

加熱時間に伴うポリマーおよび酸化防止剤の化学状態分析

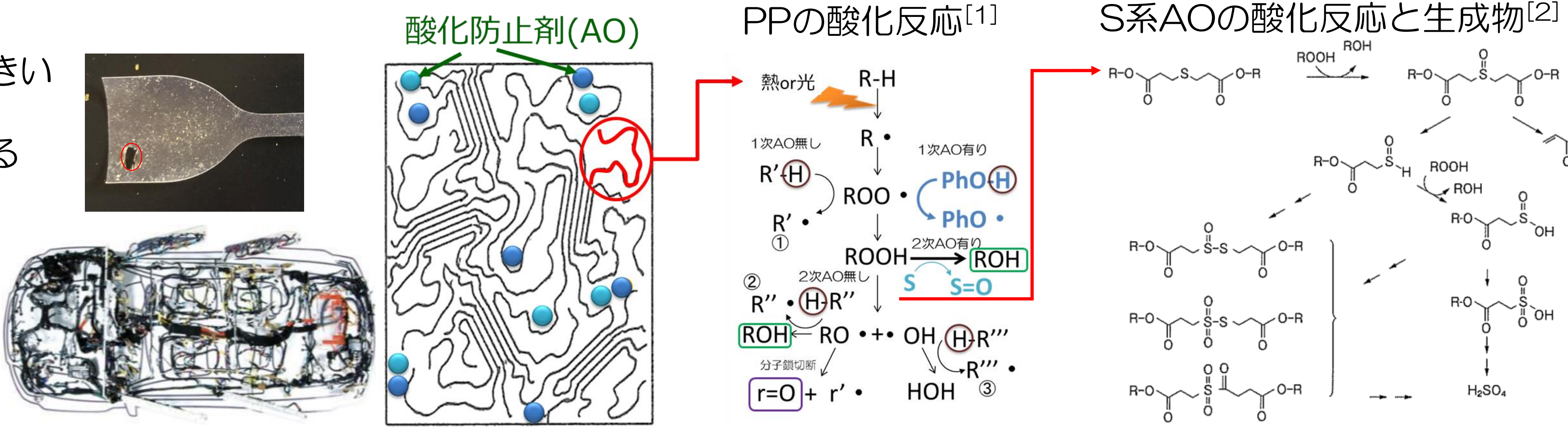
矢崎総業株式会社 北田幸男・三浦真紀子・豊田和弘

1. 背景

- ①従来の物性ベースの耐久性評価では計測値のバラツキが大きい
→ 選定・品質保証の不確かさの懸念
- ②バラつく要因は局所の劣化の進行度が異なる為と考えられる
→ 微小領域の構造解析が必要

解決策：本研究の特徴

材料の早期診断に用いる指標を決めることを目的としてポリプロピレン(PP)をモデル材料として加熱劣化試験を行い平均的な成分の変化に対する、局所(表面近傍)のポリマーや酸化防止剤の様子をNEXAFSにより解析したこと。

