

プラスチック材料の耐光性評価に関する研究（第2報）

尾形正岐・望月陽介・勝又信行・石黒輝雄・八代浩二・阿部治・山田博之

Study on Evaluation Method for Light Resistance of Plastic Materials (2nd Report)

Masaki OGATA, Yosuke MOCHIZUKI, Nobuyuki KATSUMATA, Teruo ISHIGURO, Koji YATSUSHIRO, Osamu ABE
and Hiroyuki YAMADA

要 約

屋外暴露試験を基準としたときの、キセノンランプ式耐光性試験機およびメタルハイドランプ式耐光性試験による試験の促進倍率、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。1年間の屋外暴露を行った場合の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）の試験片の表面観察結果、色差測定結果、衝撃強度測定結果、カルボニルインデックス計算結果をキセノンランプ式耐光性試験機およびメタルハイドランプ式耐光性試験により試験を行った場合の結果と比較した。その結果、劣化や変色の機構はプラスチックの材質により異なり、1年間の屋外暴露を基準とした場合、評価項目により促進倍率は異なることが分かった。

1. 緒 言

プラスチックは我々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。一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といった促進倍率に関する相談である。もう一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。今年度はキセノンランプ式耐光性試験機とメタルハイドランプ式耐光性試験機（超促進耐光性試験機）により実験を行い、屋外暴露による実験結果と比較した。そして、各種耐光性試験機の促進倍率を推定し、変色や劣化の機構について考察した。本研究においては、促進倍率を推定するにあたり、屋外暴露の紫外線照度を 10 W/m^2 と仮

定している。紫外線照度から屋外暴露時間に相当する照射時間を計算し、見当をつけた。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な例であるABS、PP、PCを採りあげた。

2. 実験方法

2-1 屋外暴露

ABS、PP、PCの試験片に対し、富士技術支援センター屋上で屋外暴露を行った。

2-2 キセノンランプ式耐光性試験機による紫外線照射

キセノンランプ式耐光性試験機（Q-Lab社製Xe-1-BC）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 60 W/m^2 、ブラックパネル温度 63°C で照射のみとした。図表では、キセノンと表記する。

2-3 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% で照射のみとした。図表では、メタハラと表記する。

2-4 電子顕微鏡による表面観察および破断面観察

試験片の照射面を電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製SU3500）で観察した。ABS試験片に関し

ては衝撃試験後の破断面を観察した。また、PP 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差測定

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。

2-6 衝撃試験

長さ 80 mm, 幅 10 mm, 厚さ 3 mm の ABS 試験片に対し衝撃試験機（（株）東洋精機製作所製 デジタル衝撃試験機 DG-CB）で試験を行い、シャルピー衝撃強さを求めた。試験片はノッチなし試験片、公称振り子のエネルギーは 4 J とし、室温で試験を行った。試験片は 5 本測定し、平均値を計算した。

2-7 赤外線分光光度計による表面分析

PP試験片表面を赤外線分光光度計（日本分光（株）製 FT/IR-6100）により分析し、カルボニルインデックス (Carbonyl index:CI) を計算した。分析はATRユニットを用い、各試料5点分析を行い、平均値を算出した。カルボニルインデックスは、 1715 cm^{-1} 付近のケトン吸光度を 1458 cm^{-1} 付近のCH変角振動の吸光度で除算した値である。紫外線照射により表面が酸化され、分子切断が生じると同時に生成するカルボニル基の量を相対的に評価する指標である。

