— 論 文 —

(日本化学会誌, 1985, (2), p. 249~254)

© 1985 The Chemical Society of Japan

ポリ(塩化ビニル)の光酸化におよぼす安定剤熱処理の影響

(1984 年 8 月 13 日 受 理)

小 山 正 泰*・松 坂 菊 生

ポリ(塩化ビニル)に、代表的な熱安定剤であるステアリン酸金属塩、有機スズ化合物を加えて光にさらした場合の樹脂に対する安定化効果が熱処理の有無でどのように変わるかをウェザーメーターを用いて調べた。また、熱処理のあった場合、安定剤のラジカル発生量、ラジカル種はどうなるかを電子スピン共鳴法を用いて検討した。

樹脂に配合後、熱処理を与えられたステアリン酸金属塩系安定剤は、その後の光暴露に対し安定化効果を示さなくなり、かえって劣化速度を早める。一方、有機スズ化合物では、熱処理によって逆に安定化効果が増すようになる。またこれら両系では、熱処理後の光照射によって生成するラジカルに差が認められた。すなわち、ステアリン酸金属塩安定剤では、光照射により生じるラジカルは、熱処理の有無によって大きく異なっている。有機スズ系化合物の場合は、光照射によって生じるラジカルと熱処理後に生じるラジカルは、まったく同一のもので、その生成量にだけ大きな差が生じる。この同一ラジカルで発生量が大きくなったものは、光安定化効果が熱処理によって向上される。

1 緒 言

ポリ(塩化ビニル)樹脂は、熱、光に対して耐性に欠けるにもかかわらず、汎用樹脂として長い間重要な役割を果たしてきたのは安定剤によるところが大であり、実際の PVC 製品は熱安定剤を始め必要な添加剤を配合したいわゆる PVC コンパウンドから、種々の成形方法で製造されている。屋外で使用される PVC 製品は、太陽光による影響を受けて劣化するため、種々の安定剤を添加して使用しているが、光安定剤といったものは存在しないため、便宜的に熱安定剤を使用している。熱安定化効果に優れている安定剤は光安定化効果にも優れた性能を有する場合もある¹⁾。しかし、PVC にかぎってみても、熱安定性に優れているものでも耐候性においてまったく効果を示さないものも存在する。PVC の熱劣化機構は光劣化機構と必ずしも一致しないということもあり、その安定化メカニズムは明らかになっていない。また、実際の使用にあたっては製造工程においてさまざまな熱処理を受けたのちに光にさらされるが、これによって安定剤の効果に変化が起きることがあり、そのため、安定化メカニズムは一層複雑になっている。著者らは、以前から PVC 組成物を被覆した鋼板(ポリ(塩化ビニル)鋼板)の耐用寿命を短時間で判定する方法について検討を加えてきたが^{2,3)}、そのためには製品の構成素材個々の挙動をも検討することが重要である。本研究は代表的な熱安定剤であ

る、有機スズ化合物、ステアリン酸金属塩、および有機スズメルカプト酢酸塩化合物が PVC の光酸化に対してどのような作用をおよぼすか、また、熱処理を受けた場合その作用効果にはどのような影響がでるか、その影響は安定剤のどのような性質に由来するかを明らかにする目的で行なった。その結果、熱処理を受けることにより、PVC の光酸化におよぼす安定剤の効果にかなりの差異が生じることが明らかになったので報告する。

2 実 験

(1): 試料: 実験に用いたポリ(塩化ビニル)は、日本ゼオン(株)製 #121 (乳化重合, 公称重合度 1650) であり、精製せずに使用した。

実験に用いた安定剤は、表 1 に示したように代表的なポリ(塩化ビニル)用安定剤であるステアリン酸金属塩系、有機スズ系および有機スズメルカプト酢酸塩系安定剤の中から 6 種類を選択した。これら安定剤のうち、ステアリン酸系安定剤は試薬一級を、有機スズ系、およびメルカプト酢酸安定剤は勝田化工(株)製の工業用グレードのものを用いた。

PVC 樹脂中へのこれら安定剤の配合は、PVC 樹脂を精製テトラヒドロフラン (THF) に約 7% 溶液となるように溶解し、その中に 2 phr になるように安定剤を添加して行なった。この溶液から乾燥膜厚が 20 μ となるキャストフィルムを作成した。フィルム中に残存している微量の THF の影響を除去するために、ステアリン酸系安定剤を配合した試料はエーテル中に一昼夜浸漬し、乾燥した。有機スズ系、メルカプト酢酸を配合された試料は、80 $^{\circ}$ C, 10 時間真空乾燥器中で減圧乾燥することによって除去した。THF の除去は、IR スペクトルによって確認した^{4,5)}。

4) J. F. Rabek, Y. J. Shur, B. Ranby, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **13**, 1285(1975).