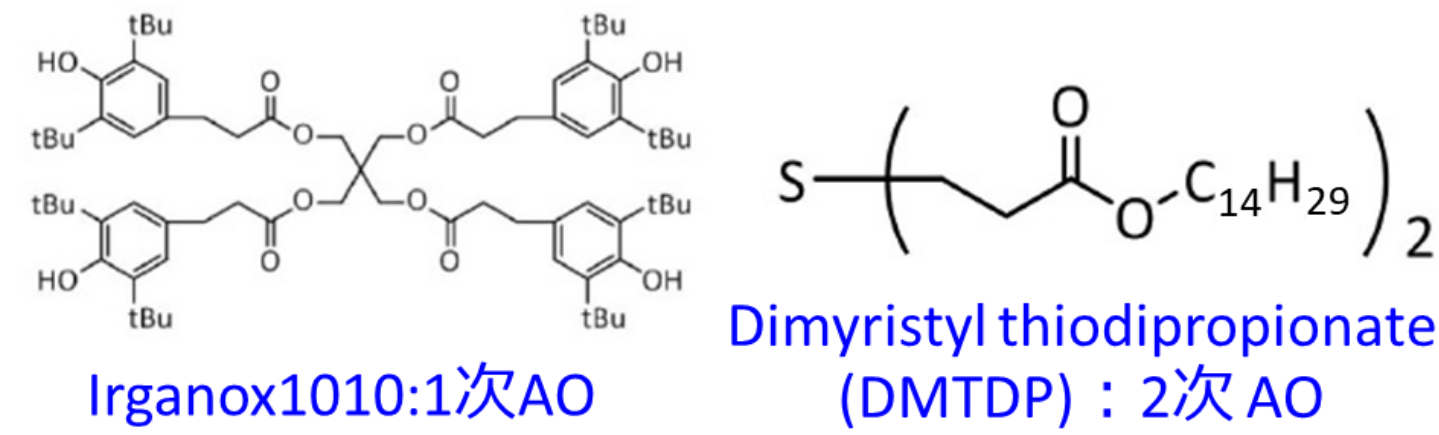
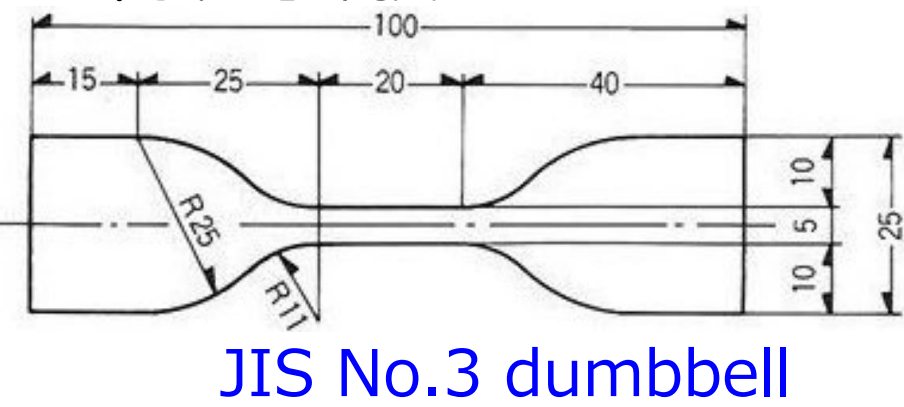


2. 実験

試料：ポリプロピレン (PP, homopolymer, isotactic, Mw = 430,000)
酸化防止剤 (AO, Irganox1010 : 500 ppm and DMTDP : 1500 ppm)
ダンベル試験片：JIS No.3 (t = 0.2 mm)

加熱試験：ギアオープン(150 °C in Air)

機械的特性試験：引張試験



化学分析

酸化防止剤：LC-MS
装置：Xevo G2 Qtof, Waters
移動相：メタノール/水(10mM NH4AC)
カラム：BEH C8 (100×2.6mm,)
平均分子量：高温GPC
装置：HLC-8321GPC/H型高温ゲル浸透クロマトグラフ, 東ソー
移動相：o-ジクロロベンゼン(0.025 wt%BHT含有)
カラム：TSKgel GMH6-HT×2本+TSKgel GMH6-HTL×2本(7.5 mm×300 mm), 東ソー