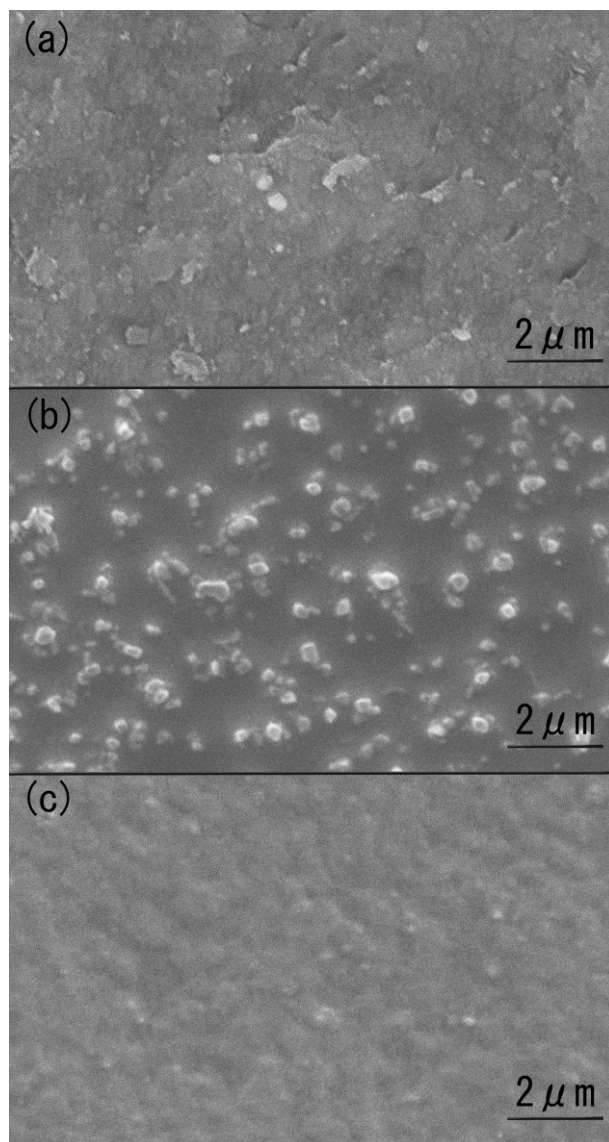
3. 結果

3-1 ABS 試験片の SEM 観察結果

図 1 に ABS 試験片の屋外暴露を行った面および各種耐光性試験機により照射を行った面の SEM 観察結果を示した。(a)が屋外暴露 1 年の場合、(b)がキセノンランプ式耐光性試験機で 1500 時間照射した場合、(c)が超促進耐光性試験機で 50 時間照射した場合である。キセノンランプ式耐光性試験機で照射した場合および超促進耐光性試験機で照射した場合には表面に粒状の突起が見られたが、屋外暴露を行った場合には見られなかった。

