ポリエーテルイミド樹脂の種々の環境因子による劣化が 疲労挙動等に及ぼす影響†

矢ヶ崎隆義* 木村雄二*

Effects of Degradation Factors on the Fatigue Characteristics of Polyetherimide Resin

by

Takayoshi YAGASAKI* and Yuji KIMURA*

Polyetherimide (PEI) resin has more excellent characteristics in mechanical, thermal, and electrical and in crack resistance, in comparison with other engineering plastics. Because of this advantage, PEI resin applications have been extending as a material for use in precise mechanical devices and medical equipment. In these applications, different kinds of cleaning should be implemented. Especially, in the area of medical care, the severe cleaning and disinfection by irradiation is repeatedly provided to medical tools after their use to disinfect them from bacteria. It is, therefore, believed that a systematic appreciation of the degradation behavior of PEI resin under various environmental factors is essential. From these view points, we have tried to identify the degradation behavior under such environmental factors as water absorption, ozone water absorption, ultraviolet (UV) ray irradiation, and the coexistence of water absorption and UV ray irradiation, using analytic methods with chemical devices. We also studied how those degradation behaviors influence fatigue characteristics. As a result, it became clear that strength against fatigue was deteriorated by disintegration of the principal chain structure under the coexistent environment of water absorption and UV ray irradiation.

Key words : Fatigue strength, Bending strength, Polyetherimide resin, Environmental degradation, Water absorption, Ozone water absorption, Ultraviolet ray irradiation, Chemical instrumental analysis

1 緒 言

著者等は各種高分子系材料を安全性かつ信頼性を有する材料として構造部材料に適用するという目的から、種々の環境中における劣化挙動の解明を試みてきた。^{1),2)} 本報の供試材料であるポリエーテルイミド(PEI)樹脂はイミド基とエーテル結合によって芳香環を結合した構造を有し、他のエンジニアリングプラスチック(EP)に比して機械的・熱的・電氣的・化学的特性および耐クレイジー性に優れた樹脂である。更に、ポリイミド系樹脂としては稀な熱可塑性樹脂であり非結晶質であるがために成形性が良く、寸法安定性も高いこと等から、高精度の成形を必要とする機械・電気電子工業での精密構造材料として、また最近では医療用装置および器具等の材料としてもその用途を拡大している。これらの材料としてPEI樹脂が適用されるに際し、各種洗浄が施されることは言うまでもなく、特に医療現場ではバクテリア感染の防止等のために、医療具の苛酷な洗浄および線照射滅菌等は医療行為後の必要不可欠な繰返し行為となっている。⁴⁾ 従って、洗浄および線照射による劣化挙動の把握は、同材の精密構造用/医療用部材等へのより広い適用に際し、最も留意すべき事柄であると考えられる。しかしながらこれら劣化挙動について系統的に扱った研究は、未だ数少ない。このような観点から本報では、PEI樹脂の水

分吸収・オゾン水吸収・紫外(UV)線照射・水分吸収とUV線照射の共存による劣化挙動を、種々の化学機器分析手法を用いて同定することを試みると共に、これら種々の環境因子による劣化が疲労挙動等にどのような影響を及ぼすのかについて検討した結果を報告する。

2 供試材料および実験方法

供試材料に用いたPEI樹脂(日本ジーイープラスチック(株)製・ウルテム・グレード1000)の機械的および物理的性質の概略をTable Iに、その基本分子鎖構造をFig. 1に示す。同樹脂は、エーテル結合とイミド結合

Table I. The mechanical and physical characteristics of PEI resin tested.

Tensile strength	104 MPa
Flexural strength	145 MPa
Dielectric breakdown strength	28 KV/mm
UL recognition temperature index	170 °C
Deflection temperature under load	210 °C/0.46 MPa

Fig. 1. The molecule chain of PEI resin used.

