ポリ塩化ビニルの劣化

小野 塚 満 男*

1. ま え が き

最近耐熱性樹脂の研究がかなり盛んとなり、化学構造と耐熱性との関係が詳細に検討され、耐熱性樹脂の合成の基礎を確立する目的で高分子の熱分解反応が取り上げられる時代になってきた。PVC の劣化に関しては、従来、主に熱による分解過程が詳細に研究され、分解における活性化エネルギーと末端構造、枝分れ構造などとの関係について分解のふんい気を変えて測定した結果が報告されてきた。最近比較的活発に研究されている分野として γ 線照射による ESR 吸収と橋かけ反応があげられる。劣化のエネルギー源を熱でなく光によっている理由の一つとしては極低温において劣化を行なわずことが可能であるからで、劣化開始時の開始点ラジカルを凍結状態に保って観測できる点と温度変化によって劣化の成長過程が追跡できるからである。しかしこの方法によって得られる知見は、照射という特殊条件下における劣化であって PVC の工業において問題となる劣化とは直接の関係をもたない。

PVC の劣化は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンなどの樹脂における光酸化劣化という問題よりむしろ樹脂の成形加工時における熱劣化が実際は問題にされる。この熱劣化と表裏の関係にあるのが熱安定剤である。熱劣化機構があまりに複雑なため安定剤の作用機構の理論的取扱はほとんどなく大部分は経験的現象論で解説されているにすぎない。しかるに最近分子軌道法(LCAO-MO 法)を用いて抗酸化剤の効果を理論的に解明しようと試みた報告¹⁾が見られるようになってきた。

このように過去数年間における PVC の劣化に関する研究は多岐にわたり、かつ非常にすぐれた総説も多数あるので、ここではそれらとの重複をさける目的でごく最近発表された文献のみを取り上げて紹介することにする。

2. 熱 分 解 反 応

PVC の熱分解反応は、酸素中・窒素中においても脱塩

* Mitsuo ONOTSUKA 呉羽化学工業株式会社東京研究所研究員

Degradation of Polyvinyl Chloride

化水素反応に変わらないが、不活性ガス中の熱分解反応は分解開始前から存在している分子鎖中のいわゆる異状構造が熱に対して不安定なため、そこを分解の開始点として連鎖的に進行する脱塩化水素反応と考えられている。Guyot など²⁾は、懸濁重合で得た PVC の熱分解反応を窒素中で行なった結果、200°C 以下の温度では反応は 0 次で、その活性化エネルギー値として

20 kcal/mol を得た。これは Baum and Wartmann³⁾の結果と一致し、PVC の末端に存在している不飽和異状構造が熱分解の開始点となっていると推論した。酸素中での熱分解の場合は、上述の分解反応に酸化反応および生成過酸化物の分解反応などが併発するため機構はさらに複雑となり、酸化によって生成した過酸化構造が新しい分解開始点としてあずかるため反応をいっそう容易にし、分解の活性化エネルギーの著しい低下が見られる。

PVC の脱塩化水素反応は、ひとたび熱分解反応が始まると Zipper 的に容易に進行する。したがってこの分解連鎖反応を途中で停止する目的で共重合なども試みられているが、Roh など⁴⁾は PVC をテトラヒドロフランに溶解した後 Ph_2CHLi を加えて塩素原子の一部を Ph_2CH 基に置換したものを合成した。この置換基側鎖は熱に対して安定でアリル共鳴効果を阻止するため脱塩化水素反応によって生成した共役二重結合はそう長くつながらない。これは紫外部の吸収スペクトルから確かめられた。

2-1. 塩素存在下の熱分解

PVC が溶液状態で塩素化される場合塩素は部分的脱塩化水素反応の触媒作用を持ち、生成した不飽和二重結合は直ちに塩素を付加して次式に示す過程をへて塩素化が進行することはすでに知られている⁵⁾。塩素ラジカル

による水素引抜き反応と塩素の付加反応とは反応の条件によって大いに変化する。Zoltán Wolkóber⁶⁾は塩素存在下の熱分解反応を調べたところ、100°C 以上の高温においては、たとえ過剰の塩素が存在していても着色し樹脂は不溶となる。また 180~200°C の温度範囲では窒素

