れは中間に過酸化物を生じ、高温ではこの分解が起こり、生じたラジカルが基質を攻撃するものと考えられる^{11,12)}。カテコール類はすぐれた効果を与えるが、酸化還元電位の価からも一応了解されるところである¹³⁾。吸収曲線の解釈については、今後さらに研究を進め、酸化生成物の確認と、その挙動を含めて考察を行ない

たい。

12) S. L. Cosgrave et al., *J. Chem. Soc.* 1951, 388.

13) G. Egloff, *Ind. Eng. Chem.* 24, 1375 (1932); J. Bolland et al., *Trans. Faraday Soc.* 43, 201 (1947).

ポリプロピレンに対する酸化防止剤の効果†

(昭和39年7月11日受理)

吉田 善一・三好 宏*

ポリプロピレン (Moplen A/2) に対する各種酸化防止剤の効果を研究する目的で、前報と同一の測定装置を用い、180°Cでの酸素吸収を測定した。その結果、酸化防止剤の効果は高圧法ポリエチレンの場合(前報)と相当異なった結果を与えた。最も効果的な酸化防止剤は、*N,N'*-ジ-β-ナフチル-*α*-フェニレンジアミンであったが、このものはいちぢるしい着色を起こさせる欠点を有する。この欠点はこの系にスズメルカプチドを添加することにより、酸化防止効果を弱めることなく、防ぐことができた。フェノール系酸化防止剤は効果が少ない。とくにポリエチレンで効果の大であったカテコール類は、全く効果が見られなかった。この原因は Moplen A/2 中に含まれる残存触媒に起因するものと考えられる。

1 緒 言

第1報¹⁾で著者らは、ポリエチレン樹脂に対する酸化防止剤の効果を酸素吸収量測定により評価した。そして酸素吸収量の測定から、酸化防止剤の実用的価値のみならず、効果のある理由についてもある程度の示唆が得られた。ポリプロピレンは最近とくに注目されている高分子物質であるが、ポリエチレン以上に自動酸化による劣化をうけやすいため、その劣化防止が強く要望されているものである。そこで著者らは、モンテカティニ社により、最初に作られたポリプロピレンを用い、これに対する酸化防止剤の効果を前報と同様の方法で研究した。

2 実 験

2.1 試 料

(1) ポリプロピレン試料 ポリプロピレン樹脂として、モンテカティニ社の Moplen A/2 を使用し、前報¹⁾と同様にして精製し試料とした。

(2) 酸化防止剤配合試料 市販酸化防止剤を再結晶後、前報¹⁾と同様な方法で酸化防止剤配合試料を調製した。

2.2 酸素吸収量の測定

前報と同様の方法(測定温度 180°C)で行なった。

3 結果および考察

3.1 各種酸化防止剤の効果

ポリプロピレン試料 100 部に対し、表1の酸化防止剤 0.1 部を配合した試料についての酸素吸収量の測定結果を図1に示す。

図1からつぎのことがわかる。

† 本報を「高分子物質の酸化防止剤に関する研究(第2報)」とする。

* Zen-ichi YOSHIDA, Hiroshi MIYOSHI 京都大学工学部 合成化学教室: 京都市左京区吉田本町。

1) 吉田, 三好, 工化 63, 576 (1965).

