

金属材料・樹脂材料における不具合シミュレーションとデータ解析に関する研究 (第5報)

— 加熱劣化させた樹脂材料の結合状態に関する解析・評価 —

材料科 吉岡正行* 田光伸也 植松俊明
是永宗祐

Simulation and Data Analysis of the Failure of Metals and Plastics (5th Report)

— Analysis and Evaluation of Chemical-Bonding State of Thermo Plastic Materials deteriorated by Heating —

Masayuki Yoshioka, Shinya Tako, Toshiaki Uematsu
and Sosuke Korenaga

1. はじめに

平成22年度に、外観・触感からはダメージを負ったことがわからない程度の弱い条件で紫外線を照射した各種樹脂材料について、赤外分光分析 (以下IR分析) や熱分析 (DSC等) で微妙な結合状態変化・構造変化を捉えることができるかについて検討した¹⁾。

本報告では平成22年度とは逆に、熱ダメージによって黒色化・黒褐色化してしまった樹脂材料について、IR分析によってどこまで特定・判定できるかについて検討を試みたので報告する。

2. 方法

2. 1 試料

依頼・相談で持ちこまれたり、取扱う機会の多い樹脂の中から、PE (ポリエチレン)、PP (ポリプロピレン)、POM (ポリオキシメチレン; ポリアセタール)、PC (ポリカーボネート)、PA6-6 (ポリアミド6-6)、PBT (ポリブチレンテレフタレート) の6種 (の成形用ペレット) について、加熱処理とIR分析を実施した。

2. 2 実験方法

PE、PP、POMといった比較的低融点の樹脂については150°C~300°Cの間で、またPC、PA6-6、PBTの耐熱性樹脂については200°C~400°Cの間の任意の温度に設定した電気炉でそれぞれ2h・4hずつ加熱処理し、ダメージを与えた。

2. 3 分析装置

分析・解析装置には以下を用いた。

- ・フーリエ変換赤外分光分析装置 FT/IR-4200、IRT-3000 (日本分光(株)製)

3. 結果と考察

図1に、任意の温度・時間で加熱処理したPEの外観とIRスペクトル (赤外吸収スペクトル) を示す。

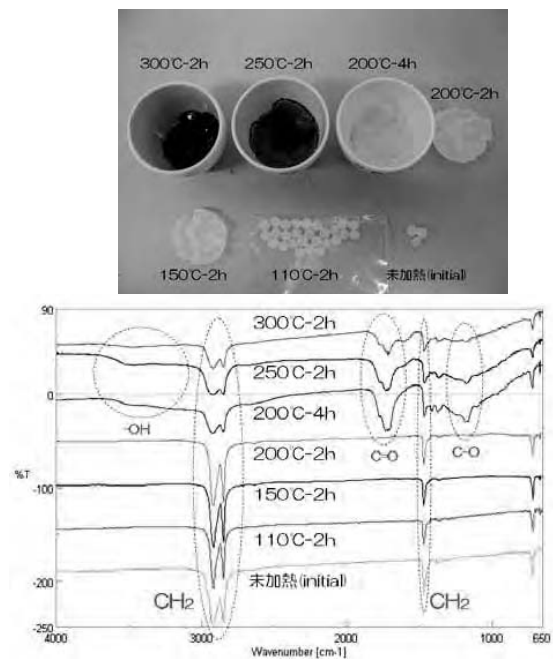


図1 加熱処理したPE樹脂の外観と赤外吸収スペクトル

200°C-4hから外観的には褐色を呈し始めるとともに、IRスペクトルでもそれに対応して酸化を示唆する-C-O、-C=O (O=C=O) といった結合・官能基の存在に由来する若干ブロードな吸収ピークが現

*) 現 技術支援担当

【ノート】

れ始める。

ここで最も特異的なのは、300°C-2hの熱ダメージを受けても、PEの特徴である3000~2800cm⁻¹のCH₂（メチレン基）の逆対称伸縮振動・対称伸縮振動に由来する、2本の明確に分離された吸収ピークが残っていることである。

この結果によって、完全に炭化（黒化）してしまった場合を除き（つまり黒褐色化・褐色化までの状態であれば）、元々の材料がPEであることを特定できる可能性が示唆された。