3-2 PP 試験片の SEM 観察結果

図 2 に PP 試験片の屋外暴露を行った面および各種耐

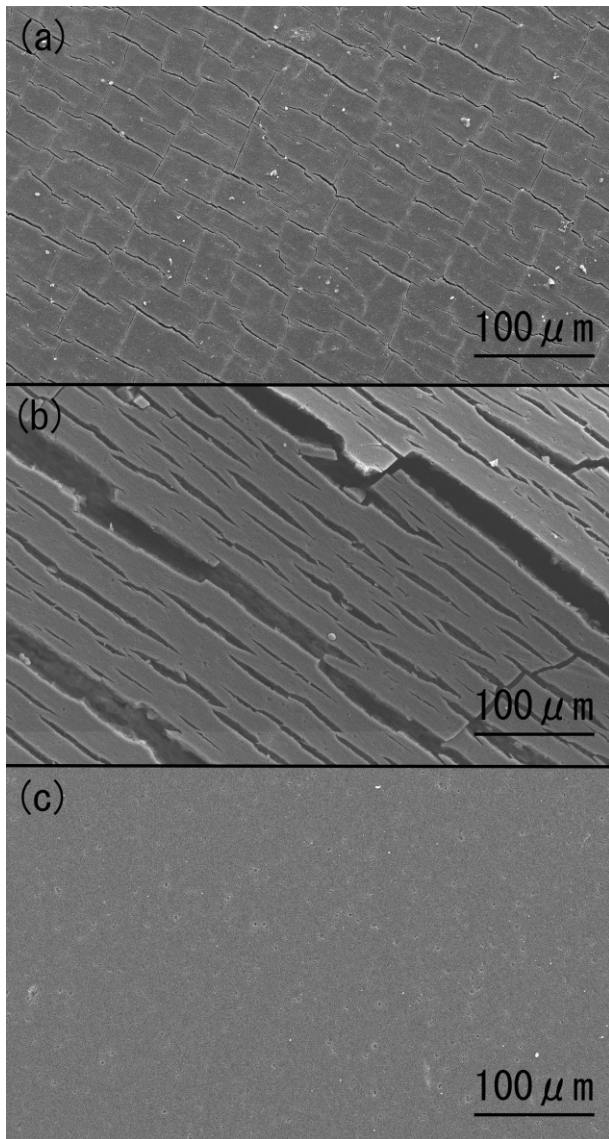


(a)屋外暴露 1 年, (b)キセノン 1500 時間照射,
(c)メタハラ 50 時間照射

図 1 ABS 試験片の SEM 観察結果

光性試験機により照射を行った面の SEM 観察結果を示した。(a)が屋外暴露 1 年の場合、(b)がキセノンランプ式耐光性試験機で 1500 時間照射した場合、(c)が超促進耐光性試験機で 50 時間照射した場合である。屋外暴露を行った場合およびキセノンランプ式耐光性試験機で照射を行った場合には筋状の溝が見られ、特にキセノンランプ式耐光性試験機により照射を行った場合の溝の深さは深かった。しかし、超促進耐光性試験機により照射を行った場合は筋状の溝がほとんど見られなかった。

紫外線照度から換算すると、屋外暴露 1 年 (8760 時間) は、紫外線照度 60 W/m^2 のキセノンランプ式耐光性試験機による照射では $1/6 (=10/60)$ の約 1460 時間に相当し、紫外線照度 1500 W/m^2 の超促進耐光性試験機では $1/150 (=10/1500)$ の約 58 時間の照射に相当する。SEM



(a)屋外暴露1年, (b)キセノン1500時間照射,
(c)メタハラ50時間照射

図2 PP試験片のSEM観察結果

による観察では、ABS試験片、PP試験片ともに各種耐光性試験機による照射の結果と屋外暴露の結果は異なっていた。

3-3 ABS試験片の色差測定結果

図3に屋外暴露、キセノンランプ式耐光性試験機による照射、超促進耐光性試験機による照射を行ったABS試験片の色差測定結果を示した。屋外暴露は1年半、キセノンランプ式耐光性試験機による照射は3000時間、超促進耐光性試験機による照射は200時間行った。時間軸は、紫外線照度を10 W/m²と仮定し、紫外線照度の比から屋外暴露時間に換算している。たとえば、屋外暴露1年(8760時間)は、紫外線照度60 W/m²のキセノンランプ式耐光性試験機による照射では1/6(=10/60)の約1460時間に相当し、紫外線照度1500 W/m²の超促進耐

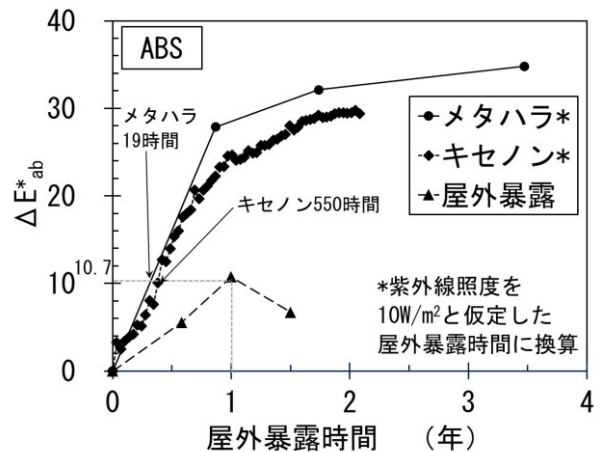


図3 ABS試験片の色差測定結果

光性試験機では1/150(=10/1500)の約58時間の照射に相当するとしている。

図3から、ABSでは屋外暴露を1年行った場合の色差(10.7)に相当する照射時間は、キセノンランプ式耐光性試験機では約550時間、超促進耐光性試験機では約19時間と推定される。

3-4 PP試験片の色差測定結果

図4に屋外暴露、キセノンランプ式耐光性試験機による照射、超促進耐光性試験機による照射を行ったPP試験片の色差測定結果を示した。屋外暴露は1年半、キセノンランプ式耐光性試験機による照射は2100時間、超促進耐光性試験機による照射は200時間行った。時間軸は、3-3節のABS試験片の場合と同様である。キセノンランプ式耐光性試験機による照射では2100時間の照射を行ったところ、試験片が断裂して崩れた。

図4から、PPでは屋外暴露を1年行った場合の色差(0.8)に相当する照射時間は、キセノンランプ式耐光性試験機では約50時間、超促進耐光性試験機では約26時間と推定される。

