

#### 劣化樹脂の赤外吸収スペクト ルライブラリの構築

山本建次 清水正高

※ 現 宮崎県食品開発センタ 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

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	高温高温	促進劣化	備考(主な変化) ※ 酸化劣化のみ掲載	ペレット	屋外暴露	高温	高温 高温	促進 劣化	備考(主な変化) ※ 酸化劣化のみ掲載
PE	×	O 2D	×	О 700Н	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=O) 个 1200cm <sup>-1</sup> 付近(C-O) 个 3400cm <sup>-1</sup> 付近(OH) 个	PE	×	O 2D	×	О 350H	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=0)个 1200cm <sup>-1</sup> 付近(C-0)个 3400cm <sup>-1</sup> 付近(OH)个
PP	O 3M	×	×	○ 350H	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=0) 个 3400cm <sup>-1</sup> 付近(OH) 个	PP	O 3M	O 2D	×	○ 350H	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=O)个 3400cm <sup>-1</sup> 付近(OH)个
PA6	O 3M	O 2D	O 2D	○ 350H	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=0)↑	PA6	O 3M	O 2D	×	O 350H	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=O)个
PC	O 12M	×	×	O 350H	1600cm <sup>-1</sup> 付近付近 (C=O, ペンゾフェノン型) 个 1730cm <sup>-1</sup> 付近 (C=O, カル本'ン酸型) 个 3400cm <sup>-1</sup> 付近 (OH) 个	PA11	○ 3M	O 2D	×	○ 350H	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=O)↑
PETG	0	•		0	1700cm <sup>-1</sup> 付近 (C=O) 个 3400cm <sup>-1</sup> 付近 (OH) 个	PA12	O 6M	O 2D	90D	○ 350H	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=O)个
PEIG	6M	14D	80D	350H	1240cm <sup>-1</sup> •1100cm <sup>-1</sup> 付近 (C-O-C) ↓	PA6,6	O 3M	O 2D	×	○ 350H	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=O)↑
PBT	O 6M	×	×	350H	1700cm <sup>-1</sup> 付近(C=O)↑ 3400cm <sup>-1</sup> 付近(OH)↑	PA6,12	O 12M	O 2D	×	O 350H	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=O)个
PVC	×	O 2D	×	О 350H	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=0) ↑ 1620cm <sup>-1</sup> 付近(C=C) ↑ 3400cm <sup>-1</sup> 付近(OH) ↑ 690cm <sup>-1</sup> 付近(C-Cl) ↓	PC	×	×	×	О 350H	1600cm <sup>-1</sup> 付近付近 (C=O, ペンゾフェノン型 1730cm <sup>-1</sup> 付近 (C=O, 加ホン酸型) 个 3400cm <sup>-1</sup> 付近 (OH) 个
POM	×	0 14D	×	×	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=O)↑ 3400cm <sup>-1</sup> 付近(OH)↑ 1100cm <sup>-1</sup> 付近(C-O-C)↓	PET	О 3М	×	×	О 350H	1700cm <sup>-1</sup> 付近(C=O)↑ 3400cm <sup>-1</sup> 付近(OH)↑ 1240cm <sup>-1</sup> •1100cm <sup>-1</sup> 付近(C-O-C)↓
PMMA	×	×	×	×		PMMA	×	×	×	×	
ABS	○ 3M	O 2D	×	О 350H	1730cm <sup>1</sup> 付近 (C=O) ↑ 3400cm <sup>1</sup> 付近 (OH) ↑ 970cm <sup>1</sup> 付近 (C=CH) ↓	ABS	О 3М	O 2D	×	О 350H	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=0)个 3400cm <sup>-1</sup> 付近(OH)个 970cm <sup>-1</sup> 付近(C=CH)↓
PEEK	O 3M	×	×	O 350H	1700cm·1付近(C=0)↑ 3400cm·1付近(OH)↑	AS	O 6M	×	×	○ 350H	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=O)个 3400cm <sup>-1</sup> 付近(OH)个
PPS	O 3M	×	×	○ 350H	1700cm <sup>-1</sup> 付近(C=0)↑ 3400cm <sup>-1</sup> 付近(OH)↑	PS	O 3M	×	×	○ 350H	1730cm <sup>-1</sup> 付近(C=O)个 3400cm <sup>-1</sup> 付近(OH)个
<凡例> ○/●…スペクトル変化あり(○:酸化劣化、●:結晶性変化による) ・変化が認められた最短の試験期間を付記 ×…スペクトル変化なし、一…激しい損傷により測定不可					EVA 12%	×	×	×	О 350H	1720cm <sup>-1</sup> 付近 (C=O, アルデヒド・ケトン) ↑ 1735cm <sup>-1</sup> 付近 (C=O, アセテート) ↓ 3400cm <sup>-1</sup> 付近 (OH) ↑	
・備考欄の主な変化では、吸収ビークの生長を↑、端袞を↓と記載 Table 2 各劣化試験による赤外吸収						EVA 25%	×	×	×	О 350H	1720cm <sup>-1</sup> 付近 (C=0, アルデヒド・ケトン) ↑ 1735cm <sup>-1</sup> 付近 (C=0, アセテート) ↓ 3400cm <sup>-1</sup> 付近 (OH) ↑

# スペクトルの変化の有無

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**

**2-2 PA6** 

未処理

屋外暴露 12ヶ月 🍁

150℃加熱 14日 👌

80℃90%加熱加温 80日 🐴

クが

-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-NHCO-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-NHCO-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-NH

H L. Peng et al., R. Soc. Open sci. 5: 180957 (2018) 参考に作成

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。

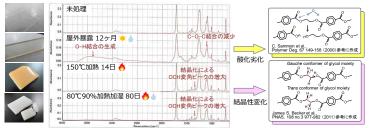
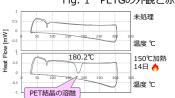


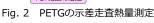
Fig. 1 PETGの外観と赤外吸収スペクトル変化

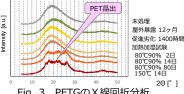


C=O結合の生成

C=O結合の生成

PA6オリゴマー晶出





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

矩形の結晶が卓越

PA6本体由来

(200)

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. 3 PETGのX線回折分析

屋外暴露(右上から 3, 6, 12ヶ月)

促進劣化(350,750,1400時間) - 150℃加熱試験(2, 7, 14日)

80℃90% 加熱加湿 (2, 14, 80日)

★ 電子顕微鏡像(表面)

加熱加湿試験

未処理

2θ [° 1

80°C90% 14⊟ 80°C90% 80⊟

加熱試験150℃ 14日

# **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。 

### 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。

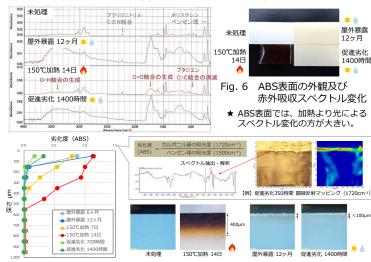
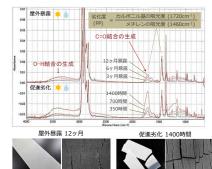
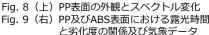


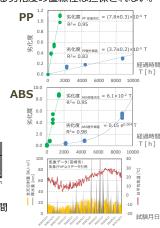
Fig. 7 ABS断面の外観及び赤外吸収分析による深さ方向の劣化度変化 ★ ABSの深さ方向では、光より加熱によるスペクトル変化の方がより深く進行した。

#### 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。







## 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 多様に変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、



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



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