

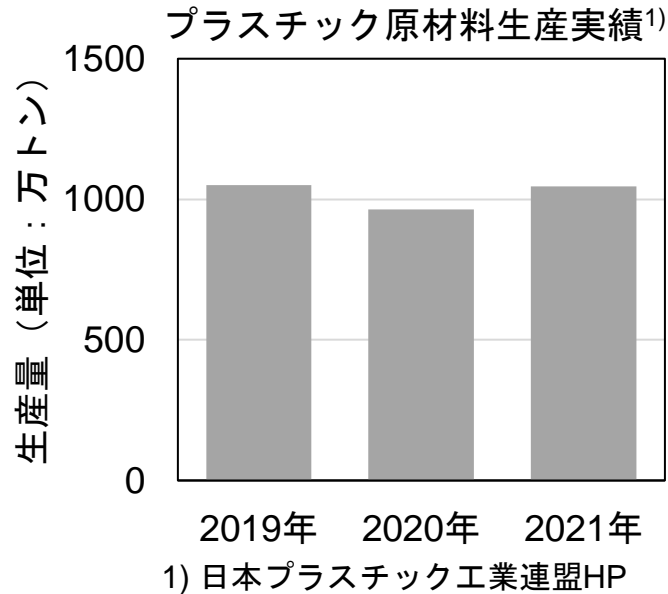
超促進暴露処理した樹脂材の 暴露表面近傍における酸化劣化評価法の検討

一般財団法人化学物質評価研究機構

○竹村芳乃香, 飯塚智則, 伊東寛文

樹脂材料

- 安価
- 軽量
- 易加工性



✓ 耐候性が低い



▷ 屋外環境下における劣化評価が必要

樹脂材料の劣化評価 劣化状態の再現＋劣化物の分析

○ 劣化しやすい樹脂 例) PP, ABS

- 短時間で劣化状態を再現可能
- 劣化物が生成されやすく劣化分析が容易

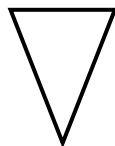
● 劣化しにくい樹脂
例) HDPE、ポリアミド

- 劣化状態を再現するために多くの時間・コスト・エネルギーが必要
- 劣化物が生成されず劣化分析が困難

▷ 新規劣化評価方法の検討

劣化状態の再現 劣化状態の再現+劣化物の分析

促進暴露処理 太陽光より強い光(紫外線)、熱及び水を試料に暴露することで屋外環境における劣化を短期間で再現する
 従来法：サンシャインウェザーメーター, キセノンウェザーメーター (JIS B 7753, 7754)



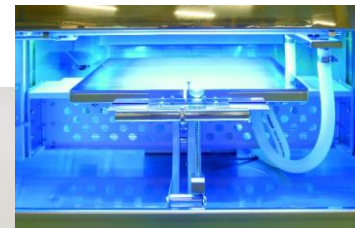
超促進暴露処理 従来の試験機より高エネルギーを付加できる (2000年代～) **劣化の再現にかかるコストを低減**

Table 1 各手法の紫外線領域における放射照度比較 (一例)

試験機	放射照度(W/m ²) @300~400 nm
サンシャイン ウェザーメーター	78.5
キセノン ウェザーメーター	60
超促進型促進 耐候性試験機	1500