(1) 総じてフェノール系は効果小で、アミン系の方が効果大である。

(2) アミン系化合物のうちNは効果はないが、Vは非常に効果がある。

(3) ポリエチレンに非常に効果のあったカテコール系化合物はIIであったが、同系化合物 I, II ともポリプロピレンに対しては全く効果が認められない。

表1 酸化防止剤の化学構造

化合物番号

構 造 式

図1 各種酸化防止剤の効果

左上 { ●: ポリプロピレン試料, ⊗: VII, ○: I, IV,
○: II, ⊙: VIII, ⊙: IX
○: III, ⊙: VI, ●: V

(4) 塩化ビニル用錫系安定剤(X)はやや効果があるようであるが、アミン系安定剤より効果は少ない。

(5) Vは非常に効果があるが、欠点は赤く着色することで、これは、減量もしくは、他の酸化防止剤との併用で改良することが考えられる。

(6) ポリエチレンとは有効な酸化防止剤の種類が異なる。この原因は、おそらく高分子物質中に含まれる物質—すなわち残存触媒によるものとかがえられる。

3.2 N, N' -ジ- β -ナフチル- p -フェニレンジアミンの量的関係と添加物の効果

3.1 に述べたように N, N' -ジ- β -ナフチル- p -フェニレンジアミンはポリプロピレンに対して非常に大きい酸化防止効果を示すが、一方赤色に着色する欠点を有する。この着色を防止すべく種々の添加剤について検討したところ、ジブチルスズジメルカプチド(表2参照)が最も着色防止効果が大であることがわかった。

表2 酸化防止剤の化学構造

化合物番号	構造式
V	
X	

ポリプロピレン試料 100 部に対し、V 0.1 部、0.05 部および 0.01 部をそれぞれ加え、このおのおのにさらに X を 0.1 部添加し、3.1 の方法と同様にして、酸素吸収速度の測定を行なった。その結果を図2に示す。

本実験ならびに関連実験から、つぎのことがあきらかになった。

(1) V 単独の添加量 0.01 部、0.05 部、0.1 部とも着色に差が見られない。

(2) 酸素吸収量(図2)からはVの添加量0.1部が最も自動酸化防止効果が大である。

(3) X(塩化ビニル用安定剤)とVとを併用することにより、自動酸化防止効果を弱めることなく、V特有の着色を消失させることができた※1。これは実用上意義が大である。

(4) X単独では酸化防止効果はほとんどなく、また X, V の

※1 この原因については現在解明していない。

図2 N, N' -ジ- β -ナフチル- p -フェニレンジアミンとスズ系安定剤の併用効果

●: ポリプロピレン試料, ○: X 0.1 部, ⊙: V 0.01 部, ⊙: V 0.05 部, ⊙: V 0.05 部+X 0.1 部, ⊙: V 0.1 部+X 0.1 部, ⊙: 0.1 部

併用の場合、V 0.1 部に対し X 0.1 部では Synergism は認められない。しかし V 0.05 部に対して X 0.1 部の場合は Synergism が認められる。

表3 酸化防止剤の化学構造

化合物番号	構造式
XI	
XII	
XIII	
XIV	
XV

図3 フェノール系酸化防止剤の効果

●: ポリプロピレン試料, ○: XI, ⊙: XV,
○: X III, ⊙: XII, ⊙: XIV

(5) Xの代りに同系のスズ系化合物であるジブチルスズマレートを用いたときは、着色防止の効果は認められなかった。

3.3 各種フェノール系酸化防止剤の効果

ポリプロピレンに対して、各種フェノール系酸化防止剤がどのような効果を示すかは、アミン系と対比して興味ある問題である。そこで表3の酸化防止剤をポリプロピレン試料 100 部に対し、0.1 部配合した試料についての酸素吸収を測定した結果を図3に示す。

図3からつぎのことがあきらかである。

(1) XV がやや効果があるが、他は効果があるにしてもごく僅かである。

(2) ここに用いたフェノール系酸化防止剤は全体としてポリプロピレンに対してはあまり効果が認められないようである。

(3) カテコール系酸化防止剤は、3・2 と同様、全くその効果が認められない。

このような結果が得られたのは、3・1 で述べたと同様、Mop-

len A/2 の残存触媒の影響によりフェノール系酸化防止剤が著しくその効果を失うためと考えられる。

ザンテート基を含む感光性樹脂の合成およびそのモデル化合物の光化学的挙動†

(昭和 39 年 10 月 20 日 受理)