(1) 100% N₂ (2) 1% Cl₂ 含む N₂ (3) 10% Cl₂ 含む N₂ (4) 100% Cl₂

第1図 異なる塩素量を含む窒素中における PVC の熱分解

中、1、10%含塩素窒素中および100%塩素中で第1図に示す結果が得られた。つまり100%塩素ガス中の分解においては、約10時間加熱するとほとんど重量の増減がなくなり平衡に達するが、これに反して窒素との混合系においては、塩素量が増すにつれてPVCの熱分解による重量変化が大きくなる。190°Cにおける塩素10%の混合ガスの場合の分解は、ほぼ6時間で30%の重量変化が起こり、そこでほぼ平衡に達し、それ以上の重量変化はほとんど起こらない。すなわちこのような条件下では脱塩化水素反応と塩素の付加反応が平衡に達して重量変化が見られないものと考えられる。いずれにせよ塩素がPVCの熱分解反応の触媒作用を示すことは明らかである。

2-2. 硝酸存在下の熱分解

20%硫酸存在下でPVCを加熱すると高温では主にスルホン化が起こるが低温では脱塩化水素反応が起こる。これに反して70%硝酸を用いた場合には123°Cにおいてもニトロ化は容易に起こらず、むしろ硝酸はPVCの熱分解反応を抑制する作用を示す。Zoltán Wolkóber⁷⁾は硝酸による安定化機構を調べる目的で100~175°Cにおける硝酸存在下の熱分解を行なった。第2図に示すように100%硫酸に硝酸を10%加えて加熱すると、150°C以下の温度では著しく分解が抑制されるが、175°C以上になると硝酸による酸化分解反応が起こるため安定化作用は見られなくなる。硝酸による安定化はZipper

第2図 100~175°C 温度域において100%硫酸(—), 10%の硝酸を含んだ硫酸(---)中のPVC分解

reactionによって起こる脱塩化水素反応を阻止するからで、硝酸が分解によって生成した不飽和二重結合に付加すると考えた。

2-3. 助剤を添加した系の熱分解

J. Stepek ら⁸⁾はPVCに対して第1表に示す割合で可塑剤を添加して熱分解反応を行ない、分解における活性化エネルギーを求め熱分解反応は1.65次反応であることを報告した。山本ら⁹⁾は界面活性剤の分解に及ぼす影響を調べ、帯電防止剤として使用される界面活性剤は、陽イオン活性剤<両性活性剤<非イオン活性剤<陰イオン活性剤の順に熱分解を促進し、陽イオン活性剤においてはF⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻の順にその接触効果が小さくなることを報告した。

第1表 PVCにDOPを任意の割合に添加した混合系の熱分解反応における活性化エネルギー

PVC (重量%)	100	90	50	10
フタル酸ジエチルヘキシル (重量%)	0	10	50	90
活性化エネルギー (kcal/mol)	34.4	31.8	22.0	36.6

2-4. 溶液中における熱分解

Bengough¹⁰⁾は粒状で熱分解反応を行なうと離脱塩化水素の影響が問題となるほか、残存触媒その他の混入不純物による影響がとり除けないと考えた。そこでPVCをエチルベンゾエートに溶解して窒素気流中178~212°Cの温度域で熱分解反応を行ない、塩化水素の発生速度が次式で表わされることを示し、またこの速度が数平均

$$\frac{d\text{HCl}}{dt} = 5.7 \times 10^7 e^{-22,800/RT} \cdot C_n$$

C_n ; PVCの溶液濃度

重合度 $\bar{p}_n$ に反比例することを見出した。酸素の存在は脱塩化水素速度に関係なく、ただ溶液を黒化するにすぎないことを述べている。また溶液中における橋かけ反応を検討してゲル化の過程を調べたところ、ラジカル開始剤、停止剤を加えてもゲル化にはほとんど影響しないことを見出した。この結果から橋かけはラジカル機構に基

