

ポリスチレンの光劣化

羽原 哲志・橋本 次雄・赤間 忠司・長田 英世

Photochemical Degradation of Polystyrene.

Tetsushi HABARA
Tsuguo HASHIMOTO
Tadashi AKAMA
Hideyo OSADA

We investigated the mechanism of the photochemical degradation of polystyrene from view points of the effects of wave lengths of light source and surrounding atmospheres on polystyrene, depolymerization reaction, degree of crystallization, photo electric conductivity of polystyrene, and chemical analysis of decomposition products.

The degradation of polystyrene is caused by the wave lengths of 2650Å and 2700~2800Å. Being irradiated by above mentioned wave lengths, the carriers (radicals) are produced in polystyrene. In O_2 , these carriers react with O_2 and hydroperoxides will be produced. These products are unstable under this condition, and decompose into the some compounds composed of functional groups such as carbonyl, hydroxyl and double bond. In N_2 , carbonyl and hydroxyl groups are not detected. So the mechanism in N_2 is different from that in O_2 . Also, the depolymerization, crystallization, and cross-linking are occurred at the same time. The cross-linking detected from the toluene insoluble matters and increasing of degree of crystallization detected from X-ray analysis may be cause of cracking, and the formation of double bond and depolymerization may be cause of discoloration.

The rate of degradation in O_2 is faster than that in N_2 , so the O_2 molecules accelerate the photo degradation of polystyrene.

1 序 論

ポリスチレンは広い用途を持つプラスチックで、すぐれた加工性と経済性を持つ代表的な熱可塑性ポリマーとして多量生産され需要も急増しつつあるが、種々の条件下で主鎖の崩壊を主とした、着色劣化現象を起こす。この崩壊の程度は加えた条件により異なり、例えば厳しい劣化条件を連続して加えるならば究極では構成単位のスチレン分子にまで分解される⁽¹⁾、また着色、亀裂等の現象が随伴して生じ、品質の低下が認められる⁽²⁾。

一般に劣化の現象としては(1)熱劣化、(2)酸化劣

化、(3)紫外線劣化、(4)放射線劣化、(5)機械的劣化、等が考えられるが、この中で実用に際して最も影響を及ぼすと見られる酸化劣化を中心とした、紫外線劣化過程を主としてX線分析による結晶化度の変化、粘度測定による主鎖崩壊の過程、及び光電導性の変化によるラジカル生成の機構等について考察し、光劣化機構を解析した結果について報告する。

1 実 験

1 測定試料

ポリスチレン (平均分子量, 約 20×10^4) はA

社製の 120°C 、熱重合のものを用いた。このポリスチレンのトルエン溶液をガラス板上でアプリケーションを用いて製膜し、所定の厚さのフィルムを作り減圧デシケータ内で約1週間乾燥の後、測定に用いる。

ii 光源

照射光源は東芝製 H400F、及びナショナル製殺菌灯 L-10 で 2500\AA 附近に主波長を持つものを用いた。シュウ酸ウラニル光量計⁽⁴⁾で測定した結果では、光源からの距離 10cm、波長 2540\AA として $0.64\text{cal/cm}^2\cdot\text{hr}$ である。

iii 測定機器

赤外分析は島津製簡易赤外分析装置、X線分析には理学電機製X線分析装置、紫外吸収には島津製光電分光器を用いた。また電気伝導度測定には Fig-1 の如き装置を用い、主として表面伝導を測定する。

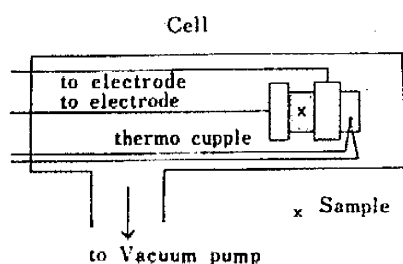
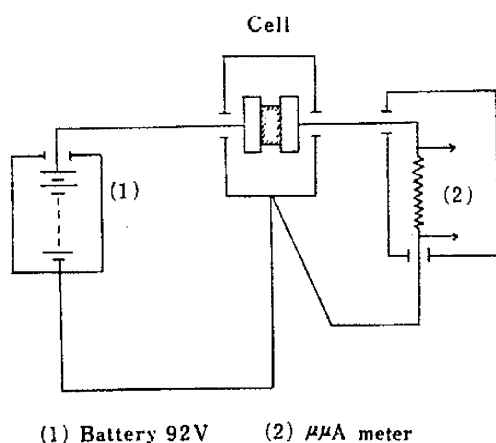