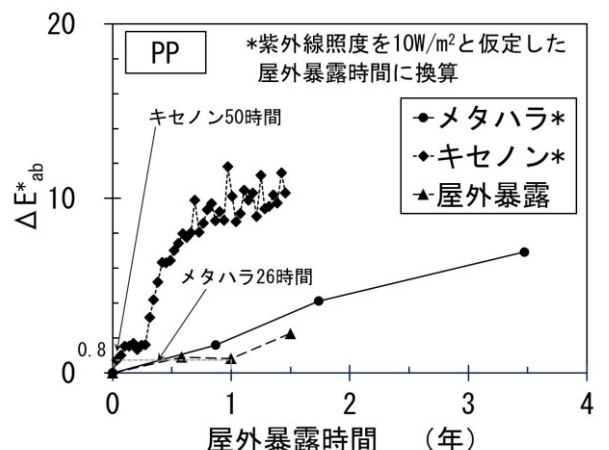


図4 PP試験片の色差測定結果

3-5 PC 試験片の色差測定結果

図5に屋外暴露，キセノンランプ式耐光性試験機による照射，超促進耐光性試験機による照射を行ったPC試験片の色差測定結果を示した。屋外暴露は1年半，キセノンランプ式耐光性試験機による照射は3000時間，超促進耐光性試験機による照射は200時間行った。

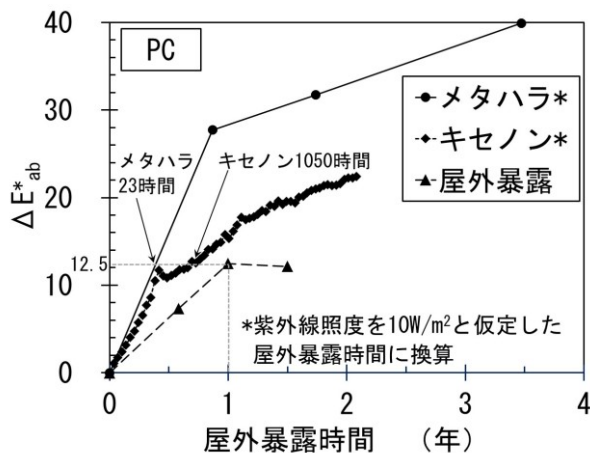


図5 PC試験片の色差測定結果

図5から，PCでは屋外暴露を1年行った場合の色差(12.5)に相当する照射時間は，キセノンランプ式耐光性試験機では約1050時間，超促進耐光性試験機では約23時間と推定される。

3-6 色差から推定した屋外暴露1年に相当する照射時間

3-3節から3-5節で推定した，屋外暴露を1年行った場合と同程度の色差になる照射時間を表1にまとめた。

表1 屋外暴露1年と同程度の色差になる照射時間

	キセノン	メタハラ
ABS	約550時間	約19時間
PP	約50時間	約26時間
PC	約1050時間	約23時間

3-7 衝撃強度測定結果

図6に，屋外暴露，キセノンランプ式耐光性試験機による照射，超促進耐光性試験機による照射を行ったABS試験片の衝撃強度結果を示した。時間軸は，3-3節で述べた色差測定結果の場合と同様である。

3-8 衝撃強度から推定した屋外暴露1年に相当する照射時間

図6から，屋外暴露を1年行った場合と同程度の衝撃

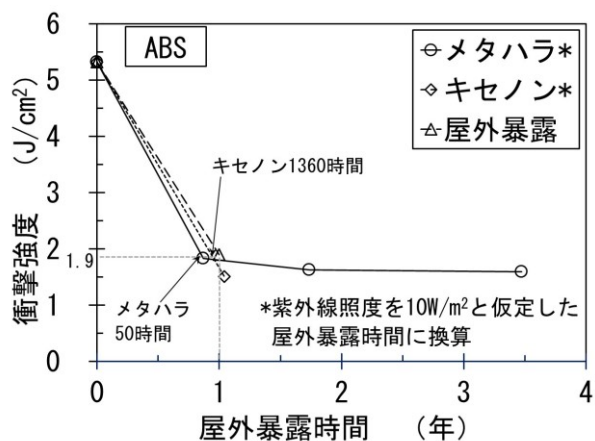
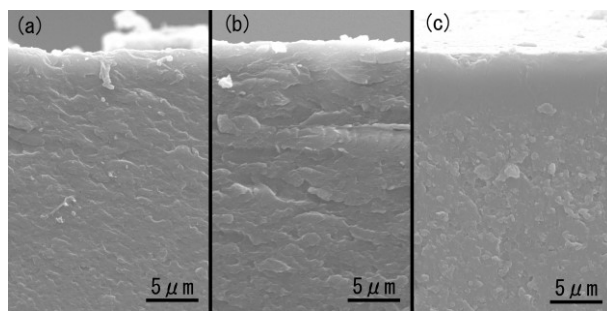


