

Sumilizer®GPによる 熱可塑性樹脂の安定化

住友化学(株) 精密化学品研究所
木村 健治
阿波 秀明
乾 直樹

Stabilization of Thermoplastic Resins by Using Sumilizer®GP

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Fine Chemicals Research Laboratory
Kenji KIMURA
Hideaki AWA
Naoki INUI

Sumilizer®GP, which has a unique structure with both a phenolic antioxidant moiety and a phosphoric antioxidant moiety in a single molecule, can efficiently prevent degradation of thermoplastic resins during processing. In this review, the possibility of new applications for thermoplastic resins is introduced, as well as stabilization of thermoplastic resins, such as polyolefin resins, polystyrene resins and so on, is introduced during processing.

はじめに

Sumilizer®GP (以下GPと略記する)は、直鎖状低密度ポリエチレン用の加工時におけるフィッシュアイゲル防止剤として、2000年に住友化学が独自に開発・上市した高性能ハイブリッド型加工安定剤である。本稿で定義するハイブリッド型加工安定剤というのは、Fig. 1に示すように世界で初めて同一分子内にフェノール系酸化防止剤の骨格とリン系酸化防止剤の骨格を導入したタイプの加工安定剤であり、加工安定性に関して分子内相乗効果を発現させた高性能加工安定剤を意味する。従来の酸化防止剤(加工安定剤)は複数の酸化防止剤(加工安定剤)を組み合わせる樹脂に処方されていたが、GPは単剤添加が可能で、且つ従来の酸化防止剤(加工安定剤)と比較して同等添加量で高い加工安定性を有し、同等の加工安定性で良いのであれば添加量を削減できるという特徴を有している^{1), 2)}。さらに、酸化防止剤(加工安定剤)を添加することによる好ましくない効果(例えば、NO_x着色、ブリードアウト現象、酸化防止剤(加工安定剤)の長期保管時における加水分解など)についても、GPは、耐NO_x着色性に優れ、ポリオレフィンとの相溶性に優れ、優れた耐加水分解性を有するといった特徴を有している^{1), 2)}。これらの特徴をFig. 2に示す。上記のような特徴を有するため、

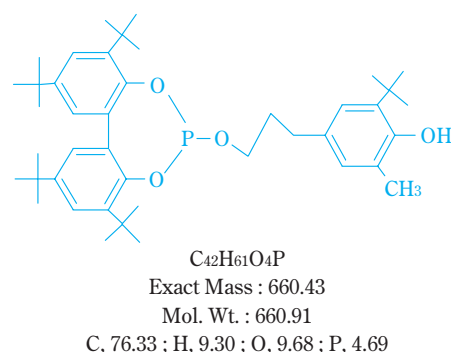


Fig. 1 Structure of Sumilizer®GP

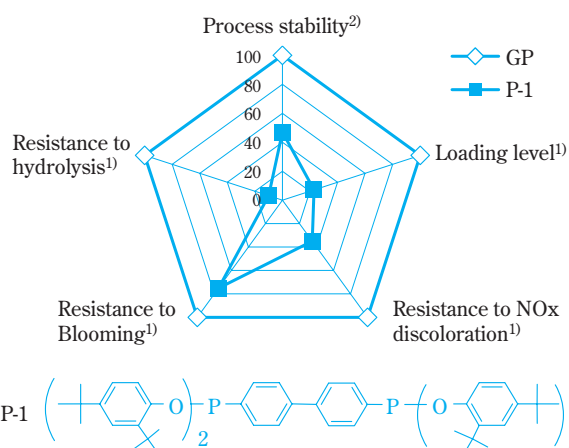


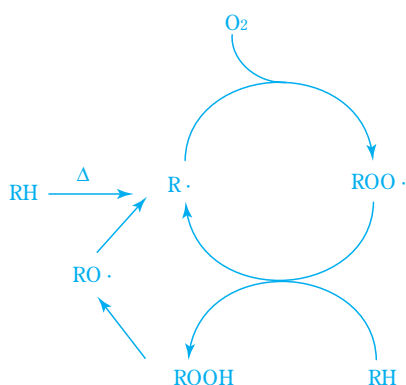
Fig. 2 Typical Performance of GP for LLDPE

