酢酸ビニルのラジカル重合阻止能に対する各種酸化防止剤の相剰効果^{*1}

(昭和43年4月1日受理)

寒川 誠二^{*2}・古川 淳二^{*3}・山下 晋三^{*3}

酢酸ビニルのラジカル塊状重合に対するラジカル受容型（フェノール系化合物）とヒドロペルオキシド不活性化型（リン酸エステル、ホウ酸エステル、ジチオカルバミン酸塩など）の2成分系酸化防止剤の効果を検討し、それらの相剰効果を調べた。その結果、ヒドロペルオキシド不活性化型酸化防止剤単独では酢酸ビニルのラジカル重合の遅延はほとんど認められなかったが、ラジカル受容型酸化防止剤と併用すると、後者単独使用時の数倍もの遅延効果が現われることを見出した。ヒドロペルオキシド不活性化型酸化防止剤（本報では「相剰効果剤」と以下略称する）について、単純 LCAO-MO 法による各種反応性指数の計算を行なった。その結果、相剰効果剤の求電子反応性指数に対する求核反応性指数の比が大きいほど、また、ラジカル反応性指数の小さいほど、併用時のラジカル重合阻止能は増大することがわかった。以上の知見から相剰効果剤の作用について若干の考察を行なった。

1 緒 言

高分子炭化水素用酸化防止剤をその作用から大別すると、ラジカル受容型酸化防止剤とヒドロペルオキシド不活性化型酸化防止剤とになる。前者には、例えばアミン系化合物やフェノール系化合物が属し、高分子炭化水素の劣化の初期過程に生成するペルオキシラジカル、オキシラジカルなどを捕捉、安定化する作用があるが、後者にはリン、イオウ、ホウ素などのヘテロ原子を有する化合物が属し、高分子炭化水素の酸化劣化の過程で生じるヒドロペルオキシドと反応して、これを分解、もしくは不活性化して、高分子主鎖の切断を防ぐ作用がある。両者の併用により、すぐれた酸化防止効果が現われるのは、それぞれの作用が併起するためであると説明される。したがって、炭化水素ラジカルのみで、ヒドロペルオキシドの存在しない系に対しては、両者の併用効果は現われないはずである。もしラジカル重合の遅延効果が増大するならば、それは両者の併用効果ではなく、相剰効果と定義されるべき現象である^{*4}。著者らはこれらの点を明らかにするために、酢酸ビニルの生長ラジカルに対する相剰効果について検討した。

2 実験方法

2.1 装 置

第1報¹⁾ で用いたディラトメーターを使用した。

2.2 原料、および試料

単量体として使用した酢酸ビニルは、第1報¹⁾ 記載の方法で精製、保存した。ラジカル受容型酸化防止剤としてはフェノール系化合物を用い、市販の酸化防止剤、および簡単な化学構造の類似化合物 11 種を用いた。またヒドロペルオキシド不活性化型酸化防止剤（相剰効果剤）としては、リン、ホウ素、およびイオウを

表 1 供試化合物、および略号

番号	化 合 物	略 号
1	石 炭 酸	PHE
2	o-ク レ ザ ー ル	OCR
3	2,6-キシレンール	26 X
4	2,4,6-トリメチルフェノール	246
5	グアヤコール	GUA
6	β-ナフトール	β-NA
7	o-第三ブチルフェノール	OTB
8	2,6-ジ第三ブチルフェノール	26 DT
9	2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェノール	BHT
10	2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)	425
11	4,4'-チオビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)	WXR
12	トリフェニルホスフィン	TPPN
13	トリフェニルホスファイト	TPP
14	トリスノニルフェニルホスファイト	TNP
15	トリラウリトリチオホスファイト	TLTP
16	トリメチルホスフェート	TMP
17	ヘキサメチルホスホルアミド	HMPA
18	トリフェニルボレート	TPB
19	2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニルジブチルボレート	264 B
20	ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛	BZ
21	チオジプロピオン酸ジステアリルエステル	TPS
22	2-メルカプトベンズイミダゾール	MB

