

樹脂劣化と金属の関係について

長野県工業技術総合センター
分析技術研究会第2回研究会

本日の内容

- 樹脂の劣化について
- 熱劣化は本当に起こるの？
- 金属と熱劣化の関係について

以上3つのパートについてご報告いたします

樹脂の劣化について

樹脂劣化の主要要因

樹脂劣化はなぜ発生するのか

紫外線劣化



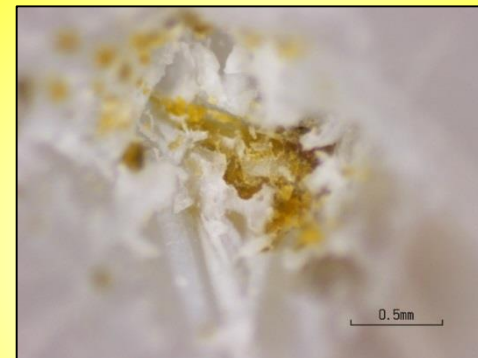
紫外光による劣化
写真：洗濯ばさみ
材質：PP

ソルベントクラック



四塩化炭素による
ソルベントクラック
材質：PC

熱

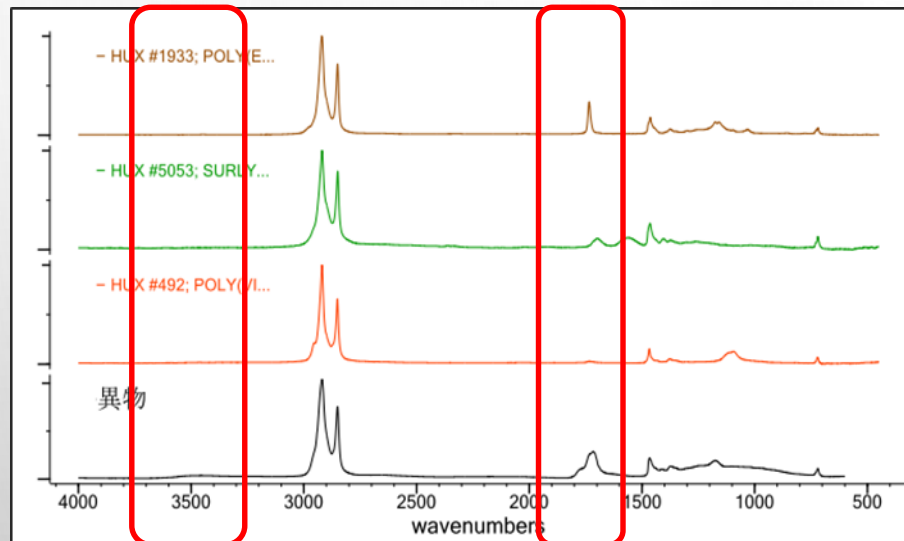


熱劣化した異物
材質：PP

本日は樹脂の熱劣化の報告となります

樹脂の劣化について

- FT-IRのスペクトルでエステル基や水酸基が増大したスペクトルを時々見かけます



HQI	DB	ID	Name	Comments
658.62	HUX	1933	POLY(ETHYLENE-CO-ETHYL ACRYLATE) WITH 18% ETHYL ACRYLATE UNITS	Physical Description= CLEAR, COLORLESS GRANULES
654.17	HUX	5053	SURLYN A 1601	HUMMEL/SCHOLL "INFRARED ANALYSIS OF POLYMERS, RESINS AND ADDITIVES, AN ATLAS" VOLUME 1 (1969); SPECTRUM #393 Composition= ETHYLENE-ACRYLIC ACID COPOLYMER.
646.61	HUX	492	POLY(VINYL STEARYL ETHER), POLY[1-(n-OCTADECYLOXY)ETHYLENE]	Chemical Description= SLIGHTLY OXIDIZED Physical Description= WHITE MATERIAL

- 酸化した樹脂をライブラリ検索を行なっても一致率が上がらずユーザー様から「一致率が低くて問題ないのでしょうか？」という指摘を頂くことも...
- FT-IRのユーザーであれば単に劣化したサンプルであると判断できるのですが...

