

水酸化アルミニウムのテラヘルツ波特性とその材料評価技術への応用

新島聖治*, 谷口弘明*, 松田英樹*, 橋本典嗣*, 川瀬晃道**

Terahertz-Wave Property of Aluminum Hydroxide and Its Application for Material Characterization

Seiji NIJIMA, Hiroaki TANIGUCHI, Hideki MATSUDA,
Noritsugu HASHIMOTO and Kodo KAWASE

Aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) has been used as a non-halogenated flame retardant filler for resins, paper, and textiles. Recently, we have found that $\text{Al}(\text{OH})_3$ has an inherent absorption spectrum (fingerprint spectrum) in the terahertz (THz) region. In this study, the THz-wave transmission properties of high-density polyethylene and polytetrafluoroethylene containing $\text{Al}(\text{OH})_3$ were evaluated by THz time-domain spectroscopy to develop a quality evaluation technique for flame retardant resins. It was found that the content and degradation state of $\text{Al}(\text{OH})_3$ in the resin could be nondestructively evaluated by THz spectroscopy.

Keywords: Terahertz Time-Domain Spectroscopy, Aluminum Hydroxide, Fingerprint Spectrum, Thermal Decomposition, Resin

1. はじめに

近年, 新たな非破壊・非接触検査技術としてテラヘルツ波 (THz 波) が注目されている^{1,2)}. THz 波は, 周波数 0.3~10 THz (波長 1 mm~30 μm) 程度の光波と電波の間に位置する電磁波であり, 両者の特性を併せ持つ. そのため, 光波のようにレンズやミラーを用いて空間を自在に取り回すことができ, 電波のように樹脂, 紙, 木材, セラミックス, 半導体など様々な物質を適度に透過することができる. また, 電波と比較して波長が短いために適度な空間分解能を有していること, X 線などと比較して低エネルギーであるため安全性が高いことなどの特長を持つ. 加えて, THz 帯域において, 様々な物質が固有の吸収スペクトル (指紋スペクトル) を持つことが明らかになり, 糖,

アミノ酸, 医薬品などの指紋スペクトルが報告されている³⁻⁵⁾.

これまでに, 我々は試薬, 窯業原料や陶磁器・セラミックス^{6,7)}など多くの無機材料の THz 波透過特性を評価した結果, 水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) が THz 帯域で指紋ピークを持つことを見出した⁸⁾. $\text{Al}(\text{OH})_3$ の 0.3~1.5 THz における THz 波吸収スペクトルを図 1 に示す. $\text{Al}(\text{OH})_3$ は, 1.21 THz および 1.33 THz 付近に特徴的なピークを持つことがわかる. 名古屋大学と我々は, マルトースやラクトースなどの二糖類や $\text{Al}(\text{OH})_3$ の指紋スペクトルを活用して, 遮蔽物越しで識別可能な高情報量の THz タグ (カラーコード方式) の開発⁹⁾を進めている.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ は, その加熱分解反応が吸熱反応であるとともに, 水蒸気 (結晶水) の発生を伴うため, 樹脂, 紙および繊維などのノンハロゲン系難燃性フィラーとして利用されている. そのため, これ

* 窯業研究室

** 名古屋大学大学院工学研究科

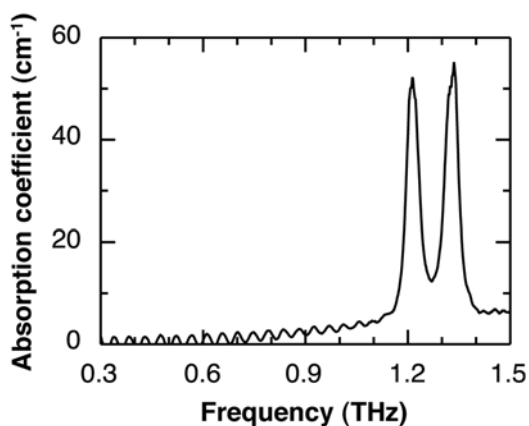


図1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の THz 波吸収スペクトル

ら材料中の $\text{Al}(\text{OH})_3$ の定量や劣化状態（加熱分解の進行度）を解析することは、製品安全性などの品質管理において、非常に重要である。本研究では、THz 分光による難燃性樹脂の品質評価技術の開発を目的として、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と樹脂の混合ペレットの THz 波透過特性を評価した。その結果、難燃性フィラー含有量の定量および難燃性フィラーの劣化状態が非破壊で評価できることがわかったので、報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作製