GPは、上市から僅か5年程で日本国内における直鎖状低密度ポリエチレンの加工安定剤として主要なシェアを占めるようになった。

本稿では、熱可塑性樹脂（ポリオレフィン）の劣化メカニズムと安定化メカニズムを概説した後、ポリエチレン以外の熱可塑性樹脂にGPを処方した場合の樹脂の物性改良、新規用途への適用の可能性についての具体検討例を紹介する。そして、最後に、GP使用上の注意点についても紹介する。

熱可塑性樹脂(ポリオレフィン)の劣化メカニズム

熱可塑性樹脂の代表としてポリオレフィンの劣化メカニズムがよく研究されているので、ポリオレフィンに関する一般的な劣化メカニズムをScheme 1に示す³⁾。

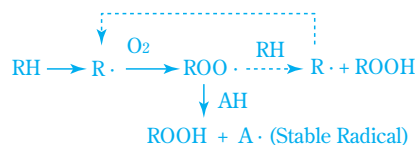


Scheme 1 Autoxidation Mechanism

ポリオレフィン（RH）は、光や熱等の作用により活性なアルキルラジカル（R・）を生成する。次に、ポリオレフィン中の溶存酸素（O₂）が十分な濃度で存在する場合には、アルキルラジカルは、酸素と反応しペルオキシラジカル（ROO・）を生成する。発生したペルオキシラジカルは、別のポリオレフィン分子より水素（H）を引き抜き、アルキルラジカルを再生するとともに、ヒドロペルオキシド（ROOH）を生成する。このように、ポリオレフィン中に、一旦、活性なアルキルラジカルが生成すると、連鎖的にポリオレフィンの劣化が進行するため、ポリオレフィンの自動酸化メカニズムと言われている。

熱可塑性樹脂(ポリオレフィン)の安定化メカニズム

ポリオレフィンの劣化を止めるには、連鎖サイクルを断ち切ることが重要である。このような考えに基づき添加されるのがフェノール系酸化防止剤である（Scheme 2）。



Scheme 2 Stabilization Mechanism of Hindered Phenolic Antioxidant (AH)

すなわち、ポリオレフィンから発生したペルオキシラジカルにフェノール系酸化防止剤（AH）から水素（H）を供与し、ペルオキシラジカルは準安定なヒドロペルオキシドを形成し、フェノール系酸化防止剤は、安定なフェノキシラジカルとなり安定化できる⁴⁾。

しかしながら、ここで発生した準安定なヒドロペルオキシドは、熱で再び活性なヒドロキシラジカルやアルコキシラジカルを生成するので、二次酸化防止剤（B）により安定なアルコールに還元することで、さらに安定化することができる（Scheme 3）⁴⁾。このような考えに基づきリン系加工安定剤やイオウ系酸化防止剤がフェノール系酸化防止剤と共にポリオレフィン等の熱可塑性樹脂に処方される。



Scheme 3 Stabilization Mechanism of Secondary Antioxidant (B)

リン系加工安定剤やイオウ系酸化防止剤は、共にヒドロペルオキシドを安定なアルコールに還元する作用を有する二次酸化防止剤である。リン系加工安定剤は、熱可塑性樹脂の高温下で化学量論的なヒドロペルオキシドの還元作用を示すので、熱可塑性樹脂の加工安定剤として使用される。一方、イオウ系酸化防止剤は、酸触媒的なヒドロペルオキシドの分解作用があることが知られており、熱可塑性樹脂の使用時の劣化を抑える効果が高いので酸化防止剤として使用される⁴⁾。

本稿で紹介するGPは、同一分子内にフェノール系酸化防止剤の部位とリン系加工安定剤の部位の両方を持ち合わせるユニークな構造を有するが、上記安定化メカニズムに基づき分子設計された高性能加工安定剤である。すなわち、フェノール系酸化防止剤とリン系加工安定剤の併用系の場合、生成したペルオキシラジカルにフェノール系酸化防止剤から水素が供与されて、一旦、準安定なヒドロペルオキシドを生成する。このヒドロペルオキシドは、リン系加工安定剤によりアルコールに還元されるが、ある確率でリン系加工安定剤により還元される前に熱によりヒドロキシラジカルやアルコキシラジカル等の活性種に分解する。しか

