

第11回 安定剤-① 酸化防止剤と熱安定剤

ポリマーテク研究所 葭原 法

1. はじめに

プラスチック材料は、熱、酸素、光、薬品の作用を受けると、分解や変質を受け、劣化が進行する。劣化があるレベルに達すると、物性低下がおこり、要求性能を下回り寿命となる。材料の耐久性を上げるには、表に示したように、熱や酸素や光や薬品の作用から材料を防御するそれぞれの安定剤が必要である。プラスチックによって、化学構造は異なるから、熱・酸素・光・薬品に対する感度は異なる。材料特性と使用環境から安定剤処方を選択される。

表 各種作用と各種安定剤

作用	安定剤	安定剤の機能	効用
熱	熱安定剤	活性分解物の捕捉剤	高級脂肪酸塩による塩化水素の捕捉
		金属不活性化剤	触媒作用の失活 連鎖反応開始阻害
酸素	酸化防止剤	活性ラジカル安定化	連鎖成長反応の防止
		構造単位の安定化	銅塩によるアミド構造の安定化
光	耐候剤	光酸化防止剤	ラジカル捕捉
	紫外線吸収剤	紫外線の不透過	熱への変換
薬品	加水分解防止剤	水分捕捉剤	反応物の侵入防止
		末端封鎖剤	反応触媒の不活性化剤

2. 酸化防止剤

プラスチックが熱と酸素の攻撃を受けた場合、フリーラジカルが酸素と反応して発生するパーオキシラジカル (POO \cdot) が、主たる連鎖担体ラジカルとして作用する。このパーオキシラジカルの活性はたいへん高く劣化を促進する。パーオキシラジカルが、水素引き抜き反応、 β 開裂反応、ラジカル間反応、二重結合への付加反応により生じるアルコキシラジカルも同様な反応機構で劣化に関与する。

パーオキシラジカルは、他の有機物から水素を引き抜き、ヒドロパーオキシドとなり、新たなフリーラジカルを発生し、連鎖反応する。この自動酸化反応を抑制する酸化防止剤の必要条件是次のようになる。これらを考慮して、酸化防止剤の化学構造と分子量から、最適な酸化防止剤が

選択される。

- ① ラジカル発生やラジカルによる連鎖反応を防止する
- ② パーオキシラジカルによる連鎖反応の防止
- ③ 遷移金属による自動酸化の防止
- ④ 樹脂と相溶性がよい
- ⑤ 加工温度で揮散しない
- ⑥ 酸素吸収誘導時間が長い
- ⑦ 添加剤と反応物が共に着色しない
- ⑧ 水や油に不溶である
- ⑨ 毒性がない

酸化防止剤の性能は、プラスチック内での拡散速度や反応速度とラジカル捕捉数に依存する。拡散速度が高いとプラスチック内で移動しやすくラジカルとの反応には有利である。ただ拡散速度が高いとブリードしやすいので両面から評価して選択される。拡散速度は、①酸化防止剤の分子量、②立体障害性、③樹脂の構造、④環境温度によって異なるからプラスチックの種類や使用環境によって、適当な酸化防止剤は異なる。したがって、これらの条件を考慮して一次選択される。図に示した酸化防止剤が、成形品表層でおこるこれらの反応に抑制効果を示す。ラジカルを捕捉し、自動酸化の防止作用を有するものと、ヒドロパーオキシドを無害なものに分解する作用のものが有り、前者は一次酸化防止剤、後者は二次酸化防止剤と呼ばれている。また遷移金属は、ヒドロパーオキシドと反応して有害なパーオキシラジカルを発生することから、金属の不活性化剤も酸化防止作用を有する。

3. フェノール系酸化防止剤

フェノール系酸化防止剤は、自動酸化の初期段階でパーオキシラジカルを捕捉する。そのパーオキシラジカルに水素を供与し、自身は、立体障害性などにより活性の低いフェノキシラジカルとなり、活性の高いパーオキシラジカルをやや安定なヒドロパーオキシドとする。この作用により、ラジカル数の増加が防止される。



図 酸化防止剤の機能上の分類と構造的分類

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たいへん影響する。水酸基の立体障害性が小さいほど、ラジカルとの反応速度は速くなるが、酸化防止剤1モル当たりのラジカル捕捉数は少なくなる。これは、立体障害性が低い場合、フェノキシラジカルは不安定であり、カップリング反応により失活するからと報告されている¹⁾。したがって、不飽和基のように酸化速度の速い樹脂では立体障害性が低いタイプが適し、酸化速度が遅い樹脂の場合は、水酸基の両方の隣接基が立体障害性があるか大きな置換基を有する酸化防止剤が適すると考察される。プラスチック用のフェノール系酸化防止剤は、重合工程や成形加工時の高温に対する耐熱性と、オルト位の置換基に依存する電子放出性が選択のポイントである。フェノール系酸化防止剤は、酸化防止に大変有用であるが、酸化されるとキノン系化合物となり、着色する問題を有する。後述するように、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤やイオウ系酸化防止剤と組み合わせると着色対策に大変有効である。

