

金属-ガス-ポリマー接触界面での新しいタイプの 成形不具合に関する解析技術の開発

熊澤直人・恩田紘樹*・和田智史*・鈴木 崇**

The development in analysis method of molding defect enhanced on metal-gas-polymer surface
Naoto KUMAZAWA, Kouki ONDA, Satoshi WADA, and Takashi SUZUKI

シリカ担持 Fe 試料 (Fe/SiO₂) 及び Ni 試料 (Ni/SiO₂) とポリブチレンテレフタレート (PBT) を 260°C、280°C 及び 300°C で接触させた結果、PBT 単独の場合と比較して PBT からの水素引抜き及び主鎖切断による C₁~C₄ 炭化水素の生成が促進され、また、実成形温度域である 260°C から 280°C にかけては水素引抜きが優先的に起きた。さらに、PBT の主鎖切断により生成すると考えられる dibut-3-enyl terephthalate 量も、280°C で Fe/SiO₂、Ni/SiO₂ と接触させたとき 1.9 倍および 1.8 倍に増加した。このように PBT 残さ表面物質で主鎖骨格を含む低分子量物質が確認されたことから、Fe や Ni との接触界面で PBT の主鎖切断が促進されたことが示唆された。

キーワード：PBT、金属による分解促進、ニッケル、鉄、触媒

When poly(butylene terephthalate)(PBT) was contacted with Fe/SiO₂ and Ni/SiO₂ specimens at 260 °C, 280 °C and 300 °C, generation of hydrogen and light hydrocarbons like C₁~C₄ was promoted relative to the case in the absence of these silica supported metal specimens. Particularly, generation of hydrogen was preferentially recognized on these specimens around 260 °C ~ 280 °C. Upon contacting PBT with Fe/SiO₂ and Ni/SiO₂ specimens, dibut-3-enyl terephthalate caused by scission of PBT chain was increased 1.8 ~ 1.9 fold as much as that in the case using PBT alone. It was inferred from these results that scission of PBT chain was activated on the surface of Fe and Ni.

Keywords : PBT, metal assisted decomposition, nickel, iron, catalyst

1 緒 言

国内のプラスチック成形加工現場では、様々な製品の微細化や複雑形状化により、ガス焼けが起りやすくなっている¹⁾。一般的にガス焼けは、断熱圧縮やせん断発熱に伴う樹脂の燃焼により引き起こされると考えられてきた²⁻⁴⁾。一方、これまでに我々は Fe や Ni といった金属種とポリブチレンテレフタレート (PBT) の接触界面において PBT の分解が促進され、燃焼によらない新しいタイプの変色が起こることを報告してきた^{5, 6)}。本報では金属と接触させた PBT 表面より生成したガスや残さ表面物質を分析し、金属-ガス-樹

脂の接触界面で起こる PBT の分解挙動について樹脂の化学的変化の観点から検証した。

2 実 験

2.1 高分散型金属試料の調製

シリカ (SiO₂, Silica Gel60、比表面積 410m²/g、Merck 製) を電気炉 (FO-300、ヤマト科学製) で 500°C で 2 時間焼成した。仕上がりの試料重量基準で Fe が 10wt% 含有されるよう、硝酸鉄 (Ⅲ) 九水和物 (Fe (NO₃)₃・9H₂O、試薬特級、和光純薬製) をイオン交換水に溶解させた。これにイオン交換水を加え、飽和吸水量の約 1.2 倍容の硝酸鉄水溶液を調製した。この水溶液を

予め焼成した所定量の SiO_2 に含浸して1時間静置し、得られたスラリーをロータリーエバポレーターに移して 50°C に加温しながらアスピレーターで減圧乾燥した。その後、石英製炉心管に移して横型管状電気炉 (KTF-30N、光洋製) で空気を約 $200\text{ml}/\text{min}$ で通気しながら 500°C で2時間焼成し、 SiO_2 担持 Fe 試料 (Fe/ SiO_2) の前駆体を得た。 SiO_2 担持 Ni 試料 (Ni/ SiO_2) の前駆体の調製には、出発物質に硝酸ニッケル六水和物 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、試薬特級、和光純薬製) を用い、Fe/ SiO_2 と同様の手順で調製した。

2.2 PBT の接触分解実験

図1に、接触分解実験に用いた閉鎖循環系反応装置を示す。ポリブチレンテレフタレート (PBT) (#2000-ジュネラルミックスナチュラル、日本ポリプロ製) 0.5g を精秤し、ガラス製ベッセルの枝管部分に充填した。次に反応装置の反応床に高分散型金属試料前駆体

