熱処理時におけるポリプロピレンフィルム中のオキサニリドの逃失^{*1,*2}

(昭和 42 年 6 月 15 日 受理)

大沢 善次郎^{*3}・松 崎 啓^{*4}

ポリプロピレンの銅害防止剤としてよく知られているオキサニリドの作用を解明する目的で、熱処理時におけるポリプロピレンフィルム中のオキサニリドの逃失におよぼす温度、時間、添加量およびステアリン酸銅添加の影響を検討した。オキサニリドのみを添加した場合は、80°C 以下ではあまり逃失は起こらないが、それより高温になると急激に始まり、約 120°C より高温で逃失率はほぼ一定 (0.5% 添加で約 80%) になる。ステアリン酸銅を添加するとオキサニリドの逃失はかなり抑制される。オキサニリドのみを添加した場合は、1 g のポリマー当りのオキサニリドの逃失量は添加量に応じて直線的に増加する。しかしながらステアリン酸銅を添加するとそのような傾向は認められない。さらに、オキサニリドとステアリン酸銅の混合物を熱処理すると、新しい赤外吸収スペクトルがあらわれることから、オキサニリドの逃失がステアリン酸銅の添加によって抑制されるのは、オキサニリドがステアリン酸銅と新しいキレート化合物を生成するためと考えられる。

1 緒 言

高分子化合物の成型品、ことにフィルム中の酸化防止剤、紫外線吸収剤、減摩剤などは、長期間の保存中あるいは熱処理時に表面に逃失することが知られている。黒田¹⁾と Hawkins²⁾は酸化防止剤の逃失とポリマーの熱酸化分解の関係を、Schael³⁾は減摩剤の逃失とポリプロピレンフィルムの摩擦係数の関係をそれぞれ検討している。そしていずれも添加剤の性能はその物理的挙動にも著しく影響されていることを報告している。著者らもポリプロピレンの熱酸化分解に関する一連の研究において、ポリプロピレンの銅による接触熱酸化分解の抑制剤としてよく知られているオキサニリドは、長期間フィルムを保存するとフィルム表面に逃失することを認めた。そこで今回はポリプロピレンフィルム中のオキサニリドの物理的挙動を把握することは、オキサニリドによるポリプロピレンの銅害抑制機構の解明に役立つと考え本研究を行なった。本研究では、添加量、温度、時間およびステアリン酸銅の影響を検討した。なお本論文の完了後に権藤⁴⁾のポリプロピレン中における安定剤の拡散についての報文があらわれている。

2 実 験

2.1 試 料

試料はポリプロピレンの銅害抑制剤であるオキサニリド (0.1, 0.25, 0.5, 1.0 重量 %) を添加した系列とステアリン酸銅各 0.5 % にオキサニリド (0.1~1.0%) を添加した系列のフィルムを用いた (調製方法⁵⁾ 参照)。厚み計で 0.1 mm 厚のフィルムを厳選

し、1 cm×5 cm 大に切り揃え実験に供した。なお本実験に使用した原料ポリプロピレンの特性値は次のとおりである。結晶化度: 64.2%, $[\eta]$: 1.7, ρ : 0.9119, 灰分: 0.03~0.04%, 酸化防止剤: フェノール系を主体とする酸化防止剤 0.5%。

2.2 熱処理および逃失量の計算

試料フィルムを減圧、窒素置換した活栓つきアンプル (内径 2 cm, 長さ 10 cm) に 1 試料ずつ入れ、常圧下で 60, 80, 100, 120, 140, 155°C の定温油槽中で、1, 3, 5, 10 時間熱処理した。オキサニリドは、3350 cm⁻¹ (NH の伸縮振動), 1680 cm⁻¹ (C=O の伸縮振動), 1600, 1538 cm⁻¹ (NH の変角振動) に赤外吸収スペクトルを示すので、これらのピークに着目し各試料の熱処理前後の赤外吸収スペクトルをとり、各ピークの変化からオキサニリドの逃失量を求めた。なお赤外吸収スペクトルの測定にさいしては、あらかじめフィルム表面を清浄なガーゼで拭き、フィルム表面に逃失したオキサニリドを完全に除去した。

