

12 化学構造変化による樹脂劣化評価の可能性検討

菅坂義和、小島洋治、宗綱洋人

Examination of the possibility of chemical structure changes for deterioration of plastics

SUGESAKA Yoshikazu, KOJIMA Hiroharu, and MUNETSUNA Hiroto

It requires a lot of time to determine aged deterioration of plastics using physical property. In this study, we examined the possibility of chemical structure changes for replace indicator.

In regards to polycarbonate, the hydrolysis was detected earlier than the decrease in physical property corresponds to the deterioration by moisture.

キーワード：樹脂劣化、化学構造、MALDI-TOFMS

1 緒 言

樹脂製品の引張強度や衝撃値といった物性値は、製造後しばらくの間は初期性能を保っているが、ある時を境に急激に性能が低下することが多い。また、長期にわたって使用される樹脂製品においては、製造時点にて要求仕様を満足するだけでなく、長期にわたって要求仕様を満足する必要がある。

そのため、長期品質保証を要する樹脂製品においては、促進耐久試験が実施されることがあるが、所定の試験期間後に要求仕様を満足しているか判断している。例えば屋外使用に対する促進試験機であるスーパーキセノンウェザーメーターであっても、その促進性は10~30倍とされ、10年保証のためには1年程度を要する。

一方、樹脂成形品は成形工程での空気や熱の作用でわずかに酸化劣化され、出荷後、酸化劣化が経時進行しクレームになることが指摘されている¹⁾。

酸化などの化学的変化の方が物性変化よりも早期に検出され、その進行が物性変化と相関性があれば、促進耐久試験における短期間の化学変化や使用中製品の化学状態をトレースすることで、次のような効果が期待できる。

- 成形品の寿命予測
- 新製品開発スピードの向上
- 使用中の製品の劣化程度の診断、残りの寿命

そこでポリカーボネート樹脂に対して水及び温度の劣化負荷を与えた場合に、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間質量分析計 (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of flight mass spectrometer : 以下、MALDI-TOFMS と略称) を用いることで化学変化と物性変化に相関があるか、及び化学変化を物性変化よりも早期に検出できるかについて検証した。

なお、MALDI-TOFMS は (国研) 産業技術総合研究所の技術研修制度を活用し、同研究所中国センターが保有する装置を用いた。

ポリカーボネートを選定した理由は、汎用樹脂の中で衝撃に強い、透明性が高い、耐候性に優れているなどの特徴があり長期使用されることがある反面、高温高湿度環境では加水分解を受けやすい特性を有するためである。

この検証に当たって、一定の劣化負荷のもとで化学構造の経時変化を顕著に捉えられるよう、当初は強い負荷を与えた。顕著な化学変化が捉えられ、かつ、物性変化も顕著で両者に相関があることが示唆されたが、物性変化も速く、化学変化を物性変化よりも早期に検出できることを確認できなかった。そこで段階的に劣化負荷を下げて検証することで、化学変化を物性変化よりも早期に検出できる可能性があることも分かったので報告する。

2 使用機器及び材料

2.1 使用機器及び材料

表1に使用した機器を示す。ポリカーボネート樹脂は、工業材料用の市販ペレットを用いた。

表1 使用機器

品名	製造	型番
射出成形機	(株)日本製鋼所	J80ADS-110U
恒温恒湿器	エスペック(株)	PL-1J
MALDI-TOFMS	日本電子(株)	JMS-S3000
万能試験機	(株)島津製作所	AG-10kNE
アイゾット 衝撃試験機	(株)安田精機製作所	No. 158

2.2 MALDI-TOFMSの特徴

分子の構造を推定するための分析として、その分子の質量を検出する方法がある。分子を構成する原子には同位体ごとに一定の質量があり、分子の精密な質量を分析することで、元素組成を推定することができる。

質量分析法として熱分解ガスクロマトグラフ質量分析があるが、この方法では分析対象成分を熱分解により断片化したのち質量を分析する。本研究では、劣化により変化した化学構造を検出することから、分析対象成分を断片化することなく質量分析できることが望ましい。MALDI-TOFMSは断片化することなく質量分析できることに特徴がある。