樹脂の劣化に伴う変化

- メルトフローレイト値

劣化に伴いMFR値が上昇し流動性が上昇する→分子量が低下する

- 脆性

劣化に伴い脆くなる

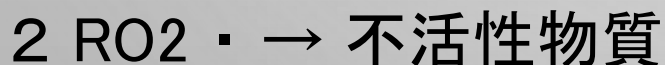
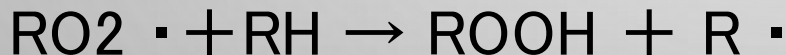
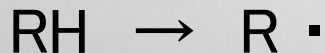
- 変色

黄変や退色

劣化のメカニズム

分析屋さんの認識は・・・分子鎖の中に-OH 基や-C=O基が導入され酸化が進むと言われている

- (1)プラスチックが有する炭素、水素結合が熱、光などのエネルギーを受け、水素が引き抜かれて炭素中心のラジカルが生成する
- (2)このラジカルに酸素が付加してペルオキシラジカルが生成し、さらに他の炭素-水素結合から水素を引き抜く.
- (3) ラジカル同士が結合し,不活性物質が生成する ²⁾



熱劣化は本当に起こるの？

この実験のスタートは・・・

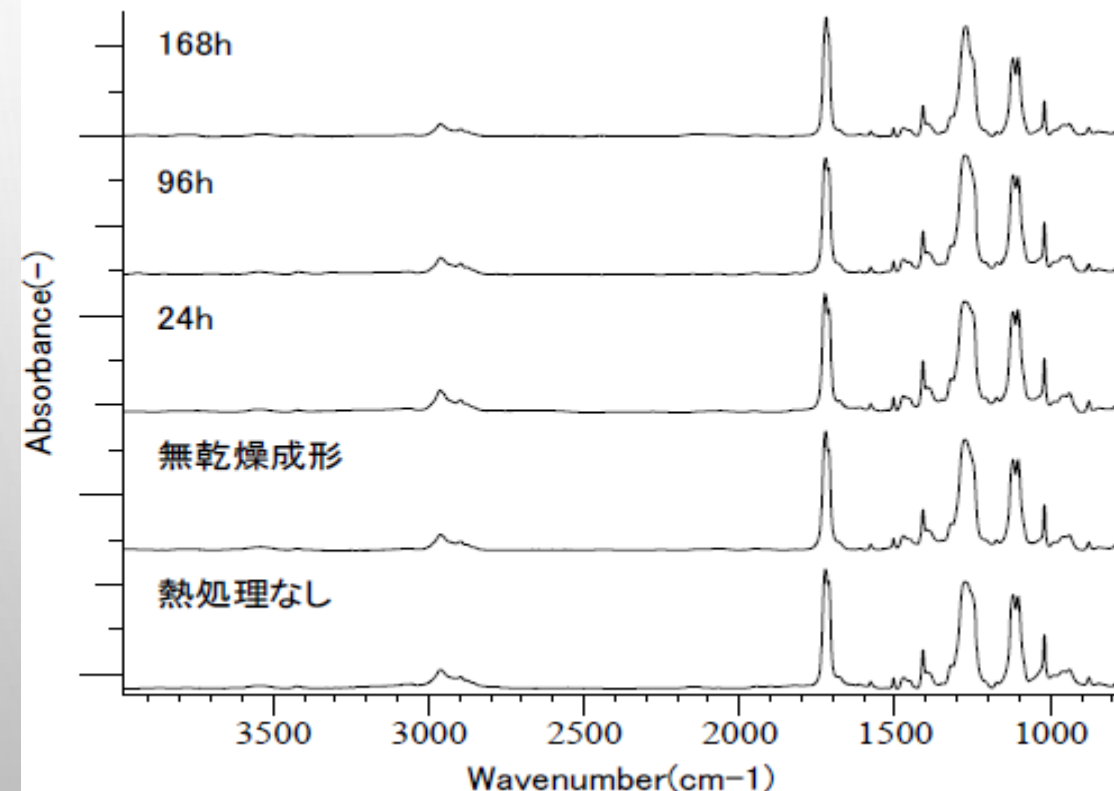
お客様から異物の分析の依頼がありました
定性分析を行い結果のコメントに「劣化している可能性があります」
回答したところ

お客様から「**実際に劣化実験を行ってその異物と同じスペクトルになるかの確認を行って欲しい**」と依頼されました

異物の混入過程から熱による劣化と考えられたため恒温槽で原因と考えられた樹脂を加熱しましたが、全くと言ってよいほど劣化が進みませんでした

樹脂ってホントに劣化するの？

加熱によるモデルケースの評価(PBT)