従来法の25倍

照射部拡大

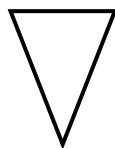


超促進型促進耐候性試験機

劣化物の分析

劣化状態の再現 + 劣化物の分析

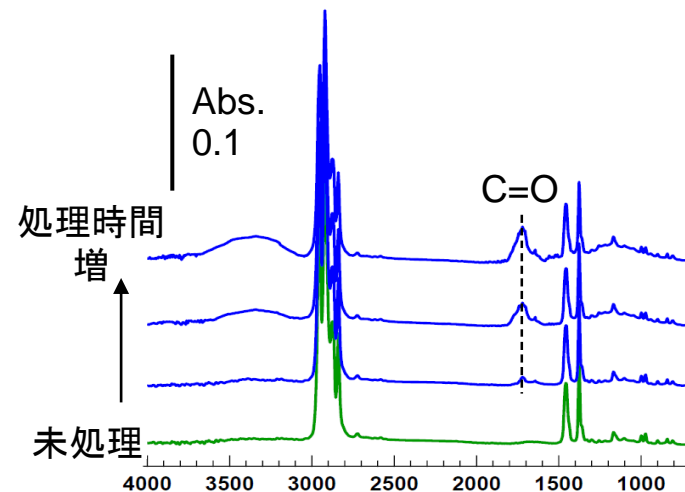
樹脂の酸化劣化



炭素-酸素結合をもつ官能基が生成
結合状態の分析により検出
従来法：FT-IR, XPS (既報²⁾)

軟X線XAFS測定

従来法よりも高感度・微量分析が可能
微小な結合状態変化を捉えられる

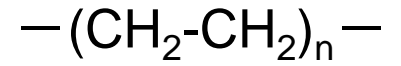
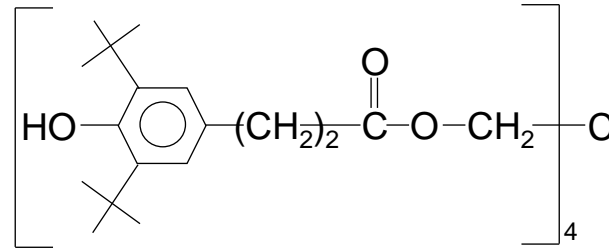


促進暴露処理したPPの
FT-IRスペクトル²⁾

本研究の目的

超促進暴露処理と軟X線XAFS測定を組み合わせ、
短期間かつ高感度な樹脂の劣化評価法を確立する

- 測定試料 高密度ポリエチレン (HDPE) 1 mm厚シート
日本ポリエチレン(株)製 ノバテック®HD HJ490
※フェノール系酸化防止剤(0.02 mass%)を含む



- 汎用樹脂
- C-C, C-H結合のみ
- 光を吸収しない

- 試料作製方法

射出成形 (シリンダー温度200°C)