樹脂は一般的に最小単位の化学構造が繰り返す構造を基本骨格としており、その末端には反応活性の低い化学構造を導入している。この最小単位の繰り返し数は単一の数となることはなく、ある程度の幅を持っている。そのため、質量分析では最小単位の質量おきに複数の信号が得られる。MALDI-TOFMSにおいては分子構造を壊さずに分析することから、最小単位質量の整数倍に末端構造の質量を加えた質量の位置に信号が得られことから、末端構造の推定が可能である。これは加水分解等によって新たな末端構造が生じた場合、その構造を推定することも可能であることを表している。

このことから、本研究にてMALDI-TOFMSにより信号が観測される質量から主に次の四つの構造を推定できることが明らかとなった。

- 両端とも反応活性の低い構造となっているもの（以下、両側封止構造と記す。）
- 片側が反応活性の低い構造、残りが水酸基構造となっているもの（以下、片側封止構造と記す。）
- 両端とも水酸基構造となっているもの（以下、両側水酸基構造と記す。）
- 最小単位の繰り返しのみで構成される環状構造となっているもの

3 試験方法

3.1 ポリカーボネート試験片の作製

ポリカーボネート樹脂ペレットを105℃にて一晩乾燥したのち、表1に記載の射出成形機を用いてシリンダ温度280℃にてJIS K 7161-2に規定の1A試験片に成形し、以下の劣化負荷処理に用いた。

3.2 劣化負荷処理

3.2.1 90℃水浸漬処理

密閉容器にダンベル試験片を入れ、蒸留水で満たした

状態で90℃に設定した乾燥機内に所定期間設置した。

3.2.2 80℃、90%RH 雰囲気処理

表1に記載の恒温恒湿器にて、ダンベル試験片を80℃、相対湿度90%雰囲気に所定期間暴露した。

3.2.3 60℃、90%RH 雰囲気処理

同様にダンベル試験片を60℃、相対湿度90%雰囲気に所定期間暴露した。

3.2.4 60℃、70%RH 雰囲気処理

同様にダンベル試験片を60℃、相対湿度70%雰囲気に所定期間暴露した。

3.3 MALDI-TOFMS 分析

3.2にて劣化付加処理したダンベル試験片を80℃雰囲気の真空乾燥機にて一晩乾燥させたのち、表面近傍を避けて1mg程度を切り出した。これにテトラヒドロフランを加えて溶解し、1mg/Lの溶液を得た。

この溶液と別途調製したtrans-2-[3-(4-tert-ブチルフェニル)-2-メチル-2-プロペニリデン]マロノニトリルの10mg/Lテトラヒドロフラン溶液及びトリフルオロ酢酸ナトリウムの1mg/Lテトラヒドロフラン溶液とを体積比で1:10:1に混合した液をMALDI-TOFMS用のプレートに滴下し、テトラヒドロフランが揮散したのちMALDI-TOFMS分析した。

観測された信号のうち、質量数3,000付近に観測される2.2に記載の四つの構造に由来する信号値を評価に用いた。チャート上に得られる各信号値の高さの合計に対する各信号の高さの割合を各構造の組成比とした。

3.4 引張試験

3.2.1及び3.2.2にて負荷処理した試験片を3.3と同様に乾燥したものをを用い、表1に記載の万能試験機により最大引張応力を求めた。

3.5 衝撃試験

3.2.2、3.2.3及び3.2.4にて負荷処理した試験片を3.3と同様に乾燥した後、長手方向の両端を切断して得た約70mmの平行試験片を用い、表1に記載のアイゾット衝撃試験機により衝撃吸収エネルギーを求めた。

4 結果及び考察

4.1 90℃水浸漬処理結果

90℃水浸漬による化学構造と物性の経時変化を図1及

び図2に示す。

処理時間に伴い両側封止構造が減少し、また、両側水酸基構造が増加しており、加水分解が進行していることが確認できた。

加水分解により両側封止構造1分子から片側水酸基構造が2分子生成するので、加水分解の進展に伴い両側封止構造よりも片側水酸基構造の方が多くなることで、片側水酸基構造の方が加水分解を受ける確率が上がる。片側水酸基構造1分子の加水分解では片側水酸基構造1分子と両側水酸基構造1分子が生成するので、この加水分解の前後で片側水酸基構造の数は変化しない。片側水酸基構造が増加し続けられないのは、このメカニズムによるものと推察される。

