

プラスチック成形材料の劣化に伴うスピン格子緩和挙動

小西 和頼*

Spin-lattice Relaxation Behavior of Plastics during Degradation Process

by Kazuyori KONISHI

[要 旨]

工業用部材として今日広く使用されている5種類のプラスチック成形材料 (PP, PC, PBT, POM及びPA) を主として取り上げ、パルスNMR法を用いて、水熱処理によるそれらの促進劣化過程でのスピン格子緩和時間の変化について調べた。処理時間の増加あるいは処理温度の上昇に伴って、緩和時間の増加傾向が認められた。この結果は、緩和時間の測定が劣化過程の評価に有効であることを示唆している。

1. まえがき

プラスチックは、熱、酸素、水、光、微生物等の作用により、材料劣化が進行する過程で、その分子運動性に変化が生じると考えられる。そこで、工業用部材として今日広く使用されている5種類のプラスチック成形材料 (PP, PC, PBT, POM及びPA) を主として取り上げ、水熱処理によりそれらの劣化を促進させ、劣化過程でパルスNMR法を用いて、分子運動の相関時間に関連するスピン格子緩和時間の変化について調べた¹⁾。

2. 実験方法

2. 1 促進劣化

テフロン製耐圧容器を使用し、成形材料の水熱処理による促進劣化を行った。容器から処理済の材料 (ペレット形状を保持) を取り出して洗浄後、真空下で十分に乾燥させて試料とした。なお、処理時間については、試料をある特定の処理温度に到達させてからの時間とした。

2. 2 緩和時間

パルス¹H NMR装置を用い、試料について測定

温度40℃で、反転回復法 ($180^\circ_X - \tau - 90^\circ_X$) によるスピン格子緩和時間 (T_1) の測定とソリッドエコー法 ($90^\circ_X - \tau - 90^\circ_Y$) によるFID (自由誘導減衰) 信号の観測を行った。なお、 T_1 は一般に次式で与えられ、 $\omega_0 \tau_c \approx 1$ で極小値を示す。

$$1/T_1 \propto \left\{ \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \right\} + \left\{ \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right\}$$

ω_0 : ラーモアの角周波数

τ_c : 分子運動の相関時間

2. 3 成形材料

使用したプラスチック成形材料は、PP (ポリプロピレン)、PE-HD (高密度ポリエチレン)、PC (ポリカーボネート)、PMMA (ポリメチルメタクリレート)、PBT (ポリブチレンテレフタレート)、PET (ポリエチレンテレフタレート)、POM-H (ポリオキシメチレンホモポリマー)、POM-C (同コポリマー)、PA-6 (ポリアミド6) 及びPA-66 (同66) の10の射出成形用材料である。

これら10材料の内、PE-HDとPMMAは耐熱グレード、他の8材料はすべて標準グレードであり、また、PCとPMMA (共に非晶性) を除く8材料はすべて結晶性高分子である。

* プロジェクト研究グループ

3. 結果と考察

PP, PC, PBT, POM-H及びPA-6の5材料に関し、処理温度を一定にして、処理時間の増加に伴う緩和時間の変化について図1に、また、これら5材料とその他のPE-HD, PMMA, PET, PO

