

X線と近赤外光の同時測定によるプラスチックの非破壊分析



新澤 英之
Shinzawa Hideyuki

1 はじめに

資源をリサイクル等で循環させながら持続して使い続けていく循環型社会の実現に向けた取組みが活発に行われている。循環型社会の実現には、石油由来のプラスチック製品の劣化を防ぐことで製品の寿命を長くすると共に、再生利用を徹底することで、化石燃料への依存を軽減することが重要である。プラスチックは光、熱、水等によって劣化する。劣化を抑制し長寿命化するためには、まず劣化がどのように起こっていくのかという仕組みを詳細に解明する必要がある。劣化の仕組みが解明されれば、そのような劣化現象が起こらないような化学的、もしくは物理的な処理をすることで長寿命化させることができるからである。しかしながら、プラスチックの劣化はプラスチックを構成する高分子の鎖の構造や、更には高分子の鎖が折り畳まれてできる結晶と呼ばれる構造の変化が複合的に関与するため、劣化現象の解明には、劣化部分を複数の分析装置で計測する、という複合的な分析方法が求められていた。このような課題に対して筆者らの研究グループはX線と近赤外光という2種類の光を使ってプラスチックの劣化部分を測定することで、これまでには分からなかったプラスチックの劣化の進行の仕組みを詳しく解明する分析装置を開発した。

2 X線と近赤外線を使った新しい分析装置

筆者らが開発した分析装置はX線と近赤外線を使ってプラスチックの劣化の状態を調べることが可能である。X線は非常に短い波長の光であるためプラスチックを透過しやすく、厚みのあるサンプルであっても特別な前処理を行わずにそのままの形状で測定ができる。プラスチックの中には結晶と非晶とが周期的に繰り返された構造を持つものが存在する。結晶や非晶はプラスチックの硬さや柔らかさといった機械的な特性に関わる構造であるため、劣化によってこれらの量が変化し、プラスチックが脆くなる。このような構造を持ったプラスチックにX線を当てると、結晶と非晶が形成する周期的な繰り返しのサイズに依存してX線が散乱する。したがって、X線の散乱の度合いを調べることで、結晶と非晶の増減を明らかにすることができ、最終的にはプラスチックの劣化の進行の度合いを知ることが可能となる。

一方、近赤外線とは可視光線と赤外線との波長(800~2500 nm)を持った光であり、X線同様にプラスチックを非常によく透過する。近赤外線をプラスチックに照射すると、プラスチックを構成する高分子の分子構造に応じて、特定の波長の光だけが吸収される、つまり、プラスチックがどの波長の光をどれくらい吸収したのかを測定すれば、プラスチックの中にどのような高分子が含まれており、更には高分子がどのような形状になっているのかというこ

