

エチレン-酢酸ビニル共重合体の劣化と安定化 (第3報)

酸素吸収速度の検討

木 村 正 歳*
江 村 徳 昭*
植 村 勝*
小 坂 勇 次 郎*

Degradation and Stabilization of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers [III]

A Study on the Rate of Oxygen Absorption

Masatoshi Kimura
Noriaki Emura
Masaru Uemura
Yujiro Kosaka

Oxygen absorption rate and weight change of ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers with various vinyl acetate (V.Ac) contents were discussed in the temperature range of 150—190°C. In addition, the effect of antioxidants for EVA copolymers was evaluated. The results were as follows.

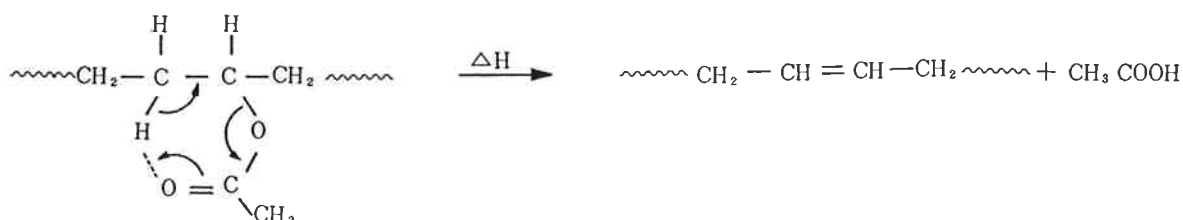
1. With the increase of the V.Ac contents in copolymers,
 - a. thermal stability decreased,
 - b. weight loss of copolymers exposed to hot air increased,
 - c. gel contents in oxidized copolymers decreased.
2. An activation energy of 17 kcal/mol was obtained for the rate of oxygen absorption of a copolymer (MI; 1.53, V.Ac content; 16.6%)
3. In the evaluations of eleven typical antioxidants, it has been found that 4,4'-thiobis (6-tert-butyl-m-cresol) was the most suitable to inhibit the thermal oxidation of EVA copolymers.
4. By the investigation of the combination systems of 4,4'-thiobis (6-tert-butyl-m-cresol) with some dialkyl thiodipropionates, it was found that these combinations also showed good effects equal to or higher than 4,4'-thiobis (6-tert-butyl-m-cresol) alone.

1. はじめに

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (以下 EVA と略す) は主にフィルム, モールドおよび hot melt adhesion などの用途に使われ, 長所として柔軟性, 透明性および耐寒性を有している。しかし, EVA はポリエチレンやエチレン-エチルアクリレート共重合体にくらべて熱安定性が悪い。これは側鎖となっているアセトキシ基に起因

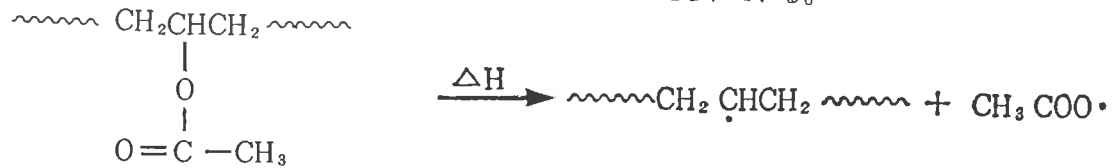
するものである。現在までに, ポリエチレンやポリプロピレンの酸化および安定化に関する研究は非常に多く行われているが, EVA に関する研究はわずかしかなく, 特に安定化についての報告はほとんど見当たらない。

E.M. Barrell ら¹⁾ は, EVA が熱に不安定なのは, 次の反応により脱酢酸が起りやすく, ポリマー鎖中に二重結合が生じるためであると述べている。



*日本ポリケミカル(株)研究所

村瀬ら²⁾は、酢酸ビニル含量の異なる数種の市販EVAを用いて、赤外吸収スペクトル解析やギヤーオープンテストによる重量変化の追跡などの手法によって、酸化に関する研究を行なっている。その結果、酢酸ビニル含量



一方、当研究所においても、EVAの熱安定性に関する2, 3の研究が熱天秤法³⁾・pH method 法⁴⁾・melt flow rate 法⁵⁾などによってなされている。

本報はEVAの熱安定性におよぼす酢酸ビニル含量(以下酢ビ含量と略す)の影響を明らかにすること、およびEVAの安定化のための酸化防止剤の評価を目的として検討した。ポリマーの熱安定性測定法として種々の方法が開発されているが、ここでは主に酸素吸収法を用いた。

2. 実験方法

[1] 試料

実験に用いたEVAの性質をTable 1に示す。いずれも酸化防止剤その他の添加剤は含有されていないが、PE-Aだけは10ppmの2,6-di-tert-butyl-p-cresolを含んでいる。

これらの樹脂を150°Cに保ったmixing roll (12" × 6", 回転数; 前16rpm, 後14rpm)で10分間混練して所

の増加と共に熱安定性が悪くなり、また105~145°Cの低温度でもゆるやかなアセトキシ基の脱離が起ることを指摘している。しかし、ここでは上式とは異り次の切断反応が考えられている。

Table 1 Properties of EVA Copolymers

Resin	MI	Density	V.Ac (wt%)
PE-A	3.02	0.9234	0
EVA-A	1.53	0.9368	16.6
" B	1.54	0.9415	19.5
" C	20.3	0.9406	18.0
" D	3.96	0.9496	25.7
" E	11.5	0.9702	38.0
" F	3.39	—	3.5
" G	2.64	—	13.9
" H	3.30	—	25.3

定量の酸化防止剤を加えた後、厚さ2mmのシートに圧縮成形した。酸化防止剤を加えないサンプルも同じ条件で混練・圧縮成形した。酸素吸収速度はこのシートから12×100mmの長方形試験片を切り取って測定し、重量変化の測定には30×30mmの試験片を用いた。

