

ポリ塩化ビニルの熱劣化評価方法に関する検討

香 川 信 之
永 田 公 俊

A New Evaluation Method for the Thermal Degradation of Poly (Vinyl Chloride)

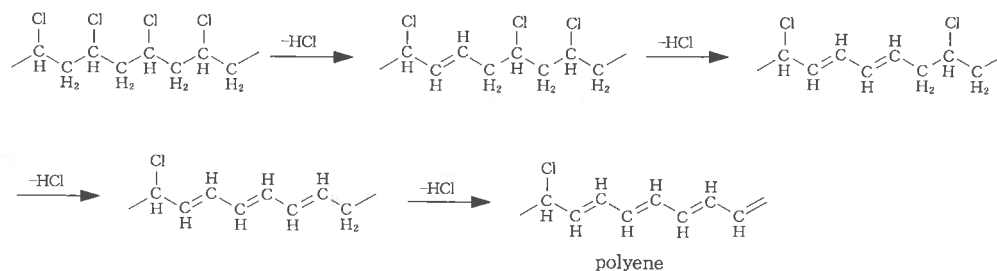
Nobuyuki KAGAWA
Masatoshi NAGATA

A new evaluation method for the thermal degradation of poly (vinyl chloride) (PVC) has been developed. PVC is degraded in a hot solvent to form the polyene structure in polymer chains under the liberation of hydrogen chloride. The degrees of polyene structure formation and dehydrochlorination can be evaluated continuously and in parallel. The former was determined by measuring the amount of liberated hydrogen chloride by an electric conductivity detector and the latter by measuring the absorbance of PVC in solution by multi wavelength detector. Dehydrochlorination was not detected in the degradation of PVC containing a heat stabilizer, since hydrogen chloride is trapped by the stabilizer.

1. 緒 言

ポリ塩化ビニル (PVC) は、各種用途に最も広く利用されている高分子材料の1つである。しかしPVCは、その熱分解温度と加工温度が近いため、成形加工時に熱劣化しやすいという欠点を有している。PVCの熱劣化機構に関しては、これまで詳細な研

究がなされており¹⁻⁶⁾、**scheme 1**の反応が生じることが明らかになっている。ここで生じた共役二重結合連鎖をポリエンと呼び、その連鎖長が長いほど長波長の光を吸収する。ポリエン連鎖長と吸収波長との関係⁷⁻¹⁰⁾を**Fig. 1**に示すが、熱劣化を生じたPVCが着色する原因としては、連鎖長が8以上のポリエンが生成し、可視光を吸収するためであると考えられる。従っ



Scheme 1

て、PVCの熱劣化抑制や、熱劣化の評価方法に関する研究は非常に重要となっている。

PVCの熱劣化評価の研究に関しては、以下の3種類に大別される。(1)PVCを不活性ガス気流中で直接加熱して、発生した塩酸量を連続的に測定する研究^{11)・12)}、(2)PVCを溶媒に溶解させ、PVC溶液を加熱して、発生した塩酸量を測定する方法¹³⁻¹⁵⁾、(3)一定条件で加熱したPVCを溶媒に溶解させ、その紫外・可視吸収変化から、生成したポリエンについて考察する研究⁷⁻¹⁰⁾である。これらの中で、(1)については、PVC粉体の粒径が脱塩酸量に影響したり¹²⁾、あるいは安定剤共存系での安定剤の分散性が脱塩酸に影響を及ぼす可能性が考えられる。(2)は、この欠点を改良したもので、PVCを溶媒に溶解させるため、試料形状や添加剤の分散不均一性といった問題点が解決されている。

(3)については、吸収波長と吸収強度から、熱劣化したPVCのポリエン構造を直接推定できるが、ポリエンの構造変化を観察するためには、時間を変えて熱劣化させたPVC試料を多数用意する必要がある。このため、連続的かつ詳細にポリエン構造を測定した例は見あたらない。

