

プラスチック安定剤

日東化成KK 関 俊 夫**
勝 村 龍 雄***

まえがき

1909年にフェノール樹脂の生産が開始され、プラスチックの歴史が始まった。爾来ビニルアセテート、尿素、アクリル、塩化ビニル、スチレン、ナイロン、ポリエチレン、ABS、ポリプロピレン樹脂等、多種類のプラスチックが生産されている。

多くのプラスチックは最近の10年間に安定剤の著しい進歩にたすけられ、より多くの用途が開発されて来た。

その最も典型的な例は塩化ビニル、ポリプロピレン、ABS樹脂等である。特に近年塩化ビニル樹脂は世界的視野においてもわが国の合成樹脂工業においても最も重要な化学製品である。

プラスチックの特徴は成型、加工が容易であり、電気絶縁性、耐蝕性、着色性、透明性、接着性が良好で、しかも軽量である。その用途面も力学的性質⁽¹⁾、電気絶縁性、耐蝕性、光学的利用が考えられるので非常に広範囲であり、種々の雰囲気で使用されることが予想出来る。実際建材関係では半永久的に屋外曝露されるし、耐蝕性を利用した塗膜形成材料では海水や薬品と長期間接触する。また電気関係に利用されれば当然高圧下で使用される。

プラスチックにはそれぞれ特有の欠点がある。たとえば(1)耐熱性に乏しく使用可能の温度域が狭いこと、(2)性質が温度によって敏感であること、(3)熱膨脹係数が大きいこと、(4)繰り返し荷重などの耐疲労性が乏しく荷重下のクリープが大きいこと、(5)材質が加工経歴により変りしかも金属の場合と異り時間と共に変化すること等である。(3)(4)を除くこれらの欠点はポリマーの酸化分解の化学反応に起因するもので、具体的には色調変化、亀裂発生、抗張力、衝撃性、電気特性等の低下として観察される。これらの諸現象はポリマーの分解温度と加工温度が接近している塩化ビニル、塩化ビニリデン、ABS、ポリプロピレン等の樹脂において特に顕著である。更に紫外線に曝露された時にはすべてのプラスチックにかかる経時変化現象が観察される。

*大阪市東淀川区西淡路町2の369

**安定剤部技術課

***取締役会長

これらの欠点を出来るだけ防止しようとして添加される薬剤が安定剤である。

1. 安定剤の種類

前述のように安定剤は加工中及び加工後のプラスチックの劣化を防止し、本来の性質を変化せしめないために添加する薬剤であって、現在その種類は (1)塩化ビニル安定剤 (2)抗酸化剤 (3)紫外線吸収剤 (4)耐微生物劣化剤に大別される。

現在塩化ビニル安定剤だけでも約50種を越え、わが国における全生産量は昭和36年度17,218吨、37年度17,725吨、38年度21,307吨にまで成長した。

塩化ビニル安定剤の発展過程は脱塩酸反応を中心に塩酸中和のための鉛系安定剤、更に加工上あるいは塩酸捕捉能を有する化合物の検討から金属石鹼、エポキシ化合物、アミン化合物に発展した。ついで鉛系及び金属石鹼は樹脂からの脱離塩酸と反応して生じた金属塩化物が分解を促進することが判明したのでこれを不活性化するためにキレーターと呼ばれる有機亜リン酸化合物が開発された。一方脱塩酸によって生じた二重結合の封鎖のためにDiels-Alder 反応からのヒントでジオルガノ錫マレートが酸化防止能力を有するメルカプタンを利用したジオルガノ錫メルカプタイドも次々と発明された。

塩化ビニル以外のプラスチックでは酸化による分解機構も比較的早くから明らかにされており、特に脱塩酸⁽⁴⁾のような特異な反応がないので Radical Scavenger と Peroxide decomposer で代表される抗酸化剤と紫外線吸収剤はポリマーの発展と共に使用されて来た。

耐微生物劣化剤としては古くからフェノール化合物、金属石鹼、燐化合物、水銀剤等があったけれども実際プラスチック分野に進出したのは極く最近になってからである。Van der Kerk と Luijten⁽²⁾の研究によりトリオルガノ錫化合物は生物活性のあることが明らかにされて、その効果、使用性も従来のものより格段進歩した耐微生物劣化剤として脚光をあびている。

