

## 促進暴露試験によるポリプロピレンの光劣化に関する研究

飯塚, 智則

<https://hdl.handle.net/2324/1807123>

---

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済



促進暴露試験によるポリプロピレン  
の光劣化に関する研究

飯塚 智則

## 目次

<b>第 1 章 序論</b>	4
1.1 研究背景	5
1.1.1 高分子材料の劣化	5
1.1.2 光劣化	6
1.1.3 熱劣化	8
1.1.4 水劣化	9
1.1.5 耐候性試験による劣化評価	10
1.1.6 ポリプロピレン(PP)の光劣化	10
1.2 本研究の目的	12
1.3 参考文献	14
 <b>第 2 章 熱が PP の光劣化に及ぼす影響</b>	17
2.1 緒言	18
2.2 実験	18
2.2.1 試料と試験片形状	18
2.2.2 促進暴露処理方法	19
2.2.3 暴露処理後の評価	19
2.3 結果と考察	20
2.3.1 分光測定に基づく劣化評価	20
2.3.2 熱分析に基づく劣化評価	22
2.3.3 一次構造と高次構造への影響	23
2.3.4 シャルピー衝撃強度への影響	25
2.3.5 引張強度への影響	27
2.4 結言	30
2.5 参考文献	32
 <b>第 3 章 水分が PP の光劣化に及ぼす影響</b>	35
3.1 緒言	36
3.2 実験	37
3.2.1 試料と試験片形状	37
3.2.2 促進暴露処理方法	37
3.2.3 暴露処理後の劣化生成物の評価	37
3.2.4 暴露表面近傍の構造解析と物性評価	38
3.3 結果と考察	38

3.3.1	水分が暴露面の光劣化に及ぼす影響	38
3.3.2	水分が暴露面から深さの光劣化に及ぼす影響	41
3.3.3	水分が高次構造の変化に及ぼす影響	44
3.3.4	水分が物性に及ぼす影響	47
3.4	結言	50
3.5	参考文献	51
<b>第 4 章</b>	<b>熱と水分が PP の光劣化に及ぼす影響</b>	<b>53</b>
4.1	緒言	54
4.2	実験	54
4.2.1	試料と試験片形状	54
4.2.2	促進暴露処理方法	54
4.2.3	劣化生成物の定量と収着水分量の測定	55
4.2.4	暴露面近傍の構造解析と物性評価	55
4.3	結果と考察	55
4.3.1	熱と水分が暴露表面の光劣化に及ぼす影響	55
4.3.2	劣化生成物の収着水分量の評価	59
4.3.3	熱と水分が一次構造と高次構造に及ぼす影響	61
3.2.4	熱と水分が物性に及ぼす影響	66
4.4	結言	69
4.5	参考文献	71
<b>第 5 章</b>	<b>総括</b>	<b>72</b>
	謝辞	76

# 第 1 章

## 序論

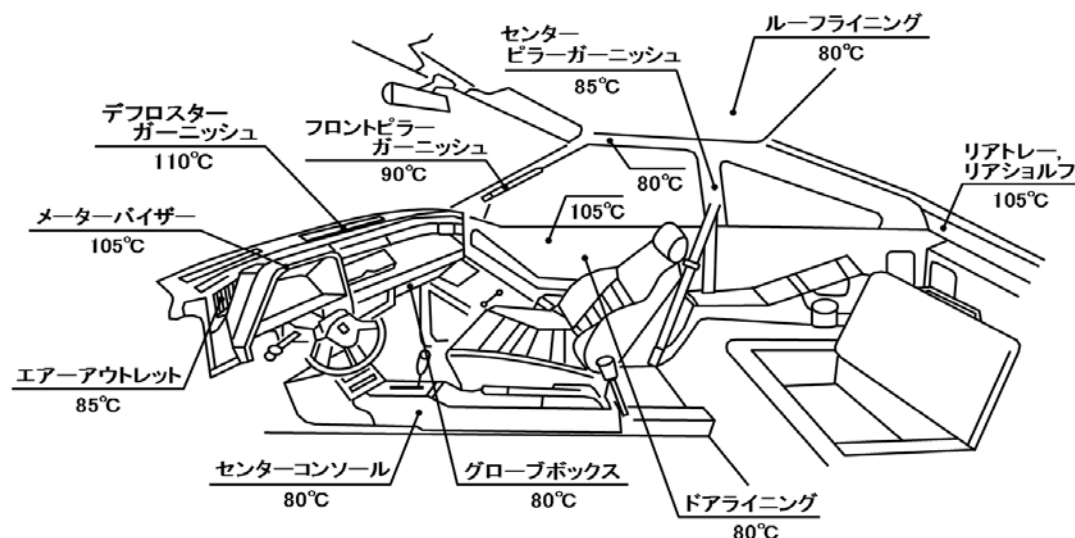
## 1.1 研究背景

### 1.1.1 高分子材料の劣化

高分子材料は戦後の石油化学工業の発展にともないナフサを原料とするポリオレフィン等を中心に我々の身近な製品の一部として広まってきた<sup>1)</sup>。とりわけ自動車部品では低燃費、低コスト化の影響を受け、金属やセラミック等の代替材料として需要が伸びている。また、他材料とのアロイ化も容易であるため、エンジニアリングプラスチック<sup>2)</sup>、生分解性プラスチック<sup>3), 4)</sup>など機能性高分子としての開発も目覚ましく、高分子材料が今後の技術革新を担う役割はますます高まっている。さらに、高信頼性と高耐久性もユーザーサイドとして求められ、特に PL 法 (Product Liability) で示されるように、自動車メーカーは製品の長期安全性も一層高める必要が出てきている。自動車部品は、走行時に受ける振動や衝撃等の物理的な要因だけでなく、多様化かつ過酷な使用環境下に長時間曝されるため、化学的な観点からも性能の保証が要求される。しかしながら、金属、セラミック、ガラスなどの無機化合物と比べ、高分子材料は劣化しやすく耐久性に劣る。そのため、製品開発段階で使用環境を想定した評価試験を行い、コスト面も十分に留意しつつ、適切な劣化対策を講じることが重要となる<sup>5)</sup>。

自動車部品の外装材は紫外線、熱、水分、オゾン、近年では大気中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) や硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ ) の影響を受け、劣化が生じる<sup>6), 7)</sup>。さらに、産業の発展とともに排出されたフロンガスが成層圏以上まで達し、オゾン層が破壊され、南極上空では現在でもオゾンホールは拡大し続けている。そのため、短波長の紫外線の侵入を防ぐ働きが失われつつある。とりわけ強エネルギーを持つ紫外線 (290~315 nm) が 5 月下旬の関東地方でも観測されるようになっているため、高分子材料にとって最も劣化への寄与が高い紫外線の影響が懸念される。また、 $\text{CO}_2$  等の排出ガスの増加にともなう温室効果により温暖化現象が生じ、特に猛暑時における自動車部品の内装材は太陽光と高温に曝され続ける。Figure 1-1 は内装材の各部位における最高温度を示しているが、例えばフロント部分のデフロスターガーニッシュでは  $110^\circ\text{C}$  にも達する<sup>8)</sup>。このような光と高熱が共存する環境下でも長期間耐えうる高分子製品の開発が求められている。一般に、高分子材料の製品は未使用の状態で成形時の多少の不具合 (残留応力、触媒残渣、分散不良など) が内在しても性能に悪影響を及ぼすことは少ないが、使用中に多種多様な環境因子による劣化の影響を受けることによって、内在していた不具合は徐々に顕著となり事故原因の起点となる。したがって、使用環境の再現、とりわけ苛酷な環境を想定した評価試験が製品の寿命を推定するうえで極めて重要となる。また、製品開発の短縮がより求められ、評価に要する時間も同時に制約が生じている。そのため、国内の気象を鑑みた自動車部品の評価は、光はもとより、熱や水の環境

因子<sup>8)</sup>を含めた劣化現象を短時間でシミュレートし、その促進性を定量的に解明する必要がある。本研究では、評価に有効な劣化手法を検討し、高耐久性の製品開発の礎となることを目的として取り組んだ。



**Figure 1-1.** Possible maximum temperatures of interior materials in an automobile.

〔大武義人、高分子材料の事故原因究明と PL 法、アグネ技術センター、49 (1999)、より抜粋〕

### 1.1.2 光劣化

太陽光は環境因子のうち劣化への寄与が最も高く、Table 1-1 に示す波長相当の光エネルギーを有している。高分子材料自体は一般に無色で顔料や酸化防止剤等の添加がない限り光エネルギーを吸収する発色団や官能基は 400 nm 以上の可視光領域に殆どなく、地表に到達する 290 nm から 400 nm にかけての紫外線領域が光劣化の主な対象となる<sup>9)</sup>。自動車部品には多種多様の使用役目に応じて十分な信頼性を有する高分子材料が選択され用いられているが、紫外線が光劣化へ及ぼす影響は材料により異なる。この理由として、紫外線を吸収する官能基は材料ごとに構成する分子構造で決定され、光劣化の促進性に大きく関与するからである。紫外線領域で光エネルギーを吸収する代表的な官能基は、脂肪族や芳香族のカルボニル (C=O) 基である。ポリカーボネート (PC)、ポリエステル系樹脂 (PET、PBT)、ポリアミド (PA) 等はカルボニル基が直接光エネルギーを吸収することで、光劣化が開始する<sup>10) - 12)</sup>。一方、ポリオレフィン、ポリスチレン (PS)、ポリジエン系ゴム等は製造過程で混入したヒドロペルオキシド (ROOH) 基、C=O 基、不飽和基などの微量な異種構造や不純物、触媒残渣中の金属が光エネルギーを吸収し、光劣化を引き起す<sup>13) - 16)</sup>。

Table 1-2 は高分子材料の主な結合解離エネルギーであり<sup>17)</sup>、紫外線領域の光エネルギー301～398 kJ・mol<sup>-1</sup> (300～400 nm) を下回る結合が多い。特に、300 nm 付近の強力な光エネルギーを持つ紫外線が多く存在する自然環境下では容易に酸素を介在とした自動酸化反応が生じる。自動酸化反応は Table 1-3 に示す開始、成長、停止過程で連鎖的に進行する<sup>18)</sup>。各素反応のうち、R・ラジカルを生成する開始反応、他の分子から H を引抜き、ROOH を生成する反応は活性化エネルギーが大きい。

**Table 1-1.** Energy of sunlight at different wavelength.

種類	光エネルギー / eV (kJ・mol <sup>-1</sup> )	波長 / nm
紫外線	遠紫外 ↑ ↓ 近紫外	12.4 (1197)
		6.2 (599)
		4.0 (398)
		3.1 (301)
可視光	紫	2.5 (239)
	青	2.1 (201)
	緑	1.8 (172)
	黄 橙 赤	1.6 (147)

**Table 1-2.** Dissociation energy for R-X bonds.

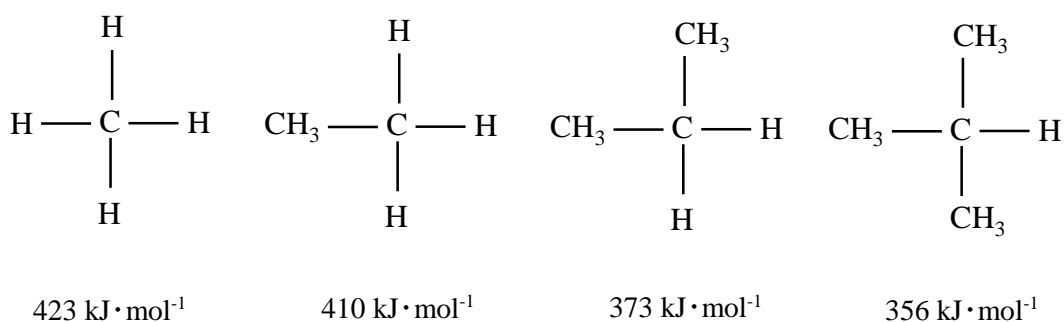
R	X	結合解離エネルギー / kJ・mol <sup>-1</sup>		
		H	Cl	CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub>		427	335	352
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>		410	335	343
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH		393	322	314
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C		377	314	310
CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>		322	243	260
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>		327	285	264
CCl <sub>3</sub>		376	285	—
CH <sub>2</sub> =CH		435	360	456
CH≡C		507	—	460
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		435	368	373
CH <sub>3</sub> CO		356	343	301



Figure 1-2 に示す分子構造の違いによる開始反応はR-Hの結合エネルギーに大きく支配され、第3級炭素を有する分子構造は特に酸化されやすい<sup>19)</sup>。また、ROOHは-OO-の結合エネルギーが126~167 kJ・mol<sup>-1</sup>と極めて小さく、R・やRO・を容易に生成し、酸化反応が急激に進行する。

**Table 1-3.** Reaction scheme of oxidation.

開始反応	RH	R・ + H・
成長反応	R・ + O <sub>2</sub>	ROO・
	ROO・ + RH	ROOH + R・
	ROOH	RO・ + HO・
	ROOH + RH	RO・ + H <sub>2</sub> O + R・
	2ROOH	RO・ + RO <sub>2</sub> ・ + H <sub>2</sub> O
停止反応	R・ + R・	R - R
	R・ + RO・	ROR
	RO・ + RO・	ROOR
	R・ + HO・	ROH
	ROO・ + ROO・	ROOR + O <sub>2</sub>



**Figure 1-2.** Dissociation energy for R-H bonds.

### 1.1.3 熱劣化

高温かつ酸素存在下の状態に長時間曝されると、熱可塑性樹脂の代表であるポリオレフィンでは熱が表面から内部へ除々に拡散し蓄熱する。ポリオレフィンの熱劣化は、製造過程で混入した異種構造や不純物、触媒残渣の存在等が開始点により自動酸化反応が開始され、ROOH、C=O、アルコール（OH）等の酸素を有す

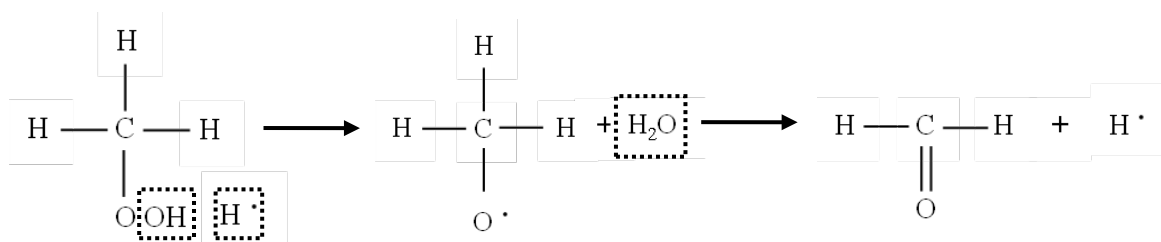
る官能基を生成しながら連鎖的に進行するため、反応機構は光と類似している<sup>20)</sup>。また、熱は化学反応を促進させることから、光を起点した自動酸化反応にも大きな影響を及ぼしているものと推察される。したがって、光に熱が加わると、2つの劣化因子の相乗効果で自動劣化反応は著しく進行すると考えられる。

高分子材料の表面では酸素雰囲気下の酸化反応が主体的であるのに対し、内部では酸素が拡散や浸透しにくいものの、高温下では酸素がなくても熱分解反応により分子鎖切断が生じる。分子鎖切断は主鎖のランダム分解とジッパー型による分子末端部より順次脱離していく解重合、結合エネルギーの低い側鎖の脱離、還元反応、高分子化する架橋反応等が生じる。ランダム分解は切断反応が主鎖の任意の箇所で行われ、低分子化が急激に進行する<sup>21)</sup>。ランダム分解を引起す代表的な高分子材料はポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) などのポリオレフィンである。一方、解重合反応は主鎖の末端が切断され活性点となり、重合反応とは逆の過程を経てモノマーを次々と脱離しながら進行していく<sup>22)</sup>。解重合の代表的な高分子材料はポリメタクリル酸メチル (PMMA)、PC、ポリオキシメチレン (POM) などである。この他、主鎖切断よりも低い温度で側鎖と隣接水素が反応する高分子材料は、脱塩素反応のポリ塩化ビニル (PVC)<sup>23)</sup>、環化反応の天然ゴム (NR)<sup>24)</sup>が挙げられるが、いずれの反応も複雑に共存し、それぞれの反応が確率的に優先されるかで低分子化もしくは高分子化が決定される。

#### 1.1.4 水劣化

降雨、霜、結露などの気象がもたらす水分は高分子材料に悪影響を及ぼす。特に水分に接触する場合、他の環境下と比べ短寿命になる可能性が高い。実例として、長期に渡って安定した性能を維持させるため添加した酸化防止剤や光安定剤が水に接触すると、製品表面近傍にブルームもしくは蓄積した添加剤が水により少しずつ流出するようになり<sup>25)</sup>、添加剤の効力が消失した時点で水分がもたらす劣化は急激に進行する。製品の表面近傍は脆化し、発生したき裂やひび割れは劣化の進行とともに成長し、応力集中が生じて強度低下を引き起こす<sup>26)</sup>。さらに、き裂やひび割れ部位に水分が浸透し、製品内部へ劣化が進行していく。

材料の水分吸水性も劣化に悪影響を及ぼす。ヒドロキシ (OH) 基をはじめカルボキシ (COOH) 基、アミド (NH<sub>2</sub>) 基等の親水性を有する高分子材料は、水分を吸着することで、加水分解により低分子化が生じる<sup>27)</sup>。また、水分中の溶存酸素も酸化反応を促進させると考えられている。さらに、光照射下では、光エネルギーを受けた水分子の一部がフリーラジカル (H $\cdot$ ) となり、酸化反応により生じた ROOH からヒドロキシラジカル (OH $\cdot$ ) を脱離させ、アルコキシラジカル (RO $\cdot$ ) となる。この RO $\cdot$  から H $\cdot$  が再び生じることで Figure 1-3 に示す反応が連鎖的に進行すると考えられる<sup>28)</sup>。



**Figure 1-3.** A mechanism of oxidation reaction in the presence of moisture.

### 1.1.5 耐候性試験による評価

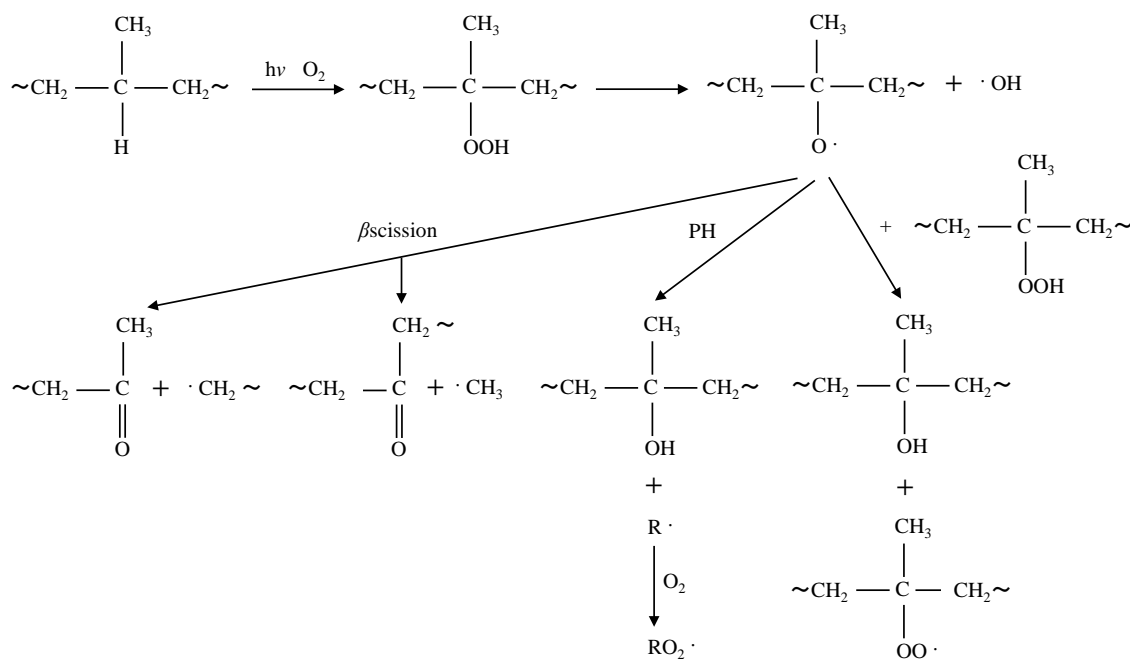
前述した光、熱、水分などの環境因子がもたらす経年劣化に対する抵抗性は耐候性と定義され、材料の評価、選定、寿命を予測するうえで重要な指標となる。実際の自然環境下で暴露させた材料を用いて劣化解析する手法が最良であるが、検証に多大な時間と費用を要し、材料開発の迅速性に適応していない。そこで、耐候性を短時間で検証するため、太陽光を再現した人工光源による促進暴露試験機が使用される。しかしながら、太陽光と同一の波長分布を有する人工光源はなく、太陽光に類似させた代表的な促進暴露試験機、キセノンアークランプ、サンシャインカーボンアーク、紫外線カーボンアーク、メタルハライドランプ等が用いられる。近年では、太陽光の紫外線領域に最も類似した波長分布を有し、フィルタの組み合わせで屋内外の環境を適切に再現可能なキセノンアークランプが促進耐候性試験に多く採用されている<sup>29)</sup>。さらに、太陽光より数倍のエネルギーを照射できる利点も併せ持っているため、評価時間の短縮化にも活用されている。

促進暴露試験では放射照度、試験温度、水噴霧や湿度のサイクルなど材料の使用環境に応じた暴露条件の設定が重要である<sup>30)</sup>。試験時間は、自然環境に対し設定した促進暴露条件の促進率から求める。一般的に促進率は使用環境下での紫外線領域における年間の露光エネルギー量を促進暴露試験機の放射照度で換算する。しかしながら、上記の計算手法は光因子のみを対象としたものであり、材料の劣化に大きな影響を及ぼす熱や水分などの劣化因子を考慮していないことから、自然環境下の材料評価には適していない。そこで、光、熱、水の因子が統括した劣化評価手法の確立が急務である。

### 1.1.6 PPの光劣化

国内におけるPPの消費量はPEに次いで多く、3番目に多いPVCと比べ約1.5倍以上と大きな差のある、産業界では極めて需要が高い高分子材料である<sup>31)</sup>。PPの比重は $0.90\sim 0.91\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ と汎用樹脂のなかで最も小さく、軽量化に適した材料である。加えて、耐熱性や耐水性に優れるため、容器、包装材、繊維製品、コンテナなどの多種多様な製品に用いられている。また、他材料との共重合やアロイ

化にも適することから、材料間の特性を活かした高機能な製品も製造されている<sup>32), 33)</sup>。PPの最大の用途は自動車部品である。低燃費化や環境負荷への低減化への対策が要求されている昨今、PPは内装材を中心に外装材でも需要が高い<sup>34)</sup>。しかしながら、PPは主鎖にメチル基が結合した3級炭素を有しているため、光酸化反応により劣化が生じやすく、耐候性に劣る。そこで、促進暴露試験により短期間でPPの耐候性について様々な劣化手法を用いて検討することが重要である。PPの光酸化反応はFigure 1-4に示すように、紫外線領域の光エネルギーを受けROOHが生成し、自動酸化反応が開始される<sup>35)</sup>。活性なRO $\cdot$ から主に $\beta$ 開裂反応を経て生成したC=O基は約290 nmの光エネルギーを吸収し、Norrish I型およびII型の光分解が生じることさらに酸化反応が進行する<sup>36)</sup>。この他に、水素引抜反応やROOHの誘発分解によりH $\cdot$ が生成され、酸化反応は連鎖的に進行する<sup>37)</sup>。



**Figure 1-4.** A mechanism of photo-degradation for PP.

## 1.2 本研究の目的

これまで自然環境下を想定した屋外暴露と人工光源による促進暴露試験との相関について多くの研究が実施されている。しかしながら、異常気象がもたらす夏場の高温、梅雨時期の連続的な降雨、冬場の結露など、特異的な屋外環境を想定した促進暴露試験の報告例は少ない。このような環境下での使用において、より高い耐久性が自動車産業を中心とした工業製品に求められており、製品化への時間短縮の観点からも促進暴露試験での検証が急務となっている。近年の促進暴露試験機では太陽光をより正確に再現できる人工光源だけでなく、暴露中の安定した温度や湿度制御、水分付加に関わる多様なオプションの開発も進められ、上市されている。そこで、上記のオプションを搭載した促進暴露試験機を用いて以下の研究課題を立てた。

- ① 熱が PP の光劣化に及ぼす影響
- ② 水分が PP の光劣化に及ぼす影響
- ③ 熱と水分が PP の光劣化に及ぼす影響

現在、促進暴露試験は国内のみならず世界中でキセノンアークランプの使用が主流であり、JIS 規格 (Japanese Industrial Standards) や ISO 規格 (International Organization for Standardization) に促進暴露条件が規定されている。本研究では JIS 規格および ISO 規格において共通の標準条件 (放射照度  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、ブラックパネル温度  $63^{\circ}\text{C}$ ) を基準とし、光、熱、水分に関わる暴露条件を個別にシミュレートした。これら因子が劣化に及ぼす促進性について分子構造および物性の両面から検討することにした。

第 2 章では、標準条件のブラックパネル温度  $63^{\circ}\text{C}$  に対し、 $20^{\circ}\text{C}$  高めた  $83^{\circ}\text{C}$  の条件を設定することで、熱が及ぼす光劣化の促進性を論ずる。さらに、ブラックパネル温度  $83^{\circ}\text{C}$  の雰囲気下で、基準の放射照度  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  から 3 倍に高めた  $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  の条件でも暴露を行い、光と熱の相乗効果が及ぼす PP の劣化挙動についても論ずる。

第 3 章では、標準条件に水噴霧サイクルを行う条件を追加し、水噴霧の有無による光劣化の進行の差異を比較することで、水分が光劣化に及ぼす促進性について論ずる。

第 4 章では、第 2 章のブラックパネル温度  $83^{\circ}\text{C}$  の条件に第 3 章と同様の水噴霧サイクルを追加した最も過酷な条件を設定し、熱を促進した状態での水分が光劣化に及ぼす促進性について論ずる。

