2016 OEGセミナー

樹脂の劣化度合および劣化原因解析

2016年7月12日

沖エンジニアリング株式会社
環境事業部調査分析グループ
征矢　健司

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

目次

1．樹脂関連解析お問合せ状況

2．FT-IRとは

測定と解析原理

FT-IRの紹介

一般的な解析事例

ゴムの定性解析・積層構造の解析・マッピング解析・プラスチック製品の変色原因解析

3．各種特殊試験における劣化度合解析事例

オゾン試験前後のゴムの解析例

特殊ガス試験（4種ガス）における解析例

ウェザーメーター試験における解析例

ニードルフレーム試験後における解析例

グローワイヤー試験における解析例

4．劣化原因調査

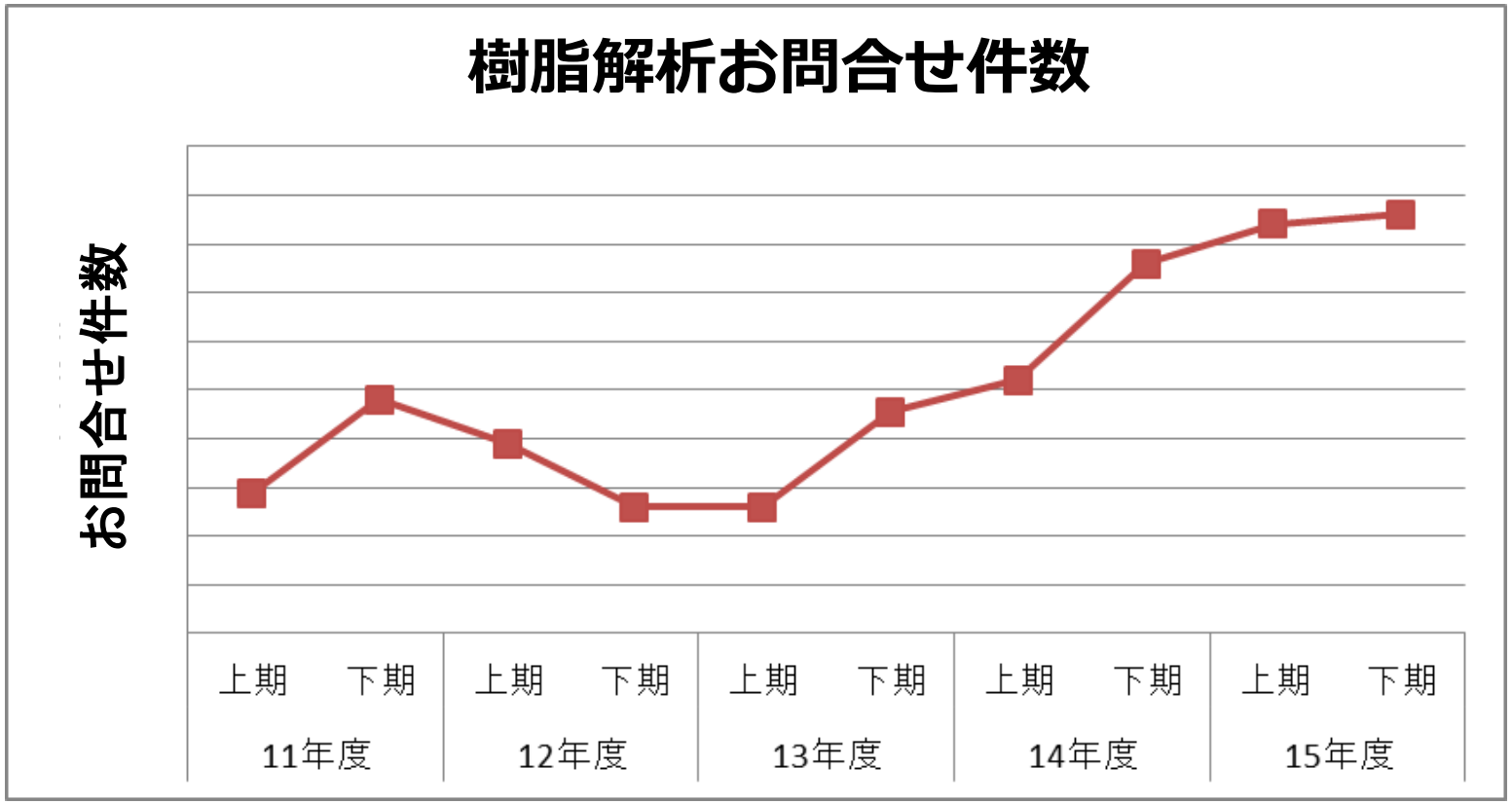
5．樹脂解析手法

6．まとめ

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

樹脂関連解析お問合せ状況

従来より、製品付着異物の有機成分解析は、赤外分光分析装置（FT-IR）で行ってきた
最近では
・海外へ製造委託や、設計変更を行った際の不具合の解析