原料粉末として、試薬級の水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$, 平均粒径 $10.7 \mu\text{m}$), 高密度ポリエチレン (HDPE, 平均粒径 $44 \mu\text{m}$, 融点 144°C) およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE, 平均粒径 $67.5 \mu\text{m}$, 融点 325°C) を用いた。本研究で使用した HDPE および PTFE は、非極性樹脂であるため、THz 帯域で吸収がほとんどない樹脂材料である⁹⁾。これらの原料粉末を、 $x\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot (100-x)\text{HDPE}$ ($x = 0-70 \text{ wt.}\%$) および $y\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot (100-y)\text{PTFE}$ ($y = 0, 50, 100 \text{ wt.}\%$) 組成となるように秤量し、ビニール袋内で振り混ぜることで、混合粉末を得た。得られた粉末を金型に入れ、プレス圧約 0.5 t/cm^2 で円板状 ($\phi 25 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$) に一軸加圧成形することにより、ペレットを得た。参考試料として、酸化アルミニウム (Al_2O_3 , 平均粒径 $40 \mu\text{m}$) のペレットも同様の方法で作製した。その後、THz 波特性に及ぼす水分の影響を除去するために、大気中 110°C で 24 時間乾燥させ、デシケータ内で保管したものを測定試料とした。ま

た、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ および $50\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 50\text{PTFE}$ ペレットを $200-300^\circ\text{C}$ で $1-96 \text{ h}$ 熱処理することで、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を加熱分解させた試料を作製した。

2.2 評価

試料の THz 波特性を THz 分光イメージング装置 ((株) アドバンテス製 TAS-7400TS) を用い、透過モードで測定した。周波数範囲は $0.3 \sim 1.5 \text{ THz}$, 周波数分解能は 1.9 GHz , 積算回数は 1024 回とした。測定は、乾燥空気をパージしたアクリル製試料室内で行い、THz 波特性に及ぼす水分の影響を除去した。本研究では、各試料の互いに異なる 5 箇所に対して測定を行い、平均値および標準誤差を求めた。

試料の加熱分解による結晶相の変化を、粉末 X 線回折装置 ((株) リガク製 RINT-2500) により評価した。

3. 結果と考察

3.1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 含有量の定量

図 2 に、 $0 \sim 70 \text{ wt.}\%$ の $\text{Al}(\text{OH})_3$ を含有する HDPE ペレットの THz 波吸収スペクトルを示す。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 含有量の増加に伴い、 1.21 THz および 1.33 THz の吸収ピークは増加した。

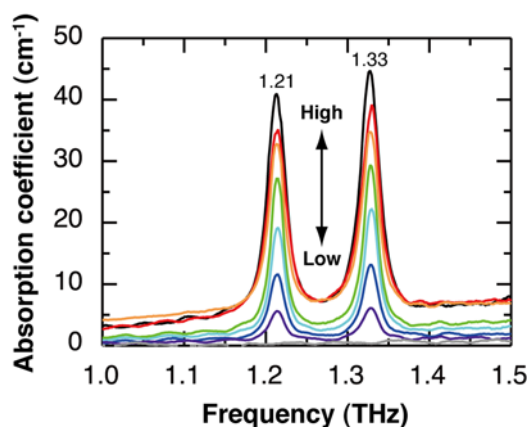


図2 $0 \sim 70 \text{ wt.}\%$ の $\text{Al}(\text{OH})_3$ を含有する HDPE ペレットの THz 波吸収スペクトル

