

プラスチック材料の耐光性評価に関する研究

尾形正岐・長田和真・阿部治・石黒輝雄・山田博之・八代浩二

Study on evaluation method for light resistance of plastic materials

Masaki OGATA, Kazuma OSADA, Osamu ABE, Teruo ISHIGURO, Hiroyuki YAMADA and Koji YATSUSHIRO

要 約

超促進耐光性試験による試験の促進倍率（屋外暴露試験でいうところのどのくらいの期間に相当するか）、プラスチックの変色や劣化の機構に関する基礎的なデータを蓄積することを目的に研究を行った。超促進耐光性試験機により ABS（アクリロニトリルブタジエンスチレンコポリマー）、PP（ポリプロピレン）、PC（ポリカーボネート）の試験片に対し紫外線照射を行った。促進倍率を推定する基礎的なデータを蓄積するため、照射前後の試験片に対し、材料試験（引張試験）と色差測定を行った。紫外線照射によるプラスチックの劣化の機構を推定するため、照射前後の試験片表面を電子顕微鏡（SEM）で観察し比較した。引張試験の結果と色差測定の結果から紫外線照射による変色や劣化の傾向がとらえられ、SEM 観察の結果から紫外線照射による変色や劣化の機構を推定できた。今後は屋外暴露による試験片の引張試験、色差測定や SEM 観察の結果なども比較し評価を行う予定である。

1. 緒 言

プラスチックはわれわれの身近にある材料であり、産業活動に欠かすことのできない材料である。富士技術支援センターが位置する富士・東部地域はプラスチックの射出成形や加工・組み立てを行う企業が多い。当センターにおいても射出成形や加工・組み立てをはじめとしてプラスチックに関する技術支援や研究を行っている。

プラスチック製品は外観や機械的強度が重視される部品に用いられることが多く、変色や劣化は製品のトラブルとなる。当センターにもこういったトラブルに関する相談が多く寄せられている。ひとつは耐光性試験機による試験は屋外暴露試験でいうところのどのくらいの期間に相当するのかわからないといった促進倍率に関する相談である。もうひとつは製品開発期間短縮や試験コスト削減のための耐光性試験方法に関する相談である。その一方では、耐光性試験機による試験の促進倍率、プラスチック材料の変色や劣化の機構については十分に分かっていない。

そこで本研究では、耐光性試験機による試験の促進倍率、プラスチック材料の変色や劣化の機構に関する基礎的な知見を取得することを目的として実験を行った。今年度は超促進耐光性試験機により実験を行った。プラスチックの材料は機械的強度や耐光性が求められる部品の代表的例である ABS、PP、PC を採りあげた。

2. 実験方法

2-1 試験片

図 1 に試験片の形状を示す。試験片は市販のプラスチックシートから切り出した。

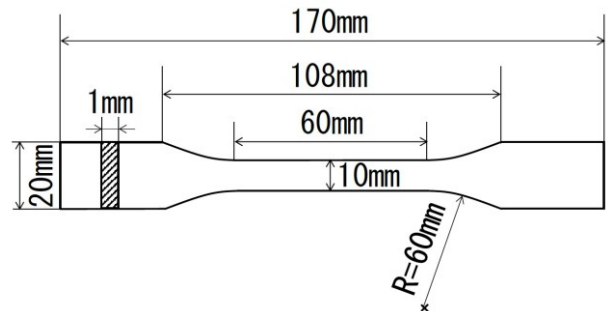


図 1 試験片の形状と寸法

2-2 超促進耐光性試験機による紫外線照射

超促進耐光性試験機（岩崎電気（株）製 アイ スーパーUV テスター SUV-W161）により、ABS、PP、PC の試験片に紫外線照射（以下、照射と表記する）を行った。照射条件は紫外線照度 1500 W/m^2 、ブラックパネル温度 63°C 、湿度 50% で照射のみとし、照射時間を 100 時間および 200 時間（紫外線照度から換算すると屋外暴露試験の 1 年半程度および 3 年程度に相当）とした。