第 5 章では、第 2～4 章の研究成果を総括し、論を結んだ。

本論文では、促進暴露試験により **PP** の光劣化を分子構造、外観、物性の変化を関連づけて考察し、熱および水による促進性を評価することが目的である。以上の課題解決により得られる知見は、自動車部品など高熱や降雨等の過酷な環境下に応じた促進暴露試験の条件設定において、基礎情報として活用できる。さらに、**PP** 以外のポリオレフィン樹脂の開発指針になることが期待される。

### 1.3 参考文献

- 1) 蒲池幹治, “高分子化学入門”, エヌ・ティー・エス, 7 (2003)
- 2) 村松繁, “自動車部品用途のエンブラ系ポリマーアロイ”, **10**, 763 (2005)
- 3) S. Kobayashi and Y. Kogo, “Effect of heat treatment on mechanical and fracture properties of poly(lactic acid) / poly(butylene succinate) blends”, Transactions of the JSME in Japanese, **73**, 35 (2007)
- 4) T. Takayama, M. Todo, H. Tsuji and K. Arakawa, “Improvement of fracture properties of PLA / PCL polymer blends by control of phase structures”, Kobunshi Ronbunshu, **63**, 626 (2006)
- 5) 大武義人, “高分子材料の劣化と寿命予測”, サイエンス&テクノロジー, 3 (2009)
- 6) 大澤善次郎, “高分子の光安定化技術”, シーエムシー, 8 (2000)
- 7) K. Konno, H. Kani, M. Yoshida and M. Yoshida, “The weathering test of polymer material and degradation prediction”, 北海道立工業試験場報告, **304**, 63 (2005)
- 8) 大武義人, “高分子材料の事故原因究明と PL 法”, アグネ技術センター, 49 (1999)
- 9) 本間精一, “プラスチックの実用強さと耐久性”, 工業調査会, **55**, 85 (2004)
- 10) S. Tahara, “Photodegradation of mechanism of polycarbonate”, Kobunshi Kagaku, **23**, 303 (1966)
- 11) M. Day and D. M. Wiles, “Photochemical decomposition mechanism of polyethylene terephthalate”, Polymer Letters, **9**, 665 (1971)
- 12) R. F. Moore, “The photochemical degradation of polyamides and related model N-alkylamides”, Polymer, **4**, 493 (1963)
- 13) G. J. M. Fechine and J. A. B. Santos, “The evaluation of polyolefin photodegradation with natural and artificial exposure”, Química Nova, **29**, 674 (2006)
- 14) Z. Osawa and H. Kuroda, “Effects of impurities on the photodegradation of high-density polyethylene”, The Chemical Society of Japan, **6**, 811 (1986)
- 15) N. S. Allen, “Catalytic thermal oxidation of phenolic antioxidants by hindered piperidine compounds”, Polymer Degradation and Stability, **3**, 73 (1980)
- 16) C. David, D. B. Volant, G. Delaunois, Q. L. Vinh, W. Piret and G. Geuskens, “Molecular weight changes in the photolysis and photo-oxidation of polystyrene”, European Polymer Journal, **4**, 501 (1978)
- 17) 右田俊彦, “ラジカル反応”, 培風館, 4 (1967)
- 18) 松田, 後藤田, 戸原, 加覧, “高分子材料”, 産業図書, 186 (1962)
- 19) 井出文雄, “特性別にわかる実用高分子材料”, 工業調査会, 233 (2002)

- 20) 大澤善次郎, “高分子の熱劣化”, マテリアルライフ, **8**, 165 (1996)
- 21) E. Kiran and J. K. Gillham, “Thermal decomposition of poly olefins polyethylene polypropylene polyisobutylene”, Journal Applied Polymer Science, **20**, 2045 (1976)
- 22) T. Kashiwagi, A. Inaba and J. E. Brown, “Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly-methyl-methacrylates”, Macromolecules, **19**, 2160 (1986)
- 23) 竹本喜一, 溝端善巳, “ポリ塩化ビニルの脱塩素反応”, 工業化学雑誌, **63**, 347 (1960)
- 24) E. H. Farmer and F. W. Shipley, “Modern views on the chemistry of vulcanization changes. Nature of the reaction between sulfur and olefins”, Journal Applied Polymer Science, **1**, 293 (1946)
- 25) M. Gonokami, Y. Ohtake and S. Kawahara, “Dissolution behavior of the antioxidant in PP in tap water and evaluation of the polymer degradation”, Nippon Gomukyokaishi, **84**, 176 (2011).
- 26) L. L. Fernandes, C. A. Freitas, N. R. Demarquette and G. J. M. Fechine, “Photodegradation of thermodegraded polypropylene / high-impact polystyrene blends. Mechanical properties”, Journal Applied Polymer Science, **120**, 770 (2011)
- 27) A. Ballara and J. Verdu, “Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate”, Polymer Degradation and Stability, **26**, 361 (1989)
- 28) 栗原福次, “高分子材料の耐候性評価における二、三の問題、日本ゴム協会誌”, **40**, 854 (1967)
- 29) T. Aikawa, “Accelerated weathering test methods”, Nippon Gomukyokaishi, **84**, 176 (2011)
- 30) 飯塚智則, 大武義人, “高分子材料の測定 分析技術と評価 4 耐候性試験”, プラスチックス, **61**, 58 (2010)
- 31) “日本プラスチック連盟世界と主要国のプラスチック生産量”, 経済産業省 化学工業統計, (2014)
- 32) Y. Fujita, “Higher-order structure of polypropylene”, Kobunshi Ronbunshu, **54**, 684 (2005)
- 33) T. Nomura, “Polymer alloy processing and its structure control”, Kobunshi Ronbunshu, **50**, 27 (1993)
- 34) 藤田裕二, “ポリプロピレンの開発と自動車材料への応用”, 自動車技術会, **63**, 16 (2009)
- 35) S. Jipa, R. Setnescu, T. Zaharescu, Tanta. Setnescu, M. Kaci and N. Touati, “Chemiluminescence of isotactic polypropylene induced by photo-oxidative degradation and natural weathering”, Journal of Applied Polymer Science, **102**, 4623



(2006)

- 36) N. S. Allen, A. C-Padron and T. J. Henman, "Photoinitiated oxidation of Polypropylene", Journal of Applied Polymer Science, **102**, 4623 (2006)
- 37) K. Rajakumar, V. Sarasvathy, A. T. Chelvan, R. Chitra and C. T. Vijayakumar, "Natural weathering studies of polypropylene", Journal of polymers and the Environment, **17**, 191 (2009)

## 第 2 章

熱が **PP** の光劣化に及ぼす影響

## 2.1 緒言

高分子材料の劣化において光と熱は代表的な劣化因子として古くから捉えられており、両者による劣化機構は類似している。汎用樹脂の代表であるポリオレフィンの劣化は、光や熱によって主鎖上にフリーラジカルが生成し自動酸化反応が開始される<sup>1),2)</sup>。

PP や PE 等の場合、分子鎖中に導入された ROOR 基、C=O 基等の極微量の異種官能基、ならびに、重合時の触媒残渣や成形加工時の僅かな不純物が光劣化の起点となっている<sup>3),4)</sup>。熱劣化では、酸素を介さず主鎖切断や環化反応などが促進される場合もある<sup>5),6)</sup>。また、PP は PE と比較して主鎖にメチル基が結合した 3 級炭素を有するため、光酸化による劣化が容易に進行しやすい<sup>7)-10)</sup>。

とりわけ、屋外で使用される高分子材料は太陽光に曝されるだけでなく、使用状況によって温度や湿度等の周囲環境が変化する。例えば、夏場の自動車の外装および内装部の温度は、それぞれ、80 および 110℃に達する場合もある。光に高熱が加わった製品の暴露表面では、自動酸化反応が著しく進行し、酸素が製品内部へより浸透拡散し、急激な劣化の進行を引き起す。このため、長寿命かつ信頼性の高い製品の設計を検討するには、光と熱がもたらす過酷な劣化現象に対し、長期にわたる信頼性を確保するための対策を講じる必要がある。特に近年の地球温暖化は農作物ばかりでなく工業製品にも影響を及ぼすと考えられる。

これまで、屋外暴露と人工光源による促進暴露試験との相関については多くの研究が実施されているものの<sup>11)-16)</sup>、実用高分子製品では促進暴露試験における光と熱の劣化因子を個別に評価し、光と熱の相乗効果について定量的に議論した例は少ない。そこで、本章では PP に光と熱を相乗的に加えた際の劣化挙動を分子構造および物性値の両面から定量的に検討した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試料と試験片形状

日本ポリプロ社製のアイソタクチック PP (ノバテック PPMA3、メルトフローレート  $11 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ 、密度  $0.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) をシリンダー温度 200℃の射出成型加工により、厚さ 4 mm のプレートおよびシャルピー衝撃試験片 (JIS K 7111 規定、1eA 形)、また、引張試験片 (JIS K 7161 規定、1A 形) を作製した。供試料中に酸化防止剤等が添加されている可能性を検討するため、ジクロロメタンにて 16 時間ソックスレー抽出後、抽出物をガスクロマトグラフィにより定性定量分析を実施した。その結果、試料にはリン系加工安定剤 Tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphite が

1.7x10<sup>-2</sup> %と極微量含まれることを確認した。光および熱に対して影響を受ける酸化防止剤や紫外線吸収剤は添加されていなかったため、本研究で実験を行ううえで添加剤の影響はないと判断した。

### 2.2.2 促進暴露処理方法

促進暴露試験はスガ試験機社製キセノンアークランプ (SX2D-75) を用い、Table 2-1 に示す条件にて実施した。60 W・m<sup>-2</sup>、63℃ (条件 2) は JIS K 7350-2「プラスチック実験室光源による暴露試験方法—第 2 部：キセノンアークランプ」に規定された条件であり、屋外との相関性を検証する際に重要となる。インナーフィルタは石英、アウターフィルタは屋外用のデイトライトフィルタ#295 を使用することで、295 nm 以下の短波長側をカットした。放射照度 (W・m<sup>-2</sup>) は 300～400 nm の紫外線領域で制御した。上記の条件 2 を基準とし、放射照度を 3 倍とした 180 W・m<sup>-2</sup>、63℃ (条件 3)、自動車用高分子の耐熱材料評価に用いられる 60 W・m<sup>-2</sup>、83℃ (条件 5)、さらに高照度の 180 W・m<sup>-2</sup>、83℃ (条件 6) を設定した。光照射時間は 50、100、250、500 時間の 4 水準とした。処理後の試験片は、JIS 規定の標準状態 (23±2℃、50±5% RH) で 24 時間以上状態調整を行い評価に供した。

**Table 2-1.** Xenon-arc irradiation conditions at two different black panel temperatures.

Run #	Irradiance / W・m <sup>-2</sup>	Black panel temperature / °C
1	—	63
2※	60	63
3	180	63
4	—	83
5	60	83
6	180	83

※Reference condition by JIS (Japanese Industrial Standards)

### 2.2.3 暴露処理後の評価

暴露表面における分子鎖凝集状態は、フーリエ変換赤外吸収分光 (FT-IR) 測定で波数 1715 cm<sup>-1</sup> で観測される C=O 基の吸収ピークに基づき評価した。装置にはバイオ・ラッドラボラトリーズ社製 FTS6000 を用い、顕微反射モードで測定した。また、ミクロトームにて暴露表面から 100 μm の深さ範囲までの試料を切り出し、示差走査熱量計 (DSC) 測定を行った。測定にはメトラー社製 DSC823<sup>o</sup> を用い、昇温速度 10 °C・min<sup>-1</sup> で、空気雰囲気下で得られる酸化開始温度、ならびに、窒素雰囲気下で得られる融点を決定し、これらを酸化劣化の指標とした。分子量は、東

ソー社製 HLC-8121GPC/HT とカラム HT806M を 2 本使用したゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により、溶離液 *o*-ジクロロベンゼン、温度 135℃の条件で測定した。ゲル分率は以下の要領で評価した。暴露面から深さ 100 μm 程度の深さ範囲の試料約 0.1 g ( $m_1$ ) を 200 メッシュのステンレス製の金網で包み ( $m_2$ )、沸騰させた *p*-キシレン 150 ml 中に浸漬処理した。24 時間後、金網をキシレン溶液から取出し冷却させ、80±2℃で 24 時間真空乾燥を行い、残留物と金網の質量 ( $m_3$ ) を測定した。

$$\text{ゲル分率(\%)} = \{ [m_3(\text{g}) - m_2(\text{g})] / m_1(\text{g}) \} \times 100$$

物性試験において、衝撃特性は JIS K 7111-1「プラスチック—シャルピー衝撃特性の求め方—第 1 部：非計装化衝撃試験」、引張特性は JIS K 7161「プラスチック—引張特性の求め方」に従った。引張試験は引張速度 50 mm·min<sup>-1</sup>で行い、最大時の強度と伸びを測定した。また、日本電子社製 JSM-5610LV の走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用し、加速電圧 10 kV にて暴露表面の形態観察を行った。

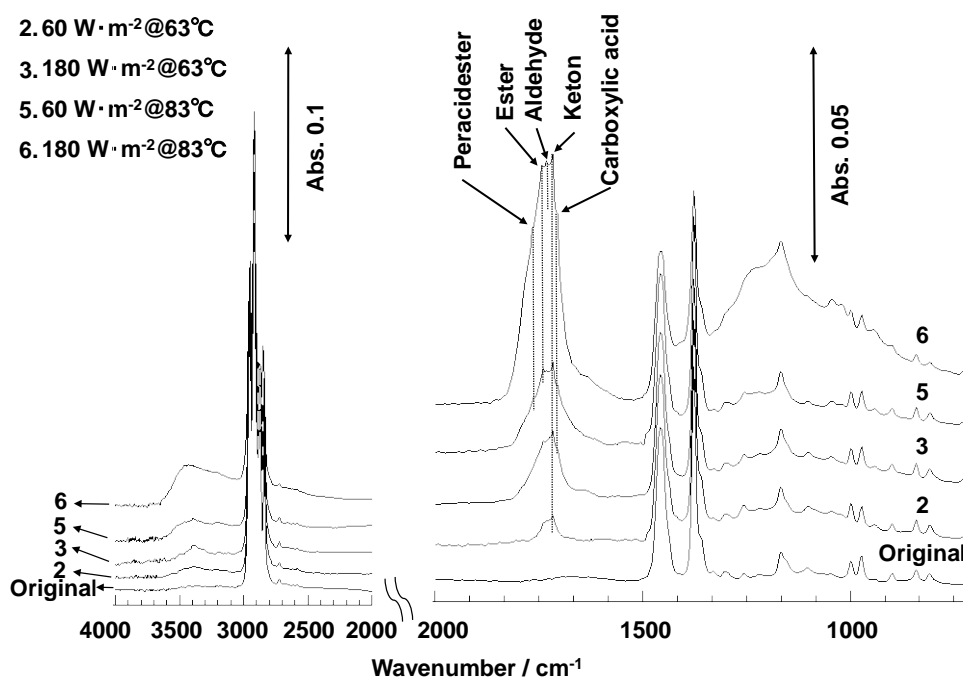
## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 分光測定に基づく劣化評価

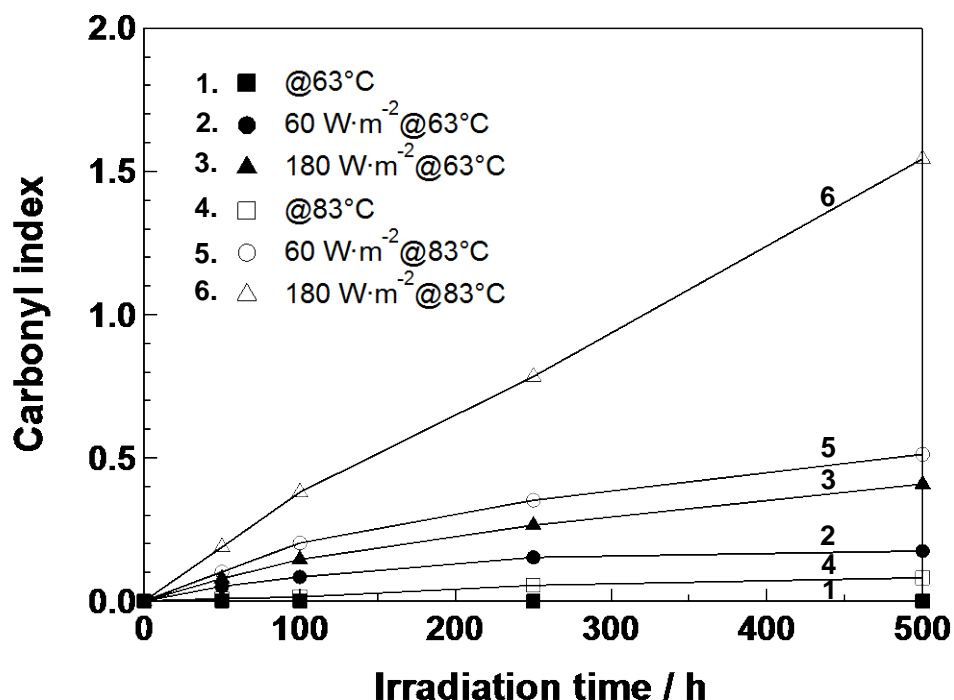
PP などのポリオレフィン成形加工時に ROOH 基、ROOR 基、C=O 等が微量に存在するため、これらが光酸化劣化の起点となる。特に、ROOH および ROOR は短波長光だけでなく長波長光も感受し、容易に開裂して活性な RO・となり、連鎖反応に繋がる<sup>17)</sup>。RO・は β 開裂反応を誘発するだけでなく、主鎖部からの水素引き抜きや ROOH 基由来のペルオキシラジカル (ROO・) との再結合などにも至る<sup>18)</sup>。結果として、主鎖中に C=O 基が導入され、さらに波長 290 nm の紫外光を吸収することで、Norrish I および II 型の光分解が生じ、両反応もビラジカルの間体を生成する<sup>19)</sup>。Norrish II 型では生成したビラジカルが α 位と β 位の C-C 結合を開裂させ、C=O 基が新たに生成される。このため、C=O 基の生成量を酸化劣化の指標とした。

Figure 2-1 は高温 (83℃) で 500 時間光照射した PP の FT-IR スペクトルであり、酸化劣化が明瞭に認められた 60 W·m<sup>-2</sup>、63℃ (条件 2)、180 W·m<sup>-2</sup>、63℃ (条件 3)、60 W·m<sup>-2</sup>、83℃ (条件 5)、180 W·m<sup>-2</sup>、83℃ (条件 6) で処理を行った際のスペクトルを 1600~1900 cm<sup>-1</sup> の範囲で拡大した図である。酸化の進行とともに、ケトン (1715 cm<sup>-1</sup>) だけでなく、カルボン酸 (1705 cm<sup>-1</sup>)、アルデヒド (1730 cm<sup>-1</sup>)、エステル (1740 cm<sup>-1</sup>)、過酸エステル (1763 cm<sup>-1</sup>) のカルボニル由来の吸収ピークも大きくなった。この結果は、条件 5 および条件 6 ではケトン自身も光エネルギーを受け、Norrish 型反応による光分解が進行し、酸化劣化がより促進することを示している。Figure 2-2 は酸化劣化の指標である光照射時間とカルボニル Index の関

係である。カルボニル Index はケトンの吸光度を  $1458\text{ cm}^{-1}$  の CH 変角振動の吸光度で除することで定義した<sup>20)</sup>。光照射なしの  $63^\circ\text{C}$  (条件 1) では、カルボニル Index は 500 時間後も一定であり、酸化劣化は生じていない。また、光照射なしの  $83^\circ\text{C}$  (条件 4) では、カルボニル Index は時間経過と共に僅かに増加した。一方、光照射下の  $60\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$  (条件 2) の場合、カルボニル Index は明確に増加し、同照度の  $83^\circ\text{C}$  (条件 5) では倍増した。さらに、高照度かつ高温の  $180\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$  (条件 6) では、カルボニル Index の増加は著しかった。また、条件 6 の場合、処理 100 時間の段階から酸化劣化が顕著であり、暴露表面では低分子化した粉末状の粉が付着するチョーキング現象<sup>21)</sup>が生じていた。以上の結果より、光照射下で熱が加わると酸化劣化は著しく促進されると結論できる。



**Figure 2-1.** FT-IR spectra for PP oxidized for 500 h under various conditions. Panel on the right-hand side shows enlarged spectra in the carbonyl region.

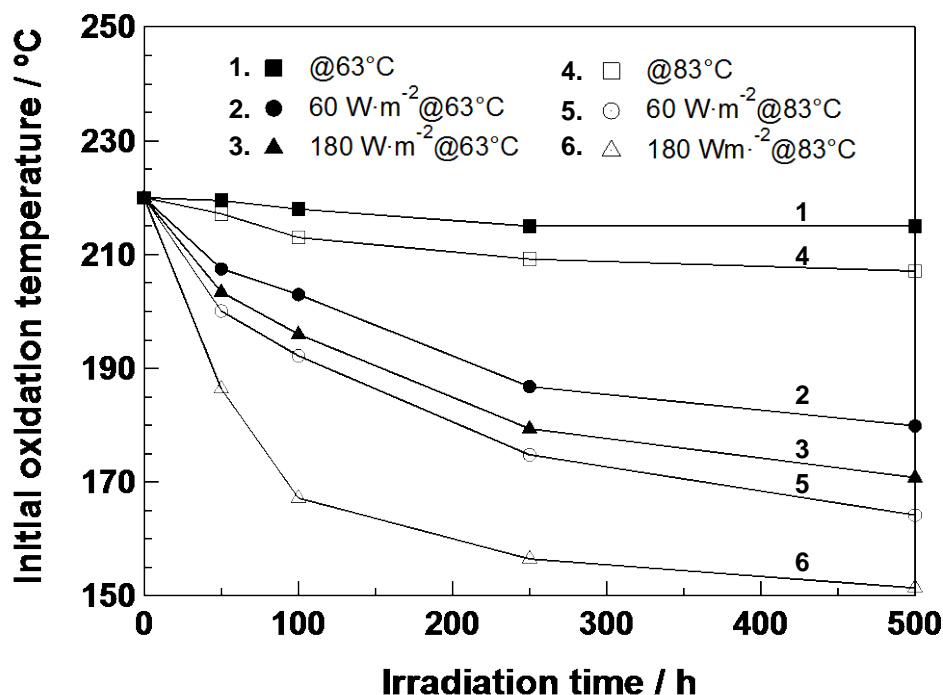


**Figure 2-2.** Time dependence of carbonyl index for PP oxidized under various conditions. Carbonyl index is defined as the absorbance ratio of  $1715\text{ cm}^{-1}$  to  $1458\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.2 熱分析に基づく劣化評価

Figure 2-3 は光照射時間と酸化開始温度の関係である。酸化開始温度は、昇温に伴い試料内に蓄積したROOHによって急激な酸化反応が開始する温度であり、FT-IRでは把握できない酸化初期過程を評価することが可能である<sup>22), 23)</sup>。条件1で500時間処理を行った試料のFT-IR測定では、Figure 2-2 に示したように酸化劣化を観測できていない。一方、同試料の酸化開始温度は僅かに低下していた。この結果は、光照射がない場合、ROOHが導入されても自動酸化反応までは至らないことを示唆している。低温の $63^{\circ}\text{C}$ でも $60\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ の光を照射すると（条件2）、酸化開始温度の低下は明確となった。 $60\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ の光照射下、さらに高温の $83^{\circ}\text{C}$ （条件5）では、酸化開始温度の低下は著しかった。また、高照度かつ高温の $180\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^{\circ}\text{C}$ （条件6）の場合、酸化開始温度の低下は顕著であり、照射50時間の処理でも明確であった。光エネルギーと酸素の作用で生成したフリーラジカルは自動酸化反応を開始させる。温度が上昇すると、フリーラジカルによる水素引き抜きがより促進され、ROOHの生成量が増加する。このため、光と熱が相乗的に効果を発揮し、酸化反応が急激に進行すると考えられる。

