Influence of pigments on degradation of polymers. IV.

UDC
678.019.3.536.49
667.622.004.1
678.746.22-1
678.744.335-1
678.745.32-134.622-b

Thermal degradation of polystyrene, polymethylmethacrylate and acrylonitrile-styrene copolymer.

TAKAHASHI Takemitsu, SUZUKI Kenichi, and ABE Morio*
Dainippon Ink and Chemicals Inc.

Abstract

Authors investigated the effect of pigments affecting on thermal decomposition of polystyrene, polymethacrylate and styrene-acrylonitrile resins being marketed at present, purposing at their mold-processing, by the measurement of change in weight, change of viscosity and by the change of resin structure.

1. STYRENE RESIN. In accordance with proceeding of thermal decomposition of the styrene resin, much quantities of the monomer were regenerated, decreasing the molecular weight with increase in the carbonyl radical and double bond in parallel. It was made clear that some additives such as pigments and others, according to the kind of the additives, greatly affected on the decomposition. As for the kind of pigments, for instance, red iron oxide and cadmium red etc. had promoting effect and on the other hand cobalt blue and cyanine blue etc. had suppressing effect. This cause was reduced, from investigation on the effect of each metallic salts, as that it came from a catalytic action of iron or cadmium etc., as metal, onto the decomposition of polymer. For activation energy of the decomposition, it was measured as 23.4 kcal for blank and as 22 kcal for the mixing of red iron oxide.

In case thermal decomposition in vacuo, the effect of additives was scarcely recognized. As for the effect on concentration of the additives, an increasing tendency was recognized in proportion with increase in the concentration, within range of 2 percent approximately, whereas the effect was recognized as comparatively smaller at more than that concentration.

2. METHACRYLATE RESIN. Thermal decomposition of this resin also proceeds while it decreases the weight and as the viscosity lowers, however, an effect different from the case of styrene resin was made clear wherein the thermal decomposition of the resin at constant temperature was decreased for the change after a certain interval of time from the commencement of decomposition, reaching to a limited step without going further, and it was also made clear that the pigments affected onto the degree of the step. Such pigments as cadmium yellow and red iron oxide etc. effected as promoter for the decomposition, and similar tendencies were also recognized for oxides, carbonates and sulfates containing the same type of metals under consideration. Such effects were scarcely recognized in case in vacuo.

3. ACRYLONITRILE-STYRENE COPOLYMER. In case decomposition of this copolymer, the effect of pigments could obtain from similar means under the same principle, and which made clear the effect of the pigments, being comparatively decreased, and the promotion effect was confirmed for red iron oxide and for cadmium red etc. containing iron and cadmium as metal. Difference was not recognized in that carried out in vacuo. Effect on pH with the pigments was not recognized.

In summary when compared the effect of pigments onto various type resins being marketed, the authors believe there exists minor problem in the practice as for the three kinds of resin reported in this paper, as compared with the kind of resins previously reported for polypropylene, polyacetal and polycarbonate which were more affected.

* Hasunetyo Itabashi-ku Tokyo, Japan.

報 文

プラスチックの劣化に及ぼす顔料の影響 (第4報)

スチレン樹脂, メタクリル樹脂, アクリロニトリル-

スチレン共重合樹脂の熱分解に及ぼす顔料の影響

高橋 武光*・鈴木 健一*・阿部 盛旺*

要 旨

市販のスチレン樹脂, メタクリル樹脂, スチレン-アクリロニトリル共重合樹脂の成型加工時を対称とした熱分解に及ぼす顔料の影響について検討した。さらにその原因を調べるために, 各顔料の組成金属の酸化物, 硫酸塩・炭酸塩についても同様な検討を行ない, 結局, 各樹脂の熱分解は顔料のもつ金属の種別として結論され, 上記三樹脂とも, 鉄, カドミなどを含む顔料すなわち, ベンガラ, カドミウムレッド・イエローなどが比較的促進作用をもつことが判明した。また, その影響度は, 前報¹⁻³⁾までに報告したポリプロピレン, ポリアセタールなどに比べて, 全般的に小さく, 実用加工上はさほど大きく問題にする必要のないことが結論された。

1. 緒 言

ポリスチレンの高温熱分解については古くから Tobolsky⁴⁾, Melville⁵⁾, Simha⁶⁾, Jellinek⁷⁾ らにより研究が行なわれ, いずれも熱分解に際して多量のモノマーを副生する典型的なラジカル連鎖解重合反応を示すことが認められ, その機構についてもかなり明らかにされている。

本報では, かかる熱分解に際して加工上の実用的見地から, ポリスチロール・ポリメチルメタクリレート・アクリロニトリル-スチレン共重合, 各々が使用顔料によってどの程度影響を受けるかについて検討し, 前報までに報告した各種高分子材料と比較したので以下に報告する。