・樹脂の変色、樹脂の使用前後における劣化度合の違い等の解析引合が増加している
今回、これらの**解析に有効なFT-IRを用いた解析事例**について紹介いたします



© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

FT-IRの測定・解析原理について

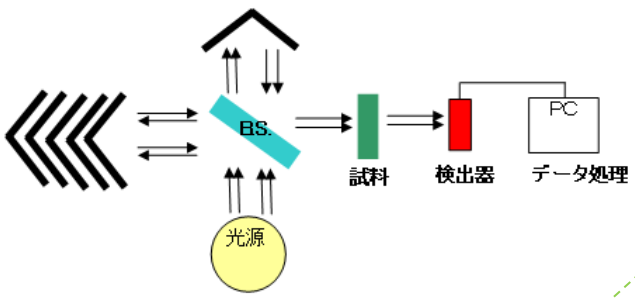
赤外分光法（infrared spectroscopy、 略称IR）

・赤外線照射すると、分子の固有振動と同じ周波数の赤外線が吸収されることを応用した分析法の1つ

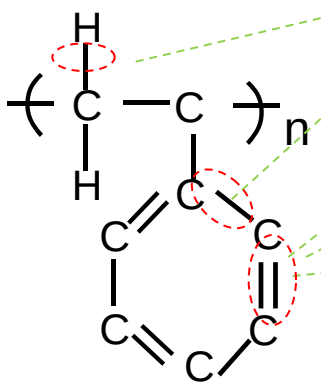
・**フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR)**が主に活用され、固体、液体、気体など試料の測定が可能

・特徴的な吸収強度・吸収エネルギーから、多重結合や官能基の有無、シス-トランスの異性体構造環状物質の置換位置のような構造の特徴の情報が得られる

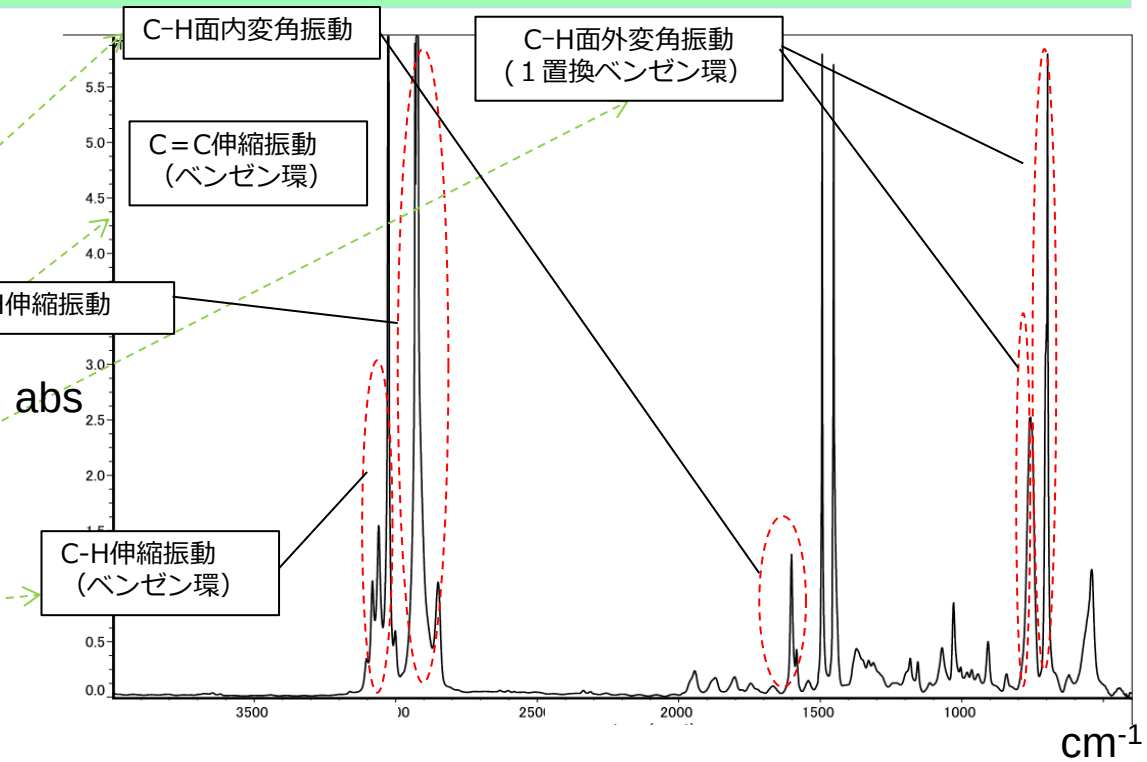
・製品付着異物の主体成分、樹脂の使用前後における**分子構造変化の解析、有機化合物の定性が可能**



