



Title	イオウの存在下におけるポリ塩化ビニルの光劣化に関する研究
Author(s)	多田, 耕三
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28841">https://hdl.handle.net/11094/28841</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	多田耕三
学位の種類	工学博士
学位記番号	第591号
学位授与の日付	昭和39年9月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	イオウの存在下におけるポリ塩化ビニルの光劣化に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 堤繁 (副査) 教授 石野俊夫 教授 小森三郎 教授 松田住雄 教授 大河原六郎 教授 大竹伝雄 教授 新良宏一郎 教授 桜井洸 教授 三川礼 教授 守谷一郎 教授 坪村宏

## 論文内容の要旨

軟質のポリ塩化ビニル製品はゴムとの併用がよく行なわれるが、その際イオウを含んだ接着剤や未加硫ゴムとの接触によって顕著な変色、着色をおこすことが往々にして生じる。従来はこれらの変色はすべて製品中に含まれる顔料や安定剤がイオウと反応して生じる、いわゆるイオウ汚染によると考えられていたが、著者は顔料や安定剤、可塑剤等を一切含まないポリ塩化ビニル単独の場合にもイオウの存在により著しい着色を生じることを見出し、これはイオウの存在下におけるポリ塩化ビニルの光劣化であることを明らかにした。ポリ塩化ビニルは熱、光等により劣化することはよく知られており、これに対する研究報告も多くその対策もじゅう分たてられて今日のポリ塩化ビニル工業の隆盛を来たしていることは周知の通りであるが、この着色は単なるポリ塩化ビニルの光劣化の場合よりはるかに著しく実用上からも重大な問題であるのに今まで何らの研究報告も行なわれていない。本研究は上述のようなイオウの存在下のポリ塩化ビニル光劣化について、種々な条件下でのイオウの影響、劣化の状態、着色の原因などの検討を行ない、また実用上の対策を立てることを目的とするものである。

実験に使用したポリ塩化ビニル樹脂は市販ゼオンI O I E P (P:1450) で、これを溶剤にとかしてガラス板上で薄いフィルムとした。なお、イオウの添加には樹脂をとかすときその1%の精製イオウを同時にとかすことによった。これらのフィルムをイオウを含むものと含まないものを一組とし同時に所定時間日光およびウエザーテスターのカーボンアーチに暴露して試料とした。この場合の反応は、フィルムの表面に主として起こると考えられた、フィルムも薄いためこの結果の測定方法は限定されて来るが、本研究では紫外、可視光線吸収スペクトル、赤外線吸収スペクトル、X線回折、粘度、表面

有抵抗値等の測定および元素分析によった。その結果X線回折、粘度、表面固有抵抗値の測定および元素分析からはイオウの有無による著しい着色の差にもかかわらず、あまり違いは認められない。これはイオウの有無により分子鎖分裂、二重結合の生成などの光劣化に基づく反応はほとんど差がないことを示していると考えられ、着色の原因も非常に特異な反応を生じたためとは考えられない。吸収スペクトルの場合はイオウの有無により光線照射の結果は明らかな違いが認められる。赤外線吸収スペクトルによるとイオウと空気の共存下での光劣化のみに  $1040\text{cm}^{-1}$  を中心とする吸収が認められ  $\text{S}=\text{O}$  および  $\text{C}=\text{S}$  の存在が考えられる。紫外、可視光線吸収スペクトルの場合もイオウと空気の共存する場合の著しい吸収の増加はイオウの存在しないときに生じる  $\text{C}=\text{O}$  に比し  $\text{C}=\text{S}$  は、イオウでは結合に  $3d$  軌道が寄与し得るので  $p-p\pi$  結合にさらに  $p-d\pi$  結合が加わり着色を著しくするためと考えられるので、これらかも含イオウ構造の存在が考えられる。実験では試料はイオウを含むものと含まないものを組合せて同時に同条件で暴露したので、イオウの有無により結果として異なる点はほんのりイオウが関係すると考えられる。これらの点からポリ塩化ビニルはイオウが存在するとき空気中で光に暴露すると、普通の光劣化の反応の他に含イオウ構造を正じ着色が著しくなると考えられる。このようにポリ塩化ビニル製品がイオウと接触して生じる着色は従来考えられて来た顔料、安定剤等のイオウとの反応によるもの以外に光劣化によるものが相当含まれていることが明らかとなったので、これに対する対策を検討の結果紫外線吸収剤を使用することとし、ベンゾトリアゾール系のTinuvin-Pを配合することにより満足な結果を得た。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は緒言、本文4章および総括からなっている。