2. 塩化ビニル樹脂安定剤⁽³⁾

塩化ビニル樹脂は分解温度と加工温度が非常に接近し

ており、分解には脱塩酸がありこれが加工機器を著しく汚損するので最も取扱いの不便なものである。しかしながら塩化ビニル樹脂のように不安定なポリマーを安定剤の添加により完全に安定な形にし、更に加工機器の発達に伴ってあらゆる分野に利用されている例は少ない。

今日の如く塩化ビニル樹脂が化学工業の大きな分野を占めるに至ったのは安定剤の発展に負うところがきわめて大きい。

塩化ビニル樹脂は可塑剤や他のプラスチックと混合して使用される場合もあるが、いかなる場合でも先ず塩化ビニルを安定化することが第1の条件である。

塩化ビニル樹脂の劣化に関する研究は極めて広範囲⁽⁴⁾⁽⁵⁾である。これらの諸研究から樹脂の分野機構はイオン説⁽⁶⁾とラジカル説⁽⁷⁾の有力な2説があるが完全に一方のみを支持することは出来ない。しかしながら熱及び光により劣化した樹脂の構造はもはや疑う余地はなく共役二重結合⁽⁸⁾、メーボニル基の生成⁽⁶⁾、架橋等の諸反応が起っている。これらの諸反応の進行につれて外観は無色から黄色、褐色を経て黒化し物理的性質も低下する。従って安定剤としては次のような諸性能を有するものでなければならない。

- i 脱塩酸の抑制と不活性化作用
- ii 二重結合の消滅作用
- iii 酸化防止作用
- iv 紫外線吸収作用

更にこれらの基本的諸性能の上に使用上及び加工上から次の性質も要求される。

- v 加工時出来る限り短時間で樹脂を溶融させて適度の滑性を与え、作業能率を高めると共に加工中の熱経歴を短かくし熱劣化を少なくする。
- vi 加工に際し同時に添加される滑剤、可塑剤、着色剤、充填剤等との相関関係に何らの不都合を生じない。
- vii 低揮発性で嗅気、刺激が少なく毒性のないこと。
- viii 安定剤自体の色及び硫黄汚染の少ないもの。

である。しかしながら現在では単一組成の化合物で上記諸性能を全て満足するものはないので通常2種類以上の化合物が混合され安定剤として使用されている。

現在使用されている安定剤を構成する元素は水素、カルシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、硼素、炭素、珪素、錫、窒素、燐、酸素、硫黄及び塩素であって他の元素は文献⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾のみで実際にはほとんど用いられない。

2.1 鉛系安定剤

この系統の安定剤は塩化ビニル工業の初期から採用され、現在でも大量に使用されている。化合物としては三

塩基性硫酸鉛、二塩基性亜磷酸鉛、塩基性炭酸鉛等の無機酸の塩基性塩の他に二塩基性ステアリン酸鉛、ステアリン酸鉛、二塩基性フタル酸鉛等の有機酸塩がある。

これらはいずれも安価であることが特徴で電線、水道管、建材方面の加工品に添加される。しかしながら毒性、硫黄による汚染、或いは透明製品が得られない等の欠点があるので取扱い及び用途には充分注意しなければならない。

2.2 カドミウム—バリウム系安定剤

この系統の安定剤は塩化ビニル樹脂の重要なものの一つで特にカドミウム—バリウムの併用は顕著な相剋効果⁽¹²⁾を示す。この系統の化合物はすべて金属石鹼⁽¹²⁾であって酸としては2-エチルヘキシル酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ノニルフェノール、 α -ブチル安息香酸或いはナフテン酸が常用される。一般にアルカリ土類の金属石鹼は耐熱性はあるけれども初期発色が著しく、カドミウムあるいは亜鉛石鹼は初期発色はないが耐熱性に乏しいのでそれぞれ単独では使用されない。しかしながらアルカリ土類石鹼とカドミウムあるいは亜鉛石鹼を併用すれば初期発色もなく耐熱性の良好な安定剤になる。更にこの系に後述する有機亜磷酸化合物とエポキシ化合物を添加すれば一そう著しい相剋効果を示す。現在市販されているカドミウム及びバリウム石鹼は固体粉末であるステアリン酸カドミウムあるいはバリウム、ラウリン酸カドミウムあるいはバリウムと2-エチルヘキシル酸、ナフテン酸、アルキルフェノール、アルキル安息香酸のバリウムまたはカドミウムを溶剤で稀釈、溶解した液体のもの2種類からなる。固体系ではカドミウム及びバリウム石鹼はそれぞれ別個に販売されているので加工に際し適当な割合で混合し、更に有機亜磷酸化合物とエポキシ化合物も少量添加して使用する。液体系ではすでに有機亜磷酸化合物とエポキシ化合物が添加されている場合が多い。

