

# 有機系材料の複合的な評価手法の確立

本田 さほ  
工業化学担当

## Establishment of multiple evaluation methods of organic materials

Saho HONDA  
Industrial Chemistry Section

### 要 旨

当センターに寄せられるプラスチックの分析相談において試料が熱などによって劣化した状態で持ち込まれることが多くあり、これに対応するためにプラスチックの加熱劣化挙動を評価した。その結果、加熱時間に伴い表層から内部に酸化反応が進行する様子を FT-IR で定量化し、色調情報と関連づけた。

また、FT-IR で不得意とする高屈折率のゴムの分析について、熱分解 GC-MS によって成分同定することができたことから、複数の分析手法を複合的に組み合わせる分析が有効であることを確認できた。

### 1. はじめに

#### 1. 1 高分子材料業界の動向

プラスチックやゴムなどの高分子材料は開発が著しく、これまで金属や無機材料を用いてきた重要部品にも進出している。材料の種類も多く選択肢が広がる一方で、ノウハウを持たず材料供給者に一存した材料選定となっている企業も少なくないのが実情である。

また、高分子材料が自動車や航空機などの輸送機械用部品など重要部品の材料として用いられるようになったことも背景に、生産性向上や品質改善、技術開発など企業としての競争力強化への意識が高まっており、高分子材料の物性や組成の評価に関する当センターへの問い合わせは年々増加している。これらの課題に即応するため、高分子材料分析技術のノウハウを蓄積し、ワンストップで解決できる体制を整えることが求められている。

#### 1. 2 高分子材料の技術課題事例

当センターに持ち込まれる高分子材料の技術課題は異物や不良品の原因調査や改善方法の検討、製造ラインの最適化のアドバイスなど多様化している。今回の報告では、ポリエチレンの加熱劣化に関する評価のほか、2 例の技術課題解決における評価プロセスについて報告する。

### 2. 分析手法

#### 2. 1 FT-IR (FT 赤外分光分析)

FT-IR は波長 2.5~25 $\mu\text{m}$  の中赤外領域の赤外光を試料

に照射し、赤外吸収を解析して分子構造を推定する分析である。得られるデータは赤外吸収スペクトルと呼ばれ、横軸は波長の逆数である波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ] を、縦軸は吸光度 [-]あるいは透過率[%T]をとる<sup>(1)</sup>。

複数の成分が含まれている可能性のある異物解析など未知試料の同定では、試料の赤外吸収スペクトルのパターンを、候補となる試料あるいは市販データベースの赤外吸収スペクトルパターンと比較するのが一般的である。

FT-IR は短時間で簡便に有機物の赤外吸収スペクトルを取得することができ市販のデータベースも充実していることから、これまで当センターでも高分子材料の同定に多く用いてきた。一方で、微量成分はマトリクススペクトルに隠れてしまうことや、使用するアクセサリや分析条件を適切に選択しなければ、目的と異なる誤った赤外吸収スペクトルを取得する可能性があるため注意が必要である。

本研究では2機種種のサーモフィッシャーサイエンティフィック社製 FT 赤外分光光度計を使用した。

1 機種はバルク材料やフィルムなどのマクロ試料測定用(機種名:iS5)で、透過法と ATR(全反射)法(ダイヤモンドクリスタル)を行うことができる。もう1機種は赤外顕微鏡で透過法と反射法、ATR 法による測定ができる(機種名:iN10)。ATR 法はダイヤモンドとゲルマニウムのクリスタルが選択でき、試料により使い分ける。市販データベースは透過法で測定されていることが多いため、検索を行う場合には測定法の違いによるスペクト

ルのズレを補正するため、ソフトウェアにより ATR 補正を実行する。

## 2. 2 熱分解 GC-MS (熱分解ガスクロマトグラフ質量分析)

微量な高分子材料を不活性雰囲気中で急速加熱し生じた熱分解生成物を GC により分離し、クロマトグラム (パイログラム) を得る<sup>(2)(3)</sup>。このパイログラムの全ピークを積算した積算マススペクトルを市販データベースと照合することで、もとの高分子の分子構造を解析する。また、発生したガスの同定や定量も行うことができる。FT-IR との違いとして混合物の分離およびマススペクトルによる物質同定能力の高さが挙げられる。短時間かつ非破壊分析が可能という理由から FT-IR 分析を行うことが多いが判別が困難なときなどに熱分解 GC-MS を用いる。

