

[Regular Paper]

Synergistic Effect of Vitamin E Related Additives
on Antioxidation of Polyolefin ResinKazuki KATSUYAMA^{†1)}, Takeshi INOUE^{†2)}, Takeshige TAKAHASHI^{†1)*}, and Takami KAI^{†1)}^{†1)} Dept. of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University,
Korimoto 1-21-40, Kagoshima 890-0065, JAPAN^{†2)} Fine Chemicals Lab., Research & Development Center, API Corp.,
955 Oaza Koiwai, Yoshitomi-cho, Chikujo-gun, Fukuoka 871-8550, JAPAN

(Received July 19, 2005)

To improve the antioxidative effect of polyolefin (PP or PE) resin, two types of antioxidants with structures similar to vitamin E (S-13 and S-19) were synthesized. The antioxidative activity of the compounds added to polypropylene as 0.005 wt% was examined by the melt-index and yellow index methods. The compounds had only antioxidative activity. The antioxidative activity significantly increased mixing with phenolic and phosphoric antioxidants. Investigation of the mechanism of the antioxidative activity revealed that hydrocarbon radicals produced by the thermal decomposition of polypropylene or polyethylene immediately reacted with the antioxidant to form stable product. The S-13 or S-19 antioxidants were regenerated by the reaction between the antioxidant radicals, and phenolic and phosphoric antioxidants.

Keywords

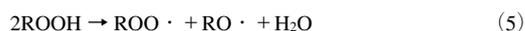
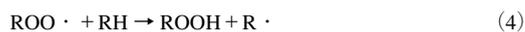
Polyolefin resin, Oxidative fouling, Antioxidant, Vitamin E related compound, Radical suppression

1. 緒 言

樹脂加工においては、生産性を向上させるために、成形温度を高めること、製造時に発生するバリや不良品の再利用、あるいは劣化が進んだ使用済み樹脂をリサイクルすることも求められている。一般に樹脂は、製造時における高温履歴や、使用中にも地球上の生物に不可欠な空気中の酸素を介した酸化劣化が進行し、徐々にその機能を失う。このような劣化の防止には酸化防止剤が添加されている¹⁾²⁾。酸化防止剤の添加により、樹脂の加工性は確保されるが、樹脂と相互溶解性の悪い酸化防止剤やあるいは低分子量の安定剤を高濃度で添加すると、使用中に徐々にこれらが表面に押し出され、べとつき感や粉吹き現象が生じ製品の外観を損なう、あるいは食品包装に使用した時に食品を汚染する等の衛生上の問題がある。これらの問題を解決するため、より高度な機能をもつ酸化防止剤の開発が要求されている。さらに、少量で大きな安定性を得るため、種々の酸化防止剤やその組合せによる相乗効果が検討されてきた¹⁾³⁾。

ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、あるいはポリスチレン樹脂では、加工時や使用時に生成したラジカルによる自動酸化が劣化の主たる原因であり、これを抑制する目的でアミン系、フェノール系、リン系あるいは硫黄系のようなラジカル捕捉剤や過酸化分解剤が使用されている。

理想的に合成され、また使用される樹脂 (RH) の酸化的劣化反応は、次のような経路で進行すると考えられている^{4)~6)}。



Eq. (1) のように空気中の酸素とゆるく結合した樹脂が、Eq. (2) で示すようにもう 1 分子の樹脂と反応して酸素分子の水素引き抜き反応により炭化水素ラジカル (R·) を生成する。また、酸化物ラジカルの生成については、樹脂中に残存するカルボニル基の光分解⁷⁾、あるいは樹脂製造時の触媒残さ (たとえば、酸化チタン) の存在による樹脂中の水分の光分解が原因になることが知られている⁸⁾。ここでは、基本的な酸化劣化について検討した。