2-3 材料試験（引張試験）

試験片を精密万能試験機（（株）島津製作所製 オートグラフ AG-50kNIS）により、引張試験を行った。引

張速度を 2 mm/min (照射前の PP の試験片に関しては引張速度を 20 mm/min) に設定し、室温で試験を行った。各試験片を 5 本測定し、平均値を計算した。

2-4 電子顕微鏡による表面観察および破断面観察

照射前後の試験片の表面を電子顕微鏡 (株) 日立ハイテクノロジーズ製 SU3500) で観察した。ABS 試験片に関しては引張試験後の破断面も観察した。以下、電子顕微鏡を SEM と表記する。

2-5 分光測色計による色変化測定

試験片表面の色の変化を分光測色計 (日本電色工業 (株) 製 SD6000) により測定した。測定径を 12.7 mm とし、SCI 方式で測定した。評価は $L^*a^*b^*$ 表色系で行い、照射時間ごとに L^* ($+L^*$ は白方向, $-L^*$ は黒方向を表す指標), a^* ($+a^*$ は赤方向, $-a^*$ は緑方向を表す指標), b^* ($+b^*$ は黄方向, $-b^*$ は青方向を表す指標) を測定して、照射前の試験片との差 (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) を求め、 ΔL^* , Δa^* , Δb^* から計算される色差 (ΔE^*_{ab}) を求めた。なお、半透明である PP と透明である PC に関しては測定面と反対の面に白色のアクリルシートを密着させて測定した。測定は、各試験片につき 5 点を測定し、平均値を算出した。

3. 結果

3-1 ABS 試験片の引張試験結果

図 2 に ABS 試験片の引張応力とクロスヘッドの変位量の関係を示した。未照射の試験片、超促進耐光性試験機により 100 時間照射した試験片、200 時間照射した試験片の代表的な例を示した。

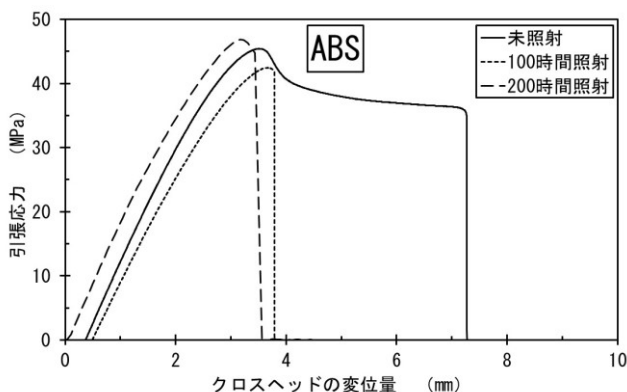


図 2 ABS 試験片の引張応力とクロスヘッドの変位量

表 1 には ABS 試験片の引張強さ、最大荷重時のクロスヘッドの変位量、破断時のクロスヘッドの変位量測定結果を示した。

引張強さに関して、未照射の場合に比べて 100 時間照射した場合には 7%程度低下したが 200 時間照射した場

合には 2%程度増加した。100 時間照射した場合に比べて 200 時間照射した場合の方が引張強さは大きかった。

最大荷重時のクロスヘッドの変位量に関して、未照射の場合に比べて 100 時間照射した場合には 5%程度低下し、200 時間照射した場合には 14%程度低下した。最大荷重時のクロスヘッドの変位量は照射時間が長くなるとともに低下する傾向にあった。

破断時のクロスヘッドの変位量に関して、未照射の場合に比べて 100 時間照射した場合、200 時間照射した場合ともに 40%程度低下した。破断時のクロスヘッドの変位量は照射時間が長くなるとともに低下する傾向にあった。

表 1 ABS 試験片の引張試験結果

		引張強さ (MPa)	最大荷重時のクロスヘッドの変位量 (mm)	破断時のクロスヘッドの変位量 (mm)
ABS	未照射	44.8	3.7	6.2
	100時間照射	41.5	3.5	3.7
	200時間照射	45.9	3.2	3.6