† 原稿受理 平成7年7月10日 Received July 10, 1995

* 正会員 工学院大学工学部化学工学科 〒160 東京都新宿区西新宿, Dept. of Chem. Eng., Kogakuin Univ., Shinjuku-ku, Tokyo, 160

を有する繰返し単位で構成されるホモポリマーであり、耐薬品性・耐加水分解性・耐候性に優れ、イミド基を含む樹脂に共通する耐熱性と優れた機械的特性をも有している。

試験片は、厚み 5 mm の射出成形板（溶融樹脂温度：370°C、射出圧力：105 MPa）より、JIS 規格に準拠した幅 10.0・長さ 100.0 mm の短冊形に切り出したものであり、これを実験に供した。

水吸収試験は平衡調温調湿恒温恒湿器を用いた $30 \pm 0.5^\circ\text{C} \cdot 60 \pm 3\% \text{ RH}$ の雰囲気下で脱イオン水中に、オゾン水吸収試験はオゾン水製造装置（ベルメレック電極（株）製；S-600-W-W-2 型）より大気遮蔽管路にて連結した滞留セル中に $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ のオゾン水（濃度 $6 \pm 1 \text{ ppm}$ ）を導き、これに試験片を完全浸漬し、これらを実施した。なお、水およびオゾン水吸収実験に供した試験片には、予め被吸収表面以外の表面および切断面をワックスにより防水処理を施した。

UV 線照射および水吸収下における UV 線照射のいずれについても、その UV 照射処理は波長 300~800 nm を保証するオゾンレスキセノンランプを装着した耐候性試験器内で実施した。照射 UV 線のスペクトル曲線を Fig. 2 に示す。

なお、本実験に用いた環境水は全て比抵抗 $\rho > 50 \text{ k}\Omega \text{ m}$ の脱イオン水とした。

曲げ強度試験には、AC サーボモータ式小容量精密万能試験機を用いた。その応力負荷形式を 3 点曲げとし、上部曲げ支点および下部支点の曲率を R5 として、下部支点間を 50 mm と設定した。なお、クロスヘッド速度は 2 mm/min とした。また、疲労試験は電気油圧サーボ式材料強度試験機を用い、圧縮側の応力集中による破壊の生じにくい 4 点曲げ方式により、応力繰返し速度 $f = 2 \text{ Hz}$ 、応力比 $R = 0.1$ の片振りにて実施した。曲げ治具の支点は曲率 R5・長さ 300 mm のローラとし、上部支点間および下部支点間をそれぞれ 30, 90 mm とした。試験片とそれぞれの支点との間には、試験片の板幅に相当するガイド溝付きの 1 mm 厚硬質テフロンシートを挟

んだ。

樹脂の劣化の程度を推示する分子量の変化は、熱重量 (TG) 分析により把握した。また、分子鎖構造の壊変等の目安となる生長ラジカルの発生・増減等の確認には電子スピン共鳴 (ESR) 分析を、壊変の同定にはフーリエ変換赤外分光分析を用い、特に被分析/全反射 (FT-IR/ATR) 法を採用した。なお、これらの分析に供する試料のサンプリング位置は、ダイヤルゲージを用いて厳密にこれを決定した。

3 実験結果および考察

3.1 各種環境下における劣化挙動

3.1.1 水およびオゾン水の吸収による劣化 通常、水分子が存在する環境中に高分子系材料を主体とした構造体を保持した場合、水分の吸収に伴い加水分解等による分子鎖構造の壊変を生じ、諸物性等に大きな変化をもたらすことがあるとされている。

PEI 樹脂は、エステル結合等の加水分解性の高い結合基を基本分子鎖構造中に有しないことから、他の EP に比して比較的耐加水分解性が高いとされているが、水洗・浸漬等を想定した長時間の水吸収環境下ではどうであるのか。一方、同樹脂は基本分子鎖構造中に芳香環を配し力学的強度を向上させているが、芳香環はオゾンに対する抵抗性がやや低いとも指摘されている¹¹⁾。従って、洗浄・滅菌を想定した極めて苛酷な酸化雰囲気であるオゾン水の吸収は、PEI 樹脂の分子鎖構造等に影響を及ぼすことも考えられる。そこで水およびオゾン水が PEI 樹脂の劣化に及ぼす影響を確認するために、4000 時間までの水吸収試験および試験後に脱水処理を施した同試験片の重量測定を、また 5000 時間のオゾン水吸収試験および同試験に供した試験片の脱水処理後の重量測定を実施した。Fig. 3 に前者の Fig. 4 に後者の結果を示す。

