

高分子用添加剤 「スミライザーGシリーズ」の展開

住友化学工業(株) 精密化学品研究所
児島 史利

The Expansion of Sumilizer G Series – The Excellent Additives for Polymer –

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Fine Chemicals Research Laboratory
Fumitoshi KOJIMA

Sumilizer G series are the excellent additives for maintaining the function of a polymer material. They consist of Sumilizer GM, Sumilizer GS, Sumilizer GA-80 and Sumilizer GP. They are developed as the fruits of evaluation and synthetic technologies of Sumitomo Chemical. We have been studying on their new applications through not only the evaluation of performance but also the confirmation of hypothetical working mechanism. In this review, the outlines of unique functions of Sumilizer G series and the expanded new applications are shown.

はじめに

プラスチックなどの高分子材料は、主たる機能を担う高分子成分と補助的な機能を担う各種の高分子用添加剤とから構成されている。これらの高分子用添加剤には、Table 1 に示す通り、様々な種類のものがあり、大きくは、高分子材料の機能を維持するための添加剤と高分子材料に機能を付与するための添加

剤とに分類される。高分子材料は、高分子の製造、各種添加剤との混合、賦型、更には組み立てといった製造工程を経た後、最終製品として世の中に送り出され、使用される。従って、高分子材料は、その製造工程中では、熱や機械的剪断力に曝され、分子量の低下、架橋によるゲル化などの劣化を受け、その使用中では、熱、光、ガスなど様々な環境因子に曝され、酸化、変色などの劣化を受ける。このため、高分子材料の機能を維持するための添加剤（安定剤とも呼ばれる）は、ほとんどすべての高分子材料に配合されている。一方、高分子材料に機能を付与するための添加剤は、必要に応じて配合される。

スミライザー G シリーズには、現在、スミライザー GM、スミライザー GS、スミライザー GA-80、スミライザー GP の4 製品があり、全て、高分子材料の機能を維持するための添加剤である。これら4 製品は、当社の合成・評価技術の結晶として開発され、他に類を見ない性能を持っている。スミライザー G シリーズの開発においては、性能評価に留まらず、その特異な性能の発現について考察・検討を加えその作用機構も明らかとし^{1~7)}、更に、作用機構に基づく考察による新たな用途への展開を図ってきている。これらの個々の検討結果については、既に本誌でもその一部を紹介しているが⁸⁾、本稿では、スミライザー G

Table 1 Examples of Additives for polymer

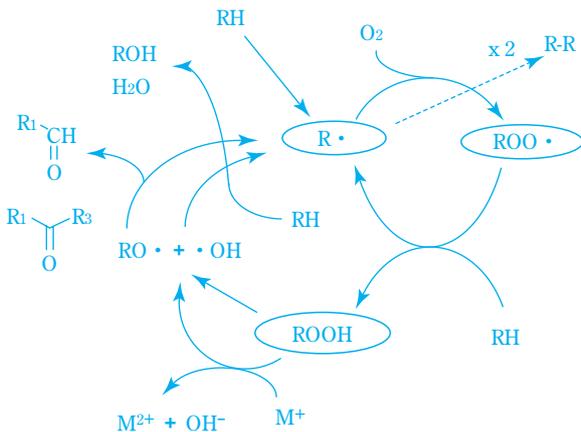
	Function	
	Preservation	Addition
Plasticizers	✓	✓
Antioxidants	✓	
Light stabilizers	✓	
Antibacterials	✓	✓
Lubricants		✓
Impact modifiers		✓
Foaming agents		✓
Crosslinking agents		✓
Nucleating agents		✓
Antistats		✓
Flame retardants		✓
Fillers		✓
Pigments		✓