酸化防止剤はTable 2に示されるように、フェノール系・アミン系・リン系・イミダゾール系など11種の化合物を市販品から得た。

Table 2 Antioxidants Used in This Study

No.	Composition	M.W.	M.P.	Appearance
1	Dilauryl-thio-dipropionate	515	42 °C	White Powder
2	Distearyl-thio-dipropionate	683	67	" "
3	2,6-Di-tert-butyl-p-cresol	220	70	White Cryst.
4	4,4'-Thiobis (6-tert-butyl-m-cresol)	359	160	White Powder
5	4,4'-Butylidenebis (3-methyl-6-tert-butylphenol)	383	210	" "
6	N,N'-di-β-naphthyl-p-phenylene diamine	360	225	Gray Powder
7	2-Mercaptobenzimidazole	150	285	Light Yellow P.
8	Tri-(nonyl pheoyl) phosphite	365	—	Light Yellow L.
9	Lauryl stearyl thiodipropionate	599	50	White Granule
10	1,1,3-Tris (2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butyl phenyl) butane	545	188	White Cryst.
11	Organic Chelator*	—	—	Clear Liquid

* Supplied by Adeka Argus Chemical, trade name is "Mark C".

[2] 装置および操作

EVAの酸素吸収速度はFig. 1に示される装置によって測定した。すなわち、12×100mmの試験片を重量測定後、磁製ポート(内寸; 幅16×長さ100×深さ100

mm)に入れてガラス製反応容器内に水平に置き、その横に乾燥剤としてmolecular sieves (Linde No. 5AまたはNo. 4A)を約5g入れた。装置内を窒素ガスで置換した後、所定温度(±1°C)に保った油浴に浸し、約

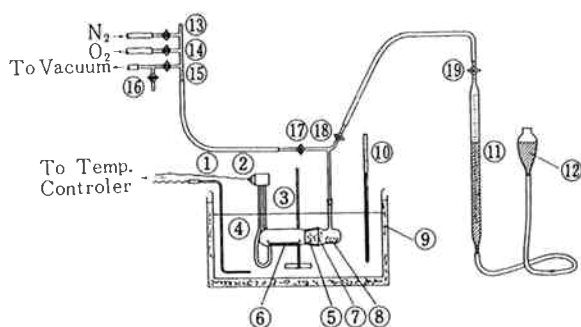


Fig. 1 Apparatus for oxidation studies

- | | |
|------------------------------|-----------------------|
| ① Thermocouple | ⑦ Glass wool |
| ② Heater (1kw) | ⑧ Desiccant |
| ③ Stirrer | ⑨ Asbestos |
| ④ Silicon oil bath | ⑩ Thermometer |
| ⑤ Reaction vessel (40φ×250L) | ⑪ Gas burette (25ml) |
| ⑥ Boat and Sample | ⑫ NaCl sat. aq. soln. |
| | ⑬~⑰ Glass cocks |

5分間放置した。試料が溶融しているのを確認して、そのままの状態のまま真空ポンプにより装置内を減圧した。約1分間吸引した後、装置内およびガスビューレットに酸素を満し、直ちにコック⑬を閉じて酸化を開始した。所定時間ごとの酸素の容積変化をビューレットで求め吸収速度を得た。測定は20~25ml/gの酸素吸収がなされたところで打切った。これは先の研究^{6,7)}で、約15ml/gの酸素吸収ではほぼ一定速度に達することが認められていたためである。

熱空気浴中での酸化は東洋精機製アニーリングオープンで行なった。この実験は酸素吸収とは別な観点から、熱空気中でのEVAの変色および重量変化の様子を調べたものである。すなわち、30×30mmの試験片(約2g)を80φの時計皿にのせて重さを秤量した後、165°Cの空気中で加熱した。所時間加熱した後オープンから取り出し、デシケーター内で20分間放冷して重量を求めた。変色テストは加熱後のサンプルをはぎ取りやすくするためにテフロンシート上で行なった。

3. 実験結果および考察

高温下でのポリオレフィンの酸素吸収は、一般に Fig.

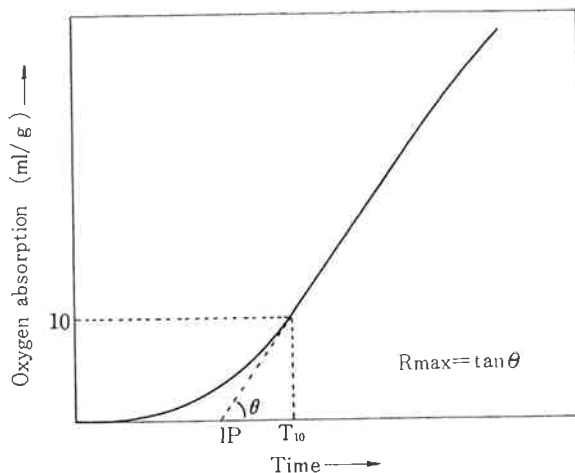


Fig. 2 Typical curve of oxygen absorption for polyolefin oxidation at a high temperature.

2のような曲線で示される。本報では酸化速度を表わすための数値とし、 T_{10} 、IP および R_{max} を用い、おの次のように定義した。

T_{10} ; 10ml/g の酸素吸収に要した時間, min.

IP; 酸素吸収が定常に達するまでの時間, Induction Period, min.

R_{max} ; 定常状態での酸素吸収速度, ml/g·min.

