



加熱時間に伴うポリマーおよび 酸化防止剤の化学状態の分析

矢崎総業株式会社

北田 幸男、三浦 真紀子、 豊田 和弘

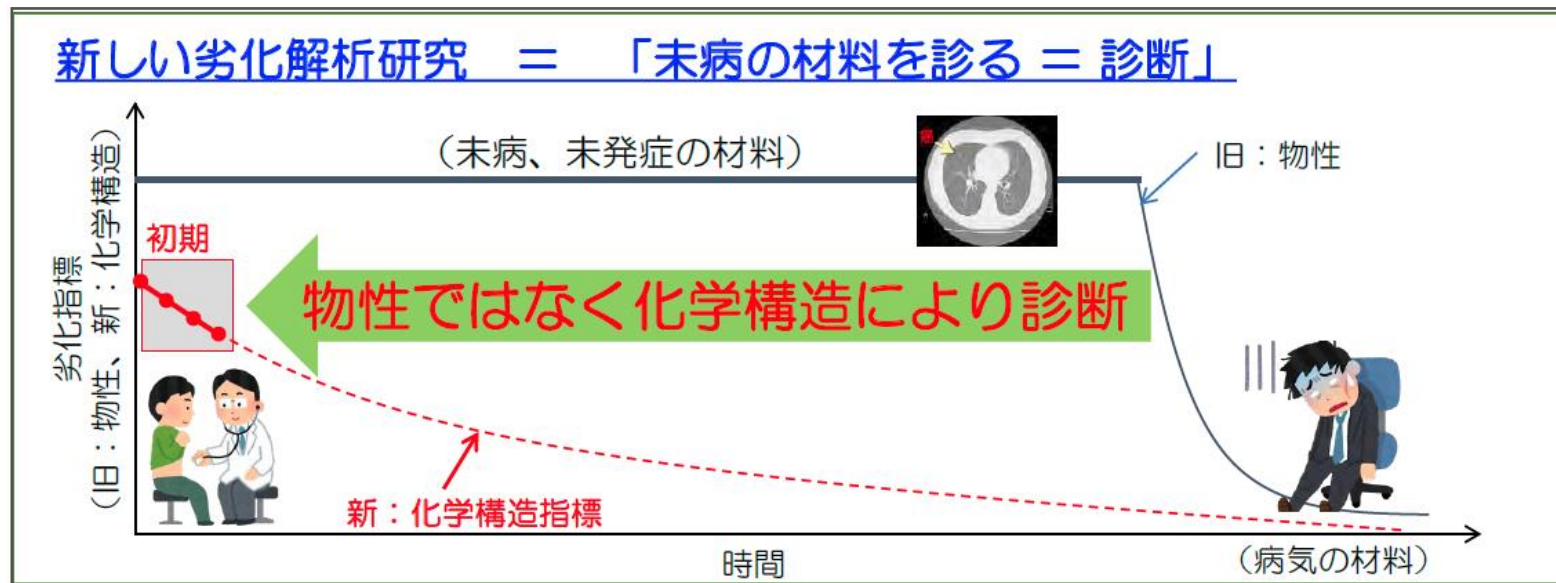
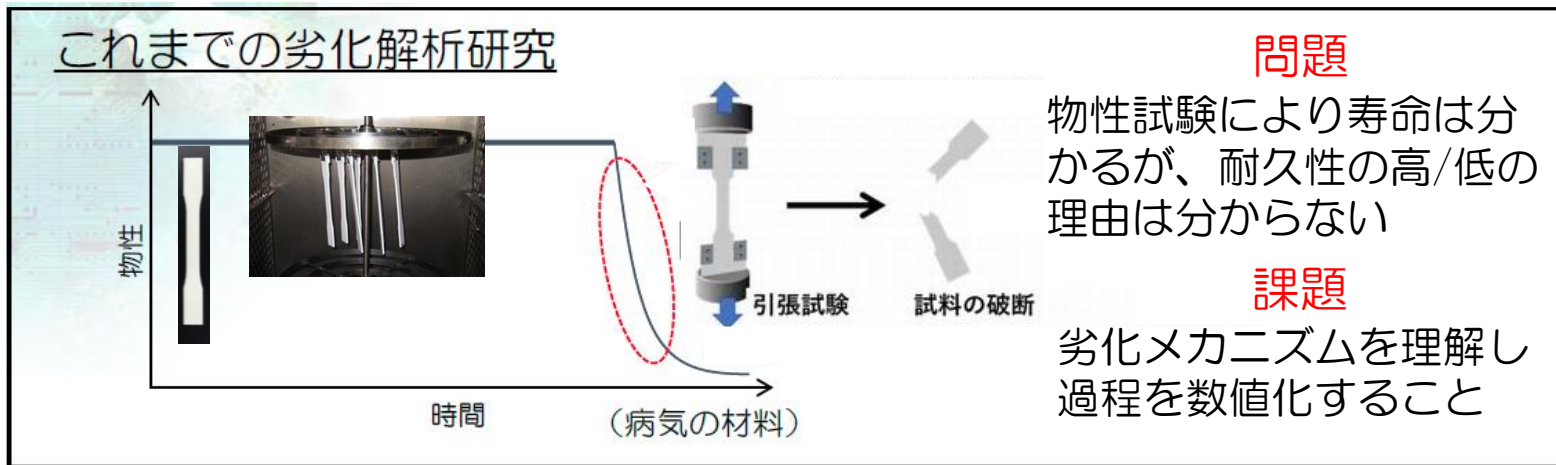
実験番号：2020P0111

