菊地 貴子^{1,2*}・大武 義人¹・田中 敬二^{2,3*}

Discoloration Phenomenon Induced by the Combination of Phenolic antioxidants and Hindered Amine Light Stabilizers

Takako KIKUCHI^{1,2}, Yoshito OHTAKE¹, Keiji TANAKA^{2,3*} (¹ Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan (1600, Shimo-takano, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345-0043, Japan. ² Department of Automotive Science, Kyushu University (744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan. ³ Department of Applied Chemistry, Kyushu University (744 Motooka Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan)* kikuchi-takako@ceri.jp and k-tanaka@cstf.kyushu-u.ac.jp

Additives are generally mixed into polymeric materials to extend their lifetimes. However, the mixing of multiple additives may cause a negative synergy effect such as discoloration behaviors. We here report how the discoloration of a typical phenolic antioxidant, 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol(BHT), is promoted under the presence of hindered amine light stabilizers(HALS) on the basis of a temperature accelerated test. When BHT was used with HALS in *n*-decane solution at higher temperatures, quinone methide and stilbenequinone were produced via the oxidation of BHT, which can be catalyzed by titanium dioxide. This eventually leads to the discoloration of the reaction system. Interestingly, the discoloration phenomenon was further proceeded with increasing concentration of HALS and strength of HALS basicity. Similar results could be obtained even in polymer materials.

Key Words : Discoloration, Phenolic antioxidant, BHT, HALS, Titanium dioxide(TiO₂)

1. 緒 言

高分子材料は機能性を長期維持するため、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤や金属不活性剤等が複数種添加されており、その組み合わせによって正・負の相乗効果が発現される。

フェノール系酸化防止剤は、ペルオキシラジカルを捕捉する添加剤として、高分子材料には必要不可欠である。一方、フェノール系酸化防止剤は熱・湿度・NO_xガスや残存触媒等、様々な要因で、キノン系化合物へと変化し、呈色する¹⁻¹⁰⁾。Figure 1はフェノール系酸化防止剤の代表的な変色の反応機構である。フェノール系酸化防止剤は高分子中でも酸化し、黄変する¹¹⁻¹³⁾。黄変の程度は無色または白色から色相が黄方向へどの程度離れているかを示す

Yellowness Index (YI) を指標に議論されている¹¹⁻¹²⁾。それに対して、ヒンダードアミン系光安定剤 (Hindered Amine Light Stabilizers: HALS) は2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジンを基本骨格とし、熱や光に安定で、高分子材料を着色しない。このため、HALSは光安定化能、ラジカル捕捉能、過氧化物分解能、重金属捕捉能を有する多機能安定剤として多用されている。

材料の設計指針として、高性能化や高寿命化は当然である

Figure 1 Possible discoloration pathways of BHT¹⁻⁵⁾.

1 一般財団法人化学物質評価研究機構

(〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600)

2 九州大学大学院 統合領域学府 オートモーティブサイエンス専攻

3 九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門

(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

が、これら機能性を長期維持するために、外観を損ねてはならない。したがって、材料の変色を抑えることは品質管理上重要な課題となっている。フェノール系酸化防止剤の変色現象については、系統的な研究が行われ、十分な理解が進んでいる¹⁻¹³⁾。しかしながら、フェノール系酸化防止剤はHALSと併用されることが多いにもかかわらず¹⁴⁻²⁰⁾、その際の変色現象についての報告は少ない^{21,22)}。

本研究では、フェノール系酸化防止剤とHALSを併用した際に生じる変色現象に着目した。はじめに、溶液系で実験を行い、分光学的解析から、その支配因子を検討した。得られた結果に基づき、高分子材料中における変色現象の説明を試みた。また、変色現象に及ぼす二酸化チタン(TiO₂)の効果についても調査した。

