



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

北田 幸男, 三浦 真紀子, 豊田 和弘
矢崎総業株式会社

キーワード：ポリプロピレン, 酸化劣化, イルガノックス 1010, DMTDP

1. 測定実施日

2019年08月06日 BL1N2 (2シフト)
2019年08月08日 BL1N2 (2シフト)
2019年11月20日 BL6N1 (2シフト)

2. 概要

ポリプロピレン(PP)の酸化劣化について、吸収端近傍 X 線吸収微細構造(Near-edge X-ray absorption fine structure : NEXAFS)により、評価法構築のための基礎検討を行った。PP の酸化成分は BL1N2 で炭素(C)と酸素(O)の K 吸収端(edge)の分析を行い、2 次酸化防止剤の DMTDP 中のイオウ(S)の変化については BL6N1 で S K-edge の測定を行った。加熱時間に伴い PP の C K-edge および O K-edge スペクトルに変化が認められた。特に O K-edge においては、C=O や R-OH と推定されるピークが顕著になり、PP の酸化を捉えることができた。S K-edge スペクトルは、蛍光収量法と転換電子収量法の両方から得られた。転換電子収量法では加熱直後から R-(S=O)-R が認められ、表面付近での酸化が活発であることが示された。さらに、最終形態の SO₄ が生成されていることが確認された。

3. 背景と研究目的

自動車の軽量化が進む中で、部品には高分子材料の使用頻度が増えている。また、ガソリン車から EV への転換に伴い高分子材料の使われ方も変わってきている。つまり、高分子材料はこれまでと異なる外的な刺激を受けることになり、劣化の様式も変化することが予想される。従って、これからの高分子材料の評価には従来の物性重視の評価だけでは不十分であると考えられる。

新しい評価法を構築していく為には、従来の劣化について再度見直し、物性の寿命に影響を及ぼす化学的な変化を捉えておく必要がある。その際、変化する成分を化学的な指標とすることで、実際の劣化環境を想定ながら評価時間を短縮できることが期待される。しかしながら、機能や劣化の指標となる成分は非常に微量であり、その変化はわずかであることが予想される。今回は特に高分子材料の加熱促進試験した場合に、最も起こりやすい劣化の一つとして酸化に注目し検討を進めた。

高分子材料は Fig.1 に示すような「自動酸化」が連続的に進むことで劣化すると考えられている^[1]。酸化劣化により、1 次酸化防止剤 (1 次 AO) や 2 次酸化防止剤 (2 次 AO) の有無に関わらず、アルコール(R-OH)やカルボニル(C=O)などの官能基がポリマー中に生成される。これらの官能基は劣化の指標として、赤外吸収分光法(IR)で分

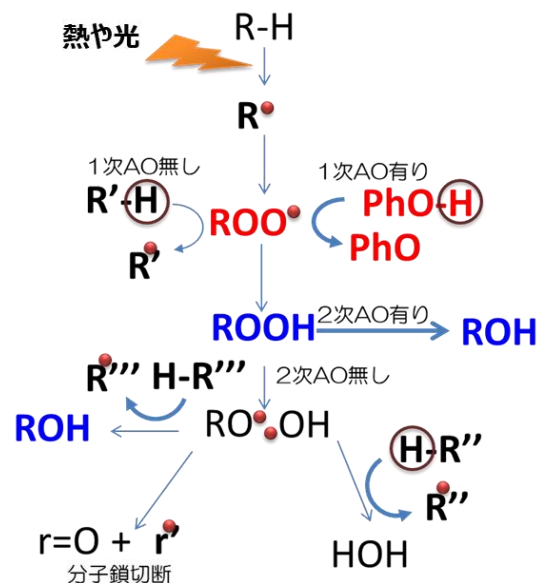


Fig.1 自動酸化メカニズム

析されることが多い。しかし、IR の検出感度を鑑みると、劣化の初期段階で C=O や R-OH の生成を捉えるのは難しい。シンクロトロン放射により得られる X 線は極めて明るく広範な波長領域を含むため、分光結晶を用いることで任意の波長を用いた分析が可能となる。吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) は、化学結合だけでなく構造についての情報が得られるので、ポリマーの耐久性や機能に影響する成分に言及できることが期待されている^{12,3)}。そこで、ポリプロピレン (PP) の酸化により生じる官能基と酸化防止剤そのものの変化を捉え指標として活用することを目的として NEXAFS による分析の有効性を検討したので報告する。

