メチルスズ S-2-エチルヘキシルチオグリコレートの 鉱油に対する抗酸化性

松田 治和^{*1)}, 清水 保美^{*2)}, 吉川 彰一^{*2)}

メチルスズ S-トリスおよびジメチルスズ S-ビス (2-エチルヘキシルチオグリコレート) (I および II) の鉱油に対する抗酸化性を調べ、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT)、フェノチアジン (PA) と併用したときの効果も検討した。常圧下で 170 または 180°C で空気を吹き込み、過酸化価を測定する試験法では、I, II はいずれも BHT または PA より優れた結果を示し、BHT との相乗効果も顕著であった。しかし水の共存下で酸素を吸収させる RBOT 法では性能は低かった。I, II はいずれも基油中の過酸化物を分解する性質が認められた。いくつかの標品と性能を比較しながら、I, II の抗酸化機構を考察し、これらはラジカル捕捉と過酸化物分解の両機能を持つことを推察した。

1. 緒 言

有機スズ化合物はポリ塩化ビニル (PVC) をはじめ、含塩素炭化水素の耐熱安定剤としてすぐれた効力のあることは周知のとおりである。一方、カルボン酸、スルホン酸などのスズ塩¹⁾や、テトラフェニルスズ²⁾、トリフェニルスズ化合物³⁾などを潤滑油などの酸化防止剤として用いる試みはかなり以前からあり、PVC 用安定剤として特に性能の高いアルキルスズ S-チオグリコレート、 β -メルカプトプロピオネートなどのメルカプトエステル型化合物を、ゴム、ポリオレフィンの酸化防止剤として用いることも提案されている⁴⁾。しかしこれらの有機スズ化合物は、一般に PVC 用としての立場から検討されており、酸化防止剤としての詳細な報告がみられず、その機構的考察も行われていない。

本報告では、筆者らが容易な合成法⁵⁾を見出したジメチルスズオキシドおよびメタン亜スズ酸を原料として、ジメチルおよびモノメチルスズメルカプトエステル型化合物を調製し、鉱油に対するこれらの抗酸化性を調べるとともに、一般によく知られた若干種の酸化防止剤と併用したときの相乗効果を検討した。またこれらの化合物の過酸化物分解能についても調べ、酸化防止機構を推察した。

2. 実験と結果

既報⁵⁾の方法で得たモノメチルスズ三ヨウ化物およびジメチルスズ二塩化物をアンモニア水で加水分解し、それぞれメタン亜スズ酸およびジメチルスズオキシドとし、常法どおりエステル化して得たチオグリコール酸 2-エチルヘキシルとベンゼン中で既報⁶⁾のように反応させ、無色液状のメチルスズ S-トリス (2-エチルヘキシルチオグリコレート) (I) およびジメチルスズ S-ビス (2-エチルヘキシルチオグリコレート) (II) をそれぞれ得た。元素分析値：(I), C50.44, H8.86, S12.90% (計算値 C50.11, H8.16, S12.93%); (II), C47.55, H8.55, S11.52% (計算値 C47.58, H7.99, S11.54%)。

酸化防止剤の標品である 2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT)、フェノチアジン (PA) およびジラウリルチオジプロピオネート (TPL) は市販品をそのまま使い、ジシクロヘキシルジチオリン酸亜鉛 (DTPZn) は文献⁷⁾に従って合成した。元素分析値：C43.84, H6.84% (計算値 C44.20, H6.80)。

抗酸化性試験には、流動パラフィンを基油として一定温度で空気を吹き込み、基油の過酸化価がある値にまで急増するまでの時間 (酸化誘導期間) を測定する方法と、回転ポンプ中での酸素吸収時間を測定する Rotary Bomb Test 法 (RBOT) の両者を用いた。

2.1 過酸化価測定による抗酸化性試験

市販 1 級の流動パラフィンに約 10 g/l の金属ナトリウムを加え、110°C でかきまぜ、室温まで冷却後ろ紙を 5 枚重ねて 2 回ろ過して基油とした。装置は既報⁸⁾のとおりで、反応管に基油 50 g と所定量の酸化防止剤試料を加え、170 または 180°C の油浴に浸し、5 分後に乾燥空気を 2 l/hr の速度で吹き込み (この時を反応開始時間とする)、一定時間ごとに試料約 0.5 g を採取して過酸化価および場合によっては酸価を測定した。過酸化価が 10 を越える直前および越えた直後の時間の平均値を酸化誘導期間とした。

