金属表面のポリ塩化ビニルの光劣化に及ぼす ステアリン酸塩類の影響

沖 慶 雄*・小 山 正 泰*

Effects of Various Stearates on Photodegradation of Polyvinyl Chloride

Yoshio OKI and Masayasu KOYAMA

Effects of five kinds of lead stearate and lead benzoate on photodegradation of polyvinyl chloride were studied. Considerably irregular molecular weight distribution curves, which were obtained by using gel permeation chromatography, were observed concerning zinc stearate and normal lead stearate. Molecular weight distribution curve of calcium stearate was not irregular, although 17% of gel matter had grown up. As far as dibasic lead stearate and lead benzoate were concerned, neither growing of gel matter nor decreasing of molecular weight was observed.

1. 緒 言

金属板上にあるポリ塩化ビニル（以下 PVC）は通常それ単体で存在している場合と異なった光劣化挙動を示すことを既に報告した。

特に、実用上の要求の大きな耐候性については、単純な光の作用のみに帰されない、熱、分解促進物質による汚染など、多くの複合された作用によって分解が開始して商品の価値が損なわれてゆくのである。これら PVC が金属板上にあることによって、PVC 単体の場合より温度変化のサイクルが頻繁である一方、支持体を持っているため、機械的な損傷や、クリープによるき裂などは生じ難い。

前報^{1)~3)}で述べたごとく、下地金属板の種類や厚みによる PVC に対する影響を考慮すれば、PVC 単体での試験の場合よりも、劣化に対する要因を減らすことができ、比較試験などを行なう上からは好都合である。

本報では PVC に対する各種ステアリン酸塩類の耐候性に及ぼす効果を、実際に屋外暴露した各 PVC 試片の分子量分布を、GPC (Gel Permeation Chrometography) を用いて測定し、ステアリン酸塩類が、PVC に対して光劣化を抑制する効果にどのような差異があるかについて検討を行なった。

ステアリン酸塩類の PVC の安定化とその機構に対する報文は長富ら^{4)~5)}の報告、更に E.J.Arlman⁶⁾, D.E.

Winkler⁷⁾, L.H. Wartman⁸⁾, 森川⁹⁾, C.H. Fuchman¹⁰⁾, A.H. Frye^{11)~12)} らがそれぞれポリエンの生成、脱塩酸プロセスについて報告を行なっているが、分子量分布の変化からこれらステアリン酸塩の効果について論じたものはない。ごく最近になって、NMR や ESR を用いて、PVC の構造と安定性について再検討が行なわれるようになり、従来の推論¹³⁾が実験によって確められようとしている¹⁴⁾。

2. 実験方法

2-1 供試ステアリン酸塩類

屋外暴露用試験片作製用としては表 1 に示した各金属塩は特級試薬をそのまま、乳鉢にて微粉末として PVC 中に分散させて用いた。また、吸湿の影響を除去するため、各試料は24時間、50°Cの真空乾燥器中で除湿した。

2-2 試験片の作成

各ステアリン酸塩類を次の組成に従って、プラスチックを作り、減圧下で脱泡したのちナイフコータ (Knife Coater) を用いて、厚さ0.5mmの Al 板上に厚さ0.2mm になるように塗布したのち、各試片に一定の熱履歴を与えるように、最高表面温度185°Cになるようにセットした赤外線加熱式コンベア型オープンに入れ、通過時間60秒で、ゲル化を行なわしめて、試験片を作製した。

用いたプラスチックの組成は次の通りである。

プラスチック組成

- 1) ポリ塩化ビニルペーストレジン…………… 100部
(ゼオン 121)
- 2) 可塑剤 ((Di-2 ethyl hexyl phthalate) ……50部
- 3) 供試各ステアリン酸塩…………… 2部

* 東洋製缶・東洋鋼板総合研究所（横浜市保土谷区岡沢町22-4）Composite Research and Development Center of TOYO SEIKAN AND TOYO KOHAN Cos.

