

汎用プラスチックの寿命評価に関する研究

— ポリマーの温度と光の相乗効果による劣化への影響 —

三神 武文・三井由香里・上條 幹人・大武 義人*¹
渡辺 勝*²・柳本 洋*²・古屋 武雅*³

Study on life evaluation of a general-purpose plastic

— Influence on degradation by the synergistic effect of temperature and light on polymer —

Takefumi MIKAMI, Yukari MITSUI, Mikito KAMIJO, Yoshito OTAKE,
Masaru WATANABE, Yoichi YANAGIMOTO and Takemasa FURUYA

要 約

光と温度による相乗的劣化を把握することを目的とし、汎用プラスチックであるアクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合体 (ABS) およびポリカーボネート (PC) を対象に、サンシャイン・ウェザーメーターを用いた促進劣化試験を実施した。試験後、表面観察、色差、酸化開始温度、赤外分光分析、熱分解ガスクロマトグラフ分析、分子量測定、引張試験で評価した。その結果、光・温度単独で作用した場合に比べ、光と温度が同時に作用した場合は相乗効果により劣化速度が大きく促進されることが確認された。

Abstract

It aims to understand degradation by the synergistic effect of temperature and light on polymer, the accelerated degradation examination that used the Sunshine weather meter was executed for acrylonitrile styrene butadiene copolymer (ABS) and polycarbonate (PC) that is general-purpose plastic. After the examination, it evaluated by the surface observation, the color difference, the oxidation initial temperature, the infrared spectroscopy analysis, the pyrolysis gas chromatograph analysis, the molecular weight measurement, and the tensile test. As a result, when light and temperature acted at the same time, it was confirmed that the degradation speed was accelerated by the synergy effect of light and temperature.

1. 緒 言

プラスチック製品は様々な分野に使用されているが、今は特に製品の高性能化や安全性が重視されてきており、使用時の劣化をあらかじめ予測することが重要となっている。そのため、耐久性評価に関する企業からの技術相談も増加してきている。このため、迅速に耐久性を評価する方法として促進劣化試験が検討されているが、多くの時間と費用を要し、さらには実際の劣化との相関性が無いなどの種々の重要な問題点がある。

また、プラスチックの劣化に関する研究は数多く報告されているが、光と温度の複合劣化に関する研究は数少なく、

この分野の研究は今後の大きな課題であり、地球環境の変化により温度上昇が生じていることから、光と温度の関係はきわめて重要と考えられる。

そこで本研究では、各種汎用プラスチックの光と温度による劣化について相乗的なダメージを把握し、今後の新材料開発や品質管理に役立てることを目的とした。昨年度はポリプロピレン (PP) を取り上げ検討したところ、光と温度が同時に作用した場合には劣化が大きく進行し相乗効果が確認された。今年度はABS、PCを対象に検討した。

2. 実験方法

2-1 試験片の作製

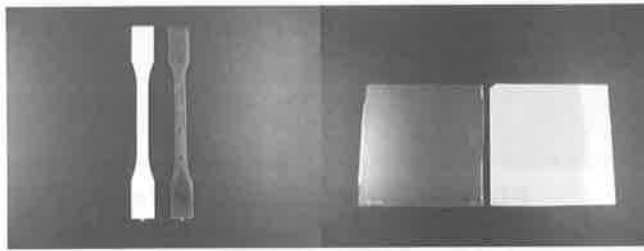
使用した樹脂は、ABS樹脂はセビアン (ダイセルポリマー (株) 製) を、ポリカーボネート樹脂はタフロン (出光石油化学 (株) 製) を使用した。それぞれ射出成型用の汎用グレードを使用し、射出成型およびホットプレスにより、

*1 (財) 化学物質評価研究機構 高分子技術センター
(埼玉県北葛飾郡杉戸町)

*2 (株) ミナミ製作所 (甲府市砂田町)

*3 (株) フルヤ技研 (高根町上黒沢)