酸素は基底状態では、バイラジカル (bi-radical) (·O-O·) として存在しており、Eq. (3) にしたがって、樹脂内に生成した炭化水素ラジカル (R·) と酸素と反応する。この反応の活性エネルギーが小さいため室温でも容易に反応しパーオキシラジカル (ROO·) を生成する。生成したパーオキシラジカルは Eq. (4) のように他の樹脂と反応し、ヒドロパーオキシド (ROOH) になる。さらにヒドロパーオキシドは、Eq. (5) にしたがって、過酸化ラジカルを再生する。この Eqs. (4) と (5) が連鎖成長段階である。この系にフェノール性の水酸基をもつ酸化防止剤 (AOH) を添加すると、Eq. (3) あるいは Eq. (5) に

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: takahashi@cen.kagoshima-u.ac.jp

より生成するパーオキシラジカルと Eq. (6) にしたがって反応する。



生成したフェノキシラジカル (AO \cdot) は、立体障害等により安定なラジカルになるため、ROO \cdot よりも反応性が乏しくなり、連鎖反応を停止することが可能になる。

フェノール性酸化防止剤の化学構造と酸化防止能力の間には次のような関係がある。

(1) メチル基あるいは t -ブチル基のような電子供与性置換基をフェノール基に置換すると、フェノール環の電子密度が増大し酸化防止能が増大するが、ハロゲン基あるいはカルボニル基のような電子吸引性置換基を導入すると、逆に酸化防止能が低下する^{8)~10)}。

(2) 水酸基のオルト位の立体障害性はラジカルとの反応速度に大きな影響を及ぼす。これに関しては、大勝らによって詳細に検討され、ラジカルとの反応速度は、OHの立体障害性が小さくなるとともに大きくなるが、逆に酸化防止剤1モルあたりのラジカル捕捉数は少なくなることが報告されている¹¹⁾。すなわち、立体障害の高い置換基をフェノール性水酸基のオルト位に置換すると、フェノキシラジカル同士のカップリング反応を抑制でき、もう1分子の過酸化ラジカルと反応させることができる。

(3) Eq. (6) で生成するフェノキシラジカルの電子を非局在化するような置換基を導入すると、酸化防止活性が増大する^{12),13)}。

現在市販されている酸化防止剤の多くも、上記のような発想で開発されてきた。天然の酸化防止剤であるビタミンE (トコフェノール) も、上記の防止能力をもつ化学構造をしているため高活性であるが、高価であること、および液状で樹脂に添加しにくい等の難点があり、安価な2,6-ジ- t -ブチル-4-メチルフェノール (BHT) 等の固体防止剤が主として用いられている。しかし、BHTは分子量が小さく樹脂容器から食品への移動量が大きいことから溶出量の小さな高分子量酸化防止剤への代替が行われている。さらに、酸化防止剤添加量を低減させるために、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤などの各種酸化防止剤の組合せによる相乗効果について多くの研究がなされている^{1)~3)}。本研究では、現在汎用されているフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との組合せ配合に微量添加するだけで、その添加量をさらに低減する相乗酸化防止剤としてキサントゲン化合物 (1,3,4,5,6,8-ヘキサメチル-9H-キサントゲン-2,7-ジオール (S-13と略記) およびキサントゲン化合物に構造が似たスピロビスクロマン化合物 (6,6'-ジヒドロキシ-4,4',7,7'-ヘキサメチル-2,2'-スピロビスクロマン (S-19) を合成した。ポリオレフィン樹脂に所定量のリン系酸化防止剤およびフェノール系の高分子量酸化防止剤に上記の化合物を添加し、その相乗作用性について測定した。さらに、S-13およびS-19の酸化防止能力をビタミンEあるいは市販されている酸化防止剤と比較し、構造との関係について考察した。

