

樹脂/ゴム製品の熱劣化解析のための

FT-IR スペクトルライブラリの構築

渡辺元浩・岩沢知幸・中曽根佑一

Building of FT-IR spectral library for thermal degradation analysis of resin/rubber products

WATANABE Motohiro, IWASAWA Tomoyuki, NAKASONE Yuichi

樹脂/ゴム製品の異物、異常調査に関する依頼分析の高度化、サービスの向上を目的として、複数の加熱した樹脂/ゴムの赤外スペクトルを測定し、ライブラリを作成した。これらの加熱した樹脂/ゴムは加熱前の状態と比較して、赤外スペクトルのピーク変化が確認された。これらのピーク変化は、酸化や主鎖の切断、官能基の構造の変化が発生していることが示唆された。

キーワード：FT-IR、樹脂、ゴム、高分子、熱劣化

For sophistication of requested analysis and improvement of service concerning foreign matter and abnormality investigation of resin/rubber products, infrared spectra of several heated resins/rubbers were measured, and a library was built. Peak changes in the IR spectra of these heated resins/rubbers were observed compared to the state before heating. These peak changes suggested that oxidation, cleavage of the main chain, and changes in the structure of the functional groups had occurred.

Keywords : FT-IR, Resin, Rubber, Polymer, Thermal degradation

1 まえがき

群馬産業技術センターでは、樹脂/ゴム製品中の異物、樹脂製品の変色など、樹脂/ゴム製品の異常について技術相談をうけることがある。これらを依頼分析として赤外分光分析を行った結果、熱、紫外線などを原因とする樹脂/ゴムの劣化が影響している可能性がある事例が散見される。

依頼分析には群馬産業技術センターで保有している市販のライブラリを主に活用している。これらのライブラリのスペクトルは試薬由来のスペクトルが多く、これまで樹脂が劣化したスペクトルデータは体系的に保有していなかった。

そこで、群馬産業技術センターで独自に樹脂/ゴムを劣化させた上で、スペクトルデータを取得し、ライブラリを作成することで、樹脂/ゴムの劣化品に関するデータ、知見を提供

することを目標とした。

2 方法

2.1 試料

試料は添加剤・充填剤などの影響を減らすため、ポリプロピレンなど、試薬があるものはSigma-Aldrich社製の試薬を用いた。ウレタン、ニトリルブタジエンゴムなど試薬がみつからないものについては、市販の製品を用いた。本研究の期間で合計16種類の樹脂/ゴムに対して以下の加熱、測定を実施した。

2.2 加熱・劣化

試料の加熱には、TG-DTA (NETZSCH社製TG-DTA2000S)を用いた。試料をアルミナもしくはアルミニウム製の試料容器に入れ、試料温度が150~400℃の範囲で選択した温度、加熱時間になるようにプログラムを設定して空気雰囲気下で加熱を行った。

2. 3 測定

加熱を行った樹脂は、一部をサンプリング後にダイヤモンドコンプレッションセルにて圧延薄片化して測定サンプルを作成した。その後、Thermo Fisher Scientific 社製フーリエ変換赤外分光分析装置 iS50 及び赤外顕微鏡 Continuum を用い、顕微透過法により測定した。

3 結果

測定の結果、加熱を行った試料は、試料の種類や温度の違いにより、酸化や分子構造の変化を示す赤外スペクトルのピーク増減が確認された。以下に4つの例を示す。なお、測定に用いたポリエチレン、ポリブチレンテレフタレート、エチレン酢酸ビニル、スチレンブタジエンはいずれも Sigma-Aldrich 社製の試薬を用いた。

3. 1 ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル

ポリプロピレン (PP) は、加熱することで、 1715cm^{-1} 前後に新しいピークが出現した。このピークは、カルボニル基の $\text{C}=\text{O}$ 振動であり、樹脂の一部が酸化したことを示している。また、加熱温度を高くして更に酸化を進めると、カルボキシ基を示す 1765cm^{-1} のピークが検出された。

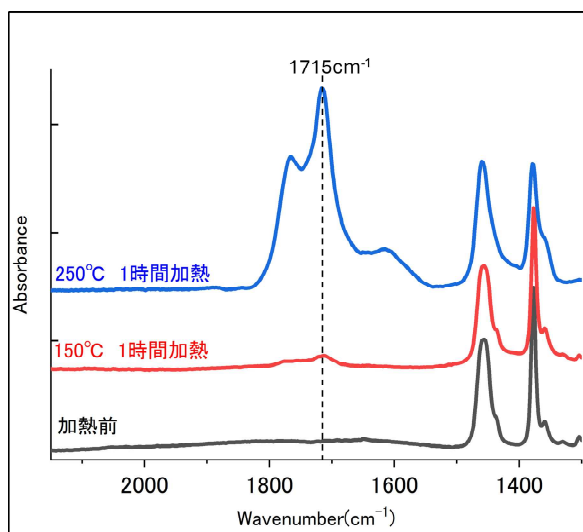


図 1 PP およびその加熱品の赤外スペクトル

エチレン酢酸ビニル (EVA) は側鎖に酸素

を含んでおり、加熱前より 1735cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ の振動を示すピークが存在する。EVA を加熱すると、 1735cm^{-1} のピークの幅が広がることを確認された。これは、EVA の官能基に $\text{C}=\text{O}$ の結合を有していたことに対し