く反応によって生成するのではなく PVC 分子間の脱塩化水素反応によって橋かけが生成すると推論した。

3. 橋 かけ 反 応

溶液中に分散した PVC に光を照射して橋かけ反応を行なったのは Wippler¹¹⁾ が初めて 20 % の溶液に γ 線を照射すると固体状の PVC に直接照射したときよりはるかに多量のゲルが生成することを見出した。しかし溶媒の種類によってはほとんどゲルが生成しない場合もある。第2表にその結果を示したが、カルボニル基を有する溶媒を用いたときはゲルの生成が少ない傾向を示している。これはカルボニル基の α 位水素がポリマーラジカルによって引き抜かれ橋かけを防いでいるものと考えられている。篠原¹²⁾ は、PVC の粉末とフィルムとをそれぞれ水に浸漬して照射したところ橋かけ反応は乾燥した PVC を用いた場合よりはるかに多く起こることを見出した。これは照射によって生じた $H\cdot$, $\cdot OH$ ラジカルによるためと考えた。PVC をテトラヒドロフランに溶解して照射したとき橋かけ反応が起こりやすい傾向を示すがそのときの橋かけ機構について Wippler ら¹³⁾ は、元素分析、粘度変化、赤外線吸収スペクトルの変化などより分子間をテトラヒドロフランが橋渡しして橋かけしていると報告した。このように照射による橋かけ反応の報告は最近かなり多数あるが、橋かけ反応はラジカルどうしの再結合によるのではなく、不飽和二重結合とラジカルとの反応によって生ずるものであるとする Chapiro¹⁴⁾ の説は注目されている^{15)~17)}。

各種の可塑剤を添加した軟質 PVC に γ -線を照射して可塑剤の影響を検討した木村の報告¹⁸⁾ によると、DOP が PVC の分解を阻止しポリマーラジカルの生成速度を低下させるため橋かけおよび崩壊を含めて照射による劣化が起こりにくくなっている。これは DOP のベンゼン

第2表 30 Mr の γ 線を 20 % の PVC 溶液に照射したときの生成ゲル量と溶媒の種類との関係

溶 媒 の 種 類	ゲル %
ジメチルホルムアミド	97
テトラヒドロフラン	90
エチレンオキサイド	90
ジ オ キ サ ン	80
ベ ン ゼ ン	44
テ ト ラ リ ン	40
アセトン(60)-ベンゼン(40)	40
ブ タ ノ ン	5~10
ア セ ト ン	5~8
シクロヘキサノン	0
アセトン(60)-二硫化炭素(40)	0

核がエネルギーを吸収して保護効果作用を呈したためと述べている。Miller¹⁹⁾ は塩化ビニルとビニルステアレートの共重合体に γ 線を照射して一部に橋かけ結合をつくり脱塩化水素反応の連鎖分解を阻止して熱安定性を改良しようと試みたが、その目的を達することはできなかった。

4. 照 射 による 劣 化

一般に高エネルギーを有する光を試料に照射するとラジカルの発生と着色が起こる。発生したラジカルについては ESR 吸収スペクトルによってラジカルのまわりの化学構造および電子状態について知ることができる。Miller²⁰⁾ は真空下 $-196^{\circ}C$ で照射 (10 Mr) した PVC を同温で数日間放置した後 ESR および着色変化を測定したところほとんど変化が認められないことを見出した。すなわち極低温においては照射によって生成したラジカルは捕獲されたままの状態を保っており、連鎖的脱塩化水素が進行しないことが確かめられた。しかし真空下における照射試料を室温にまで加温すると 24 時間で色は褐色を呈するにいたるが依然として ESR の吸収強度は変化しないことを認めた。空気を入れるとラジカルは急激に消滅し灰色を呈するに至った。照射によるラジカルの種類は三つ考えられる。

C-Cl 結合エネルギー値は約 20 kcal/mol だけ C-H 結合より小さいから主な一次分解ラジカルは (C) 構造のものから成ると考えられる。室温にもどすと次式に示す

ように脱塩化水素反応が進行すると考えられ、このようにしてポリエチンが生成すると、端に存在しているラジカルがポリエチンと共鳴するためラジカル自体がかなり安定となる。ラジカルの非局在化によって ESR の吸収スペクトルの線幅が共役ポリエチンの数に比例して狭く鋭くなることを Lawton らは報告²¹⁾ した。室温で照射 (4×10^7 レントゲン) した PVC の ESR の線幅は初め 32 ガウスの一重項であるが各温度で熱処理すると吸収の形がしだいに变化する。液体窒素の温度においては前に記した (A), (B), (C) の 3 種類のラジカルの存在が認められるがこれらの吸収が重なっているため hfs の分離は不完全である。窒素気流中で室温に放置したときのスペクトルの変化過程を第3図に示したが、(B), (C) 型ラジカルに対