Fig. 2 でわかるように、 T_{10} は定性的には IP と同様に誘導期を意味するものである。IP はグラフの目盛りのとり方によって多少値が変わるので、むしろ、 T_{10} の方がより不偏的であろう。

[1] EVAの熱酸化

1) EVAの酸素吸収速度

150~190°C における EVA-A の酸素吸収曲線を Fig. 3 に示す。Table 3 にまとめたこれらの結果の Arrhenius plot を Fig. 4, 5 に示す。この図中には酸化防止剤を含む EVA-A から得られた値もプロットした。

上の Arrhenius plot から T_{10} および R_{max} のみかけの活性化エネルギー (E_a) を求めて Table 4 に示した。Fig. 4 の EVA-A の T_{10} が 170~180°C 附近で

Table 3 Effect of Temperature on the Thermal Oxidation of EVA Copolymers

Resin	V.Ac (%)	Temp. (°C)	T_{10} (min)	IP (min)	R_{max} (ml/g.min)
EVA-A	16.6	160	70	37	0.294
" B	19.5	"	73	—	—
" D	25.7	"	71	—	—
PE -A	0	"	89	56	0.294
EVA-A	16.6	170	41	18	0.440
" A	16.6	180	29	15	0.725
" D	25.7	"	29	15	0.700
" A	16.9	190	21	10	0.933

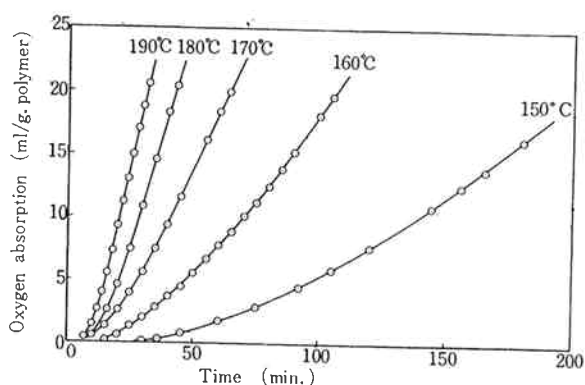


Fig. 3 Oxidation curves for EVA-A

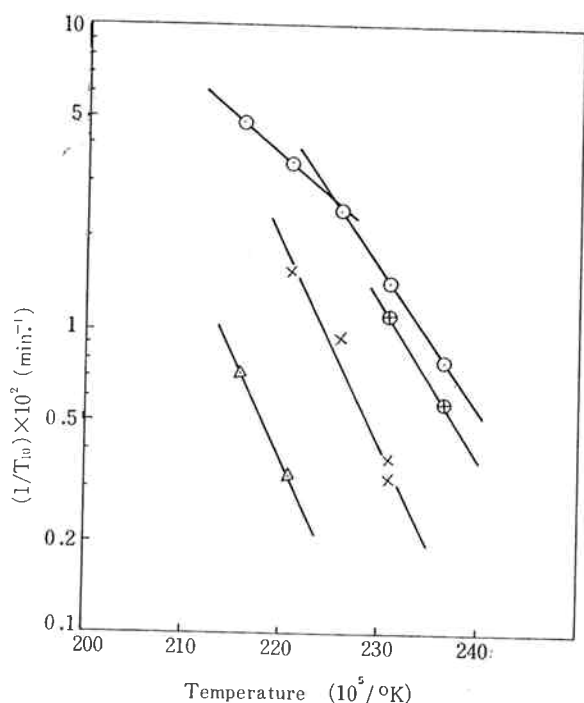


Fig. 4 Temperature dependence of T_{10}

○ ; EVA-A, ⊗ ; PE-A,
 × ; EVA-A+No. 3 (500 ppm),
 △ ; EVA-A+No. 4 (500 ppm).

屈曲していることから、誘導期中にポリマー内部で起っている主反応が、この温度域を境にして異なっていることが推察される。たとえば、170°C以下ではポリエチレンの場合と同じ種類の反応 (peroxide 生成反応) が、また 180°C 以上ではアセトキシ基の脱離反応が主として起っていると考えられることもできる。この推察は Table 4 に示される PE-A と EVA-A (170°C 以下) との T_{10} の活性化エネルギーがほぼ等しいことから支持される。なお、酸化防止剤が含まれると T_{10} の活性化エネルギーは大きくなるのに、 R_{max} の活性化エネルギーは変化しない。これはフェノール系酸化防止剤が酸化反応の禁止剤であり遅延剤ではないため、反応が誘導期を過ぎて定

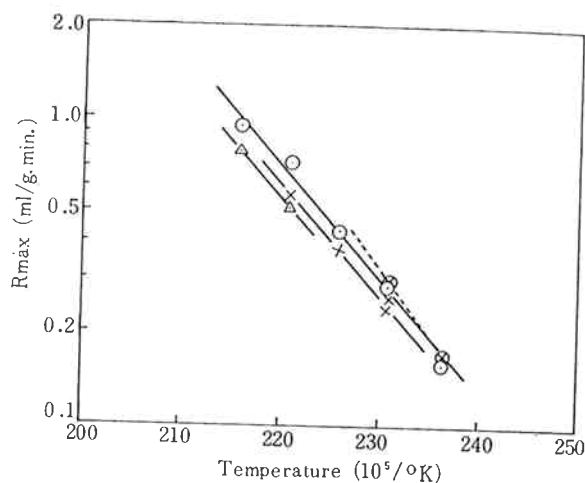


Fig. 5 Temperature dependence of R_{max} .