Fig. 1 に示す試験片を作成した。



左：ABS右：PC 左：PC右：ABS
ダンベル（厚さ4mm） シート（厚さ1mm）

Fig. 1 作成した試験片

2-2 劣化試験

ABS, PCを対象材料に試験片を作成した。

促進劣化試験は、約280~400nmの紫外波長領域に豊富なエネルギーを有するサンシャイン・ウェザーメーター (Fig. 2) (スガ試験機WEL-SUN-HC (H), 照度: 250W/m² (300~700nm)) により行った。雰囲気温度はそれぞれ25℃, 45℃, 60℃で光照射し、温度による劣化への影響を比較した。また、80℃で光照射無しでの条件も加え、温度のみの影響もあわせて比較した。



Fig. 2 サンシャイン・ウェザーメーター

また、比較として屋外暴露 (Fig. 3) による試験 (自然条件下での試験) や降雨有りの促進劣化試験を行った。屋外暴露試験は工業技術センター屋上に試験台を設置し、それぞれの材料の試験片を1ヶ月ごとに回収した (6ヶ月間)。

降雨有りの条件での促進劣化試験は、サンシャイン・ウェザーメーターにより雰囲気温度45℃、照射60分中12分降雨の条件で促進劣化試験を行った。



Fig. 3 屋外暴露試験

2-3 劣化評価

劣化評価は、①表面観察 (目視およびSEM)、②色差、③酸化開始温度 (DSC分析) ④赤外分光分析、⑤熱分解ガスクロマトグラフ分析、⑥分子量、⑦強度試験 (引張試験) により行った。①~⑥には、シート状の試験片を、⑤にはダンベル状の試験片を用いた。

3. 結果および考察

3-1 試験片の外観

Fig. 4 にABS試験片 (シート) の外観の変化を示す。

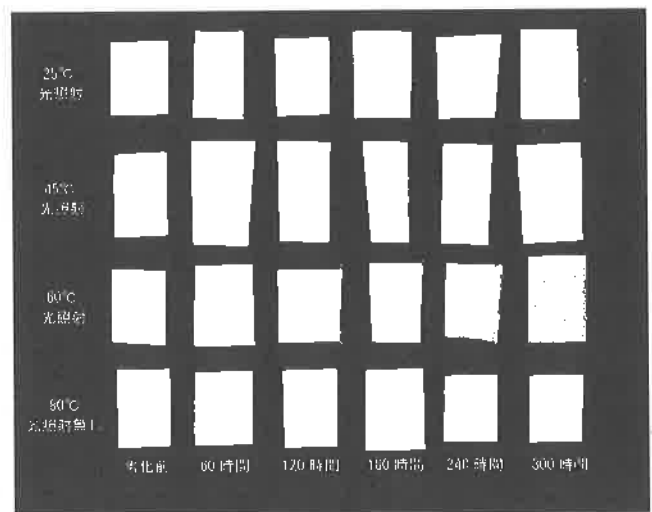


Fig. 4 ABS試験片 (シート) の変化

ABS樹脂については、光照射した試験片 (25℃, 45℃, 60℃) は黄色に変化し、雰囲気温度が高いほど変色は大きい結果となった。80℃で光照射無しの試験片は高温にもかかわらずほとんど変色しなかった。また、肉眼で観察したところ特にクラックは確認できなかった。Fig. 5 にPC試験片 (シート) の外観の変化を示す。

PC樹脂についてもABSとほぼ同様の傾向を示した。光照射した試験片 (25℃, 45℃, 60℃) は黄色に変化し、雰囲気温度が高いほど大きく変色し、80℃で光照射無しの試験片は高温にもかかわらずほとんど変色しなかった。

