紫外線吸収剤

紫外線はプラスチックに吸収され、光化学反応を起こす。その結果プラスチックの種の特性、すなわち色、抗張力、伸びなどに大きい影響を与える。紫外線吸収剤はプラスチックが紫外線の存在する環境で使用されても、性能の低下を防ぐため加えられる添加剤の一つである。プラスチックに対する紫外線の作用機構、それに対する紫外線吸収剤の役割の機構などはまだ解明されておらず、不明なところが多分にある。本稿ではプラスチックの紫外線による劣化とそれに対する紫外線吸収剤の作用について考察した。

島 田 潤 一*

1. 紫外線吸収剤

プラスチックは紫外線を吸収し、変色、クラックの発生、抗張力、伸びの低下など、性能面に大きな影響を受ける。これら性能の低下、すなわち紫外線による劣化特性はプラスチックを構成する高分子に一次的に依存するが、加工の際に加えられる添加物によって大きく影響を受ける。

紫外線に対する耐性の少ないものは、紫外線による分子鎖の切断、自動酸化の促進、着色基の生成などによる機械強度の低下、変色などにより、紫外線の存在する屋外ではほとんど使用に耐えぬものもある。紫外線吸収剤はこのような紫外線による劣化特性を改善するために加えられるプラスチック副資材の一つである。

プラスチックの紫外線による劣化特性を改善するためには紫外線による劣化機構が明らかになれば、改善耐策の基本的考え方を容易に得ることができるのであるが、現在解明されていないところが多い。紫外線がプラスチックに吸収されることにより紫外線劣化は起こるという考え方より、紫外線をしゃへいすればよいという考えが生ずる。この考えよりカーボンブラック、チタンホワイト、紫外線しゃへい用顔料、充テン剤などが加えられるが、これらは紫外線吸収剤の範ちゅうに入れられていない。紫外線吸収剤は透明製品に耐候、耐光性を付与するものとして考えられている。紫外線吸収剤の作用も紫外線しゃへい作用と考えられるところもあるが、必ずしもそれほど単純でない。紫外線しゃへい用の充テン剤、顔料、カーボンブラックなどが1~10% ぐらい得られるのに対し、紫外線吸収剤の添加される割合は0.5% 前後である。

単なるしゃへい剤ではこのような少量の添加で効果があるとは考えにくい。紫外線吸収剤の作用についてこのような点より考察してみる。

2. 紫外線吸収剤に要求される性質

紫外線吸収剤に要求される性質をまとめると、つぎのような点があげられる

- 1) 400 m μ 以下の紫外部の光はよく吸収するが、可視部の光は吸収せず、着色性の少ないもの
- 2) プラスチックの耐紫外線性を増すもの
- 3) 紫外線吸収剤それ自身が紫外線に対し安定であり、光分解、光酸化、光還元などの反応により破壊されないこと
- 4) 加工時の熱 (200~300°C) に対しても安定で、加工中に熱分解、揮発などによりなくなること
- 5) 添加するプラスチックと相溶性はよいこと、さらに他の添加剤、たとえば可塑剤などとも相溶性のよいこと
- 6) 揮発性の少ないこと
- 7) 水などで抽出されないこと
- 8) 移行性のないこと
- 9) 化学薬品に安定であること
- 10) 毒性のないこと

紫外線を吸収する有機、無機化合物は数多くあるが、このような要求特性を満足するものは少ない。市販されている代表的な紫外線吸収剤を分類すると、ベンゾフェノン誘導体、サリチル酸エステル誘導体、トリアゾール誘導体、アクリロニトリル誘導体に大別され、その他の構造を持つものは少ない。

3. 紫外線による劣化機構

プラスチックの紫外線による劣化も光化学反応の一種であり、つぎのような光化学の一般法則に従う。

* Junichi SHIMADA 日本電信電話公社電気通信研究所 (企画調査室・180 東京都武蔵野市緑町 3-9-11) Ultra Violet Absorber

第1表 太陽光の波長別エネルギー分布

波長 (mμ)	1 アンジュタインのエネルギー (kcal)	強さ (μw/cm ²)
290~ 350	98.6~81.6	0.40
350~ 400	81.6~71.5	1.57
400~ 450	71.5~63.5	3.84
450~ 550	63.5~52.0	11.71
550~ 650	52.0~44.0	11.72
650~ 750	44.0~38.1	10.49
750~ 800	38.1~35.7	4.23
800~1,000	35.7~28.6	12.10
1,000~3,000	28.6~ 9.5	18.02
		74.08