測定実施日

2020年 09月15日	BL6N1	(2シフト)
2021年01月15日	BL6N1	(2シフト)
2021年02月02日	BL1N2	(2シフト)

1. 研究のコンセプト「酸化防止剤で劣化を診る」

高分子材料の良否を早期に判断するための「指標」として酸化防止剤(AO)が適しているのでは？

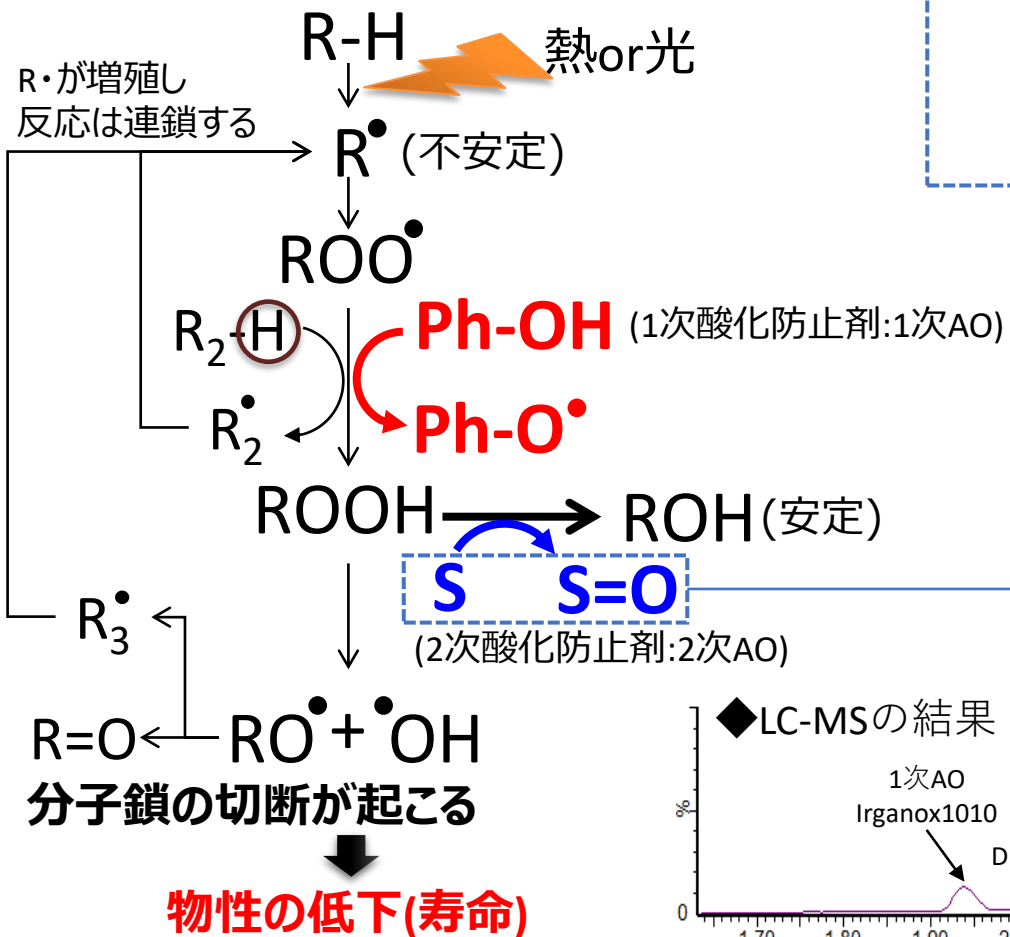


目的：化学状態解析により酸化防止剤が有効に作用しているのが確認すること

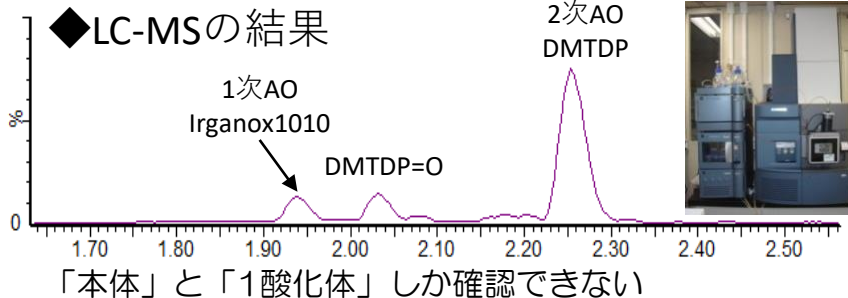
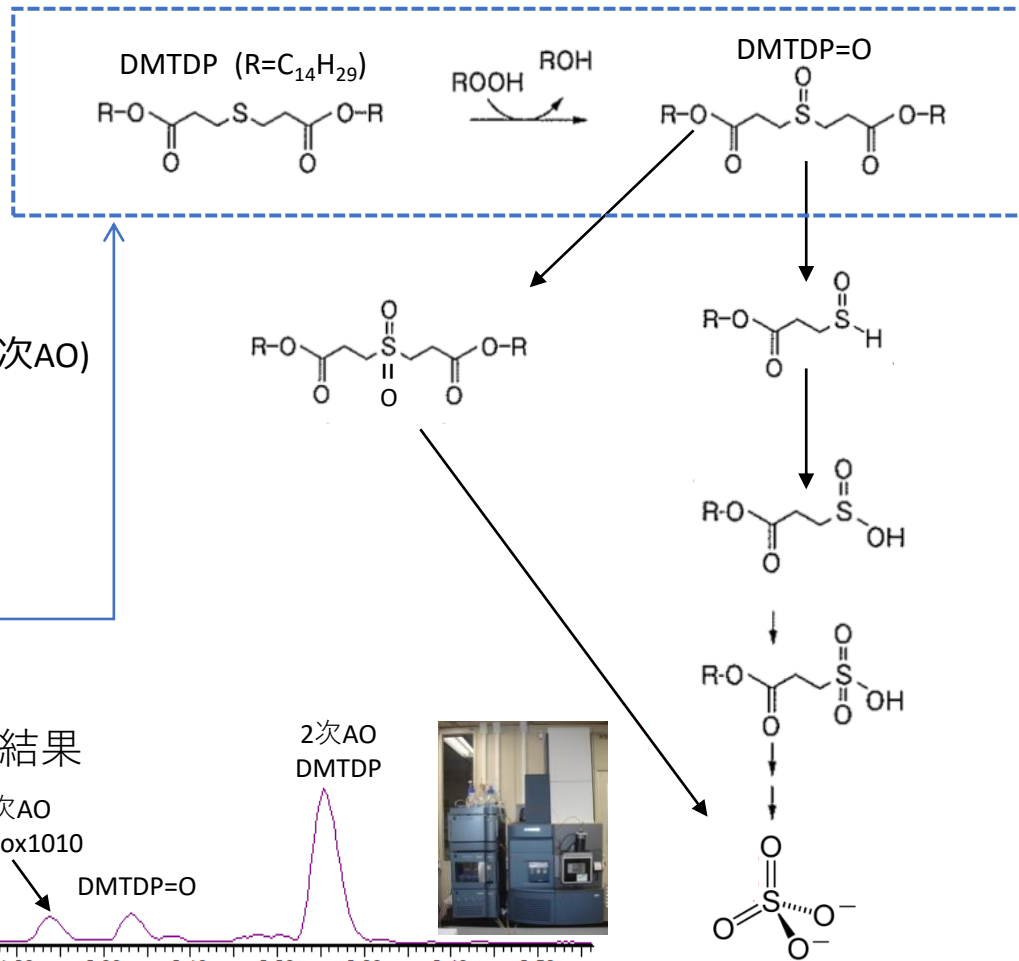
2. 高分子材料の酸化劣化と酸化防止剤の働き