22-4, Okazawa-cho, Hodogoya-ku, Yokohama

この組成を十分によく混練してプラスチックとした。

2-3 屋外暴露

この各試片を屋外暴露するために、横浜市保土谷区岡沢町に南面45°になるようにし、50日間暴露した。

2-4 分子量分布の測定及びゲル分の測定

50日間暴露後の各試片をテトラヒドロフラン (THF) に溶解させ、不溶分を除去したのち、メタノールにて、PVC を再沈させ、更に THF に溶解させたのち、GPC (東洋曹達製, HLC-801A) によって、各サンプルとも表 2 の条件に従って測定した。

ゲル分は THF に不溶解分を、十分に THF が残存しないように乾燥したのち秤量し、採取試料に対する比として求めた。

2-5 示差熱分析及び熱てんびんによる減量曲線の測定

示差熱分析-熱てんびんの測定は理学電機製、示差熱てんびん CAT-M8076を用いて測定した。測定ふんい気は N₂(50ml/min)で、昇温速度は1°, 3°, 5°, 10°, 20° C/min の 5 段階で行ない、得られた結果は、小沢¹⁵⁾の方法によって解析した。

3. 実験結果と考察

屋外暴露後の各ステアリン酸塩を含む、PVC フィルム中の PVC の分子量分布の変化を図1-1、図1-2に示した。

この結果から明確に言えることは、耐候性の良好な安定剤としてのステアリン酸塩類のうち Ca, Ba, 及び二塩基性 Pb 塩がほぼ同じ分子量低下を示していた。また、耐候性の良い安定剤として、比較のために用いた安息香酸鉛、二塩基性ステアリン酸鉛は共に分解に起因する架橋による THF 不溶分が存在しておらず、熱分解の場合と非常に異なった傾向を示している(表 3)。

分子量の低下は屋外暴露によっては極端な分布の偏りはみられず、全体として THF 可溶 PVC は低分子量側にずれている。

分子量分布の形からステアリン酸亜鉛は、安定化効果

Table 1 Stabilizers tested.

Sample No.	Stabilizers
1.	No additive
2.	Pb-Benzoate
3.	Dibasic Pb-Stearate
4.	Ca-Stearate
5.	Ba-Stearate
6.	Zn-Stearate
7.	Cd-Stearate
8.	Pb-Stearate

Table 2 GPC measuring conditions.

Apparatus	Toyo Soda Co. Type: HLC-801A
Solvent	Tetrahydrofuran
Concentration	2 g/100 ml
Temperature	40°C
Flow rate	1 ml/min
Column	TSK Gel GMH-H ₈ , 8 feet

Table 3 Insoluble matter in THF*

No.	Insoluble Matter (%)
1	0
2	0
3	0
4	17.9
5	10.6
6	31.9
7	9.0
8	9.5

* Tetrahydrofuran

Fig. 1-1 Molecular weight distribution.

Fig. 1-2 Molecular weight distribution.

Table 4 Relative thermostability of PVC containing various stearate salts.

Stearate salts	Initial temperature of decomposition (°C)	Final temperature of decomposition (°C)	Endothermic point by DTA (°C)
No addition	225	345	273
Mg	234	333	288
Ca	226	342	267
Ba	222	345	291
Cu	198	308	278
Zn	194	285	197
Cd	228	327	269
Pb	248	345	283
Co	217	311	252
Ni	220	345	270

が、分子量分布は Ca、二塩基性 Pb 塩ともに大きな変化は認められなかった。

No.3に THF 不溶分がほとんどなかったと言うことは、光劣化によって切断した、ラジカルを持った末端、分岐の成分が、主鎖と架橋をするまでに、ラジカルが二塩基性ステアリン酸鉛に捕捉され安定化され、この系ではラジカル生成→ポリマーの切断→ラジカルを持った低分子成分の生成→ラジカル二塩基性ステアリン酸鉛による捕捉→低分子成分の安定化というサイクルで、次第にポリマーが低

Table 5 Activation energy of PVC containing various stearate salts.