・超促進暴露処理 岩崎電気(株)製 アイスーパーUVテスター

Table 2 促進暴露処理条件

ブラックパネル温度 (°C)	63
放射照度 (W/m ²)	1500
促進暴露処理時間 (h)	57, 171
水噴霧条件	紫外線照射 2 hおきに30 s

屋外暴露相当年数

- ・日本における平均1年間放射露光量
: 4500 MJ/m²
300~400 nmの放射露光量 : 306 MJ/m²



促進暴露処理57, 171時間
= 屋外暴露 1, 3年相当

cf. キセノンウェザーメーター 約半年=屋外暴露3年相当

・劣化物の定性

1. FT-IR (ATR法)

Thermo Fisher Scientific製 Nicolet iS20,
Continuum

分解能 : 8.0 cm⁻¹

スキャン回数 : 128回

プリズム : ゲルマニウム

2. 軟X線XAFS測定

使用ビームライン : BL1N2

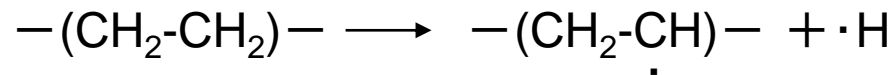
測定元素 : O K-edge

測定方法 : 部分蛍光収量法

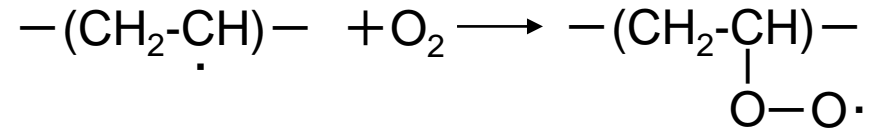
シフト数 : 8

• PEの光による酸化劣化³⁾

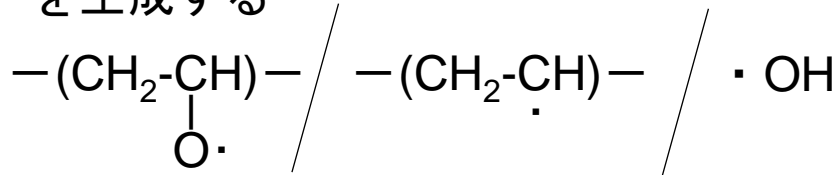
① 触媒残渣などの不純物が光を吸収し開裂
PE主鎖に攻撃しフリーラジカルが生成



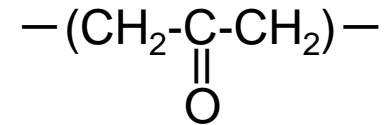
② フリーラジカルがさらに酸化され
ペルオキシラジカルが生成



③ ペルオキシラジカルがPE主鎖からHを引き抜き
主鎖にフリーラジカルが生成、酸化反応が進行
ペルオキシラジカル自身も分解し種々のラジカル
を生成する

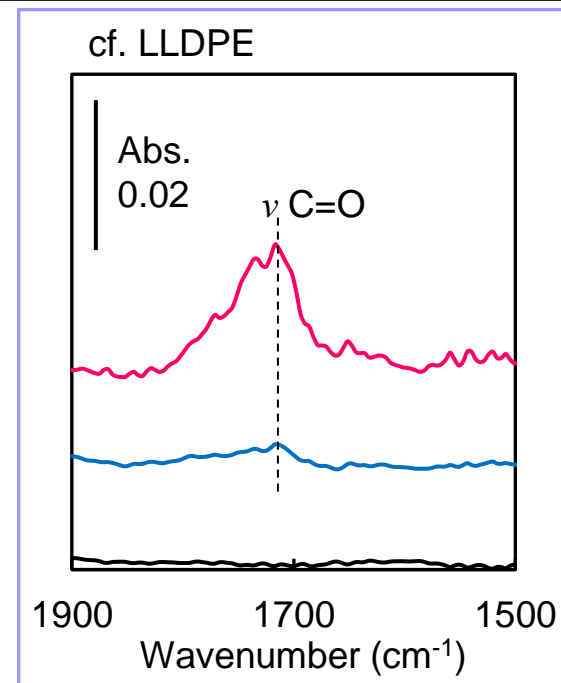
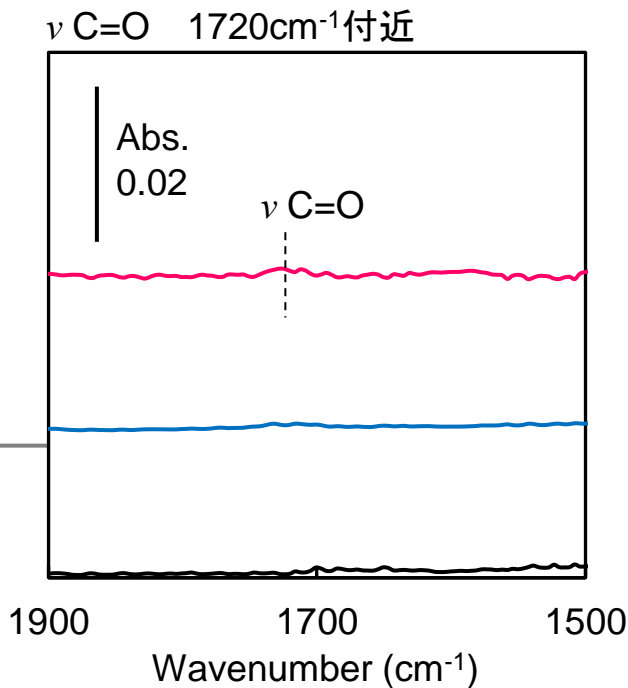
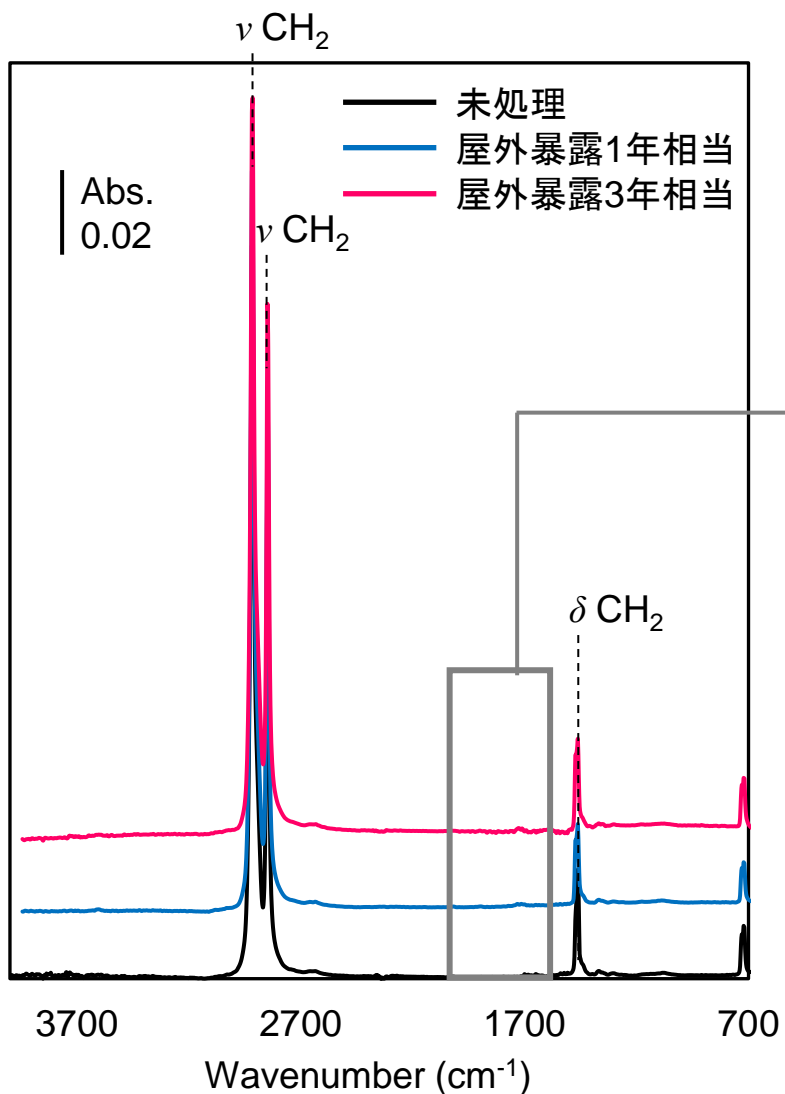