2.3 オキサニリドとステアリン酸銅混合物の熱処理

当量のオキサニリドとステアリン酸銅の混合物を窒素雰囲気中で、155°C で 5 時間熱処理し、熱処理前後の赤外吸収スペクトルを KBr 錠剤法で測定した。

2.4 分光光度法によるステアリン酸銅とオキサニリドの錯体の組成の決定

10⁻² mol/l のステアリン酸銅とオキサニリドのピリジン溶液を各割合で混合して両者の濃度の和が一定の溶液を調製し、680 mμ における吸光度を日立自記分光光度計 S 72 P 型で測定した。

3 結果および考察

3.1 逃失量と温度の関係

オキサニリドの逃失と温度の関係を明らかにする目的で、オキサニリドのみを 0.5% 添加した試料およびステアリン酸銅とオキサニリドをともに 0.5% 添加した試料を用い、60, 80, 100, 120, 140, 155°C で熱処理した。その結果について述べる。

3.1.1 オキサニリドのみを添加した場合 図 1 にオキサニリドのみを添加した系列のポリプロピレンフィルムの代表例として、100°C でそれぞれ 1, 10 時間熱処理した試料の赤外吸収スペクトルを示す。図 1 から明らかなように、ポリプロピレン中のオキサニリドは、3350, 1680, 1600, 1538 cm⁻¹ に特徴的な赤外吸収ピークを示し、これらのピークは 100°C の熱処理によっていずれも時間とともに減少していることがわかる。したがって、各ピーク

*1 本報を「ポリプロピレンの熱酸化分解に関する研究 (第 7 報)」とする。

*2 前報 (第 6 報), 大沢善次郎, 松崎 啓, 工化, 70, 2364 (1967)。

*3 Zenjiro OSAWA 群馬大学工学部応用化学科: 桐生市天神町。

*4 Kei MATSUZAKI 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本郷。

1) 黒田, 丹波, 村上, “第 13 回高分子討論会予稿集” (1964) p. 475。

2) W. L. Hawkins, M. A. Worthington, W. Matreyek, *J. Appl. Polymer Sci.*, 3, 277 (1960)。

3) G. W. Schael, *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 653 (1966)。

4) 権藤, 宇都宮, 工化, 70, 534 (1967)。

5) 大沢, 松崎, 工化, 69, 1820 (1966)。

図1 赤外吸収スペクトルの変化

オキサニリドのみの系列 100°C

クの減少量からフィルム表面より逃失したオキサニリドを求めることが可能である。図1は一例であるが、その他の試料においてもそれぞれ熱処理条件に応じた同じような赤外吸収スペクトルを示した。このようにして赤外吸収スペクトルから求めたオキサニリドの逃失率を熱処理温度に対してプロットすると、各ピークともほぼ同じ傾向を示す。これらのピークのうち 1680 cm^{-1} の解析結果を代表例として示す。

図2にみられるようにポリプロピレンフィルム中のオキサニリドの逃失は熱処理温度により著しく影響されることがわかる。す

図3 赤外吸収スペクトルの変化

ステアリン酸銅+オキサニリド系列 100°C

図4 逃失率と温度の関係

ステアリン酸銅+オキサニリド系列

記号は図2に同じ

ていることがわかる。この赤外吸収スペクトルの変化から求めたオキサニリドの逃失率を熱処理温度に対してプロットすると、各ピークともほぼ同じ傾向を示す。これらのピークのうち、 1680 cm^{-1} の解析結果を図4に示す。

図4から明らかなように、ステアリン酸銅とオキサニリドをとともに添加した場合は、オキサニリドのみの場合と異なり、逃失は一般にかなり抑制されている。すなわちオキサニリドのみの場合は 100°C から急激にオキサニリドの逃失が始まっているのに対し、この系列では 100°C においても逃失は非常に少なく、3~5 時間で約 20%，10 時間で約 25% 程度にすぎない。 120°C になると 3 時間以上の熱処理で一定値に近づくが、その値も約 60% で、オキサニリドのみの系列の 80% に比べるとかなり低い。またさらに高温になると逃失はわずかながら減少する傾向がオキサニリドのみの場合と同様に認められる。

3.2 逃失量と添加量の関係

以上オキサニリドの逃失率と熱処理温度の関係について検討した結果を報告したが、次にオキサニリドの添加量と逃失の関係に

図2 逃失率と温度の関係

オキサニリドのみの系列

○: 10 hr, △: 3 hr, ●: 5 hr, ▲: 1 hr

なわち、 $60\sim 80^\circ\text{C}$ では逃失は比較的少なく、10 時間処理でせいぜい 20% 程度が逃失するにすぎないが、 100°C になると、急激に増加し、しかも熱処理時間の影響が明瞭に認められ、1~3 時間では 40~50% の逃失であるが、5~10 時間になると約 80% が逃失しはほぼ一定値になる。 120°C になると 1 時間位の熱処理ではほぼ一定値になり、さらに高温になると逃失はわずかながら少なくなる傾向が窺える。これは高温で結晶性の劣る領域が一部融解し、オキサニリドの拡散を妨害するためと推察される。