3-2 PP 試験片の引張試験結果

図 3 に PP 試験片の引張応力とクロスヘッドの変位量の関係を示した。未照射の試験片、超促進耐光性試験機により 100 時間照射した試験片、200 時間照射した試験片の代表的な例を示した。

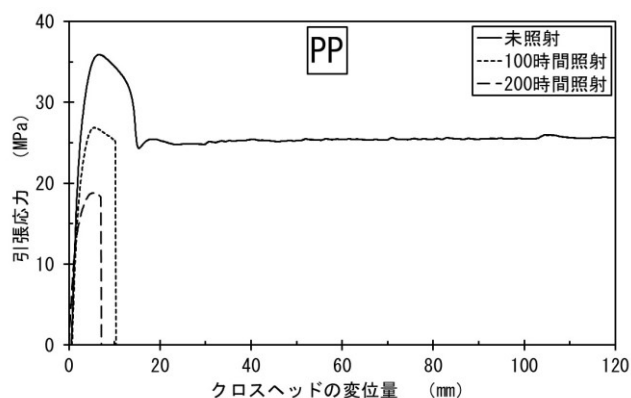


図 3 PP 試験片の引張応力とクロスヘッドの変位量

表 2 には PP 試験片の引張強さ、最大荷重時のクロスヘッドの変位量、破断時のクロスヘッドの変位量測定結果を示した。

引張強さに関して、未照射の場合に比べて 100 時間照射した場合には 25%程度低下し、200 時間照射した場合には 40%程度低下した。引張強さは照射時間が長くなるとともに低下する傾向にあった。

最大荷重時のクロスヘッドの変位量に関して、未照射

の場合に比べて 100 時間照射した場合には 15%程度低下し、200 時間照射した場合には 25%程度低下した。最大荷重時のクロスヘッドの変位量は照射時間が長くなるとともに低下する傾向にあった。

破断時のクロスヘッドの変位量に関して、未照射の場合に比べて 100 時間照射した場合、200 時間照射した場合ともに 90%以上低下した。破断時のクロスヘッドの変位量は照射時間が長くなるとともに低下する傾向にあった。

表 2 PP 試験片の引張試験結果

		引張強さ (MPa)	最大荷重時のクロスヘッドの変位量 (mm)	破断時のクロスヘッドの変位量 (mm)
PP	未照射	35.4	6.9	250以上
	100時間照射	26.5	5.8	10.0
	200時間照射	20.7	5.2	7.2

3-3 PC 試験片の引張試験結果

図 4 に PC 試験片の引張応力とクロスヘッドの変位量の関係を示した。未照射の試験片、超促進耐光性試験機により 100 時間照射した試験片、200 時間照射した試験片の代表的な例を示した。

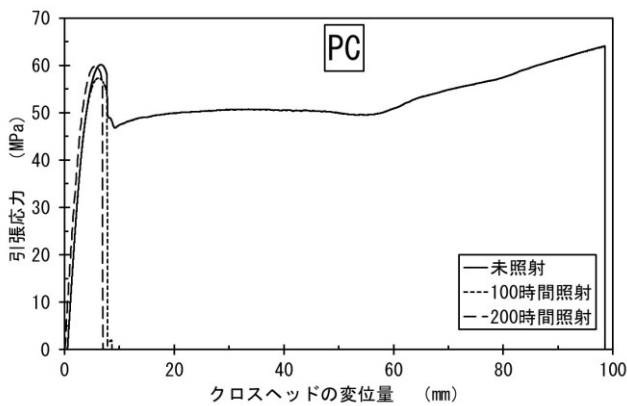


図 4 PC 試験片の引張応力とクロスヘッドの変位量

表 3 には PC 試験片の引張強さ、最大荷重時のクロスヘッドの変位量、破断時のクロスヘッドの変位量測定結果を示した。

引張強さに関して、未照射の場合に比べて 100 時間照射した場合には 4%程度低下し、200 時間照射した場合には 2%程度低下した。100 時間照射した場合に比べて 200 時間照射した場合の方が大きかった。

