PVC の光酸化劣化と二塩基性亜リン酸鉛と顔料との複合作用

沖 慶雄*・森 文雄*・小山 正泰*

Synergistic Effect of Dibasic Lead Phosphite and Phthalocyanine Blue on Photooxidized Degradation of PVC

Yoshio OKI*, Fumio MORI* and Masayasu KOYAMA*

Synergistic effect of dibasic lead phosphite and phthalocyanine blue was studied on the photooxidized degradation of PVC. PVC stabilized by dibasic lead phosphite showed a good weatherability for outdoor exposure. Used with phthalocyanine blue, dibasic lead phosphite was remarkably diffused and solubilized in PVC within three months; nevertheless weatherability was rather improved. From the results of GPC analysis, after outdoor exposure, it was found that average molecular weight slightly decreased. But irregularity of GPC patterns by crosslinkage and main chain scission was not observed. According to ESCA analysis, it was found that carbonyl group existed only in the surface layer and disappeared by ion etching.

1. 緒 言

ポリ塩化ビニル（以下PVC）が実用途に利用されるときは、可塑剤、着色剤、安定剤、または充てん剤とともに混合され、熱処理を受けてパイプに、フィルムに、と各用途に利用されている。

今まで、それらの添加物がそれぞれにPVCの分解にどのような作用を与えるかについて報告されている例は多い。また、それらの報告の多くは比較試験による実際上の経験に基づくものであった^{1)~8)}。特に耐候性に及ぼす作用としては、屋外暴露試験と人工促進試験とが必ずしも良い対応がPVCの場合に得られていないので、この傾向が顕著であった⁹⁾。

安定剤にあつては、有機スズ化合物のPVCに対する安定化作用機構についての解明が行なわれているが、実際に最も使用量も多く、かつ耐候性に優れた特性を有するPbの無機酸塩の作用については、これらの塩化水素捕捉能などでの研究があるほかには、安定化作用機構についての報文はなく、試行錯誤に基づくノウハウの蓄積として現在まできているのである。

本報においては二塩基性亜リン酸鉛（DBLPと略す）のPVCに対する安定化機構を考えるうえで参考となると思われる現象を着色剤との併用時に見いだしたのでこ

こに報告する。

2. 実験方法

2-1 実験試料

二塩基性亜リン酸鉛は市販の安定剤として使用されているもので、化学式 $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 、Pb含有量90.1%（PbO換算）、針状結晶を乳鉢にて粉碎して用いた。また、併用した着色料はフタロシアニンブルー（東洋インキ製）である。PVCは乳化重合レジン、 $\bar{P}$:1650（日本ゼオン製）可塑剤はフタル酸ジエチルヘキシル（DOP、市販品）を用いた。

2-2 試験片の作製

PVCを100部に対し、DOPを50部加え十分に混合したのち、DBLPとフタロシアニンを各5部加えて後、10mmHgの減圧下に24時間放置し脱泡操作を行ない試験用プラスチックとした。

また、コントロール試料として前記PVCをテトラヒドロフラン（THF）に溶解して厚み20μになるようにナイフコーターで塗布し、THFを減圧下で除去してキャストフィルムを作製した。

プラスチックは一定の熱履歴を与えてゲル化させるために、0.5mm厚みのAl板上にナイフコーターを用いて、厚み0.2mmになるように塗布したのち、前報で述べたコンベアオープンにてPVCの表面温度の最高が200°Cになるようにし、通過時間90秒でゲル化させ、均一の可塑化PVCフィルムを作製した。

2-3 屋外暴露方法

暴露試験場は下松市東豊井に設置され、海岸より30m

* 東洋製缶・東洋鋼板総合研究所（〒240 横浜市保土谷区岡沢町22-4）

The Composite Research and Development Center of Toyo Seikan and Toyo Kohan Cos.
22-4, Okazawa-cho, Hodogaya-ku, Yokohama

の海水の影響をみるため、直接波をかぶることを防ぐため防潮堤内に設置した。

2-4 紫外線照射試験

PVC試験片の表面温度が20°Cになるように冷凍機を付属させたサンシャイン・カーボンアーク紫外線照射機によって照射した。

2-5 分子量分布の測定¹⁰⁾

試験後のPVCは水洗、乾燥したのち、THFに溶解させろ過し、10倍量のメタノールを加えて再沈させた。なお、この操作を3回繰り返して、混在する可塑剤、安定剤を除去し、精製PVCを得、再びTHF溶液となしゲルパーミエーション・クロマトグラフ(GPC)東洋曹達製HLC-801Aにて分取した。

