

ポリ塩化ビニールの熱劣化

原 泰 毅
福 田 晃 一
長 田 英 世

Thermal Degradation of Polyvinyl Chloride.

Yasutake Hara, Kōichi Fukuda, & Hideyo Osada

The mechanism of the thermal degradation of polyvinyl chloride (PVC) was investigated by the differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA), and measurement of dehydrochlorination.

The thermal degradation of PVC is observed at about 190 °C. PVC softens at about 190 °C, then evolves HCl gas at about 210 °C.

The results of this paper are as follows.

(1) The higher the degree of polymerization and the contents of Cl, the slower the degradation velocity of PVC is.

(2) At first, the degradation or dehydrochlorination will be occurred at the neighbourhood of C=C bonds in PVC, and its velocity will be accelerated with the degradation products.

(3) The equation of the degradation velocity is in accordance with $dx/dt=kx(1-x)$. The activation energy of PVC is 17Kcal/mole, but that of chlorinated PVC is 25Kcal/mole.

(4) From infrared analysis, C=C and C=O bonds are detected in degradation products.

I 緒 言

我国の合成樹脂工業は益々発展しつつあるが、その中でもポリエチレンと共にポリ塩化ビニール（以下 PVC と略す）の需要増加は特に著しいものがある。これは原料が豊富で比較的安価であり、しかも樹脂としての一般的性質が優れているからである。しかし PVC は熱や光によって分解を受け脱塩化水素反応の進行と共に着色、物性低下をもたらし、さらに建築材料として使用される場合にはその可燃性と燃焼により塩化水素、あるいはホスゲン等の有毒ガスを発生するという問題点を有する。このように PVC の用途が広くなるに従って多種多様な性質が要求されるようになり、劣化機構の解明を基にして PVC の改質や安定剤の開発に関する多くの研究が続けられてい

る。

本研究はまだ比較的報告が少なく、又耐熱性を改良したと言われる後塩素化ポリ塩化ビニール（以下後塩素化 PVC と略す）の主として空気中に於ける熱劣化について、示差熱分析、熱天秤、脱塩化水素測定、及び反応生成物の赤外分光分析等を用いて普通の PVC と比較検討しながら測定し、PVC の劣化機構について考察したものである。

II 実 験

1 試 料

試料 PVC 及び後塩素化 PVC は T 社製のもので可塑剤や安定剤を含んでいない粉末を用いた。試料の平均重合度は JIS-K-6721 に依り、又塩素

含量は燃焼フラスコ法⁽¹⁾によって測定した。

2 脱塩化水素測定装置

図1のような装置を用いた。水流ポンプで吸引

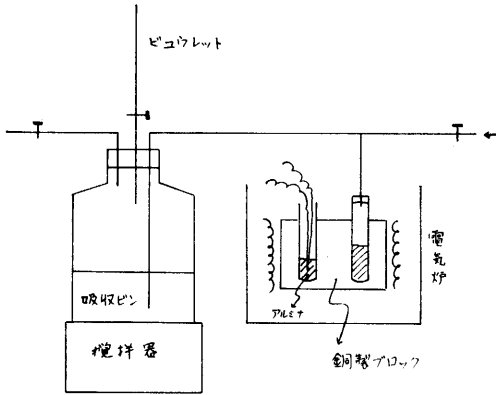


図1 脱塩化水素量測定装置

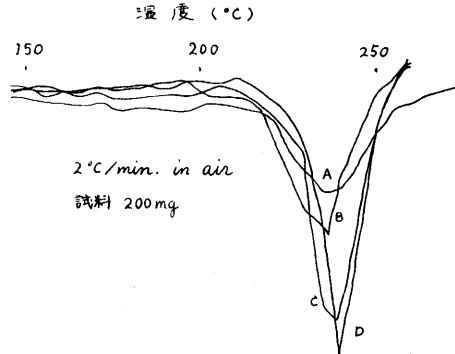
し、流量調節用コックを用いて流量が一定になるようにし、空気中の炭酸ガスを除去するために水酸化バリウム水溶液中を通過させた後、シリカゲル中を通して乾燥させた空気を発生する塩化水素をパージするキャリアーガスとして用いた。実験はあらかじめフェノールフタレインを指示薬として入れた吸収ビン中に規定度を定めたカセイソーダ溶液(0.2N)を適量滴下させて着色させておき、電気炉によって加熱され分解生成した塩化水素をキャリアーガスによってこの溶液に導入し、中和により着色が消滅した点を終点とし、その時のカセイソーダ消費量と温度とを測定する(一定温度の場合は時間)。これを連続的に繰返して測定しカセイソーダの消費量から発生塩化水素量を計算した。なお吸収ビンの後にもう一つ吸収ビンを置き、このビンで塩化水素が吸収されていないことから塩化水素はすべて最初の吸収ビンで捕束されることを確認した。