- 1) 吸収された光のみが光化学反応に有効である
- 2) 光を吸収した分子は励起状態になり、これが一連の反応の出発点となる

プラスチックも紫外線による劣化を起こすため紫外線を吸収しなければならない。実用的にいちばん問題となる太陽光の各波長別のエネルギー分布は第1表に示す。一方代表的な有機物の結合エネルギーは第2表に示す。この二つの表で明らかなごとくプラスチックの劣化を引き起こすような紫外線は太陽光のごく一部である。一方プラスチックの紫外線部の吸収スペクトルは低分子物のような吸収のピークを示すものは少なく短波長側にかけ、ゆるやかに吸収係数の増していくものが多い。たとえばポリエチレン、ポリプロピレンなどの吸収ピークは太陽光の紫外線のような近紫外部でなく遠紫外部にある。しかし近紫外線によって劣化するのはプラスチック中に含まれる不純物、成形操作途上に生じた酸化物などによる変性された構造などが紫外線を吸収し、励起状態になったものがそのエネルギーをプラスチックを構成する高分子に転送し劣化させるものと考えられる。

光を吸収した分子は一般に第1図のようにそのエネ

第1図 励起分子のエネルギー状態

第2図 ベンゾフェノンのエネルギー状態

ギーをケイ光、リン光、熱、他の分子へのエネルギーの転送により、あるいは自分自身で、または他の分子と反応することにより消費する¹⁾。

プラスチックの劣化はこのようにプラスチックを構成する高分子が励起され、反応し、発色団、助色団を形成し着色するか、酸素の存在下で自動酸化反応の開始剤的な役割をするかなどは高分子の種類、構造による違いはあるが、紫外線の吸収と構成分子の励起という点では一般の有機物の光学反応と同じと考えられる。

4. 紫外線吸収剤の作用

紫外線吸収剤の代表的なものに2-ヒドロキシベンゾフェノンがあるが、一方ベンゾフェノンそのものは光に対する増感作用をもつものの代表にみかざえられている。光を吸収し励起状態にあるベンゾフェノンは強力な水素引き抜き作用を有するものとして知られ、その光還元機構は詳しく調べられている。

光により励起されたベンゾフェノンは第2図のようにケイ光、リン光、熱などを放出し元の状態にもどる。ベンゼン溶液中でアルコールなどの存在下に紫外線を当てるとつぎのような光還元反応が起こる¹⁾。

島田潤一氏 昭和34年大阪大学理学部化学科卒業、同年電電公社電気通信研究所入所、プラスチックの劣化、改良、成形、通信機器への応用に関する研究に従事。趣味は目下ゴルフ、ドライブを始めた所。

第2表 有機化合物の結合エネルギー

有機化合物	解離生成物	結合エネルギー (kcal/mol)	解離を生ぜしめるに 必要な波長 (mμ)
CH ₃ -CH ₃	2 CH ₃ ·	84.2	340
CH ₂ =CH-CH ₃	CH ₂ =CH· + CH ₃ ·	109	264
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ · + CH ₃ ·	61.5	465
Ph-CH ₃	Ph· + CH ₃ ·	88.6	323
Ph-CH ₂ -CH ₃	PhCH ₂ · + CH ₃ ·	63	454
CH ₃ CO-CH ₃	CH ₃ CO· + CH ₃ ·	72	397
Ph ₃ C-CPh ₃	2 Ph ₃ C·	11.3	2,530
C ₂ H ₅ -OH	C ₂ H ₅ · + ·OH	90	318
CH ₃ CO-H	CH ₃ CO· + ·H	85	336
nC ₄ H ₉ -C ₂ H ₅	nC ₄ H ₉ · + ·C ₂ H ₅	78	368
C ₆ H ₅ -OH	C ₆ H ₅ · + ·OH	107	267

ここでIは光の吸収速度, Qは quencher を示す。
ベンゾフェノンの減少に関する量子収量 Φ_B は次のよう
に表わされ, 実験の結果ともよい一致を示している。

$$\frac{1}{\Phi_B} = \frac{1}{a} + \frac{k_d}{ak_r[BH_2]} + \frac{k_q[Q]}{ak_r[BH_2]} \quad (6)$$

ベンゾフェノンは励起されるとこのように水素引抜き
剤として働き, プラスチックの中などでは増感剤として
働く。一方2-ヒドロオキシベンゾフェノンは光を吸収
してもベンゾフェノンのようにケイ光を出して基底状態
に落ちることはなく, 次のような分子内転移反応にその
エネルギーを使う¹⁾。

紫外線吸収剤としては紫外線を吸収するだけでなく,
吸収し励起状態になった紫外線吸収剤の作用が重要であ
り, (7) 式のような分子内水素転移により吸収したエネ
ルギーを処理しようとする場合, 紫外線安定剤の構造と
してヒドロオキシル基とそのオルトの位置に一つのカル
ボニル基を持つような構造が必要となってくる。