溶媒はTHF、濃度：3g/100ml、温度：40°C、流速：1ml/min、カラムは東洋曹達製TSK-GMH₈を8フィート用いた。

2-6 ゲル分の測定

PVCの劣化に伴い一部分架橋などのネットワークが生ずるとTHFに不溶のゲルが生ずるので、この不溶分を秤量してゲル分(%)とした。秤量にあたって、THFを除去するため、20°Cにて10mmHgの減圧下に24時間放置した。

2-7 ESCAによる測定¹¹⁾

PVCの光劣化の表面からの進行を確認するために、ESCAによって試料表面を測定した。測定装置ならびに測定条件は次のとおりである。

装置：国際電機製 型式AEI-ES-200, X線：12kV, 25mA, 陽極：Al, イオンエッチングについては使用ガスはアルゴン、加速電圧：1kV, イオン電流：20μA, エッチング時間：20min, で測定した。

2-8 電顕写真による観察

PVCフィルム中のDBLPの形状の変化の暴露地区の影響などを直接観察した。

3. 実験結果と考察

3-1 分子量分布の変化

図1にGPCにより得られたパターンを示す。曲線の形状からは特に構造に異常な変化が起きているとは考えられない。未照射の試料に比べて、20°Cで500時間サンシャイン・カーボンアークで照射したものは数平均分子量($\overline{M}_n$)で71.85%に、重量平均分子量($\overline{M}_w$)で77.48%に低下しているが、分布の広がりを示す $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ はそれぞれ1.86, 1.72と大きな変化はなかった。

屋外暴露の試料ではこの傾向がさ

らに大きく熱劣化も併行して行なっているため、高分子化も進み、ゲル分を除いたサンプルでは $\overline{M}_n$ が55.0%に、 $\overline{M}_w$ が60.0%にさらに低下していた。しかし $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ は1.82で低分子側にずれ込んでいる。

ゲル分は屋外暴露試料が3.59%のTHF不溶分があったほかは20°C, 500時間の照射で不溶分を生成しなかった。このことはPVCがDBLPで安定化された状態では20°Cでは脱塩化水素に基づくポリエンの生成→架橋の形成→不溶化という反応は殆んど起こっていないのに対して、屋外暴露では直射日光が当たっているときは50~80°Cという表面温度になり、脱塩化水素もかなり進行するようになり、したがってゲル分の生成がみられるようになったと考えられるが、特別に分解促進の作用を持つZn, Cu, Coなどの場合を除きDBLPの屋外暴露では不溶分の生成は低水準である。

3-2 ESCAによる表面の観察

図2にESCAスペクトルを示した。PVCの光酸化が

Fig. 1 Elution patterns of exposed PVC.
A : Unexposed, B : Irradiated, 20°C, 500 hrs.
C : Outdoor exposed, 3 months

Fig. 2 ESCA spectra of PVC.

Plastisol

Gelled plastisol

Fig. 3 Electron micrographs of plastisol.

Fig. 4 Electron micrograph of unexposed film.

seashore

Fig. 5 Electron micrograph of outdoor exposed film.

seashore

Fig. 6 Electron micrograph of outdoor exposed film.

表面より進行することは常識的に考えられても、PVCのフィルム内部では全くこの反応が進行しないのかという疑問に対する解を求めるために20°Cで500時間、サンシャイン照射したフィルムについて ESCA スペクトルを求めた。

1は未照射、2は照射後であり、 C_{1s} が少しブロードとなり1192KeにCO又はCOOに基づくショルダーがみえる。これがどの位の深さまで

達しているかは不明であるが、20分間のアルゴンによるイオンエッチングで3のように全く未照射のものと同じになってしまう。

このことから、PVCの光酸化の初期ではほんの表面層の酸化に止まり、内部に対しては酸化反応は O_2 の拡散、透過があったとしても及んでいないと判断される。

3-3 電顕写真による考察

図3は供試プラスチゾル中の球状がPVCであり、針状結晶がDBLPである。このプラスチゾルを短時間ではあるが200°Cに加熱しゲル化させフィルムとする工程が含まれるので、その間にDBLPが変化していないことを示したのが右の写真である。ゲル化に伴いPVCの球状は可塑剤に融解し、フタロシアニンブルーの着色剤とDBLPの針状結晶が見える。球状のは酸化チタンである。