3 赤外分光分析

装置は島津製作所製のIR-S型(ダブルビーム、塩化ナトリウムプリズム)を用いた。試料を加熱後冷却してKBr法で分析を行なった。

II 結果および考察

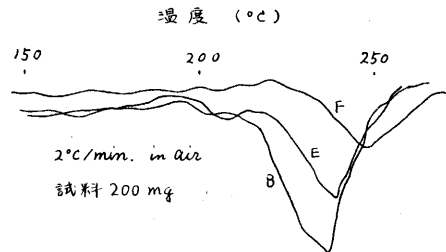
1 示差熱分析(DTA)



試料	平均重合度	塩素含量 (%)
A	660	56.7
B	860	〃
C	1100	〃
D	1380	〃

図2 PVCの示差分析(1)

図2に塩素含量が等しく平均重合度の異なるDTA曲線図を示す。このDTA曲線では多くの高分子と同じように明確な融点や軟化点を示さなかった。200°C附近でわずかな発熱があり220°C附近より脱塩化水素による吸熱反応を生ずる。重合度の大きなものほど分解吸熱ピークが高温側に少しずれる。これは分解の開始点即ちウィークポイントは分子内に残存する二重結合にあるとした報告⁽²⁾もあるが、この二重結合は主として重合停止反応における不均化反応により生ずるものと考えられるので重合度が小さいほど単位量当りの末端にある二重結合の数が多いことによるもので



試料	平均重合度	塩素含量 (%)
B	860	56.7
E	835	60.1
F	840	65.9

図3 PVCの示差熱分析(2)

はないかと推定される。図3にはほぼ等重合度で塩素含量が相違する PVC についての DTA 曲線図を示した。塩素含量が多いほど分解が高温側にずれることから分子内不飽和部分や重合停止の際に生じる末端二重結合を塩素化により飽和するために不飽和部分の減少もこの一因になるものと考えられる。一方 DTA 曲線には軟化熔融点は現われないが試料を加熱顕微鏡で観察すると（昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）[B] が 125°C で [D] 及び [F] が 130°C で型がくずれはじめ徐々に軟化熔融して行

き、完全に液化し透明になるのは [B] が 150°C 、[D] [F] は $155\sim 157^{\circ}\text{C}$ であり同時に 3 試料とも薄い黄色に着色した。以後 190°C 附近まで徐々に着色は進行し、DTA で吸熱反応の始まる温度になると褐色となり 250°C 以上では黒化し、 500°C 附近で完全に消失する。以上の如く分子量及び塩素含量の増加とともに軟化熔融点は上昇していくことが解った。

2 熱重量分析 (TGA)

