

汎用プラスチック材料の寿命評価に関する研究^{*1}

—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^{*2}・三井由香里^{*3}・上條 幹人^{*4}・大武 義人^{*2}

渡辺 勝^{*3}・柳本 洋一^{*3}・古屋 武雅^{*4}

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

光と熱による劣化について相乗的なダメージを把握することを目的とし、汎用プラスチックであるポリプロピレンに、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、熱的物性の変化は示差走査熱量計 (DSC) で、分子構造的な変化は赤外分光光度計 (FT-IR) で、分子量の変化はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で、機械的強度の変化は引張り試験で評価した結果、光・熱単独で作用した場合に比べ、光と熱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。

1. 緒 言

プラスチックなどの高分子材料は様々な分野で使用されているが、製造物責任法 (PL法) やプラスチック類のリサイクル化により、製品の品質保証と安全性が厳しく求められてきており、使用時の劣化寿命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、企業からの耐久性評価に関する技術相談も増加してきている。

事実、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低いなど種々の重要な問題点が指摘されている。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、光と熱の複合劣化に関する研究は少なく、この分野の研究は今後の大きな課題であるといえる。また、地球環境の悪化による温度上昇も懸念され、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、光と熱による劣化について相乗的なダメージを把握することを目的とし、今後の新材料開発や、品質管理に役立てる。今年度は汎用プラスチックとして様々な分野で使用されているポリプロピレンを調達し、促進劣化試験により光と熱の影響を検討した。

2. 実験方法

2-1 試験片の作製

使用したポリプロピレン樹脂は、IDEMITSU PP (出光石油化学製) の射出グレード (日用品用) である。射出成型およびホットプレスにより、図1に示す試験片を作製した。

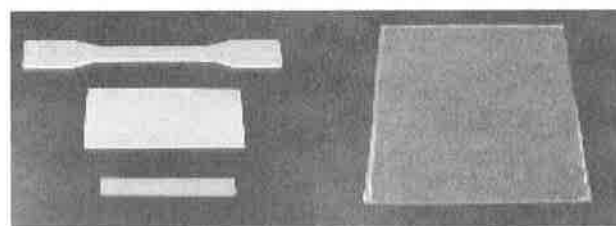


図1 作製した試験片

2-2 促進劣化試験

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 (スガ試験機 WEL-SUN-IIC (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℃ のもとで光照射し、温度による劣化の違いをみた。また、熱のみの影響をみるため、80℃で光照射無しでの条件も加えた。

*1 産学官共同研究促進事業

*2 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)

*3 ㈱ミナミ製作所 (甲府市砂田町)

*4 ㈱フルヤ技研 (高根町上黒沢)



図2 サンシャイン・ウェザーメーター

2-3 劣化評価

劣化評価は、①表面観察（目視およびSEM）、②酸化開始温度（DSC分析）、③分子構造の変化（FT-IR分析）、④分子量および分子量分布（GPC測定）、⑤強度試験（引張試験）により行った。

