

1. 緒言 ポリフェニレンエーテル (Polyphenylene ether ; PPE) は、優れた力学的特性・耐熱性等からエンジニアリングプラスチックとして有用な材料であり、電気電子部品、自動車内外装部品、機械部品として使用されている。しかしながら、PPEは光に弱く特に可視・紫外領域の光により黄変し、切断反応や架橋反応¹⁾²⁾³⁾が生じやすいことが知られている。その劣化反応機構については、未だ不明な点も多く、その解明が強く求められている。劣化反応がどのような過程を経て進行しているかを解明できれば、安定剤の選択、配合の指針や変性にもつながり、屋外用途への発展も実現できる。そこで本研究は、屋外条件の劣化因子の第一である光に注目し、PPEの光劣化機構の解明を目的とした。まず、PPEの光劣化への酸素の影響を明らかにするために太陽光近似光を空気中および減圧下(約10Torr)で照射した。次いで、光劣化の波長依存性を明らかにするために分光による単色光照射を行った。実験と並行して計算化学による劣化機構のシミュレーションも行った。両者を互いに補完することにより、PPEの光劣化機構解明の深度化をはかった。

2. 方法 PPEは、モノマー(2,6-ジメチルフェノール)の酸化カップリング重合により得られる線形な非結晶性の熱可塑性プラスチックである。試料として、安定剤を含有しない純粋な粉末状のPPEを用いた。粉末PPE(5mg)を和光純薬工業製特級クロロホルム(99%, 5ml)に溶解し、フィルムキャスト法(室温、約10Torr)により膜厚約1 μ mのフィルムを作成した。促進劣化条件として、太陽光に近い波長分布を持つキセノンアークランプ($\lambda > 290$ nm)を光源に用いて、空気中および減圧下にて促進劣化させた。また、光劣化の波長依存性を明らかにするために、キセノンショートアークランプ(岡崎国立共同研究機構基礎生物学研究所 大型スペクトログラフ(260 $<$ λ $<$ 400nm))を光源に用いて、分光した単色光の照射を行った。

3. 結果と考察 (1)太陽光近似光照射によるPPEの光劣化への酸素の影響：分子量の変化を知るために、溶媒可溶分についてGPCによる平均分子量の測定(Fig.1)を行った。空気中における光照射では、照射時間に伴い分子量は初期に増加し、その後減少する傾向を示した。

このことより、劣化初期では、分子鎖の再結合反応が優位に起こり、ある時間を境に、主鎖の切断反応の方が優位に起こり、最終的には分子量は減少したと考察される。また、Fig.2に示したように架橋反応による溶媒不溶分の生成も確認されたことから、空気中における光劣化では、主鎖の切断反応、分子鎖の再結合反応、架橋反応が併発していると推定された。一方、減圧下では、分子量は劣化初期で若干増加するが、その後ほぼ一定となった。また、架橋反応による溶媒不溶分が増加することも確認されたことから、減圧下における光劣化でも、主に分子鎖の再結合反応、架橋反応が併発していると推定された。このことより、酸素の存在が主鎖の切断反応を促進していると推察された。また、光劣化における溶媒不溶分の生成量は、酸素の有無にかかわらずほぼ同等であり、劣化時間に伴いほぼ直線的に増加していた。このことより、架橋反応は酸素の有無に無関係であり、劣化時間の増加と共に一定の割合で増加することが分かった。

劣化前後での化学構造の変化を調べるために、試料全体および溶媒不溶分、溶媒可溶分を分離し、それぞれのFT-IR測定を行った。劣化前の試料では、ノイズレベルであった1700 cm^{-1} 付近の吸収ピークが、空気中での光照射により、増加していることが確認された。また、3500 cm^{-1} 付近にブロードな吸収ピークの増加が確認された。これらは、PPEが酸化することにより生成したカルボニル基および芳香族カルボン酸のヒドロキシル基に起因するピークと帰属した。また、ピークがブロードであることから複数のカルボニル基が生成していることが示唆される。これらの劣化生成物は、主に溶媒不溶分中に含まれていた。ここで、カルボニル基の吸収強度を劣化時間に対してプロットした結果をFig.3に示す。劣化時間の

