

ポリオレフィンの劣化と安定化 (第1報)

アイソタクチック・ポリブテン-1の酸化機構

木 村 正 歳
江 村 徳 昭
小 坂 勇 次 郎

Degradation and Stabilization of Polyolefin [1] Mechanism of Isotactic Polybutene-1 Oxidation

Masatosi Kimura
Noriaki Emura
Yujiro Kosaka

The mechanism of the oxidative degradation of isotactic polybutene-I at 130—180°C was studied by volumetric method of oxygen, IR-method and gas-chromatographic method.

An activation energy of 9.7kcal/mol was obtained for the oxidation of isotactic polybutene-I, and volatile oxidation products identified were formaldehyde, acetaldehyde, ethyl alcohol, methyl ethyl ketone, acetic acid, propionic acid and water which was main product.

From considerations of experimental data, it seems most reasonable to conclude that the diffusion of oxygen into the polymer film is a rate determining step in the reactions, while isotactic polybutene-I oxidation reactions are radical chain reactions similar to isotactic polypropylene oxidation in which the decomposition of hydroperoxide groups formed at the first step initiate this reaction.

1. ま え が き

ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン類は比較的熱や光によって酸化され易く、それに伴って機械的・物理的性質が劣化する。これらポリオレフィンの酸化についての研究は現在までに数多くなされているが、その多くは温度、結晶化度及びその他の熱的条件の酸化速度に対する影響を検討したものであり、その他2・3酸化生成物の方面からの研究も行なわれている。その結果、現在までには次の事柄が明らかになっている。

ポリオレフィンの自己酸化は、よく似た分子構造を有する低分子飽和炭化水素の場合とよく似ており、酸化機構は酸素の最初の攻撃によって生ずるヒドロパーオキシドがラジカル発生源として働くラジカルの連鎖反応である。飽和炭化水素では、近くの置換基の影響などもあるが、第三級炭素が最もラジカル攻撃を受け易く、次いで

第二級炭素となり、第一級炭素は最も攻撃されにくい。したがってポリオレフィンにおいても、分子鎖中に第三級炭素原子を多く含むもの程すなわち分岐度の大きいもの程酸化されやすく、ポリエチレンがアイソタクチック・ポリプロピレンに比べて比較的酸化されにくいのもこのためである。また、ポリマー鎖中に生じたラジカルが次の攻撃をする場合分子間及び分子内攻撃の二通りがあり、分子内攻撃ではβ位の炭素への攻撃が最も容易に起る。アイソタクチック・ポリプロピレン等のように一つおきに第三級炭素原子が存在する場合はポリエチレンよりも分子鎖に沿って進行する分子内反応がより容易に起る。

低分子炭化水素を酸化すると非常に多くの酸化生成物ができるが、ポリオレフィンたとえばポリエチレンなどの酸化生成物で今までに確認し得たものは、揮発性低分子量化合物のアセトン、アセトアルデヒド、一酸化炭素、

炭酸ガス、水、ホルムアルデヒド、辛酸及び酢酸の割合少数のものである。

しかし、今まで行なわれた研究の中で、アイソタクチック・ポリブテン-1の酸化についての研究は非常に少なく、この酸化機構を推定するためのデータも漠然としか得られていない。本報では、アイソタクチック・ポリブテン-1の酸化機構についての所見を得るために、熱的条件及び酸化生成物の方面からの検討を行なった。

2. 実験方法

〔1〕 装置及び試料

ポリオレフィンの酸化速度は図1のごとき装置による酸素の吸収速度より求めた。使用した反応容器は内径3cm、全長20cmのバイレックス製ガラス容器である。

アイソタクチック・ポリブテン-1(以下単にポリブテン-1と略す)の試料調整は次のとおりである。試作品のポリブテン-1中に含まれる不純物を除くために熱キシレンに溶解後メタノールにて再沈澱させ、洗滌・滷過・乾燥した。乾燥した粉末状のポリブテン-1を150°C、150kg/cm²で適当な厚さの金枠を用いて圧縮成形し、できたシートから2×10cm²の長方形に切り取り以下の実験に供した。試験片の厚さは必要に応じて0.5、0.2、0.1及び0.05mmの金枠を用いることによって変えた。