この図 2 より、各周波数における吸収係数の $\text{Al}(\text{OH})_3$ 含有量依存性を求め、それを図 3 に示す。図中の吸収係数の値は、HDPE ($\text{Al}(\text{OH})_3$ 含有量: $0 \text{ wt.}\%$) の値で規格化したものである。どちらの周波数においても、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 含有量と吸収係数に線形関係が見られ、その決定係数 R^2 は 0.98 であった。以上のことから、THz 分光により HDPE 中

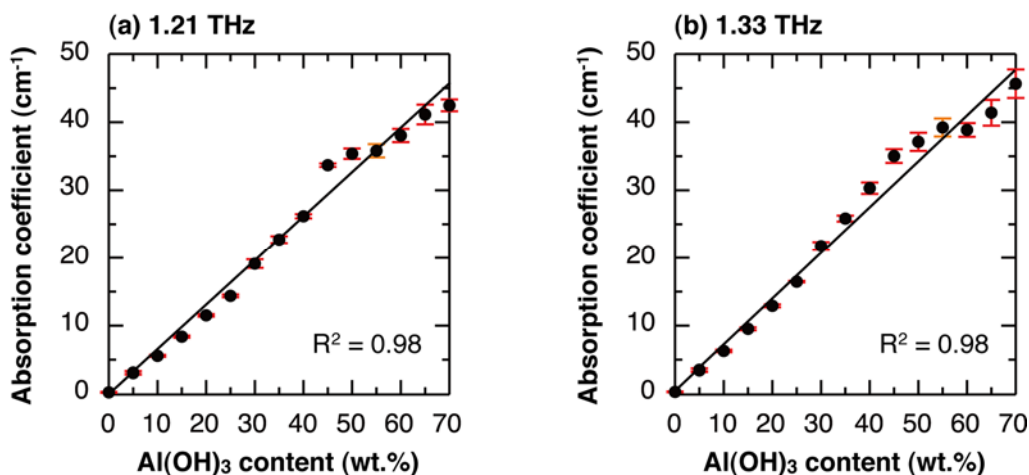
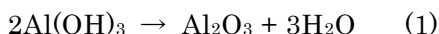


図3 Al(OH)₃含有HDPEペレットのAl(OH)₃含有量と(a)1.21 THzおよび(b)1.33 THzにおける吸収係数の関係 ($n = 5$, error = \pm SE)

のAl(OH)₃含有量を非破壊で測定できることがわかった。また、2つの周波数で挙動に違いがないことから、一方の周波数のみを利用して、含有量が測定できると考えられる。

3. 2 Al(OH)₃の加熱分解の評価

前述したように、Al(OH)₃は吸熱脱水反応により結晶水を放出することで難燃機能を発揮する¹⁰⁾。この加熱分解反応は、式(1)で表され、200 °C以上で進行する。



そこで、図1に示されるAl(OH)₃の指紋スペクトルが加熱処理によりどのように変化するかを調べた。図4に、異なる温度で1h熱処理したAl(OH)₃のTHz波吸収スペクトルを示す。また、反応生成

物であるAl₂O₃のスペクトルも併せて示す。熱処理温度の上昇に伴い、Al(OH)₃の2つの吸収ピーク(1.21 THzおよび1.33 THz)は減少し、さらに300 °Cでピークは消失した。熱処理温度300 °CでのTHz波吸収スペクトルは、Al₂O₃のスペクトルと類似しており、式(1)の分解反応が進み、Al₂O₃が生成したことがわかる。このことは、図5に示すAl(OH)₃の粉末X線回折(XRD)パターンの結果と一致する。従って、THz分光により、Al(OH)₃の加熱分解反応を評価できることがわかった。