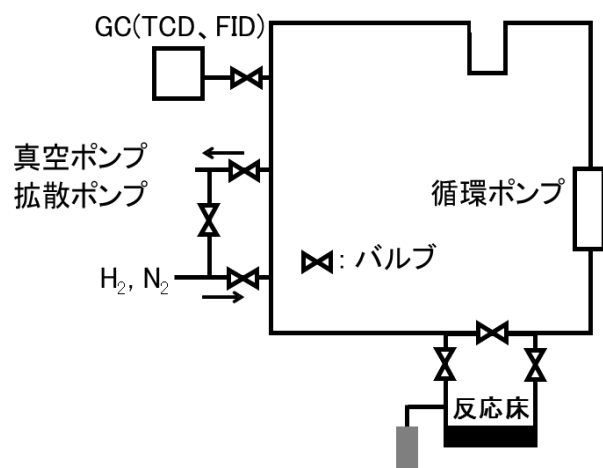


図1 閉鎖循環系反応装置の模式図

を 0.05g 充填して 500°C に昇温後、水素を系内に 33.3kPa となるように導入し、1時間還元した。真空下で室温まで冷却し、PBTを反応床に移した後、窒素を系内に 13.3kPa となるように導入し、所定の温度まで昇温して30分保持し、接触分解を行った。この間、サンプリングポートから系内ガスをサンプリングし、分析した。

2.3 分解生成ガス分析

水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンの分析には $3\text{mm}\phi$ (*i.d.*) $\times 3\text{m}$ の SUS 管に Unibeads-C (80/100mesh、GL Science 製) を充填した分離カラムを取付けた TCD-GC (島津 GC-8APT、島津製作所製) を用い、オープン温度は 50°C から 80°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 炭化水素の分析には $3\text{mm}\phi$ (*i.d.*) $\times 4\text{m}$ の SUS 管に Unipack-S (100/150mesh、GL Science 製) を充填した分離カラムを取付けた FID-GC (GC9A、島津製作所製) を用い、 50°C から 150°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ でオープン温度を昇温した。なお、キャリアガスにはいずれもアルゴンを用い、通気量は $50\text{ml}/\text{min}$ で通気した。

2.4 PBT 残さ表面物質の分析

PBT 接触分解実験後の残さ表面物質を熱分解装置 (フロンティア・ラボ製、EGA/PY-3030D) を用いて 300°C で 0.2 分加熱処理した際の分解生成ガスをガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS) (Agilent technology 製、7890B) を用いて定性分析した。GC カラムには Ultra ALLOY 5 ($30\text{m} \times 250\mu\text{m} \times 0.25\mu\text{m}$ 、フロンティア・ラボ製) を用い、昇温条件は 40°C (2min) $\rightarrow 20^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 300^\circ\text{C}$ (13min) とした。また、注入口温度は 300°C 、スプリット比は $50:1$ とした。

