

ポリカーボネートの劣化に関する総合的解析(1)

村上小枝子（化学技術部 バイオ技術グループ）

田中聡美（化学技術部 環境安全グループ）

津留崎恭一、熊谷賢一、武田理香、羽田孔明、松尾涼子（化学技術部 材料化学グループ）

長沼康弘（機械・材料技術部 解析評価グループ）

1. はじめに

プラスチックは、軽量性、易加工性、低コストをはじめとする優位性から、ますますその適用範囲が拡大している。一方で光・熱・水などの環境因子によるプラスチックの劣化は避けられない。

プラスチックの劣化に関する相談は当所においても数多く寄せられている。劣化原因の究明においては、適切な評価・診断手法を総合的に提案・実施し、原因究明につながる情報を迅速に提供することが求められている。

本研究では、プラスチックの劣化について、種々の評価法を組み合わせ、総合的に解析することを目的とした。対象とするプラスチック材料としては、透明性、耐衝撃性、耐熱性に優れ、エンジニアリングプラスチックとして広範囲な分野で使用されるポリカーボネート（PC）を選択した。促進耐候性試験により劣化させたPCについて、力学特性、光学特性、ならびに、化学構造を分析評価し、それらの相関について検討した。

2. 実験

2.1 試料

PCは、三菱ガス化学（株）から提供された、ユーピロン・フィルム FS-2000（厚さ 100 μm ）をそのまま用いた。引張試験には JIS K 6251 引張 2 号形ダンベル試験片、それ以外の測定には幅 70 mm、長さ 150 mm の短冊試験片を作成し、使用した。

2.2 促進耐候性試験

試験には、低温サイクルキセノン・サンシャインロングライフウェザーメーター WEL-75XS-LHP-BEC（スガ試験機（株）製）を使用した。試験条件は、JIS K 7350-2-1995 に準拠し、放射照度 $60 \pm 3 \text{ W/m}^2$ （波長 300~400nm）、ブラックパネル温度 63°C 、1 サイクル 60 分間の照射時間中に 12 分間の水噴射を行った。暴露時間は、100、200、400、800 時間とした。

2.3 促進耐候性試験を行った試料の評価

力学特性については、ダンベル試験片を用いて、5565 型材料試験機（インストロンリミテッド製）により引張試験を行った。また、短冊試験片は分割し、以下の測定に供した。光学特性については、紫外可視分光光度計 UV-3100PC（（株）島津製作所製）により 200~800 nm の吸収スペクトルを測定した。化学構造については、フーリ

エ変換赤外分光光度計 FTIR-4100（日本分光（株）製）により表面数 μm の情報が得られる ATR 法を用いてスペクトルを測定することで評価した。また、走査型 X 光電子分光分析装置（XPS）PHI5000 VersaProbe II（アルバック・ファイ（株）製）により炭素の 1s 軌道の結合エネルギーを測定し、表面数 nm の化学構造についても評価した。

3. 結果と考察

図 1 に引張試験による暴露時間に伴う破断伸びの変化を示す。破断伸びは 100~200 h に大きく減少し、400 h でほぼ 0 となった。主鎖の切断などで分子量が減少し、100~200 h に急激に脆化が進んだと推察される。

図 2 に紫外可視吸収スペクトルの変化を示す。暴露時間に伴う 300~400 nm の吸光度上昇から、試料の黄変が認められた。PC は、紫外線照射により図 3 に示す光フリース転位と呼ばれる転位反応を起こし、このとき生成するフェニルサリチレートは 320 nm に、ジヒドロキシベンゾフェノン は 355 nm にそれぞれ吸収ピークを有することが報告されている。図 2 で観測された 300~400 nm の吸光度上昇はこれら転位生成物の増加に由来すると推察される。