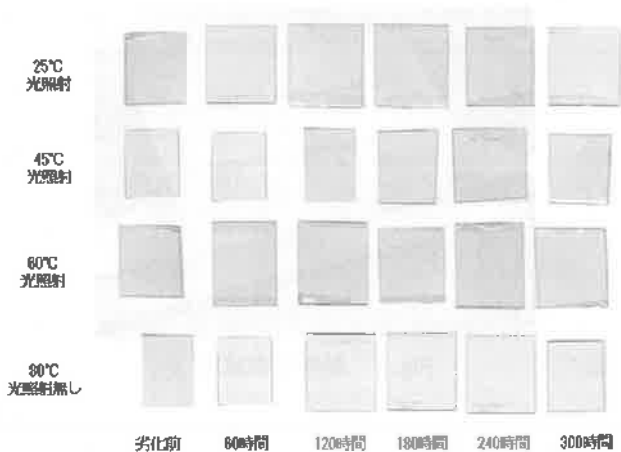
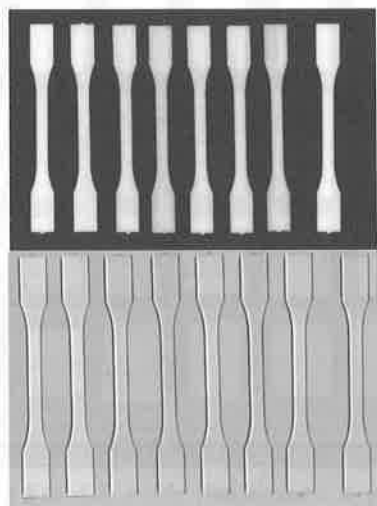


Fig. 5 PC試験片（シート）の変化

以上の結果より、①光のみ、温度のみと劣化の進行状況を比較すると、温度より光による影響が大きい。②光と温度を合わせた複合劣化では、光のみより影響は大きい③光照射中の温度が高くなればなるほど、劣化現象は著しい結果となった。