試料 [B][D][F] の TGA 曲線を図4に示す。

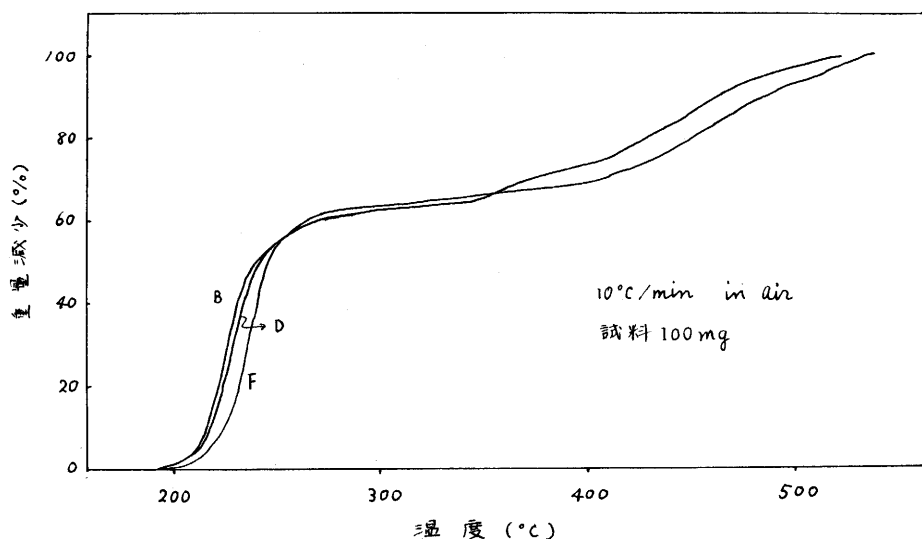


図4 PVC の熱天秤

TGA 曲線の重量減少温度は DTA 曲線の吸熱部分の温度とよく一致している。[B] [D] の第一段分解は 180°C 附近より始まり $260^{\circ}\text{C}\sim 340^{\circ}\text{C}$ で終り、この時の分解率は $60\sim 65.7\%$ である。続いて第二段分解が 350°C 附近より始まり 420°C 附近まで続く。この時の分解率は 75.7% である。 420°C より 520°C までが第三段目の分解で 520°C で 100% 重量減少している。一方 [F] は 190°C 附近から第一段目の分解が始まり、 $260^{\circ}\text{C}\sim 410^{\circ}\text{C}$ で終りこの時の分解率は $62.2\%\sim 70.8\%$ である。第二段目の分解は 410°C より始まり 530°C で 100% 重量減少する。

[B] [D] [F] いずれも第一段目の分解は塩素含量より求めた理論塩化水素量にほぼ一致している

ことから PVC 熱劣化の主反応は脱塩化水素反応であると考えられる。第二段目以後の分解は脱塩化水素後の分解生成物がさらに分解する反応と考えられる。しかし [B] [D] が三段分解であるのに対して [F] は二段分解であり分解の機構に相違があると考えられる。

次に脱塩化水素速度を検討するために一定温度に於ける重量減少を測定しその数例を図5に示す。図5の曲線より反応速度式を求めるために $\frac{dx}{dt} = kx^m(1-x)^n$ とおいて $\log \frac{dx}{dt} = \log k + m \log x + n \log (1-x)$ の関係から m , n を求めると近似的に $m \approx n \approx 1$ となった。従って分解速度式は自触型の $\frac{dx}{dt} = kx(1-x)$ となりこの積分式より $\log x/(1-x) \sim t$ の関係を図示すると図6