ポリブテン-1との比較実験のために用いたポリエチレンとアイソタクチック・ポリプロピレン(以下単にポリプロピレンと略す)はいずれも市販品であり、その種類と性質を表1に示した。これらの試料もポリブテン-1と全く同じ条件で再沈澱した後圧縮成形した。(ただしポリプロピレンの圧縮成形は170°Cで行なった。)

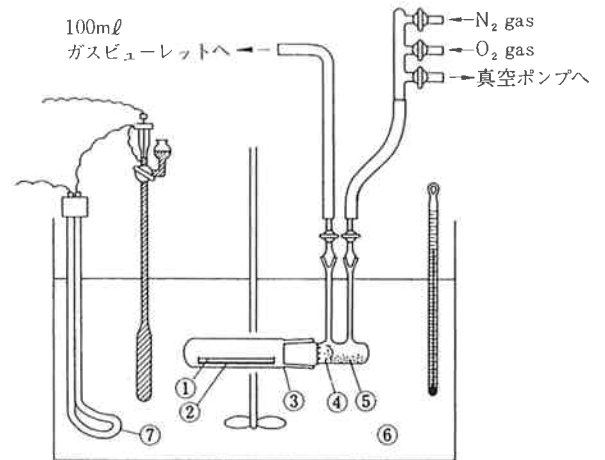


図1 反応装置略図

- ①試料, ②ガラス箱, ③反応容器30φ×200L
- ④ガラス綿, ⑤吸収剤, ⑥シリコンオイル
- ⑦500Wヒーター

表1 使用したポリオレフィンの性質

グレード	メーカー	D*1	MI*2	[η]*4
スミカセン G 801 (PE)	住友	0.918	20	0.84
ハイゼックス 2000 J (PE)	三井石油	0.955	3.5	1.4
ノーブレン JH-G (PP)	三井石油	0.908	2.7*3	—
試作品ポリブテン-1	—	0.909	0.8	2.43*5

*1 密度勾配管法による。23°C

*2 ASTM D 1238—57Tによる。190°C, 2160gr 荷重。

*3 ASTM D 1238—57Tによる。230°C, 2160gr 荷重。

*4 130°C テトラリン溶液で測定。

*5 115°C デカリン溶液で測定。

〔2〕 実験操作

酸素吸収速度は次のようにして測定した。試験片を縦10cm、横2cm、深さ4mmのガラス箱に入れ、これを反応容器内に水平に置き、その横に酸化中に生成する揮発性物質を吸着する Linde No. 5A molecular sieves 5gを置いた。(揮発性物質の発生は装置内のガス容積測定の誤差の原因となる。) 装置内を窒素ガスで置換した

後、所定の温度に加熱した。測定温度に約10分間保ってから真空ポンプで装置内をできるだけ減圧にし、酸素ガスを導入して酸化を開始して所定時間毎に装置内の酸素ガスの容積変化をビューレットにて求めた。

赤外吸収スペクトルの測定は岩塩セル上に21mmφのシンチュウ・リングを置き、その中に厚さ0.24mmの円形の試験片をはさんで酸素を吸収させたものについて行ない、酸素吸収量と赤外吸収スペクトルの関係を調べ

た。通常の測定には簡易卓上型島津 I R 27 C を用い、精度を必要とする試料については島津 A R 275-II S を用いた。

極限粘度は Ubbelohde 希釈型粘度計を用い、115°C デカリン溶液の粘度測定より得た。すなわち、上記の $2 \times 10 \text{ cm}^2$ のガラス箱内で酸素を吸収させた試料を 0.5% 安定剤 (アイオノール) を含むデカリンに溶解し、粘度を測定して酸素吸収量と極限粘度の関係を検討した。この場合、酸化温度はすべて 150°C とした。