なお、①～④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. 実験結果および考察

3-1 試験片の外観

図3に促進劣化試験後の試験片（シート）の外観の変化を示す。シート状の試験片は表面だけでなく内部まで劣化している様子が見られた。

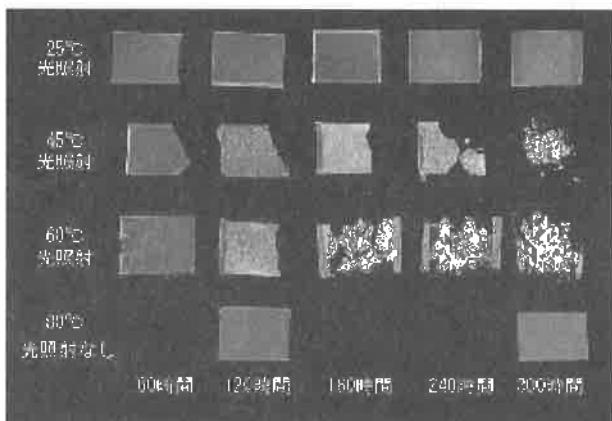


図3 試験片（シート）の変化

(1) 光のみの場合（25°C光照射）

240時間後にクラックが発生し始め、その後徐々に成長拡大していった。

(2) 熱のみの場合（80°C光照射なし）

300時間後においてもクラックの発生は認められないうが、若干黄色に変色する様子を示した。

(3) 光と熱の複合の場合（45°C・60°C光照射）

45°Cでは約90時間、60°Cでは約45時間でクラックが発生、同時に黄色に変化した。光のみ、熱のみと比べ、著しい劣化現象を示すことが判明した。

以上の結果より次の事項が云える。

- ①光のみ、熱のみの劣化進行状況を比較すると、熱によるダメージより、光によるダメージがはるかに大きい。
- ②光と熱を合わせた複合劣化では、光のみよりはるかに大きいダメージが発生することが判明した。
- ③光照射中の温度が高くなればなるほど、劣化現象は著しくなる結果が得られた。

300時間後の試験片（ダンベル）の外観を図4に示す。こちらの試験片もシートと同様の傾向を示した。また、劣化シクラックの入った試験片は弾性が消滅し、非常に脆くなった。

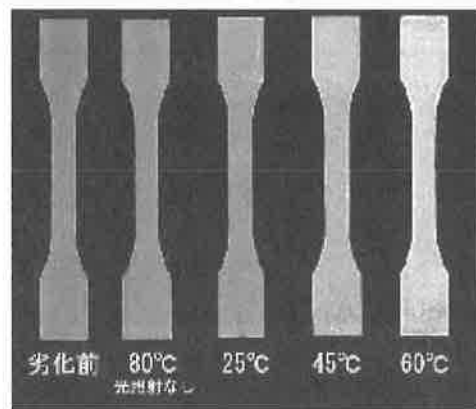


図4 試験片（ダンベル）

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。

(1) 光のみの場合（25°C光照射）

大きなクラックの周辺部では、多数の細かいクラックが発生していた。

(2) 熱のみの場合（80°C光照射なし）

劣化前の試験片と同様、表面にはクラックは認められず、滑らかであった。

(3) 光と熱の複合の場合（45°C・60°C光照射）

25°Cで光照射した場合と同じく、大きなクラックの周辺部では多数の細かいクラックの発生が見られ、また表面は非常に粗くなっていた。

光照射により多くのクラックが発生し、試験温度が高くなるほど、細かいクラックが増え、表面は粗くなる結果となった。

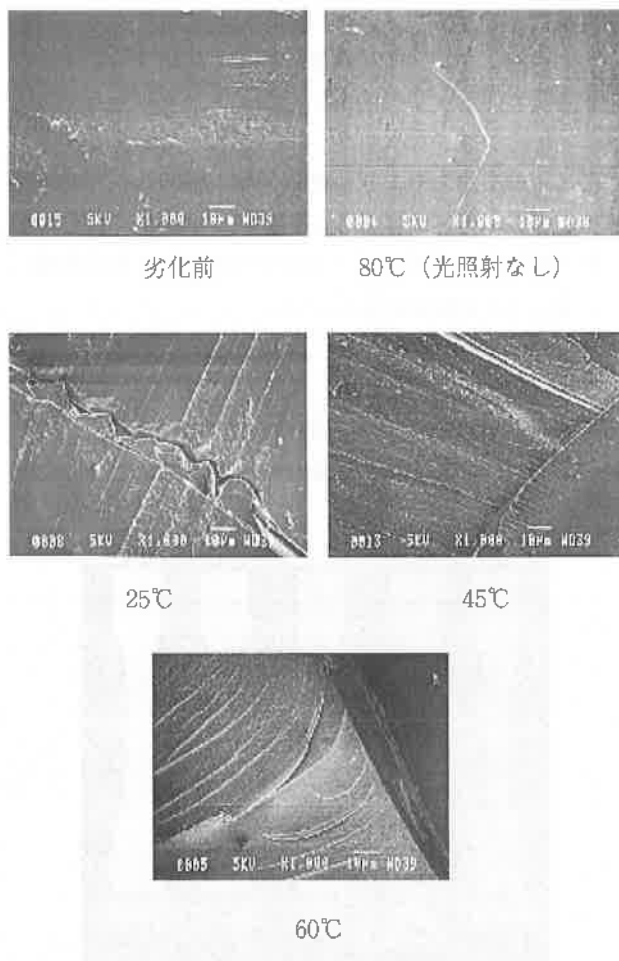


図5 電子顕微鏡写真(1000倍)

