

2022 OEGセミナー

# FT-IR分析による樹脂劣化解析

## ～赤外吸収スペクトルのライブラリー構築～

2022年11月11日

沖エンジニアリング株式会社

環境事業部

東海林 千尋

# 目次

## 1 製品中の樹脂劣化事例とそのメカニズム

- 1.1 樹脂劣化事例
- 1.2 樹脂劣化の主な原因
- 1.3 樹脂劣化機構：熱劣化・紫外線（UV）劣化
- 1.4 樹脂劣化機構：加水分解

## 2 赤外分光分析法の特徴

- 2.1 樹脂評価手法
- 2.2 赤外分光法（FT-IR）の測定・解析原理
- 2.3 FT-IR分析装置の紹介

## 3 解析事例

- 3.1 ライブラリー構築の目的と重要性
- 3.2 解析手法：各種環境試験
- 3.3 試験を実施した樹脂の一覧
- 3.4 解析事例：各種環境試験前後のPET樹脂劣化
- 3.5 解析事例：各種環境試験前後のPP樹脂劣化
- 3.6 解析事例：各種環境試験前後のPC樹脂劣化
- 3.7 解析事例：各種環境試験前後のPE樹脂劣化
- 3.8 物性表

## 4 赤外吸収スペクトルのライブラリー構築

- 4.1 解析事例：プラスチック製品の破断原因解析

## 5 まとめ

# 目次

## 1 製品中の樹脂劣化事例とそのメカニズム

- 1.1 樹脂劣化事例
- 1.2 樹脂劣化の主な原因
- 1.3 樹脂劣化機構：熱劣化・紫外線（UV）劣化
- 1.4 樹脂劣化機構：加水分解

## 2 赤外分光分析法の特徴

- 2.1 樹脂評価手法
- 2.2 赤外分光法（FT-IR）の測定・解析原理
- 2.3 FT-IR分析装置の紹介

## 3 解析事例

- 3.1 ライブラリー構築の目的と重要性
- 3.2 解析手法：各種環境試験
- 3.3 試験を実施した樹脂の一覧
- 3.4 解析事例：各種環境試験前後のPET樹脂劣化
- 3.5 解析事例：各種環境試験前後のPP樹脂劣化
- 3.6 解析事例：各種環境試験前後のPC樹脂劣化
- 3.7 解析事例：各種環境試験前後のPE樹脂劣化
- 3.8 物性表

## 4 赤外吸収スペクトルのライブラリー構築

- 4.1 解析事例：プラスチック製品の破断原因解析

## 5 まとめ

# 1.1 樹脂劣化事例

製品中には様々な樹脂が使用されている。

樹脂材料の劣化により生じる不具合として、亀裂（割れ）、剥離、変形、変色等がある。

亀裂（割れ）

剥離

変形

変色



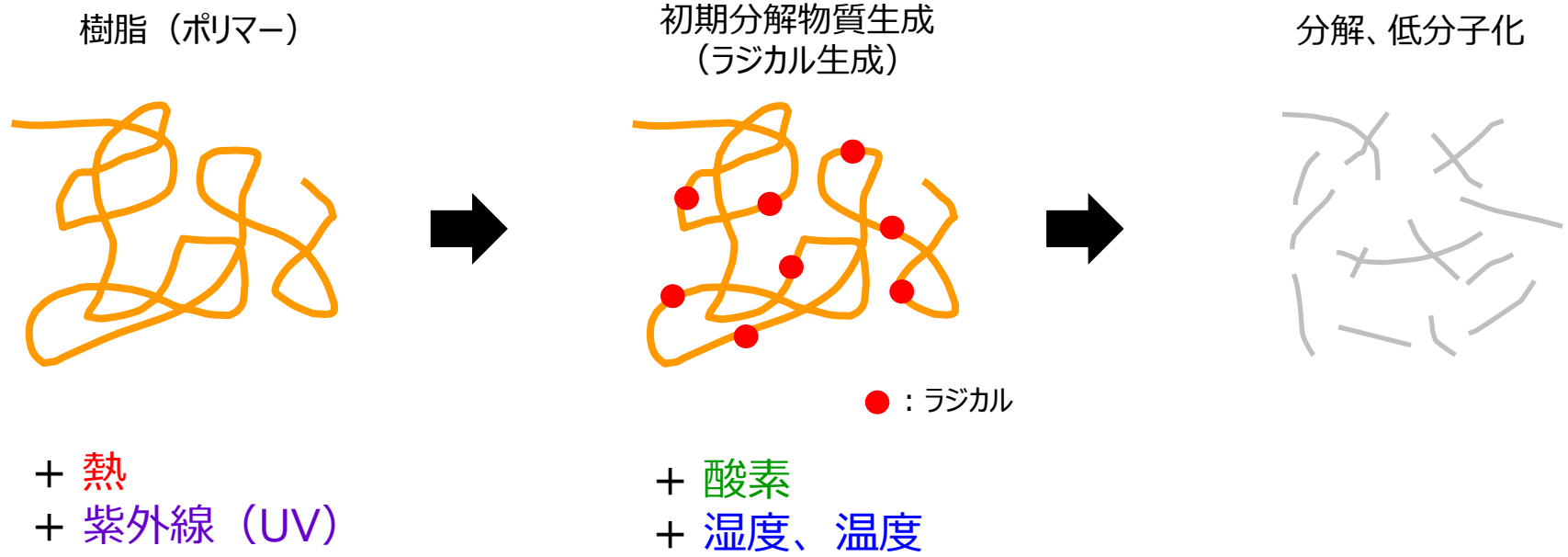
## 1.2 樹脂劣化の主な原因

樹脂劣化の主な原因として、経年劣化、外的なものが挙げられる。

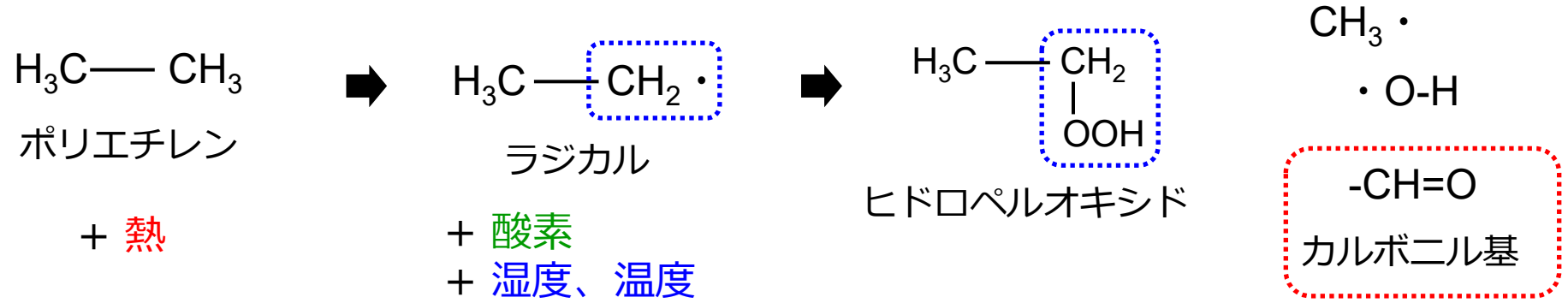
原因	主な要因
樹脂自体の経時劣化	添加剤の離散、揮発
外的原因 (単一原因)	応力 電気 熱 光（紫外線など） ガス（オゾン、SOx、NOxなど） 水分（雨、雪など） 化学物質（有機溶剤、酸、アルカリなど） 生物由来（微生物など）
外的原因 (複合的原因)	屋外における環境暴露（例：直射日光＋降雨） ケミカルクラック（例：化学物質＋応力）

# 1.3 樹脂劣化機構：熱劣化・紫外線 (UV) 劣化

ラジカルの生成によって樹脂の劣化が進行する。



(例) ポリエチレン樹脂の熱分解メカニズム



# 1.4 樹脂劣化機構：加水分解

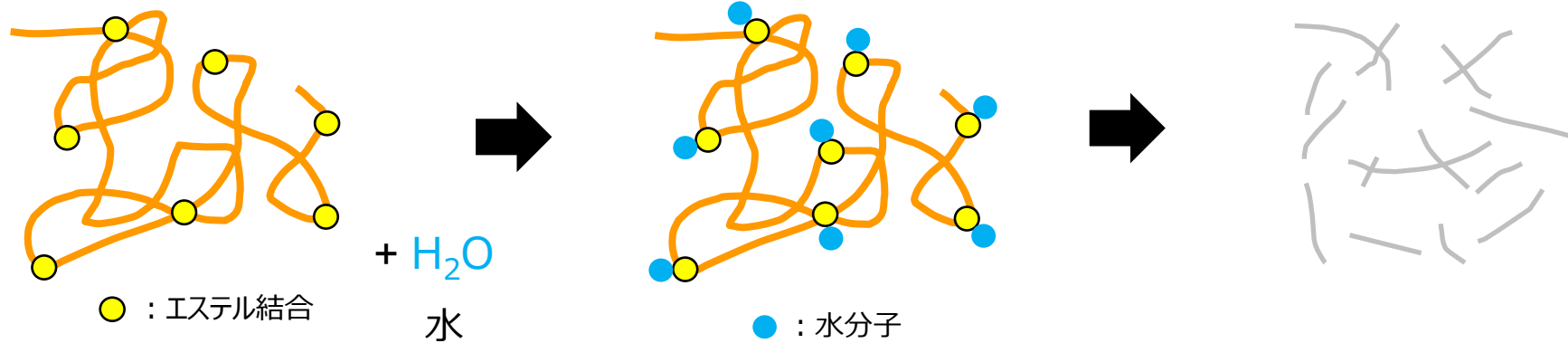
エステル結合 (C=O) の切断により加水分解が発生する。

⇒エステル結合が含まれる樹脂は、高湿度下での長期使用には注意が必要である。

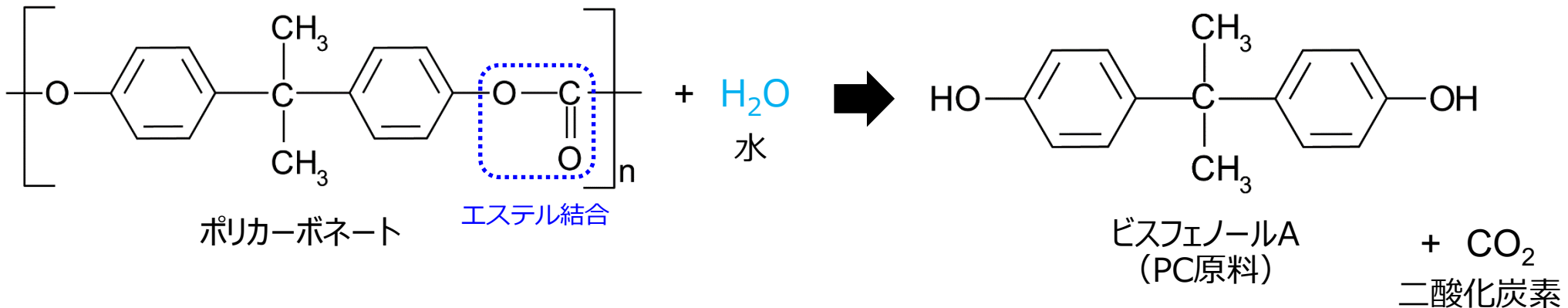
エステル結合を有する樹脂

エステル結合に水分子が吸着

加水分解、低分子化



(例) PC (ポリカーボネート) の加水分解メカニズム



# 目次

## 1 製品中の樹脂劣化事例とそのメカニズム

- 1.1 樹脂劣化事例
- 1.2 樹脂劣化の主な原因
- 1.3 樹脂劣化機構：熱劣化・紫外線（UV）劣化
- 1.4 樹脂劣化機構：加水分解

## 4 赤外吸収スペクトルのライブラリー構築

- 4.1 解析事例：プラスチック製品の破断原因解析

## 5 まとめ

## 2 赤外分光分析法の特徴

- 2.1 樹脂評価手法
- 2.2 赤外分光法（FT-IR）の測定・解析原理
- 2.3 FT-IR分析装置の紹介

## 3 解析事例

- 3.1 ライブラリー構築の目的と重要性
- 3.2 解析手法：各種環境試験
- 3.3 試験を実施した樹脂の一覧
- 3.4 解析事例：各種環境試験前後のPET樹脂劣化
- 3.5 解析事例：各種環境試験前後のPP樹脂劣化
- 3.6 解析事例：各種環境試験前後のPC樹脂劣化
- 3.7 解析事例：各種環境試験前後のPE樹脂劣化
- 3.8 物性表