FT-IR光学系の仕組み



ポリスチレンの構造



測定例：ポリスチレンにおけるチャートと置換基の吸収波長

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

FT-IRの紹介

解析内容

- 不具合、故障の起因となる異物解析
- 主体成分の解析
- 主体成分＋添加剤等の複合成分解析
- イメージングによる、成分分布把握
- 積層構造物の解析
- 規格試験後の劣化具合の実際評価

FT-IRの主な性能について

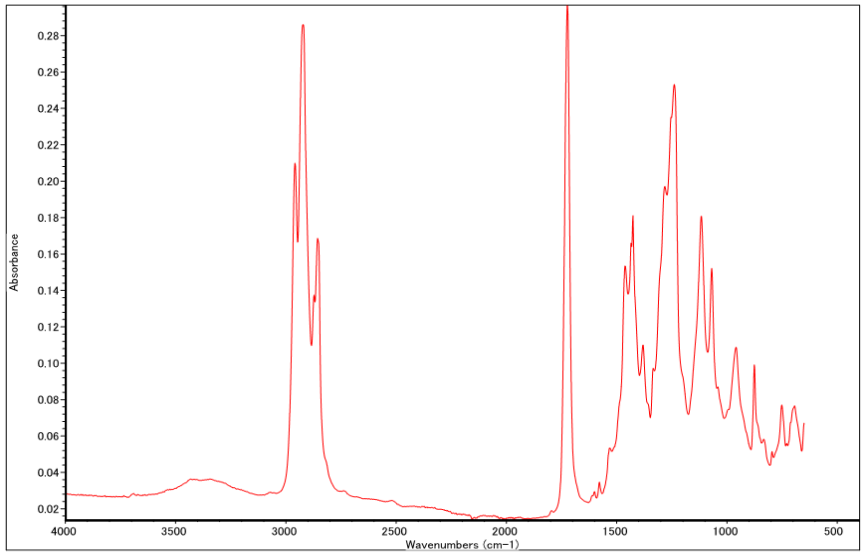
性能・機能	機能
解析可能な試料の大きさ	10μm（最小3μm）と微小域までの解析が可能
解析感度	S/N 25000：1と高感度解析が可能
解析できる試料	条件により固体、粉体、液体、気体など様々な形状の試料の解析が可能
解析結果	解析ソフトを使用する事により、主体成分に加えて添加剤、複合成分まで推測可能
イメージング処理	イメージングにより成分の分布の把握が可能
有機物上の薄膜成分	全反射測定法（ATR法）条件により測定可能

