

# 銅害防止剤の結晶核発生作用がポリプロピレンのエイジングライフに及ぼす効果

Crystal Nucleation by Copper Deactivator  
-Effect on Aging Life of Polypropylene-

吉川 俊夫\*

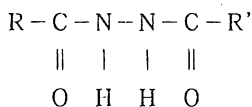
Toshio YOSHIKAWA

Abstract: Aromatic, aliphatic and mixed-type diacylhydrazines were synthesized. Their crystal nucleating activity for polypropylene was measured by DSC. Their copper-deactivating activity for polypropylene was evaluated by the aging test at 150 °C. Their melting point, entropy of fusion, and wave number of IR absorption band for N-H bond, were also measured. These properties of diacylhydrazines were analyzed by correlational and multiple regression analysis. Thus, it was found that diacylhydrazines with high crystal nucleating activity show high copper-deactivating activity. The aging life of polypropylene stabilized by a new diacylhydrazine can be calculated by the multiple regression equation where the prediction variables are the crystal nucleating activity and above mentioned properties of diacylhydrazine.

## 1. 緒言

通信ケーブルの絶縁材料は、銅導体から発生する銅イオンの触媒作用によって異常に速く酸化され劣化する。そのため通常「銅害防止剤」が添加されている。

銅害防止剤としてはジアシルヒドラジン（以下DHZという。）構造を持った化合物が商品化されている<sup>1, 2)</sup>。



本報告ではこのDHZ類について、「結晶核発生作用」（結晶化促進作用）を新しく見出したことを報告する。

結晶核発生作用を持つ物質は「核剤」として商品化されている。ポリプロピレン樹脂（PP）などに添加されている。それによって結晶化温度が上昇する。そのため成形時間が短縮される。また成形物中の結晶が微結晶化され透明性が改善される。

銅害防止作用と結晶核発生作用とは全く原理が異なる性質である。DHZ類は両者を兼ね備えた物質であることになる。

本報告ではDHZの両性質とDHZの化学構造との関連性について述べる。

そのため、芳香族、脂肪族、及び混合タイプの種々のDHZを合成した。それらを統計的考察用の標本試料とした。それらについて、相関分析と重回帰分析を適用した。

\*愛知工業大学総合技術研究所（豊田市）

## 2. 実験

## 2・1 試料

酸化防止剤として Tetrakis-[methylene-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate]-methane を使用した。市販の銅害防止剤7種類(本報告ではMD1~MD7という。),及び核発生剤(Bis(p-methylbenzylidene) sorbitol)(NAという。)を使用した。銅粉は市販品をそのまま使用した。

ポリプロピレン(日石J170G)を熱キシレンから再沈殿して精製した粉末状PPを使用した。

N,N'-ジベンゾイルヒドラジン(Table 1, No. 1)は試薬をそのまま使用した。その他のDHZのうち,対称形のは塩化アシルと包水ヒドラジン,非対称形のは塩化アシルと酸ヒドラジドをを原料として合成した。N,N'-ジメチルアセトアミドを溶剤,ピリジンを触媒として使用した<sup>3,4)</sup>。融点,赤外スペクトル,元素分析によって同定した。ここでは,2・2で述べるDSC装置によってDHZの融点m. p. (°C)と融解熱Q (kJ/mol)を測定した。融点は昇温速度10°C/min.での融解ピーク温度と定めた。更に,Q/m. p. (K)を融解エントロピー(Q/T)とした。

## 2・2 PPの結晶化温度の測定

PP組成物の共通処方;

酸化防止剤	0.5wt. %
DHZ(またはMDA)	0.5wt. %
銅粉	3.0wt. %

と定めた。

対照組成物の処方,

Blank 1	: 添加物なし
Blank 2	: 酸化防止剤 0.5wt. %
Blank 3	: 酸化防止剤 0.5. %
	銅粉末 3.0. %

と定めた。

添加物とPPを秤取し,乳鉢で粉碎混合し,200°Cでプレスし,厚さ0.1mm,直径約7cmのフィルムを作成した。このフィルムから直径約6mmの円板を切り出して測定試料とした。

島津示差走査熱量計DSC-50を利用した。直径6mmのアルミニウムセルを使用した。

参照試料:アルミナ粉末。

雰囲気:窒素(流量20ml/min.)