2. 実験方法

2.1. 使用した樹脂の特性

ポリプロピレン (PP) として、安定剤が含まれていない日

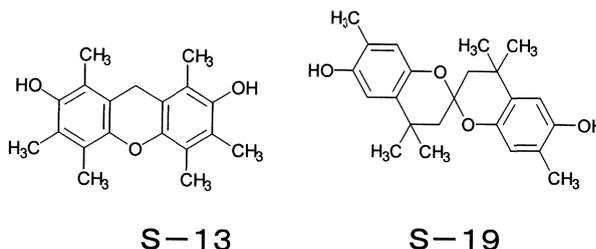


Fig. 1 Structure of the S-13 and S-19 Antioxidants

本ポリプロ社製のホモポリマー MFR5 (密度=0.910 g/cm³) を使用した。また、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) として、安定剤の含まれていない東ソー社製のコポリマー MFR1 (密度=0.920 g/cm³) を使用した。これらは、いずれもポリマー製造過程において、安定剤を添加する前に抜き出した特注品である。また、参考として、安定剤を添加した市販品の名称を付記した。

2.2. S-13の合成法

攪拌機、還流冷却管および滴下ロートを備えた内容積300 mlの四つ口フラスコに100 gのメタノールを入れ、溶解した2,3,5-トリメチルヒドロキノン15.2 g および濃硫酸2 gを加え、攪拌しながら80℃に保った。これに37%のホルマリン4.5 gを30分かけて滴下し、温度を100℃に上げて10時間加熱還流を続けた。反応液を冷却後、析出した結晶を採取し、エタノール-ジメチルホルムアミド混合溶媒で再結晶して精製した。化合物の構造は、NMR (nuclear magnetic resonance), IR (infrared spectroscopy), 元素分析等で確認した。この構造式を Fig. 1 に示す。

2.3. S-19の合成法

攪拌機および還流冷却管を備えた内容積5000 mlの三つ口フラスコにメチルヒドロキノン620 g (5.0 mol), 酢酸1500 ml, アセトン580 g (10.0 mol) および濃塩酸850 mlを攪拌下で順次添加した。すべてを添加した後、反応混合物を油浴上で9時間加熱還流した。反応の終了した混合物は室温で数日放置した後、沈殿物を除去し、残存する母液に60 mlのアセトンを添加し室温で放置し、結晶(約50 g)を得た。化合物の構造はS-13と同じ方法で確認した。この構造式を Fig. 1 に示す。また、今回使用した酸化防止剤の略称と構造式は、掲載された表の中で示した。

2.4. 測定試料片の調製

タンブラーミキサーを用いて、所定の配合比で樹脂、酸化防止剤および今回合成した化合物を5分間混合した。これを押し出し機に移し、260℃に保った直径20 mmのダイスから一定の速度で押し出し、水冷した後、所定の長さで切断して測定試料片を得た。樹脂の加工時の熱履歴の変化を予測するため、押し出した成形樹脂を再び押し出し機に入れ、溶解・押し出しを行った。この操作を繰り返して、熱履歴の異なる試料を作成した。

2.5. メルトインデックス (MI) の測定

メルトフローとは、熔融流動性の尺度として樹脂の加工安定性の予測、規格表示、品質管理を行う目的で用いられる指標で、メルトインデックス (MI) で表される。MIは、メルトインデクサーを用い、一定温度で熔融した樹脂を規定の長さで直径を

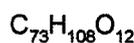
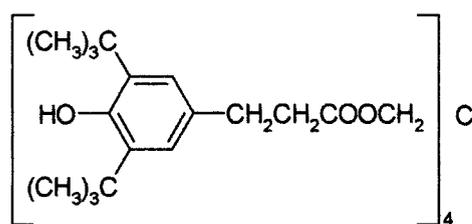
Table 1 Effect of Antioxidant Addition on MI Index for Polypropylene Resin with Different Heat Treatment

| Compound No. | Antioxidant | Content [wt%] | MI index | | | | |
|--------------|-------------|---------------|----------|------|------|------|------|
| | | | MI 1 | MI 2 | MI 3 | MI 4 | MI 5 |
| 1 | None | 0.1 | 8.2 | 15.0 | — | — | — |
| 2 | 1010 | 0.1 | 6.3 | 9.4 | 18.0 | — | — |
| 3 | BHT | 0.1 | 6.1 | — | — | — | — |
| 4 | S-17 | 0.1 | 4.2 | 5.7 | 7.2 | 9.1 | — |
| 5 | S-13 | 0.1 | 2.8 | 3.1 | 3.6 | 4.2 | 5.5 |

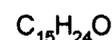
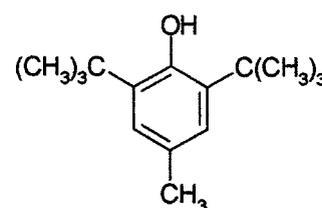
Calcium stearate (0.075 wt%) was added to the polypropylene resin.