耐久性を向上させるために、高分子材料には酸化防止剤(AO)が配合されている

◆酸化劣化とAOの役割



◆S系AOの反応機構

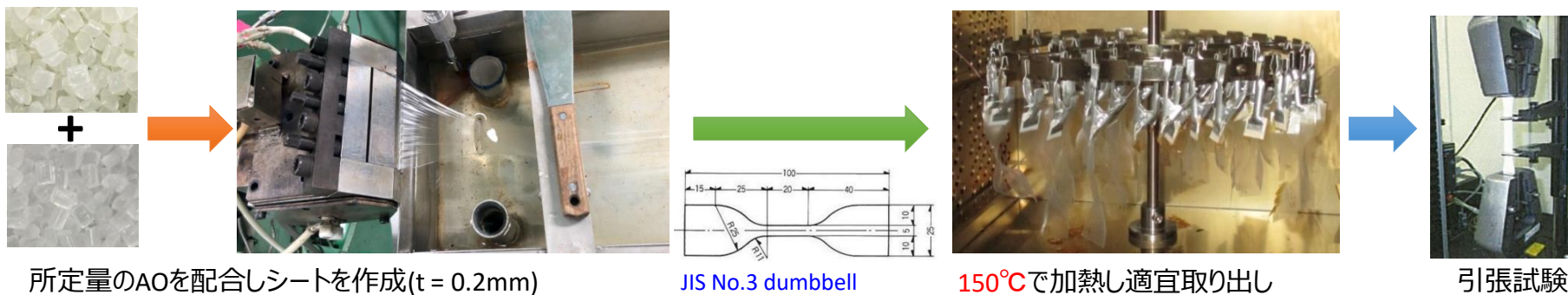


2次AOは分子鎖の切断と関係しており、劣化メカニズムを理解する為に重要な成分である

3. 実験概要 「モデル試料の作成」と「酸化防止剤の定量」

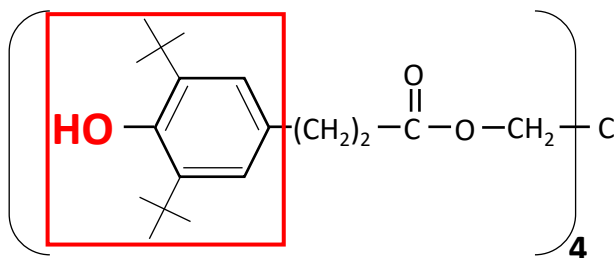
酸化防止剤(AO)の配合を意図してコントロールしたモデル試料を作成した

◆モデル試料作成：ポリプロピレン(PP)にAOを添加しダンベルに成形後に加熱劣化させた

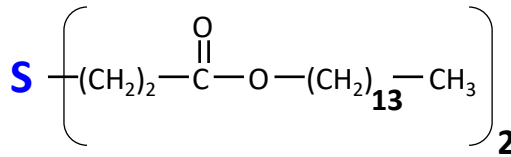


◆検討に用いた酸化防止剤(AO)：試験片から溶媒で抽出した後、LC-MSにより定量した

1次酸化防止剤：
ヒンダードフェノール系



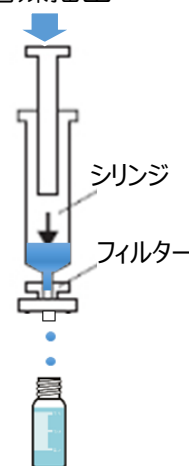
2次酸化防止剤：
イオウ系(S系)



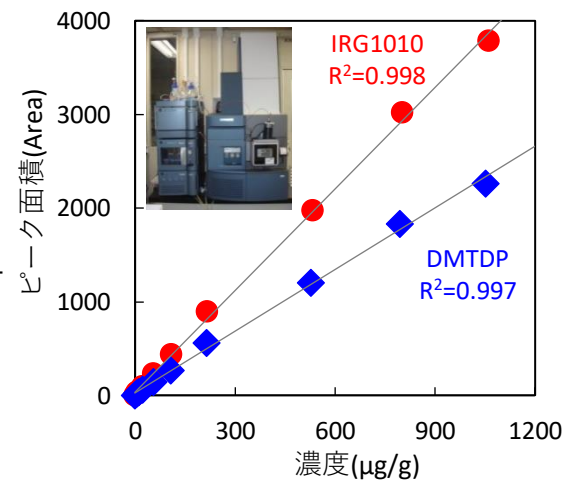
高濃度(分析用配合)：5000 ppm
低濃度(実用配合)：1800 ppm

前処理

溶媒抽出



検量線



LC-MSで得られたDMTDPの変化に対して、イオウの化学状態はどのように変化するのか?

