ノート

樹脂の熱特性分析の基礎技術確立

永井　直人*　岡田　英樹*

Study on the Structure Changes of Resins under Thermal Treatment

NAGAI Naoto* and OKADA Hideki*

1. 緒　　言

熱特性分析（示差熱分析Differential Thermal Analysis: DTAなど）は樹脂の融解やガラス転移，結晶化などによる吸熱・発熱プロセスを解析するものである。しかしながら，このようなプロセス下で分子がどのような構造変化を起こしているかについては現在でも不明のところが多い。

樹脂の熱劣化においても，どの程度の温度にさらされたかを外観上から判断するのは難しく，そのデータベースの報告も乏しいのが現状である。

本研究においては第1ステップとして，DTA装置による加熱プロセスで樹脂の化学構造が変化していく様子を赤外分光分析（FT-IR）で把握しデータベース化することを目的とする。これによって，成形工程管理やトラブル解析に役立つものと考えられる。

2. 評価方法

2.1 評価方法

評価方法は，まずDTA装置で試料の加熱を重量減少が起こり始める温度まで行ってDTA曲線を取得し，ガラス転移・結晶化などの特徴的なプロファイル前後で設定温度を決める。さらに，サンプル切片をそれぞれの設定温度まで加熱した後，室温まで放冷し，取り出した切片表面を赤外分光分析によって化学構造情報を取得することとした。

本研究に使用したDTA装置は天秤機能があり重量減少を同時にモニターできる（株）リガク製TG-DTA Thermo plus TG8120を用いた。サンプルは樹脂片からmgオーダーを採取しDTA装置の皿に入れ，加熱・放冷後，皿と密着していない表面側を（株）パーキンエルマー製FT-IR Spectrum One の全反射吸収測定（ATR）ユニットにて分析した。赤外ATR測定はゲルマニウムプリズム入射角45°を用いた。サンプルの加熱は昇温速度10℃毎分で行い，設定温度に到達後直ちに降温させた。実際は，設定温度よりややオーバーシュート傾向がありモニター上では数度高めの温度まで到達していた。

＊ 下越技術支援センター

2.2 評価サンプル

データベース化を目的としているため，できるだけ多くの種類の樹脂を評価することとした。評価サンプルは低密度ポリエチレン（LDPE），高密度ポリエチレン（HDPE），超高分子量ポリエチレン（UHMPE），ポリエチレンテレフタレート（PET），ナイロン6（PA6），ポリメチルメタクリレート（PMMA），ポリプロピレン（PP），ポリスチレン（PS），ポリカーボネート（PC），ポリアリレート，アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体（ABS）の11種類のDTA測定と赤外分光測定を行った。

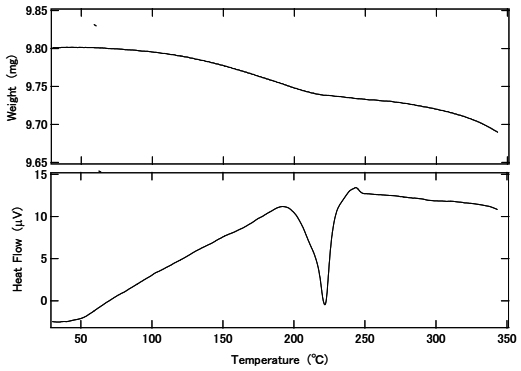

図1　ナイロン6の熱重量変化（上）とDTA曲線（下）

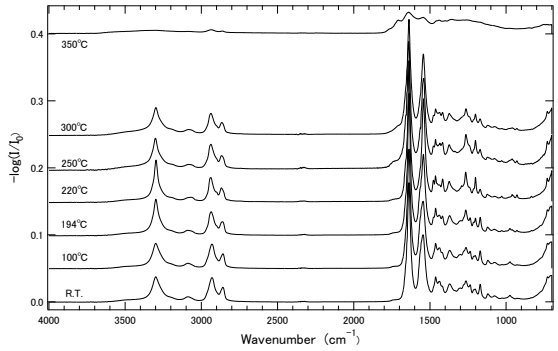

図 2　ナイロン 6 の処理温度による赤外吸収スペクトルの変化（4000-700cm^{-1}）

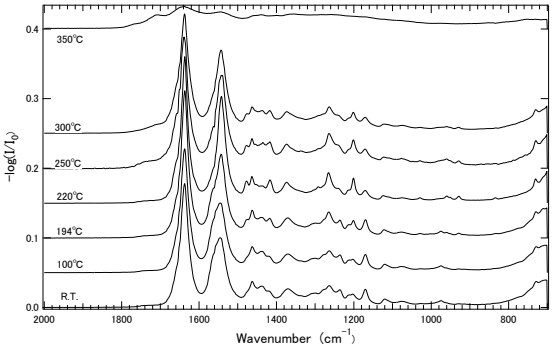

図 3　ナイロン 6 の処理温度による赤外吸収スペクトルの変化（2000-700cm^{-1}）

3.　評価結果

紙面の都合上，上記のすべてのサンプルのデータを示すことはできないので，本報告ではナイロン6のみの結果を示すこととした。図1にはTG-DTAにて測定した重量減少とDTA曲線を温度に対してプロットした結果を示した。

重量は加熱と共に徐々に減少していくことが分かる。DTA曲線における220℃付近の挙動は融解による吸熱ピークである。220℃付近の融解による重量減少の後に300℃以降の分解によると思われる重量減少の２段階の変化が認められる。

DTA曲線から加熱後の赤外測定はそれぞれ100℃，194℃，220℃，250℃，300℃，350℃で行い，その測定結果を図2に示した。300℃までの加熱の間ではポリアミドのシグナルが明瞭に認められているが，350℃のスペクトルではピーク幅が大きくなっており，劣化が急激に進行していることが分かる。また，220℃で3300cm^{-1}付近のアミドのNH伸縮振動の幅が細くなっており，この温度近傍で結晶化が起こっていることが分かる。

図3には2000cm^{-1}以下の拡大した赤外スペクトルを示した。これより1720cm^{-1}付近の酸化物と思われるピークが250℃付近から見えていることが分かる。すなわち，酸化劣化は250℃付近から始まっており，急激な劣化は300℃以降に起こることが分かる。また，1550cm^{-1}付近のアミドのNH変角振動のピークは伸縮振動と同様220℃付近でその幅が細くなっており，この領域のスペクトルからも結晶化の進行が観察される。また，1500-1100cm^{-1}付近の微細な吸収に関しても温度上昇とともに変化していることが観察され，化学構造解析に利用することができる。

これらのデータによって，たとえば劣化品・トラブル品が発生した場合に，どの程度の温度環境にあったかが推定できる。また，混入異物がどのような樹脂の劣化物なのかどうかなどの判断などにも用いることができると考えられる。これらのスペクトル変化から熱劣化のメカニズムを考察することも可能である。

4.　結　　言

（1）　樹脂の熱劣化にいたるまでの発熱・吸熱プロファイルを測定し，その変化に対応する赤外スペクトルを取得し，データベース化を試みた。

（2）　取得されたデータをもとに成形品などのトラブルについてどのような温度環境にあったか，あるいは，異物についてどのような樹脂劣化物かを推定するために有効な情報を提供できるものと考えられる。