シリーズのシリーズとしての構成と開発以来の新たな用途への展開について紹介する。

Gシリーズの構成

スミライザー Gシリーズは、基本的には高分子の劣化機構に対応して構成されており、まず、高分子の劣化について説明する。

高分子の熱による劣化機構の概略を、Scheme 1 に示す。高分子 (RH) は、熱、光などの作用により、炭素ラジカル (R・) を発生する。R・の寿命が十分長い場合は、R・同士のカップリングによる架橋反応が起こる。一方、空気共存下では、高分子から発生したR・は酸素と反応して、パーオキシラジカル (ROO・) となる。生成したROO・は更に周辺のRHからH・を引き抜き、自身はヒドロパーオキシド (ROOH) となり、同時にR・を再生する。この繰返しにより、高分子の酸化劣化が進行する。また、ROOHは不安定であり、その分解により新たなラジカル (RO・など) を生成する。これらの新たなラジカルはRHからH・を引き抜きR・を増加させるため、高分子の酸化劣化が加速される。このため、劣化は初め穏やかであってもROOHの生成を経て、加速的に進行することとなり、自動酸化と呼ばれる。この劣化機構においては、R・、ROO・、ROOHの3つの劣化種が重要な役割を果たすが、いずれの劣化種が最も重要となるかは、高分子の種類と曝されている条件に依存する。

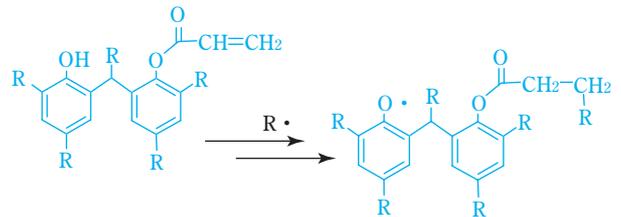


Scheme 1 Degradation mechanism of polymer by heat

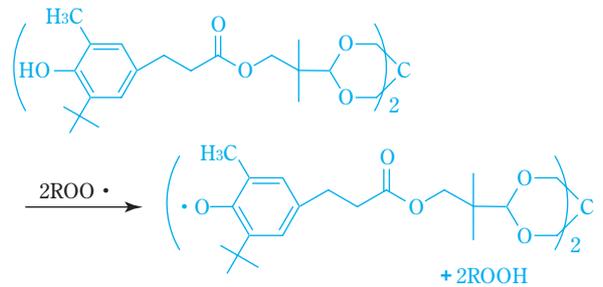
このような高分子の劣化機構に対応するべく構成されているスミライザー Gシリーズのそれぞれの基本的な作用機構をScheme 2に示す。スミライザー GMとスミライザー GSは、Scheme 2 a) に示す通り、R・をアクリレート部分で捕捉し、より安定なフェノキシ

ラジカルへと変換することにより、R・の安定化¹⁾に働く。スミライザー GA-80は、Scheme 2 b) に示す通り、ROO・にH・を供与し、ROOHとし、自身は安定なフェノキシラジカルとなることにより、ROO・の安定化に働く。スミライザー GPは、Scheme 2 c) に示す通り、ROOHを安定なROHへと誘導することにより、ROOHの安定化に働く。このように、スミライザー Gシリーズ全体として高分子の劣化機構において重要な3つの劣化種全ての安定化を図ることができる。ここで、スミライザー GMとスミライザー GSの機能に重複があるが、スミライザー GSは、スミライザー GMの改良型であり、スミライザー GSの方が、スミライザー GMに比べR・の安定化効果に優れるとともに、耐変色性にも優れる^{4~6)}。

