



# 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

北田 幸男<sup>1</sup>, 三浦 真紀子<sup>1</sup> 豊田 和弘<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 矢崎総業株式会社

キーワード：ポリプロピレン，酸化劣化，Irganox1010<sup>®</sup>，DMTDP

## 1. 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)

## 2. 概要

酸化防止剤(AO)を含むポリプロピレン(PP)の熱酸化劣化について評価法構築のための基礎検討を吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)により行った。本年度は、PP を加熱した場合の酸化防止剤の減少とイオウ系酸化防止剤の変化との関係を明らかにするために、BL6N1 において S K-edge の測定を行った。加熱試料の S K-edge スペクトルから、sulfide (R-S-R'), sulfoxide (R-S(=O)-R'), sulfonic acid (R-S(=O)<sub>2</sub>-OH), sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)に相当するピークが確認され、イオウ系酸化防止剤の減少する一方で、イオウと酸素の反応が進み酸化防止剤として働いていることがわかった。その反応は活発で、加熱から 72 時間経過後には、最終的な成分である SO<sub>4</sub> も生成されることを示すことができた。

## 3. 背景と研究目的

自動車の軽量化や EV 化の影響で、部品に用いられる高分子材料の使用頻度が増え、その利用のされ方の多様化は著しい。多様化が進むと、高分子材料はこれまでと異なる外的な刺激を受ける可能性がある。製造業に関わる企業は、低コストな製品を提供しつつ、その一方で適切な品質を保証しなければならない。このような社会的背景のなか、企業は迅速に材料の適性を判断し使いこなすことが課題である。

材料の適性を判断し利用していく為に、これまで行われてきた機械物性の変化に対して、その過程で起こる化学的な変化を捉えることが必要と考えた。また、それらの変化する成分を指標とすれば、評価

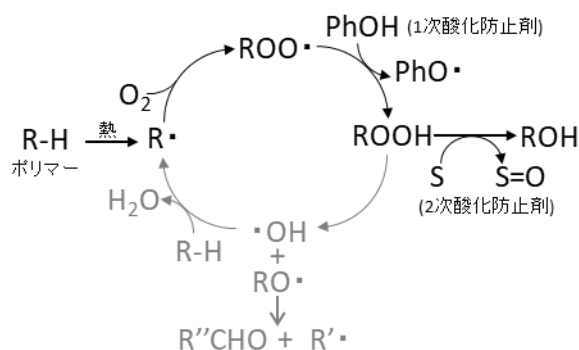


Fig. 1 自動酸化と酸化防止剤の作用機構

時間を短縮することや、必ずしもマッチしない材料を使わざる追えない局面での対策に応用できることも期待される。しかしながら、材料が劣化する前段においては、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。そこで、高分子材料の加熱促進試験した場合の代表的な劣化として酸化に注目し、酸化防止剤(Antioxidant : AO)を有効な指標として用いることを検討している。

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<sup>[1]</sup>。この酸化劣化を抑止し材料の寿命を延ばすために、AO が添加されている。AO は、ラジカルに水素を授与する 1 次酸化防止剤(1 次 AO)と、パーオキシド(ROOH)をアルコール(ROH)に還元する 2 次酸化防止剤(2 次 AO)の 2 段階で作用する。特に 2 次 AO の ROOH の無害化は主鎖の切断を防ぐため、機械物性と密接に関係しており、2 次 AO が作用しているか否かは材料の適性を判断するために重要な要素である。

