五野上美緒*・大武 義人・河原 成元

Dissolution Behavior of the Antioxidant in PP in Tap Water and Evaluation of the Polymer Degradation

Mio GONOKAMI ^{1*}, Yoshito OHTAKE ² and Seiichi KAWAHARA ¹ (¹; Department of Materials Science and Technology Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1 kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan. ²; Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, 1600 Shimotakano, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345-0043, Japan)

Use of polypropylene products in tap water decreases its lifetime as compared to in the air. The reason is that antioxidants, which determine polymers' lifetime, dissolve into water rapidly and polypropylene products become easy to deteriorate. Especially, when water contains residual chlorine, polypropylene products generate carbonyl group which shows the oxidation degradation on its surface and this leads to the strength degradation.

(Received on December 8, 2010)

(Accepted on March 25, 2011)

Key Words : Polypropylene, Degradation, Residual Chlorine, Antioxidant, Dissolution, Blooming

1. 緒 言

ポリプロピレン（以下「PP」とする）は第三級炭素を持つため他のポリオレフィンと比較し劣化しやすいポリマーで、光や熱の作用で生成した第三級炭素ラジカルにより連鎖的に劣化反応が進み、主鎖切断による低分子化が生じぜい弱化する¹⁾。そのためPP成形品は、酸化防止剤や紫外線吸収剤などを添加することで、成形時及び使用時の熱や光による劣化反応を防いでいる。しかし、高温多湿や温水中などの過酷な環境下で使用した場合、添加剤は熱による揮発、他ポリマーへの移行だけでなく、溶解度の高いものは水へ溶出し、その結果、添加剤が消失したポリマーは著しく劣化が進行する可能性がある。

我々は水道水環境下における加硫ゴムの水劣化について、老化防止剤の減少原因及び減少量と劣化の関係に着目、表面もしくはその近傍に存在する老化防止剤などの添加剤が水中へと溶出、その結果、水中に含まれる残留塩素などの劣化因子による攻撃を容易に受け、激しい表面劣化を誘引することを明らかにしている^{2, 3)}。PP成形品等の樹脂成形品を水道水環境下で使用した場合も同様の現象が生じ、

水中に存在する残留塩素や熱交換器などから溶出した銅イオンなどの攻撃により劣化し、さらに実使用時は成形時の残存ひずみや使用時にかかる水圧により樹脂内部にひずみが蓄積し、わずかな劣化でもそれが起点となりトラブルを起こす可能性がある。市場において樹脂製品を水道水環境下で使用する場合、空气中に比べ劣化が著しく、様々なトラブルが発生している⁴⁾。事実、水道水使用環境下にて長期間使用したPP成形品は、酸化防止剤が著しく減少、さらにFigure 1に示すFT-IRスペクトルではPP表面には内部に観察されない1740 cm⁻¹付近のカルボニル基の吸収及び1650 cm⁻¹付近の-C=C-による吸収が確認され、

Figure 1 FT-IR spectra of PP product used in tap water for a long term: (a) Inner, (b) Surface

¹長岡技術科学大学 工学部 物質・材料系
(〒940-2188 長岡市上富岡町1603-1)

²一般財団法人 化学物質評価研究機構 高分子技術センター所長
高分子技術部
(〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600)

酸化劣化していた。

本研究では水道水環境下におけるPP成形品の劣化原因を明らかにするため、プラスチック成形品において最も多用されているフェノール系酸化防止剤及び硫黄系酸化防止剤添加PP射出成形品について、水道水環境下を想定した促進処理を行い酸化防止剤流出量と劣化の関係を調査した。

2. 実 験

2.1 試料

プライムポリマー製ホモPPにフェノール系酸化防止剤及び硫黄系酸化防止剤を0.25 wt %添加したペレット、及び酸化防止剤の流出と劣化の挙動をより明瞭に把握するため5倍量の1.25 wt %添加したペレットから厚さ1 mmのシートに射出成形し、2種類のシートを作製した。

PPなどのオレフィン系樹脂では成形及び使用時の酸化劣化を防ぐためラジカル連鎖禁止剤であるフェノール系酸化防止剤と過氧化物分解剤である硫黄系酸化防止剤を併用することが多く、作用機構の異なる酸化防止剤を併用することで相乗効果を示すことが知られている⁵⁾。本研究では、フェノール系酸化防止剤としてBASF製ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオナート]、硫黄系酸化防止剤としてエーピーアイコーポレーション製ジオクタデシル3,3'-チオジプロピオナートを選択した。Table 1に作製した試料及び使