本研究ではフロンティア・ラボ社製のダブルショット・パイロライザー Py-2020id と、GC-MS はアジレント社製 Agilent6890N を使用した。

## 2. 3 DSC (示差走査熱量分析)

DSC は一定速度で試料と基準物質を昇温させ、二者の温度差を熱量に変換し、熱の出入りを分析する。これにより温度走査により起きる融解や結晶化、ガラス転移などの現象を解析することが可能である。

本研究では島津製作所製 DSC-60 を使用した。

## 3. 実験方法

### 3. 1 プラスチックの加熱劣化評価

加熱劣化評価の試料として、ポリエチレン (Fig. 1) を試料とした。

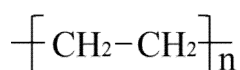


Fig. 1 ポリエチレンの構造式

ポリエチレンペレットをガラスシャーレにとり、予め加熱処理温度に設定したマッフル炉に入れ大気雰囲気下で加熱処理を行った。このとき、均一に加熱するため、ペレット同士が重ならないよう留意した。

100℃と 200℃ではそれぞれ 1 時間、2 時間、3 時間加熱した試料を作製し、300℃では 1 時間の加熱処理を行った。FT-IR では表層から内部方向への劣化進行を検討するため、マイクロームを用いて厚さ 10 μm の断面薄片試料を作製した。

### 3. 1. 1 DSC による融点測定

未処理のポリエチレンペレットの一部をデザインカッターで切り出し、アルミ製のパンに入れてクリンプした

ものを、パージガスとして窒素を流量 50mL/min で流し 0℃から 200℃まで 20℃/min の速度で昇温させた。基準試料には空のパンをクリンプ加工したものを用いた。

### 3. 1. 2 FT-IR による試料表面の劣化評価

ダイヤモンドクリスタルを用いて ATR 測定法を行った。スリップクラッチ付きのプレッシャーデバイスを用い、一定荷重で試料をクリスタルに密着させた。分解能は 8cm<sup>-1</sup>、積算回数は 8 回とした。

### 3. 1. 3 FT-IR による内部への劣化進行評価

断面薄片試料を KBr プレートで挟み、プレス機で錠剤型とし、顕微透過測定法を行った。アパーチャサイズは 20μm×50μm、分解能 8cm<sup>-1</sup>、積算回数は 16 回とした。

## 4. 結果と考察

加熱処理したポリエチレンペレットを顕微鏡観察すると、100℃では外観上の変化はなく 200℃、300℃では変色と、融解による変形が見られた。200℃では、融解により変形し、加熱時間が長くなるとともに橙色へと変色していることがわかる。300℃では 1 時間の時点で黒く変色した。(Table 1)

Table 1 加熱処理したポリエチレンの観察

加熱温度	100℃	200℃	300℃
処理前			
1h 加熱			
2h 加熱			
3h 加熱			

未処理のポリエチレンペレットの DSC 曲線 (Fig. 2) から 130℃付近に融解ピークが確認でき、今回加熱処理を施した試料の形態を裏付けることができる。

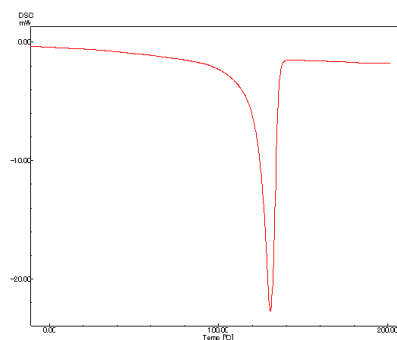


Fig. 2 ポリエチレンの DSC 曲線

1 時間加熱処理したときの加熱温度毎の赤外吸収スペクトル比較を Fig. 3 に示す. 前述の観察で変色や変形の見られない 100°C, 1 時間加熱処理した試料の赤外吸収スペクトルは, 未処理のペレットのものとは変化がみられず, 分子構造は変化していないと推測される. 一方, 200°C と 300°C の試料では 1700 $\text{cm}^{-1}$  付近に C=O と 1200 $\text{cm}^{-1}$  付近に C-O の酸化由来と推測されるピークがみられる. また 3300 $\text{cm}^{-1}$  付近にはポリエチレンが劣化する過程で生じる -OH 基のピークが確認できる.