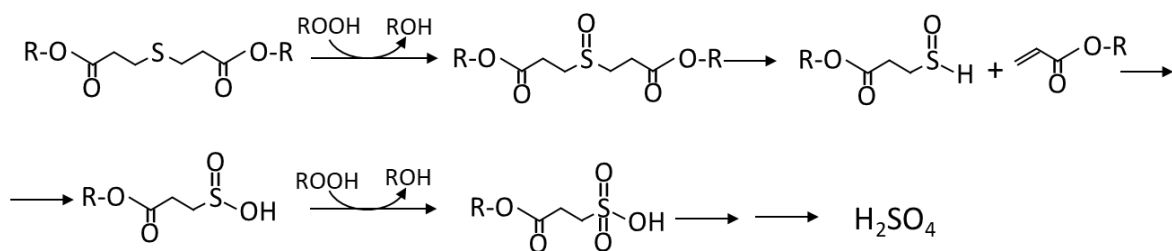


Fig. 2 イオウ酸化防止剤が作用する際の反応

吸収端近傍 X 線吸収微細構造(Near-edge X-ray absorption fine structure : NEXAFS)は、化学状態解析について FT-IR よりも極表面における詳細な解析が期待され、材料の機能や劣化に関わる研究に用いられている<sup>[2, 3]</sup>。PP に長期耐熱性を持たせるための 2 次 AO としては、イオウ系 AO が代表される。イオウ系 AO が作用すると、Fig.2 のようにイオウ原子に結合した酸素数が増えていくことが報告されている<sup>[4]</sup>。それらのイオウ系 AO の反応は PP のそのものの酸化が始まる前に起こる。イオウ系 AO を指標として活用するために、NEXAFS による分析の有効性を検討している。今回は、イオウ系 AO の減少と並行してイオウと酸素の結合がどのように変化するか明らかにすることを目的として検討を行った。

#### 4. 実験内容

重量平均分子量(Mw)が 40 万程度のイソタクチック PP(ホモポリマー)に所定量の AO を添加したのち、ダンベル試験片(JIS3 号試験片、 $t = 0.2 \text{ mm}$ )に射出成形により加工したものを劣化前の試料とした。AO は 1 次 AO として Irganox1010<sup>®</sup>、2 次 AO として Dimyristyl Thiodipropionate (DMTDP)を用いた。このダンベル試験片をギアオープン中  $150^{\circ}\text{C}$ で加熱し、適宜取り出したものを劣化試料とした。機械物性として引張試験を行った。

DMTDP の PP 中における変化を捉えるために、加熱前(0 時間)と加熱試料から 48, 72, 432, 576, 720 時間後に取り出した試料を用いた。イオウと酸素の結合を参照する為にジブチルスルフォキシド、ジブチルスルホン、ヒドロキシブタンスルホン酸の試薬を準備した。チャージアップを防ぐために、ダンベル試験片はカーボンテープに固定し、粉状の参照試料は、カーボンテープに塗布した。測定は He 大気圧チェンバを用い転換電子収量法および部分蛍光収量法の同時測定により行った。

#### 5. 結果および考察

加熱に伴う AO の残存率と重量平均分子量(Mw)、引張破断強度の変化を Fig.3 に示す。DMTDP は加熱開始直後から 648 時間に向かって単調な減少を示した。Irganox1010<sup>®</sup>は緩やかな減少傾向を示した後、648 時間を境に急激に減少した。Mw は 648 時間を境に急激な減少を開始した。つまり、本条件において加熱開始から 648 時間後には、DMTDP の減少に伴い 2 次 AO として作用する成分が不足し鎖切断が始まると考えられる。

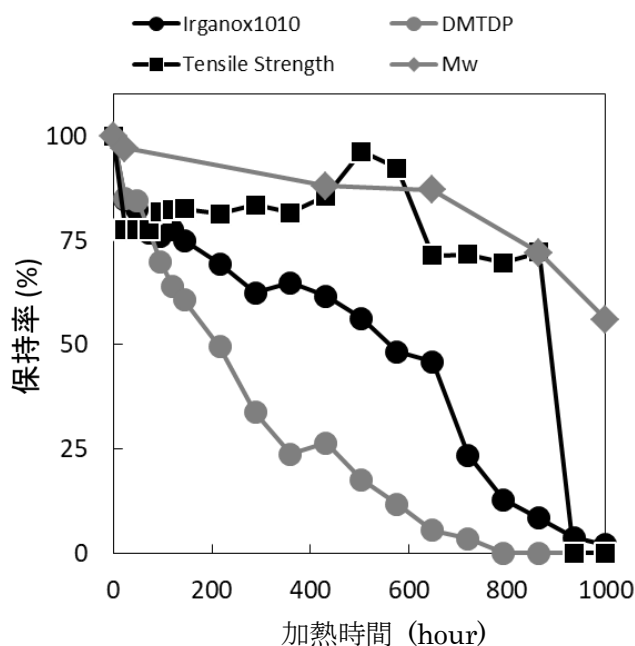


Fig. 3 試料の変化と酸化防止剤の関係

各結合の参照成分の試薬から得られた S K-edge スペクトルを Fig. 4 に示す。DMTDP においては sulfide( $R-S-R'$ )に相当するピークは 2472 eV、sulfoxide ( $R-S(=O)-R'$ )に相当するピークは 2475 eV、sulfon ( $R-S(=O)_2-R'$ )は 2479 eV、sulfonic acid ( $R-S(=O)_2-OH$ )は 2480 eV、硫酸カリウム( $K_2SO_4$ )は sulfate に相当する 2482 eV にピークが確認された。