3.1.2 ステアリン酸銅とオキサニリドを添加した場合 図3にステアリン酸銅とオキサニリドをとともに 0.5% 添加した系列の代表例として、前述の例と同様に 100°C でそれぞれ 1, 10 時間熱処理した試料の赤外吸収スペクトルを示す。図からも明らかにオキサニリドに基づく四つのピークは時間とともに減少し

ついて述べる。なお、オキサニリドの逃失量は前述の場合とまったく同様に赤外吸収スペクトルの解析から求めた。

3・2・1 オキサニリドのみを添加した場合 前述の実験からオキサニリドのみを添加した場合は、100°C から逃失が急激に始まることを認めたので、まず 100°C における逃失と添加量の関係を検討した。オキサニリドの添加量に対してその逃失率をプロットすると図 5 のようになる。図 5 から 100°C におけるオキサニリドの逃失率は添加量にも密接な関係があることがわかる。すなわち

図 5 逃失率と添加量の関係

オキサニリドのみの系列 100°C, 記号は図 2 に同じ

添加量が 0.1% の場合は 5~10 時間処理しても逃失率は 60% 程度で、後述するように一定値になる値は低い。0.25% になると処理時間の影響がより顕著にあらわれ、長時間になると一定値(約 80%)に近くなる。1.0% の場合は 10 時間で約 70% の逃失率を示すが、処理時間が短いと非常に低い。このように 0.1 と 1.0% の場合に逃失率が低いことが明らかになったが、その内容は若干異なるものと推察される。すなわち 0.1% の場合はポリマー内にある不純物金属などによってオキサニリドがトラップされるために、逃失率が低くなるのに対して、1.0% のように添加量が多くなると、不純物金属の影響が少なくなり同時に逃失したオキサニリドがフィルム表面に層を形成し、内部からの引続く拡散を困難にしているために逃失率が低下すると考えられる。これらの関係を 1g ポリマー当りに逃失したオキサニリドに換算すると、図 6 のようになり、添加量の多いものほど逃失する絶対量は多くなっているが、1.0% の場合は処理時間の影響がきわめて顕

図 6 逃失量と添加量の関係

オキサニリドのみの系列 100°C, 記号は図 2 に同じ

著に認められる。

以上のように、100°C の場合は処理時間の影響が大きいので、逃失率がほぼ一定になると考えられる 120°C について検討した。図 7 に 120°C における逃失率と添加量の関係を示す。図から明らかなように、逃失率は処理時間にあまり影響されず、ほぼ一定値になるが、その値は添加量によって異なり、添加量の多いものほど高くなっている。これはポリマー中の不純物金属などによるオキサニリドのトラップの影響が添加量の多いものほど少なくなり、したがって添加量の多いものほど逃失する割合が大きくなるためと考えられる。これを 1g のポリマー当りに逃失する重量に換算すると図 8 のようになり、ほぼ直線関係が得られる。

図 7 逃失率と添加量の関係

オキサニリドのみの系列 120°C, 記号は図 2 に同じ

図 8 逃失量と添加量の関係

オキサニリドのみの系列 120°C, 記号は図 2 に同じ

3・2・2 ステアリン酸銅とオキサニリドを添加した場合 前述したようにステアリン酸銅を加えると、オキサニリドの逃失は全体に抑制され、また一定になる温度も高温側にずれるので、120°C について検討した。

オキサニリドの添加量に対してその逃失率をプロットすると図 9 のようになる。図から明らかなように、各添加量ともオキサニリドの逃失率はステアリン酸銅の添加によって著しく抑制される。添加量の少ない場合は 20~30% 程度が逃失するに過ぎず、また 1.0% になっても増加する傾向はなく、むしろ減少している。図 4 からオキサニリドの逃失率は 140°C ではほぼ一定になることがわかっているので、140°C で同様な検討を試みた。その結果時間の影響はあまりみられず、全般にわずかの逃失率の増加が認