最大荷重時のクロスヘッドの変位量に関して、未照射の場合に比べて 100 時間照射した場合には 4%程度低下し、200 時間照射した場合には 12%程度低下した。最大荷重時のクロスヘッドの変位量は照射時間が長くなると

ともに低下する傾向にあった。

破断時のクロスヘッドの変位量に関して、未照射の場合に比べて 100 時間照射した場合、200 時間照射した場合ともに 90%以上低下した。破断時のクロスヘッドの変位量は照射時間が長くなるとともに低下する傾向にあった。

表 3 PC 試験片の引張試験結果

		引張強さ (MPa)	最大荷重時のクロスヘッドの変位量 (mm)	破断時のクロスヘッドの変位量 (mm)
PC	未照射	60.2	6.4	96.9
	100時間照射	57.7	6.1	7.8
	200時間照射	59.2	5.6	7.0

3-4 ABS 試験片表面の SEM 観察結果

図 5 に超促進耐光性試験機により照射を行った ABS 試験片表面の SEM 観察結果を示した。ABS 試験片は照射により表面に凹凸ができた。照射時間が長くなるとともに凹凸が大きくなっていった。

3-5 引張試験後の ABS 試験片破断面の SEM 観察結果

図 6 に超促進耐光性試験機で 100 時間照射し、引張試験を行った ABS 試験片破断面の SEM 観察結果を示した。図 6 の上側が照射を行った面である。照射を行った面から 8 μm 程度の深さまで比較的平滑な面の傾

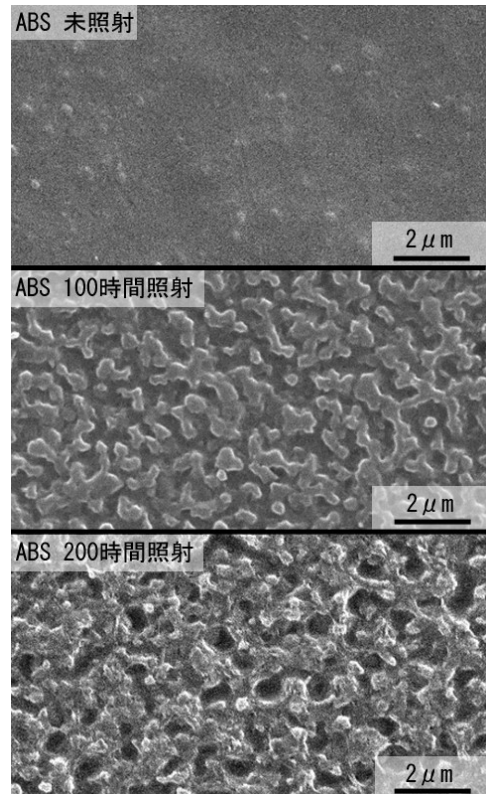


図 5 ABS 試験片表面の SEM 観察結果

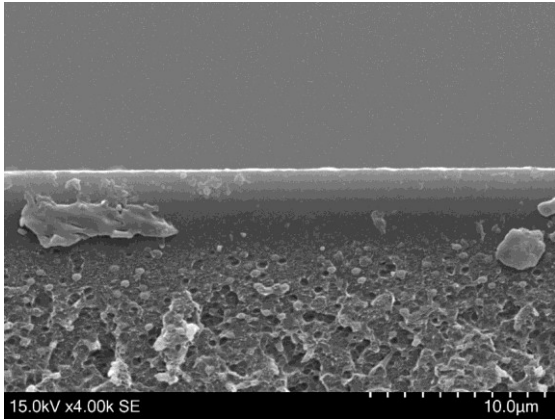


図6 引張試験後のABS試験片破断面のSEM観察結果

域が見られた。

3-6 PP試験片表面のSEM観察結果

図7に超促進耐光性試験機により照射を行った試験片表面のSEM観察結果を示した。PP試験片は照射により表面に筋状の溝ができた。照射時間が長くなるとともに溝は深く、大きくなっていった。