含む有機リン酸エステル、ホウ酸エステル、メルカプタン、ジチオカルバミン酸塩など、計 11 種を用いた。これらの化合物の化学名、および略号を表 1 に示した。

2.3 操作法

操作法は第1報¹⁾ に準じた。すなわち、30 ml 容共栓三角フラスコにアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 2.17×10^{-3} mol, フェノール系酸化防止剤 1.085×10^{-5} mol, 相剰効果剤 1.085×10^{-5} mol を正確に秤取し、内部空間を窒素置換後、酢酸ビニル 20 ml (2.17×10^{-1} mol) を 20°C でピペットにより秤取して、フラスコ内に注入した。内容物をふりまぜて、速やかに溶解後、ディラトメーター脚部より溶液を吸い上げて毛管部の基線に液面を合わせて、球部下の活栓を閉じた。ディラトメーターを 46.00 ± 0.02°C に調整した恒温水槽に浸漬し、5 分経過後から液面の低下を2分ごとに測定した。液面低下量から球状部の内容物の体積収縮率を計算し、これを重合率に換算して、時間に対しプロットすることによって重合曲線を得た。なお、酢酸ビニルの体積収縮率を重合率に換算するにさいしては、100% 重合時の体積収縮率を 26.8%²⁾ として行なった。またこれらの操作はすべて窒素気流中で行なった。

2) H. W. Starkweather, G. B. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 4708 (1930).

*1 本報を「酸化防止剤に関する研究 (第7報)」とする。

*2 Seizi SAGAWA 住友化学工業株式会社化成品研究部：大阪市此花区春日出町。

*3 Junji FURUKAWA, Shinzo YAMASHITA 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田本町。

*4 2 種以上の酸化防止剤を添加した場合に発揮される効果が、それぞれの酸化防止剤の単独効果の和として現われる時、この効果を併用効果と定義し、単独効果の和以上の効果の現われる時には相剰効果と定義する。なお、この際に加えた単独では効果の少ない方の化合物を、特に相剰効果剤（または単に相剰剤）と定義する。

1) 古川淳二, 山下晋三, 寒川誠二, 工化, 71, 1892 (1968).

3 実験結果, および考察

3.1 重合曲線

単独使用時に遅延剤¹⁾の重合曲線を与える相剰効果剤は, フェノール系酸化防止剤と併用すると, すべて禁止剤¹⁾の曲線になった(図1参照)。しかも, フェノール系酸化防止剤単独使用時に比べて, 誘導期は多くの場合増加する傾向を示すが, なかには, 酸化防止剤無添加時, すなわち, 空試験における場合よりも短縮されるもの(重合促進型の組合せ)も認められた(3.5 参照)。

図1 重合曲線と遅延効果

重合遅延効果 $(\Delta t) = t_c - t_a$

(A): 添加剤なし (B): 遅延剤型 (C): 禁止剤型

3.2 重合遅延効果

各化合物, ならびにそれらの組合せについての重合遅延効果を表現する方法として, 本報では5%重合に要する時間(単位: 分)を採用し, 酸化防止剤無添加時のこの値との差, すなわち, 5%重合に要する遅延時間(Retardation Time)をもって表わした。これらの値をすべての組合せについて求めて表2に示した。表中の負号は空試験時よりも, 5%重合に要する時間が短縮されていること, すなわち重合促進型であることを意味する。また, 表中数値に下線を施したものは, 明らかに相剰効果が認められ, しかもその程度がきわめて大きいことを意味している。

本表から明らかなように, 通常, ヒドロペルオキシド不活性化剤, あるいは分解剤といわれている化合物でも, ヒドロペルオキシドの存在しない系で, 異常な効果を示す組合せがあることを見い出した。これは典型的な相剰組成を意味する。そこで, ヒドロペルオキシドの存在しない系におけるこのような相剰効果がどのような機構に基づくものであるかを究明するために, 以下のような検討を行なった。

