

第12回 安定剤② 光酸化防止剤, 紫外線吸収剤, 光遮蔽剤, 消光剤

ポリマーテク研究所 葭原 法

1. 光安定剤

プラスチックに光が照射されると、その光は透過するか、反射散乱するか、吸収される。この吸収される光が、プラスチックに化学変化をもたらすことがある。屋外使用の場合、290nm以上の波長の光が地上に届き暴露される。紫外線は、有機化合物の結合解離エネルギーレベル以上のエネルギーを有するので、劣化や変色をもたらす。ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネートのように、290nm以上の波長の光を吸収する芳香環や共役ポリエンやC=O結合やC=N結合などを分子骨格に持つプラスチックがある。またポリエチレンやポリプロピレンやポリ塩化ビニルのように290nm以上の波長の光を吸収する光吸収種を分子骨格に有しないが、混在する異種構造や不純物が光吸収種となるプラスチックもある。成形加工時の熱酸化などで生成したヒドロパーオキシドやアルコキシラジカルに、光が当たると開裂し、活性ラジカルとなり、光酸化の開始種となる。高分子中に生成したカルボニル基は、280nmの波長の光で分解反応により、分子切断を起こす。

一般の耐光試験機は、光源として295~385nmの波長の光を照射して評価している。しかし、用途によっては、太陽光以外に、主波長が254nmである殺菌灯のように、より短波長の光照射を受ける場合もある。用途によって、試験する光源の選択が必要である。

紫外線の作用からプラスチックを防御する光安定化

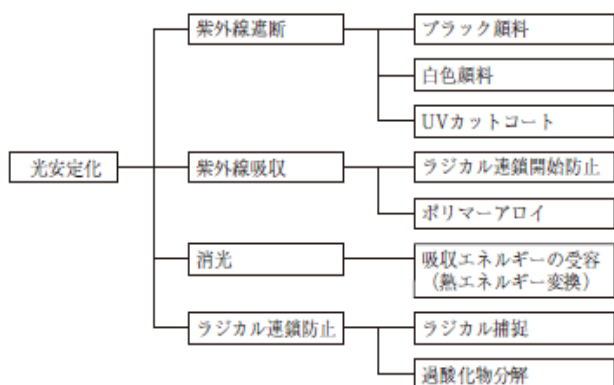


図1 光安定化の方法

の方法としては、図1に示したように、①紫外線を遮断する。②紫外線を吸収する。③光エネルギーを熱エネルギーに変え消光する。④ラジカル連鎖反応を防止する手段がある。これらを狙いとしたそれぞれの添加剤がある。また、劣化反応プロセス別には、図2に示したように、a ラジカル連鎖開始阻止剤、b ラジカル捕捉剤、c 過酸化物分解剤という機能に分類される。

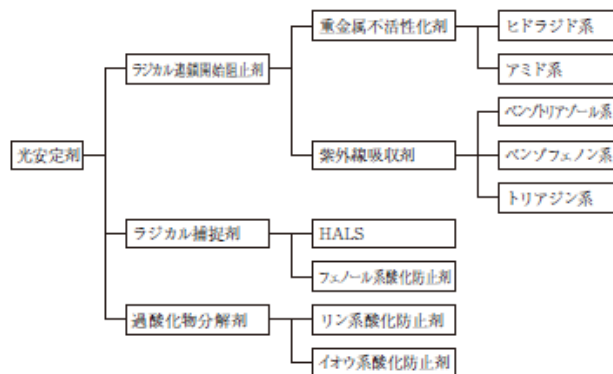


図2 光安定剤の分類

2. 光酸化防止剤

ラジカル捕捉に、ヒンダードアミン系光安定剤 (HALS) が一般的に有効である。ニトロキシラジカル ($>NO\cdot$) の酸化体がラジカルを捕捉することで安定化すると考えられている。このニトロキシラジカルは、アルコキシアミン体 ($>NOR$) を経由して、再生されるので長期に渡って有効に作用する。市販されているHALSは、反応型やN-置換基の種類、分子量により分類される。プラスチック成形品としては、成形品内で移行しやすい低分子量のHALSが使用されている。高温でフォギング性が問題になる用途の場合、フォギング性を抑制した分子量800程の高分子量のHALSが好ましい。HALSの塩基性は、N-置換基に依存する。二級アミンが最も塩基性が高い。この塩基性が、ベースのプラスチックの加水分解性を促進するから、ポリカーボネートやポリエステルのようなプラスチックの場合は、HALSを配合せず紫外線吸収剤単独使用とすることが多い。

