金属板上のポリ塩化ビニルの光劣化におよぼす 外部汚染の効果

沖 慶雄*・森 文雄*・田中厚夫**

Effects of External Contamination on Photodegradation of Polyvinyl Chloride

Yoshio OKI, Fumio MORI and Atsuo TANAKA

Effects of external contamination on photodegradation of polyvinyl chloride was studied by infra-red spectrophotometry and observation of molecular weight change.

Staining materials used were 3 kinds of metal powders, 5 kinds of metal chlorides, and 2 kinds of metallic oxides.

Fe, Pb, and Zn powders showed great effects on photodegradation of polyvinyl chloride by means of infra-red absorption of carbonyls, which is an indicator of photodegradation.

Metal chlorides showed effects similar to those of metal powders, but the effects of metallic oxides were slightly different from others.

Iron and zinc oxides showed rapid increase of carbonyl absorption of polyvinyl chloride during initial stage of accelerated test by weathermeter, but tended to saturation in a long term weathering test.

In conclusion, the effects of external contamination of metal powders and metal chlorides on polyvinyl chloride were proved to be important factors for improving its weather-proof property.

1. 緒 言

ポリ塩化ビニルと金属板が複合されて屋外で長期にわたり用いられた場合、金属板とポリ塩化ビニルの光劣化に対する相互作用について、下地金属板の紫外光反射の作用は思ったほど大きくはなかった¹⁾。また実際には下地金属板から表面のポリ塩化ビニル皮膜の中に移行してきた金属イオンが、光と酸素の存在でポリ塩化ビニルの光酸化分解を促進する作用をすることが、下地金属の光に対する反射より著しく大であると報告²⁾した。

本報において複合の代表として取り上げたポリ塩化ビニルのような有機皮膜は、実用上、ほとんどといってよいほど、その使用の環境、ふん囲気にさらされるのは有機皮膜の最外層である。

いままでポリ塩化ビニルの光劣化におよぼす、各種金

属酸化物、塩化物の混入による報告^{3),4)}がなされているが、実用上からは有機皮膜に混入汚染というのは、なんらかの目的での添加物を除いては、非常に少ないもので、このような汚染はほとんど外部からもたらされるものである。

たとえば土中に埋没した場合、古材木と接触している場合、海岸地帯の海塩の作用、など汚染は外部よりもたらされるものである。

もっとも代表的な例を写真1に示した。これはポリ塩化ビニルの表面に指紋の汚染があったものを促進試験によって、指紋部のポリ塩化ビニルが分解し、明りょうに

写真1 指紋によるポリ塩化ビニルの光劣化

* 東洋製缶・東洋鋼鋸総合研究所（神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22-4）

The Composite Research and Development Center of TOYOSEIKAN and TOYO KOHAN Cos.

** 東洋鋼鋸下松工場研究所（山口県下松市東豊井）
Kudamatsu Plant Laboratory of TOYO KOHAN Co.

図1 金属粉末塗布 PVC フィルムの促進試験後の赤外吸収スペクトル

図2

図3

肉眼で見えるようになったものである。

それゆえ本報ではいままで光劣化に対する考察として内部汚染の作用がなされたのに対し、各種金属塩化物を用いての外部汚染の作用を検討したので報告する。

2. 実験方法

2-1 実験試料

実験に用いたポリ塩化ビニル（以下、PVC）は前報²⁾ごとく、市販の Geon 103EP-8 ($\bar{p}=1050$) を用い溶剤としてのテトロヒドロフラン（THF）に溶解させ、厚サ25 μ になるように流ゼンしたのち真空乾燥器中で溶剤を除去し、さらに PVC と結合しているテトロヒドロフランを除去するためエチルエーテルで洗い、テトロヒドロフランの特性吸収のないことをしらべたのちに実験材料とした。

このようにして作製した PVC の片面に、つぎに示す各種金属粉末、塩化物を塗布し、別に用意した PVC フィルムを重ね、周囲をヒートシールし、塗布粉末の脱落を防止したのち、表面汚染のないように、エーテルにてぬぐい実験試料とした。