3-7 PC試験片表面のSEM観察結果

図8に超促進耐光性試験機により照射を行った試験片表面のSEM観察結果を示した。PC試験片は照射による表面形状の変化は見られなかった。

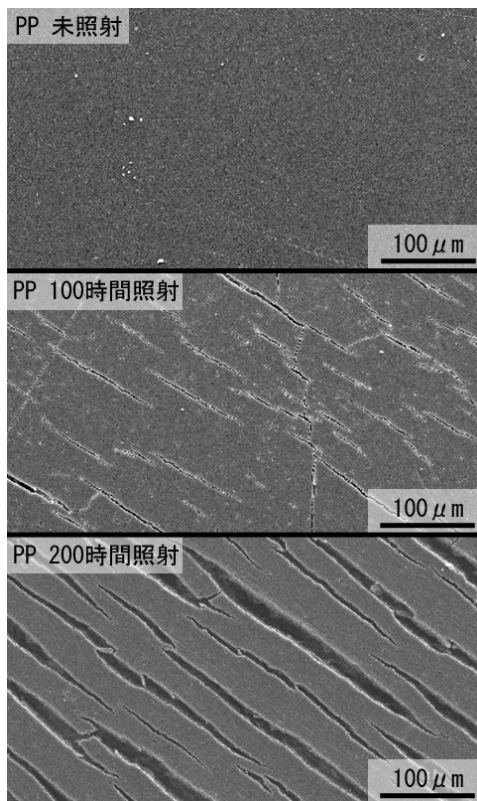


図7 PP試験片表面のSEM観察結果

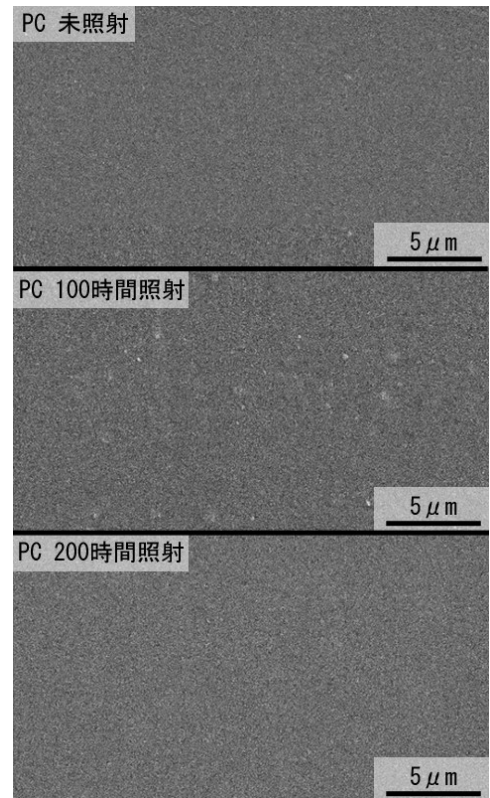


図8 PC試験片表面のSEM観察結果

3-8 ABS試験片の色の変化

図9に超促進耐光性試験機による照射時間と Δa^* 、 Δb^* 、 ΔL^* と ΔE^*_{ab} の関係を示した。

Δa^* 、 Δb^* と ΔE^*_{ab} に関しては照射時間が長くなるとともに増加する傾向にあった。照射時間100時間までは増加の割合は大きく、100時間を超えると増加の割合は小さかった。

