

テレフタル酸ヒドラジド誘導体の重金属不活性化作用と 核剤作用に関する構造活性相関の研究

Study on the Structure-Activity Relationship for Diacylhydrazines
as The Crystal Nucleating Agent and as Metal Deactivator for Polypropylene

吉川 俊夫
Toshio Yoshikawa

Abstract N,N'-di-n-alkanoyl substituted terephthalic acid dihydrazides with from 2 to 19 alkanoyl carbons were added to polypropylene (PP). Their crystal-nucleating activity for PP was evaluated by the rise in crystallization temperature of PP, and their metal-deactivating activity was evaluated by the life time of PP when in contact with copper. The crystallization temperature and life time thus obtained were plotted against the number of carbons of the alkanoyl substituents. It was found that both plots exhibit a group of characteristic and periodic peaks. It was also found that the positions of the peaks in both plots are coincident. These results suggest that the hydrazides stabilize PP against copper-catalyzed oxidation not only through deactivating copper, but also through promoting the crystallization of PP.

Keywords: Crystal Nucleation, Copper Deactivator, Polypropylene, Differential Scanning Calorimeter, Aging Life, Diacyl hydrazine, Terephthalic Acid Dihydrazide

1. はじめに

ジアシルヒドラジン類が、ポリプロピレン (PP) に対して、従来知られている銅害防止作用だけでなく、結晶核発生作用をも示すことを前報で報告した^{1,2,3)}。この際、結晶核発生作用の大きいものは銅害防止作用も大きい傾向があることがわかった。本研究は、これら両作用の間にそのような関連性が生じる理由を明らかにするためにおこなったものである。そのための対象化合物として、テレフタル酸ジヒドラジドのN, N'-ジアシル置換同族体 (以下ヒドラジドという。) を選んだ (Fig. 1)。これらの同族体のアシル置換基はアセチル基 (アシル炭素数2) からn-ノナデカノイル基 (アシル炭素数19) までの直鎖脂肪族アシル基である。同族列を利用したのは、アシル炭素数の変化に対する両作用の応答を比較すれば両作用の相互作用を観察できると期待したからである。

そのため、これらのヒドラジドを銅粉を含むPPに添加してPPの結晶化温度とエージングライフを測定し、ヒドラジドのアシル炭素数に対するプロットを比較した。その結果、ヒドラジドの結晶核発生作用によってもP

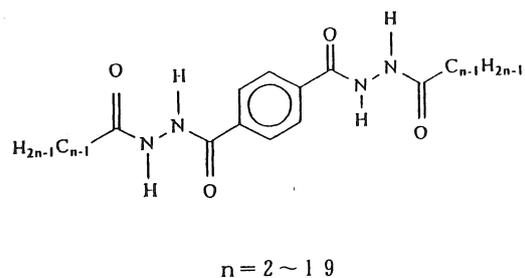


Fig.1 The homologous series of 1,4-benzendicarboxylic acid bis(2-n-alkanoylhydrazide).

Pのエージングライフが向上することがわかり、結晶核発生作用の大きいヒドラジドが銅害防止作用も大きい傾向を示す理由を説明することができたので報告する。

2. 実験

2.1 試料

PP, 酸化防止剤 { Tetrakis-[methylene-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate]methane

Table 1 Synthesis and property of the homologous series of 1,4-benzenedicarboxylic acid bis(2-*n*-alkanoyl)hydrazide

