ポリカーボネートの劣化に関する総合的解析(2)

村上　小枝子（化学技術部　バイオ技術グループ）
田中　聡美、加藤　千尋（化学技術部　環境安全グループ）
津留崎　恭一、武田　理香、羽田　孔明（化学技術部　材料化学グループ）
熊谷　賢一、松尾　涼子（化学技術部　環境評価グループ）
高橋　亮（化学技術部　新エネルギーグループ）
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劣化はさけられず、劣化現象に係る相談は当所においても数多く寄せられている。

プラスチックの劣化解析にあたり、用いられる評価・診断法は多岐に渡るが、その中から相談内容に応じて適切な手法を選択し、劣化現象を的確かつ迅速に把握することが求められている。

本研究では, ニーズに応じた適切な劣化解析法選定のための指針を得ることを目的として、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て総合的に解析検討を行った。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。

前報では PC の加水分解性に着目し、水噴霧下で促進耐候性試験を行った 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調べた。本報では、水噴霧を行わない条件で促進耐候性試験を行った PC について、前報と同様の評価を行い、水噴霧有りと無しの違いにより、観測される劣化現象に違いがみられるかを検討した。

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

キセノンアークランプを光源とし、表 1 の通り水噴霧を行わない条件（a）と水噴霧を行う条件（b）で試験を行った。暴露時間は、100、200、400、800 時間とした。

	条件 a 水噴霧無	条件 b 水噴霧有
試験機	FAL-25X-HC-B・EC （スガ試験機㈱製）	WEL-75XS-LHP-BEC （スガ試験機㈱製）
放射照度 (300～400 nm)	48 W/㎡	60±3 W/㎡
ブラック パネル温度	63℃	63℃
水噴霧条件	―	60 分照射中 12 分噴霧 噴霧圧 0.8～1.2 kgf/c ㎡

表 1.　促進耐候性試験条件

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。熱特性は、示差走査熱量計 DSC3100（マックサイエンス（株）製）によりガラス転移温度（Tg）を測定した。光学特性は、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 μ m 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 線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。水噴霧を行わなかった場合、200 h まで値はほとんど変化しなかったものの、400 h にかけて大きく減少し、ほぼ 0 となった。一方、水噴霧を行った場合、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。

図 2 に Tg の変化を示す。水噴霧を行わなかった場合には、Tg は暴露時間の増大とともに直線的に低下したが、水噴霧を行った場合には 100～200 h にかけて Tg の低下が顕著であった。