ΔL^* に関しては照射時間が長くなるとともに減少する傾向にあった。照射時間100時間までは減少の割合は大きく、100時間を超えると減少の割合は小さかった。

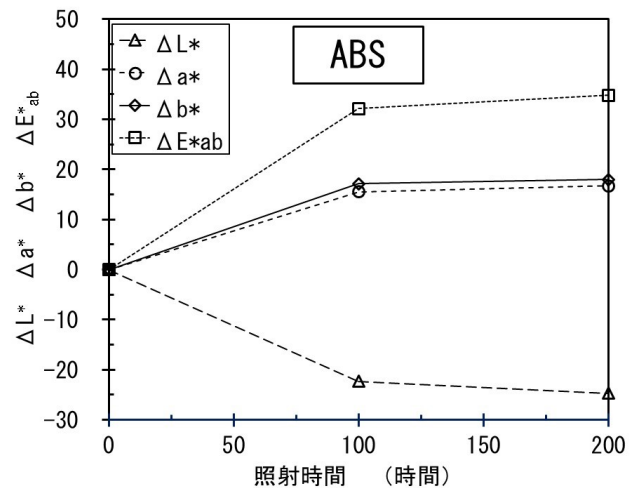


図9 ABS試験片の照射時間に対する色変化

3-9 PP 試験片の色の变化

図 10 に超促進耐光性試験機による照射時間と Δa^* , Δb^* , ΔL^* と ΔE^*_{ab} の関係を示した。

Δb^* , ΔE^*_{ab} と ΔL^* に関しては照射時間が長くなるとともに増加する傾向にあった。 Δb^* と ΔE^*_{ab} に関しては照射時間 200 時間まで増加の度合いが大きかった。 ΔL^* に関しては照射時間 100 時間まで増加の度合いが大きく、100 時間を超えると大きく変化しなかった。

Δa^* に関しては照射時間が長くなるとともに減少する傾向にあった。照射時間 100 時間まではわずかに減少し、100 時間を超えると大きく変化しなかった。

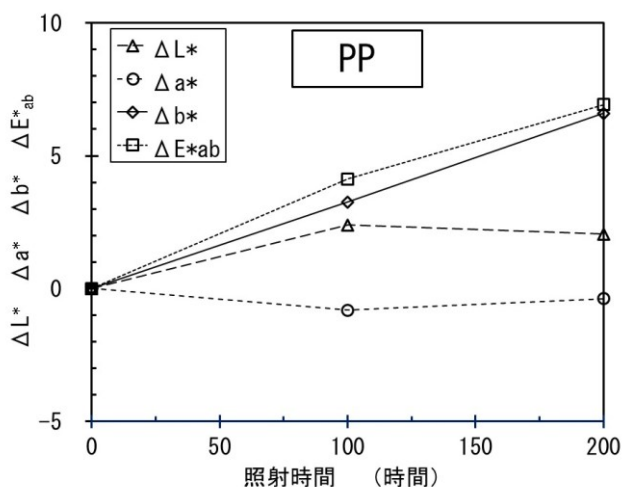


図 10 PP 試験片の照射時間に対する色変化

3-10 PC 試験片の色の变化

図 11 に超促進耐光性試験機による照射時間と Δa^* , Δb^* , ΔL^* と ΔE^*_{ab} の関係を示した。

Δa^* , Δb^* と ΔE^*_{ab} に関しては照射時間が長くなるとともに増加する傾向にあった。 Δb^* と ΔE^*_{ab} に関しては照射時間 100 時間までは増加の度合いは大きく、100 時間を超えると増加の度合いは小さかった。 Δa^* に関しては 200 時間までわずかに増加した。

ΔL^* に関しては照射時間が長くなるとともに減少する傾向にあった。

4. 考 察

4-1 ABS の紫外線による劣化の機構について

倉内ら¹⁾は、ABS 樹脂に紫外線を照射すると表面および表面直下に存在する粒子状のポリブタジエンが架橋反応を起こし、変質して硬化するとしている。

3-4 節では、超促進耐光性試験機により照射を行った ABS 試験片表面を SEM 観察すると、照射時間が長くなるにつれて表面の凹凸が大きくなっていったことを述べた。3-5 節では、引張試験後の破断面を SEM 観察すると、表面付近に比較的平滑な面の領域が見られたこと