PBTの初期劣化モデルとして120℃、24時間、96時間、168時間加熱処理を行なったが**赤外吸収スペクトルの変化を確認できるほどの劣化は確認できなかった**

但し物理的劣化指標では加熱による差異が確認された³⁾

環境アシストでの熱劣化の評価

樹脂の熱劣化の評価を行なうに当り

- ・評価を行ないやすい樹脂

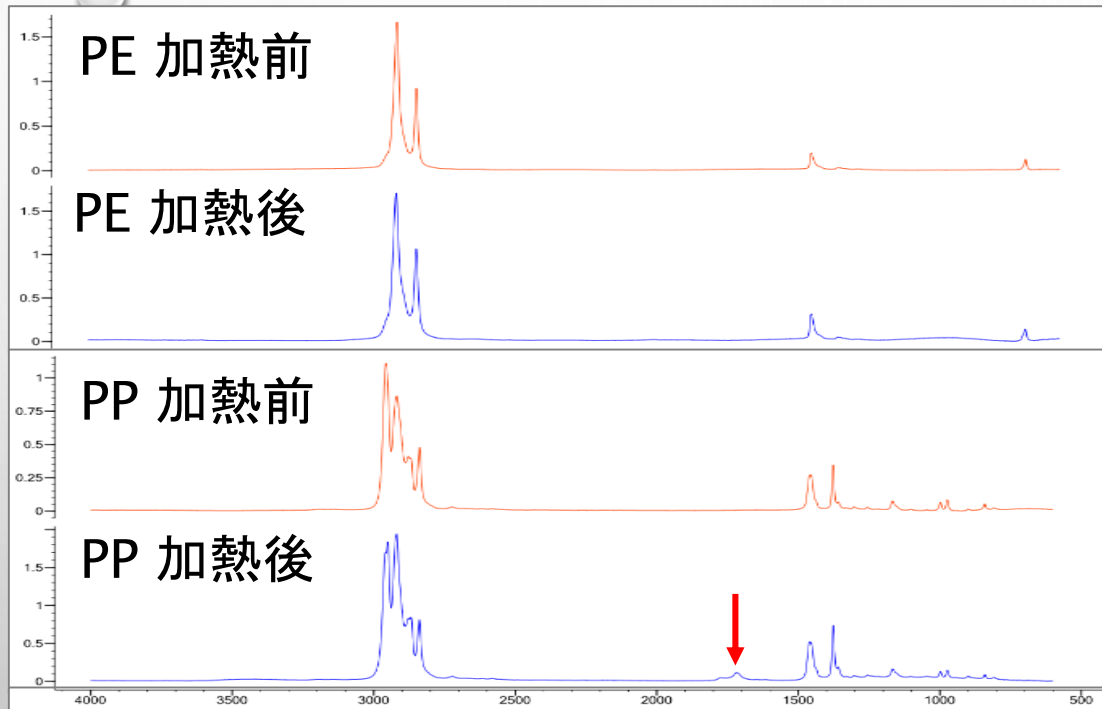
赤外吸収スペクトルが単純なスペクトル

- ・汎用されている樹脂（入手しやすい）

ポリプロピレン、ポリエチレンについて評価を行なった



加熱によるモデルケースの評価 (PP、PE)