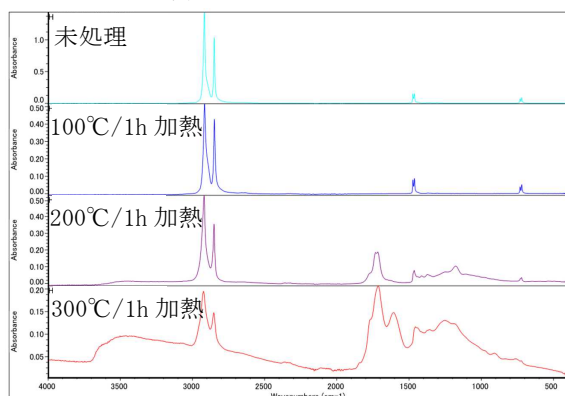


Fig. 3 1 時間加熱処理したポリエチレンの赤外吸収スペクトル

次に, 加熱温度 200°C, 加熱時間毎に比較したものを Fig. 4 に示す. 未処理試料の赤外吸収スペクトルには 3000~2800  $\text{cm}^{-1}$ , 1500~1450  $\text{cm}^{-1}$ , 750~700  $\text{cm}^{-1}$  付近に  $\text{CH}_2$  基由来のシャープなピークが現れている.

酸化反応の進行を定量化するため, 1500~1450  $\text{cm}^{-1}$  の  $\text{CH}_2$  基のピークに対する 1700 $\text{cm}^{-1}$  付近の C=O 基のピーク強度比を取りプロットした. (Fig. 5, 6) 横軸は, 表面からの内部方向への深さを示す. 200°C で加熱した試料では, 表層に近いほど酸化劣化による分子構造変化が大きく, また加熱時間が長いほど内部方向へ進行すると推測される. この結果から, 表層ではなくバルク内側から採取することで, より元の分子構造に近い状態での分析が可能となることが確認できた.

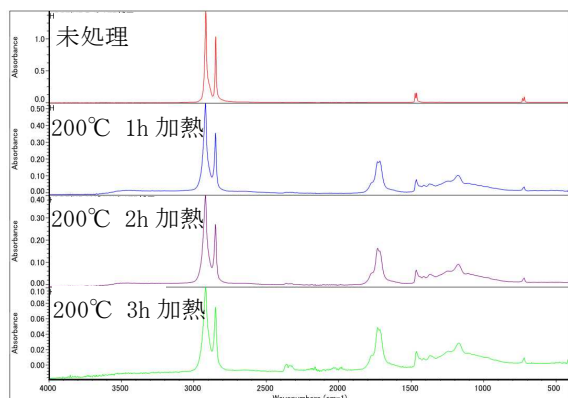


Fig. 4 200°C で加熱処理したポリエチレンの赤外吸収スペクトル

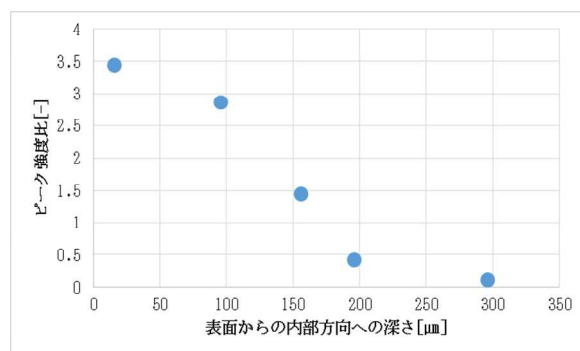


Fig. 5 200°C で 1 時間加熱したポリエチレンの内部への劣化進行の様子

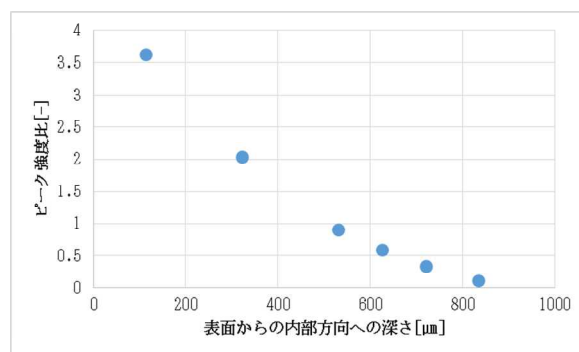


Fig. 6 200°C で 3 時間加熱したポリエチレンの内部への劣化進行の様子

## 5. 成果

これらの加熱温度, 加熱時間を振ったポリエチレンの赤外吸収スペクトルについてはデータベースに登録し, 異物解析にも利用できる体制を整えた.