AO-1: Tetrakis[methylene-3-(3',5'-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methane

AO-2: 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenol



Molecular weight = 1176



Molecular weight = 220

もつオリフィスから一定荷重で押し出し、10分間の質量流量で表す数値である。ここでは、測定温度を230℃、測定荷重を2.16 kgfで行った。ポリプロピレン (PP) 樹脂では、酸化的劣化によって主鎖の切断が起こり、分子量が低下するため、劣化によってMI値は大きくなる。一方、ポリエチレン樹脂 (PE) では、熱履歴の短い範囲では、劣化により分子同士の架橋が進行し、分子量が増大して溶融粘度が上昇し、MI値は低下する。しかし、熱履歴が長くなると、PPと同様に酸化的主鎖の切断が生じ、MI値は上昇する。この変化をメルトフロー装置で測定すると、架橋と切断が混在し、評価が困難になったので、初期の架橋変化をラボプラストミルにより樹脂のトルク変化を測定して、二つの効果を分離して求めた。

2.6. イエローインデックス (YI) の測定

繰り返し押し出した樹脂ペレットをカラーメーター (SM-7-CH型; スガ試験機) に装着し、白色光を用いてJIS SK7103に準拠して反射光からそのイエローインデックス (YI) を測定した。イエローインデックス (YI) は樹脂の熱加工時の変色度の尺度として用いられる。酸化的劣化によって樹脂が着色するので、劣化とともにこの値は大きくなる。しかし、PPあるいはPE樹脂では、酸化劣化による着色性物質の生成がほとんどないため、樹脂自身の劣化による着色よりもフェノール系酸化防止剤等の分解により生成するキノンによる着色が主たる原因である。

3. 実験結果および考察

3.1. MI値に及ぼすキサンテン系酸化防止剤 (S-13) の添加効果

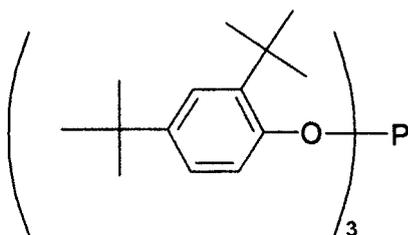
安定剤として0.075% のステアリン酸カルシウムを添加した

ポリプロピレン樹脂にS-13単独あるいはその他の酸化防止剤と併用して添加し、MI値を測定した。Table 1には、酸化防止剤を単独で0.100 wt% 添加したときの結果を示す。ここで使用した化合物の構造式等については、Table 1の下に記した。Table 1で、配合番号1は酸化防止剤を添加しない場合のMI値を示し、配合番号2は性能がよいと言われている酸化防止剤AO-1 (1010) を添加したときのMI値を示した。配合番号3は低分子量のAO-2 (BHT) を添加した場合であり、配合番号4は新たに合成したS-17を添加したときの結果である。S-17はS-13の9位の水素をイソプロピル基で置換した化合物である。配合番号5はS-13を添加したときの結果である。これらの試料のMI値を前述したメルトインデクサーを用いて、繰り返し測定した。ここで、MI 1は押し出し機に1回かけた樹脂をメルトインデクサーに通過させたときのMI値を示す。使用したPPのMI値に及ぼす酸化防止剤の配合組成およびMIを押し出し機にかけた回数について検討し、これから試料の安定性について検討した。

いずれのMI試験においても通過回数の増加とともにMI値が増大している。すなわち、熱履歴が長くなるにしたがい、樹脂の劣化が進行し、分子量が減少するため、MI値が増大した。添加剤無添加では、MI 1においても主鎖切断が激しく、その粘度は大きく低下し、S-13を添加した場合の2.8倍になった。また、AO-2を添加したときのMIはS-13の2.1倍、AO-1では2.2倍になった。S-13の構造の一部を変えたS-17では1.5倍であった。また、このMI値は、通過回数が増えると増大する傾向が見られ、S-13が市販の酸化防止剤に比較して高性能な酸化防止剤であると考えられる。