しながら、GPの場合、同一分子内にフェノール系酸化防止剤の部位およびリン系加工安定剤の部位の両方を持ち合わせているため、ペルオキシラジカルから生成したヒドロペルオキシドは、速やかにリン系加工安定剤の部位によりアルコールに還元されると考えられるので、フェノール系酸化防止剤とリン系加工安定剤とを併用した場合と比較して加工安定化効果が相乗的に高くなることが予想される¹⁾。

ポリプロピレン (PP) の安定化

1. ポリプロピレン (PP) のターゲット

ポリプロピレン (PP) の主要な用途の一つに包装 (フィルム) 用途がある。フィルム用PPは、フィルム加工時の製膜安定性の点で高い溶融張力、加工性の点で高いMFRが求められている。それゆえ、フィルム用PPを製膜加工するには、その要求される物性から超高分子量から比較的低分子量の幅広い分子量分布を持つPPが使用されることが多い。しかしながら、特に超高分子量成分のPPは、フィルムに加工する際、分子切断が起こり結果として、溶融張力が大きく低下する傾向が認められる。

2. GPによるポリプロピレン (PP) の溶融張力とMFRのバランス向上検討

フィルム加工時に超高分子量PPの分子切断を効果的に抑制し、高い溶融張力とMFRのバランスを検討した結果をFig. 3に示す⁵⁾。

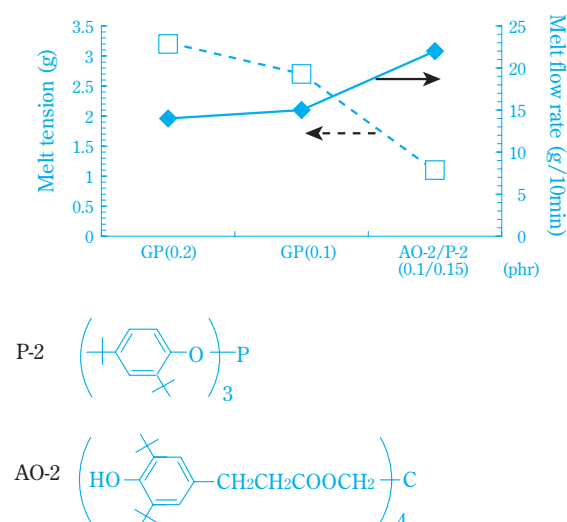


Fig. 3 Balance of Melt flow rate and Melt tension of PP

GPを処方したPPは、溶融押し後も3前後の溶融張力を示しているが、フェノール系酸化防止剤 (AO-

2) とリン系加工安定剤 (P-2) を処方したPPは、溶融押し後の溶融張力が1前後と大きく減少していることが示された。

一方、MFRについても、GPを処方したPPは、溶融押し後も14から15前後である。フェノール系酸化防止剤 (AO-2) とリン系加工安定剤 (P-2) を処方したPPは、溶融押し後のMFRが22前後と増加していることが示された。これは、GPが超高分子量PPの加工時の分子切断を効果的に抑制した結果と推定される。

したがって、GPを処方した超高分子量から比較的低分子量の幅の広い分子量分布のPPは、フィルムの製膜安定性に優れる可能性が示唆された。

ポリスチレン (PS) の安定化

1. ポリスチレン (PS) のターゲット

ポリスチレン (PS) は、重合後、脱気工程、押し出し工程を経て樹脂ペレットとして得られるが、この際スチレン単量体の2量体 (ダイマー) や3量体 (トリマー) が少量含まれる。これらダイマーやトリマーは、スチレン系樹脂の耐熱性の低下や着色の原因となるので、可能な限りダイマーやトリマー残分を低減することが求められている。

2. GPによるポリスチレン (PS) 中のダイマー、トリマー低減検討

重合開始剤を用いてスチレン単量体を重合した後、脱気工程によりPSペレットを作成し、そのPSペレット中のダイマー、トリマーの合計量をガスクロマトグラフィーで測定した結果をFig. 4に示す⁶⁾。