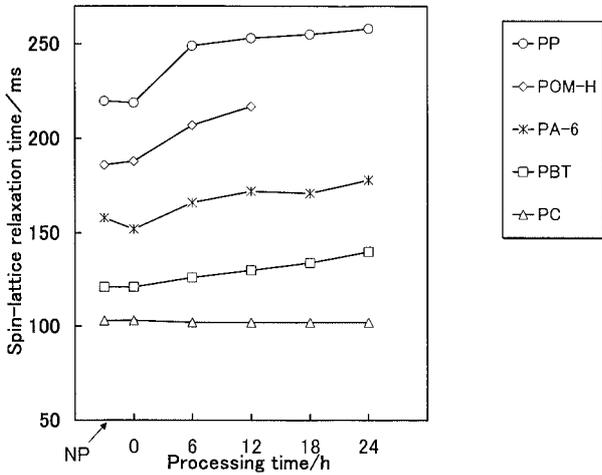


図1 処理時間の影響 (処理温度: 140°C)
NP: 無処理

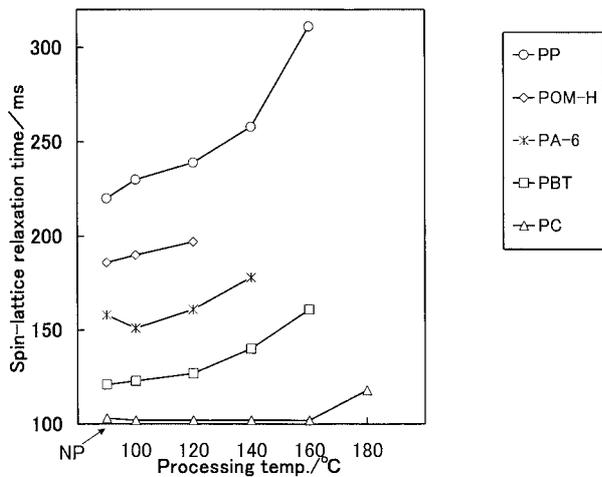


図2 処理温度の影響 (処理時間: 24h)
NP: 無処理

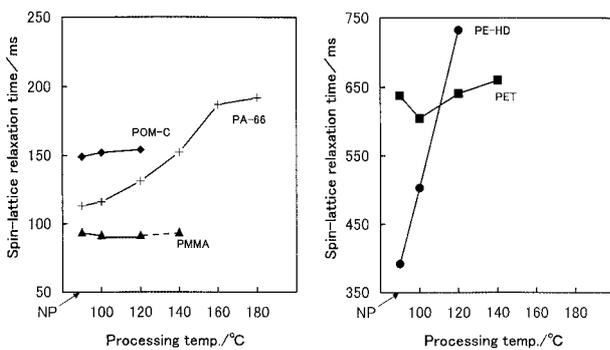


図3 処理温度の影響 (処理時間: 24h)
NP: 無処理

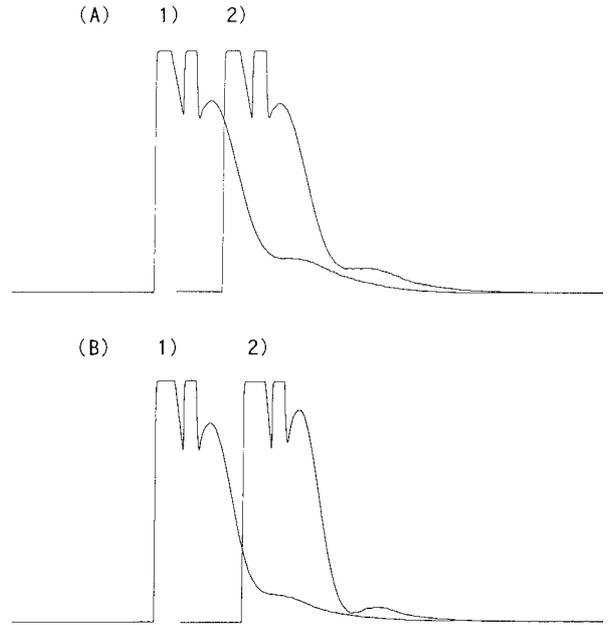


図4 プラスチック成形材料のFID信号
(A)POM-H, 1) 無処理, 2) 140°C, 12h
(B)PE-HD, 1) 無処理, 2) 120°C, 24h

M-C及びPA-66の合わせて10材料に関しては、処理時間を一定に処理温度の上昇による変化について図2, 3に各々示す。処理時間の増加あるいは処理温度の上昇に伴って、緩和時間の増加傾向が認められた。

更に、FID信号の観測を通して、劣化の進行に伴う緩和時間の変化についても検討した。FID信号の観測から、10材料の中でPOMとPE-HD(共に結晶性)については、顕著なマイクロ相分離構造(分子運動の遅い結晶成分と速い非晶成分が存在)をとっていることがわかった。図4に、これらの材料に関し、処理時間の増加あるいは処理温度の上昇に伴うFID信号の変化を示す。緩和時間の増加を意味する、減衰の遅い成分(分子運動の速い成分)の減少が認められた。

これらの結果は、スピン格子緩和時間の測定が劣化過程の評価に有効であることを示唆している。

4. まとめ

- ・5種類の工業用材料の中で、POMが最も水熱処理による劣化を受けやすい材料である。
- ・PA-6とPETについては、処理による劣化過程の初期に、水分の影響とみられる緩和時間の変化が認められる。
- ・FID信号の観測から、PE-HD POMについては、顕著なマイクロ相分離構造(結晶相と非晶相)を

- とっている。
- ・今回取り上げた代表的な10のプラスチック成形材料に関して、緩和時間の測定が劣化過程の評価に有効であることを示唆している。
 - ・特に、非晶性のPCとPMMAに比べ、結晶性 8 材料の方が劣化に伴う緩和時間の増加傾向が大きく、より有効であると認められる。

本報告は、H12.3.29に日本化学会第78春季年会（日本大学，船橋市）にて発表済のものである。

参考文献

- 1) C. H. Lee et al., Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 2145 (1996).