図4は海岸での屋外暴露試験時の未暴露フィルムで、プラスチゾルの混練が十分であったためDBLPは細かく粉碎されているが明らかに針状結晶を認めることができる。

3カ月屋外暴露でフタロシアニンブルーを併用しなかったフィルムでは、図5、図6のように球状の酸化チタンと共存するDBLPの針状結晶には、若干可溶化の現象がみられるが全体的に大きな変化はない。

一方、フタロシアニンブルーと併用した場合には驚くほどに変化している。すでに3カ月程でDBLPの針状結晶はほとんど存在しておらずPVC中に分散されている。

前報でも述べたように、PVCの熱劣化でも若干発生する塩化水素の作用によってDBLPはPVC中に可溶化して、徐々に結晶が少なく、小さくなっていくのと同様にフタロシアニンブルーの併用により可溶化が非常に急激に起こっていることが認められた。

4. 結 論

PVCの光劣化は低温においては脱塩化水素を伴わない酸化劣化が主であるが、低温において分解が進行しないのではなく、20°Cにおいても確実に分子量の減少に

あらわれているように、低分子量化（劣化）が進んでいる。

しかし、この劣化は分布曲線にみられるように、ネットワークを形成するようなものは少なく、特にDBLPの場合はゲル分はわずかであり、屋外暴露では直射日光によりかなりの高温になるための熱劣化を無視するわけにはゆかないが、それでも劣化機構の主体は酸化劣化と考えられる。また、この酸化はPVCのごく表面にCO又はCOOの変化を生じていることがESCAによる測定で判明した。

DBLPは良好な耐候性安定剤であるが、針状結晶としてPVC中に存在していただけでは、PVCの安定化に寄与する割合が少ないが、亜リン酸の還元作用のため遊離したPbOがPVC中に拡散し、これがPVCの安定化に役立っていると考えられる。

特にこのDBLPのPVC中への拡散はClイオンの存在下でフタロシアニンブルーの共存によって急激に進行することが判明し、このような状態になったDBLPのPVCに対する安定性は一段と良好となった。

(1976-9-20 受理)

文 献

- 1) 峰松陽一, 山田泰三; ポリ塩化ビニルに対する光の作用, 高分子化学, **18**, No. 191, 175 (1961)
- 2) 木村規; ポリ塩化ビニルに対する光の作用, 高分子化学, **20**, No. 216, 257 (1962)
- 3) 井本立也, 小郷良明; 紫外線によるポリ塩化ビニルの光分解初期反応, 工化, **61**, No 1, 97 (1958)
- 4) 沖慶雄; 有機スズ化合物によるポリ塩化ビニルの光劣化防止効果について, 高分子化学, **30**, No. 344, 737 (1973)
- 5) 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**, No. 2, 87 (1973)
- 6) G. A. Baum; Outdoor Exposure of Organo-Tin Stabilized PVC; Mod. Plastics, **44**, [8], 148 (1967)
- 7) W. C. Geddes; Mechanism of PVC Degradation, Rubber Chem. & Technol., **40**, [1] 107 (1967)
- 8) R. Salovey, H.E. Bair; Degradation of Polyvinylchloride, Polymer Preprint, **11**, [1] 230 (1970)
- 9) W. E. Dalm, G. R. Rister; An Accelerated Light Aging Study of Plastisized PVC Comparing Twin Carbon Arc with Xenon Arc, Tech. Papers ANTEL, **14**, 220 (1968)
- 10) J. Lyngaae-Jorgensen; Universal Calibration Method Applied to PVC and Study of Degree of Branching in This Polymer, J. Chromatographic Sci., **9**, June. 331 (1971)
- 11) R. Chujō, K. Maeda, K. Okuda, N. Maruyama and K. Hoshino; ESCA Spectra of Fluorine Containing Polymers and Their Relation to the Degree of Crystallinity, to the Surface Tension and to the content of Absorbed Gas, Die Makromol. Chem., **176**, 213 (1975)