ポリブテン-1 の酸化に伴って生成する低分子酸化生成物の同定は次の方法で行なった。反応容器内に試験片を置き、170°C に加熱しながら約 1 l/hr の速度で酸素を流し、反応容器内よりでてきたガスを氷水ならびに -70°C のメタノール・ドライアイスで冷却して揮発性酸化生成物を捕集し、島津 G C-1 A 型ガスクロマトグラフで生成物を確認した。

3. 実験結果及び考察

[1] 酸素吸収速度

一定温度における種々の厚みの試料の単位重量当りの酸素吸収速度を図 2 に示した。図より明らかなごとく試料が厚くなるにしたがって直線部分の傾斜すなわち酸素吸収速度は減少している。ところが、このデータを単位表面積当りの酸素吸収速度に換算すると図 3 のように試料の厚みには無関係に酸素吸収速度は一定となった。

C. A. Russell ら¹⁾は、試料の厚さに比例して誘導期間が変化すると報告しているが、われわれの場合には試料の厚さが 0.15~0.63mm の間では誘導期間の変化はほとんどなかった。

次に、表面積と厚さを一定にして温度を変えた時の酸素吸収速度の変化を図 4 に示した。各々の温度における酸素吸収速度の対数を $1/T$ に対してプロットして求めた見掛けの活性化エネルギーは 9.7 kcal/mol となった。

以上の結果、すなわち (1) 単位表面積当りの酸素吸収速度が試料の厚さに無関係であること、(2) 誘導期間の長さが試料の厚さに無関係であること、(3) 見掛けの活性化エネルギーが小さいことはいずれも酸素のポリマーフィルム内部への拡散が酸化反応の律速段階となっていることを支持する。たとえば、(2) の項に対しては次のように説明することができる。誘導期間を、ポリマーフィルム内で連鎖反応開始をするに必要な酸素又はヒドロパーオキシドの濃度に達するまでの時間と考えるならば、反応速度が酸素の拡散速度に比べて非常に速い場合 (拡散律速の場合) には、酸素はポリマーフィルムの表面部分で直ちに消費されてヒドロパーオキシド基を

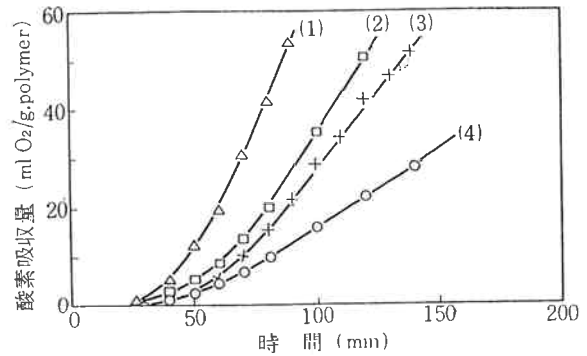


図 2 単位重量ポリマー当りの酸素吸収速度 (at 130°C) フィルム厚み; (1) 0.15, (2) 0.25, (3) 0.34, (4) 0.63mm

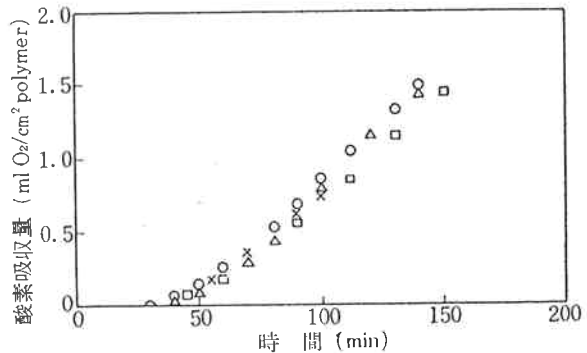


図 3 単位表面積当りの酸素吸収速度 (at 130°C) フィルム厚み; (x) 0.15, (□) 0.25, (△) 0.34, (○) 0.63mm

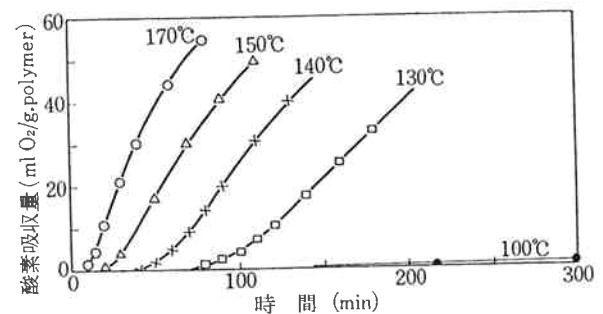


図 4 酸素吸収速度の温度依存性 (フィルム厚み 0.58mm)

