ポリ(塩化ビニル)の熱安定化に対する酒石酸 (2-エチルヘキシル)光学異性体の添加効果¹⁾²⁾

(1984年5月31日受理)

丸山一茂*・大堀真二・飯田健郎・後藤邦夫

ヒドロキシル基の立体配置の異なる *meso*-および *dl*-酒石酸をそれぞれエステル化し、亜鉛/カルシウム複合せっけんを含む軟質ポリ(塩化ビニル)樹脂に添加して、同樹脂の熱着色を主眼とした安定化に対する添加効果について検討した。

上記金属せっけんの存在下で *meso*-および *dl*-酒石酸ビス(2-エチルヘキシル)を添加することにより、両者ともジंकバーニングの開始時間を遅延するが、前者は後者と比較して優れた相乗効果を示した。両者の差異は、加熱過程で生ずる塩化亜鉛に対するマス킹能の差に基因しているものと考えられる。

meso-酒石酸エステル中の二つのヒドロキシル基の立体配置はエステル化の過程および塩化亜鉛存在下での加熱に対しても変化しなかった。

1 緒 言

ポリ(塩化ビニル)(以下 PVC と略記する)の熱着色抑制に対するポリオールの効果については、すでに知られており、金属せっけんが主安定剤である配合において、ペンタエリトリールを代表とするポリオール類は、優れた相乗作用のある物質として実用されてきている。

Briggs ら³⁾はポリオールによる安定化について、脱塩酸の立場から検討し、これが PVC からの見かけの脱塩酸を遅延することを明らかにした。他方、著者らは、PVC の加熱フィルムの色変化について追求し、とくに亜鉛系複合せっけんを配合したフィルムにおいて見られる黒化現象(ジंकバーニング)が、過剰のポリエー-塩化亜鉛錯体の形成に基づくことを指摘し、ポリオールによる黒化現象の抑制は、加熱過程において生ずる塩化亜鉛を無色の錯体として捕捉すること(いわゆるマス킹効果)によるものと推論した。

本報では、上記の配位子としてのヒドロキシル基の立体配置とマス킹効果との関係を明らかにするため、化学的に構造の異なる *dl*-ならびに *meso*-酒石酸について、PVC および可塑剤への相溶性の向上を意図してそれぞれエステル化し、PVC の熱着色を主眼とした安定化に対する影響を検討した。

2 実 験

2.1 試 料

PVC はゼオン 103 EP ($\bar{P}=1050$) を用い、*dl*-および *meso*-酒石酸(東京化成)、DOP、2-エチル-1-ヘキサノール、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム(いずれも関東化学)は、試薬特級品または一級品をそのまま使用した。酒石酸ビス(2-エチルヘキシル)は2.3に記す方法で合成し、PVC への添加試料とした。

2.2 機 器

本研究で用いた機器を下記に示す。

- (1) 紫外スペクトル: 日立製作所 200-20 型分光光度計、(PVC フィルム 0.1g/テトラヒドロフラン 20 ml)
- (2) 旋光計: Lippich 型旋光計(酒石酸エステル 1g/メタノール 100 ml)
- (3) 屈折計: Abbe 屈折計
- (4) 粘度計: 東京計器製 B 型回転粘度計
- (5) ガスクロマトグラフ、測色色差計、オープンロール、ギャーオープン、赤外吸収スペクトル: 既報⁵⁾と同じ装置を用いた。

2.3 酒石酸ビス(2-エチルヘキシル)の合成

かきまぜ機、還流冷却器および検水管(20 ml)を備えた内容 300 ml の三つ口フラスコに、酒石酸(25g)、2-エチル-1-ヘキサノール(90g)およびベンゼン(80 ml)をとり、乾燥した塩化水素を飽和させて、 $85\pm 5^\circ\text{C}$ に加温し、生成水が系外に流出しなくなるまで約 15 時間反応させた。生成物をビーカーに移し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、活性炭で脱色したのち、ベンゼンを留去し、つづいて窒素気流中、減圧下に未反応物を留去して、淡黄色または無色透明で粘性のある液体、酒石酸ビス(2-エ