東洋製罐グループ総合研究所, 240 横浜市保土ヶ谷区岡沢町

- 1) H. O. Wirth, A. Andreos, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 627 (1977).
- 2) 小山正泰, 杉本義之, 市島真司, 沖 慶雄, 金属表面技術, **35**, 101(1984).
- 3) F. Mori, M. Koyama, Y. Oki, *Ang. Makromol. Chem.*, **75**, 123, (1979).

Table 1 Tested stabilizers
Stabilizer

Name	Abbreviation	Chemical formula
Barium stearate	Ba-St	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Ba}$
Cadmium stearate	Cd-St	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Cd}$
Zinc stearate	Zn-St	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Zn}$
Dibutyltin bis[(Z)-3-(benzyloxycarbonyl)acrylate]	DBTBM	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$
Dibutyltin dilaurate	DBTDL	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$
Diocetyl tin bis(isooctyloxycarbonylmethanethiolate)	OTSG	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{S}-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_8\text{H}_{17})_2$

Fig. 1 Apparatus

Fig. 2 Spectral composition of the weathermeter (—) and sunlight (---)

熱処理は 190°C の電気オープン中に 3 分間保持することによって与えた。

(2) 暴露試験：試料への光照射は、サンシャイン型ウェザーメーター (SUN-WE-TC 型：スガ試験機株式会社) を用い、熱の影響をさけるために冷却装置を付属させ、試料表面温度が 0°C になるように試験槽内を冷却した (図 1)。本装置の照射エネルギーは、約 $5 \times 10^5 \text{ J/m}^2 \cdot \text{h}$ であり、図 2 はその分光組成である⁹⁾。その他の条件は表 2 に示した。

(3) 赤外線吸収スペクトルの測定：暴露試料は、一定期間ごとに IR スペクトロホトメーター (日本分光工業株式会社製 A-

Table 2 Weathering conditions

Apparatus	Sunshine type Weathermeter WE-SUN-TC ^{a)}
Light source	Carbon arc sunshine type
Arc voltage	$50 \pm 2 \text{ V}$
Current	$60 \pm 2 \text{ A}$
Temperature	-10°C (Atmosphere)
"	0°C (Sample surface)
Spray	—

a) Suga Test Instruments Ltd.

3 型) によって測定された。劣化の指標としては、カルボニルに基づく 1725 cm^{-1} における吸光度を試料の厚みで割ったものを酸化度とした。

(4) 紫外線吸収 (UV) スペクトルの測定：試料を高純度メタノール (キシダ化学株式会社製、スペクトル用) に 0.1% になるように溶解し測定した。装置は、日立製作所製 EPS-3 T スペクトロホトメーターである。

(5) 分子量の測定：東洋曹達工業製 HLC-801 A にミックスゲル GMH 6 カラムを 4 ft、移動相としてテトラヒドロフラン、温度 40°C、濃度 1%、注入量 100 μl で測定した。

(6) 電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルの測定：実験に用いた各安定剤の光照射時、加熱時、加熱後に光照射時のラジカルの発生状況を ESR スペクトロホトメーター (日本電子株式会社製 JES-3 X 型) によって調べた。光源としては、500 W 高圧水銀燈 (ウシオ電機株式会社製) を用いた。測定は、X バンド、磁場変調 100 kHz であった。

3 結 果

各種安定剤を配合した PVC フィルムの耐候性促進試験機 (以下ウェザーメーター) による光照射によって、フィルム中に生成したカルボニル基濃度をスペクトロホトメーターによって測定した結果を図 3, 4 に示した。図中破線は、暴露前に熱処理を与えられた試料の、実線は、熱処理なしの試料の照射時間によるカルボニル濃度を示したものである。ステアリン酸金属塩を配合したものは、加熱処理されることによってカルボニル生成速度は、かなり速くなる (図 3)。しかし、ステアリン酸金属塩の中におけるカルボニル生成順序は、逆転することはない。有機スズ系安定剤を配合された試料は、一般に熱処理を与えられたものの方が、その後の光照射によって生じるカルボニルの生成を抑制する効果が増す傾向がある。DBTBM がもっとも抑制効果が大きく、ついで DBTDL がつづく。一方、メルカプト酢酸スズ安定剤は熱安定化剤としては非常に有効なものであるが、光照射に対してはそれほどの効果を示さない。熱処理を受けた試料では安定化効果はま

5) F. Mori, M. Koyama, Y. Oki, *Ang. Makromol. Chem.*, **64**, 89(1977).