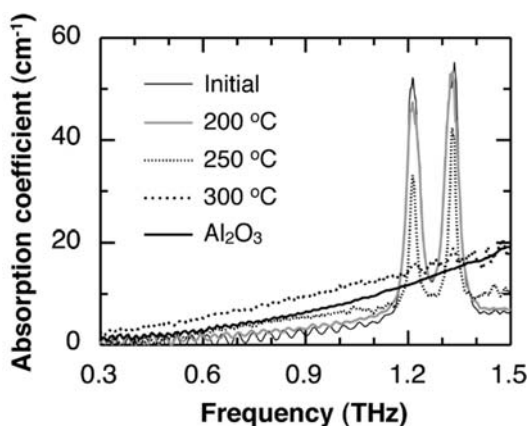


図4 異なる温度で1h熱処理したAl(OH)₃ペレットおよびAl₂O₃ペレットのTHz波吸収スペクトル

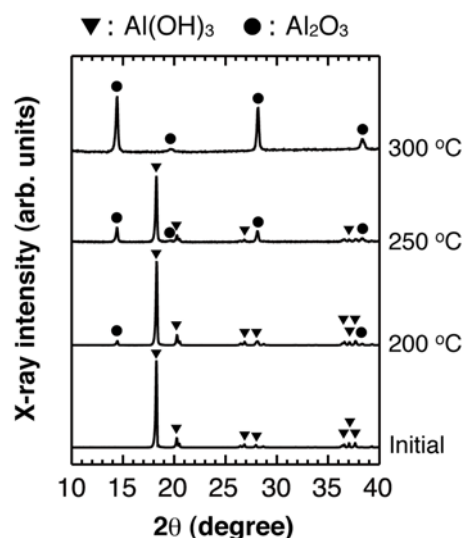


図5 異なる温度で1h熱処理したAl(OH)₃の粉末XRDパターン

また、このことから、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の2つの吸収ピークは、その分子構造に由来するものと考えられる。THz帯域は、分光学的には、巨大分子の低振動モードや捻じれ振動、水素結合などによる分子間相互作用や回転運動、格子振動（フォノン）のエネルギーに相当する¹¹⁾。従って、加熱処理に伴う $\text{Al}(\text{OH})_3$ の特徴的な2つの吸収ピークの低下

は、OH基の離脱による分子構造の変化や水素結合の消失などに由来するものと推察される。今後、結晶構造解析や振動モードのシミュレーションなどにより、吸収ピークの詳細な解析に取り組みたいと考えている。