そこで本研究では、溶媒中でのPVCの熱劣化に伴う脱塩酸と、ポリエン構造変化を同時かつ連続的に測定する方法について検討を行った。

2. 実験

(1) 装置

本研究で試作した装置をFig. 2に示す。本装置では、前述の(2)と同様、PVCを溶媒に溶解した状態で加熱

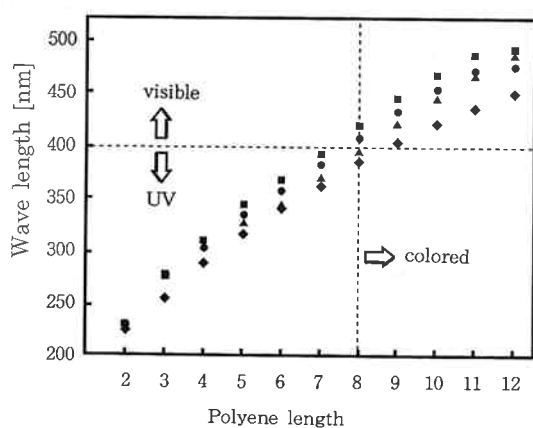


Fig. 1 Relationship between polyene length and absorbed wave length.

■ : by ref. 7), ● : by ref. 8), ▲ : by ref. 9), ◆ : by ref. 10)

を行う。PVC溶液を加熱する容器 a はガラス製であり、周囲にヒーター b を配置し、スターラー c によって溶液を均一に攪拌した。また上部には揮発した溶媒を環流するためのガラス製冷却管 d を接続した。予めプレヒーター e で加熱したキャリアガス f を溶液中に吹き込むことにより、熱劣化によって発生した塩酸はキャリアガスと共に系外へ追い出され、ビーカー g 中の純水に吸収させた。そして塩酸を吸収させた水の電気伝導度を電気伝導度計 h (東亜電波製CM-40S) を用いて連続的に測定することにより、脱塩酸量に換算した。

脱塩酸測定と同時に、PVC溶液は、液体クロマトグラフ用ポンプ i (東ソー製CCPD) によって用いて吸い上げられ、多波長検出器 j (ヒューレットパッカード製1040A) に導入され、再び加熱容器に戻された。このようにPVC溶液を循環させることによって、連続的にPVC溶液の紫外・可視吸収測定を可能とした。

(2) 試料及び試薬

試料は、東ソー製で重合度700のPVCを用いた。溶媒としては、市販の1-クロロナフタレン(東京化成工業製)を減圧蒸留により精製したものをを用いた。

安定剤共存系での検討を行うために、安定剤として、ジブチルスズマレート(和光純薬工業製)を用いた。

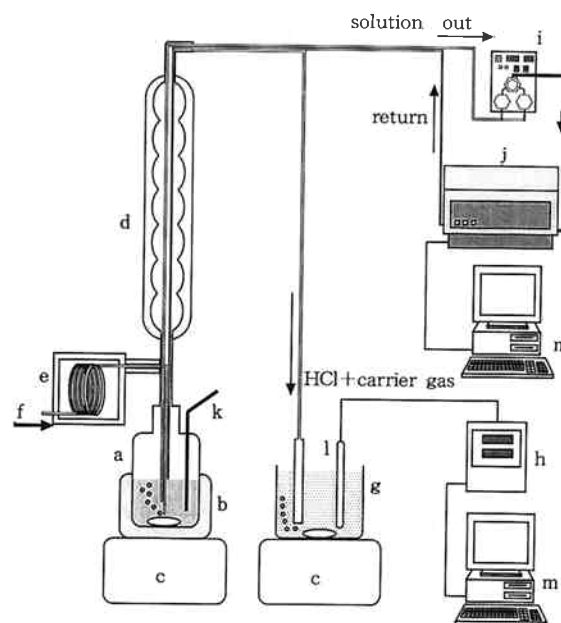


Fig. 2 Schematic model of the apparatus.

a: reactor, b: heater, c: magnetic stirrer, d: reflux condenser, e: oven, f: carrier gas, g: beaker, h: electric conductance detector, i: pump, j: multi wave length detector, k: thermocouple, l: electrode, m: computer

Table 1 Measurement conditions.