加熱条件は200℃30分間
短時間の加熱であったためかPEについては劣化指標は確認できなかった
PPについては1700cm⁻¹付近のエステル基の吸収が確認された

樹脂の熱劣化は我々が考えているよりも耐性があるのではないかな？

樹脂は熱劣化しにくいのではないか？

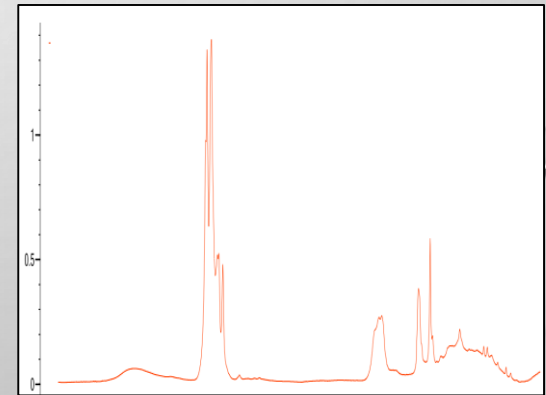
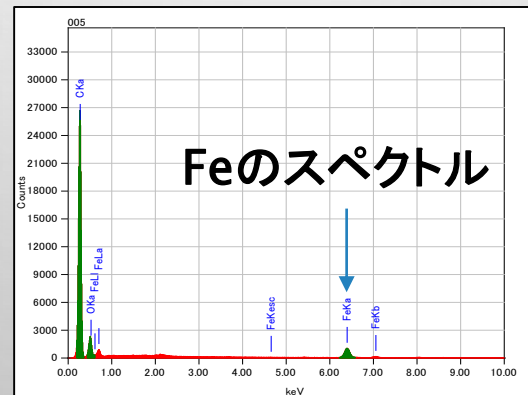
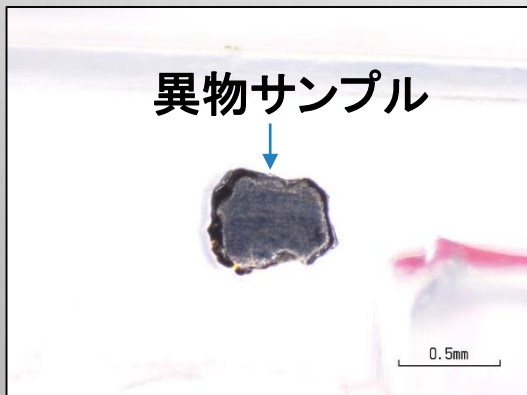
【樹脂が加熱により劣化しにくかった理由は？】