作り、フィルムの内部はあまり関与せずしたがって誘導期間の長さはフィルムの厚さに関係されない。

今までに報告されたポリプロピレン酸化の見掛けの活性化エネルギーは 20~30 kcal/mol の範囲であり^{2,3,4)}、これらに比べてここで得たポリブテン-1 の値は非常に小さい。一方、W. L. Hawkins ら⁵⁾は誘導期間の温度依存性からポリプロピレンの活性化エネルギーを求め 26 kcal/mol という値を得ているが、ポリブテン-1 についてこれと同じ計算をすると 22.3 kcal/mol となりほぼ

同じ値となった。(図5)

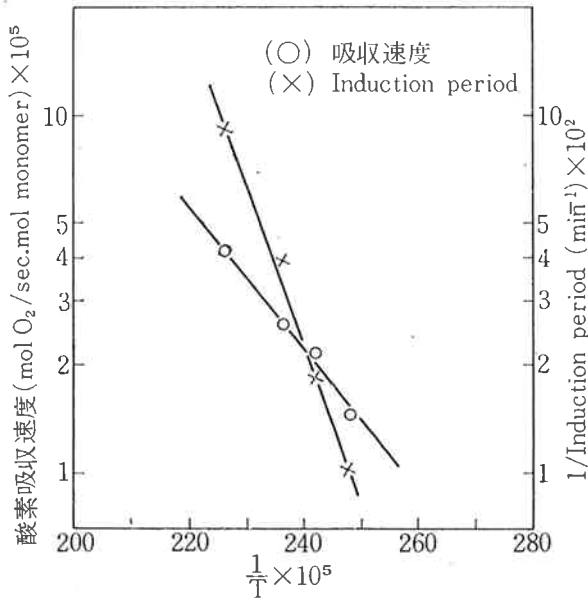


図5 酸素吸収速度の温度依存性

150°Cにおいて空气中で酸化した時の酸素吸収速度は純酸素の場合の約半となった。

〔2〕 極限粘度

酸化したポリブテン-1の極限粘度の測定結果を図6に示した。図のように酸化初期に急激に極限粘度が減少するが、その後は酸素吸収量とほとんど比例しながらゆっくりと減少した。これは酸化の初期においては主としてポリマー鎖の切断が起り、その後にはポリマー鎖の切断よりはむしろ他の酸化反応が主に起っていると考えられることができるし、また次のような推察もなし得るであろう。たとえば、ポリマー鎖の切断が大部分その分子鎖の中央付近で起ると仮定すれば 2^{-n} 倍つつ分子量は低下して行き、したがって初期の切断は大きく粘度に影響を与えるが徐々にその変化は小さくなってくるであろう。

そこで分子量の変化を調べるとよいのであるが、この実験で測定した極限粘度から粘度式を用いて分子量を求

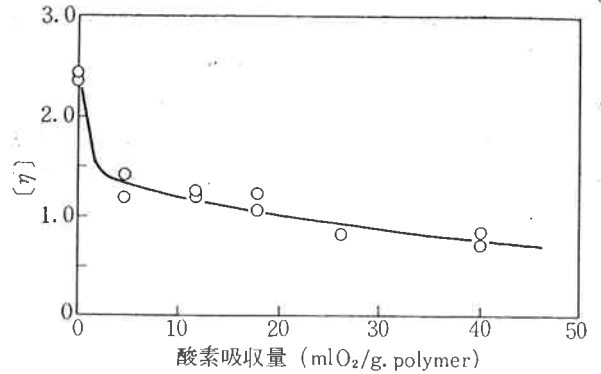


図6 極限粘度の変化

めて比較するのは適切ではない。それは、酸化を受けたポリブテン-1中には種々の官能基が存在しており、ポリブテン-1の分子量算出に用いられる粘度式がそのまま適用できないからである。極限粘度は単に分子鎖の切断のみによって変化するものではなく、分子構造の変化も大きく依存していると考えられる。

