

FTIRによる高分子材料の劣化状態の分析

Analysis for Degradation of High Polymer Materials by FTIR

プラスチック、ゴムあるいは繊維などの高分子材料は熱や光などによって劣化し、機械的強度あるいは電気的絶縁性などが低下します。高分子材料が劣化（酸化）する際には酸素が深く関与し、高分子材料が酸素を取り込んで、酸素との間で新しい化学結合を生成します。この結合は赤外領域

に現れるために、赤外分光法は高分子材料の劣化状態を調べるための有効な手段として利用することができます。

ここでは赤外顕微分光法、拡散反射法による高分子材料の劣化状態の分析例を紹介いたします。

赤外顕微鏡によるポリエチレン熱酸化物の測定

Analysis of Thermally Oxidized Polyethylene by infrared Microscope

高分子材料が酸化される際、表面と内部とでは酸化状態が大きく異っていますが、これは高分子材料内への酸素の拡散性が関係しているためです。表面から内部への深さ方向に対しての酸化状態を調べるための有効な手段として赤外顕微鏡が使われています。

ポリエチレンを熱酸化させ、表面から内部方向への酸化状態を調べるために赤外顕微鏡を使用しました。測定試料は200℃で10分間加熱したポリエチレンペレットをマイクロトームで厚さ約80μmに切断した断面で、測定に際しては赤外顕微鏡のマスキングアパーチャで20×100μmのスリットを作り、その部分のみを赤外光が透過するように行いました。測定手順としては、まず最初に表面か

ら20（深さ）×100（幅）μmの層（これを便宜上表面層とする）の赤外スペクトルを測定し、つぎに内部方向へ100μm移動させ、その点での20×100μmの層（表面深さ100μmの層）の赤外スペクトルを測定し、測定後、さらに100μm移動させて測定し、この操作を繰り返しました。

Fig.1は表面層の赤外スペクトルで、熱酸化によって3422cm⁻¹に-OH基、1780cm⁻¹に過酸化物（数式1）の>C=O基、1740cm⁻¹にシヨルダーピークとしてエステル（数式2）の>C=O基、1717cm⁻¹にケトン（数式3）の>C=O基、1717cm⁻¹に-C-O-C-基の吸収が現われています。Fig.2は表面から深さ1000μmまで100μmごとの深さの赤外スペクトルを重ね書きしたものです。

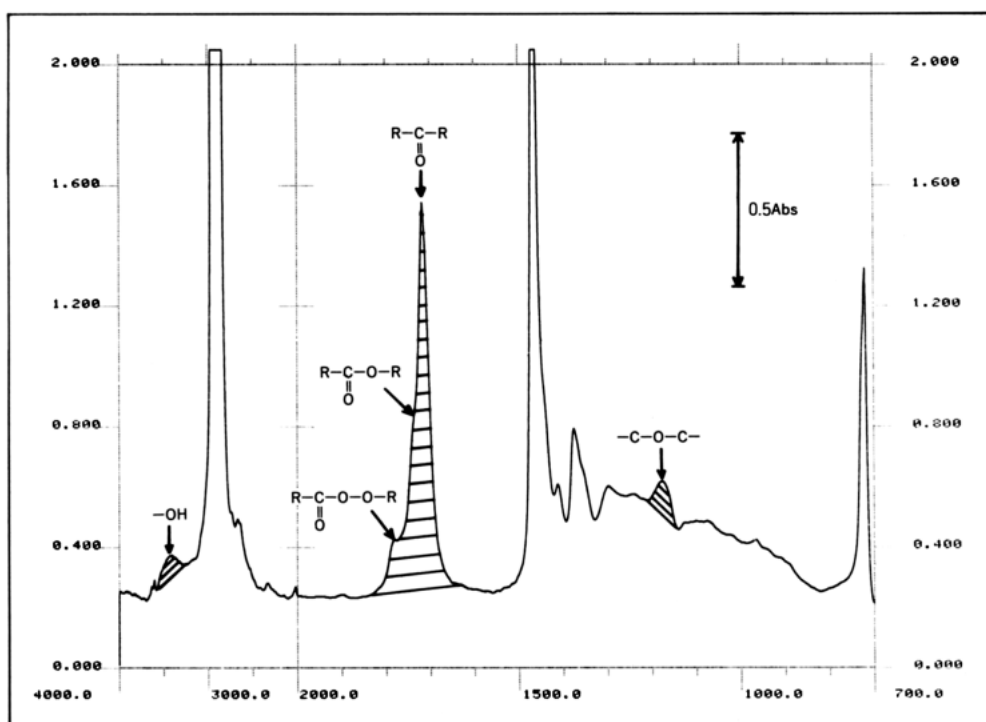


Fig. 1 ポリエチレン熱酸化物の表面層の赤外スペクトル
Infrared Spectrum of First 20μm Layer of Thermally Oxidized Polyethylene Pellet

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Resolution	: 4 cm ⁻¹
Accumulation	: 100
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: MCT

Fig.1に示したような1838~1638 cm^{-1} までの $>\text{C}=\text{O}$ 基の面積を表面から深さ1000 μm まで求め、面積と表面深さとの関係を示すとFig.3のような結果が得られます。Fig.3は熱酸化における酸素