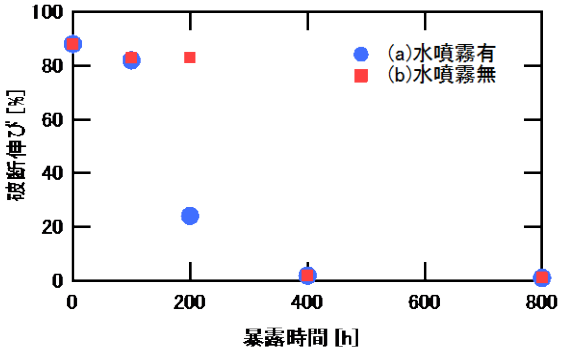

図 1.　暴露時間に伴う破断伸びの変化

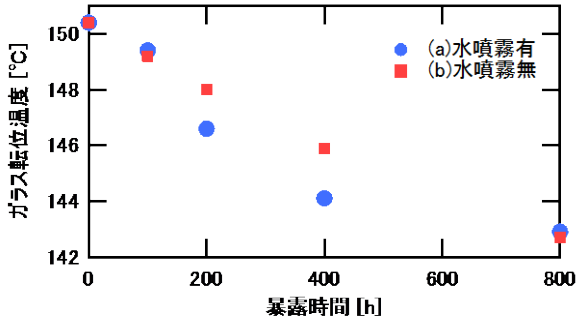

図 2.　暴露時間に伴うガラス転移温度の変化

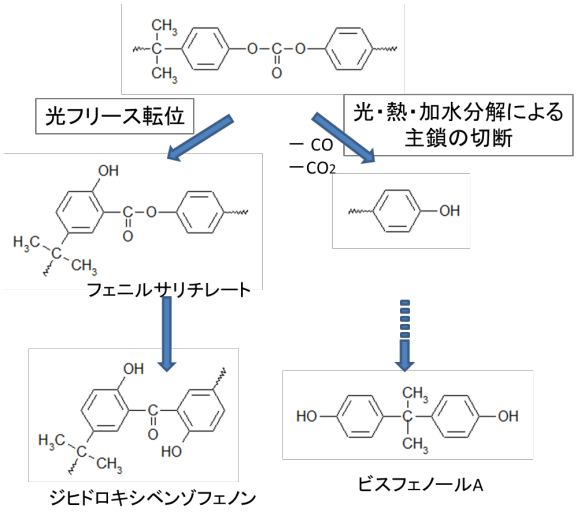

図 3.　予測されるポリカーボネートの劣化反応 [1)]

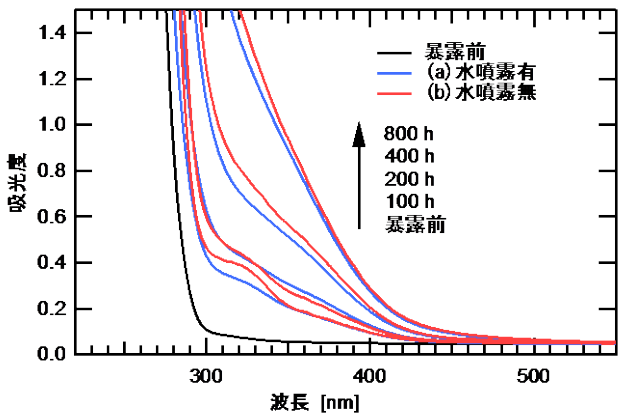

図 4.　暴露時間に伴う紫外可視吸収スペクトルの変化

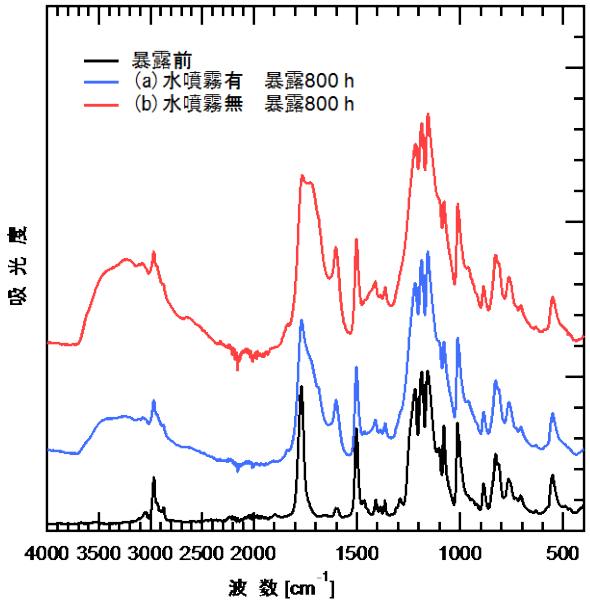

図 5.　800 h 暴露後の赤外吸収スペクトルの変化

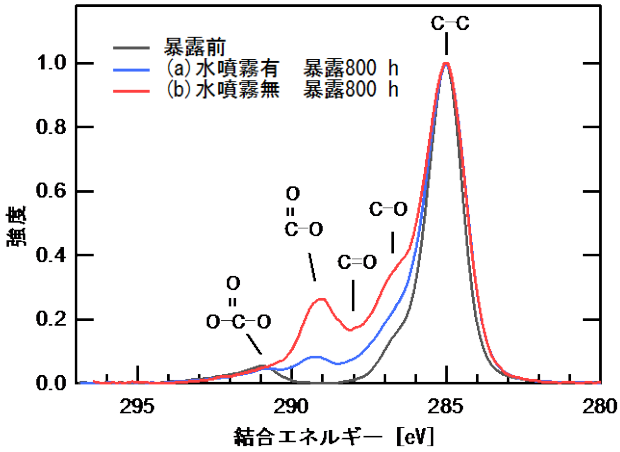

図 6.　800 h 暴露後の XPS　C1s スペクトルの変化

破断伸びと Tg の低下は、主鎖の切断などで分子量が減少し、劣化が進んだことに起因すると考えられる。図 3 に PC で予測される劣化反応機構を示す。水噴霧を行った場合には、光・熱による酸化劣化反応に加え、加水分解反応が起きるため、より短い暴露時間で低分子化が進行したものと推察される。