繰返し加熱プログラム;

昇温速度	10°C/分
最高温度	190°C
同温度保持時間	10分
冷却速度	2.5°C/分
折返し温度	60°C
同温度保持時間	5分,

このてい形の温度サイクルを繰り返した。各サイクルの冷却過程での結晶化ピーク温度を3サイクル測定して平均し,PPの結晶化温度Tc(°C)とした。

## 2・3. PPのエージングライフの測定

2・2で調製したPPフィルムを30mmx10mmの矩形に切断してテストピースとた。150°Cに加熱した島津熱風循環式恒温乾燥機を使用した。各組成につき3枚のテストピースがぜい化するまでの日数の平均値をエージングライフ(AgL(days))とした。

## 3. 結果及び考察

## 3・1 結晶核発生作用と銅害防止効果

Table 1には使用した全DHZの構造(アシル基RCO-の名称で示す。),各種特性値,Tc及びAgLを示した。同表ではAgLの順にDHZを配列した。ただし,欠測値のあるNo. 30は最後に配置した。

Fillonら<sup>5)</sup>,またBeckら<sup>6)</sup>によって,PPの結晶化温度Tcの上昇は添加物の結晶核発生作用のパラメーターとして採用されている。

無添加PP(Blank 1)のTcは122.20°Cである。酸化防止剤(Blank 2),更に,銅粉(Blank 3)を添加すると123.15°Cまでが上昇した。これらがわずかながら結晶核発生作用を持つことがわかる。Blank 3に更にDHZを添加した。TcはDHZの結晶核発生作用の大きさに従っていろいろな程度に上昇した。

無添加PP(Blank 1)ではAgLは1日しかない。酸化防止剤を添加したBlank 2では63日まで延長される。これに銅粉を加えたBlank 3では8日に低下した。それにDHZを添加するとAgLはDHZの銅害防止作用によっていろいろな程度に回復した。



無定形部分で起きる<sup>10)</sup>。また添加剤分子は無定形部分に存在する。そのため、核発生作用による高分子の結晶化度や球晶サイズの変化が添加剤の逃失性や高分子の酸化反応に影響している可能性がある。これらのことから結晶核発生作用も安定剤の性能に関連する重要な物理的性質のひとつと考えられる。

### 3・2 相関分析

Table 1には、DHZの主要な物性値を示した。DHZの分子量(m. w.)はDHZのPP中での移動性に、融点(m. p.)と融解エントロピー変化(Q/T) (T=m. p. + 273.25)はDHZの溶解性にそれぞれ関連すると考えた。また3100~3200cm<sup>-1</sup>付近のN-Hの伸縮振動の波数(ν

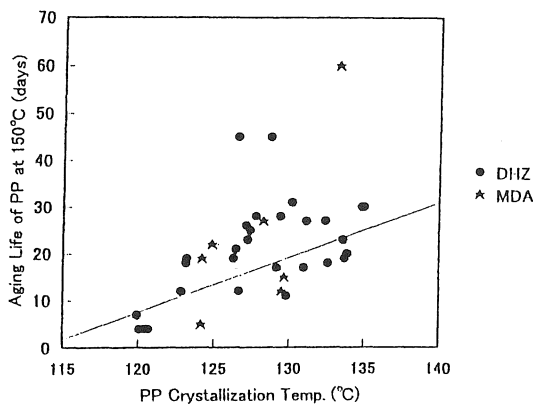


Fig. 1 Effect of Crystal Nucleation on Aging Life of Polypropylene

Table2 Crystal Nucleation and Stabilization by MDA and Nucleating Agent(NA)

MDA(%)	NA(%)	Tc	AgL
MD1 0.5	-	124.21	19
MD1 0.5	0.5	135.70	16
MD2 0.5	-	129.48	12
MD2 0.5	0.5	135.90	13
MD3 0.5	-	129.67	15
MD4 0.5	-	133.27	60
MD5 0.5	-	124.87	22
MD6 0.5	-	128.27	27
MD7 0.5	-	124.16	5

Table 3 Correlation Matrix for Properties of Diacylhydrazines

	m.w.	m.p.	Tc	ν	Q/T	log(AgL/m.w.)	AgL
m.w.	1.000	-0.558	-0.551	-0.037	0.134	-0.772	-0.389
m.p.		1.000	0.749	0.135	0.191	0.647	0.526
Tc			1.000	0.183	0.160	0.727	0.570
ν				1.000	-0.008	0.175	0.256
Q/T					1.000	-0.138	-0.146
log(AgL/m.w.)						1.000	0.840
AgL							1.000