窒素気流中150°C、30分間の加熱では極限粘度はほとんど変化しなかった。

〔3〕 赤外吸収スペクトル

酸化は150°Cで行なった。酸化前のポリブテン-1フィルムの赤外吸収スペクトルを図7に示しているが、酸化後には1650~1800 cm^{-1} のC=O領域と3200~3800 cm^{-1} のOH領域に著しい吸収が現われた。島津AR275-II Sにより正確に測定した結果、これらのスペクトル中にはJ. P. Luongoら⁶⁾が述べているように次の官能基による吸収が含まれていた。

- 3560 cm^{-1} ; -OOH, 3400 cm^{-1} ; -OH,
- 1777 cm^{-1} ; RC(O)OOH,
- 1770 cm^{-1} ; RC(O)OOR,
- 1747 cm^{-1} ; RCOOR, 1735 cm^{-1} ; RCHO,
- 1720 cm^{-1} ; RCOR, 1708 cm^{-1} ; RCOOR,
- 1690 cm^{-1} ; -CH=CH-CO-

OH領域及びC=O領域の吸収強度が酸素吸収量に対し

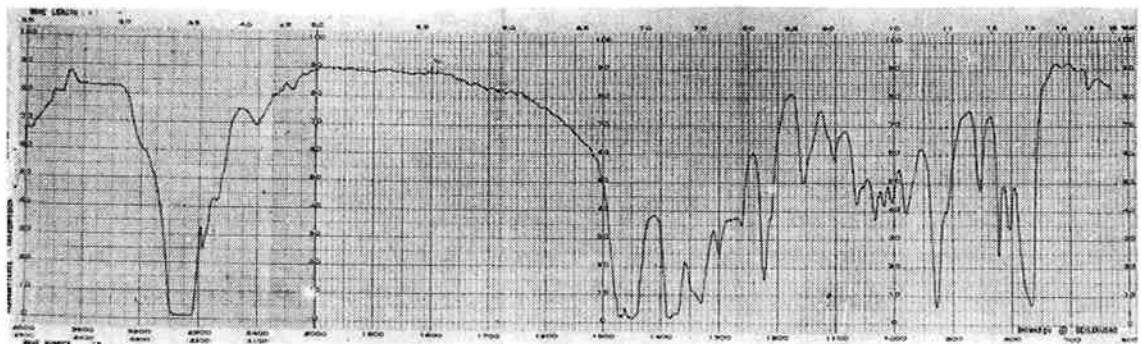


図7 試作品ポリブテン-1の赤外吸収スペクトル

て変化して行く状態を定性的に求めるために簡易卓上型 IR で測定して、CO 領域の吸収面積と OH 領域の吸収深さをグラフに表わしたものが図 8 である。この関係は定性的なものであるけれど、CO 及び OH 領域の吸収強度 (すなわち CO 及び OH の濃度) は酸素吸収量に比例している。