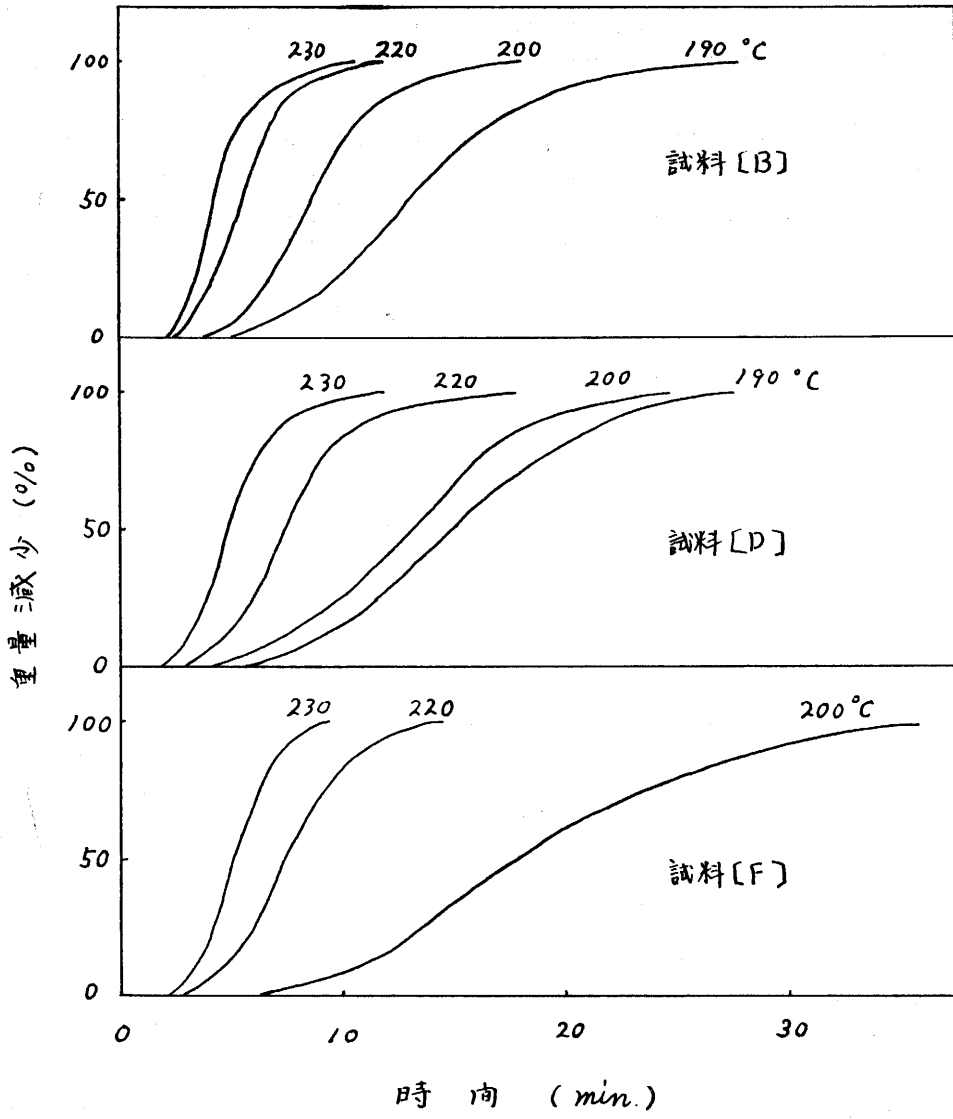


図5 一定温度における PVC の重量変化

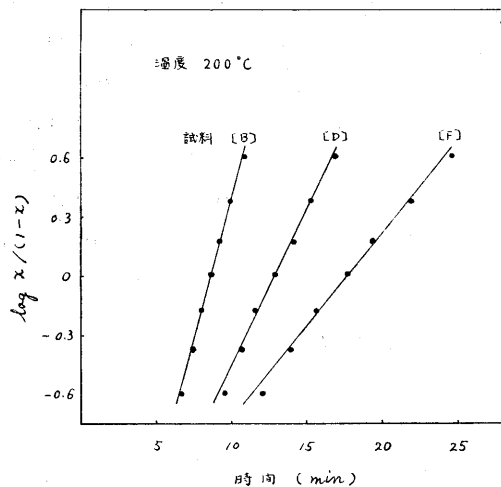


図6 $\log x / (1-x) \sim t$ (熱天秤)

となり分解が10%~75%の間ではいずれも自触媒反応速度式によく適合する。従って分解反応は分解生成物が未分解物に作用してさらに分解を促進すると考えられる。従来脱離した塩化水素が以後の分解を促進するという塩化水素自触媒説⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾も多数あるがその反対説⁽⁶⁾もあり何が分解を促進するかは現在のところ明らかではない。 $\log x / (1-x) \sim t$ の関係からその勾配を測定し速度恒数 k/min を求めこれを表1に示す。活性化エネル

表 1

試料	[B]	[D]	[F]
温度°C \ 2 0 0	0.653	0.347	0.214
2 1 0	0.829	0.486	0.491
2 2 0	1.11	0.706	0.652
2 3 0	1.46	1.06	1.206
2 4 0	—	—	1.853

ギー E_a は Arrhenius の式 $k = Ae^{-E/RT}$ を用い $\log k \sim 1/T$ の勾配より求められる。その結果図7が得られこれより [B] [D] [F] の各々の活性化エネルギーの値は $E_a[B] = 12.5 \text{Kcal/mol}$, $E_a[C] = 17.6 \text{Kcal/mol}$, $E_a[F] = 25.9 \text{Kcal/mol}$ となり特に [F] の値が大きいことは [F] の分解が生じにくいことを示している。

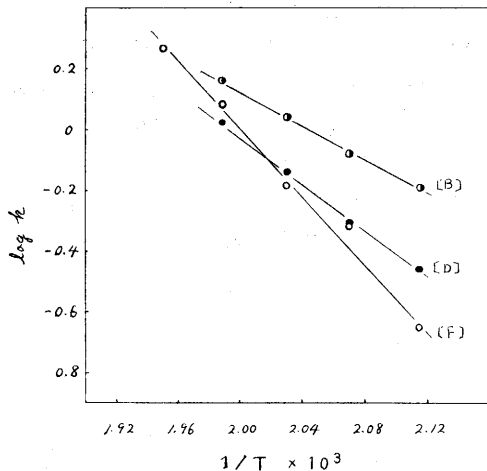


図7 活性化エネルギー (熱天秤)