3-2 機械的強度

実際の製品においては機械的特性が重要である。そこで、引張試験により機械的強度を測定した。それぞれの温度における300時間経過後の試験片により引張試験を行った。

(1) 光のみの場合(25°C光照射)

最大荷重は劣化前の試験片とほとんど差はなかった。しかし、最大伸びは大きく低下していた。

(2) 熱のみの場合(80°C光照射なし)

光の場合と同様、最大荷重は劣化前とほとんど差はなかったが、伸びは大きく低下した。

(2) 光と熱の複合の場合(45°C・60°C光照射)

45°Cでは最大荷重に大きな差はなかったが、60°Cでは大きく低下した。伸びは、雰囲気温度が高いほど低下した。

この結果、促進劣化条件が厳しい60°C光照射の条件では、最大荷重・伸びとも大きく低下したが、それ以外の条件で大きな差はみられなかった。これは、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。また、光・熱単独では劣化の進行が遅い試料も、光と熱が同時に加われば、相乗効果で劣化の進行が著しく早くなることが確認された。

表1 引張試験結果

	最大荷重 (N)	最大伸び (mm)
劣化前	1160	115
80°C (光照射なし)	1180	20
25°C	1170	23
45°C	1100	17
60°C	460	5

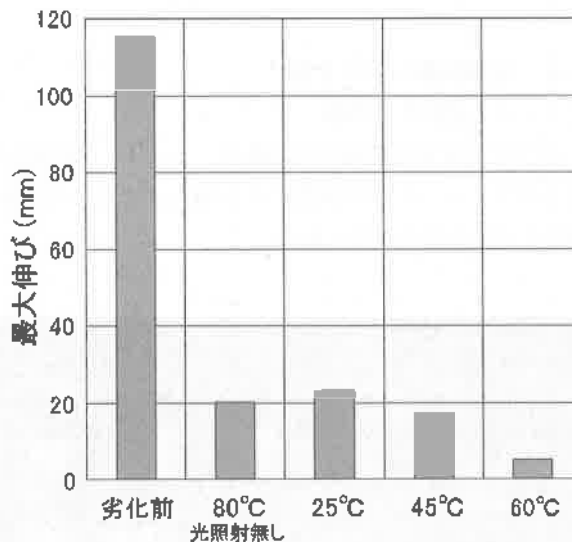


図6 最大伸び

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。DSCによる分析はポリプロピレンのようなポリオレフィン系の材料において、酸化初期段階の評価に有効であることが知られている。酸化初期段階では、熱に不安定な過酸化物(R-O-O)が生成するため、酸化開始温度は劣化にともない低下する。

(1) 光のみの場合(25°C光照射)

試験片の酸化開始温度は、60時間まで急激に低下し、以降は緩やかに低下した。

(2) 熱のみの場合(80°C光照射なし)

光照射した場合と比べ、酸化開始温度は非常に緩やかに低下した。

(3) 光と熱の複合の場合 (45℃・60℃照射)

45℃, 60℃共, 酸化開始温度は急激に低下した. 60℃の試験片は120時間以降, ほぼ一定値となった. これは, 生成した過酸化物が試料中で飽和したため, 一定値以上, 酸化開始温度は低下しなかったと考えられる.