6) スガ試験機株式会社, “スガ技術レポート”, No. 16 (1979).

Fig. 3 Relation between carbonyl concentration and irradiation time

○ : PVC film containing Ba-St
● : " " Cd-St
◐ : " " Zn-St
---- ; Heating, — ; No heating

Fig. 4 Relation between carbonyl concentration and irradiation time

○ : PVC film containing DBTBM
● : " " DBTDL
◐ : " " OTSG
× : PVC film
---- ; Heating, — ; No heating

まったく示さなくなり、かえってカルボニル生成を促進する傾向を示した(図4)。

電子スピン共鳴(ESR)スペクトルの測定結果を図5～6に示した。ステアリン酸系安定剤は、光照射だけではそのラジカル発生速度は $Cd > Zn > Ba$ となる。ラジカル生成量の多い方が安定化効果が優れているようであるが、光酸化の抑制効果とは必ずしも一致しない。加熱処理後のUV照射では、Cd-Stはラジカルの種類に変化は見られないようであるが、Ba-St、およびZn-Stのスペクトル形は明らかに異なってくる(図5a, 6a)。有機スズ化合物の場合、DBTDL、DBTBMの両者は、加熱処理することによってラジカルの発生速度は格段に早くなるが、スペクトルの形はほとんど変化しない。OTSGは、ラジカル形にはまったく変化を生じないし生成速度にも変化をみせない(図5b, 6b)。これらの事実から、ステアリン酸金属塩と有機スズ化合物のPVCにおよぼす効果は、大きく異なっていると推測される。

DBTDLとOTSGの光照射によって発生したラジカルは、 g 値2.0066, 2.0067の二重線でそのカップリング定数は約13 Gであることから、観測されているラジカルは同一のものと考えられる。一方、DBTBMは g 値2.0029の1:2:1のピークに、 g 値2.0033の見かけ上一重線ピークが重なっているものと考えられ、ラジカル量としては、一重線>三重線である。

一方、ステアリン酸金属塩の場合は、熱処理を与えることによって光照射によるラジカル発生量は増すものと、あまり変化しないものがある。また、熱処理によって発生するラジカル種も変

わってくる。表3に示したように、Cd-Stは熱処理を与えられる前後でスペクトルの g 値は変化しない。Ba-St、Zn-Stは、 g 値の大きな別のラジカルが生成して来ることがわかる。

光安定化効果を示すDBTDL、DBTBMの紫外線吸収スペクトルの結果を図7に示す。DBTBMは260 nmあたりから透過するようになるが、それでも300 nmではまだかなりの吸収がある。DBTDLは220 nmから透過し、260 nmではほぼ100%の透過率を示す。

4 考 察

ポリ(塩化ビニル)の光劣化機構については多くの報告がなされているが^{7)~9)}、低温における光劣化は脱塩化水素をとみなわない酸化分解である。その分解による低分子化機構としては、主鎖

Table 3 Results for ESR spectrum

Sample	Figure	g Value	Coupling const (G)
DBTDL	Doublet	2.0066	13.2
DBTBM	Triplet	2.0029	14.8
OTSG	Doublet	2.0067	13.4
Ba-St (UV)	Singlet	2.0024	
" (Heat→UV)	—	2.0051	
Zn-St (UV)	Singlet	2.0023	
" (Heat→UV)	—	2.0040	
Cd-St (UV)	Singlet	2.0035	
" (Heat→UV)	Singlet	2.0035

Fig. 5-a ESR Spectra of metal stearates
A; UV, B; UV after heating

Fig. 5-b ESR Spectra of organotin compounds
A; UV, B; UV after heating

Fig. 6-a Relative radical concentration of metal stearates
vs. irradiation time
—; UV, ----; UV after heating

Fig. 6-b Relative radical concentration of organotin
compounds vs. irradiation time
—; UV, ----; UV after heating

Fig. 7 UV Spectra of organotin compounds

中に生成したペルオキシ基からのカルボニル生成とそれにつづく Norrish 1, 2 型の光化学反応, あるいはペルオキシラジカル, アルコキシラジカルの直接分解を経て分子量が低下していくことが考えられる⁵⁾¹⁰⁾¹¹⁾。図 8 に, PVC 樹脂中のカルボニル濃度と GPC から求めた主鎖切断数の関係を示した。分子量の低下は, カルボニル濃度とかなりよい相関を示すので, この測定は劣化のよい指標となる。