4. リン系酸化防止剤

一般に、亜リン酸エステルが酸化防止剤として使用される。亜リン酸エステルは、パーオキシサイドの分解能やラジカルと直接反応して安定化する作用を有する。プラスチック用としては、反応性と耐熱性の両立が重要であり、バランスをとったタイプとしては、ペンタエリスリトール系がある。しかし、亜リン酸エステル類は、重合触媒などとしてよく使用される遷移金属と錯体を形成する。遷移金属に配位し、錯体とすることで発色の防止効果を有することも知られている。リン系酸化防止剤は、自動酸化を受けやす

いが、フェノール系酸化防止剤と併用すると、フェノール系酸化防止剤がリン系酸化防止剤の酸化を抑制する効果を示すことから併用される場合が多い。

5. イオウ系酸化防止剤

二価のイオウ化合物であるチオエーテル系化合物のイオウ原子にプロピオン酸エステルが結合した化合物が酸化防止効果を有する。プラスチック用には、常温で粉末状のものが一般的に使用される。イオウ系酸化防止剤は、パーオキシサイド分解剤としての作用を有する。またイオウ系酸化防止剤は、自動酸化を抑制する作用も有する。水素を供与することでパーオキシラジカルを捕捉する。またフェノキシラジカルとなったフェノール系酸化防止剤に水素を供与し、フェノール系酸化防止剤の再生作用も有することが知られている。

イオウ系酸化防止剤は、特有のイオウ臭を有するから、用途によっては問題となる場合もある。このような場合、ステアリン酸カルシウムや炭酸カルシウムなどを配合するとイオウ系酸化物を中和する作用で臭気は低減される。

6. アミン系酸化防止剤

アミン系酸化防止剤には、ヒンダードアミン系と芳香族アミン系がある。前者は、熱酸化防止作用は強くないが、光酸化防止作用は強力であり、光安定剤として後述する。熱酸化に有効な芳香族アミンとしては、ナフチルアミン系やフェニレンジアミン系がある。酸素吸収誘導時間からすると、アミン系酸化防止剤は、フェノール系酸化防止剤より酸化防止効果は一般に高い。しかし、アミン系酸化防止剤は樹脂を変色することや、自身も発色するので、淡色の成形品においては着色の問題がある。

7. 相乗効果

ラジカルを捕捉する一次酸化防止剤とヒドロパーオキシサイドの分解能を有する二次酸化防止剤を組合せると高い相乗効果を示す。フェノール系酸化防止剤が、リン系酸化防止剤の自動酸化を抑制する効果があり、一方リン系酸化防止剤は、フェノール系酸化防止剤の着色抑制効果があることから、フェノール系とリン系の酸化防止剤の組合せは、酸化防止に対して相乗効果を示す場合が多い。

イオウ系酸化防止剤は、フェノキシラジカルとなったフェノール系酸化防止剤を再生する効果を有することから、相乗効果を示すこの組合せもよく応用されている。

・参考文献

- 1) Y. Ohkatsu et al; J. Macromol. Sci-Chem., A11 (10), 1975 (1977)

8. その他の酸化防止剤

ポリマー構造により独特の酸化防止剤もある。ポリアミド樹脂では、銅塩は大変高い酸化防止効果を示す。これは、銅塩がアミド結合に配位してキレートを形成して安定化するためと推定されている。ポリアミド用には、この他にリン酸塩系や次亜リン酸塩系の無機化合物や芳香族アミンや芳香族オキシ化合物の有機系化合物の有効性が開示されている。

ヒドロキシアミン系安定剤は、ポリオレフィンの酸化防止剤として開示されている。またアクリレート系ラジカル捕捉剤は、ブタジエン系樹脂やスチレン系樹脂の劣化初期段階の劣化抑制剤として知られている。

9. 熱安定剤

ビニル系樹脂では、あまり高温でなく酸素が存在しない系でも熱分解は進行する。最も代表的な塩化ビニルを例として説明する。劣化反応は、①主に脱離反応が先行する。この脱離反応は、特に不安定なアリル位の塩素や第三級塩素のように、副生した不規則構造部で開始する。また安定剤と塩化水素の反応生成物である塩化金属が分解反応を促進する。したがって、安定剤としては、脱離した塩素化合物を捕捉し、無害化するものが使用される。例えば、高級脂肪酸の亜鉛塩とバリウム塩や、亜鉛塩とカルシウム塩の組合せや有機スズマレエートや有機スズメルカプトなどのすず系が使用される。高級脂肪酸の2種類の金属塩を組み合わせて使用される。これは、脱塩酸により発生した塩酸を捕捉しやすいが、触媒作用のある亜鉛のような金属塩と交換反応し、触媒作用のない塩化物をなすカルシウムやバリウムのような金属塩である。

安定剤と併用して、塩素を捕捉して熱安定性を増す安定化助剤も開示されている。安定化助剤としては、エポキシ化合物、ホスファイト系化合物、ポリオールのような有機系とハイドロタルサイトやゼオライトのような無機化合物がある。

樹脂中には、重合触媒としてや他の添加剤の合成触媒として使用された遷移金属イオンが微量であるが存在する場合が多い。ポリプロピレンなどの場合、これらの遷移金属イオンの熱分解や酸化分解への触媒作用も無視できない。このような場合、シュウ酸やサルチル酸のアミド化合物やヒドラジン化合物が、遷移金属イオンをキレートとして不活性化することから、安定剤として配合されることもある。ただ金属不活性化剤は高級脂肪酸塩と反応し、拮抗作用を示すこともあるので注意が必要である。