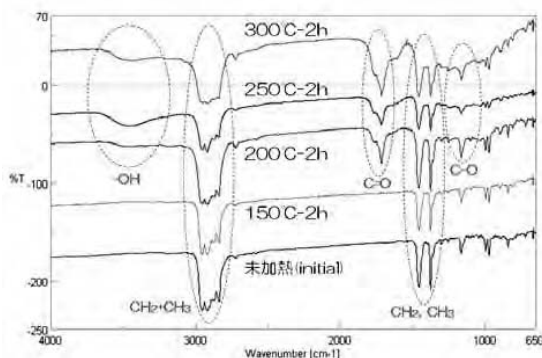


図2 加熱処理したPP樹脂の赤外吸収スペクトル

図2は、PEと同様に加熱処理したPPのIRスペクトルである。PEとの共通点は、200°C-2h辺りから-C=O (O=C=O) の吸収ピークが顕著に現れ始めることと、3,000~2,800cm⁻¹にPPの特徴であるCH₂・CH₃由来の2本ずつのピーク4本からなるブロードなピークが残っていることである。

PEと異なる点は、-OH（水酸基）の吸収強度が顕著なことと、-C-Oの吸収が目立たないことである。分子構造的には似ているように思えるPEとPPであるが、熱による結合状態の変化のメカニズムは異なる点が多いことが推察された。

図3には、PCのIRスペクトルを示す。300°C-2h

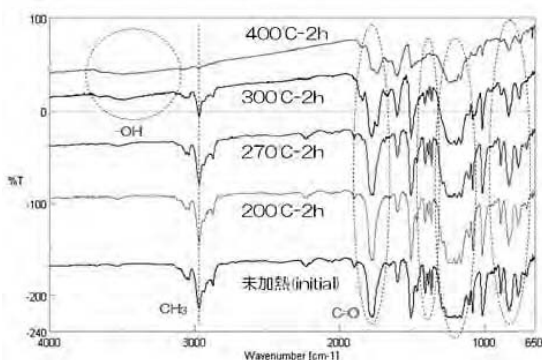


図3 加熱処理したPC樹脂の赤外吸収スペクトル

程度までの熱ダメージであれば波形全体の様子もあまり変わらず（外観的には真っ黒であるが）、さらに400°C-2hであってもPCであることを特定するのに十分な波形的特徴を残していることがわかる。

PCは一般に高湿度・溶剤存在下で顕著な外観変化や強度低下を示すという樹脂であるが、低湿度雰囲気での耐熱性は優れていることが見て取れる。

図4に、興味深いPA6-6のIRスペクトルを示す。こちらもPC同様350°C-2h程度までの加熱であれば波形全体の変化は見られないが、400°Cでドラスティックにブロード化する。また-CN（ニトリル）基と思われる吸収が2,200cm⁻¹に現れる。

これまで、見た目は真っ黒、IRスペクトルもブロードということであれば、元の樹脂の同定は困難であった。今回、本データを取得したことにより「ブロード化の特徴・傾向」を把握できたことから、今後、黒褐色異物がPAであることを特定できる可能性はあると考える。今回の試みの大きな目的のひとつがここにある。

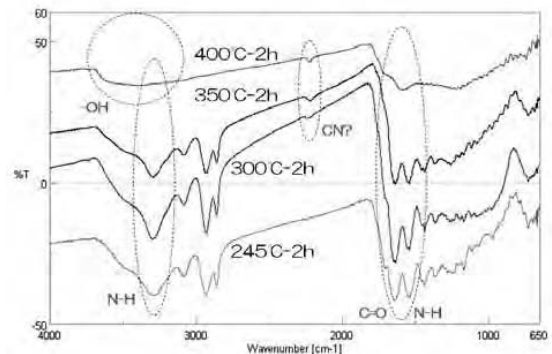


図4 加熱処理したPA6-6樹脂の赤外吸収スペクトル

4. まとめ

樹脂材料の熱ダメージについて検討した結果、「かなり焦げても」元の樹脂の特定が可能であることがわかった。今後の異物分析に役立てたい。

参考文献

- 1) 吉岡正行他：金属材料・樹脂材料における不具合シミュレーションとデータ解析に関する研究（第3報）—樹脂材料の紫外線劣化に関する解析・評価—, 静岡県工業技術研究所研究報告, 第4号, 212-213 (2011).