

FT-IRおよびラマンを用いた 身近な材料の劣化評価

はじめに

身近に用いられている樹脂などの材料は使用状況や期間などにより変色したり破損しやすくなるなどの劣化が見られます。このような材料について、FT-IRおよびラマンを用いて評価を行った例を紹介します。

劣化の主なメカニズム

樹脂材料の劣化が起こる原因は多岐にわたりますが、主要な要因としては、光（紫外線）、熱、環境中のガスや水分などが挙げられます。劣化過程においてはこれらが複雑に関与しているため、明確に解明することは困難です。樹脂材料でよく見られる劣化メカニズムの一つに自動酸化による酸化劣化が挙げられます。

このサイクルにより、樹脂の構造が変化し、分子中にC=O、COOH、RCOORなどの構造が生じます。

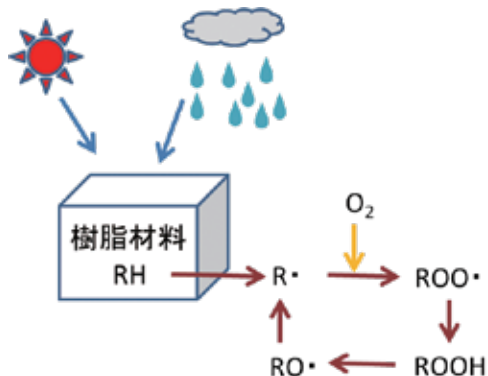


図1: 自動酸化機構の概要

事例1: 電化製品の変色

10年以上使用している電話機の手話器・パネル部分はもともと白色でしたが、黄色く変色している様子が見られました。手話器部分について、表面付近と内部を少し削り取り、FT-IRによるATR測定を行いました。



図2: 樹脂部分に黄変の確認された電話機

測定条件

装置: Thermo Scientific™
Nicolet™ iS10 FT-IR
アクセサリ: Thermo Scientific™
Smart™ iTX (ダイヤモンドクリスタル)
分解能: 4 cm⁻¹
積算回数: 64回



図3: Nicolet iS10 FT-IR

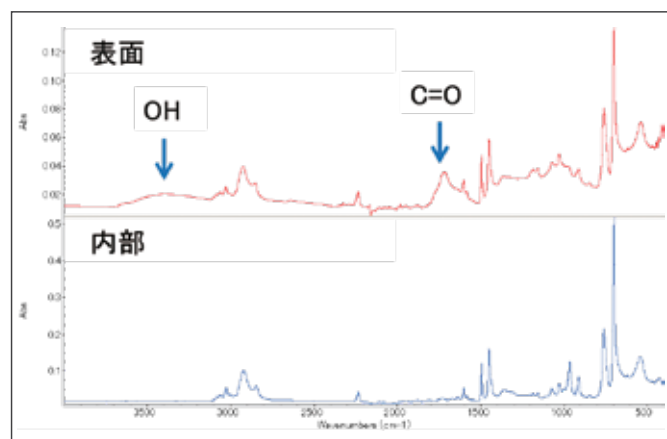


図4: 受話器表面 (上) および内部 (下) のATRスペクトル

受話器に用いられている樹脂はABSであり、表面のスペクトルは酸化劣化による構造変化を受け、OH構造やC=O構造に由来するピークが観測されました。内部についてはこれらのピークは存在せず、劣化していないことがわかりました。

劣化が表面よりどの程度まで進んでいるのか確認するため、受話器の一部について断面の切片を作成し、赤外顕微鏡にて透過による「超高速マッピング測定」を行いました。

測定条件

装置: Thermo Scientific™
Nicolet™ iN10 MX 赤外イメージング装置
検出器: MCT検出器
分解能: 16 cm⁻¹
積算回数: 1回
ピクセルサイズ: 30×30 μm
エリアサイズ: 約19×21 mm
スペクトル数: 4,599
測定時間: 約10分