4. 実験内容

試料は、重量平均分子量が 40 万程度のアイソタクチック PP (ホモポリマー) に所定量の AO (Irganox1010 と DMTDP) を添加したのち、ダンベル試験片 (JIS3 号試験片、 $t = 0.2 \text{ mm}$) に加工した。ダンベル試験片は PP の劣化を捉えるための試料 A と酸化防止剤の変化を捉えるために DMTDP の濃度を高くした試料 B の 2 系統とした。それらの試験片をギアオープン中、 150°C で加熱劣化させた。

加熱に伴う試料 A における AO の残存率と引張破断強度の変化を Fig.2 に示す。2 次 AO の DMTDP は加熱初期から 648 h に向かって単調な減少を示した。Irganox1010 は比較的緩やかな減少傾向を示した後 648 h を境に急激に減少した。一方、破断強度は 864 h まで維持され 936 h に寿命を迎えた。このような変化の傾向は試料 B においても同様であった。

試料 A は加熱前の試料 (0h) と 648, 864, 936 h 経過サンプルを BL1N2 における炭素の吸収端 (C K-edge) 及び酸素の吸収端 (O K-edge) の NEXAFS 測定により化学状態分析に用いた。5 mm 角に切り取った試料を、カーボンテープでチャージアップを防ぎ、C K-edge を全電子収量法、O K-edge を部分蛍光収量法により観測した。一方、試料 B は加熱前 (0h)、48, 72, 648 h を BL6N1 において S K-edge の NEXAFS 測定に用いた。試料を BL1N2 と同様に準備することに加え DMTDP の試薬をカーボンテープに塗布して参照試料とした。測定は He-path による大気雰囲気下で行い部分電子収量法および部分蛍光収量法の両方を行った。

5. 結果および考察

試料 A において、加熱時間に伴う変化が C K-edge および O K-edge スペクトルに認められた。両者のスペクトルからは、C=O や C-O など酸化で生じる官能基が認められた。NEXAFS の O K-edge スペクトルを Fig. 3 に示す。特に、加熱時間が 648 h 以降では急激な強度増大を示したが、これは 2 次 AO である DMTDP の消失とタイミングが同期しており、2 次 AO の不足により自動酸化反応が促進されたことが原因であると考えられる。O K-edge スペクトルにおける 532 eV 付近のピークが、936 h では低エネルギー

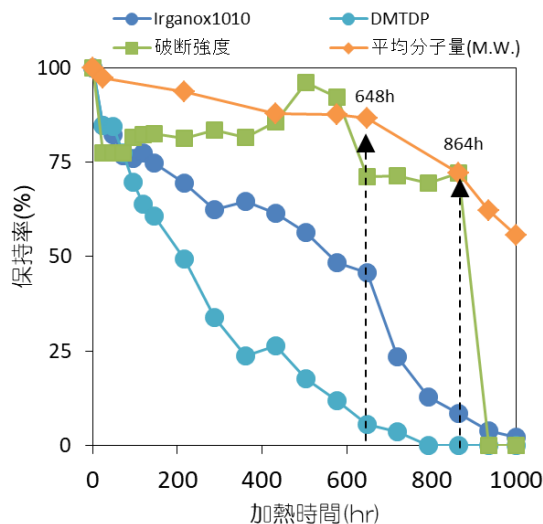


Fig.2 試料 A の加熱試験の結果

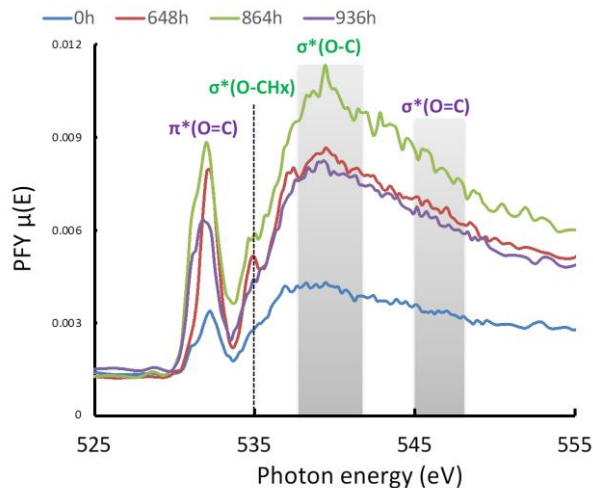


Fig.3 試料 A の O-K edge スペクトル

一側にシフトしており、C=O 周囲の状態が変化したことを示唆している。これは 936 h で引張試験の破断強度が低下するタイミングと同期しており、ポリマーの低分子量化の影響を反映した結果であると考えられる。