PBT の主鎖切断では、図2に示す様にエステ

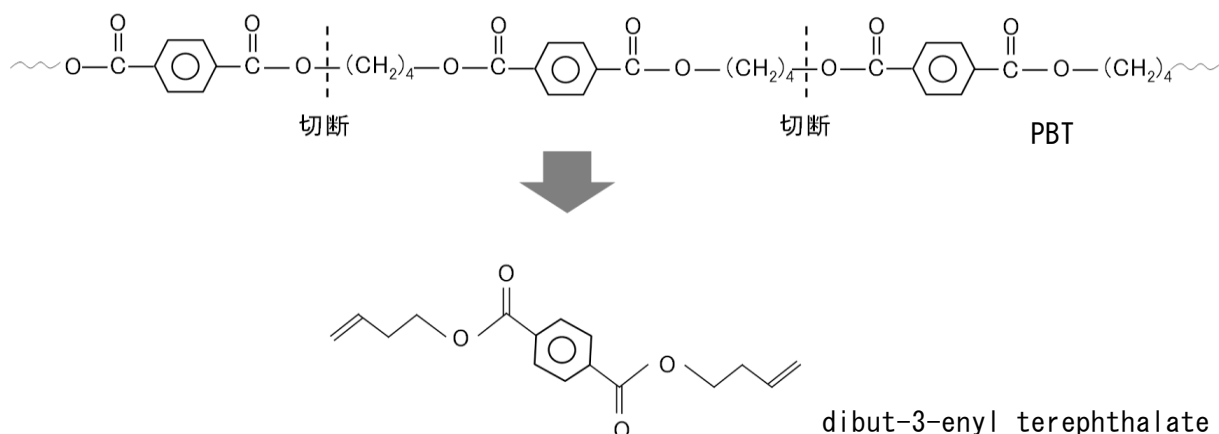


図2 PBT の主鎖切断による dibut-3-enyl terephthalate の生成

ル結合が切断されて dibut-3-enyl terephthalate が生成する⁷⁾。そのため、本研究ではこれを指標物質として、主鎖切断の程度を比較した。

3 結果及び考察

3.1 分解生成ガス分析

金属接触下における樹脂からの分解生成ガス量について検証するため、PBT 単独及び Fe/SiO₂、Ni/SiO₂ と接触させた PBT (以下、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂) を窒素雰囲気下、260℃、280℃及び 300℃で 30 分保持した結果、発生した分解生成ガス量を図 3 に示す。PBT 単独の場合、260℃、280℃及び 300℃における分解生成ガス量はそれぞれ 0.6μmol、3.3μmol 及び 5.4μmol だったのに対し、PBT+Fe/SiO₂ ではそれぞれ 7.2μmol、9.9μmol 及び 17.7μmol、PBT+Ni/SiO₂ ではそれぞれ 10.5μmol、13.2μmol 及び 33.3μmol だった。

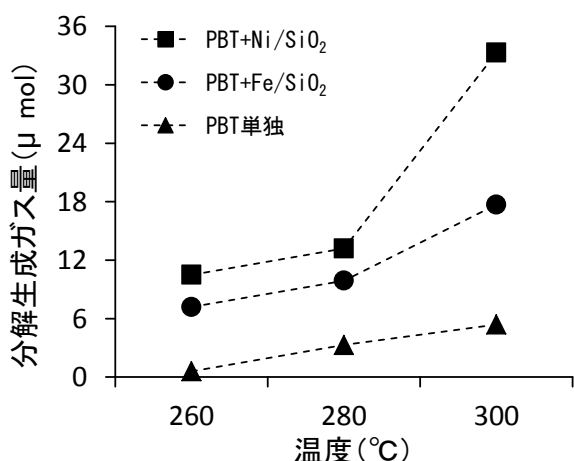


図 3 種々の温度における PBT 単独、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂ の分解生成ガス量

このように、分解生成ガス量は PBT 単独く PBT+Fe/SiO₂<PBT+Ni/SiO₂ の順で多く、260℃から 300℃の温度範囲では金属接触下で PBT の分解が促進され、また、Fe と比較して Ni の分解能は高いことが示唆された。

3.2 分解生成ガスの成分分析

PBT からの水素引抜きにより分解生成ガスに占める水素量が、また、主鎖切断により C₁~C₄ 炭化水素量が増加すると考えられる。図 4 には各温度における分解生成ガス中の水素及び C₁~C₄ 炭化水素量を示す。PBT 単独ではいずれの温度でも水素は検出されず、C₁~C₄ 炭化水素生成量は 260℃、280℃及び 300℃でそれぞれ 0.6μmol、0.9μmol 及び 1.8μmol だった。これに対し、PBT+Fe/SiO₂ では、水素量は 260℃、280℃及び 300℃でそれぞれ 6.9μmol、8.1μmol 及び 9.0μmol であり、C₁~C₄ 炭化水素量はそれぞれ 0.3μmol、1.8μmol 及び 7.2μmol だった。さらに PBT+Ni/SiO₂ では水素量が 260℃、280℃及び 300℃でそれぞれ 7.5μmol、7.8μmol 及び 18.3μmol であり、C₁~C₄ 炭化水素量はそれぞれ 0.9μmol、2.1μmol 及び 7.8μmol だった。

このように、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂ において種々の温度で水素の生成が見られたことから、PBT からの水素引抜きは金属との接触により引き起こされたことが示唆された。さらに、260℃から 280℃にかけて、C₁~C₄ 炭化水素量は金属接触下で多少増加したものの、金属の有無により大きな差異が見られなかったのに対し、水素量は金属接触下で大幅に増加したことから、金属との接触により PBT からの水素引抜きが優先的に起きたことが示唆された。

