

ポリオレフィンの劣化と安定化 (第3報)  
ポリエチレンの熱酸化と安定化

木 村 正 歳  
江 村 徳 昭  
小 坂 勇 次 郎

Degradation and Stabilization of Polyolefin [3]  
Thermal Oxidation and Stabilization of Polyethylene

Masatoshi Kimura  
Noriaki Emura  
Yujiro Kosaka

Influences of the melt index and density on the thermal oxidation rates of various commercial polyethylene resins for film application, and the inhibition using commercial antioxidants for the thermal oxidation of polyethylene resins were studied by measuring rates of oxygen absorption of the samples at 130—170°C. The results of the studies show:

- 1) The lengths of the induction period on the thermal oxidation of commercial polyethylene resins at 150°C are considerably varied between from 150 to 300 minutes with the maker and formulation of the resins. These variances are considered to be attributable to differences in the kind and quantity of antioxidant in the resins.
- 2) The oxidation rates of the purified resins have nothing to do with the melt index and density of the resins, and the oxidation rates are found to be essentially identical.
- 3) In the case of adding the same antioxidant in the same quantity to the purified resins, the melt index and density of the resins do not affect the oxidation rates of the resins, and the same thermal stabilities are shown.
- 4) The ability of commercial antioxidants to inhibit polyethylene oxidation was compared.

## 1. はじめに

ポリエチレンの劣化特に酸化に対する研究は古くから進められており、現在までに色々なことが実験的に確かめられている。ポリエチレンは分子内の分岐が少ないので他のポリオレフィンに比べて比較的酸化劣化を受けにくく、酸化によって水、炭酸ガス、一酸化炭素および低分子量のケトン、アルデヒドや酸が発生し、分子内にもカルボニル、カルボキシル、エステル、アルコール、アルデヒドおよび過酸などの各基が生じ、硬く脆くなる<sup>1, 2)</sup>。またこの様な酸化反応はポリマー分子内における分岐度や不飽和度が多くなる程容易に起る<sup>3, 4)</sup>。酸化速度に

対する分子量や分子量分布の影響はあまり研究されていないが、分子量はそれに対して影響を与えないという報告もあり<sup>3)</sup>、分子量分布が広がると酸化速度は少し速くなるという報告も見られる<sup>4)</sup>。

現在国内では数社でポリエチレン (特に高圧法) が製造されており、色々な用途に応じて非常に種類の銘柄に分けられて販売されている。この様なメーカーや銘柄 (メルトインデックスの密度によって分けられている) の違ったポリエチレンを比較してみた場合、それらの酸化に対する挙動にどの程度の相違があるだろうかという問題についてマクロ的な観点から検討してみた。この場合銘柄が非常に多いので、一応フィルム用グレードのも

のに限り, その中から数種類代表的なものを選んで実験の対称とした。

## 2. 実験方法

使用したポリエチレンの性質を Table 1 に載せた。試料の調整は三つに分けられ, まずこのポリエチレンを 120°C に保った 6"×12" ロールで 10 分間混練した後, 150°C, 100kg/cm<sup>2</sup> で 5 分間圧縮成形して約 0.6mm のシートを作り未精製試料とした。またこれらはいずれも多少の添加剤が混入されているので, この影響を取り除くため Table 1 のポリエチレンを窒素気流中キシレン-メタノール系によって再沈澱を 2 回行ない, 上と同じ条件で圧縮成形して精製ポリエチレン試料とした。この精製ポリエチレンに酸化防止剤を混入するには前報と同様に, 入江鉄工所製 DA50ML 型 50cc ニーダーを使用し

た。すなわち, 15g の精製ポリエチレンを窒素中, 150°C, 70 r.p.m. で 5 分間所定量の酸化防止剤と共に混練した後, ニーダーから取り出して同じ条件で圧縮成形してシートとした。

酸化速度の測定法は第1報・第2報と全く同じであり, シートから切り取った 2×10 cm<sup>2</sup> の長方形の試料の酸素吸収速度を酸素の容積変化を追跡して求めた<sup>5)</sup>。酸化温度は 130~170°C の範囲で適当な温度を選んだ。

ポリエチレンの熱酸化に対する禁止能力を比較するために用いた市販酸化防止剤を Table 2 に示した。DLTP と DLTP は前報でも述べた如く単独で使用するものではないがここでも参考のために用いた。なお, 市販品であるために分子構造の明らかでないものもあるが, 赤外吸収スペクトルから Topanol CA は Yoshinox BB と非常に良く似た構造を持つものである。