一般に金属石鹼は塩酸捕捉能を有し樹脂より発生した塩酸と反応して生成した脂肪酸基が不安定な塩素原子と交換してエステル化合物が出来、二重結合の生成を抑える⁽¹³⁾説と脱塩酸で生ずる二重結合がポリエチン構造を妨げるような相対位置に発生せしめる説⁽¹⁴⁾がある。更に脱塩酸と反応して生成した金属塩化物は樹脂の分解を促進するので有機亜磷酸化合物たとえば、トリフェニルホスファイト、トリノニルフェニルホスファイトを加えて不活性化せしめる。硬質分野では滑剤兼安定剤として透明または不透明製品に軟質分野では透明製品に使用される。

2.3 亜鉛系安定剤

カドミウムあるいはバリウム石鹼と同じ有機酸の塩で

生産と技術

単独に使用することはほとんどない。一般にステアリン酸カルシウムと併用し無毒安定剤として使用するがバリウム石鹼と併用して耐加硫用に用いる。その他ナフテン酸、2-エチルヘキシル酸亜鉛は前述の液体にしたカドミウム-バリウム安定剤の成分として添加され初期発色と硫黄汚染性を改良する。

2.4 カルシウム系安定剤

FDAからは亜鉛石鹼と共に無毒安定剤として認可されており、石鹼に使用する酸はステアリン酸とラウリン酸が一般的である。使用法はバリウム石鹼に準ずる。

2.5 有機錫系安定剤

有機錫化合物を塩化ビニル樹脂の安定剤として用いることを明らかにしたのは1936年V. Yngveの米国特許が最初である。更に1939年から1943年にかけて現在使用されている有機錫安定剤の原型ともいべきジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレートが発明され、1950年には錫-硫黄結合を有する有機錫化合物が発明された。現在有機錫安定剤は塩化ビニルを主体とするすべての樹脂に最も卓越した安定効果を与え、特に透明性に関する何らの支障もないので半硬質、硬質の透明製品には必ず用いられる。市販の有機錫系安定剤は R_2SnX_2 なる一般式を有しRはn-ブチル、Xは有機酸及びメルカプタンの残基が一般的である。

興味あることはジオルガノ錫化合物の安定剤としての性能はX基がR基よりも大きな影響力を持つことである。従来ジブチル錫系安定剤の安定化作用ではブチル基が光及び熱により生成したラジカルを不活性化し、架橋及び酸化を防止する説もあったが現在ではむしろX基たとえばマレイン酸やメルカプタン基が二重結合の消滅作用や抗酸化作用をコントロールすると考えるのが妥当である。

ジブチル錫ジラウレート系安定剤

有機錫安定剤の初期から現在まで軟質製品ではカドミウム-バリウム系安定剤に併用して耐候性改良剤として、硬質製品には他の有機錫に併用して滑剤として使用されている。この系統にはジブチル錫ジラウレート及びこれをエポキシ可塑剤で希釈したものが市販されている。これらの他にはジブチル錫ジステアレート、ジノニレート、ジオレート等があるがほとんど使用されていない。

ジブチル錫マレート系安定剤

ジブチル錫マレートはジブチル錫ジラウレートと共に有機錫安定剤としての歴史は最も古い。この化合物は2~3分子が融合したもので安定剤としては滑性及び樹脂との相溶性に欠点があるために加工機器の汚損があり、