○ ; EVA-A, ⊗ ; PE-A,
 × ; EVA-A+No. 3 (500 ppm),
 △ ; EVA-A+No. 4 (500 ppm)

Table 4 Activation Energies of the Thermal Oxidation

Resin	T_{10} (Kcal/mol)	R_{max} (Kcal/mol)
EVA-A (under 170°C)	22	17
" A (above 180°C)	12	
" A+No. 3 (500ppm)	31	17
" A+No. 4 (500ppm)	31	17
PE-A	24	20

常状態になった時には何ら反応に関与しないためである。

つぎに、著者らが今までの研究で得た数種のポリオレフィンの酸素吸収速度の活性化エネルギーを Table 5 にまとめた。これらの値を比較してみると側鎖が多くなるにつれて (すなわち、三級炭素が多くなるにつれて)、 R_{max} の活性化エネルギーは小さくなる傾向にある。EVA もその例にもれず、低密度ポリエチレン (LDPE) とアイソタクチック・ポリプロピレン (PP) との間に位置している。酸素のポリエチレンに対する拡散速度の活性化エネルギーは約 10 Kcal/mol といわれている。ポリマー中の三級炭素数が増すにつれてポリマーは不安定となり、酸化速度も速くなる。ポリプロピレンやポリブテン-1 では、酸化速度が酸素の拡散速度よりも速くなるために反応は拡散律速となり、したがって R_{max} の活性化エネルギーは酸素の拡散速度の活性化エネルギーと同等の値を示すものと考えられる。

ii) 酸化速度におよぼす酢比含量の影響

酢比含量の異なる数種の EVA の酸素吸収曲線を Fig. 6

Table 5 Activation Energies of the Thermal Oxidations of Polyolefins

Resin	Temp. Range (°C)	Ea of Rmax (Kcal/mol)	Ref.
High Density Polyethylene	130-180	20	6
Low Density Polyethylene	150-170	21	6
"	130-160	24	7
"	150-160	20	
EVA Copolymer	140-170	19	8
"	150-190	17	
Isotactic Polypropylene	150-180	11	6
Isotactic Polybutene-1	130-170	10	6

Table 6 Effect of V.Ac Content on the Thermal Oxidation of EVA Copolymers (at 150°C)

Resin	V.Ac (%)	T ₁₀ (min)	I.P. (min)	Rmax (ml/g.min)
PE-A	0	170 175 (173)	116 123 (120)	0.169 0.170 (0.170)
EVA-F	3.5	137 136 (135) 132	80 75 (75) 70	0.158 0.155 (0.155) 0.153
EVA-G	13.9	122 128 (125)	63 70 (66)	0.157 0.161 (0.159)
EVA-H	25.3	124 124 (124) 122 127	51 59 (57) 57 60	0.138 0.147 0.149 (0.145) 0.147
EVA-E	38.0	126 123 (125) 126	49 48 (48) 46	0.126 0.130 (0.127) 0.125

() ; Average

に示す。ここでは、精度をあげるためには各サンプルについて2~4回のくり返し実験を行い、おのおの Table 6 に示される値を得た。Fig. 6 ではこれらのうちの代表曲線のみを示した。

酢ビ含量によって吸収速度が大きく変化することを予測したが、結果は予想に反して酢ビ含量の顕著な影響はみられなかった。多田ら⁴⁾の PH method および村瀬ら²⁾の誘導期測定結果でも、同様に顕著な影響は認められていない。しかし、本報で得られた T₁₀, IP および Rmax と酢ビ含量との間には、小さいながらもあるはっきりした傾向が認められた。Fig. 7~9 にそれらの関係を示す。誘導期および酸素吸収速度は共に酢ビ含量の増加と共に小さくなった。これらの結果から、酢ビ含量の増加と共に熱安定性が悪くなることは明らかである。

Rmax が酢ビ含量の増加と共に小さくなる原因として、

イ. 酸素の関与しない反応が多く起る、

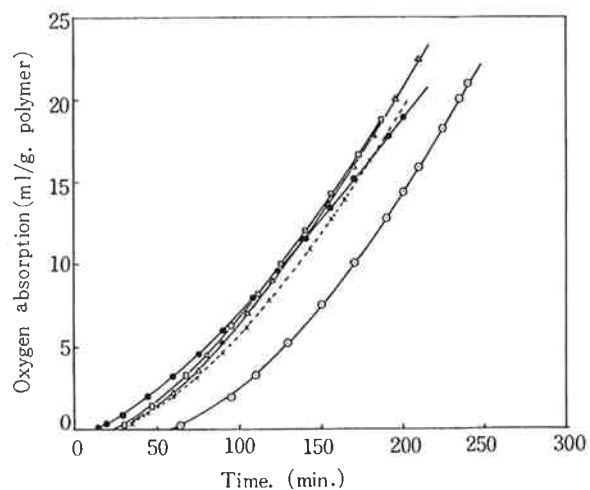


Fig. 6 Typical absorption curves of EVA copolymers with various V.Ac content at 150°C.

○ ; PE-A (V.Ac 0%), × ; EVA-F (3.5%)
 △ ; EVA-G (13.9%), □ ; EVA-H (25.3%)
 ● ; EVA-E (38.0%)