## 2.1 樹脂評価手法

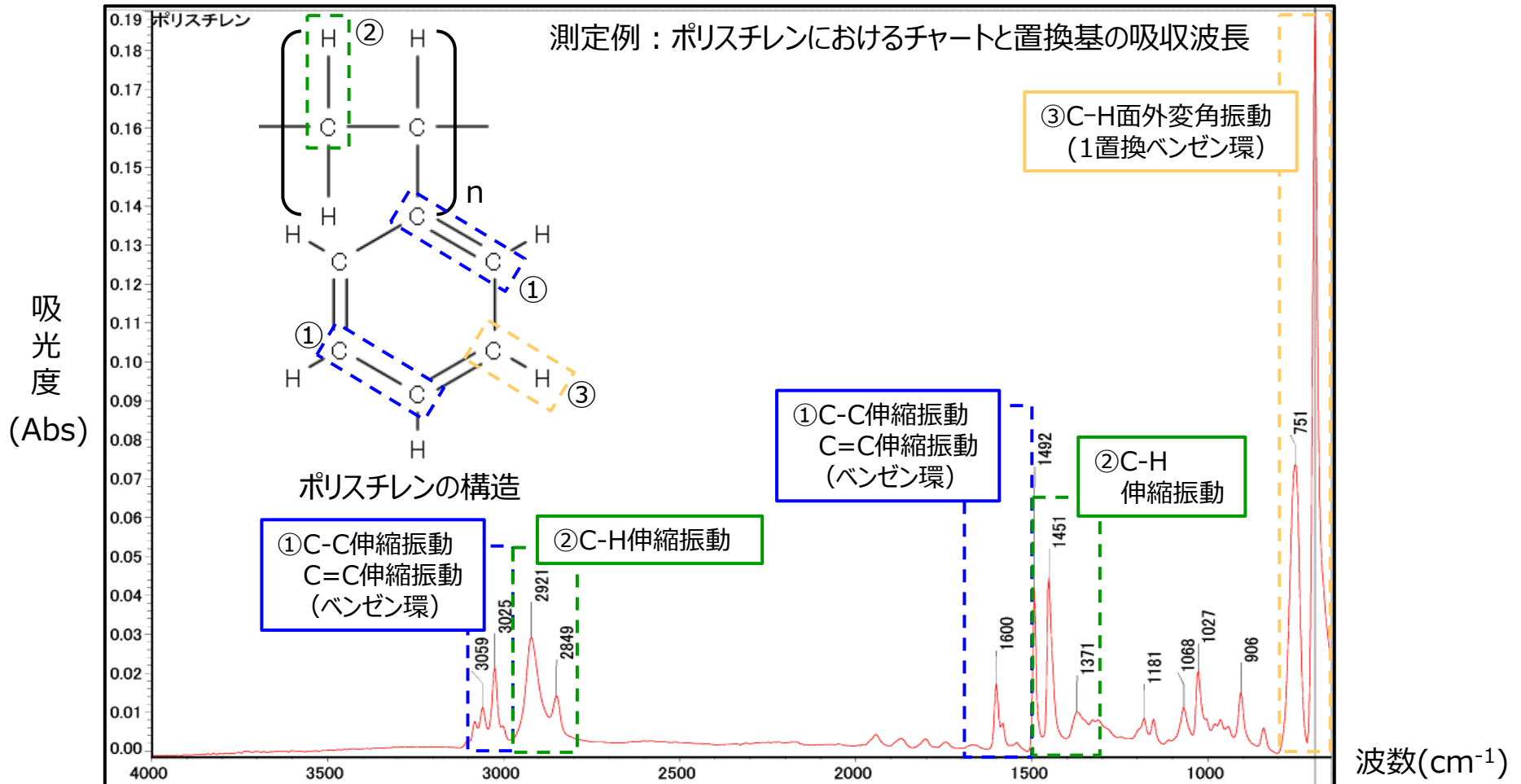
赤外分光分析（FT-IR分析）では樹脂の化学的な構造解析が可能となる。

### 樹脂の一般的な解析手法

目的		方法
形状・形態	構造観察	光学顕微鏡（OM）、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）、X線CT（透過X線）
	表面粗さ	プローブ顕微鏡、レーザー顕微鏡
元素解析	組成、添加剤	蛍光X線分析（XRF）、ICP発光分光分析（ICP-AES）
	不純物	ICP質量分析（ICP-MS）、イオンクロマトグラフ分析（IC） 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析（Py-GC/MS）
化学構造	主体成分分析 分子構造の変化（劣化など）	<b>FT-IR</b>
	異物解析	<b>FT-IR</b> 、飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）
	分子量、重合度の解析	<b>FT-IR</b> 、ゲル浸透クロマトグラフ分析（GPC）
	結合状態	<b>FT-IR</b> 、ラマン分光分析、TOF-SIMS
物性	機械的強度	引張試験、曲げ試験、硬度試験
	軟化点・伸縮・収縮	熱機械測定（TMA）
	酸化・酸化分解・熱分解	示差走査熱量測定（DSC）、熱重量測定（TG）

## 2.2 赤外分光法 (FT-IR) の測定・解析原理

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つである。  
 ⇒官能基毎に異なる波数に吸収が現れるため、主に有機化合物の定性・定量分析に使用されている。



## 2.3 FT-IR分析装置の紹介

異物解析、材料の劣化評価など、様々な測定手法に対応可能である。



使用装置

Thermo Scientific社

(左) 顕微FT-IR Nicolet iN10 MX

(右) FT-IR Nicolet iZ10

性能・機能	FT-IRの主な機能
試料の大きさ	最小5 $\mu$ m (微小域までの解析が可能) (顕微FT-IR使用)
解析感度	S/N 25000 : 1 (高感度解析が可能)
試料形状	固体、液体、気体
測定方法	ATR法、透過法、反射法
イメージング処理	成分分布の把握が可能
主な解析内容	<ul style="list-style-type: none"> <li>・不具合、故障の起因となる異物解析</li> <li>・主体成分の解析</li> <li>・主体成分 + 添加剤等の複合成分解析</li> <li>・積層構造物の解析</li> <li>・規格試験後の劣化具合の評価</li> </ul>

# 目次

## 1 製品中の樹脂劣化事例とそのメカニズム

- 1.1 樹脂劣化事例
- 1.2 樹脂劣化の主な原因
- 1.3 樹脂劣化機構：熱劣化・紫外線（UV）劣化
- 1.4 樹脂劣化機構：加水分解

## 2 赤外分光分析法の特徴

- 2.1 樹脂評価手法
- 2.2 赤外分光法（FT-IR）の測定・解析原理
- 2.3 FT-IR分析装置の紹介

## 3 解析事例

- 3.1 ライブラリー構築の目的と重要性
- 3.2 解析手法：各種環境試験
- 3.3 試験を実施した樹脂の一覧
- 3.4 解析事例：各種環境試験前後のPET樹脂劣化
- 3.5 解析事例：各種環境試験前後のPP樹脂劣化
- 3.6 解析事例：各種環境試験前後のPC樹脂劣化
- 3.7 解析事例：各種環境試験前後のPE樹脂劣化
- 3.8 物性表

## 4 赤外吸収スペクトルのライブラリー構築

- 4.1 解析事例：プラスチック製品の破断原因解析

## 5 まとめ

## 3.1 ライブラリー構築の目的と重要性

### 現状の課題

- 樹脂の劣化による構造変化は様々存在する。  
(劣化の原因の違い、樹脂により化学構造の違いなど)
- 樹脂自体のデータはライブラリーが市販されており、分析装置で活用されている。  
しかし、各種環境条件で劣化した樹脂のデータは構築が十分でなく、樹脂の劣化解析には知見が必要となる。

### 赤外吸収スペクトルのライブラリー構築

### 何ができるか

- 樹脂の劣化による構造変化が把握できるようになる。
- 各種環境条件で劣化した樹脂の構造変化が判別できる。
- 上記内容のデータをライブラリーとして構築し、樹脂の劣化解析が容易になる。

## 3.2 解析手法：各種環境試験

各種環境試験前後の樹脂について、FT-IR分析を用いて劣化解析を実施した。  
⇒赤外吸収ピークの増加・減少具合により劣化度合いを比較することができる。

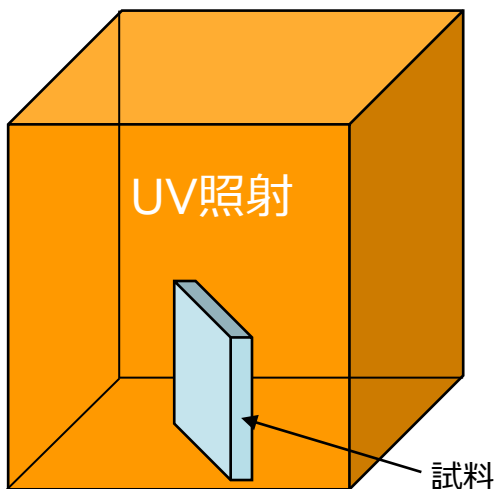
### ①耐光性試験 ⇒UV劣化

試験条件

温度：室温（約25℃）

湿度：常湿（約50%）

UV照射

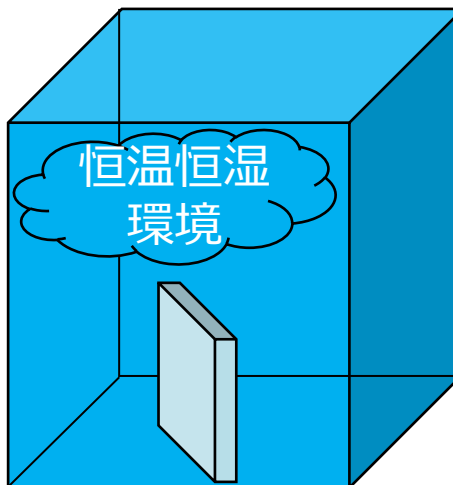


### ②恒温恒湿試験 ⇒熱劣化+加水分解

試験条件

温度：80℃

湿度：85%

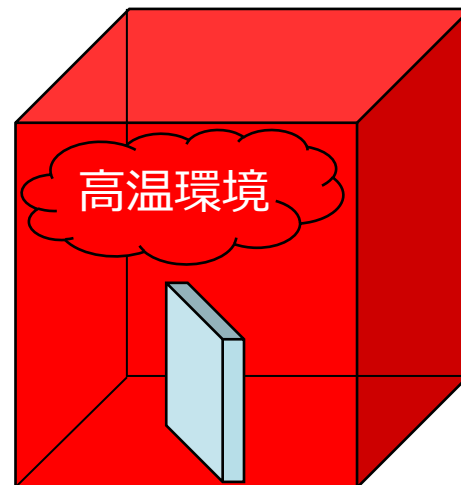


### ③熱劣化試験 ⇒熱劣化

試験条件

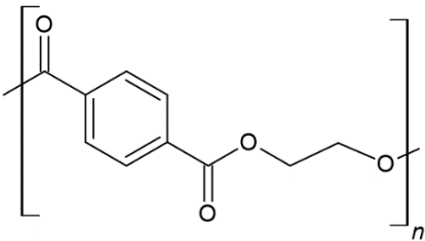
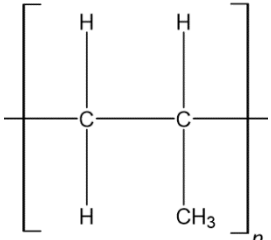
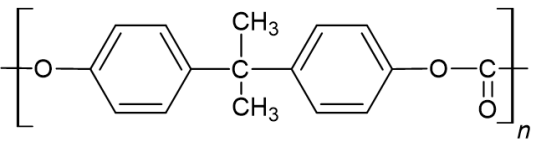
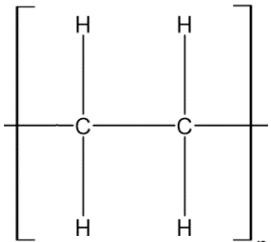
温度：200～350℃