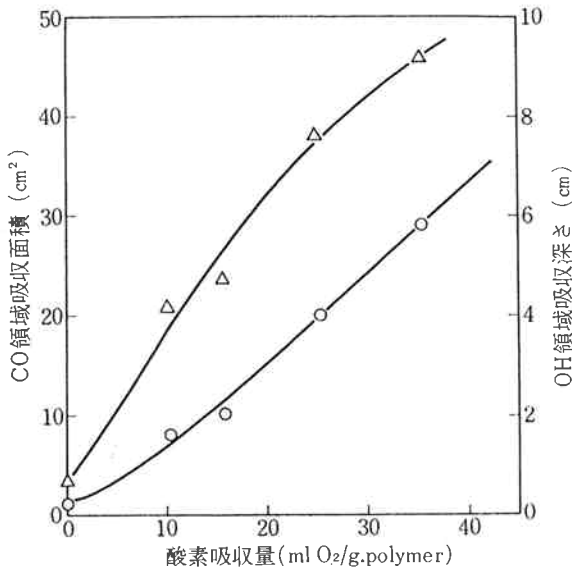


図 8 OH 及び CO 領域吸収強度の変化
(○) CO 領域, (△) OH 領域

[4] 酸化生成物

酸化温度 170°C, 酸素流量 1.0 l/hr の条件で約 2 g のポリブテン-1 を 7 時間酸化し, 酸素とともに流出した低分子量酸化生成物を約 0.4cc 捕集した。この捕集液中に含有される成分をガスクロマトグラフ法により調べた結果, 図 9 の如く大小約 10 種類のピークが認められた。そして, これらの物質を同定するために生成可能と思われる既知の化合物を原液に次々に加えてピークの変化を調べた結果, 次の化合物を確認することができた。図 9 のピーク (1) はアセトアルデヒド, (2) はエタノール, (3) は水, (4) は酢酸, (5) はプロピオン酸であった。更に, ピーク (6) について直接同定はしなかったが, 保持時間の相対的な長さの比較から考えてメチルエチルケトンと思ってよいであろう。

また, 廃棄酸素ガスを水に通じ, その水に 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジンの 2 N-塩酸水溶液を加えると比較的少量の黄色沈殿が生成し, その粗融点は 141°C であった。これはホルムアルデヒドの 2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾン (mp 166°C) であろう。しかし, 上記のガスクロマトグラムにはホルムアルデヒドの酸化により生ずるギ酸のピークは認められなかった。ホルムアルデヒドは沸点が非常に低いために酸化される前に酸化装

置外にでて行き, ギ酸にまでなり得なかったものと思われる。

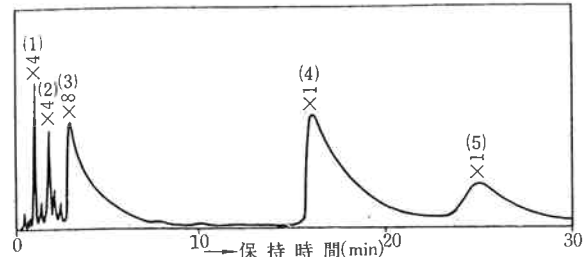


図 9 揮発性酸化生成物のガスクロマトグラム

カラム: サクシネート・ポリエステル 3m, 温度: 102°C
(1) アセトアルデヒド, (2) エタノール, (3) 水, (4) 酢酸
(5) プロピオン酸, (6) メチルエチルケトン

酸化生成物の生成比をガスクロマトグラムのピーク面積から求めたところ表 2 のごとくほとんどが水であった。また, 130°C, 7 時間の酸化で捕集された酸化生成物の量は約 0.05cc であり, そのガスクロマトグラムは図 9 と同じ形であった。酸化生成物の生成比も表 2 に示されるごとく大差はなかった。

表 2 揮発性酸化生成物の生成比

生成物	170°C 酸化	130°C 酸化
H ₂ O	79	86
CH ₃ COOH	12	8
C ₂ H ₅ COOH	3.4	2.5
C ₂ H ₅ COCH ₃	1	0.5
C ₂ H ₅ OH	2	1
CH ₃ CHO	2	2

E. M. Bevilacqua ら⁷⁾ はポリエチレンやポリプロピレン酸化においてアセトアルデヒド, 酢酸, ギ酸と大部分の水のほかにアセトンの生成を認めているが, 本実験でのガスクロマトグラムの main peaks 中にはアセトンのものは存在しなかった。しかしポリブテン-1 の分子構造から考えてアセトンよりもメチルエチルケトンのできる反応の方が妥当であり, 図 9 のピーク (6) はそれを示している。