2. 試 料

2.1 使用樹脂

樹脂は下記の射出成型用グレードのものを使用した。

ポリスチレン 三菱モンサント KK (HF-77)

ポリメチルメタクリレート 三菱レーヨン KK (M)

ポリアクリロニトリル-スチレン共重合 旭ダウ KK (766)

2.2 使用添加剤

顔料は表-1 に示す市販品をそのまま使用し, 各金属塩は試薬特級を用いた。

表-1 顔 料 組 成

色	一 般 名	組 成
レ ッ ド	カドミウムレッド	CdS+CdSe
イ エ ロ ー	カドミウム イエロー	CdS
イ エ ロ ー	クロームイエロー	PbSO ₄ ·PbCrO ₄
ブ ラ ウ ン	ベ ン ガ ラ	Fe ₂ O ₃
バイオレット	コバルト バイオレット	Co ₃ (PO ₄) ₂
ホ ワ イ ト	チタンホワイト	TiO ₂ (rutil)
ブ ラ ッ ク	カーボンブラック	C
ブ ル ー	銅フタロシアニン ブルー

2.3 試料調整

試料作成法は上記各樹脂を微粉砕し, 顔料などの添加物を2%加えかくはん後, 塩化メチレン 10% 溶液として副反応を防ぐため厚さ 0.1mm の薄いフィルムを作り, 60℃ 真空乾燥により完全に溶媒を除去し熱分解の試料とした。

昭 40.7.9 受理

* 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区蓮根町 3-24

3. 実験方法

3.1 重量変化

空气中の熱分解はギャーオーヴンを使用した。真空中の熱分解は電気炉中で N_2 置換後系内を 2mmHg に保って行なった。試料はすべてガラス板上で熱分解させた。

また、熱テンピンを並用し同時に定量を行ない比較した。

3.2 粘度変化

溶媒として塩化メチレンを用いオストワルド粘度計にて常法により測定を行なった。

3.3 構造変化

分解残渣を塩化メチレンに溶かし、食塩板上に皮膜を作り赤外吸収スペクトルによりカルボニル基、およびビニル二重結合を標準バンドと対比させ吸収強度を求めた。

4. 実験結果および考察

4.1 ポリスチレン

ポリスチレンは熱分解に伴ってモノマーを多量に復生し、重量減少をしていくが、添加剤の種類によってもかなり大きく影響することが判明した。

図-1 ポリスチレンの熱分解に伴う重量減少速度に及ぼす顔料の影響

図-1 は、各顔料 2% を含む厚さ 0.1mm のフィルムについて、250°C、空气中熱分解に伴う重量変化度を示した結果であり、顔料の種類によりかなり異なり、ベンガラ、カドミウムレッドなどが、重量減少を促進し、これに対し、コバルト・シアニブルーなどが比較的抑制している。

この重量減少と残留ポリマーの分子量変化率との関係を求めると図-2 のようになり、分解に伴って分子量が低下していくことがわかる。また赤外吸収スペクトルか

図-2 重量減少率と残留ポリマーの分子量変化率との関係

らの構造変化としてのカルボニル基、ビニル二重結合の増加傾向および熱テンピンによる分解開始温度からも図-1 の結果と全く同様の傾向が得られた。これらの各結果より重量減少速度を測定することにより容易に熱分解の度合を直接評価できることが判明した。

図-3 ポリスチレンの熱分解に及ぼす金属酸化物の影響

図-3 は各顔料の影響の原因を調べるために金属の氧化物について、図-1 と対比させた重量変化に対する影響を調べた結果であり、金属としての鉄・カドミウムなどの促進作用が顔料と対応して説明できる。

これらの重量減少速度を各温度について調べると図-4 の結果が得られ、常法により活性化エネルギーを求めると表-2 のようになり、顔料の差も幾分認められたが、同表に示した他樹脂ほど大きくはない。なお、ブランクの値は、井上⁸⁾の求めた 28kcal, Melville の 30kcal, Jellinek の 26kcal に比べて空气中での熱分解のため低い値となった。図-5 は 320°C 真空中熱分解における重

図-4 温度の影響

表-2 活性化エネルギー

添加物	樹脂	ポリスチレン	ポリプロピレン	ポリカーボネート
ブランク		23.4	29.9	21.7
Fe ₂ O ₃		22.0	24.0	18.0
PbO ₂		24.0	29.0	10.5
CuO		24.5	18.4	11.0
CdO		23.0	36	12.0

図-5 ポリスチレンの真空中熱分解に及ぼす金属酸化物の影響

量減少速度を追跡した結果であり、全体的に速度は小さく、また、空气中において促進作用の大きかった添加剤の影響もほとんど認められなかった。これらはポリスチレンの熱分解がすでに報告した各ポリマーと同じく酸素の存在において、非常に促進され、また、顔料その他の