図6 ABS試験片の衝撃強度測定結果

強度(1.9 J/cm²)になる照射時間を推定した。ABS試験片の場合，キセノンランプ式耐光性試験機で約1360時間，超促進耐光性試験機では約50時間と推定される。

3-9 ABS試験片の衝撃試験破面

図7にABS試験片の衝撃試験破面をSEMで観察した結果を示した。(a)が屋外暴露1年の場合，(b)がキセノンランプ式耐光性試験機で1500時間照射した場合，(c)が超促進耐光性試験機で50時間照射した場合である。屋外暴露を1年行った試験片の衝撃破面は照射面から2μm程度の深さまで平滑な領域が見られ，それより深い領域は縞状の破面となっていた。キセノンランプ式耐光性試験機により1500時間の照射を行った試験片の衝撃破面は照射面から3μm程度の深さまで平滑な領域が見られ，それより深い領域は縞状の破面となっていた。それに対し，超促進耐光性試験機により50時間の照射を行ったABS試験片の衝撃破面には照射面から6μm程度の深さまで平滑な領域が見られ，それより深い領域には粒子状のものが見られた。



(a)屋外暴露1年，(b)キセノン1500時間照射，
(c)メタハラ50時間照射

図7 ABS試験片の衝撃試験破面SEM観察結果

3-10 カルボニルインデックス計算結果

図8に、屋外暴露、キセノンランプ式耐光性試験機による照射、超促進耐光性試験機による照射を行ったPP試験片の赤外分光スペクトルを示した。未照射の試料に比べ、屋外暴露や各種耐光性試験機により照射を行った試験片のスペクトルは、 1715 cm^{-1} 付近の吸光度が強くなっていた。

図9に屋外暴露、キセノンランプ式耐光性試験機による照射、超促進耐光性試験機による照射を行ったPP試験片のカルボニルインデックス計算結果を示した。時間軸は、3-3節で述べた色差測定結果の場合と同様である。

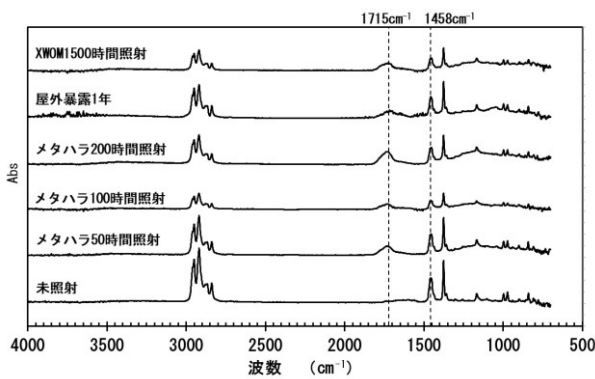


図8 PP試験片の赤外分光スペクトル

3-11 カルボニルインデックスから推定した屋外暴露1年に相当する照射時間

図9から、屋外暴露を1年行った場合と同程度のカルボニルインデックスになる照射時間を推定した。PP試験片の場合、キセノンランプ式耐光性試験機で約1020時間、超促進耐光性試験機では約43時間と推定される。