Fig. 1 Apparatus for electric conductivity measurement

重合度測定にはオストワルド粘度計を用いて極限粘度を求め、生成二重結合の定量は常法⁽⁴⁾によりヨウ素価を測定する。

II 実験結果

ポリスチレンの劣化については多数の研究報告があるが⁽⁴⁾、その主な論旨はスチレン構造は(1)ベンゼン環、(2)1個の水素原子を有する第三級炭素とそれが結合するベンゼン環、(3)2個の水素をつけたメチレン構造を有する第二級炭素からなり、C-H 結合エネルギーについては第三級炭素の C-H 結合エネルギーは第二級、及び第一級炭素の C-H 結合エネルギーより小さく、また二重結合の α 位につく炭素の反応性により前述(2)の条件の第三級炭素が空気中の O_2 との反応により Hydroperoxide を生成し、つづいてこの生成 Hydroperoxide の崩壊による Hydroxyl、及び Carbonyl を含む化合物の生成が行われるいわゆる Hydroperoxide 生成論が考えられている。

本研究はこの理論の追試と共に Radical 生成機構の検討をするため(イ)分光光度計を用いてポリスチレンフィルムの吸収波長を測定し、(ロ)分解過程の生成物を赤外分光分析により観察し、(ハ)分解過程の粘度測定より解重合を推論し、(ニ)生成二重結合の増加をヨウ素価測定より求め、(ホ)電気伝導性と光源波長とより carrier の生成を検討し、更に(ヘ)X線分析により結晶化度の変化を追跡し、光劣化過程における解重合反応、cross-linking の生成、分解生成物等を検討してその機構を解析した結果について記述する。

(イ) ポリスチレンフィルムの紫外線吸収

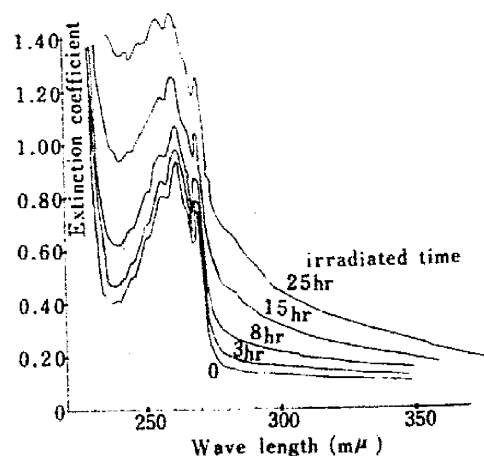


Fig. 2 Absorption wave length of polystyrene and irradiated time

島津製光電分光光度計を用い、フィルム状で吸収波長を測定し、この結果を Fig-2 に示す。吸収図は膜の厚さによって若干変化するが、この図からポリスチレンは $230\text{m}\mu$ 、 $265\text{m}\mu$ 、及び $270\sim 280\text{m}\mu$ 附近に吸収を有し、劣化は $280\text{m}\mu$ 以下の波長によって生ずると考えられる。また照射時間と共に吸収は大きくなり、劣化が進行すると共に吸収波長も次第に長波長側にずれること、及びフィルムの着色現象等と考え合わせるとポリジェン化合物の生成等が推測され、長時間の露光により次第に近紫外から可視に亘っての吸収が行われ、劣化進行と共に低い光エネルギーによる劣化が進行することになる。 O_2 中における劣化による吸収も Fig-2 と同様な傾向を示すが、この吸収の増大が劣化の進行を示すものとすれば、その速度は $\Delta D = Dt - D_0$ (D_0 ; 未照射吸光度, D_t ; t 時間照射後における吸光度) の吸光度の差 ΔD の時間変化で示される。これを Fig-3 に示す。