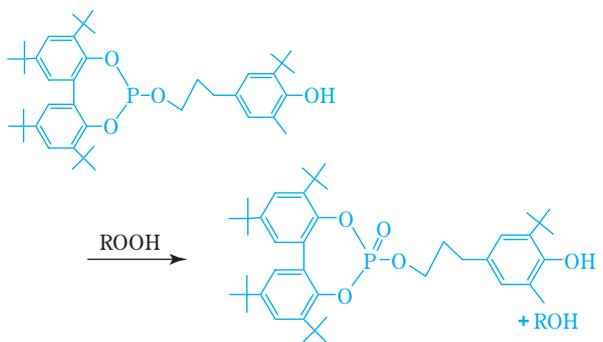
a) Sumilizer GM / GS



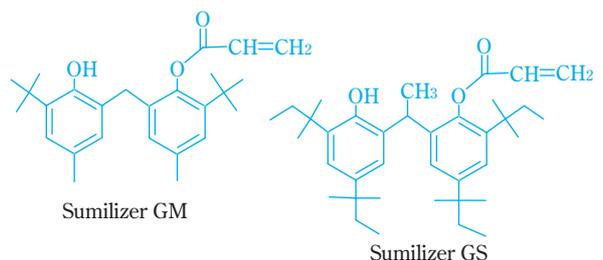
b) Sumilizer GA-80



c) Sumilizer GP



Scheme 2 Basic Stabilizing Mechanism of Sumilizer G series



スマライザー GM/GS

スマライザー GM とスマライザー GS は、前述の通り、R・の安定化に効果があるが、R・の安定化が必要とされる場合はある程度限られている。これは、高分子材料の取扱いは、通常空気下であるため、高分子の劣化の中で発生するR・は酸素と反応し、酸化劣化へと導かれるためである。しかし、ブタジエン系ポリマーのようにR・の寿命の比較的長い高分子であって、酸素の共存量が少ない加工工程中においては、R・同士のカップリングによる架橋反応が起こり、高分子のゲル化という劣化が問題となる。スマライザー GM は、世界初のR・の安定化機能を持った高分子用添加剤で、当社によるスマライザー GM の開発以前にはR・の安定化の必要性についての認識がなかった。

スチレン・ブタジエンゴム（以下SBRと略す）における性能例をFig.1に示す。高分子材料の加工工程では、高分子に熱と機械的剪断力が加わり、既に述べたように高分子の劣化が生じる。この評価方法として試験装置にラボプラストミルを用いると、高分子のトルク値の変化から加工安定化性能を簡便かつ定量的に把握することができる。すなわちSBRの場合、分子鎖の切断と架橋が起こり、更に劣化が進行すると分解が起きるため、トルク値は加工時間と共に一旦上昇し、ピークが現れた後、低下する。このトルクピークまでの時間がより長い程劣化の進行が遅いこ

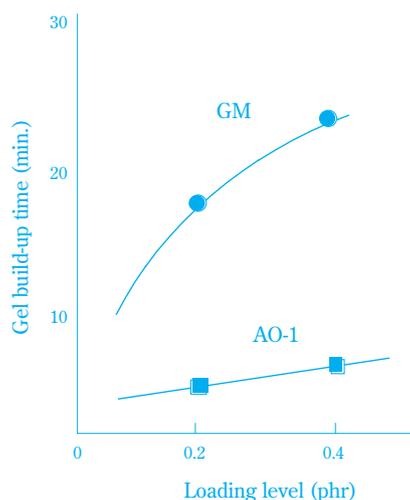
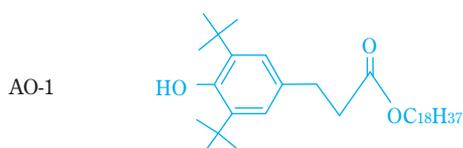


Fig. 1 Performance of Sumilizer GM polymer ; SBR processing condition ; under N₂, at 180



とを意味し、トルクピークまでの時間を延ばす高分子用添加剤は加工安定化性能が良好であることが分かる。Fig.1では、縦軸はトルクピークまでの時間（Gel build-up time）を、横軸は高分子用添加剤の添加量を示している。スマライザー GM 開発以前に使われていたAO-1は、添加量を増しても殆ど性能の向上が見られないことに対し、スマライザー GM の添加により大きく性能が向上していることが分かる。

このようにして、スマライザー GM は、SBR やスチレン・ブタジエン・スチレンブロックコポリマー（以下SBSと略す）といったブタジエン系ポリマーにおいてその特異な性能が認められ採用が始まった。我々は、スチレン・イソプレン・スチレンブロックコポリマー（以下SISと略す）においても効果があること⁹⁾などを見出す、とともに、更に世界初の高分子用のR・の安定化機能を生かすべく検討を継続した。その結果、R・の寿命がブタジエン系ポリマーより短いオレフィン系ポリマーにおいても、加工工程が高温である場合にスマライザー GM やスマライザー GS が特徴的な性能を発揮することを見出した。