2. 実 験

2.1 供試料

フェノール系酸化防止剤には和光純薬工業製BHTを、HALSにはBASFジャパン製bis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)l sebacate (以下HALS1) および bis (1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)l sebacate (以下HALS2) を、また、TiO₂には関東化学製ルチル型TiO₂ (ルチル) とアナターゼ型TiO₂ (アナターゼ) を用いた。これら添加剤および溶媒の*n*-デカンを各濃度 5×10^{-2} mol/Lになるよう密閉容器に導入し、120℃に保持することで変色加速試験を行った。TiO₂は溶媒に不溶であるため、スターラーを用い、常時120 rpmでかくはんした。

2.2 変色物質の解析

変色過程は目視および吸光度測定 (JASCO製紫外・可視分光光度計 (UV/VIS) V-530) に基づき追跡した。120℃で48時間保持した上記試料をMERCK製薄層クロマトグラフィー (TLC) プレートシリカゲル60F254に負荷し、*n*-ヘキサン/酢酸エチル (80/20) 混合溶液を用いて展開した。分離した変色スポット部をシリカゲルごとにかき取り、ジクロロメタンに溶解後、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS, アジレント・テクノロジー製6890 series, 5975 inert, Agilent J&W DB-5ms (長さ30 m, 内径0.25 mm, 膜厚0.25 μm)) を行った。また、水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ (GC/FID, アジレント・テクノロ

ジー製HP6890) に基づきBHTの定量を行った。

2.3 高分子材料中における変色現象

試料として、製造段階で添加剤を除去した日本ポリプロ製PP (ポリプロピレン) ノバテックPPMA3を用いた。使用前、ペレットの状態で16時間ソックスレー抽出を行った。Table 1はPPと添加剤の配合をまとめた表である。200℃に加熱したオープンロールを用いPPにBHT, HALS1, TiO₂を混練り後、200℃3分で2 mm厚プレスシートを作製した。強制循環式空気加熱老化試験機を用い、90℃で最長28日間の熱処理を行うことでPPシートの変色を加速した。処理前後の試料の色差 ΔE^* およびYIは、スガ試験機製多光源分光測色計MSC-IS-2DHを用いて評価した。また、PPシートを冷凍粉碎で微粉末化し、ジクロロメタンにて16時間ソックスレー抽出後、抽出物を*n*-デカンに溶解した。抽出物はUV/VIS測定を、抽出後のPPは風乾後、フーリエ変換赤外分光 (バリアン製FT-IR FTS-6000, UMA-500) 測定を減衰全反射 (ATR) 法で行った。

3. 結 果 と 考 察

3.1 目視による外観観察

Table 2は種々の添加剤を加えた*n*-デカン溶液に熱処理を行った際の目視観察の結果である。BHT・HALS1・アナターゼを併用した系では12時間後から、また、BHT・HALS1を併用した系では24時間後から黄変が認められた。同じTiO₂でも結晶系の異なるルチルを添加した場合には、BHT・HALS1の変色は24時間以降しか確認されなかった。48時間熱処理後のBHT・HALS1・ルチルおよびBHT・HALS1・アナターゼを遠心分離すると、*n*-デカン層のみが着色しており、TiO₂は白色粉末のままであった。一方、添加剤単体、また、BHTあるいはHALS1にTiO₂のみを加えた系では、熱処理前後で変色は認められなかった。これらの結果は、BHTとHALS1を併用した場合のみ変色が発現すること、また、TiO₂は上記変色現象に対し触媒として作用することを示している。

3.2 分光学的評価

Figure 2は120℃で48時間熱処理を行ったBHT・HALS1およびBHT・HALS1にTiO₂を併用した系の

Table 1 Composition of polypropylene compounds used

Ingredients	Weight per hundred polypropylene							
	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6	PP7	PP8
Polypropylene	100	100	100	100	100	100	100	100
BHT	—	0.5	—	—	—	0.5	0.5	0.5
HALS1	—	—	0.5	—	—	0.5	0.5	0.5
Rutile	—	—	—	1	—	—	1	—
Anatase	—	—	—	—	1	—	—	1