現在までにポリエチレンやポリプロピレン酸化において確認された酸化生成物は炭酸ガス, 一酸化炭素, 水, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, アセトン, ギ酸および酢酸であるが, われわれはポリブテン-1 の酸化において, 更にアルコールとメチルエチルケトンの生成を認めた。^{3, 4, 8)}

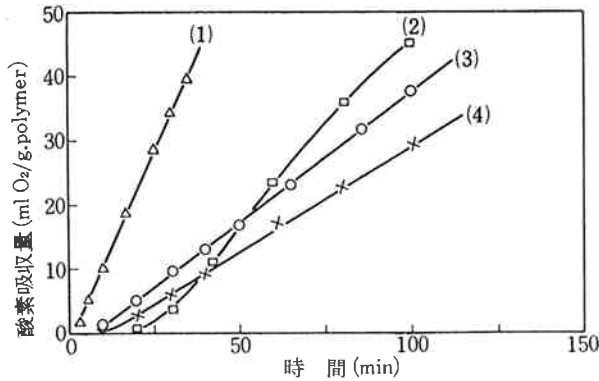


図10 各種ポリオレフィンの酸素吸収速度 (at150°C)
 (1)ノーブレンJH-G, (2)試作品ポリブテン-1
 (3)スミカセンG801, (4)ハイゼックス2000J

このように酸化生成物がポリプロピレンの場合と同系統であったことから、ポリブテン-1はポリプロピレンと同じ機構で酸化を受けると推定される。

〔5〕 各種ポリオレフィンの酸化速度の比較

スミカセン (低密度ポリエチレン), ハイゼックス (高密度ポリエチレン) とノーブレン (ポリプロピレン) の酸化速度をポリブテン-1のそれと比較した。その一例として 150°C における各々の酸素吸収速度を図10に示し, 更に 2, 3 の異なった温度下での上記ポリマーの酸素吸収速度及び見掛けの活性化エネルギーの関係を図11に示した。

これらのデータにおいて, ポリプロピレンとポリブテン-1は大体同じ活性化エネルギーであり, ポリエチレンはそれより大きくしかも高密度, 低密度ともほとんど同じ値を示した。これらの結果からポリプロピレンとポリブテン-1の酸化はいずれも拡散律速で, 同じ酸化機構を経ていることが推察できる。