しばしばジブチル錫ジラウレートと併用される。ジブチル錫マレートの改良としてジブチル錫ビス(エステルマレート)がある。ジブチル錫オキサライドとマレイン酸モノエステルを反応せしめて得られるこの化合物はマレイン酸エステルの種類によりゲル化性、滑性を自由にコントロールすることが出来るので加工性が極めて良好で耐熱性、耐候性もすぐれており全安定剤中最も性能の良いものである。また1分子中に前述のラウリン酸残基を滑性成分に、エステルマレート残基を耐熱性分として両者を有する有機錫化合物もある。これらジブチル錫ビス(エステルマレート)あるいはジブチル錫エステルマレート・カルボキシレートは樹脂、可塑剤との相溶性が極めて良好で硬質透明製品、半硬質、軟質、オルガノゾル、プラスチック等のすべての加工分野に使用される。

含硫黄有機錫安定剤

この系統の安定剤は樹脂との相溶性が良好で高度の透明性とすぐれた耐熱性が特徴であるが致命的な欠陥として、耐候性が極度に弱いことと激しいメルカプタン臭があり有色硫化物を生成する金属を含む安定剤、充填剤等とは併用出来ないことである。従って用途は制限される。この系統の化合物はジブチル錫ビス(ドデシルメルカプタイド)とジブチル錫(S,S)ビス(アルキルチオグリコレート)が代表的である。

その他の有機錫安定剤

これまで述べて来た有機錫安定剤はすべてジ-n-ブチル錫化合物であったがこれらの他に近年毒性の問題から特に食品包装材用の安定剤としてジ-n-オクチル錫化合物が脚光をあびて来た。すでにドイツではジ-n-オクチル錫化合物が無毒な有機錫安定剤として認可されたので欧米及びわが国においてもこれに倣うような状態と考えられる。またジメチル錫系の安定剤が最近提唱されつつあるがジブチルあるいはジオクチル錫系安定剤と比較して激しい有害な刺激があり、また神経障害をおこし溶剤や水に抽出され易いのであまり期待出来ない。数年前よりトリアルキル錫特にトリブチル錫化合物の生物活性を利用した防黴殺菌性あるいは鼠忌避性のある安定剤としてビストリブチル錫オキサライド及びトリブチル錫誘導体が好結果を与え塩化ビニル樹脂の用途をますます拡大するものと期待されている。

2.6 エポキシ化合物及び有機亜リン酸化合物

エポキシ化合物は可塑剤を兼ねた安定剤として使用されている。この系統の化合物は塩酸捕捉の目的だけでなくむしろ軟質の分野では耐候性の改良剤としての期待が大きい。エポキシ化合物は天然油や不飽和脂肪酸エステルのエポキシ化、エピクロルヒドリンとビスフェノール

の縮合，シクロヘキセンオキサイドの誘導体が代表的である。有機亜燐酸化合物は通常単独では使用せずに金属石鹼及びエポキシ化合物と併用される。特に軟質分野ではキレーターとしてカドミウムバリウム，亜鉛石鹼に添加されすぎた相剩作用を示す。化合物はトリフェニルホスファイトとトリノニルフェニルホスファイトが常

用されている。

現在塩化ビニル樹脂の物性改良策として種々のプラスチックとのポリブレンドが行なわれているがこの場合でも塩化ビニル樹脂単独作用の場合と安定剤の使用法はほとんど変わらない。表1に主な安定剤の使用法を掲げる。

表 1

用 途	硬 質		半 硬 質		軟 質					
	透 明 製 品	不 透 明 製 品	透 明 製 品	半 透 明 製 品	透 明 製 品	不 透 明 製 品	電 線	床 材	発 泡 製 品	プ ラ ス チ ヅ ル
安 定 剤										
三 塩 基 性 硫 酸 鉛	—	A	—	—	—	A	A	B	A	A
二 塩 基 性 亜 燐 酸 鉛	—	A	—	—	—	A	A	B	A	A
二 塩 基 性 ステアリン酸鉛	—	B	—	—	—	B	B	B	B	B
ス テ ア リ ン 酸 鉛	—	B	—	B	—	B	B	B	A	A
固 体 カドミウムバリウム石鹼	—	B	B	A	A	B	B	A	A	A
液 体 “	B	B	A	A	A	B	—	A	A	A
ジブチル錫メルカプタイド系	A	—	A	—	—	—	—	—	—	—
ジブチル錫カルボキシレート系	B	B	B	B	B	—	—	B	—	—
ジブチル錫エステルマレート系	A	B	A	—	B	—	—	—	—	B
エ ポ キ シ 化 合 物	—	C	—	C	C	C	C	C	C	C
有 機 亜 燐 酸 化 合 物	—	—	—	—	C	C	—	C	C	C
ポ リ ハ イ ド ロ キ シ 化 合 物	—	—	—	—	—	—	—	B	—	—
窒 素 化 合 物	—	—	—	—	—	—	—	A	—	—