有機スズ化合物 I, II をそれぞれ単独で用いたとき、および若干種の市販酸化防止剤と併用したときの酸化誘導期間を Table 1 に (比較のため市販品についての相乗効果を同条件で測定した結果も記した)、また化合物 I について濃度を変えたときの測定結果を Table 2 に示す。

以上の試験は酸化防止剤濃度がかなり低い値で行っているが、この程度の濃度でも抗酸化性の概略の相対的效果を知ることができる⁸⁾。I または II は、単独では対照品として用いた BHT または DTPZn と比べてかなり大きい抗酸化性を示し、BHT と併用したときは明確な相乗効果がみられた。また Table 2 のように I の添加量を少なくとも BHT との相乗効果は観察されるが、PA との場合その効果は必ずしも明瞭ではなかった。PA との相乗効果は Table 1 に示すようにむしろ DTPZn や TPL のほうが顕著である。

昭和 52 年 12 月 19 日受理

*1) 大阪大学工学部石油化学科 (565 大阪府吹田市山田上)

*2) 大阪大学工学部応用化学科 (同上)

Table 1 Induction Periods and Synergisms in the Presence of I, II, BHT, PA, DTPZn, and TPL*

Additive		I	II	BHT	PA	DTPZn	TPL		
Induction	at 170°C	410	>600	70	350	---	15		
Period (min)	at 180°C	335	265	45	200	75	0		
Synergism									
Combination of Additives		I		II		DTPZn		TPL	
		+BHT	+PA	+BHT	+PA	+BHT	+PA	+BHT	+PA
Induction Period (min) at 180°C		570	615	570	630	375	775	45	510
Synergism (min) at 180°C		+190	+80	+260	+165	+255	+500	0	+310

* Base oil : liquid paraffin, Concentration of additives : 1 mmol/kg base oil.

Table 2 Effects of Concentration of I on Induction Periods and on Synergisms with BHT* at 180°C

Concentration of I (mmol/kg)	0.2		0.5		1.0	
Another Additives	none +BHT		none +BHT		none +BHT	
Induction Period (min)	105	255	255	450	335	570
Synergism (min)	—	+105	—	+150	—	+190

* Concentration : 1 mmol/kg liquid paraffin.

2.2 RBOT 法による抗酸化性試験

ASTM-D 2272-67 に従い、水素化仕上げした 150 番中性油 50 ml を基油とし、水 5 g および研磨したコイル状銅線 3m の共存下で酸素圧力 6.3 kg/cm² の回転ポンプ中で 150°C で処理し、1.7 kg/cm² の酸素圧低下を生じるまでの時間を測定した。試料 I, II および対照品 BHT, PA について各種添加量で単独または併用したときの結果を Table 3 にまとめた。

本試験法によれば、I, II はモルおよび重量比率の換算を行ってもなお対照品よりも抗酸化性が低く、水の存在する系では I, II の分解または不活性化が起こることが推察される。また相乗効果のあらわれかたも弱く、逆に拮抗効果が認められる場合もあった。

2.3 I, II による過酸化物分解反応

2.1 の方法で、流動パラフィンに 130°C で 100 分間空気を

通じると、過酸化物価が約 30 に達する。こうして得た過酸化物試料 25 g に I または II を精ひょうして加え、130°C で窒素を吹込みつつ過酸化物価の経時変化をヨードメトリーで追跡した。結果を Fig. 1 に示す。

ブランク実験でみられるように、上記過酸化物は 130°C では熱的に安定であるが、I または II が存在すると過酸化物価は急激に低下し、その後ある一定の値に近づく傾向はみられた。反応時間 30 分での分解効率（分解した過酸化物の当量数/I, II の添加モル数）は 1 mmol/kg の濃度で約 20, 0.1 mmol/kg では 70~100 となることから、この過酸化物分解反応は、I または II による接触分解反応であると推定される。

3. 考 察

PVC 用安定剤としての作用機構については近年ひろく検討が行われているが⁹⁾、緒言でもふれたとおり、酸化防止剤としての応用研究は例が少なく、さらにその機構についての詳細は明らかになっていない。PVC の熱劣化に対しては、脱離しやすい塩素を安定化することや、生成した二重結合に付加していわゆる“zipper reaction”を防止するというような特有の安定化機能が要求され、炭化水素の場合よりもさらに複雑な要素が含まれる。しかし、PVC の場合にも、ラジカル連鎖機構による酸化反応も含まれるため、この点に関しては炭化水素の酸化防止機構と共通点があると考えられる。また一方で、PVC 用

Table 3 Induction Periods and Synergisms Measured by RBOT Method in the Presence of I, II, BHT, and PA at 150°C