酸化開始温度の評価は、暴露条件に基づく酸化劣化の差異を顕著に捉えている。特に、分光測定と比較して、酸化劣化の初期過程を評価できる点で優れている。

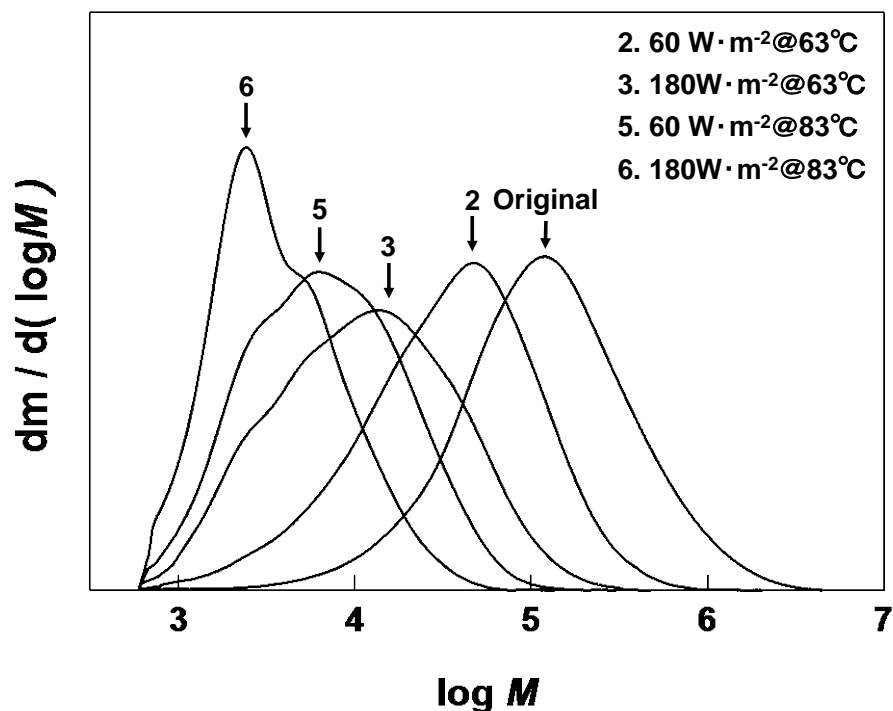


**Figure 2-3.** Time dependence of initial oxidation temperature for PP oxidized under various conditions.

### 2.3.3 一次構造と高次構造への影響

酸化劣化による分子鎖切断ならびに架橋形成を検討するため、酸化試験前後における分子量変化を評価した。63°Cで 60 W·m<sup>-2</sup> (条件 2) および 180 W·m<sup>-2</sup> (条件 3)、また、83°Cで 60 W·m<sup>-2</sup> (条件 5) および 180 W·m<sup>-2</sup> (条件 6) の条件で 500 時間処理した試料を暴露表面から厚さ約 100 μm で切り出し GPC 測定に供した。Figure 2-4 は種々の条件で 500 時間処理を行った PP の GPC 曲線である。83°Cで照度 60 W·m<sup>-2</sup> (条件 5) および 180 W·m<sup>-2</sup> (条件 6) の処理を施した試料は、未処理と比べ曲線がブロード化し、低分子側で曲線の波形が異なっている。Table 2-2 には数平均分子量 ( $M_n$ ) および分子量分布指標 ( $M_w/M_n$ ) を示している。上記 2 条件 (条件 5 および条件 6) の試料は、未処理試料と比較して、分子量の低下が著しかった。この結果は、光と熱のエネルギーが相乗的に作用すると分子鎖切断がより進行することを示唆しており、酸化劣化機構の考察とも良く対応している。また、180 W·m<sup>-2</sup>、83°C (条件 6) の試料では、溶媒に不溶なゲル分の存在も確認された。Table 2-3 は処理 500 時間後の試料におけるゲル分率を示している。低分子化が顕著であった 60 W·m<sup>-2</sup>、83°C (条件 5) および 180 W·m<sup>-2</sup>、83°C (条件 6) の試料ではゲル分率も高かった。したがって、高温での酸化劣化は分子鎖切断だけでなく、架橋反応も同時に進行させると考えてよい。





**Figure 2-4.** Molecular weight distribution of PP oxidized for 500 h under various conditions.

**Table 2-2.** Molecular weight and its distribution of PP oxidized for 500 h under various conditions.

Run #	$M_n$	$M_w / M_n$
Original	52900	4.1
2. $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$	16000	3.8
3. $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$	7900	3.2
4. $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 83^\circ\text{C}$	4200	2.6
5. $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 83^\circ\text{C}$	2700	2.0

**Table 2-3.** Gel fraction of PP oxidized for 500 h under various conditions.

Run #	Gel fraction / %
Original	<1.0
2. $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$	<1.0
3. $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$	<1.0
5. $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 83^\circ\text{C}$	3.6
6. $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 83^\circ\text{C}$	5.9

酸化劣化が PP の結晶状態に及ぼす影響を検討するため、融解挙動を評価した。測定試料は GPC 測定の場合と同様の方法で調製した。63℃で 60 W・m<sup>-2</sup> (条件 2) および 180 W・m<sup>-2</sup> (条件 3)、また、83℃で 60 W・m<sup>-2</sup> (条件 5) および 180 W・m<sup>-2</sup> (条件 6) の条件で 500 時間処理した試料を暴露表面から厚さ約 100 μm で切り出し DSC 測定に供した。Figure 2-5 は first scan における DSC 曲線である。未処理試料では 168℃付近に PP の結晶融解に起因する吸熱ピークが観測されている。酸化劣化の進行とともに吸熱ピークは低温側にシフトした。特に、光と熱を同時に加えた試料では、融解ピークの低温側へのシフトが顕著であった。これは、酸化劣化の進行により PP の fold 型結晶構造が微細化し<sup>24)</sup>、融点が低下したためと考えられる<sup>25), 26)</sup>。

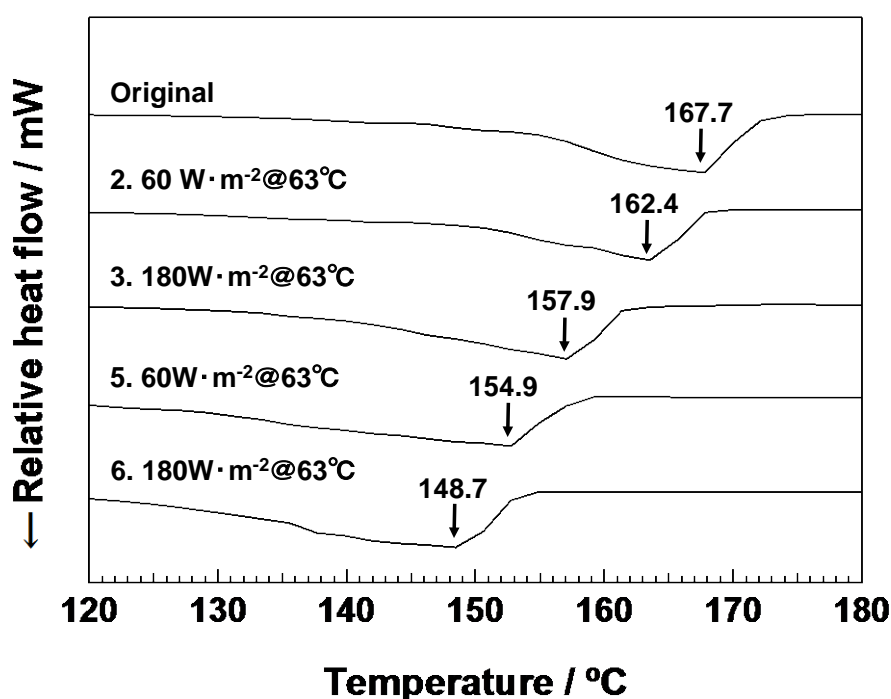


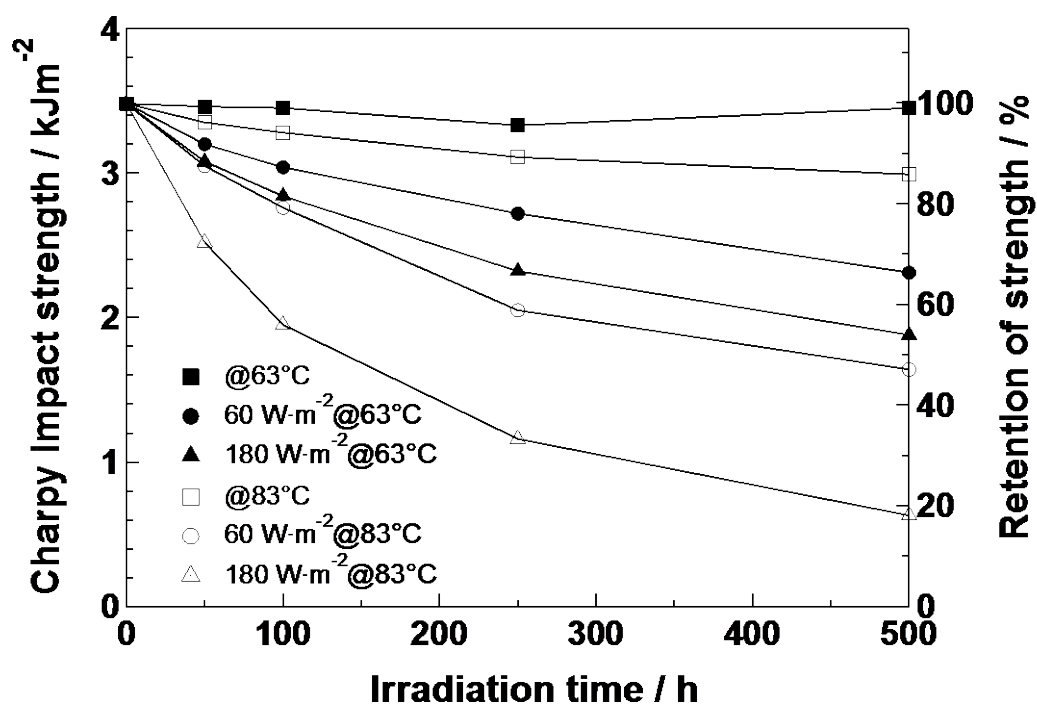
Figure 2-5. DSC first-scan charts for PP oxidized for 500 h under various conditions.

### 2.3.4 シャルピー衝撃強度への影響

酸素は暴露面近傍内に拡散浸透し分子鎖を切断させ、最終的には、き裂の生成へと繋がる。き裂の発生は応力集中を誘起するため、暴露面では脆化層が形成される<sup>27)</sup>。Figure 2-6 は光照射時間とシャルピー衝撃強度の関係である。光照射なし 63℃ (条件 1) では、シャルピー衝撃強度は処理 500 時間内で変化がなかった。光照射なし 83℃ (条件 4) の場合には、シャルピー衝撃強度は時間経過とともに若干低下し、処理 500 時間後における初期値からの強度保持率は 85%であった。

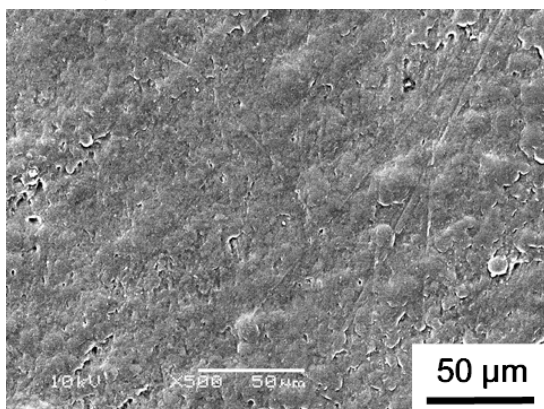
これらの結果は、熱のみの条件では PP の酸化劣化はほとんど進行しないことを示しており、カルボニル Index の結果と良く対応している。

一方、光照射を行うとシャルピー衝撃強度は顕著に低下した。処理 500 時間後の強度保持率は  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$ （条件 2）で 66%、 $180 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$ （条件 3）で 54%であった。さらに、高温の  $83^\circ\text{C}$ での強度保持率は  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ （条件 5）で 47%、 $180 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ （条件 6）で 18%であった。したがって、光に熱が加わるとシャルピー衝撃強度の低下が著しくなることが明らかである。 Figure 2-7 に示す  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ （条件 5、図中 c）および  $180 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ （条件 6、図中 d）の 500 時間処理後試料の暴露表面における SEM 像（500 倍率）では、未処理（図中 a）と  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$ （条件 2、図中 d）に対し、数多くのき裂が確認された。熱により促進された光劣化により暴露表面で発生したき裂はシャルピー衝撃強度の低下に寄与したといえる。

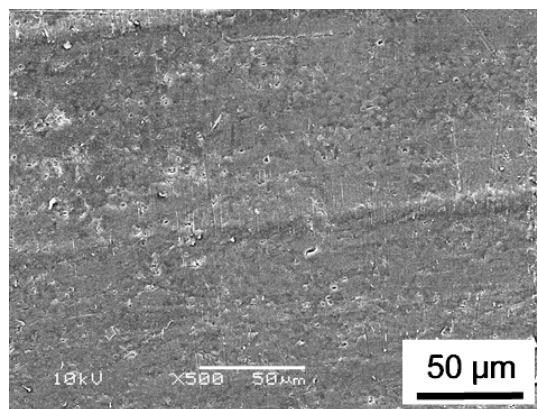


**Figure 2-6.** Time dependence of Charpy impact strength for PP oxidized under various conditions.

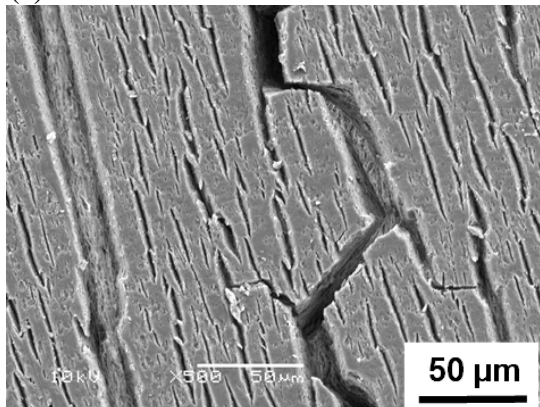
(a) Original



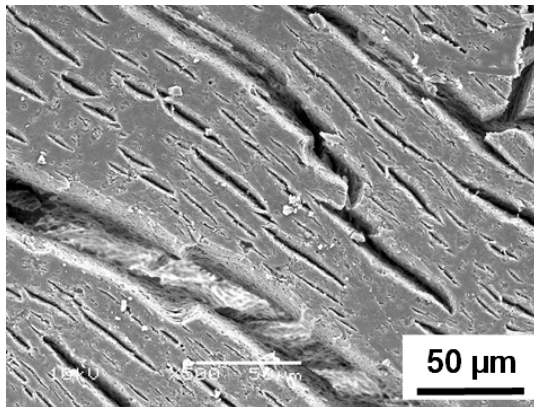
(b) Condition2.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  @  $63^\circ\text{C}$



(c) Condition5.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  @  $83^\circ\text{C}$



(d) Condition6.  $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  @  $83^\circ\text{C}$



**Figure 2-7.** SEM images for the outermost surface of PP oxidized under various conditions (a) ~ (d). The magnification of the image was 500.

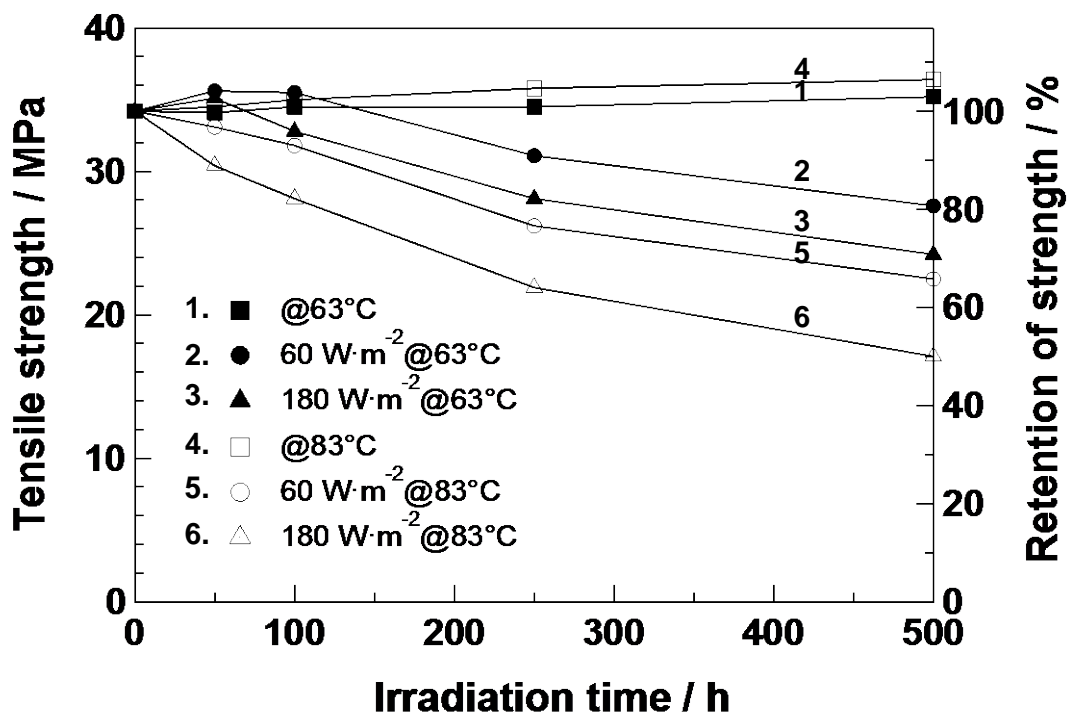
### 2.3.5 引張強度への影響

Figure 2-8 は光照射時間と最大時の引張強度の関係である。光照射なし  $63^\circ\text{C}$  (条件 1) および  $83^\circ\text{C}$  (条件 4) では、引張強度は光照射時間にともない僅かに増加した。一方、光照射下の  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$  (条件 2)、 $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$  (条件 3) および  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$  (条件 5)、 $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$  (条件 6) では引張強度は酸化劣化の進行により暴露表面が脆化するため低下した。一般的に、高分子の分子量が増加し分子鎖間のからみ合いが顕著となれば力学特性は向上する<sup>28)</sup>。換言すれば、酸化劣化の進行に伴う分子鎖切断は力学強度の低下を招く。著しい低分子化が認められた高温下の試料の強度保持率は  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$  (条件 5) で 66%、 $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$  (条件 6) で 50%と顕著であった。

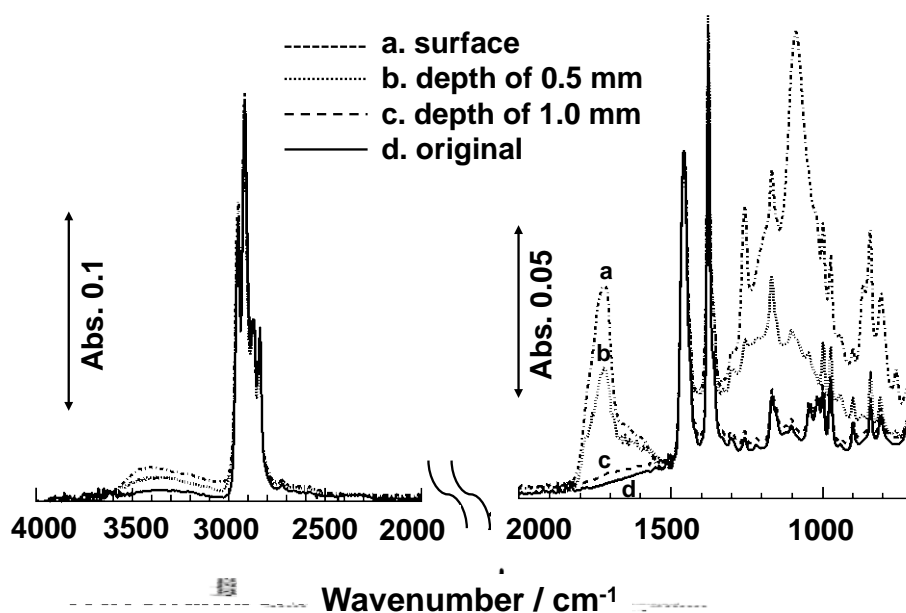
引張強度における強度保持率はシャルピー衝撃強度よりも高かった。この結果

は、シャルピー衝撃試験は引張試験よりも表面物性をより反映することを示唆している。このため、厚さ 4 mm の試験片に対し、暴露表面から試料内部方向へ 0.5 および 1.0 mm の深さ領域における顕微 FT-IR 測定を行った。Figure 2-9 は高照度かつ高温の  $180 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ （条件 6）にて 500 時間処理を行った試料のスペクトルである。暴露表面より 0.5 mm の深さにおける C=O 基の吸光度は、暴露表面と比較して急減した。また、深さ 1.0 mm では、酸化劣化はほとんど認められず、分子鎖切断も生じていない。この結果は、上記考察を支持している。

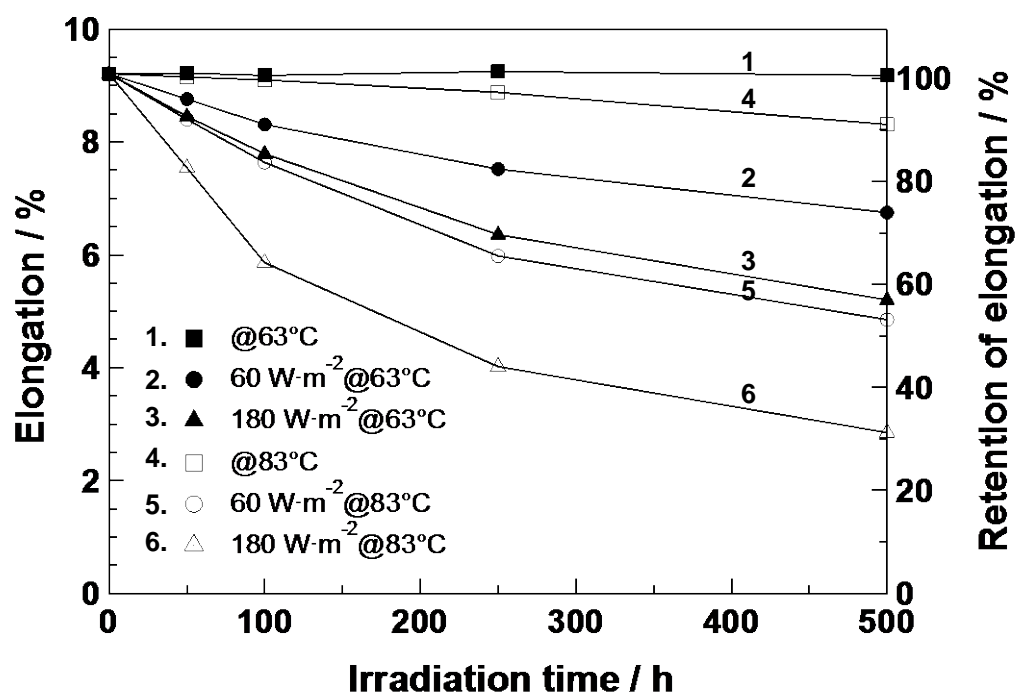
Figure 2-10 は光照射時間と最大時伸びの関係である。光照射なしの  $63^\circ\text{C}$ （条件 1）で保持した場合、伸びは処理 500 時間後においても一定であったが、光照射なしの  $83^\circ\text{C}$ （条件 4）では僅かに低下した。光照射下における伸びの低下は、引張強度と比較して大きくなる傾向を示した<sup>29), 30)</sup>。特に、高熱条件下での伸びの保持率は、 $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ （条件 5）で 53%、 $180 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ （条件 6）で 31%と顕著であった。



**Figure 2-8.** Time dependence of tensile strength at the peak point for PP oxidized under various conditions.



**Figure 2-9.** FT-IR spectra of PP oxidized for 500 h under the condition of 6. The measurements were made at different depths from the outermost surface.



**Figure 2-10.** Time dependence of elongation at the peak point for PP oxidized under various conditions.

## 2.4 結言

光と熱を同時に加えると、熱のみの場合よりも酸化劣化が著しく進行した。その結果、シャルピー衝撃強度と引張最大時伸びは著しく低下する。そこで、放射照度  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$  と光照射時間の積である積算放射量  $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$  をもちいて熱の促進が劣化に及ぼす影響について検証した<sup>31)</sup>。Figure 2-11 は積算放射量とカルボニル Index の関係である。60  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、63°C（条件 2）と 180  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、63°C（条件 3）、60  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、83°C（条件 5）と 180  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、83°C（条件 6）ではカルボニル Index の増加挙動が同様であったことから、熱 63°C また熱 83°C の場合のマスターカーブを作成した。

$$y=0.014x^{0.56} \quad (1)$$

$$y=0.016x^{0.77} \quad (2)$$

ここで  $x$  は積算放射量  $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $y$  はカルボニル Index である。熱 83°C および熱 63°C の場合のカルボニル Index の比を酸化劣化の促進倍率と定義した。Table 2-4 は積算放射量と促進倍率の関係である。カルボニル Index の促進倍率は積算放射量の増加にともない高くなったことから、熱は暴露表面の酸化劣化を加速的に助長させると結論できる。

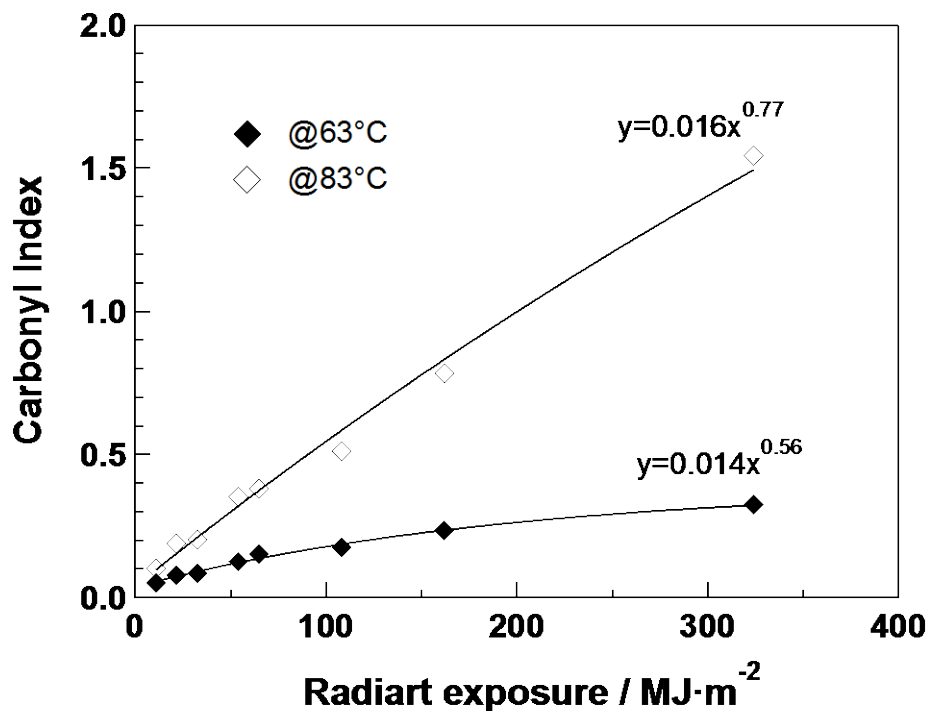
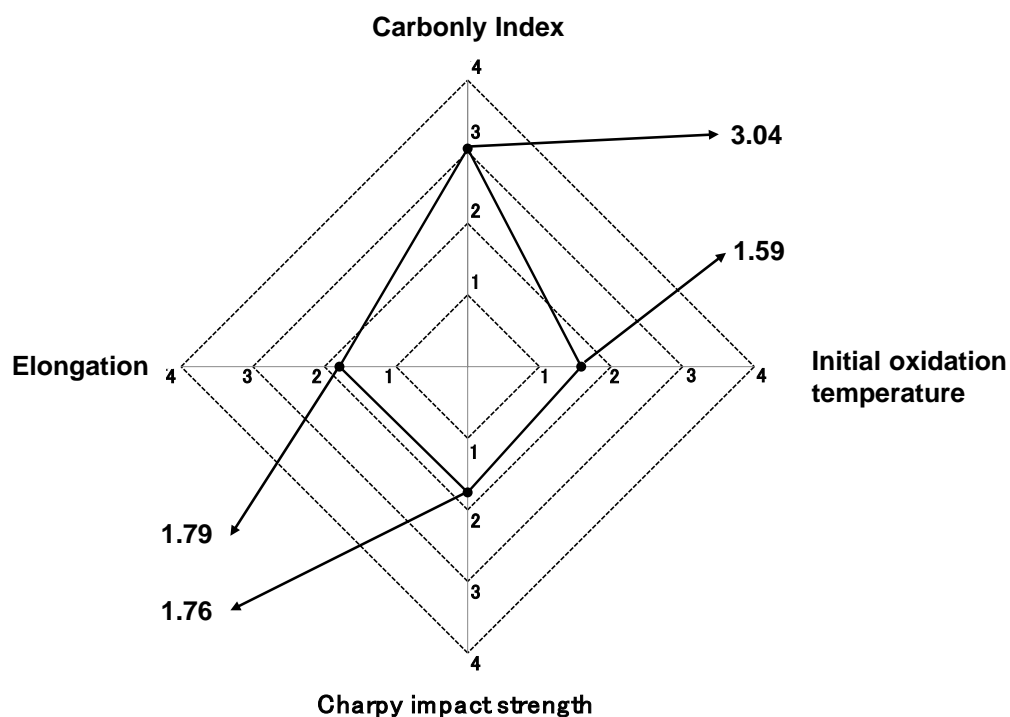


Figure 2-11. Dependence of carbonyl index on accumulated exposure amount for PP.