次に、PTFE中での $\text{Al}(\text{OH})_3$ の加熱分解反応の進行度を評価した。図6に、熱処理条件の異なる

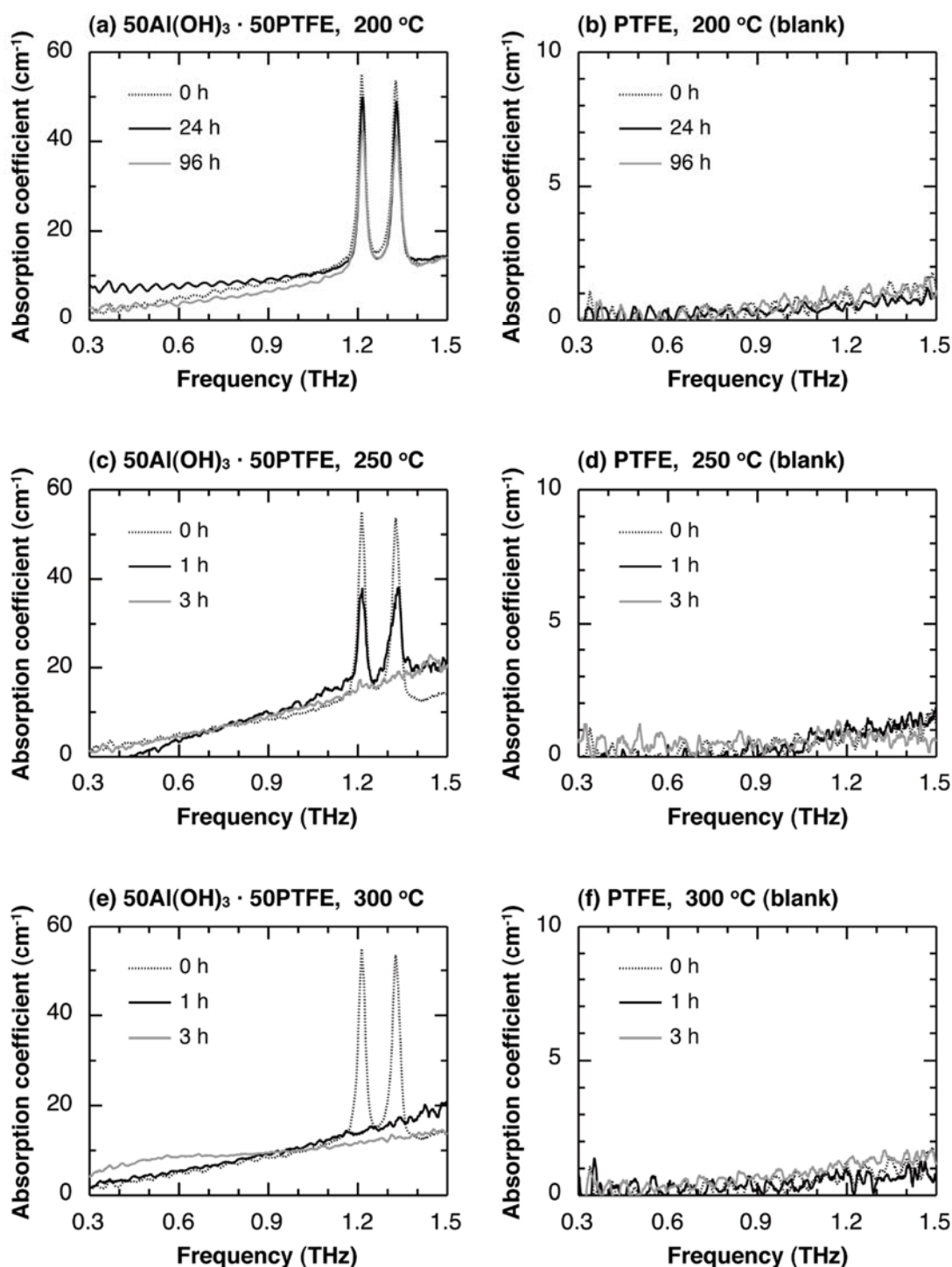


図6 熱処理条件の異なる $50\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 50\text{PTFE}$ および PTFE ペレットの THz 波吸収スペクトル

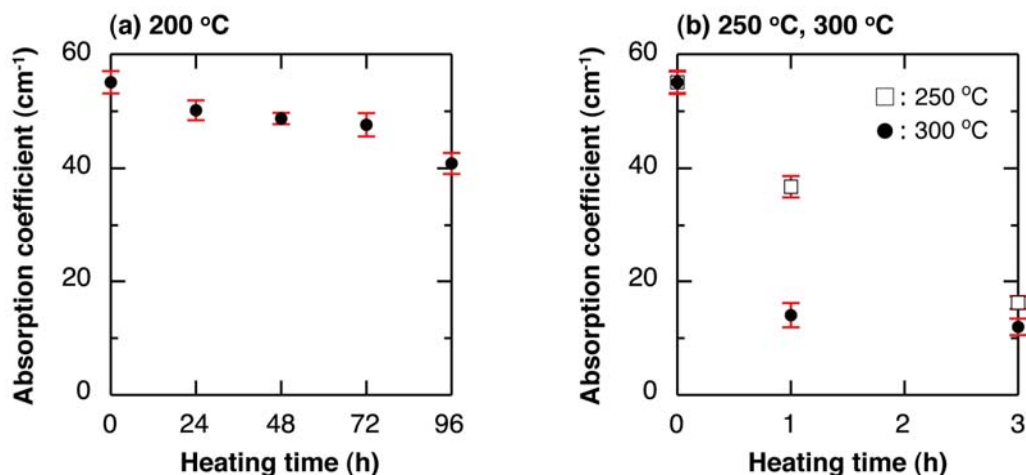


図 7 50Al(OH)₃ · 50PTFE ペレットの熱処理時間と 1.21 THz における吸収係数の関係：
(a)200 °C, (b)250 °C および 300 °C ($n = 5$, error = ±SE)