水吸収試験の結果、水浸漬環境下に保持した試験片（以後、水吸収材と称する）の水の吸収速度は、初期段階で急激に上昇し 3000 時間経過後にほぼ平衡に達するいわゆる Fick's の拡散則にほぼ従うこと、およびその

Fig. 2. The spectral distribution of ultraviolet ray irradiated.

Fig. 3. The results of water absorption and de-absorption tests.

Fig. 4. The results of ozone water absorption and de-absorption tests.

平衡吸水率は 1.2 wt.% と他の EP に比してかなり低いものであること等が確認された。また、吸収試験後に脱水処理を実施し得た重量測定値には水浸漬時間の経過に伴う変化がまったく認められず、このことおよび表面部の微視観察組織に変化が見られないこと等を考え併せると、水の吸収のみでは PEI 樹脂の構成成分が分解溶出することはないものと判断される。

他方、Fig. 4 のオゾン水吸収試験の結果、浸漬時間が短いことから飽和には至らないものの、オゾン水浸漬環境下に保持した試験片（以後、オゾン水吸収材と称する）の吸収速度は、初期段階の水吸収材のそれとほぼ匹敵することが確認された。しかしながら、オゾン水吸収後に脱水処理を施しその後計測した重量は、オゾン水浸漬時間の経過に伴い僅かではあるが徐々に低下しており、また透過度の低下するいわゆる失透現象が微かではあるが観察され得ること等から、PEI 樹脂成分の分解溶出の可能性のあるものと考えられる。そこで、オゾン水浸漬 5000 時間経過後の試験片の極表面部（試験片表面より板厚方向へ 500 μm までの範囲）について TG 分析を試みた。なお、分析は同一位置において採取した 5 点のサンプルについて実施、これらの結果を平均しその測定値とした。TG 分析結果を Table II に示す。一般に TG 温度の変化は樹脂の平均分子量すなわち分子鎖構造の何らかの変化を示唆するが、環境未付与材（以後、未処理材と称する）の TG 分析値に対し、オゾン水吸収材の初期分解開始温度および 30 wt.% 重量減温度のいずれについても大きな差異は生じてはいなかった。これらの

Table II. The results of TG analysis (ozone water dipped T.P.).

	Non-treated T.P.	Ozone water dipped T.P.
Temperature of decreased 30wt. % in weight	580°C	574°C
Initial thermal decomposition temperature	400°C	375°C

結果より、PEI 樹脂に浸透拡散したオゾン水は、添加剤など低分子量部を僅かに酸化分解し溶出させ、その結果小さな重量減を引き起こすものの、平均分子量に変化が認められないことから同樹脂の主体を構成する結合力の強い高分子量部すなわち主鎖分子構造に壊変を引き起こす因子とはなっていないことが明らかとなった。

3・1・2 紫外線照射による劣化 高分子系材料に UV 線を照射した場合、照射 UV 線の有するエネルギー値が高分子系材料を構成する個々の分子結合エネルギー値を超えた場合、その結合を切断し極性の高い生長ラジカルを形成する一方、オゾンガスをも発生することが指摘されている¹²⁾。そこで、PEI 樹脂の自然環境暴露下での UV 線受光および同樹脂の医療用具部材料への適用を想定した UV 線照射滅菌に際し、どのような劣化が生ずるのかを把握するために、比較的エネルギー値の高い短波長領域を含む UV 線照射を試みた。なお、UV 線照射に際し、照射のみによる影響と受光により温度が上昇することによる影響とを区別するために、照射表面に強制風による冷却を施し温度が上昇することを排除した。4000 時間の UV 線照射の結果、照射を施した試験片（以後、UV 線照射材と称する）の表面部には僅かな白老化形態が認められた。UV 線の照射により何らかの損傷劣化が生じていることが明白であることから、次にこの UV 線照射材の損傷部近傍の TG および ESR 分析を実施した。Table III に TG 分析の結果を、Fig. 5 に ESR 分析による一次微分型 ESR 信号、 g 値およびスピン量とを例示する。TG 分析の結果、分解開始温度お

Table III. The results of TG analysis (UV ray irradiated T.P.).