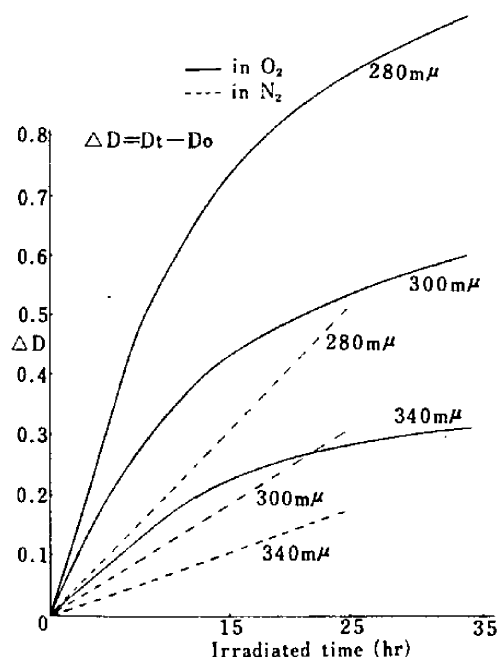


Fig. 3 Optical density; $\Delta D \sim$ irradiated time

この結果 O_2 中における劣化は、 N_2 中に比較すると紫外部の光に対しては極めて大きい、近紫外になると共に次第にその影響が少なくなる。

即ち N_2 中においては劣化は時間と共に直線的

に進行するのに対し、 O_2 中では初期の劣化は大きく、ほぼ直線的に進行するが、劣化進行による着色及び生成物量が多く、従ってフィルム表面の劣化生成物の screen 効果により、次第に減少する傾向を示す。

(口) 赤外分光分析

分解生成物を赤外分析した結果を Fig-4 に示す。光劣化により 3μ の OH、 5.8μ の $\text{C}=\text{O}$ の

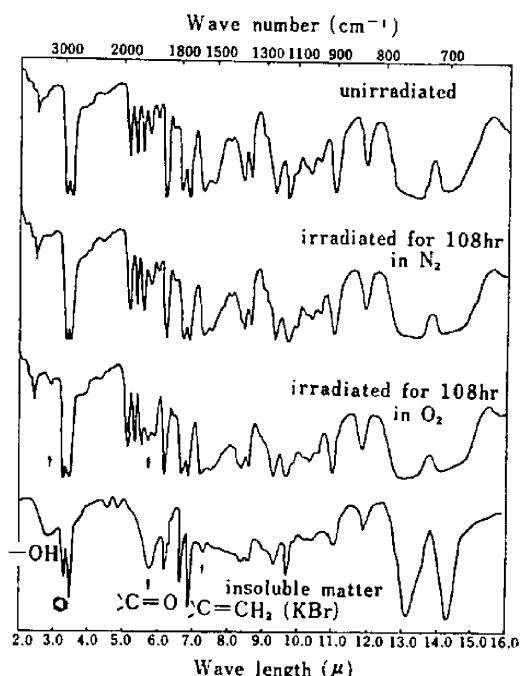


Fig. 4 Infrared spectra of polystyrene

生成が認められ、これらの吸収は、やはり O_2 中で劣化したものの方が大きく、 N_2 中では殆んど認め難く、 O_2 中における劣化は N_2 中におけるよりも大きい。この結果は B.G. Achhammer 等の結果⁽⁶⁾ と一致する。

劣化はフィルム表面より生じ、従ってフィルム状態では生成物の状態を推定し難いので、劣化フィルムをトルエン溶液中に浸し、不溶解部分採取し分析すると、 3μ の OH、 5.8μ の $\text{C}=\text{O}$ の吸収は極めて大きく、また 3.3μ と 6.3μ のベンゼン環、及び 7.3μ の $\text{C}=\text{CH}_2$ の結合が認められ、この結果、分解生成物は cross-linking して不溶解となり Hydroxyl, Carbonyl 基及び二重結合を含む芳香族化合物であることが認められ

