

## エタノール環境における熱可塑性樹脂の劣化と 超音波音速の関係

日大生産工(院) ○坂本有生 日大生産工 酒井哲也 日大生産工 矢野耕也

### 1. はじめに

自動車などに使われるガソリンは二酸化炭素排出の原因の一つであるが、既存の自動車はガソリンの利用を抑制し、同程度以上のエネルギーを有する燃料を利用しなければならない。その有効手段としてバイオエタノールの利用が挙げられる。バイオエタノールはサトウキビやトウモロコシなどの植物由来の資源であることから再生可能なエネルギーと言われ、国内では環境省などが推すバイオエタノール 3% 混合ガソリン(E3)の導入が進められている。

耐食性に優れているプラスチック材料は、防食用途を目的に様々なところに使われている。しかし、一部のプラスチック材料はエタノールなどの溶液に対し、溶解や溶解に伴うクラックの発生など耐久性に問題がある。ガソリンでの使用を主としてきた自動車の燃料タンクやガソリンスタンドの貯蔵設備にも、エタノール貯蔵に関する問題を抱えている。したがって、これらの設備に対しいエタノールに対応するように改良・整備を行う必要がある。しかし、国内の既存の設備すべてに対する改良・更新は環境およびコスト面でも難しいため、既存の設備を効率よくメンテナンスし、有効利用する方が現実的であると考えられる<sup>1)</sup>。

本研究ではエタノール環境における熱可塑性樹脂の劣化について、非破壊検査方法で実績のある超音波によって評価することを目的とし実験を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試験材料および環境

試験材料は厚さ 2mm のポリプロピレン(PP)、ポリアセタール(POM)、ポリエチレンテレフタレート (PET) およびポリカーボネート(PC)の四種類の熱可塑性樹脂を使用し、縦 60mm、幅 20mm の板状に切断したものを試験片とした。試験は 60°C 99mass%のエタノールに最高 600 時間まで浸漬した。

#### 2.2 超音波測定

超音波装置は、超音波送受信器(Model500PR

PULSER/RECEIVER : オリンパス NDT 社製) にオシロスコープ(TDS210 型 : Tektronix 社製) および、周波数 2.25MHz の探触子で構成されている。この探触子を測定箇所となる試験片平面部に接触媒体(エコージェル N-100, NIKKO FINE INDUSTRIES 社製)を塗布し、オシロスコープに超音波が材料内を伝播して得られた波形を観測する超音波パルス反射法による測定を行った。浸漬試験前の試験片厚さを得られた超音波エコーチャートから、試験片内部を透過した伝播時間で除し超音波音速を求めた。

#### 2.3 評価方法

劣化の評価は、浸漬試験開始から所定の時間経過後、試験片を取り出し、表面のエタノールをふき取った後に質量を測定し、浸漬試験前の質量で除し質量変化率を求めた。次に超音波測定を行い、曲げ試験により曲げ強度を求めた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 質量変化率

図 1 に各熱可塑性樹脂の質量変化率を示す。浸漬により PP、POM、PET、PC の全ての試験片において時間とともに質量は増加し、100 時間経過後 PP は約 1%、POM は約 2% でほぼ一定となった。対して PET は 400 時間経過後約 5%、PC は 500 時間経過後約 2% でほぼ一定と

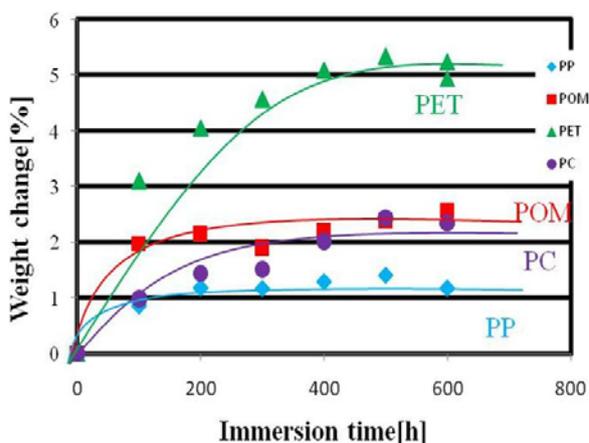


図 1 60°C 99mass% エタノール環境における熱可塑性樹脂の質量変化率

Degradation of thermoplastic resin in ethanol environment, and the relation of ultrasonic acoustic velocity