湿度：常湿（約50%）



## 3.3 試験を実施した樹脂の一覧

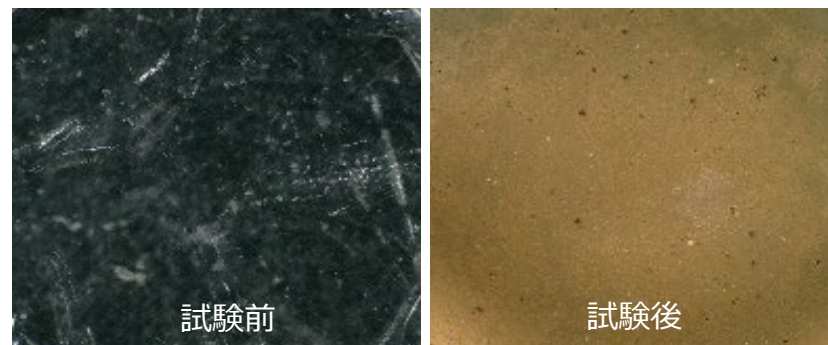
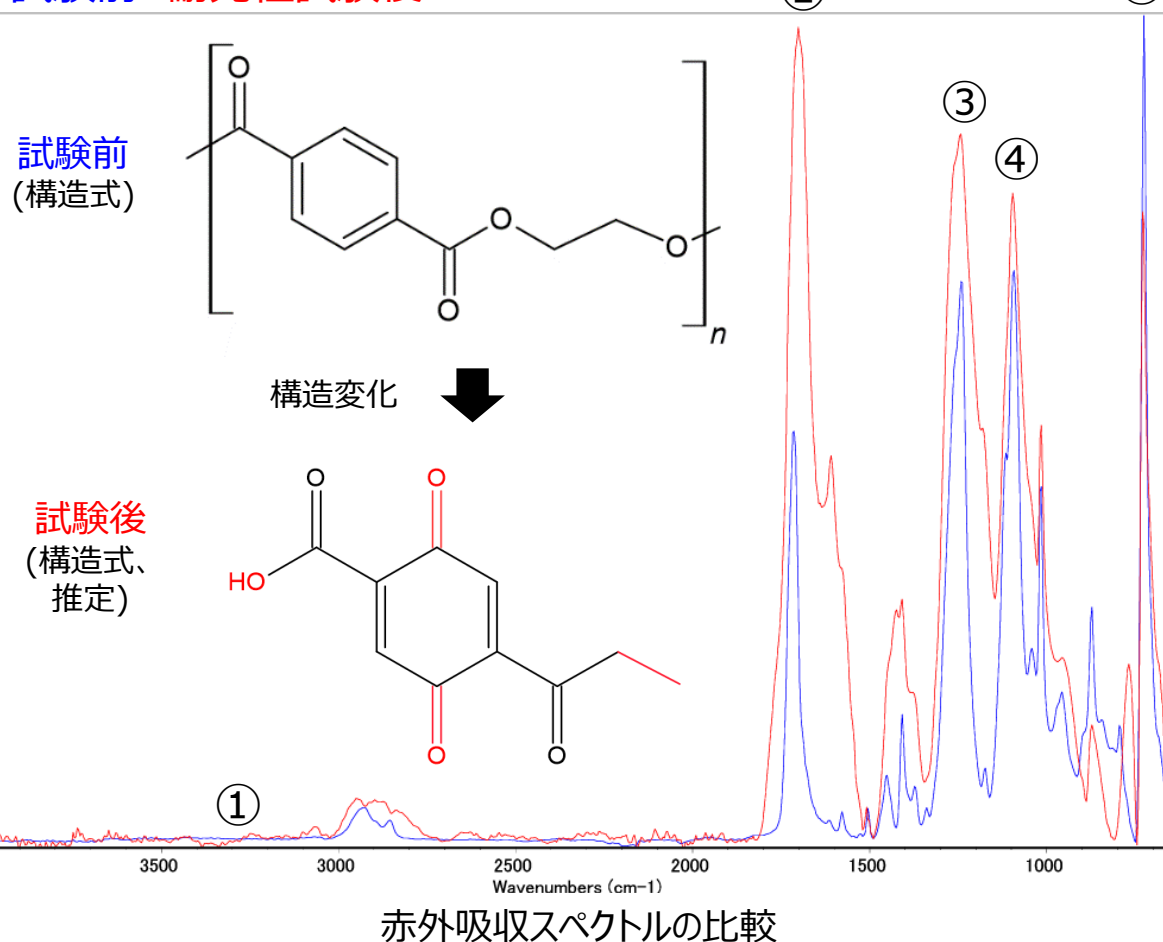
4種類の樹脂を用いて各種環境試験を実施した。

名称	構造式	主な用途
ポリエチレンテレフタレート (PET)		ペットボトル容器、フィルム、 衣類用繊維
ポリプロピレン (PP)		プラスチック部品、包装容器
ポリカーボネート (PC)		自動車用ヘッドライト、 カメラレンズ
ポリエチレン (PE)		食品容器、ビニール袋

# 3.4 解析事例：耐光性試験前後のPET樹脂劣化

耐光性試験前後のポリエチレンテレフタレート（PET）のFT-IR分析を実施した。  
 ⇒C=O結合、C-O結合の増加、C-H結合の減少が確認された。  
 ⇒UVを吸収しやすい性質であるため、容易にUVによる酸化劣化が進行したと考えられる。

試験前 耐光性試験後



試料表面：変色を確認

吸収位置	耐光性試験後(試験前と比較)
① 3300cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	変化なし
② 1700cm <sup>-1</sup> (C=O結合)	吸収が増加 (ラジカル生成による(酸化))
③ 1240cm <sup>-1</sup> ④ 1110cm <sup>-1</sup> (C-O結合)	
⑤ 730cm <sup>-1</sup> (C-H結合)	吸収が減少 (ラジカル生成による結合の切断)



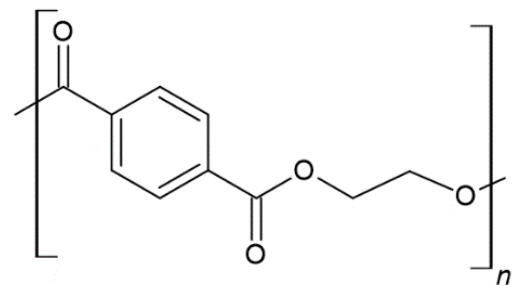
# 3.4 解析事例：恒温恒湿試験前後のPET樹脂劣化

恒温恒湿試験前後のポリエチレンテレフタレート（PET）のFT-IR分析を実施した。  
 ⇒ピーク形状に大きな差異は確認されなかった。  
 ⇒熱劣化と加水分解には至らず、構造変化が生じなかった可能性が考えられる。

試験前 恒温恒湿試験後

⑤

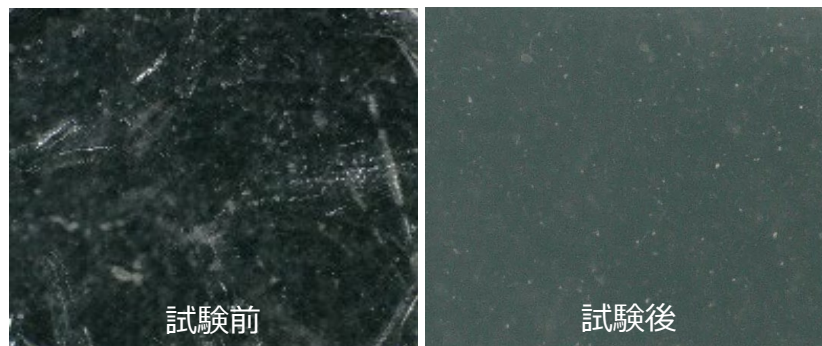
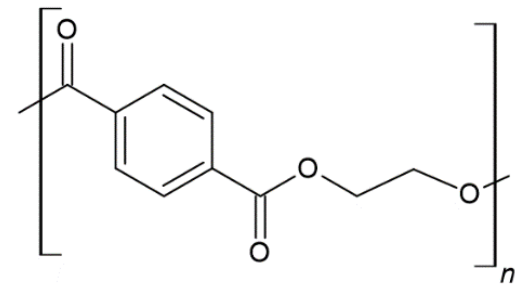
試験前  
(構造式)



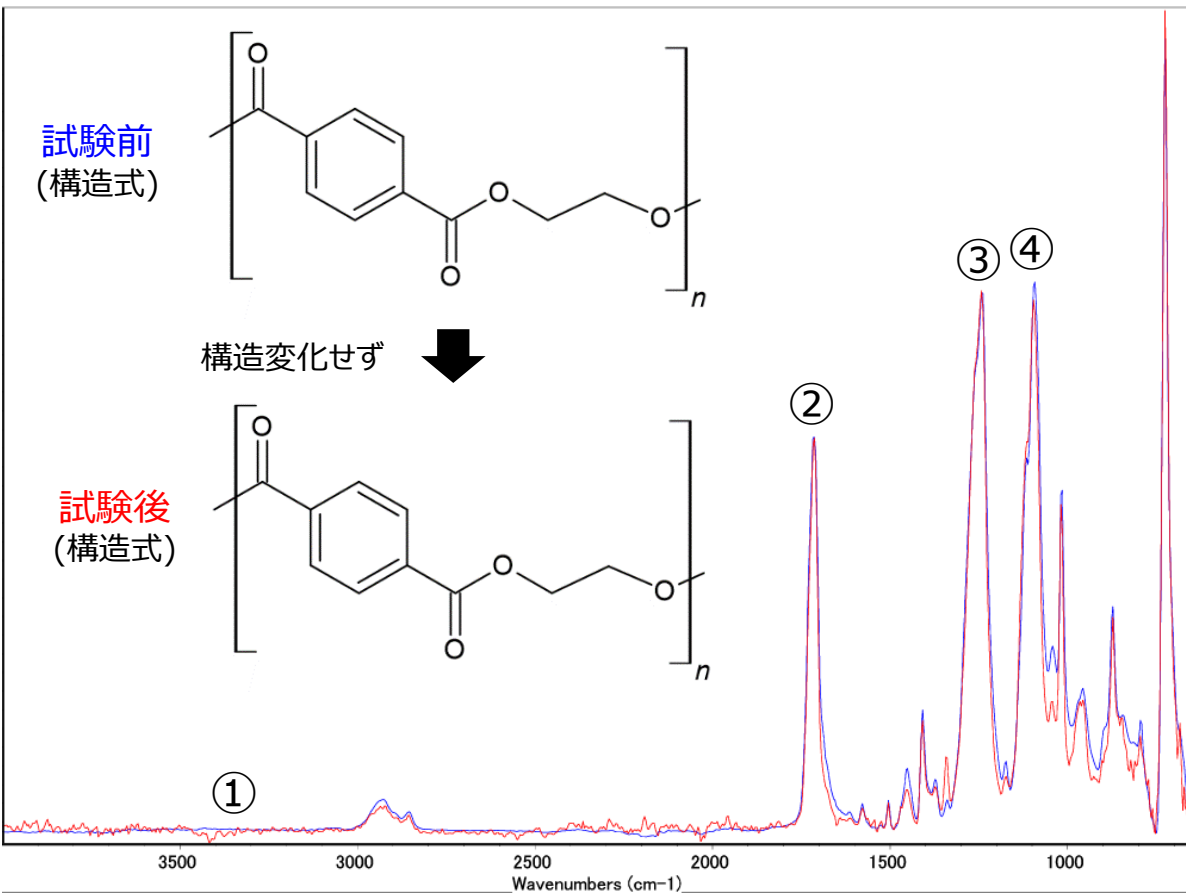
構造変化せず



試験後  
(構造式)



試料表面：わずかに白濁



赤外吸収スペクトルの比較

吸収位置	恒温恒湿試験後 (試験前と比較)
① 3300cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	変化なし
② 1700cm <sup>-1</sup> (C=O結合)	
③ 1240cm <sup>-1</sup>	
④ 1110cm <sup>-1</sup> (C-O結合)	
⑤ 730cm <sup>-1</sup> (C-H結合)	

# 3.4 解析事例：熱劣化試験前後のPET樹脂劣化

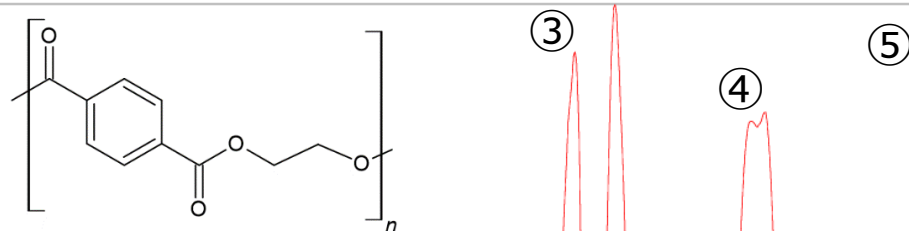
熱劣化試験前後のポリエチレンテレフタレート（PET）のFT-IR分析を実施した。

⇒ピーク形状は大きく変化した。

⇒高温環境下による熱分解により、原料のテレフタル酸等に分解した可能性が考えられる。

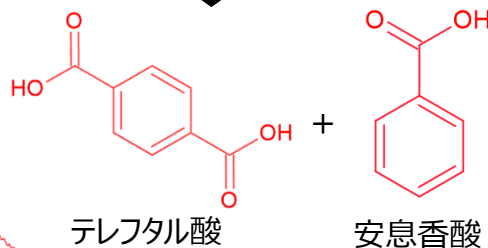
試験前 熱劣化試験後（350℃、24H）

試験前  
(構造式)



構造変化

試験後  
(構造式、推定、一部)



