

高分子材料の劣化予測—高分子分科会共同研究—

化学環境室

鍋島 宏司, 海老原 昇, 上原 健,
大貫 幸男, 藤枝 正之, 児嶋 正敏

プロジェクト推進室 渡辺 敏之, 林 正治

Estimation of Degradation of Polymer Materials

Koji NABESHIMA, Noboru EBHARA, Ken UEHARA, Yukio OONUKI, Masayuki FUJIEDA,
Masatoshi KOJIMA, Toshiyuki WATANABE and Masaharu HAYASHI

2種類の高分子材料(P PとA B S)について, 1,500時間の促進暴露試験と2年間の屋外暴露試験を行い, 引張試験などによる劣化の評価を行った。いずれの材料も, 促進暴露と屋外暴露の双方とも, 暴露時間とともに室温での最大引張荷重が急激に低下したが, 高温での引張荷重は暴露が進んでも低下量は少なかった。暴露時間と引張荷重及び試験温度との関係は当初予想したものと異なり, 短期間で材料の劣化を予測するには問題が残った。

1. はじめに

産業技術連携推進会議物質工学部会高分子分科会では, 全国の33機関の参加のもと, 同一材料の促進暴露と屋外暴露を行うという共同研究を平成14年度より開始した。これは, 高分子の劣化の度合いを比較評価して, 短期間の試験で材料の長期の劣化を予測することを目的としたものである。当所でもこの共同研究に参加し, 千葉県における材料の劣化について試験を行うこととした。平成16年度で共同研究が終了したので, 当所における結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 試験片

試験片は, 市販のA B S樹脂(日本エーアンドエル製)とポリプロピレン(チッソ製)の2種類で, 秋田県工業技術センターにてダンベル状(JIS K 7162 1A相当)に射出成形し, 各機関に配布されたものである。

2.2 試験装置

促進暴露試験については, スーパーキセノンウエザーメーターSX75型(スガ試験機(株)製)を使用した。また屋外暴露試験については, 暴露試験台をJIS K 7219を参考に木材により作製し, 工芸棟屋上に設置した。

2.3 試験条件

促進暴露試験については, 最長1,500時間の試験を行い, 途中500時間と1,000時間で試験片を

取り出した。

屋外暴露試験は, 試験片を南向きに仰角約26度(緯度-10度)に設置した。平成14年7月1日より暴露を開始し, 3ヵ月後, 6ヵ月後, 12ヵ月後及び24ヵ月後に試験片を取り外した。

取り出した各試験片は48時間以上の状態調節(23±2℃, 50±10%)を行い, 吸湿状態を一定にして劣化評価試験に供した。

2.4 劣化評価試験

劣化の評価には, A B S樹脂については室温(23℃)・40℃・70℃における引張試験, ポリプロピレンについては室温(23℃)・50℃・80℃における引張試験により, それぞれ引張最大荷重を測定し, その変化を確認する方法を採用した。