Fig.2は、式1の平衡関係が存在すると仮定した場合のR・とROO・の存在比が1/1となる条件を示している¹⁰⁾。（生成するROOHの分解が生じるため、現実にはこの平衡関係はない。）Fig.2からR・の寿命が比較的短い高分子においても、条件によってはR・に起因する劣化を無視できない場合が存在することが示唆される。このことと、スマライザー GM、GSの作用機構を考慮するとポリオレフィンの安定化にも効果がある可能性がある。Fig.3は、これらの考察を基に行ったポリプロピレン（以下PPと略す）における検討結果である。縦軸は、ポリマーの流れ性を示している。横軸は、PPを加工条件に曝した回数

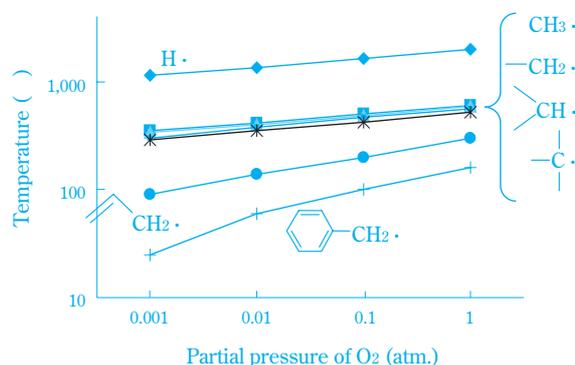


Fig. 2 Approximate Ceiling Temperature for the Gas Phase Equilibrium (1) at Different Partial Pressures of O₂



切断が進行しポリマーの流れ性が上昇してしまう。通常PPの加工条件下における安定化には、ROO・の安定化作用を持つフェノール系酸化防止剤（例 AO-2）やROOHの安定化作用を持つリン系酸化防止剤（例 P-1）が使用されている。Fig.3 a)の通常の加工条件下では、AO-2、P-1により十分な加工安定化が図られており、スミライザー GSの特徴は現れていない。ところが、Fig.3 b)の厳しい加工条件下では、AO-2、P-1に比べ、スミライザー GSが遥かに高い安定化効果を発揮していることが分かる。Fig.4にこれら安定剤の性能の温度依存性を示す。縦軸は流れ性の変化を、横軸は加工温度を示している。加工温度