加水分解の進行に伴い引張強度が低下しており、化学変化と物性変化に相関があることが示唆された。しかし、引張強度が1か月時点で大きく低下しており物性変化よりも化学変化の方が早いことを検証していく上では負荷が強すぎると判断し、より温和な条件に変更することとした。

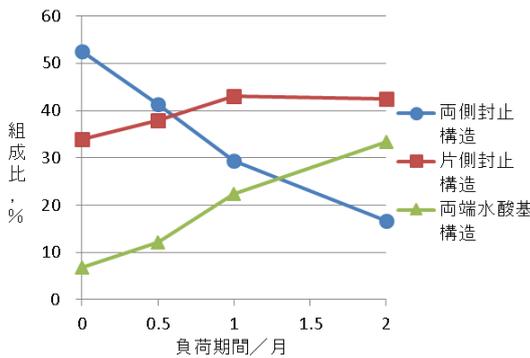


図1 化学構造変化

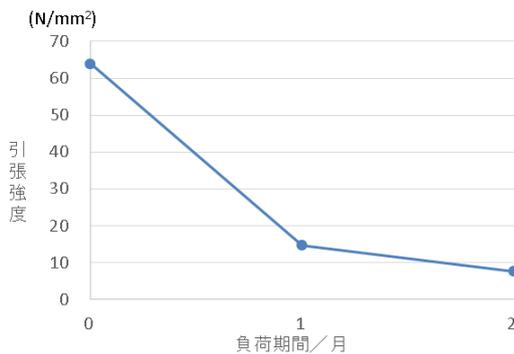


図2 物性変化

4.2 80°C、90%RH 雰囲気処理結果

80°C、相対湿度90%雰囲気処理による化学構造と物性の経時変化を図3及び図4に示す。

図3と図1(90°C水浸漬処理)との両側封止構造の減少速度や両側水酸基構造の増加速度の比較から、加水分解の進行がより緩やかになったことが確認できた。

物性については当初引張試験を実施したが、引張強度が低下することなく同程度であった。しかし、破断時の伸びが少なく脆性破壊したことから、劣化していると判断した。脆性破壊を生じたことから引張強度が物性の指標として適切でないと判断し、以降の物性はアイゾット衝撃試験を指標とすることとした。