また文献⁽⁶⁾によれば着色物質は quinoid 構造をとるといわれることから、このような構造をとるとも考えられよう。

(ハ) 重合度変化

一般に高分子物質は劣化過程において解重合を生じるので、ポリエチレンにおいても、これを確認するため重合度変化を測定する。ポリスチレンをトルエンに溶解せしめ、オストワルド粘度計を用いて温度 30°C における極限粘度を求めた。極限粘度 $[\eta]$ は一般にその定義より $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$ で Huggins の式⁽⁷⁾を用いて簡単に測定し得る。

Huggins の式は $\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 \cdot C$ 但し η_{sp} ; 比粘度, $[\eta]$; 極限粘度, C ; 濃度 g/100ml である。この式より $[\eta]$ を求めると $[\eta] = (-1 + \sqrt{1 + 4k' \cdot \eta_{sp}}) / 2k' \cdot C$ となり $\eta_{sp}/C \sim C$ のグラフより $[\eta]$ 及び k' を求め得る。本実験試料 (120°C 熱重合ポリスチレン) の $\eta_{sp}/C \sim C$ の関係を Fig-5 に示す。これよ

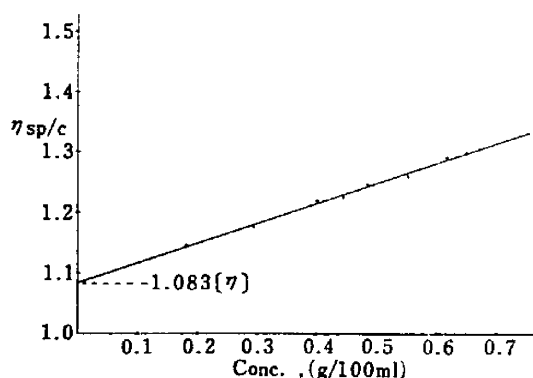


Fig. 5 $\eta_{sp}/C \sim C$

り Huggins の定数 $k' = 0.2983$ と極限粘度 $[\eta] = 1.083$ を得る。極限粘度 $[\eta]$ と分子量 M の関係式は $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ であり、試料が 120°C 熱重合によることから文献値⁽⁶⁾ $K = 0.55 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.81$ を用いる。

次にポリスチレン—トルエン溶液、及びフィルム状の試料を石英ガラス試験管にとり、雰囲気それぞれ O_2 , N_2 として封入し紫外線照射を行う。それぞれの照射時間と $[\eta]$ の変化を Fig-6 に示す。この結果からトルエン溶液の場合は照射

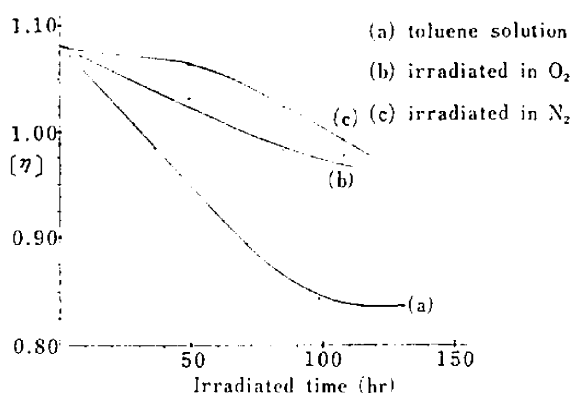


Fig. 6 $[\eta] \sim$ irradiated time

100 時間ではほぼ一定値 $[\eta] \approx 0.84$ に近づきこれは粘度平均分子量で約 14.5 万である。フィルムに照射した場合でも溶液と同様、重合度の低下を生じるが溶液と比較して低下が小さい。この原因としてはフィルム照射の場合、前述のようにトルエン不溶性の薄膜を露光面に生じるので、screen 効果により劣化の内部進行を抑制するのと、測定にはトルエン溶解部分のみを用いたためと考えられる。また O_2 中における解重合は N_2 中のそれに比較して大きいことが認められる。但し分解生成物は $C=O$, OH 基を有するので分子状態が変る可能性が考えられるが、一応ここでは定数 k' は一定とし計算し図示した。