図5: Nicolet iN10 MX
赤外イメージング装置

劣化により生成したC=O構造に由来する $1,724\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク高さを用いて解析を行ったところ、以下のケミカルイメージが得られました。

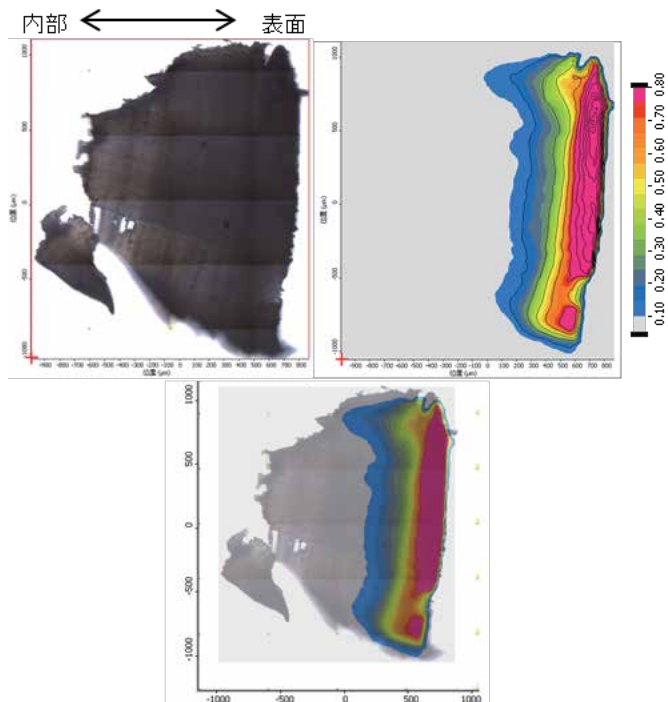


図6: 受話器断面切片的の可視画像 (左上) と劣化部分のケミカルイメージ (右上) および 可視とイメージの重ねがき (下)

内部から表面へかけてライン状にスペクトルを抜き出し、 $1,724\text{ cm}^{-1}$ ピークの高さでプロファイルを作成したところ、表面よりおよそ $600\text{ }\mu\text{m}$ の深さまで劣化が進んでいることがわかりました。イメージ上のルーラーを用い、表面からの距離を計測することもできます。