初期の実験では200℃30分と高温で短時間の加熱条件であったため劣化が進まなかったのか？

劣化を促進する要因が他にもあるのではないかな？



ある依頼サンプルを分析すると劣化が確認された
同時にSEM/EDXで元素分析を行うと鉄が検出された
サンプル自体も黒色を呈しており鉄錆が混入していると考えられた



酸化物が酸素の供給源となって劣化を促進？

鉄錆(酸化鉄)の酸素が樹脂劣化に関与する酸素の供給源となっている？



考えると鉄錆が検出された樹脂が劣化しているのも納得ができる

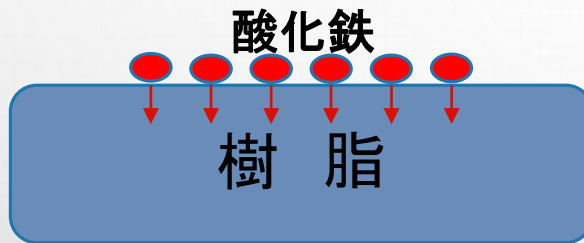
酸化鉄と樹脂を接触させて劣化するかどうかの確認を行った

金属と熱劣化の関係について

酸化鉄による樹脂の劣化実験

酸化鉄の酸素が樹脂への酸素の供給源となって劣化が促進されているのではないかな？

【推定されたメカニズム】



酸化鉄の酸素が
樹脂を酸化劣化させる？

酸化鉄を樹脂に接触させて加熱する実験を行った

【実験条件】

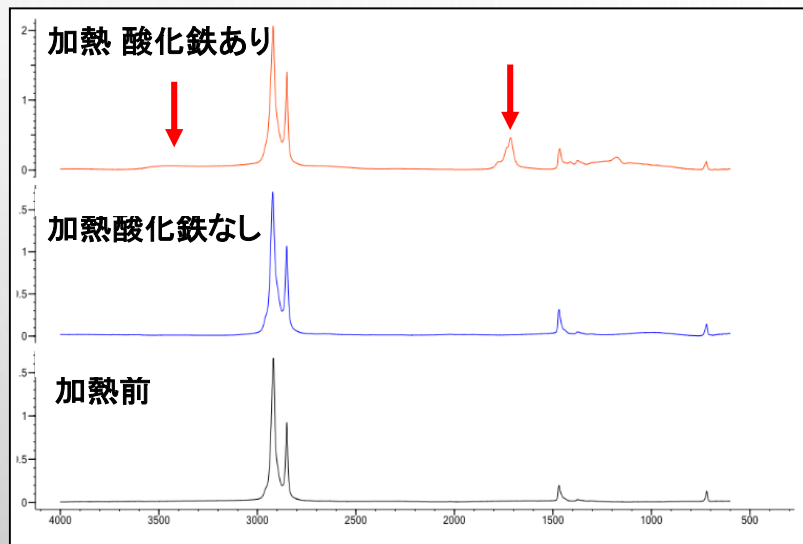