**Table 2-4.** Dependence of carbonyl index on accumulated exposure amount for PP.

Integral exposure / $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$	Amplification factor
25	2.26
50	2.61
100	3.03
200	3.50
300	3.82

カルボニル Index と同様に、熱 63℃と熱 83℃別に暴露処理前試料からの酸化開始温度の低下温度、シャルピー衝撃強度および最大時伸びの低下率を積算放射量との関係からマスターカーブを作成した。上記の各特性について、Table 2-4 に示す積算放射量ごとに促進倍率を求め、平均した結果が Figure 2-12 である。熱による酸化劣化の進行度と物性の低下率の相関を図示することで、暴露表面近傍で生じた分子構造の変化とマクロな力学物性の低下の関係を俯瞰できる。



**Figure 2-12.** Amplification factor of average in exposure time.



## 2.5 参考文献

1. M. Gardette, A. Perthue, J. L. Gardette, T. Janecska, E. Foldes, B. Pukanszky and S. Therias, "Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content", *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 2383 (2013).
2. G. J. M. Fechine and J. A. B. Santos, "The evaluation of polyolefin photodegradation with natural and artificial exposure", *Química Nova*, **29**, 674 (2006).
3. K. Tsuji, K. Hayashi and S. Okamura, "Electron spin resonance study of poly3,3-bis(chloromethyl)oxetane irradiated with electron beams and ultraviolet", *Journal of Polymer Science*, **8**, 583 (1970).
4. N. S. Allen, "Catalytic thermal oxidation of phenolic antioxidants by hindered piperidine compounds", *Polymer Degradation and Stability*, **3**, 73 (1980).
5. E. Jakab, and M. Omastova, "Thermal decomposition of polyolefin/carbon black composites", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **74**, 204 (2005).
6. W. R. Waldman and M. A. D. Paoli, "Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend", *Polymer Degradation and Stability*, **60**, 301 (1998).
7. A. Tidjani, "Photooxidation of polypropylene under natural and accelerated weathering conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, **64**, 2497 (1997).
8. D. J. Carlsson, D. W. Grattan, T. Suprunchuk and D. M. Wiles, "The photodegradation of polypropylene. IV. UV stabilizer decomposition", *Journal of Applied Polymer Science*, **22**, 2217 (1978).
9. M. Obadal, R. Cermak, M. Raab, V. Verney, S. Commereuc and F. Fraisse, "Study on photodegradation of injection-moulded  $\beta$ -polypropylenes", *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 459 (2006).
10. B. Mailhot, S. Morlat, J. L. Gardette, S. Boucard, J. Duchet and J. F. Gerard, "Photodegradation of polypropylene nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, **82**, 163 (2003).
11. Y. Azuma, H. Takeda, S. Watanabe and H. Nakatani, "Outdoor and accelerated weathering tests for polypropylene and polypropylene/talc composites: A comparative study of their weathering behavior", *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 2267 (2009).
12. I. A. Hussein, "Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 2026 (2007).

13. I. Jakubowicz, D. Gardiner, S. Jamtvedt, D. Kockott, M. Schlosser and P. Trubiroha, "Interlaboratory test programme-reproducibility in xenon arc weathering", *Polymer Testing*, **19**, 729 (2000).
14. X. Yang and X. Ding, "Prediction of outdoor weathering performance of polypropylene filaments by accelerated weathering tests", *Geotextiles and Geomembranes*, **24**, 103 (2006).
15. M. L. Ellinger, "Weathering tests", *Progress in Organic Coatings*, **5**, 21 (1977).
16. J. A. Melchore, "Weathering and stabilization of polyolefins", *Industrial & Engineering Product Research and Development*, **1**, 232 (1962).
17. S. Jipa, R. Setnescu, T. Zaharescu, T. Setnescu, M. Kaci and N. Touati, "Chemiluminescence of polypropylene induced by photo-oxidative degradation and natural weathering", *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 4623 (2006).
18. K. Rajakumar, V. Sarasvathy, A. T. Chelvan, R. Chitra and C. T. Vijayakumar, "Natural weathering studies of polypropylene", *Journal of Polymers and the Environment*, **17**, 191 (2009).
19. N. Allen, A. Chirinos-Padron and T. J. Henman, "Photoinitiated oxidation of polypropylene: a review", *Progress in Organic Coatings*, **13**, 97 (1985).
20. X. Colom, J. Canavate, J. J. Sunol, P. Pages, J. Saurina and F. Carrasco, "Natural and artificial aging of polypropylene-polyethylenecopolymers", *Journal of Polymers Science*, **87**, 1685 (2003).
21. M. Kiguchi, Y. Kataoka, H. Matsunaga, K. Yamamoto and P. D. Evans, "Surface deterioration of wood-flour polypropylene composites by weathering trials", *The Japan Wood Research Society*, **53**, 234 (2007).
22. K. Nakayama, T. Watanabe, Y. Ohtake and M. Furukawa, "Degradation detection of vulcanized rubbers and plastics using initial oxidation temperature", *Nippon Gomukeyokaishi*, **81**, 467 (2008).
23. J. E. Volponi, L. H. I. Mei and D. S. Rosa, "Use of oxidation onset temperature measurements for evaluating the oxidative degradation of isotactic polypropylene", *Journal of Polymers and the Environment*, **12**, 11 (2004).
24. M. Naiki, Y. Fukui, T. Matsumura, T. Nomura and M. Matsuda, "Chain-folding in isotactic polypropylene", *Kobunshi Ronbunshu*, **55**, 512 (1998).
25. M. S. Rabello and J. R. White, "The role of physical structure and morphology in the photodegradation behavior of polypropylene", *Polymer Degradation and Stability*, **56**, 55 (1997).
26. J. Vychopnova, R. Cermak, M. Obadal, M. Raab, Vincent. V and S. Commereuc, "The role of specific nucleation in polypropylene photodegradation", *Polymer*

- Degradation and Stability, **92**, 1763 (2007).
27. S. Luzuriaga, J. Kovarova and I. Fortelny, "Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability", Polymer Degradation and Stability, **91**, 1226 (2006).
  28. S. Honda, "The practical strength and durability of plastic", Kogyo Chosakai Publishing, **54**, 95 (2003).
  29. A. Tadjani, "Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions", Polymer Degradation and Stability, **68**, 465 (2000).
  30. K. Rajakumar, V. Sarasvathy, A. T. Chelvan, R. Chitra and C. T. Vijayakumar, "Effect of iron carboxylates on the photodegradability of polypropylene. II. Artificial weathering studies", Journal of Applied Polymer Science, **123**, 2968 (2012).
  31. D. S. Rosa, J. M. G. Angelini, J. A. M. Angelli and L. H. I. Mei, "The use of optical microscopy to follow the degradation of isotactic polypropylene (iPP) subjected to natural and accelerated ageing", Polymer Testing, **24**, 1022 (2005).

## 第 3 章

水分が **PP** の光劣化に及ぼす影響

### 3.1 緒言

屋外で使用する樹脂材の劣化は光や熱が基本因子となる自動酸化反応により進行する。この他の劣化因子として、降雨、結露、湿度による水分<sup>1), 2)</sup>、大気中のオゾン<sup>3), 4)</sup>、さらには微生物<sup>5), 6)</sup>などが挙げられ、これらは光や熱と複雑に絡み合い劣化が相乗的に促進される。とりわけ湿度が高く降水量が多い我が国の気象条件を鑑みると、水噴霧や結露の条件設定は促進試験を実施するうえで欠かせない劣化因子といえる。

水分による主な劣化現象として乾燥時と湿潤時の温度差により繰り返えられる膨潤や収縮が挙げられる。温度差の影響を最も受ける製品の表面上ではひずみやき裂が発生し、強度低下が生じる。また、材料の吸水性も劣化に影響を及ぼす。親水基を有する分子構造をもつ樹脂材は高い吸水性を示す。汎用樹脂材のうち OH 基をもつポリビニルアルコールは吸水率が 5%以上、COOH 基をもつポリ酢酸ビニルや NH<sub>2</sub> 基をもつ PA は吸水率が 1%以上、エステル結合をもつポリエチレンテレフタレートは吸水率が 0.1~1%である。分子鎖に収着された水分は材料の表面から内部へ拡散浸透し、加水分解等により分子量やガラス転移の低下が生じ<sup>7) - 9)</sup>、製品としての機能を低下させる。また、長寿命化を図るための酸化防止剤や光安定剤等の添加剤が水により流出することで劣化が急激に進行することもある<sup>10)</sup>。

一方、ポリオレフィン樹脂の代表である PP は親水基を有さない非極性樹脂であるため、吸水率は 0.1%以下と低く耐水性に優れる。しかし、主鎖にメチル基が結合した 3 級炭素を有しているため、光酸化による劣化が容易に進行しやすく、耐候性に劣る。

光照射下における水分が光劣化を促進させることは知られているが、この促進性を分子構造および物性値の両面から定量的に考察した検討例はない。そこで、本章では光照射時の水分の影響について PP を用いて検討を行った。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試料と試験片形状

2 章 2.2.1 と同様の手法で試料と試験片を作製した。

### 3.2.2 促進暴露処理方法

促進暴露試験はスガ試験機社製キセノンアークランプ (SX2D-75) を用い、Table 3-1 に示す条件にて実施した。促進暴露は JIS K 7350-2「プラスチック実験室光源による暴露試験方法—第 2 部：キセノンアークランプ」の規定に従い、放射照度  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、ブラックパネル温度  $63^\circ\text{C}$ 、照射時の相対湿度 50%RH は水噴霧なし（条件 1）と水噴霧あり（条件 2）で共通とし、水噴霧あり（条件 2）の水噴霧サイクルは 120 分間照射中に 18 分間水噴霧を行う設定とした。インナーフィルタは石英、アウターフィルタは屋外用のデイトライトフィルタ#295 を使用することで、295 nm 以下の短波長側をカットした。光照射処理時間は 50、100、250、500 時間の 4 水準とした。処理後の試験片は、JIS 規定の標準状態（ $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{RH}$ ）の雰囲気下で 24 時間以上状態調整を行ない評価に供した。

**Table 3-1.** Xenon-arc irradiation conditions.

Run#	Irradiance / $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$	Black panel temperature / $^\circ\text{C}$	Water spray cycle
1	60	63	—
2	60	63	18 min water spray / 120 min irradiation

### 3.2.3 暴露処理後の劣化生成物の評価

暴露表面における分子鎖凝集状態の変化は、フーリエ変換赤外吸収分光 (FT-IR) 測定で波数  $1715 \text{ cm}^{-1}$  で観測される C=O 基の吸収ピーク強度に基づき評価した。装置はバイオ・ラッドラボラトリーズ社製 FTS6000 を用い、顕微反射モードで測定した。また、ミクロトームにて暴露面から  $100 \mu\text{m}$  の深さ範囲までの試料を切り出し、三菱化学社製 CA-200 を用いてカールフィッシャー法（電量滴定）により暴露面近傍における水分量を測定した。X 線光電子分光 (XPS) による酸化生成物の定量は、暴露面に銅製メッシュ (75 / 200 メッシュ) をカーボンテープで固定し、コロネン ( $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ ) をイオン源としたエッチング処理を暴露面から深さ方向にかけて速度  $20 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  で行った。各エッチング処理面について、Kratos Analytical 社製 X 線光電子分析装置 (AXIS-Nova) を用い、X 線光源 Al K $\alpha$  (1486.6 eV)、光電子の放出角度  $45^\circ$ 、加速電圧 15 kV、エミッション電流 10 mA の条件にて  $\text{C}_{1s}$  スペクトルおよび  $\text{O}_{1s}$  スペクトルを測定し、酸化劣化が進行した深さを評価した。

### 3.2.4 暴露表面近傍の構造解析と物性評価

ミクロトームにて暴露面から 100  $\mu\text{m}$  の深さ範囲までの試料を切り出し、示差走査熱量計 (DSC) により融点、熱重量分析 (TG) により熱分解温度を測定した。融点測定ではメトラー社製 DSC823<sup>e</sup>、熱分解温度測定ではメトラー社製 STAR<sup>e</sup> system を用い、窒素雰囲気中にて昇温速度 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  で測定した。

物性試験において、衝撃特性は JIS K 7111-1「プラスチック—シャルピー衝撃特性の求め方—第 1 部：非計装化衝撃試験」、引張特性は JIS K 7161「プラスチック—引張特性の求め方」に従った。引張試験は引張速度 50  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  で行い、最大時の伸びを測定した。また、日本電子社製 JSM-5610LV の走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用し、加速電圧 10 kV にて暴露表面の形態観察を行った。

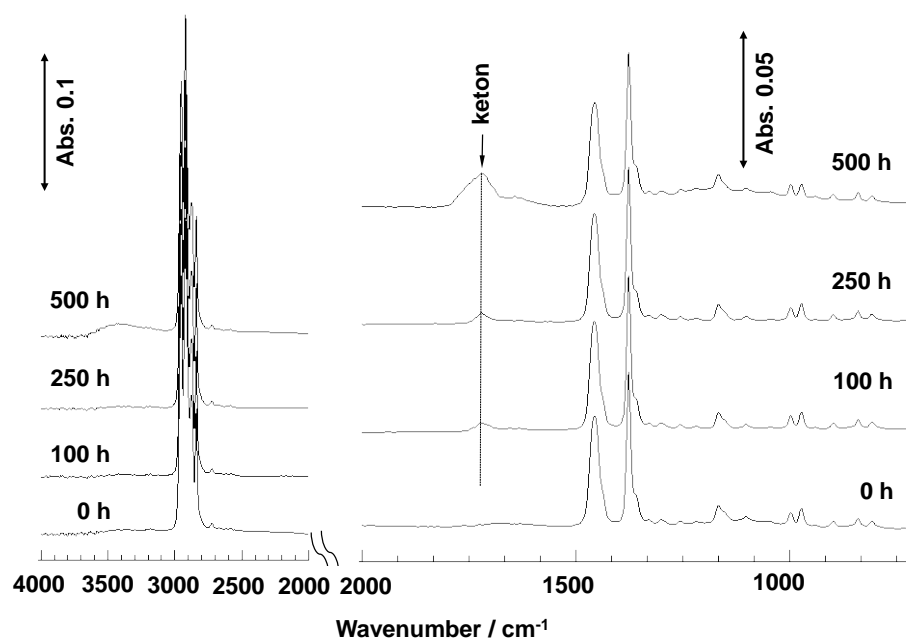
## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 水分が暴露表面の光劣化に及ぼす影響

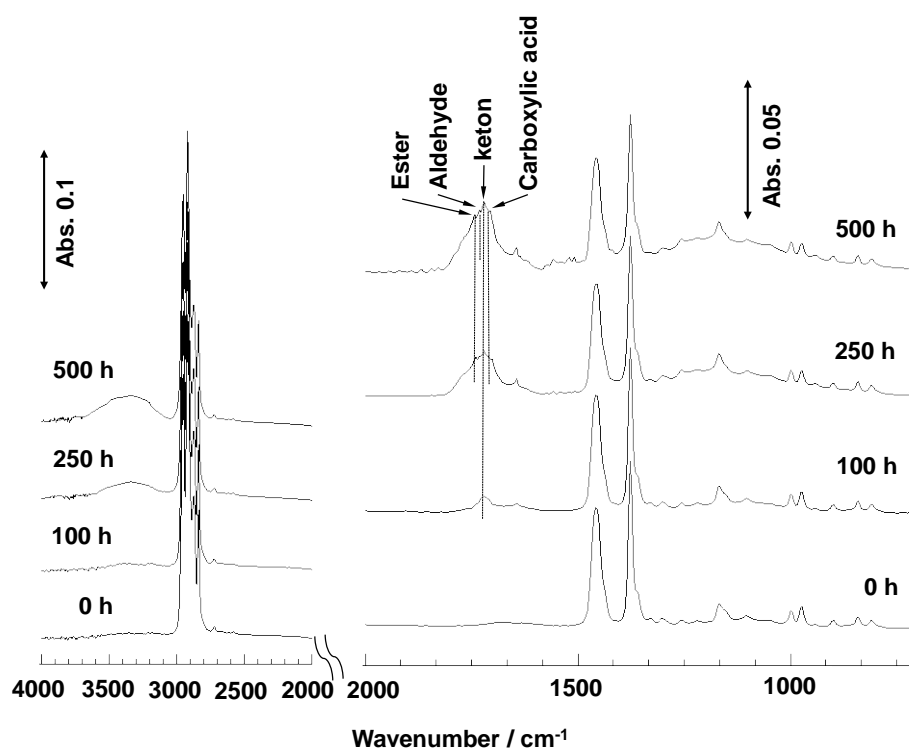
Figure 3-1 は水噴霧なし (条件 1) および水噴霧あり (条件 2) の FT-IR スペクトルである。水噴霧なし (条件 1) と比較して、水噴霧あり (条件 2) の照射 250 時間では、ケトン ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ) がより多く生成していた。さらに、照射 500 時間ではケトンは著しく増加し、ケトンの他にもカルボン酸 ( $1705\text{ cm}^{-1}$ )、アルデヒド ( $1730\text{ cm}^{-1}$ )、エステル ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) のカルボニル由来の吸収ピークも確認された。この結果は主に PP が光エネルギーを受け連鎖的に生成した  $\text{RO}\cdot$  から  $\beta$  開裂反応がより誘発されたことを示している。同時に、主鎖中の  $\text{C}=\text{C}$  ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) の吸収ピークも照射 250 時間より出現していた<sup>11)</sup>。よって、水噴霧あり (条件 2) ではケトンを中心としたカルボニル化合物をより多く生成することで、水分が酸化劣化の進行を助長させたと推察される。

また、水噴霧なし (条件 1) の照射 500 時間と比較して、水噴霧あり (条件 2) では照射 250 時間辺りから、 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  付近に OH 基由来の吸収ピークが認められた。この要因として、光エネルギーを受けた水分子の一部が  $\text{H}\cdot$  となり、光酸化反応により生じた  $\text{ROOH}$  から  $\text{OH}\cdot$  を脱離させ、 $\text{RO}\cdot$  が多く生成された結果、アルコール等の OH 基 ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) を有する劣化生成物が生じたものと考えられる<sup>12)</sup>。

**1.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  @  $63^\circ\text{C}$**



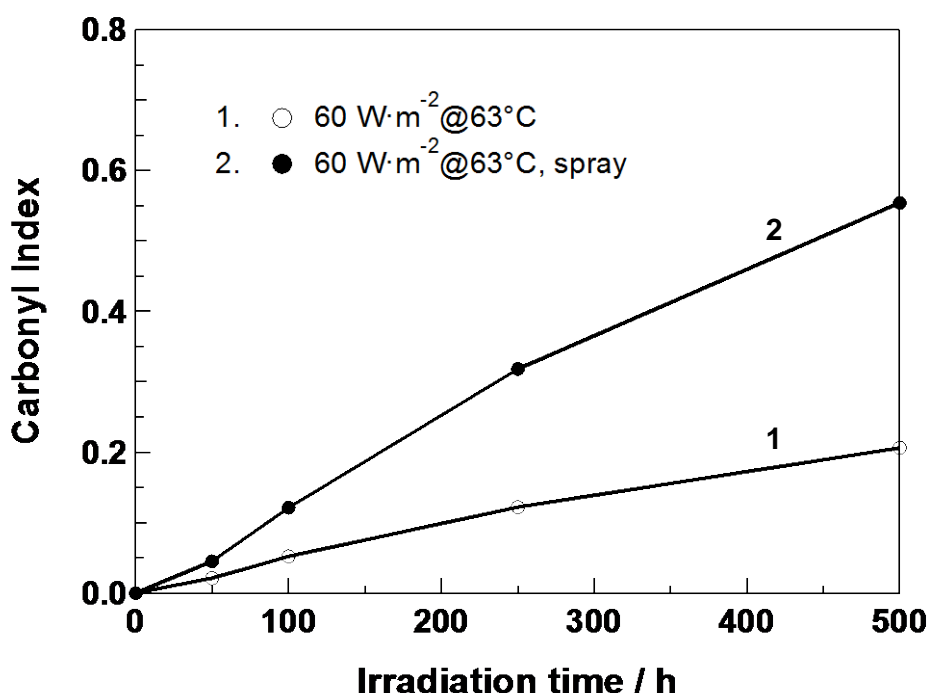
**2.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  @  $63^\circ\text{C}$ , spray**



**Figure 3-1.** FT-IR spectra for PP oxidized under the conditions 1 and 2.



Figure 3-2 は照射時間と劣化生成量が顕著であった  $1715\text{ cm}^{-1}$  付近のケトンの吸光度を  $1458\text{ cm}^{-1}$  付近の CH 変角振動の吸光度で除して得られたカルボニル Index の関係である<sup>13)</sup>。照射 100 時間辺りから、水噴霧の有無によるカルボニル Index に差異が生じ始め、照射 250 時間に達すると顕著になり、水分の影響を受けた酸化劣化の進行度合が大きく異なる。



**Figure 3-2.** Time dependence of carbonyl index for PP oxidized under the conditions 1 and 2. Carbonyl index is defined as the absorbance ratio of  $1715\text{ cm}^{-1}$  to  $1458\text{ cm}^{-1}$ .

露面表面近傍から  $100\text{ }\mu\text{m}$  の深さ範囲を切り出し、その後、試料を  $40^\circ\text{C}$  の真空オーブンにて 48 時間脱気後、カールフィッシャー法により分子鎖に収着している水分量を測定した。Table 3-2 および Figure 3-3 は照射時間と収着水分量の関係を示している。水噴霧あり（条件 2）では水噴霧なし（条件 1）と比較して、各照射時間でより多くの収着水分量が認められた。照射 250 時間辺りから収着水分量に顕著な差異が生じ、これはカルボニル Index の増加傾向（Figure 3-2）と良く対応している。一方、光照射中の暴露面の温度に近い  $60^\circ\text{C}$  の温水中に浸漬させた試料（条件 3）では、照射 500 時間においてもほとんど水分の収着は生じていない。よって、光照射により生成した C=O 基や OH 基が水分収着に関与したいえる。これらの官能基は親水基であるため、僅かながら PP は水分を収着することで膨潤し、分子間力の低下により酸化劣化が促進されたと推察される。水噴霧あり（条件 2）では水噴霧なし（条件 1）と比較して C=O 基や OH 基の増加が顕著であったため、水分

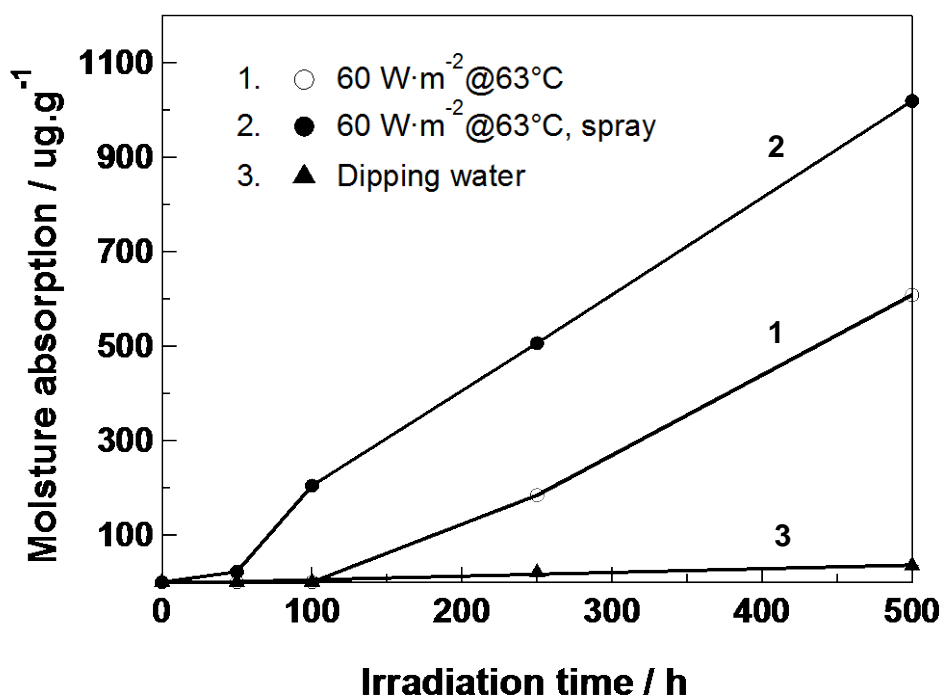
の収着性が強くなり、光劣化がより促進したと考えられる。

以上、光照射時の水分の付加は劣化生成物がより多くの水分を収着することで、光劣化をより進行させている。暴露表面ではカルボニル Index の上昇から推定される酸化劣化の進行度合いと C=O 基や OH 基等の親水基の付与に伴う収着水分量の増加傾向に相関があるといえる。

**Table 3-2.** Moisture absorption in the surface region of PP before and after Xenon irradiation under the conditions 1 and 2.