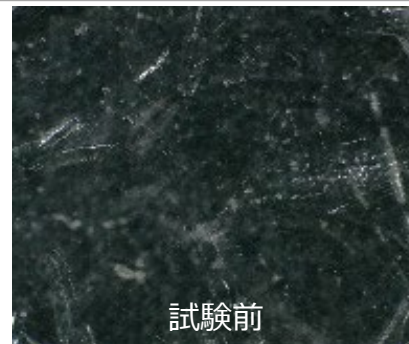
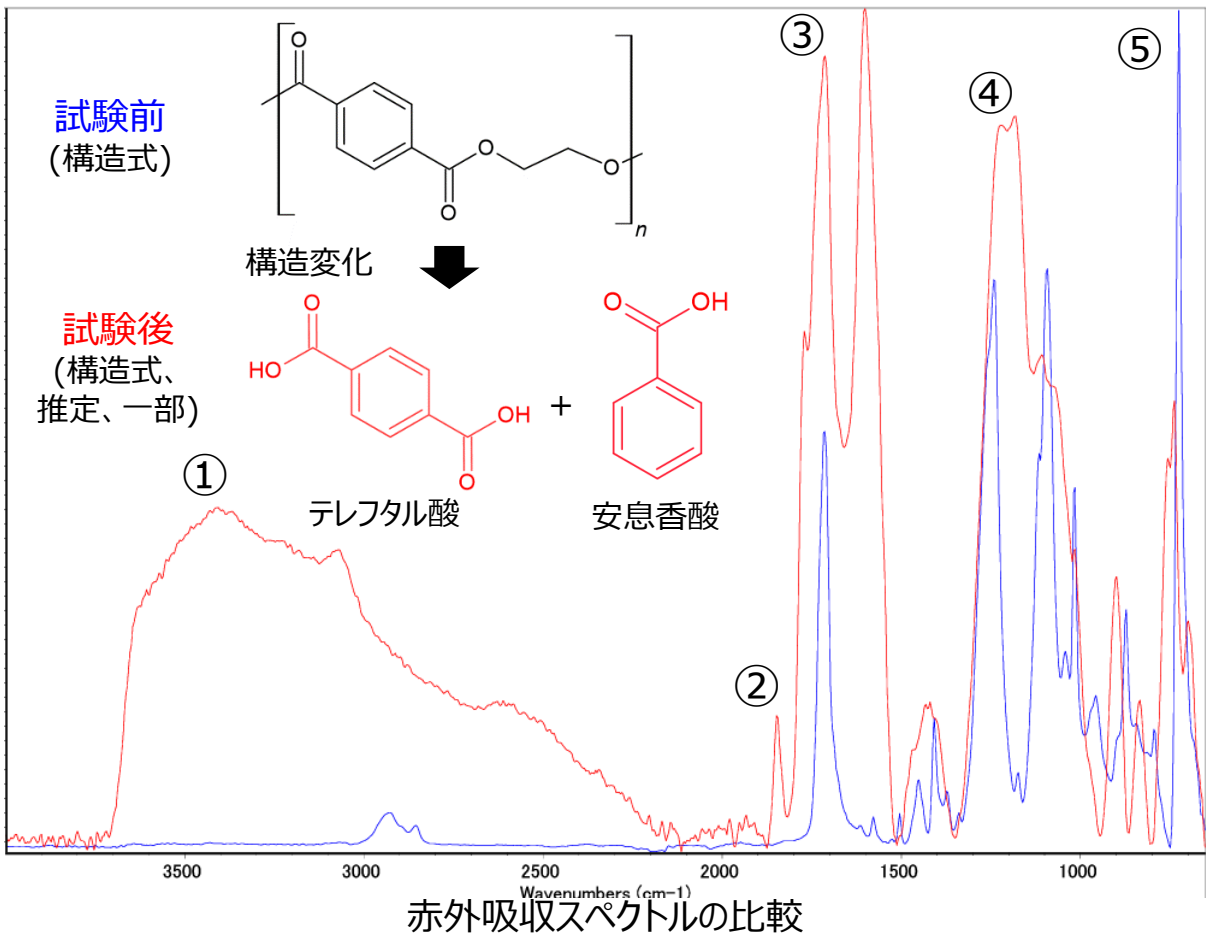
5

4

3

1

2



試料表面：炭化

吸収位置	熱劣化試験後（試験前と比較）
① 3300cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	吸収が増加（原料由来）
② 1800cm <sup>-1</sup> (C=O結合)	吸収が生成（原料由来）
③ 1700cm <sup>-1</sup> (C=O結合)	吸収が増加（原料由来）
④ 1240cm <sup>-1</sup> (C-O結合)	
⑤ 730cm <sup>-1</sup> (C-H結合)	吸収が減少（原料由来）

# 3.4 解析事例：各試験におけるPET樹脂劣化の違い

**耐光性試験**：UV照射により、酸化劣化が容易に進行した。

**恒温恒湿試験**：加水分解には至らず、酸化劣化は確認されない。

**熱劣化試験**：熱分解反応により、原料のテレフタル酸等に分解した。

	試験前	耐光性試験	恒温恒湿試験	熱劣化試験 (350℃)
スペクトル 変化		増加：C=O結合、 C-O結合 減少：C-H結合	変化なし	生成：C=O結合 増加：O-H結合 減少：C-H結合
構造式 (試験後は 推定)				
試料 表面				
状態変化		酸化劣化が進行	変化なし	原料に分解

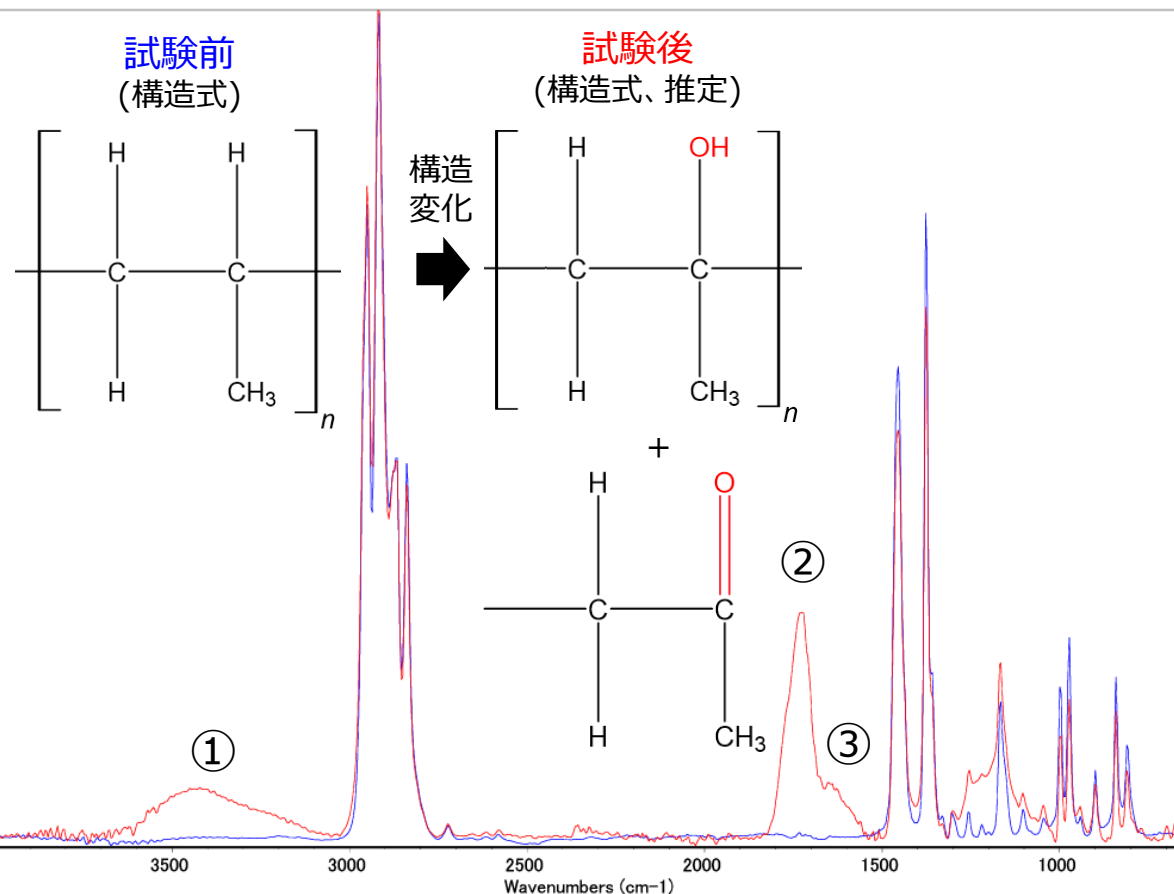
# 3.5 解析事例：耐光性試験前後のPP樹脂劣化

耐光性試験前後のポリプロピレン（PP）のFT-IR分析を実施した。

⇒C=O結合、O-H結合の増加が確認された。

⇒試料表面にクラックが発生しており、容易にUVによる酸化劣化が進行したと考えられる。

試験前 耐光性試験後



赤外吸収スペクトルの比較



試料表面：クラックが全面に発生

吸収位置	耐光性試験後(試験前と比較)
①3300cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	<b>吸収が生成</b> (ヒドロペルオキシド由来)
②1700cm <sup>-1</sup> (C=O結合)	<b>吸収が生成</b> (ラジカル生成による(酸化))
③1600cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	<b>吸収が生成</b> (ヒドロペルオキシド由来)

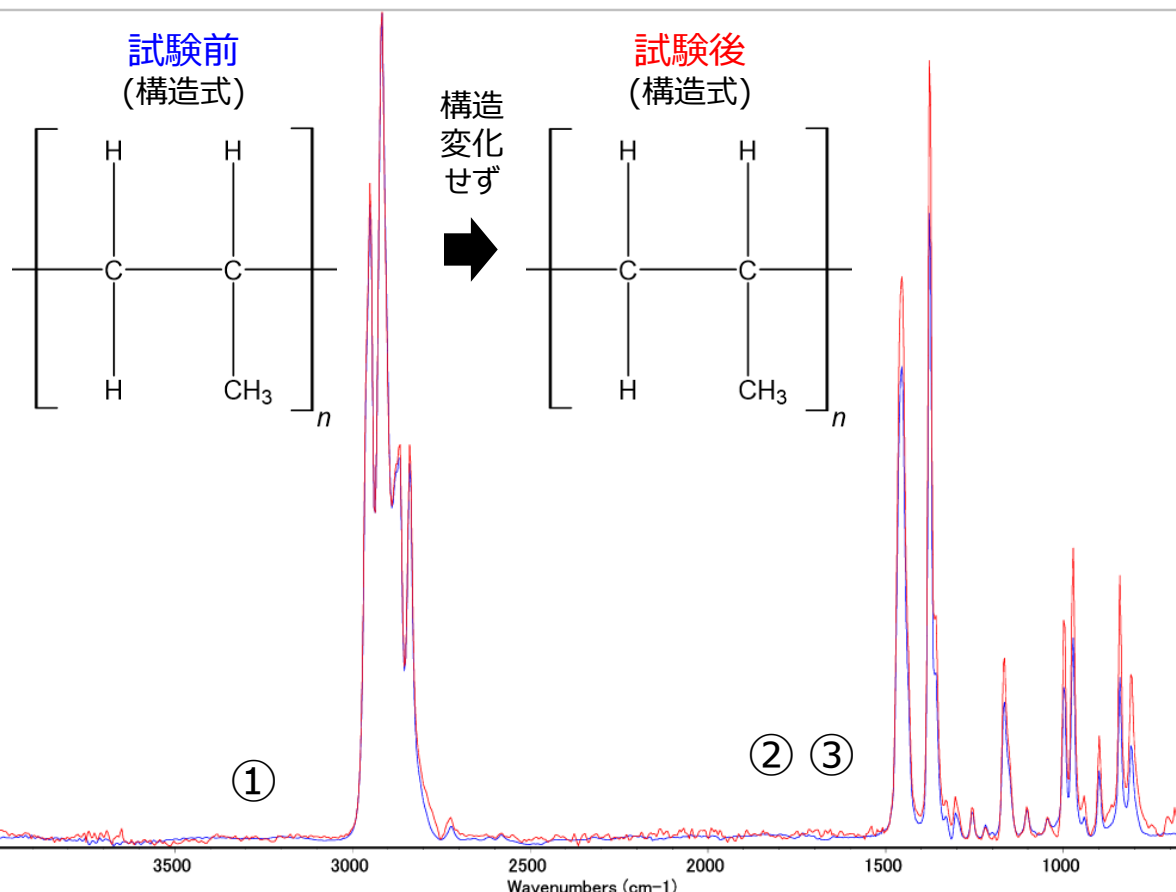
# 3.5 解析事例：恒温恒湿試験前後のPP樹脂劣化

恒温恒湿試験前後のポリプロピレンのFT-IR分析を実施した。

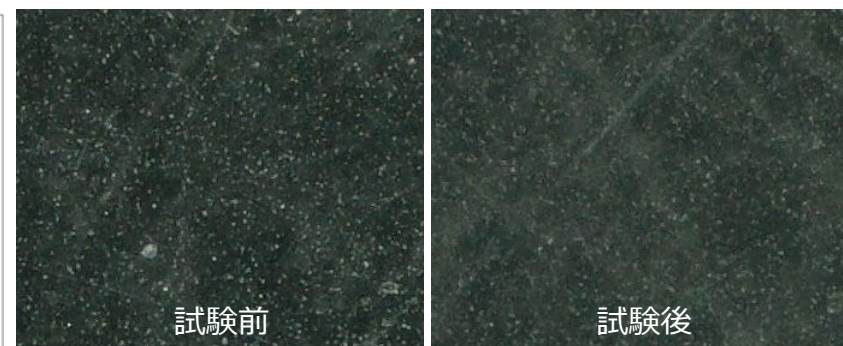
⇒ピーク形状に大きな差異は確認されなかった。

⇒加水分解には至らず、構造変化が生じなかった可能性が考えられる。

試験前 恒温恒湿試験後



赤外吸収スペクトルの比較



試料表面：変化なし

吸収位置	恒温恒湿試験後 (試験前と比較)
①3300cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	変化なし (吸収の生成なし)
②1700cm <sup>-1</sup> (C=O結合)	
③1600cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	