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

解析事例：ゴムの定性解析

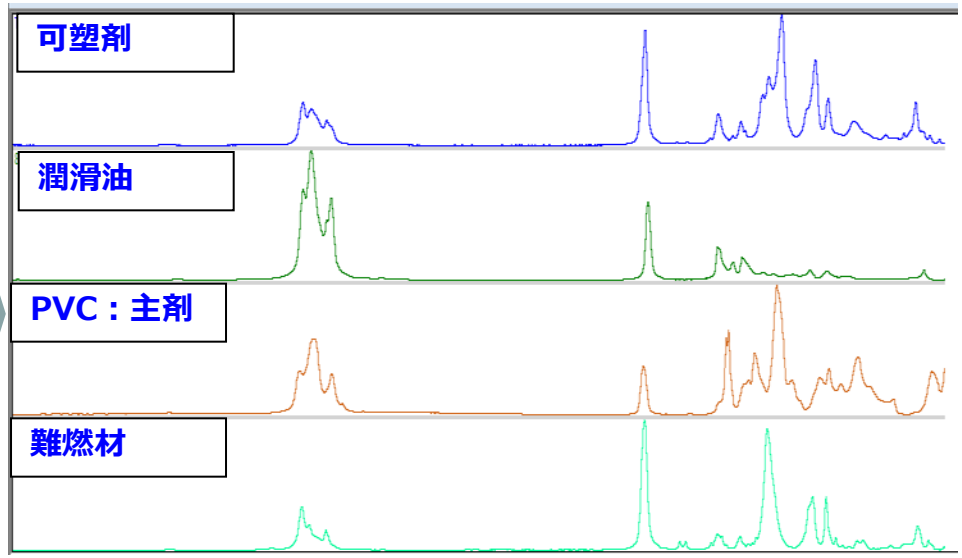
ゴム製品については、
主体成分の把握と、製品の性能・性質に大きな影響を与える添加材成分の把握が重要

従来の手法



通常の解析結果試料のスペクトル
（複数の材料のスペクトルが混在している）
・PVC（主剤）＋？

新たな解析手法



解析ソフトを使用した詳細解析
スペクトル分離により、複合材料の推測が可能
・PVC（主剤）＋ 潤滑油 ＋ 可塑剤 ＋ 難燃材

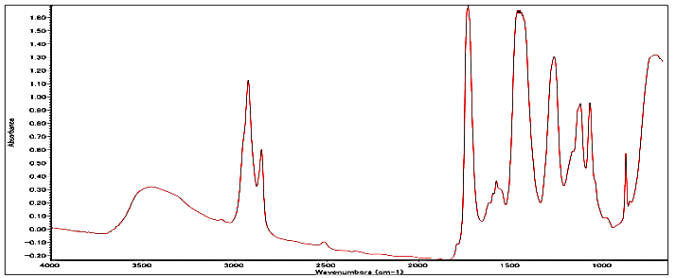
主体成分のみの解析から、解析ソフトを使用した詳細解析で複合材料などの添加材成分の解析が可能

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

解析事例：積層構造の解析（イメージングによるマッピング解析）

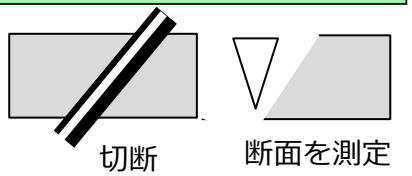
塗膜片では、主体成分の把握のみ行っていた現在の装置では、**マッピング解析で積層部分の解析まで可能**

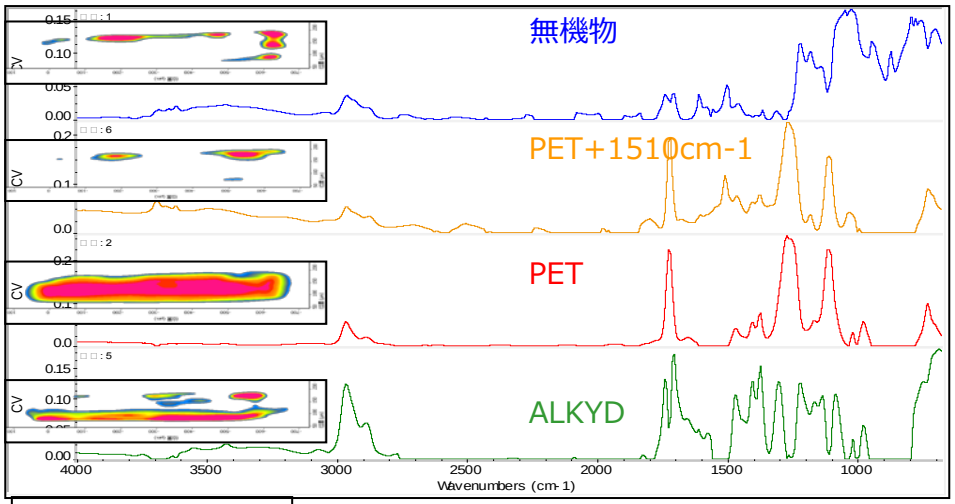
従来手法：主体成分の把握



塗装材のスペクトル
（複数のスペクトルが混在）

詳細解析： MCR（多変量解析）





塗装片透過マッピング解析の結果、従来手法では主体成分のみ同定可能
断面のマッピング解析で、積層構造物の解析や汚れの拡散状態など**多成分の重なりや範囲**の把握が可能