(ニ) 二重結合の定量

$C=C$ の定量はヨウ素価測定により行う⁽⁸⁾。方法は、第一液ヨウ素 25g/EtOH500ml, 第二液 $HgCl_2$ 30g/EtOH500ml を調製し、また試料溶液はポリスチレン 0.5~1.5g/ CCl_4 25ml を用いる。第一液と第二液は使用 24 時間前にそれぞれ等量を取り混和しておき、次の順序に従い定量を行う。即ちまず試料溶液に調製した第一、第二混和液 1ml を加え 12 時間暗所に放置後 10% KI アルコール溶液 1ml を加え、0.1N チオ硫酸ソーダ溶液で滴定する。終点はヨウ素— CCl_4 溶液の薄紅色が消色する時とした。この実験は同時に行う空試験と比較しヨウ素価を決定する。

ヨウ素価は $I = 0.127 \times a \times N \times 100/w$ で表わされ、また 1 分子中に二重結合が 1 個存在する場合には理論的に $I = 254 \times 100/M$ を得る。ここで a ; 空試験及び本実験で消費したチオ硫酸ソ

ーダ溶液の差 (ml) であり, N; チオ硫酸溶液の規定度, w ; 試料採取量 (g), M ; 分子量である。

測定結果は未照射ポリスチレンで $I = 0.152$ である。これは前式より分子量を20万とすると, 1分子中に平均1個の二重結合が存在することを示す。

紫外線照射した場合のヨウ素価の照射時間による変化を Fig-7 に示す。この結果照射時間と共

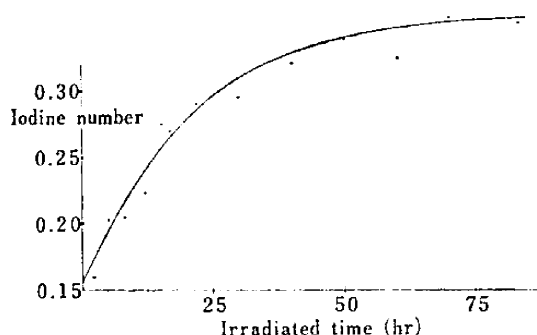


Fig. 7 Iodine number—time

に二重結合は増加し, ほぼ 75~100 時間で一定値となる。Fig-6 と対比してみると解重合の増大と共に二重結合が増加し, 光劣化により解重合が生起すると共に二重結合の生成が認められた。

(ホ) 光伝導性

以上の結果よりポリスチレンは $280\text{m}\mu$ 以下の光により解重合を生じながら $\text{C}=\text{O}$, OH 基, 及び二重結合等を有する分解物に変化し, 劣化を生じることが認められた。ここでは, この劣化の初期過程の機構を検討するため, $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{mm Hg}$ 下における紫外線照射でポリスチレン中に生じた carrier の生成による電気伝導度を, Fig-1 に示す装置を用いて測定する。Fig-8 に単色光による, 光伝導性を測定した結果を示す。

この結果光伝導を生じる波長は $270 \sim 280\text{m}\mu$, 及び $265\text{m}\mu$ の波長であり, これは Fig-2 の紫外線吸収領域と全く一致する。即ちポリスチレンは光照射によって Hopping 現象でフィルム内に carrier を生じると共に, 第三級炭素についた H 原子の引き抜きが行われ, この carrier の生成により光劣化が進行すると考えられる。 N_2 及び O_2 の影響を検討すると $270 \sim 280\text{m}\mu$ の伝導は N_2