なお, 引張試験は東葛テクノプラザに設置されている高温装置付きの精密万能試験機(島津製作所製AG-100KNG(M1))を使用した。

また, そのほかにSEMによる表面観察, 色彩色差計による色の変化, FTIRによる分析などにより劣化の評価を行った。

3. 結果及び考察

3.1 引張試験

3.1.1 A B S樹脂

A B S樹脂について, 促進暴露試験後の引張試験結果を図1に示す。

暴露前の最大引張荷重は温度が高いほど小さくなっているが, 暴露時間が増加するにつれ室温で

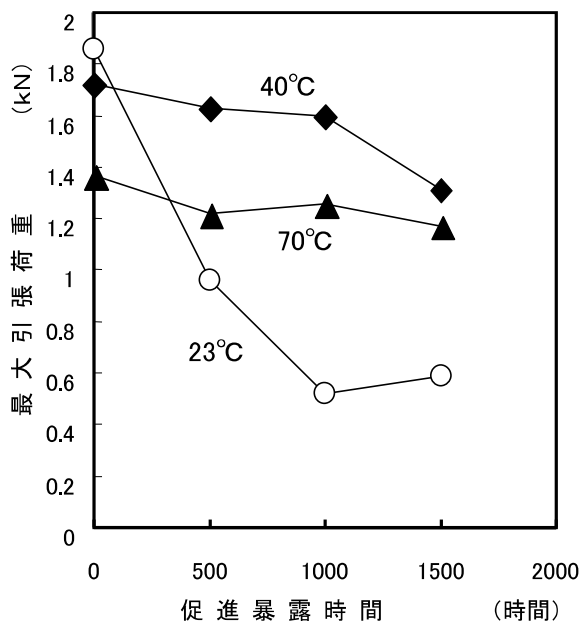


図1 ABS樹脂の促進暴露試験による最大引張荷重の変化

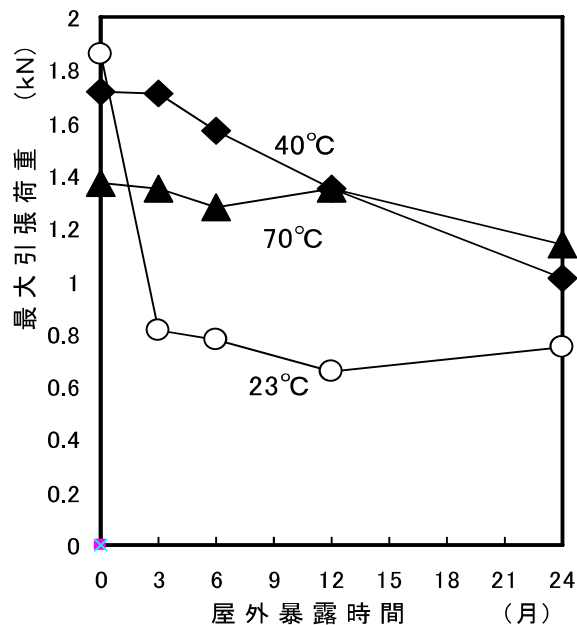


図2 ABS樹脂の屋外暴露試験による最大引張荷重の変化

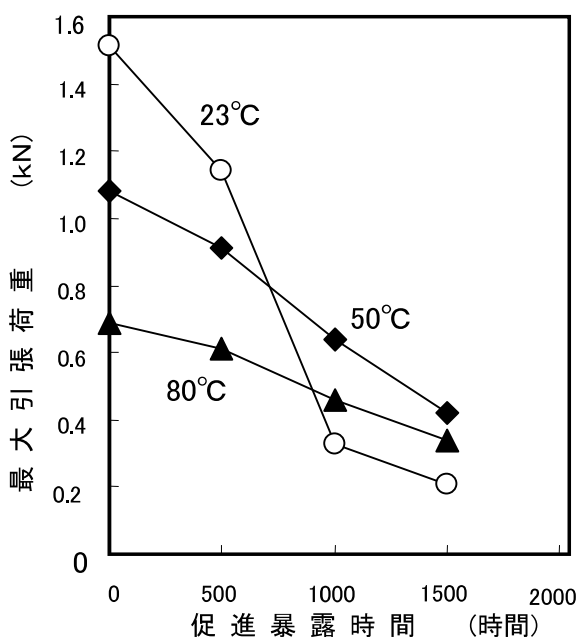


図3 ポリプロピレンの促進暴露試験による最大引張荷重の変化

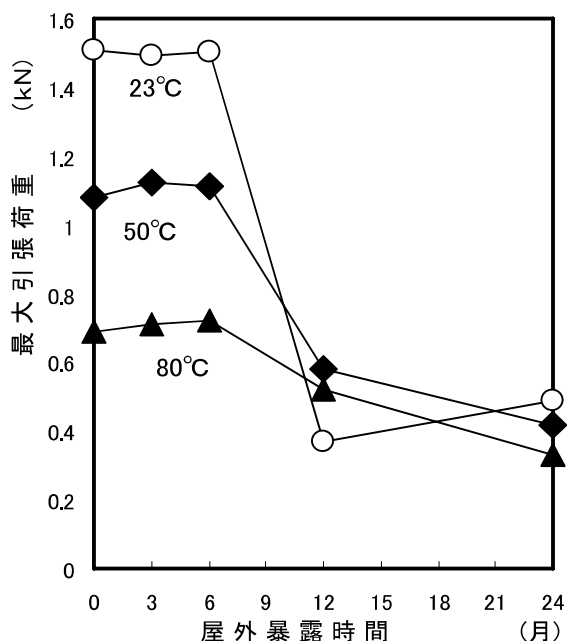


図4 ポリプロピレンの屋外暴露試験による最大引張荷重の変化

の引張荷重が急激に減少し、高温での荷重より小さくなっている。また、高温での引張荷重は暴露が進んでも低下量は少ない。

屋外暴露試験の結果を図2に示す。

この場合も促進暴露と同様の傾向を示し、暴露前の最大引張荷重は温度が高いほど小さいが、室温での引張荷重は3ヶ月の暴露で急激に減少し、以降暴露時間が増加しても高温での荷重より小さ