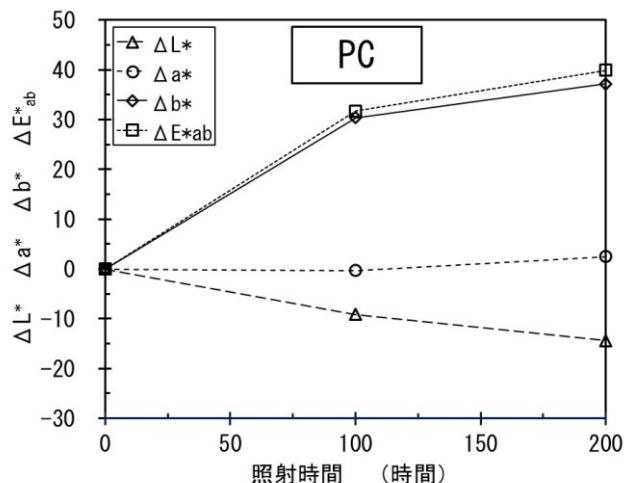


図 11 PC 試験片の照射時間に対する色変化

を述べた。

ABS はアクリロニトリル、スチレン、ブタジエンの重合体である。このうち、ポリブタジエンが一番酸化されやすく²⁾、ポリブタジエンの一部は結合が切れ、小さい分子となる。SEM 観察の際に表面に見られた凹凸は、分子が小さくなったことにより生じた凹凸であると考えられる。表面付近に見られた比較的平滑な面の領域はポリブタジエンの架橋反応によりできた硬化した領域であると考えられる。

ABS は紫外線照射により表面付近のポリブタジエンの酸化と表面直下のポリブタジエンの架橋両方の反応が起こっていると考えられる。

4-2 PP の紫外線による劣化の機構について

PP は結晶性のプラスチック材料であり、分子が分子間力により互いに接近し規則正しく配列している結晶領域と分子がランダムに配列している非結晶領域がある。非結晶領域は結晶領域に比べて紫外線により分子が切断されやすいと考えられる。

3-6 節では、超促進耐光性試験機により照射を行った PP 試験片表面を SEM 観察すると、筋状の溝ができ、照射時間が長くなるにつれて溝が深く、大きくなっていったことを述べた。これは紫外線が照射されることで非結晶領域の分子が切断されていき、結晶領域の分子が残ったものと考えられる。

4-3 PC の紫外線による劣化の機構について

PC は紫外線が照射されると光 Fries 転移反応によりジヒドロキシベンゾフェノン構造が生成し、黄色を呈する³⁾。

3-7 節では、超促進耐光性試験機により照射を行っ

た PC 試験片表面を SEM 観察すると、照射時間の違いによる表面形状の変化はとらえられなかったことを述べた。これは、PC の紫外線による劣化の機構は ABS や PP のように分子の結合が切れることによる変化ではなく、転移による変化であるためと考えられる。

5. 結 言

プラスチックの耐光性試験前後の材料試験と色差測定等により劣化評価を行い、耐光性試験によるプラスチックの劣化に関する基礎的知見を取得することを目的として実験を行った。平成 30 年度は超促進耐光性試験機により ABS, PP, PC の試験片に紫外線を照射し試験を行った。引張試験と色差測定の結果から紫外線照射による変色や劣化の傾向がとらえられ、SEM 観察の結果から紫外線照射による変色や劣化の機構を推定できた。

今後は、屋外暴露した試験片と促進耐光性試験機により照射した試験片についても引張試験、色差測定、SEM による観察や FT-IR による分析を行い、基礎的データを蓄積する予定である。

参考文献

- 1) 倉内紀雄, 佐藤紀夫, 上垣外修己: 表面に異質層をもつ ABS 樹脂の衝撃強さ, 材料, Vol.33, No.372, pp.1199-1205 (1984)
- 2) 角岡正弘: 高分子劣化のメカニズム, 日本ゴム協会誌, Vol.68, No.5, pp.42-51 (1995)
- 3) 山野井博: 高分子材料の劣化・変色メカニズムとその安定化技術, マテリアルライフ学会誌, Vol.19, No.3, pp.103-108 (2007)