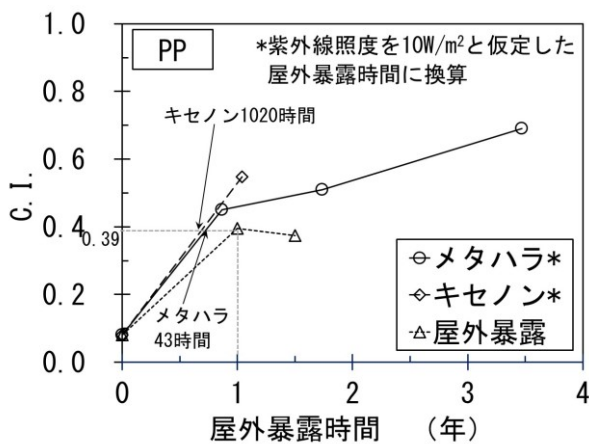


図9 PP試験片のC.I.計算結果

3-12 PP引張試験片の破面観察結果

PPの引張試験結果については昨年度の研究報告¹⁾で報告しているが、今年度は引張試験の破面をSEMで観察した。図10に超促進耐光性試験機により100時間照射を行った試験片に対し引張試験を行った場合の破面を示した。照射面だけでなく、反対側の面にも紫外線の照射による劣化でできたとみられる $120\ \mu\text{m}$ 程度の層が見られる。

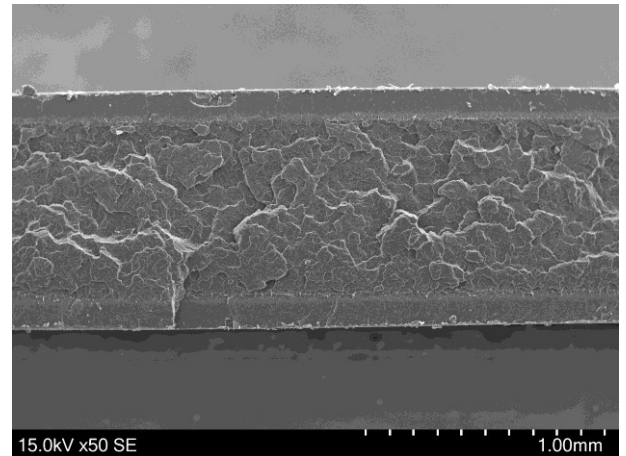


図10 PP引張試験破面SEM観察結果(図の上側が照射面)

3-13 屋外暴露1年と同程度になる照射時間の比較

3-6節ではABS, PP, PCについて、屋外暴露を1年行った場合と同程度の色差になる照射時間を推定した。3-8節ではABSについて、屋外暴露を1年行った場合と同程度の衝撃強度になる照射時間を推定した。3-11節ではPPについて、屋外暴露を1年行った場合と同程度のカルボニルインデックス(C.I.)になる照射時間を推定した。

表2に、材質ごと、評価項目ごとに、屋外暴露を1年行った場合と同程度になる照射時間をまとめた。

表2 屋外暴露1年と同程度になる照射時間

材質	評価項目	キセノン	メタハラ
ABS	色差	約550時間	約19時間
ABS	衝撃強度	約1360時間	約50時間
PP	色差	約50時間	約26時間
PP	C. I.	約1020時間	約43時間
PC	色差	約1050時間	約23時間
	紫外線照度	約1460時間	約58時間

屋外暴露を1年行った場合と比較して、キセノンランプ式耐光性試験機による照射を行った場合、超促進耐光性試験機による照射を行った場合、いずれの評価項目においても紫外線照度の比から推定される照射時間（それぞれ約1460時間、約58時間）よりも短くなっていった。ABSについて、衝撃強度から推定した場合には比較的近い紫外線照度の比から推定される照射時間に近い時間となった。しかし、PPについて、色差から推定した場合には大きく異なる結果となった。

4. 考 察

4-1 色差から推定した各種耐光性試験機の促進倍率について

本研究では、屋外暴露を基準として、キセノンランプ式耐光性試験機と超促進耐候性試験機による照射の促進倍率を推定している。紫外線照度から換算すると、屋外暴露1年は、紫外線照度 60 W/m^2 のキセノンランプ式耐光性試験機による照射で約1460時間に相当し、紫外線照度 1500 W/m^2 の超促進耐光性試験機で約58時間の照射に相当する。3-6節では、色差から、屋外暴露1年に相当する各種耐光性試験機の照射時間を推定したが、ABS、PP、PCともに上記紫外線照度の比から計算した照射時間とは異なっていた。ABS、PP、PCともにキセノンランプ式耐光性試験機による照射を行った場合においても超促進耐光性試験機による照射を行った場合でも紫外線照度の比から計算した照射時間より短くなっていった。これは色差を評価の指標とした場合には促進倍率が高く見積もられることとなる。

