

# 近赤外分光法を用いた高分子成形品の劣化状態の迅速評価法の開発

京都大学大学院 引間 悠太

## 1. 研究背景

身の回りの多くの樹脂成形品は、所望の製品形状を得るために熔融状態にて流動化させ成形を行う。しかし熔融成形時のような高温条件下では、熱や加水分解などによる樹脂の劣化が進行しやすい。特にポリ乳酸やナイロンなどのポリエステルやポリアミド樹脂の分子骨格に含まれるエステル結合やアミド結合は、加水分解により切断されやすいため、熔融成形時に原料にわずかに水分が含まれているだけで、成形不良や力学強度低下などが急激に進行する。黄変やひび割れなど、目視で判断できる不良品の除去は容易だが、目視で判断できない力学強度低下した成形品の除去は難しい。

そこで我々は、振動分光法的一种である近赤外分光法に注目した。近赤外光(NIR)は高い透過性を持ちながら、赤外光と同様に試料の化学構造を反映した吸収スペクトルも示すため、厚さ数 mm 程度の高分子成形品の評価が可能である。これまでの研究で、 $2\sim 3\ \mu\text{m}$  ( $5000\sim 3000\ \text{cm}^{-1}$ )の波長域の吸収スペクトル変化から、熔融劣化したポリ乳酸成形品の曲げ強度低下を予測できる可能性を見出した。しかしながらこの波長域の吸収バンドの吸収係数の大きさでは、厚さ数 mm ほどの成形品の劣化状態を精度よく評価することは難しい。また実際の成形体では、アニール処理による結晶化度の向上や、射出成形時の流動による分子配向などの様々な構造が不均一に内部に存在するため、これらが劣化状態の推定に与える影響の評価も必要である。

本研究の目的は、実際の製品に近い成形条件で作成した試料に対して、より短波長側の近赤外光を利用したポリ乳酸の劣化状態の推定が可能であるかを確認し、推定を妨げる因子を解明することにある。実際の製品に近い条件として、①結晶化度を变化させた成形体、②射出成形体について、それぞれの劣化状態を变化させた際に、近赤外スペクトルと力学物性に与える影響を調べた。

## 2. 実験

### ①結晶化度を变化させたポリ乳酸成形体の劣化状態の評価

全乾状態のポリ乳酸ペレットを加熱プレス機にて  $200^\circ\text{C}$  で板状に成形した。冷却時に  $180^\circ\text{C}$ 、 $110^\circ\text{C}$  にて、順番に一定時間保持し、その後室温まで急冷した。 $180^\circ\text{C}$  での保持時間(0~50 分間)で劣化状態を、 $110^\circ\text{C}$  での保持時間(0~240 分間)で結晶化度をそれぞれ制御し、全 15 条件、合計 60 個のポリ乳酸成形体を作成した。作成した試料の

曲げ強度と NIR スペクトルを測定した。

## ②劣化状態の異なるポリ乳酸射出成形体作製

一定温度下で飽和塩化ナトリウム水溶液を用いて調湿したデシケーター内で、ポリ乳酸ペレットの含水率を制御した。含水ペレットと全乾状態のペレットを所定の割合でドライブレンドし、射出成形を行った。得られた成形体について、減圧乾燥を行った後、近赤外分光イメージング測定と曲げ強度試験を行った。

## 3. 結果と考察

図 1 に波数域  $8000\text{--}6500\text{ cm}^{-1}$  におけるポリ乳酸成形体の NIR 二次微分スペクトルを示す。図 1 (a) に示すように、劣化状態の変化に伴い  $6900\text{ cm}^{-1}$  周辺で吸光度変化が見られた。一方で図 1 (b) に示すように、結晶化度の変化に伴い、 $7100\text{ cm}^{-1}$  近傍でスペクトル形状の変化が観察された。 $8000\text{--}6500\text{ cm}^{-1}$  の範囲の NIR スペクトルを用いて、Partial Least Squares (PLS) 回帰によりポリ乳酸成形体の劣化による曲げ強度低下を推定するモデルを構築した。このとき、モデル構築に用いる訓練集合について、A：非晶試料 計 12 サンプル、B：非晶+結晶化試料 計 30 サンプルの 2 つの組み合わせを採用した。A から作成したモデルで、テスト集合に結晶化試料も含めて推定を行うと、結晶化度の変化が推定を阻害する因子として働き、推定精度が著しく低下した。B から作成したモデルでは、結晶化した試料に対しても熔融成形時の劣化に伴う曲げ強度低下を精度よく捉えることができた。図 2 は、 $110^\circ\text{C}$  で 120 分間アニール処理し、結晶化させたポリ乳酸成形体の、推定曲げ強度イメージである。図 2 中表の実測曲げ強度の値と比較すると、曲げ強度低下を精度よく推定できていることがわかる。

## 4. 今後の課題

射出成形体内の流動による分子配向等はスペクトル形状には影響しなかったが、推定強度イメージ内にはパターンが現れた。この影響については今後検討が必要である。

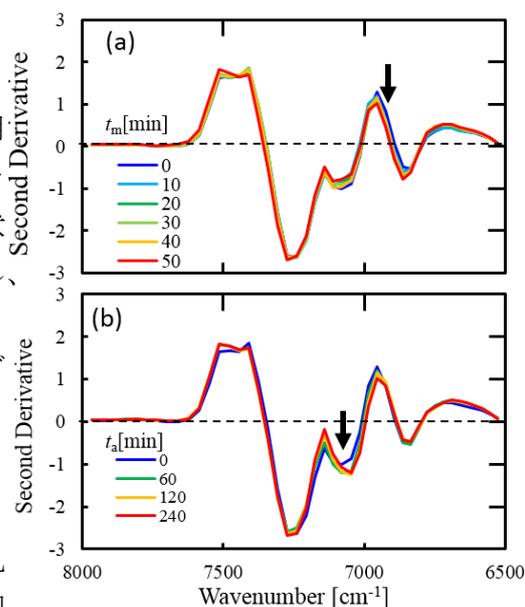


図 1 ポリ乳酸成形体の近赤外スペクトル (二次微分処理後) (a)：劣化状態を変化させた際の変化. (b)：結晶化度を変化させた際の変化

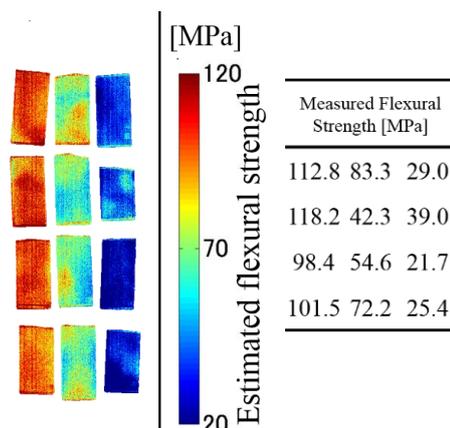


図 2 ポリ乳酸成形体 ( $110^\circ\text{C}$  で 120 分間アニール, 12 個) の推定曲げ強度イメージ. 右表は曲げ試験により得られた各試料の曲げ強度の実測値