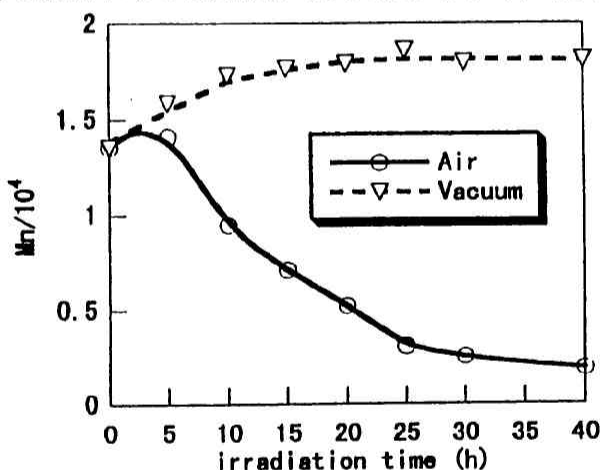


Fig. 1 Changes in Mn with irradiation time (h).

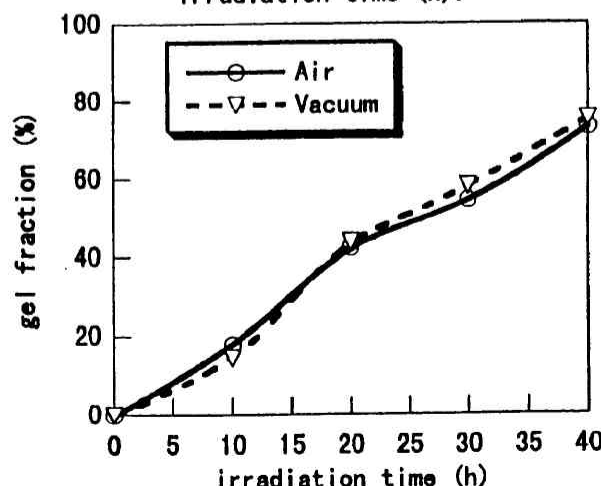


Fig. 2 Relationships between gel fraction and irradiation time (h).

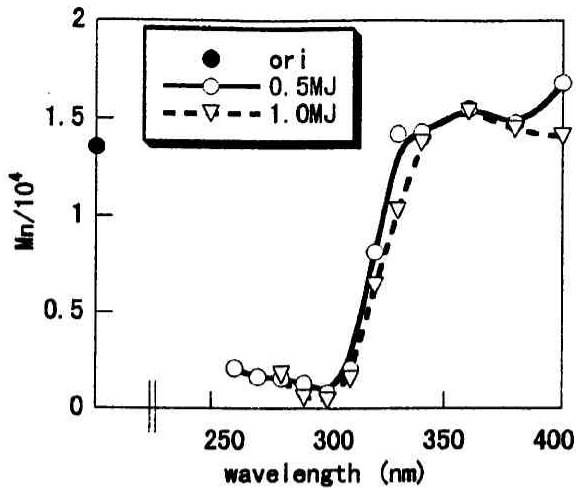


Fig. 7 Wavelength dependence on Mn.

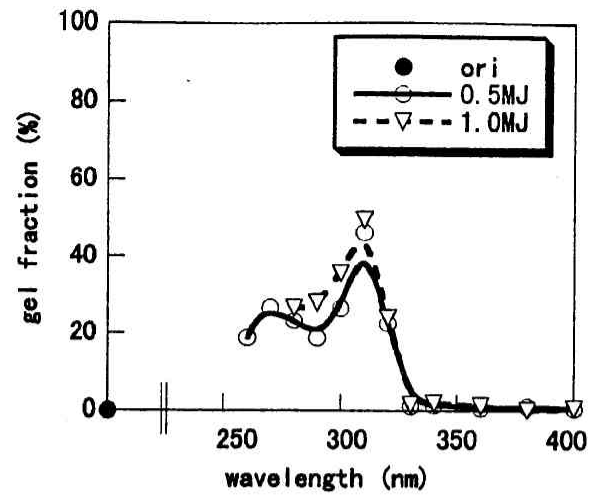


Fig. 7 Wavelength dependence on gel fraction.