〔6〕 酸化機構に対する考察

ラジカルの連鎖による酸化反応では多種類の反応が起っているが, その内の一例として次のような反応を考えることができるであろう。

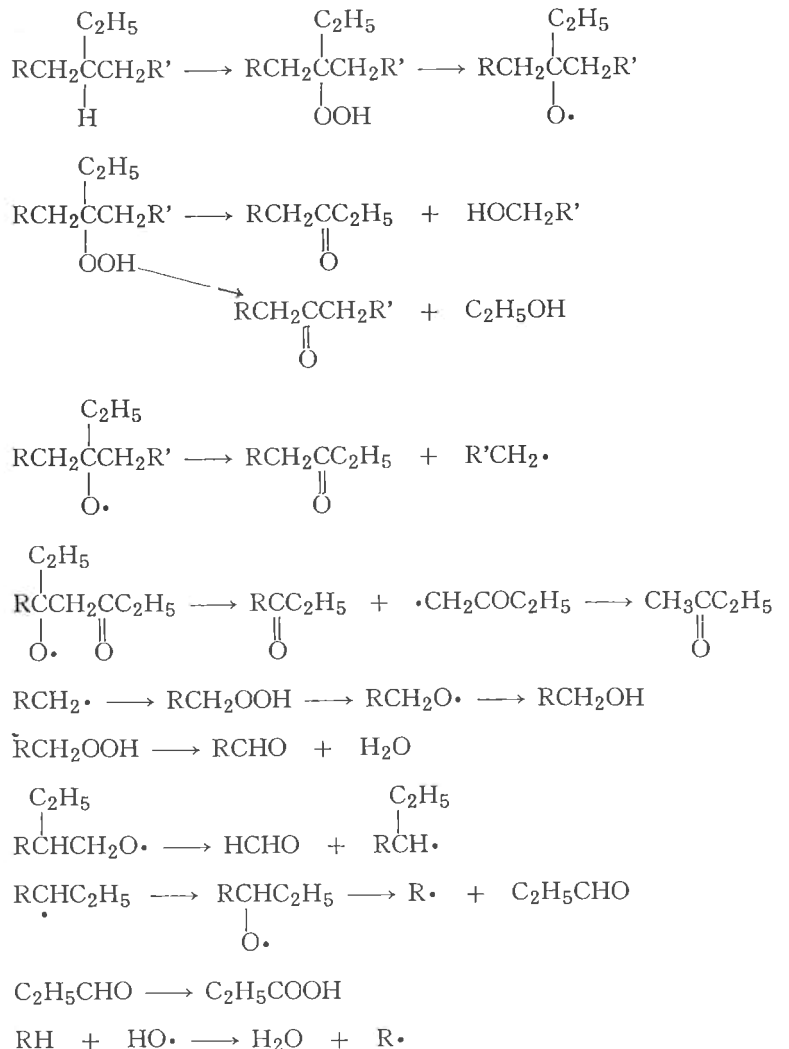


図11 各種ポリオレフィンの酸素吸収速度の温度依存性
 (1)ノーブレンJH-G, (2)試作品ポリブテン-1
 (3)スミカセンG801, (4)ハイゼックス2000J

4. むすび

アイソタクチック・ポリブテン-1の酸化機構を検討するために、130~180°Cの高温下における酸素吸収速度の測定、酸化されたポリブテン-1の極限度の変化の測定および低分子量酸化生成物の確認等を行なった。その結果次の諸点が明らかになった。

- (1) ポリブテン-1は他のポリオレフィンと同様に高温下では極めて容易に酸化し、分解する。
- (2) 酸化初期において極限粘度は非常に速かに減少するが、酸素吸収量 5 ml O₂/g polymer 以上ではゆるやかな減少を示す。
- (3) 酸化されたポリブテン-1中にはポリプロピレンの場合と同様に過酸化物、アルコール、酸、ケトン等の存在が認められた。
- (4) 揮発性酸化生成物の内で水、アセトアルデヒド、アルコール、メチルエルケトン、ホルムアルデヒド、酢酸、プロピオン酸の生成が確認された。しかしそれらの生成比では水が大部分を占めていた。
- (5) 実験に用いた四種のポリオレフィンの見掛けの活性化エネルギーは次の通りであった。(各 kcal/mol)
 スミカセン ; 21.0, ハイゼックス ; 20.0
 ノーブレン ; 11.3, ポリブテン-1 ; 9.7

(6) 以上のことより、ポリブテン-1はポリプロピレン等と同様に酸化反応の第一段階でできたヒドロパーオキシ基が反応開始剤として働くラジカル連鎖機構で酸化を受け、反応は酸素の拡散律速であるという結論を得た。

文 献

- 1) C. A. Russell and J. V. Pascale ; J. Appl. Polymer Sci., **7**, 959 (1963)
- 2) L. Dulog, E. Radlmann and W. Kern ; Makromol. Chem., **60**, 1 (1963)
- 3) D. Rysavy, L. Balaban, V. Slavik and J. Ruza ; Polymer Soc. USSR, **3**, No. 5, 855 (1962)
- 4) S. S. Stivala, L. Reich and P. G. Kelleher ; Makromol. Chem., **59**, 28 (1963)
- 5) W. L. Hawkins, W. Matreyek and F. H. Winslow ; J. Polymer Sci., **41**, 1 (1959)
- 6) J. P. Luongo ; J. Polymer Sci., **42**, 139 (1960)
- 7) E. M. Bevilacqua, E. S. English and J. S. Gall ; J. Appl. Polymer Sci., Vol. 8, 1691 (1964)
- 8) F. Grafmüller ; Makromol., Chem., **40**, 161 (1960)