Temperature	170°C
Solvent	1-chloronaphtalene 40ml
Sample weight	200mg
Carrier gas	N ₂ , air, or O ₂ flow rate=100ml/min
Solution flow rate	1ml/min
Measured wave length	350-650nm

Table 2 Results of solvent selectivity.

	bp (°C)	solubility of PVC	absorbed wave length (nm)	heat stability*	the other factor	judgement
1,2,4-trichlorobenzene	213	soluble	200-320	unstable		×
nitrobenzene	210	soluble	—**	—**	yellow itself	×
dodecane	213	insoluble	—**	—**		×
decahydronaphtalene	187	—**	—**	—**		×
p-dinitrobenzene	299	—**	—**	—**	solid state at room temp.	×
dibutylphthalate	340	soluble	200-310	unstable	too higher viscosity	×
1-chloronaphtalene	259	soluble	200-350	stable		△
o-dichlorobenzene	181	—**	—**	—**		×
cyclohexanon	156	—**	—**	—**		×

* : UV was measured after heating two hours at 180°C while bubbling air.

** : did not be measured

〔3〕 測 定

今回用いた測定条件をTable 1に示す。PVC粉体試料は、加熱容器aと冷却管dを切り離して投入する。しかし粉体形状のままでは、投入の際に飛散により容器内壁に付着して測定誤差を生じる恐れがあるため、予め錠剤成型用プレスを用いて固めた後に投入した。尚、この方法においても、PVCは投入直後に溶解することは確認した。

試料投入と同時に加熱容器aと冷却器dを元通り接続し、測定を開始する。ここで、PVCの熱劣化と試料溶液の紫外・可視測定に約30秒タイムラグを生じるが、脱塩酸速度から殆ど無視できる範囲内と考えられるため、これを無視した。

キャリアーガスとしては、窒素、空気、又は酸素を用い、熱劣化に及ぼす酸素の影響についても検討を行った。

安定剤共存系の検討の場合は、PVC投入直前に、溶媒で希釈した一定量のジブチルスズマレートを追加した。

3. 結果及び考察

〔1〕 溶媒の選定

溶媒中でのPVCの脱塩酸の検討には、種々の溶媒

が用意されている^{13,15)}。しかし、今回は脱塩酸と同時に紫外・可視吸収変化も測定するため、沸点が高く、熱安定性に優れているばかりでなく、溶媒自身に紫外・可視吸収がないことが必要である。そこで、文献に用いられている溶媒を参考に、1,2,4-トリクロロベンゼン、ニトロベンゼン、ドデカン、デカヒドロナフタレン、パラジニトロベンゼン、フタル酸ジブチル、1-クロロナフタレン、オルトジクロロベンゼン、シクロヘキサノン候補として、可能性を検討した。結果をTable 2に示す。比較的低い温度での検討では、測定に長時間を要することから、測定温度を170°Cとし、この温度での測定に使用可能な溶媒として、溶媒の沸点を200°C以上に限定した。この理由は、沸点が200°C以下であると、冷却管では凝集しきれずに系外へ出てしまうためである。

この結果、今回の検討では沸点が200°C以上で熱安定性に優れ、かつ紫外・可視吸収を有しない溶媒を見つけることができなかった。そこで、200~350nmに吸収波長を有するが、最も熱安定性に優れている1-クロロナフタレンを今回の溶媒とした。