屋外暴露試験および降雨有りの促進劣化後の試験片（ダンベル）の外観をFig. 6 に示す。こちらの試験片もシートと同様に黄色に変色する傾向を示した。



上：ABS試験片，下：PC試験片（左から、未劣化，屋外暴露（1ヶ月～6ヶ月），促進劣化（45°C600時間降雨有り））

Fig. 6 屋外暴露後の試験片

走査型電子顕微鏡（SEM）により、それぞれの劣化前後の表面状態の比較観察を行った。Fig. 7 にABS試験片，Fig. 8 にPC試験片を示す。

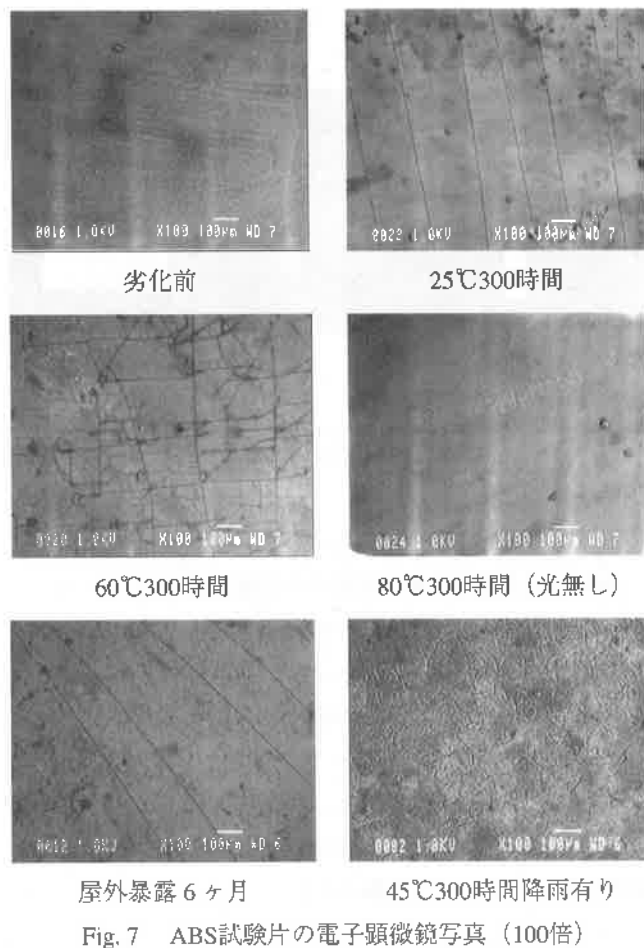


Fig. 7 ABS試験片の電子顕微鏡写真（100倍）

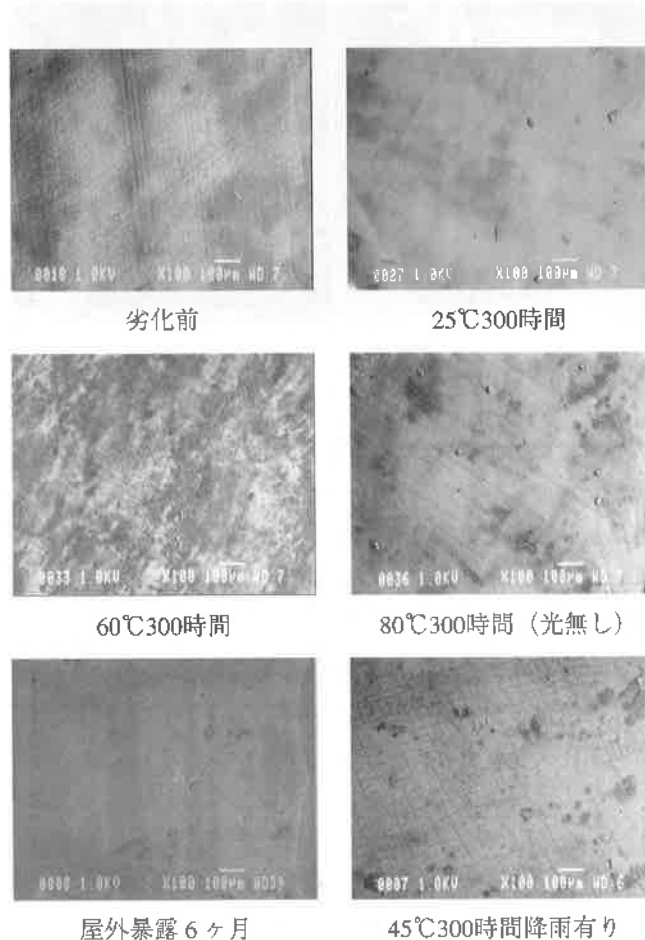


Fig. 8 PC試験片の電子顕微鏡写真（100倍）

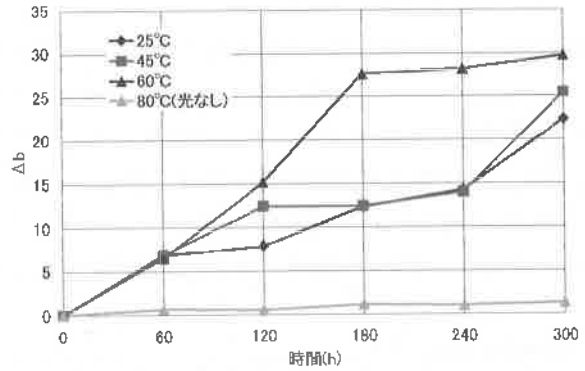
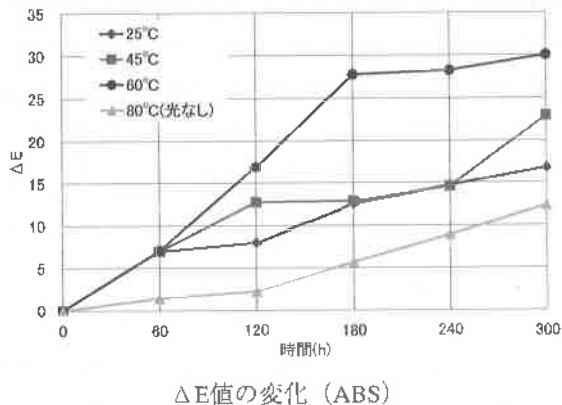
光照射したABS試験片では、肉眼で確認できない細かいクラックが発生していた。雰囲気温度25℃では一方向にクラックが発生していたが、60℃ではランダムにクラックが発生しており、劣化が進行している様子が見られた。これに対し、光照射無しでは劣化前の試験片同様、表面にはクラックは認められず滑らかであった。屋外暴露試験6ヶ月後ではクラックが発生しているが促進劣化と比較して少ない結果となった。また、降雨有り促進劣化試験では表面状態が大きく異なっており、水の影響が大きいと考えられた。

PC試験片では、劣化前の試験片同様の成形時の傷と思われるものが見られるが、一部を除いてクラックの発生は見られなかった。促進劣化60℃300時間後の試験片では、表面が荒れた状態となっているがクラックは発生していない。またABS試験片同様、降雨有り促進劣化試験では細かなクラックが非常に多く発生しており、水の影響が大きいと考えられた。

