種々の高分子材料の広域分光分析とデータベース化に関する研究

谷田幸宏*1

倉 橋 直 也*2

渡部宏典*2

藤 河 佑 衣*3

[要 旨]

市販されている高分子材料について、代表的な劣化要素(熱・紫外線・薬品・温水)により 試験した。その上で、当センターが保有する各種分光分析機器を用いて反射スペクトルを取得 し、広波長域(波数:42 cm⁻¹~50000 cm⁻¹)で種々の劣化による影響について検証した。そ の結果、一部の樹脂については、赤外分光以外の領域でスペクトルが変化し、劣化の影響が認 められた。

また、本研究で取得した測定データの一部は当センターでデータベース化し、一般公開する ことで、参考データとして利用してもらうこととしている。

1 はじめに

我々の生活の中では多くの高分子材料が利用 されており、近年の研究でそれらの力学特性、熱 特性、耐薬品性、耐候性等の材料特性が飛躍的に 向上してきた。

しかしながら、それらは有機材料であるため、 時を経るにつれて少しずつ劣化して本来備えているべき機能が失われたり、急激に強度が低下して 大事故につながる場合がある。それゆえ、それら の劣化度を予測し、耐久性を評価することが重要 となる。この劣化度を予測するため、これまでに 力学試験及び熱測定が行われてきたが、どちらの 手法においても内部構造の劣化度を示すものでは ないため、耐久性の評価には不十分であった。¹⁾

内部構造の劣化過程を調べるには赤外分光に よる分光分析が主流であるが、添加物の影響等に より分析が実施できない場合は代替手段が必要と なる。 そこで、本研究では赤外光以外での分光分析 (紫外・可視分光、テラヘルツ分光)を実施し、 劣化による影響を従来にない広波長域の視点から 分析して、劣化分析の代替手段と成り得るかを検 討するとともに、取得した広波長域スペクトルに ついてはデータベース化したうえで一般に提供す ることを目的とした。

2 実験方法

2. 1 試験片

一般的に使用される高分子材料(熱可塑性樹脂)として ABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン)、PE(ポリエチレン)、PA(ポリアミド)、PP(ポリプロピレン)、PC(ポリカーボネート)、PVC(ポリ塩化ビニル)、PMMA(ポリメタクリル酸メチル)、POM(ポリアセタール)を選定した。

試験片は市販のシートから切り出して図1のとおり機械加工し、各種試験を進めた。

- *1 企画連携課 主任
- *2 基盤技術課 副主査
- *3 応用技術課 技師

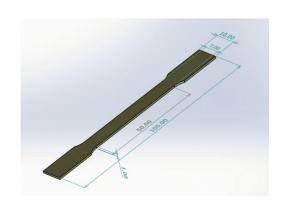


図1 試験片形状と寸法

2. 2 劣化促進試験

劣化促進試験は温水、紫外線、酸(HC1)、アルカリ(NaOH)の4種について、各種劣化促進試験ともに120時間、480時間、960時間、1200時間の4つの条件で実施した。劣化試験、試験時間毎に試験片を5本用意し、試験時間毎に取り出し、2.3節、2.4節で述べる測定を実施した。

各劣化促進試験の手法は以下に述べるとおり である。

2. 2. 1 温水劣化試験

温水による劣化試験は、ポット(タイガー魔 法瓶製 PDR-G1)を用いて、90℃一定に保温した 温水中に試験片を沈め、試験を進めた。

2. 2. 2 紫外線劣化試験

紫外線による劣化は、耐候性試験機(岩崎電気製キセノンウェザーメータ XER-W75)を用いて、下表の条件にて試験を進めた。試験片はテープで両端を固定し、照度 180W/m²、槽内温度及び湿度は63℃50%Rhに設定した。

2. 2. 3 酸 (HCI) 劣化試験

酸 (HC1) による劣化試験は、塩酸 (HC1) 1M を用意し、200mL のビーカーを満たして試験片を 浸漬した。長時間の試験時間で溶液が蒸発しない ように時計皿にて蒸発を抑止した。

2. 2. 4 アルカリ (NaOH) 劣化

アルカリ (NaOH) による劣化試験は、水酸化ナトリウム (NaOH) 1M を用意し、200mL のビーカーを満たして試験片を浸漬した。長時間の試験時間中に溶液が蒸発しないよう時計皿にて蒸発を抑止した。

2. 3 高分子材料の劣化測定

2. 3. 1 破断強度の測定

引張試験は、万能材料試験機(インストロン製 68TM-30E2F2型)を用いて、クロスヘッド速度を 10mm/min として実施した。試験結果は、試験 片 5 本について破断までの最大強度及び破断伸び に関する平均値及び標準偏差を用いた。

