

氏名・(本籍)	かぶ き きみ あき 冠 木 公 明
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 3 7 5 号
学位授与年月日	昭和 4 7 年 1 2 月 2 2 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最終学歴	昭和 3 7 年 3 月 東北大学理学部化学科卒業
学位論文題目	アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン重合体の熱および光酸化劣化に関する基礎的研究
論文審査委員	(主査) 教授 旗野昌弘 教授 向井利夫 教授 村上謙吉

論 文 目 次

- 第 1 章 緒 論
- 第 2 章 アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン重合体試料
- 第 3 章 赤外吸収スペクトル法による熱酸化劣化機構の研究
- 第 4 章 赤外吸収スペクトル法による光酸化劣化機構の研究
- 第 5 章 示差熱重量分析法による熱酸化劣化機構の研究
- 第 6 章 熱酸化劣化現象の材料物性に及ぼす影響および劣化機構に基づく考察
- 第 7 章 総 括

論文内容要旨

第1章 緒 論

一般に高分子化合物に物性の変化が生ずる場合、これに対応する物質内部の化学構造の変化は、大別して一次結合の変化と二次結合の変化に基づく場合とに区別される。即ち、前者は共有結合、イオン結合などの化学結合に基づくものであり、後者は水素結合や van der Waals 結合などに対応する。

このような物性の変化は分子構造によって異なるが、いずれにせよこのような分子構造の変化によって高分子化合物の強度が低下する現象は一般に劣化 degradation, deterioration といわれる。

劣化の要因は熱、紫外線、放射線、オゾン、微生物などの作用が主で、これに酸素、湿気、水、歪みなどが付随して劣化を促進する。

アクリロニトリル Acrylonitrile, ブタジエン Butadiene, スチレン Styrene の 3 つの単量体から合成された重合体は頭文字を取って A B S 樹脂 (以下この略号を以って示す) と呼ばれている。この重合体はポリブタジエンやブタジエン-アクリロニトリル共重合体が単一なゴム相を形成しているのに対して樹脂相の中には球状のゴム相が分散した特異な 2 相の形態を有しており、これがゴム強化機構と相俟って A B S 樹脂の特徴ある物性を発現させている。

本研究はこれらの特異な化学構造および形態を有する A B S 樹脂に関して次の諸点を解明する目的で研究を行なった;

- (1) 熱酸化劣化機構の確立
- (2) 光酸化劣化機構の確立
- (3) 酸化による材料物性変化の劣化機構に基づく考察 (関連性の追求)
- (4) 赤外吸収スペクトルの特性吸収帯の帰属
- (5) 酸化劣化反応の反応速度論的解析
- (6) 光酸化劣化反応の波数依存性とみかけの量子効率

などである。実験手段としては、赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトル、示差熱重量分析、ゲル分率の測定、分光劣化試験、各種物性試験などを用いた。

第2章 アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン重合体試料

A B S 樹脂の連続相にゴム質が分散した 2 相構造をもっており、アクリロニトリル、ブタジエンおよびスチレンの 3 単位の単なる共重合体や混合物ではない。本章はまずこのような特異な構造を有する A B S 樹脂の一般的な合成法と樹脂構造について述べ、さらに形態学的構造の探求に関する電子顕微鏡写真の応用について触れた。次に、本論文に用いた 5 種類の A B S 樹脂試料の詳細について述べた。

第3章 赤外吸収スペクトル法による熱酸化劣化機構の研究

ABS樹脂の熱酸化劣化反応を赤外吸収スペクトルを用いて究明した結果、劣化機構は表1で表わされ、反応の区分、反応速度定数、反応次数、活性化エネルギーなどを研究した。

表1 ABS樹脂の熱酸化劣化機構

(R:アルキル基, AH:安定剤)

反応区分	反応機構	備考
区分① (初期酸化反応)	$\text{RH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{R}\cdot + \text{HO}_2\cdot$ $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RO}_2\cdot$ $\text{RO}_2\cdot + \text{RH} \longrightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$ $\text{RO}_2\cdot + \text{RO}_2\cdot \longrightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$ $\text{RO}_2\cdot + \text{R}\cdot \longrightarrow \text{ROOR}$ $\text{RO}_2\cdot + \text{AH} \longrightarrow \text{ROOH} + \text{A}\cdot$ <p>メチレン結合では</p> $>\text{CHOOH} \longrightarrow >\text{C}=\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> ○反応次数 1 ○$\Delta E < 10 \text{ kcal/mol}$ ○ラジカルは二重結合のα-炭素位 ○反応は加熱後短時間のうちに起る
区分②	$2\text{ROOH} \longrightarrow \text{RO}\cdot + \text{RO}_2\cdot$ $\text{RO}\cdot + \text{RH} \longrightarrow \text{ROH} + \text{R}\cdot$ $\text{R}\cdot \text{C}=\text{O} \longrightarrow \text{R}\cdot + >\text{C}=\text{O}$ <p>(主鎖の切断)</p> $\begin{array}{c} \text{---CH---CH=CH---} \\ \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{---CH---CH---CH---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ <p>メチレン結合では</p> $2\text{RCHO}_2\cdot \longrightarrow \text{RC}=\text{O} + \text{RCHOH} + \text{O}_2$	<ul style="list-style-type: none"> ○反応次数 1~2 ○$\Delta E = 10 \sim 20 \text{ kcal/mol}$ ○$\text{RO}_2\cdot$は区分①の反応も行なう。 ○主鎖の切断は1.4-ブタジエン単位-1.4-ブタジエン単位間の結合で起り易い。