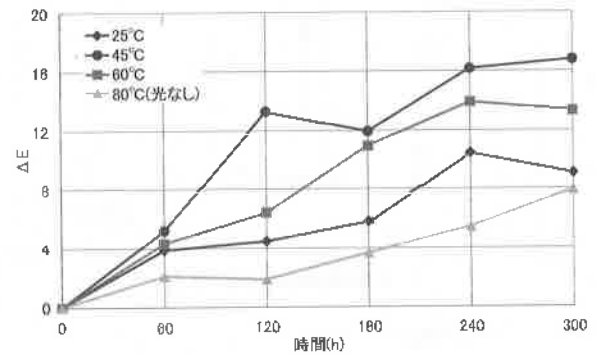
ABS、PC共に促進劣化試験では雰囲気温度が高いほど劣化が進行している様子が見られたが、降雨有りの場合は表面状態が大きく異なっており、水の有無で劣化の形態が異なっているものと思われた。屋外暴露試験では6ヶ月という長い期間にもかかわらず、大きい変化はなかった。

3-2 試験片の色差変化

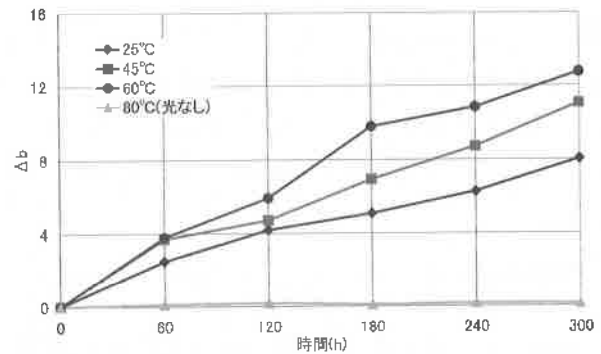
ABSおよびPC試験片は劣化にしたがって黄色へ変化した。色の判定には様々な手法があるが、今回は様々な分野で色彩管理に用いられているL*a*b*測色により評価した。評価として色差(ΔE値)、黄色味(Δb値)に着目した。ABS試験片では時間経過に従い色差は変化し、試験温度が高く、条件が厳しいほど大きく変化した。PC試験片も基本的にはABS試験片同様であったが、色差では一部時間経過順とならなかった。また、屋外暴露した試験片も色差が時間の経過順とはならなかったが、Δb(黄)では時間経過順に変色していることが確認された。色差では光沢の低下などの影響もあるため、時間経過順にならなかったと思われる。



Δb値の変化 (ABS)



ΔE値の変化 (PC)



Δb値の変化 (PC)

Fig. 9 色差変化

3-3 酸化開始温度

DSC(示差走査熱量計)を用いて酸化開始温度を測定した。一般的に酸化開始温度は酸化初期段階の評価に有効である。前年度行ったPPでは酸化開始温度は劣化に伴い大きく低下した。しかし、ABS、PCでは酸化開始温度の低下は認められるものの、その変化はPPと比較して小さく、これらの樹脂に対して酸化開始温度での評価は適さないと考えられた。

3-4 赤外分光分析

高分子材料の劣化には空気中の酸素が大きく影響し、カルボニル基(C=O)や水酸基(-OH)を生じる。赤外分光分析(FT-IR)によるこれら化学構造の解析は、劣化の

評価に対して非常に有効である。

ABSでは、劣化に伴いカルボニル基の 1700cm^{-1} の吸収ピークが増大し、ブタジエン構造由来の 1452 、 966cm^{-1} のピークが減少した。 966cm^{-1} のピークに注目すると、それぞれの条件での促進劣化300時間後では、 25°C で $1/3$ に、 45°C ・ 60°C では $1/10$ 以下に減少していた。カルボニル基の 1700cm^{-1} のピークは雰囲気温度が高くなるほど大きくなった。

