



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

竹村芳乃香, 飯塚智則, 伊東寛文
一般財団法人化学物質評価研究機構

キーワード：樹脂材料, 劣化評価, 軟 X 線 XAFS

1. 測定実施日

2022 年 7 月 20 日 BL1N2 (2 シフト)
2022 年 9 月 27 日 BL1N2 (2 シフト)
2022 年 12 月 6 日 BL1N2 (2 シフト)
2023 年 1 月 18 日 BL1N2 (2 シフト)

2. 概要

屋外環境下における樹脂材料の酸化劣化を短期間で再現するために、超促進暴露処理を高密度ポリエチレン (HDPE) に対して行った。酸化劣化の指標である劣化生成物の定性を FT-IR 測定 (ATR 法) 及び軟 X 線 XAFS 測定により実施したところ、IR 吸収スペクトルからは劣化生成物をほとんど検出することができなかった。一方、O K-edge XAFS スペクトルからは C-O 又は C=O 結合を有する物質の生成が確認され、促進暴露処理による酸化劣化の進行を示唆する結果が得られた。以上より、軟 X 線 XAFS 測定は樹脂の酸化劣化を高感度に検出できる手法であるといえる。

3. 背景と研究目的

樹脂材料は軽量で加工しやすいことから広く用いられるが、耐久性に課題がある。特に劣化因子が多い屋外環境では樹脂が劣化しやすいため劣化評価が必須であり、一般に促進暴露処理によって劣化を再現し、劣化生成物を分析する手法が用いられている。しかし劣化の進行が遅い樹脂の場合、従来の手法では長期間の屋外暴露再現に多くの時間やコストがかかるうえ、分析感度が不足しているために微量の劣化生成物を検出できず、劣化評価が困難であった。そこで、本研究では従来手法の促進暴露処理と比べ約 25 倍の紫外線照度をもつ超促進暴露処理と、従来手法よりも高感度・微量分析が可能な軟 X 線 XAFS 測定とを組み合わせた短期間かつ高感度な劣化評価法の確立を目的とした。測定対象として汎用樹脂の一つである HDPE を選択した。ポリエチレンは C-H 結合エネルギーが高く、HDPE のように結晶化度が高いグレードは比較的酸化劣化が起こりにくい材料である。

4. 実験内容

測定試料の HDPE は、射出成形により厚さ 1 mm のシートに成形した。

屋外環境における劣化を再現するため、HDPE に対し超促進型メタルハライドランプ式ウェザーメーター (岩崎電気(株)製) を用いて 57 及び 171 時間の超促進暴露処理を施した。超促進型試験機の紫外線領域 (300~400 nm) における放射照度が 1500 W/m²、日本における 1 年間の紫外線平均露光量が 306 MJ/m²^{[1][2]}であることから、これらの暴露時間は屋外暴露の 1 年及び 3 年に相当する。

次に、劣化生成物を分析するため、従来用いられてきた FT-IR 測定 (ATR 法) 及び新規手法として軟 X 線 XAFS 測定を実施した。軟 X 線 XAFS 測定について、測定元素は酸素の K 吸収端、測定方法は部分蛍光収量法を用いた。PE が紫外線に起因して酸化劣化する場合、C=O など炭素-酸素の結合を含む物質が生成するため^[3]、炭素-酸素結合の状態を酸化劣化の指標として評価することができる。今回は

2種類の分析方法を用いてHDPEの酸化劣化を捉えることができるか否かを検討した。

5. 結果及び考察

未処理、屋外暴露1年及び3年相当の超促進暴露処理を行ったHDPEのIR吸収スペクトルをFig.1に、O K-edge XAFSスペクトルをFig.2(a)~(c)に示す。

未処理及び超促進暴露処理後のHDPEにおいてIR吸収スペクトルには明確な差異が認められなかった。酸化劣化によってカルボニル化合物が生成すると 1720 cm^{-1} に吸収ピーク($\nu\text{ C=O}$)が出現するが、これもほとんど認められないことから、今回の条件においてFT-IR測定(ATR法)では劣化生成物が検出されなかった。

一方、O K-edge XAFSスペクトル(Fig.2(a))ではすべての試料において酸素が検出されており、そのピーク強度は屋外暴露相当時間に伴って増加していた。 532 eV 付近に見られる $\pi^*(\text{C=O})$ に由来するピークの強度で規格化し、 π^* 、 σ^* 遷移のピーク近辺を拡大したものをFig.2(b)(c)に示す。 $\pi^*(\text{C=O})$ のピークは屋外暴露相当時間に伴い低エネルギー側にシフトしていることが判明した。また、超促進暴露処理したHDPEでは 535 eV 付近に $\sigma^*(\text{C-O})$ に由来するピークが認められた。 $\pi^*(\text{C=O})$ のピークと 540 eV 付近の $\sigma^*(\text{C=O})$ に由来するピークとの強度比から、屋外暴露相当時間に伴い $\sigma^*(\text{C=O})$ のピーク強度比が増加していることが判明した。以上より、C-O及びC=Oを含む物質の生成が考えられ、超促進暴露処理による酸化劣化の進行が示唆される。

