水分がポリプロピレンの光劣化に及ぼす影響

飯塚 智則^{*,**} 大武 義人^{*} 田中 敬二^{**,***}

A Effect of Moisture on Photo-Degradation for Polypropylene

by

Tomonori IIZUKA^{*,**}, Yoshito OHTAKE^{*} and Keiji TANAKA^{**,***}

Photo-degradation of polymers for outdoor use are accelerated by degradation factors such as heat and moisture. Polypropylene (PP) is excellent in water resistance, but is inferior to weatherability. Therefore, in this study, PP was exposed under the water spray condition by using Xenon arc lamp. We evaluated the synergistic effect of light and moisture using the quantification technique of degradation. Results from the Fourier-transform infrared spectroscopic and X-ray Photoelectron Spectroscopy revealed that moisture accelerated the oxidative degradation of PP. In addition, with the progress of the oxidative degradation, melting point and thermal decomposition temperature of PP was lowered. The resulting collapse of crystal structure and chain scission therefore deteriorated the mechanical properties (Charpy impact strength, elongation) of PP.

Key words: Photo-degradation, Polypropylene, Weatherability, Xenon, Moisture

1 緒 言

屋外で使用される樹脂材の劣化は光や熱等が基本因子となる自動酸化反応により進行する。その他の劣化因子として、降雨、結露、湿度による水分^{1),2)}、大気中のオゾン^{3),4)}、さらには微生物⁵⁾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湿の繰り返しにより成形品表面上に生じたひずみやき裂がもたらす強度低下が挙げられ、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。汎用樹脂材のうちヒドロキシ基(OH)をもつポリビニルアルコールは吸水率が5%以上、カルボキシ基(COOH)をもつポリ酢酸ビニルやアミド基(NH₂)をもつポリアミドも吸水率が1%以上である。エステル結合をもつメタクリル樹脂やポリエチレンテレフタレート⁶⁾の吸水率は0.1~1%である。吸水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点の低下が生じ^{7)~9)}、成形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防止効果が失われ、劣化が急激に進行することもある¹⁰⁾。

一方、ポリオレフィン系樹脂の代表であるポリプロピレン(PP)は親水基を有さず結晶性を示すため、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、耐候性に劣る。そこで我々は劣化促進下における水の影響についての定量的考察が少ない現状であるため、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。

2 実 験

2.1 供試料と試料形状

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 g/10 min、密度:0.90 g/cm³)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質量分析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1.7x10⁻² %と極微量含まれることを確認したが、本研究の評価分析にほとんど影響しないと判断した。

2.2 促進暴露処理方法

スガ試験機社製キセノンアークランプ(SX2D-75)を用い、Table 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 W・m⁻²、ブラックパネル温度63℃、照射時の相対湿度50%RHは条件①「水噴霧あり」と条件②「水噴霧なし」で共通とし、条件①の水噴霧サイクルは120分間照中に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水準について行った。処理後の試験片は、JIS 規定の標準状態(23±2℃, 50±5%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 1 Xenon-arc irradiation conditions.

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

2.3 暴露処理後の評価

2.3.1 FT-IR (顕微反射法), XPS による表面分析と水分測定 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測定 (FT-IR) の波数 1715 cm^{-1} で観測されるカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) の吸収ピーク強度に基づき評価した。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。XPS による暴露表面の分析は試料の暴露最表面に銅製メッシュ ($75/200$ メッシュ) をカーボンテープで固定し、コロネン ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$) のイオン源によりエッチング処理後、Kratos Analytical 社製 X 線光電子分析装置 (XPS, AXIS-Nova) を用い、X 線光源 $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV)、放出角度 45° 、加速電圧 15 kV 、エミッション電流 10 mA の条件にて $\text{C}1\text{s}$ スペクトルを測定した。暴露最表面から速度 20 mm/min で深さ 200 nm までエッチング処理を行い、 $\text{C}1\text{s}$ および $\text{O}1\text{s}$ スペクトルより得られたデプスプロファイルから酸化劣化の進行深さを評価した。

2.3.2 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^o、熱分解温度測定ではメトラー社製 STAR^o sysytem を用い、窒素雰囲気中にて昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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。引張試験は速度 $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ で行い、降伏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。