〔2〕 窒素中でのPVCの熱劣化

窒素をキャリアーガスとした場合の脱塩酸曲線をFig. 3に示す。脱塩酸量は、加熱時間と共にほぼ直線

的に増加している。この傾向は、これまで報告されている粉体の脱塩酸¹²⁾、および溶液中での脱塩酸¹³⁻¹⁵⁾の結果と一致する。

加熱時間が30、60、90、及び120分での吸光度をFig. 4に示す。ここで図中のn値は、ポリエチレン鎖長を示し、矢印位置は、ポリエチレン鎖長nの吸収波長を示す。これらの値は、文献値¹¹⁻¹⁴⁾(Fig. 1)から推定した。また、今回用いた溶媒である1-クロロナフタレンは、350nm以下の波長を吸収するため、5連鎖以下のポリエチレンの情報に関しては得ることができず、今回の検討では連鎖長が6~18のポリエチレンについて観察可能となった。Fig. 4から、加熱時間の増加に伴って吸光度が増加し、全てのポリエチレンが生成、増加していくことが確認された。

代表的な波長における吸光度の時間変化をFig. 5に示す。この結果から、比較的短波長の吸収、即ち短いポリエチレンは脱塩酸曲線(Fig. 3)と同様に増加するのに対し、長波長の吸収、即ち長いポリエチレンほど加熱後半に増加が緩やかになる傾向を示している。

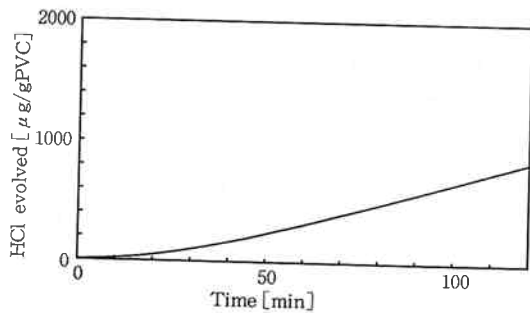


Fig. 3 The dehydrochlorination curve of PVC in 1-chloronaphthalene with bubbling N_2 at $170^\circ C$.

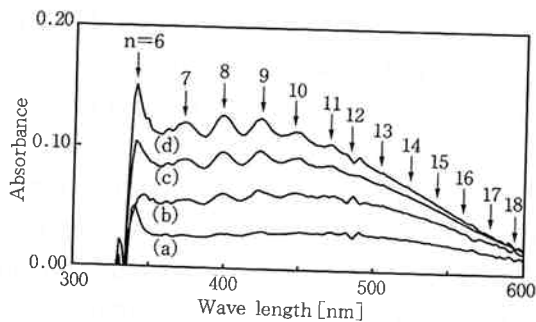


Fig. 4 UV-visible spectrum of degraded PVC in 1-chloronaphthalene with bubbling N_2 at $170^\circ C$. The n values in figure are chain numbers of polyene.

(a)30min., (b)60min., (c)90min., (d)120min.

[3] PVCの熱劣化に及ぼす酸素の影響

キャリアーガスに窒素、空気、又は酸素を用いた場合の脱塩酸曲線をFig. 6に示す。Fig. 6では、キャリアーガスの種類によらず、ほぼ同様の脱塩酸挙動を示している。PVCのガス気流中での脱塩酸量は、酸素の有無に大きく影響されることが報告されている²⁾が、溶媒中での脱塩酸の場合には、キャリアーガスの種類に影響されないという報告¹¹⁾がされている。今回もBengouthら¹⁴⁾と同様の結果が得られており、PVCの脱塩酸反応機構は、ガス気流中での場合と、溶媒中での場合とは異なることが予想されるが、詳細に関しては明らかではない。

キャリアーガスを空気とした場合、及び酸素とした場合の紫外・可視吸収変化をFig. 7及びFig. 8に示す。Fig. 5 (キャリアーガスは窒素)、Fig. 7、及びFig. 8を比較すると、キャリアーガス中の酸素濃度が増加するにつれて全体的に吸光度が低くなる傾向にある。キャリアーガス中に酸素が存在することによって、脱塩酸