図 9 逃失率と添加量の関係

オキサニリド+ステアリン酸銅系列 120℃ (記号は図2に同じ)

図 10 逃失量と添加量の関係

オキサニリド+ステアリン酸銅系列 120℃ (記号は図2に同じ)

められた程度であった。添加量に対して1gのポリマー当りのオキサニリドの逃失量をプロットすると図10のようになり、0.1~0.5%までは添加量が多くなると逃失量も多くなっているが、1.0%の場合はそれほど多くない。また140℃の場合も120℃とあまり変わらず、オキサニリドのみの場合のような直線関係は得られない。これは明らかにオキサニリドがステアリン酸銅によってトラップされ、拡散が著しく阻害されたことを示している。

3.3 ステアリン酸銅とオキサニリド混合物の熱処理

以上のようにポリプロピレン中のオキサニリドの逃失は、熱処理温度、および添加量に密接な関係があり、さらにステアリン酸銅を添加すると逃失は著しく抑制されることが明らかになった。このような興味ある実験結果は、オキサニリドによるポリプロピレンの銅害防止機構を解明していく上で、きわめて重要な示唆を与えているように思える。Schael³⁾は脂肪酸は分子量が大きいため逃失しないと報告している。また著者らの経験からもステアリン酸銅はポリプロピレンフィルムから逃失することはない。そこでステアリン酸銅を加えることによってオキサニリドの逃失が抑制される原因として、Hansenら⁶⁾の主張しているように、オキサニリドがステアリン酸銅と一部キレート交換を起こすことと、キレート交換によって遊離したステアリン酸によるオキサニリドの拡散阻害が考えられる。Hansenらは当量の微粉末オキサニリ

ドとステアリン酸銅の混合物をパラフィンワックス中で静かに加熱すると、黄緑の沈殿をただちに生じ、その赤外吸収スペクトルをみると、 1715 cm^{-1} と 1560 cm^{-1} に新しいピークがあらわれ、 1660 cm^{-1} のオキサニリドに基づくピークは消失すると報告している⁶⁾。著者らは実験条件により近い状態でこのような反応を確認するために、当量のオキサニリドとステアリン酸銅混合物を窒素雰囲気中で 155°C で5時間熱処理した試料と、未処理の試料の赤外吸収スペクトルを測定した。図11に赤外吸収スペクトルを示す。図11にみられるように、熱処理により 1715 cm^{-1} と 1567 cm^{-1} に二つの新しいピークがあらわれた。 1715 cm^{-1} はキレート交換によって遊離したステアリン酸のカルボニル基の伸縮振動に基づき、 1567 cm^{-1} の吸収はオキサニリドと銅との新しいキレート化合物生成に基づくものと推定される。 1680 cm^{-1} のオキサニリドの吸収は熱処理後も明瞭に残っている。なお、ステアリン酸銅とオキサニリドを添加したポリプロピレンフィルムの赤外吸収スペクトルにも、同じようなピークが認められている。

図 11 オキサニリドとステアリン酸銅混合物の熱処理による赤外吸収スペクトルの変化

—: 未処理, ---: 熱処理

3.4 分光光度法によるステアリン酸銅とオキサニリドの錯体の組成の決定

赤外吸収スペクトルの解析から、ステアリン酸銅とオキサニリドは錯化合物を生成することが認められたが、これをさらに、錯体組成の決定に用いられている分光光度法⁷⁾で確認した。

ステアリン酸銅のピリジン溶液は青色、オキサニリド溶液は無色であるが、両者を混合すると青緑色は変色し、明らかに錯体を形成することがわかる。図12に示した測定結果から明らかなように、混合割合1:1のところで最大吸光度を示し、ステアリン酸銅とオキサニリドは等モルで錯化合物を形成することがわかる。

6) R.H. Hansen, T. De Benedictis, W.M. Martin, *Transactions*, 39, T 290 (1963).

7) 今井, 化学, 20, 1014 (1965).