くなっている。また、高温での引張荷重も同様に暴露が進んでも低下量は少ない。

このような結果はいくつかの機関でも観測されているため、試験方法に影響されるものではないと思われる。ABS樹脂を高温に保持することにより、劣化部分が回復するような構造的な変化があるものかどうか、などその理由については更に検討が必要である。

また、これらの結果は、予め想定した劣化予測曲線にはあてはまらず、劣化の予測をすることはできなかった。

3.1.2 ポリプロピレン

ポリプロピレンの促進暴露試験の結果を図3に、屋外暴露試験の結果を図4に示す。

促進暴露では、ABS樹脂と異なり、いずれの温度でも暴露時間とほぼ比例するように最大引張荷重の低下が見られたが、やはり室温での低下が著しく、1,000時間以上では高温での最大引張荷重より小さくなった。

屋外暴露では、6ヶ月までの試験ではいずれの温度でも最大荷重の低下は見られなかったが、12ヵ月後ではいずれの温度でも急激な低下が見られた。特に室温での低下が著しく、高温での最大引張荷重とほぼ同じ程度になった。

これらの結果から、ポリプロピレンにおいても想定した劣化予測曲線が作成できず、劣化の予測をすることはできなかった。

3.2 SEMによる表面観察

SEMによる表面観察結果を、ABS樹脂については図5に、ポリプロピレンについては図6に示す。

ABS樹脂は、平滑であった試験前に比べて、促進試験後は多数の割れが発生し、幅広い割れの間には細かい割れが生成している。それに対し、屋外暴露後は多数のやや幅広い割れが生成し、その割れを結ぶように直角方向に細かい割れが生成している。割れの形状が促進と屋外とでやや異なっていることがわかった。

ポリプロピレンの場合は、やはり平滑であった試験前に比べて、促進試験後は多数の割れが生成し、大きく剥落していることがわかる。屋外の場合は多数の割れがほぼ平行に生成し、それと直角方向に割れが入っているように見える。この場合は剥落は少ない。ABSと同じく促進と屋外とで割れの形状が異なっているように見られる。

なお、ポリプロピレンはチョーキング(白化)が比較的顕著で、促進暴露試験において1,000時間で表面に粉末が生成して剥落する現象が見られはじめ、さらに1,500時間で全体に粉末が生成して剥落が激しくなった。また、屋外では6ヶ月経過の時点でやや白く不透明になっていることを観察していたが、12ヶ月以降ではそれが引張荷重