Stearate salts	Activation energy (Kcal/Mole)	
	Initial temperature of decomposition	Endothermic point by DTA
No addition	37.8	37.8
Mg	36.2	34.8
Ca	29.0	27.2
Ba	29.0	47.3
Cu	25.6	36.2
Zn	43.5	—
Cd	27.2	30.2
Pb	43.5	31.1
Co	31.1	34.8
Ni	21.8	24.9

はみられず、他の塩類と著しく異なった分布を示している。分子量分布からみて、PVC に対して耐候性に良好な効果を示したステアリン酸塩の順位は次の通りであった。

Ca 塩> Ba 塩, Pb 塩>Cd 塩>Zn 塩

分布が異なっている中に低分子側に大きくずれ、及び分布変化がみられるものは、Zn、ノルマル Pb 塩であり、低分子成分の生成がみられるのは Ca、及び二塩基性 Pb 塩であった。THF 不溶分であるゲル分は、通常 PVC の熱分解においては明らかに分解の尺度となるが、熱の影響の比較的小さな屋外暴露においては必ずしも、安定剤の効果に対する判定の基準とする訳にはいかない。

No.3 と No.4 の比較で二塩基性ステアリン酸鉛はステアリン酸カルシウムに比べて明らかに耐候性がすぐれており、THF 不溶物も Ca-塩で 17.9% も多い。この点だけでみれば No.3 > No.4 と明白に言えるかも知れない

分子化していくが、THF で不溶となるほどの架橋は起こらないとみられる。

また、No.8 のステアリン酸鉛も分布が異常であり、THF 不溶分が 9.5% と比較的低いにもかかわらず、高分子量成分が著しく減少している。この場合には、分布曲線からみて、末端、分岐の切断で生成したラジカルを含む成分が、相互に結びつき、整数倍の切断分子を形成し、主鎖はジッパー効果により、急速に低分子成分を形成していくと考えられ、ステアリン酸鉛にはこのような分解に対する抑制作用はないと考えられる。

これらのことから、ステアリン酸塩類の PVC に対する光劣化防止効果を検討し直してみると、(1) Zn 塩のように分子量分布も異常に変化するし、ゲル分も多いという点から、安定化効果が全くみられないもの。(2) Pb 塩 (No.8) のように劣化は著しく進み、安定化に対してはほとんど効果がないにもかかわらず、主鎖との架橋反応の進み方が遅く、したがってゲル分が少ないもの、(3) Ca-塩、Ba-塩、Cd-塩にみられるように、分解に伴う分子量の低下はある程度抑制はしているものの、主鎖との架橋反応の進行に対する抑制効果のないグループ、そして、(4) 二塩基性鉛塩 (No.3) のように、劣化は進行するものの、架橋反応を非常に抑制するものに分けられる。

No.3 と No.8 の効果の差は No.3 が構造式が $2\text{PbO}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ で、No.3 が $\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ であることを比較すると、ノルマルの塩より、塩基性塩の方が効果が大きく、その立体的構造からも、フリーラジカルの捕捉効果が期待できるためゲル分の生成がない分解のしかたを示すと考えられる。

また、各試片ともゲル分の多いものほど表面は黒く変し、No.8 のように分子量低下は多くともゲル分の比較的小ないものは変色も少ない傾向であった。

以上の結果と熱分解に対する各ステアリン酸塩類の安定化効果を比較するために、示差熱分析、熱てんびんによる結果を表4、表5に示した。各チャートから小沢¹⁵⁾の方法で解析した。分解開始温度より求めた活性化エネルギー¹⁶⁾は、 $Cd < Ca$, $Ba < 無添加 PVC < Zn$, Pb の順位であった。

