

劣化樹脂の赤外吸収スペクトルライブラリの構築

宮崎県工業技術センター 材料開発部

○赤木 剛 湯浅友識* 下池正彦
山本建次 清水正高

※ 現 宮崎県食品開発センター
食品開発部

Introduction

県内企業の支援体制強化を目的として、樹脂由来の異物分析等で使用頻度が高い FT-IR の利便性向上のために、従来解析が困難であった劣化樹脂の赤外吸収スペクトルライブラリを構築する。

Samples & Methods

- ① 市販の樹脂シート12種類及び樹脂ペレット16種類を各種劣化試験に供した後、FT-IRにより樹脂表面の赤外吸収スペクトルを測定した。
- ② 劣化樹脂表面のスペクトル変化について、変化の要因を考察した。
- ③ 樹脂表面のスペクトル変化が著しい試料を対象に、深さ方向の劣化の進行度や屋外暴露等に供した時間と劣化度との相関を評価した。
- ④ 取得したスペクトルや知見を基に、劣化樹脂ライブラリを構築した。

Table 1 劣化試験の条件

※ 促進劣化試験は、宮崎県木材利用技術センター所有の耐候性試験機を使用し JISK7350-1サイクルNo.9に準じた。

試験方法	試験期間
屋外暴露試験	3, 6, 12月
加熱試験 150℃	2, 7, 14日
加熱加湿試験 80℃90%	2, 14, 80日
促進劣化試験	350, 700, 1400時間



屋外暴露試験の様子

Result 1

劣化試験前後における樹脂表面のスペクトル変化の有無は、樹脂の種類や劣化条件により多様であった。

シート	屋外暴露	高温	高温加湿	促進劣化	備考(主な変化) ※ 酸化劣化のみ掲載
PE	×	○	×	700H	1730cm ⁻¹ 付近(C=O)↑ 1200cm ⁻¹ 付近(C-O)↑ 3400cm ⁻¹ 付近(OH)↑
PP	3M	×	×	350H	1730cm ⁻¹ 付近(C=O)↑ 3400cm ⁻¹ 付近(OH)↑
PA6	3M	2D	2D	350H	1730cm ⁻¹ 付近(C=O)↑
PC	12M	×	×	350H	1600cm ⁻¹ 付近付近(C=O, ヘンゲル)↑ 1730cm ⁻¹ 付近(C=O)↑ 3400cm ⁻¹ 付近(OH)↑ 3400cm ⁻¹ 付近(OH)↓
PETG	6M	14D	80D	350H	1700cm ⁻¹ 付近(C=O)↑ 3400cm ⁻¹ 付近(OH)↑ 1240cm ⁻¹ 付近(C-O-C)↓
PBT	6M	×	×	350H	1700cm ⁻¹ 付近(C=O)↑ 3400cm ⁻¹ 付近(OH)↑ 1240cm ⁻¹ 付近(C-O-C)↓
PVC	×	○	×	350H	1730cm ⁻¹ 付近(C=O)↑ 1620cm ⁻¹ 付近(C=C)↑ 3400cm ⁻¹ 付近(OH)↑ 680cm ⁻¹ 付近(C-H)↓
POM	×	14D	×	×	1730cm ⁻¹ 付近(C=O)↑ 3400cm ⁻¹ 付近(OH)↑ 1100cm ⁻¹ 付近(C-O-C)↓
PMMA	×	×	×	×	1730cm ⁻¹ 付近(C=O)↑ 3400cm ⁻¹ 付近(OH)↑ 970cm ⁻¹ 付近(C-H)↓
ABS	3M	○	2D	×	1730cm ⁻¹ 付近(C=O)↑ 3400cm ⁻¹ 付近(OH)↑ 970cm ⁻¹ 付近(C-H)↓
PEEK	3M	×	×	350H	1700cm ⁻¹ 付近(C=O)↑ 3400cm ⁻¹ 付近(OH)↑
PPS	3M	×	×	350H	1700cm ⁻¹ 付近(C=O)↑ 3400cm ⁻¹ 付近(OH)↑
PL	×	×	×	×	1720cm ⁻¹ 付近(C=O, 7öド付)↑ 1735cm ⁻¹ 付近(C=O, 7öド付)↓ 3400cm ⁻¹ 付近(OH)↑

Table 2 各劣化試験による赤外吸収スペクトルの変化の有無

Result 2

スペクトル変化の要因は、樹脂の酸化劣化を示唆するものがほとんどであったが、一部の樹脂 (PETG及びPA6等) からは加熱加湿による結晶性変化が示唆された。

2-1 PETG

光暴露の場合は酸化劣化によるスペクトル変化が見られたが、加熱加湿の場合は、PET結晶の晶出による変化が認められた。

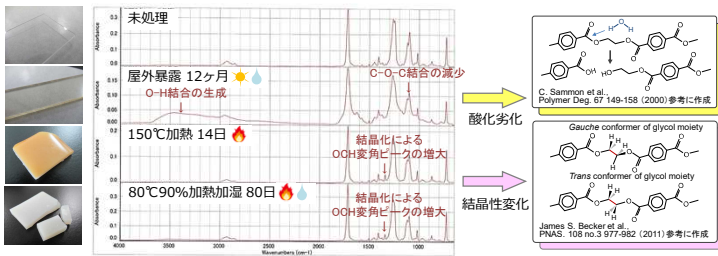


Fig. 1 PETGの外観と赤外吸収スペクトル変化

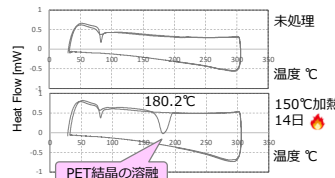


Fig. 2 PETGの示差走査熱量測定

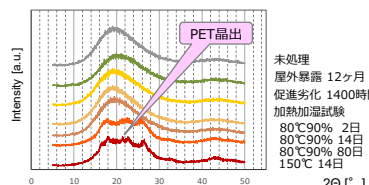


Fig. 3 PETGのX線回折分析

2-2 PA6

光暴露及び加熱のみの場合は酸化劣化によるスペクトル変化が見られたが、加熱加湿の場合は樹脂表面に晶出したPA6のオリゴマー結晶を示唆するスペクトル変化が認められた。