Concentration of Additives (wt%)*		0	0.05	0.1	0.2	0.4	1.0			
Induction Period (min)	I	25	42	48	52	55	70			
	II	25	—	48	—	70	100			
	BHT	25	105	145	215	250	285			
	PA	25	185	325	475	—insoluble—				
Synergisms										
Concentration of Additives (wt%)*		0.4	1.0	1.0	0.4	1.0	—	—	—	—
I		—	—	—	—	—	0.4	1.0	1.0	0.4
II		—	—	—	—	—	0.4	0.4	1.0	—
BHT		0.4	0.4	1.0	—	—	0.4	0.4	1.0	—
PA		—	—	—	0.2	0.2	—	—	0.2	0.2
Induction Period (min)		335	350	370	565	600	295	350	365	505
Synergism (min)		+30	+30	+15	+35	+55	—25	0	—20	—40
										650
										+75

* 1.0 wt% corresponds to 13 (I), 18 (II), 45 (BHT), and 50 (PA) mmol/kg, respectively.

Fig. 1 Time Dependence of Peroxide Value (mgeq/kg) in the Presence of I (A) and II (B) at 130°C (base oil : oxidized liquid paraffin, 25g)

安定剤として求められる機能がより複雑であるだけに、PVC用として効果の高いものほど安定剤が多機能性を持つことが予想され、炭化水素用酸化防止剤として応用したときに興味も多い。

一般に抗酸化性が発現するための主要な機構として、分解連鎖中のラジカルを捕捉する働きのあること、または過酸化物の分解剤として働くことの両者がまず挙げられている。ここでPVCに関して研究された有機スズ化合物のラジカル捕捉機能については、PVCに対するスチレンまたはアクリロニトリルの放射線グラフト重合が、ジアルキルスズジラウレートまたはチオグリコレートによって抑制される¹⁰⁾ことや、*tert*-ブチルヒドロペルオキシドの金属イオン触媒による連鎖誘起分解反応がジアルキルスズジラウレートの存在で抑制される事実が報告¹¹⁾されている。この例のように、有機スズ化合物が一般にラジカル捕捉性をもつことが認められており⁹⁾、この機能は酸化防止機構にもあてはまるものと考えられる。

ここで本報告の化合物 I, II におけるラジカル捕捉性を考えるとき、Cohen ら²⁾は脂肪族エステル系潤滑油に対する 150°C での酸化誘導期間が、PA>BHT>テトラフェニルスズの順に短くなることを報告しており、一般にラジカル捕捉剤と考えられている BHT と比較する限り、C-Sn 結合だけの化合物ではその機能はそれほど高いものではないと推察される。テトラフェニルスズの場合には、ラジカル捕捉性があるとすれば当然フェニルスズ結合の開裂によるものであるが、I, II におけるメチルスズ結合の開裂しやすさとの間に若干の差があるとしても、Cohen らの結果をみれば、I, II が C-Sn 結合の開裂によって大きなラジカル捕捉性を発揮するものではないと推察される。PVC におけるラジカル捕捉機構についても、近年はスズにつくアルキル基よりもアニオングループの付加によるものとされており¹²⁾、I, II のラジカル捕捉性も主としてチオグリコレートグループによるものであろう。

次に酸化防止機構のうち、もうひとつの大きい役割である過酸化物分解性について、有機イオウ化合物ではかなり研究が行われているものの、有機スズ化合物についてはその作用があることが推定されている¹³⁾程度で、詳細は明らかではない。しか

し本報では Fig. 1 に示すように、試料 I, II は過酸化物の分解剤としてかなり顕著な活性を発揮することが見いだされた。またこの分解反応は I, II によって接触的に進行することが推定される。

しかし、通常過酸化物分解能だけで強い抗酸化能を発揮するには限度があるので、Table 1 のように一般に過酸化物分解剤とされている DTP Zn¹³⁾ または TPL¹⁴⁾ だけでは本報の試験条件下でそれほど大きい効果を示していない。Table 1 における、I, II の BHT にまさる大きい酸化防止性能は、過酸化物分解能だけで説明するよりも、やはり先述のラジカル捕捉剤としての効果かなりの役割を果たしているものと考えられる。もちろんそれぞれのウエイトについては本報では明らかでなく、さらに動力学的取扱が必要であらう。