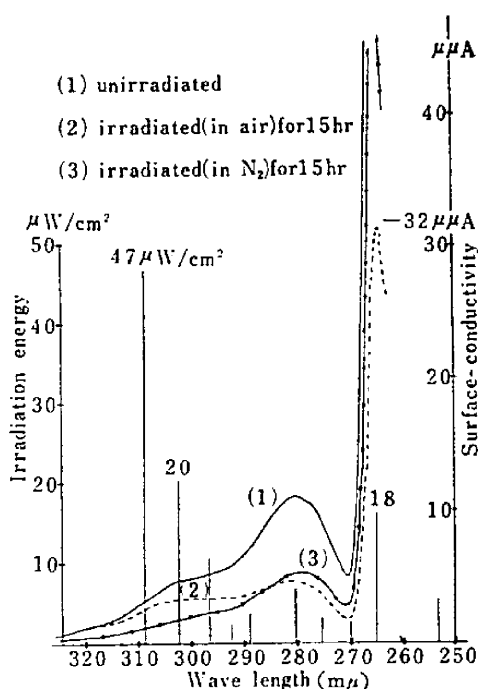


Fig. 8 Photo electric conductivity—Wave length

及び O_2 による区別なく, ほぼ同程度の carrier を生成することから, これは雰囲気の影響のない領域であるが, $265\text{m}\mu$ の吸収は雰囲気の影響が大きく O_2 中のものは劣化進行による分解生成物量が多く, 従って carrier の生成が減少するものと思われる。また光源のエネルギー密度が大きくても, 吸収の少ない領域では carrier の生成は殆んどなく, carrier 生成は光源のエネルギー密度よりはフィルムのエネルギー吸収によって生ずる。

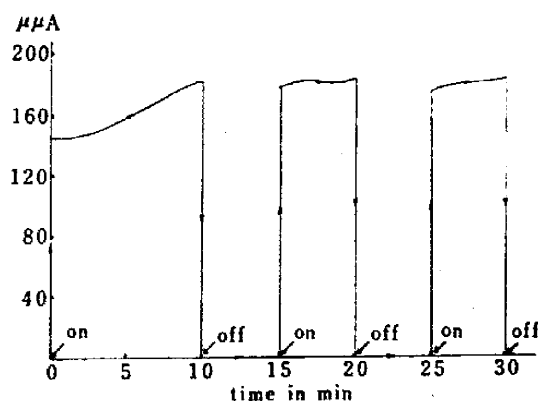


Fig. 9 Surface conductivity—time

次に生成 carrier の life-time を見るため、瞬間的に光を与えて生ずる光伝導度を測定し、これを Fig-9 に示す。carrier の生成及び消滅は光源の切断とはほぼ一致し、生成 carrier は照射中は生成されるが、消光により直ちに消滅し life-time は極めて短いものであることが認められる。

次にこの carrier の温度依存性を測定する。一般に電気伝導度 (σ) と絶対温度 (T) との関係は $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_0/RT) + \sigma_1 \exp(-E_1/RT)$ で示される。第一項は不純物質による構造敏感項で、第二項はポリスチレン自体の性質による真性伝導項である。従って $\log \sigma \sim 1/T$ のグラフよりその活性化エネルギーを求め carrier の生ずるに必要な仕事量を求め得る。Fig-10 に未照射ポリスチレンフィルム及び25時間紫外線照射フィルムの体積伝導度の温度依存性を示す。フィルムの厚さは、それぞれ 0.085mm と 0.066mm である。

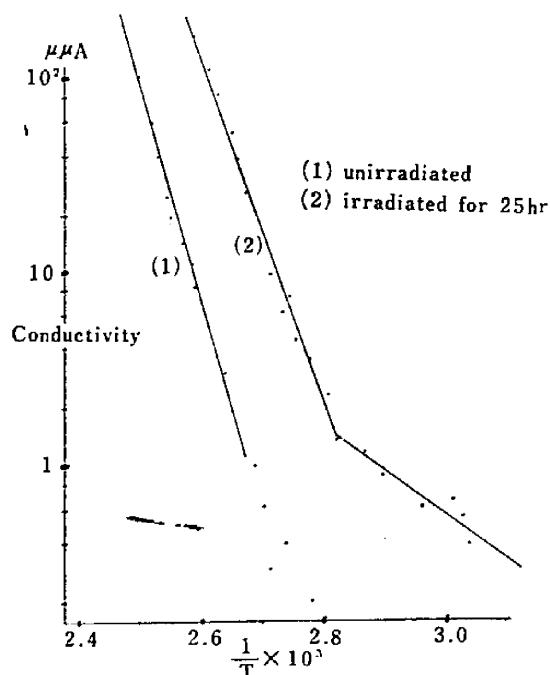


Fig. 10 Conductivity and temperature

Fig-10 より活性化エネルギーを算出すると未照射ポリスチレンフィルムでは $E = 46.3 \text{ Kcal/mol}$ 、25時間照射フィルムでは $E = 45.5 \text{ Kcal/mol}$ を得る。25時間程度では活性化エネルギー差が認め難いが、この値から carrier は一応