Table 1 Polyethylene Samples

Resin	Maker	MI <sup>1)</sup>	D <sup>2)</sup>	Use
A	S	1.80	0.924	General package film
B	S	3.63	0.926	Thin film
C	S	6.73	0.921	General package film
D	U	3.15	0.918	"
E	M	2.80	0.921	"
F	M	3.26	0.923	Lamination
G	N	2.40	0.923	General package film

1) ASTM D 1238-57T, 2160g. wt., 190°C

2) ASTM D 1505-60T, 23°C

Table 2 Antioxidants

Trade name	Source	Composition	M. P. (°C)
DLTP	Yoshitomi Seiyaku	Dilauryl thiodipropionate	42
DSTP	"	Distearyl thiodipropionate	67
BHT	"	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	70
Yoshinox SR	"	4,4'-Thiobis (3-methyl-6-tert-butylphenol)	160
Yoshinox BB	"	4,4'-Butylidenebis (3-methyl-6-tert-butylphenol)	210
Antioxidant 2246	American Cyanamid	2,2'-Methylenebis (4-methyl-6-tert-butylphenol)	130
Irganox 858	Geigy	—	130
Irganox 1076	"	—	54
Irganox 1093	"	—	57
Topanol CA	I. C. I.	Trialkyl phenol type	188
Nonox WSP	"	—	120

3. 実験結果および考察

(1) 熱酸化

まず最初に Table 1 の7種類のポリエチレンより直接調整した未精製試料について酸素中150°Cにおける酸化速度を測定した。Fig. 1 がその結果である。図からわかる様にこれらの試料の誘導期は大体100分から350分の間にあり、同じフィルム用のものでも大分熱安定性に差がある。この違いは酸化防止剤の種類および添加量に関係している。別にこれらのポリエチレンペレット中の酸化防止剤の含量を調べたところ、その順位は Fig. 1 の安定性の順位と大体同じであった。

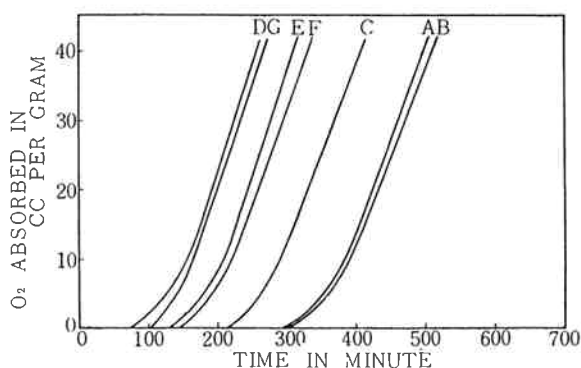


Fig. 1 Rate of oxygen absorption of commercial polyethylene resins for film application at 150°C.

上記の実験では試料中に安定剤が含まれているために密度、メルトインデックスやメーカー等の違いによる酸化速度の違いを調べることはできないので、この点を明らかにするために精製ポリエチレンの酸化速度を比較してみた。酸化温度を150°C一定としたときの7種の試料の酸化速度を Fig. 2 に示した。この場合、酸化速度はほとんど一定でメルトインデックスや密度の相違による影響は明らかには表われていない。強いて言うならばメルトインデックスの小さいものの方が大きいものよりも酸化速度が少し速くなっているとも言えるが、この差は精製過程でのわずかな条件差のために生ずる実験誤差範囲に入る。

メルトインデックスは分子量に最も大きく依存するが密度（または分岐度）や分子量分布の影響もかなり受ける。また密度はポリエチレンの分岐度のみならず分岐の分布や分子量分布などの影響も受ける。従ってメルトインデックスおよび密度でそのポリエチレンの構造を代表させることは困難と考えられるが、一応メルトインデックスを分子量の尺度、密度を分岐度の尺度と考えると Fig. 2 の結果より、ここで検討した範囲 (MI=1.8~6.7, D=0.918~0.926) では高圧ポリエチレンの熱酸化速度は分子量および分岐度の影響をほとんど受けないと言える。通常、市販されているポリエチレン中には少

量の低分子炭化水素が混じっており、この物は酸化速度にある程度影響を与えられ、従って品種によってもこの影響は異なるであろう。しかしポリエチレンを精製する際にこの低分子物は添加剤と共に除かれてしまい、その影響を見ることのできないのでこの実験では無視した。

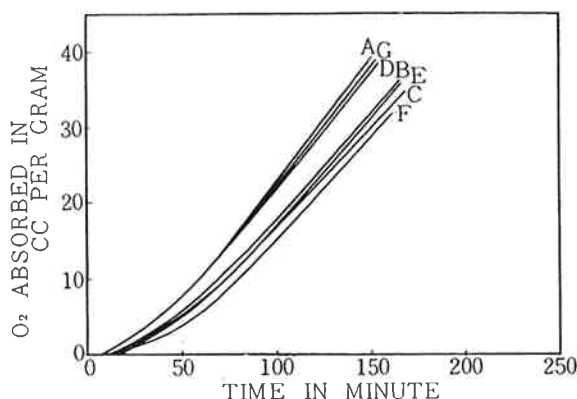


Fig. 2 Oxygen absorption by purified commercial polyethylene resins at 150°C.