紫外線吸収剤の大多数は上記のような構造を持ってお
り, さらに吸収波長を 400 mμ 程度以下の紫外線にする
ということで芳香族誘導体に発色団 (C=N, N=N, N=O,
C=O 基など), 助色団 (-NH₂, -OH, -SO₃H, -COOH
基など) を持ったものが多い。

紫外線吸収剤の作用はこのように紫外線を吸収するの
みならず quencher としての作用もするものと考えられ
る。紫外線吸収剤がプラスチックに添加される量は0.5%

前後であり, 単なる吸収剤であるならこの程度の添加量
で効果は期待されないはずである。紫外線を吸収し励起
状態にあるプラスチックを構成する高分子, 不純物より
そのエネルギーを吸収し, 無害な熱エネルギーに転換す
る作用が必要である。

紫外線吸収剤として代表的なものにつぎの四つの系統
のものがある。

- 1) ベンゾフェノン系紫外線吸収剤
- 2) トリアゾール系紫外線吸収剤
- 3) サリチル酸誘導体系紫外線吸収剤
- 4) アクリロニトリル誘導体系紫外線吸収剤

5. ベンゾフェノン系紫外線吸収剤

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤は2-オキシベンゾフ
エノンの誘導体であり, モノオキシ, ジオキシ, トリオ
キシ, テトラオキシ誘導体がある。

モノオキシ誘導体は式 (8) で表わされる。

X は H, Cl, CH₃ など, R は H, Cl, CH₃, C₆H₇ など
合成は次のようにして行なわれる。

ベンゾフェノン誘導体の R, X を適当に変えることに
より種々のプラスチックとの相溶性を変えることがで
き, ほとんどすべてのプラスチックに使用されている。

6. トリアゾール誘導体系紫外線吸収剤

トリアゾール誘導体系紫外線吸収剤は次のような形で表わされる。

X は CH_3 , NH_2 , ハロゲンなど, R は C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ など

この誘導体の合成は *o*-ニトロアゾ色素の還元によって得られる。この系の代表的な例はティヌビンPの商品名で市販される。2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazole で次のように合成され, ポリエステル, PVC, スチレン, アクリル, ポリオレフィン系樹脂に用いられている。

7. サリチル酸誘導体系紫外線吸収剤

サリチル酸誘導体系の紫外線吸収剤は (12) 式により一般に表わされる。

R は炭素原子数 1 から 10 程度のアルキル基である。これはサリチル酸と置換フェノールを反応さすことにより合成される。

サリチル酸系の代表的なものとしてフェノールサリチレートがあり古くから紫外線吸収剤として使用されてい

る。その他 R が 4-tertbutyl, または 4-octyl のものなどが市販されている。R としてベンゾイル誘導体のものもあり含ハロゲンポリマー, ポリエステルなどに用いられている。

8. アクリロニトリル誘導体系紫外線吸収剤

アクリロニトリル誘導体系紫外線吸収剤は (14) 式で示される。

R_1 , R_2 はアルキルまたはアリル基, R_3 は電気陰性置換基

これらの代表的なものとしてジフェニルメチレンシアノ酢酸エチル, ジフェニルメチレンシアノ酢酸 2-エチルヘキシルがそれぞれ Uvinul N-35, N-539 として市販されている, これらは PVC, ポリエステル, ポリアセタール, メタクリル樹脂用に使用される。

9. その他の紫外線吸収剤

高真空中で安定な不揮発性紫外線吸収剤として, テトラフェニルコハク酸ジニトリルがポリメチルメタクリル酸樹脂用に使用され効果をあげている⁴⁾。

その他, 高真空用の特殊なものにベンゾイルフェロセン誘導体がある⁵⁾。

塩化ビニル樹脂については各種金属セッケン含鉛化合物, スズ系安定剤が光安定剤として用いられている。ポリエチレン, ポリプロピレン用の抗酸化剤兼紫外線吸収剤としてチオビスフェノール Ni キレートがある²⁾。

10. 紫外線吸収剤と使用対象樹脂

紫外線吸収剤にはこのような数種類のものがあるが, 使用対象樹脂は第3表のような紫外線吸収剤との組合せが一般的であるが, 紫外線吸収剤以外に樹脂に添加される安定剤, 酸化防止剤, 滑剤などによりその効果は見かけ上大きく変わる。紫外線吸収剤は先に述べた四つの基本構造の誘導体の誘導基を変えることにより, プラスチックとの相溶性, 吸収端の波長が変わる。これにより紫外線吸収剤と使用対象樹脂の組合せは支配される。