放射光分析

BL1N2S O K-edge：部分蛍光収量法
C K-edge：全電子収量法
BL6N1S S K-edge：部分蛍光収量法
転換電子収量法

3. 結果と考察

3-1. 加熱劣化時の酸化防止剤(AO)と機械的特性の関係

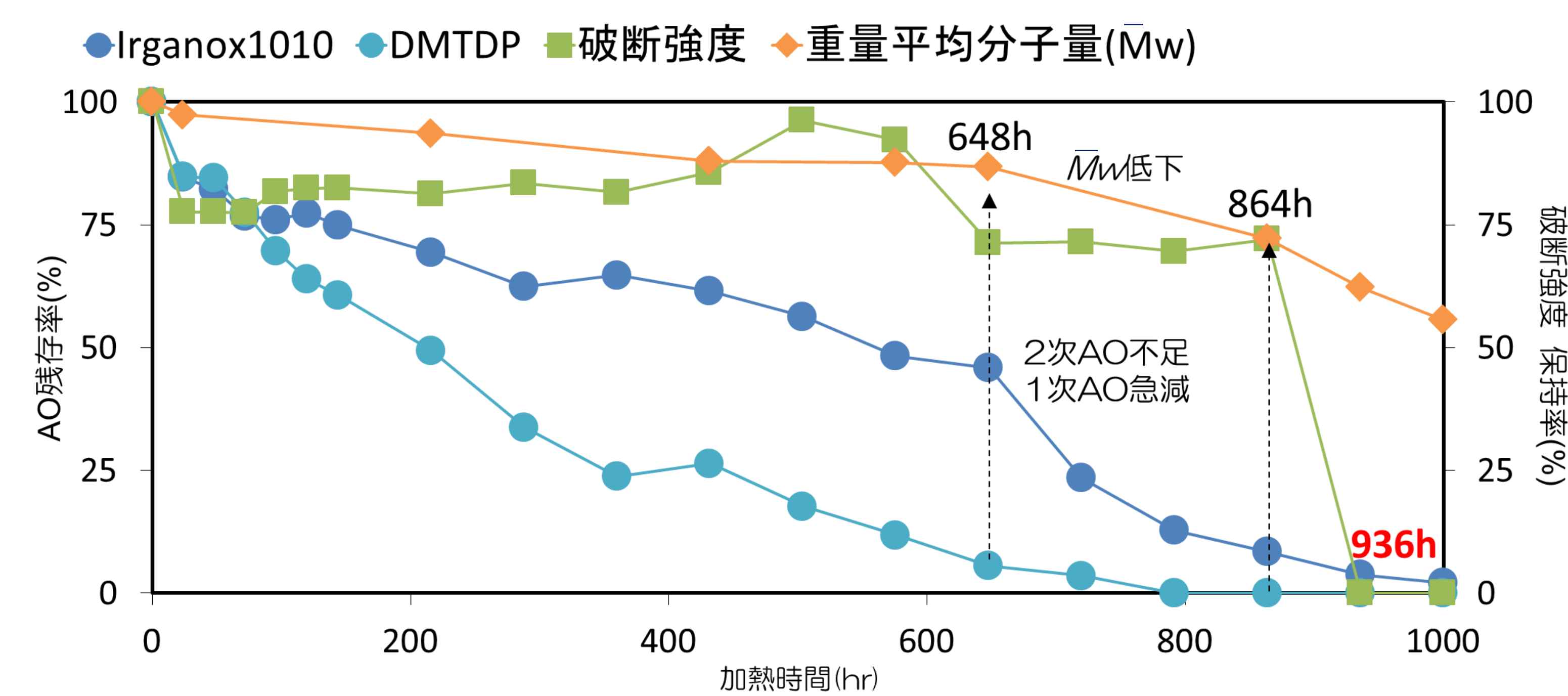


Fig. 3 Relation between Tensile strength and Antioxidant content, weight-average molecular weight (\bar{M}_w) during degradation at 150 °C

- IRG1010は648hを境に減少が急激になった
- 重量平均分子量は648hを境に急激な減少を始めた
- 破断強度は864hを境に低下した。

機械的特性の寿命は2次AOの残存率が律速

3-2. ポリマーの分析(O K-edge & C K-edge : BL1N2)

3-2. ポリマーの分析(O K-edge & C K-edge : BL1N2)