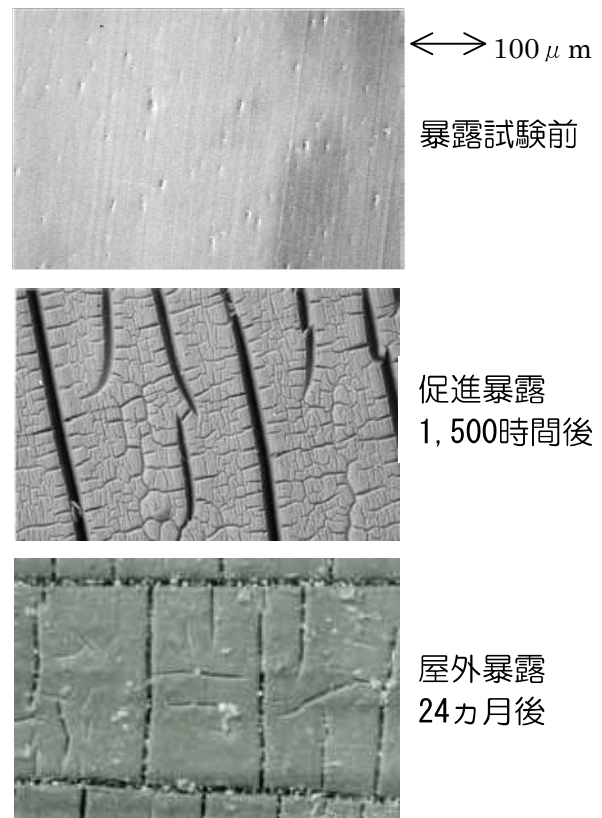


図5 ABS表面のSEM観察結果

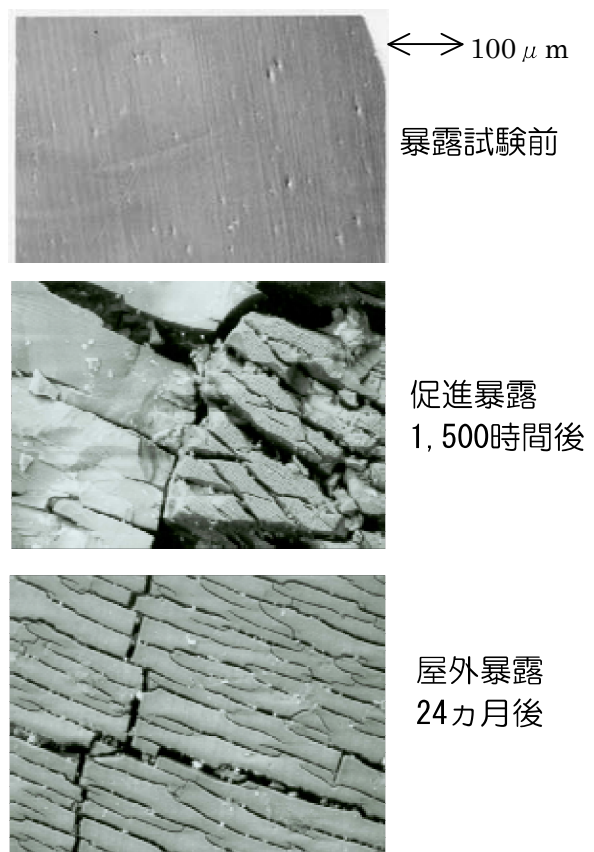


図6 ポリプロピレン表面のSEM観察結果

の急減と対応して顕著に現れていた。

これらのことから、ポリプロピレンの劣化の過程は次のように考えられる。まず表面に細かい割れが生成し、それが多数生成することにより光の乱反射を引き起こし、白化と不透明化が現れる。さらに劣化が進むと、割れが広がるとともに深くなり、相互につながって剥落が始まるようになる。

3.3 色彩の変化

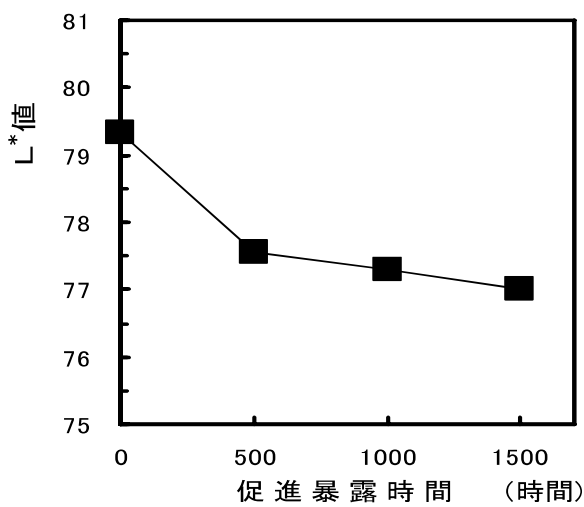
図7にABS樹脂の促進暴露及び屋外暴露試験による色彩の変化を示す。L*値はL*a*b*表色系で明度を表している。

L*値は、促進暴露も屋外暴露も、暴露時間とともに減少しているが、これは反射率の減少を示しており、表面が劣化したことで平滑さがなくなったことや汚れ等の付着により、光が乱反射するようになったためと思われる。

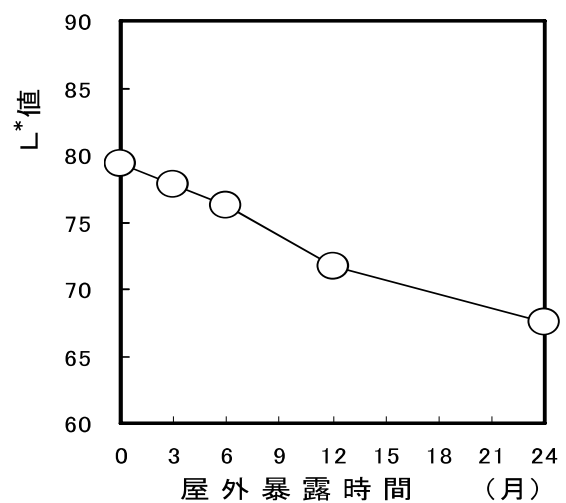
なお、a*b*は色度を表す指標で、ABS樹脂ではb*値が時間とともに+方向に変化(黄色が鮮やかになる)するが、それ以外の変化は少なかった。