山野井²⁾は、各種プラスチックの光による変色の機構を、分子構造の変化や添加剤等の分解による着色物質の生成の点から考察している。ABS樹脂の光変色は、ポリブタジエン部分で生成したラジカル種が、ポリスチレン部分の酸化を誘起し、その結果生じた着色物質に由来するとしている。PPに添加されるフェノール系酸化防止剤は二級アミンの光安定剤と共存する場合には変色を誘発するとしている。また、PCは加水分解するとビスフェノールAが生成し、ビスフェノールAからはイソプロペニルフェノールが生成する。さらにイソプロペニルフェノールが酸化するとPCの熱変色の主因となる物質が生成すると考察している。

色差を評価の指標とした場合に、各種耐光性試験機による照射の促進倍率が高く見積もられることとなる原因は次のように考えられる。プラスチックは、紫外線の照射により、表面に着色物質が生成する。屋外暴露では、生成した着色物質は降雨や結露により表面から除去される。その結果、照射のみの条件で耐光性試験機により同

程度の紫外線を照射したプラスチックの色差に比べて値が小さくなる。このため、プラスチックの変色を予測する際、特に屋外暴露を行って色差を指標とする場合には注意が必要である。

4-2 紫外線照射がABSの分子構造に及ぼす影響について

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³⁾、ポリブタジエン（グラフト重合したブタジエン）の一部は結合が切れ、小さい分子となる。

3-9節では、超促進耐光性試験機により50時間の照射を行ったABS試験片の衝撃破面には照射面から $6 \mu\text{m}$ 程度の深さまで平滑な領域が見られ、それより深い領域には粒子状のものが見られることを述べた。表面付近に見られた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、粒子状のものはポリブタジエン粒子またはそれが抜き出された後に生じた空孔であると考えられる⁴⁾。屋外暴露を1年行った試験片の衝撃破面は、照射面から $2 \mu\text{m}$ 程度の深さまで平滑な領域が見られ、それより深い領域は縞状の破面となっていた。キセノンランプ式耐光性試験機により1500時間の照射を行った試験片の衝撃破面は照射面から $3 \mu\text{m}$ 程度の深さまで平滑な領域が見られ、それより深い領域は縞状の破面となっていた。超促進耐光性試験機により照射される紫外線はキセノンランプ式耐光性試験機や屋外暴露によって照射される紫外線よりも深い領域まで影響を及ぼしていると考えられる。

4-3 PPの紫外線による劣化の機構について

角岡⁴⁾は、PPやPEは紫外線を吸収しないが、成形品中に導入された微量のヒドロペルオキシドやカルボニル基あるいは重合あるいは成形の際に導入される金属などが光反応を開始させ、劣化を進行させるとしている。3-12節では、引張試験片の破面をSEMで観察したところ、照射面だけでなく、反対側の面にも劣化でできたとみられる $120 \mu\text{m}$ 程度の層が見られたことを述べた。これらのことから、PPは紫外線を透過しやすく、空気と触れている試料の表面では光反応が進行し、劣化が進んでいると考えられる。照射面の反対側はステンレス製の試料台であり、PPを透過した紫外線が反射し、劣化が進んでいると考えられる。

5. 結 言

耐光性試験により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。今年度は屋外暴露を1年行った場合、キセノンランプ式耐光性

試験機による照射を 1500 時間行った場合、超促進耐光性試験機による照射を 50 時間行った場合の SEM 観察結果、色差測定結果、カルボニルインデックス計算結果、衝撃試験測定結果を比較した。これらの結果から、紫外線照射によるプラスチックの変色や劣化の機構が推定でき、各種耐光性試験機の促進倍率を推定できた。そして、1 年間の屋外暴露を基準とした場合、評価項目により促進倍率は異なることが分かった。

今後は、屋外暴露した試験片と各種耐光性試験機により照射した試験片についての SEM 観察、色差測定、カルボニルインデックス計算、衝撃試験測定等を引き続き行い、屋外暴露を 2 年から 3 年程度行った場合のデータを蓄積する予定である。

参考文献

- 1) 尾形正岐・長田和真・阿部治・石黒輝雄・山田博之・八代浩二：プラスチック材料の耐光性評価に関する研究，山梨県産業技術センター研究報告，No.2, pp.135-140 (2019)
- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) 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)