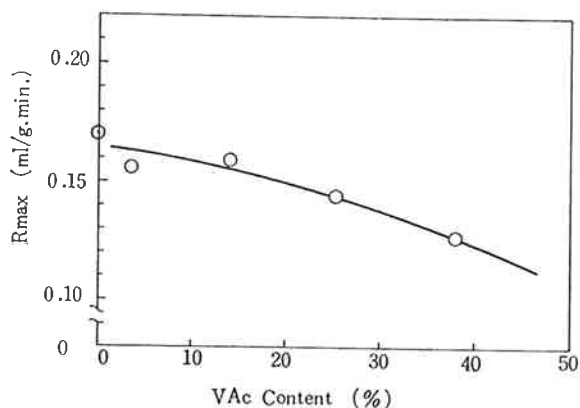


Fig. 7 Rmax vs. V.Ac content at 150°C

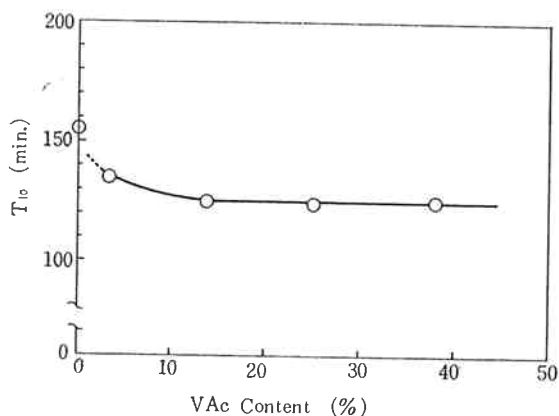
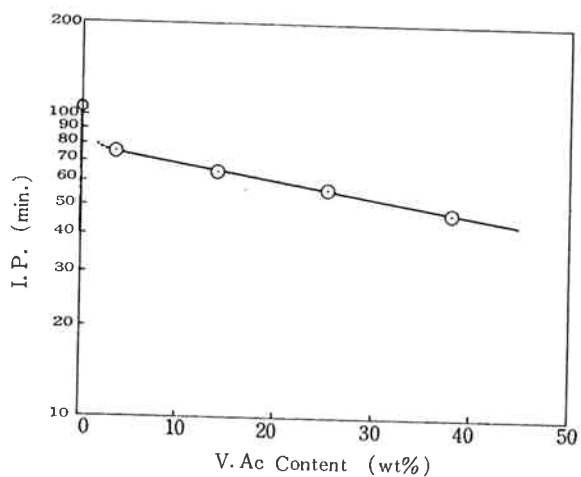
Fig. 8 T₁₀ vs. V.Ac content at 150°C.

Fig. 9 I.P. vs. V.Ac content at 150°C.

- ロ. 揮発性生成物が多くなるため、みかけの酸素の容積変化に影響を与える(乾燥剤としての molecular sieves 量の不足?),
- ハ. ポリマー表面で架橋が多く起り、そのため酸素の拡散速度に負の影響を与える、
- などが考えられる。ところが、酸化したEVA中の不溶

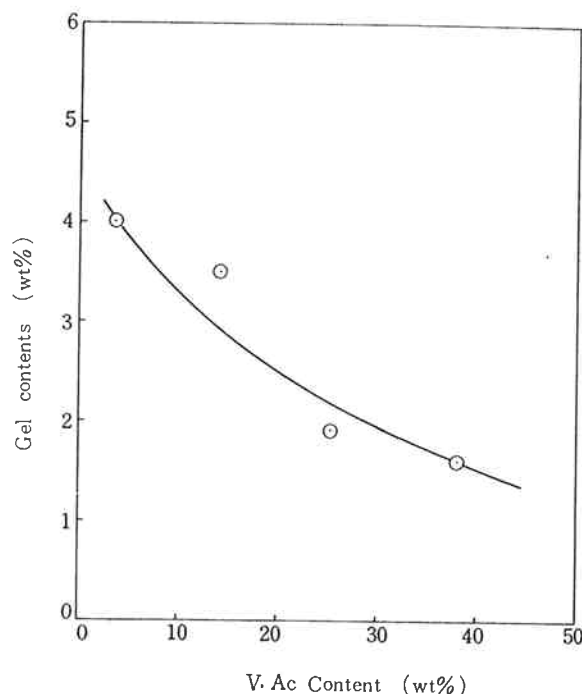


Fig. 10 Gel contents in the oxidized EVA copolymers.

Oxidation ; 7hrs in air at 165°C.
Extraction ; by hot xylene for 24hrs.

分を測定した結果、上のハの仮説は否定された。すなわち、165°Cの空气中で7時間酸化したEVAをソックスレー抽出器で24時間キシレン抽出し、残存ポリマー量を秤量した。結果は Fig. 10 に示されるように、キシレン不溶分は酢ビ含量の増加と共に減少した。ポリエチレンを高温で酸化した場合、時間と共に架橋による不溶性生成物が増す⁹⁾。しかし、酢ビ含量が多くなると共にポリマー中の不溶分の増加速度が小さくなることがわかった。したがって、Rmax が酢ビ含量の増加と共に減少する理由はハの仮説以外のものであろうが、今までの研究結果では明らかでない。

いずれにしても、熱安定性の測定に酸素吸収法を用いた本研究では、酢ビ含量の影響を顕著に観察することができなかった。しかし、EVAの melt flow rate を検討した別の研究⁵⁾では、酢ビ含量が多くなると melt flow rate が急激に変化することが明らかにされている (Fig. 11)。そして、melt flow rate の低下と共に $[\eta]$ の上昇が認められたため、melt flow rate 低下の原因は分子量の増大によるものであると結論された。酢ビ含量と不溶物生成量および melt flow rate 変化率との関係から判断して、EVAの酸化反応では、三次元構造まで進む反応はポリエチレン以上であるが、ポリマー鎖の切断反応もまたポリエチレン以上に起っていると考えられる。また、M.B. Neiman¹⁰⁾ は、酸化反応においてポリエチレ

ンは立体構造化の方向へ、ポリプロピレンの場合は低分子生成物まで分解する方向へ主として進行すると述べている。EVAはその中間の性質を持っていると考えてもよさそうである。

iii) 熱空気中での酸化

アニーリングオープン中で165°Cの空気を循環しながら加熱したときのEVAの重量変化を Fig. 12 に示す。

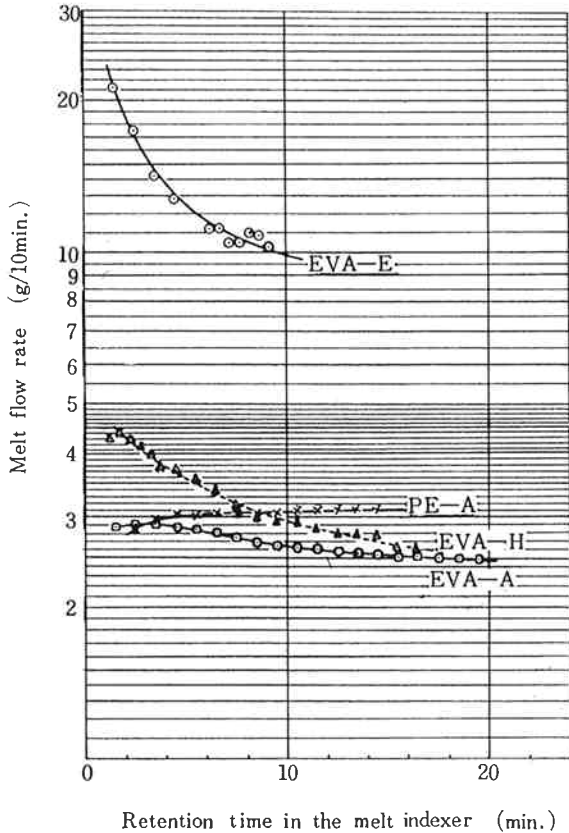


Fig. 11 Melt flow behavior of EVA copolymers at 190°C⁵⁾.