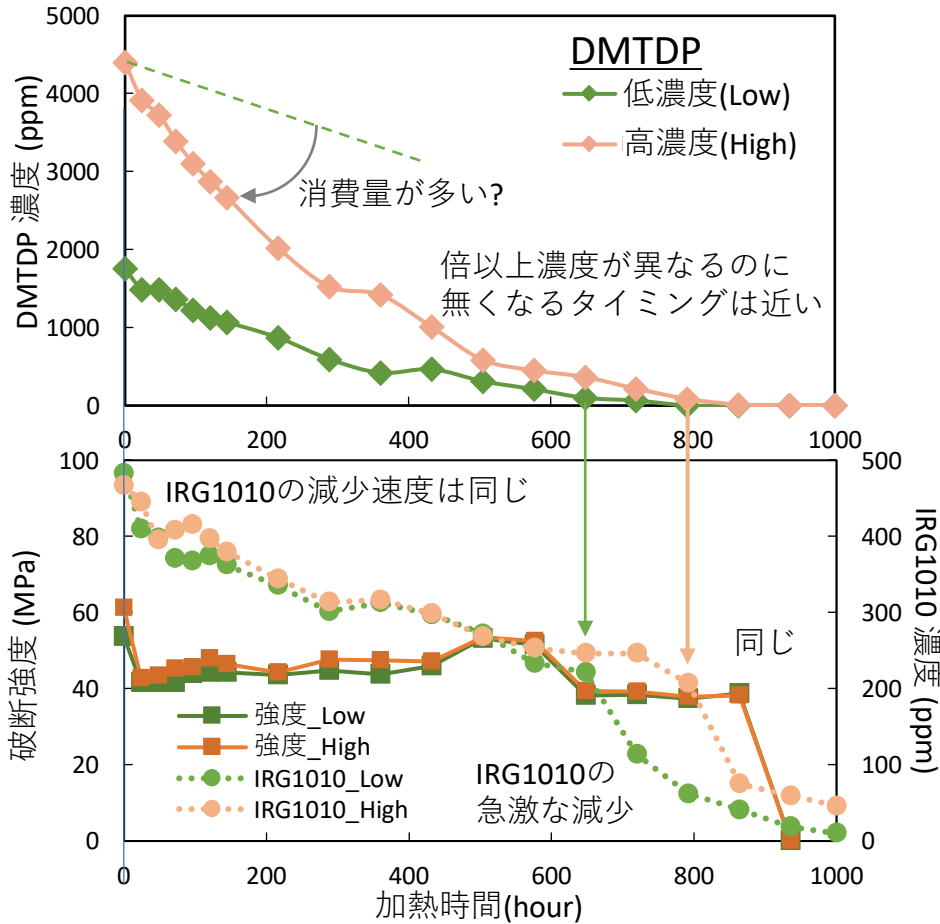
4. 耐久試験(150°C)とS K-edge スペクトルの結果

PP中の酸化防止剤についてNEXAFSスペクトルが得られるか高濃度のDMTDPを含む試料で試した

◆引張破断強度とAOの関係

DMTDP濃度の異なる試料を比較した

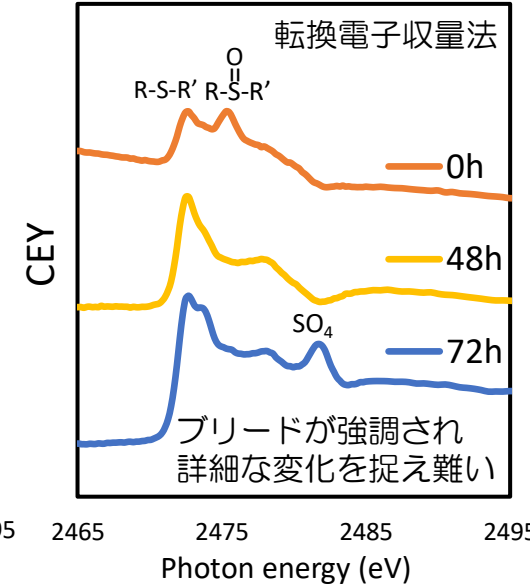
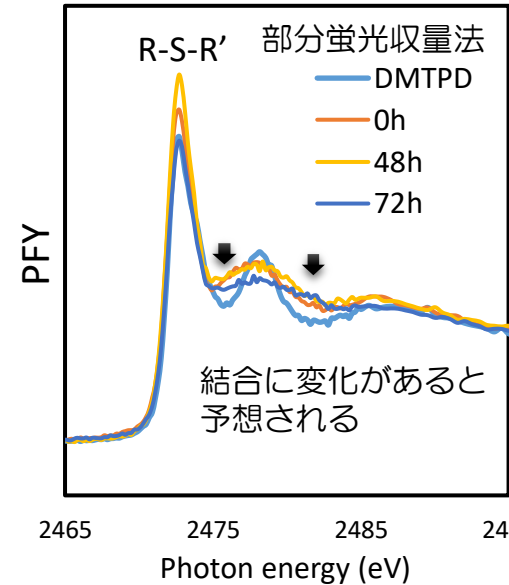
濃度差や減少速度に対し、IRG1010や寿命が説明できない