(3) 計算化学による劣化機構のシミュレーション： Fig. 5 に示した反応を酸化により生成した芳香族カルボン酸 (I) において C-C 間の結合距離を離し、遷移状態 (II) を経て脱炭酸し、フェニルラジカル (III) を生成する反応と、生成したフェニルラジカル (III) が、他の分子 (IV) から側鎖のメチル基の水素を引き抜き遷移状態 (V) を経て、2-メチル 1,4-フェニレンエーテル (VI) とベンジルラジカル (VII) を生成し安定化する反応経路と推定し、遷移状態を求めて反応機構を検討した。その結果、Fig. 8 に示すように、実験結果を支持している。

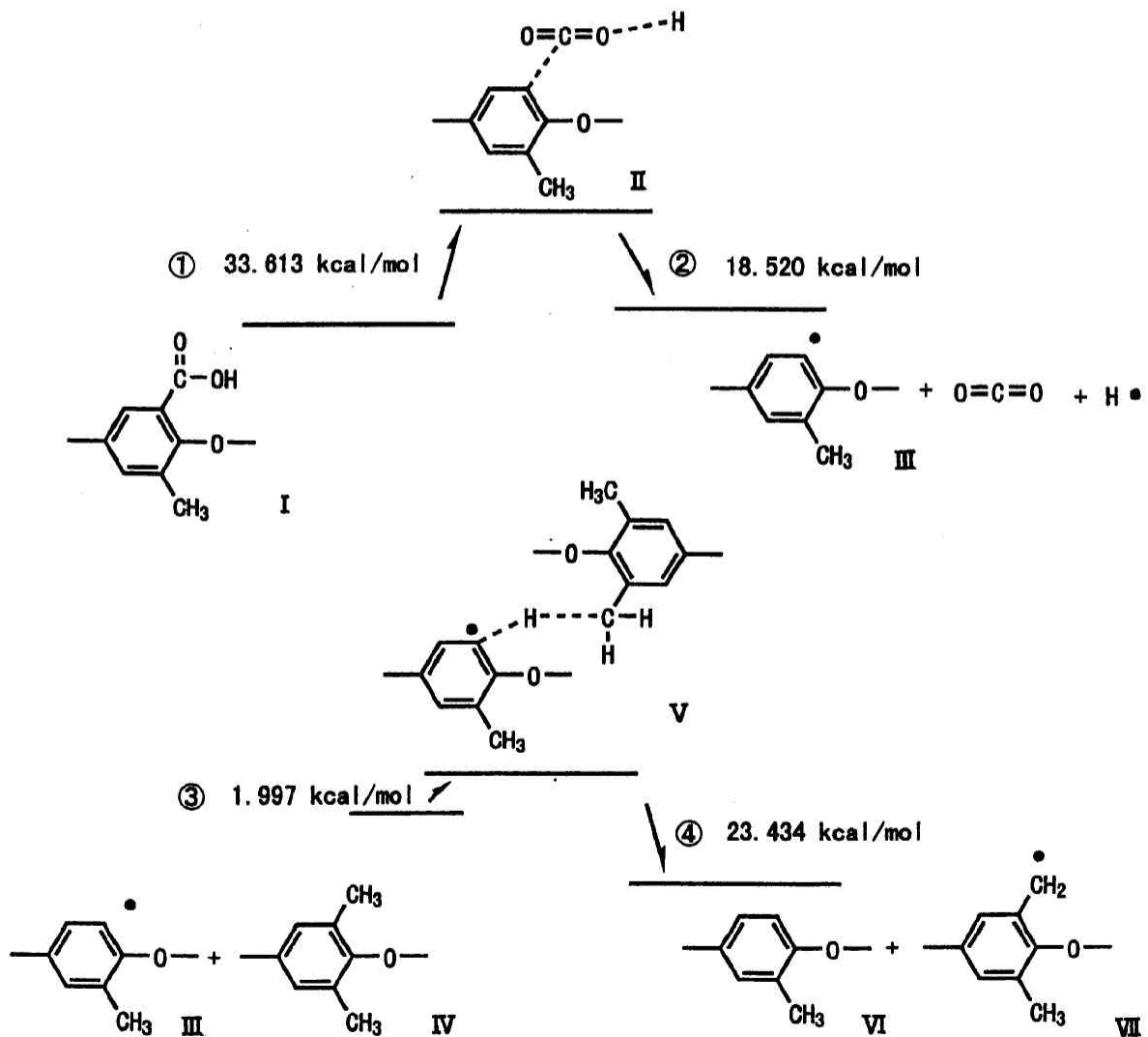


Fig.8 Reaction energy of the decarboxylation from the carbonic acid.