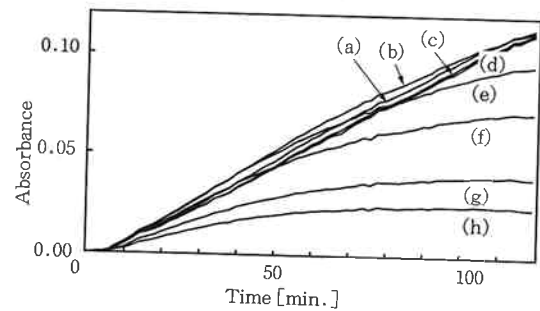


Fig. 5 Relationship between UV-visible absorbance of degraded PVC in 1-chloronaphthalene with bubbling N_2 at $170^\circ C$ and time.

(a)360nm, (b)380nm, (c)400nm, (d)440nm, (e)480nm, (f)520nm, (g)560nm, (h)590nm

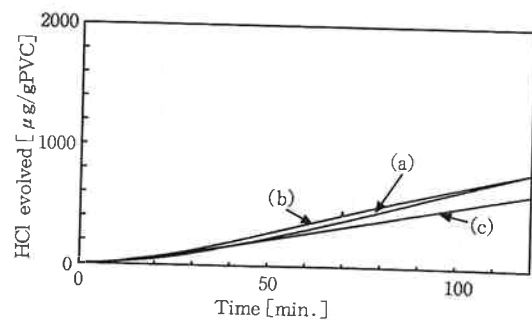


Fig. 6 The dehydrochlorination curves of PVC in 1-chloronaphthalene at $170^\circ C$.

(a) bubbling N_2 , (b) bubbling air, (c) bubbling O_2

挙動はほぼ一定であるにもかかわらず、ポリエチン生成が抑制されていることが明らかとなった。この原因としては、酸素によってPVC分子の切断反応が生じた可能性と、二重結合への酸素の付加反応が生じてポリエチン構造が分断された可能性が考えられる。

〔4〕 安定剤共存系でのPVCの熱劣化

今回の検討では、キャリアーガスを窒素とし、PVCの熱安定剤として最も一般的なスズ系安定剤共存系での検討を行った。PVCに対し、安定剤であるジブチルスズマレートと0、0.05、0.1、0.15wt%添加した場合の脱塩酸曲線をFig. 9に示す。安定剤量が增加するにつれて、脱塩酸曲線の立ち上がり開始時間が増加する傾向を示す。しかし、その後の傾きは安定剤の添加量によらずほぼ等しい。

ジブチルスズマレートと0.15wt%添加した系での

紫外・可視吸収変化をFig. 10に示す。Fig. 10とFig. 5(安定剤0 wt%の場合)を比較した場合、安定剤を添加することによって、全体的な吸光度は低くなっているが、脱塩酸曲線 (Fig. 9(d)) とは異なり、加熱開始直後から吸光度は増加し始めており、加熱開始と共にポリエチンが生成することが確認された。このような安定剤共存系でのPVCの熱劣化挙動についてFig. 11のように考察した。

PVCの加熱開始 (Fig. 11(1)) と共に熱劣化により脱塩酸反応が生じてポリエチンが生成するが、生成した塩酸はジブチルスズマレート分子と反応してしまうため、反応系外には放出されず、脱塩酸として検出されない (Fig. 11(2))。そしてその時間は安定剤の添加量に依存する。やがて安定剤が飽和した後、塩酸が系外に放出

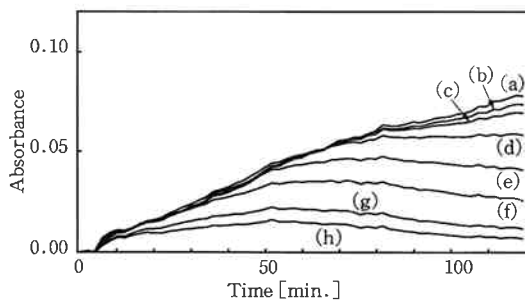


Fig. 7 Relationship between UV-visible absorbance of degraded PVC in 1-chloronaphthalene with bubbling air at 170°C and time.
(a)360nm, (b)380nm, (c)400nm, (d)440nm, (e)480nm, (f)520nm, (g)560nm, (h)590nm