A：主安定剤，B：Aに併用する副安定剤

C：常にA又はBと併用し単独では使用しない安定剤

3. 抗 酸 化 剤

全てのプラスチックは大気中，特殊な雰囲気たとえ高温，高湿，紫外線等で劣化する。一般に劣化はプラスチックの表面及び内部での酸化であって物理的性質の低下する現象である。紫外線による酸化はある種の抗酸化剤及び紫外線吸収剤により防止出来る。本章においては特に熱による酸化とこれの防止法についてのべる。

酸化のラジカル分解機構⁽²⁹⁾についての研究は数多く報告されている。プラスチックの加工中あるいはその前後，熱によりポリマールラジカルあるいは混入している不純物ラジカルが生成する。これらのラジカルは酸素と反応してパーオキシドラジカルになる。パーオキシドラジカルはポリマーから水素を引き抜きヒドロパーオキシドラジカルになりポリマーにフリーラジカルが生成する。このラジカルに酸素が結合して新しいフリーラジカルが出来，これをくり返す。ポリマーから分離する不安定なヒドロパーオキシドは劣化の原因となりまた

熱，光及びある種の金属の存在下ではカーボニル基の生成や分子切断が起る。これら上述の諸反応が連続的に起るのでポリマー自体は着色しぜい化が起きて強度が低下しいわゆる劣化した状態になる。

プラスチックにおける抗酸化剤は前述のポリマー中に起るパーオキシドラジカルによる水素引き抜き反応の防止とカーボニル基を生成するヒドロパーオキシドを分解させるために使用する。前者を **Free Radical Scavenger** と呼び通常 **Hindered-phenol** 及びアミン化合物が使用される。後者を **Peroxide Decomposer** と呼び通常硫黄化合物が常用される。ポリプロピレンのように非常に酸化され易いポリマーには特に強力な抗酸化剤が必要なために2種類以上の化合物を併用しなければならない。

この抗酸化剤組成は **Free Radical Scavenger** との併用でこの場合の効果は個々の化合物が示す効果の和以上になる。フェノール化合物と硫黄化合物の混用は実際⁽³⁰⁾すぐれた相剩効果を示している。

生産と技術

フェノチアジンのように窒素と硫黄原子を含むヘテロサイクリック化合物、硫黄を含むフェノールたとえばチオビスフェノールは単独でも効果があるけれどもこれら化合物のように1分子中に **Free Radical Scavenger** と **Peroxide Decomposer** の2成分を含むものは十分な安定効果を与えるまでには至らない。プラスチックはその構造によって抗酸化性が大きく異なる。一般に不飽和ポリマーは飽和ポリマーよりも酸化され易い。ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレートは加工に際してもかなり安定である。抗酸化剤は添加するポリマー、同時に添加される化合物たとえば着色剤、充填剤、紫外線吸収剤によって制限される。

次にプラスチックの種類別の抗酸化剤について説明する。

3.1 不飽和ポリマー

ポリマー中にオレフィン結合を有するものは酸化され易い。たとえばポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブタジエン等である。更に衝撃性の強いABS樹脂、インパクトスチレン、インパクトアクリル、インパクト塩化ビニル樹脂等もこれに含まれる。これらポリマーの酸化機構は複雑であるが、パーオキシドやパーオキシドラジカルが生成し、アルデヒド、酸を経て分子切断が起り分子量の減少は明確である。ブタジエンをベースにしたポリマーでは架橋が進行し伸張度と弾性の低下が起る。マリールアミン化合物、2, 6-ジ-tert-ブチル-P-クレゾール、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリアリールホスファイト等は有効な抗酸化剤である。