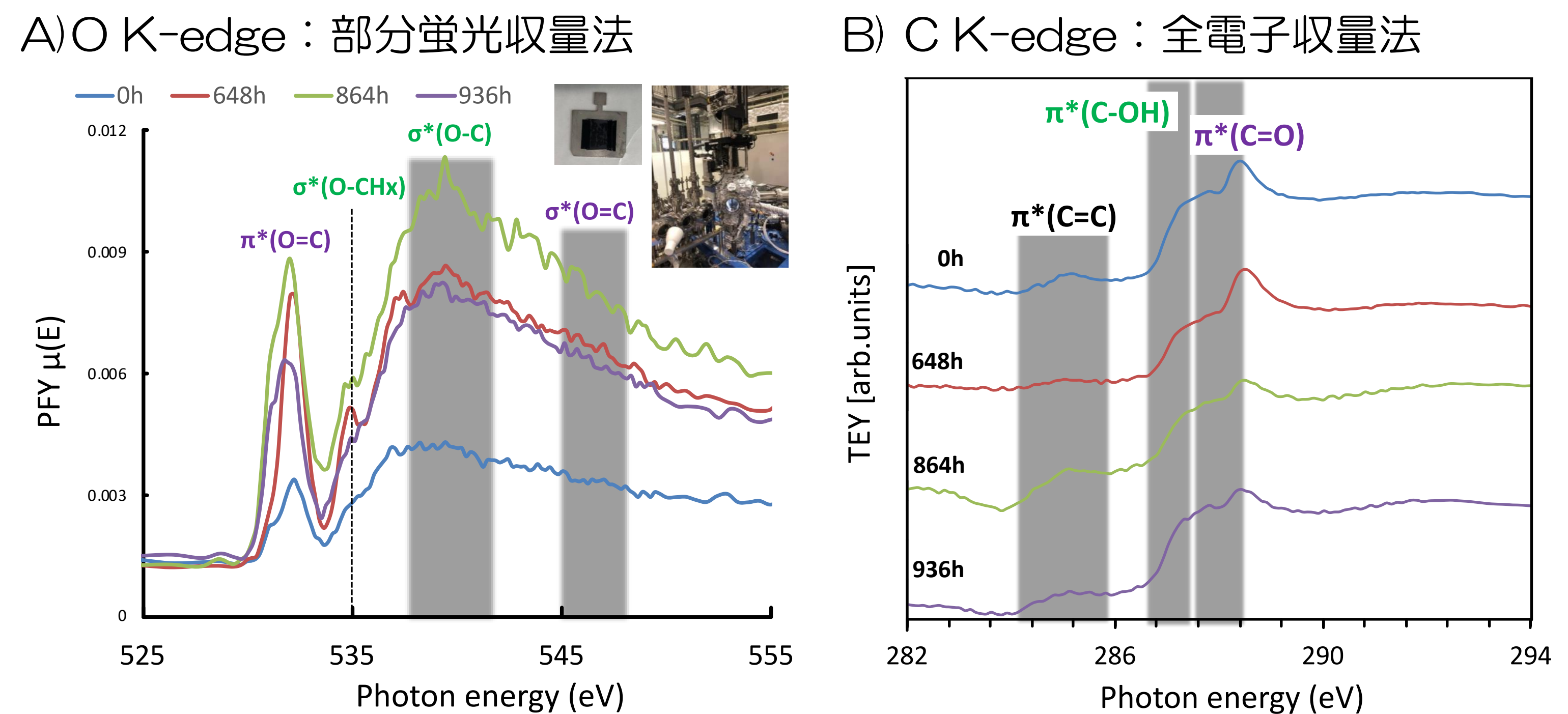


Fig. 4 NEXAFS spectra of O K-edge(A) and C K-edge(B)
測定面積：1mm×1mm, 検出深さ：(A)100nm程度, (B) 10nm程度

- 648h以降O-Cと推定されるピークが顕著になった
- 864h以降O=Cと推定されるピークが低エネルギー側にシフトした。
- C K-edgeから、864hと936hにC=Cと推定されるピークが確認された

PPの酸化が2次AOの不足により始まることを検出

3-3. 酸化防止剤の分析(S K-edge : BL6N1)