Table 2 Effect of S-13 Addition on MI and YI Indices for Polypropylene

| Compound No. | Antioxidant | | | S-19 content in antioxidant [wt%] | S-19 content in polypropylene [wt%] | MI index | | YI index | |
|--------------|-------------|--------|-------|-----------------------------------|-------------------------------------|----------|------|----------|------|
| | P-1 | AO-2 | S-19 | | | MI 1 | MI 2 | YI 1 | YI 2 |
| 6 | 0.066 | 0.033 | 0.001 | 1.0 | 0.001 | 5.0 | 10.0 | 1.7 | 4.5 |
| 7 | 0.0653 | 0.0327 | 0.002 | 2.0 | 0.002 | 4.2 | 7.5 | 1.5 | 4.3 |
| 8 | 0.0633 | 0.0317 | 0.005 | 5.0 | 0.005 | 3.5 | 5.0 | 1.7 | 4.6 |
| 9 | 0.0620 | 0.0319 | 0.007 | 7.0 | 0.007 | 3.2 | 4.8 | 1.8 | 6.2 |
| 10 | 0.0667 | 0.0333 | — | 0.0 | 0.000 | 5.5 | 18.0 | 1.7 | 5.7 |

P-1: Tris(2,4-di-*t*-butylphenyl)phosphite

3.2. MI 値に及ぼすスピロビスクロマン系酸化防止剤(S-19)の添加効果

前節と同様に0.075 wt% のステアリン酸カルシウムが添加されたプロピレンに添加量を変化させて S-19 を加え、MI の測定を行った。しかし、ここで使用した S-19 は高価であるため、その使用量を減少させる目的で、既存の酸化防止剤と組み合わせて使用した。ここで使用した既存の酸化防止剤は PP の酸化防止に多用されるリン系の P-1、および AO-1 である。ここで、三つの酸化防止剤の量を調整して、PP に対して S-19 の割合を 0 から 0.007 まで変化させた。その結果を **Table 2** に示した。また、この試料については、YI 値の測定も併せて行った。S-19 無添加（配合番号 10）のときには、MI 1 では差が見られなかったが、MI 2 では MI 値が大きく増加した。すなわち、熱履歴を 1 回行うだけで無添加の場合、PP の炭素鎖が切断された。それに対して、S-19 を添加した系では添加量の増大とともに減少し、配合番号 9 試料では MI 1 と MI 2 の差が観察されなくなった。**Table 2** に示すように、1 回目の熱処理では YI 値は添加・無添加にかかわらず、ほぼ一定の値を示したが、2 回目の熱履歴から求めた YI 2 は S-19 の添加量とともに増加する傾向が観察された。すなわち、S-19 の添加量とともに着色物質が多く生成することを示している。MI 値および YI 値を総合的に判断して、PP に対して 0.005 wt% 程度の S-19 の添加が適当と考えられた。

S-19 の添加効果がどのような既存の酸化防止剤と組み合わせればよいかを検討する目的で、それぞれ P-1、AO-1 および S-19 を加えずに調製した試料を作成し、その MI を測定した。S-19 を添加しない系を除いて、S-19 の添加量は PP に対して 0.0020 wt% になるように調節した。メルトインデクサーで MI 値を繰り返し測定した結果を **Table 3** に示した。S-19 を添加しない系（配合番号 12）では、2 回目の MI 測定で 18.0 になった。また、P-1 単独に S-19 を添加した場合（配合番号 13）、MI 2 は S-19 無添加よりもわずかに改善された。AO-1 単独に S-19 を添加した（配合番号 14）場合、MI 2 の値が 15.0 になり、P-1 単独に S-19 を添加した場合よりも少しだけ改善された。これに対