図 4 に紫外可視吸収スペクトルの変化を示す。暴露時間に伴い 300～400 nm の吸光度が上昇し、試料の黄変が認められた。吸光度の上昇は、PC の紫外線照射に伴う光フリース転位反応による生成物であるフェニルサリチレート（吸収ピーク：320 nm）ならびにジヒドロキシベンゾフェノン（吸収ピーク：355 nm）に起因する [1)]。吸光度上昇については、水噴霧を行わないほうがやや大きい傾向がみられた。加水分解は、より不安定な光フリース転位生成物を起点として進行しやすいと考えられることから、水噴霧無しの方が見かけ上、最終的な光フリース転位生成物の量が多くなったためと推察された。

評価項目	劣化として観測された事象	劣化の度合い	劣化を確認できた暴露時間
引張試験	破断伸びの低下	**水噴霧有**＞水噴霧無	200 時間（水噴霧有） 400 時間（水噴霧無）
熱分析	ガラス転移温度の低下	**水噴霧有**＞水噴霧無	100 時間
紫外可視分光測定	300～400 nm の吸光度の上昇（黄変）	水噴霧有≈水噴霧無 ※**水噴霧無**の方がやや大	100 時間
赤外分光測定	炭酸ｴｽﾃﾙ結合の切断 ｴｽﾃﾙ、ｹﾄﾝ構造の生成	水噴霧有＜**水噴霧無**	800 時間
X 線光電子分光測定		水噴霧有＜**水噴霧無**	800 時間

表 2.　各評価法で観測された劣化現象

化学構造の変化を調べるため、暴露時間に伴う赤外吸収スペクトルならびに XPS C1s スペクトルの変化を調べた。両スペクトルとも暴露時間 800 h ではじめて大きな変化が観測された。図 5 ならびに図 6 に暴露前と 800 h 暴露後のそれぞれのスペクトルを示す。

図 5 の赤外スペクトルにおいては、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観測された。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 の炭酸エステル基（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は、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）、やジヒロド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）に由来する吸収と推察される。

一方、図 6 の XPS C1s スペクトルにおいては、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）バンドの生成ならびに C-O（286.8 eV）バンドの上昇が観測された。

赤外吸収と XPS スペクトルの変化から、紫外線暴露後の PC では、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り、化学構造の変化が進んでいることが推察された。また、変化の度合いは水噴霧無しで暴露した場合の方が顕著であった。紫外可視吸収スペクトルの変化の時と同様、水噴霧無しの方が見かけ上、最終的な光フリース転位生成物の量が多くなったためと考えられる。

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、促進耐候性試験を行い、各種分析、評価を行った。表 1 に各評価法により観測された劣化現象、水噴霧有りと無しの条件で比較した劣化の度合い、ならびに劣化を観測できた暴露時間を示す。

水噴霧有りと無しの条件で劣化の度合いを比較した場合、引張試験と熱分析では水噴霧有りにおいて変化が大きく、紫外可視分光測定と赤外分光測定、X 線光電子分光測定では水噴霧無しにおいて変化が大きい傾向にあった。引張試験と熱分析では分子量低下に起因する劣化現象を観測している。そのため、光・熱（酸化劣化）に加え、加水分解反応による主鎖の切断が生じる水噴霧有りの条件下で変化が大きく観測されたと考えられる。一方、分光学的な測定手法では、光フリース転位による化学構造変化に起因する劣化現象を観測している。加水分解は、より不安定な光フリース転位生成物を起点として進行しやすいと考えられることから、水噴霧有りの条件下の方が最終的な光フリース転位生成物の量が少なく、それらに起因する変化が水噴霧無しにおいてより大きく認められたと推察される。

また、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。ただし、本研究では厚さ 100 μm のフィルムを対象としている。ポリカーボネートでは光フリース転位により形成された黄変物質が紫外光を吸収するため、光劣化の進行が徐々に遅くなる傾向にある。厚みのある試料では、引張試験などで観測される強度の低下は劣化の後期に観測されると推察され、光学特性や試料表面採取物の熱特性、あるいは表面の化学構造の変化から劣化の進行を予測する必要があると考えられる。

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りたい。

【参考文献】

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