Run #	Moisture absorption※ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			
	50 h	100 h	250 h	500 h
1. $60\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}@63^{\circ}\text{C}$	< 100	< 100	184	608
2. $60\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}@63^{\circ}\text{C}$ , spray	< 100	201	506	1019

※ KARL-FISCHER Coulometric titration method



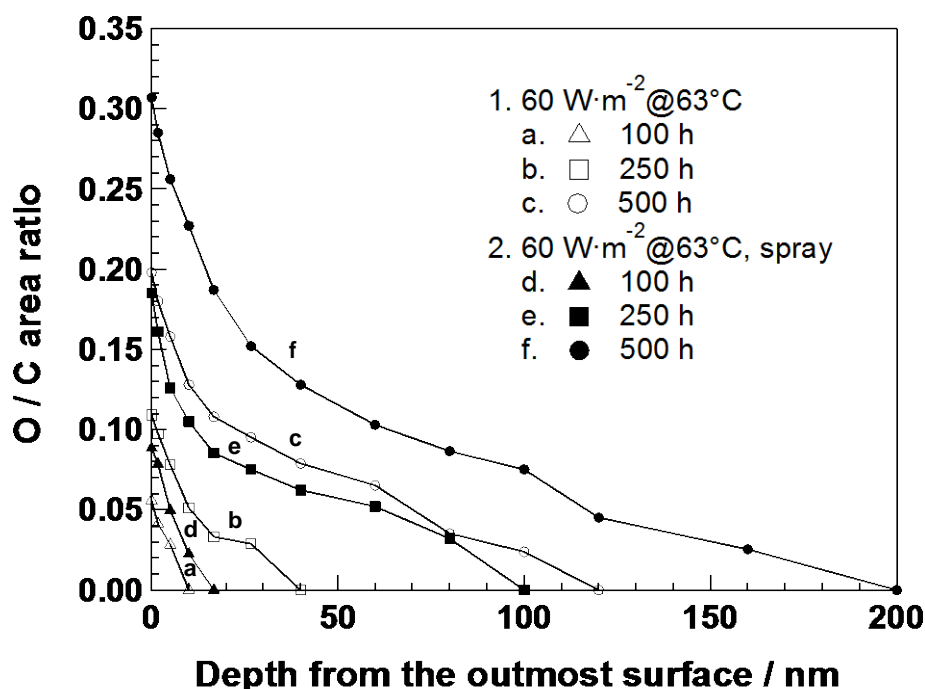
**Figure 3-3.** Moisture absorption in the surface region of PP before and after Xenon irradiation under the conditions 1~3.

### 3.3.2 水分が暴露表面から深さの光劣化に及ぼす影響

光劣化に水分が関与すると暴露最表面もしくはその近傍で酸化劣化が促進する

ことを明らかにした。さらに、暴露表面近傍において酸化生成物が浸透した深さを XPS により評価した。Figure 3-4 は各照射時間における  $O_{1s}$  スペクトルと  $C_{1s}$  スペクトルのピーク面積比に対するデプスプロファイルである。

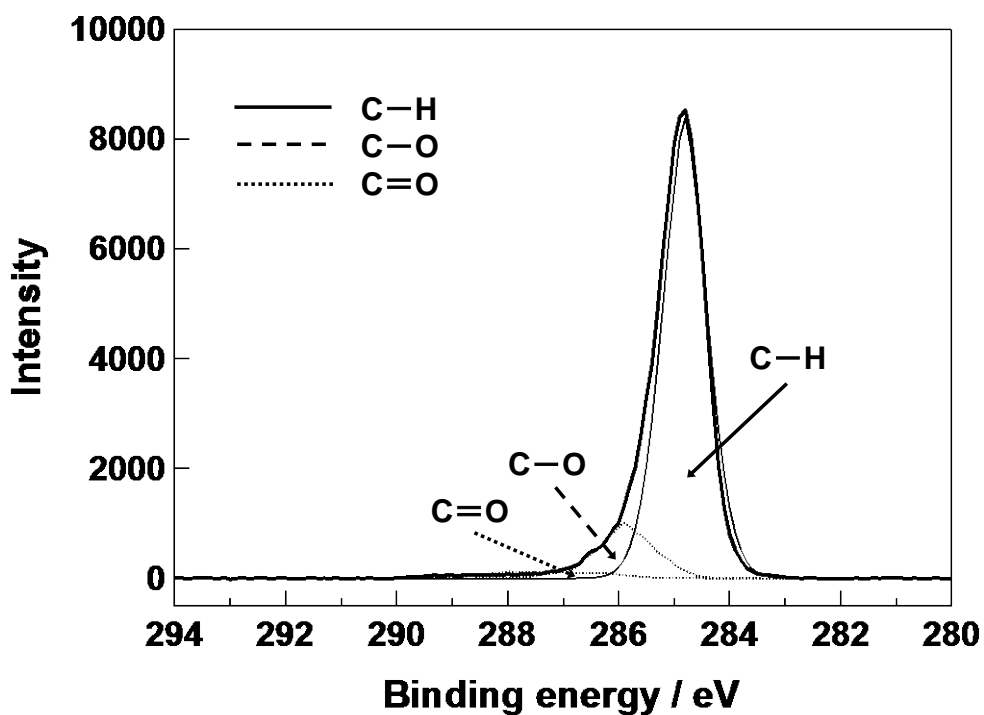
照射100時間では水噴霧なし（条件1）および水噴霧あり（条件2）ともO / C比は暴露表面で0.1%以下と酸化物の生成量は少なかった。一方、照射250時間の水噴霧あり（条件2）では、水噴霧なし（条件1）と比較して、暴露表面でO / C比の差異は明瞭になり、内部への展開が確認された。さらに、照射500時間の水噴霧あり（条件2）では、暴露表面でO / C比は急激な増加を示すとともに、より内部へ展開していた。よって、水分は暴露表面から深さ方向にかけて酸化劣化をより促進させるといえる。



**Figure 3-4.** XPS ( $O_{1s} / C_{1s}$ ) area ratio for PP oxidized under the conditions 1 and 2.

Figure 3-5 は水噴霧なし（条件 1）および水噴霧あり（条件 2）の照射 500 時間後の暴露表面における  $C_{1s}$  スペクトルである。各スペクトルを C-H (285 eV)、酸化生成物 C-O (286 eV)、C=O (288 eV) 由来の成分に波形分離した<sup>14)</sup>。水噴霧あり（条件 2）では、水噴霧なし（条件 1）と比較して C-O（エーテル、OH 基由来）、C=O（C=O 基由来）がより多く生成していた。この結果は FT-IR の吸収ピークの変化（Figure 3-1）と良く対応している。よって、光と水の相乗効果が C=O 基や OH 基など親水基を有する生成物を増加させ、光劣化の促進化を引き起こしたことが XPS の評価からも明らかになった。

1.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$



2.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$ , spray

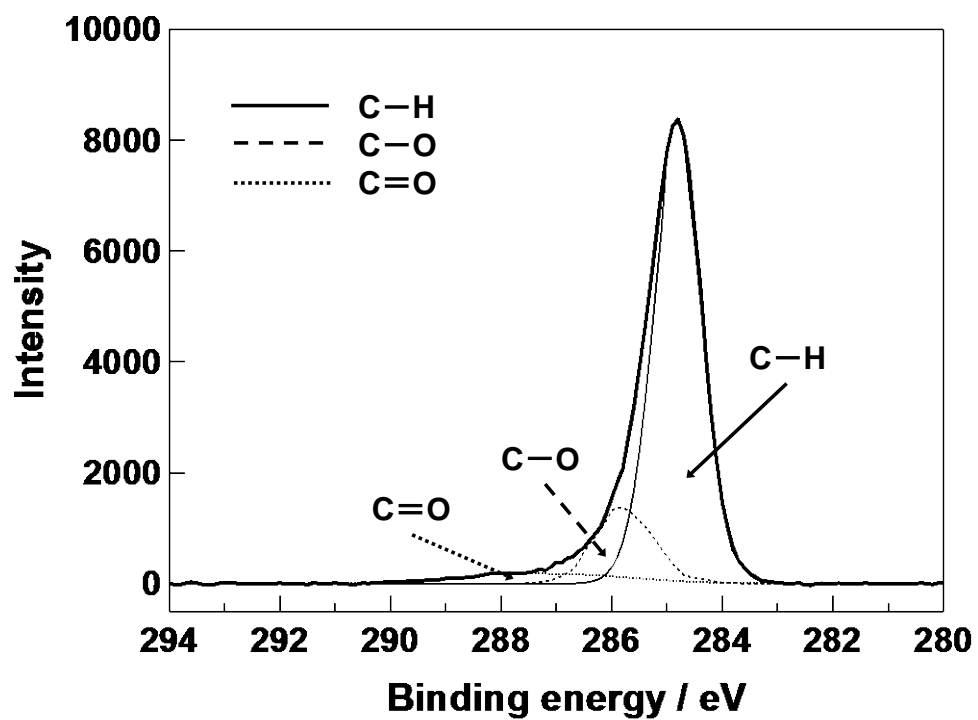


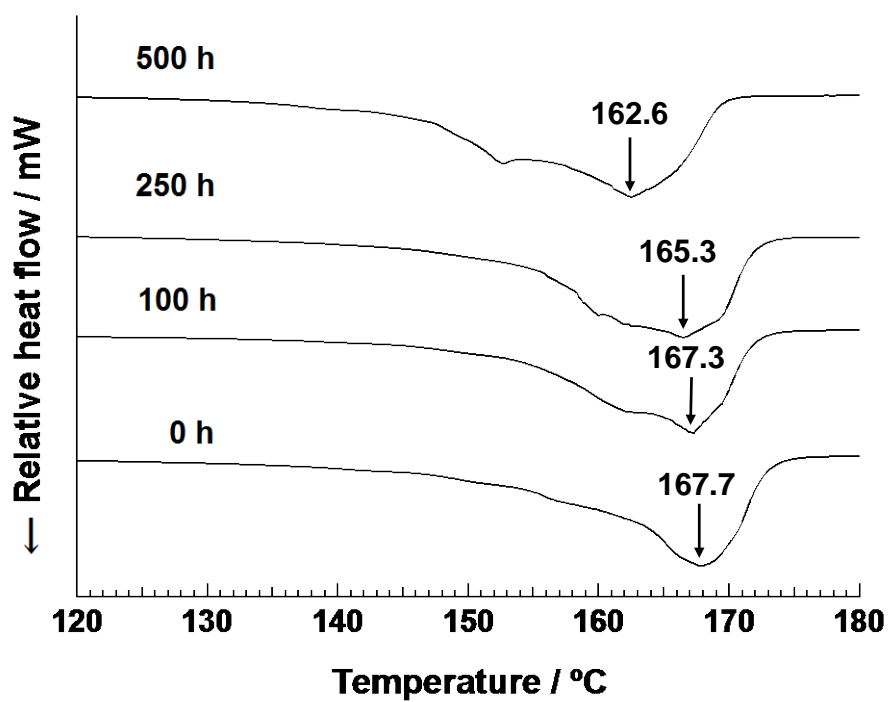
Figure 3-5.  $\text{C}_{1\text{s}}$  spectra for PP oxidized for 500 h under the conditions 1 and 2.

### 3.3.3 水分が高次構造へ及ぼす影響

Figure 3-6 は水噴霧なし（条件 1）および水噴霧あり（条件 2）の各照射時間における DSC 曲線であり、first scan のデータを示している。水噴霧あり（条件 2）の吸熱ピーク位置の低下は未処理と比較し、照射 100 時間で約 1℃と僅かであったが、照射 250 時間で約 4℃、照射 500 時間で約 8℃と照射時間とともに明瞭に低温側へシフトし、また、ピーク形状も低温側へブロード化した。一方、水噴霧なし（条件 1）における吸熱ピーク位置の低下は照射 250 時間まで約 2℃と僅かで、照射 500 時間では約 5℃であった。この水分の有無による劣化挙動の差異はカルボニル Index (Figure 3-2) に基づく酸化劣化の進行度とよく対応していた。これは、酸化劣化の進行により暴露面近傍において PP の fold 型結晶が微細化したと考えられる<sup>15)</sup>。結晶部では非結晶部と比べ分子鎖間の距離が近いため分子間力が強く強固であるが、結晶の微細化により融点の低下が生じたといえる<sup>16)</sup>。

融点の低下が著しい水噴霧なし（条件 1）の照射 500 時間、水噴霧あり（条件 2）の照射 250 時間および照射 500 時間では PP の低分子化が推察されたため、TG による熱分解挙動をもとに低分子化傾向を調べた<sup>17)</sup>。Figure 3-7 は各照射時間における TG 曲線である。ベースラインと熱分解曲線の傾きが最大となる接線の交点から求めた熱分解温度 ( $T_d$ ) は、Table 3-3 に示すように水噴霧あり（条件 2）では水噴霧なし（条件 1）と比較してより低温側へシフトした。よって、光照射時に水分が加わると低分子化を促進させることが明らかになった。

1.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$



2.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$ , spray

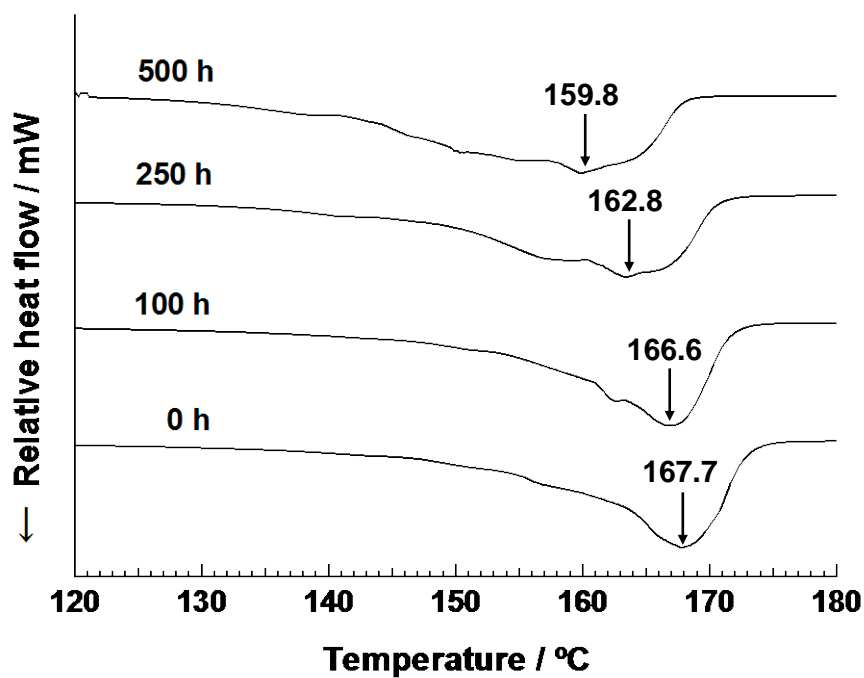
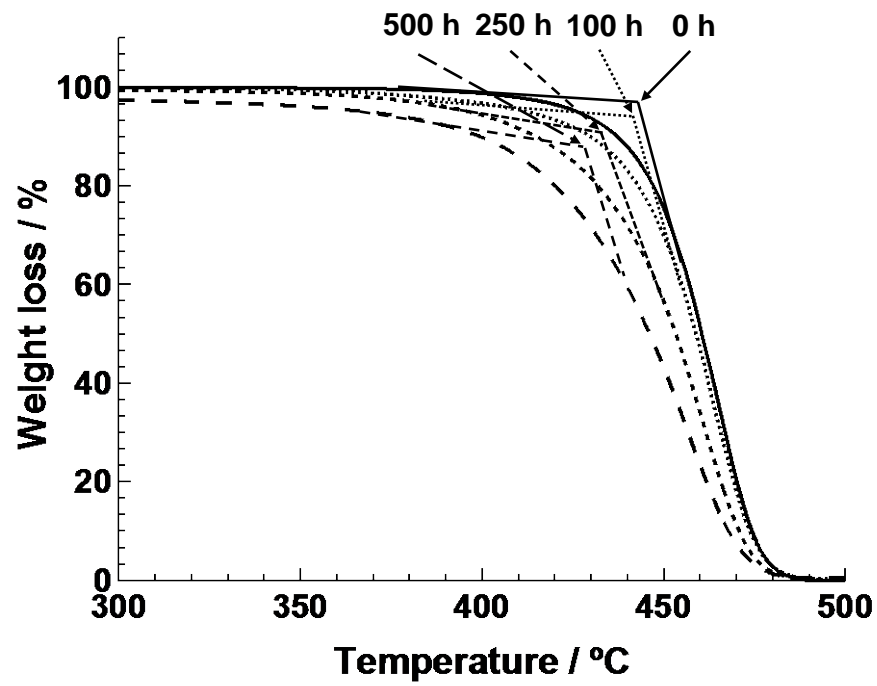
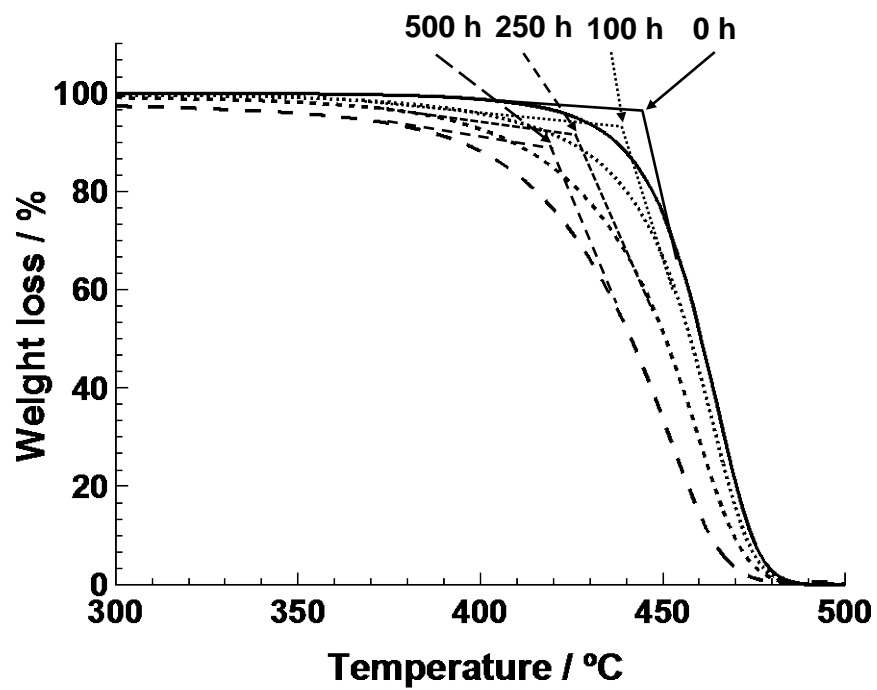


Figure 3-6. DSC first-scan charts for PP oxidized under the conditions 1 and 2.

1.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$



2.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$ , spray



**Figure 3-7.** Thermal degradation behavior for PP oxidized under the conditions 1 and 2.

**Table 3-3.**  $T_d$  of PP before and after Xenon irradiation under the conditions 1 and 2.

Run #	$T_d / ^\circ\text{C}$			
	0 h	100 h	250 h	500 h
1. $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}@63^\circ\text{C}$	446	442	432	427
2. $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}@63^\circ\text{C}$ , spray	446	441	428	420

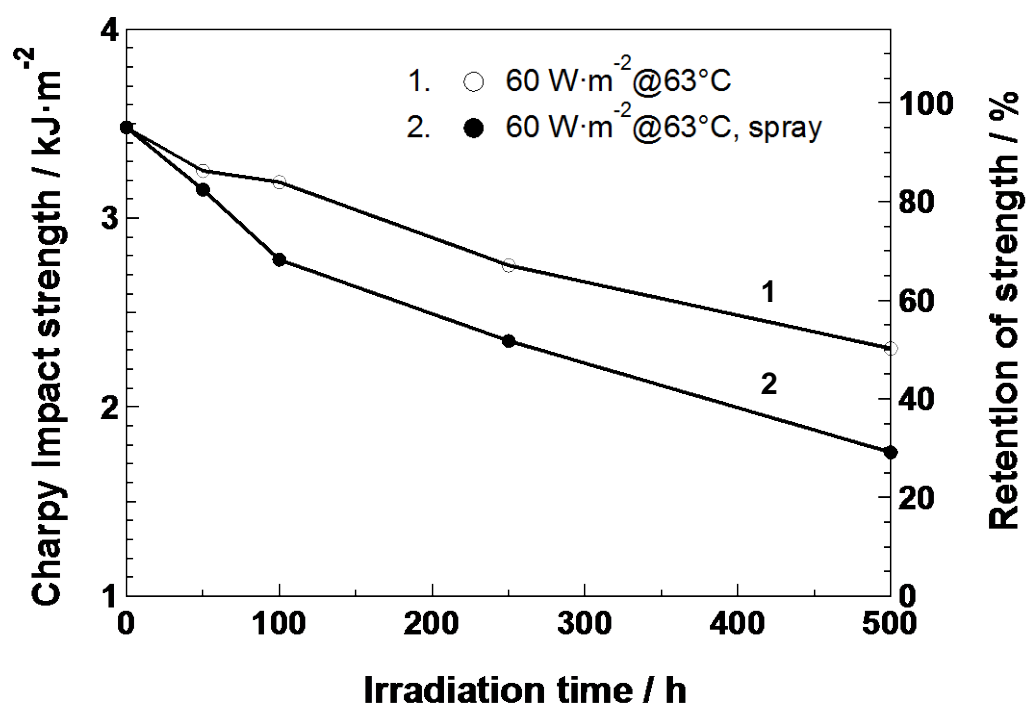
### 3.3.4 水分が物性に及ぼす影響

光劣化の進行によって酸化を受ける部分は暴露表面もしくはその近傍に限定される。なぜなら、暴露表面上の分子鎖切断で生じる低分子化、発生する僅かなき裂、高次構造の不均一化は応力集中を引き起し破壊へとつながるからである。これら一次構造や高次構造の変化は機械的強度の低下に大きな影響を及ぼすと考えられる。

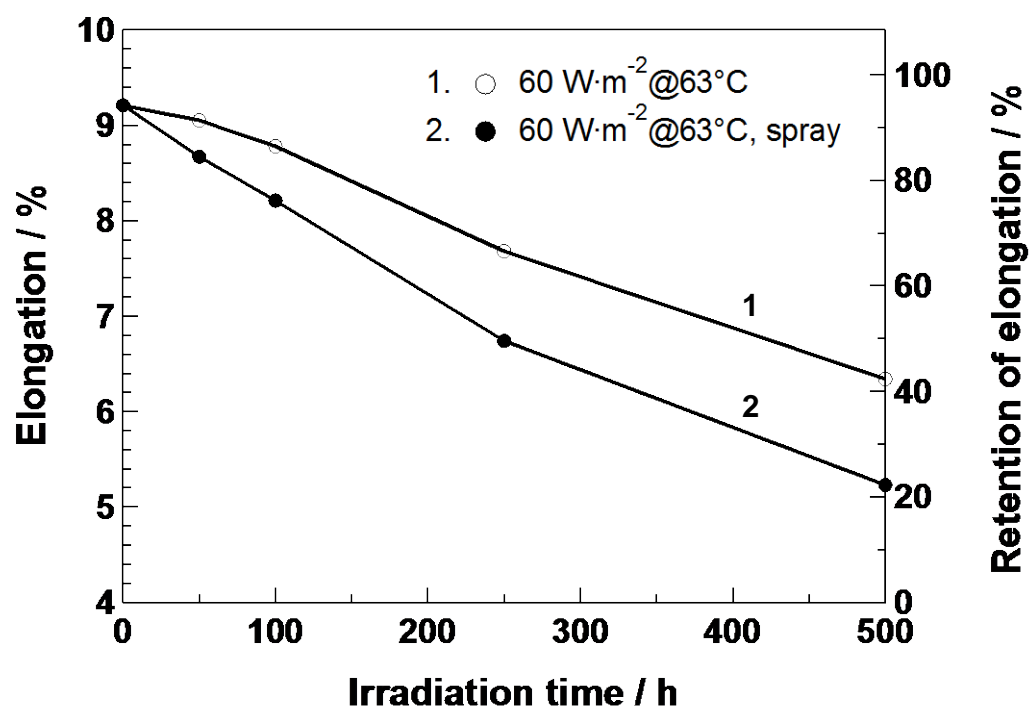
Figure 3-8 は照射時間とシャルピー衝撃試験強度、Figure 3-9 は照射時間と引張最大時伸びの関係である。照射 100 時間以降では、水噴霧あり（条件 2）は水噴霧なし（条件 1）と比較して、シャルピー衝撃強度および引張最大時伸びの低下が大きかった。Figure 3-10 は未処理（図中 a）、水噴霧、光照射ともになしの熱  $63^\circ\text{C}$  のみ（図中 b）、水噴霧なし、光照射ありの熱  $63^\circ\text{C}$ （条件 1、図中 c）、水噴霧、光照射ともにありの熱  $63^\circ\text{C}$ （条件 2、図中 d）の各条件下で 500 時間照射後の暴露表面における SEM 像（250 倍率）である。水噴霧あり（条件 2、図中 d）のみ凹凸状の粗さ、微少のき裂が発生していることから、シャルピー衝撃強度と伸びの低下に大きく起因しているといえる<sup>18)</sup>。