して、P-1 および AO-1 に 0.002 wt% の S-19 を添加する（配合番号 11）と MI 2 値が 10 以下になり、加工安定性に優れていることが分かった。このように、S-19 をリン系あるいはフェノール系酸化防止剤と組み合わせて使用することにより、大きな効果を得た。

S-19 の酸化防止効果を直鎖状低密度ポリエチレン樹脂 (LLDPE) に対しても検討した。このとき、劣化の程度についてはトルク上昇開始時間で測定した。一定温度に保った樹脂を攪拌槽に入れ、混練時の回転翼のトルクと時間の関係からトルク上昇開始時間を求めた。その結果、**Table 4** に示すように、リン系酸化防止剤 P-2 (0.005 wt%) およびフェノール系酸化防止剤 AO-3 (0.005 wt%) に S-19 を 0.005 wt% 添加（配合番号 15）することにより、開始時間を無添加の 2.5 分（配合番号 17）から 13.5 分に延長することができた。すなわち、5 倍程度の熱安定性が観察された。

3.3. 相乗効果の機構について

スピロビスクロマン化合物を既存のリン系あるいはフェノール系酸化防止剤に相乗することにより効果があることが **Table 2** の結果から確かめられた。Burton らは、AIBN を用いるスチレンの重合反応に酸化防止剤を添加し、重合反応の遅れから Eq. (6) で示される開始剤ラジカル ($\text{ROO}\cdot$) と酸化防止剤 (AOH) の反応速度を求めた¹²⁾。その結果、BHT による抑制定数が 1.4×10^{-4} であるのに対し、ビタミン E の抑制定数が 320×10^{-4} ($l/\text{mol}\cdot\text{s}$) になり、ビタミン E の抑制効果が大きいことを示した。また、大勝らは、クロロベンゼンを溶媒として AIBN によるスチレンの重合反応を行い、スチレンの重合遅延速度定数とフェノール性水酸基をもつ酸化防止剤の種類および重合温度との関係を調べた¹¹⁾。ここで得られた値は、Burton らが測定したビタミン E の抑制効果に比較して小さかった。さらに、Lucanini らは、ビタミン E あるいは BHT 等に存在する水酸基の結合解離エネルギーを調べ、前者のエネルギーは 78 kcal/mol であり、後者のそれは 81 kcal/mol であることを明らかにした¹⁴⁾。二つの物質の単位モルあたりのエネルギー差は 3 kcal/mol であるが、前述したようにビタミン E とラジカルの反応速度は約 250 倍の差がある。ビタミン E とフェノール系酸化防止剤の間の反応速度の差が関係している。また、スピロビスクロマン化合物である S-19 の場合、オルト位が立体障害を受けていないため、ラジカルとの反応性が高くなっている。すなわち、酸化防止反応では、反応速度の速いキサンテン化合物やスピロビスクロマン化合物が、樹脂に発生したラジカルと汎用されている酸化防止剤より素早く反応する。これらの物質とフェノール系酸化防止剤の相乗効果を **Fig. 2** に模式的に示す。

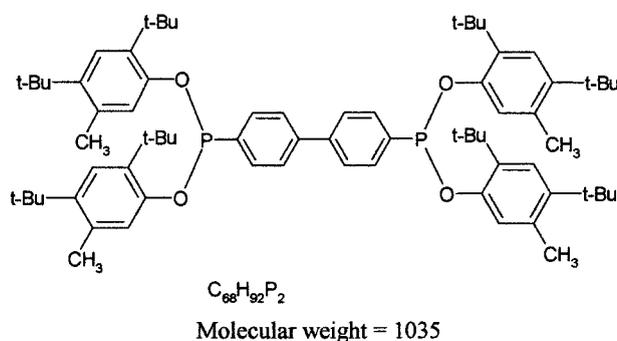
Table 3 Effect of S-19 Addition on MI Index for Polypropylene Mixed with Other Additives

| Compound No. | Antioxidant | | | S-19 in antioxidant [wt%] | S-19 in PP [wt%] | MI index | | |
|--------------|-------------|--------|--------|---------------------------|------------------|----------|------|------|
| | P-1 | AO-2 | S-19 | | | MI 1 | MI 2 | YI 1 |
| 11 | 0.0653 | 0.0327 | 0.0020 | 2.0 | 0.002 | 1.2 | 7.5 | 23.0 |
| 12 | 0.0670 | 0.0330 | None | 0 | 0 | 5.5 | 18.0 | — |
| 13 | 0.0980 | None | 0.0020 | 2.0 | 0.002 | 6.0 | 16.5 | — |
| 14 | None | 0.0980 | 0.0020 | 2.0 | 0.002 | 5.2 | 15.0 | — |