大阪工業大学工学部応用化学科, 535 大阪市旭区大宮

- 1) この報文を“多価アルコール誘導体に関する研究(第4報)”とする。
- 2) 前報(第3報), 丸山一茂, 後藤邦夫, 日化, 1983, 1515.
- 3) G. Briggs, N. F. Wood, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 25(1971).
- 4) T. Iida, K. Goto, *ibid.*, 25, 887(1980).

- 5) 丸山一茂, 油化学, 31, 443(1982).

Table 1 Chemical and physical properties of bis-(2-ethylhexyl) tartrates (DOT)

	Yield		A. V.	S. V.	Viscosity (30°C, cp)	n_D^{20}	Specific rotation	$[\alpha]_D^{20}$
	(g)	(%)						
<i>dl</i> -DOT	47.7	74.5	8.1	298.0	195.5	1.4520	-1.51	
<i>meso</i> -DOT	40.3	64.7	8.3	315.7	431.4	1.4550	+0	

A. V. : Acid value. S. V : Saponification value, calcd. 300. DOT : Bis (2-ethylhexyl) tartrate

チルヘキシル) (以下 DOT と略記する) を得た。各種 DOT の収量ならびに諸性質を表1に示す。

2.4 合成試料を添加した PVC シートの作製と同シートの加熱方法

下記の割合で配合した試料を前報²⁾と同様にしてビーカー中でよくかきまぜたのち、 $150 \pm 5^\circ\text{C}$ に調節したオープンロール (4" $\times$ 8") で10分間混練し、厚さ 0.5 mm のシートを得た。これを 5 $\times$ 7 cm のたんざく形に切断し、ギャーオープン ($160 \pm 5^\circ\text{C}$) 中で15~120分間加熱したのち、測色色差計で色変化を追跡した。

配合割合 : PVC 100部, DOP 20部, Zn/Ca せっけん (2/1) 3部, DOT 1~7部

なお、亜鉛せっけんを通常配合よりも多くしたのは、亜鉛による黒化現象を顕著にして、添加した安定化助剤 (DOT) の効果を鮮明に知るためである。

2.5 DOT の熱安定性

meso-DOT を試験管にとり、かきまぜながら 150°C に調節した浴槽中に10分間、つづいて 160°C の浴槽中に120分間加熱した。その間30分間隔で試料を取りだし、GLC, IR, 酸価および比旋光度の測定を行なった。また、*meso*-DOT に等モルの塩化亜鉛を添加し、加熱した場合についても、上記と同様に行なった。

3 結果と考察

PVC および DOP に対する相溶性の向上ならびにその蒸気圧の低下を意図して、*meso*-および *dl*-酒石酸のビス(2-エチルヘキシル)エステルをそれぞれ合成したが、ラセミ体として使用したものは、表1に示す旋光度からわかるように、(−)体がわずかに過剰な *dl*-混合物であった。以後の考察を円滑にするため、これを *meso*-体と区別して *dl*-体と呼ぶことにする。

3.1 酒石酸エステルの添加効果

dl-および *meso*-DOT 配合の PVC シートを2.4に記す加熱方法にしたがって加熱したさいの主波長 (λ_d) ならびに明度 ($Y\%$) の変化を図1~3に示す。

図1および2の折線(1)は Zn/Ca せっけんのみを配合した PVC シートの加熱による色変化を示している。すなわち、肉眼ではまったく着色していないシートの主波長 λ_d は約 575 nm であり、加熱約 30 分後からいわゆるジंकバーニングによる黒いはん点が現われはじめ、加熱時間の経過とともに急激に黒化して、 λ_d は低波長側へ約 100 nm 移行し (同図、点線)、約 60 分後にはシート全体が青色系黒色 (λ_d 、約 475 nm) に変化している。