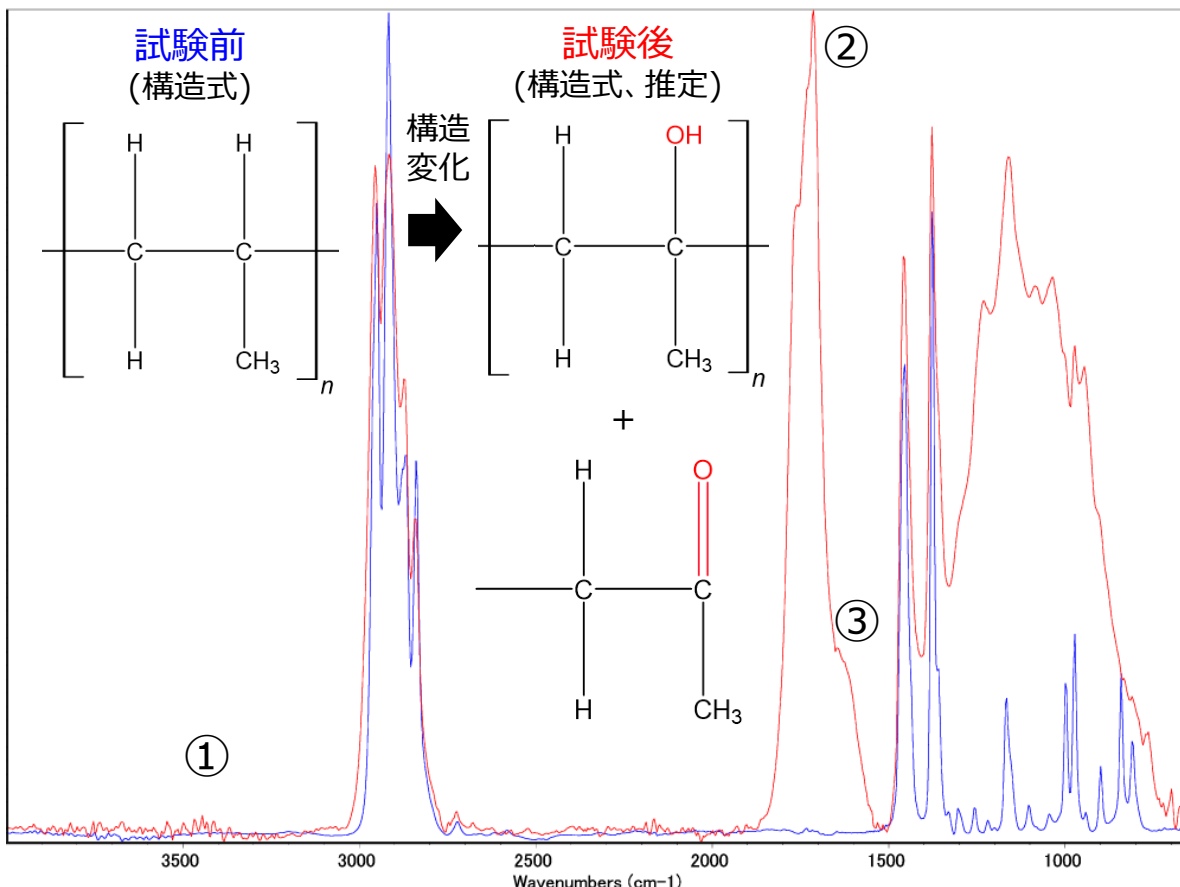
# 3.5 解析事例：熱劣化試験前後のPP樹脂劣化

熱劣化試験前後のポリプロピレンのFT-IR分析を実施した。

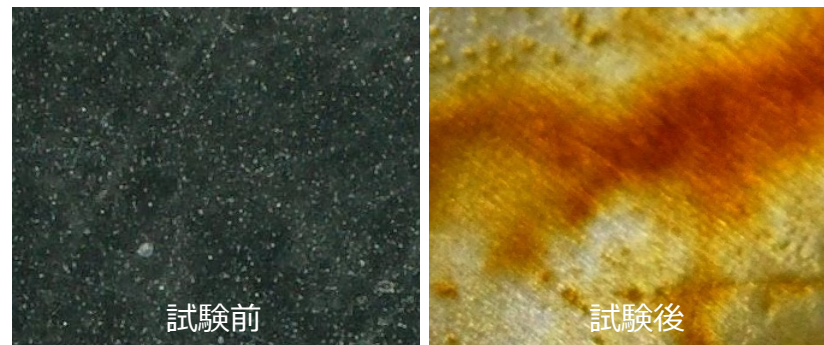
⇒C=O結合、O-H結合の生成が確認された。

⇒高温環境下による熱分解が急激に進行し、熱分解物が生成した可能性が考えられる。

試験前 熱劣化試験後 (200℃、24H)



赤外吸収スペクトルの比較



試料表面：融解し、茶色に変色

吸収位置	熱劣化試験後 (試験前と比較)
①3300cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	<b>吸収が生成</b> (ヒドロペルオキシド由来)
②1700cm <sup>-1</sup> (C=O結合)	<b>吸収が生成</b> (ラジカル生成による(酸化))
③1600cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	<b>吸収が生成</b> (ヒドロペルオキシド由来)

# 3.5 解析事例：各試験におけるPP樹脂劣化の違い

**耐光性試験**：UV照射により、酸化劣化が容易に進行した。

**恒温恒湿試験**：加水分解には至らず、酸化劣化は確認されない。

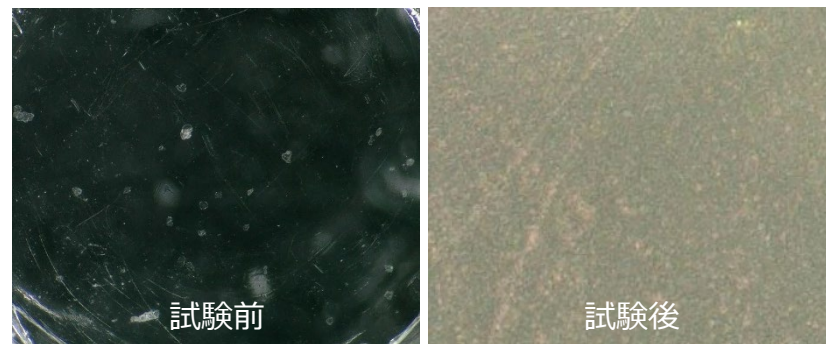
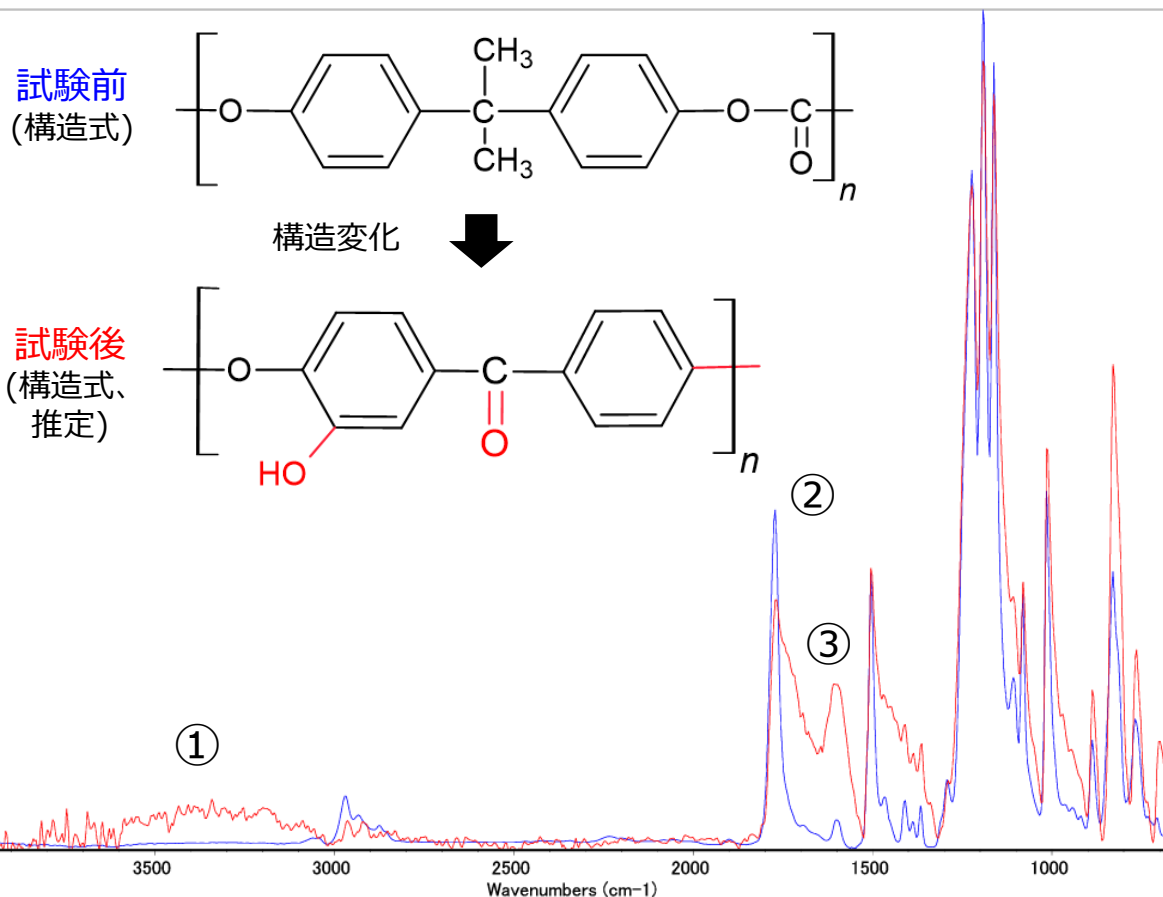
**熱劣化試験**：熱分解反応が容易に進行した。

	試験前	耐光性試験	恒温恒湿試験	熱劣化試験 (200℃)
スペクトル変化		生成：C=O結合 O-H結合	変化なし	生成：C=O結合 O-H結合
構造式 (試験後は推定)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \quad \left  \quad \right. \quad \left. \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \quad \left  \quad \right. \quad \left. \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
試料表面				
状態変化		酸化劣化が進行	変化なし	熱分解が進行

# 3.6 解析事例：耐光性試験前後のPC樹脂劣化

耐光性試験前後のポリカーボネート（PC）のFT-IR分析を実施した。  
 ⇒O-H結合の生成および増加、C=O結合の減少が確認された。  
 ⇒試料表面は変色しており、容易にUVによる酸化劣化が進行したと考えられる。

試験前 耐光性試験後



試料表面：変色を確認

吸収位置	耐光性試験後(試験前と比較)
①3300cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	<b>吸収が生成</b> (劣化生成物由来)
②1700cm <sup>-1</sup> (C=O結合)	<b>吸収が減少</b> (劣化生成物由来)
③1600cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	<b>吸収が増加</b> (劣化生成物由来)

赤外吸収スペクトルの比較

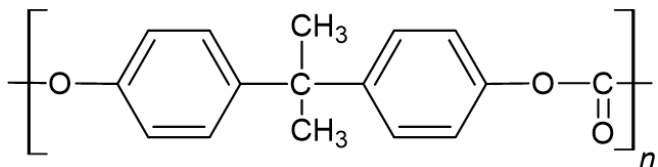


# 3.6 解析事例：恒温恒湿試験前後のPC樹脂劣化

恒温恒湿試験前後のポリカーボネートのFT-IR分析を実施した。  
 ⇒ピーク形状に大きな差異は確認されなかった。  
 ⇒加水分解には至らず、構造変化が生じなかった可能性が考えられる。

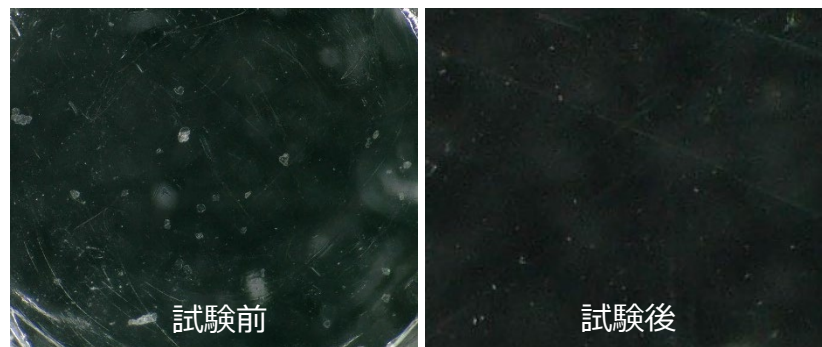
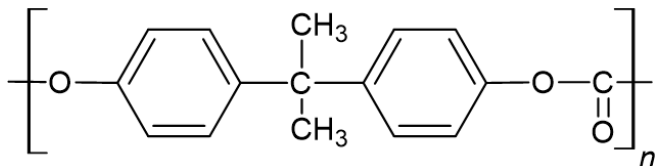
試験前 恒温恒湿試験後

試験前  
(構造式)



