

Title	ヒンダードアミン末端修飾型ポリエチレンの合成とその酸化防止効果の検討
Author(s)	岡田, 敦志
Citation	
Issue Date	2000-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2657
Rights	
Description	寺野稔, 材料科学研究科, 修士

ヒンダードアミン末端修飾型ポリエチレンの合成とその酸化防止効果の検討

岡田敦志（寺野研究室）

ピペリジン骨格を有するヒンダードアミン酸化防止剤（HALS）は、ポリエチレンの劣化により生じるラジカルの捕捉や、ヒドロペルオキシドを安定化する作用があることが知られている。また HALS は、他の酸化防止剤にはない自己再生メカニズムを持つことで、安定化効果を長時間失わないといった特徴がある。しかし、上市されている低分子量型 HALS は（分子量 500 程度）は、ポリマー中での滞留性が乏しく、ポリマーの長期使用により消失しポリマーが劣化することが問題である。一方、オリゴマー量型（分子量 2500 程度）は滞留性は高いもののポリマー中での相容性が悪いという問題点があげられる。したがって今後、高分子量化によりポリマー中での滞留性を向上させつつ、ポリマーとの相容性や分散性も保持するといった相反する特徴を満たす HALS の開発が求められている。本研究では、ポリエチレンの末端をヒンダードアミンで修飾することで前述の滞留性、相容性に関する要求を満たす新規酸化防止剤の開発を行なった。ヒンダードアミン末端修飾型ポリエチレンは、各種オレフィン重合触媒でエチレン重合を行なった後、連続的に N-メチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート (TMPM) を加えることにより合成した (Table1)。その結果、V(acac)₃/DEAC により合成したポリマーから、HALS 由来の (1710cm⁻¹) 付近のカルボニルに帰属する吸収、(1150cm⁻¹) 付近のエーテル結合に由来する吸収が確認された。また¹³C-NMR のスペクトルにおいても HALS 由来のピークを確認することが出来た。以上の結果から V(acac)₃/DEAC によりヒンダードアミンをポリエチレンの末端に修飾することが出来たことが明らかとなった。この生成ポリマーは、数平均分子量 17500、一分子鎖当たりの HALS 量は約 2.3 個となった。また融点は 136.1 °Cであり、同触媒により合成したポリエチレンよりも低い値を示した。次に光安定化効果を評価するために、低密度ポリエチレン (LLDPE) に添加し人工促進暴露試験を行なった。その結果、本研究で合成したヒンダードアミン末端修飾型ポリエチレンは、TMPM 単独や上市されている HALS よりも高い安定化効果を示した。

Table 1各種触媒によるヒンダードアミン末端修飾型ポリエチレンの合成

NO.	Cat.	CoCat.	Yield (g)	N content ^{a)} (wt%)
1	Ti (OBu) ₄	EASC	0.73	n. d. ^{b)}
2	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	MAO	0.01	n. d.
3	Cp ₂ ZrCl ₂	MAO	0.17	n. d.
4	Cp ⁺ ₂ SmMe(THF)	—	0.34	trace
5	V(acac) ₃	DEAC	0.81	0.18

a) calculated from Elemental Analysis

b) Not detect

図 1:

keywords

ヒンダードアミン系酸化防止剤, 安定化, ポリエチレン