図8にポリプロピレンの促進暴露及び屋外暴露試験による色彩の変化を示す。

ポリプロピレンについては、促進暴露ではL*値が500時間で減少後再び増加した。これは、ポ

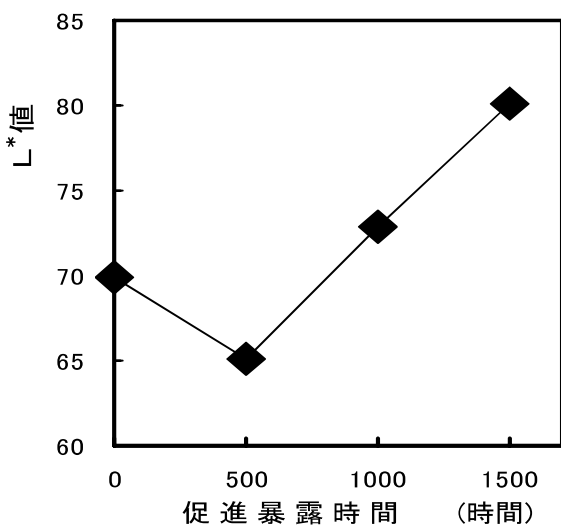


a) 促進暴露

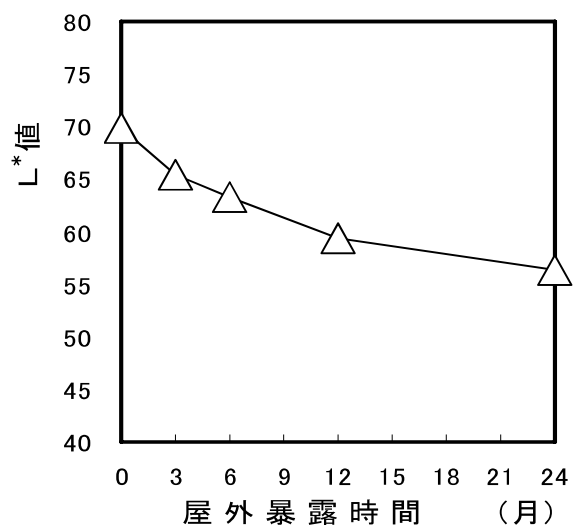


b) 屋外暴露

図7 ABS樹脂の暴露試験による色彩変化 (L*値)



a) 促進暴露



b) 屋外暴露

図8 ポリプロピレンの暴露試験による色彩変化 (L*値)