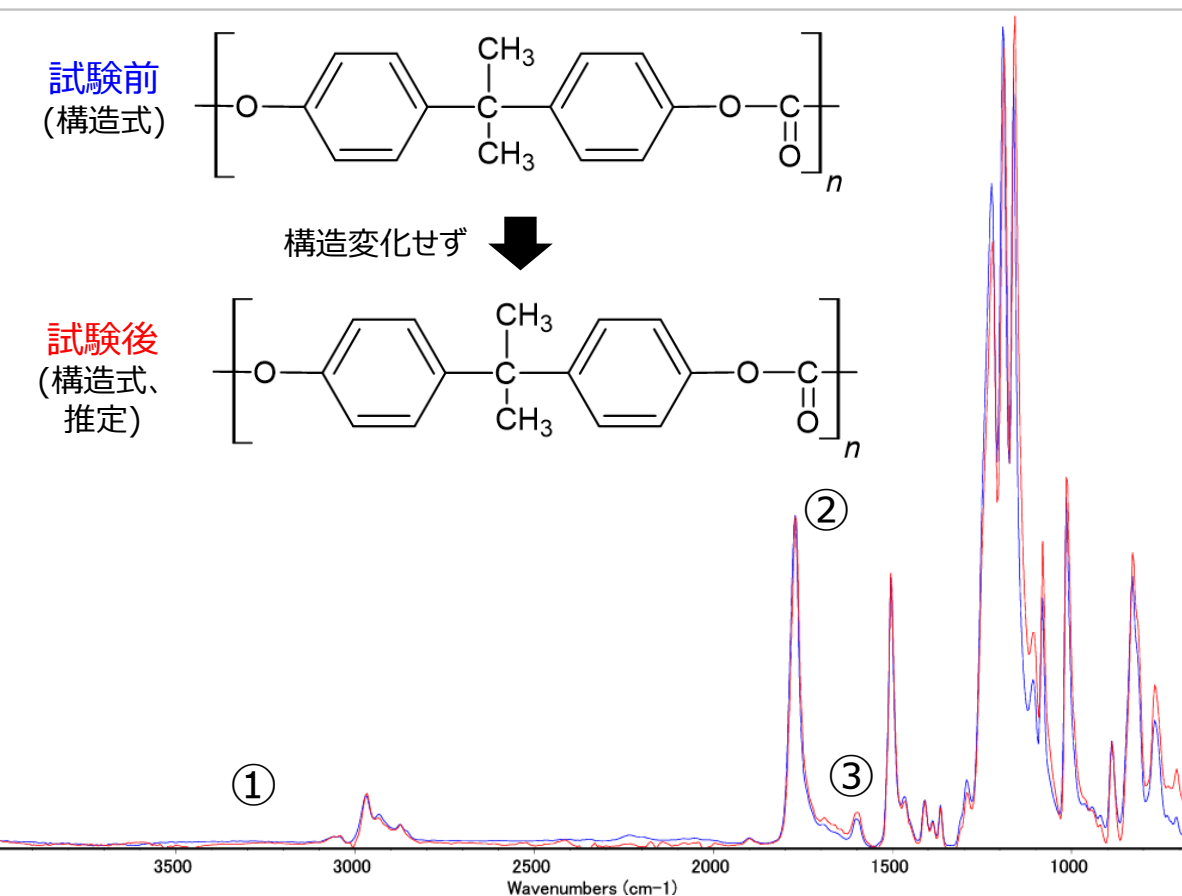
構造変化せず ↓

試験後  
(構造式、推定)



試料表面：変化なし

吸収位置	恒温恒湿試験後 (試験前と比較)
① 3300cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	変化なし (吸収の生成および増加なし)
② 1700cm <sup>-1</sup> (C=O結合)	
③ 1600cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	



赤外吸収スペクトルの比較

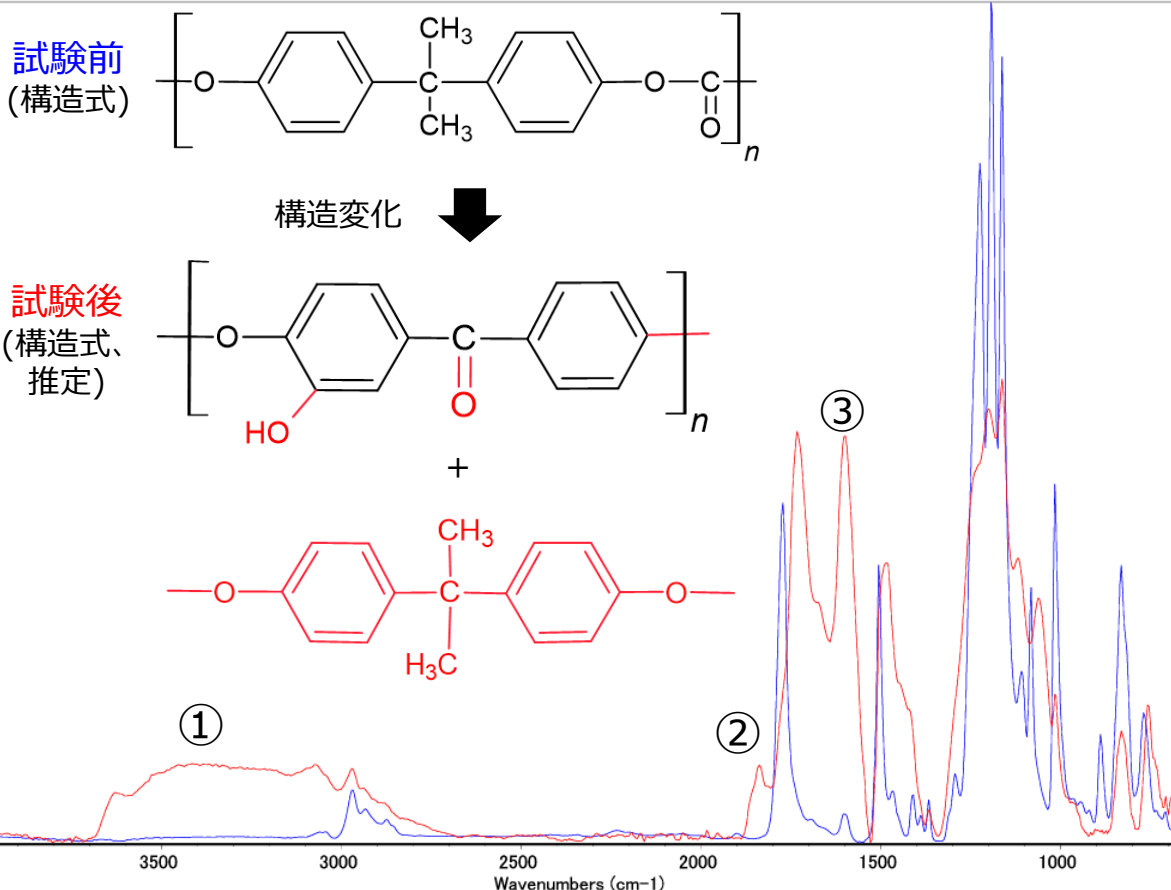
# 3.6 解析事例：熱劣化試験前後のPC樹脂劣化

熱劣化試験前後のポリカーボネートのFT-IR分析を実施した。

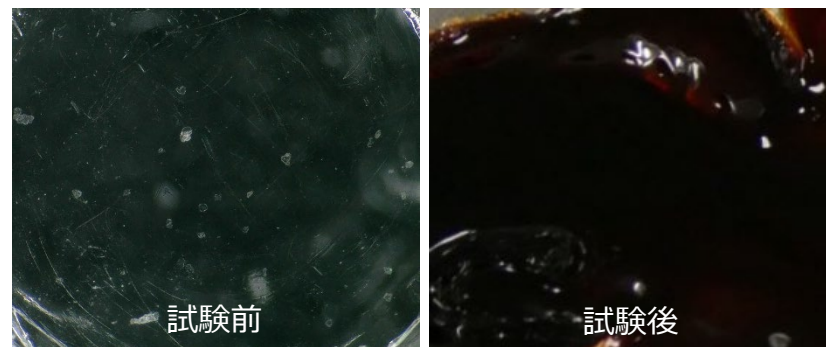
⇒ピーク形状は大きく変化した。

⇒高温環境下による熱分解により、熱生成物および原料に分解した可能性が考えられる。

試験前 熱劣化試験後 (300℃、24H)



赤外吸収スペクトルの比較



試料表面：融解し、黒変

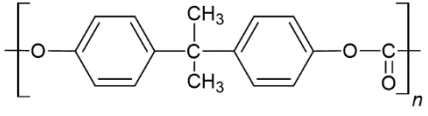
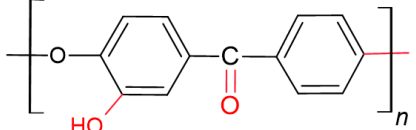
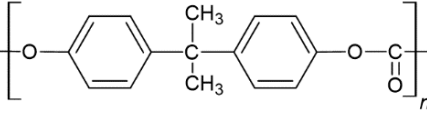
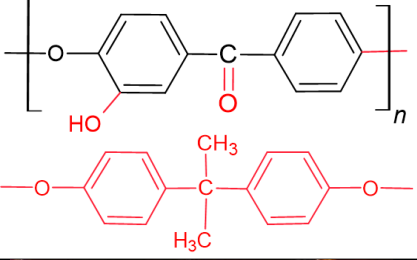




吸収位置	熱劣化試験後 (試験前と比較)
① 3300cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	<b>吸収が増加</b> (劣化生成物由来)
② 1800cm <sup>-1</sup> (C=O結合)	<b>吸収が生成</b> (熱分解生成物由来)
③ 1600cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	<b>吸収が増加</b> (熱分解生成物由来)

# 3.6 解析事例：各試験におけるPC樹脂劣化の違い

**耐光性試験**：UV照射により、酸化劣化が容易に進行した。

**恒温恒湿試験**：加水分解には至らず、酸化劣化は確認されない。

**熱劣化試験**：熱分解反応が容易に進行した。

	試験前	耐光性試験	恒温恒湿試験	熱劣化試験 (300℃)
スペクトル の変化		生成、増加： O-H結合 減少：C=O結合	変化なし	生成、増加： O-H結合 C=O結合
構造式 (試験後は 推定)				
試料表面				
状態変化		酸化劣化が進行	変化なし	熱分解が進行

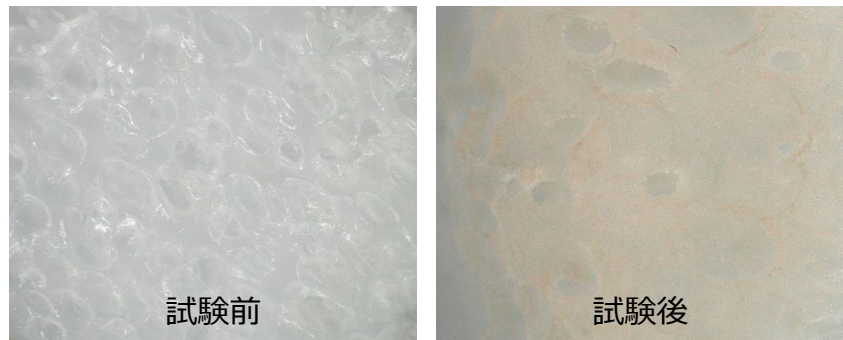
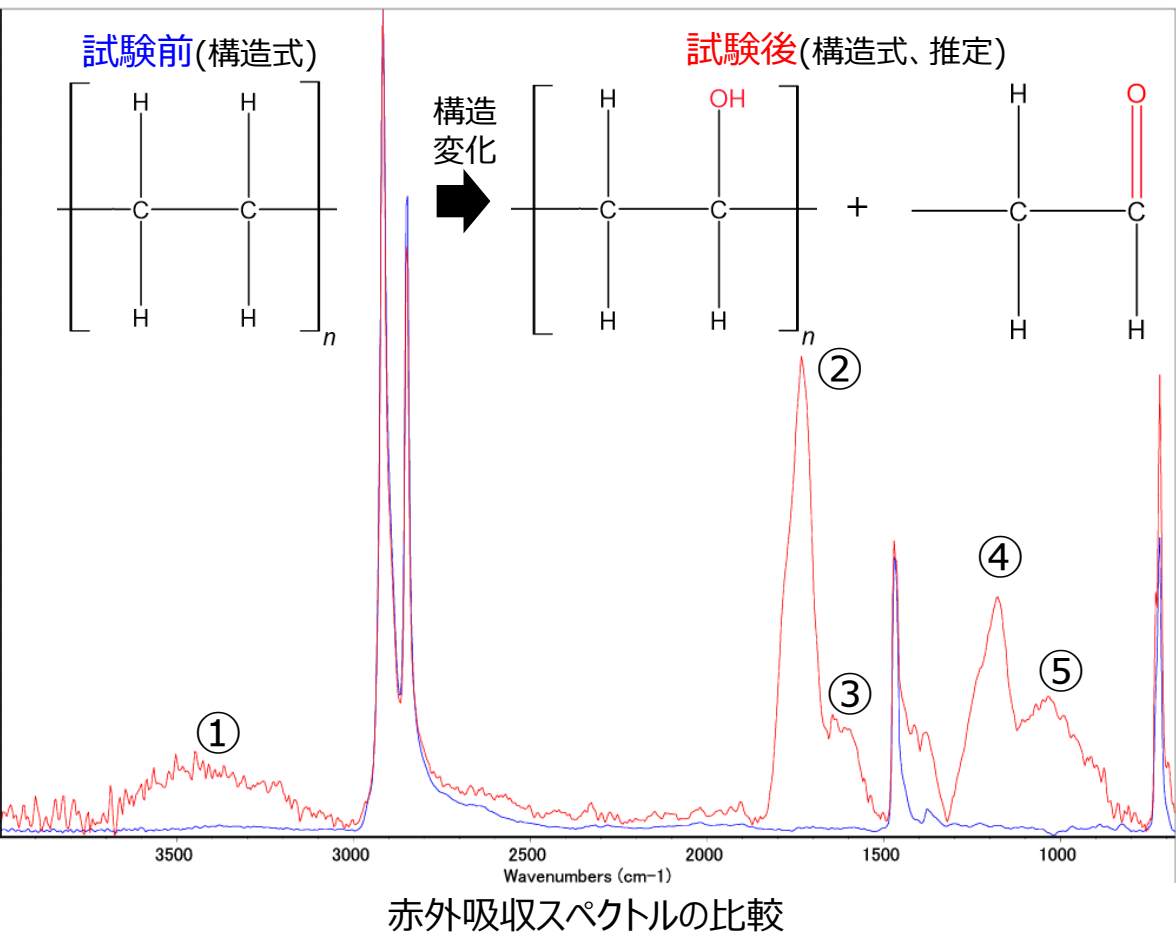
# 3.7 解析事例：耐光性試験前後のPE樹脂劣化