	Non-treated T.P.	UV ray irradiated T.P.
Temperature of decreased 30wt. % in weight	580°C	569°C
Initial thermal decomposition temperature	400°C	342°C

	g value	Spin quantity [10^{14} spin/sample]
Non-treated T.P.	2.0048	2.9
UV ray irradiated T.P.	2.0048	61.4

Fig. 5. The results of ESR analysis.

よび 30 wt.% 重量減温度のいずれについても、未処理材に比して UV 線照射材のそれは僅かに低下していた。しかしながら、ESR 分析の結果については、生長ラジカル密度を示すスピン量が未処理材と UV 線照射材とではほとんど同じであった。これらのことより、PEI 樹脂への UV 線の照射は、同樹脂を構成する主鎖部における結合の切断を誘起することはあまりないにしても、主として主鎖部に付随する側鎖部の比較的結合エネルギー値の低い C-N, C-C, C-H 等の結合の分解を招き、その結果僅かな分子量の低下が生じるものと考えられる。

3・1・3 水吸収および紫外線照射の共存環境下における劣化 水吸収 (60 min.) と UV 線照射 (120 min.) が共存する環境下に保持した試験片 (以後、水吸収+UV 線照射材と称する) の水吸収量変化、および水吸収後に脱水処理を施した水吸収+UV 線照射材の重量変化を Fig. 6 に示す。水吸収材の平衡吸水率が 2500 時間で 1.2 wt.% 前後であるのに対して、水吸収+UV 線照射材のそれは 900 時間経過時で 1.7 wt.% と最大となり、以後減少し水吸収材の平衡吸水率に漸近していた。また、脱水処理後の重量の変動について、水吸収材のそれにはほとんど変化が認められなかったのに対して、水吸収+UV 線照射材では極めて顕著な減少の生じていることが確認された。このことより、水吸収+UV 線照射材では水吸収材に比べ、水の吸収による膨潤がより早く進み吸水率が高まる一方で、吸収した水分による何らかの溶出が進む結果その脱水処理後の重量が減少し、またその分吸水率が低減したものとも考えられる。そこで、水吸収+UV 線照射材の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。同材の表面には未処理材ではまったく観察されない凝集収縮と溶出によるものと考えられる劣化損傷がはっきりと観察された。その一例として、4000 時間保持後の表面形態を Fig. 7 に示す。そこで、激しい損傷を示す部位では分子量等がどのような影響を受けている

Fig. 7. The surface morphologies of water absorbed+UV ray irradiated test specimen.

のかを把握するために TG 分析を試みた。その結果、30 wt.% 重量減温度が 580°C 前後である未処理材に対し水吸収+UV 線照射材では 550°C 前後に低下、特に熱分解開始温度については未処理材が 400°C 前後であるのに対して水吸収+UV 線照射材のそれは 200°C 前後にまで著しく低下していた。これらのことより、PEI 樹脂は水吸収+UV 線照射共存環境下において分子量を著しく低下させる何らかの劣化損傷を受けることが明らかとなった。

次にこの分子量低下が PEI 樹脂を構成する分子鎖構造のどのような壊変によってもたらされるのかを確認するために、ESR 分析を実施した。その結果、スピン総量すなわち生長ラジカル濃度が増大しており、そのラジカル型は R3-C $\cdot$ と R3-CO $\cdot$ が混在していることが明らかとなった。そこでこのラジカルが分子構造鎖のどの部位の壊変によってもたらされ得るものかを同定するために、4000 時間の水吸収+UV 線照射環境下に保持した供試材について FT-IR 分析を試みた。その結果を Fig. 8 に示す。図中の A は環式イミドの、B は二置換体芳

Fig. 6. The results of water absorption and de-absorption tests.