3.2 ポリオレフィン

代表的なポリマーはポリエチレンとポリプロピレンである。ポリオレフィン是不飽和ポリマーよりも酸化され難いがポリプロピレンはターシャリーの水素原子、ポリエチレンでは分岐している場所から高温では容易に酸化される。従って加工中に分子鎖の切断が起り酸化劣化する。フェノール化合物とアミン化合物で充分安定化出来るがアミン化合物は特有の発色があるので稀にしか使用されない。最近フェノール化合物とサルファイドたとえばジラウリルチオプロピオネートの併用がすぐれた効果を示すことが見出され多数の特許が公告⁽³¹⁾されている。

ポリプロピレンはポリエチレンよりも構造的に酸化され易い。ポリプロピレンはポリエチレンよりも高温で加工されるために加工中はもちろん加工後も酸化分解が起る。抗酸化剤としてはフェノール化合物とジラウリルチオプロピオネートの混合物、ニッケルコンプレックス⁽³²⁾、有機錫化合物⁽³³⁾がある。表2に代表的なポリオレフィン用

抗酸化剤を示す。

3.3 ポリスチレン

加工時においても加工後においても酸化に対してはかなり安定である。インパクトスチレンの場合は不飽和結合があるのでフェノール系抗酸化剤が使用される。

3.4 塩化ビニル樹脂

塩化ビニル樹脂は加熱により脱塩酸を起し、容易に酸化される。従って前述の塩化ビニル安定剤と共にフェノール系抗酸化剤が併用される。可塑化された塩化ビニル樹脂には特に可塑剤の酸化防止が必要⁽³⁴⁾である。一般に鉛系と有機錫系安定剤にはフェノール化合物、カドミウム-バリウム系と可塑剤にはトリアリールホスファイトが有効である。

表 2

安 定 剤	耐熱性	抗酸化性	抗紫外線
有機スズ化合物	○	○	○
アルキルフェノール	○	○	—
アルキル・ジ・フェノール	○	○	—
チオ・ビス・アルキルフェノール	○	○	—
芳香族アミン類	○	○	—
有機リン化合物	○	○	—
β, β-チオ-プロピオン酸エステル	○	○	—
フェノール-ニッケル錯体	○	○	○
フェニル・サリシレート	—	—	○
ベンゾトリアゾール	—	—	○
ヒドロキシーベンゾフェノン	—	—	○
ジベンジルレゾルシノール	—	—	○
ジアルキル-メチレン-マロニトリル	—	—	○

4. 紫外線吸収剤

多くのプラスチックは太陽光線により劣化する。これは主に紫外線によるものであって紫外線吸収剤は長期間に亘ってプラスチックを紫外線から保護するために用いられる薬剤である。紫外線による分解は加工中に起る熱分解により大きく影響されるので当然 **Free Radical**

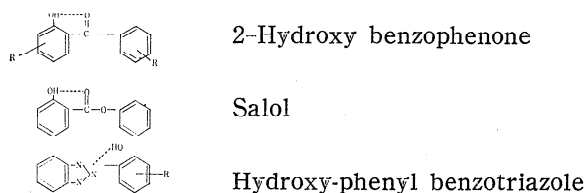
表 3

ポ リ マ ー	極大感度の波長 (μ)
ポリエステル	325
ポリスチレン	318
ポリスチレン	300
ポリプロピレン	310
ポリ塩化ビニル	310
ポリ塩化ビニル(酢酸ビニルとの共重合体)	322, 364

Scavenger や Peroxide Decomposer⁽³⁵⁾の能力を充分吟味してから使用せねばならない。Hirt⁽³⁵⁾はプラスチックに対し最も有害な紫外線の波長をポリマーの着色度から推定した。その結果を表3に示す。

紫外線によるプラスチックの劣化は主に表面において起るので同じポリマーについて等しい紫外線遮断効果を得ようとするればフィルムの厚さが増加するにつれて吸収剤の添加量は減少する。