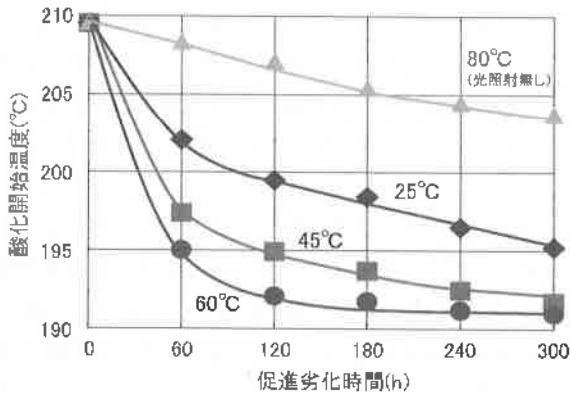


図7 酸化開始温度

この結果から, 光照射した場合, 酸化開始温度は急激に低下することが分かった. さらに熱が加わることにより, 酸化開始温度はより大きく低下する. 一方, 熱のみの場合, 緩やかに低下した.

また, 酸化開始温度の測定は, 劣化の速度が遅い場合や, 劣化初期の評価には有効である. しかし, ある程度劣化が進行した試料に対しては差異が認め難くなり, 他の方法による評価を検討する必要があると考えられる.

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. (図8, 図9)

(1) 光のみの場合 (25℃照射)

約180時間後に, 1700cm⁻¹付近のカルボニル基による吸収ピークが観察された. 以降, カルボニル基の吸収強度は大きくなっていった.

(2) 熱のみの場合 (80℃照射なし)

光の場合と同様, カルボニル基の吸収ピークは約240時間後に現れた. したがって, 熱は光より劣化速度が遅いことが判明した. これは3-3の項で述べた酸化開始温度の結果と一致する.

(3) 光と熱の複合の場合 (45℃・60℃照射)

カルボニル基の吸収ピークは, 60時間後には大きく現れていた. 60時間以降, カルボニル基の吸収強度は緩やかに増加し, 著しい劣化現象を示した.

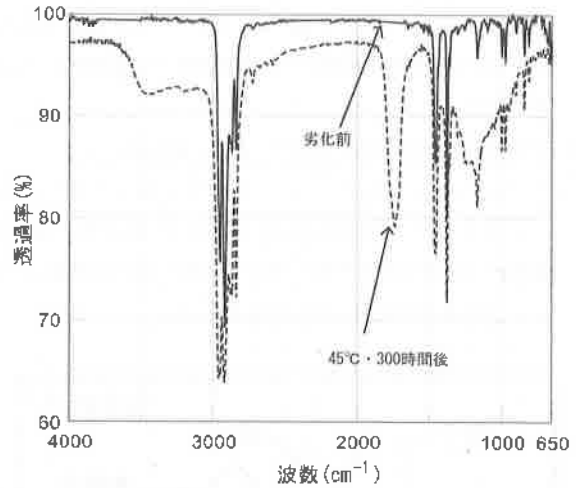


図8 赤外吸収スペクトル

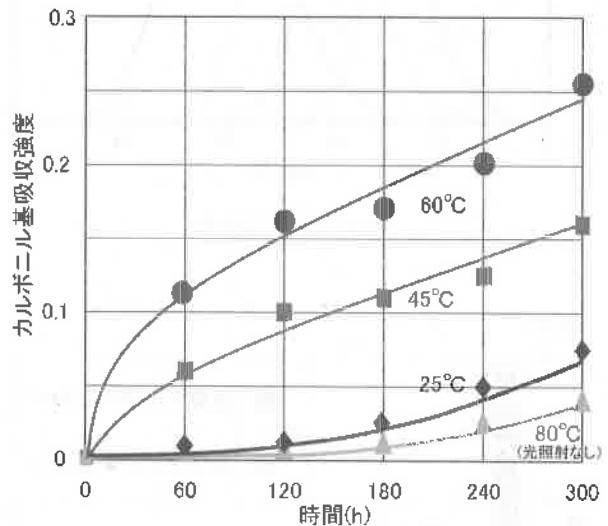


図9 カルボニル基吸収強度の変化

また, 雰囲気温度が高いほど吸収強度は大きく, 時間の経過により大きくなる傾向が見られた.