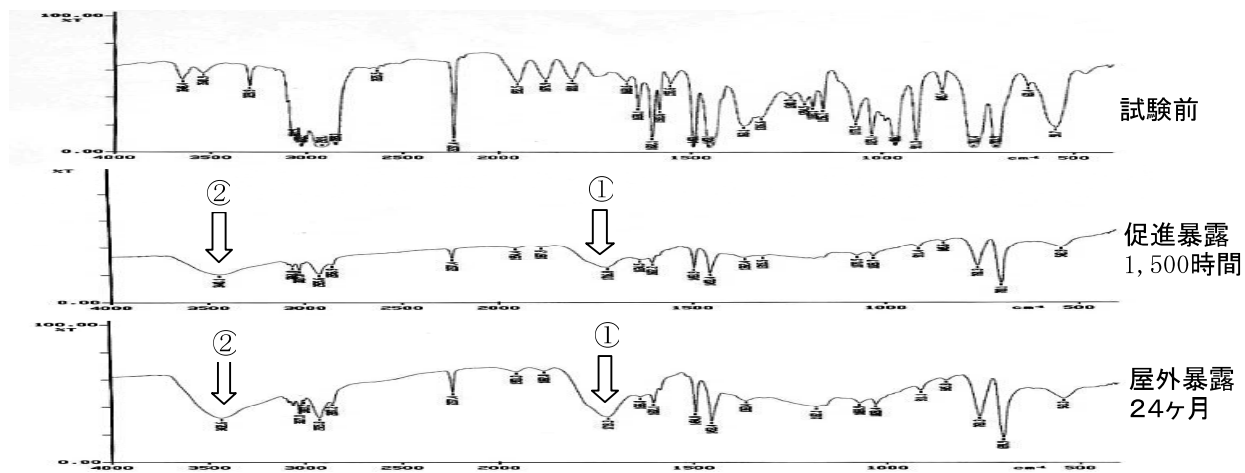


図9 ABS樹脂の赤外分光分析結果

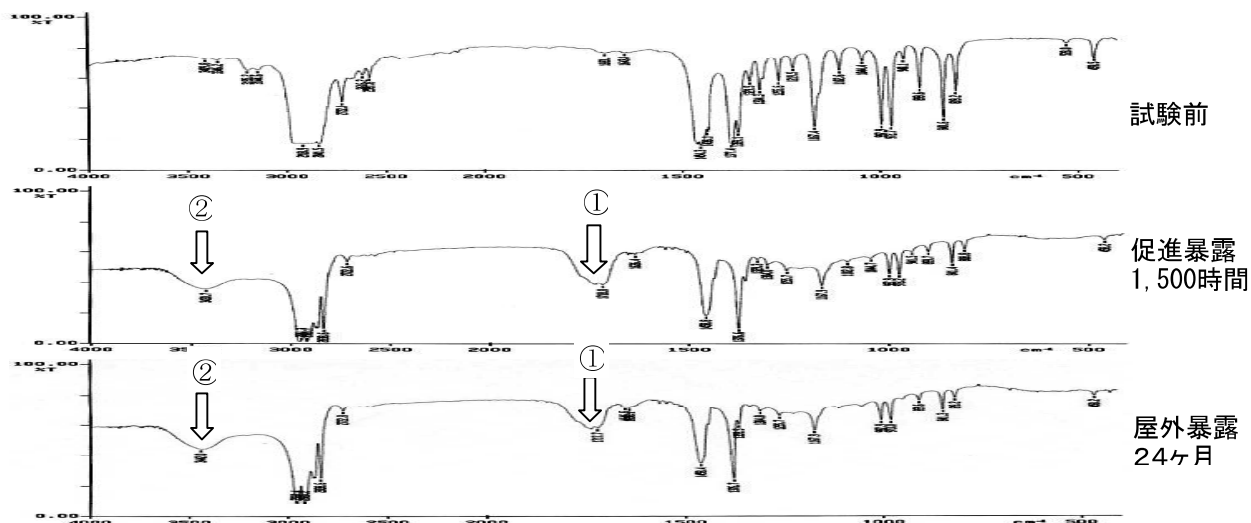


図10 ポリプロピレンの赤外分光分析結果

リプロピレンの白化と対応して、反射率が増加したと思われる。屋外暴露ではL*値は徐々に減少していく傾向であった。白化がまだ著しくなく、さらに汚れ等の付着によるものと思われる。

3.4 赤外分光分析

暴露試験前後の赤外分光分析結果をABS樹脂については図9に、ポリプロピレンについては図10に示す。

ABS樹脂の場合は、いずれの暴露においても試験後に $1,700\text{ cm}^{-1}$ 付近(図中の矢印①)と $3,300\text{ cm}^{-1}$ 付近(図中の矢印②)に吸収ピークが現れる。 $1,700\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収はカルボニル基

($\text{C}=\text{O}$) によるものと思われるが、これはポリプロピレンが酸化した結果である。また、 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収は水酸基によるものと思われる、水分の吸収を含む水酸基の結合である。

ポリプロピレンの場合も、ABS樹脂と同様にいずれの暴露においても試験後に $1,700\text{ cm}^{-1}$ 付近と $3,300\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収ピークが現れる。

以上の結果から、ABS樹脂もポリプロピレンも、その劣化の過程に酸化反応と水分が影響していることがわかった。また、それぞれの吸収強度を測定することで、劣化の指標として利用することができる可能性がある。

4. おわりに

今回の試験結果では、暴露時間と最大引張荷重及び試験温度との関係は予め想定したものとは異なり、劣化の予測はできなかった。予測のためには、多くの機関のデータを検討し、何らかの補正を考える必要がある。また、これらの高分子が構造的または化学的に変化していく機構を解明することにより、より正確な予測も可能になると思われる。

2年間の屋外暴露試験が終了し、各機関における評価試験の結果を北海道立工業試験場などの

幹事機関が取りまとめている。今年秋の高分子分科会において、結果が報告される予定である。今後、これらのデータを活用し、技術指導等に役立てる計画である。

高温引張試験機の使用についてご協力をいただいた東葛テクノプラザの城之内研究員に謝意を表します。

参考文献

- ・コカミナルセンシング(株)：色を読む話(2003)