Radical であると考えられよう。また直線の屈折点はガラス転移点 ($80 \sim 85^\circ\text{C}$) であり、文献値⁽⁶⁾と良い一致を見る。

(ヘ) 結晶化度の測定

光劣化によりトルエン不溶解物の生成が認められるので、ポリスチレンフィルムの光照射による結晶化度の変化をX線回折により測定する。未照射フィルム、 O_2 中及び N_2 中でそれぞれ108時間照射したフィルム、全非晶質ポリスチレン(試料ポリスチレンを N_2 中で 260°C まで加熱し急冷したもの)を粉末法により、X線分析した結果を Fig-11 に示す。結晶化度の測定法としては(1)試

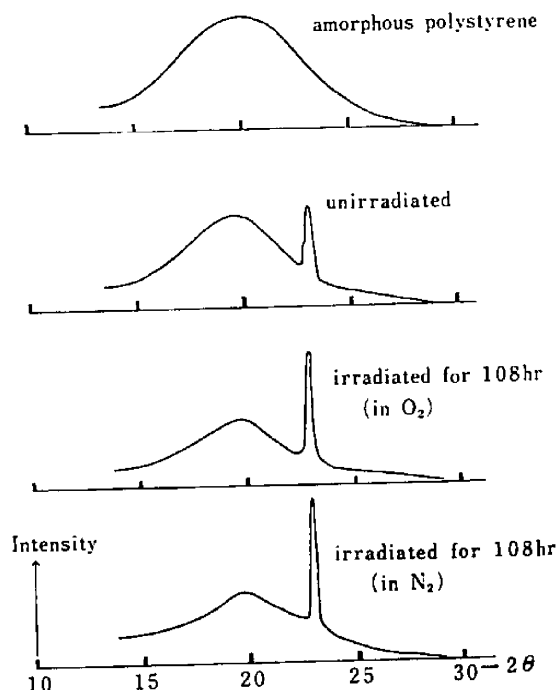


Fig. 11 X-ray pattern

料のある特定の結晶性回折強度を100%結晶性のものと比較する。(2)非晶質ハローの示渉強度を100%非晶質とみなされる試料のハローと比較する。(3)結晶性回折線と非晶質ハローの強度を比較するの三通りの方法⁽⁷⁾があり実際の場合には、これら単独でなく上記三つの組合わせによる測定が望ましいのであるが、ここでは試料の関係上(3)の方法により検討した。即ち Fig-12 に示すように非晶質ハローの面積を S_A 、結晶性部分の回折強度の面積を S_C とするとき $S_C / (S_A + S_C) \times 100$

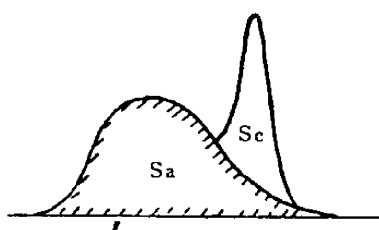


Fig. 12

をもって、その強度とした。

測定と計算の結果は、未照射ポリスチレンフィルムで2%，108時間照射（O₂中）フィルムで5.7%，108時間照射（N₂中）フィルムで7.8%であり、試料ポリスチレン自体は非晶質が殆んどであるが紫外線の照射で N₂ 中、及び O₂ 中共に結晶化が進む傾向にあり、この結晶化進行が亀裂、崩壊等の原因となり得よう。

IV 結 論

以上の結果より劣化過程としては次のような過程が考えられる。

(1) 光照射によりポリスチレンは主として 270～280mμ、及び 265mμ の光を吸収し Radical を生成する。このうちで 270～280mμ の吸収は雰囲気（O₂ と N₂）による影響は顕著でないが、265mμ の吸収は雰囲気によって大きく影響されポリスチレンは励起状態に入る。