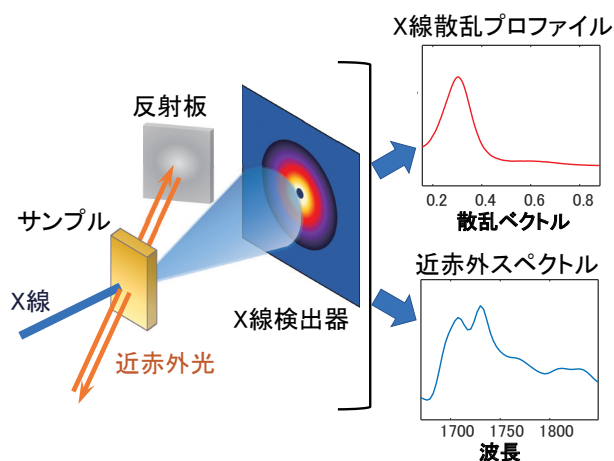


図1 X線-近赤外線同時測定装置の概要

とを調べることができる。高分子の分子構造は劣化によって変化するので、近赤外線の吸収を測定することでプラスチックの劣化の進行の度合いを推定することが可能となる。

筆者らが開発したX線-近赤外線同時測定装置の概要を図1に示す。X線をプラスチック試料に照射し、散乱したX線を試料の背面に設置したX線用の検出器で測定する。これに加えて、試料の同一箇所近赤外線を照射し、透過した近赤外線を反射させて近赤外専用の検出器で測定し、試料による近赤外線の吸収量を測定する。X線と近赤外線は共に透過性が高いために厚みのあるサンプルや、形状が湾曲したサンプルであっても光を透過させてX線散乱や近赤外吸収を測定することができる。つまり、サンプルの切り出しや切片作成といったダメージを与える可能性のある前処理を行わずにあるがままの状態での化学構造を分析できるというのが本装置の大きな特徴と言える。X線と近赤外線はプラスチックの劣化によって変化する高分子の構造に関する情報を与える。X線は結晶と非晶が形成する周期的な繰り返し構造、近赤外線は高分子の種類や高分子を形成する長い分子がどのような形状になっているかを示す。したがって、2つのデータを組み合わせることで、1種類の分析だけでは解明できないような複雑な劣化現象を捉えることが可能となる。

3 劣化ポリプロピレンの分析事例

ポリプロピレンはプラスチックとして使われる材

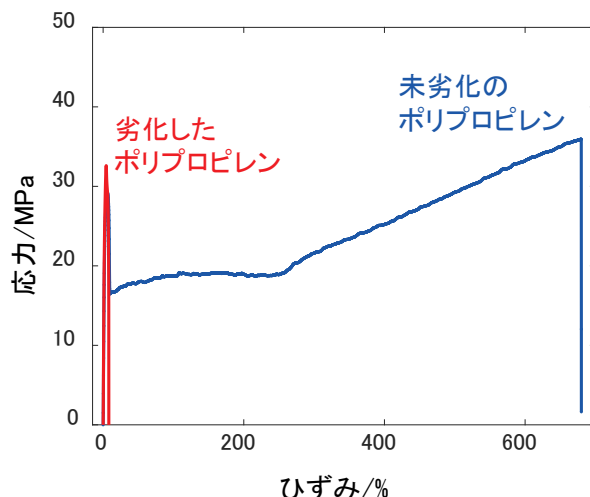


図2 未劣化及び劣化したポリプロピレンの応力-ひずみ曲線

料の中でも特に軽量でかつ加工しやすいため、とりわけ大量生産に適している。このため我々の身近にあるプラスチック製品にもポリプロピレンが使われているものが多く存在する。しかしながら、ポリプロピレンの問題点の1つに、劣化しやすいという性質がある。ポリプロピレンでできたプラスチック製品は日光や高い温度、高い湿度に晒されると劣化し脆くなり、僅かな力が加えられただけでも簡単に破壊される。図2は高熱によって劣化したポリプロピレンと未劣化のポリプロピレンの機械特性の違いを表す応力-ひずみ曲線である。応力-ひずみ曲線とは対象を引っ張って延伸させるのにどれくらいの力(応力)を要したのかを表す曲線であり、曲線の形状から対象の機械特性を調べることができる。例えば、未劣化のポリプロピレンは元の長さに対して500%の長さになるまで引っ張るのに35 MPaの力が必要であることを示す。一方、劣化したポリプロピレンはおよそ5%引き延ばすのに未劣化サンプル同様の力が必要なのに、それ以上の延伸することができずに破断している。このことからポリプロピレンに熱を加えると劣化が起こり硬く脆くなってしまふことが分かる。このような熱による機械強度の低下は、材料が脆く壊れやすくなるということを意味しており、別の言い方をすれば材料が劣化し寿命が短くなった、ということになる。このような劣化を抑制することが資源循環においては極めて重要なポイントであり、このためには熱による劣化がどのような現象によって起こったのかを解き明かすことが最初のステップとなる。