150°Cに温度を固定した場合メルトインデックスや密度は酸化速度に影響を与えないということが明らかになったので、さらにこの点を確認するため精製ポリエチレンの酸化速度の温度依存性を調べた。試料として今までの7種の内から代表的なものを3種選んだ。まずメルトインデックスによる影響を見るために試料AとCを選び、さらにメーカーの違いの影響を見るために試料Gを加えた。Fig. 3 がその結果である。この図から各々の誘導期および定常状態での酸素吸収速度を求め温度に対してプロットすると Fig. 4 の如くなり、三つのサンプルは実験誤差範囲内でよく一致した。すなわち、ポリエチレンのメルトインデックスやメーカーが異ってもその酸化速度の温度依存性にも影響を与えないことを示している。なお Fig. 4 から 130~160°Cの温度範囲での酸素吸収速度および誘導期の見かけの活性化エネルギーは両者共 24 kcal/mol となった。

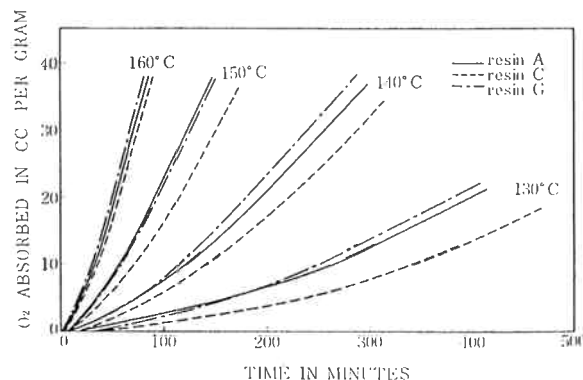


Fig. 3 Effect of temperature on the oxygen absorption of purified commercial polyethylene resins.

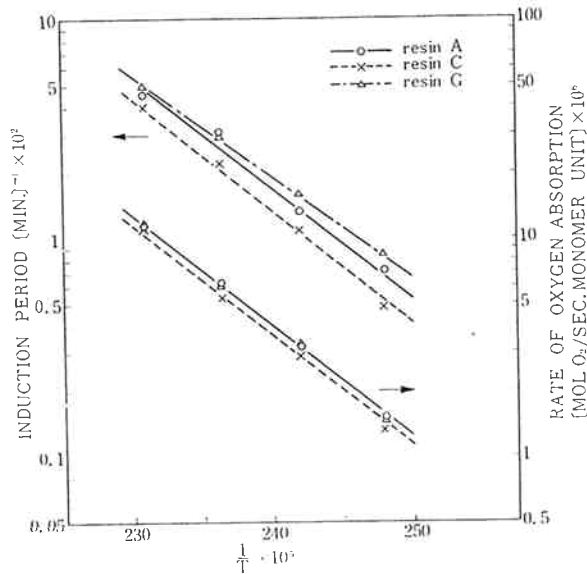


Fig. 4 Oxidation rate vs. temperature in purified commercial polyethylene resins.

(2) 安定化

ポリエチレンの酸化速度はメルトインデックス、密度やメーカーにあまり依存しないことがわかった。この事から同一の酸化防止剤を同量用いてポリエチレンを安定化した時にも、やはりこれらの因子の影響はあらわれず、同じ程度の酸化防止効果を示すだろうということが推察できる。この点を確認するために酸化防止剤としてBHC 0.1 wt %を混ぜた数種のポリエチレンの安定化度を測定した。結果を Fig. 5 に示す。いずれも誘導期は170°Cにおいて10分から150分前後に延ばされた。これらの誘導期の間には少し差が生じているが、メルトインデックスや密度との相関性は認められなかった。

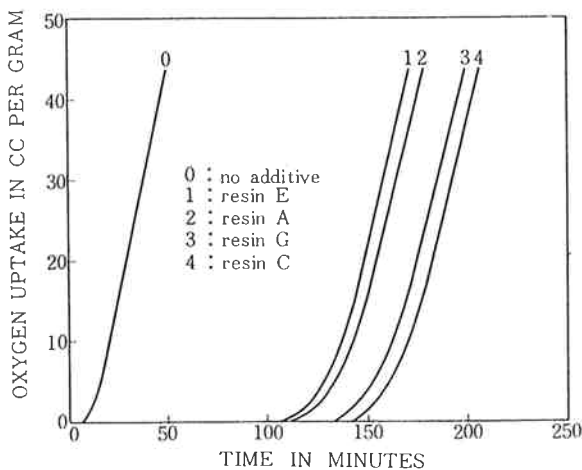


Fig. 5 Oxidation rate of polyethylene resins stabilized by 0.1 wt % of BHT at 170°C.