ABS樹脂の熱酸化劣化反応は、まずカルボニル基が生成し次いで水酸基が増大する。これと同時にブタジエン単位の二重結合が失なわれる。また新しい二重結合の生成はなく、フェニル基、ニトリル基の脱離は全く認められない。

70~90°Cの熱環境でこの化学変化は2段階に大別されることがわかった。即ち、第1段階

(区分①)はブタジエン単位やスチレン単位の二重結合に対して α -炭素に結合した水素が酸素や chain carrier radicals によって引き抜かれてヒドロペルオキシド基を形成する酸化反応で極めて敏速に起る。活性化エネルギーは 10kcal/mol 以下である。このヒドロペルオキシド基は容易にカルボニル基に分解する。

第2段階(区分②)は第1段階の連鎖開始の反応によって誘発される反応で、ヒドロペルオキシド基が解離して生じるラジカルが結合の弱い隣接のC-C主鎖結合を切断したり、ブタジエン単位の二重結合に付加する反応などが含まれる。切断はエネルギー的に1.4-ブタジエン単位-1.4-ブタジエン単位間の結合の主鎖で起りやすい。この区分の活性化エネルギーとして $10\sim 20\text{kcal/mol}$ を得た。

第4章 赤外吸収スペクトル法による光酸化劣化機構の研究

ABS樹脂の光酸化劣化反応を赤外吸収スペクトルの測定を中心に検討した結果、水酸基およびカルボニル基などの酸化物の生成が顕著であり、ブタジエン単位の二重結合も反応にあづかっていることがわかった。フェニル基およびニトリル基の減少はなく、二重結合の生成も認められない。

光酸化反応の波数限界は約 2.85kK である。酸化物の生成速度は、試料に吸収された光の強度 I_a および光の波数を ν , ν_0 とすると次の実験式で表わされる；

$$\frac{[\text{OH}] \text{ or } [>\text{C}=\text{O}]}{I_a} = F(t) \log \nu - \log \nu_0$$

但し、 $[\text{OH}]$ 水酸基濃度、 $[>\text{C}=\text{O}]$ カルボニル基濃度、 F は時間 t の関数、 ν_0 は光酸化反応の起る波数限界(ここでは 2.85kK)

従って、酸化物の生成量は同一光の照射条件では時間に対して直線的に増加する。

波数約 2.85kK 以上の光による光酸化反応が任意の波数において同じ効果を示すと仮定した場合の1個の光子による反応への寄与の程度を求めた。またこれは水酸基生成に対してもカルボニル基生成に対しても殆んど同程度の効果であることが示された。

酸化物生成の反応速度論的解析では、水酸基およびカルボニル基の生成は一種の連鎖反応で進み、これは熱酸化劣化反応の区分①に相当する反応であると推定された。即ち、光酸化反応は反応次数が0、反応速度定数が $10^{-2}(\text{hr}^{-1})$ 程度である。酸化物の生成量は光の波数や強度が同一条件下では照射時間によらず一定である。

光酸化反応の反応機構は光による開始反応が特有な反応であって、引き続いて起るラジカル反応は熱酸化劣化反応と同じであると考えられた。但し、ヒドロペルオキシド基の分解反応は光では起り難いと考えられたので、これによる自動酸化反応は光子エネルギーによって2つの形式が考察された。第1は大きな光子エネルギーによる分子鎖の直接的な解離で、特に結合エネルギーが極めて小さいtrans-1.4-ブタジエン単位-trans-1.4-ブタジエン単位間の結合が切れてラジカルを生成する。第2は光によって分子が励起され、それが酸素の影響を受けてヒドロペルオキシドラジカルを生成する場合である。

以上の如く、ABS樹脂の光酸化反応では開始反応が熱酸化反応の場合と異なることがわかった。

第5章 示差熱量分析法による熱酸化劣化機構の研究

ABS樹脂の熱酸化劣化反応に伴う熱状態を示差熱分析(DTA)および熱重量分析(TGA)を用いて研究した。

ABS樹脂のDTAには熱分解による吸熱ピーク、不飽和結合の架橋反応によると思われる発熱ピークおよび170~200°Cに特徴的な発熱ピークが現われた。

170~200°Cの発熱ピークは赤外吸収スペクトルおよびガスクロマト分析からABS樹脂のブタジエン単位の物理的および化学的变化であることが明らかにされた。特にこのピークはABS樹脂では顕著であることから2相構造における樹脂相とゴム相間の相溶性の変化が含まれているのではないかと推定された。発熱反応の活性化エネルギーはKissingerの方法から約16.8kcal/molを得た。