紫外線吸収剤の効果は相溶性, 吸収端の波長以外に添加物との相互作用などが複雑に影響し合うため, 紫外線吸収剤の効果は実際に配合してみないと正確な予測は困難である。

第3表 紫外線吸収剤と使用対象樹脂

紫外線吸収剤	使用対象樹脂
ベンゾフェノンモノオキシ誘導体	含ハロゲンビニルポリマー, ポリエチレン
ベンゾフェノンジオキシ誘導体	ポリオレフィン
ベンゾフェノントリオキシ誘導体	含ハロゲンポリマー, ポリエステル
ベンゾフェノントetraオキシ誘導体	含ハロゲンポリマー, ポリエステル
トリアゾール誘導体	プラスチック, 樹脂一般
サリチル酸誘導体	ポリオレフィン, ハロゲンを含むポリマー
アクリロニトリル誘導体	含ハロゲンポリマー, その他樹脂一般
ベンゾイルフェロセン誘導体	高真空, 高紫外線エネルギー下の使用
テトラフェニル琥珀酸ニトリル	メタリル樹脂など

第4表 ポリエチレンに対する紫外線吸収剤の効果²⁾

紫外線吸収剤	伸びが10%以上になるまでのウェザオメーター照射時間
2-ヒドロキシ-4- <i>n</i> -オクチロキシベンゾフェノン	>3000
2,2'-ジヒドロキシ-4- <i>n</i> -オクチロキシベンゾフェノン	>3000
4-オクチルフェニルサリシレート	>3000
ビスフェノールA-ジサリシレート	>3000
2-ヒドロキシ-4- <i>n</i> -ドデシルオキシベンゾフェノン	>2000
4-ターシャリブチルフェニルサリシレート	2500
2,2'-ジヒドロキシ-4- <i>n</i> -ドデシルベンゾフェノン	2250
2,2'-ジヒドロキシ-4- <i>n</i> -ブチルオキシベンゾフェノン	1000
Ni-2,2'-チオビス(4-ターシャリロクチルフェノラート)	750
2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	750
2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール	625
2,4-ジベンゾイルレゾルシン	500
フェニルサリチレート	375
2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン	250
2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン	250
2-ヒドロキシ-5-クロル-ベンゾフェノン	250

11. 紫外線吸収剤の効果の評価

紫外線吸収剤の評価は紫外線吸収剤の添加の目的に従って種々の方法で評価される。紫外線のみを照射する装置として紫外線ケイ光灯, フェードメーターなどがあり,

第3図 ポリエチレン樹脂シート: フェードメーターにて2,000時間照射, 紫外線吸収剤は2(2'-ヒドロキシ5'-メチルフェニル)トリアゾールの⁷⁾

これに加え水の噴霧, 湿度の調節の可能なものにウェザオメーターなどがある。この他, 自然条件の試験として屋外暴露試験などがある。紫外線吸収剤を配合した試験片をこのような方法で紫外線にさらし, その目的とする特性(色, 抗張力, 伸び, 衝撃強度など)の変化の様子を調べる。第4表は各種添加剤を加えた場合のポリエチレンの伸びの変化について, 第3図は色の変化の例である。プラスチックの中にはこの例のように紫外線吸収剤により効果的にその特性を改善できるものもあるが, ABS樹脂のように既存の紫外線吸収剤系では困難なものもある。

12. おわりに

プラスチックの紫外線劣化機構は不明な点が多く, 紫外線吸収剤の作業機構にも, したがって不明なところが多い。耐紫外線劣化特性はプラスチックの構造により決まり, 紫外線吸収剤によるこの特性の改善には限度があり, 紫外線吸収剤の探索は経験的な面が多分にある。今後, プラスチックに対する紫外線, 紫外線吸収剤の作用が分子光化学的に解明されればプラスチックの紫外線に対する安定化のみならず, 他に新しい応用, たとえば, 添加剤による感光プラスチック, 紫外線によるプラスチック廃棄物処理など, が期待できると考えられる。

文 献

- 1) Nicholas J. Turro: Molecular Photochemistry, W. A. Benjamin, Inc, New York (1965)
- 2) Joachim Voigt: Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme, Springer-Verlag Berlin (1966)
- 3) M. B. Neiman: Aging and Stabilization of Polymers, Consultants Bureau New York
- 4) G. Ya. Gordon: Stabilization of Synthetic High Polymer, Daniel Davey & Co. Inc.
- 5) 白松豊太郎: 高分子工学の基礎と応用, 丸善
- 6) R. G. Schmitt, R. C. Hirt: J. Appl. Polymer Sci., 7, 1565 (1963)
- 7) Geigy: Ultra Violet Barrier Tinuvin P