤は強い紫外線吸収剤であって、光化学反応に対する増感作用をされると言われている。上記の化合物は次のようにラジカル反応を停止または遅速させる。<sup>2, 3)</sup>



遅延効果は安定剤が一種の反応媒体として作用する時に生ずる。

ポリオレフィン是非常に酸化され易く、それによって電気的特性が低下し、ポリエチレンおよびポリプロピレンでは硬く脆くなる。しかし一方では、ラミネーションを行なう時にはわざわざ部分的に酸化して接着性を良くすることもある。だから、酸化防止剤を加える時には最終製品の用途に応じた耐酸化性を持たせるように注意する必要がある。

前報ではアイソタクチック・ポリブテン-1の酸化について検討した。今回は引き続きその安定化について検討を加えた。

## 2. 実験方法

使用したポリマーは前報と同じ試作品アイソタクチック・ポリブテン-1 (以下 PB-1 と略す) を用いた。この PB-1 の性質は次の通りである。

比重 ; 0.909 (23°C, ASTM D 1505-60T)

M.I. ; 0.8(190°C, 2160g 荷重, ASTM D 1238-57T)

極限粘度 ; 2.43 (115°C, デカリン溶液)

PB-1 中には既に添加剤が加えられているので、熱キシレンに溶解後メタノールで再沈澱する操作を2回繰り返して精製した。良く乾燥した PB-1 に酸化防止剤を混入するには、入江鉄工所製 DA-50ML型50cc ニーダーを用いた。10g の精製 PB-1 に所定量の酸化防止剤を混ぜ、N<sub>2</sub>気流中150°C, 70r.p.m. で5分間混練したものを、150°C, 100kg/cm<sup>2</sup> で5分間圧縮成形して約0.6mmのシートを作り、これから2×10cm<sup>2</sup>の長方形の試験片を切り取って以下の実験に供した。

実験に使用した酸化防止剤は Table 1 に示す6種類のもので、そのほかカーボンブラックおよび銅粉も比較のために使用した。

酸化防止効果は酸素吸収速度および誘導期の比較により調べた。これらの測定のための装置と測定方法は前報と全く同じであるが、参考のために装置を Fig. 1 に示す。

Table 1. Antioxidants

Sample No.	Composition	M.P. (°C)
A-1	Dilauryl thiodipropionate	42
A-2	Distearyl thiodipropionate	67
A-3	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	70
A-4	2,2'-Methylenebis (4-methyl-6-tert-butylphenol)	130
A-5	4,4'-Thiobis (3-methyl-6-tert-butylphenol)	160
A-6	4, 4'-Butylidenebis (3-methyl-6-tert-butylphenol)	210
Carbon Black ; Seast-6 (TOKAI DENKYOKU SEIZO, LTD.)		
Copper Dust ; Special Grade (WAKO PURE CHEMICAL IND., LTD.)		

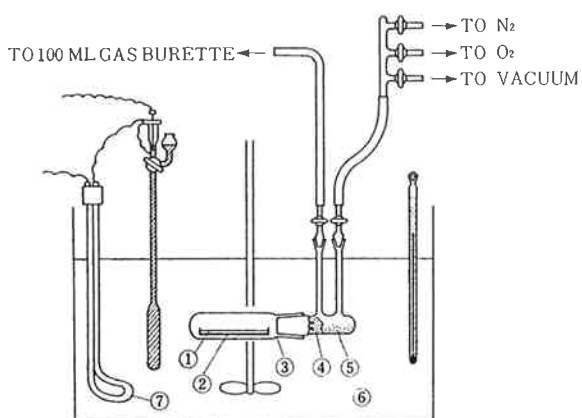


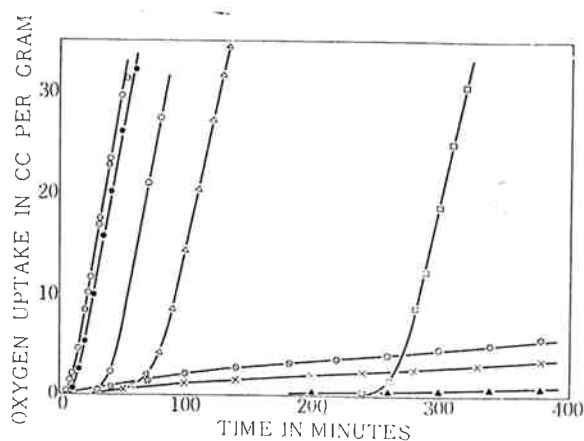
Fig. 1. Apparatus for measurement of oxygen uptake; (1) polymer sample ; (2) glass box ; (3) reaction vessel ; (4) glass wool ; (5) absorbent ; (6) oil bath ; (7) heater.