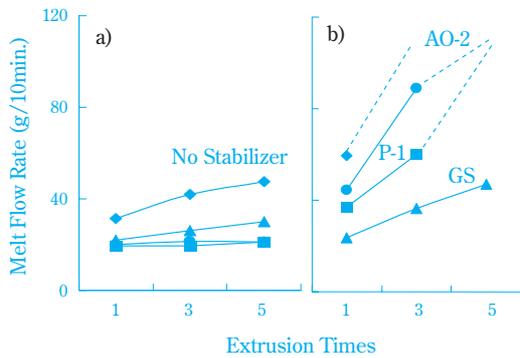


Fig. 3 Processing stability of Polypropylene
Extrusion temp. a) : 190 , b) : 270

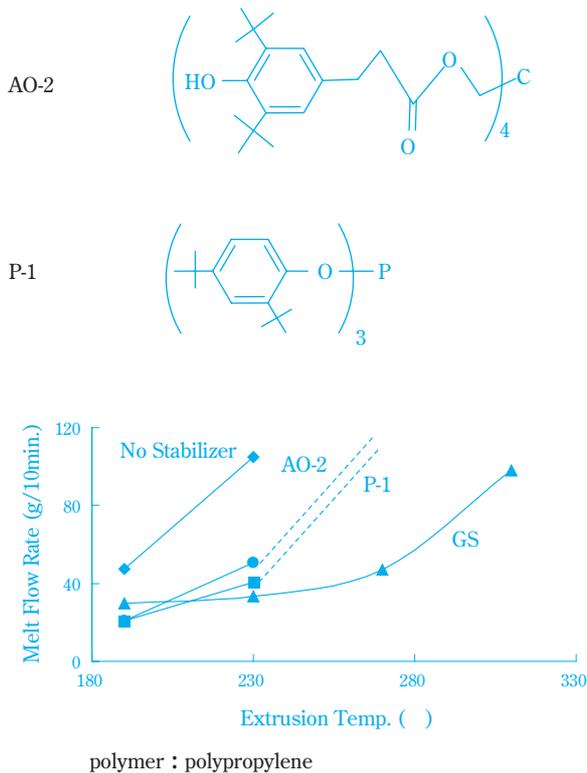


Fig. 4 Dependence of processing stability on extrusion temperature

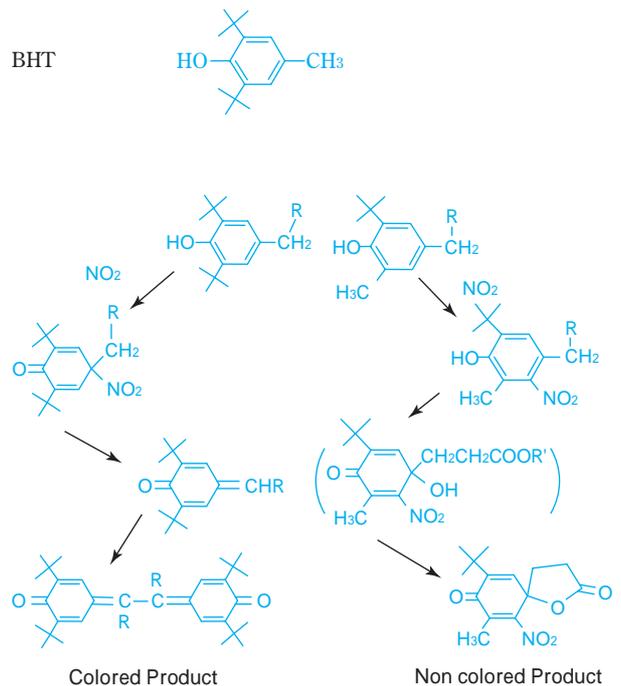
が高くなる（加工条件が厳しくなる）につれて、スミライザー GSの安定化効果が特徴的に現れている。

この高温加工におけるスミライザー GSによるポリオレフィンの安定化効果は、既に実用化が始まっており、今後のポリオレフィンの用途拡大を支える添加剤として拡大が期待されている。

スミライザー GA-80

スミライザー GA-80は、汎用的なフェノール系酸化防止剤であるAO-2の問題点の解決を目指し、開発した高分子用添加剤である。AO-2は、様々な高分子に用いられているが、ポリマーの生産量と安定剤の必要添加量から、PPが大きな用途となっている。スミライザー GA-80は、ROO・の安定化機能に大きな特徴があり、主にPP用途での使用を前提に開発を進め、既に実用化されている。

スミライザー GA-80には、耐変色性に優れるというもう一つの大きな特徴がある。最も基本的なフェノール系酸化防止剤であるBHTは、分子量が小さいことから耐蒸散性に劣る、およびNO_xなどの反応によりBHTそれ自身が着色物¹¹⁾へと変化し高分子材料全体を変色させてしまい耐変色性に劣るという2つの問題点がある。AO-2は分子量を増加させBHTの問題点である耐蒸散性を改良した酸化防止剤である。しかし、AO-2はBHTのもう一つの問題点である耐変色性については改良できていない。BHT、AO-2ともフェノール性OH基の両o位がt-ブチル基であ



Scheme 3 Reaction pathway of phenolics with NO_x

ることに対し、スミライザー GA-80 はフェノール性 OH 基の *o* 位の片方がメチル基になっている。我々の検討で、この部分構造の違いから BHT などの場合とは NO_x との反応性が異なり、スミライザー GA-80 は、NO_x との反応ではそれ自身は着色物になり難いことを確認している (Scheme 3)³。このことから、ROO・の安定化と耐変色性の両方を要求される用途での展開についても注力してきた。その結果、ポリエチレン、ポリアミド、ポリアセタールなどでの採用に至っている。

我々は、スミライザー GA-80 の優れた耐変色性を生かした新たな用途への展開を検討し、PP などの樹脂用途とは別に、ポリウレタン用途に着目した。ポリウレタンは、その構成成分であるイソシアネートとポリオールを選択により、樹脂に近い熱可塑性を持つものから、塗料、接着剤といった様々なものを作ることができる。この2種の構成成分の内、イソシアネートについては芳香族系の化合物が用いられる場合が殆どであり、ポリウレタンの分子鎖内に含まれるこの芳香環が NO_x と反応し、ポリウレタン自体が着色物を生成してしまう。この変色防止には、非芳香族イソシアネートを使用する方法があるが、非芳香族イソシアネートを使用した場合には、高分子としての物性が低下してしまう。特にポリウレタン系弾性繊維は、衣料用途に使用されるため、物性面からは芳香環が必須でありながら、用途面からは耐変色性も重要な用途となっている。