本研究に供した試料は 2 章の試料作製で前述したように酸化防止剤の添加量は極めて少ないことから、水噴霧時に酸化防止剤が流出した影響は考えにくく、水分のみが物性の低下に大きく寄与しているといえる。酸化劣化が進行した暴露面近傍では、カール・フィシャー法により水分の収着が確認された。収着された水分は酸化劣化を暴露表面近傍で著しく促進させ、試料の深さ方向へも展開させる。PP 鎖に収着した水分は僅かな膨潤を生み、分子間力を低下させる。さらに、暴露表面近傍では結晶の微細化や低分子化により脆化層が形成され、発生したき裂部位では外力からの応力集中を引き起こす。よって、衝撃吸収や柔軟性に関する物性の低下を招いたと考えられる<sup>19), 20)</sup>。

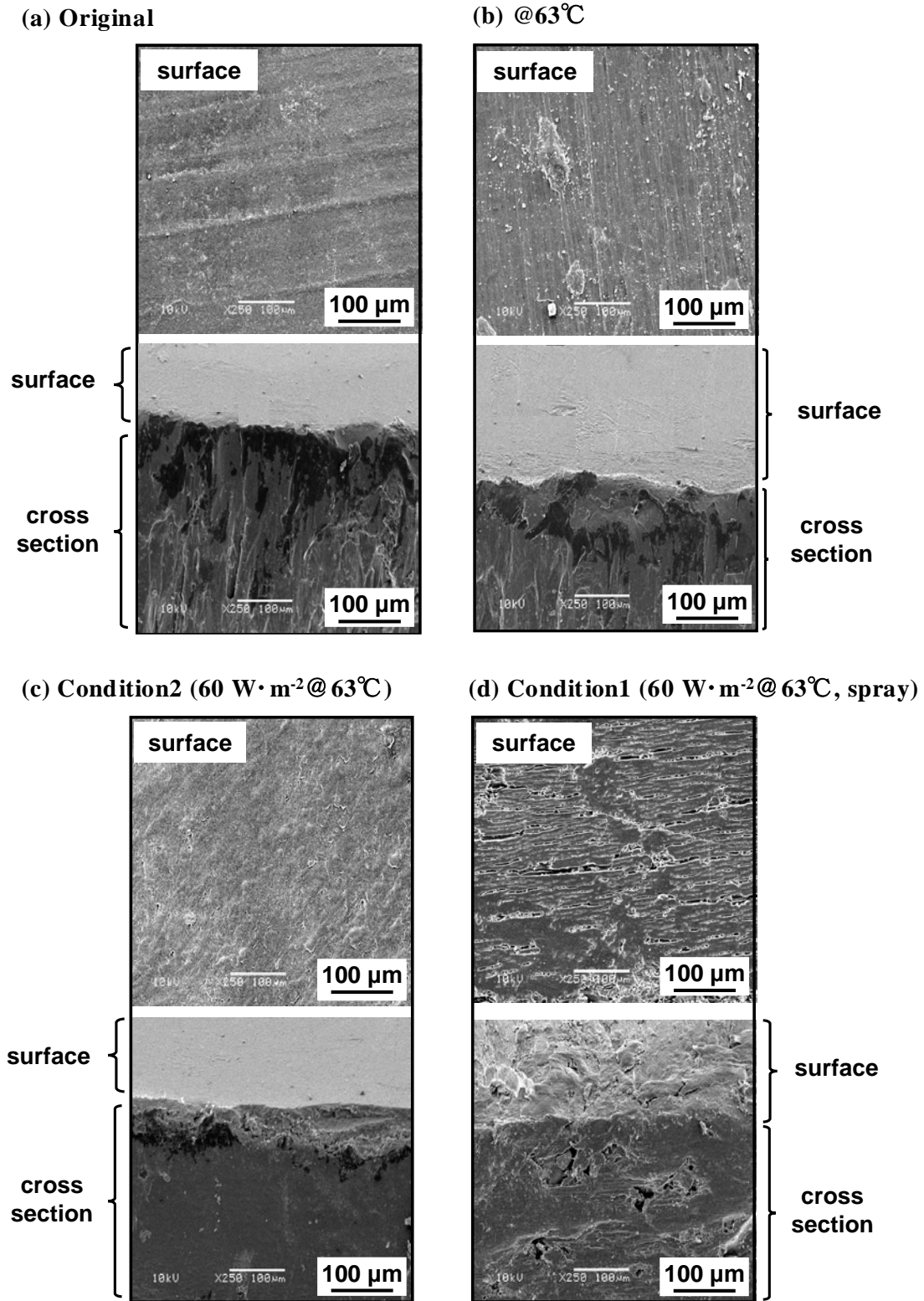




**Figure 3-8.** Time dependence of Charpy impact strength for PP oxidized under the conditions 1 and 2.



**Figure 3-9.** Time dependence of elongation at peak point for PP oxidized under the conditions 1 and 2.



**Figure 3-10.** SEM images for the outermost surface and cross sectional regions of PP under the conditions (a) ~ (d). The magnification of the images was 250.

### 3.4 結言

光照射中に水分が加わると、光照射のみ場合と比較して、照射 250 時間辺りから水噴霧の有無による光劣化の進行の差異はより明確となる。酸化劣化で生成した C=O 基や OH 基等の親水基が PP 鎖に導入され、この親水基が水噴霧により水分子を収着することで酸化劣化を助長させる。また、水分の収着は深さ方向へも酸化劣化を進行させることが明らかになった。

また、酸化劣化の進行に伴い、暴露面近傍では結晶の微細化や分子鎖切断による低分子化が進行する。脆化の進行は暴露面で微少なき裂や粗さを生じさせ、衝撃強度や最大時伸びの低下を引き起こしていた。

### 3.5 参考文献

1. A. T. Michel and S. L. Billington, "Characterization of poly-hydroxybutyrate films and hemp fiber reinforced composites exposed to accelerated weathering", *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 870 (2012).
2. C. H. Wu, C. Y. Chang and J. P. Lin, "Effects of moisture on pyrolysis of polypropylene", *Journal of Environmental Engineering*, **124**, 892 (1998).
3. S. G. Karpova and A. A. Popov, "Kinetics of ozone oxidation of oriented polypropylene and high-density polyethylene", *Russian Journal of Physical Chemistry*, **2**, 940 (2008).
4. G. Meijers and P. Gijsman, "Influence of environmental concentrations of ozone on thermo-oxidative degradation of PP", *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 387 (2001).
5. Y. Ohtake, T. Kobayashi, H. Asabe, M. Yabuki and K. Ono, "Study on biodegradation mechanism of LDPE concealed in soil for over 32 years", *Nippon Kagakukaishi*, **4**, 325 (1996).
6. M. Sudhakar, M. Doble, P. S. Murthy and R. Venkatesan, "Marine microbe-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes", *International biodeterioration & Biodegradation*, **61**, 203 (2008).
7. L. S. Wang, S. X. Cheng and R. X. Zhuo, "Synthesis and hydrolytic degradation of aliphatic polycarbonate based on dihydroxyacetone", *Polymer Science Series B*, **55**, 604 (2013).
8. A. Ballara and J. Verdu, "Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate", *Polymer Degradation and Stability*, **26**, 361 (1989).
9. W. N. Ayre, S. P. Denyer and S. L. Evans, "Ageing and moisture uptake in polymethyl methacrylate (PMMA) bone cements", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **32**, 76 (2014).
10. M. Gonokami, Y. Ohtake and S. Kawahara, "Dissolution behavior of the antioxidant in PP in tap water and evaluation of the polymer degradation", *Nippon Gomukeyokaishi*, **84**, 176 (2011).
11. A. Nojiri and T. Sawasaki, "Radiation crosslinking of polypropylene", *Radiation physics and Chemistry*, **26**, 339 (1985).
12. K. Rajakumar, V. Sarasvathy, A. T. Chelvan, R. Chitra and C. T. Vijayakumar, "Natural weathering studies of polypropylene", *Journal of Polymers and the Environment*, **17**, 191 (2009).
13. X. Colom, J. Canavate, J. J. Sunol, P. Pages, J. Saurina and F. Carrasco, "Natural and

- artificial aging of polypropylene-polyethylene copolymers”, *Journal of Polymers Science*, **87**, 1685 (2003).
14. L. Tang, Q. Wu and B. Qu, “The effects of chemical structure and synthesis method on photodegradation of polypropylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, **95**, 270 (2005).
  15. G. A. Meligi, H. A. A. El-Rehim, E. Hegazy, A. M. Ali and A. M. Rabie, “Degradation of polypropylene and polypro / starch blends”, *Polymers & Polymer Composites*, **17**, 265 (2009).
  16. N. Olivares, P. Tiemblo and J. M. Gomez-Elvira, “Physicochemical processes along the early stage of the thermal degradation of isotactic polypropylene I . Evolution of the  $\gamma$  relaxation under oxidative conditions”, *Polymer Degradation and Stability*, **65**, 297 (1999).
  17. M. Xin, Y. Ma, K. Xu and M. Chen, “Gallate derivatives as antioxidant additives for polypropylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, **3**, 131 (2014).
  18. K. Rajakumar, V. Sarasvathy, A. T. Chelvan, R. Chitra and C. T. Vijayakumar, “Effect of iron carboxylates on the photodegradability of polypropylene. II . Artificial weathering studies”, *Journal of Applied Polymer Science*, **123**, 2968 (2012).
  19. L. L. Frenandes, C. A. Freitas, N. R. Demarquette and G. J. M. Fachine, “Photodegradation of thermodegraded polypropylene / high impact polystyrene blends : mechanical properties ”, *Journal of Applied Polymer Science*, **120**, 770 (2011).
  20. R. F. Navaro, J. R. M. d’Almedia and M. S. Rabello, “Elastic properties of degraded polypropylene”, *Journal of materials Science*, **42**, 2167 (2007).

## 第 4 章

熱と水分が **PP** の光劣化に及ぼす影響

## 4.1 緒言

近年では、促進暴露試験により熱と光の相乗効果について評価した研究が報告されている<sup>1),2)</sup>。我々もPPを用いて促進暴露試験を行い、熱が光劣化に及ぼす促進性について検討した。酸化劣化の進行と物性の低下を関連づけて評価し、得られた成果を第2章で論じた。光照射時に熱が加わると、光により開始した自動酸化反応が促進され、劣化生成物のC=O基、OH基が著しく増加した。同様に、酸化反応の初期過程で生成されるROOH基も増加していた。暴露面近傍での急激な酸化劣化の進行は物性の低下に大きく寄与することを明らかにした。さらに、我々は研究例が少ない水分による光劣化の促進性について評価した成果を第3章で論じた<sup>3)</sup>。光照射時に水分が加わると、親水性を示す劣化生成物のC=O基やOH基が水分を収着する。水分が酸化劣化に関与することで光劣化は促進され、結晶の微細化や低分子化をより生じさせ、物性の低下を引き起こす。以上、熱および水分がもたらす光劣化の促進性を熱因子、水因子別に評価可能であることを明らかにした。2章および3章で得られた知見をもとに、本章では熱と水分を同時に促進した場合のPPの光劣化挙動について検討した。

## 4.2 実験

### 4.2.1 試料と試験片形状

2章2.2.1と同様の手法で試料と試験片を作製した。

### 4.2.2 促進暴露処理方法

促進暴露試験はスガ試験機社製キセノンウェザーメーター(SX2D-75)を用い、Table4-1に示す条件にて実施した。60 W・m<sup>-2</sup>、63℃、水噴霧なし(条件1)および60 W・m<sup>-2</sup>、63℃、水噴霧あり(条件2)はJIS K 7350-2「プラスチック実験室光源による暴露試験方法—第2部：キセノンアークランプ」に規定された標準条件である。フィルタは屋外用のデイトライトフィルタ#295を用い、放射照度(W・m<sup>-2</sup>)は300~400 nmの紫外線領域で制御し、水噴霧サイクルは120分間照射中に18分間水噴霧を行う設定とした。条件1および条件2に対し、ブラックパネル温度を20℃高めた60 W・m<sup>-2</sup>、83℃、水噴霧なし(条件3)、60 W・m<sup>-2</sup>、83℃、水噴霧あり(条件4)を設定した。暴露処理は50、100、250、500時間の4水準とした。促進暴露処理後の試験片は、標準状態(23±2℃、50±5%RH)の雰囲気下で24時間状態調整を行った後、評価に供した。

**Table 4-1.** Xenon-arc irradiation conditions.

Run#	Irradiance / $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$	Black panel temperature / $^{\circ}\text{C}$	Water spray cycle
1	60	63	—
2	60	63	18 min water spray / 120 min irradiation
3	60	83	—
4	60	83	18 min water spray / 120 min irradiation

#### 4.2.3 劣化生成物の定量と収着水分量の測定

暴露表面における分子鎖凝集状態の変化は、フーリエ変換赤外吸収分光 (FT-IR) 測定の波数  $1715 \text{ cm}^{-1}$  で観測される  $\text{C}=\text{O}$  基の吸収ピーク強度に基づき評価した。装置はバイオ・ラッドラボラトリーズ社製 FTS6000 を用い、顕微反射法モードで測定した。また、マイクロトームにて暴露表面から  $100 \mu\text{m}$  の深さ範囲までの試料を切り出し、 $40^{\circ}\text{C}$  の真空オーブンに 48 時間脱気後、三菱化学社製 CA-200 を用いてカールフィッシャー法 (電量滴定) により暴露表面近傍における水分量を測定した。

#### 4.2.4 暴露面近傍の構造解析と物性評価

マイクロトームにて暴露表面から  $100 \mu\text{m}$  の深さにかけて試料を切り出し、メトラ一社製 DSC823<sup>o</sup> の示差走査熱量計 (DSC) を用い、 $\text{N}_2$  雰囲気中にて  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  の昇温速度にて融点を測定した。また、東ソー社製 HLC-8121GPC/HT とカラム HT806M を 2 本使用したゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて、 $135^{\circ}\text{C}$  の溶離液  $o$ -ジクロロベンゼンにて分子量を測定した。物性試験において、衝撃特性は JIS K 7111-1「プラスチック—シャルピー衝撃特性の求め方—第 1 部：非計装化衝撃試験」、引張特性は JIS K 7161「プラスチック—引張特性の求め方」に従った。引張試験は引張速度  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  で行い、最大時の伸びを測定した。また、日本電子社製 JSM-5610LV の走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用し、加速電圧  $5 \text{ kV}$  にて暴露表面の形態観察を行った。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 熱と水分が暴露表面の光劣化に及ぼす影響

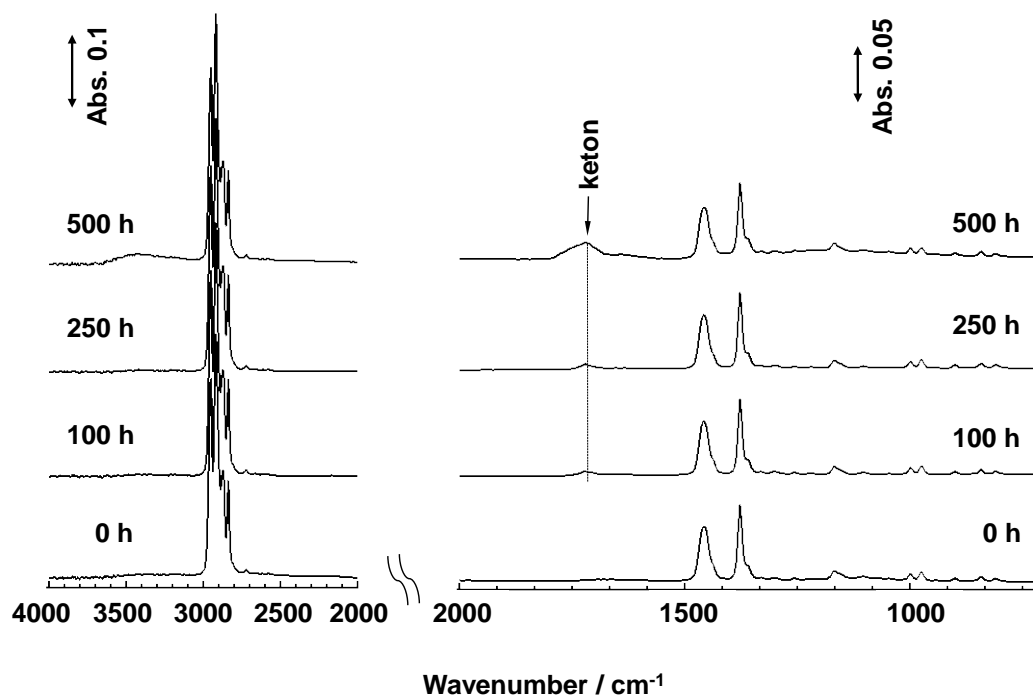
Figure 4-1 は  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $63^{\circ}\text{C}$ 、水噴霧なし (条件 1) および  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $63^{\circ}\text{C}$ 、水噴霧あり (条件 2)、Figure 4-2 は  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $83^{\circ}\text{C}$ 、水噴霧なし (条件 3) およ



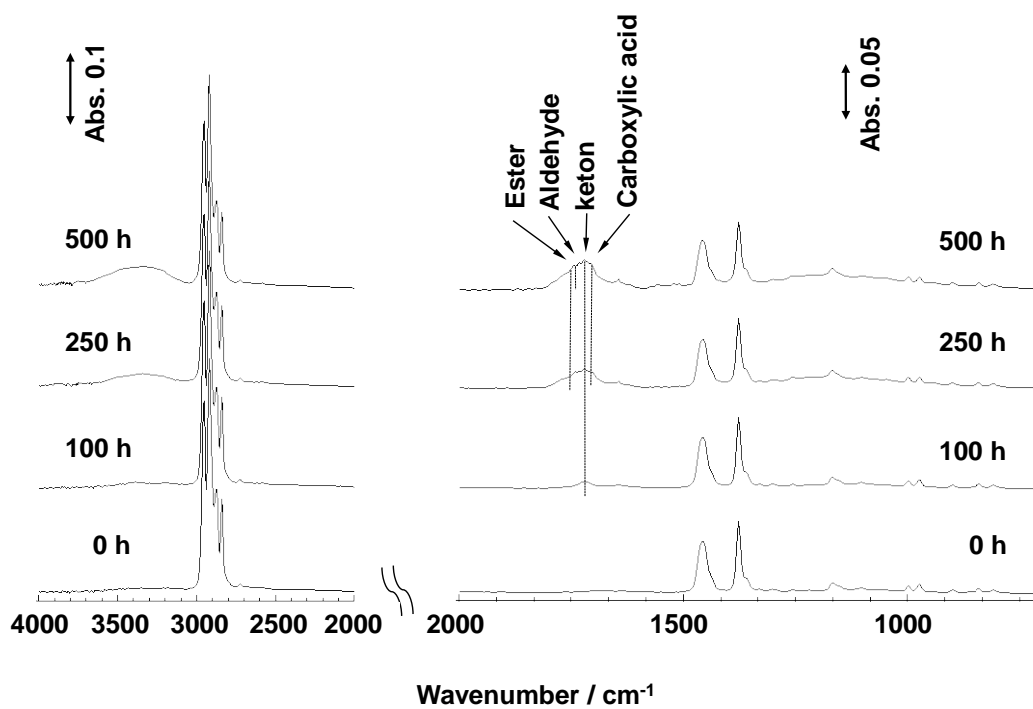
び  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ 、水噴霧あり（条件 4）に対応した FT-IR スペクトルである。水噴霧の有無で比較すると、有の方が劣化生成物のケトン（ $1715 \text{ cm}^{-1}$ ）の吸収ピークは大きく、また、高温の  $83^\circ\text{C}$  ではより顕著であった。 $83^\circ\text{C}$  の場合、ケトンに加え、カルボン酸（ $1705 \text{ cm}^{-1}$ ）、アルデヒド（ $1730 \text{ cm}^{-1}$ ）、エステル（ $1740 \text{ cm}^{-1}$ ）のカルボニル由来の吸収ピークも確認された。さらに、 $3200\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  付近に OH 基由来の吸収ピークの増大、主鎖中の  $\text{C}=\text{C}$ （ $1640 \text{ cm}^{-1}$ ）の吸収ピーク<sup>4)</sup>が出現していた。これらの結果から、熱と水分が活性な  $\text{RO}\cdot$  から主に  $\beta$  開裂反応や H 引抜反応を誘発させることで自動酸化反応がより進行したと推察される。

Figure 4-3 は照射時間とカルボニル Index の関係である。カルボニル Index は、劣化の生成量が顕著であったケトン（ $1715 \text{ cm}^{-1}$ ）の吸光度を CH 変角振動（ $1458 \text{ cm}^{-1}$ ）の吸光度で除することで定義した<sup>5)</sup>。水噴霧の有無による条件間、低温の  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$ 、水噴霧なし（条件 1）と  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$ 、水噴霧あり（条件 2）、高温の  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ 、水噴霧なし（条件 3）と  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ 、水噴霧あり（条件 4）で比較すると、照射 100 時間辺りからカルボニル Index の差異が明確となり始め、250 時間付近では顕著となっている。この傾向は、高温の条件 3 と条件 4 の間ではより明確であった。したがって、光照射下で高温の状態に水分を加えると、酸化劣化が著しく促進されることが明らかになった。

1.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$

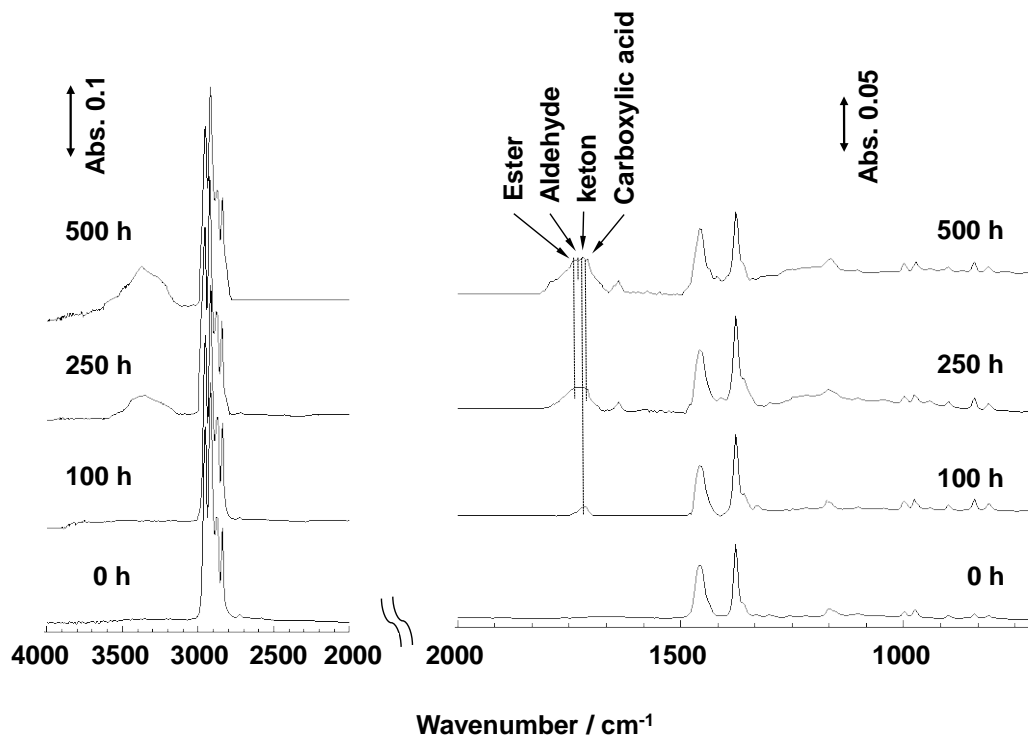


2.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$ , spray

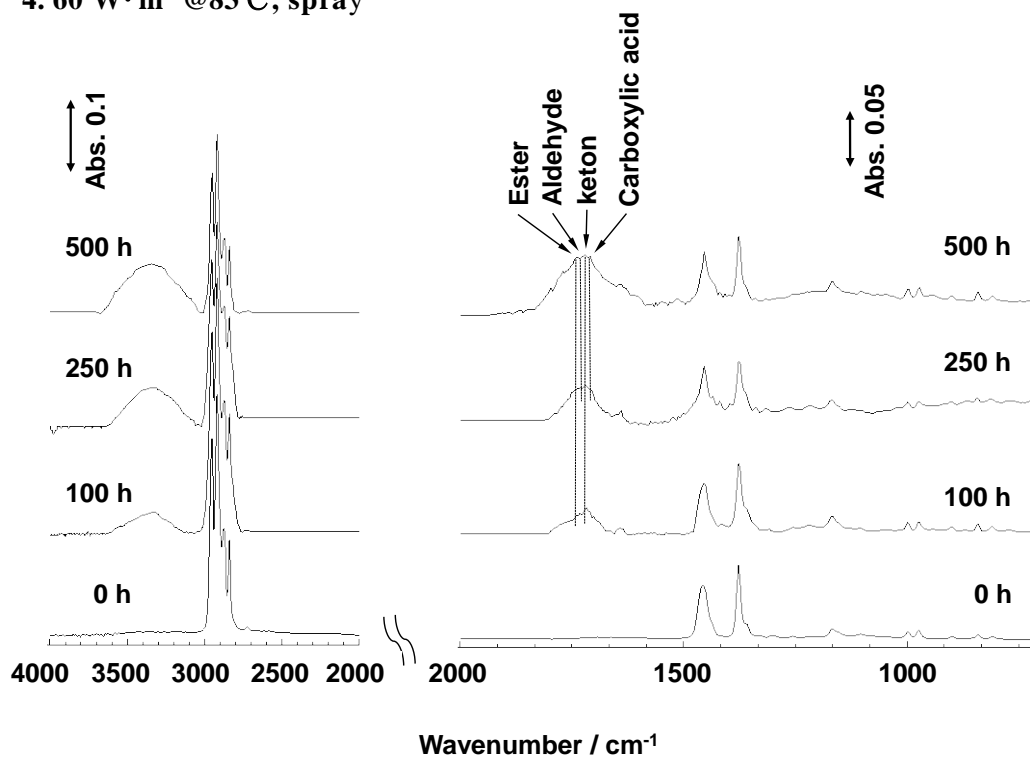


**Figure 4-1.** FT-IR spectra for PP oxidized under the conditions 1 and 2.

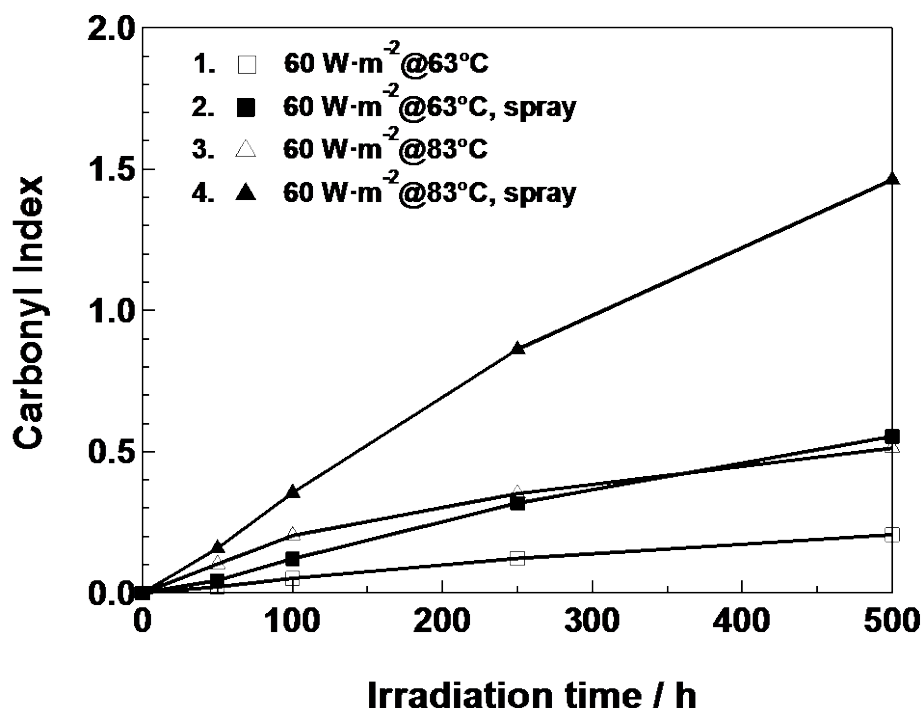
3.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 83^\circ\text{C}$