Fig. 8. The results of FT-IR (ATR) analysis.

香環のピークをそれぞれ表しており、A、Bそれぞれのピークは未処理材に比して水吸収+UV線照射材で減衰していた。

ESR分析の結果およびFT-IR分析の結果を考え併せると、PEI樹脂を形成する基本分子鎖構造の内、環式イミドのC=Oおよび二置換体芳香環のC-Hの崩壊が水吸収+UV線照射環境下で生ずる損傷劣化の主体であることが確認された。

これらのことから、PEI樹脂は水吸収あるいはUV線照射のみの場合に比して水吸収+UV線照射の共存環境下にさらされることにより劣化が激しく加速され、その損傷は主鎖構造の壊変を伴うものであることが明らかとなった。

3・2 各種環境下における劣化が曲げ強度および疲労強度に及ぼす影響

各種環境因子による劣化機構に差異を示したPEI樹脂について、これらの劣化が静的強度および疲労強度にどのような影響をもたらすのかを確認するために、各種環境下にさらした試験片について、実験室環境下にて曲げ強度試験および疲労試験を実施した。

3・2・1 各種環境下において生じた劣化損傷が曲げ強度に及ぼす影響 Fig. 9に曲げ試験結果を示す。未処理材の最大曲げ荷重に比して、TG分析の結果未処理材のそれとに大きな変化が認められなかった水分吸収材（水浸漬；4000時間）では、吸収された水分が可塑剤的な効果を呈することから延性的な挙動を誘起し、最大曲げ荷重が5%程度低下していた。また、TG分析により平均分子量に顕著な変化が確認されなかったものの、表面形態に僅かな失透が生じていることから低分子量部の酸化分解による僅かな溶出が生じていると考えられるオゾン水吸収材（オゾン水浸漬；500時間）では、水吸収材と同様に破断には至らないものの、低分子量部の僅かな溶出により担持力が低下することが相まってその値が7%程度低下していた。一方、分析の結果、主鎖部に付随する側鎖部等の分解が生じ、僅かな白老化現象も

Fig. 9. The load-deflection curves.

観察されたUV線照射材（UV線照射；5000時間）では、未処理材に比して最大曲げ荷重が10%程度低下しており、延性的な挙動をほとんど示さず破断に至った。他方、種々の分析結果から主鎖構造そのものに損傷を受けていることが明確であり、凝集収縮様の激しい劣化損傷が認められた水吸収+UV線照射材については、前述の環境にさらした供試材の何れに比しても大きく低下、それは22%程度であった。

3・2・2 各種環境下において生じた劣化損傷が疲労強度に及ぼす影響 試験片表面部の局所的な劣化は、疲労特性の変化により敏感に反映されるものと考えられる。そこで、各種環境下に保持し、種々の劣化損傷を生じたPEI樹脂について疲労試験を実施した。その結果をFig. 10に示す。未処理材の疲労寿命に比して水吸収材およびオゾン水吸収材のそれには、ほとんど有意差は認められなかった。酸化溶出による損傷が考えられたオゾン水吸収材について疲労寿命の低下が顕著に現れなかったのは、未だその損傷部が低分子量部に留まり、高分子量部すなわち基本主鎖分子上での疲労き裂の発生起点となり得ていないためであると考えられる。それに対し、最大曲げ荷重について水およびオゾン水吸収材とそれほど大きな有意差がなかったUV線照射材については、疲労寿命が最大で1/10程度低下していた。これはUV線照射が高分子量部にも損傷をもたらすことから、主鎖分子上に疲労き裂発生に關与する欠陥を生じるためであると考えられる。さらに、曲げ強度に大きな低下を示した5000時間の水吸収+UV線照射材では、その疲労寿命は1/10~1/100にまで極端に低下していた。

これらのことから、PEI樹脂は水およびオゾン水を吸収することにより疲労強度の低下はほとんど生じないものの、同樹脂表面の主鎖構造に変化を与えるUVの線の照射は疲労強度の低下をもたらす、特に水とUV線照射が共存するいわゆる複合環境下では疲労強度の低下が加速されること等が確認された。

4 結 論

PEI樹脂の構造部材料としての適用を想定し、同樹

Fig. 10. The results of fatigue tests.