PP の試料から部分蛍光収量法で得られた S K-edge NEXAFS スペクトルを Fig.5 に示す。加熱前(0 時間)の結果は、DMTDP の試薬と類似したピーク形状を示しているが、2475 eV 付近や 2480 eV 付近については DMTDP のみの場合のスペクトルと異なっている。また、加熱から 72 時間後の試料では、2475 eV 付近と 2480 eV 付近の強度がさらに増加し、加熱を始めてから 432 時間後には sulfide に相当する 2472 eV のピークと同程度の高さに達した。これらのピークを参照成分のスペクトルと比較すると、2475 eV のピークは sulfide のイオウに酸素が 1 つ結合した sulfoxide に相当し、2480 eV は sulfonic acid に相当する。つまり、DMTDP は成形加工時の熱の影響でも 2 次 AO として作用し、また加熱を開始してから早い段階で sulfoxide を経て sulfonic acid まで反応が進むと考えられる。さらに、144 時間後に注目すると 2480 eV 付近のピークが高エネルギー側に広がっており、最終的な反応生成物である sulfate の存在を示唆している。以上のことから、部分蛍光収量法で得られた S K-edge スペクトルの結果は、DMTDP の減少が 2 次 AO として作用したことの確認に有効であることが分かった。さらに、加熱が進んだ 576 時間後においては、sulfide に相当するピークは非常に小さいながらも確認され、DMTDP が残っていることを示唆している。部分蛍光収量法では、表面からミクロンレベルの深さまでの平均的な情報が得られる。このことから、DMTDP の残存率として 10% まで減少した場合においても、表面からミクロンレベルの部分に DMTDP が残り働いていることが示された。

転換電子収量法で得られた S K-edge NEXAFS スペクトルを Fig. 6 に示す。加熱から 72 時間後の試料には 2475 eV にピークとしてはっきりと確