4.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 83^\circ\text{C}$ , spray



**Figure 4-2.** FT-IR spectra for PP oxidized under the conditions 3 and 4.



**Figure 4-3.** Time dependence of carbonyl index for PP oxidized under the conditions 1 ~ 4. Carbonyl index is defined as the absorbance ratio of  $1715\text{ cm}^{-1}$  to  $1458\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.2 劣化生成物の収着水分量の評価

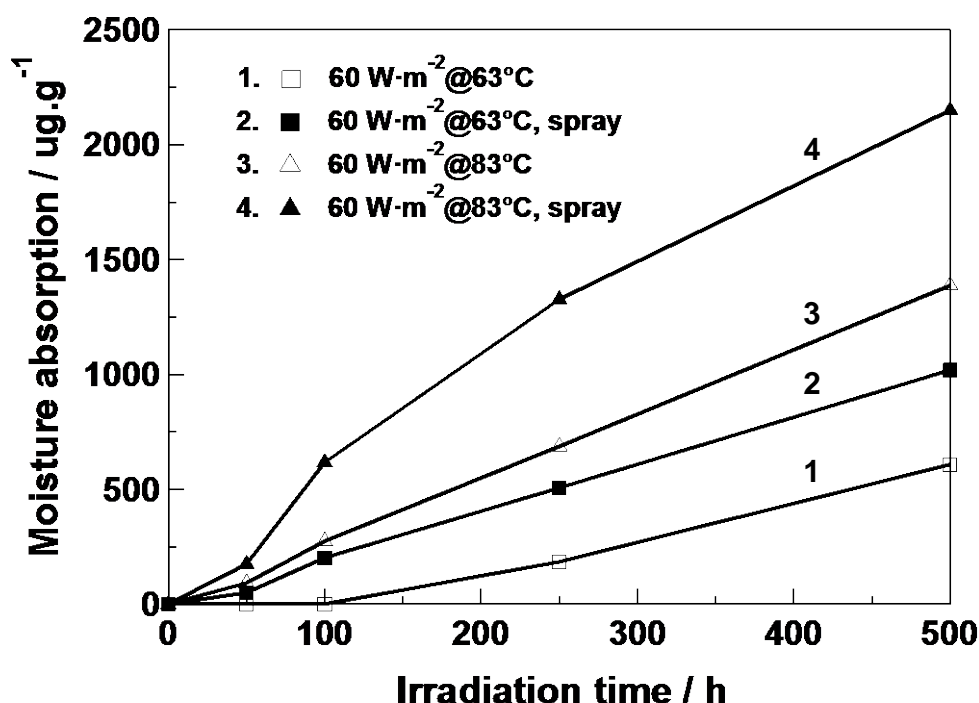
Table 4-2 および Figure 4-4 は照射時間と収着水分量の関係である。水噴霧の有無による条件間、低温の  $60\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$ 、水噴霧なし（条件 1）と  $60\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$ 、水噴霧あり（条件 2）、高温の  $60\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ 、水噴霧なし（条件 3）と  $60\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ 、水噴霧あり（条件 4）で比較すると、有は無より収着水分量が多くなる。この挙動はカルボニル Index の増加傾向（Figure 4-3）と良く対応し、劣化生成物と水分収着量の関係に相関が認められた。このことから、光劣化の進行により非極性の PP 鎖中にケトンを中心とした  $\text{C}=\text{O}$  基や  $\text{OH}$  基が導入される。これらの官能基は親水基であるため、PP は水分を収着することで膨潤し、結果として、酸化劣化が促進されたと理解できる。

低温で水噴霧ありの条件 2 に対し、高温で水噴霧ありの条件 4 では、収着水分量の差異は照射 100 時間辺りから明瞭となった。この結果は、光照射下に熱と水が加わると、 $\text{C}=\text{O}$  基や  $\text{OH}$  基の導入と共に水分子が収着し、その結果、光劣化が急激に進行したと考えられる。

**Table 4-2.** Moisture absorption in the surface region of PP before and after Xenon irradiation under the conditions 1 ~ 4.

Run #	Moisture absorption※ <sup>1</sup> $\mu\text{g} / \text{g}$			
	50 h	100 h	250 h	500 h
1. $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$	< 100	< 100	184	608
2. $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$ , spray	< 100	201	506	1019
3. $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 83^\circ\text{C}$	< 100	274	687	1387
4. $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 83^\circ\text{C}$ , spray	174	617	1327	2150

※<sup>2</sup> KARL-FISCHER Coulometric titration method



**Figure 4-4.** Moisture absorption in the surface region of PP before and after Xenon irradiation under the conditions 1 ~ 4.

#### 4.3.3 熱と水分が一次構造と高次構造に及ぼす影響

酸化劣化による分子鎖切断を検討するため、各条件における分子量変化を評価した。処理時間ごとの試料を暴露表面から厚さ約  $100 \mu\text{m}$  で切り出し GPC 測定に供した。Figure 4-5 は  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$ 、水噴霧なし（条件 1）および  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$ 、水噴霧あり（条件 2）、Figure 4-6 は  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ 、水噴霧なし（条件 3）

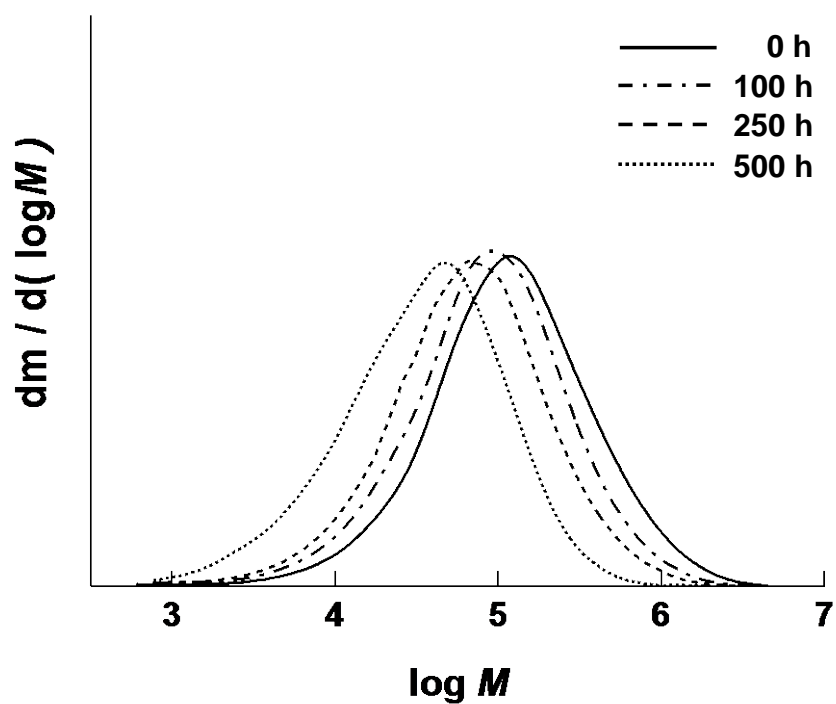
および  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ 、水噴霧あり（条件 4）に対応した GPC 曲線であり、Table 4-3 に数平均分子量 ( $M_n$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) の変化を示す。水噴霧ありの条件 2 および条件 4 では、水噴霧なしの条件 1 および条件 3 と比較して、照射時間の経過と共に GPC 曲線は低分子側へブロード化した。また、高熱の  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ 、水噴霧あり（条件 4）では低分子化傾向は顕著であった。以上の結果は、これまで議論してきた、光照射下に熱と水が加わると光劣化が促進されるという考察を強く支持している。

光劣化が PP の結晶状態に及ぼす影響を検討するため、DSC により融解挙動を評価した。Figure 4-7 は  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$ 、水噴霧なし（条件 1）および  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$ 、水噴霧あり（条件 2）、Figure 4-8 は  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ 、水噴霧なし（条件 3）および  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ 、水噴霧あり（条件 4）に対応した first scan における DSC 曲線である。未処理の試料では  $168^\circ\text{C}$  付近に PP の結晶融解に起因する吸熱ピークが観測されている。水噴霧の有無による条件間、低温の条件 1 と条件 2、高温の条件 3 と条件 4 で比較すると、有では無と比較して、照射時間の経過と共に吸熱ピークは低温側にシフトしている。このことから、水分による酸化劣化の促進により、PP の fold 型結晶が微細化し、融点が低下したと考えられる<sup>6), 7)</sup>。低温の条件 1 および条件 2 に対し、高温の条件 3 および条件 4 では融点の低下が著しいことから、光照射下で高温の状態に水分を加えると、酸化劣化が進行し、結晶の微細化が急激に引き起こされると結論できる。

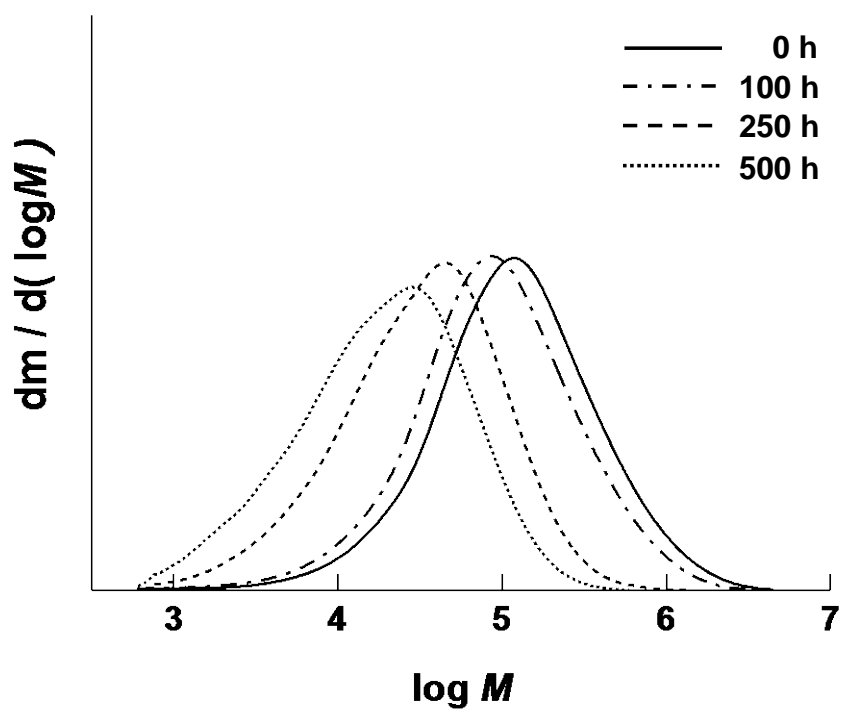
**Table 4-3.** Molecular weight and its distribution of PP oxidized under the conditions 1 ~ 4.

Run #		$M_n$	$M_w$	$M_n / M_w$
Original		52900	218000	4.1
1. $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}@63^\circ\text{C}$	100 h	38400	155000	4.0
	250 h	18700	72000	3.9
	500 h	16000	61200	3.8
2. $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}@63^\circ\text{C}$ , spray	100 h	30600	123000	4.0
	250 h	15500	58700	3.8
	500 h	12300	44800	3.6
3. $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}@83^\circ\text{C}$ ,	100 h	18500	65700	3.6
	250 h	9900	31700	3.2
	500 h	4200	11100	2.6
4. $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}@83^\circ\text{C}$ spray	100 h	15500	53400	3.4
	250 h	4100	9700	2.4
	500 h	2500	4300	1.7

1.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$

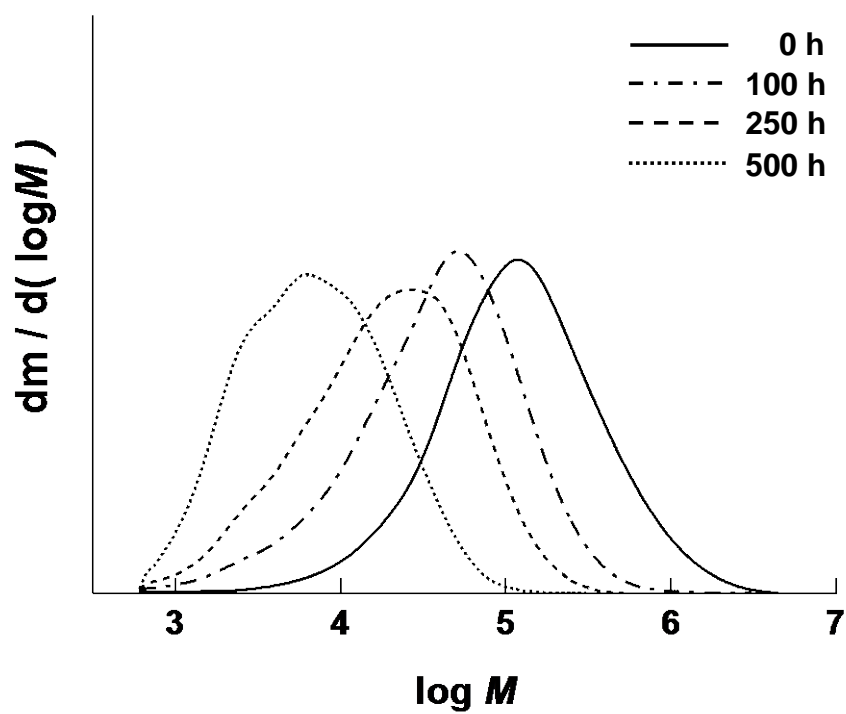


2.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$ , spray

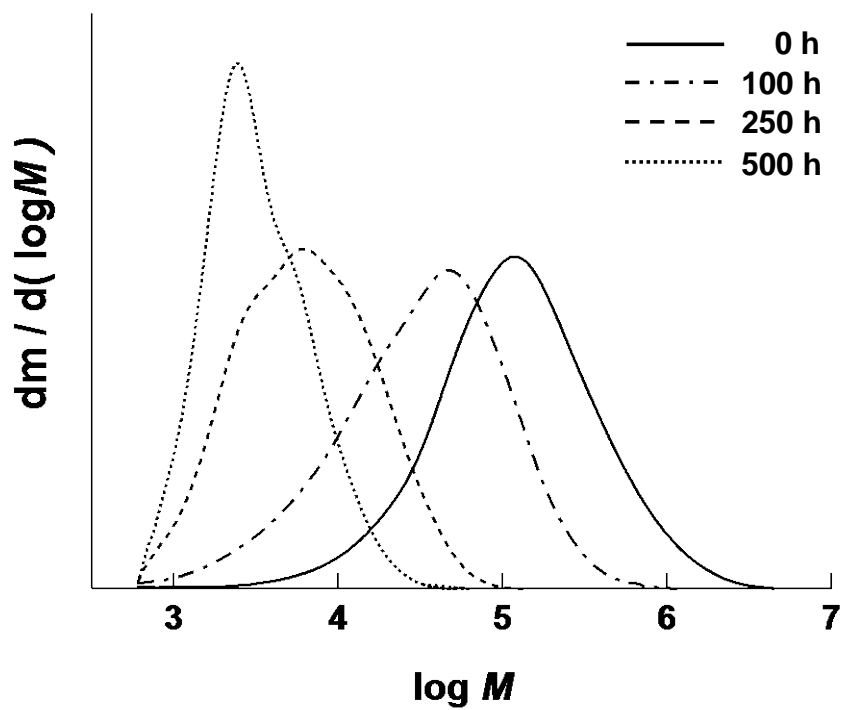


**Figure 4-5.** Molecular weight distribution of PP oxidized under the conditions 1 and 2.

3.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 83^\circ\text{C}$



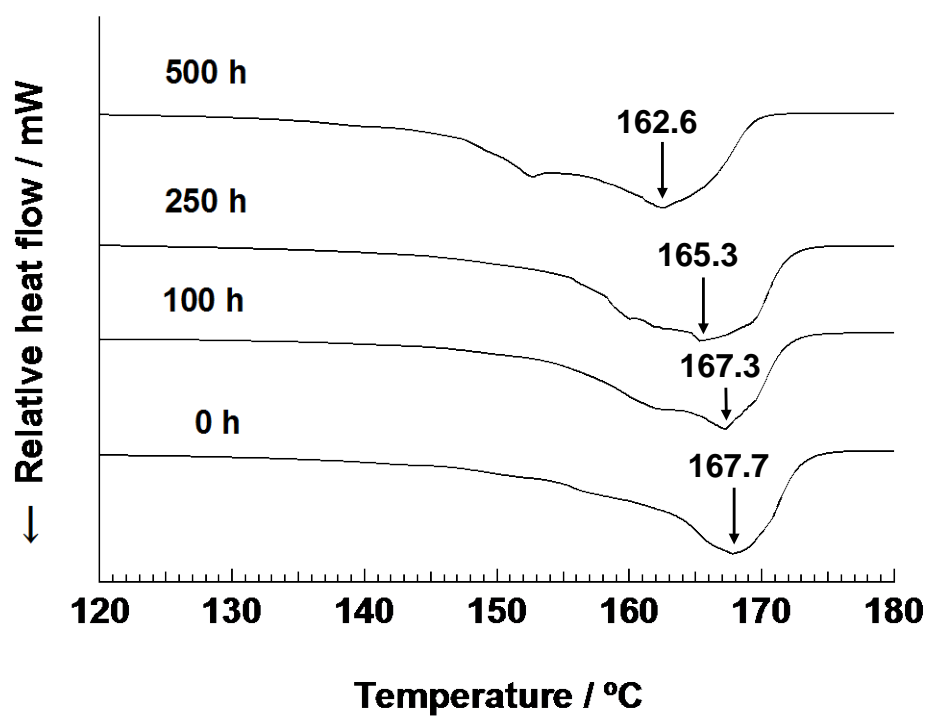
4.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 83^\circ\text{C}$ , spray



**Figure 4-6.** Molecular weight distribution of PP oxidized under the conditions 3 and 4.



1.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$



2.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 63^\circ\text{C}$ , spray

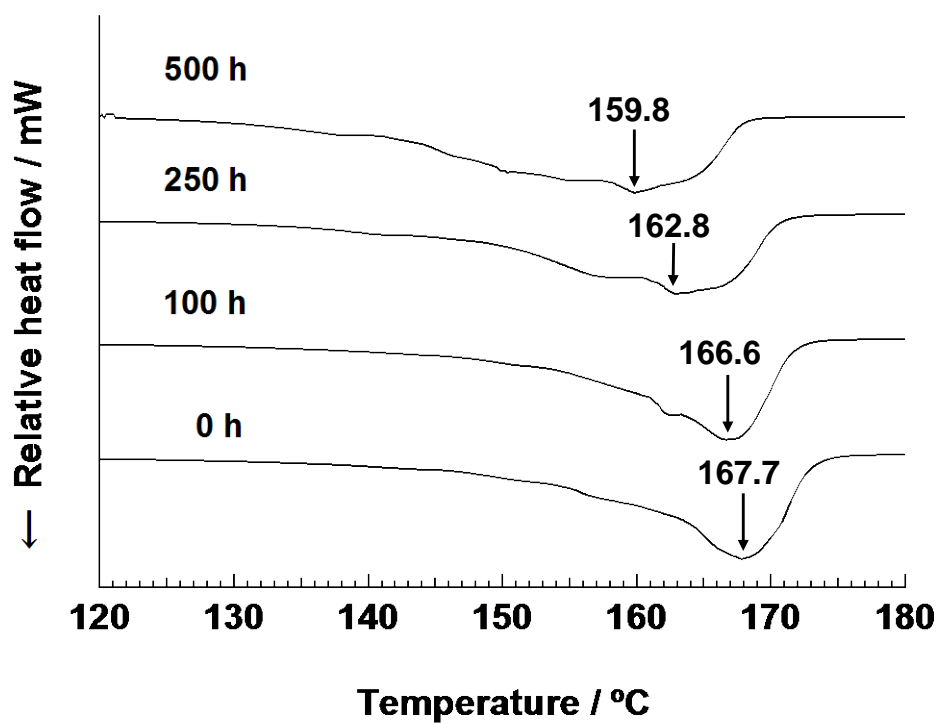
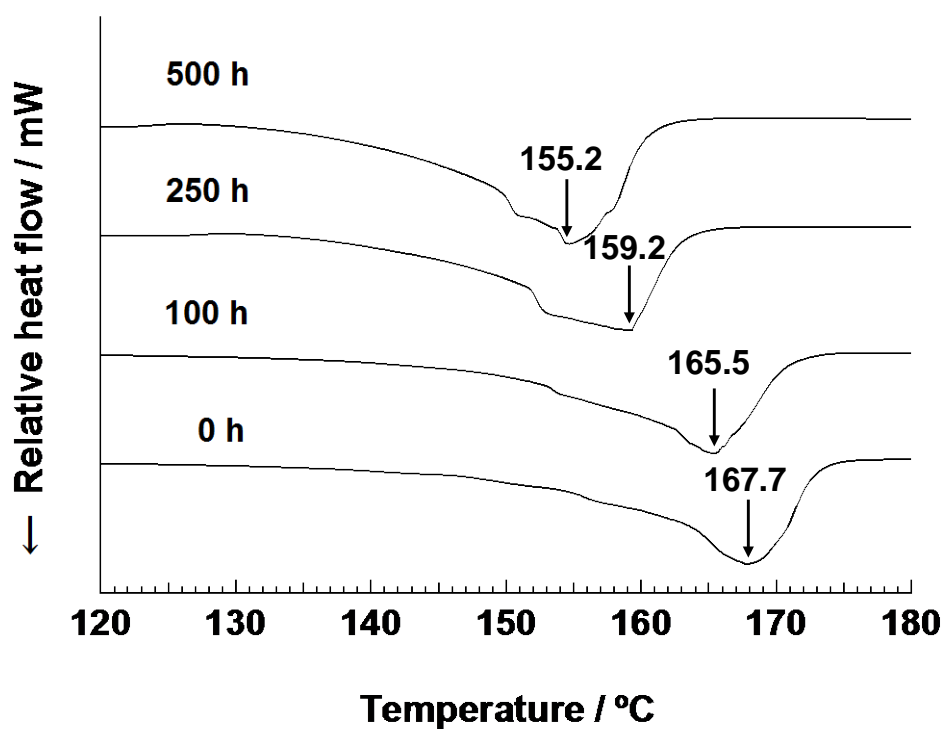


Figure 4-7. DSC first-scan charts for PP oxidized under the conditions 1 and 2.