Table4 Factors of Multiple Regression Equations\* for Diacylhydrazines

$$* \log(AgL/m.w.) = \text{Const.} + A1 \cdot m.w. + A2 \cdot m.p. + A3 \cdot Tc + A4 \cdot \nu + A5 \cdot (Q/T)$$

Eq.	Const.	A1	A2	A3	A4	A5	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> '
(1)	-7.124	-0.00240	0.000500	0.0299	0.0008	-1.192	0.769	0.671
(2)	-4.263	-0.00260	0.000436	0.0290	-	-	0.742	0.683
(3)	-7.169	-	0.001589	0.0434	-	-	0.569	0.504
(4)	-4.576	-0.00260	-	0.0323	-	-	0.760	0.726
(5)	-0.854	-0.00300	0.002277	-	-	-	0.689	0.642

)はDHZの銅イオンとの反応性を反映すると考えた。

Table 3は、これらの物性とAgL, Tc相互の間の相関係数rを示す相関マトリックスである。DHZ30は融点が400℃以上で測定できなかった。そのため、m. p. とQ/Tを含む相関係数の計算では計算対象から除いた。

Table 3から;

- (1) AgLはTcとの相関係数が最も大きい。(r=0.570)。
- (2) AgLはm. p. とも大きな正の相関(r=0.526)を持っている。
- (3) m. p. とTcとの相関係数が大きい。(r=0.749)
- (4) AgLとm. w. は大きい負の相関係数を示す。長鎖アルキル基の導入による分子量の増加が銅害防止上不利であることが表れている。
- (5) AgLとN-H伸縮振動波数( $\nu$ )及びQ/Tとの間の相関性は低い。

ことがわかった。

Table 3ではAgLの誘導関数として $\log(AgL/m.w.)$ を変数として導入した。それと他の変数との間の相関係数も示した。この誘導関数は、

- (1) DHZの添加量が常に0.5wt.%と重量基準で一定であるため、DHZの分子量(モル濃度)の違いを補正する。
- (2) 常用対数化によって広い範囲をカバーさせる。

ために導入したものである。

$\log(AgL/m.w.)$ はAgLと比べて、Tc, m. p., 及びm. w. との間の相関係数が増加し、一方で、 $\nu$ とQ/Tの間で相関係数が低下している。相関性が特定の変数に集約されている。そのため、AgLよりも解析上好ましい目的変数であることがわかる。

### 3.3 重回帰分析

重回帰分析では標本の目的変数(y)と説明変数( $x_1, x_2, \dots$ )のデータから最小自乗法によってyの予測値を与える重回帰式、

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots$$

を求める。ここで $\beta_0$ は定数項、 $\beta_1, \beta_2, \dots$ は係数である。

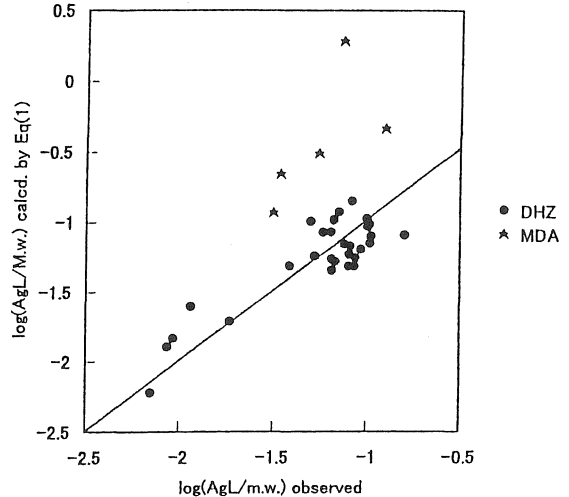


Fig.2 Estimation by Eq. (1) of Aging Life of Polypropylene Stabilized by Diacylhydrazine or Metal Deactivator

本研究では標本はTable 1に示した30種類のDHZである。目的変数は誘導関数 $\log(AgL/m.w.)$ である。説明変数はm. p., m. w.,  $\nu$ , Q/T, Tcの5種類の物性である。

5種類の説明変数の中から1~5変数を組み合わせる場合の数は31通りである。変数取り入れに關しては”総当たり制”を採用した。そのため、31通りの重回帰式についての $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_p$  ( $p$ ; 各式で取り入れた特性値の数)を計算した。