2-2 金属粉末、金属塩化物

金属粉末、金属塩化物ともに市販の試薬特級を用いた。金属粉末としては、鉛、亜鉛、鉄、の200メッシュ通過分を用い、金属塩化物としては BaCl_2 、 CdCl_2 、 PbCl_2 、 ZnCl_2 、また酸化物として ZnO 、 Fe_2O_3 を用いた。

2-3 光照射方法

光促進劣化試験機として、サンシャインカーボンアークを光源として用いた。

2-4 カルボニルの定量

一定時間ごとに取りだした試料の両面について、赤外分光光度計により、吸光度比 D_{1725}/D_{2930} の変化を求めた。

2-5 平均分子量の測定

一定時間ごとに取りだした試料を JIS K-6721 の塩化

ビニル樹脂試験法にしたがい、Ubbelohde の粘度計により比粘度を測定し、次式により極限粘度を求めたのち、平均重合度を算出した。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{C} \cdot \sqrt{\eta sp - \log e \eta rel}$$

$[\eta]$: 極限粘度, ηrel : 相対粘度 (t_2/t_1)

ηsp : 比粘度, C : 濃度 (g/l)

$$\bar{p} = 500 \left\{ \text{anti} \log_{10} \frac{[\eta]}{0.168} - 1 \right\}, \bar{p}: \text{平均重合度}$$

3. 実験結果と考察

3-1 金属粉による PVC の光劣化

金属粉末を塗布して、促進試験を行なった試験フィルムを一定時間ごとに取りだし、塗布してある金属粉末を水洗によって取り除き、その後、真空乾燥器で乾燥したのち、カルボニルの生成をみるために、赤外吸収スペクトルを測定した。

測定は促進試験機の照射時間 200 h, 350 h, 500 h, 750 h, 1,000 h になるようにして行なった。

各試験フィルムの赤外吸収スペクトルは図1～図5に示した。

図中 PVC とあるのは、無塗布の PVC フィルムで、外部汚染のないものでコントロールとして用いた。

この結果からは、いままで PVC などの劣化を促進する作用を示す物質は、なんらかの原因によりポリマー中に存在することが必要な劣化促進のように思われていたが、ここで用いた金属粉末そのものが、光の照射される裏面にあったとしても、著しい劣化の促進作用を示したことは注目されることであった。

1725 cm^{-1} の吸収のみで、ポリマーが著しい劣化をうけ、主鎖切断を起こしていると考えことは速断にすぎるので、さらにこれらのフィルムの分子量の変化を合わせて検討し、カルボニルの吸収が増え、かつ分子量低下がみられるとするならば、明らかに劣化の進行があるものと考えられる。

図 4

図 5

PVC: なにも塗布せず
Pb, Zn, Fe: それぞれ粉末を PVC の裏面に塗布
図 6 促進試験後の平均重合度の変化

促進試験機のふん囲気温度が異なれば、劣化の程度も異なるので、本実験では 25°C になるようにして行なった。

結果を図 6 に示した。

試験に用いた PVC の平均重合度は 1050 であったが、200 h の照射によって重合度の増加傾向が各試料ともにみられるが、これは PVC 中のターシャリ炭素による不安定構造に基づく脱塩化水素とともに生ずる架橋構造によるものと推定される。

いったん架橋が起こっても、各金属の接触触媒作用がなくなることはないうに、一部に生成が推定される金属カルボニル、ポリマーキレート化合物は、光劣化にあ

たっては金属そのものよりも、劣化分解に大きく作用すると思われる。

図 6 ではほぼ 750 h までは急速に平均分子量が低下する。

鉄粉は約 $\bar{P}$: 400、鉛、亜鉛粉は約 $\bar{P}$: 500、無塗布の場合 $\bar{P}$: 650 となり、鉄粉の作用の大きなことが比較により明りょうである。