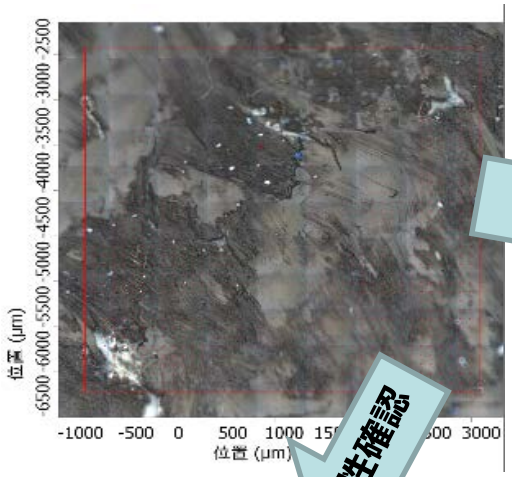
© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

解析事例：マッピング解析（MP解析）

接着剤の例　接着剤の　**定性解析**　＋　**分布状況**　まで解析可能

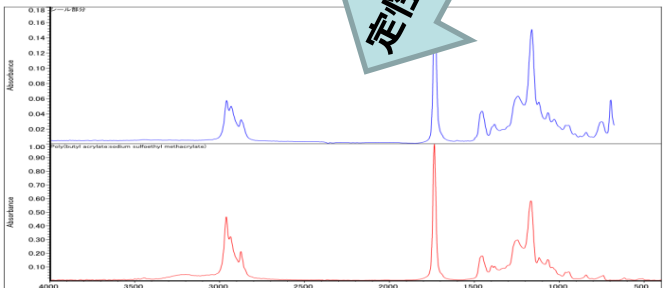
解析内容：主体成分の把握

詳細解析：付着状況の分布状況の確認

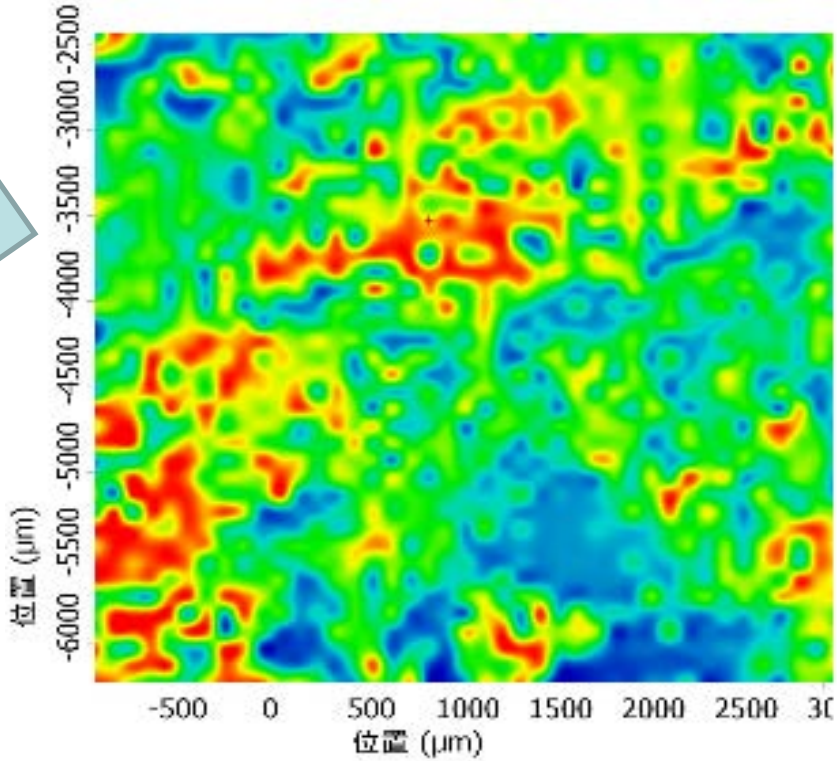


MP解析

定性確認

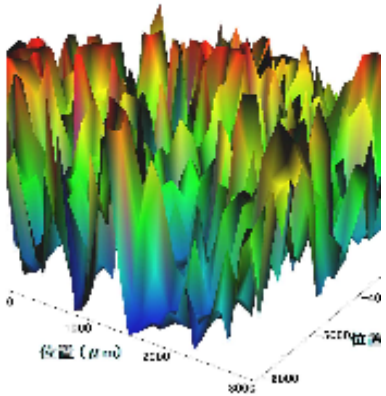


上段：試料接着剤
下段：アクリル樹脂



1750cm-1のピーク強度によるMP解析

シール跡MP



MP解析で**付着状況の分布状況**、**一定面積当たりの付着率**算出が可能
⇒応用として**構成物質の変化**などの評価も可能

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

解析事例：プラスチック製品の変色原因解析

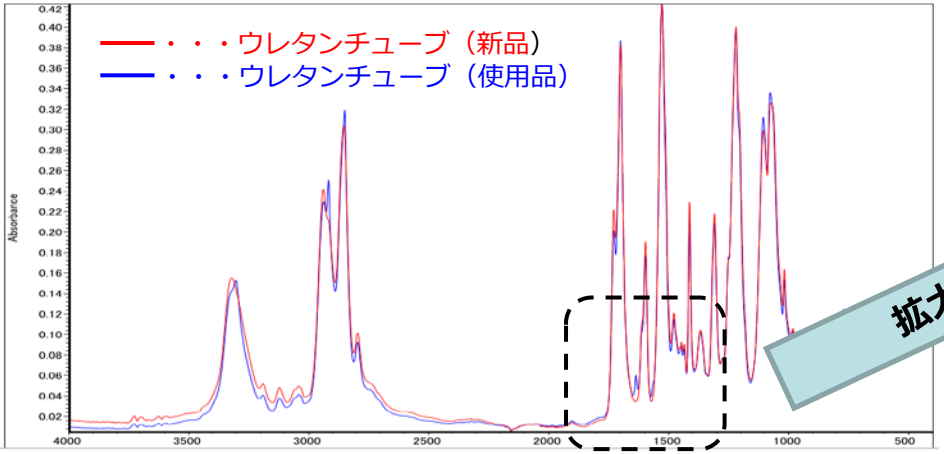
変色原因解析　　**付着物？　樹脂の構造変化？**

解析内容：主体成分の把握

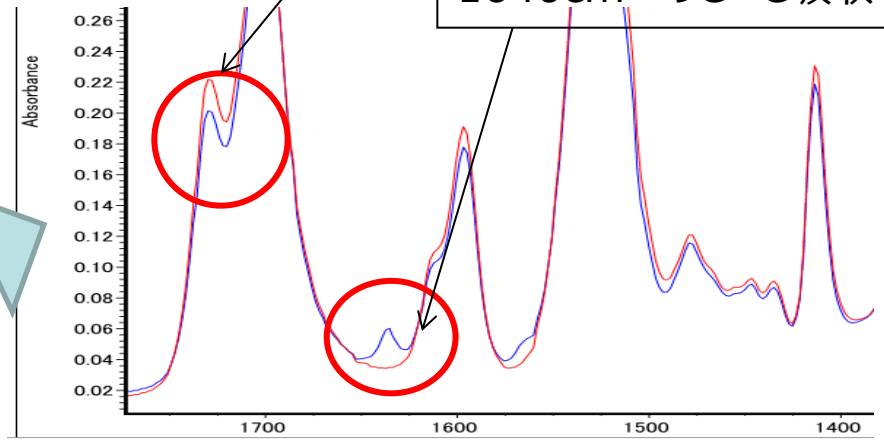
詳細解析：分子構造の解析

新品（透明な状態）

使用品（変色状態）



拡大



1720cm^{-1}のC=O吸収

1640cm^{-1}のC=C吸収

新品と使用品を比較では、スペクトルに大きな違いはない、代表的なピーク1720cm^{-1}（C=O吸収）増加と1640cm^{-1}（C=C吸収）減少が発生

⇒材料が酸化劣化した事による構造の変化

⇒　**変色の原因は付着物ではなく酸化劣化**

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

解析事例：オゾン試験前後のゴムの解析例

クロロプレン（CR）ゴムの耐オゾン試験評価
JIS規格試験　＋　定量的な解析　が可能

こちらの詳細は下記URLダウンロード版にて公開しています。
https://www.oki.com/cgi-bin/inquiryForm.cgi?p=k123