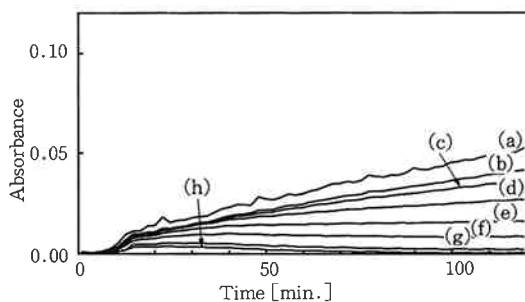


Fig. 8 Relationship between UV-visible absorbance of degraded PVC in 1-chloronaphthalene with bubbling O₂ at 170°C and time.
(a)360nm, (b)380nm, (c)400nm, (d)440nm, (e)480nm, (f)520nm, (g)560nm, (h)590nm

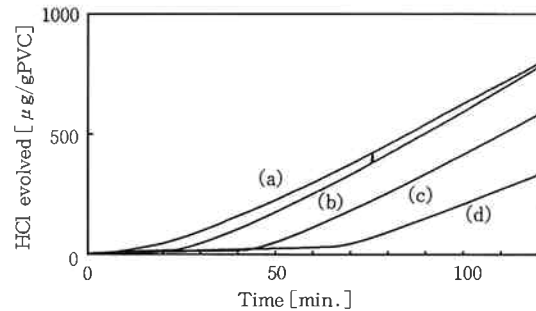


Fig. 9 The dehydrochlorination curves of PVC with dibutyltinmaleate in 1-chloronaphthalene with bubbling N₂ at 170°C.
(a)dibutyltinmaleate 0 wt%, (b)0.05wt%, (c)0.1wt%, (d)0.15wt%

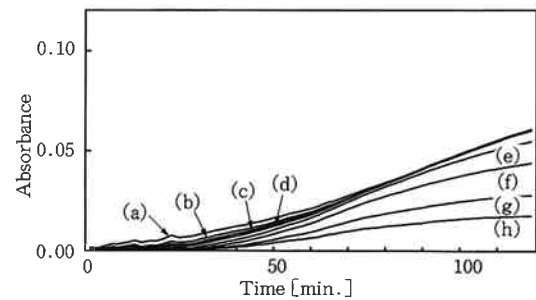


Fig. 10 Relationship between UV-visible absorbance of degraded PVC with dibutyltinmaleate 0.15wt% in 1-chloronaphthalene with bubbling N₂ at 170°C and time.
(a)360nm, (b)380nm, (c)400nm, (d)440nm, (e)480nm, (f)520nm, (g)560nm, (h)590nm