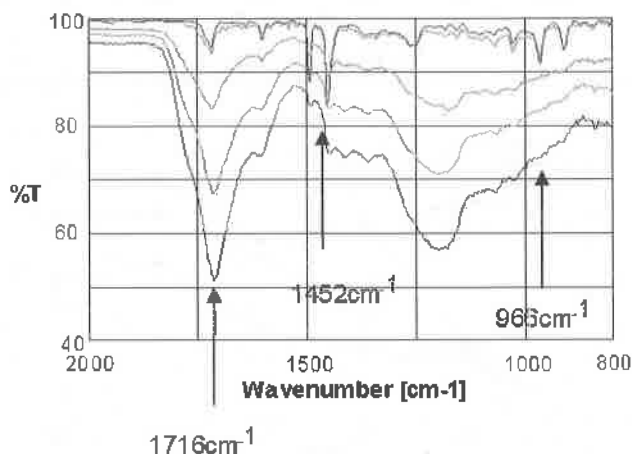


Fig.10 ABSの赤外吸収スペクトルの変化

PCでは、 1770cm^{-1} 付近に大きなピーク（エステル：-O-C=O）が存在するが、劣化に伴い 1720cm^{-1} 付近にブロードな吸収ピークが現れた。このピークは時間の経過とともに大きくなり、また雰囲気温度が高くなるほど大きくなった。

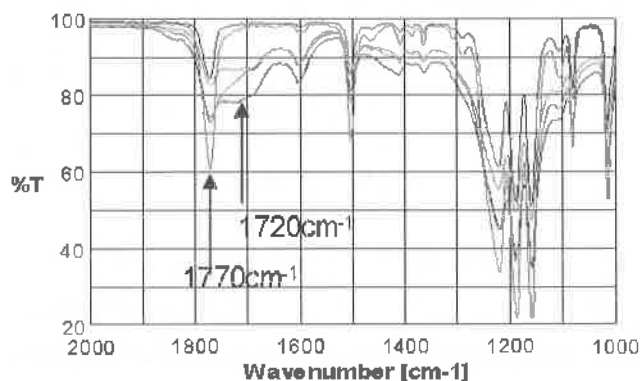


Fig.11 PCの赤外吸収スペクトルの変化

以上より、ABSについてはブタジエン構造およびカルボニル基、PCについてはカルボニル基により評価すると、光・温度単独で作用した場合に比べ、同時に作用した場合は劣化が大きく促進されていることが確認された。

3-5 熱分解ガスクロマトグラフによる分析

ABSの赤外分光分析の結果、ブタジエン成分が減少して

いることが示唆された。そこで熱分解ガスクロマトグラフによりアクリロニトリル、ブタジエン、スチレンの成分比を分析した。その結果、赤外分光分析結果と同じく劣化条件が厳しいほどブタジエン成分は減少していることが確認された。ただし、赤外分光分析の結果に比べブタジエン成分の減少は小さい。これは、赤外分光分析では表面のみの分析であるのに対し、熱分解ガスクロマトグラフによる分析では試料全体での分析であるため、劣化があまり進行していない内部のブタジエン成分が検出されたためと考えられた。

試料名	ブタジエン(%)	アクリロニトリル(%)	スチレン(%)
劣化前	2.5	11.3	86.2
25°C(光) 300時間後	2.1	10.4	87.5
45°C(光) 300時間後	2.0	11.3	86.7
60°C(光) 300時間後	1.9	11.1	87.0
80°C 300時間後	2.3	10.0	87.7
屋外暴露 3ヶ月	1.7	10.6	86.7
屋外暴露 6ヶ月	1.3	10.6	88.1

Table 1 ABSの成分変化

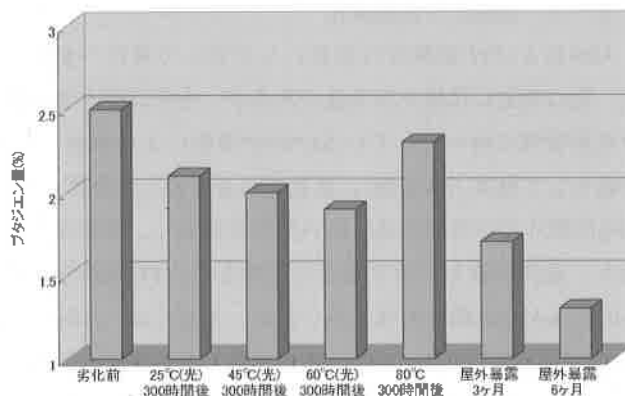


Fig.12 ABSのブタジエン量の変化

3-6 分子量測定

分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC:Gel Permeation Chromatography）により測定した。