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

解析事例：特殊ガス試験（4種ガス）における解析

エチレン・プロピレン・ジエン（EPDM）樹脂　4種混合ガス試験
条件：JIS C 60068-2-60　試験方法4　10日間　温度25℃　湿度75%
4種ガス：**SO2 : 0.2ppm　NO2 : 0.2ppm　H2S : 0.01ppm　CL2 : 0.01ppm**

こちらの詳細は下記URLダウンロード版にて公開しています。
https://www.oki.com/cgi-bin/inquiryForm.cgi?p=k123

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

解析事例：ウェザーメーター試験における解析（２）PC

ポリカーボネート（PC）　ウェザーメーターによる耐候性試験

こちらの詳細は下記URLダウンロード版にて公開しています。
https://www.oki.com/cgi-bin/inquiryForm.cgi?p=k123

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

解析事例：ニードルフレーム試験後における解析

エポキシ樹脂（コンデンサ）　ニードルフレーム試験後のFT-IR解析

こちらの詳細は下記URLダウンロード版にて公開しています。
https://www.oki.com/cgi-bin/inquiryForm.cgi?p=k123

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

解析事例：グローワイヤー試験におけるFT-IR解析

ポリエチレン（PE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂
グローワイヤー試験後のFT-IRの解析例

こちらの詳細は下記URLダウンロード版にて公開しています。
https://www.oki.com/cgi-bin/inquiryForm.cgi?p=k123

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

劣化原因調査

各種環境試験で実施した事象とFT-IRの評価結果の組合せで
各種材料の劣化度合いの評価と劣化要因の推定が可能

こちらの詳細は下記URLダウンロード版にて公開しています。