◆ 昨年の結果 DMTDP-高濃度(High)

吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAFS):BL6N1

S K-edge スペクトル



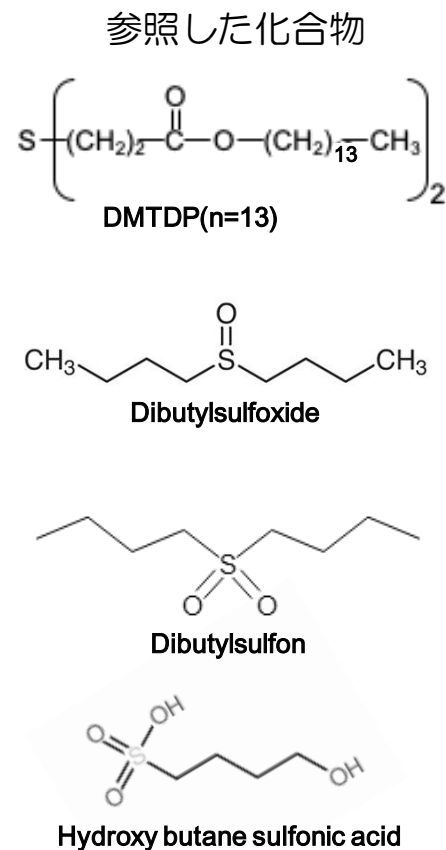
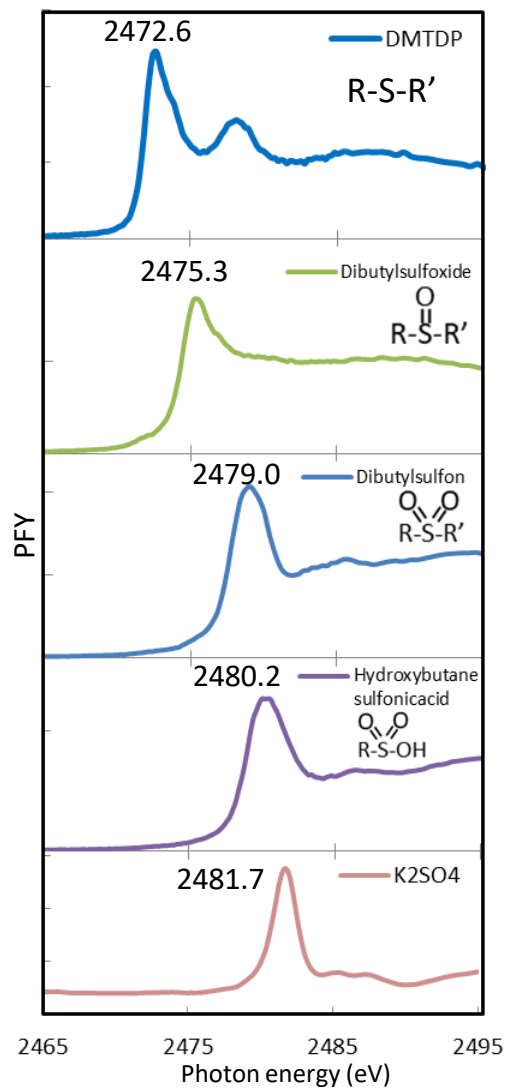
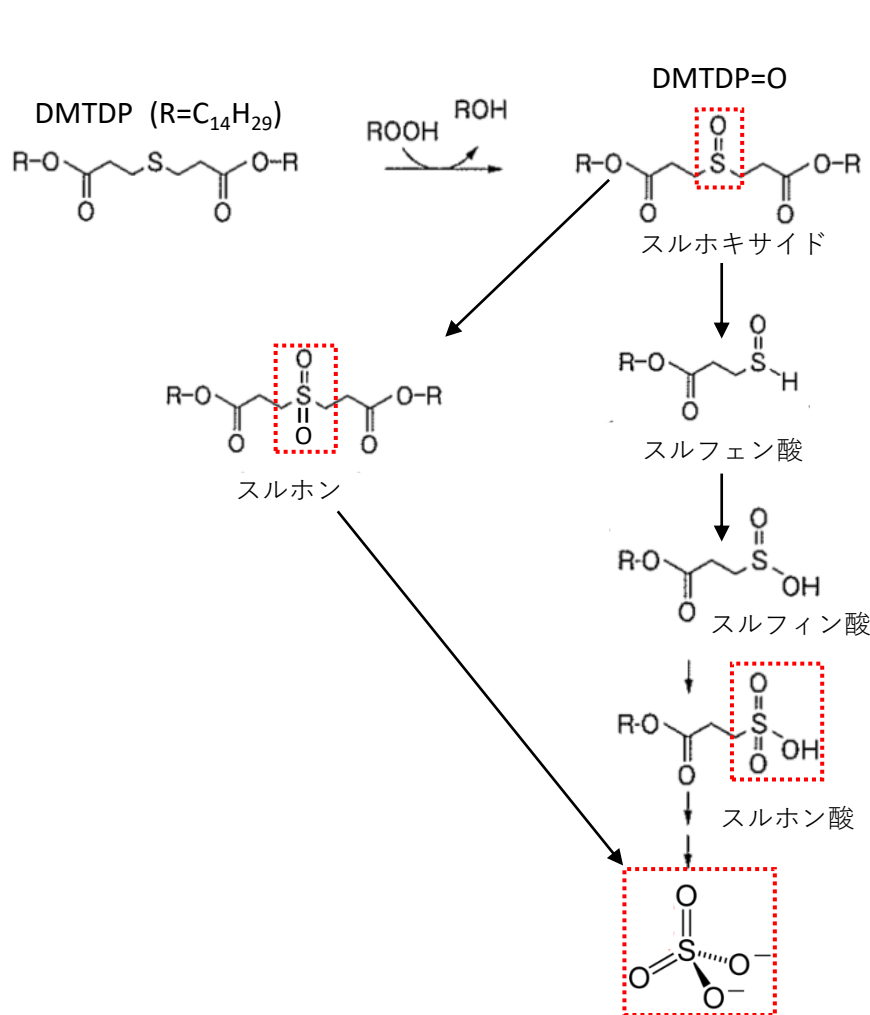
- ✓ PFY: 変化小
- ✓ CEY: DMTDPリッチ