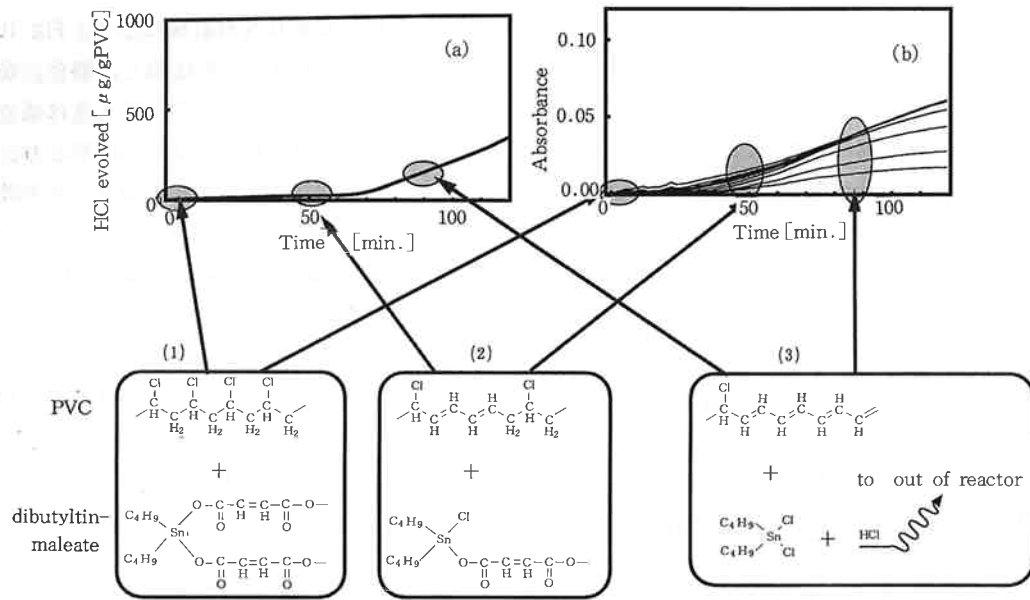


Fig. 11 Schematic model of degraded PVC with dibutyltinmaleate 0.15%.

(a) dehydrochlorination curve, (b) UV-visible absorbance curve

(1) : start of heating, (2) : mediate time, (3) : latter time

され、脱塩酸として検出される (Fig. 11(3))。従ってこの状態では、添加した安定剤の添加量は脱塩酸に影響を与えないため、脱塩酸曲線の傾きが等しくなると考えられる。

4. まとめ

本法は、脱塩酸測定と紫外・可視吸収測定を同時かつ連続的に行うことができ、PVCの熱劣化を評価する上で、重要な情報を与えることが可能である。溶媒中のPVCの熱劣化では、脱塩酸量はキャリアガス中の酸素濃度に影響されないが、ポリエンが減少することが明らかとなった。また、安定剤共存系においては、従来のような脱塩酸測定だけでは明らかにできないポリエン生成、安定剤によるトラップが観察でき、本法は非常に有効な手段であると考えられる。

5. 参考文献

- 1) A. A. Yassin, M. W. Sabaa, *J. Macromol. Sci. C*, **30** (3 & 4), 491-558 (1990)
- 2) 近畿化学協会ビニル部会編, “ポリ塩化ビニル—その基礎と応用”, 日刊工業新聞社, 260-325 (1988)
- 3) 近畿化学工業界ビニル部会編, “ポリ塩化ビニル—その化学と工業”, 朝倉書店, 94-111 (1966)

- 4) W. C. Geddes, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 177-216 (1967)
- 5) 山田 桜, 近藤勝彦, 塩ビとポリマー, **20**, (12), 10-20 (1980)
- 6) 山口金哉, プラスチックス, **37**, (5), 106-112 (1986)
- 7) W. C. Geddes, *Eur. Polym. J.*, **3**, 747-765 (1967)
- 8) G. Parma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2485-2501 (1972)
- 9) K. Mitani, T. Ogata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3205-3217 (1974)
- 10) V. D. Braun, M. Thallmaier, *Macromol. Chem.*, **99**, 59-75 (1966)
- 11) K. B. Abbas, E. M. Sorvik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3567-3576 (1973)
- 12) 永田公俊, 前田進悟, 分析化学, **44**, (1), 79-82 (1995)
- 13) Z. He, X. Hu, G. Sun, *Polym. Degradation Stab.*, **24**, (2), 127-135 (1989)
- 14) W. I. Bengouth, H. M. Sharpe, *Macromol. Chem.*, **66**, 31-44 (1963)
- 15) T. van Hong, M. Bert, *Polym. Degradation Stab.*, **16**, 35-45 (1986)



著 者

氏名 香川 信之
Nobuyuki KAGAWA
入社 昭和62年4月1日
所属 四日市研究所
物性分析研究室
主任研究員



著 者

氏名 永田 公俊
Masatoshi NAGATA
入社 昭和61年11月1日
所属 四日市研究所
企画管理室
主任研究員