脂の常温下での各種環境因子による劣化を同定することを試みると共に、さらにこれらの劣化損傷が疲労強度等にどのような影響を及ぼすのかについて検討を加えた。その結果、以下の事柄が明らかとなった。

(1) 水の吸収は、同樹脂の基本構成成分にほとんど変化をもたらさず、水分の吸収による延性挙動によって曲げ強度に若干の低下を生ずるものの、疲労強度には影響を及ぼさない。

(2) オゾン水の吸収は、同樹脂の基本構成成分中の低分子量部の酸化分解等に伴う少量の溶出を生じ平均分子量を若干低下させることから、水分吸収による延性挙動に加え成分の溶出による担持力の減少により曲げ強度は低下する。しかしながら、酸化分解による損傷は高分子鎖に及ばず、疲労強度に大きな影響を与えない。

(3) UV 線の照射は、同樹脂を構成する主鎖部に付随する側鎖部の結合の分解を招くことから平均分子量を低下させ、曲げ強度および疲労強度のいずれかについても低下をもたらす。

(4) 水の吸収および UV 線の照射が共存する複合環境下では、同樹脂の劣化損傷がかなり加速され、その損傷は主鎖構造の壊変を伴うものとなり、曲げ強度および疲労強度を著しく低下させる。

本研究に用いた供試材は、日本ジーイープラスチック(株)より提供された。また、分析については東京都立科学技術大学助教授・伊藤紀子理学博士の示唆を得た。実験の遂行については、卒論生であった小川直輝(現:日野自動車(株)勤務)および小松弘明(現:小山工業所(株)勤務)の両名の助力を得た。記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 橋本博史, 木村雄二, 矢ヶ崎隆義, 材料, **42**, 398 (1993); T. Yagasaki and Y. Kimura, Proc. 5th Int. Conf. Fatigue and Fatigue Thresholds, p. 1423 (1993).
- 2) T. Yagasaki and Y. Kimura, Proc. Int. Symp. on Composites, p. 364 (1992); 矢ヶ崎隆義, 木村雄二, 日本機械学会論文集, A-60, 599 (1994).
- 3) 伊保内 賢, 大柳 康, 妹尾 学, “エンジニアリングプラスチック事典”, p. 391 (1988) 技報堂出版.
- 4) D. F. Williams (ed.), “Fundamental Aspects of Biocompatibility”, Vol. I, II (1981) CRC Press.
- 5) 岡本光恭, プラスチックス, **36**, 124 (1985).
- 6) L. Reich and S. S. Stivala, “Element of Polymer Degradation” (1971) McGraw; C. Arnold, J. Polym. Sci., **14**, 269 (1979).
- 7) 桜井 弘, “ESR スペクトルの実際” (1989) 広川書店; K. Tsuji and T. Seiki, Polymer J., **2**, 606 (1971); 金丸 競, “高分子破断の化学/高分子メカノ化学概説” (1989) 共立出版.
- 8) 島内武彦, “赤外線吸収スペクトル” (1985) 南江堂; 錦田 晃一, 岩本令吉, “赤外法による材料分析/基礎と応用”, p. 92; p. 204 (1989) 講談社サイエンティフィク.
- 9) 大石不二夫, 成沢郁夫, “プラスチック材料の寿命” (1991) 日刊工業.
- 10) 三田 達監修, “最新・耐熱性高分子”, p. 465 (1993) 総合技術センター.
- 11) 村橋俊介, 井本 稔, 谷 久也, “合成高分子 IV” (1975) 朝倉書店.
- 12) F. W. Lampe, E. R. Weiner and W. H. Johnston, Intern. J. Appl. Rad. Isotopes, **15**, 363 (1964).