3 結果と考察

3.1 水分が暴露面の光劣化に及ぼす影響

Fig. 1 は「水噴霧あり」、Fig. 2 は「水噴霧なし」の FT-IR スペクトルである。「水噴霧あり」の照射 250 時間ではカルボニル化合物であるケトン (1715 cm^{-1}) が明瞭に生じていた。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 cm^{-1})、アルデヒド (1730 cm^{-1})、エステル (1740 cm^{-1}) のカルボニル化合物も確認された。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アルコキシラジカルから β 開裂反応がより誘発されたことを示している。同時に、酸化劣化の進行による主鎖中の $\text{C}=\text{C}$ (1640 cm^{-1}) の吸収ピークも照射 250 時間より出現していた¹¹⁾。一方、「水噴霧なし」でも酸化劣化の進行は認められるもののカルボニル化合物を示す吸光度は「水噴霧あり」よりも小さいことから、水分は酸化劣化の進行を助長させるといえる。

また、Fig. 2「水噴霧なし」の照射 500 時間と比べ、Fig. 1「水噴霧あり」では照射 250 時間から、 $3200 \sim 3600$

cm^{-1} 付近にヒドロキシ基の吸収ピークが認められた。この要因のひとつとして、光エネルギーを受けた水分が H^+ と OH^- に遊離されることで、同様に光エネルギーにより生じた PP の活性なアルコキシラジカルから H 引抜き反応を助長させ、その結果、アルコール等のヒドロキシ基 (3400 cm^{-1}) を有する劣化生成物が生じたと考えられる¹²⁾。

Fig. 3 は劣化生成量が顕著であった 1715 cm^{-1} 付近のケトンの吸光度を 1458 cm^{-1} 付近の CH 変角振動の吸光度で除算して得られたカルボニル Index と照射時間の関係である¹³⁾。照射 100 時間より水噴霧の有無によるカルボニル指標に差異が生じ始め、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いが大きく異なる。

露出面近傍から切り出した試料を 40°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吸着している吸着水分量を測定した。Table 2 および Fig. 4 は吸着水分量と照射時間の関係である。

「水噴霧あり」では「水噴霧なし」と比べ、各照射時間で多くの吸着水分量が認められた。照射 250 時間から吸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 (Fig. 3) と良く対応している。一方、照射時の試料表面温度に近い 60°C の温水中に光照射を行わず浸漬させた試料では、500 時間においてもほとんど水分の吸着は生じていない。このことから非極性ポリマーの PP が酸化劣化により分子鎖中にケトンを中心としたカルボニル基を生成する。このカルボニル基は電子吸引力を有する親水基であるため、僅かではあるが PP は水分を吸着する。吸着された水分により PP の分子鎖間距離は拡大し、分子間力が低下したことが光劣化の促進化につながったものと推察される。よって、「水噴霧あり」ではカルボニル化合物に代表される親水基の増加が顕著に認められた。その結果、PP 中への水分吸着性が強くなり、分子間力の低下により光劣化が促進されると考えられる。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吸着することで、光劣化をより進行させている。暴露表面ではカルボニル指標の上昇から推定される酸化劣化の進行度合いとカルボニル基やヒドロキシ基等の親水基の付与に伴う吸着水分量の増加傾向に相関性があるといえる。

Fig.1 FT-IR spectra for PP oxidized under the condition of ①(Spray).

Fig. 2 FT-IR spectra for PP oxidized under the condition of ②(No Spray).

Fig. 3 Time dependence of carbonyl index for PP oxidized under the condition of ①(spray) and ②(No spray). Carbonyl index is defined as the absorbance ratio of 1715cm^{-1} to 1458cm^{-1} .

Table 2 Change of moisture absorption in exposure surface before and after Xenon irradiation.

Irradiation time	Moisture absorption ※ $\mu\text{g/g}$	
	Condition①	Condition②
50h	Less than 100	Less than 100
100h	201	Less than 100
250h	506	184
500h	1019	608

※KARL-FISCHER Coulometric titration method

Fig. 4 Change of moisture absorption in exposure surface before and after Xenon irradiation.