データベース登録後, 成型機部品に付着した異物の原因調査の相談があり, FT-IR による分析を行ったところ, ポリエチレンを 300°C で 1 時間加熱した赤外吸収スペクトルと特徴がよく一致していた. (Fig. 7) この結果と異物が発生した状況から, 原因の特定に至った. 本研究における分析ノウハウとデータ蓄積により技術課題に即応することができた. 今後も技術支援への活用が期待できる.

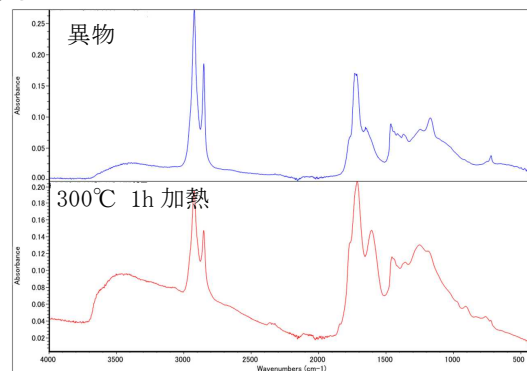


Fig. 7 異物と加熱処理したポリエチレンの赤外吸収スペクトルの比較

## 6. 技術課題事例

### 6. 1 欠損部補修材のリバースエンジニアリング

#### 6. 1. 1 相談の背景

欠損部補修材はエポキシ樹脂系やアクリル樹脂系など多くの種類が市場に出回っている。相談者は、他社が採用している補修材が自社のものと補修後の強度や作業性が異なる点に着目し、製品開発のヒントとするためにその補修材の構成成分の調査を課題としていた。

#### 6. 1. 2 分析手法

補修が施された製品を入手しデザインナイフで削って補修材のみを採取した。

FT-IR では、ダイヤモンドクリスタルを用いて ATR 法を行った。分解能は  $8\text{cm}^{-1}$ 、積算回数は 8 回とした。

熱分解 GC-MS では、多種多様な熱分解生成物を効率的に分離するため、長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚  $0.25\ \mu\text{m}$  の無極性キャピラリカラムを用いた。熱分解温度は  $550^\circ\text{C}$ 、注入口温度は  $320^\circ\text{C}$ 、注入モードはスプリット（スプリット比 100:1）としキャリアガスには He を使用した。GC オープンは  $40^\circ\text{C}$  から  $320^\circ\text{C}$  まで  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温した。MS のイオン源 (EI) 温度は  $230^\circ\text{C}$ 、四重極温度は  $150^\circ\text{C}$  とした。

#### 6. 1. 3 結果と考察

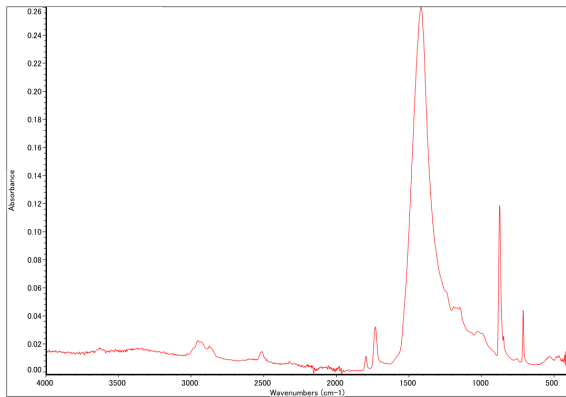


Fig. 8 補修材の赤外吸収スペクトル

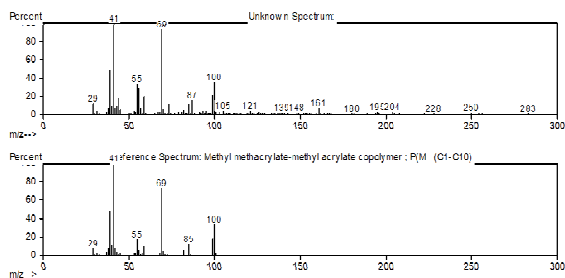


Fig. 9 補修材（上段）とアクリル系樹脂（下段）の積算マススペクトル

FT-IR では無機充てん剤の含有率が高くマトリクスとなり、充てん剤の同定はできたものの、微量の樹脂の赤外吸収スペクトルを明瞭に確認することができなかった。

(Fig. 8) そこで、熱分解 GC-MS 分析を行ったところ、アクリル系樹脂の積算マススペクトルとよく一致しており、同定するに至った。(Fig. 9) この成分は、FT-IR の赤外吸収スペクトルに部分的にみられた官能基ピークと整合がとれ、両者の分析結果の妥当性を検証することができた。