これに対して、*dl*-DOT の添加量を1および3部と増加するにとまない、シートの黒化にいたる時間はそれぞれ15分、30分と遅延され、同物質にはジंकバーニングの抑制効果がわずかながら認められるが、大量添加の5部 (図1(4)) でも60分の遅延にとどまっているにすぎない。

Fig. 1 Changes in the dominant wavelength of heated PVC sheets containing *dl*-DOT

Each PVC sheet contained DOP 20 phr, Zn stearate/Ca stearate (2/1) 3 phr and *dl*-DOT 0 (1), 1 phr (2), 3 phr (3) and 5 phr (4). Heated at 160°C

Fig. 2 Changes in the dominant wavelength of heated PVC sheets containing *meso*-DOT

Each PVC sheet contained DOP 20 phr, Zn stearate/Ca stearate (2/1) 3 phr and *meso*-DOT 0 (1), 1 phr (2) and 3 phr (3). Heated at 160°C

他方、*meso*-DOT を添加した場合 (図2)、1部の添加においても、ジंकバーニングの発生は45分間遅延され、3部の添加では (同図3)、120分間にわたって黒化現象を抑制し、上記 *dl*-DOT と比較して、より優れた安定効果を示す。つづいて添加量を5部まで増加したが、実験時間内では3部の場合と大差なかった。また、*meso*-DOT の3部添加時に黒化現象 ($Y=0$) はみられなかったものの、フィルムの明度 Y は図3に示すように時間の経過とともに低下した。これはフィルムの黄褐色への着色に基づくものである。なお両 DOT の PVC-DOP 系への相溶性は良好

Fig. 3 Changes in the lightness of heated PVC sheets containing *meso*-DOT

Each PVC sheet contained DOP 20 phr, Zn stearate/Ca stearate (2/1) 3 phr and *meso*-DOT 0 (1), 1 phr (2) and 3 phr (3). Heated at 160°C

であった。

ジंकバーニングは前に述べたように、塩化亜鉛と PVC 中のポリエチレン鎖との π 錯体によるものであると考えられるので⁶⁾、塩化亜鉛を捕捉してジंकバーニングを抑制するために必要なヒドロキシル基の立体配置を追求したところ、*dl*-体にくらべて *meso*-体がより優れたジंकバーニングの抑制効果を示した。

以上の結果から、*dl*-体と *meso*-体の錯体形成能の差異は、前者が生成した塩化亜鉛とヒドロキシル基との間で五員環を形成するのに対して後者は、ヒドロキシル基のみならず隣接するカルボキシル基の酸素もまた錯体形成に関与しているものと考えられるのが妥当であろう。このことは、2-エチルヘキシル=2,3-ジヒドロキシプロピル=フタレートおよびその位置異性体に、効果の差異がみられた場合の機構⁶⁾を支持するものと言えよう。

d-および *l*-DOT は、化学的には *dl*-体とまったく同一とみなされるので、これらの着色抑制効果は上記 *dl*-DOT と同一結果が得られるものと推定される。

3.2 加熱による *meso*-DOT の変化

以上、*meso*-DOT が PVC の着色安定化に対して有効であることを述べたが、PVC シート中での DOT の熱変化を検討するため、2.5 に記す方法で加熱し、DOT の変化を追跡した。

meso-DOT の塩化亜鉛を添加して加熱すると、DOT の酸価は 8.6 (加熱時間 0), 10.2 (60 分), 14.6 (120 分) と時間の経過とともに増加の傾向を示した。また図 4 の IR から、加熱前にはみられなかったカルボン酸およびカルボン酸塩と推定される吸収 (1610~1620 cm^{-1}) が現われ、これも時間とともに増大した。しかし、比旋光度には変化がみられず、ヒドロキシル基の立体転移は起こらないものと考えられる。なお、*meso*-DOT を単独で加熱した場合は、GLC、酸価および比旋光度のいずれも加熱前と同一結果を示し、変化は認められなかった。