ポリウレタン系弾性繊維には、スミライザー GA-80 と同じくフェノール性 OH 基の *o* 位の片方がメチル基である AO-3 が、ポリウレタン系弾性繊維の開発当初から用いられてきている。そこで、NO_x による変色以外の性能についても検討した。その例として、耐光性の検討結果を Fig.5 に示す。縦軸は、高分子材料全体の黄色度 (Yellowness Index) を示し、数値が大きい方が黄色度が強い。横軸は、光への曝露量をエネルギーで示しており、数値が大きい方が曝露量が多いことを示す。スミライザー GA-80 の方が、AO-3 より、光に起因する耐変色性に優れることが分かる。AO-3 の場合は、フェノール系酸化防止剤なしの場合よりも黄変度が強いことから、それ自体が着色物になっているものと推定している。また、同じく光に曝露された場合の機械的強度の変化を Fig.6 に示す。縦軸は曝露前の引張強度を 100 とした場合の曝露後の強度保持率を示し、横軸は光への曝露量をエネルギーで示す。スミライザー GA-80 は、フェノール系酸化防止剤なしの場合より強度を維持していることが分かる。光による劣化においても R・が発生し自動酸化が開始されるが、スミライザー GA-80 による安定化が発揮されたものと推定している。

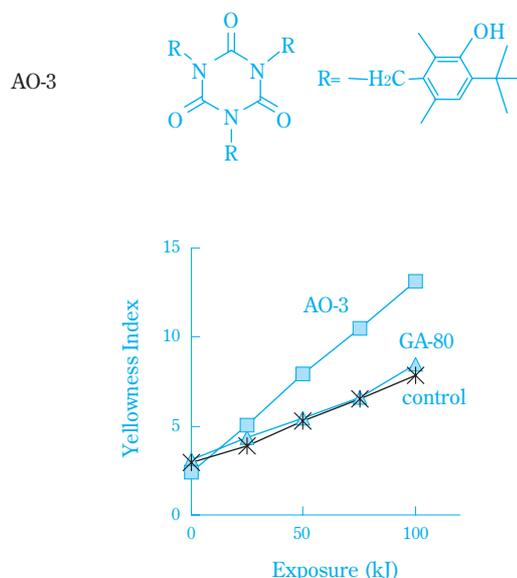


Fig. 5 Discoloration against Light

Exposure condition : Xenon arc, B.P.T. ; 63 , without spray
 polymer : Thermoplastic polyurethane (polyether type)
 Sample : Injection sheet [t =1mm]

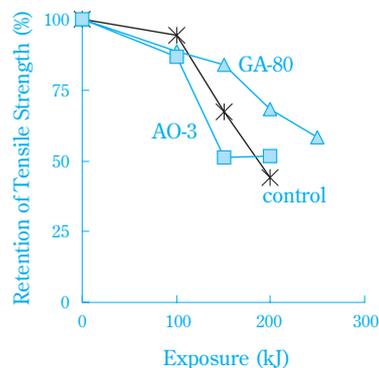


Fig. 6 Mechanical Property against Light

Exposure condition : Xenon arc, B.P.T. ; 63 , without spray
 polymer : Thermoplastic polyurethane (polyether type)
 Sample : Press sheet [t =0.1mm]

スミライザー GA-80 は、すでにポリウレタン系弾性繊維において実用化されているが、近年ポリウレタン弾性繊維の生産量拡大には目覚ましいものがあり、更なる飛躍を目指し検討を継続している。

スミライザー GP

スミライザー GP は、世界初のハイブリッド型リン系酸化防止剤である。従来のリン系酸化防止剤は、ROOH 安定化の官能基である 3 個のリン原子を分子内に持つ構造のものしかなかった (Scheme 2 参照)。スミライザー GP は、ROO・の安定化機能を持つフェノール部位を分子内の特定の位置に持たせ、リン原子