IR による結果から, これらステアリン酸金属塩, および有機スズ化合物安定剤の耐光性に与える効果はその熱処理によって大きな違いが生じることが判明した。ステアリン酸金属塩の場合は事前の熱処理によってかえって PVC の酸化を促進するようになるが, 有機スズ化合物は逆に安定化効果を増し, メルカプト酢酸塩化合物はその熱処理によって影響を受けない。

一般に樹脂用安定剤とは, なんらかのエネルギーによって励起, 活性化されたところを不活性化する働きをもっている¹²⁾。PVC 用安定剤としても同様な作用をしていると考えられるが, 一般にはポリ(塩化ビニル)樹脂用熱安定剤は, 発生する塩化水素

の吸収不活性化を第一とし, ステアリン酸金属塩は, PVC とのエステル結合, 金属塩化物の生成を期待して使用されており, 一方, 有機スズ化合物も同様にカルボン酸塩残基がポリマー鎖と反応するといわれ, その反応機構は類似していると考えられている。たとえこの安定化機構が正しいとしても, PVC の光酸化反応は熱劣化反応と必ずしも一致しておらず, 雰囲気温度が低い場合には脱塩化水素は生じないので, 安定剤の光劣化に対する作用も異なっていると予想される。

また, 著者らのさきの報告によれば³⁾, (PVC+安定剤)の系においては, ウェザーメーターによる暴露促進結果と高圧水銀灯を用いた ESR 測定結果は非常にいい相関があり, これらの系においては両者を比較しても実用上問題はないと考えられており, 本報告においても両者を比較した。ESR スペクトルによれば, 有機スズ化合物の場合は光によって発生したラジカルが直接に抑制作用にかかわっている。熱処理を受けることによって同一光量の光によって発生するラジカルがその種類は変化しないのにもかかわらず発生量だけが増加し, 結果としては安定化効果が増し, PVC の光酸化反応は抑制されカルボニルの生成速度が遅くなったということは, 紫外線によって発生したラジカルが安定化効果に直接影響していると考えられる。チオラートの場合も同様に考えられるが, 熱処理が光によるラジカル発生量に何の影響をも示さなければ, その安定化効果は熱によってなんら影響を受けない。

DBTDL, OTSG への光照射によって発生したラジカルは g 値がかなり大きいことよりアルキルラジカルとは考えられない。スズは, その核スピンの $1/2$ であるので, その上にあるラジカルは 2 本に分裂する。 β 位置のブチル基によるカップリングは五重線と考えられ, それによって二重線の線幅が幅広化していると考えられる。事実, このことに対応するとみられるショルダーピークが観察される (図 5-b)。著者らの以前の研究によれば, DBTDL は $-Sn-O-$ 結合が, OTSG は $-Sn-S-$ で分解が生じている。観測されたラジカルが同一でも, UV 照射や熱処理後の UV 照射によって生成速度に差が生じる理由は現在検討中である。DBTBM の

Fig. 8 Relation between carbonyl concentration and chain scission

- 7) Z. Osawa, in "Degradation and Stabilization of Polymer I", H. H. G. Jellinek, Ed. (Elsevier, Amsterdam) 1983, p. 162.
- 8) R. S. Davidson, R. R. Meek, *Polym. Photochem.*, **2**, 1(1982).
- 9) E. D. Owen, "Development in Polymer Photochemistry V", Ed. N. S. Allen, Appl. Sci. Pub. (1982) p. 165.

- 10) K. S. Kwei, *J. Polym. Sci.*, **7**, 237(1969).
- 11) F. Mori, M. Koyama, Y. Oki, *Angew. Makromol. Chem.*, **68**, 137(1978).
- 12) D. J. Carlsson, D. H. Wiles, *J. Macromol. Sci.*, **C 14** (2), 155(1976).