ABS、PC共に分子量は減少した。ABSでは温度が高いほど減少したが、PCでは温度の影響は小さい結果となった。また、光照射有りの場合と無しの場合では分子量の変化が大きく異なったが、試験温度の影響を受けることが示された。

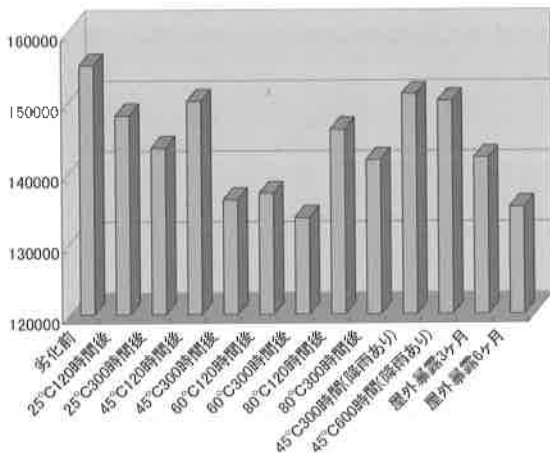


Fig.13 ABSの分子量変化

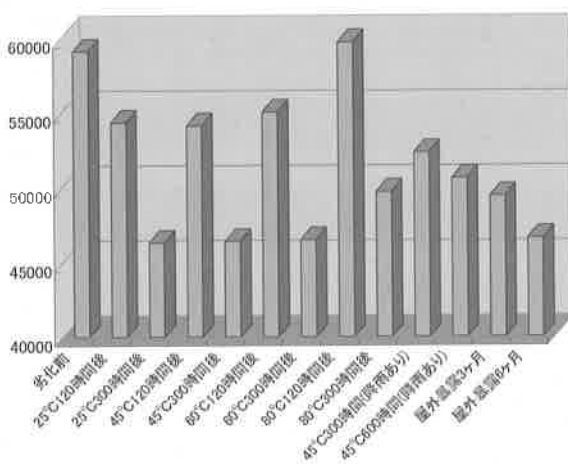


Fig.14 PCの分子量変化

3-7 強度試験

それぞれの温度における300時間後および屋外暴露の試験片を用いた引張り試験により機械的強度を測定した。

ABS試験片は未劣化でも硬く破断しやすかったが、劣化した試験片はより破断しやすくなっていた。特に光照射した試験片では最大荷重が大きく低下したが、屋外暴露ではあまり変化はなかった。また、最大伸びでは大きな変化はなかったが、減少する傾向であった。

PC試験片では促進劣化・屋外暴露ともに大きな変化はなく、最大荷重・伸びは緩やかに低下した。しかし、降雨有り促進試験など、水の影響のあった試料については伸びが大きく低下した。これは水の影響により加水分解し、破断しやすくなったと思われる。

全体的には劣化による変化が小さい結果となった。この理由としては、表面側は劣化しやすいが、4mmの厚さを持つ内部では酸素の透過拡散速度が遅いため、内部は劣化しにくく強度は保持されたためと思われる。機械的強度により評価を行う場合、より長期間の試験が必要と考えられた。