Table 2 Visual observation of additive *n*-decane solutions with naked eye

Samples	Heating time			
	0 h	12 h	24 h	48 h
BHT・HALS1	clear	clear	Faint yellow	yellow
BHT・HALS1・anatase	clear	Faint yellow	Saffron yellow	Saffron yellow
BHT・HALS1・rutile	clear	clear	Faint yellow	yellow
BHT	clear	clear	clear	clear
HALS 1	clear	clear	clear	clear
Anatase	clear	clear	clear	clear
Rutile	clear	clear	clear	clear
BHT・anatase	clear	clear	clear	clear
HALS1・anatase	clear	clear	clear	clear

Figure 2 UV/VIS spectra; (a) pristine (BHT・HALS1), (b) (BHT・HALS1) (10^{-1} dilution) after heating at 120°C for 48 h, (c) (BHT・HALS1・rutile) (20^{-1} dilution) after heating at 120°C for 48 h, and (d) (BHT・HALS1・anatase) (10^{-2} dilution) after heating at 120°C for 48 h.

UV/VIS吸収スペクトルである。比較のため、熱処理前のスペクトルも示している。TiO₂添加の有無にかかわらず、397および374 nmにショルダーを、また、420および446 nmに吸収極大を有するピークが観測された。熱処理前のスペクトルには、350から500 nmの波長範囲で吸収ピークが観測されていない。これらのことから、BHT・HALS1併用系に熱処理を行うと、可視領域に吸収を有する物質が生成すると結論できる。また、熱処理後のBHT、HALS1、ルチル、アナターゼ単体およびBHT・アナターゼならびにHALS1・アナターゼ併用系の場合にも350 nm以上の領域に吸収は認められなかった。以上の結果は、Table 2に示した目視観察の結果とよく対応している。

熱処理に伴う吸収強度はTiO₂の有無だけでなく、その結晶形態にも依存した。4価のTiはフェノール系酸化防止剤と反応し、500～650 nmに吸収を有する錯体を形成し、変色を生じることが知られている¹⁰⁾。しかしながら、ここで観測された熱処理生成物の吸収波長範囲は350～500 nmであり、Ti錯体の波長範囲と異なっていることから、

Figure 3 Relationship between absorbance at 446 nm and heating time for (a) (BHT・HALS1), (b) (BHT・HALS1・rutile), and (c) (BHT・HALS1・anatase).

変色を誘因する物質はTi錯体ではないと考えて良い。

Figure 3はBHT・HALS1、BHT・HALS1・ルチルおよびBHT・HALS1・アナターゼ系における最大吸収波長(λ_{max}) 446 nmでの吸光度と熱処理時間の関係である。ただし、吸光度が1.0以上であった試料は*n*-デカンで希釈し、希釈倍率を乗じた値を吸光度としてプロットしている。熱処理を24時間以上施すとTiO₂の添加効果は明確となり、その程度はアナターゼの方が顕著であった。

3.3 変色物質の同定

120 $^{\circ}\text{C}$ 48時間熱処理を行ったBHT・HALS1・アナターゼの*n*-デカン溶液をTLCで分離精製した。 R_f (Rate of flow value) 値が0.96, 0.91, 0.78, 0.35および0.13の位置に黄色スポットが確認された。特に $R_f = 0.96$, 0.91および0.13のスポットは濃黄色であり、 $R_f = 0.78$ および0.35のスポットは薄黄色であった。各々の黄色スポットをシリカゲルごとと採取、ジクロロメタンに溶解し、GC/MS測定を行った。Figure 4はその結果であり、BHTおよびBHT dimer以外に3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-4,4'-stilbenequinone (以下スチルベンキノンと略記)、2,6-di-*tert*-butyl-4-methylidene-2,5-cyclohexadien-1-one (以下キノンメチド

Table 3 Identification of substances, which were fractionated by thin layer chromatography, in an additive solution of BHT, HALS1 and anatase after heating at 120 °C for 48 hrs on the basis of gas chromatography-mass spectrometry

TLC yellow spots	Identification of substances
$R_f = 0.96$	BHT
	BHT dimer
	3,3',5,5'-tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4'-stilbenequinone (stilbenequinone)
	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methylidene-2,5-cyclohexadien-1-one (quinone methide)
	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methylidene-2,5-cyclohexadien-1,4-dione (benzoquinone)
$R_f = 0.91$	stilbenequinone
	quinone methide
	Benzoquinone
	3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyde
$R_f = 0.78$	quinone methide
	3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyde
	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-nitrophenol
$R_f = 0.35$	quinone methide
	3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyde
	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-nitrophenol
$R_f = 0.13$	quinone methide
	3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyde
	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-nitrophenol

Figure 4 GC/MS total ion chromatogram for a spot with TLC $R_f = 0.96$ from a sample (BHT·HALS1·anatase) after heating at 120 °C for 48 h.