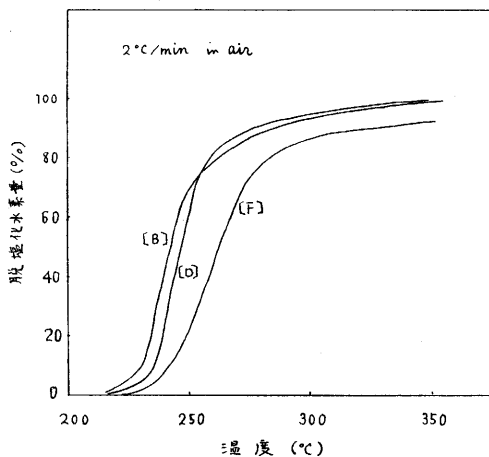


図8 脱塩化水素量

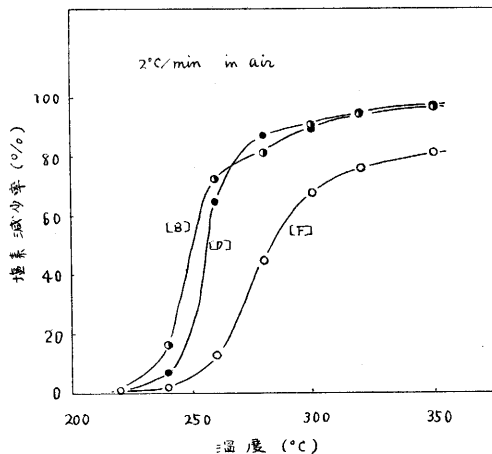


図9 PVC の含塩素量減少率

3 脱塩化水素量測定

分解によって生じる脱塩化水素量を図1に示すような装置を用いて測定した。その結果を図8に示す。これを図4と比較すると図8は図4より若干高温側にずれているが、これは生成塩化水素がキャリアガスによって吸収ビンに運ばれるまでの時間的なズレ及び冷空気の流れによる系への冷

却効果によるものであると考えられるが傾向はほぼ図4と一致しており、PVCの300°C以下の主反応は脱塩化水素であることが理解出来る。さらに試料中の塩素含量を測定し結果を図9に示す。[B] [D] [F] いずれもTGA曲線及び脱塩化水素量測定曲線とよく一致している。次に一定温度での脱塩化水素測定を同じ装置を用いて行な