50Al(OH)₃ · 50PTFE および PTFE ペレットの THz 波吸収スペクトルを示す. ブランクとしての PTFE ペレットに対しては, いずれの熱処理条件でも THz 波スペクトルに大きな差がないことがわかる (図 6(b), (d), (f)). 従って, この条件下で PTFE が加熱劣化していないことが確認できた. 一方, 50Al(OH)₃ · 50PTFE ペレットでは, 熱処理により THz 波吸収スペクトルに変化が見られた. 熱処理温度 200 °C では, 2つの吸収ピークは処理時間の増加に伴い, 徐々に減少したが, 96 h の熱処理時間でもピークは残っていた. しかし, 熱処理温度 250 °C では 3 h, 300 °C では 1 h の

熱処理時間で Al(OH)₃ のピークはほぼ消失した. ここで, 図 6 のデータを用いて, 1.21 THz における吸収係数を熱処理時間に対してプロットしたものを図 7 に示す. 熱処理温度 200 °C では, 式(1)の反応は緩やかに進み, 熱処理温度を上昇させることにより, 反応が進んでいることがわかる. このことは, 図 8 に示す 50Al(OH)₃ · 50PTFE の粉末 X 線回折 (XRD) パターンの結果と一致する.

図 9 に, 一例として熱処理前後 (300 °C, 1 h) の 50Al(OH)₃ · 50PTFE ペレットの外観を示す. 熱処理前後で試料外観に明確な差は認められないため, PTFE 中の Al(OH)₃ の加熱変化を試料の外