3.3 相剰効果剤, およびフェノール系酸化防止剤の反応性指数

単純 LCAO-MO 法を用いて, リン, イオウ, 窒素, ホウ素などのヘテロ原子を含む相剰効果剤, およびフェノール系酸化防止剤の各種反応性指数(第2, 3報参照)^{3, 4)}を計算した。なお, これらの計算にさいして使用したクローン積分, および共鳴積分の値は表3に示したとおりである。

表2 重合遅延効果

フェノール系化合物	相	剰	効	果	剤							
	TNP	264B	MB	TPS	BZ	TPB	TMP	TPP	TLTP	TPPN	HMPA	
—	0	1.05	4.90	2.20	2.50	4.90	4.85	2.55	2.65	0.40	0.30	1.80
246	17.2	45.8	28.5	21.5	23.3	16.3	32.6	22.3	28.9	13.2	10.9	28.5
26 X	10.6	20.2	16.2	15.6	16.3	26.9	12.3	18.8	13.8	13.8	13.8	10.5
OCR	7.2	37.1	19.9	14.6	13.8	17.9	17.3	7.2	13.5	4.1	2.3	7.4
GUA	9.1	26.0	17.6	18.8	7.3	21.8	9.5	11.0	18.2	3.6	3.0	10.7
β -NA	7.8	15.3	11.5	20.1	10.4	7.6	13.3	8.3	10.3	4.1	9.1	10.6
PHE	0.15	4.1	3.5	1.3	0.5	6.0	4.8	1.5	1.1	-1.7	-1.1	1.5
OTB	15.1	17.3	13.3	24.2	10.0	42.0	16.2	7.8	18.8	3.9	3.0	8.3
26DT	6.2	7.8	16.2	13.6	9.8	13.6	17.3	3.0	11.9	8.1	2.9	10.9
BHT	6.0	11.6	18.8	12.3	9.3	11.0	11.9	6.3	14.7	4.5	3.7	12.3
425	21.3	32.6	40.0	34.1	32.9	38.0	33.9	37.1	38.1	19.6	22.1	33.5
WXR	25.2	48.5	39.0	34.6	46.8	40.4	55.4	38.3	50.6	20.5	18.0	55.5

表3 パラメーター

置換基	クローン積分	共鳴積分	置換基	クローン積分	共鳴積分
-B=	$\alpha - 0.802\beta$	0.614 β	-Zn-	$\alpha - 1.476\beta$	—
-O-	$\alpha + 1.64\beta$	0.56 β	Zn-S	—	β
-P=	$\alpha - 0.656\beta$	0.325 β	-SH	$\alpha + 0.55\beta$	0.60 β
-N=	$\alpha + 0.802\beta$	1.19 β	-CH ₃	$\alpha + 3\beta$	β
-S-	α	0.50 β	-C ₆ H ₅	$\alpha + 2\beta$	β
-NH-	$\alpha + 2\beta$	β	-C ₁₂ H ₂₅	$\alpha + 1.5\beta$	β
=S	$\alpha + 0.9\beta$	1.20 β	-C ₁₈ H ₃₇	$\alpha + 1.2\beta$	β
B-O	—	β	-C ₂ H ₅	$\alpha + 2.5\beta$	β
P=O	—	0.847 β	-C ₆ H ₁₀	$\alpha + 1.8\beta$	β
P-O	—	0.599 β	=O	$\alpha + 2\beta$	1.414 β
P-N	—	0.757 β	-OH	$\alpha + 0.6\beta$	0.7 β
P-S	—	0.312 β			

また, ヘテロ原子に関しては電気陰性度(X_X), および原子間距離(R_{C-X})から式(1), (2)⁵⁾を用いて計算した。

$$\alpha_X = \frac{X_X}{X_C} \cdot \alpha = \frac{X_X}{X_C} (4.1\beta) \quad (1)$$

$$\beta_{C-X} = l\beta, \quad l = (1.39/R_{C-X})^4 \quad (2)$$

ただし, ここで X_X , および X_C はそれぞれヘテロ原子(X), および炭素原子の電気陰性度⁶⁾, R_{C-X} は炭素原子とヘテロ原子との結合距離($\text{\AA}$)⁶⁾である。