用した酸化防止剤を示す。

2.2 塩素水、イオン交換水での浸せき処理及び熱老化処理

水道水使用環境下でのPP成形品を想定し、塩素水による浸せき処理を実施した。さらに、残留塩素及び熱の影響を明確にするためイオン交換水を用いた浸せき処理及び熱老化処理も併せて実施した。Table 2に処理条件を示す。塩素水は劣化促進を考慮し残留塩素濃度を市場よりも高濃度の200 ppmとし、関東化学製塩素水をイオン交換水で希釈、NaOHにてpHを6.5～7.0に調製した。気密性のある容器に試験片と塩素水を封入し、室温(23℃)、60℃、80℃に加温した。残留塩素の消費を考慮し、浸せき液は24時間毎に交換、できるだけ均一な濃度で新鮮な水道水と接している環境を再現した。また、同様な条件にてイオン交換水による浸せき処理、上島製作所製ギア式熱老化試験機を用いた熱老化処理(室温(23℃)、60℃、80℃)を実施した。また、給水機器などでは繰り返しかかる水圧により樹脂内部にひずみが蓄積することで劣化促進することを想定し、Figure 2に示すように試料にひずみを付与した状態での浸せき処理及び熱老化処理を実施した。

2.3 PP成形品中の酸化防止剤の定量

冷凍粉碎した試料をジクロロメタンにて48時間のクネ

Table 1 Additive amount of antioxidants in PP

	Additive amount (wt%)	
	Sample A	Sample B
Pentaerythritoltetrakis [3-(3',5'-di- <i>tert</i> -butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate] Phenolic antioxidant	0.25	1.25
Dioctadecyl 3,3'-thiodipropionate Sulfuric antioxidant	0.25	1.25

Table 2 Conditions of accelerated degradation treatment

	(a) Immersion treatment in chlorine water ("Chlorine water")	(b) Immersion treatment in ion-exchanged water ("Ion-exchanged water")	(c) Air oven aging test ("Air")
Treatment environment	Chlorine water (Concentration of residual chlorine : 200 mg/L, pH : 6.5 ~ 7.0)	Ion-exchanged water	Gear oven aging tester
Treatment temperature	Room temperature (23℃), 60℃	Room temperature (23℃), 60℃, 80℃	Room temperature (23℃), 60℃, 80℃
Treatment time	30, 60, 90 days	30, 60, 120 days	30, 60, 120 days

3. 結果と考察

Figure 2 State of immersion treatment

フレル抽出を行い、抽出液中の酸化防止剤を定量した。フェノール系酸化防止剤は抽出液をメタノールに転溶後、HPLC（液体高速クロマトグラフ）にて分析、硫黄系酸化防止剤は抽出液をGC-FID（水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ）を用いて分析した。

2.4 PP成形品の機械的強度測定及び劣化評価

塩素水、イオン交換水による浸せき処理及び熱老化処理後のPP成形品についてFigure 3に示すようにひずみが与えられている箇所からスーパーダンベルにてひずみに平行に試料を採取し、Alpha Technologies社製テンソメータにてJISK7161に準拠し引張降伏応力を、ひずみの影響が比較的すくない部分より試料を採取し、島津製作所製精密万能試験機オートグラフにてJISK6911に準拠し曲げ強さを測定した。また、動的粘弾性の温度分散から測定温度領域における材料の剛性を示す貯蔵弾性率が得られるため、レオメトリックス社製粘弾性測定装置RSA-ⅢにてJISK7244-4に準拠し測定周波数 1 Hz、測定温度 -10 ~ 80 °C における動的貯蔵弾性率、動的損失弾性率及び損失正接を引張モードで測定した。表面劣化による化学構造変化をバイオ・ラッドラボラトリーズ社FTS-40A及びUMA-500顕微鏡FT-IR（ATR法）にて、さらに、酸化劣化による酸化開始温度をメトラー社製TA-3000DSC-30により測定した。

Figure 3 Tensile test specimens and flexural test specimens

Table 3 Characteristic absorption bands of PP treated by chlorine water (60 °C)

Resin	Polypropylene						
Wave number (cm ⁻¹)	2918	2850	1735	1465	1363	1184	721
Absorption band	ν CH ₂	ν CH ₂	ν C=O	δ CH ₂	δ CH ₃	ν C-O	ρ CH ₂