## 3. 実験結果および考察

### (1) 酸化防止剤の安定化能力の比較

精製 PB-1 に各種酸化防止剤を 0.1wt% 混入したサンプルについて、150°C における酸素吸収速度および誘導期の比較を行なった。二つの脂肪族化合物 (A-1 および A-2) は実際には単独で使用することなく、他種の酸化防止剤と併用して禁止効果を増大させるものであるが、ここではフェノール系酸化防止剤との比較の意味で単独で用いたときの禁止能力を調べた。

Fig. 2. にその結果を示す。やはり脂肪族系は単独では効果が少なく、フェノール系化合物はそれに比べて大きな禁止効果を示した。さらに、フェノール系においても分子内に芳香核が多い程禁止効果が大きくなるということも言えるだろう。



**Fig. 2.** Comparison of antioxidant effectiveness at 150°C. Each of antioxidants was contained 0.1wt.-% in PB-1: [○] zero antioxidant; [⊖] copper dust; [●] carbon black; [⊕] A-2; [△] A-1; [□] A-3; [⊗] A-4; [×] A-5; [▲] A-6.

銅粉 0.1 wt% を加えた場合には、無添加のときとほとんど変わらず、酸化を促進するにはより多くの銅粉を加えねばならないようである。また、カーボンブラックはわずかに誘導期を遅延させた。もともとカーボンブラックは紫外線劣化を妨げるものであり、熱酸化に対しても同様な効果を期待することはできない。

(2) 酸化防止剤の濃度の影響

温度を150°C一定として、三つの異った型の酸化防止剤の濃度の酸化速度に対する影響を調べた。(脂肪族系化合物として distearyl thiodipropionate, フェノール系で芳香核1個を有するものとして 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol およびフェノール系で芳香核2個を有するものとして 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol) を使用した。)

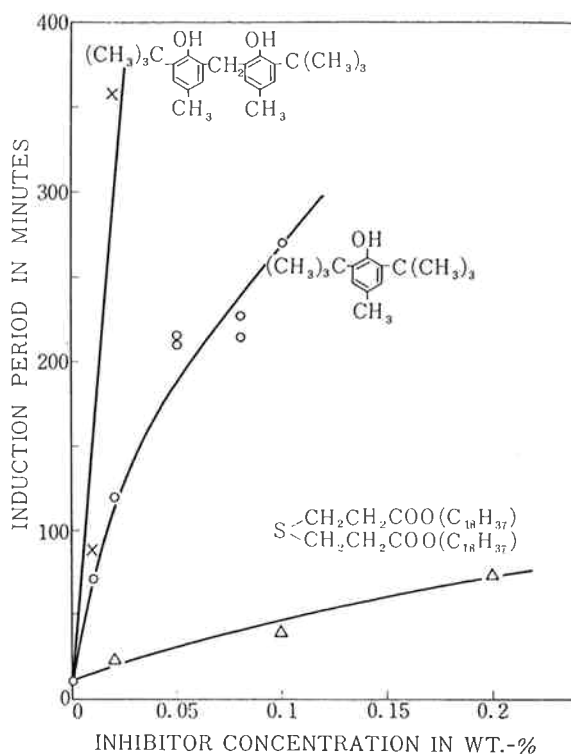
結果を Fig. 3. に示す。distearyl thiodipropionate は濃度の濃い場合でもあまり効果はあがらなかった。

R. H. Rosenwald らはフェノール系酸化防止剤のガンリンに対する安定化能力を調べるために、酸化反応の誘導期と酸化防止剤濃度との関係を検討し、濃度  $x$  が10~1000p.p.m. の範囲で次の一般式を得ている。<sup>4)</sup>

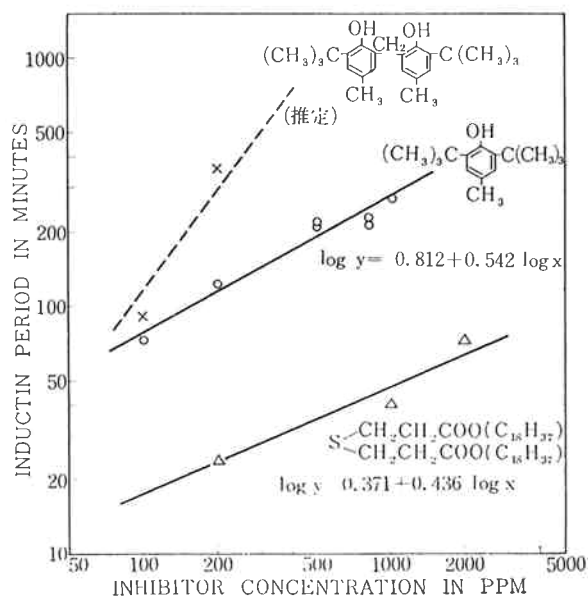
$$\log y = r + s \log x \quad (1)$$

(ここで、 $y$  は誘導期の長さ (min.),  $r$  および  $s$  は定数である。) さらに彼らは純粋な炭化水素にもこの式が適用できると述べている。

我々の実験は炭化水素の内でも分子量の非常に大きな化合物についてのものであるけれど、この場合でも一応(1)式が成り立っている (Fig. 4)。酸化防止剤濃度と誘導期とは簡単に考えて一次の関係にあるべきはずである