3.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 83^\circ\text{C}$



4.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} @ 83^\circ\text{C}$ , spray

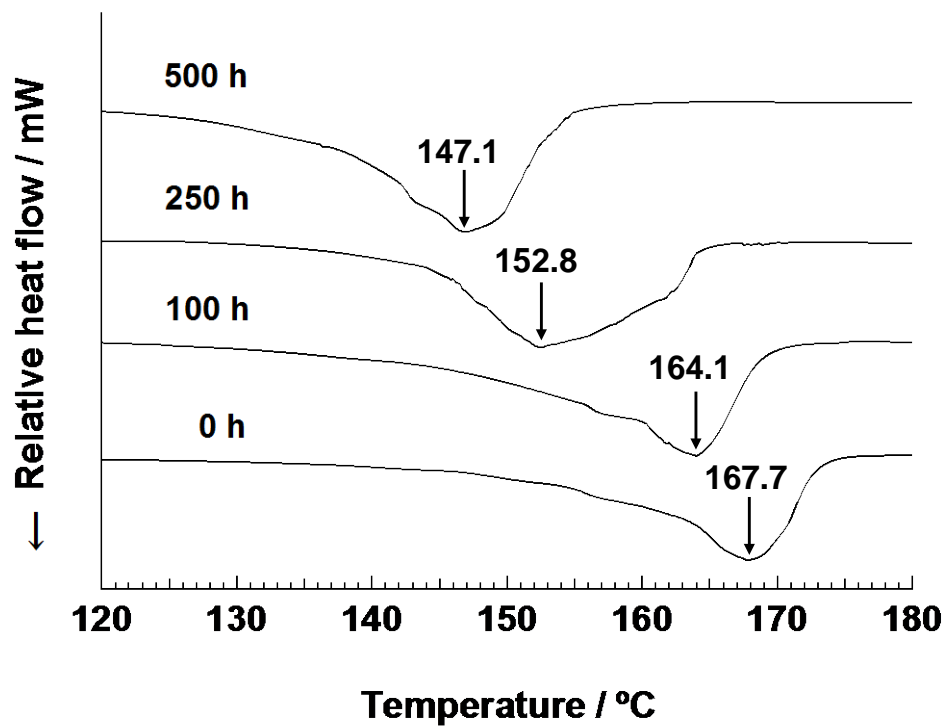


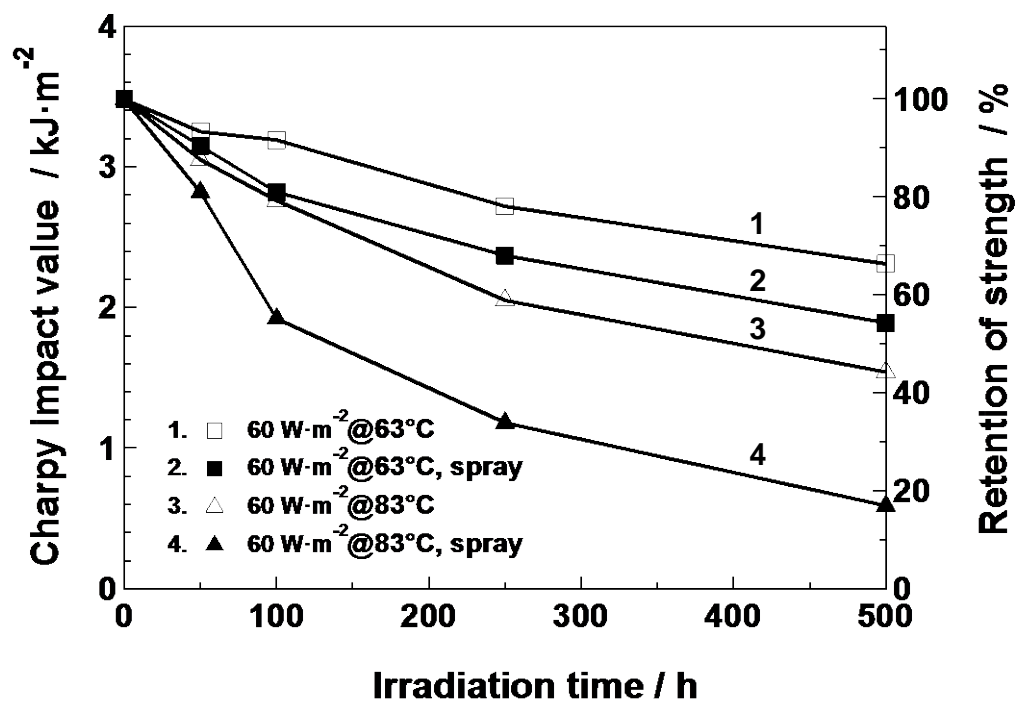
Figure 4-8. DSC first-scan charts for PP oxidized under the conditions 3 and 4.

#### 4.3.4 熱と水分が物性に及ぼす影響

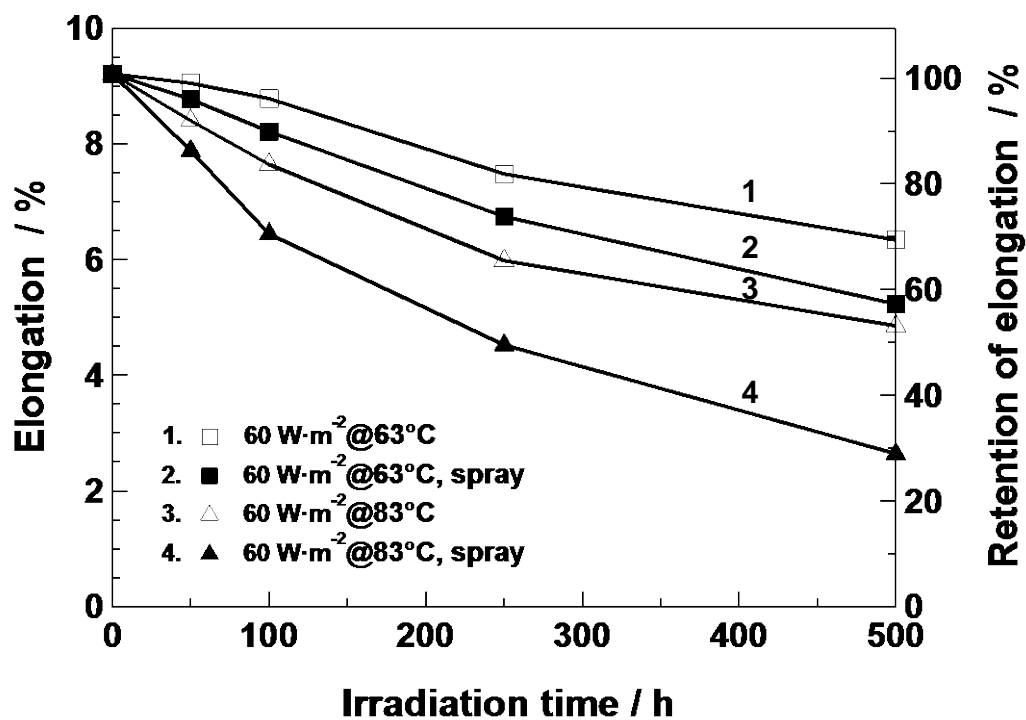
暴露表面近傍における酸化劣化の進行は、分子鎖を切断させ、脆化層を形成する<sup>8)</sup>。脆化層では高次構造の不均一化が生じ、発生したき裂部位は応力集中を誘発するため、機械的強度の低下を引き起こす。

Figure 4-9 は照射時間とシャルピー衝撃強度、Figure 4-10 は照射時間と最大伸びの関係である。噴霧の有無による条件間、低温の  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$ 、水噴霧なし（条件 1）と  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $63^\circ\text{C}$ 、水噴霧あり（条件 2）、高温の  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ 、水噴霧なし（条件 3）と  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $83^\circ\text{C}$ 、水噴霧あり（条件 4）で比較すると、有は無より強度低下が生じていた。本研究に供した試料は 2 章の試料作製で述べたように酸化防止剤の添加量は極めて少ないことから、水噴霧時に酸化防止剤が暴露表面もしくはその近傍より流出した影響は考えにくく、水分のみが物性の低下を誘発したといえる。

物性の低下は、低温で水噴霧ありの条件 2 に対し、高温で水噴霧ありの条件 4 で顕著であった。光照射下での熱と水分の作用により助長された酸化劣化は脆化を進行させ、物性の低下に大きく寄与したと示唆される。Figure 4-11 は照射前と照射 500 時間後の暴露表面における SEM 像（250 倍率）である。未処理（図中 a）と同様、低温で水噴霧なしの条件 1（図中 b）では、き裂は発生していない。一方、条件 1 に対し水分を付加した条件 2（図中 c）ではき裂が発生していた。高温で水噴霧なしの条件 3（図中 c）で多数生じていたき裂は、さらに水分を付加した最も過酷な条件 4（図中 d）となると、著しいき裂の成長が生じていた。したがって、高温状態で水分を加えると、脆化が著しく進行すると推察される。この成長したき裂部位では応力集中が起こりやすく、衝撃強度や伸びの著しい低下を招くと考えられる<sup>9)</sup>。

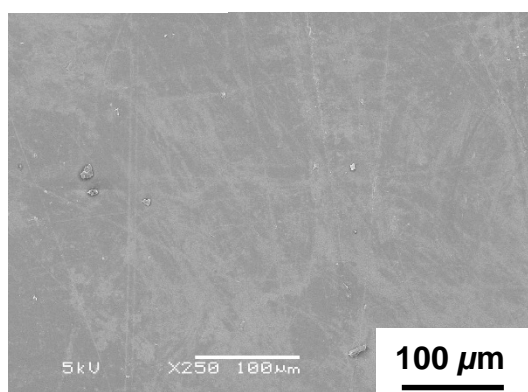


**Figure 4-9.** Time dependence of Charpy impact strength for PP oxidized under the conditions 1~4.

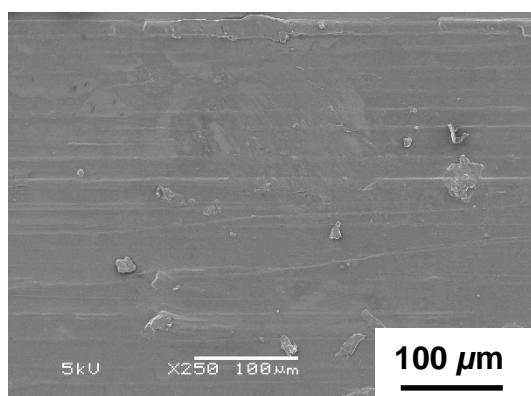


**Figure 4-10.** Time dependence of elongation at peak point for PP oxidized under the conditions 1~4.

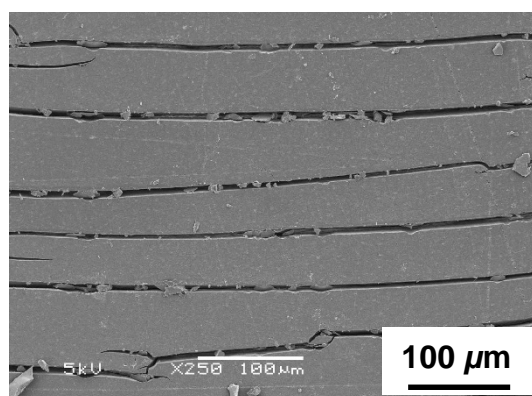
**(a) Original**



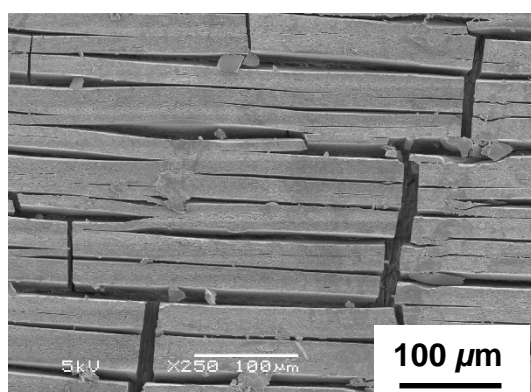
**(b) Condition1.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  @  $63^\circ\text{C}$**



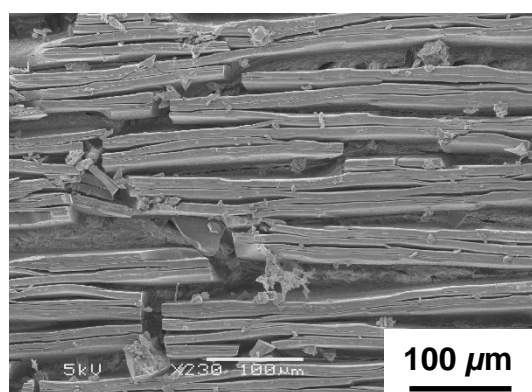
**(c) Condition2.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  @  $63^\circ\text{C}$ , spray**



**(d) Condition1.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  @  $83^\circ\text{C}$**



**(e) Condition2.  $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  @  $83^\circ\text{C}$ , spray**



**Figure 4-11.** SEM images for the outmost surface of PP oxidized under the conditions (a) ~ (e). The magnification of the image was 250.

#### 4.4 結言

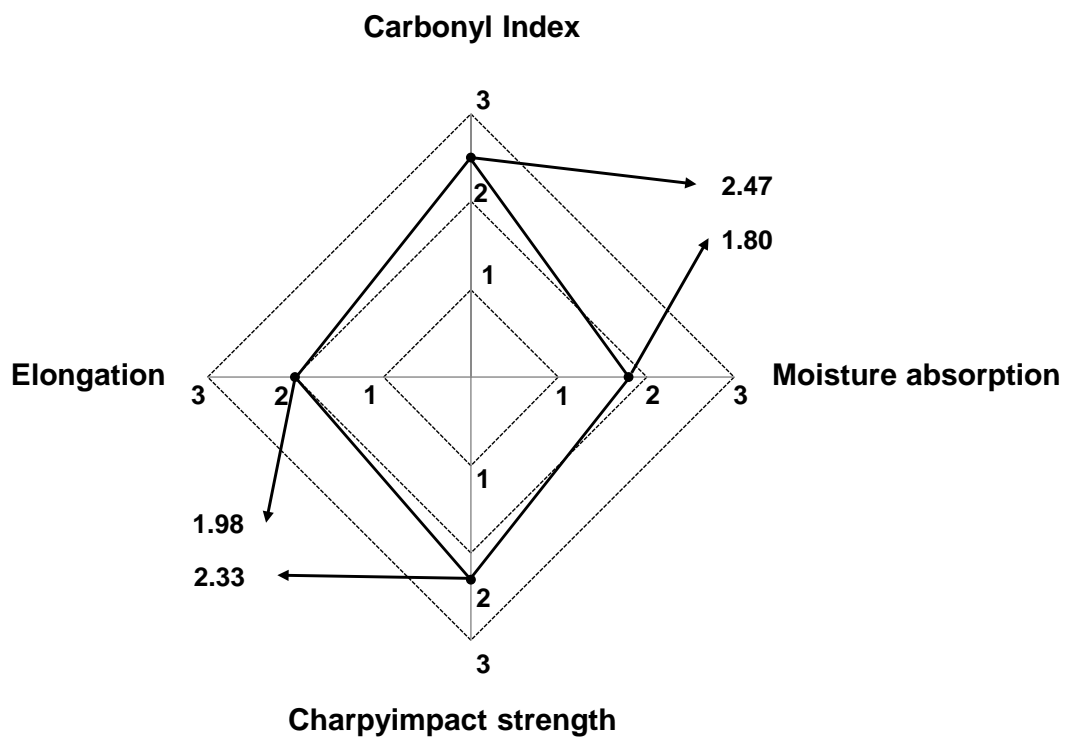
光照射中に熱と水分を同時に加えると、PP の酸化劣化は照射の初期段階から進行する。暴露表面およびその近傍では光と熱の作用を受け、PP 鎖に C=O 基や OH 基の親水性を有する官能基が導入され、水噴霧により水分子が収着される。Table4-4 は温度の違いによる水付加が酸化劣化に及ぼす促進率を高温の条件 3 と条件 4 ( $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $83^{\circ}\text{C}$ ) を低温の条件 1 と条件 2 ( $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $63^{\circ}\text{C}$ ) で除して求めた結果である。高温で水分が付加されると C=O 基は約 2.5 倍に増加し、水収着性は約 1.8 倍に高まる。

また、酸化劣化の進行に伴い、結晶構の微細化や分子鎖切断による低分子化が急激に進行する。暴露表面およびその近傍では脆化層が形成され、著しいき裂の成長へと繋がり、応力集中が生じやすくなる。その結果、Table4-4 に示すように、衝撃強度は約 2.3 倍、伸びは約 2.0 倍と低下した。Figure 4-12 は酸化劣化の進行度と物性の低下率の相関させた図である。暴露表面近傍で生じた著しい酸化劣化の進行とマクロな力学物性の急激な低下の関係を俯瞰できる。この相関は結晶の微細化、低分子化が起因していると示唆される。

**Table4-4.** Amplification factor of average in exposure time.

Measurement item	Amplification factor ※2
Carbonyl Index	2.47
Moisture absorption	1.80
Charpy impact strength	2.33
Elongation	1.98

※2 Measurement value (Condition 4 – Condition 3 / condition 2 – Condition 1)



**Figure 4-12.** Amplification factor of average in exposure time.

#### 4.5 参考文献

1. J. Tochacek and Z. Vratnickova, "Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers", *Polymer Testing*, **36**, 82 (2014)
2. A. F. Heude, E. Richaud, E. Desnoux and X. Colin, "Influence of temperature, uv-light wavelength and intensity on polypropylene photothermal oxidation", *Polymer Degradation and Stability*, **100**, 10 (2014)
3. T. Iizuka, Y. Ohtake, and K. Tanaka, "Effect of moisture on photo-degradation for polypropylene", *The Society of Materials Japan*, **65**, 812 (2016)
4. A. Nojiri and T. Sawasaki, "Radiation crosslinking of polypropylene", **26**, 339 (1985)
5. K. Rajakumar, V. Sarasvathy, A. T. Chelvan, R. Chitra and C. T. Vijayakumar, "Effect of iron carboxylates on the photodegradability of polypropylene. Natural weathering studies", *Journal of Applied Polymer Science*, **118**, 2601 (2010)
6. M. S. rabello and J. R. White, "The role of physical structure and morphology in the photodegradation behavior of polypropylene", *Polymer Degradation and Stability*, **56**, 55 (1977)
7. J. Vychopnova, R. Cermak, M. Obadal, M. Raab, V. Verney and S. Commereuc, "The role of specific nucleation in polypropylene photodegradation", *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 1763 (2007)
8. S. Luzuriaga, J. Kovarova, and I. Fortelny, "Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability", *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 1226 (2006)
9. L. L. Frenandes, C. A. Freitas, N. R. Demarquette and G. J. M. Fachine, "Photodegradation of thermodegraded polypropylene / high-Impact polystyrene Blends: mechanical Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, **120**, 770 (2011)



## 第 5 章

### 総括

本論文では、促進暴露試験を用いたポリプロピレンの光劣化について研究を行った。以下に、各章で得られた結果を述べる。

第 1 章では、屋外での主な環境因子がもたらす高分子材料の劣化現象を挙げ、促進暴露試験による耐候性の評価手法と関連づけ、本研究の背景および目的を述べた。

第 2 章では、熱が PP の光劣化に及ぼす促進性について論じた。光照射せず熱のみの条件下では、劣化生成物である  $\text{C=O}$  基の増加量を指標とした酸化劣化の進行は僅かであった。一方、JIS 規定の標準条件 ( $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、ブラックパネル  $63^\circ\text{C}$ ) では、照射時間に伴い酸化劣化の進行が生じていた。よって、光は酸化反応を開始させ、連鎖的に進行させる重要な因子であることを明らかにした。また、放射照度  $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  はそのままブラックパネル温度を  $83^\circ\text{C}$  へ熱を促進した場合、標準条件と比較して、促進倍率は照射初期で約 2.5 倍、以降では約 3~4 倍と高まり、酸化劣化が加速的に助長されることを見出した。 $\text{C=O}$  基と同様、酸化開始温度の測定結果から、自動酸化反応で生じる  $\text{ROOH}$  基も、特に照射初期から著しく増加することも明らかになった。暴露面近傍では多数のき裂が認められ、脆化が進行していた。き裂部位では応力集中が生じやすくなり、衝撃強度や伸びの物性値の低下率は、標準条件と比較して、約 1.8 倍と顕著であった。以上、酸化劣化の進行度と物性の低下率を関連づけた劣化の評価手法を確立した。

近年の温暖化現象により、夏場の自動車の内装材の最高温度は約  $100^\circ\text{C}$  に達することもあり、耐候性と耐熱性の両面を重視した自動車部品の開発が行われている。近年、自動車部品の促進暴露試験では高温（ブラックパネル  $83^\circ\text{C}$  等）の暴露条件下の評価が採用されることも多くなっている。さらに、製品開発の迅速化から評価時間の短縮も求められ、高照度（放射照度  $180 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  等）の条件での評価も多くなってきている。第 2 章で得られた知見が高温、高照度の過酷な促進暴露条件を選択した際の基礎情報の構築に役立つことが期待できる。

第 3 章では、水分が PP の光劣化に及ぼす促進性について論じた。JIS 規定の標準条件に一定時間水を噴霧させると、光照射のみと比較して、酸化劣化が促進されることを見出した。この酸化劣化の促進性について収着水分量の変化をもとに評価を行った。光が起点となる自動酸化反応により  $\text{C=O}$  基や  $\text{OH}$  基等の官能基が導入される。カールフィッシャー法による収着水分量の定量結果を基に、酸化劣化の進行に伴い親水性が増し、水噴霧により多くの水分子が PP 鎖に収着され、膨潤が生じ分子間力が低下することで、酸化劣化がより進行したと考察した。また、XPS による酸化生成物の定量により、水分の収着は試料の深さ方向にかけても酸

化劣化をより進行させることを明らかにした。熱がもたらす促進性ほど顕著でないものの、水分はPPの結晶をより微細化させ、同時に分子切断も進行させること、さらに、暴露表面では微少なき裂と粗さが発生することも明らかになった。このような分子構造の変化が衝撃強度や伸びの物性の低下を引き起こすと結論づけた。

屋外での降雨を想定した促進暴露条件は、本章で選択した照射中に一定時間水噴霧を行う手法が多く採用されている。水分が光劣化に関与すると劣化は促進されることは知られているが、水分がもたらす光劣化の促進性について促進暴露試験機を用いた検討した例はない。本研究で用いた劣化解析手法は、降雨が関与する屋外暴露の評価に有効であることを提案できる。

第4章では、熱と水分がPPの光劣化に及ぼす促進性について論じた。第2章で実施したJIS規定の標準条件に熱を促進させた条件に対し、さらに水噴霧を加えた最も過酷な条件を設定した。高温状態で水分が加わると、第2章の低温状態と比べ、酸化劣化は約2.5倍と著しく高まることを明らかになった。酸化劣化の急激な進行にともない、C=O基やOH基等の官能基が急増することで水分収着量は約1.8倍へと高まり、結晶の微細化や分子切断もより顕著となった。また、SEMにより照射500時間後の暴露表面では成長したき裂が多数認められた。よって、暴露表面では脆化が著しく進行し、応力集中が起きやすい状態となり、物性は照射初期から急激に低下した。耐熱性、耐水性に優れたPPの特性が光劣化を基軸とした熱と水分の相互作用により加速度的に失われていくことを明らかにした。

灼熱のアスファルトの輻射熱を受ける自動車部品、エンジンや発電機廻りの断熱材等は常に70～100℃近い高温状態であり、さらには降雨や降雪等の水分が関与している。都市では上記に述べた人工物などが過酷な環境下に長時間曝されるため、現状のJIS規定条件等での耐候性の評価では、想定よりも早く寿命に達し事故原因となる可能性が高い。また、使用状況が特殊なことから、再現性の高い促進暴露条件設定の設定に時間を要する。本章で得られた熱と水分の相乗効果による光劣化に関する知見が、JIS等に規格化されていない過酷な環境下を想定した促進暴露試験法の指針になると提案できる。

第5章では、第2章、第3章、第4章を統括した。

本論文では、自動車部品などに多用されるPPについて、熱や水分が光劣化に及ぼす促進性を定量化することに成功している。光が起点となり開始された自動酸化反応を熱や水分は相乗的に助長させ、特に熱は促進性が極めて高いことが明らかになった。これまでの材料の耐候性の評価は、最も劣化に起因する光を中心に議論されることが多かった。近年では促進暴露試験機の開発に伴い、光のみならず、熱や水分に関しても高精度かつ多様な条件設定が可能となっている。本研究

の劣化解析により、熱や水分の促進性を掌握することで、過酷な屋外環境下の再現試験を短時間で検証する際に役立つことが期待される。

本論文で得た知見は促進暴露試験における熱可塑性樹脂の代表である PP の耐候性評価の基礎情報となるものである。当機構では、自動車や建築業界をはじめ促進暴露試験の依頼業務を年間数百件受注している。大半は JIS 規格や ISO 規格共通の標準条件に基づくものであるが、より過酷な環境を想定した促進暴露条件が JIS や企業の規格の一部に取り入れられ、今後もこの傾向が増えていくと考えられる。このような現状を捉え、本研究の成果を新しい試験法の規格化に際し、基礎データとして情報提供を図っていききたい。そのためにも、本研究で用いた無添加 PP の他に、今後は実用的な酸化防止材や紫外線吸収剤を添加させた PP についても本研究で得られた知見を活用していく必要がある。また、PP 等の熱可塑性樹脂だけではなく、熱硬化性樹脂も対象とし、促進暴露試験機を用いた樹脂材の総合的な劣化の定量化手法を確立し、社会に貢献していきたい。

## 謝辞

本研究は、2014 年 4 月から 2018 年 3 月まで九州大学大学院 統合新領域学府 オートモーティブサイエンス専攻において行ったものである。

本論文は、九州大学大学院工学研究院応用化学部門 田中敬二 教授の懇切丁寧なご指導の下、作成したものであり、こころより感謝の意を表します。また、本研究を遂行するにあたり、貴重なご意見、多大なご助言を賜りましたことについて、心より厚く御礼申し上げます。

本研究を纏めるにあたり、九州大学大学院総合理工学府 岡田重人 教授、九州大学大学院工学研究院 春藤淳臣 准教授より有意義なご意見、ご指導を賜りましたことについて、心より深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、大学院への入学、学会への参加等の機会を与えて頂きました一般財団法人化学物質評価研究機構 細川幹夫 理事長に深く感謝申し上げます。

大学入学の際にご尽力頂き、本研究の遂行にあたり、懇切丁寧なご指導、貴重なご意見を頂いた一般財団法人化学物質評価研究機構 大武義人 顧問に深く感謝申し上げます。

2018 年 3 月

九州大学大学院 統合新領域学府 オートモーティブサイエンス専攻

飯塚 智則