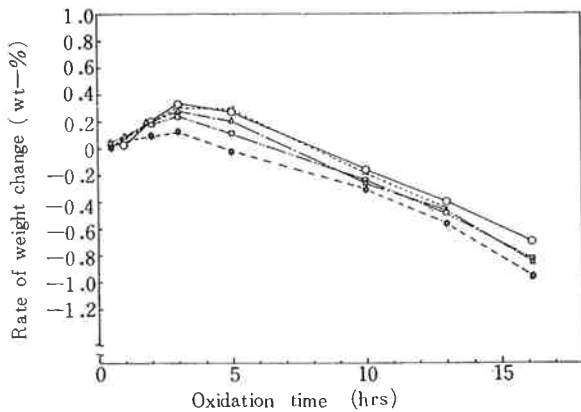


Fig. 12 Weight change of EVA copolymers.

○; PE-A (V.Ac 0%), ×; EVA-F (3.5%),
△; EVA-G (13.9%), □; EVA-H (25.3%),
☆; EVA-E (38.0%)

村瀬らのギヤーオープンテストの結果と同じく、最高重量増加率は Fig. 13 のように酢ビ含量の増加と共に直線的に小さくなった。重量増加はポリマー分子中に酸素が入ってくることに起因する。

Fig. 14 は各重量測定時ごとに重量変化率と酢ビ含量

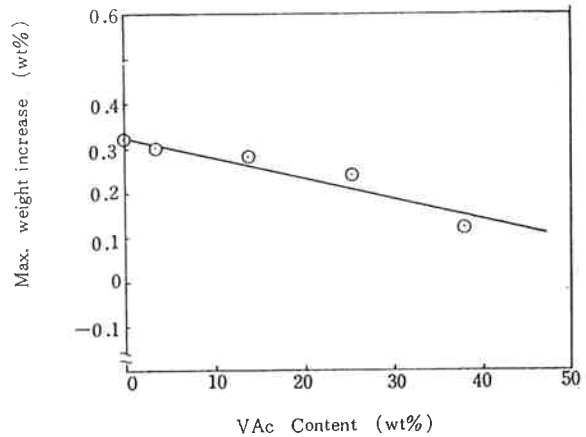


Fig. 13 Correlation of V.Ac contents with max. weight increases in air at 165°C.

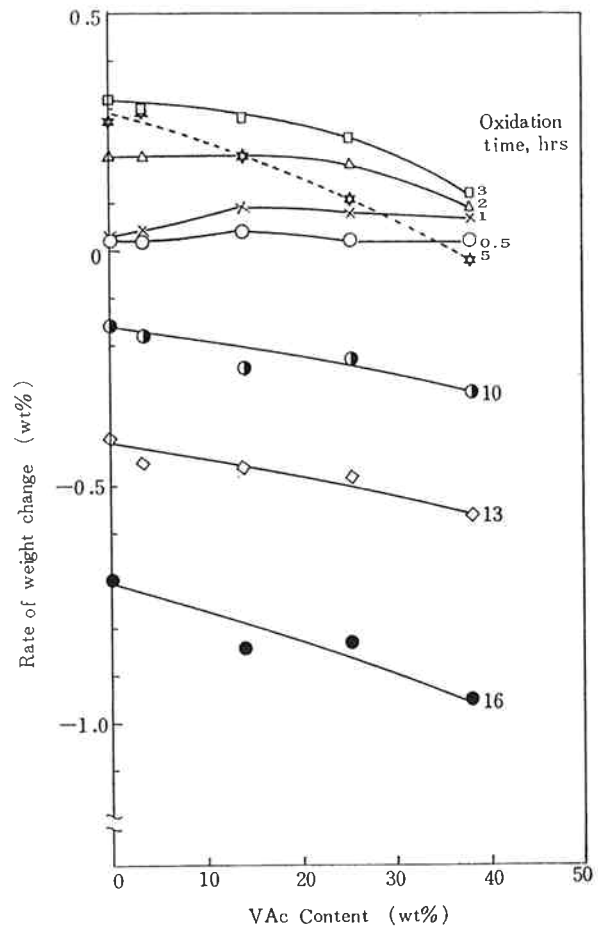


Fig. 14 Effect of V.Ac contents on the weight change at 165°C.

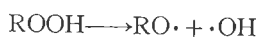
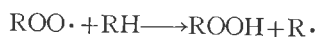
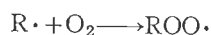
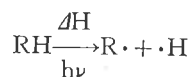
の関係を示したもので、2時間以上の加熱では酢ビ含量と共に重量減少が著しくなった。これはポリマー分子の切断による揮発性低分子量物が多く生成されることを示している。しかし、これはみかけの現象であり、ポリマー内では酸素吸収による重量増加と低分子量物の揮発による重量減少とが競争的に起っている。酢ビ含量が増すと重量増加および減少の両者が共に大きくなるので、0.5および1時間加熱した初期酸化の時点では、酢ビ含量の15%あたり極大が生じたものと思われる。