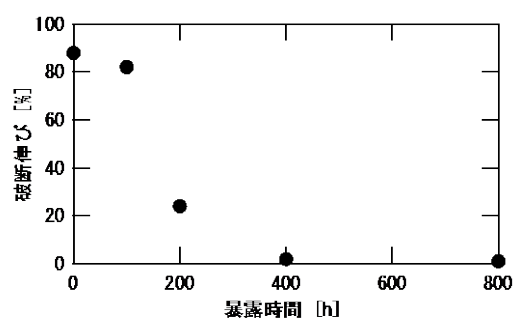


図 1. 暴露時間に伴う破断伸びの変化

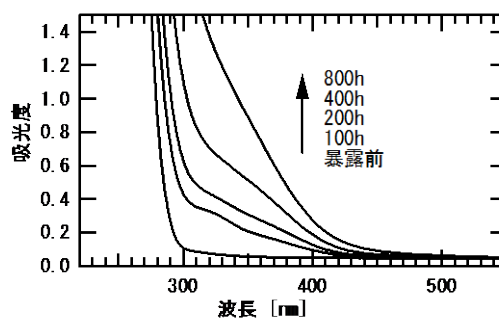


図 2. 暴露時間に伴う紫外可視吸収スペクトルの変化

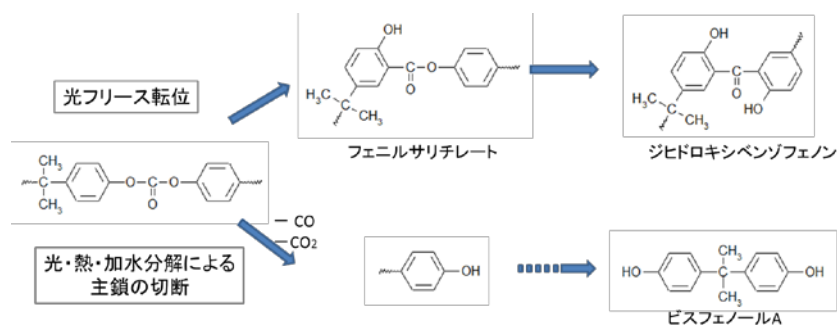


図3. 予測されるポリカーボネートの光・熱・酸化劣化反応¹⁾

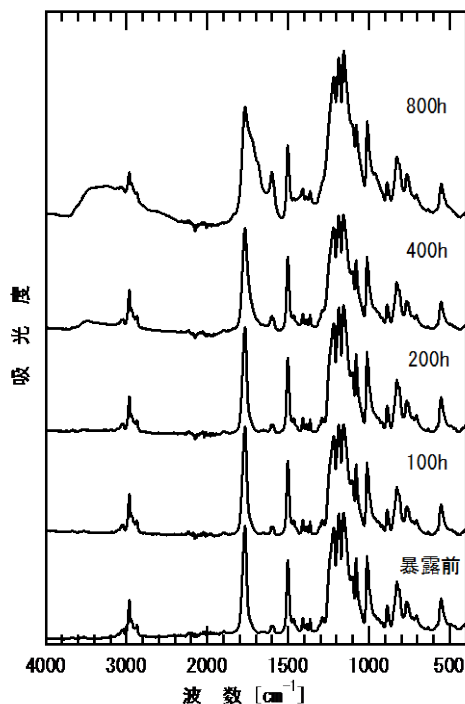


図4. 暴露時間に伴う赤外吸収スペクトルの変化

図4に、暴露時間に伴う赤外吸収スペクトルの変化を示す。赤外吸収スペクトルは、200 h までほとんど変化がなかった。その後、400 h で 3500 cm⁻¹ 付近にバンドの生成と 1765 cm⁻¹ のバンド幅の低波数側への広がりが見測され、800 h でそれらが顕著になった。ここで、3500 cm⁻¹ は水酸基の吸収に帰属される。一方 1765 cm⁻¹ は PC の短酸エステル基 (O-CO-O) の吸収に帰属され、その低波数側へのバンド幅の広がり、図3に示すフェニルサリチレートの生成に伴うエステル基 (COOR; 吸収ピーク 1730 cm⁻¹ 近傍)、やジヒドロキシベンゾフェノンの生成に伴うケトン基 (C=O; 吸収ピーク 1620 cm⁻¹ 近傍) の増加に由来すると推察される。

図5に XPS C1s スペクトルの変化を示す。XPS C1s スペクトルについては暴露時間 400 h までほとんど変化がなく、800 h で炭酸エステル基 (291 eV) のバンド強度の減少と、C=O (288 eV)、COO (289.3 eV) のバンドの生成が観測された。

赤外吸収と XPS スペクトルから、紫外線暴露後の PC には、水酸基やエステル、ケトンの生成が認められ、図3に示す、炭酸エステル結合の切断や、光フリース転位反応による、化学構造の変化が進んでいることが推察された。

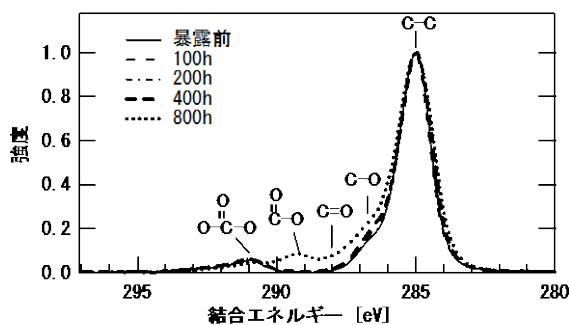


図5. 暴露時間に伴う XPS C1s スペクトルの変化

評価項目	劣化として観測された事象	劣化を確認できた暴露時間
引張試験	破断伸びの低下	200時間
紫外可視分光測定	300~400 nmの吸光度の上昇(黄変)	100時間
赤外分光測定	炭酸エステル結合の切断と	800時間 ※400時間で兆候有
X線光電子分光測定	エステル、ケトン構造の生成	800時間

表1. 各評価法で観測された劣化現象と劣化を確認できた暴露時間

今回検討した4つの評価法により観測された劣化現象と劣化を観測できた暴露時間をまとめたものを表1に示す。評価法によって、劣化進行を検出可能な暴露時間が異なっており、劣化進行の各ステージにおいて適した評価手法の選択が重要であることが示唆された。

4. まとめと今後の展開

プラスチックの劣化の総合的な解析を目的として、PCを対象として、各種分析、評価を行った。水噴霧下で促進耐候性試験を行ったPCでは、黄変と力学強度の低下が確認され、赤外吸収およびXPSスペクトルから、主鎖の切断や転位反応による化学構造変化の進行が推察された。

今後は、水噴霧を行わない促進耐候性試験を行い、劣化に対する水(加水分解)の影響について、今回の結果と比較、検討する予定である。

本研究結果については、データベース化などにより、技術支援への活用を図っていきたいと考えている。

【参考文献】

1. A. Rivaton, *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 163 (1995).