衝撃吸収エネルギーが1.5か月時点で大きく低下しており、この処理条件でも負荷が強すぎると判断し、より温和な条件に変更することとした。

衝撃吸収エネルギーが1.5か月時点で大きく低下しており、この処理条件でも負荷が強すぎると判断し、より温和な条件に変更することとした。

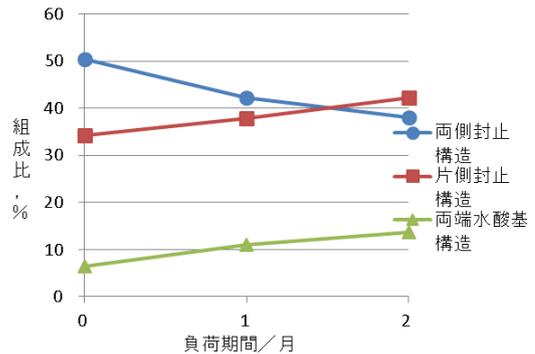


図3 化学構造変化

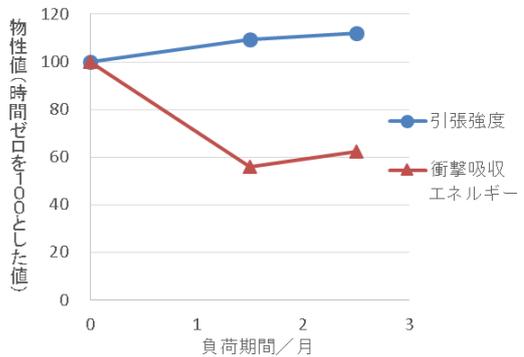


図4 物性変化

4.3 60°C、90%RH 雰囲気処理結果

60°C、相対湿度90%雰囲気処理による化学構造と物性の経時変化を図5及び図6に示す。

図5と図3との両側封止構造の減少速度や両側水酸基

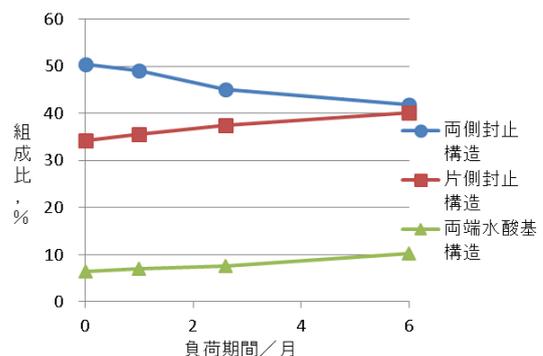


図5 化学構造変化

構造の増加速度の比較から、温度 80℃から 60℃に下げることによって加水分解の進行がより緩やかになったことが確認できた。しかし、**図6**から衝撃吸収エネルギーが 0.7 カ月時点で大きく低下しており、この処理条件でも負荷が強すぎると判断し、より温和な条件に変更することとした。

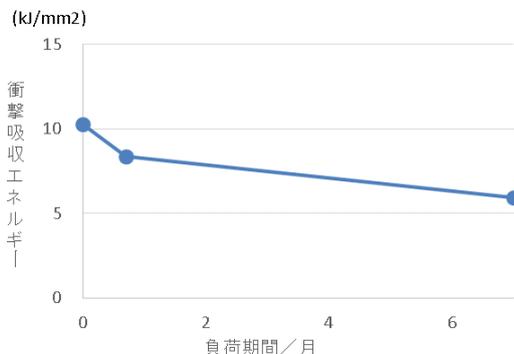


図6 物性変化

4.4 60℃、70%RH 雰囲気処理結果

60℃、相対湿度 70%雰囲気処理による化学構造と物性の経時変化を**図7**及び**図8**に示す。

60℃、相対湿度 70%雰囲気において 2 か月時点で物性値の低下が観測されないのに対し、加水分解の兆候が観測されたことから、条件によっては実製品等の劣化において物性変化よりも化学構造変化の方が早く観測できる可能性があることが示唆された。

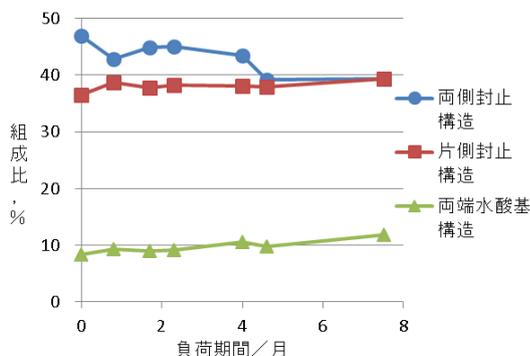


図7 化学構造変化

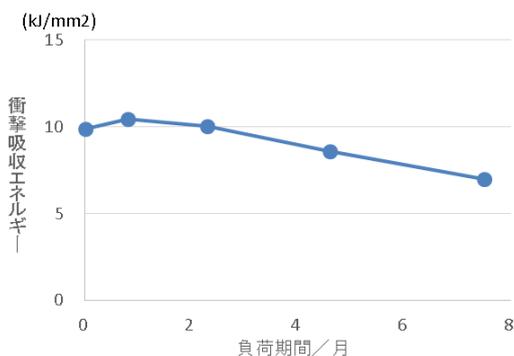


図8 物性変化

4 結 言

水及び温度による劣化負荷を適宜調整しながら検証することで、ポリカーボネートについては MALDI-TOFMS で分析することにより、加水分解による化学変化が物性変化と相関があり、かつ、物性変化よりも早期に検出できる可能性があることが分かった。

しかし、転位反応など MALDI-TOFMS では検出ができない化学構造変化あるいは結晶構造といった化学構造よりもマクロな変化が物性変化に影響している可能性も有り得る。

MALDI-TOFMS とポリカーボネート樹脂における化学構造変化のデータの収集を進めるとともに、他の分析方法による評価も加えた検証を進めていきたい。

謝 辞

おわりに当たり、MALDI-TOFMS の操作及び解析に当たってご指導いただいた（国研）産業技術総合研究所中国センターのご担当者様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 東北電子産業（株），宮城県産業技術総合センター，成形加工，27(2015)12，518