第3図 室温で照射 (40 Mr) した PVC の熱処理条件をかえたときの ESR 吸収スペクトルの変化

応する吸収は急速に消滅し、最後に 26 Gauss の一重項スペクトルのみが残る。この吸収は

のラジカルに対応するものと考えられている。室温に放置するとわずか 5 ~ 8 秒で着色し始め、1 分後には黄色となり、620 時間後に赤紫色になる。それ以上の時間では一重項の線幅はほとんど変化しないことから室温において共役二重結合の数は、ある値に漸近すると考えられている。しかし試料を 40°C に加熱すると、さらに黒紫色に変わり吸収の線幅は 16 Gauss と狭くなり共役ポリエン数は増大する。

第4図 窒素気流中 -196°C で照射した PVC の室温に加熱したときの ESR の変化

ESR 吸収スペクトルと着色との関係を扱った大西²²⁾, Atchison²³⁾ の報告は興味深い。大西らによると ΔH_{msl} 17 Gauss 程度の場合、共役ポリエン数 11 ぐらいで ΔH_{msl} 34 Gauss の吸収は (B) 型に対応する。また紫外線吸収スペクトルは 250, 290, 330, 368, 400, 430, 460, 485, 510 m μ に吸収が出ることが測定によって確認された。ESR の吸収と紫外部の吸収スペクトルとの対応を示したのが、第5図で同図からポリエンラジカルのポリエン数と紫外部の吸収がポリエンのときと比較してかなり長波長側に移動していることがわかる。

このようなポリエンラジカルのポリエン数の増大に伴う $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移エネルギー値は分子軌道法を用いて求

第5図 ポリエンラジカルの n 数と紫外部吸収波長との関係

められるが、クーロン積分 α と共鳴積分 β は実測値から求めて用いる必要がある。照射による加熱分解に関する大西ら²⁴⁾ の報告によっても熱分解の場合とくに酸化反応が併発しないときはある程度の脱塩化水素反応が起こらなければ主鎖、または側鎖の切断によるラジカルの発生は認めがたいと思われる。Berlin²⁵⁾ によるとポリエンの過酸化物は過酸化物に見られる誘発分解を起こさないかなり安定なものと考えられる。PVC に生成したラジカルの反応性に関する九里ら²⁶⁾ の報告によると PVC のラジカルに H_2S , NO , NO_2 , Br_2 , O_2 などのガスを導入するとラジカルは消滅するが、 SO_2 , H_2 , NH_3 などの場合にはほとんど反応しない。また H_2S , NO , NO_2 , Br_2 などをあらかじめ加えた PVC に Co^{60} (γ -線) を照射してもラジカルは検出されないが、 O_2 を混合して照射した場合には過酸化物ラジカルに似た非対称の吸収が得られた。しかもこの過酸化物ラジカルは非常に安定でそのまま空气中に放置しても数か月以上の寿命をもっているそうである。空気存在下で照射した PVC と、照射 PVC に後から O_2 を入れて反応させたものとは全く違った結果が得られている。この過酸化物ラジカルは NO と反応してラジカルは消滅するが SO_2 , Cl_2 , H_2 などとは反応しない。アリル型ラジカルに酸素が付加した場合は死滅しやすいのに反して、アリル型ラジカルになる前のラジカルに酸素が付加して生成した過酸化物ラジカルはかなり安定で一般にはこの種のラジカルは他分子から水素を引き抜いてヒドロペーオキシドをつくると考えられているが、少なくとも PVC に関する限りこのような反応は起こらないと述べている。大西²⁷⁾ は、酸素がこのアルキル型ラジカルと反応すると逆反応としての脱酸素反応が起こらないのに反しアリル型ラジカルの場合はペーオキシラジカルから脱酸素反応が起こることを見出した。

Loy²⁸⁾ はこのペーオキシラジカルは空気中においても 6000 秒変わらないかなり安定なラジカルでその減衰の

活性化エネルギー値 12 kcal/mol と相当大きい値を示すことを報告している。

5. お わ り に

PVC の劣化は、熱と光劣化の二つに大別できるが熱劣化の場合は分子構造の最も弱い結合部分（主に C-Cl 結合のある型）の離脱によって始まり、光劣化の場合は分子構造の差は大して問題でなくむしろ酸化劣化に関係する。