最後にポリエチレンの熱酸化に対する市販酸化防止剤の禁止能力を比較してみた。ポリエチレンとしては精製した試料Gを、酸化防止剤は Table 2 の11種を使用した。酸化温度は低温では測定時間が長くなるので170°Cとし、酸化防止剤は0.1 wt%混入した。ただし、DLTPとDSTPは単独で使用した場合には禁止能力が小さいので150°Cで測定し、BHTは両クラスを関連づけるために両温度で測定した。各々の誘導期を Fig. 6 に示した。フェノール系チオエーテルである Yoshinox SR は非常に優れた禁止能力を有している。

Antioxidants	Induction Period in Minutes		
	200	400	600
None	(150°C)		
DLTP			
DSTP			
BHT	(170°C)		
None			
BHT			
Antioxidant 2246			
Yoshinox SR			
Yoshinox BB			
RA 858			
RA 1076			
RA 1093			
Topanol CA			
Nonox WSP			

Fig. 6 Effect of commercial antioxidants on the thermal oxidation of resin G. Sample was contained 0.1 wt-% antioxidant.

Fig. 7 はこの時の酸素吸収の状態を示したものであるが、Yoshinox SR と Antioxidant 2246 は酸素の吸収が始まってから酸素吸収速度が一定になるまでの時間が他の酸化防止剤に比べて非常に長くかかっている。特に Antioxidant 2246 は測定を始めた時から酸素の吸収が始まっており、他の酸化防止剤と異った挙動を示している。図に示していない酸化防止剤はすべてBHTやTopanol CA と同じ形の曲線となっている。

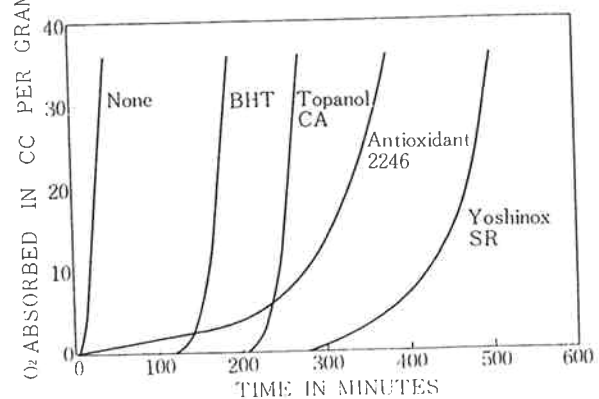


Fig. 7 Oxygen absorption of resin G containing 0.1 wt-% of antioxidant at 170°C.

#### 4. むすび

市販されている数種のフィルム用ポリエチレンを熱酸化した場合の酸化速度におよぼすメルトインデックス、密度およびメーカーの影響と酸化防止剤を添加した時の酸化防止効果について検討した。実験は130~170°Cの高温での酸素吸収速度を酸素の容積変化を追跡して測定した。試料のメルトインデックスは1.8~6.7、密度は0.918~0.926の範囲で変えた。

その結果次のことがわかった。

- 1) 市販ポリエチレンの150°Cにおける熱酸化の誘導期は100~300分であり、メーカー並びに品種によって著しく異なる。これは添加されている酸化防止剤の種類と量が異なるためと考えられる。
- 2) これらのポリエチレンを精製し添加剤を除くと、メルトインデックスおよび密度のいかんによらずその酸化速度はほとんど同一となる。
- 3) 同じ酸化防止剤を同量加えた場合、その酸化防止効果はメルトインデックスおよび密度の影響をほとんど受けない。
- 4) 市販されている各種酸化防止剤を比較し、酸化防止効果についての知見を得た。

#### 文 献

- 1) E. M. Bevilacqua, E. S. English : J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1691 (1964)
- 2) J. P. Luongo : J. Polymer Sci., **42**, 139 (1960)
- 3) B. Baum : J. Appl. Polymer Sci., **2**, 281 (1959)
- 4) T. H. Meltzer, J. J. Kelley : J. Appl. Polymer Sci., **3**, 84 (1960)
- 5) 木村, 江村, 小坂 : 東洋曹達研究報告, **9**, 28 (1965)