と略記), 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylidene-2,5-cyclohexadien-1,4-dione (以下ベンゾキノンと略記) が検出されている. Table 3は各スポットから検出された成分をまとめた表である. 濃黄色スポットである $R_f = 0.96$ から検出されたスチルベンキノンの $\lambda_{\max}$ は 452 nm, また, ベンゾキノンの可視光領域の $\lambda_{\max}$ は 443 nm であり¹¹⁾, UV/VIS測定の結果と良く対応する. したがって, BHTとHALSを併用した場合における変色の要因は, 熱処理によってBHTが酸化しスチルベンキノンやベンゾキノン等の有色物質を生成したためと結論できる. これは, 大勝がHALSがニトロソニウムを生成しBHTを酸化するという結果と一致する^{21,22)}.

Figure 5 Time-change of BHT residual ratio after heating at 120 °C for; (a) BHT, (b) (BHT·HALS1), (c) (BHT·HALS1·rutile), and (d) (BHT·HALS1·anatase).

BHT単体と同条件で熱処理を行っても変色せず, また, キノン系化合物等も検出されなかった. BHT・HALS1およびBHT・HALS1・ルチルのGC/MS分析の結果, BHT・HALS1・アナターゼ同様にキノン系化合物の生成が確認された.

3.4 BHTの転換

BHTはHALS1の存在下120 °Cの熱処理でキノン系化合物に変換される. Figure 5はBHT単体, BHT・HALS1・ルチルおよびBHT・HALS1・アナターゼにおけるBHT残存率の時間依存性である. BHT単体の場合, 残存率は48時間の熱処理においても変化しなかったが, HALS1を併用すると, BHT残存率は時間とともに減少し

Figure 6 A mechanism of BHT as a radical scavenger.

た。この結果は、これまでに述べた実験結果とよく一致している。BHTはHALS1存在下で加熱されると、Figure 6に示したラジカル捕捉剤としての反応ではなく、Figure 1に示すキノン系化合物に変換される。BHT・HALS1併用系にTiO₂を添加した場合もBHT残存率は時間とともに低下した。特にアナターゼを用いた場合に低下は顕著であった。

3.5 HALS濃度の検討

キノン系化合物生成へのHALS1濃度の影響を明らかにするため、BHT濃度を 5×10^{-2} mol/Lに固定し、HALS1濃度を 1×10^{-2} , 5×10^{-2} , 1×10^{-1} , 2×10^{-1} mol/Lと変え、120℃で24時間加熱処理を行った。Figure 7はスチルベンキノンに起因する吸収ピークの吸光度とHALS1濃度の関係である。吸光度はHALS1濃度とともに大きくなったことから、キノン系化合物の生成量はHALS1濃度に比例することが明らかである。

Figure 7 Relationship between absorbance at 446 nm after heating at 120℃ for 24 h and HALS1 concentration of (BHT・HALS1).

Figure 8 UV/VIS spectra for (a) (BHT・HALS1) and (b) (BHT・HALS2) after heating at 120℃ for 24 h.