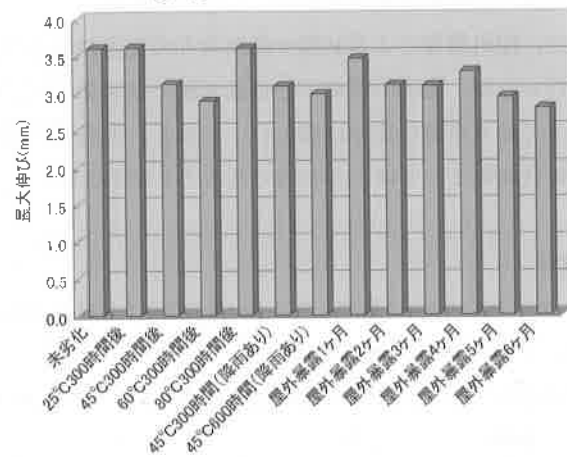
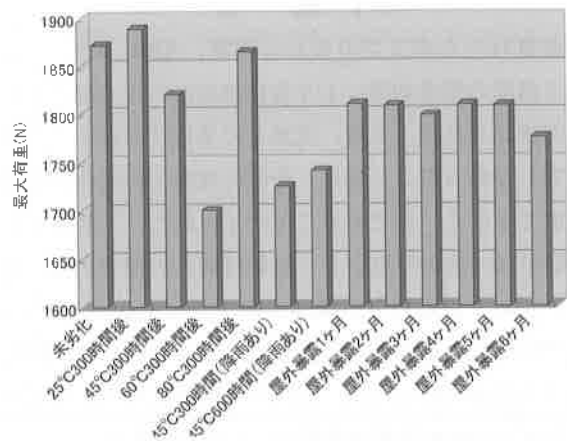


Fig.15 ABSの引張試験結果

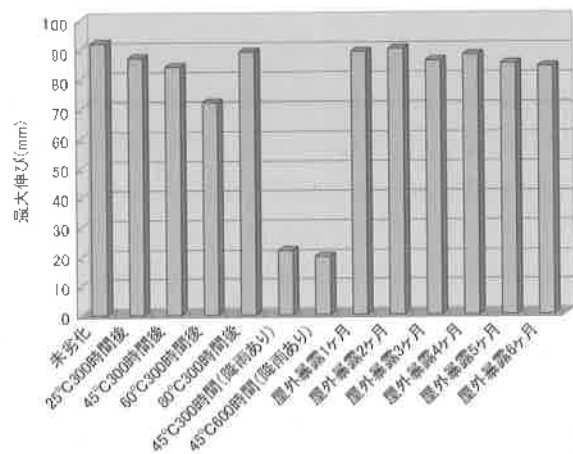
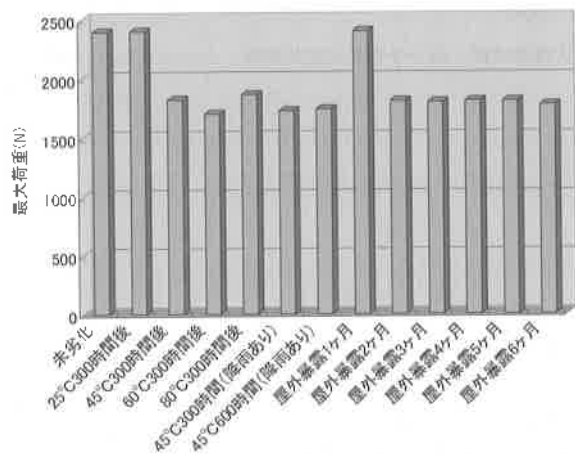


Fig.15 PCの引張試験結果

4. 結 言

昨年度行ったポリプロピレン同様、ABS、PCについても光と温度の相乗効果により劣化速度が大きく促進されることが確認された。また、光無しの条件ではほとんど劣化は進行しなかったことから、今回の材料での劣化の主要因は温度ではなく、光であることが示された。一般的な耐光性試験では「放射照度」と「放射時間」の積である「積算照度」から、促進倍率や試験時間を算出することが多い。今回の促進劣化試験では、同じ光源により同じ放射照度に相当する光を照射したが、材料の劣化には大きな差が生じた。これは温度の影響が大きかったためである。

また、屋外暴露による試験や降雨有りの促進試験との比較も行ったが、実際の環境下と促進試験では劣化の様子も異なっており単純な比較は難しい。しかし、促進劣化試験でも材料評価としては十分有効であることが示された。

参考文献

- 1) 大澤善次郎,成澤都夫監修：高分子の寿命予測と長寿命化技術, エヌ・ティー・エス (2002)
- 2) 大武義人：高分子材料の事故原因究明とPL法, アグネ技術センター (1999)
- 3) 大武義人, 古川陸久：材料トラブル調査ファイル, 日刊工業新聞 (1999)
- 4) 大澤善次郎：高分子の光安定化技術, シーエムシー (2000)