とフェノール部位の2つの官能基によってリン系酸化防止剤に求められる加工条件下での安定化性能を飛躍的に高めている⁷⁾。

スミライザー GP は、直鎖状低密度ポリエチレン(以下LLDPE と略す)用に開発した。LLDPE は、その殆どがフィルム用となる。フィルムにおける加工工程中の劣化の典型的なものに「フィッシュアイ」がある。「フィッシュアイ」とは平滑なフィルム中の「魚の目」状の部分のことで、外観異常となる。Fig.7 に、スミライザー GP の LLDPE における性能を示す。縦軸は、フィッシュアイの発生個数を示しており、数値が小さい方が性能が優れる。スミライザー GP は、汎用的に用いられていた P-2 に比較して、大きくフィッシュアイの発生を低減している。スミライザー GP は、その他添加剤自体の耐加水分解性や耐変色性に優れるなどの性能もあり、現在、LLDPE における展開に注力しており、そのシェアを急速に伸ばしている。

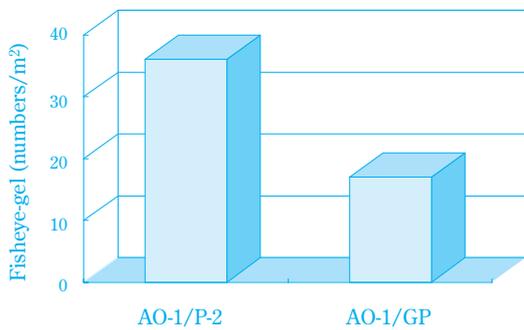
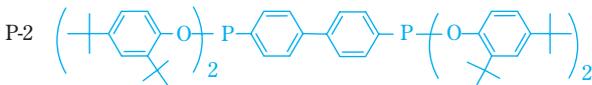


Fig. 7 Performance of Sumilizer GP

Polymer : LLDPE, Inflation film (45μm)
 Test condition :
 Processing temp. ; 220
 Sampling : for 1hr (40m)



スミライザー GP は、本来性能である加工安定化性能の他に、スミライザー GA-80 と同じく耐変色性にも優れるという特徴がある。これらの特徴を生かせる LLDPE に次ぐ用途として、PP、特に PP ファイバー用途での展開を現在検討している。PP ファイバー用途では、熔融紡糸という製法から、高い加工安定化性能が求められ、また、最終製品が糸という比表面積の大きな製品であるため高い耐変色性も必要とされる用途である。

Fig.8 に PP における検討結果例を示す。縦軸は繰り返し押し出し前と5回行った後の流れ性の差 (MFR) を示しており、PP の場合は、劣化により分子切断が

起こることから、数字が小さい方が性能良好であることを示す。横軸は、各種添加剤を含んだ PP シートの NOx 曝露前後での色相変化 (YI) を示しており、数字が小さい方が性能良好であることを示す。汎用されている AO-4/P-1 や AO-5/P-1 に対し、スミライザー GP 処方 (GP/P-1) が優れていることが分かる。また、特殊用途で一部用いられている H-1/M-1 に対しても、スミライザー GP 処方同等以上の性能を持つ。PP ファイバーは、生活習慣から日本に比べ、欧米での割合が遥かに高い。既に、これらデータより欧米メーカーへの紹介を開始しているが¹²⁾、今後、実採用に向け、更に詳細な検討を継続する予定である。