樹脂：PP及びPE

酸化鉄を各々の樹脂表面に添加したサンプルと添加しないサンプルを作成しアルミホイルで包んで下記の条件で加熱を行った

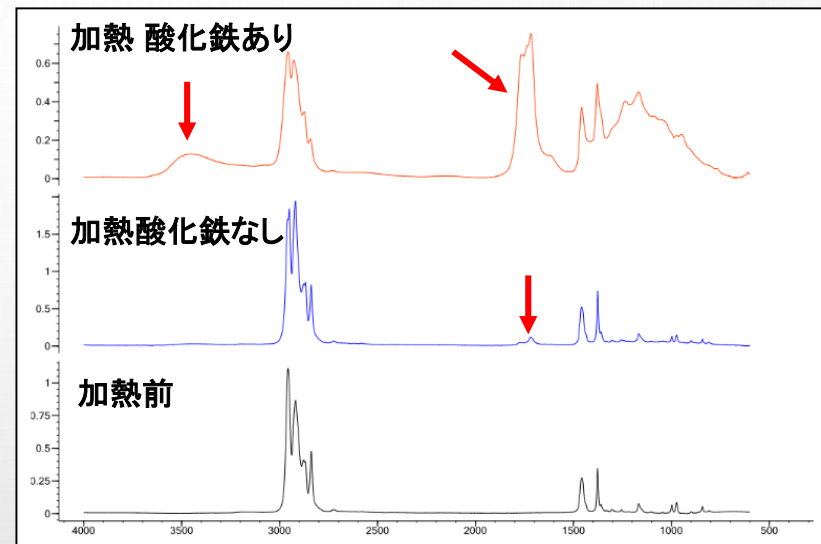
温度及び時間：200℃ 30分

酸化鉄による樹脂の劣化実験 結果

PE 加熱実験



PP 加熱実験

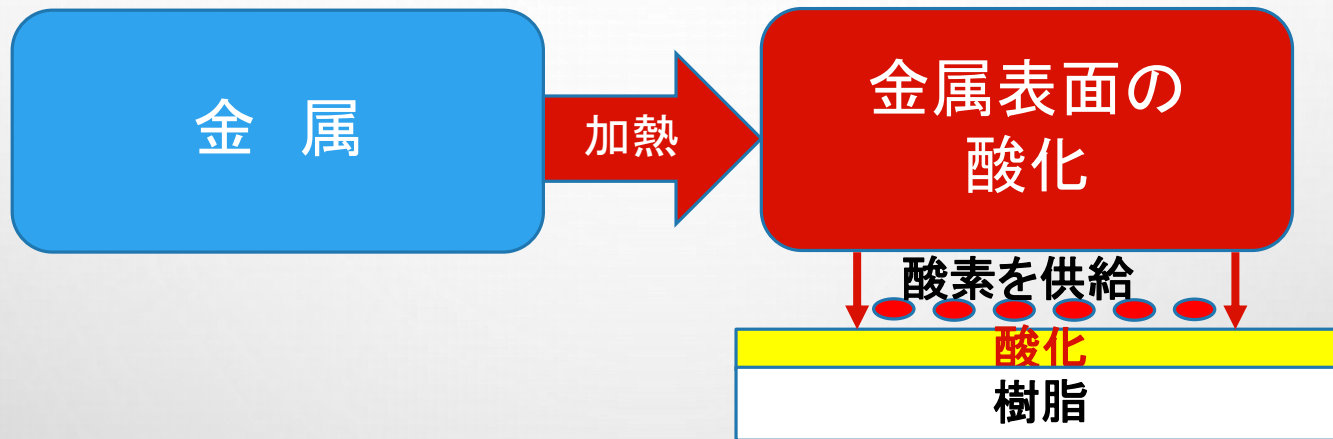


当初の予測の通り**酸化鉄を添加した樹脂と添加しない樹脂は劣化指標のスペクトルに大きな差異が見られた**

樹脂の劣化は酸化鉄の酸素が原因か？

大気中で金属が加熱されれば金属表面は酸化されるので酸化鉄ではなく**金属でも酸化が進むのではないだろうか**

【推定されたメカニズム】



鉄、ステンレス、銅を樹脂と共に加熱する実験を行った

【実験条件】

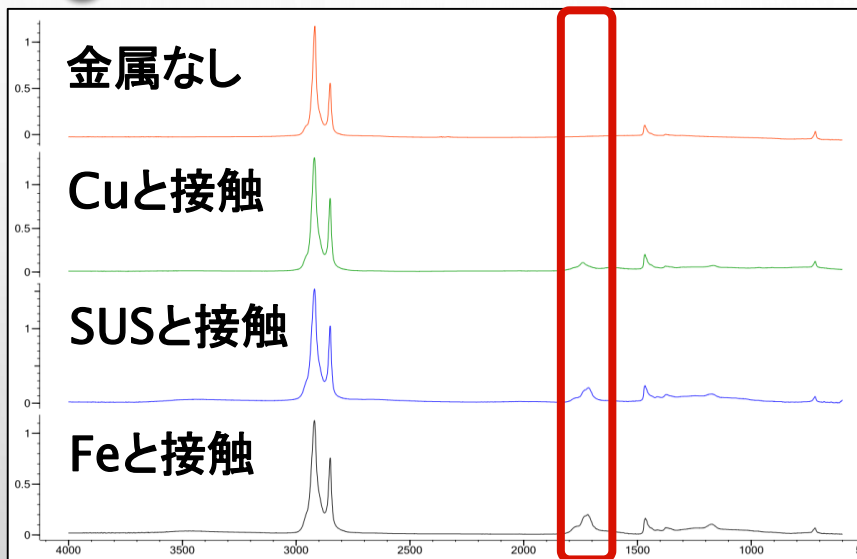
樹脂：PP及びPE

樹脂に鉄、ステンレス、銅のワイヤーを巻き付け加熱処理を行った
リファレンスとして金属と接触しない樹脂も同様に加熱を行った