**Fig. 3.** Effect of the inhibitor concentration on the thermal oxidation of PB-1 at 150°C.



**Fig. 4.** Relation between the inhibitor concentration and the length of the induction period at 150°C.

が、色々な因子が加わって上のような指数関係となるのであろう。

(3) 温度の影響

酸化防止剤を少量含む PB-1 の酸化速度の温度依存

性について簡単な検討を行なった。

サンプルとして 2,2'-methylenebis (4-methyl-6-tert-butylphenol) 0.01wt% を含む PB-1 を用い、温度範囲 170~140°C での酸化速度を調べた。その結果を Fig. 5. および 6 に示す。これから over-all の活性化エネルギー 11.9kcal/mol が得られた。この値は前報の精製 PB-1 の 9.7kcal/mol とほぼ同じである。

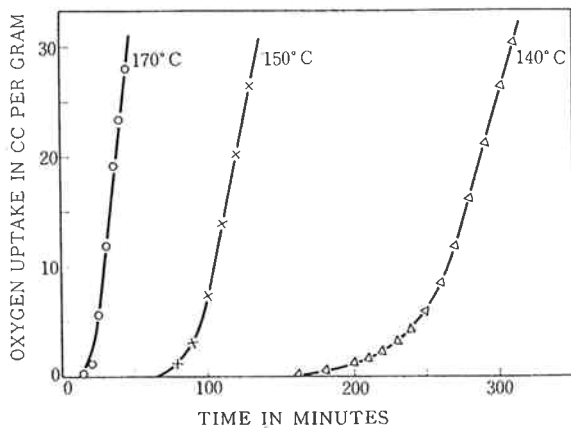


Fig. 5. Effect of temperature on the thermal oxidation of PB-1 containing 0.01wt.-% 2,2'-methylenebis (4-methyl-6-tert-butyl phenol).

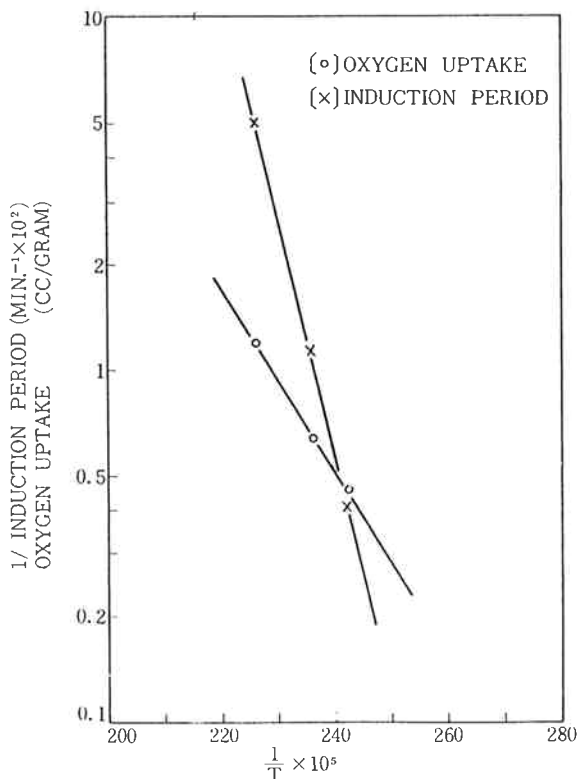


Fig. 6. The length of induction period or the rate of oxygen uptake vs. temperature for PB-1 containing 0.01wt.-% 2,2'-methylenebis (4-methyl-6-tert-butylphenol).

#### 4. む す び

数種の酸化防止剤による製精 PB-1 の安定化を、140~170°C における酸素吸収速度を測定することによって検討した。その結果次のことがわかった。

(1) ポリブテン -1 の熱酸化に対してもフェノール系化合物は大きな禁止能力を持っている。そして、分子内に芳香核を多く持つ程禁止能力は大きくなる。

(2) 酸化防止剤と誘導期との関係は R.H. Rosenwald によって示された次式にあてはまった。

$$\log y = r + s \log x$$

[Y; 誘導期の長さ (min), X; 酸化防止剤濃度 (p.p.m.), r および s; 定数] 一例を示すと、150°C で 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol を使用した場合には、r および s はそれぞれ 0.81 および 0.54 となった。

今回の実験では酸化防止剤を二種類以上併用したときの相乗効果については触れなかった。我々が脂肪族系化合物の例として用いた二種類の化合物は普通併用した時に効果を上げるものであり、単独で使用してもあまり効果のないことは本実験からも良くわかるであろう。これらの問題は実際上大切な事であるので、いずれ将来には触れてみるつもりである。

#### 文 献

- 1) 木村・江村・小坂：東洋曹達研究報告，第9巻，第1号，P28 (1965)
- 2) A. F. Bickel and E. C. Kooyman : J. Chem. Soc. (London), 1953, 3211 : 1956, 2215 : 1957, 2217.
- 3) J. R. Shelton : J. Appl. Polymer Sci., 2, 345 (1959); Rubber Reviews, 30, 1251 (1957)
- 4) R. H. Rosenwald, et al : Ind. Eng. Chem., 41, 914 (1949); 42, 162 (1950).