ν : Stretching vibration, δ : Bending vibration, ρ : Rocking vibration

3.1 表面ブルーム物の分析

酸化防止剤 1.25 wt % 添加したPP成形品では60 °C、80 °Cの塩素水への浸せき処理及び80 °Cのイオン交換水への浸せき処理において試料全体が黄変し、著しいブルームが認められた。ブルーム物の顕微鏡FT-IRスペクトルをFigure 4に、ピークの帰属をTable 3に示す。フェノール系酸化防止剤に特有のOH伸縮振動に起因する3700 cm⁻¹付近のピークが確認されないことから、ブルーム物の主成分は硫黄系酸化防止剤ジオクタデシル 3,3'-チオジプロピオナートと判断した。一般に添加剤のブルームはポリマーと添加剤の相溶性と添加剤の分子量が関係する。相溶性を表す指標として溶解度パラメーター（SP値）があり、値が近い物質は互いによく相溶し、ブルームし難い。また添加剤の分子量は小さいものほど速くブルームしやすい傾向がある²⁾。Table 4に添加剤の溶解度パラメーターと分子量及びPPの溶解度パラメーターを示す。硫黄系酸化防止剤のSP値はPPのそれと近く相溶性が良いためブルームし難いが、処理時の熱で分子運動が活発化し、フェノール系酸化防止剤よりも分子量の低い硫黄系酸化防止剤がブルームしたものと考えられる。試料表面へのブルームは劣化の保護膜として働き劣化因子の攻撃を防止すると考えられるが実使用場面では、表面のブルームは流水により物理的に洗い流されることを考慮し、ブルームの比較的すくない0.25 wt%添加品について調査を進めることとした。

3.2 老化防止剤の減少挙動

塩素水、イオン交換水による浸せき処理及び熱老化処理

Figure 4 FT-IR spectrum of bloom on PP treated by ion-exchanged water (60 °C)

Table 4 Solubility parameter and molecular weight of polypropylene and antioxidants

	Solubility parameter*	Molecular weight
Polypropylene	8.1	-
Phenolic antioxidant : Pentaerythritoltetrakis [3- (3,5'-di- <i>tert</i> -butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate]	11.8	1178
Sulfuric antioxidant : Dioctadecyl 3,3'-thiodipropionate	8.6	683

*Calculated by small method

後のPP成形品に含まれるフェノール系酸化防止剤含有率をFigure 5に、硫黄系酸化防止剤含有率をFigure 6に処理前を100 %として示す。熱老化処理ではフェノール系、硫黄系ともに酸化防止剤の減少が僅かであるが、イオン交換水及び塩素水では浸せき時間の増加に伴い酸化防止剤含有率が減少、その傾向は高温で残留塩素を含む場合がより著しい。

熱老化処理において酸化防止剤は、空気中への揮発と熱酸化劣化防止による消費で減少するが、酸化防止剤の融点はフェノール系で約110℃、硫黄系で約63℃と高いため熱老化処理温度では揮発し難く、熱酸化劣化防止による消

費が主となり、過氧化物分解剤として消費される硫黄系に比べラジカル安定化剤として消費されるフェノール系で減少が著しくなった。一方、イオン交換水による浸せき処理において、酸化防止剤は熱酸化劣化防止による消費と水への溶出により減少するが、イオン交換水は不純物を含まず溶解性の高い溶媒であるため酸化防止剤の溶出を促進し、熱老化処理と比べ著しく減少した。また、塩素水による浸せき処理ではイオン交換水よりも酸化防止剤の減少がさらに著しく、水中への溶出に加えポリマー表面近傍に残存する酸化防止剤は次亜塩素酸により生成したポリマーラジカルの消滅や過氧化物の分解のために消費されたと考えられる。

イオン交換水による浸せき処理では硫黄系に比べフェノール系酸化防止剤の減少が大きく、塩素水による浸せき処理では反対に硫黄系酸化防止剤の減少が大きい。この原因として、塩素水では次亜塩素酸イオンが消費されると処理水がアルカリ性へと変化し、酸化防止剤が溶出しやすくなったこと、残留塩素による劣化において過氧化物分解剤としての硫黄系酸化防止剤がより多く消費されたと推察される。