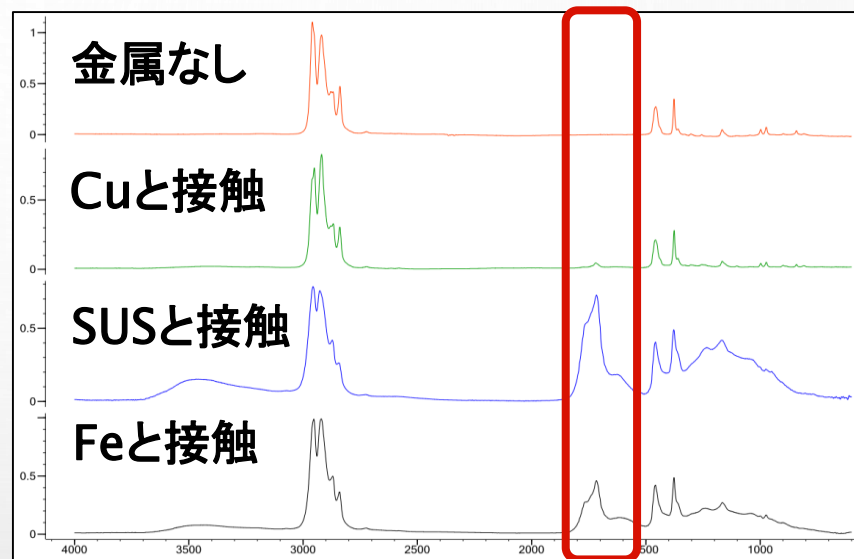
温度及び時間：200℃ 30分

各種金属による樹脂劣化の検証

PEと各種金属接触による検証



PPと各種金属接触による検証

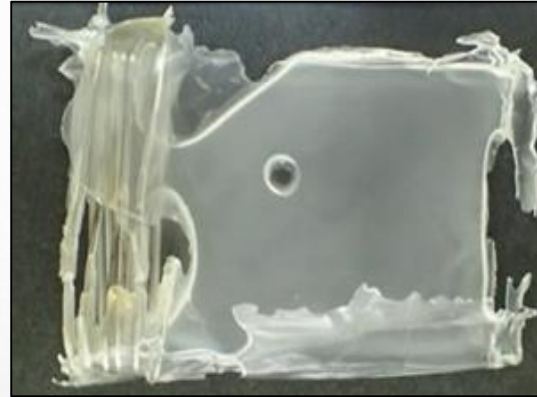


酸化物ではなく金属との接触によっても樹脂の劣化は確認された

劣化後の樹脂の写真



PP+鉄 加熱後



PP+SUS 加熱後



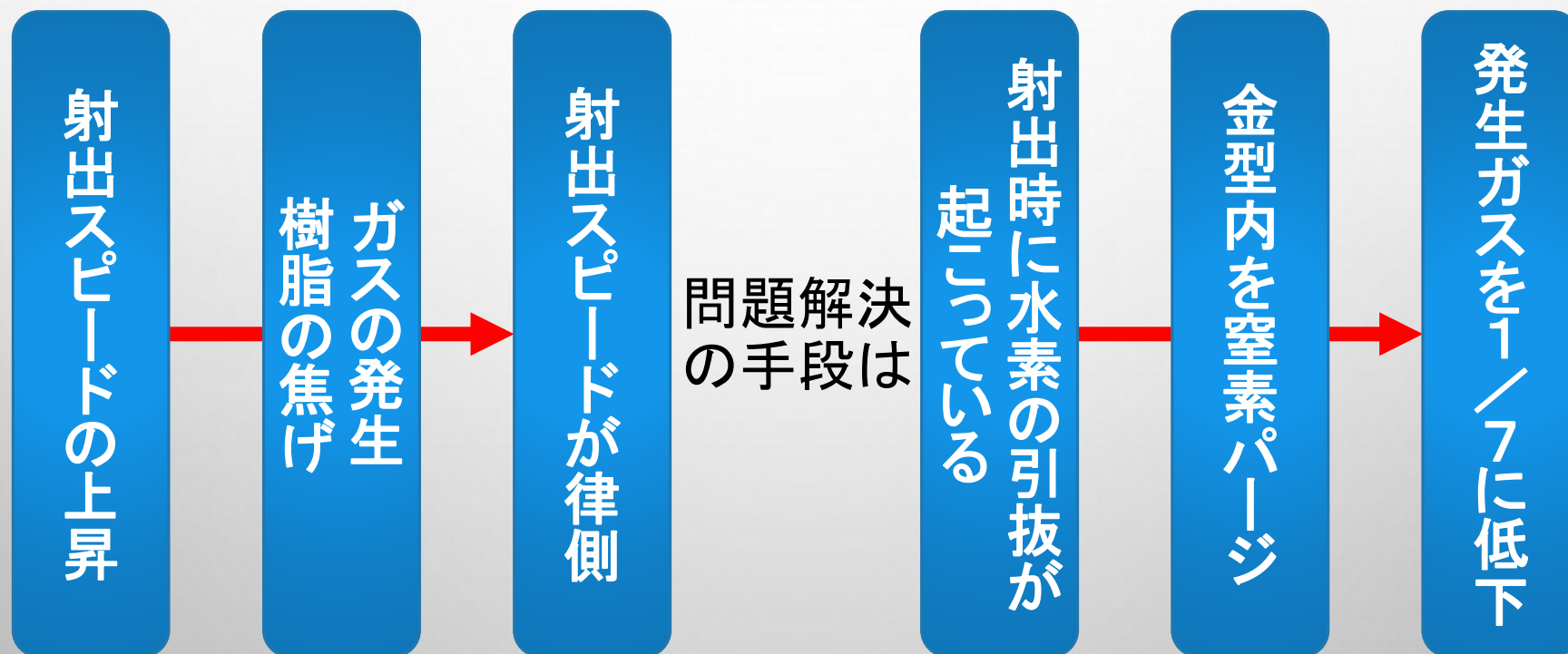
PP+銅 加熱後

金属と接している部分は樹脂が溶解し一部黄変していた

(※発表後、長野県産業技術総合センター藤沢様、群馬県産業技術センター宮下様から、樹脂劣化において金属は酸素の供給源ではなく水素引抜の触媒的な働きをしている可能性があるとのこと指摘をいただきましたのでその点を追記させていただきます。
ご指摘を感謝いたします)

射出成型分野における樹脂と金属の問題

射出成型時に樹脂からの炭化水素系ガスの発生や樹脂焼けの問題が射出スピードの律速となってる 4)