さらに、EVAを空气中で加熱したときの変色の様子を観察した結果、酢ビ含量が多くなるほど早く変色しはじめることがわかった。

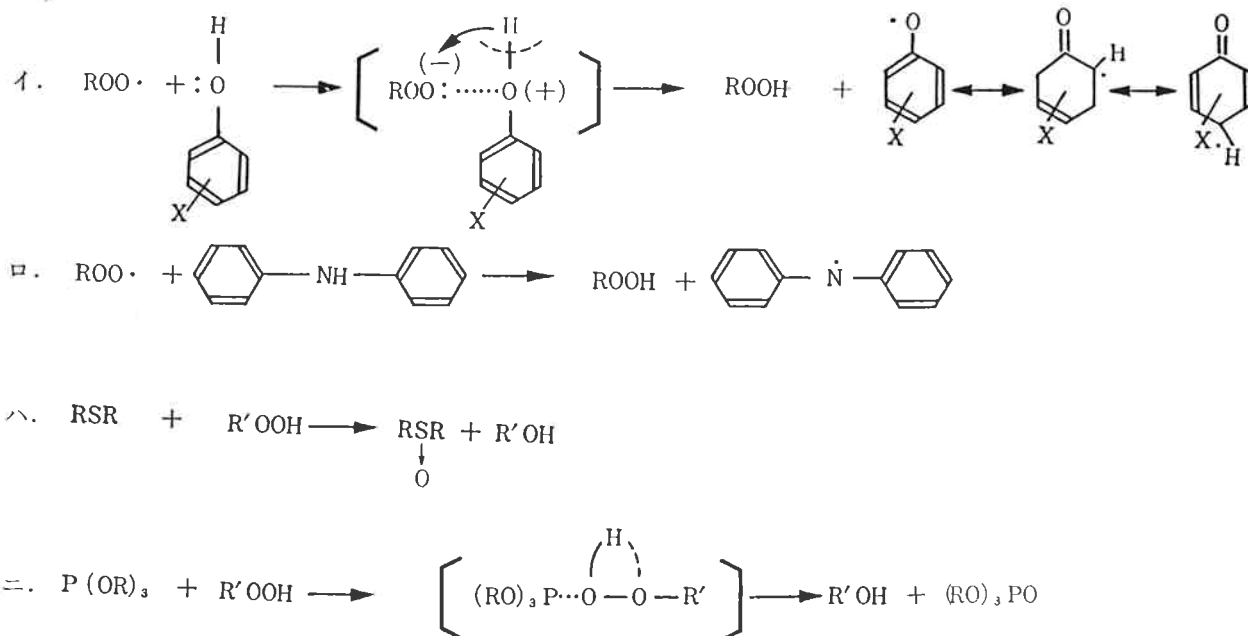
[2] EVAの安定化

高分子炭化水素の酸化劣化過程は次式のようなラジカ

ル連鎖機構が考えられている。



酸化防止剤はこれらのラジカル反応を遅延または禁止させるもので、たとえばつぎの機構などが考えられている^{11~14}。



そのほか、山下ら¹¹⁾の系統的な研究によって、アミン系酸化防止剤ではポーログラフによる酸化半波電位が0.4ボルト、フェノール系では0.8ボルト附近を示す化合物が最も大きい劣化防止能を有することが明らかにされている。

i) EVAに対する酸化防止剤の評価

EVA-Aに500ppmの酸化防止剤を加え、効果を比較した結果をTable 7およびFig. 15に示す。酸化温度は防止能の比較の小さいものに対しては160°C、大きいものに対しては180°Cを用いた。Fig. 15ではNo. 6, N,N'-di-β-naphthyl-p-phenylene diamineが最も有効であるが、実際には着色がはげしいので一般向きでない。したがって、本報で評価した酸化防止剤のうちでは

No. 4, 4,4'-thiobis (6-tert-butyl-m-cresol)がEVAに最も適している。Fig. 16はNo. 4酸化防止剤の濃度効果を示したものである。

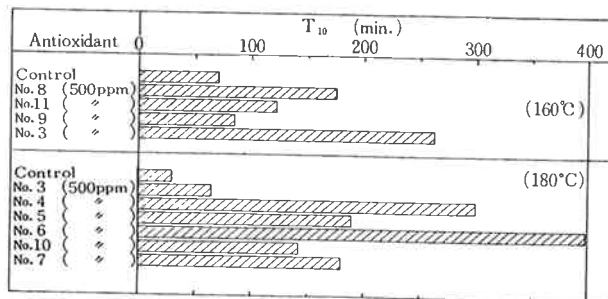


Fig. 15 Effect of antioxidants on the oxidation of EVA-A.

Table 7 Evaluation of Antioxidants

Resin	Antioxidant		Temp. (°C)	T ₁₀ (min.)	I.P. (min.)	Rmax (ml/g.min.)
	No.	(ppm)				
EVA-A	3	500	160	311	276	0.256
"	3	"	"	263	224	0.248
"	8	"	"	175	134	0.236
"	11	"	"	122	83	0.254
"	9	"	"	86	49	0.267
"	3	"	170	105	80	0.384
"	3	"	180	65	47	0.564
"	4	"	"	299	281	0.540
"	5	"	"	188	173	0.620
"	6	"	"	398	373	—
"	7	"	"	180	159	0.484
"	10	"	"	142	126	0.608
"	4	100	190	55	44	0.913
"	4	250	"	110	100	0.903
"	4	500	"	136	123	0.780
"	4	750	"	216	204	0.793
"	4	1,000	"	240	228	0.807

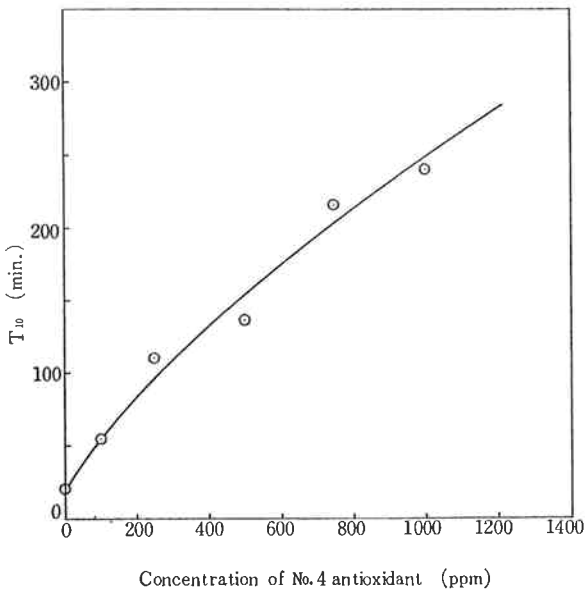


Fig. 16 Effect of 4,4'-thiobis (6-tert-butyl-m-cresol) for EVA-A at 190°C.