④ ラジカル同士の結合により
酸化反応が終了



③から④の過程で炭素-酸素結合を含む官能基生成 = 酸化劣化の指標
(RC=OOH, RC=OR, RCHOなど)

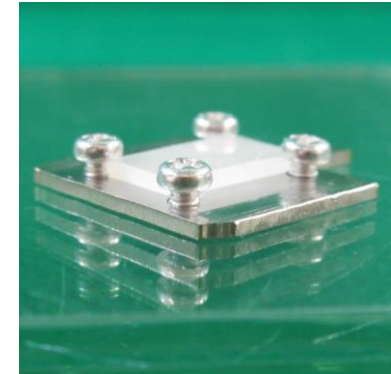
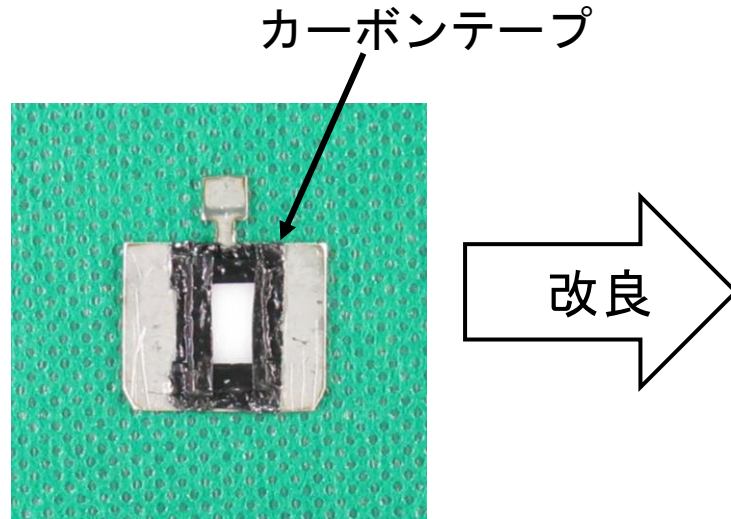
酸化劣化を捉えられるか検討する