これらの結果を総合すると熱安定性に対しても Zn -塩は全く効果がなく、 Pb -塩が PVC の分解抑制に対しては最も効果が大であることがわかった。

Pb 塩 (No. 8) が光劣化防止に対して余り効果がなかったのに対して、熱劣化では明らかに効果がみられることは、熱分解温度 $215^{\circ}C$ 付近での Pb -塩のラジカル捕捉能が、常温の場合と異なっていると考えねばならない。

PVC に光劣化を引き起こす $300m\mu$ 前後の紫外光のもつエネルギーは熱劣化を起こすエネルギーと別に分けて考えることはないが、これらの PVC 中にラジカルを発生させる過程が、熱劣化にあたっては、熱エネルギーそれだけであるのに対して、屋外暴露などの場合、もっと低エネルギーで励起しうる酸素、また酸素-水の系での H_2O_2 などの存在で、熱エネルギー単独の場合よりも、はるかに少ないエネルギーでフリーラジカルが生成し、それが PVC 中に移動し、逐次反応が進行すると考えられる。

それゆえ、通常、熱劣化と光劣化は異なった結果を与えるので、添加剤などの作用も異なった機構で安定化すると考える場合も多かったが、それぞれの劣化が始まる温度でのラジカル捕捉能などの相違で、異なった結果を与えるものとみられる。 (1976-3-15 受理)

文 献

- 1) 沖 慶雄, 森 文雄; 金属板上のポリ塩化ビニルの光劣化に関する研究, 本誌, **23**, 609 (1972)
- 2) 沖 慶雄, 森 文雄, 杉本義之; 金属板上のポリ塩化ビニルの光劣化における赤外吸収スペクトルの変化, 本誌, **24**, 87 (1973)
- 3) 沖 慶雄, 森 文雄, 田中厚夫; 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, 本誌, **24**, 329 (1973)
- 4) 長富力雄, 佐伯康治; 金属ステアリン酸塩安定剤のポリ塩化ビニルの脱塩酸反応に及ぼす影響, 工化, **65**, 393 (1962)
- 5) 長富力雄, 佐伯康治; 金属ステアリン酸塩安定剤のポリ塩化ビニルの熱分解着色に及ぼす影響, 工化, **65**, 396 (1962)
- 6) E.J. Arlman; Thermal and Oxidative Decomposition of Polyvinyl Chloride., J. Polymer Sci., **12**, 547 (1954)
- 7) D.E. Winkler; Mechanism of Polyvinyl Chloride Degradation and Stabilization, J. Polymer Sci., **35**, 3 (1959)
- 8) L.H. Wartman; Heat and Light Degradation of Vinyl Chloride Resin, Ind. Eng. Chem., **47**, 1013 (1955)
- 9) 森川 洸; 大阪市立工業試験所報告第48回 (1972)
- 10) C.H. Fuchman; Stabilization of Mixtures Containing Polyvinyl Chloride, S.P.E.J. 787 (1959)
- 11) A.H. Frye, R.W. Horst; The Mechanism of Polyvinyl Chloride Stabilization by Ba, Cd and Zn Carboxylate. Infra-red Study, J. Polymer Sci., **40**, 419 (1959)
- 12) A.H. Frye, R.W. Horst; The Mechanism of Polyvinyl Chloride Stabilization by Ba, Cd, and Zn Carboxylate. Radioactive Tracer Study, *ibid.*, **45**, 1 (1960)
- 13) Kwei-Ping Shei Kwei; Photo-Oxidation of the 2, 4-dichloropentane and PVC, J. Polymer Sci. part A-1, **7**, 237 (1969)
- 14) L. Cavalli, G.C. Borsini, G. Carraro and G. Confalonieri; NMR Study of Poly(vinyl chloride)- β - β - d^2 , *ibid.*, A-1, **8**, 801 (1970)
- 15) T. Ozawa; A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1881 (1965)
- 16) 萩野圭三, 高 秀嗣; 示差熱分析法による PVC と金属セッケンとの作用, 高分子化学, **28**, 700 (1971)