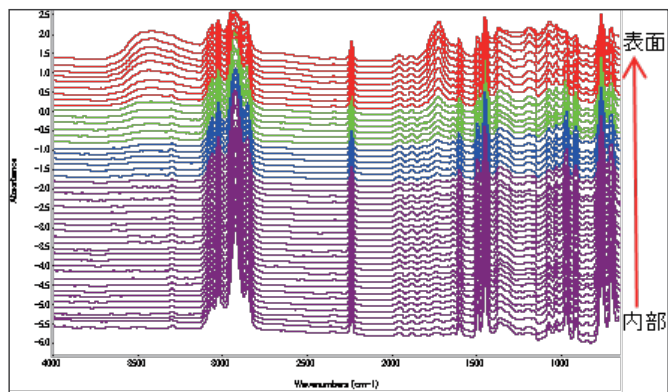


図7: ライン抽出スペクトル

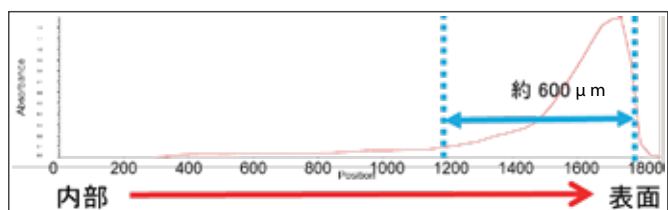


図8: ライン抽出スペクトルより作製したプロファイル

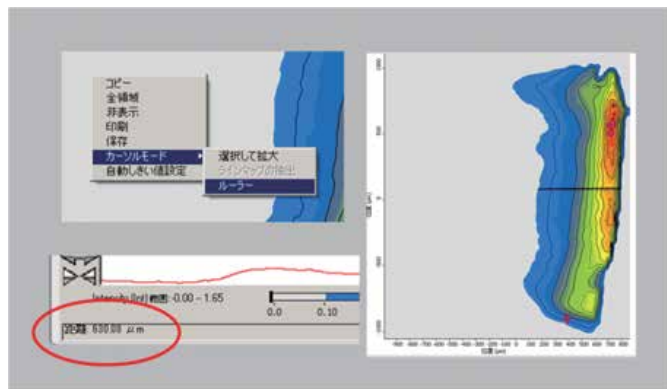


図9: イメージ上のルーラーを用いた距離計測画面 (抜粋)

続いて、ラマン分光装置を用いて表面と内部のラマンスペクトル測定を行い評価を試みました。

測定条件

装置: Thermo Scientific™ DXR™2
顕微レーザーラマン
レーザー波長: 532 nm、780 nm
露光時間: 1秒 (532 nm)
3秒 (780 nm)
積算回数: 30回 (532 nm)
20回 (780 nm)



図10: DXR2顕微レーザーラマン

532 nm、780 nmレーザーともに、表面 (劣化部) については内部 (正常部) に比べ蛍光の影響が増える様子が確認されました。

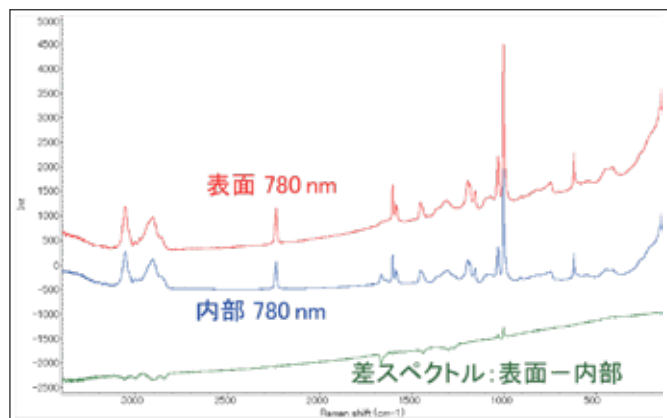
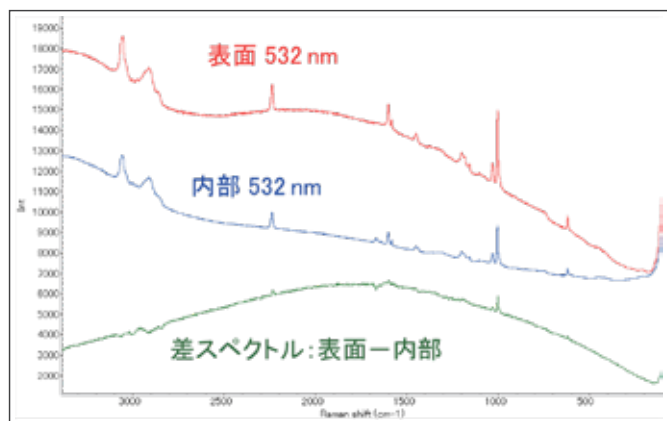


図11: 受話器表面 (劣化部) ・内部のラマンスペクトルとそれらの差スペクトル (上: 532 nmレーザー、下: 780 nmレーザー)

表面と内部のラマンスペクトルを比較すると、 $1,600\text{ cm}^{-1}$ 付近のベンゼン環由来C=C結合のピークに変化はほぼ見られませんが、 $1,650\text{ cm}^{-1}$ 付近のC=C由来ピークが表面でほぼ消失していることがわかりました。樹脂の素材がABSであることから、ブタジエンのC=C構造が劣化により変化していると考えられます。