添加剤の影響が酸素の存在において、分解の過程に生ずるパーオキシ種の分解促進に対して大きく働いていることが考えられる。

添加剤の濃度の影響については、各ポリマー共概略2%までは濃度に比例して大きくなる傾向にあるが、それ以上では濃度の増加の割には小さいことが認められた。

4.2 ポリメチルメタアクリレート

ポリメチルメタアクリレートの熱分解は比較的温和な温度(約300°C以下)ではポリマー分子の末端にある二重結合に近接したC-C結合の切断によって始まるいわゆるend initiationであり、より高温では高分子連鎖の任意結合についてのrandomなinitiationが並行して起こると考えられており、たやすくモノマーを放出して分解が進行する。

古くGrassie⁹⁾, Melville, Madrosky¹⁰⁾らにより多くの研究がなされ、一般的にいて、ポリスチレンよりはるかに低い温度で激しくモノマーを放出するが、その生成速度は時間と共に急激に低下するものと報告されている。

図-6 メタクリル樹脂の熱分解に及ぼす顔料の影響

まず熱分解に伴って進行する重量減少速度に及ぼす顔料の影響を空气中、分解温度250°Cで求めてみると図-6の結果となり、顔料無添加物に比し、添加顔料の差によってかなり異なっていることがわかり、カドミイエロー・ベンガラなどの促進作用が伺える。さらに、この重量減少の割合と分子量の低下度、および熱テンピンによる分解開始温度との関係についても前述スチロール樹脂と同様きれいな相関が得られた。

図-7は使用顔料と対比した金属酸化物の混入影響を示した結果であり、図-6の顔料影響との明らかな相関が認められた。さらに、炭酸塩・硫酸塩についても同様な傾向が得られた。また、これらの分解曲線を見ると、分解初期において重量減少は著しく、ある一定の時間をすぎると、ほとんど変化は少なくなり、分解は完全には行なわれず、ある一定の温度での熱分解は、一定段階ま

図-7 メタクリル樹脂の熱分解に及ぼす金属酸化物の影響

でしか進行しないことがわかる。これはメチルメタクリレートは、もともと出発物質中にこのような低温では分解しにくいポリマーの存在すること、および、解重合連鎖の停止において一部はこの温度で安定なポリマーに変わることが考えられ、この度合が、添加物の種類によって異なってくることがわかり、すなわち、ブランクに対し、分解促進作用をもつ顔料の混入によってはある一定のより高温での熱分解に等しくなるものと考えられる。

図-8 メタクリル樹脂の真空中熱分解に及ぼす金属酸化物の影響

ふんいきの影響については、図-8 は分解温度 250°C 真空中における重量減少速度に及ぼす金属酸化物の影響であるが、ほとんど差はなく、全体的にも小さく、前報にて報告したポリマーと同様に酸素の存在において、より進行されることがわかる。

4.3 アクリロニトリル-スチレンコポリマー

アクリロニトリル-スチレンコポリマー (AS樹脂) の熱分解に及ぼす顔料の影響も前述したスチロール・メタクリル樹脂と同じ考え方により求めることができる。

図-9 は、300°C、空气中熱分解に及ぼす各種顔料の影響を求めた結果であり、比較的影響は小さいが顔料の差

図-9 AS樹脂の熱分解に及ぼす顔料の影響

図-10 AS樹脂の熱分解に及ぼす金属酸化物の影響

は明らかに認められた。図-10 は同じく金属酸化物についての結果であり、両者の相関が認められ、すなわち、促進する顔料として、鉄を含むベンガラ、カドミを含むイエローなどである。さらにアクリロニトリルの影響を考慮して、試料 pH の影響をカーボンブラックの pH の異なるものについて調べたが、図-11 のように認められなかった。

図-11 AS樹脂の熱分解に及ぼすカーボンブラック pH の影響

図-12 AS樹脂の真空中熱分解に及ぼす金属酸化物の影響

図-12 は分解温度 320°C 真空中における結果であり、全体的に分解度は小さく、添加物の影響はほとんど少ないことがわかった。

図-13 スチレン樹脂の熱分解に及ぼす各金属化合物の影響

図-14 メタクリル樹脂の熱分解に及ぼす各金属化合物の影響

5. 結 論

1. スチレン樹脂・メタクリル樹脂・AS樹脂共成型加工時を対称とした温度で空気中の熱分解においては、顔料の影響が明らかに認められた。
2. 分解を促進する顔料は顔料中に何らかのかたちで含有する金属の種類によって説明できる。
3. 金属の影響は、顔料とそれに含まれている金属の酸化物・炭酸塩・硫酸塩と化合形態が異なっても、その影響度は図-13・図-14・図-15に示すように同一傾向が得られることにより順位づけられた。