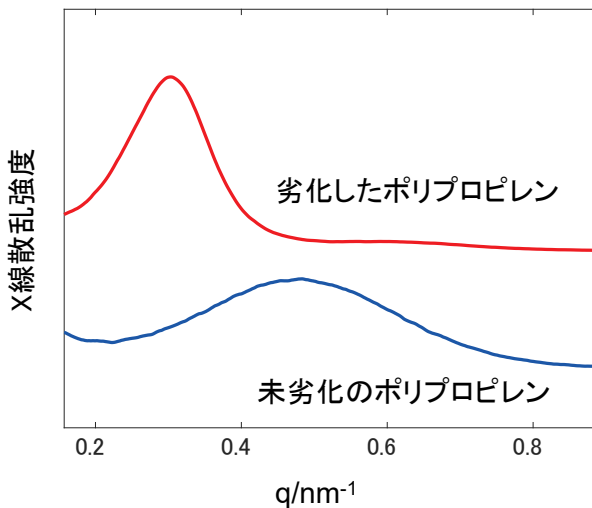


図3 未劣化ポリプロピレンと劣化したポリプロピレンの小角X線散乱プロファイル

図3は高熱によって劣化したポリプロピレン、未劣化のポリプロピレンの小角X線散乱プロファイルを示す。図3の横軸はq値と呼ばれる値であり、縦軸はX線の散乱強度を表している。X線を照射したプラスチックが、結晶と非晶が形成する周期的な繰り返し構造を持つ場合、特定のq値においてX線が強く散乱する。このため小角X線散乱プロファイル中のピークの位置でのq値からは繰り返し構造の長さを計算することができる。例えば、図3においては、劣化したポリプロピレンのピークは未劣化のものに比べて左側にシフトしている。これは劣化によって繰り返し構造の長さを表すq値が減少したことを意味する。繰り返し構造の長さはq値の逆数(1/q)で表されるため、劣化によって繰り返し構造の長さが増えたということが示されている。このようにX線の値からは劣化によって結晶と非晶が形成する周期的な繰り返し構造の長さが増えたことが分かるものの、X線のデータだけでは長さが増えたのが結晶の部分なのか、非晶の部分なのかといったことまでは特定することは困難である。ここで近赤外線データの重要性がでてくる。図4は劣化したポリプロピレン、未劣化のポリプロピレンによる近赤外線の吸収値を示している。図中の横軸は照射した光の波長、縦軸はその波長がサンプルによってどれくらい吸収されたのかを表している。未劣化のポリプロピレンは1706 nmと1730 nmの位置に大きな吸収ピークが発生している。このピークはポリプロピレンの結晶構造に由来するものである。ポリプロ

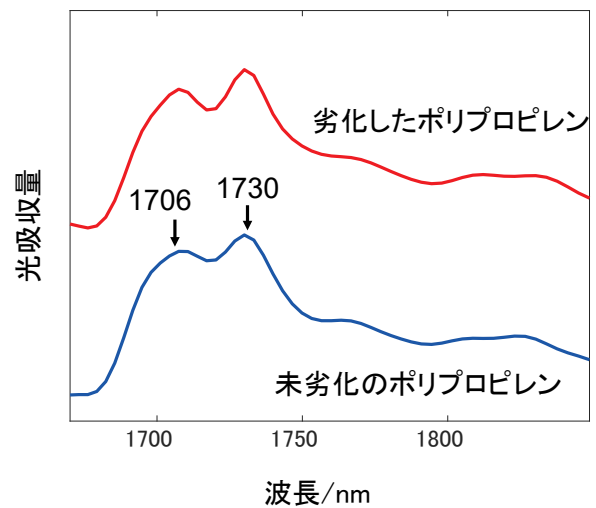


図4 未劣化ポリプロピレンと劣化したポリプロピレンの近赤外スペクトル

ピレンは高分子の鎖が幾重にも折りたたまれた結晶構造を形成する。この構造に含まれる高分子の鎖は巻き貝の殻の線のようにぐるぐる回った「らせん」形状を有している。そしてこの「らせん」の部分は1706 nmと1730 nmの波長の近赤外線を強く吸収するという性質を持っている。その結果、他の波長の光に比べて強く光が吸収されて、スペクトル中に吸収ピークが発生する。その一方、劣化したポリプロピレンのスペクトルでは、1706 nmと1730 nmでの吸収ピークの高さは増加している。劣化することでポリプロピレンがこれらの波長の近赤外線をより強く吸収するようになったことを表す。これは、ポリプロピレンが劣化すると1706 nmと1730 nmの光を吸収する「らせん」が増えるということであり、別の言い方をすると、「らせん」を含んでいる結晶構造が増えることを意味する。