また 1,000 h の照射では劣化の進行は緩やかとなり、飽和するように見える。

赤外スペクトルとの照合において、さらに劣化の進行の形態に典型的なタイプのあることが、表 1 および図

表 1 金属粉、金属塩化物塗布 PVC フィルムの赤外吸収スペクトルの吸光度比

金属と金属塩化物	200 h	順位	350 h	順位	500 h	順位	750 h	順位	1,000 h	順位
Fe	0.028	6	0.090	9	0.103	7	0.310	9	0.324	9
Pb	0.017	4	0.084	8	0.144	8	0.165	6	0.299	8
Zn	0.040	8	0.055	4	0.065	2	0.165	6	0.228	5
FeCl ₃	0.027	5	0.053	3	0.087	4	0.115	2	0.195	3
BaCl ₂	0.011	2	0.053	3	0.098	6	0.152	5	0.282	7
CdCl ₂	0.034	7	0.055	4	0.088	5	0.144	4	0.215	4
PbCl ₂	0.044	9	0.071	6	0.080	3	0.168	7	0.249	6
ZnCl ₂	0.053	10	0.064	5	0.164	9	0.128	3	—	—
ZnO	0.040	8	0.075	7	0.144	8	0.175	8	0.216	4
Fe ₂ O ₃	0.012	3	0.034	2	0.198	10	0.175	8	0.195	2
無 し	0.010	1	0.025	1	0.044	1	0.114	1	0.194	1

* 順位はカルボニルの吸収の少ない順に 1 から 10 までつけた。

** 吸光度比は D_{1725}/D_{2980}

*** サンシャインウエザーメータ促進試験後に測定

図7 鉄化合物塗布の影響

図8 亜鉛化合物塗布の影響

7. 図8からわかる。

すなわち鉄粉の場合はカルボニルの吸収は初期において急速に増加し、あとはゆるやかになるが、分子量低下は必ずしも緩やかではない。

亜鉛、鉛粉は、初期から急速にカルボニルの吸収が増加し、平衡に達するようには見られないが、分子量の低下は鉄粉の場合より少ない傾向がある。

3-2 酸化物、塩化物の作用

結果は表1にまとめて示したが、用いた塩化物の中では、一般にPVCの安定剤として用いられているバリウム、カドミウム、鉛、亜鉛は塩化物としてPVCの表面に付着しただけで、いずれも著しい劣化を生ずる。

とくに FeCl_3 、 ZnCl_2 の影響ははなはだしく、100 hの照射でも変色をもとめるほどであった。

外観の比較では BaCl_2 、 CdCl_2 は前者に比して影響は少ないようであった。

また酸化物は試験が鉛、亜鉛、のみであったので十分な比較は行えなかったが、両者とも、初期のカルボニルの吸収は急速に増加するにもかかわらず、照射時間が750 hをすぎるところより傾斜がゆるやかとなり、一定値に達する傾向をみせている。(図7, 図8)

4. 結 論

PVCの皮膜の表面に付着したような汚染物質であっ

ても、光劣化に対しては非常に劣化を促進する作用のあるものが存在する。

本報においては、金属粉末として鉄粉、鉛粉、亜鉛粉を用いたが、これらはいずれも劣化の促進作用がみられ、とくに鉄粉においてその作用が大きかった。

また塩化物としては塩化第一鉄、塩化亜鉛の促進作用が大きく、酸化物となると、初期の劣化進行の過程においては、金属粉末、塩化物との間に大きな差はないが、長時間の試験では促進作用が徐々に弱まる傾向を示している。

これはこれらの酸化物が着色しているため、光の吸収、励起に異なったプロセスをもつため、ポリマーの劣化にも異なった作用があり、同一に評価することはできないことと考えられる。(1973-2-13 受理)

文 献

- 1) 沖 慶雄, 森 文雄, 本誌, **23**, 609 (1972)
- 2) 沖 慶雄, 森 文雄, 杉本義之, 本誌, **24**, 87 (1973)
- 3) A. Reiche, A. Grimm, H. Hücke, *Kunststoffe*, **52**, 265, 398 (1962)
- 4) L. H. Wartman, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, No. 5, 1013 (1955)