ポリ塩化ビニルはわが国ではもっとも安価な樹脂として広く、各方面に用いられ、そのうち軟質のポリ塩化ビニルはゴムとの併用が実用化されているが、このときイオウを含んだ接着剤や未加硫ゴムとの接触によって顕著な変色、着色をおこすことが多い。

本論文はこの変色、着色の原因を分析化学的に解明するために行なわれたものであることを緒言において述べている。

さて、上記の原因は従来製品中に含まれている顔料や安定剤がイオウと反応して生ずる、いわゆるイオウ汚染によると考えられていたが、著者は顔料や安定剤、可塑剤などを一切含まないポリ塩化ビニル試料単独でもイオウの存在の下に著しく着色がおこることに着目し、その結果、この現象はイオウの存在下におけるポリ塩化ビニルの光劣化であることを明らかにした。その研究結果を第1～2章にまとめている。実験に用いたポリ塩化ビニルは市販のゼオン101EP(Ρ:1450)でこれを溶剤にとかしガラス板上に薄いフィルムとした。なお、イオウの影響を検するときには、ポリ塩化ビニルに1%の精製イオウを同時に溶剤にとかして試料を調製した。

ここにイオウを含まないフィルムと、含むものとを一組とし、所定時間日光およびウエザーテスター

ーのカーボンアークに暴露して後、紫外、可視光線吸収スペクトル、赤外線吸収スペクトル、X線回折、粘度、表面固有抵抗値などを測定し、さらに元素分析を行なった。その結果X線回折、粘度、表面固有抵抗値の測定および元素分析の結果からはイオウの有無による相違はほとんど認められず、ただイオウの存在下においてのみ著しい着色が認められたのである。

これは光劣化に基づく分子鎖分裂、二重結合の生成などの反応はイオウの有無によってほとんど差がないことを示しているものと考えられる。これに対してスペクトル分析の結果はイオウの有無によって明らかな相違が認められる。すなわちイオウと空気との共存上における光劣化のときに限られて赤外線吸収スペクトルにおいて  $1040\text{ cm}^{-1}$  を中心とする吸収が認められた。これは  $\text{S}=\text{O}$  および  $\text{C}=\text{S}$  の存在によるものと考えられる。一方紫外、可視光線スペクトルのときにも  $\text{C}=\text{O}$  に比べて  $\text{C}=\text{S}$  の吸収が増加した。すなわち光劣化に対しては空気中の酸素が大きな役割を演ずるものとの結論に到達した。

この様にポリ塩化ビニル製品とイオウとの接触によって生ずる着色は従来考えられていた顔料、安定剤などとイオウとの反応以外に光劣化によるものが相当含まれていることを明らかにした。これらの著者の考察は第3章にまとめられている。つぎにこれらの着色に対する対策を検討の結果、紫外線吸収剤を使用することを考え、種々の検討の結果、ベンゼントリアゾール系の Tinuvin-P を配合することにより満足な結果を得た。この結果は第4章において記述してある。以上イオウの存在下におけるポリ塩化ビニルの光劣化の原因を明らかにし、これに対する対策を確立せしめたのが本論文の内容である。

本論文は従来余り明らかにされていなかったポリ塩化ビニルの着色の原因を、分析化学的に明かにし、イオウ-空気の共存が大きな役割をなすことを認め、これに対する対策を確立したもので、工学上寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として充分価値あるものと認める。