大河原 信・中井 武・井本 英二*

ザンテート基を含む新しい感光性樹脂合成のため、まず 6 種のモデル化合物 $C_6H_5(CH_2)_nSCSOC_2H_5$ (PX 系), $H_5C_2O \cdot CO(CH_2)_nSCSOC_2H_5$ (CX 系) ($n=0, 1, 2$) を合成した。これらの紫外線照射による紫外スペクトル変化 (280 mμ の吸収の消失), 赤外スペクトル変化 (COS 発生に基づく 2040 cm^{-1} の吸収の出現), 光分解生成物 (メルカプタン) などを検討した結果、光分解は $-S \cdots CSOC_2H_5$ の点線部でおこなうことがわかった。またこれらザンテートはスチレン, メチルメタクリレート (MMA) の光重合を促進し, その促進効果はザンテートの光分解速度に依存する。つぎに PX, $n=1$ および CX, $n=1$ に相当する構造をもつポリスチレンおよびポリビニルアルコール誘導体を合成した。ザンテート基を含むポリスチレン誘導体は MMA をよく光グラフトし, またフィルムとして光照射すると不溶化し感光性樹脂として有効であることがわかった。

1 緒 言

さきにわれわれはジチオカーバメート基 ($-SCSNR_2$) を含む I_b, II_b, III_b のような高分子化合物が感光性樹脂として有効であること¹⁾, またそのモデル化合物の光分解で各種の遊離ラジカルを生じ, それらがビニルモノマーの光重合を開始する機構など²⁾ を明らかにした。今回は類似構造をもつザンテート類 ($R-SCSOR'$) について検討した。まずモデル化合物として下記の 6 種の化合物を合成し, その光化学的挙動を調べた。

$C_6H_5(CH_2)_nSCSOC_2H_5 \cdots \cdots PX$ ($n=0, 1, 2$ を PX 0, 1, 2 とする)

$H_5C_2OCO(CH_2)_nSCSOC_2H_5 \cdots \cdots CX$

($n=0, 1, 2$ を CX 0, 1, 2 とする)

その紫外線照射による紫外, 赤外吸収スペクトルを観察し, またこれらの光分解生成物を検索した結果, ジチオカーバメートの場合と異なり, いずれの場合も光分解は $-C-S \cdots C(S)-$ の点線部でおこなうこと, そして生成した遊離ラジカルによってスチレン (St), メチルメタクリレート (MMA) の光重合が促進されることがわかった。そこでこのたびは, モデル化合物で $n=1$ の場合に相当する構造をもつポリマー I_a, II_a, III_a などの合成を試み

† 本研究を「官能性高分子化合物の合成とその反応に関する研究 (第 20 報)」とする。

* Makoto OKAWARA, Takeshi NAKAI, Eiji IMOTO 大阪府立大学工学部・堺市百舌鳥梅町。

1) 大河原, 山科, 石山, 井本, 工化 66, 1383 (1963)。

2) 大河原, 中井, 森下, 井本, 工化誌投稿中

た。このうち I_a, II_a は予期したように St, MMA を光グラフトし, またフィルムの形で光照射すると不溶化し, 感光性樹脂として有効であることを認めたのでここに報告する。

2 実験結果と考察

2・1 モデル化合物の合成とスペクトル

PX 0 はフェニルジアゾニウム塩と *o*-エチルザンテートカリウム (以下 KEX と略) を水中で反応させて合成した。PX 1, 2, CX 1, 2, 3 はすべて相当するハロゲン化物 $C_6H_5(CH_2)_nX$ ($n=1, 2$), $H_5C_2OCO(CH_2)_nX$ ($n=0, 1, 2$) (X は Cl または Br) を等モルの KEX と, アセトンまたはジメチルホルムアミド (DMF) 中で反応させて合成した。光による分解をさけるため合成操作はすべて褐色容器中で行ない, また熱分解をさけるため蒸留はできるだけ減圧で行ない, 合成後直ちに用いるようにした。それぞれ

図 1 PX 系の紫外吸収スペクトル (エタノール溶液)

—: PX 0, ---: PX 1, - · -: PX 2