Number of acyl carbons	Yield (%)	Melting point (°C)	Nitrogen		Wave number (ν/cm^{-1}) for absorption of hydrazide group	
			Calcd. (%)	Found (%)	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$
2	80.9	317.22	20.14	19.86	3256.13	1601.06
3	48.7	283.85	18.30	17.76	3240.10	1602.99
4	53.3	298.36	16.77	16.59	3188.62	1599.13
5	55.8	289.37	15.47	15.26	3192.48	1608.78
6	51.3	286.57	14.36	14.22	3205.98	1597.20
7	54.1	280.95	13.40	13.25	3207.91	1601.06
8	43.5	276.61	12.56	12.80	3188.62	1601.06
9	58.2	273.69	11.81	12.15	3186.69	1597.20
10	52.1	271.61	11.16	11.97	3190.55	1599.13
11	68.3	270.65	10.57	10.67	3190.55	1597.20
12	74.2	269.54	10.04	9.83	3192.48	1597.20
13	71.7	265.70	9.56	9.45	3186.69	1597.20
14	74.3	262.33	9.12	9.64	3188.62	1597.20
15	77.9	260.86	8.72	8.75	3184.76	1597.20
16	81.8	257.37	8.36	8.44	3190.55	1599.13
17	75.0	249.43	8.02	7.55	3188.62	1599.13
18	76.0	250.70	7.71	8.18	3192.48	1599.13
19	40.3	246.64	7.43	7.27	3192.48	1599.13

）および銅粉は前報¹⁾と同じものを使用した。Fig. 1のヒドラジドは文献^{4),5)}の方法に準じて合した。すなわち、テレフタル酸ジヒドラジドと脂肪酸クロリドの脱塩化水素反応（モル比1:2）をジメチルアセトアミド/ピリジン混合溶媒中でおこない、生成物をジメチルアセトアミドで再結晶した。示差走査熱量計で融点を測定し、元素分析と赤外吸収スペクトル（KBr錠剤法）によって同定した。これらの結果をTable 1に示した。

2・2 ポリプロピレンの結晶化温度の測定

前報¹⁾と同じ方法で測定した。すなわち、酸化防止剤（0.5%）、銅粉（3.0%）およびヒドラジド（0.5%）（いずれも重量%）を添加したPP粉末を190°Cでプレスして厚さ0.1mmのフィルムを作製した。このフィルムから直径6mmの円板を切り取り、示差走査熱量計（島津DSC-50）にセットし、窒素気流中、190°Cで10分間保持したのち、冷却速度2.5°C/min.で冷却し、PPの結晶化ピーク温度（°C）を測定した。なお、同一試料についての繰返し測定値のバラツキの範囲は0.3°C以内であった。

2・3 ポリプロピレンのエージングライフの測定

前報¹⁾と同じ方法で測定した。すなわち、2.2.で作製したフィルムからテストピース（30mm x 10mm）を切り抜き、150°Cに加熱した熱風循環オーブン1中でぜい化するまでの日数を測定しエージングライフと成した。この際、テストピース3枚の平均値を求めた。

2・4 紫外吸収スペクトルの測定

ヒドラジドのメタノール溶液について、紫外線吸収スペクトルを島津UV-1200分光計（液厚1.0cm）を使用して測定した。

3. 結果と考察

3・1 結晶核発生作用へのアシル炭素数の影響

所定量の酸化防止剤と銅粉のみを添加したPPの結晶化温度は121.21°Cであった。Fillonらの方法⁶⁾を参考にし、これにヒドラジドを添加した場合の結晶化温度の上昇によってその結晶核発生作用を評価することとした。Fig. 2には、添加したヒドラジドのアシル炭素数とPPの結晶化温度との関係を示した。アシル炭素数が逐次増加するにしたがって、PPの結晶化

温度には周期的なピークが現れていることがわかる。

このような周期性は、低級脂肪族カルボン酸の融点・溶解性などの物理的性質、または、アルキル基を持つ生理活性物質の活性⁷⁾について知られており、炭素数の偶数・奇数によって変動する交互ジグザグ型である。これに対して Fig. 2 の場合は、上述のような規則正しい交互型ではなく、周期が一定せず、むしろ次第に増加する傾向を示しているため、周期的性質の発生の機構が上記の諸例とは異なるものと思われる。