(2) この吸収により Radical 型の carrier を生成すると考えられる。また、この carrier の life-time は短かくて消光すると、残存して反応の促進を行うような性質は認められない。

(3) この励起状態のポリスチレンが O₂ と反応することにより、劣化の初期過程を生ずる。

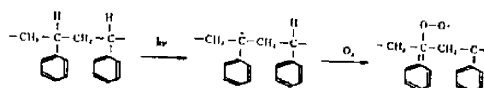
(4) この過程の進行で解重合と cross-linking（結晶化と不溶化をもたらすと考えられる）が同時に生ずる。

(5) 劣化の結果 C=O, OH, C=C 基等を有する分解物及び着色不溶解物質を生じる。

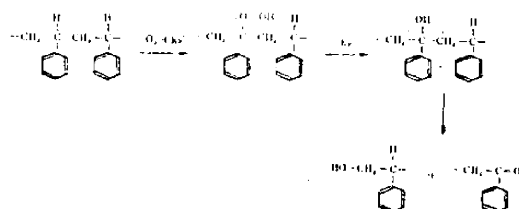
(6) N₂ 中においても劣化は行われるが、O₂ 中における分解生成物とは異なり、赤外分析によっても C=O, OH 基の増加は認め難く解重合は生じて、その劣化の機構は O₂ 中と異なると思われる。

即ちポリスチレン第三級炭素において反応が生じ

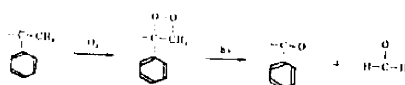
O₂ 中においては Radical 生成は



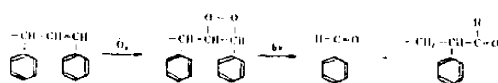
または Peroxide 生成では



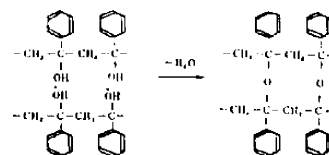
の如き反応機構により過酸化物をへて、主鎖切断、及び C=O, OH 等を含む分解物の生成が考えられ、またポリスチレンは末端に二重結合を有するので、反応の初期では末端で酸化を生ずる。



或いは

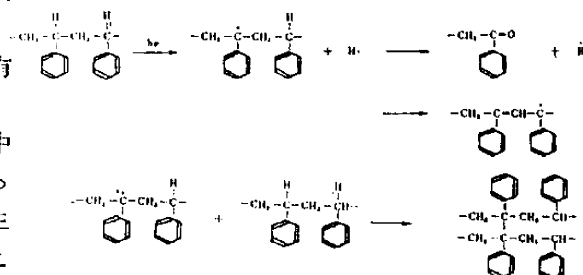


cross-linking は



のように M. I. Rainey and F. W. Reinhart⁽⁶⁾ 等の機構に Radical 生成を含めて劣化過程が考えられるし、

また O₂ を伴わない N₂ 中での劣化では



のような主鎖切断，二重結合の生成，cross-linking の生成等が考えられよう。勿論これら諸反応は単独に生じるものではなく，それぞれいくらかの反応が並列的に進行しつつ劣化を生じると考えられる。

V 文 献

- (1) H. H. G. Jellinek ; Trans. Faraday Soc., **40**, 266~73 ('44)
- (2) W.L. Hawkins ; Oxidation and Combustion Review, Vol 1, 169 ('65)
- (3) 今村昌;実験化学講座, **6**, 282~285 (丸善)
- (4) 有馬純三;有機化合物分析法, P. 190 (岩波全書24)
- (5) 例えば S.L. Madorsky ; J. Research NBS による一連の研究報告等。
- (6) B.G. Achhammer, M.I. Reiney, and F. W. Reinhart; J. Research NBS, Research Paper 2235 ('51)
- (7) M.L. Huggins ; J. Am. Chem. Soc., **64**, 2712 ('42)
- (8) T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark ; J. Am. Chem. Soc., **65**, 2319 ('43)
- (9) 菅宏, 関集三 ; 化学の領域, **19**, 741~57, ('65)
- (10) 温品恭彦 ; 高分子実験学講座, **2**, 31~80, (共立)