HALSの酸化防止機構はHALSの基本骨格(>N-H, >N-CH₃)ではなく、ピペリジンが酸化されてニトロキシラジカル(>NO•)を生成し、その後ニトロキシド(>NO), ヒドロキシアミン(>NOH), およびアルコキシド(>NOR)のサイクルを繰り返すことでラジカル捕捉能を示す²³⁻²⁶。しかしながら、HALSの基本骨格のN-置換基により塩基性は異なるため、HALSの塩基性がBHTの酸化に対して影響することも予想される。そこで、二級アミンであるHALS1と三級アミンであるHALS2を用いて120℃24時間の熱処理を実施した。Figure 8はBHT・HALS1およびBHT・HALS2の熱処理後のUV/VISスペクトルである。HALS2を併用した場合も可視光領域に吸収が認められたが、その強度は著しく弱かった。したがって、塩基性が高いほどBHTの酸化を促進すると考えられる。

3.6 高分子材料での変色現象

これまで、モデル系として*n*-デカン溶液中においてBHTとHALS1を併用した際の変色機構について議論した。ここでは、PP中にBHTとHALS1を配合した際の黄変現象について検討した。

PP1～PP5の試料は90℃28日間の熱処理で外観に変化

Table 4 Color difference and yellow index for PP compounds containing additives before and after heating at 90℃

Sample		PP6 (BHT・HALS1)		PP7 (BHT・HALS1・rutile)		PP8 (BHT・HALS1・anatase)	
		pristine	after heating for 28 days	pristine	after heating for 72 h	pristine	after heating for 72 h
Chromaticity	L*	76.1	72.8	93.4	89.4	90.0	81.9
	a*	1.0	- 1.4	- 0.6	- 5.6	0.1	- 5.3
	b*	4.1	13.0	3.3	24.0	6.3	52.9
Color difference vs. at pristine	ΔL*	—	- 3.3	—	- 4.1	—	- 8.1
	Δa*	—	- 2.4	—	- 5.0	—	- 5.4
	Δb*	—	8.8	—	20.7	—	46.6
	ΔE*	—	9.7	—	21.7	—	47.7
Yellow Index		10.5	26.9	5.7	37.1	12.3	75.8

Figure 9 IR spectra for: (a) pristine PP, (b) PP6 (BHT・HALS 1) after heating at 90°C for 28 days, (c) PP7 (BHT・HALS1・rutile) after heating at 90°C for 72 h, and (d) PP8 (BHT・HALS1・anatase) after heating at 90°C for 72 h.

を示さなかったが、BHTとHALS1を配合したPP6は28日後変色していた。また、ルチルおよびアナターゼを配合したPP7およびPP8は72時間後にはすでに黄変した。Table 4は変色が観察された試料の色差を示している。熱処理前後のYIを比較すると、PP6の ΔYI は16.4、PP7は31.4、PP8は63.5でいずれも黄変が進行した。熱処理を行ったPP6、PP7およびPP8のジクロロメタン抽出液は黄色であったが、抽出残渣のPPは白色であった。熱処理後PP6抽出物のUV/VIS測定では波長範囲350～500 nmに新たな吸収が観測された。GC/MS測定より、この変色物質はキノン系化合物と同定した。

PPは劣化を生じると発色団のひとつであるC=O基(1720 cm⁻¹)を生成し変色を生じることが知られている²⁷⁾。そこで、抽出残渣のPPをIR測定し劣化の有無を調査した。Figure 9は未処理のPPおよび熱処理後のPP6、PP7およびPP8のIRスペクトルである。すべての試料において1720 cm⁻¹付近にピークは認められなかったことから、PP自身の劣化は進行していないと結論できる。さらにBHTとHALS1にTiO₂を配合すると変色の発現速度は速くなりTiO₂が触媒効果を示すことが明瞭であった。BHTとHALS1を併用した場合に発現する変色現象およびTiO₂の触媒効果は高分子材料中でも*n*-デカン溶液中と同様であった。

4. 結 論

フェノール系酸化防止剤BHTと光安定剤HALSを併用して熱処理を行うと、HALSによってBHTの酸化が促進されて変色するが、HALSによるBHTの変色は、HALSの濃度が高く、また、塩基性が強いほど促進される。さら

に、HALSによるBHTの酸化において、TiO₂、特にアナターゼは触媒作用を示して変色を促させることが明らかとなった。これら変色挙動は*n*-デカン溶液中でも高分子材料中でも同様の挙動を示すことが確認された。