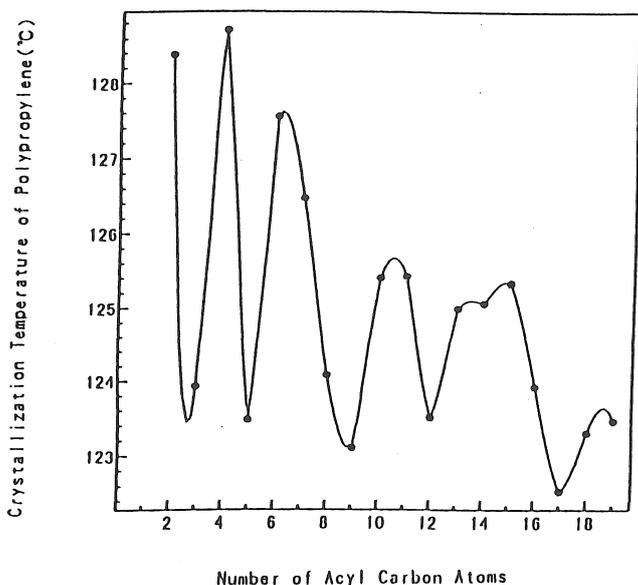


Fig.2 The effect of the number of acyl carbon atoms of the homologs on the crystallization temperature of polypropylene.

3・2 銅害防止作用への結晶核発生作用の影響

所定量の酸化防止剤のみを添加したPPのエイジングライフは60 (days)であるが、これに所定量の銅粉を追加すると11 (days)に減少した。これにさらにヒドラジドを追加するといろいろな程度にエイジングライフが回復することがみられた。そこで、前報^{1,2,3)}と同様にエイジングライフによって銅害防止作用を評価することとした。Fig. 3にはヒドラジドのアシル炭素数とPPのエイジングライフとの関係を示した。

Fig. 3には突起状のピーク群が現れている。これらの各ピークの位置はFig. 2の結晶化温度のピークの位置(アシル炭素数=4, 6, 10~11, 13, 15, 18)と合致している。このことから、ヒドラジドの結晶核発生作用によってもPPのエイジングライフが増加していることがわかる。銅害防止作用はエイジングライフで評価しているため、このことが、結晶核発生作用の大きいヒドラジドが見かけ上銅害防止作用も大きい

傾向を示す理由と思われる。

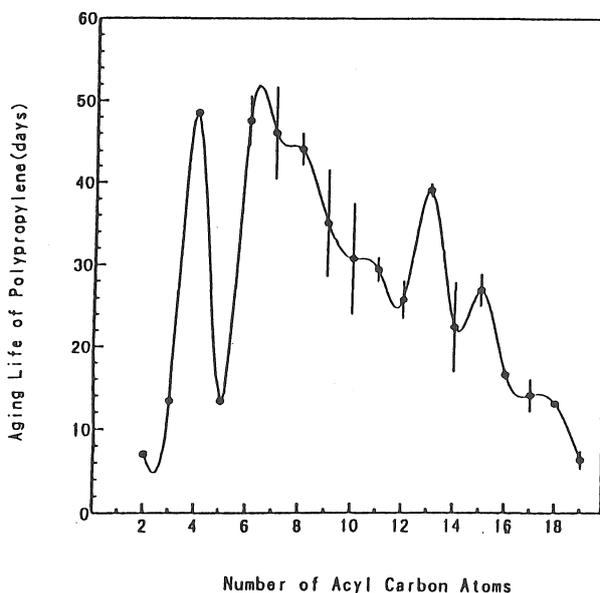


Fig.3 The effect of the number of acyl carbon atoms of the homologs on the aging life of polypropylene (Error bar designates standard deviation).