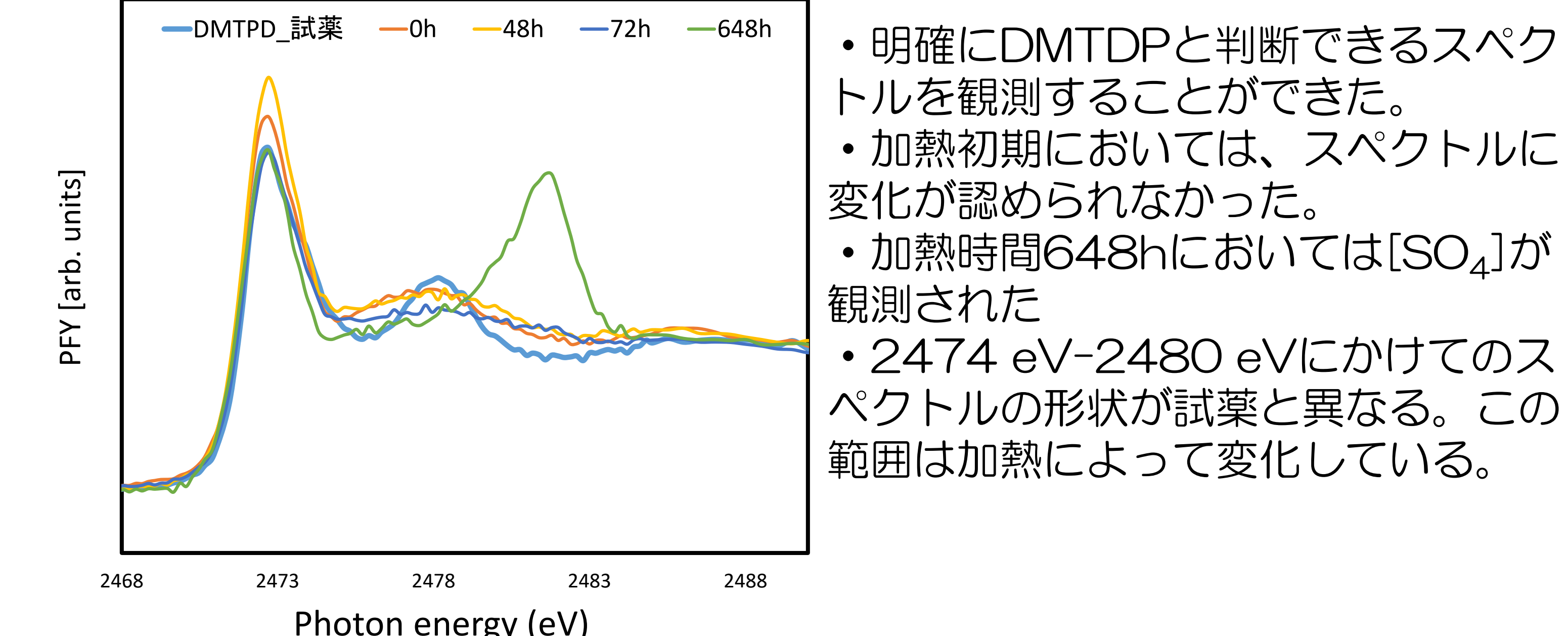


Fig. 5 S K-edge NEXAFS spectra of DMTDP and aged samples : Partial Fluorescence Yield.