計算結果は表4にまとめたとおりである。表中 $(\lambda)_{\text{HMO}}$ は最高被占エネルギー準位を意味する。

以下, これらの諸数値と重合遅延効果との関係を検討し, 相剰

表4 供試化合物の反応性指数

化合物略号	S_{rR}	S_{rN}	S_{rE}	$S_{\text{rN}}/S_{\text{rE}}$	$(\lambda)_{\text{HMO}}$
TNP	0.913	1.142	0.101	11.30	0.1671
264B	0.643	1.105	0.180	6.13	0.6626
MB	1.944	3.728	1.061	3.51	0.2251
TPS	3.255	5.709	1.709	3.34	0.1987
BZ	4.391	6.363	2.419	2.63	0.0596
TPB	0.592	1.042	0.958	1.10	0.8691
TMP	0.737	1.186	1.320	0.898	1.4390
TPP	1.037	1.101	1.951	0.564	0.8691
TLTP	5.446	3.286	8.249	0.398	0.1671
TPPN	1.598	0.817	3.122	0.261	1.0000
HMPA	5.289	1.003	9.574	0.105	0.5973
PHE	1.779	3.446	0.829	—	0.4172
BHT	1.598	2.958	1.746	—	0.4516
β -NA	1.801	3.468	0.990	—	0.3804
OCR	1.930	3.759	0.738	—	0.3629
26 X	2.113	3.562	0.750	—	0.3209
OTB	1.644	3.085	1.563	—	0.4622
26 DJ	1.540	2.828	1.402	—	0.5031
246	2.341	4.610	0.745	—	0.2690
GUA	2.802	3.489	0.840	—	0.4122
425	2.248	3.269	1.227	—	0.2971
WXR	2.157	3.331	0.983	—	0.3337

5) 米沢, 永田, 加藤, 今村, 諸熊, “量子化学入門(上)”, 化学同人(1964) p. 56.

6) 日本化学会編, “化学便覧 基礎編 II”, 丸善(1966) p. 1132, 1217.

3) 寒川誠二, 古川淳二, 山下晋三, 工化, 71, 1897 (1968).

4) 寒川誠二, 古川淳二, 山下晋三, 工化, 71, 1900 (1968).

効果剤の作用機構について考察する。

3.4 相剰効果剤の反応性指数と重合遅延効果

若干のフェノール系化合物について供試相剰効果剤の求電子反応性指数 (S_r^E) と重合遅延効果の関係をプロットすると図2が得られた。これから相剰効果剤の求電子反応性指数が小さくなるほど、酢酸ビニルのラジカル重合遅延効果に対するフェノール系化合物との相剰効果は大きくなることがわかった。

図2 S_r^E と Δt との関係

一方、相剰効果剤のラジカル反応性指数 (S_r^R) と重合遅延効果との関係は図3にみられるように、 S_r^R が減少するにつれて遅延効果は高くなる傾向が認められた。

また、相剰効果剤の求核反応性指数 (S_r^N) と重合遅延効果との間には前二者の場合ほど明確な傾向はなかった。ところが、相剰効果剤の求電子反応性指数に対する求核反応性指数の比 (S_r^N/S_r^E)

図3 S_r^R と Δt との関係

S_r^E) を重合遅延効果に対してプロットすると図4が得られ、いずれのフェノール系化合物についても両者の間に、それぞれ良好な直線関係があることがわかった。すなわち、相剰効果剤の S_r^N/S_r^E が大きいほど、フェノール系化合物との併用による重合阻止に対する相剰効果が大きくなる。図4において、各種フェノール類自身の重合遅延効果をも考慮して、相剰効果剤の S_r^N/S_r^E とフェノール系化合物の S_r^R との積を遅延効果に対してプロットすると図5が得られた。この図から両者の間には比較的良好な比例関係があることがわかった。