したがって、劣化を調べる方法は、劣化条件に応じていろいろな装置が用いられており、ごく微量の脱塩酸 (5×10^{-6} mol) 量を検出する Ag/AgCl 電極電位差滴定法が M. Lisy²⁹⁾ によって報告されており、また試験試料の形状がどんな形でも（たとえば粒状、ペースト、フィルム、シート、ワイヤーなど）正確にその熱安定性を知ることができる電導度測定法³⁰⁾が紹介された。この方法の特徴は製造工程中の分解が連続的に正確に試験できる点にある。このように劣化は工業と密接な関係にある重合と物性の研究なくしては理解できないものである。

文 献

- 1) K. Morokuma, H. Kato, K. Fukui: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 541 (1963)
- 2) A. Guyot, J. P. Benevise, Y. Trambouze: *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, No. 19, 103 (1962)
- 3) B. Baum, L. H. Wartmann: *J. Polymer Sci.*, **28**, 537 (1958)
- 4) J. P. Roh, P. Rempp, J. Parrod: *Bull. Soc. Chim. France*, 2316 (1962)
- 5) W. Fuchus, D. L. Louis: *Makromol. Chem.*, **22**, 1 (1957)
- 6) Zoltán Wolkóber: *Soc. Chem. Ind. Monograph*, **13**, 200 (1961)
- 7) Zoltán Wolkóber: *J. Polymer Sci.*, **58**, 1311 (1962)
- 8) J. Stepek, Z. Vymazal, B. Dolezel: *Mod. Plast.*, **40**, 146, 205 (1963)
- 9) 山本 隆, 角田清治, 難波義郎: *工化*, **66**, 1210 (1963)
- 10) W. I. Bengough, H. M. Sharpe: *Makromol. Chem.*, **66**, 31 (1963)
- 11) C. Wippler: *J. Polymer Sci.*, **29**, 585 (1958)
- 12) K. Shinohara, T. Takamatsu: *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.*, **53**, 29 (1959)
- 13) C. Wippler, R. Gautron: *J. Polymer Sci.*, **A1**, 943 (1963)
- 14) A. J. Chapiro: *Chim. Phys.*, **53**, 895 (1956)
- 15) M. A. Crook, B. J. Lyons: *Nature*, **194**, 734 (1962)
- 16) Z. Kuri, H. Ueda, A. Shida, K. Shinohara: *J. Polymer Sci.*, **43**, 572 (1960)
- 17) L. Wuckel: *Isotopen Tech.*, **1**, 112 (1960); **2**, 209 (1961)
- 18) 木村 規: *高化*, **20**, 65, 257 (1963)
- 19) A. A. Miller: *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, No. 16, 388 (1961)
- 20) A. A. Miller: *J. Phys. Chem.*, **63**, 1755 (1959)
- 21) E. J. Lawton, J. S. Balwit: *J. Phys. Chem.*, **65**, 815 (1961)
- 22) 大西俊一他: *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 629 (1962)
- 23) G. J. Atchison: *J. Polymer Sci.*, **49**, 385 (1961)
- 24) 大西俊一他:
- 25) A. A. Berlin, R. M. Aseeva: *Doklady Akademii nauk SSSR*, **144**, No. 5, 1042
- 26) Z. Kuri et al.: *J. Chem. Phys.*, **32**, 371 (1960)
- 27) 大西, 杉本, 仁田: 第10回高分子年会 (1961)
- 28) B. R. Loy: *J. Phys. Chem.*, **65**, 58 (1961)
- 29) M. Lisy: *Sb. Proc. Chem. Fak. SVST*, **1**, 75 (1962)
- 30) J. Novak: *Kunststoffe*, **51**, 712 (1961)

勤務先・住所などの変更についてのお願い

最近、会誌・論文集などの刊行物の返送されてくるものがとみに多くなっております。住所・勤務先などの移動のあった場合は下記の注意事項を厳守し、すみやかにご連絡下さるようお願いいたします。変更通知のない場合、当学会よりの諸通知や案内、会誌その他の刊行物などがとどきませんし、近々刊行予定で目下整備中の名簿にも誤って記載されることになります。会員諸氏の強力なるご協力をおねがいします。

▶ 移動通知は下記のひな型にしたがい、官製ハガキを使用することを必ずお守り下さい。

会員 No.	氏 名
勤務先(所在地) (新)	(旧)
住所(自宅) (新)	(旧)
連絡先 (新)	(旧)
購読誌名および購読者 No.	

◀あて先 高分子学会会員課 東京都千代田区神田須田町 2-11