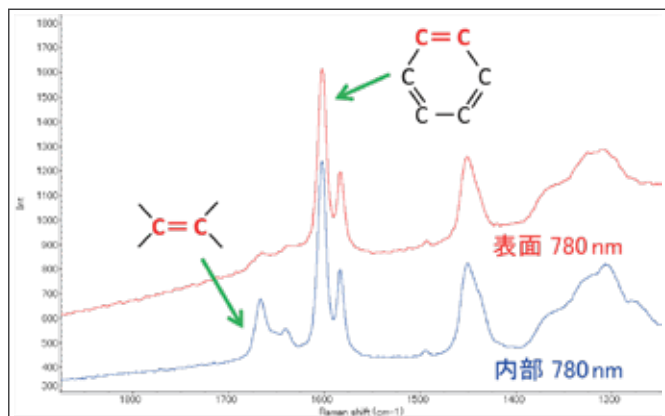


図12: 受話器表面(劣化部)・内部のラマンスペクトル比較

赤外およびラマンスペクトル測定により得られた結果から、樹脂表面の酸化劣化によりC=O、COOHなどの構造が出現し、C=C構造が減少していることがわかりました。

事例2: ポリ塩化ビニルシートの劣化

ポリ塩化ビニル (PVC) も身近な材料としてよく用いられています。ポリ塩化ビニルは紫外線照射により劣化し、酸化劣化を起こすとともに、脱塩酸によるポリエンの生成が起こることが知られています。UV照射により強制的に劣化させたPVCシートについて、劣化状態の測定を行いました。

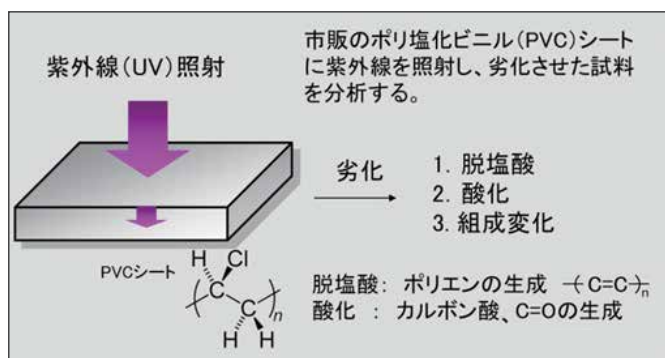


図13: ポリ塩化ビニルの劣化の概要

FT-IRは酸やカルボニルなど極性を持つ官能基を感度よく検出できます。UV光を60分照射後、表面近傍に酸化によって発生したカルボン酸由来のC=O構造がわずかに検出されましたが、ポリエンは検出されませんでした。

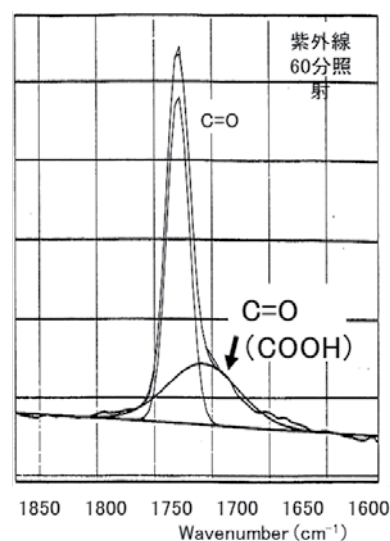
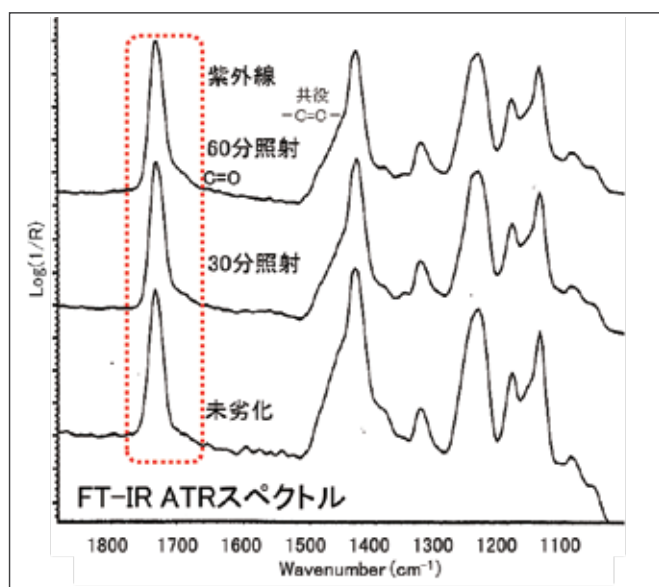