HALS は、酸化防止剤と併用する機会が多い。ただその組合せにより相乗作用や拮抗作用を示すことがある。併用したフェノール系酸化防止剤は、HALS の再生作用を有する。フェノール系酸化防止剤の種類によってはキノン構造が発生して着色するから、変色が問題となる用途では、フェノール系酸化防止剤の適正な選択が必要である。また、イオウ系酸化防止剤によっては、HALS の塩基性により、拮抗作用を示す場合があるので留意が必要である。HALS は、リン系の酸化防止剤と併用すると相乗効果を示し、耐候性が向上する。

3. 紫外線吸収剤

紫外線がプラスチックを攻撃するまでに、紫外線を吸収し、光エネルギーを熱エネルギーに変換することでプラスチックを保護する紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、トリアジン系、シアノアクリレート系、オキサニリド、サリシレート系、ホルムアミジン系などがある。図3に示したように1)、これらの基本構造による吸収波長と吸光性が基本性能である。プラスチック用としては、紫外線吸収性能の他に耐熱性や耐光性や樹脂との相溶性が選択基準となる。ベンゾトリアゾール系は耐熱性が高く、相溶性が低いポリオレフィンやフェノール性水酸基と反応性を有するプラスチック以外のプラスチックに広く使用されている。また、ベンゾトリアゾール系は、アルカリ金属やアルカリ土類金属や重金属と錯体を形成して着色する場合があるので、他の配合に注意が必要である。ベンゾフェノン系は、耐熱性や耐光性はやや低

いが、極性の低いプラスチックと相溶性がよいので、ポリエチレン系などに適している。ただ、ベンゾフェノン系もアルカリ金属やアルカリ土類金属や重金属と錯体を形成して着色する場合があるので注意が必要である。トリアジン系は、耐熱性や耐光性が高く、金属と錯体を形成しないので、着色が懸念される用途に適している。シアノアクリレート系は、着色が少なく溶解性がよいから透明性樹脂に適している。

ベンゼン環やナフタレン環のような芳香環を有する樹脂は紫外線吸収能を有するから、芳香環を有するプラスチックをポリマーアロイすることも有効である。例えば、図4や図5に示したように、ポリエチレテレフタレートにポリエチレンナフタレートポリマーアロイすることでポリエチレテレフタレートの耐光性を改善することが開示されている2)。

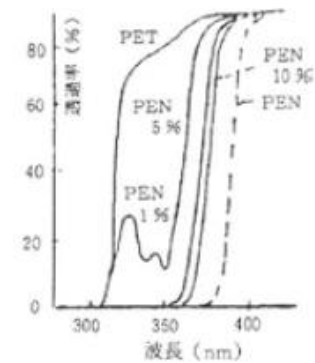


図4 PET/PEN ブレンド系の光透過率の波長依存性

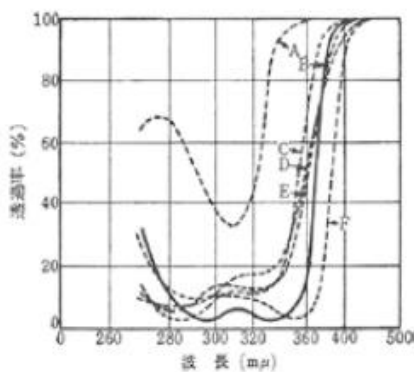


図3 代表的紫外線吸収剤の光吸収性¹⁾

A: 4-ターシャリブチルフェニルサリチレート, B: ヒドキシフェニルベンゾトリアゾール, C: 2-ヒドキシ-4-メトキシベンゾフェノン, D: 2,4-ジベンゾイルレゾルシン, E: 2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン, F: 2,2'-4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン
*濃度: 2.5mg/100ml イソプロピルアルコール, 層の厚さ: 1cm