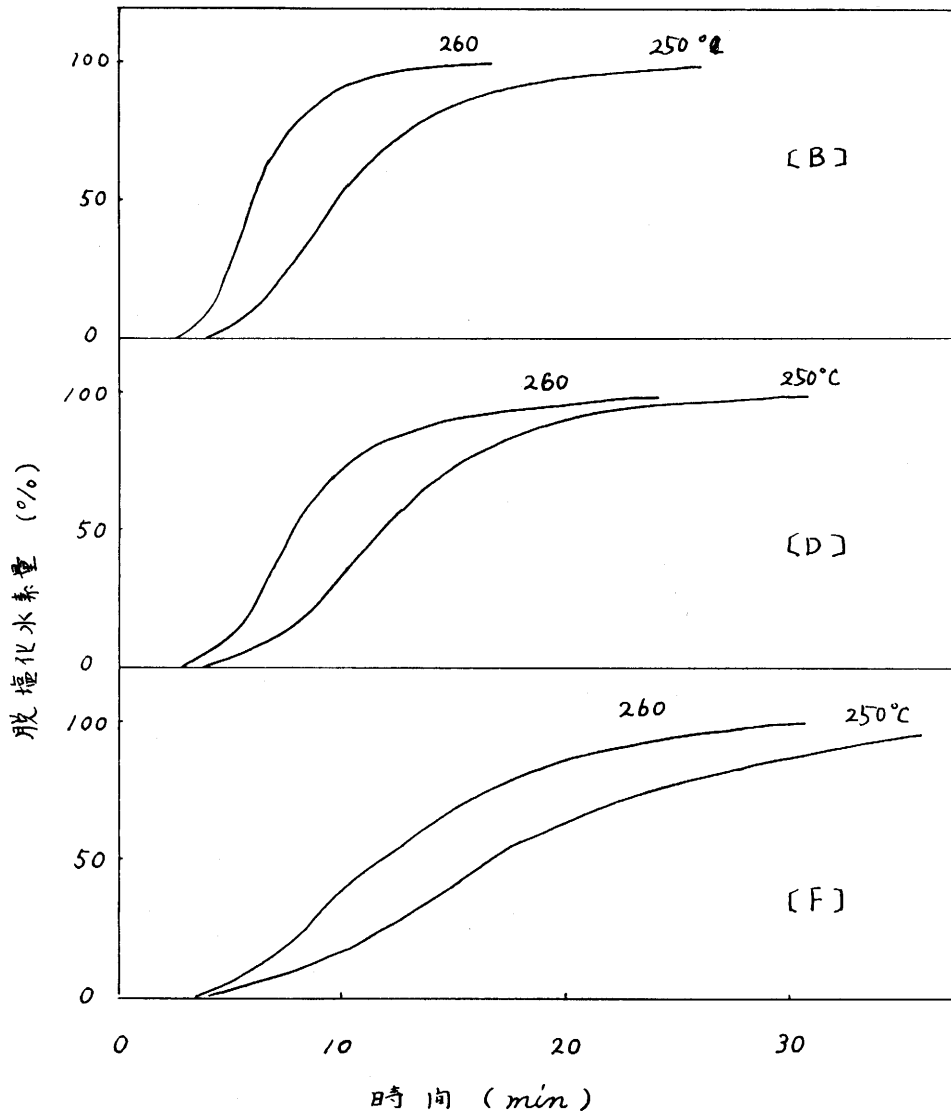


図10 脱塩化水素速度

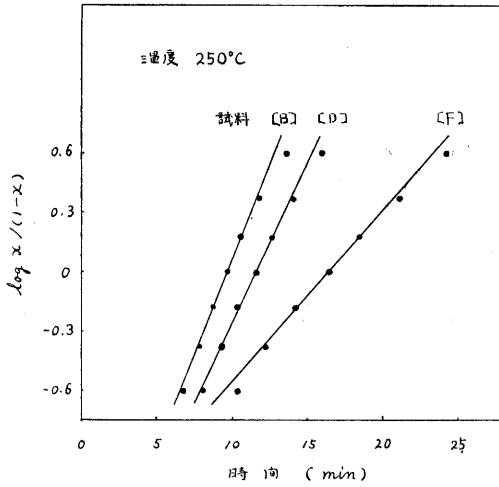


図11 $\log x/(1-x) \sim t$ (脱塩化水素)

った。その結果の例を図10に示す。図10により TGA の場合と同様に反応速度式を求めた。 $\log x/(1-x) \sim t$ の関係を図11に示す。各点が直線上によく乗っていることから $dx/dt = kx(1-x)$ の自触媒反応に一致し勾配からの速度恒数 k/min を求め表2に示す。

Arrhenius の式より活性化エネルギーを求めた。その結果を図12に示す。

これより $E_a [B] = 16.5 \text{ Kcal/mol}$, $E_a [D] = 18.9 \text{ Kcal/mol}$, $E_a [F] = 23.6 \text{ Kcal/mol}$ となり TGA の場合とほぼ一致する。

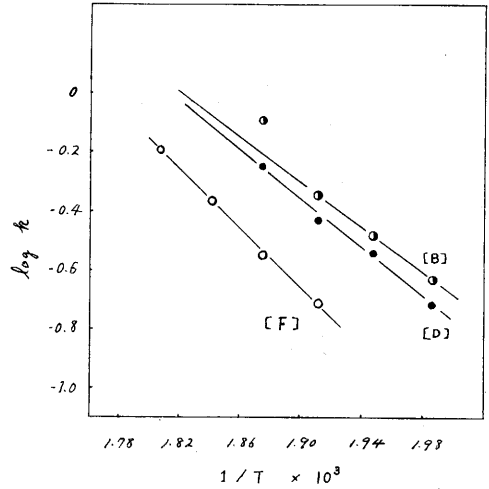


図12 活性化エネルギー (脱塩化水素)

表 2

試料		[B]	[D]	[F]
温度°C				
2	3	0.231	0.193	—
2	4	0.328	0.288	—
2	5	0.448	0.371	0.194
2	6	0.806	0.559	0.281
2	7	—	—	0.431
2	8	—	—	0.645