以上の結果から、*meso*-DOT は熱に対して安定であるが、塩化亜鉛の存在によりエステルが分解が起り、 $-\text{COOH}$ または $-\text{COO}^-$ となり、さらにその一部は $(-\text{COO})_2\text{Zn}$ として混在す

Fig. 4 Infrared spectra of *meso*-DOT— ZnCl_2 before and after heating at 160°C

A : Before heating.

B : After heating for 60 min.

C : After heating for 120 min.

Fig. 5 Changes of the ultraviolet absorption (λ_m , 293 nm, conjugated double bond=6) for PVC sheets heated at 160°C

Each PVC sheet was dissolved in tetrahydrofuran (g/100 ml)

(○) : DOP 20 phr

(●) : DOP 20 phr+Zn/Ca-stearate (2/1) 3 phr

(△) : DOP 20 phr+Zn/Ca-stearate (2/1) 3 phr+*meso*-DOT 1 phr

(□) : DOP 20 phr+Zn/Ca-stearate (2/1) 3 phr+*meso*-DOT 3 phr

(▼) : DOP 20 phr+Zn/Ca-stearate (2/1) 3 phr+*meso*-DOT 5 phr

るものと考えられる。

3.3 加熱による吸光度の変化

PVC の分解によるポリエチレンの生成とジंकバーニングとの関係について検討するため、加熱前後における PVC シートをテトラヒドロフランに溶解し、UV 測定を行なった。図 5 に *meso*-DOT を添加した PVC シートの、加熱後におけるポリエチレン鎖長 ($n=6$) の吸収変化を示す。

6) 丸山一茂, 油化学, 32, 262(1983).

PVC のみを加熱した場合、シートは時間の経過につれて黄橙色を呈し、その吸光度はわずかな増加にとどまっているのに対して、Zn/Ca せっけんを添加すると、吸光度はいちじるしく増加の傾向を示している。この吸光度の増加は塩化亜鉛による脱塩化水素に基づくものと思われる⁷⁾。しかし、同複合せっけんに *meso*-

DOT を添加すると、添加量の増加とともに吸光度の増加は順次抑制されている。これは、*meso*-DOT が塩化亜鉛を捕捉することにより、塩化亜鉛による PVC の分解促進効果の抑制を示唆するものであろう。

(1982 年 12 月, 第 33 回ポリ塩化ビニル討論会講演発表)

7) 長富力雄, 佐伯康治, 日化, 65, 393(1962).

Effect of Stereoisomeric Bis(2-ethylhexyl) Tartrates as Additives on Stabilization of Poly(vinyl chloride)[†]

Kazushige MARUYAMA*, Shinji OHORI, Takeo IIDA and Kunio GOTO

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Osaka Institute of Technology; Omiya, Asahi-ku,
Osaka-shi 535 Japan*

In order to examine the influence of the conformation of two vicinal hydroxyl groups upon the stabilization of poly(vinyl chloride), bis(2-ethylhexyl) esters of stereoisomeric tartaric acids (DOT) were combined into PVC together with unpoisonous Zn/Ca synergetic soaps. Each tartrate showed better compatibility with the PVC-DOP system than tartaric acid. Specific rotation of *meso*-DOT did not change during the course of esterification and on heating in the presence of ZnCl₂ which would be produced from the metal soap and hydrogen chloride. *meso*-DOT and *dl*-DOT slowed down the appearance of zinc burning and the former exhibited the marked synergetic effect as a second stabilizer more than the latter in combined use with synergetic soaps. This is thought to be based on the ease of masking ZnCl₂ with the vicinal hydroxyl groups and the carboxyl groups near the hydroxyl groups.

[†] Investigation on Polyol Derivatives. IV.