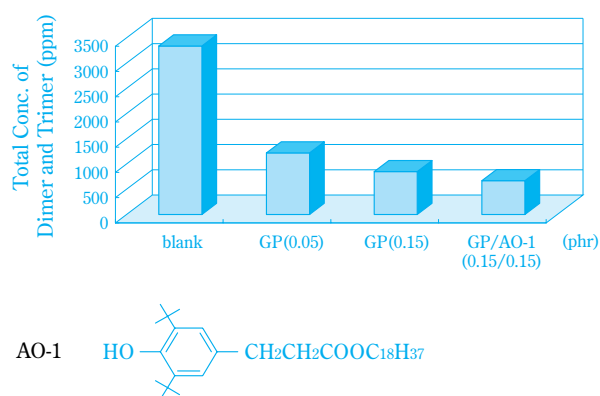


Fig. 4 Total concentration of Dimer and Trimer after PS production

重合開始剤を用いてスチレン単量体を重合した後、GPを添加、その後脱気工程、押し出し工程を経て得ら

れたPSペレット中のダイマー、トリマーの合計含有量は、700から1200ppmであることが示された。同様にGPを添加しなかった場合には、PSペレット中のダイマー、トリマーの合計含有量は、約3000ppm以上であり明らかにGPを添加することでダイマー、トリマーが削減することが示された。

3. ダイマー、トリマー削減によるポリスチレンの性能向上検討

前節で使用したPSペレットを220 で5回繰り返し押し出し、押し出し前後のMFRおよび黄色度 (ΔYI) を測定した。結果をFig. 5示す⁶⁾。

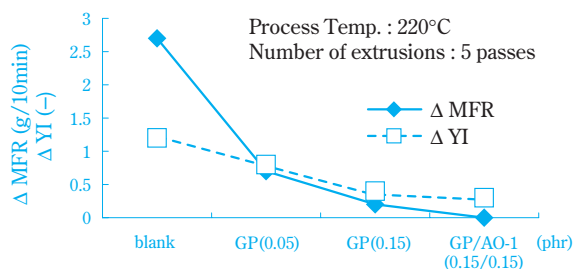


Fig. 5 Stabilization of PS during processing

GPにより残存ダイマー、トリマー含量を低減したPSについては、熱安定性が向上 (ΔMFR が小さい) し、耐着色性が向上 (ΔYI が小さい) していることが示された。

したがって、GPをポリスチレンに処方することにより、PSの耐熱性、耐着色性が向上する可能性が示唆された。

MS樹脂 (MS) の安定化

1. MS樹脂 (MS) のターゲット

MS樹脂は、透明性の高い樹脂であり、拡散板など光学用途にも使用されている。しかしながら、他の光学用樹脂、例えばPMMAなどと比較すると、加工時の着色が若干大きいなど十分その特性を生かしてないところがある。

2. GPによるMS樹脂 (MS) の耐熱着色性の改良検討

MS樹脂加工時における着色検討のモデル実験として、ラボプラストミルによる混練試験を実施した。230 で30分間混練前後の黄色度 (ΔYI) を測定し耐熱着色性を評価した結果をFig. 6に示す。

フェノール系酸化防止剤 (AO-2) とリン系加工安定剤 (P-2) を併用した処方では、混練り前後の黄色度 (ΔYI) が無添加より大きくなっており、黄色変化

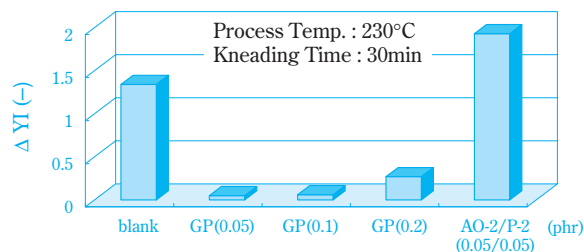


Fig. 6 Color stability of MS resin during processing

が大きくなっていることが示された。しかし、GPを単独で処方した系では、30分間の混練り前後の黄色度にほとんど変化が無いことが示された。

3. GPによるMS樹脂 (MS) の耐熱酸化性の改良

また、MS樹脂は、大型シートを押し出し成形する際には、MS樹脂が高温の状態と空気に接触することから、単に耐熱着色改良だけでなく、耐熱酸化防止性能も要求される。それゆえ、DSCにより発熱開始時間 (Time to oxidation) を測定し、耐熱酸化防止性能を評価した。発熱開始時間が長いほど、酸化防止性能に優れる。結果をFig. 7に示す。