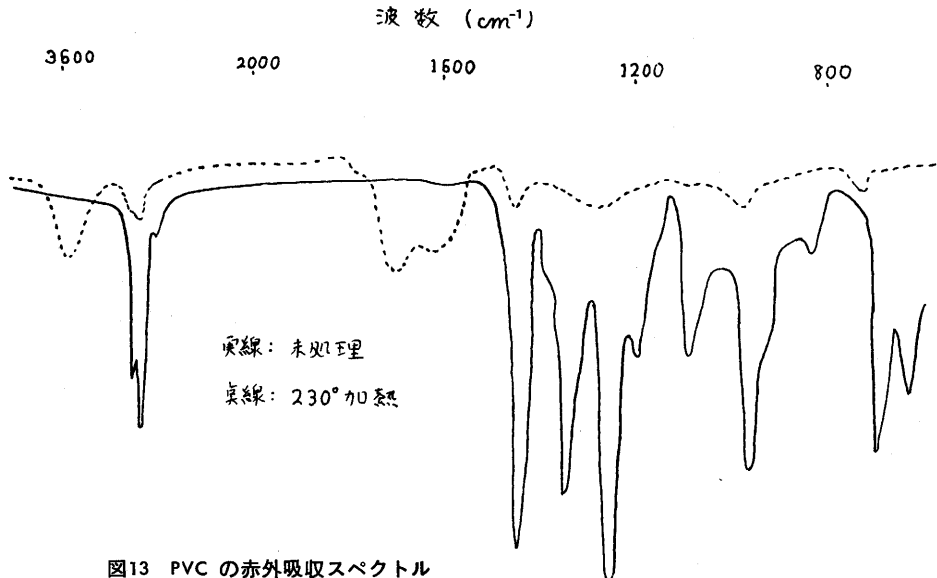


図13 PVC の赤外吸収スペクトル

4 赤外線吸収スペクトル

[B][D]の赤外線吸収スペクトルは 635 cm^{-1} 及び 690 cm^{-1} にC—Clの伸縮振動に帰属される吸収がある。一方後塩素化PVC[F]では 690 cm^{-1} にC—Clの伸縮振動の吸収が見られるだけである。試料を加熱して行くとC—Clの吸収がしだいに減少し $180\sim 190^\circ\text{C}$ 附近から 1610 cm^{-1} のC=C共役二重結合、 1720 cm^{-1} のC=Oの吸収が見とめられて来る。さらに 3450 cm^{-1} の—OHの吸収もみとめられる。例として 230°C で脱塩化水素測定後の残査PVCの赤外線吸収スペクトル図を図13に示す。C—Clの吸収はほとんど認められずC=C, C=O, 及び—OHの吸収がはっきりと認められ 2920 cm^{-1} の—CH₂—及び 1428 cm^{-1} の—CH₂—の吸収がわずかに認められるだけである。従って脱塩化水素後の分解生成物は酸素と反応することによってC=O, —OH, C=Cを含みアルデヒド, アルコール, 酸等の酸化物となっていることが確認される。

IV 結 論

以上の事からPVCの熱分解の挙動は大体次の様に考えられる。

(1) 試料を加熱して行くと 190°C 附近で軟化し軟化後 210°C 附近から主分解を生じ、分解と共にゲル化を生じる。主反応は吸熱の脱塩化水素反応であってその分解速度式が自触媒型の速度式に一致することから脱離した分解生成物が未分解反応相の分解促進の触媒的作用をなしていると考えられる。

(2) 重合度が大きであるほど、又塩素含量が高いほど分解は遅くなる。これは単位量当りの分子末端の数や分子中に存在する不飽和二重結合や側鎖構造が分解開始点になる可能性が強いことを示している。反応に必要な活性化エネルギーは $17\sim 24\text{ Kcal/mol}$ の間である。

(3) 300°C 以上で主分解はほとんど終り、分解残査はC=O, C=C, —OH等を含む化合物であり空气中に於ける酸素の影響を受けることが認められた。

文 献

- (1) I.S.O (国際標準化機構) /T.C 61—PLASTICS
- (2) B. Baum, L.H. Wartman; J. Polymer Sci., **28**, 537 (1958)
- (3) 太田益司, 井本 稔; 工化., **54**, 470, (1951)
- (4) G. Talmani, G. Pezzin.; Symposium über Makrmolekule (Wiesbaden) IV, A, 1 (1959)
- (5) 森川 洗; 科学と工業, **41**, 571 (1967)
- (6) Arlman; J. Polymer. Sci., **12** 543 (1954)