3・3 銅害防止作用への溶解性の影響

上述のピークを除けば、Fig. 3のエイジングライフのプロットは極大値を持つベースラインを示している。このベースラインの部分はPPに溶解したヒドラジドの銅イオン不活性化反応(銅害防止作用)の寄与によるものと推測される。そこでヒドラジドの溶解性とアシル炭素数との関係を調べることにした。ヒドラジドのPPへの溶解性の測定は困難であるため、溶剤(メタノール)への溶解性で代用し、紫外線吸収スペクトルによって測定することとした。ヒドラジドのメタノール溶液(飽和溶液を一律に体積比で100倍に希釈したもの)の240 nmに現れるK吸収帯ピークの吸光度を測定した。同族化合物のモル吸光係数はほぼ等しいため、この場合の吸光度測定値はヒドラジドの溶解度(モル濃度)に比例するとしてもよい。

Fig. 4は吸光度をアシル炭素数に対してプロットしたものである。同図は、ヒドラジドの溶解度もエイジングライフと同様に極大値を持つ形状であることを示しており、PP中に溶解したヒドラジドが銅害防止作用を発揮していることを示唆している。なお、Fig. 3のベースラインでは、アシル炭素数が6~7付近に極大値があるのに対して、Fig. 4ではアシル炭素数が3~4付近に極大値がある。この違いについて更に推論を進めるならば、PPとメタノールでは極性が異なるため、最高の溶解度を与えるヒドラジドが異なると思われる。

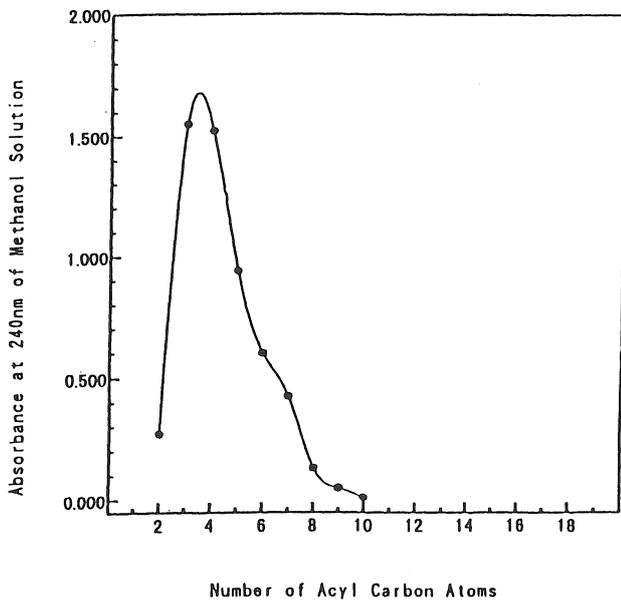


Fig.4 The effect of the number of acyl carbon atoms of the homologs on the solubility of the homologs in methanol.

4. 結論

ヒドラジドを添加したPPの結晶化温度とエージングライフ、および、ヒドラジドのメタノールへの溶解度を測定した。その結果、ジアシルヒドラジン類の結晶核発生作用と銅害防止作用が相関性を示す理由は以下のように説明できると思われる。

(1) 添加されたジアシルヒドラジンがPPに部分的に溶解する。

(2) PPに溶解したジアシルヒドラジン分子は、銅イオンを不活性化することによりPPの酸化を抑制してエージングライフを増加させる。

(3) 不溶のまま結晶として残った分子は、核剤としてPPの結晶化を促進することによりPPの酸化を抑制してエージングライフを増加させる。

(4) 銅害防止作用はPPのエージングライフによって評価されているため、核剤作用によるエージングライフの増加分も銅害防止作用の増加分として評価される。したがって、見かけ上、結晶核発生作用と銅害防止作用の間に相関性が生じることとなる。

5. 文献

- 1) Yoshikawa, T., Kimura, K.: *Materials Life*, 10[3]143-148 (July 1998)
- 2) Yoshikawa, T., Kimura, K.: *Materials Life*, 11[4]183-186 (Oct. 1999)
- 3) 吉川俊夫: 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 1, 155-160 (1999)
- 4) 宇部興産: 特公昭60-16462 (1985)
- 5) Ciba-Geigy: *Ger. Offen.* 2, 124, 641 (1971)
- 6) Fillon, B., Thierry, A., Lots, B., and Wittmann, C.: *J. Therm. Anal.* 42, 721-731 (1994)
- 7) Wermuth, C.G.: "The Practice of Medicinal Chemistry", Academic Press Limited (1996)

(受理 平成14年4月10日)