3.2 水分が暴露表面から深さ方向に対する光劣化の進行に及ぼす影響

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は酸化劣化が促進されることを確認された。さらに、暴露最表面における酸化生成物の生成量から浸透深さをXPSにより測定した。Fig. 5は照射時間ごとにおけるO1sスペクトルとC1s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「水噴霧あり」、「水噴霧なし」の両条件とも暴露最表面でのO/Cのピーク面積比は0.1%以下と酸化物の生成量は低く、酸化生成物は深さ10 nm以内であった。一方、「水噴霧あり」の照射250時間では暴露最表面においてO/Cのピーク面積比は照射100時間と比べ倍増し、「水噴霧なし」と比べ酸化生成物の生成量に有意差が認められた。また、酸化生成物は深さ100 nm付近まで生じ、水分の影響を受け酸化劣化が深部へ進行したといえる。さらに、「水噴霧あり」の照射500時間ではO/Cのピーク面積比が深さ10 nm以内で急激な増加を示すと伴に深さ200 nm付近まで酸化物生成物が確認された。よって、水分により暴露面近傍と同時に深さ方向にかけても酸化劣化が進行したと考えられる。

Fig. 6は「水噴霧あり」、Fig. 7は「水噴霧なし」の照射500時間後の暴露最表面におけるC1sスペクトルである。各C1sスペクトルからC-H (285 eV), 酸化生成物C-O (286 eV), C=O (288 eV)についてピーク分離を行った¹⁴⁾。「水噴霧なし」の試料では、顕著に水分の影響を受け、C-O (エーテル, ヒドロキシ基由来), C=O (カルボニル基由来)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 (Fig. 1, Fig. 2) と良く対応している。よって、ヒドロキシ基やカルボニル基など親水基を有する生成物の増加に伴い吸着水分量が増加する。すなわち、水と光の2つの因子が相乗効果を生じさせ、酸化劣化が深さ方向へと進行したと考えられる。

Fig. 5 O/C area ratio for PP oxidized under the condition of ①(spray) and ②(No spray).

Fig. 6 C1s spectra for PP oxidized for 500 hours under the condition of ① (Spray).

Fig. 7 C1s spectra for PP oxidized for 500 hours under the condition of ② (No spray).

3.3 光と水分が高次構造の変化に及ぼす影響

Fig. 8 は「水噴霧あり」「水噴霧なし」の各照射時間における first scan における DSC 曲線である。「水噴霧あり」の吸熱ピークは未処理と比べ照射 100 時間では約 1°C と僅かな低下であったが、照射 250 時間で約 4°C、照射 500 時間で約 8°C と急激に低温側へシフトし、ピーク形状も低温側でブロード化した。一方、「水噴霧なし」における吸熱ピークの低下は照射 250 時間まで約 2°C と僅かで、照射 500 時間では約 5°C 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 (Fig. 3) に基づく酸化劣化の進行度合いと相関が認められた。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

結晶構造が崩壊したためと考えられる¹⁵⁾。結晶部では非結晶部と比べ分子鎖間の距離が近い分子間力が強く強固であるが、結晶構造の崩壊により、吸熱ピークの低下が生じたといえる¹⁶⁾。

吸熱ピークの低下が著しい「水噴霧あり」の照射 250 時間と照射 500 時間、「水噴霧なし」の照射 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¹⁷⁾。Fig. 9 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 に示すように「水噴霧あり」の方が「水噴霧なし」よりも照射時間の経過に伴い T_d の低温化が生じていた。よって、光照射時の水分の付加は低分子化を促進されるといえる。

Fig. 8 DSC first-scan charts for PP oxidized under the condition of ① (spray) and ② (No spray).

Fig. 9 Thermal behavior for PP oxidized under the condition of ① (spray) and ② (No spray) by using TG (Thermo Gravimetric).

Table 3 Change of T_d before and after Xenon irradiation.

Irradiation time	Condition①	Condition②
	T_d / °C	T_d / °C
50h	446	446
100h	441	442
250h	428	432
500h	420	427

T_d : decomposition temperature

3.4 水分が物性の低下に及ぼす影響

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ものの、高次構造や分子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。なぜなら、暴露表面上の僅かなき裂や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。

Fig. 10 はシャルピー衝撃試験強度、Fig. 11 は引張降伏時伸びと照射時間の関係である。照射 100 時間以降では「水噴霧あり」では「水噴霧なし」よりもシャルピー衝撃強度の低下率が大きく、引張降伏時伸びも同様に水分の影響を受け、低下率に明瞭な差異が認められた。

Fig. 12 は「未処理」「水噴霧あり」「水噴霧なし」「熱のみ（水噴霧なし、光照射なし）」の条件下で照射 500 時間後の暴露表面における SEM 画像である。「水噴霧あり」のみ凹凸状の荒れ、微少のき裂が多数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¹⁸⁾。

本研究に供した試料は前記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なく、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・フィッシャー法により劣化生成物のカルボニル基やヒドロキシ基による水分吸着が確認された。吸着された水分は酸化劣化を暴露表面近傍で著しく加速させると同時に試料の深さ方向へも進行させる。分子鎖に侵入した水分は僅かな膨潤現象を生み、分子間力が低下する。さらに、結晶構造の崩壊や低分子化により暴露表面近傍では脆化層が形成され、発生したき裂等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^{19), 20)}。

Fig. 10 Time dependence of Charpy impact strength for PP oxidized under the condition ①(spray) and ②(No spray).