加熱による酸化は主鎖、側鎖において、不規則な箇所が発生していることが考えられる

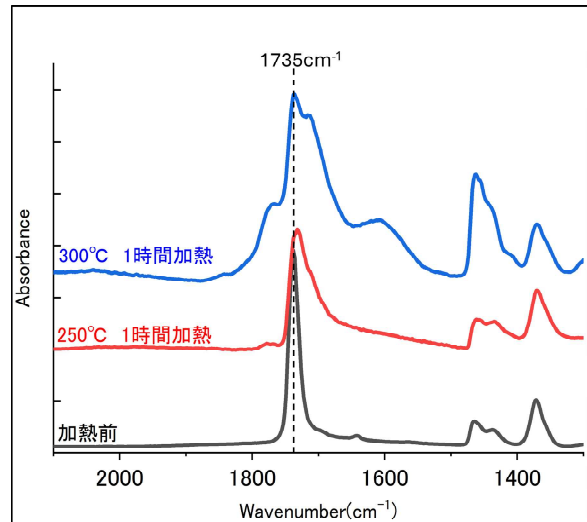


図 2 EVA およびその加熱品の赤外スペクトル

3. 2 ポリブチレンテレフタレート

ポリブチレンテレフタレート (PBT) は、加熱することで 1250cm^{-1} のピークが減少した。このピークは、PBT 中の主鎖に含まれるエステル結合のピークであり、熱によって切断されたことを示唆している。

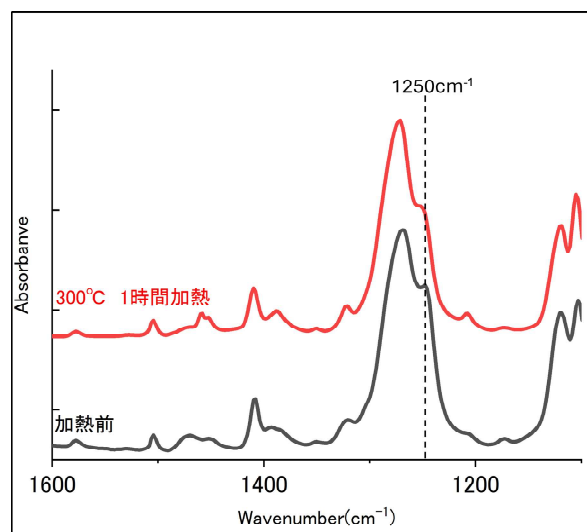


図 3 PBT およびその加熱品の赤外スペクトル

3. 3 スチレンブタジエン

スチレンブタジエン (SBC) は加熱すること

で、3.1 同様、酸化を示す C=O のピークが 1720cm^{-1} に検出された。それに加えて、ブタジエン由来の C=C 結合を示す 965cm^{-1} のピークが減少していることが認められた。ブタジエンのピーク減少は、C=O のピーク検出よりも低い温度で発生したことから、劣化の検出において有効なピークであると考えられる。

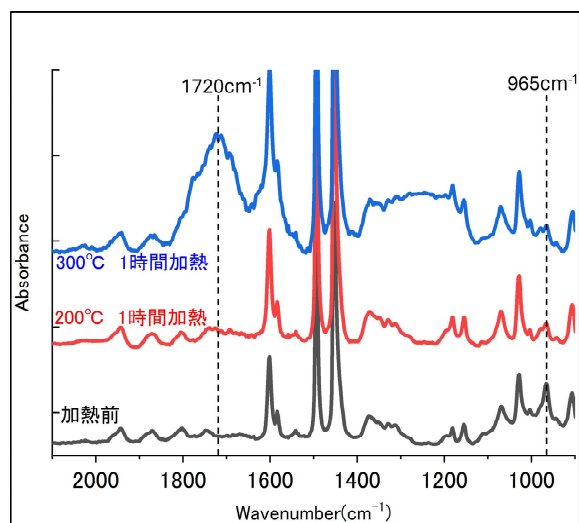


図 4 SBC およびその加熱品の赤外スペクトル

4 まとめ

樹脂/ゴムを加熱することで生じる構造の変化を赤外分光分析で測定した。分析の結果、加熱を行った試料は、(1)酸化(2)主鎖の切断(3)官能基の変性などの状態変化が赤外スペクトルとして検出された。

これらの試験で得られたスペクトルは、製品の劣化調査、異物分析などの依頼分析において、有用なデータとして活用できる。

参考文献

- 1) 赤木剛ほか：宮崎県工技セ、R2 年度研究発表会要旨、6(2021)
- 2) 佐藤亨：新潟工技総研、H30 年度工業技術研究報告書、68(2018)
- 3) 石塚智也ほか：「高分子の劣化・変色メカニズムとその対策および評価方法」株式会社 R&D 支援センター (2014)