図4 S_r^N/S_r^E と Δt との関係

図5 $(S_r^N/S_r^E) \cdot S_r^R$ と Δt の関係

3.5 相剰効果剤の作用機構に関する一考察

以上の検討結果をまとめると、相剰効果剤の S_r^N/S_r^E が大きいほど、フェノール系化合物との併用において現われる重合遅延に対する相剰効果は大きくなると言える。一方、フェノール系化合物では、一般にラジカル反応性指数、ならびに求核反応性指数が大きいほど重合阻止能が大きいことについては、すでに明らかにした⁴⁾。したがって、求電子反応性の大きな相剰効果剤はフェノール系化合物と直接反応しやすいと考えられる(式(3))から酢酸ビニルの生長ラジカルとフェノール系化合物との反応(式(4))が起こりにくくなる。すなわち、反応(3)が反応(4)

に優先するので重合遅延効果は減少するものと説明される。

ここで $R'-Z-R'$ 、および $\sim R\cdot$ はそれぞれ相剰効果剤、および酢酸ビニルの生長ラジカルを意味する。表 2 中でフェノール系化合物単独使用時よりも相剰効果剤の併用によって重合遅延効果が減少している例 (246-TPPN, OCR-TLTP, PHE-TLTP など) は、このような理由に基づくものと考えられる。

また、相剰効果剤の S_r^N/S_r^B が大きいと重合遅延に対するフェノール系化合物との相剰効果が増大すること、相剰効果剤の化学構造をみるといずれも電子密度の高いヘテロ原子に直結するメチル基、または、メチレン基が存在することなどから、相剰効果

剤の作用は式 (5) に示されるような機構で説明される。すなわち、酢酸ビニルの生長ラジカルに対して [I] のような遷移状態を経て反応したフェノール系化合物は、フェノキシラジカル [II] となって、共鳴安定化されるが、相剰効果剤が共存すると、[III] のような遷移状態を経てフェノール系化合物が再生される。相剰効果剤から生じたラジカル [IV] は二量体化、あるいは $R\cdot$ と再結合して安定化してしまうと考えられる。

以上の考察は酢酸ビニルのラジカル重合遅延反応についてのみでなく、高分子炭化水素の酸化劣化の初期過程についても成立するはずである。したがって、通常ヒドロペルオキシド不活性化剤と称されている酸化防止剤は、系内にヒドロペルオキシドが共存する時は、もちろんこれを分解、あるいは不活性化するであろうが、そのほかに、ラジカル受容型酸化防止剤の再生作用をも行なうことができると考えられる。

4 結 言

酢酸ビニルのラジカル重合阻止剤として、ラジカル受容型、およびヒドロペルオキシド不活性化型の酸化防止剤各 11 種から得られる計 121 組の併用効果について検討した。その結果、単純 LCAO-MO 法から計算したラジカル反応性指数、求電子反応性指数が小さく、また求電子反応性指数に対する求核反応性指数の比の大きいヒドロペルオキシド不活性化型酸化防止剤は、ラジカル受容型酸化防止剤と併用すると顕著な相剰効果を示すことがわかった。また、この種の相剰効果剤の作用は、ラジカルと反応して活性の低下したラジカル受容型酸化防止剤を再生するものと考えられた。これは単に酢酸ビニルのラジカル重合阻止に対してのみでなく、高分子炭化水素の酸化劣化の初期過程における両者酸化防止剤の相剰的酸化劣化防止に対しても適用できると考えられる。すなわち、ヒドロペルオキシド不活性化型酸化防止剤の作用は、系内にヒドロペルオキシドが共存すれば、もちろんこれを分解、あるいは不活性化するが、それ以外にラジカル受容型酸化防止剤の再生も行なうことも考えられ、これが相剰効果の現われる一つの理由とみなされる。

(昭和 43 年 4 月、日本化学会第 21 年会講演)