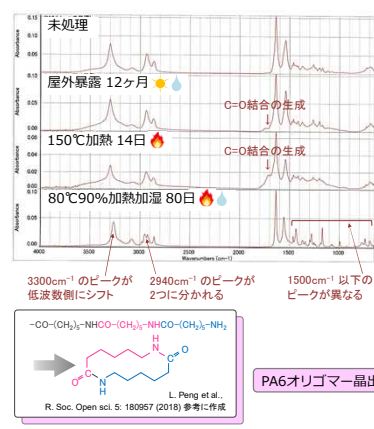


Fig. 4 PA6の赤外吸収スペクトル変化

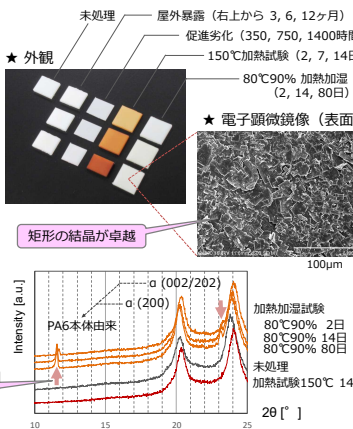


Fig. 5 PA6の観察及びX線回折分析

Result 3

劣化樹脂の取得スペクトルに基づいたライブラリを利用して暴露期間や加熱温度等の定量的評価を行うことは適切でない。

3-1 樹脂深さ方向に対する劣化の進行

樹脂表面に対する深さ方向の劣化の進行度合いは劣化の要因により異なる。

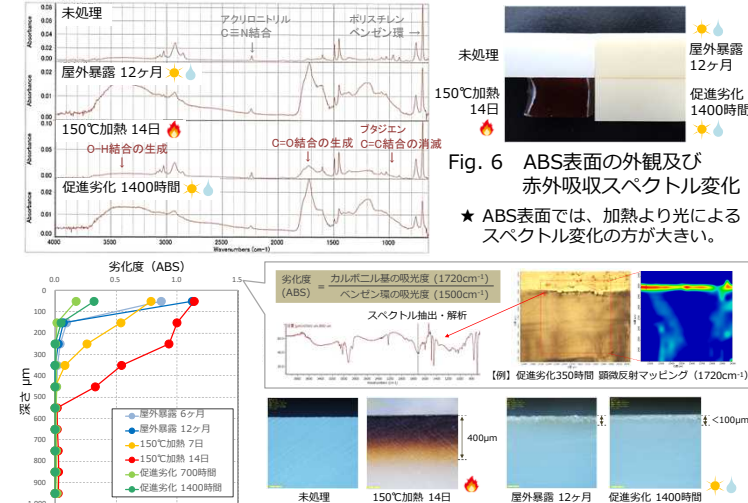


Fig. 7 ABS断面の外観及び赤外吸収分析による深さ方向の劣化度変化

3-2 露光時間に対する劣化の進行

特に屋外暴露について、露光時間に対する劣化度の直線性は担保されない。

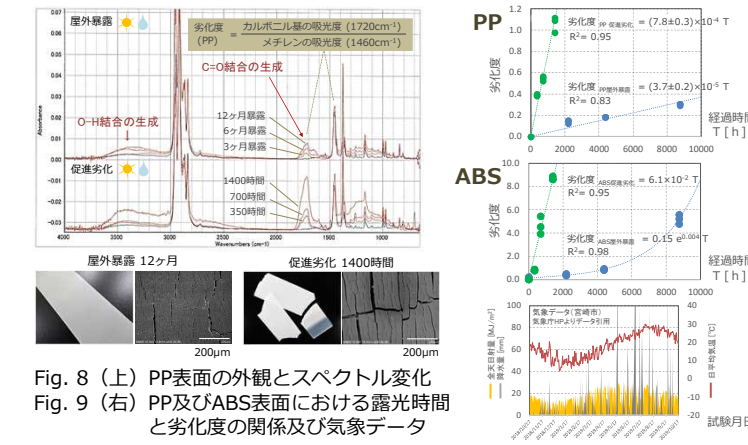


Fig. 8 (上) PP表面の外観とスペクトル変化
Fig. 9 (右) PP及びABS表面における露光時間と劣化度の関係及び気象データ

Summary

劣化樹脂ライブラリの構築により劣化樹脂の同定が可能となり、赤外吸収分析による企業支援強化に寄与できた。

樹脂の種類や劣化条件の違いにより、酸化劣化や結晶性変化に起因して多様に变化した赤外吸収スペクトルをライブラリに収録することができた。

研究と並行して令和元年9月から劣化樹脂ライブラリの運用を開始した。研究の進捗に応じてデータを更新しつつ、情報誌等により周知を行った。

劣化環境の定量的な評価 (暴露期間や加熱温度等) には適用できないなど、合理的な試験結果に基づいた企業支援を行うための重要な知見が得られた。

みやぎ技術情報誌 (No.159 2019年8月号) への情報掲載
設備利用等における周知のための試験室の掲示

機器分析に係る多くの皆様の御相談をお待ちしております!