図 12 ステアリン酸銅-オキサニリドピリジン溶液中の吸光度変化 (680 mμ)

以上のような実験結果から、ポリプロピレンフィルム中のオキサニリドの逃失がステアリン酸銅の添加によって抑制されるのは、ステアリン酸銅とオキサニリドで錯化合物を生成するためであることが明らかになった。またオキサニリドがポリプロピレンの銅害防止剤として有効なのは、同じ理由により銅の接触作用が低下するためと結論できる。

3・5 熱処理による結晶化度の変化

高分子物質には一般に結晶化最適温度が存在し、Mandelkern

の法則によると結晶化速度の最大温度 (T_{max}) は次式で与えられる⁸⁾。

$$T_{max}(^{\circ}\text{K}) = 0.9 T_m(^{\circ}\text{K})$$

T_{max} : 結晶化速度の最大温度

T_m : 融点

したがってポリプロピレンの場合は約 120°C に最適結晶化温度が存在する。オキサニリドの拡散はポリプロピレンの結晶化によっても影響されると推察されるので、赤外吸収スペクトル法および X 線回折法により結晶化度を求めた。その結果熱処理により結晶化度がわずかに増加する傾向が認められたが、温度、時間等についての規則的な変化は認められず、オキサニリドの逃失と結晶化度の関係は明確にし得なかった。

(昭和 42 年 5 月 27 日, 第 16 回高分子学会年次大会 (東京大学) 講演)

最後に本研究に際し、試料を御提供下さいました藤倉電線株式会社および終始熱心に実験に協力された海藤弘道君に感謝の意を表します。

8) R. E. Boyer, *Rubber Chem. Technol.*, 36, 5 (1963).

エチレン重合における改良コバルト-カーボン触媒の活性^{*1}

(昭和 42 年 7 月 17 日 受理)

田所 敏男・細井 提吉・葛山 正彦・小西 浩^{*2}

硝酸コバルトを担持したカーボン触媒は、単に高真空中で焼成することによってエチレンの重合、二量化および異性化反応の活性を有する触媒となる。この触媒で得られたポリエチレンは、ニッケルを用いた場合に比較して低分子量、高密度であり、メチル基含量が少なく内部不飽和基含量の多い構造を持っている。この改良コバルト-カーボン触媒は、400°C 付近で焼成するのが最適で、改良ニッケル-カーボン触媒にみられたような、焼成時間の延長による触媒活性の増加は少ない。コバルト含量は、重合反応に関しては 3~7% で十分であるが、二量化反応ではコバルト含量の増加とともに触媒活性が上昇する。すなわち、高重合と二量化はそれぞれ異なった活性点で反応が進行し、高重合反応の活性点形成にはより微細な金属の分散が要求されるものと思われる。生成ポリエチレンのメチル基量は、触媒の二量化活性によって大きく影響される。

1 緒 言

著者らは米国 Standard Oil 社特許によるニッケル-カーボン触媒を改良して、水素などの還元性ガスによる活性化やアルカリ金属、金属水素化物の助触媒 (促進剤) を必要としない方法を開発した¹⁾。この改良触媒は熱分解可能なニッケル塩を担持させたカーボンを、高真空中で焼成するというきわめて簡単な操作で十分の活性を有する。特許²⁾によれば、担持する金属はニッケルのほかコバルトも有効であると述べられているが、担持される金属の相違による触媒の活性、生成ポリエチレンの性質などの詳細に

については不明の点が多い。加えて、水素による活性化や助触媒を用いない改良触媒の場合、担持された金属の違いが触媒活性をどのように変化させるか興味深い。

一方、コバルト-カーボン触媒は、古く Cheney ら³⁾によってエチレンの二量化触媒として用いられ、最近では Schultz ら⁴⁾によってプロピレンやブテンの二量化反応が行なわれている。これらの結果からも、コバルト-カーボン触媒は重合触媒よりむしろ二量化触媒として利用するのが適切であるように思われる。

改良ニッケル-カーボン触媒と同様に、コバルトについても単に高真空中で焼成することによって、活性を有する改良コバルト-カーボン触媒を得ることができたので、種々の条件下でエチレンの重合を試みた。改良コバルト-カーボン触媒では、ニッケル

*1 本報を「ニッケル-カーボン触媒による重合研究 (第 6 報)」とする。

*2 Toshio TADOKORO, Teikichi HOSOI, Masahiko KATSURAYAMA, Hiroshi KONISHI 大協和石油化学株式会社四日市研究室：四日市市大協町。

1) 日本特許申請中。

2) U. S. P., 2802814, 2692261, 2771463, 2727023, 2658059, B. P., 721046 など。

3) H. A. Cheney, S. H. McAllister, S. H. Fountain, E. B. Anderson, W. H. Peterson., *Ind. Eng. Chem.*, 42, 2580 (1950).

4) R. G. Schultz, J. M. Schuck, B. S. Wildi., *J. Catalysis*, 6, 385 (1966).