増加に伴い吸収強度比は増加傾向を示した。しかし、劣化初期では緩やかに増加し、その後急激に増加、その後増加は緩和した。一方、減圧下では酸化は起こらず、ピークの増加は見られなかった。

さらに詳しく化学構造の変化を調べるために $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 測定を行った。 $^1\text{H-NMR}$ の結果、空気中において光照射した試料は、新たに 7.2ppm, 7.35ppm, 7.45ppm に分裂したピークの生成を確認した。また、 $^{13}\text{C-NMR}$ の結果、新たに 128ppm, 130ppm, 131ppm にピークの生成を確認した。 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ から確認された幾つかのピークの生成が、互いに相関性を持つかどうかを調べるために C-H について二次元 NMR 測定 (Fig. 4) を行った。その結果、劣化により 2-メチル 1,4-フェニレンエーテルが生成したことが明らかになった。この劣化生成物の生成機構を推定し Fig. 5 に示す。

光照射による直接的な脱水素および切断反応により生成したラジカルによる水素の引き抜きの結果生成したベンジルラジカルは、酸素により酸化され、ペルオキシラジカルを経てヒドロペルオキシドを生成し、ヒドロペルオキシドの脱水によりアルデヒドが生成、アルデヒドが酸化されカルボン酸が生成し、脱炭酸により 2-メチル 1,4-フェニレンエーテルが生成したと推察される。すなわち、結果的に側鎖のメチル基が脱離した構造ができたと推定される。架橋反応により生成した溶媒不溶分を分析するために、固体 NMR 測定を行ったが、溶媒不溶分の分析からは、劣化による構造変化は確認できなかった。

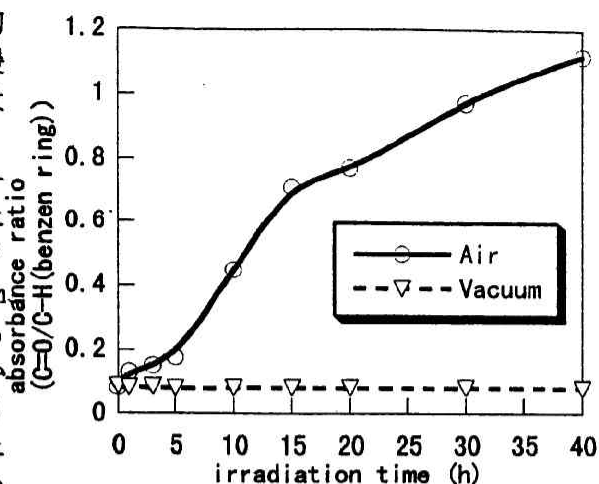


Fig. 3 Changes in absorbance ratio with irradiation time (h).

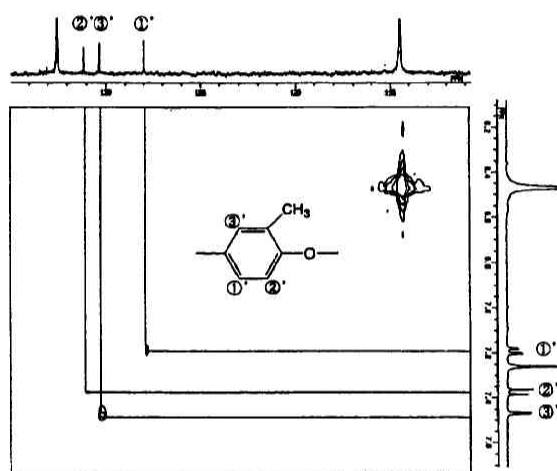


Fig. 4 C-H cosy NMR spectra of PPE.