Yusei SAKAMOTO, Tetsuya SAKAI and Koya YANO

なった。したがって、各試験片ともにエタノールが内部に浸入していることが確認され、特にPETは他の樹脂に比べて、顕著であった。

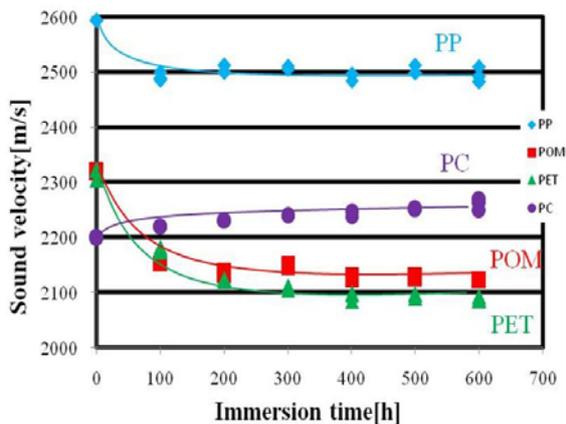


図2 60°C99mass%エタノール環境における熱可塑性樹脂の超音波音速の変化

### 3.2 超音波音速の変化

未浸漬時の各熱可塑性樹脂の超音波音速は種類によって値が異なり、PPは約2580m/s、POMは約2320m/s、PETは約2300m/s、PCは約2200m/sであった。図2はエタノール環境に浸漬した後の各熱可塑性樹脂の超音波音速の経時変化を示す。各試験片とも時間とともに低下した。質量が一定になるほぼ同時期にPPの超音波音速は約2500m/s、POMは約2100m/s、PETは約2100m/sに低下し一定となった。PCには音速の低下は見られなかった。

### 3.3 超音波音速と質量変化率の関係

質量変化率と超音波音速に相関がみられることから、この両者の関係について検討した。(図3)

各試験片とも質量が増加、すなわち、エタノールが試験片内部に浸入するにつれて、超音波音速は低下し、PETおよびPOMはその関係に強い相関があった。対して、PPも同様の傾向がみられるものの、あまりエタノールが内部に浸入しないため超音波音速の値に大きな差が生じなかった。したがって、樹脂内部にエタノールの浸入が顕著な場合、超音波測定によって評価できることが明らかになった。しかし、PCにはこのような傾向は見られなかった。

以上の結果から、超音波の音速により、エタノールの浸入量を評価することができると考えられる。そこで、複合則にしたがった浸入モデルを用いて、予測式を導き出し実測値と比較検討した。C:試験片内を伝播した超音波の音速、d:厚さ、t:超音波到達時間、Pr:浸入率、添字p:浸入部、n:未浸入部とすると、

超音波の到達時間は浸入部、未浸入部に界面

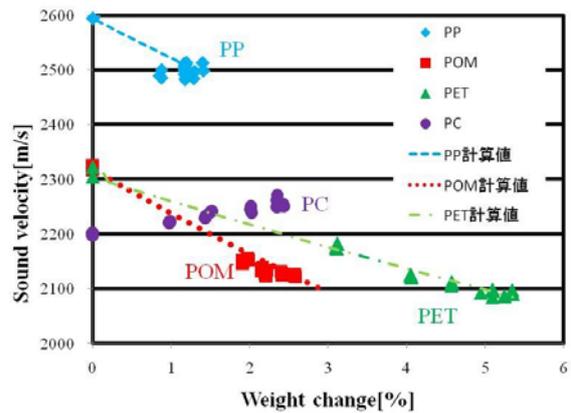


図3 60°C99mass%エタノール環境における熱可塑性樹脂の超音波音速と質量変化率の関係が存在しないことから、この両者の和であるから、 $t = t_p + t_n$

$$(1)$$

となる。さらにこの到達時間は音速および厚さとの関係から

$$\frac{d}{C} = \frac{d_p}{C_p} + \frac{d_n}{C_n} \quad (2)$$

となり、この式(2)を音速Cで解き、dp/dを浸入率Prとし、このPrで整理すると

$$P_r = \frac{C_p(C_n - C)}{C(C_n - C_p)} \quad (3)$$

となる。未浸漬時の各試験片の音速と、エタノール飽和時の音速は図2の実測値を用い、これらを(3)式に代入し、さらに浸入率Prを質量変化率に換算し図3上にラインで示した。質量変化率と超音波音速の変化についてPP、POM、PETは実測値と計算値はほぼ一致していることがわかる。したがって、未浸漬時と飽和時の超音波音速により、試験片によってはエタノールの浸入量も評価できることがわかった。

### 4. おわりに

四種類の熱可塑性樹脂をエタノールに浸漬した結果、PP、POM、PETにおいては材料内部にエタノールは浸入し、強度が低下した。特に浸入が顕著なPETおよびPOMは超音波測定による音速の値に明らかな差が生じたため、強度低下および浸入、すなわち熱硬化性樹脂の劣化評価が可能であることが明らかになった。PCにはエタノールの浸入は見られるが、音速の低下は見られなかった。

以上の結果から、種類によってはエタノール環境における熱可塑性樹脂の信頼性評価として、超音波測定は有効であると考えられる。

<参考文献>

- 1)酒井哲也;エタノール環境におけるポリアミド6の劣化と超音波による評価材料の科学と工学, Vol47, No.5 pp.40-47(2010)