https://www.oki.com/cgi-bin/inquiryForm.cgi?p=k123

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

樹脂評価手法について

様々な手法で、形状、元素、化学構造、物性等の詳細解析が可能

目的			方法
形状・形態	構造観察		OM　SEM　TEM　X線CT（透過X線）
	表面粗さ		プローブ顕微鏡（AFM）レーザ顕微鏡
元素解析	組成	添加剤、金属複合物	蛍光X線　ICP-AES
	不純物		SIMS　ICP-MS（AAS） イオンクロマトグラフィ 熱分解GC-MS分析
化学構造	結合状態		**FT-IR**　ラマン分光　TOF-SIMS　XPS
	有機物	樹脂の主体成分分析	**FT-IR**
		異物の解析	**FT-IR**　TOF-SIMS
		分子構造の変化による劣化	**FT-IR**
		分子量、重合度の解析	**FT-IR**　GPC
物性	機械的強度		引張試験　曲げ試験　硬度
	熱分析	軟化点	TMA
		伸縮・収縮	TMA
		酸化・酸化分解	DSC　TG
		熱分解	DSC　TG

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

まとめ

・FT-IRの解析にて以下のような有機物の解析が可能

・不具合、故障の起因となる異物解析
・主体成分の解析
・主体成分＋添加剤等の複合成分解析
・イメージングによる、成分分布把握
・積層構造物の解析
・規格試験後の劣化具合の実際評価

・各種環境試験で実施した事象とFT-IRの評価結果の組合せで各種材料の劣化度合いの評価と劣化要因の推定が可能

・様々な手法で、形状、元素、化学構造、物性等の詳細解析が可能

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.

ご清聴いただき、ありがとうございました

》お問合せ先

沖エンジニアリング株式会社

- 環境事業部
  調査分析グループ
- 担当：征矢　健司
- TEL：03-5920-2356
- E-mail：oeg-env-div@oki.com
- URL：http://www.oeg.co.jp/

Open up your dreams

© Copyright 2016 Oki Engineering Co., Ltd.