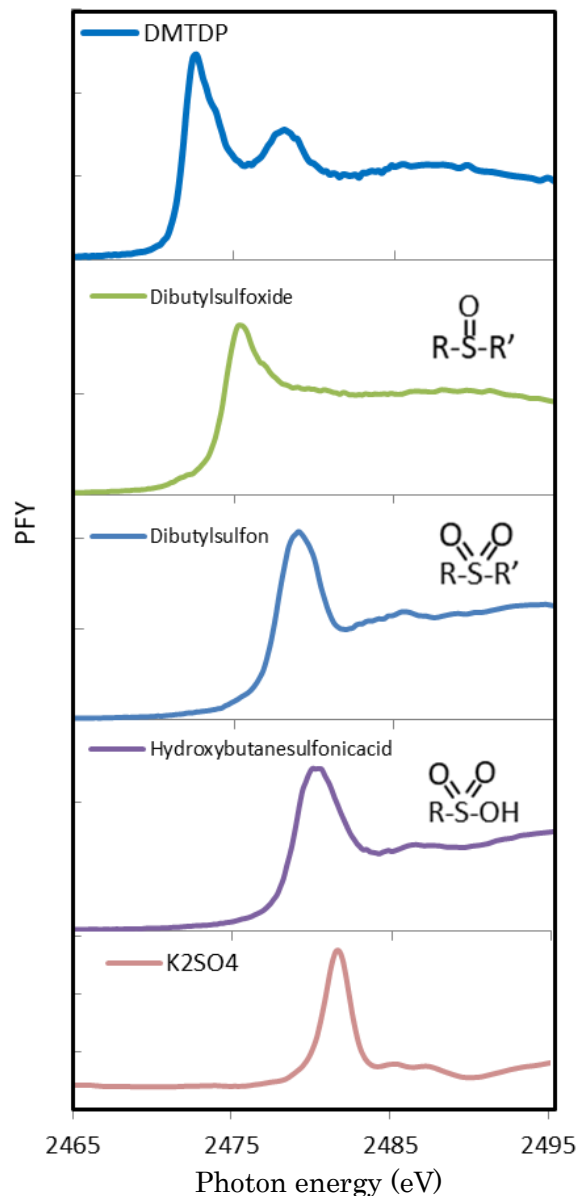


Fig. 4 参照成分の S K-edge スペクトル

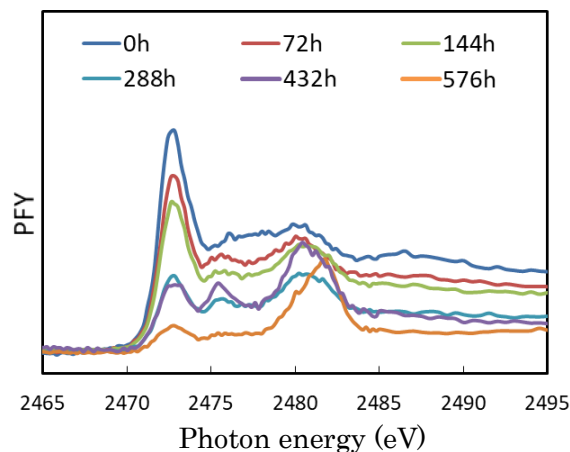


Fig. 5 加熱試料の S K-edge スペクトル

認められ、この時点で sulfoxide が生成していることを指示している。さらに 432 時間後と 576 時間後と比較すると、432 時間後では 2480 eV 付近のピークがブロードし頂点が明確でないことに対して、532 時間後のピークでは 2482 eV にピークの頂点が確認できる。このことは、432 時間後においては sulfonic acid と sulfate のピーク強度が同程度であったのが、576 時間後には sulfate の強度の方が強くなったからと考えられる。つまり、イオウと酸素の反応が進行したことを意味している。さらに、この時間帯では DMTDP 自身の残存率は、初期の 10%程度まで減少しており、DMTDP からの新たな sulfonic acid の供給が減ったことも sulfate のピークトップが顕著になったことと関係していると考えられる。部分蛍光収量法においても、sulfoxide や sulfonic acid, sulfate の生成は確認されていたが、深さ数ミクロンの平均的な情報であるため、72h など加熱の早い段階では DMTDP そのもののピークにより一部識別しにくいことがあった。このことに対し、転換電子収量法ではそれらの反応生成物についてよりはっきりと確認することができた。この結果の理由として、転換電子収量法は表面感応性が高い測定であること、酸化が表面で進行しやすいこと、それに対し DMTDP が表面付近において活発に作用できていることの 3 つの特徴が合わさったことによると考えられる。このように、転換電子流量法による測定は、材料表面で起こる反応を捉えることが可能で、酸化防止剤の結合の変化からその機能が果たされていることの確認に有効であるといえる。

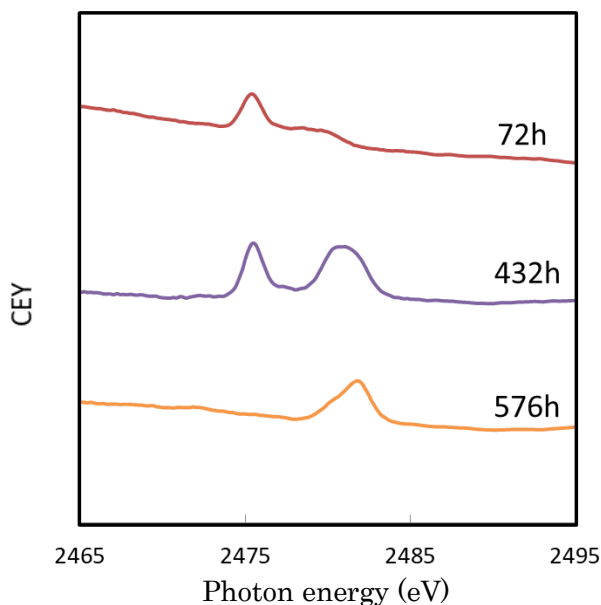


Fig. 6 劣化試料の S K-edge スペクトル

## 6. まとめと今後の課題

部分蛍光収量法と転換電子収量法の両測定において、イオウ系酸化防止剤である DMTDP の作用を S K-edge NEXAFS スペクトルの変化として捉えることができた。部分蛍光収量法においては、加熱の経過時間に伴い高エネルギー側にピークがシフトしていき、イオウに対して酸素の結合数が増えていくことを示すことができた。転換電子収量法においては、加熱の早い時期および時間が経過した後の両方において、DMTDP が効果を発現した後に生成する化学結合について明確に示すことができた。AO が表面付近で作用していることから、NEXAFS 分析は AO を化学的指標とする評価法に対し、その根拠となる作用機構を説明するために有効であることが分かった。しかしながら、NEXAFS スペクトルには未だ同定されて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、DMTDP 以外の AO についても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] 岡島敏浩, 原一広, 山本雅人, 関一彦, BUNSEKI KAGAKU, Vol.59, No.6, 477 (2010).
- [3] 金子房恵, 岸本浩通, 小嗣真人, 大河内拓雄, SPring-8 利用研究成果集, SectionB 153 (2013).
- [4] G. Scott, Development in Polymer Stabilization, Vol. 4, Applied Science Publishers, Ltd. 16-17 (1981).