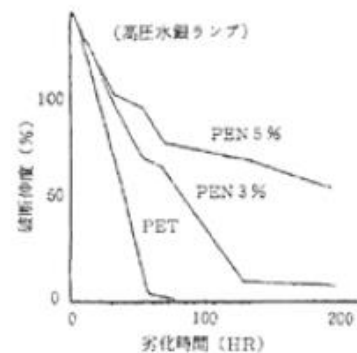


図5 PETに関する耐UV性へのPENブレンド効果

4. 光遮蔽剤

透明性を必要としない用途や色調にこだわらない用途では、プラスチックの表面で光を遮蔽することは、耐光性にたいへん有効である。光を吸収するカーボンブラック³⁾やホワイトカーボンや暗色系顔料は工業上有力な耐光剤や耐候剤として使用されている。特に、一般の光酸化防

止剤や紫外線吸収剤より熱安定性に優れるから、耐熱用途において汎用されている。また光を反射する酸化チタンや酸化亜鉛のような金属酸化物や、アルミニウムのような金属粉末を配合して光による劣化を抑制することも応用されている。酸化チタンにはルチル型とアナターゼ型がある。アナターゼ型は光増感作用を示すことがあり、この目的には光遮蔽効果の高いルチル型が使用される。また、顔料によっては、光劣化を著しく促進するので、選択に留意が必要である。

5. 消光剤

紫外線吸収強度は小さいが、プラスチックが吸収した光エネルギーを受容して、プラスチックを安定化する消光機能を有する化合物を消光剤と呼ぶ。消光剤の添加により、ポリプロピレンなどを光安定化し、寿命を延長できる。ニッケルービス（ジ-iso-プロピル-ジ-チオカルバメート）やニッケルービス（ジ-iso-プロピル-ジ-チオホスフェート）などの有機ニッケル系化合物などが使用される。4)。これらは、緑色に着色していることや、耐熱性が低いことが多いので注意が必要である。

6. 重金属不活性化剤

重合触媒などとして添加された重金属イオンの存在は、ラジカル連鎖の開始や酸化劣化を起しやすくする。この金属イオンをキレート化合物とすることで光劣化が抑制される。金属不活性化剤としては、サリチル酸のアミド化合物やヒドラジド化合物などが使用されている。

7. おわりに

成形用プラスチックに、いろいろな狙いで配合される主な添加剤について、12回にわたり紹介してきた。紙面の関係で、残念ながらご紹介できなかった添加剤も多くある。このように、添加剤は、大変多岐にわたっており、10種類を超える添加剤が調合されている成形材料も多い。添加剤は、樹脂に比較して量的には少量であるが、性能面や原料コスト面からするとたいへん重要な位置を占めている場合が多い。特に、競争材料や競合材料との差別化は、添加剤の調合によるといっても過言でない。添加剤に関する系統的な知見の整理に少しでもご参考になればと考えている。一方、材料間のコスト競争は厳しい。材質改質に受け入れられるコストには強い制限がある。コスト・パフォーマンスを考えた添加剤の選択と添加量の選定が必要である。またスピードが要求される成形材料開発のために、添加剤に関する情報にアンテナをはり、常に情報を整理・蓄

積しておかれることをお薦めする。

・参考文献

- 1) 阿部；“プラスチック用安定剤”，p80，日刊工業新聞社（1966）三石監修
 - 2) “PET フィルム”，p19，技術情報協会
 - 3) V.T.Wallder et al;Ind.Eng.Chem.,42, 2320 (1950)
 - 4) D.J.Carlsson et al;Can.J.Chem.,52, 3727 (1974)
- 次号より、本連載記事の続編として「評価試験方法および評価結果から考える配合剤の選択（仮）」がスタートします。ご期待ください。（編集部）