2. 3. 2 DSC 測定

DSC 測定は示差走査熱量計(島津製作所製DSC-60Plus)を用いた。一定温度までの昇温速度は 10°C/min、流量 50mL/min の窒素雰囲気下で行った。サンプルは試験片表面を削り出したものを使用した。サンプル量は 2~3mg とした。サンプルは結晶性樹脂を対象として測定した融点を比較することで劣化の評価を行った。

2. 3. 3 色差測定

試験片表面の色の変化を測色色差計(日本電色工業(株)製 SQ-2000)により測定した。測定径を 10.0 mm とし、SCI 方式で測定した。評価は L*a*b*表色系で行い,照射時間毎に L* (+L*は白方向,-L*は黒方向を表す指標),a* (+a*は赤方向,-a*は緑方向を表す指標),b* (+b*は黄方向,-b*は青方向を表す指標)を測定して、照射前の試験片との差($\Delta L*$, $\Delta a*$, $\Delta b*$)を求め、 $\Delta L*$, $\Delta a*$, $\Delta b*$ から計算される色差($\Delta E*$ ab)

を求めた。なお、半透明である 高分子材料に関しては測定面と反対の面に白色のシートを密着させて測定した。測定は、1 試験片あたり 1 箇所測定し、5 本測定した平均値を算出した。

2. 4 波長毎の分光測定

2. 4. 1 テラヘルツ分光

テラヘルツ分光には、テラヘルツ分光・イメージング解析システム(アドバンテスト製TAS7500TS)を用いた。分光配置は反射モードとし、測定条件は周波数分解能 3.8GHz、積算数は2,048回に設定した。

2. 4. 2 赤外分光

赤外分光には、フーリエ変換赤外分光光度計 (島津製作所製 IRPrestige-21) を用いた。測定 方法は顕微反射法及び全反射測定法 (ATR 法) と し、測定条件は分解能 4cm⁻¹、積算数 40 回に設定 した。

2. 4. 3 紫外·可視分光

紫外・可視分光には、紫外可視近赤外分光光 度計 (日本分光(株)製 MSV5200 DGK) を用いた。 測定方法は、顕微反射法とし、測定条件は分解能 18cm⁻¹、積算数1回に設定した。

3 実験結果

3. 1 劣化の確認

3. 1. 1 外観

劣化試験前後における試験片の外観を図2~ 図6に示す。温水劣化後及び紫外線劣化後の試料 は外観が変化していることが目視で確認できるが、 酸劣化後及びアルカリ劣化後の試料については、 外観の変化を確認できなかった。

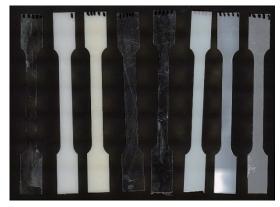


図2 劣化前

(左から PMMA、POM、ABS、PVC、PC、PE、PA、PP)

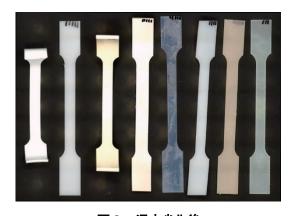


図3 温水劣化後

(左から PMMA、POM、ABS、PVC、PC、PE、PA、PP)

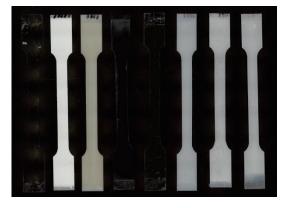


図4 紫外線劣化後

(左から PMMA、POM、ABS、PVC、PC、PE、PA、PP)

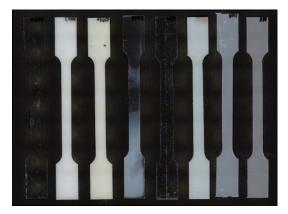


図5 酸(HCI)劣化後

(左から PMMA、POM、ABS、PVC、PC、PE、PA、PP)

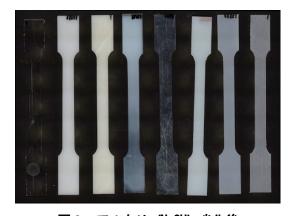


図6 アルカリ (NaOH) 劣化後

(左から PMMA、POM、ABS、PVC、PC、PE、PA、PP)

3. 1. 2 強度

各種試験片の破断強度を測定した結果を図7~10に示す。温水浸漬によりABS、PVCは120時間で破断強度が低下した一方でPE、PMMA、POMは破断強度の低下は見られなかった。紫外線暴露によりすべての樹脂において120時間以降で破断強度が低下する傾向を示した。塩酸溶液への浸漬によりPA、PP、PC、PMMAの破断強度の低下がみられた。アルカリ溶液への浸漬によりPPのみに破断強度の低下が見られた。