### 6. 2 機械用部品のゴム種の同定

#### 6. 2. 1 相談の背景

相談者は生産ラインの機械に使用している部品の安定供給を目的とした多社購買のため、部品のゴム種の同定を課題としていた。

#### 6. 2. 2 分析手法

分析面が表面に出ているため、FT-IR では非破壊のままダイヤモンドクリスタルを用いて ATR 法で分析を実施した。分解能は  $8\text{cm}^{-1}$ 、積算回数は 8 回とした。

次に、ゲルマニウムクリスタルを用いて顕微透過測定法を行った。アパーチャサイズは  $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$ 、分解能  $8\ \text{cm}^{-1}$ 、積算回数は 16 回とした。

熱分解 GC-MS の分析条件は 6. 1. 2 項と同じとした。

#### 6. 2. 3 結果と考察

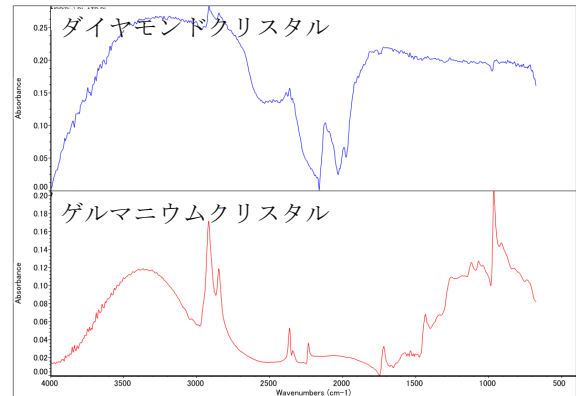


Fig. 10 ATR クリスタルによる赤外吸収スペクトルの違い

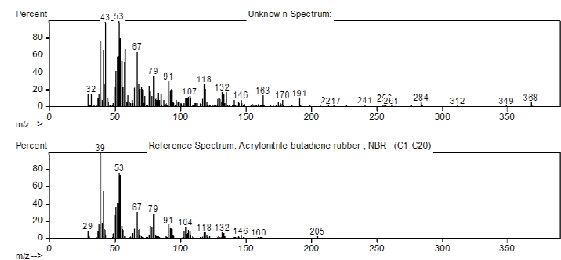


Fig. 11 機械用部品ゴム（上段）と NBR（下段）の積算マススペクトル

FT-IR ではダイヤモンドクリスタルによる ATR 法では赤外吸収スペクトルに歪みが発生した。これは試料の屈折率が高いことが要因と考えられる。次に高屈折率の試料に有効とされているゲルマニウムクリスタルを用いたところ、歪みは大きく改善された。(Fig. 10)しかしこの赤外吸収スペクトルを検索した結果、類似した構造を持つ複数のゴムが候補リストに挙がり特定が困難であった。そこで熱分解 GC-MS による分析を行ったところ、NBR の積算マススペクトルと特徴が似ており、FT-IR の結果を合わせて解析を行い同定に至った。(Fig. 11)

## 7. まとめ

ポリエチレンの加熱劣化挙動について、加熱温度と時間を変化させて評価を行った。試料の色調情報とも関連付け、データを蓄積した。

未知試料の分析では、無機充填剤などのマトリクス中の微量成分や、カーボンブラックを多く含む高屈折率のゴムなどについては FT-IR と熱分解 GC-MS の分析データによって互いに補完することが有効であることが確認できた。

これらの評価手法については他の樹脂についても展開が可能であり、継続してデータを蓄積するとともに技術課題解決に活用していく。

## 謝辞

本研究で使用した試料の提供及び報告の御了承を頂いた県内企業に謝意を表します。

なお、本研究で使用した FT-IR 及び熱分解 GC-MS は競輪(公益財団法人 JKA) の補助を受けて整備したものです。

## 参考文献

- (1) IR 分析 テクニック事例集, 技術情報協会, 2013
- (2) 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集, 柘植 新, 大谷 肇, 1991
- (3) JIS K6231, ゴム-熱分解ガスクロマトグラフ法による同定, 2004