現在紫外線吸収剤としては次の三つのタイプがある。



これら三つの化合物の共通な構造は水酸基の水素がCとOの酸素あるいは窒素で Hydrogen bridge⁽³⁶⁾が存在し、ケレートリングを作ることである。chaudet等はこの Hydrogen bridge の強さと紫外線吸収剤の効果にある関係が存在し、Hydrogen bridge の結合の強さが強いほど効果も大きいことを発表している。これは紫外線吸収剤によって吸収されたエネルギーはケレートリングを可逆的に開環するために一部が消費されていることを意味する。ケレートリングが安定であるほど大きなエネルギーが開環のために消費され残りのポリマー分野に使用されるエネルギーは少なくなる。このことは Hydrogen bridge を持たないベンゾフェノン自体または2-メトキシベンゾフェノンが紫外線吸収剤としてほとんど効果を示さないことから明らかである。紫外線吸収剤を加工時に添加する時高温の場合が多いので特に吸収剤自体の熱による分解を充分考慮する必要がある。

次に各プラスチックの紫外線吸収剤について述べる。

4.1 ポリオレフィン

ポリオレフィン特にポリプロピレン用のものが近年開発されている。代表的なものには2-ヒドロキシ-4-アルコキシ、ベンゾフェノンとヒドロキシフェニル、ベンゾトリアゾールである。これらの化合物はポリマーとの相溶性及び自体の熱安定性が良好で抗酸化剤と併用して使用されている。

4.2 ポリエステル

このポリマーの紫外線吸収剤の歴史は長く、プラスチックに紫外線吸収剤を実際的に使用した最も古い例の一つである。現在ではベンゾフェノン系とヒドロキシフェニル、ベンゾトリアゾール系が有効である。

4.3 ポリスチレン

ポリスチレンは熱による酸化に対しては強い抵抗性を示すが紫外線には弱く黄色味を帯びてくる。これを防止するためにベンゾフェノン系が添加される。

4.4 塩化ビニル樹脂

可塑化塩化ビニル製品は紫外線照射により黒色斑点あるいはくもりが生ずる。通常ジブチル錫ジラウレート、エポキシ化合物、トリアリールホスファイトが使用されており、ベンゾフェノン系は効果はあるけれども高価なために使用されない。硬質塩化ビニル製品は押出機、射出成型機の発展と安定剤の進歩により急速に市場を拡大している。このポリマーは熱分解により塩酸発生という特殊な条件下にあるために紫外線吸収剤の撰択は困難である。

現在ベンゾフェノン系とヒドロキシフェニル、ベンゾトリアゾールが最もすぐれたものであるが熱安定性の低下と高価であるためにほとんど使用されない。

5. 耐微生物劣化剤

自然界にはおびただしい種類と数の微生物が生棲し、これらがわれわれの生活に直接または間接に色々な利害関係を持っていることはよく知られている。プラスチック分野において微生物劣化による被害のためにその防止対策の必要性にせまられたのは第二次大戦の南太平洋地域であった。この時は高温、高湿のために微生物の生育が活発で特に通信機の機能を低下させた。特に可塑剤を含んでいるプラスチックはカビやバクテリアの作用を受け電気特性が低下する。可塑剤を用いない熱可塑性のプラスチックは一般に微生物に対し強い抵抗性を有する。可塑剤についての耐菌性⁽³⁷⁾あるいは栄養源を供給しない可塑剤の研究も行なわれているが、微生物劣化の防止策としては耐菌剤を使用することが最も簡単である。

耐菌剤としては次の性質が要求される。

1. 少含有量で多種類の微生物に有効であること
2. 人畜に無害であること
3. 水で抽出されにくいこと
4. 熱及び光に安定であること
5. 金属への汚損のないこと
6. 使用が簡便であること

等である。

多数の化学薬剤で耐菌剤として実験され報告されている。たとえばペンタクロロフェノール、P-ベンジルアミノフェノール等のフェノール化合物、水銀剤、ナフテン酸金属塩等がある。しかしながらその効果、使用上に難点があるために現在ではトリアルキル錫化合物特にトリプロピル錫、トリブチル錫化合物が前述の諸性能を満

足するすぐれた耐菌剤として市販されている。

6. 安定剤試験法

安定剤試験に工業用の大スケールの機器を使用することは実際的であるが経済的に不適当であるので、学術的資料を参考に小規模な機器で耐熱、耐候、機械的強度、電気特性、耐薬品性、衛生試験を行なうのが普通である。

これらの試験は JIS や ASTM を参考にすることが使用目的により独特な試験法を考察して実施している。

その 1 例として塩化ビニル安定剤の試験には脱塩酸量やシーティングした小片のギヤオープン中での色調変化の測定、抗酸化剤ではカーボニル基の IR による測定、酸素吸収率測定等がある。