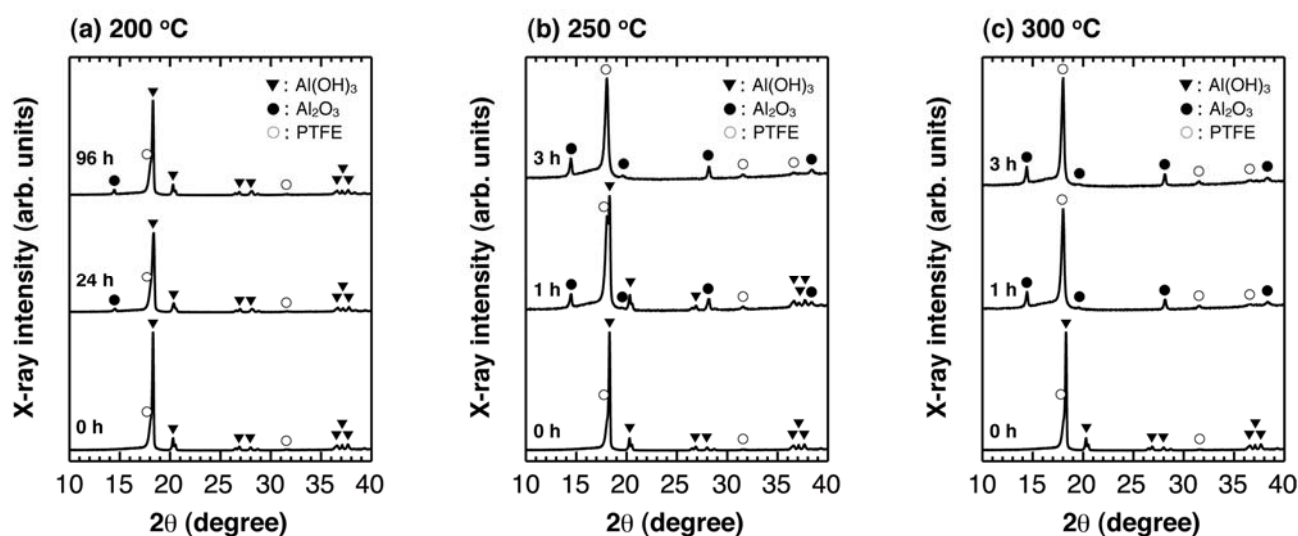


図 8 熱処理条件の異なる 50Al(OH)₃ · 50PTFE の粉末 XRD パターン：
(a)200 °C, (b)250 °C, (c)300 °C

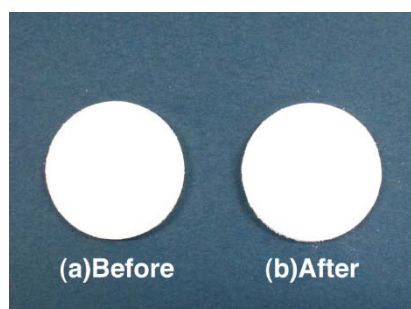


図9 熱処理前後の $50\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 50\text{PTFE}$ ペレットの外観：

(a)熱処理前, (b)熱処理後 (300 °C, 1 h)

観から判別することは困難である。以上のことから、可視光で判別困難な PTFE 中の $\text{Al}(\text{OH})_3$ の劣化状態 (加熱分解の進行度) を THz 分光により非破壊で評価できることがわかった。

4. まとめ

本研究では、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の THz 帯域における指紋スペクトルを活用した難燃性樹脂材料の品質評価技術の開発について検討した。その結果、THz 分光による HDPE や PTFE などの非極性樹脂中の $\text{Al}(\text{OH})_3$ の含有量測定や劣化状態を非破壊で評価できることがわかった。また、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の加熱に伴う THz 波吸収スペクトルの変化より、その特徴的な吸収ピークの低下は、OH 基の離脱による分子構造の変化や水素結合の消失などに由来するものと推察された。

参考文献

- 1) M. Tonouchi: “Cutting-edge terahertz technology”. *Nat. Photonics*, 1(2), p97-105 (2007)
 - 2) K. Kawase et al.: “Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints”. *Opt. Express*, 11(20), p2549-2554 (2003)
 - 3) B. Yu et al.: “Torsional vibrational modes of tryptophan studied by THz time-domain spectroscopy”. *Biophys. J.*, 86(3), p1649-1654 (2004)
 - 4) K. Karimi et al.: “A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses”. *Bioresour. Technol.*, 200, p1008-1018 (2016)
 - 5) M. Wlther et al.: “Far-infrared vibrational spectra of all-trans, 9-cis and 13-cis retinal measured by THz time-domain spectroscopy”. *Chem. Phys. Lett.*, 332(3-4), p389-395 (2017)
 - 6) S. Nijima et al.: “Evaluation of the sintering properties of pottery bodies using terahertz time-domain spectroscopy”. *J. Asian Ceram. Soc.*, 6(1), p37-42 (2018)
 - 7) S. Nijima et al.: “Nondestructive inspection of sinterability of ceramic tiles by terahertz spectroscopy”. *Electron. Comm. Jpn.*, 102(6), p19-24 (2019)
 - 8) R. Mitsuhashi et al.: “Terahertz tag identifiable through shielding materials using machine learning”. *Opt. Express*, 28(3), p3517-3527 (2020)
 - 9) 三宅由子ほか: “テラヘルツ時間領域分光法を用いた有機材料の品質管理に関する基礎研究”. 平成 28 年度三重県工業研究所研究報告, 41, p44-49 (2017)
 - 10) 尾西 晃: “水酸化アルミニウムの技術動向”. *日本ゴム協会誌*, 75(8), p36-38 (2002)
 - 11) 田中耕一郎: “テラヘルツ分光で何が見えるか”. *セラミックス*, 42(4), p255-262 (2007)
- (本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています.)