耐光性試験前後のポリエチレン（PE）のFT-IR分析を実施した。

⇒C=O結合、C-O結合、O-H結合の生成が確認された。

⇒UVを吸収しやすい性質であるため、容易にUVによる酸化劣化が進行したと考えられる。

試験前 耐光性試験後



試料表面：融解はせず、変色を確認

吸収位置	耐光性試験後(試験前と比較)
①3300cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	<b>吸収が生成</b> (ヒドロペルオキシド由来)
②1700cm <sup>-1</sup> (C=O結合)	<b>吸収が生成</b> (ラジカル生成による(酸化))
③1600cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	<b>吸収が生成</b> (ヒドロペルオキシド由来)
④1240cm <sup>-1</sup> ⑤1110cm <sup>-1</sup> (C-O結合)	<b>吸収が生成</b> (ラジカル生成による(酸化))

# 3.7 解析事例：恒温恒湿試験前後のPE樹脂劣化

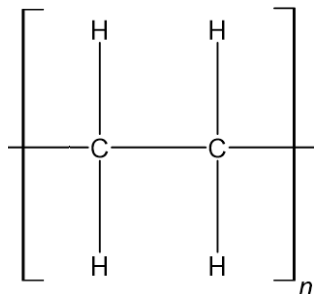
恒温恒湿試験前後のポリエチレンのFT-IR分析を実施した。

⇒C=O結合、O-H結合の増加が確認された。

⇒加水分解が生じて、構造変化が変化した可能性が考えられる。

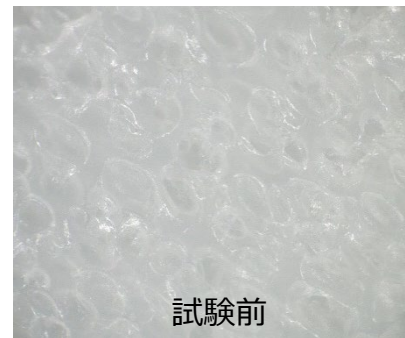
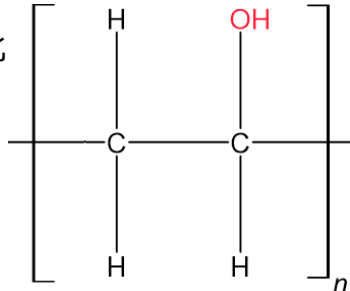
試験前 恒温恒湿試験後

試験前(構造式)

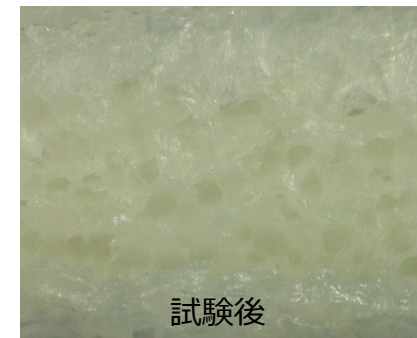


試験後(構造式、推定)

構造変化

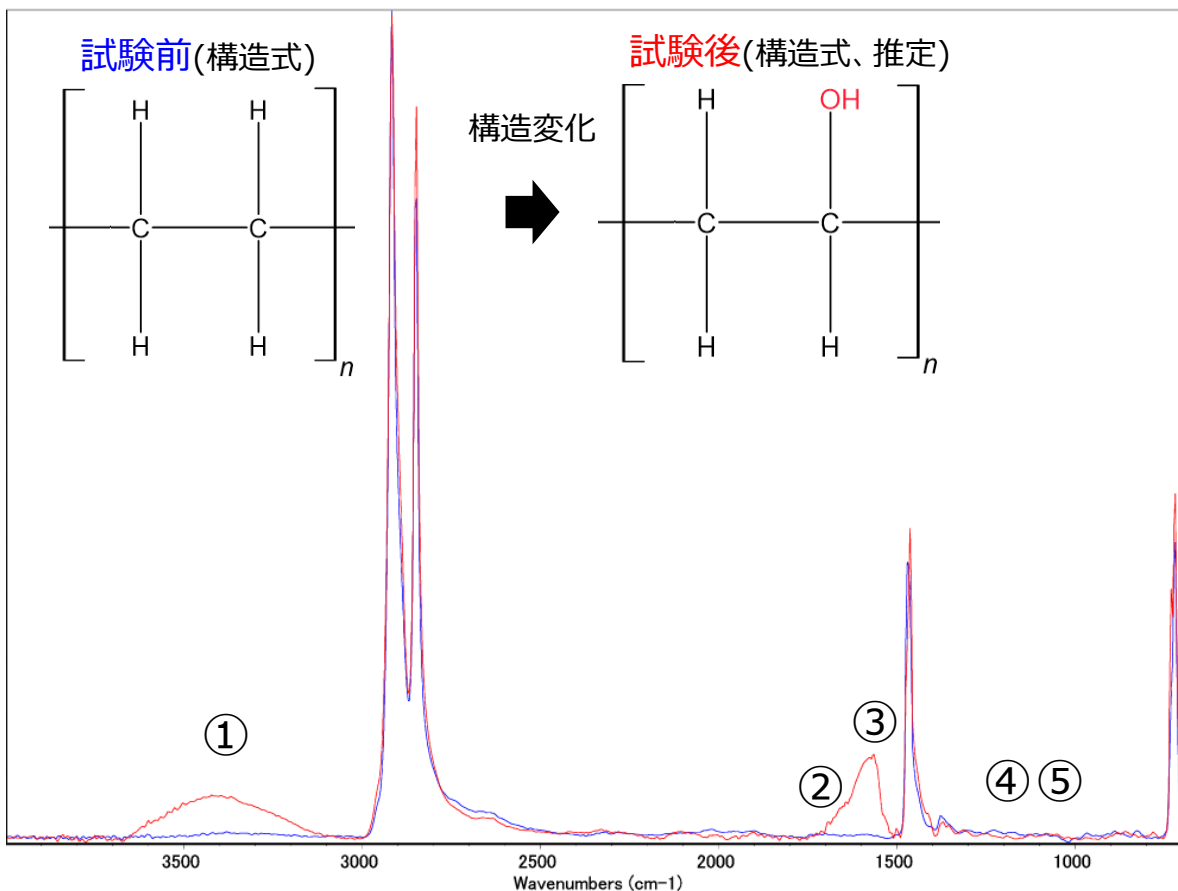


試験前



試験後

試料表面：変色を確認



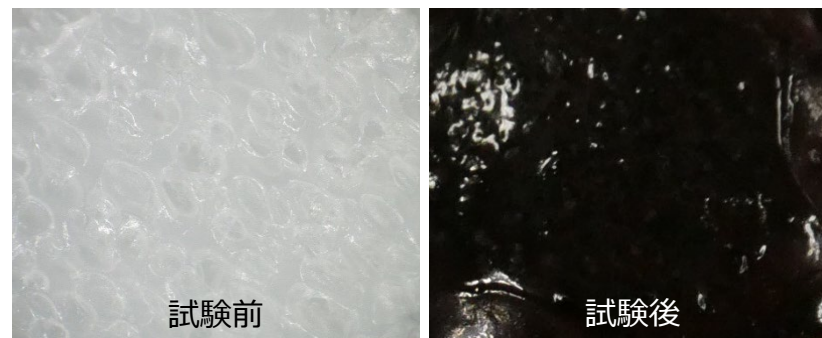
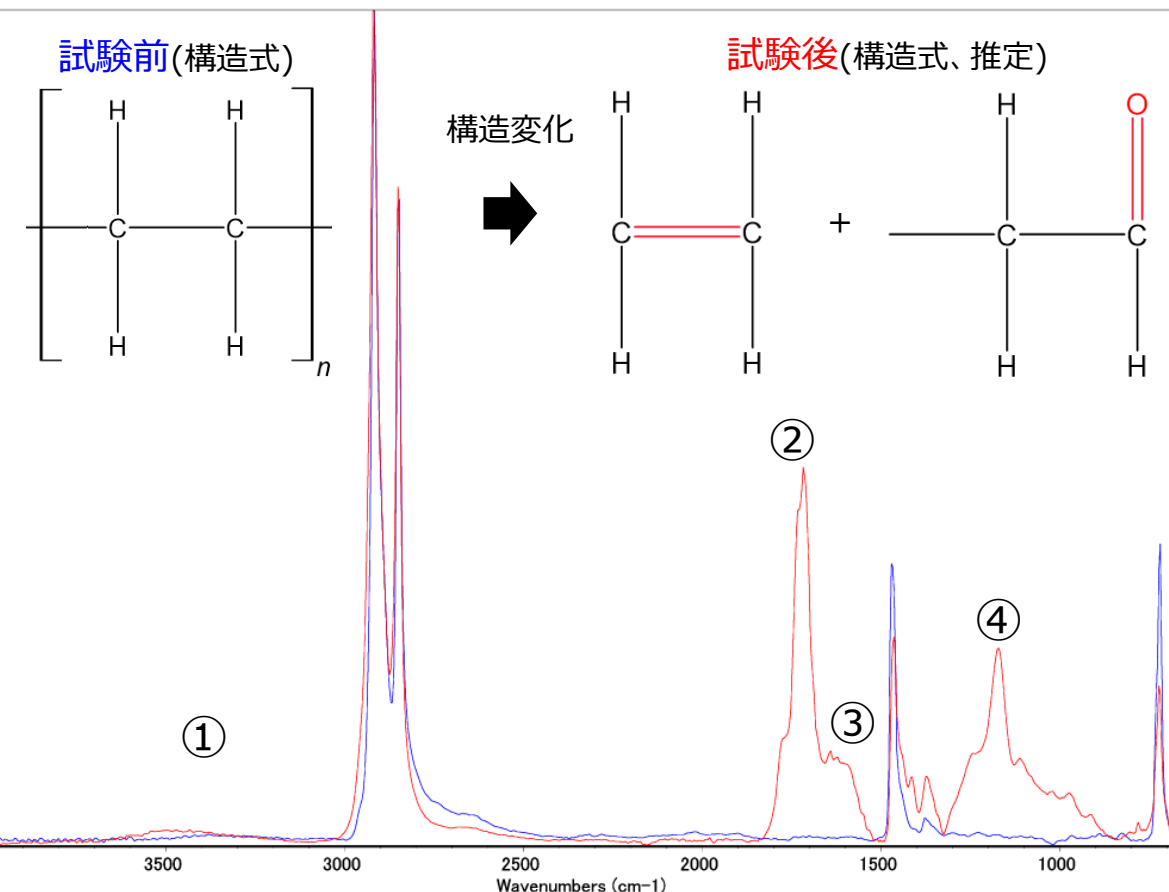
赤外吸収スペクトルの比較

吸収位置	耐光性迅速試験後(試験前と比較)
①3300cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	<b>吸収が生成</b> (ヒドロペルオキシド由来)
②1700cm <sup>-1</sup> (C=O結合)	<b>吸収がわずかに生成</b> (ラジカル生成による(酸化))
③1600cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	<b>吸収が生成</b> (ヒドロペルオキシド由来)
④1240cm <sup>-1</sup> ⑤1110cm <sup>-1</sup> (C-O結合)	変化なし

# 3.7 解析事例：熱劣化試験前後のPE樹脂劣化

熱劣化試験前後のポリエチレンのFT-IR分析を実施した。  
 ⇒C=O結合、C-O結合、C=C結合の生成が確認された。  
 ⇒高温環境下による熱分解が急激に進行した可能性が考えられる。

試験前 熱劣化試験後 (200℃、24H)



試験前 試験後  
 試料表面：融解し、黒色に変色

吸収位置	熱劣化試験後(試験前と比較)
①3300cm <sup>-1</sup> (O-H結合)	変化なし
②1700cm <sup>-1</sup> (C=O結合)	<b>吸収が生成</b> (ラジカル生成による(酸化))
③1600cm <sup>-1</sup> (C=C結合)	<b>吸収が生成</b> (モノマー由来)
④1240cm <sup>-1</sup> (C-O結合)	<b>吸収が生成</b> (ラジカル生成による(酸化))

赤外吸収スペクトルの比較

# 3.7 解析事例：各試験におけるPE樹脂劣化の違い

**耐光性試験**：UV照射により、酸化劣化が容易に進行した。

**恒温恒湿試験**：加水分解が進行した。

**熱劣化試験**：熱分解反応が容易に進行した。

	試験前	耐光性試験	恒温恒湿試験	熱劣化試験 (200°C)
スペクトル の変化		生成：O-H結合 C=O結合 C-O結合	生成：O-H結合 C=O結合	生成：C=O結合 C-O結合 C=C結合
構造式 (試験後は 推定)				
試料表面				
状態変化		酸化劣化が進行	加水分解が進行	熱分解が進行