- スペクトル形状の変化がほぼ認められない
- 酸化劣化を示すカルボニル基由来のピークがほぼ認められない

▷ 酸化劣化が検出されない

- 試料固定方法の検討

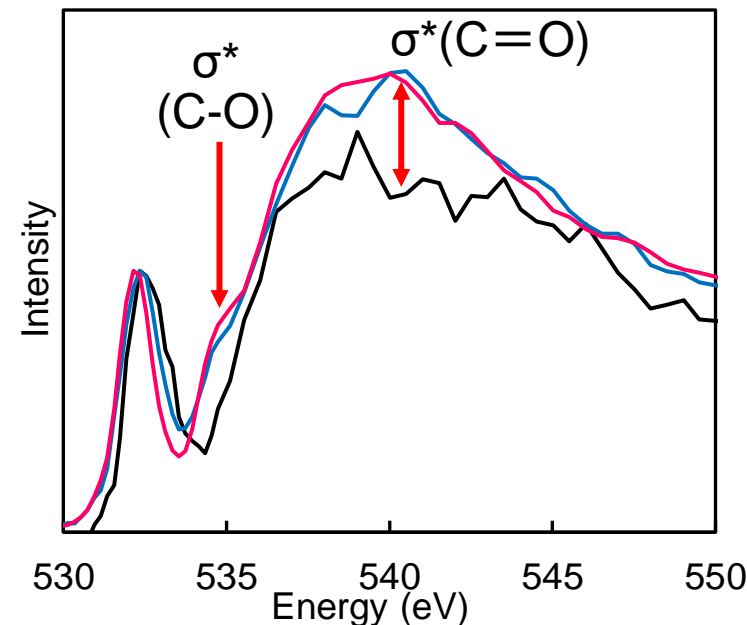
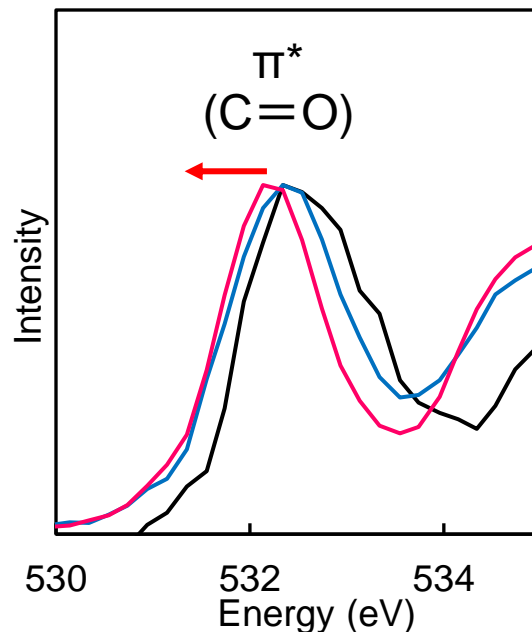
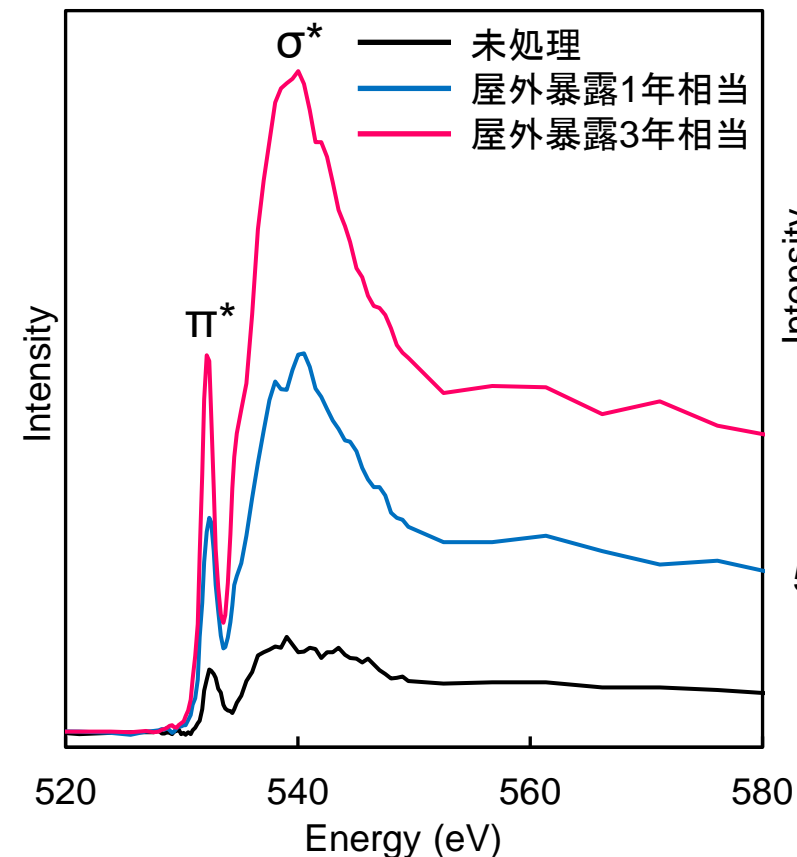