Table 4 Effect of S-19 Addition on Torque Increasing Initiation Time for LLDPE Mixed with Other Antioxidants

| Compound No. | Antioxidant | | | S-19 in antioxidant [wt%] | S-19 in LLDPE [wt%] | Torque increasing initiation time [min] |
|--------------|-------------|--------|--------|---------------------------|---------------------|---|
| | P-2 | AO-2 | S-19 | | | |
| 15 | 0.0495 | 0.0495 | 0.0010 | 1.0 | 0.001 | 4.0 |
| 16 | 0.0475 | 0.0475 | 0.0050 | 5.0 | 0.005 | 13.5 |
| 17 | 0.0500 | 0.0500 | None | 0 | 0 | 2.5 |

P-2: Tetrakis(2,4-*t*-butyl-5-methyl phenyl)-4,4'-biphenylene diphosphite
AO-2: 1076



AO-3: Octadecyl-3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate

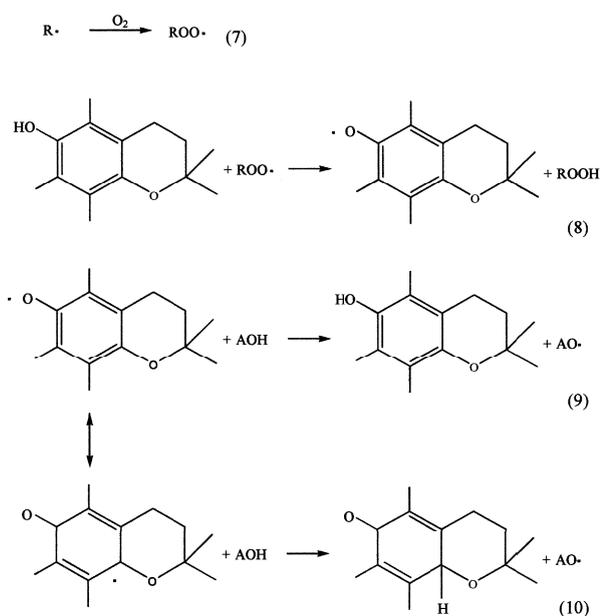
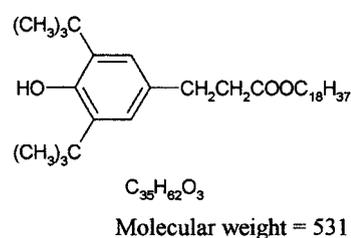


Fig. 2 Reaction Mechanism for Retardation by Antioxidant

すなわち、生成した炭化水素ラジカルがEq. (7)により酸素と反応し、パーオキシラジカルが生成する。これと反応性の高いビタミンE骨格をもつ酸化防止剤とEq. (8)に示すように反応し、パーオキシラジカルは水酸化物に変化する。生成したオキシラジカルはAOと反応して再びビタミンE骨格をもつ防止剤になる。このように、反応性の高いS-13あるいはS-19化合物は過酸化ラジカルと反応するが、これが同時に添加されている酸化防止剤の働きで再生されると考えられる。このため、少量の添加においても相乗効果が発揮されたものと考えられる。