試薬及び試料 B から得られた S K-edge NEXAFS スペクトルを Fig.4 に示す。部分蛍光収量法と転換電子収量法の両方の結果に、2472 eV 付近の顕著なピークが認められる。このピークは sulfide 結合(R-S-R')を示すことが知られている。同時に DMTDP の試薬を測定した際のスペクトルと同様である。このことから、得られた S K-edge NEXAFS スペクトルは DMTDP を表すものと判断された。部分蛍光収量法で検出された S K-edge スペクトルは、72h まではほとんど変化が認められず、648h において 2482 eV 付近のピークが顕著となった。このピークは sulfate が生成されたことを意味している。DMTDP は効果を発現した後、最終的な反応生成物として SO_4^{2-} に変化することが提案されている^[4]。つまり、加熱時間が長くなり酸化劣化が進む過程で DMTDP が消費される証拠を得ることに成功した。

試料 B における転換電子収量法で得られた S K-edge NEXAFS スペクトルには、加熱前(0h)の試料において DMTD の他に 2475 eV 付近にピークが確認された。このピークは、sulfoxide (R-(S=O)-R')を示しており、DMTDP が効果を発現した結果生成された成分であると考えられる。さらに、加熱開始から 72h 後には SO_4^{2-} の存在を意味する 2482 eV 付近のピークが確認された。転換電子収量法では、表面に付着している成分や表面から深さ 10nm 程度までの化学情報が得られることが知られている。つまり、極表面においては酸化反応が活発であり、短い加熱時間であっても DMTDP が積極的に反応し酸化防止剤としての役割を果たしていることが捉えられたと考えられる。

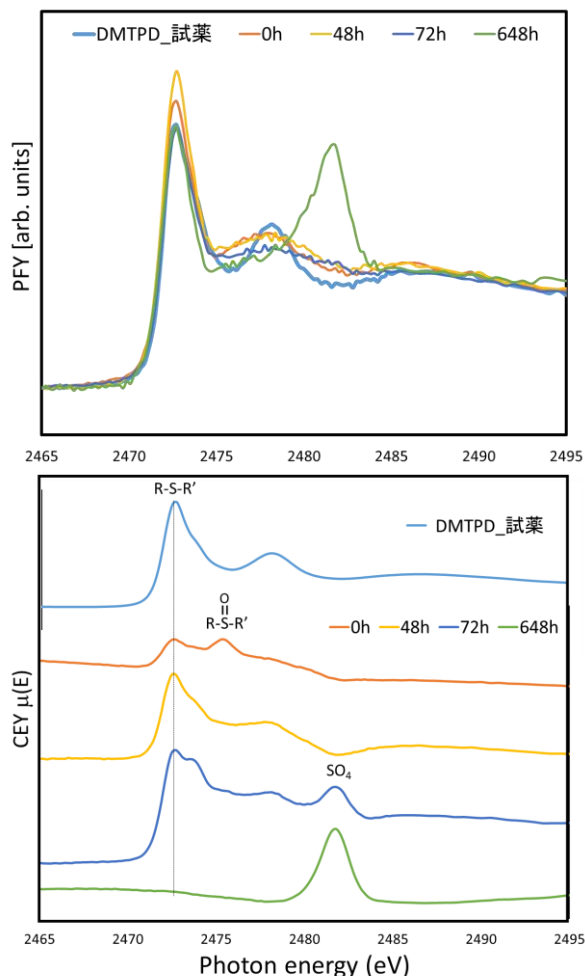


Fig.4 S K-edge スペクトル
(上：部分蛍光収量法、下：転換電子収量法)

6. まとめと今後の課題

C K-edge および O K-edge NEXAFS スペクトルからは、PP の酸化で生じる官能基(C=O, C-O)を捉えることができ、S K-edge からは DMTDP が効果を発現する反応の様子を捉えることできた。特に転換電子収量法においては、表面近傍における DMTDP の変化を加熱の早い時期に捉えた。これらのことから NEXAFS による分析は、評価法の基準となる化学的指標の根拠を説明するために有効であると考えられる。しかしながら、NEXAFS スペクトルには、未だ同定されていないピークが数多くある。それらを同定することは、化学的指標の信頼性を向上し評価法の高精度化を意味する。従って、PP を基礎として DMTDP 以外の AO も含めた分析を、今後の課題として取り組みたいと考えている。

7. 参考文献

- [1] - G. Zhang et al., J. Material. Sci. Eng., 6, 393(2017)
- [2] - O. Dhez et al., J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 128, 85 (2003).
- [3] - 岡島敏弘, 表面科学, Vol.23, No.6, 359(2002)
- [4]- G. Scott, Development in Polymer Stabilization, Vol. 4, Applied Science Publishers, Ltd. 16-17(1981)