の高分子内への拡散性を示していますが、これよりその拡散性が深さ方向に対して指数関数的に減少しているのが判ります。

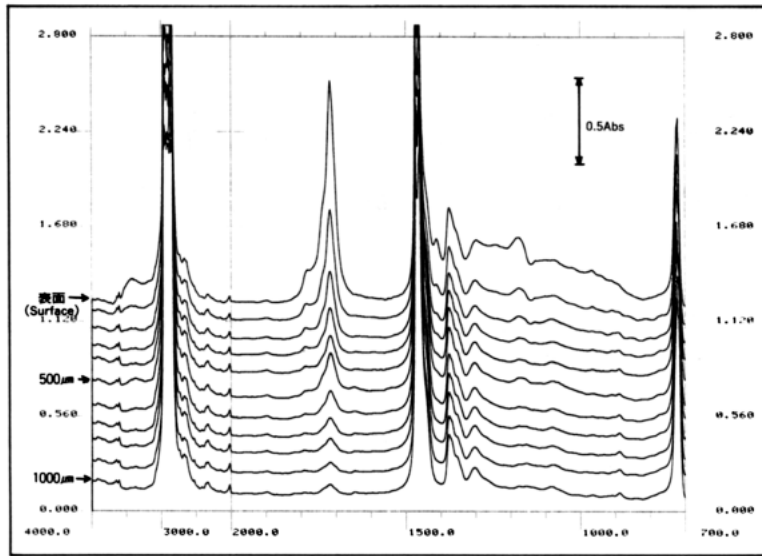


Fig.2 ポリエチレン熱酸化物の各層の赤外スペクトル
Infrared Spectra of Observed Layers of Thermally Oxidized Polyethylene Pellet

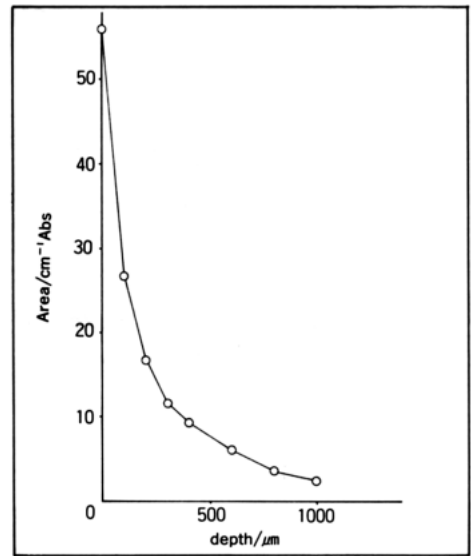


Fig.3 表面深さと $>\text{C}=\text{O}$ ピーク面積との関係
Relation Between Carbonyl Peak Areas and Depth from Surface

拡散反射法によるガスクロマトグラフ充てん剤劣化物の測定 Analysis of Degraded GC Packing Material by Diffuse Reflectance Spectrometry

ガスクロマトグラフで使用されているパッキンカラムの充てん剤は、珪藻土などのような担体にポリマー系の液相を含浸させたものですが、使用回数が多くなるにつれ、液相が熱や注入試料によって徐々に劣化します。

Fig.4のAおよびBは、それぞれフェニル系の液相を含浸させた充てん剤の劣化品と正常品の赤外スペクトルで、拡散反射法により測定しました。

Cは劣化品と正常品との差スペクトル(A-B)で、これより劣化によって発生したカルボン酸の-OH基の吸収が3500~2500 cm^{-1} (Pの領域)に、カルボン酸、エステルおよびケトンの $>\text{C}=\text{O}$ 基の吸収が1800~1650 cm^{-1} (Qの領域)に、またそれらのC-O-C基の吸収が1300~1150 cm^{-1} (Rの領域)に現われているのが判ります。

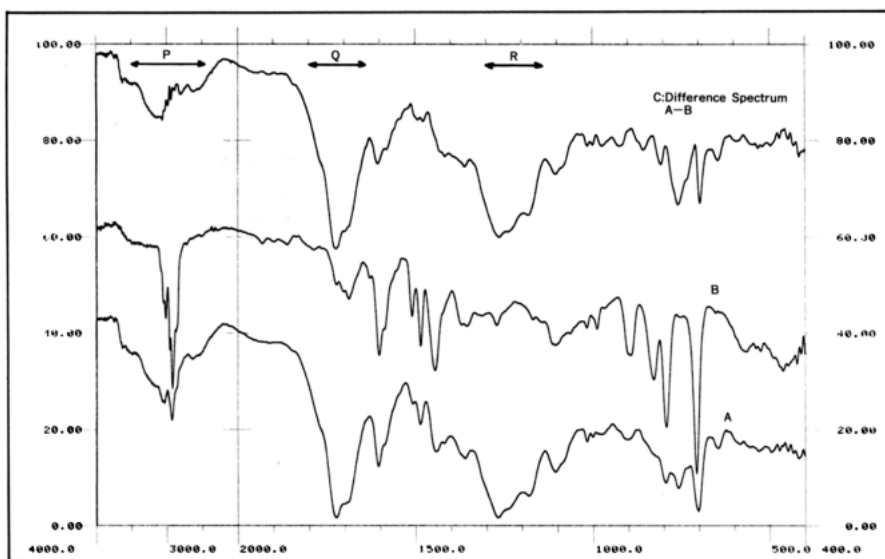


Fig.4 ガスクロマトグラフ充てん剤の赤外スペクトル
Infrared Spectra of GC Packing Material

Table2 分析条件
Analytical Conditions

Resolution	: 4 cm^{-1}
Accumulation	: 50
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: Pyroelectric Detector