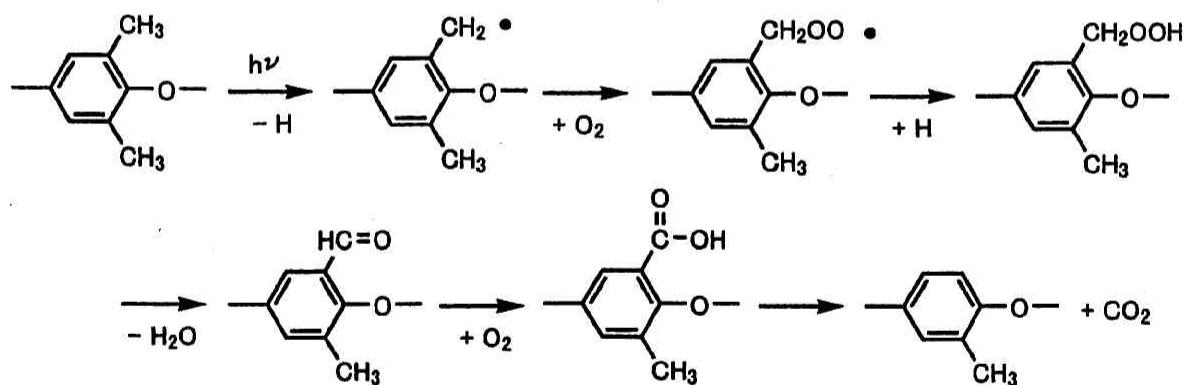
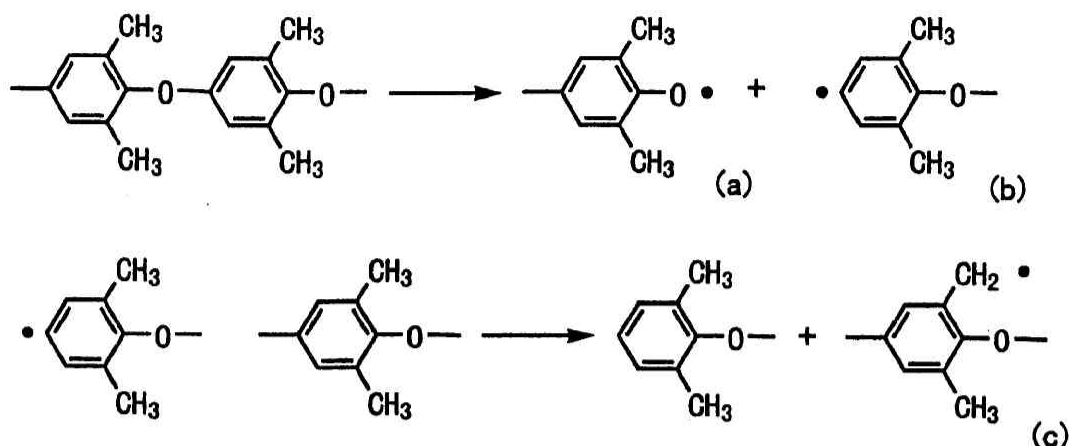


Fig. 5 Formation reaction of 2-methyl-1,4-phenylene ether.