4. 結 論

ビタミンEをモデル物質としたキサントン化合物(S-13)およびスピロビクロマン化合物(S-19)を合成し、そのポリオレフィンに対する酸化防止効果をメルトインデックス(MI)あるいはイエローインデックス(YI)を指標として検討した。その結果、これらの化合物は単独においても効果が観察されたが、リン系およびフェノール系酸化防止剤に少量添加することで一層の酸化防止効果があった。本研究で合成した化合物の酸化防止に対する相乗効果は、リン系化合物あるいはフェノール系酸化防止剤の水酸基を利用して急速に再生されるところにあると考えられた。

References

- 1) Ide, F. ed., Katsuyama, K., "Dictionary for plastic and functional high polymeric materials," Sangyo Chosakai, (2004), p. 832-847.
井出文雄編, 勝山和樹 (分筆), "プラスチック機能性高分子材料辞典," 第7章 (副資材) 1. 酸化防止剤, 産業調査会, (2004), p. 832-847.
- 2) Ohkatsu, Y. ed., Katsuyama, K., "Fundamentals and Application Technology for High Polymeric Materials," Part 3, Chap. 3, Gijutsu Kyoiku Shuppan, (2000), p. 241-252.
大勝靖一編, 勝山和樹 (分筆), "高分子機能化剤の基礎と応用技術," 第3編第3章, 技術教育出版, (2000), p. 241-252.
- 3) Hamid, S. H., Amin, M. B., Maadham, A. G. eds., Yachigo, M., "Handbook of Polymer Degradation," Chap. 9, Marcel Dekker, Inc., (2000), p. 305.
- 4) Denison, E. T., *Russ. J. Phys. Chem.*, **38**, 1 (1969).
- 5) Bateman, L., *Quart. Rev. London*, **8**, 147 (1954).
- 6) Ingold, K. U., *Chem. Rev.*, **61**, 563 (1961).
- 7) Torigai, A., Fueki, K., *Koubunshi Kakou*, **35**, 114 (1991).
- 8) Mukai, K., Yokoyama, S., Fukuda, K., Uemoto, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2163 (1987).
- 9) Scott, G., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 165 (1988).
- 10) Nishiyama *et al.*, Proceedings of 4th Symposium on Advanced Science and Technology in Kansai University, (2000), p. 81.
西山, 第4回関西大学先端科学技術シンポジウム講演集, (2000), p. 81.
- 11) Ohkatsu, Y., Haruna, T., Osa, T., *J. Macromol., SCI.-Chem.*, **A11 (10)**, 1975 (1977).
- 12) Burton, G. W., Doba, T., Gabe, E. J., Hughes, L., Lee, F. L., Prasad, L., Ingold, K. U., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7053 (1985).
- 13) Burton, G. W., Ingold, K. U., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6472 (1981).
- 14) Lucarini, M., Pedrielli, P., Pedulli, G. F., *J. Org. Chem.*, **61**, 9259 (1996).

.....

要 旨

ポリオレフィン樹脂の酸化防止に対するビタミンE類似化合物の添加による相乗効果

勝山 和樹^{†1)}, 井上 健^{†2)}, 高橋 武重^{†1)}, 甲斐 敬美^{†1)}

^{†1)} 鹿児島大学工学部応用化学工学科, 890-0065 鹿児島市郡元1-21-40

^{†2)} (株)APIコーポレーション 研究開発センターファインケミカル研究所, 871-8550 福岡県築上郡吉富町大字小祝955

ポリオレフィン (PP・PE等) 樹脂の酸化防止効果を向上させる目的で, ビタミンE骨格をもつ2種類の化合物, S-13およびS-19を合成した。これをPPに対して0.005 wt%添加して, 酸化防止効果をメルトインデックス (MI) およびイエローインデックス (YI) を用いて評価した。その結果, これらの酸化防止剤は単独でも効果があるが, 既存のフェノール系およびリン系酸化防止剤と組み合わせることで相乗的な効果が得られ

ることが分かった。過去の酸化防止作用についての知見等から, 今回合成した酸化防止剤のラジカルとの反応速度が非常に大きいため, PPやPE内で生成した炭化水素ラジカルあるいはそのパーオキシラジカルと優先的に反応し, その後リン系あるいはフェノール系酸化防止剤により再生されることが, この相乗効果の原因であると考えられた。

.....