I または II の作用機構を推定する際の興味ある比較例として、構造上 I, II と同様に活性水素を持たない DTPZn がある。これは単独ではそれほど大きい効果を示さなかったが、BHT または PA との相乗効果が著しい。一方、I, II は 2-1 の試験でそれぞれ単独でも高い性能を示し、かつ BHT との相乗効果も高かった。前者の事実は、I および II がそれ自身で前述のようにラジカル捕捉性と過酸化物分解性の両機能をあわせ持つ特性があることによると思われる、また後者は抗酸化剤として最も重要なラジカル捕捉性が I, II だけでは弱く、BHT によって補強されることによると推察される。DTPZn が BHT と大きい相乗効果を示すのも、同様な意味を持つものであろう。なお DTPZn の同族体であるジイソプロピルジチオリン酸亜鉛 (ZnY₂) に関する研究では、これが過酸化物分解剤であるとともに、ESR などの結果から次式のようなラジカル捕捉反応を行う可能性があるとされている¹⁵⁾。I, II についてもこのよう

な反応形式は可能と思われるが¹⁶⁾、実際の寄与の程度は明らかではない。なお BHT との相乗効果に関して、有機スズ化合物が PVC 用安定剤としても、フェノール性酸化防止剤を混用することがある事実も¹⁷⁾、比較として興味がある。

一方、PA に対する相乗効果が BHT ほどに顕著でない理由

は明確ではないが、後述するように、PA中の窒素原子がスズ原子に配位するような相互作用が考えられ、このためにPA自身のラジカル捕捉機能が損なわれた可能性がある。

2・2の実験で、水を共存させたRBOT法による試験では2・1とはかなり異なる結果を与えたが、水の影響については前記ZnY₂を中性油に添加して行った150および160°Cの試験では、水の存在が抗酸化性能を大幅に低下させることが報告されている¹⁸⁾。本報でもTable 1およびTable 3の結果が相違することは、化学的にBHTまたはPAよりも不安定と思われる有機スズ化合物が、共存する水によって変化を受けたためであろう。考え得る変化としては、Sn-S結合が加水分解されてSn-O結合とメルカプトグループに変わり、さらにまたSn-O結合を持つ化合物は、フェノール性水酸基またはアミンなどの窒素化合物と容易に反応する¹⁹⁾ため、有機スズ化合物の無力化だけでなく、BHTまたはPAの抗酸化機能まで失なわせる可能性がある。またPVCの安定剤として、スズに直結するチオグリコールグループが、活性な塩素とすみやかに置換する⁹⁾ほか、水素をとって生成するチオグリコールがラジカル連鎖を停止させたり、二重結合に付加して安定化させる役割があるとされている²⁰⁾。しかしこれらの含硫黄グループは酸化に対して極めて敏感なので、スズと結合した状態で添加されるのが好ましい²¹⁾。本研究においても、加水分解で生成したメルカプトグループも、同じ理由で抗酸化作用に寄与しなかったのであろう。

酸化防止剤としては、基油との相溶性や使用中のスラッジ生成が問題となるが、IおよびIIはいずれも鉱油やエステル油に溶けやすく、また単独使用の場合、RBOT法による試験後にスラッジの少ない特長があった。