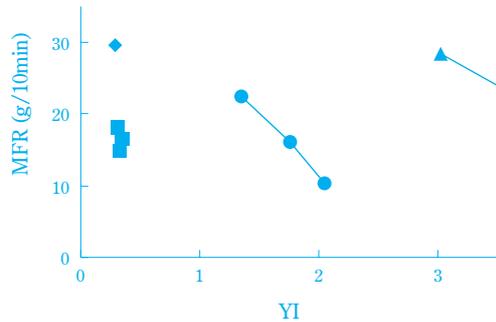
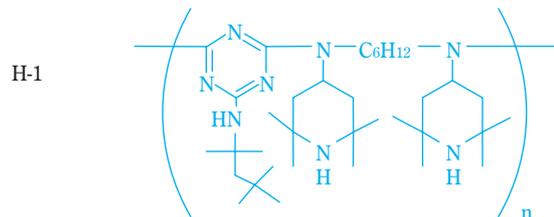
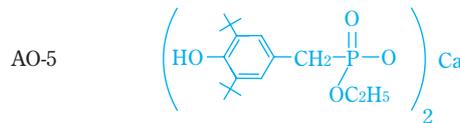
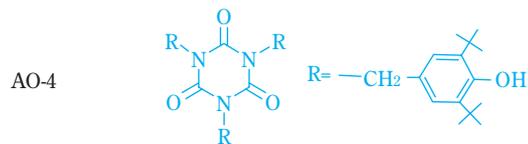


Fig. 8 Performance of Sumilizer GP on PP fiber

Processing condition : temp ; 250 , extruded for 5 times
 NOx gas exposure condition : 1%NOx for 1hr
 Formulation : ; GP/P-1, ; AO-4/P-1,
 ; AO-5/P-1, ; H-1/M-1



おわりに

以上スマライザー G シリーズについて、シリーズとしての構成、それぞれの特徴と展開について紹介した。スマライザー G シリーズはいずれも Scheme 2 で示される基本的な機能とは別に、第 2 の特異的な性能を持つ。今後もこれらの性能を生かし、これまでの用途に限らない、新たな用途への展開を継続したいと考えている。これらスマライザー G シリーズの今後の展開にあたっては、新たな用途の見出しに限らず、製造・販売を含めた、当社の総合力の発揮が益々重要になる。まさに、製・販・研一体となった市場開発を進めたい。

また、スマライザー GP の開発により、高分子の劣化において重要な役割を果たす R・、ROO・、ROOH の 3 つの劣化種に対応する、安定剤を一通り開発したことになる。しかし、スマライザー G シリーズの各種用途への展開を検討する中で、現在のスマライザー G シリーズのみでは対応しきれない場合があることも明らかとなっている。今後、これらの新たな課題を解決するための次なるスマライザー G シリーズの開発を継続したい。

引用文献

1) S. Yachigo, M. Sasaki, Y. Takahashi, F. Kojima, T. Takada, T. Okita : Polym. Degrad. Stab., 22, 63 - 77 (1988)

2) S. Yachigo, M. Sasaki, F. Kojima, : Polym. Degrad. Stab., 35, 105 - 113 (1992)

3) S. Yachigo, M. Sasaki, T. Ishii, S. Tanaka, K. Inoue : Polym. Degrad. Stab., 37, 99 - 106 (1992)

4) S. Yachigo, F. Kojima, M. Sasaki, K. Ida, S. Tanaka, K. Inoue : Polym. Degrad. Stab., 37, 107 - 113 (1992)

5) S. Yachigo, K. Ida, M. Sasaki, K. Inoue, S. Tanaka : Polym. Degrad. Stab., 39, 317 - 328 (1993)

6) S. Yachigo, M. Sasaki, K. Ida, K. Inoue, S. Tanaka, Y. Honda, E. Fukuyo, K. Yanagi : Polym. Degrad. Stab., 39, 329 - 343 (1993)

7) 福田 加奈子, 三宅 邦仁 : 2001 年度高分子の崩壊と安定化研究討論会 (2001)

8) 住友化学 1985-II 42 - 55
住友化学 1987-II 14 - 28
住友化学 1994-I 14 - 22
住友化学 2002-II 42 - 49

9) K. Miyake, K. Fukuda, M. Sasaki : proceedings of the 1998 TAPPI Hot Melt Symposium 221 - 229 (1998)

10) S.W.Benson : J. Amer. Chem. Soc., 87, 972 - 979 (1965)

11) K. C. Smeltz : Textile Chem. Color., 15 (4), 52 - 56 (1983)

12) K. Kimura, F. Kojima, K. Fukuda : SPE Polyolefins 2004 Conference Section IX

PROFILE



児島 史利

Fumitoshi KOJIMA

住友化学工業株式会社
精密化学品研究所 機能化学品グループ
主席研究員