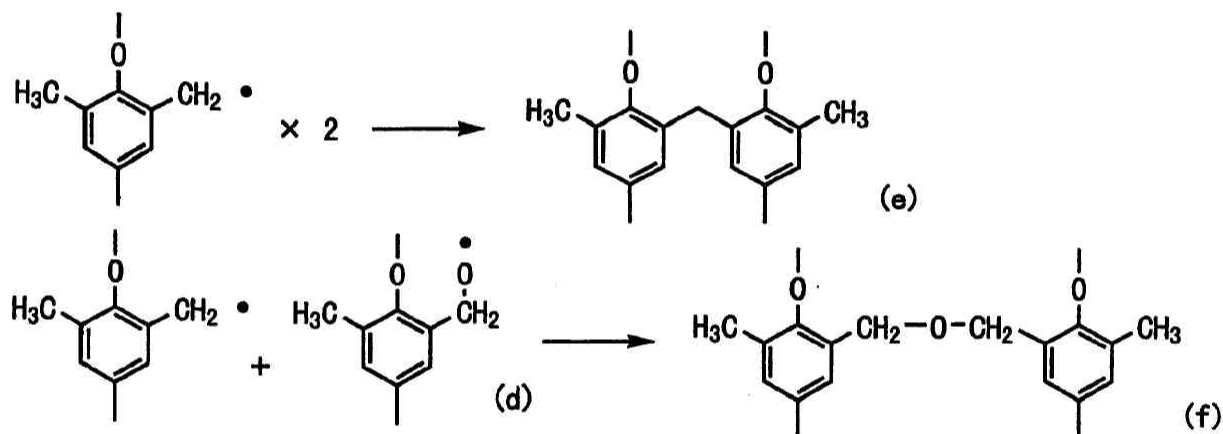
(2) 単色光照射による波長依存性の検討：分子量の変化を知るために、GPCによる平均分子量の測定 (Fig. 6) を行った。照射波長範囲 (260~400nm) 全域において、劣化による平均分子量の増減が確認された。しかし、分子量の増減は照射した波長域で異なっており、特に 300nm 付近に主鎖の切断反応による分子量の極小が見られた。このことから、PPE の主鎖の切断反応に 300nm 付近の光が最も影響を与えることが明らかとなった。架橋反応が起こり生成した溶媒不溶分の量が、劣化時間にどのように依存しているかを調べるため、ゲル化率測定を (Fig. 7) 行った。照射波長範囲 (260~400nm) において、架橋反応による溶媒不溶分の生成量に、照射した波長による差異が確認された。特に 310nm 付近に架橋反応による溶媒不溶分の生成の極大が見られた。また、340nm 以上の波長の光を照射しても溶媒不溶分の生成は確認されなかった。このことから、PPE の架橋反応に 310nm 付近の光が最も影響を与え、340nm 以上の光による架橋反応はほとんど起こらないことが明らかとなった。

以上、実験と計算化学の結果を総合して得られた、ポリフェニレンエーテルの光劣化反応機構を Scheme1 に示す。

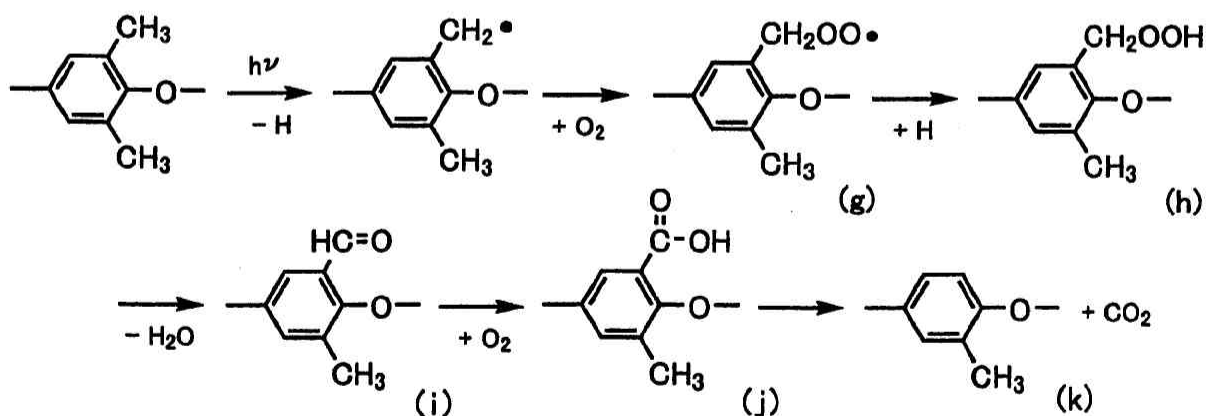
1) Scission reaction



2) Crosslinking reaction



3) Formation reaction of 2-methyl-1,4-phenylene ether



Scheme1 Degradation mechanisms of PPE.

1) Rivaton, A. & Morel, P., *Polym. Deg. and Stab.*, 35 (1992) 3-15

2) Rivaton, A. & Morel, P., *Polym. Deg. and Stab.*, 35 (1992) 131-139

3) Frauke, R., Siegfried, S., Franz, D., Ralf, S., *Polym. Deg. and Stab.*, 65 (1999) 315-327

佐藤琢也、大石不二夫、永井靖隆、西本右子 第47回高分子学会年次大会 (1998.5 口頭発表)

佐藤琢也、大石不二夫、永井靖隆、西本右子 日本化学会第76春季年会 (1999.3 口頭発表)

佐藤琢也、大石不二夫、永井靖隆、西本右子 1999年度高分子の崩壊と安定化研究討論会 (1999.12 口頭発表)