3.3 機械的特性及び動的粘弾性の評価

塩素水、イオン交換水による浸せき処理及び熱老化処理によるPP成形品の引張降伏応力の変化をFigure 7に示す。熱老化処理及びイオン交換水による浸せき処理前後において、引張降伏応力に有意差は認められない。処理時間の増加に伴い引張降伏応力が一端上昇を示すが、これは処理時の熱により樹脂内で結晶性ポリマー特有の結晶化度の増加による高次構造などの変化により成形時に生じた残留応力が緩和され、さらには結晶分布の均一化が生ずるため、引張降伏応力が上昇したものと考えられる。事実、DSCによる処理前後の結晶の融解熱を測定したところ、処理後では融解熱が大きくなった。一方、60℃の塩素水による浸せき処理品において、引張降伏応力は、一端上昇後急激に低下し激しい劣化ダメージを受けている。

曲げ試験の結果をFigure 8に示す。引張試験と同様に熱老化処理及びイオン交換水による浸せき処理前後における曲げ強さに有意差は認められないが、60℃の塩素水による浸せき処理において、Figure 7で示した引張降伏応力

Figure 5 Residual ratio of phenolic antioxidant in PP

Figure 6 Residual ratio of sulfuric antioxidant in PP

の低下よりも早い処理後30日で曲げ強さが低下した。曲げ試験は試料最上面に最大圧縮応力が発生し、反対に最下面に最大引張応力が発生するため、試料表面の劣化を顕著に反映する。一方、引張試験は一軸伸長時の弾性限界強度を測定しており、劣化が進行していない試料内部の物性が強く反映される。それ故引張降伏応力に比べ曲げ強さの低下が早期に観察されたと考えられる。

一方、動的粘弾性の測定結果をFigure 9に示すが、塩素水、イオン交換水による浸せき処理及び熱老化処理のいずれも処理時間の増加に伴う貯蔵弾性率及び損失正接のピーク温度の著しい変化は認められず、試料全体の材料剛性に与える影響はほとんどない。これは引張試験と同様に、弾性領域における一軸方向への伸縮変形ではごく表面での劣化の影響をほとんど受けないためである。また、塩素水処理後において正接損失のピーク値がわずかに低下する傾向があるが、これは吸水により水素結合が弱まり、分子間の自由体積が増加し分子間摩擦が低減した結果と推察される。

以上より、室温（23℃）、60℃、80℃の熱老化処理では劣化による機械的強度の低下は見られず、60℃及び80℃のイオン交換水による浸せき処理においては酸化防止剤

の減少が認められるもののポリマー中に酸化防止剤が残存しており、顕著なポリマー劣化を生じていないため引張降伏応力及び曲げ強さに変化は見られない。また、60℃の塩素水による浸せき処理では、ポリマー中の酸化防止剤の急激な減少とともに、引張降伏応力及び曲げ強さが低下した。この劣化現象は室温（23℃）での浸せき処理では見られず、熱による分子運動の活発化により水中への酸化防止剤の溶出が促進されたことが、著しい劣化を引き起こした原因と考えられる。

3.4 顕微鏡FT-IR（ATR法）による表面劣化分析

処理後、風乾した試料表面は黄変し硫黄系酸化防止剤がブルームしていることがFT-IRスペクトルから判明、この表面付着物を2-プロパノールでふき取った試料のFT-IRスペクトルをFigure 10に示す。熱老化処理品及びイオン交換水による浸せき処理品はPP由来の吸収のみで劣化による吸収は認められず、さらに、室温（23℃）の塩素水による浸せき処理品も劣化に起因するスペクトルは認められないが、60℃の塩素水による浸せき処理品においてはPP由来の吸収の他に、1800～1600 cm^{-1} 付近の吸収も認められた。また、1300 cm^{-1} 付近のC-Cl結合に由来する吸収は確認されず、PPの塩素化は生じていないと推察される。PPは酸化劣化により水酸基による3400 cm^{-1} 付近のブロードな吸収、カルボニル基による1740 cm^{-1} 付近の強い吸収、 -C=C- による1650 cm^{-1} 付近の吸収が出現することが知られており、次亜塩素酸及び次亜塩素酸イオンがPP表面を攻撃しカルボニル基及び -C=C- が生成、酸化劣化が生じていることが確認された。親水基であるカルボニル基が生じることで、ポリマーの表面近傍は水分を吸着しやすくなり、酸化防止剤の溶出とポリマー劣化を更に促進した可能性がある。この表面及び表面近傍の酸化劣化がPP成形品の機械的強度低下を引き起こしたと考えられる。