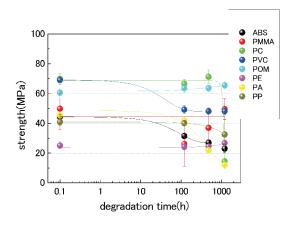


図7 温水が破断強度に及ぼす影響

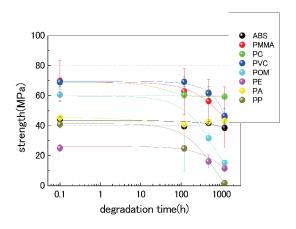


図8 紫外線が破断強度に及ぼす影響

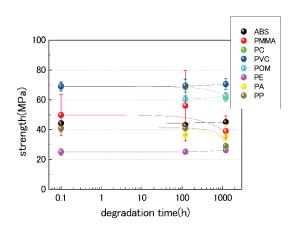


図9 酸が破断強度に及ぼす影響

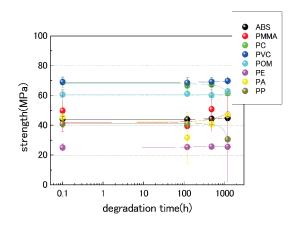


図10 アルカリが破断強度に及ぼす影響

3. 1. 3 色差

試験片表面の色を測定した結果を図11~ 14に示す。温水浸漬によりPA、PVC、PCの変退色が大きくなる傾向が示された。紫外線暴露及び酸性溶液への浸漬ではPVCのみに変退色の進行が見られた。一方で、アルカリ溶液への浸漬ではいずれの樹脂も変退色は確認されなかった。

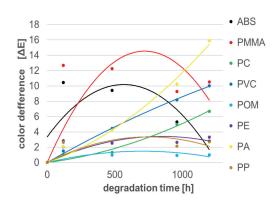


図11 温水が変退色に及ぼす影響

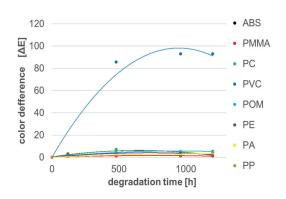


図12 紫外線が変退色に及ぼす影響

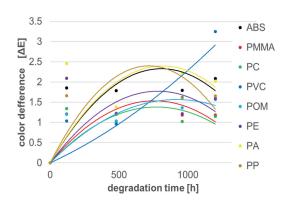


図13 酸が変退色に及ぼす影響

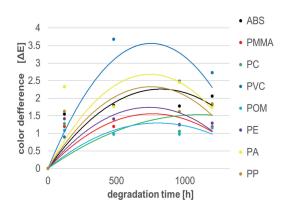


図14 アルカリが変退色に及ぼす影響

3. 1. 4 融点

温水浸漬により PA、POM の融点の低下が見られた。紫外線暴露では温水浸漬と同様に PA、POM に加えて PP についても融点が低下する傾向を示した。酸性溶液及びアルカリ溶液への浸漬では POM のみにわずかに融点の低下が確認された。

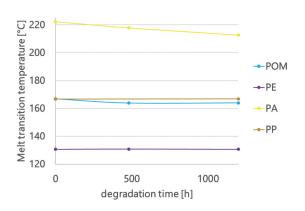


図15 温水が融点に及ぼす影響

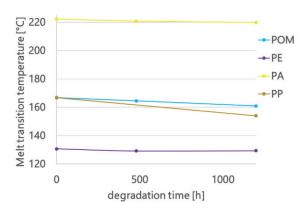


図16 紫外線が融点に及ぼす影響

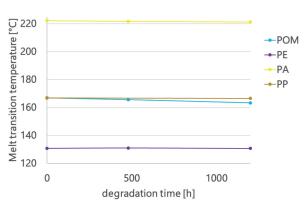


図17 酸が融点に及ぼす影響

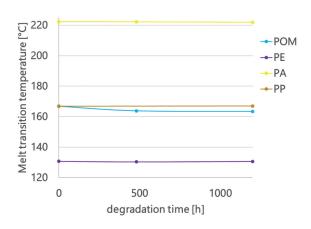


図18 アルカリが融点に及ぼす影響

3. 2 波数毎の分光分析結果

各劣化促進試験により破断強度等の劣化が確認 された樹脂における波数帯毎の分光分析結果を図 19~図30に示す。

3. 2. 1 温水浸漬した ABS のスペクトル

浸漬時間の増加に伴い、テラヘルツ帯では反射率が 率が低下し、近赤外・可視・紫外帯では反射率が 高くなる傾向を示した。一方で、中赤外帯では酸 化劣化の指標となる 1600cm⁻¹付近のカルボニル基 に由来するピーク²⁾ が ABS 固有のピークに干渉 しており、変化が確認されなかった。これまでに 頻用されてきた中赤外帯で評価できなかった劣化 条件において、テラヘルツ帯や近赤外・可視・紫 外帯の分光分析によって評価できる可能性が示さ れた。