場合は、その構造から考えてフェニルラジカルとメチレンラジカルと解釈している。このように、他の二者とくらべると同一条件で発生するラジカルには顕著な差がある。

また、UV 吸収スペクトルによれば、DBTDL と DBTBM の UV 吸収はかなり異なっている。さきに示したとおり本実験に光源として用いたサンシャイン型ウェザーメーターは、現実の太陽光分光組成にもっとも似ているものであるが、280 nm から 300 nm にかけてピークを有するものである。したがって、DBTBM は、そのフェニル基の存在によって UV 吸収剂的な働きを期待でき、吸収した UV 光を無放射的に失活させる作用があり、PVC の光酸化を防ぐ効果があると考えられる。つまり光によって -Sn-O- が切断される前にフェニルラジカルが発生し、その後 -Sn-O- の分解がつづく。この UV 吸収効果の分だけ DBTDL より DBTBM の安定化効果が優れている。OTSG の場合は加熱によって 2 価から 6 価に変わり、PVC とスルホニルの形で結合する¹²。したがって、熱処理を与えられた場合、光照射前に一部は消費され樹脂中に付加する。

ステアリン酸金属塩の場合は、熱処理がないと Ba-St を除くでは効果を示す。Cd-St の熱処理前後のスペクトル形および g 値は変化しないが、他の二者は g 値が大きな他の吸収が生成してくる。 g 値および形状からは、アルコキシルラジカル、または、ペルオキシラジカルはないかと推測される。また、Cd-St は、UV 光の照射において大きなラジカルの発生を示したが、他の二者は光によって発生するラジカル量は少ない。このことは、本研究で観測しているラジカルは光酸化の抑制には寄与しておらず、熱処理がない場合は、他の作用によって効果を示すと考えられる。

13) K. Matsusaka, M. Koyama, *Angw. Makromol. Chem.*, **125**, 149 (1984).

The Effect of Preheating on Photooxidation of Poly(vinyl chloride) Compound

Masayasu KOYAMA* and Kikuo MATSUSAKA

Corporate Research & Development, Toyo Seikan Group;
Okazawa-cho, Hodogaya-ku, Yokohama-shi 240 Japan

Weatherability of poly(vinyl chloride) (PVC) films containing metal stearates and organotin compounds was studied by a weathermeter. For all the stabilizers tested, the stabilizing effect for PVC film was different between with and without heat treatment prior to irradiation. Photooxidation of PVC film containing metal stearates was accelerated by the heat treatment prior to irradiation. On the other hand, for the samples containing organotin compounds, the suppressive effect on photooxidation of PVC film was enhanced by heat treatment before irradiation. It was found by means of electron spin resonance (ESR) spectrometry that the results depended on radicals which were generated by irradiation after heat treatment. If radical species which generated from stabilizer by irradiation after heat treatment are identical with radicals which generated by only irradiation without heat treatment and if the concentration of the radicals only increased, suppressive effect of the stabilizer on the photooxidation was enhanced by heat treatment. The other way, stabilizers which generate oxidized radicals such as alkoxyl and/or peroxy radical by irradiation after heat treatment accelerate the photooxidation of PVC.

また、熱処理を与えられた場合は、安定剤自身の酸化反応が早く、アルコキシル、ペルオキシラジカルを形成しやすいものが樹脂の劣化を促進する。これらの点から、加熱後の UV 照射によって発生したラジカルが、熱処理なしで UV 照射したときに発生するラジカルと同一のものの方が安定化効果は高い。とくに有機スズ化合物では、加熱によってラジカルの発生しやすくなったものの方が安定化効果が増す。加熱処理後に発生するラジカルの g 値が大きいものほど耐候性は悪い。また、ステアリン酸金属塩では有機スズ化合物の場合と反対に、光によって発生したラジカルはその量が大きであっても耐候性の改善には効果を示さない。

5 結 論

PVC 用の代表的な安定剤であるステアリン酸金属塩、有機スズ化合物、有機スズメルカプト酢酸塩化合物に熱処理を与えた場合、その光に対する安定化効果は非常に異なり、ステアリン酸金属塩では、それはもはや、安定剤とはいえず、劣化促進剤の効果を示すようになる。これは、熱処理後の光照射によって安定剤自身が酸化型ラジカルを形成しやすくなり、これが樹脂に対して攻撃を行なうためと考えられる。一方、有機スズ系化合物の場合は、熱処理を与えることによって、光照射だけの場合と同じラジカルであるが発生するラジカル量は格段に多くなり、これがかえって、安定化効果を増すものと言える。このように安定剤は、その熱処理によってその後の光照射に対する安定化効果が異なってくることが判明したので、製品の耐候性性能を短時間で判定する場合は、その熱処理および発生ラジカル種を調べることも重要である。

本研究の ESR スペクトルの測定、解析にあたって、日本電子株式会社応用研究部の河野雅弘氏の有益な助言をいただきました。深く感謝いたします。