X線と近赤外線のデータはそれぞれ単独ではポリプロピレンが劣化によってどのように変化したのかを詳細に解き明かすには不十分であるが、2つの測定データから得られた情報を組み合わせると、図5に示すように劣化による構造の変化を明確に解き明かすことができる。近赤外線のデータからは、ポリプロピレンは高温環境に晒されると、高分子鎖が「らせん」を形成し、高分子鎖が折りたたまれた結晶構造を発生させたことが分かる。一方、X線のデータはこのような結晶構造の発生は、既に結晶になっていない部分、即ち非晶構造と呼ばれる部位で起きていること、その結果、非晶部分の大きさは減少し、

未劣化のポリプロピレン

劣化したポリプロピレン

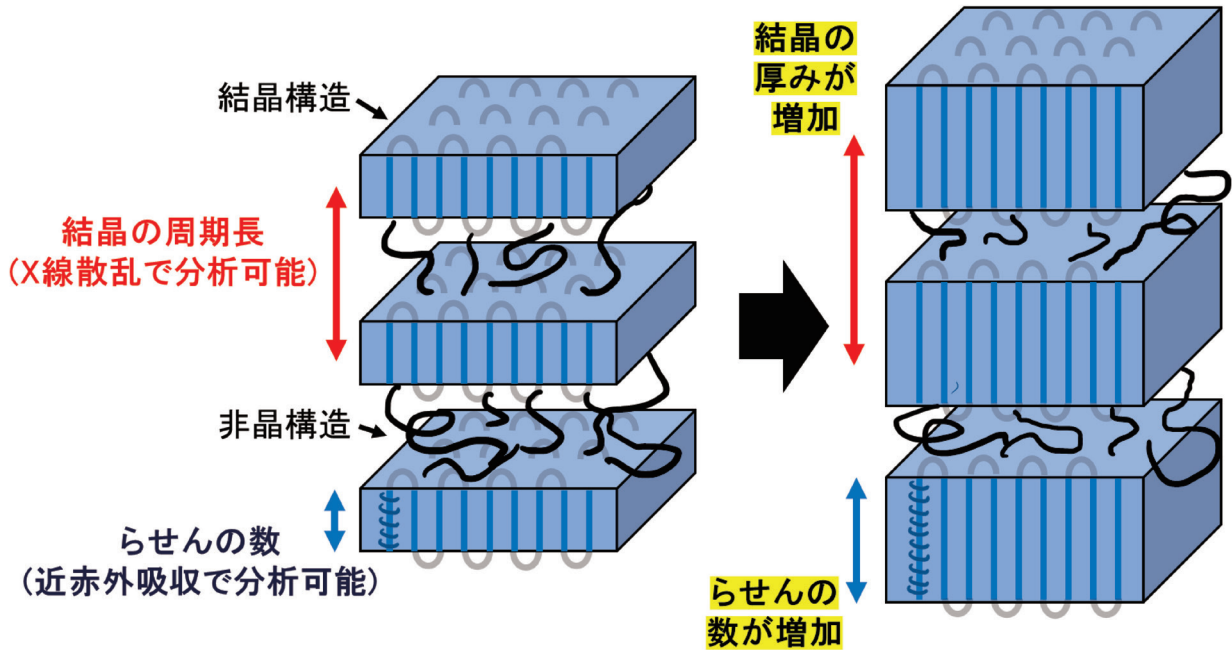


図5 ポリプロピレンの熱劣化に伴う構造変化

その一方で結晶部分は大きさが增大していることを明らかにしている。つまり、高温に晒されたポリプロピレンが脆く壊れやすくなるのは、熱によって高分子の鎖の形状が変化し、最終的には柔軟で変形に強い非晶構造が減ってしまうため、という仕組みを解き明かしている。このような仕組みが分かると、今度は高分子の鎖の変化を抑制するような対策をとることで、より長寿命なプラスチック製品を設計することも可能となる。

4 おわりに

X線と近赤外線を使った分析技術は、プラスチックを構成する高分子の鎖の形や高分子の鎖が折りたたまれてできる結晶構造を2種類の光で調べることで、プラスチックが劣化する際にどのような構造の変化をしているのかを詳しく解明する方法である。この分析技術はポリプロピレンだけに限らず、結晶構造を持つ高分子からなるプラスチック、例えばポリエチレン、ナイロンといった生産量の多い他のプラスチック製品にも適用可能であり、新しい劣化診断技術として有望である。

(産業技術総合研究所 機能化学研究部門)