170~200°Cの発熱ピークは熱酸化反応によって急激に小さくなる。酸素が関与しない熱劣化反応においてもこのピークは若干小さくなるが、酸素により助長されて消滅することがわかった。

第6章 熱酸化劣化現象の材料物性に及ぼす影響および劣化機構に基づく考察

ABS樹脂の材料特性は引張り強度および伸びは分子構造のうちブタジエン単位が少ないほど大きい。衝撃強度は逆にブタジエン単位が多いほど大きい。70~90°Cの加熱によるこれら物性の変化は引張り強度は加熱時間が比較的長くなりすぎるとあまり低下しないが、伸びおよび衝撃強度の低下は著しい。

第3章の赤外吸収スペクトルの研究から、ABS樹脂を加熱していくと酸化物の生成が認められるが、この酸化物の生成初期のヒドロペルオキシド生成の段階で、伸びが急激に低下し、衝撃強度が漸次減少することがわかった。さらに酸化が進んでブタジエン単位の二重結合が反応に関与すると衝撃強度の減少が著しくなる。引張り強度はこれら段階では殆んど低下しないが、酸化物の生成が多くなると低下しはじめることが示された。

これら材料物性の低下は劣化による粘り強さなどの材質の変化として考えるとうまく説明づけられる。即ち、伸びの低下は側鎖、ヒドロペルオキシド基の生成などに起因する分子間力の増大に基づく材質の粘り強さの変化、また衝撃強度は上記van der Waals力その他、分散質としてゴム相を形成するブタジエン単位の応力集中体としての機能が失われることも関連していると考えられた。

引張り強度の低下は材質の粘り強さの変化にはあまり関係がないことが示され、もっぱら分子鎖の切断による分子量の減少に基づくものと考えられた。

ABS樹脂は熱酸化劣化によって変色するが、色相は変わらず、主波長 λ_d が大体570~590m μ であることがわかった。変色が起ると酸化生成物が増加し色相が濃くなると共に材料物性が低下することが示された。

第 7 章 総 括

表 1 は本研究で得られた熱酸化劣化機構についてまとめたものである。また反応速度論的解析によって酸化劣化反応の反応速度定数、反応次数、反応の活性化エネルギーなどに関して新しい知見を得ることがなかった。さらに光酸化劣化反応についても同様な知見を得た。

論文審査結果の要旨

本論文はアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン重合体の熱および光酸化劣化反応を赤外吸収スペクトル、電子スペクトルの測定および示差熱分析などによって研究したものである。

アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン重合体は樹脂の連続相にゴム相が不均一に分散した2相構造をもつ。第1章の緒論につつき、第2章ではこの2相構造を電子顕微鏡写真法で解析し、次章以下でのべられている種々の知見との対応を行なった。第3章にはこれらの重合体試料を加熱して劣化する過程を赤外吸収スペクトルの観測によって解析し、まず脱水素反応につづいてヒドロペルオキシドが生成し、これがカルボニル基となり、他方ヒドロペルオキシド基から生じたラジカルがブタジエン単位を攻撃して切断することを明らかにした研究結果を記している。

ヒドロペルオキシド基の生成反応の活性化エネルギーは約10 kcal/molであり、それに続くブタジエン単位への攻撃反応の活性化エネルギーは10~20 kcal/molと測定されている。

第4章にはこの重合体の光酸化劣化反応を赤外吸収スペクトル法によって解析し、光酸化反応によって水酸基、カルボニル基が生成することを明らかにした成果が記されている。この光酸化反応においては照射光の光酸化反応に及ぼす波数依存性が詳細に吟味されている。光酸化反応速度を照射光の強度および波数の関数で表わす実験式を求め、この実験式を基礎としてこの重合体の光酸化劣化反応機構を論じている。

第5章ではより高温、すなわち170~200°Cにおける熱酸化反応を示差熱分析、熱重量分析で解析し、この温度領域で観測される特異的な発熱現象が2相構造の均一相への転移によることを明らかにしている。第6章では以上の各章の知見を基礎とし、このアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン重合体の熱および光酸化反応の機構について推論をこころみると共に、この熱および光酸化反応による材料物性の変化について詳細に検討している。

アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン重合体は重要な高分子材料の一つであるが、熱および光酸化劣化反応について詳細な解析はなされていなかったが、本研究によってその解析への手がかりが示された。また、測定方法および解析方法に対する工夫も種々なされており、高分子化学の分野に新しい知見を加えたものである。

よって、審査員一同、冠木公明提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。