紫外線吸収剤の試験はフェドオメーター、ウエザオメーター、キセノンランプ等が屋外曝露試験よりも簡単にしかも早く結果が判るので常用されている。これらの試験器は紫外線照射量や温度は比較的容易にコントロールすることが出来るが塵埃、工場や自動車の排気ガスなどの雰囲気による影響が非常に大きいにもかかわらずこれらをコントロールすることが出来ないので実際使用するに際しての相関関係を求めることは困難である。

防黴殺菌試験は JIS, Z-2911 が電気機器、計測機器、光学機器、木竹製品、合成樹脂製品等を適用範囲にしており、非常に参考になる。

結 言

塩化ビニル樹脂を中心としてプラスチック安定剤の構造、作用機構を簡単にのべたがこの方面の研究はかなり古くから実施されているにもかかわらず実際加工するに当って特に有益な報告は少ない。特に樹脂メーカー、加工メーカー、安定剤メーカーの協調が望まれる。

安定剤の発展はプラスチック工業の発展を意味しており少なくともプラスチック工業に関連する技術者は従来の経験的な探索から抜け出して安定化機構と加工法の確立を急がねばならない。

文 献

- 1) 高分子学会:高分子の強さ講習会要旨集 (1961.11.8%)
- 2) J. G. A. Suijten, G. J. M. Vander Kerk: Investigations in the field of Organotin Chemistry (Tin Research Institute)

- 3) 日本ビニル工業会:安定剤便覧(丸善)
F. Chevaus, R. De. Broutelles: The stabiiization of polyvinyi chloride (Edward Arnold)
- 4) J. Stepek, Z. Vymazal, B. Dologel: Modern Plastics June 146 (1963)
- 5) G. B. Burdess, C. N. Finlay: Fibers and Piastics Jan. 21 (1961)
- 6) B. Baum, L. H. Wartman: J. Poly. Sci., : 28 537 (1958)
- 7) D. E. Winkier: ibid: 35 3 (1959)
- 8) 祖父江, 田畑, 但馬:工化61 106 (1958)
- 9) 祖父江, 田畑:ibid 62 1149 (1959)
- 10) 米国特許: 25 56420号
- 11) 日本特許: 昭35-11179
- 12) ibid: 昭38-26462
- 13) 長富, 佐伯:工化65 999 (1962)
- 13) A. H. Frye, R. W. Horst: J. Poly. Sci., 40 419 (1959)
- 14) 井本: 化学14 735 (1959)
- 15) 日本特許: 昭37-10929
- 16) K. Morgareidge, R. Tantillo: Food Eng., May 122 (1963)
- 17) 米国特許: 2219463号
- 18) ibid: 2344002号
- 19) ibid: 2307157号
- 20) ibid: 2731484号
日本特許: 昭32-789号
- 21) G. A. Luijten, S. Pezarrs: Brit. Plastics, May 183 (1957)
- 22) W. J. Jasching: Kunststoffe 52 458 (1962)
- 23) A. H. Frye, R. W. Horst, M. A. Paliobagis: J. poly Sci., A21 765 (1964)
- 24) 日本特許: 昭32-9096
- 25) biid: 昭34-0147
- 26) Z. Leb. Unter. und Forsch: 11715 (1962)
- 27) E. A. Scheurman: Kunststoffe-Plastics 3 295 (1963)
- 28) M & T Technical Data sheet No 182 (1960e)
- 29) K. U. Ingold: Chem. Rev., 61 563 (1961)
- 30) N. P. Neureiter, D. F Bown: Ind Eng Chem R. D. 1 236 (1962)
- 31) 日本特許: 昭38-16325
- 32) ibid: 昭38-1217
- 33) ibid: 昭38-13772
- 24) H. C. Murfitt: Brit Plastics 33 578 (1960)
- 35) Hirt: SPE trans 1 1 (1961)
- 36) J. H. Chandet: ibid 1 26 (1961)
- 37) S. Berk, H. Ebert, L. Teitell: Ind. Eng. Chem.,491115 (1957)
- 38) 日本ビニル工業会:技術研究資料第102号 (1963)
- 39) 松田:工化 67 467 (1964)