Fig. 11 Time dependence of elongation at yield point for PP oxidized under the condition ①(spray) and ②(No spray).

Fig. 12 SEM images for the outermost surface and the cross section of PP. The magnification of the images was 250.

4 結 言

光照射中に水分を付加させると、光照射のみと比べ、光と水の相乗効果により PP の光劣化が促進される。キセノンランプによる照射 250 時間に達すると水噴霧の有無による光劣化の進行の差異はより明瞭となる。水分は特に暴露面近傍で光劣化を著しく助長させ、カルボニル

基やヒドロキシ基等の親水基を増加させる。この親水性基の付与は水分をよりポリマー内へ吸着させ、吸着水分量の上昇と共に PP の光劣化が進行する。「水噴霧あり」の照射 500 時間の試料では、酸化生成物は暴露面近傍で著しく増加するとともに深さ方向にもその存在が認められた。

光照射時の水分の付加は光照射のみに比べ、PP の fold 型の結晶構造をより崩壊させ、同時に主鎖切断に伴う低分子化も進行させる。その結果、衝撃強度や降伏時伸びの低下を引き起こした。したがって、促進暴露試験における水分が PP の光劣化に及ぼす促進性を分子構造および物性値の両面から定量的に掌握することができた。

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*, Vol.97, pp.870-878 (2012).
- 2) C. H. Wu, C. Y. Chang and J. P. Lin, "Effects of moisture on pyrolysis of polypropylene", *Journal of Environmental Engineering*, Vol.124, pp.892-946 (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*, Vol.2, pp.940-946 (2008).
- 4) G. Meijiers and P. Gijsman, "Influence of environmental concentrations of ozone on thermo-oxidative degradation of PP", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.74, pp.387-391 (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*, Vol.4, pp.325-333 (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*, Vol.61, pp.203-213 (2008).
- 7) L. S. Wang, S. X. Cheng and R. X. Zhuo, "Synthesis and hydrolytic degradation of aliphatic polycarbonate based on dihydroxyacetone", *Polymer Science*, Vol.55, pp.604-610 (2013).
- 8) A. Ballara and J. Verdu, "Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.26, pp.361-374 (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*, Vol.32, pp.76-88 (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 Gomukyokaishi*, Vol.84, No.11, pp.176-181 (2011).
- 11) A. Nojiri and T. Sawasaki, "Radiation crosslinking of polypropylene", *Radiation physics and Chemistry*, Vol.26, No.3, pp.339-346 (1985).
- 12) K. Rajakumar, V. Sarasvathy, A. T. Chelvan, R. Chitra and C. T. Vijayakumar, "Natural weathering studies of polypropylene", Vol.17, pp.191-202 (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*, Vol.87, pp.1685-1692 (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*, Vol.95, pp.270-279 (2005).
- 15) G. A. Meligi, H. A. A. El-Rehim, E. Hegazy, A. M. Ali and A. M. Rabie, "Degradation of polypropylene and polyprop/starch blends", *Polymers & Polymer Composites*, Vol.17, No.4, pp.265-272 (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 γ relaxation under oxidative conditions", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.65, pp.297-302 (1999).
- 17) M. Xin, Y. Ma, K. Xu and M. Chen, "Gallate derivatives as antioxidant additives for polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.3, pp.131-138 (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*, Vol.123, pp.2968-2976 (2012).
- 19) L. L. Frenandes, C. A. Freitas, N. R. Demarquette and G. J. M. Fechine, "Photodegradation of thermodegraded polypropylene/ high impact polystyrene blends : mechanical properties", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.120, pp.770-779 (2011).
- 20) R. F. Navaro, J. R. M. d'Almedia and M. S. Rabello, "Elastic properties of degraded polypropylene", *Journal of materials Science*, Vol.42, pp.2167-2174 (2007).