図-15 AS樹脂の熱分解に及ぼす各金属化合物の影響

4. すなわち、顔料としては、これらの各樹脂共通に表-3に示すように鉄を含むベンガラ、カドミウムを含むカドミイエロー、レッドなどが促進効果があり、コバルト、鉛などの影響は少ない。また、銅を含むフタロシアンブルーがむしろ重量減少速度に対し抑制効果のあ

表-3

影響度	スチレン樹脂		メタクリル樹脂		A S 樹脂	
	顔 料	金属	顔 料	金属	顔 料	金属
↑ 影 響 度	ベンガラ	Fe		Fe	ベンガラ	Fe
	カドミ	Sn	カドミ	Sn	カドミ	Sn
	レッド	イイエロー	Sn	イイエロー	イイエロー	Sn
	カドミ	Cd	ベンガラ	Ti	カドミ	Cd
	イイエロー	Cr	カドミ	Cr	レッド	Ti
	酸化クローム	Cr	レッド	Cd	チタン白	Ti
	黄鉛	Co	黄鉛	Pb	黄鉛	Pb
	コバルト	Pb	コバルト	Co	コバルト	Cr
	バイオレット	Pb	バイオレット	Co	バイオレット	Co
	フタロシアンブルー	Cu	フタロシアンブルー	Cu	フタロシアンブルー	Cu

表-4

影 響	ポリカーボネート				ポリアセタール		ポリプロピレン		ポリ塩化ビニル	
	顔 料			金属	顔 料	金属	顔 料	金属	顔 料	金属
	一 般 名	pH	含有 金属							
↑ 影 響 度	黄 鉛	5.4	Pb	Pb	ミネラル バイオレット	Pb	ミロリブルー	Cu	ペンガラ	Zn
	フタロシアニン ブルー	5.6	Cu	Cu	カーボン-2	Cu	フタロシアニン グリーン	Co	チタン白	Fe
	カーボン ブラック-1	8.1	—	Cd	黄 鉛	Cd	コバルトブルー	Fe	コバルトブルー	Hg
	カドミエロー	6.0	Cd	Sn	フタロシアニン ブルー	Ti	コバルト バイオレット	Mn	コバルト バイオレット	Co
	カドミレッド	6.0	Cd	Al	フタロシアニン グリーン	Fe	ミネラル バイオレット	Cr	ミロリブルー	Cu
	フタロシアニン グリーン	5.2	Cu	Ti	ペンガラ	Zn	ペンガラ	Al	フタロシアニン ブルー	Cr
	ミネラル バイオレット	2.9	Mn	Mn	カドミレッド	Al	群 青	Ti	フタロシアニン グリーン	Ti
	チタン白	5.8	Ti	Fe	カドミエロー	Mn	酸化クローム	Zn	カドミレッド	Sn
	ペンガラ	5.0	Fe	Cr	チタン白	Cr	チタン白	Pb	黄 鉛	Al
	群 青	5.6	Al	Zn	コバルト バイオレット	Co	黄 鉛	K	酸化クローム	Mn
	コバルト バイオレット	5.7	Co	Co	酸化クローム	K	スレンブルー	Cd	群 青	Cd
	クローム グリーン	5.5	Cr	K	コバルトブルー	Na	カドミレッド	Na	カーボン-2	Pb
	カーボン-2	3.7	—	Na	カーボン-1	Ba	カーボン-1 " -2	Ba	カーボン-1	Ba
備考	アルカリ性・水分				酸 性					

ることは、表-4 に示す前報までに報告した各他樹脂と異なり銅の特異な触媒作用によるものと考えられる。

5. これら促進作用も酸素の存在しないふんいきでは、影響が小さく酸素の存在下において生ずるパーオキシドの分触に対して大きく影響するものと考えられる。

6. 総合的に市販各種樹脂に対する顔料の影響を比較した場合には、本報における3樹脂に対しては比較的小さく実用上さほど大きくは問題にする必要はないと考えられる。

文 献

- 1) 高橋武光・鈴木健一：日本化学会第 15, 16 年会
- 2) 高橋武光・鈴木健一：高化誌, 21, 487~504 (1964)

- 3) 高橋武光・鈴木健一：高分子学会第 13 年会
- 4) A. V. Tobolsky, H. S. Taylor : J. A. C. S., 67, 2063 (1945)
- 5) N. Grassie, H. W. Melville : Discussion of Far. Soc., 2, 378 (1947)
- 6) R. Simha, L. A. Wall : J. Polym. Sci., 5, 615 (1950)
- 7) H. H. G. Jellinek : J. Polym. Sci., 3, 850 (1948)
- 8) 井上良三・大内重男：高化誌, 10, 387, 12, 26 (1955)
- 9) Grassie Melville : Poc. Poy. Soc., A 199, 1 (1949)
- 10) Madrosky et al., : J. Polym. Sci., 11, 49 (1953) (日本化学会第 18 年会において報告)