したがって、軟X線XAFS測定はFT-IR測定(ATR法)では検出不可の劣化生成物を捉えることが可能であり、劣化の進行が遅い樹脂の酸化劣化評価に適用可能な評価手法であるといえる。

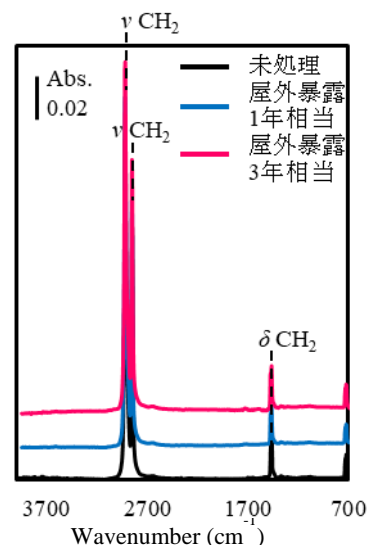


Fig.1 促進暴露処理品したHDPEのFT-IRスペクトル

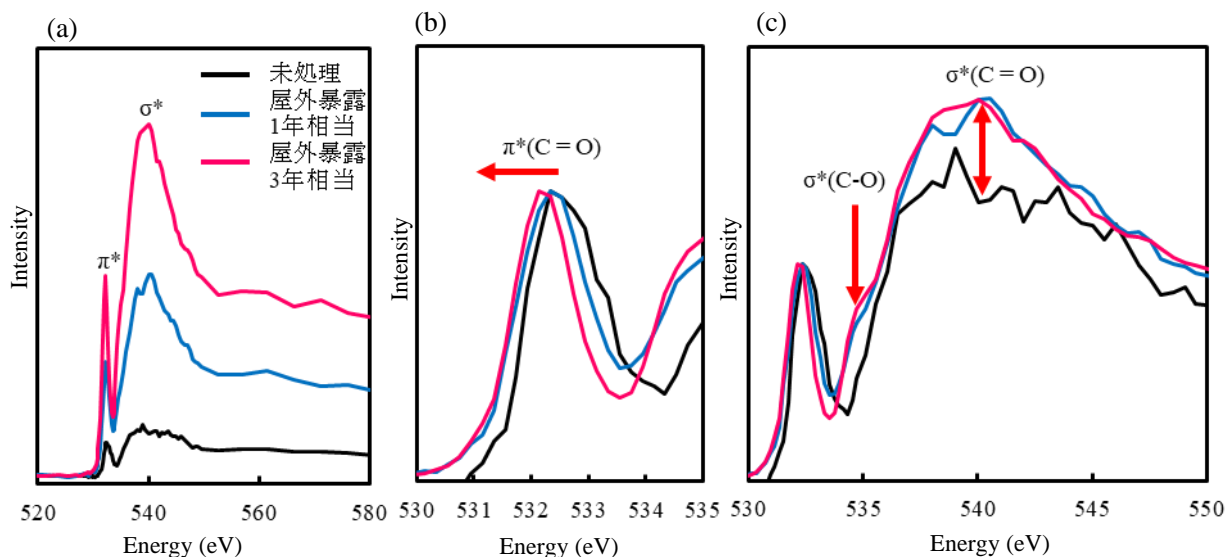


Fig.2 (a) 促進暴露処理品したHDPEのO K-edge XAFSスペクトル, (b) π^* ピーク強度で規格化した(a)の π^* ピーク付近拡大図, (c) π^* ピーク強度で規格化した(a)の σ^* ピーク付近拡大図

6. 今後の課題

今回の測定では、当初予定していた C K-edge XAFS スペクトルを得ることができなかつたため、今後検討したい。また、PEEK や PPS、ポリイミドといった高耐久樹脂にも超促進暴露処理と軟 X 線 XAFS 測定とを組み合わせた劣化評価方法を応用できるか検討したい。

7. 参考文献

1. JIS D 0205(1987) 自動車部品の耐候性試験方法
2. CIE Publication No.5 1st Edition (TC2-17)
3. 角岡, 日本ゴム協会誌, **68**, 274-283 (1995)