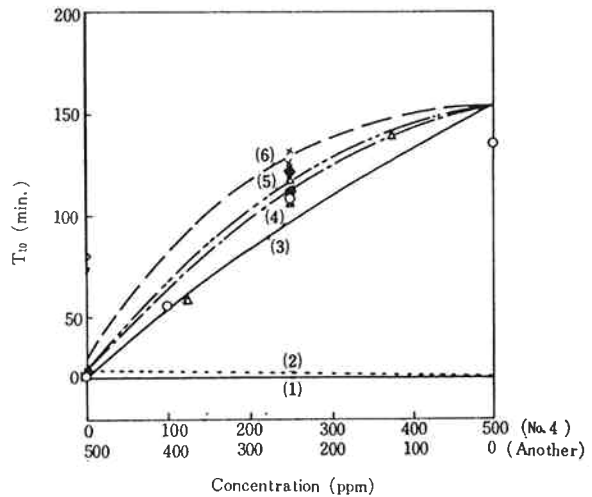


Fig. 17 Effect of the combination systems at 190°C.

- (1) base polymer (EVA-A), (2) No. 9
- (3) No. 4, (4) No. 4~No. 1
- (5) No. 4~No. 2, (6) No. 4~No. 9

Table 8 Effect of Antioxidant Combination Systems for EVA-A at 190°C

Combination of Antioxidants				T ₁₀ (min)	I.P. (min)	Rmax (ml/g.min)
No. 4 (ppm)	No. 1 (ppm)	No. 2 (ppm)	No. 9 (ppm)			
125	375	0	0	58	47	0.901
250	250	0	0	107	95	0.827
250	250	0	0	118	104	0.753
375	125	0	0	141	128	0.780
250	0	250	0	132	119	0.780
250	0	250	0	127	113	0.713
250	0	0	250	112	99	0.750
250	0	0	250	122	98	0.750

ii) 併用系酸化防止剤の検討

EVA-A を base resin として, No. 4 酸化防止剤と脂肪族系酸化防止剤との併用系での相乗効果を検討し

た。脂肪族系として No. 1, 2 および 9 を用い, 全濃度を 500 ppm に固定して 2 成分比を変えた。190°C での結果を Table 8 および Fig. 17 に示す。結果として,

あまり顕著な相乗効果は認められなかった。しかし、No. 4 と No. 9 との併用系を加えたポリマーの劣化を引張特性で検討した別の研究では、No. 4 単独よりも大きな効果が認められているので、経済性を考えればこれらの併用 (特に No. 2 との併用) は充分可能である。

4. 結 論

種々の酢酸ビニル含量を有するエチレン-酢酸ビニル共重合体の 150~190°C における酸素吸収速度および重量変化について検討した。さらに、エチレン-酢酸ビニル共重合体に対する11種類の酸化防止剤の効果を比較した。その結果、次のことが明らかとなった。

1. 酢酸ビニル含量が増すにつれて、
 - イ. 熱安定性が悪くなる,
 - ロ. 加熱時の重量減少率が大きくなる,
 - ハ. 酸化によるゲル生成量が減少する。
2. メルトインデックス 1.53, 酢酸ビニル含量 16.6 wt% の共重合体の酸素吸収速度のみかけの活性化エネルギーは 17Kcal/mol であった。また、誘導期の活性化エネルギーは 170°C 以下で 22 Kcal/mol, 180°C 以上で 12 Kcal/mol であった。
3. 検討した 11 種類の酸化防止剤のうち、4,4'-thiobis (6-tert-butyl-m-cresol) がエチレン-酢酸ビニル共重合体に最も適していた。
4. 4,4'-thiobis (6-tert-butyl-m-cresol) と dialkyl thioldipropionate との併用系にも効果が認められた。

文 献

- 1) E.M. Barrell, et al ; *Anal. Chem.*, **35**, 73 (1963).
- 2) 村瀬 ; “電通研成果報告”, No.3090, 1 (1966).
- 3) 橋本, 松木, 齊藤 ; 未発表。
- 4) 多田, 入海, 江村, 小坂 ; “東洋曹達研究報告”, **12**, No. 2, 53 (1968).
- 5) 木村, 江村, ほか ; 未発表。
- 6) 木村, 江村, 小坂 ; “東洋曹達研究報告”, **9**, No.1, 28 (1965).
- 7) 木村, 江村, 小坂 ; “東洋曹達研究報告”, **9**, No.2, 5 (1965).
- 8) 木村, 江村, 小坂 ; 未発表。
- 9) F. Grafmüller, E. Husemann ; *Mark. Chem.*, **40**, No. 3, 161, 172 (1960).
- 10) M.B. Neiman ; “Aging and Stabilization of Polymers”, 稲葉, 飯山共訳 (産業図書)。
- 11) 古川, 山下, 寒川 ; “工化誌”, **71**, No.11, 1892~1922 (1968).
- 12) M.B. Neiman ; *Russian Chem. Reviews*, **33**, No. 1, 13 (1964).
- 13) G.H. Denison ; *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 477 (1944), **37**, 1102 (1945).
- 14) D.B. Denney, W.F. Goodyear, B. Goldstein ; *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1393 (1960).