射出成型時にガスや
焼けが発生する

樹脂を金属と加熱す
ることによって劣化が
促進される

樹脂に対して同じような
事が起きているのでは
ないか？

将来的に金型の金属を樹脂劣化しにくい材質にすることによって
射出成型の生産性向上につながる・・・

電気・電子分野における問題点

金属と樹脂のハイブリッド成型やコネクタなど金属と樹脂の接触は多い

しかも電子機器の中は意外と高温の環境！

Co、Mn、Cu、Fe、V等の金属が影響が大きいと言われている⁵⁾

Cuはプリント基板に貼り付けられている構造であるので・・・

樹脂と金属が接触した構造では樹脂の劣化は問題にはならないのか？

将来的に基板の高積層化やコネクタの小型化が進み問題にならなければ良いのだが・・・

引用文献

- 1) 藤澤 健 「長野県工業技術総合センター 第12回分析技術研究会 配布資料」 p51 2017年5月16日
- 2) 山野井博「高分子材料の劣化遇変色メカニズムとその安定化技術」マテリアルライフ学会誌(Materiaru Raifh Gakkaishi), 19[3] 103～108 (July 2007)
- 3) 齊藤憲洋、伊東 健、藤澤 健 「ポリブチレンテレフタレートの初期劣化特性の評価」 長野県工技センター研報No.2, p.M54-M56 (2007)
- 4) 恩田紘樹、黒岩広樹、福島祥夫、鈴木崇、小松秀和 「実成型時の燃焼ガス収集とガス組成分析によるPBT燃焼挙動に関する研究」成型加工 2014年26巻1号
- 5) 大武義人 「腐食と劣化(6)合成樹脂(ゴム・プラスチック)の劣化評価・分析手法」空気調和・衛生工学第80 巻第1 号69

会社案内

株式会社 環境アシスト

所在地：群馬県高崎市倉賀野町2925-3

設立：平成10年1月（1998年1月）

事業内容：

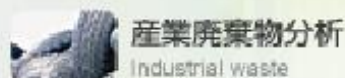
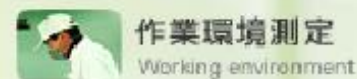
製品分析、（異物分析、RoHS分析、めっき関連分析）
環境計量証明事業、作業環境測定

従業員：18名

太陽誘電株式会社の100%子会社



かけがえのない地球を将来の世代に引き継ぐため
私たちは常に『環境』を意識できる社会をアシストしていきます。



タイトル	分析方法 分析装置	分析分野	キーワード	詳細PDF
PFOS/PFOA分析	LC/MS/MS	PFOS/PFOA	ペルフルオロオクタンスルホン酸、 ペルフルオロオクタノール、化審法、 特化物	KAR015.pdf
蛍光X線分析法	XRF（蛍光X線分析法）	金属	RoHS規制スクリーニング法	KAR.014.pdf
RoHS指令追加制限物質の情報 について(2015年2月現在)	GC-MS	フタル酸エステル	RoHS指令追加制限物質 フタル酸 エステル類	KAR013-1.pdf
ニッケルめっき液中のブチンジ オール及び分解物の定量分析	LC-MS	めっき液添加剤定量 分析	二次光沢剤ブチンジオール	KAR.0121.pdf
金属表面処理品の表面及び断面 の観察と分析	SEM/EDX	断面研磨 イオンミリン グ	金属表面処理 異物	KAR.011.pdf
RoHS指令項目追加に関する情 報	GC-MS	電子部品、樹脂	RoHSⅡ、RoHS指令項目追加、フタ ル酸エステル類	KAR.0101.pdf
石英管燃焼法によるハロゲンの 定量	イオンクロマトグラフ前処理	酸化チタン、銀ペース ト	群馬産業技術センター会報 ハロゲ ン定量法	kaihou2012.pdf
イオントラップ型 GC-CL-MSMS による微量有機成分測定を検討	イオントラップ型GC-CL-MSMS	樹脂	群馬産業技術センター会報 フマル 酸ジメチル	kaihou2011.pdf
Niめっき皮膜中の Pb 濃度分析 の検討	めっき皮膜剥離 SEM/EDX ICP-OES	電子部品	群馬産業技術センター会報 Niめ っき皮膜、Pb濃度	BunKen2011.pdf

ご清聴ありがとうございました
株式会社 環境アシスト