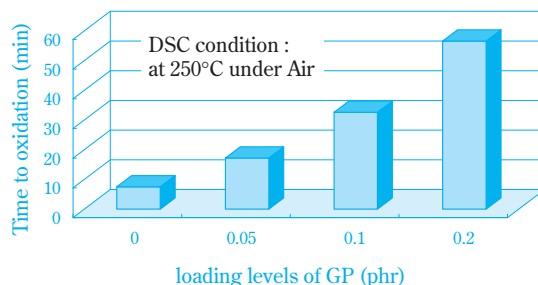


Fig. 7 Resistance to oxidation of MS resin

GPの配合量に応じて、MS樹脂の発熱開始時間が遅くなっており、GPの配合量に応じ酸化防止性能も向上することが示された。

4. GPによるMS樹脂 (MS) の耐光性への影響

さらに、MS樹脂は、光学用途に使用されることから耐光性、特に耐光着色性への影響について検証しておく必要がある。XeWOMによる曝露時の耐着色性を追跡した結果をFig. 8に示す。

GPの配合量が多くなると若干耐光着色性が劣る傾向が認められるものの、1000ppm以下ではほとんど影響無いことが示された。

したがって、GPをMS樹脂に処方することにより、耐熱着色のため適用できなかった新規な光学用途に適用できる可能性が示唆された。

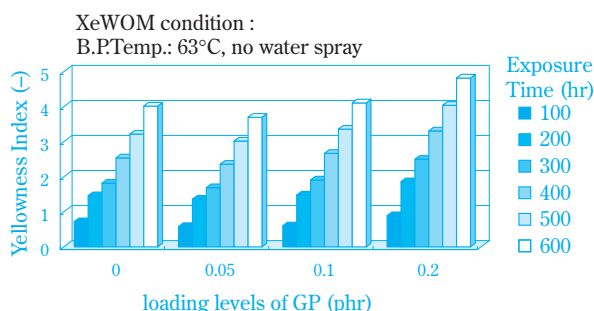


Fig. 8 Resistance to light discoloration of MS resin

GP使用上の注意点

以上述べたようにGPは、様々な可能性のある高性能加工安定剤であることを紹介したが、以下のような特性も分ってきているので、GPを使用する際は注意が必要である。

1. 固体酸強度の高いアンチブロッキング剤 (AB剤) が共存する場合

中性条件下では、GPは加水分解しにくい特性を有するが、酸性雰囲気下では、他のリン系酸化防止剤 (例えば、P-2など) と同様に比較的加水分解しやすい。ポリエチレンに各種AB剤 (ABA) の存在下、GPを練り込んだ場合のポリエチレン中でのGPの安定性を追跡した結果をFig. 9に示す⁷⁾。

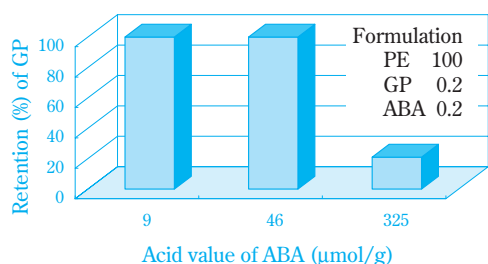


Fig. 9 Resistance to hydrolysis of GP under presence of anti-blocking agent during holding at 50°C in 80% R.H. for 7 days

固体酸強度の高いAB剤を用いた場合には、GPはポリエチレン中で加水分解が促進されていることが示された。したがって、GPも他のリン系酸化防止剤と同様、AB剤の選択を慎重に行う必要がある。

また、固体酸強度の高いAB剤を使用せざるを得ない場合におけるGPの耐加水分解性の改良方法について検討した。この加水分解は、酸による加水分解であると考え、中和剤の存在下で耐加水分解性の改良可能性を検討した結果をFig. 10に示す。