また、280℃から 300℃にかけて、PBT+

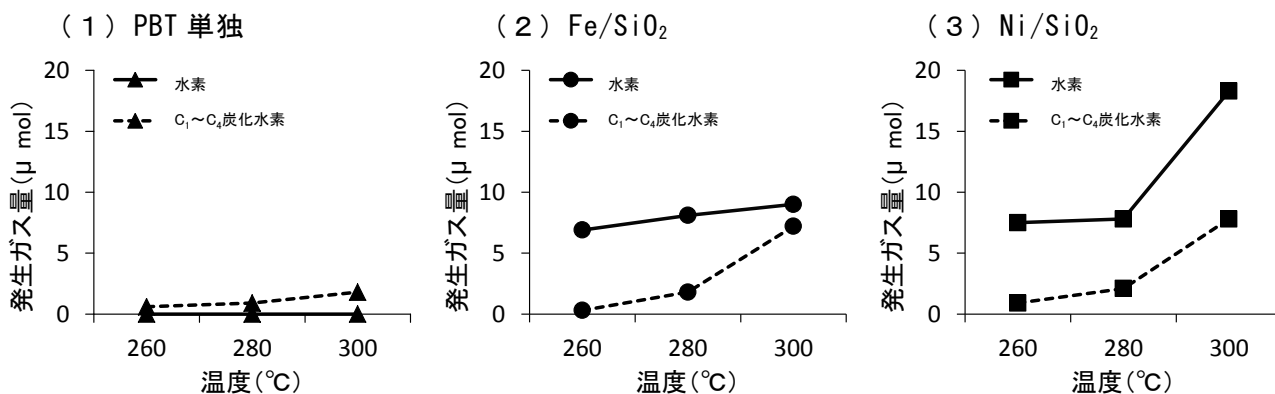


図 4 種々の温度で生成した分解生成ガス中の水素量 (実線) 及び C₁~C₄ 炭化水素量 (点線) (1 : PBT 単独、2 : Fe/SiO₂、3 : Ni/SiO₂)

Ni/SiO₂ の水素量は PBT+Fe/SiO₂ と比較して著しく増加した。これに関しては、Ni の PBT 主鎖からの水素引抜きに対する活性が高くなったことに加え、分解生成した C₁~C₄ 炭化水素からも水素が引抜かれた可能性が推定された。

一方で、280℃から 300℃にかけて、PBT 単独、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂ の C₁~C₄ 炭化水素量はそれぞれ 2.0、4.0 及び 3.7 倍に増加した。このように金属との接触による主鎖切断が水素引抜きと比較して高い温度域で促進されたことは両反応の反応機構が異なることを反映していると考えられた。

3.3 PBT 残さ表面物質の分析

前節までは主に分解生成ガスの分析により金属による PBT の分解促進効果について検証した。そこで、分解実験に供した PBT 残さに関し、金属による主鎖切断に伴う低分子量物質に注目して分析し、主鎖切断促進機構について知見を得ることとした。なお、PBT 残さには、PBT の実成形温度域であり、かつ金属接触下で主鎖切断の促進が見られた 280℃で分解実験に供した試料を用いた。

表 1 に示す様に、PBT 単独における dibut-3-enyl terephthalate 生成量を 1 とした場合、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂ の指標物質比は 1.8 及び 1.9 だった。

このことから、PBT 残さ表面の指標物質量は金属接触下で増加し、前述の 280℃における分解生成ガス中の C₁~C₄ 炭化水素量と同様の傾向を示した。このように、ガス量、ガス組成に関するガス分析と PBT 残さ表面物質中に含まれる低分子量物質の分析の両面から金属接触下における PBT の主鎖切断の促進が確かめられた。

4 結論

- ①金属接触下で PBT の分解が促進され、Fe と比較して Ni の分解能は高いことが示唆された。
- ②金属接触下では PBT からの水素引抜きが起り、また、PBT の実成形温度域では PBT 主鎖からの水素引抜きが主鎖切断よりも優先されることが示唆された。

③金属接触下で見られた PBT からの水素引抜き及び主鎖切断は別々に進行したことが推測された。

④PBT 残さ表面物質における指標物質質量から金属接触下で PBT の主鎖切断が促進されることが示唆された。

以上のことから、PBT 単独、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂ では、図 5 に示す様な機構で PBT の分解が起きると推測された。

表 1 種々の PBT 残さにおける指標物質質量比 (PBT 単独の指標物質の量を 1 とした)

指標物質質量比	
PBT単独	1
PBT+Fe/SiO ₂	1.8
PBT+Ni/SiO ₂	1.9

分解実験温度: 280℃

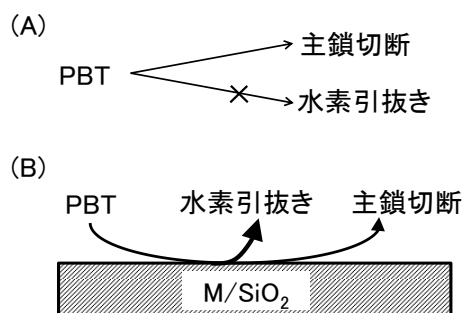


図 5 PBT 単独 (A)、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂ (B) における PBT の推定分解挙動 M:Fe、Ni

参考文献

- 1) 芥川：機械設計, **52**, 99(2008)
- 2) H. Nishimura, T. Motoda and Y. Itoh : *Soc. Plast. Eng. Annual Tech. Conf.*, **2**, 2572(1992)
- 3) 青葉：型技術, **22**, 5(2007)
- 4) 伊藤：日本ゴム協会誌, **73**, 562(2000)
- 5) 恩田、鈴木ら、群馬産業技術センター研究報告, **16**, 2012.
- 6) 鈴木、黒岩ら、成形加工, **24**, 590(2012)
- 7) S. Tsuge, H. Ohtani and C. Watanabe(2011). *Pyrolysis - GC/MS Data Book of Synthetic Polymers*, Elsevier.