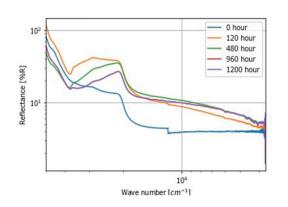


図 1 9 近赤外・可視・紫外帯におけるスペク トル(反射法)

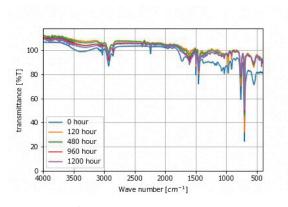


図20 中赤外帯におけるスペクトル(ATR法)

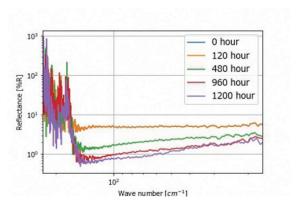


図21 テラヘルツ帯におけるスペクトル(反射法)

3. 2. 2 紫外線照射した POM のスペクトル

温水浸漬した ABS のスペクトルと同様にテラヘルツ帯では反射率が低下し、近赤外・可視・紫外帯では反射率が高くなる傾向を示した。また、中赤外帯では浸漬によりカルボニル基の吸収が確認された。テラヘルツ帯、中赤外帯、近赤外・可視・紫外帯いずれの波長帯でも劣化によるスペクトルの違いが確認された。

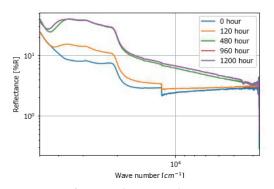


図22 近赤外・可視・紫外帯におけるスペク トル(反射法)

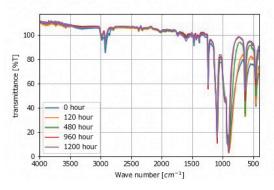


図23 中赤外帯におけるスペクトル(ATR法)

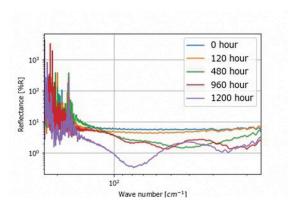


図24 テラヘルツ帯におけるスペクトル(反射法)

3. 2. 3 塩酸浸漬した PA のスペクトル

テラヘルツ帯及び近赤外・可視・紫外帯では反射率の変化は見られなかった。また、中赤外帯においても PA 固有のピークがカルボニル基のピークに干渉していたため変化は見られなかった。

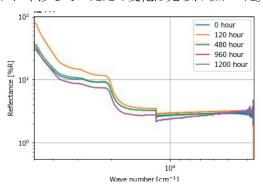


図25 近赤外・可視・紫外帯におけるスペク トル(反射法)

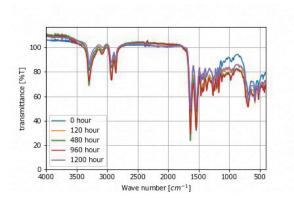


図26 中赤外帯におけるスペクトル (ATR法)

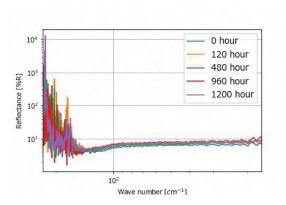


図27 テラヘルツ帯におけるスペクトル(反射法)

3. 2. 4 アルカリ浸漬した PP のスペクトル

テラヘルツ帯及び近赤外・可視・紫外帯では反射率の変化が見られなかった。一方で、中赤外帯ではわずかにカルボニル基の吸収が確認された。

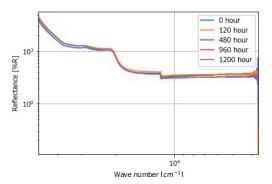


図28 近赤外・可視・紫外帯におけるスペク トル(反射法)

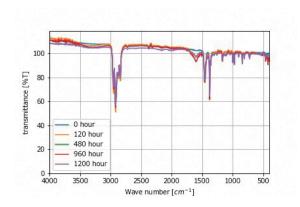


図29 中赤外帯におけるスペクトル(ATR 法)

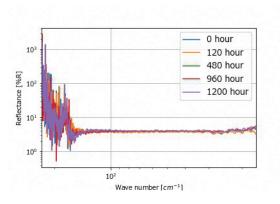


図30 テラヘルツ帯におけるスペクトル(反射法)

4 まとめ

- ① 紫外線への暴露及び温水浸漬では顕著に樹脂の劣化が生じたが、酸及びアルカリへの浸漬による有意な劣化は生じなかった。
- ② 原因について現時点で不明ではあるものの、 ABS など一部の樹脂については赤外分光 法以外の分光手法によって劣化を判別し得 ることを示した。

(参考文献)

- 1) 本間精一、プラスチック製品の強度設計と トラブル対策 - 改訂増補版- 、2018
- (2) 菊池巧二,福山達也,関井康雄:電気学会論 文誌,121,1 (2001)