References

- 1) Cook, C. D.: *J. Org. Chem.*, **18**, 261 (1952)
- 2) Cook, C. D.; Woodworth, R. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6242 (1953)
- 3) Cook, C. D.; Nash, N. G.; Flanagan, H. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1783 (1955)
- 4) Yohe, G. R.; Dunbar, J. E.; Pedrotti, R. L.; Scheidt, F. M.; Lee, F. G. H.; Smith, E. C.: *J. Org. Chem.*, **21**, 1289 (1956)
- 5) Smeltz, K. C.: *Text. Chem. Color.*, **15**, 17 (1983)
- 6) Pospisil, J.: *Polym. Degrad. Stab.*, **20**, 181 (1988)
- 7) Yachigo, S.; Sasaki, M.; Ishii, T.; Tanaka, S.: *Polym. Degrad. Stab.*, **37**, 99 (1992)
- 8) Yachigo, S.; Kojima, F.; Sasaki, M.; Ida, K.; Tanaka, S.; Inoue, K.: *Polym. Degrad. Stab.*, **37**, 107 (1992)
- 9) Yachigo, S.; Ida, K.; Sakaki, M.; Inoue, K.; Tanaka, S.: *Polym. Degrad. Stab.*, **39**, 317 (1993)
- 10) Latesky, S. L.; Keddington, J.; McMullen, A. K.; Rothwell, I. P.; Huffman, J. C.: *Inorg. Chem.*, **24**, 995 (1985)
- 11) Klemchuk, P. P.; Horng, P. L.: *Polym. Degrad. Stab.*, **34**, 333 (1991)
- 12) Epacher, E.; Fekete, E.; Gahleitner, M.; Pukanszky, B.: *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 489 (1999)
- 13) Pospisil, J.; Habicher, W. D.; Pilar, J.; Nespurek, S.; Kuthan, J.; Piringer, G. O.; Zweifel, H.: *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 531 (2002)
- 14) Vyprachticky, D.; Pospisil, J.; Sedlar, J.: *Polym. Degrad. Stab.*, **27**, 227 (1990)
- 15) Habicher, W. D.; Bauer, I.; Scheim, K.; Rautenberg, C.; Loback, A.; Yamaguchi, K.: *Macromol. Symp.*, **115**, 93 (1997)
- 16) Barret, J.; Gijsman, P.; Swagten, J.; Lange, R. F. M.: *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 441 (2002)
- 17) Yamashita, H.; Ohkatsu, Y.: *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 421 (2003)
- 18) Yamashita, H.; Kawaguchi, A. W.; Ohkatsu, Y.: *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **49**, 294 (2006)
- 19) Ohkatsu, Y.; Fujiwara, T.: *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **50**, 87 (2007)
- 20) Ohkatsu, Y.: *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **51**, 191 (2008)
- 21) Ohkatsu, Y.: *Nippon Gomu Kyokai 121th Gomu Gijutsu Symposium Yoshishu*, 1 (2006)
- 22) Ohkatsu, Y.: *Nippon Gomu Kyokai 130th Gomu Gijutsu Symposium Yoshishu*, 1 (2007)
- 23) Klemchuk, P. P.; Gande, M. E.: *Polym. Degrad. Stab.*, **22**, 241 (1988)
- 24) Klemchuk, P. P.; Gande, M. E.; Cordola, E.: *Polym. Degrad. Stab.*, **27**, 65 (1990)
- 25) Step, E. N.; Turro, N. J.; Gande, M. E.; Klemchuk, P. P.: *Macromolecules*, **27**, 2529 (1994)
- 26) Gugumus, F.: *Polym. Degrad. Stab.*, **34**, 205 (1991)
- 27) Osawa, Z.: *Degradation and Stabilization of Polymers*, Musashino create, Tokyo, p.46 (1992)

日本語表記参考文献

- 21) 大勝靖一：日本ゴム協会第121回ゴム技術シンポジウム要旨集，1 (2006)
- 22) 大勝靖一：日本ゴム協会第130回ゴム技術シンポジウム要旨集，1 (2007)
- 27) 大澤善次郎：高分子の劣化と安定化，武蔵野クリエイト，東京，p.46 (1992)