Figure 7 Change of tensile stress at yield against treatment times

Figure 8 Change of flexural strength against treatment times

Figure 9 Temperature dependence of storage tensile modulus and loss tangent

Figure 10 FT-IR spectra on the surface of PP after blooms were wiped off

3.5 DSCによる酸化開始温度

PPのようなポリオレフィン系材料は、酸化初期段階にて熱に不安定な過酸化合物 ($R-O-O$) が生成すると、酸化開始温度は劣化過程に比例し低下傾向を示す⁶⁾。また、酸化防止剤を含む場合は、耐酸化性向上のため初期の酸化開始温度は上昇し、酸化防止剤含有量の減少に伴い酸化開始温度は低下する。これらの現象を利用することでPPの酸化劣化度合いを評価することができる。処理時間に対する酸化開始温度の変化をFigure 11に示す。熱老化処理では酸化開始温度の低下は確認されず、酸化防止剤の減少がなく、未劣化の結果と一致した。同様に、室温 (23 °C)、60 °C のイオン交換水による浸せき処理では酸化開始温度の低下は確認されないものの、80 °C、120日処理後は酸化開始温度が18 °C低下し、酸化防止剤の減少が顕著であった結果と一致する。一方、60 °Cの塩素水による浸せき処理では、酸化開始温度の著しい低下が認められ、これは酸化防止剤の急激な減少と同時にポリマーの劣化が生じていることに起因する。以上から、水中では空气中に比べ酸化防止剤の溶出により酸化開始温度が下がり、酸化劣化しやすい状態となっており、特に残留塩素存在下では、水中へ酸化防止剤の著しい溶出と同時に劣化因子である残留塩素によるポリマーの酸化劣化により、酸化開始が著しく促進されることが熱分析からも明瞭となった。

4. 結 論

フェノール系及び硫黄系酸化防止剤を添加したPP成形品に、市場での使用を想定した塩素水による浸せき処理、イオン交換水による浸せき処理及び熱老化処理を実施し

Figure 11 Change of initial oxidation temperature against treatment times

た。その結果、酸化防止剤を5倍量である1.25 wt %添加したPPでは浸せき処理において、分子量の比較的低い硫黄系酸化防止剤のジオクタデシル3,3'-チオジプロピオナートが激しくブルームし、酸化防止剤0.25 wt%添加したPPの浸せき処理では、熱老化処理に比べ溶出による酸化防止剤の急激な減少で著しく酸化開始が促進された。特に塩素水による浸せき処理では、表面に酸化劣化を示すカルボニル基及びC=Cが生成、曲げ強さ、曲げ弾性率などの機械的強度が顕著に低下した。

水道水環境下では水の介在によりポリマーの寿命を決定づける酸化防止剤の流出が生じることから、水がポリマーを劣化させる直接の要因とはならないが、酸化劣化を容易にし、表面劣化及びそれに伴う強度低下を生じさせ、PP成形品を水道水環境下で使用した場合、空气中で使用する場合に比べ著しく寿命が短くなる理由が判明した。

References

- 1) Maekawa, T.; Aoki, H.; Suzuki, T.: *Zairyo*, **22**, 785 (1973)
- 2) Yamada, M.; Sugioka, Y.; Shin, H.; Amano, R.; Ohtake, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **81**, 44 (2008)
- 3) Yamada, M.; Sugioka, Y.; Shin, H.; Ohtake, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **82**, 389 (2009)
- 4) Ohtake, Y.: *The Society of Polymer Science, Japan*, **58**, 8 (2009)
- 5) Watanabe, T.: In "Gomu Kougyo Binran (4th ed.)", Nippon Gomu Kyokai Ed, Nippon Gomu Kyokai, Tokyo, p.425 (1994)
- 6) Nakayama, K.; Watanabe, T.; Ohtake, Y.; Furukawa, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **81**, 467 (2008)

日本語表記参考文献

- 1) 前川健, 青木弘行, 鈴木邁: 材料, **22**, 785 (1973)
- 2) 山田美緒, 杉岡佳彦, 進博人, 天野良三, 大武義人: 日本ゴム協会誌, **81**, 44 (2008)
- 3) 山田美緒, 杉岡佳彦, 進博人, 大武義人: 日本ゴム協会誌, **82**, 389 (2009)
- 4) 大武義人: 高分子, **58**, 8 (2009)
- 5) 渡辺隆: ゴム工業便覧 (第4版), 日本ゴム協会編, 日本ゴム協会, 東京, p.425 (1994)
- 6) 仲山和海, 渡邊智子, 大武義人, 古川睦久: 日本ゴム協会誌, **81**, 467 (2008)