光・熱が単独で作用した場合, カルボニル基の吸収強度の増加は緩やかであった. これに対し, 光と熱が同時に作用した場合, カルボニル基の吸収強度は急激に増加した後, 緩やかな増加になった. 同時に作用することにより, カルボニル基の増加は促進されることが分かった.

3-5 分子量測定

高分子材料は光や熱などにより分子鎖の切断が生じるため, 分子量分布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. ポリプロピレンなどのポリオレフィン類は溶剤に溶解しにくいいため, 高温GPCにより測定した.

図10に300時間経過後の分子量分布を, 図11に分子量の変化を示す.

(1) 光のみの場合 (25°C光照射)

分子量分布は、低分子側へシフトした。重量平均分子量は、120時後53,000、300時間後では29,200 へと低下した。

(2) 光と熱の複合の場合 (45°C・60°C光照射)

光のみの場合と比べ、分子量分布は低分子側へ大きくシフトした。120時間後では45°C-26,000、60°C-18,700、300時間後では、45°C-8,500、60°C-3,900となり、光のみと比較し大きく減少した。

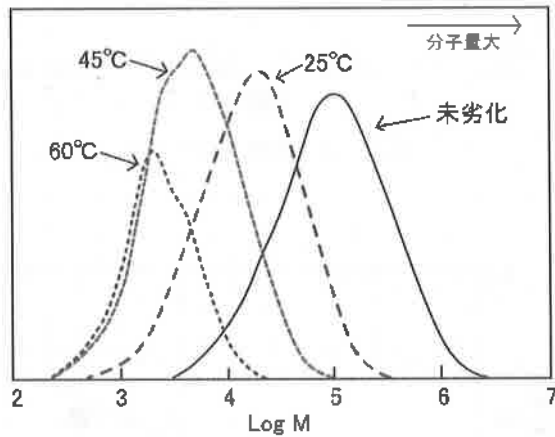


図10 分子量分布

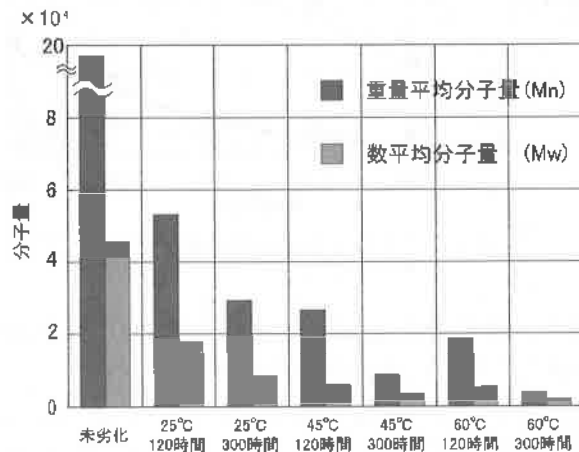


図11 分子量の変化

劣化前の試験片の重量平均分子量は190,600であった。光のみでも分子量は大きく低下したが、雰囲気温度を高くすることにより、分子量はさらに大きく低下した。

分子鎖の切断は温度の影響を受けることが示され、分子量の変化が大きく現れる劣化の初期の評価に有効であることが分かった。

4. 結 言

汎用プラスチックとして代表的なポリプロピレンを対象に光と熱の影響を検討した。それぞれが単独で作用した場合と比べ、光と熱が同時に作用した複合劣化の場合には、クラックの発生や引張強度・分子量の低下など、劣化が著しく進行し、相乗効果が確認された。

プラスチック成形品を使用する場合、光のみが照射されることはまずありえず、通常は同時に熱も加わる。例えば、車のフロントでは夏期になると軽く90°Cを超える。したがって、光劣化は同時に熱を考慮しなければならない。

今後は、プラスチック材料としてポリプロピレンの他に、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (ABS)、ポリカーボネート (PC) を加え、促進劣化試験と同時に屋外暴露試験を行い、実際の劣化状態との相関を検討していく。

参考文献

- 1) 大澤善次郎, 成澤郁夫 監修: 高分子の寿命予測と長寿命化技術 (エヌ・ティー・エス)
- 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)
- 3) 大澤善次郎: 高分子の光安定化技術 (シーエムシー)