C K-edgeの測定にも挑戦
 (測定方法：全電子収量法)
 チャージアップを防ぐため
 カーボンテープで四辺を覆う

▷ カーボンテープによる
 試料表面の汚染が頻発

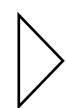
SUS製プレートに試料をねじ止め
 ねじ：アルミ製
 試料表面の汚染を防止

チャージアップを防ぐことができず
 C K-edgeの測定は断念



ピーク	532 eV 付近	$\pi^*(C=O)$
帰属 ^{4)~6)}	535 eV 付近	$\sigma^*(C-O)$
	540 eV 付近	$\sigma^*(C=O)$

- 屋外暴露相当時間の増加に伴い
 - $\pi^*(C=O)$ が低エネルギー側にシフト
 - $\sigma^*(C-O)$ の生成
 - $\sigma^*(C=O)$ ピーク強度比の増加



C-O, C=O結合を有する劣化物の生成
促進暴露処理による酸化劣化の進行

4) Frati, F., Hunault, O. J. Y. M., Groot, M. F. F., *Chem. Rev.*, **120**, 4056–4110 (2020)

5) 岡島, 表面化学, **23**, 6, 359-366 (2002) 6) 塚田, AichiSR公開事例, 実験番号201906148 (2019)

1. 屋外暴露1年及び3年に相当する促進暴露処理を約1週間で行うことができた。

屋外暴露3年相当	必要時間（放射照度換算）
従来法	約半年
超促進暴露処理	約1週間

2. FT-IR（ATR法）では酸化劣化を捉えられなかった。一方、軟X線XAFS測定により酸化劣化の兆候を捉えることができた。

分析方法		スペクトル変化	結論
分析方法1	FT-IR(ATR)	変化がほぼ認められない	・ 劣化の検出は不可能
分析方法2	O K-edge	π^* ピークのシフト σ^* ピーク強度比の増加	・ 炭素-酸素結合を有する劣化物の生成 ・ 促進暴露処理による酸化劣化の進行

3. 軟X線XAFS測定では未処理のHDPEからも酸素を検出しており、夾雑物の分析に使用できる可能性がある。

・ 期待される今後の展開

汎用樹脂以外の劣化分析への応用

超促進暴露処理と軟X線XAFSの組み合わせによる劣化評価法の確立

今回の測定にあたり、あいちシンクロトロン光センター
コーディネータ 永見 様
BL1N2 杉山 様、村瀬 様

には大変お世話になりました。
この場を借りて深くお礼申し上げます。