効果を発揮してないDMTDPが存在しその影響を受けた

DMTDPを反映したS K-edgeスペクトルは得られたが、イオウと酸素の結合の変化は捉え難かった

5. 参照試料のS K-edge スペクトル

イオウと酸素の結合に関して参照となる成分についてNEXAFSによる測定を行った

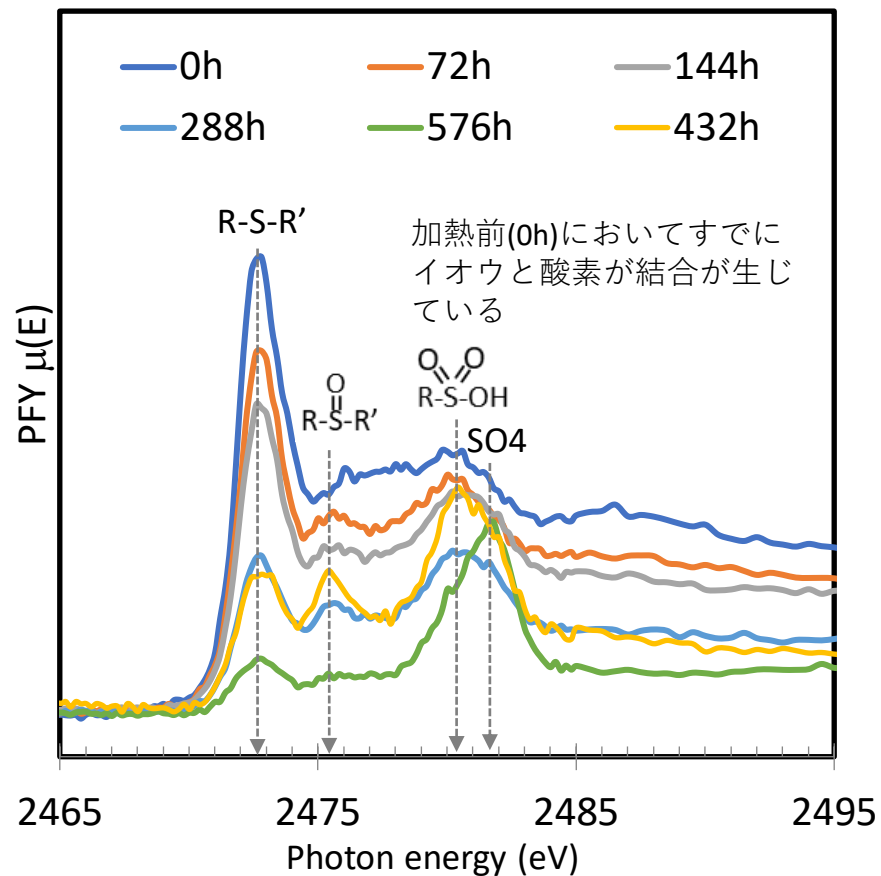


イオウに結合する酸素の数が増えることに従いピークトップが高エネルギー側に現れることを確認した

6. 加熱試料のNEXAFS S K-edge スペクトル

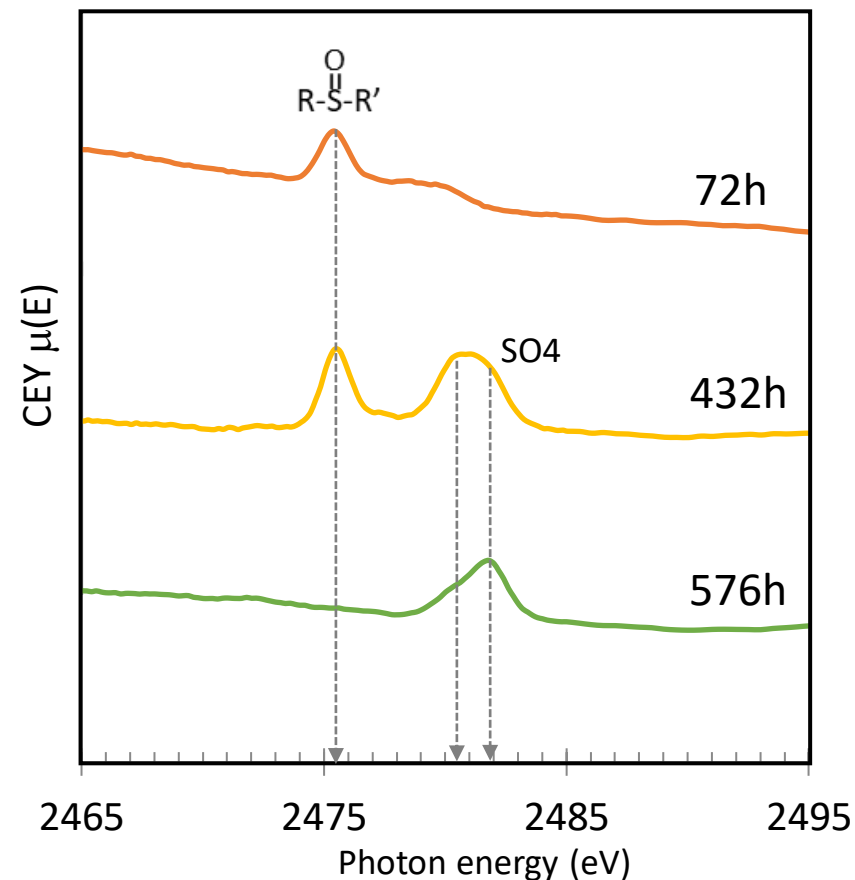
DMTDPが低濃度(1800 ppm)の加熱試料についてNEXAFS 測定を行った

◆部分蛍光収量法(PFY)



R-S-R'のピーク強度に対して、イオウに酸素が結合したピークの強度が増している

◆転換電子収量法(CEY)



R-S-R'のピークはなくイオウと酸素の結合に関するピークだけが得られた

DMTDPが低濃度(1800ppm)の試料においても、S K-edgeスペクトルを取得し変化を捉えることができた

まとめ

1. イオウ系酸化防止剤(DMTDP)の実用配合においてもS K-edge NEXAFSスペクトルを得ることができた。
2. DMTDPの濃度が高い場合よりも低い場合の方が、DMTDPが酸化防止剤として作用した後に分解し生成する成分を捉えやすかった
3. 参照成分のスペクトルと加熱試料から得られたスペクトルを比較することでsulfoxide、sulfonic acid、sulfateが確認されDMTDPの作用過程を示せた
4. NEAXAFS分析は、表面感応性に優れており酸化防止剤のように表面付近で活発に反応する成分の変化に対し有効であった
5. DMTDPの分解成分は、加熱前(0h)の試料からも確認されており、NEXAFS測定が加工における熱履歴の確認にも活用できることが分かった