S K-edgeによりDMTDPを捉えることができた

S K-edge : 転換電子収量法

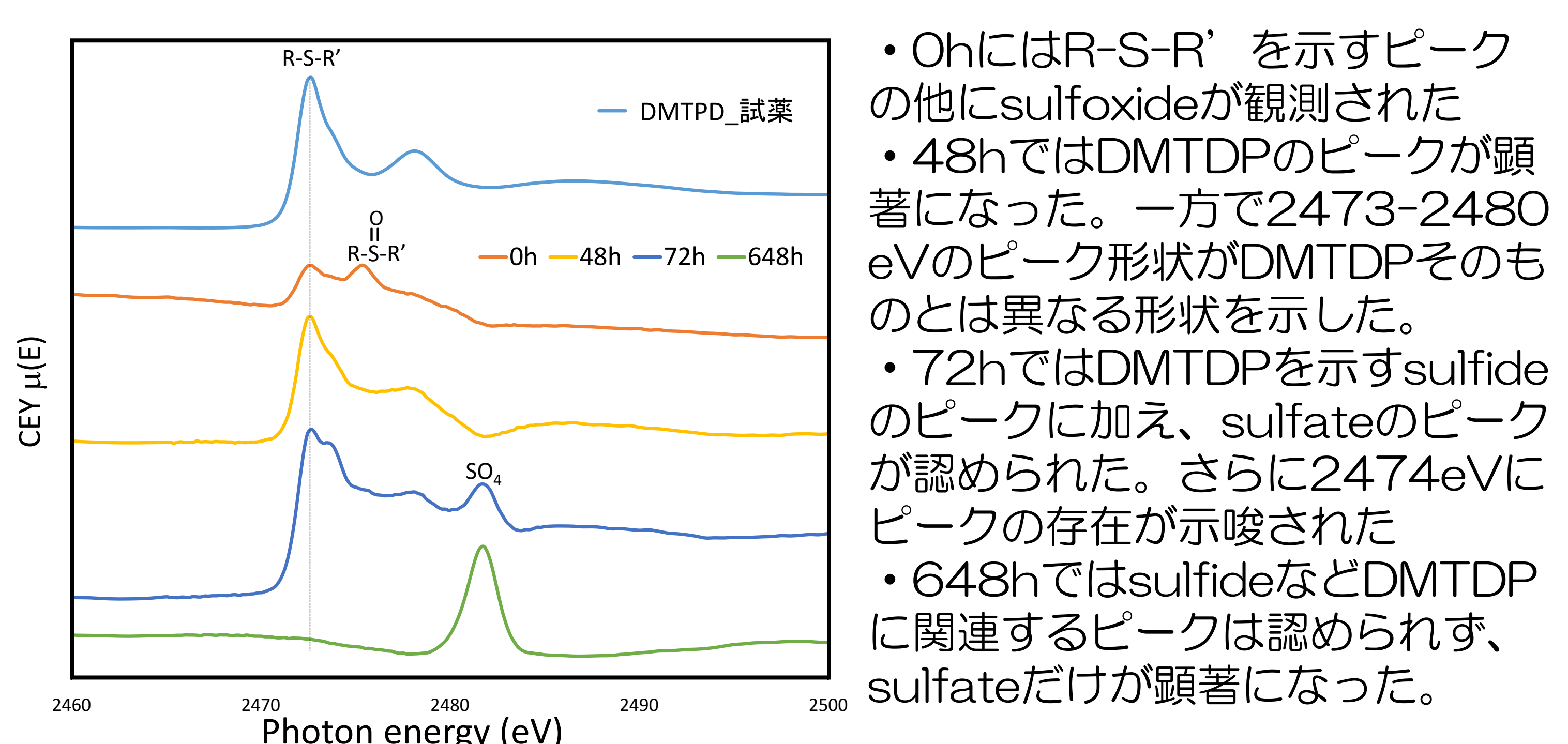
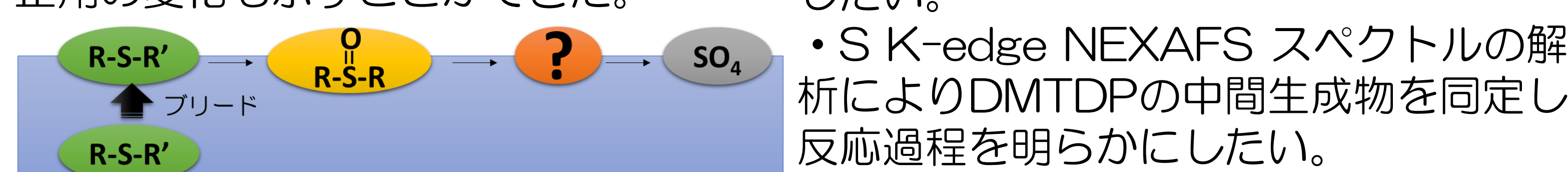


Fig. 6 NEXAFS spectra of S K-edge at surface layer : Conversion Electron Yield.

DMTDPが表面近傍で活発に反応している様子を捉えた

4. まとめと展望

PPの構造と酸化防止剤の変化を同時に解析できるだけでなく、局所的な酸化防止剤の変化も示すことができた。



- 各種AOのCやOのK-edge NEXAFS スペクトルを取得し影響の度合いを比較したい。
- S K-edge NEXAFS スペクトルの解析によりDMTDPの中間生成物を同定し反応過程を明らかにしたい。

References

- [1] - G. Zhang et al., J. Material. Sci. Eng., 6, 393(2017)
- [2] - G. Scott, Development in Polymer Stabilization, Vol. 4, Applied Science Publishers, LTD. 16-17 (1981)

謝辞

本研究における放射光測定ならびに解析におきましては下記の皆様に大変お世話になりました。心より感謝申し上げます(課題番号：2019P0108)
あいちシンクロtron光センター：杉山陽栄博士、野本豊和博士、柴田佳孝氏
(株)日産アーク：稲葉雅之氏