図14: UV照射60分・30分・未劣化PVCのFT-IR ATRスペクトル

次に、ラマン分光装置を用いてスペクトル測定を行いました。紫外線を60分照射したPVC表面には、ポリエンの生成が明確に認められました。

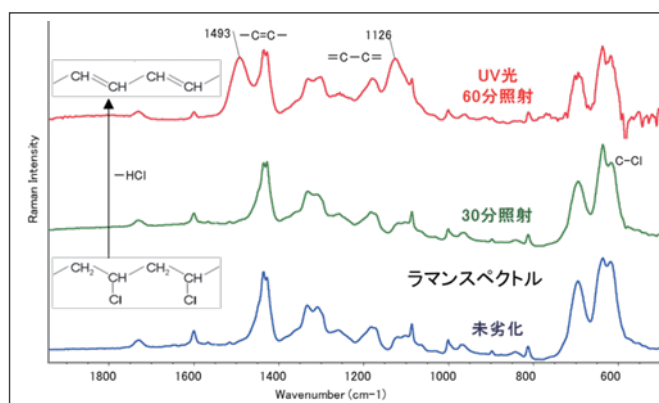


図15: UV照射60分・30分・未劣化PVCのラマンスペクトル

さらに、UV照射60分サンプルについてラマンを用い、劣化が表面からどの程度深いところまで進行しているか、測定を試みました。今回の測定ではマイクロームを用いて切り出したサンプル断面について測定を実施しました。サンプルが透明な場合は、コンフォーカル機能による非破壊での深さ分析を行うことも可能です。

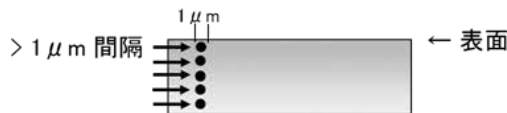


図16:マイクローム(上)と断面の顕微ラマン測定概略図

UV光60分照射のPVC表面は脱塩酸に伴いC-Cl伸縮振動のピークが減少し、ポリエンの生成が検出されており、表面から約450 μmの深さまで劣化が進行していることがわかりました。

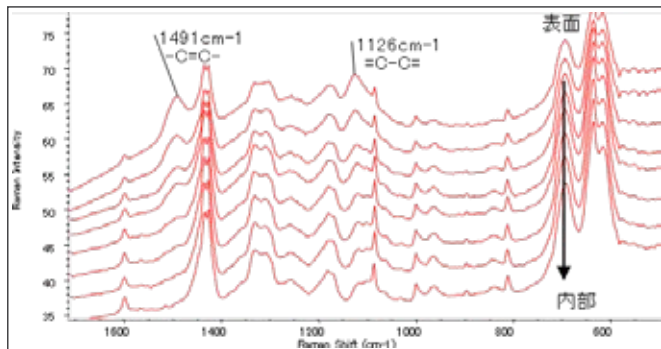


図17: UV光 60分照射試料断面の顕微ラマンスペクトル (50 μmステップ表示)

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。
© 2017, 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.
実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。
標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc FTIR056-B2208CE

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com

まとめ

樹脂の劣化機構やその原因は多岐にわたり、FT-IR・ラマン分析でその全てを評価することは困難ですが、今回の事例では、比較的身近に起こりうる現象である自動酸化による樹脂自体の酸化劣化について、赤外スペクトルやラマンスペクトルから劣化による樹脂の構造変化を推測することができました。