終わりに、RBOT法による酸化安定性試験について、懇切な御協力を賜った東亜燃料工業株式会社中央研究所殿に厚くお礼を申し上げる。

References

- 1) Boner, C. J., *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 58 (1937).
- 2) Cohen, G., Murphy, C. M., O'rear, J. G., Ravner, H., Zisman, W. A., *ibid.*, **45**, 1766 (1953).
- 3) Rosen, R., U.S. 2,181,914 (1936); *Chem. Abst.*, **34**, 2168² (1940) etc.
- 4) Ingham, R. K., Rosenberg, S. D., Gilman, H., *Chem. Rev.*, **60**, 459 (1960).
- 5) Matsuda, H., Matsuda, S., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **63**, 1958 (1960); **64**, 541 (1961).
- 6) Yamaji, Y., Nakagawa, Y., Matsuda, H., Matsuda, S., *ibid.*, **73**, 2009, 2222 (1970).
- 7) Negoro, K., Akamatsu, S., *Yukagaku*, **17**, 312 (1968).
- 8) Kikkawa, S., Hayashi, T., Fujita, K., *Nippon Kagaku Kaishi* **1972**, 402; Kikkawa, S., Shimizu, Y., Hatanaka, K., *ibid.*, **1977**, 695.
- 9) Ayrey, G., Head, B. C., Poller, R. C., *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **8**, 1 (1974).
- 10) Langer, H., Zeppenfeld, G., Bartl, A., *Plast. Kautschuk*, **13**, 76 (1966).
- 11) Stapfer, C. H., Granick, J. D., *J. Polym. Sci.*, A-1 **9**, 2625 (1971).
- 12) Frye, A. H., Horst, R. W., Paliobagis, M. A., *ibid.*, A **2**, 1801 (1964).
- 13) Burn, A. J., Cecil, R., Young, V. O., *J. Inst. Petrol.*, **57**, 319 (1971).
- 14) Bateman, L., Hargrave, K., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A224**, 319 (1954).
- 15) Howard, J. A., Ohkatsu, Y., Chenier, J. H. B., Ingold, K. U., *Can. J. Chem.*, **51**, 1543 (1973).
- 16) Rochow, E. G., Seyferth, D., Smith, A. C., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3099 (1953).
- 17) Winkler, D. E., *J. Polym. Sci.*, **35**, 3 (1959).
- 18) Elliot, J. E. S., Jayme, G. J. J., Barber, R. I., *J. Inst. Petrol.*, **55**, 219 (1969).
- 19) Luijten, J. G. A., Rijkens, F., van der Kerk, G. J. M., "Advances in Organometallic Chemistry" Stone, F. G. A., West, R., Ed., Vol. 3, 413 (1965), Academic Press.
- 20) Nass, L. I., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Bikales, N. M., Ed., Vol. 12, 737 (1965), John Wiley Sons.
- 21) Rockett, B. W., Hadlington, M., Poyner, W. R., *Polym. Lett.*, **9**, 371 (1971).

Summary

Antioxidative Properties of Methyltin *S*-2-Ethylhexyl Thioglycolates for Mineral Oils

Haruo MATSUDA^{*1)}, Yasumi SHIMIZU^{*2)} and Shoichi KIKKAWA^{*2)}

Methyltin *S*-tris- and dimethyltin *S*-bis(2-ethylhexyl thioglycolate) (I and II) were prepared from methane stannic acid and dimethyltin oxide, respectively, and their antioxidative activities for mineral oils have been evaluated. Synergism between I or II and 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol (BHT) or phenothiazine (PA) was also examined. Two methods were adopted for this purpose. One was the measurement of time required for the peroxide value to reach 10 (oxidative induction period) as dry air was bubbled under atmospheric pressure through 50g of base oil (liquid paraffin) with 1 mmol/kg of additive concentration at 170°C or 180°C, and the other was the measurement of time required for a definite amount of oxygen to be taken up by 50 ml of base oil (150# neutral oil, additive concentration 0.05~1.0 wt%) in a rotary bomb in the presence of 5g of water and 3m of copper wire (RBOT method).

By the former method, I and II showed much more excellent antioxidative activity than the standard BHT and PA and a remarkable synergism with BHT (**Table 1**). These properties were also revealed even at low additive concentration levels (0.2~1 mmol/kg) (**Table 2**). However, only very low activity and no remarkable synergism with BHT and PA were observed by the RBOT

method (**Table 3**). This phenomenon was considered to be due to the hydrolysis of I and II to some inert substances such as methane stannic acid and dimethyltin oxide which might undergo undesirable reactions with BHT or PA to diminish their antioxidative activities.

Organotin compounds have been widely recognized as excellent stabilizers for polyvinyl chloride (PVC) involving several different functions⁹⁾ for stabilization. Meanwhile, it might be suggested that dialkyltin dilaurates or dialkyltin bisalkylthioglycolates behave also as radical scavengers in the stabilization of PVC⁹⁾. From the comparison of the antioxidative activities of tetraphenyltin, PA, and BHT²⁾, organotin compounds which contain only alkyl or aryl-Sn bonds seemed to exhibit lower activities than PA and BHT. Therefore, it was considered that the more excellent activities of I and II than those of PA and BHT observed in this work stemmed from the existence of mercaptoester groups which were bonded with an S-Sn linkage. I and II were also found to behave as peroxide decomposer (**Fig. 1**) in this work. Zinc dicyclohexyl dithiophosphate (DTPZn) and dilauryl thiodipropionate (TPL) which are generally recognized as peroxide decomposers showed only low activities when they were used without other kinds of antioxidants under the conditions adopted in this work (**Table 1**). From the consideration of these facts, the excellent activities of I and II were assumed to be based on the effects of two processes, radical scavenging and hydroperoxide decomposing, taking place simultaneously in the antioxidative process of mineral oils.

*1) Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University (Yamada-Kami, Suita-shi, Osaka 565)

*2) Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University

Keyword

Antioxidant, Methyltin thioglycolate, Mineral oil, Synergism