## 3.8 物性表

**耐光性試験**：4種類の樹脂すべてにおいて酸化劣化が進行した。

**恒温恒湿試験**：PEのみ加水分解が進行した。

**熱劣化試験**：各試験温度で熱分解が進行した。

	耐光性試験	恒温恒湿試験	熱劣化試験
ポリエチレンテレフタレート (PET)	× (酸化劣化)	○ (劣化なし)	×(350℃) (熱分解が進行)
ポリプロピレン (PP)	× (酸化劣化)	○ (劣化なし)	×(200℃) (熱分解が進行)
ポリカーボネート (PC)	× (酸化劣化)	○ (劣化なし)	×(300℃) (熱分解が進行)
ポリエチレン (PE)	× (酸化劣化)	× (加水分解)	×(200℃) (熱分解が進行)



# 目次

## 1 製品中の樹脂劣化事例とそのメカニズム

- 1.1 樹脂劣化事例
- 1.2 樹脂劣化の主な原因
- 1.3 樹脂劣化機構：熱劣化・紫外線（UV）劣化
- 1.4 樹脂劣化機構：加水分解

## 2 赤外分光分析法の特徴

- 2.1 樹脂評価手法
- 2.2 赤外分光法（FT-IR）の測定・解析原理
- 2.3 FT-IR分析装置の紹介

## 3 解析事例

- 3.1 ライブラリー構築の目的と重要性
- 3.2 解析手法：各種環境試験
- 3.3 試験を実施した樹脂の一覧
- 3.4 解析事例：各種環境試験前後のPET樹脂劣化
- 3.5 解析事例：各種環境試験前後のPP樹脂劣化
- 3.6 解析事例：各種環境試験前後のPC樹脂劣化
- 3.7 解析事例：各種環境試験前後のPE樹脂劣化
- 3.8 物性表

## 4 赤外吸収スペクトルのライブラリー構築

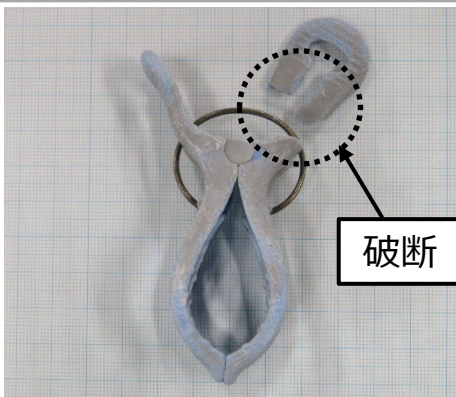
- 4.1 解析事例：プラスチック製品の破断原因解析

## 5 まとめ

# 4.1 解析事例：プラスチック製品の破断原因解析

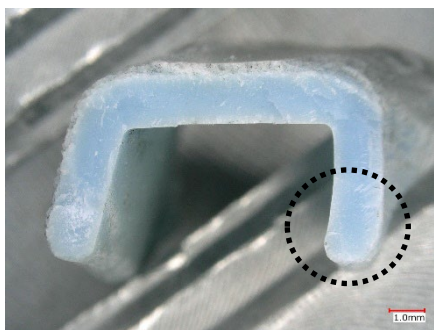
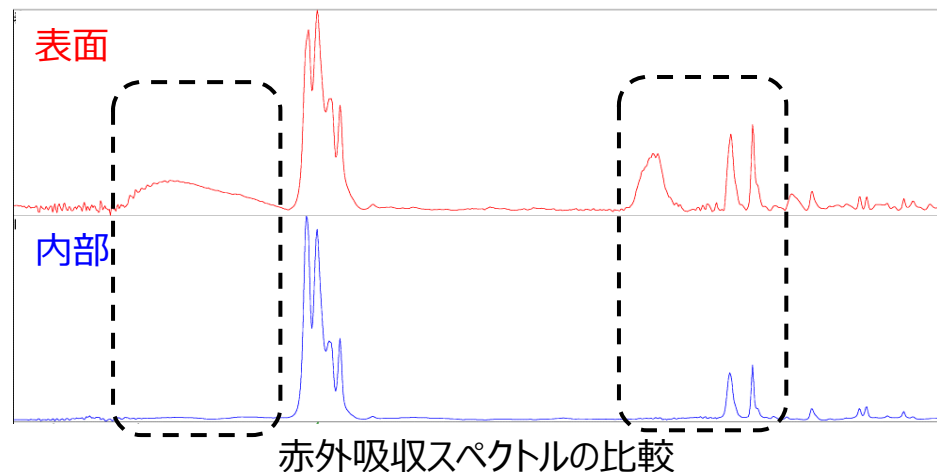
断面観察後、表層と内部樹脂をそれぞれFT-IR分析を実施した。  
 ⇒表面樹脂のみ劣化を確認し、劣化度合いの把握を容易に行うことが可能となった。

外観観察：測定箇所への把握

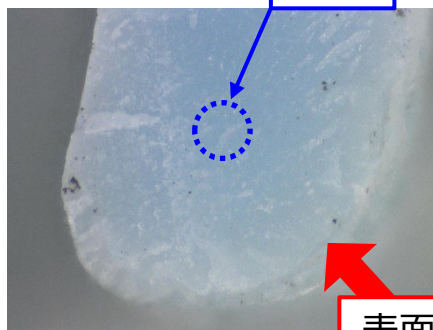


ポリプロピレン製洗濯ばさみ（屋外で数年使用）

FT-IR分析：分子構造の解析



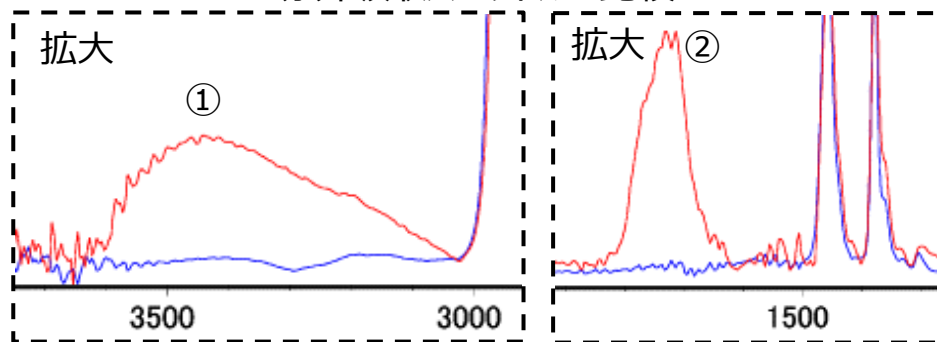
破断面全体



破断面拡大

表面

光学顕微鏡による破断面観察



① $3400\text{cm}^{-1}$ (O-H吸収)、② $1700\text{cm}^{-1}$ (C=O吸収)が表面で新たに生成した。

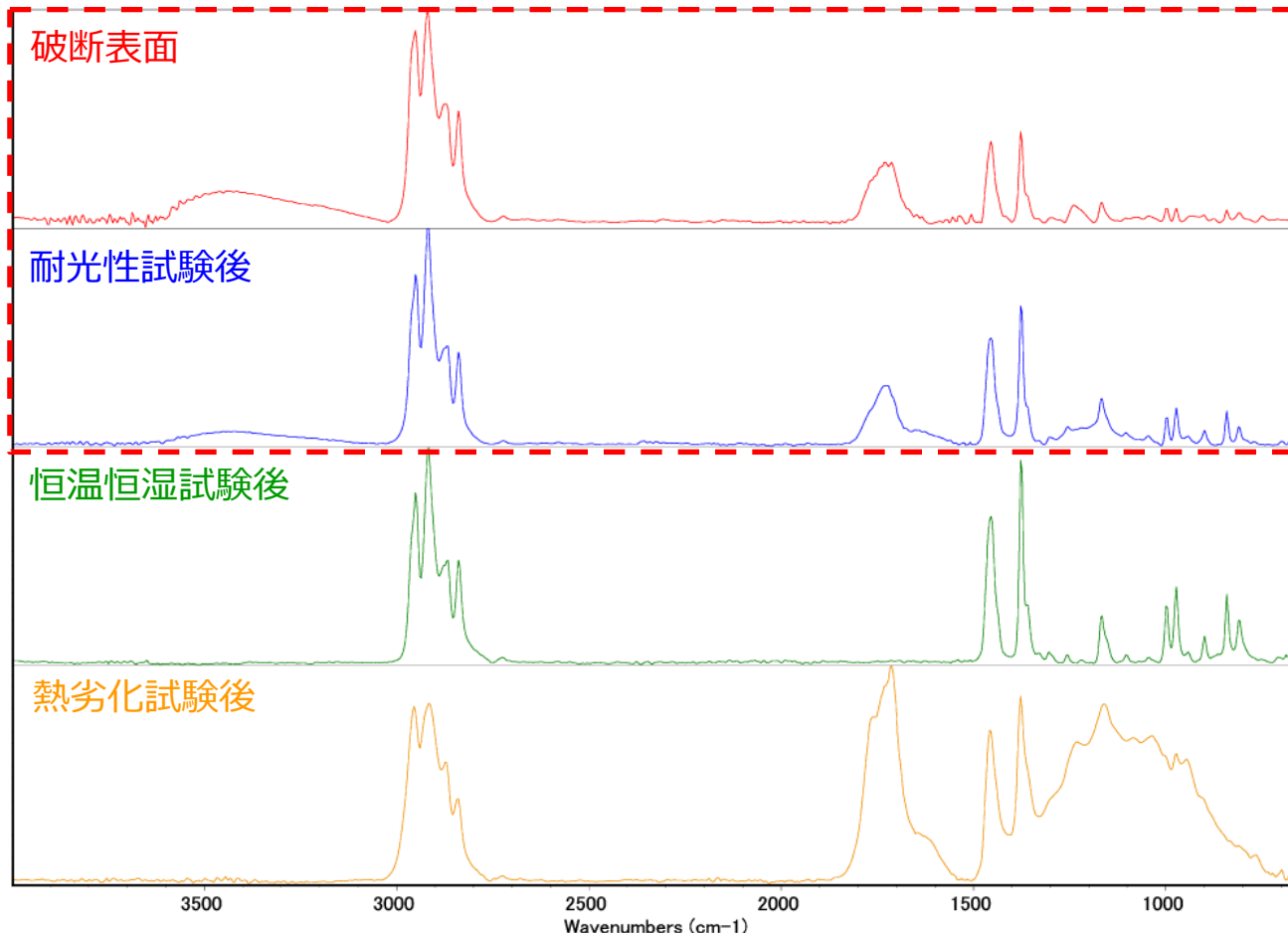
⇒表面で酸化劣化が進行し、破断に繋がった。

## 4.1 解析事例：プラスチック製品の破断原因解析

破断表面の赤外吸収スペクトルと環境試験後の赤外吸収スペクトルを比較した。

⇒耐光性試験で得られた赤外吸収スペクトルと類似した。

⇒UV劣化が進行し、破断したものと考えられる。



赤外吸収スペクトルの比較

破断表面の  
赤外吸収スペクトルの形状



耐光性試験で得られた  
赤外吸収スペクトルと類似した。



樹脂表面において、  
太陽光によるUV劣化が進行し、  
破断したと推測される。



ライブラリー構築によって、  
樹脂劣化原因のより詳細な  
推定が可能となった。

# 目次

## 1 製品中の樹脂劣化事例とそのメカニズム

- 1.1 樹脂劣化事例
- 1.2 樹脂劣化の主な原因
- 1.3 樹脂劣化機構：熱劣化・紫外線（UV）劣化
- 1.4 樹脂劣化機構：加水分解

## 2 赤外分光分析法の特徴

- 2.1 樹脂評価手法
- 2.2 赤外分光法（FT-IR）の測定・解析原理
- 2.3 FT-IR分析装置の紹介

## 3 解析事例

- 3.1 ライブラリー構築の目的と重要性
- 3.2 解析手法：各種環境試験
- 3.3 試験を実施した樹脂の一覧
- 3.4 解析事例：各種環境試験前後のPET樹脂劣化
- 3.5 解析事例：各種環境試験前後のPP樹脂劣化
- 3.6 解析事例：各種環境試験前後のPC樹脂劣化
- 3.7 解析事例：各種環境試験前後のPE樹脂劣化
- 3.8 物性表

## 4 赤外吸収スペクトルのライブラリー構築

- 4.1 解析事例：プラスチック製品の破断原因解析

## 5 まとめ

## 5. まとめ

- 赤外分光分析法と特徴を活かして、様々な樹脂で各種環境試験を実施したことにより、劣化樹脂の赤外吸収（IR）スペクトルが得られた。
- 試験の種類によって劣化メカニズムが異なることが示された。
- 各種環境試験で得られた劣化樹脂のIRスペクトルを基にライブラリーを構築した。
- 構築したライブラリーによって、樹脂劣化原因のより詳細な推定が可能となった。

**OKIエンジニアリングでは、これら全てのサービスをワンストップで提供します。  
ニーズに合わせた様々な暴露試験も可能ですので、今後ますますご活用いただき、  
より良い製品造りの一助になればと考えます。**

ご清聴いただき、ありがとうございました。



*Open up your dreams*

**沖エンジニアリンク株式会社**

- 環境事業部
- 担当 : 東海林 千尋
- TEL : 03-5920-2356
- E-mail : oeg-env-div@oki.com
- URL : <https://www.oeg.co.jp/>