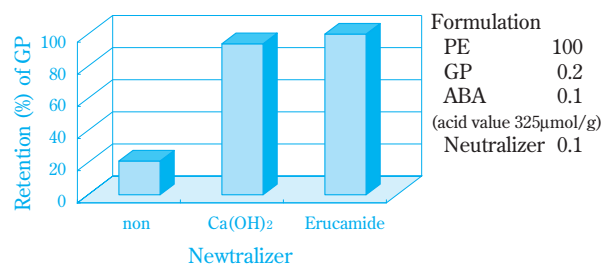


Fig. 10 Resistance to hydrolysis of GP under presence of anti-blocking agent and neutralizer during holding at 50°C in 80% R.H. for 7 days

Fig. 10に示すとおり、中和剤を併用することでGPの耐加水分解性は、改良されることが示された。

2. 高濃度にGPを練り込んだ熱可塑性樹脂 (GPのマスターバッチ)

ポリエチレン中のGPの濃度と耐加水分解性について検討した結果をFig. 11に示す。

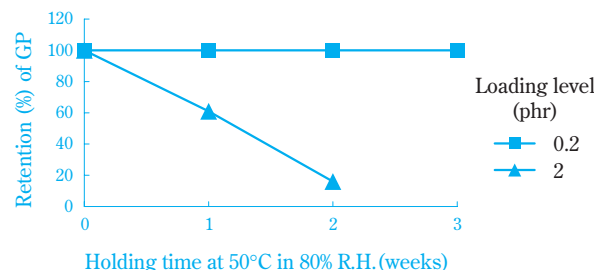


Fig. 11 Resistance to hydrolysis of GP in PE

Fig. 11に示されるように、GPの濃度が高濃度になれば、ポリエチレン中でのGPの耐加水分解性は、低下することが分った。これは、GPが加水分解するとリン酸が発生し、樹脂中の酸性成分が増加することにより、GPの加水分解が加速されるためと推定した。すなわち、GPの濃度が低濃度の場合には、加水分解に

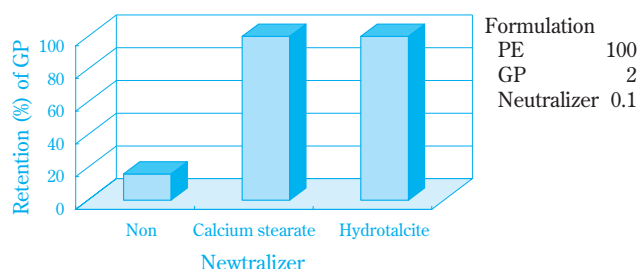


Fig. 12 Resistance to hydrolysis of GP under presence of neutralizer during holding at 50°C in 80% R.H. for 14 days

より発生するリン酸量が少量であるが、GPの濃度が高濃度の場合は、加水分解により発生するリン酸量が多量であるため、加水分解が加速されると考えている。

これも、AB剤の場合と同様、中和剤を処方することで耐加水分解性の改良の可能性がある。耐加水分解性の改良検討結果をFig. 12に示す。

予想されたとおり、中和剤を処方することで、高濃度にGPが処方されていても耐加水分解性が改良されることが示された。

おわりに

GPは、開発当初の直鎖状低密度ポリエチレンの安定化だけでなく、その後のアプリケーション研究により、周辺用途への適用の可能性が見えてきた。今

後、さらに周辺用途への検討を進め、熱可塑性樹脂の種々の材料としての可能性を高めていきたい。

引用文献

- 1) 児島 史利, 福田 加奈子, 三宅 邦人, 住友化学, 2002-II, 42 (2002) .
- 2) 児島 史利, 住友化学, 2004-I, 24 (2004) .
- 3) J. Pospisil and P. P. Klemchuk, "Oxidation Inhibition in Organic Materials Vol.1", CRC Press Inc., (1990), p.1.
- 4) J. Pospisil, "Oxidation Inhibition in Organic Materials Vol.1", CRC Press Inc., (1990), p.33.
- 5) 住友化学(株), 特開2003-73507 (2003) .
- 6) 住友化学(株), 特開2002-179726 (2002) .
- 7) 住友化学(株), 特開2005-272827 (2005) .

PROFILE



木村 健治
Kenji KIMURA

住友化学株式会社
精密化学品研究所
主席研究員



乾 直樹
Naoki INUI

住友化学株式会社
精密化学品研究所
研究グループマネージャー
主席研究員



阿波 秀明
Hideaki AWA

住友化学株式会社
精密化学品研究所
研究員