ここでもm. p. とQ/Tを説明変数として取り入れる場合はDHZ30を除外して計算した。

重回帰式の目的は目的変数を予測するためである。そのため、予測の精度を示す決定係数 $R^2$ , 及び自由度補正済の決定係数 $R'^2$ を各重回帰式について計算した。後者は、有意でない変数を取り入れると減少する性質があるため参考のために計算したものである。

上記重回帰式のなかで $R^2$ の大きいもの、Eq(1)~Eq(5), を選んだ。Table 4に定数項、係数、及び $R^2, R'^2$ を示した。各式の $R^2, R'^2$ は1%危険率で有意であった。

Table 4の中でEq(1)は全説明変数を使用した5元方程式で $R^2$ の最も大きいもの( $R^2=0.769$ )である。

新規未知試料について銅害防止効果 $\log(AgL/m.w.)$ を予測する場合は、m. p., Tc,  $\nu$ などを測定し、Eq(1)に代入すればよい。

Table 1のDHZについては既にAgLの実測値がある。しかし、それらについてLog(AgL)の予測値をEq(1)で計算した。Log(AgL/m. w.)の実測値と予測値のプロットをFig. 2に示した。

Fig. 2には市販銅害防止剤に対してEq(1)を適用した場合のプロットをも示した(構造の公開されていないためm. w. が不明のMD7を除く)。この場合、DHZと比べて実測値は計算値よりも低い方向へそれることがわかる。

### 3・4 核発生剤の添加効果

Table 2には、市販の銅害防止剤MD1とMD2に更に核発生剤NAを0.5%追加した場合の結果を示した。この場合のTcは核発生剤で到達できる最高のTcと考えられる<sup>9)</sup>約136℃まで上昇するが、AgLは変化しないか、かえって減少した。このことは、一般的に銅害防止剤以外の物質が結晶核を発生させてもPPのAgLには影響がなく、安定剤自身による結晶核発生作用がPPの安定化に必要であることを示唆している。

## 4. 結論

ジアシルヒドラジン、および市販銅害防止剤のポリプロピレン結晶核発生作用に着目し、これらの物質のポリプロピレンの銅害防止作用との関係を調べた

- (1) 高性能の銅害防止剤は融点が高く、ポリプロピレンの結晶核発生作用を持っている。
- (2) 銅害防止剤の結晶核発生能力と諸物理的性質を説明変数としてポリプロピレンのエージングライフを予測する重回帰式を得た。
- (3) 単なる核発生剤は銅害防止効果を改善する効果はなく、銅害防止剤自身が核発生作用を持つことが必要と思われる。

## 5. 謝辞

本研究に使用した材料を提供された製造会社等の関係者各位に感謝致します。

なお、本研究はMaterials Life Vol. 10, 143~143(1998)に発表した内容を含んでいる。

## 文献

- 1) Chan, M. G., Oxidation Inhibition in Organic Materials, 1, 225, CRC Press Inc., 1990
- 2) Gachter, R., Muller, H., Plastics Additives, 4th. Ed., Hanser Publishers, 1993.
- 3) 宇部興産: ポリオレフィン組成物, 特公昭60-16460, 60-16462, 60-16463, 60-16967(1985)
- 4) 吉川俊夫: 熱硬化性樹脂および樹脂用添加剤に関する研究, 名大工 論工博第287号.(1977)
- 5) Fillon, B., Thierry, A., Lotz, B., Wittmann, J. C., "Efficiency Scale for Polymer Nucleating Agents", J. Therm. Anal. 42, 721-731(1994)
- 6) Beck, H. N., "Heterogeneous Nucleating Agents for Polypropylene Crystallization", J. Appl. Polymer Sci., 11, 673-685(1967)
- 7) Földes, E., "Physical Aspects of Polymer Stabilization", Polym. Degrad. Stab., 49, 57-63(1995)
- 8) Billingham, N. C., Calvert, P. D., Okopi, I. W., Uzuner, A., "The Solubility of Stabilizing Additives in Polypropylene", Polym. Degrad. Stab., 31, 23-36(1991)
- 9) Wittmann, J. C., Lotz, B., "Epitaxial Crystallization of Polyethylene on Organic Substrates", J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 19, 1837-1851(1981)
- 10) Gugumus, F., "Thermooxidative Degradation of Polyolefins in the Solid State. Part 3: Heterogeneous Oxidation Model", Polym. Degrad. Stab., 52, 159-170(1996)

(受理 平成11年3月20日)