

# ポリメタクリル酸メチル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、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、低コストといった金属材料に対する優位性から、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げられず、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。

当所では、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ることで総合的に解析検討を行っている。

前報<sup>1)</sup>では透明性、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) について、促進耐候性試験を行い、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、PC と同じく樹脂ガラスとして用いられるが、脆性材料であるポリメタクリル酸メチル (PMMA) (PC は延性材料) について、同様の検討を行ったので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試料

PMMA は、三菱ケミカル (株) から提供された、アクリレン・フィルム HBS006 (厚さ 50  $\mu\text{m}$ ) をそのまま用いた。

### 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)) 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  $63^\circ\text{C}$ 、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

熱特性は、示差熱重量測定装置 TGA/SDTA851 (メトラ・トレド (株) 製) により熱分解過程を評価した。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  $\mu\text{m}$  の情報が得られる ATR 法を用いて赤外吸収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。力学特性については、JIS K 6251 引張 2 号形ダンベル試験片を作成し、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。光学特性は、紫外可視分光光度計 UV-3100PC ((株) 島津製作所製) により可視域の吸収スペクトルを測定した。

## 3. 結果と考察

図 1 に空気雰囲気での TGA 測定プロファイルを、表 1 に 2% 重量減少温度を示す。暴露時間に伴い、重量減少温度の低下がわずかに認められた。PMMA の光劣化は、1) エステル側鎖の開裂に伴うラジカルの生成に続く主鎖の切断、ならびに、2) 主鎖の直接切断が主たる過程であると報告されている<sup>2)</sup>。2% 重量減少温度の低下は、主鎖の切断により分子量がわずかに低下あるいは低分子成分が生成したことに起因すると考えられる。

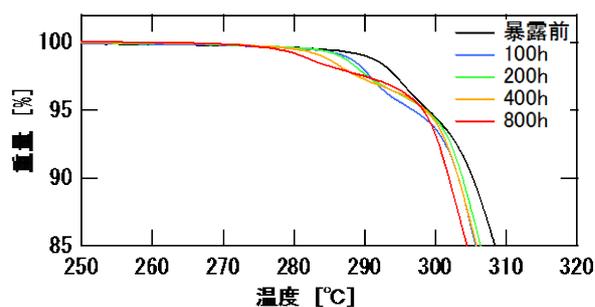


図 1. 各暴露時間での TGA 曲線

暴露時間	重量減少温度
0h (暴露前)	293 °C
100 h	290 °C
200 h	289 °C
400 h	287 °C
800 h	287 °C

表 1. TGA 曲線から求めた各暴露時間における 2%重量減少温度

図 2 に赤外吸収スペクトルの変化を示す。測定波数領域でスペクトルに顕著な変化は見られなかったものの、図 2 (a) ならびに図 3 に示すとおり、1720  $\text{cm}^{-1}$  付近のカルボニルバンドが低波数側に広がる現象が観測された。全体としてスペクトルに顕著な変化が見られなかったのは、PMMA の劣化が主に主鎖の切断によるもので、単位構造に変化がないためと考えられる。また、カルボニルバンドの低波数側への広がり、一般的にエステルより 10  $\text{cm}^{-1}$  強、低波数側に赤外吸収ピークを有するケトンあるいはアルデヒドが暴露により生成した可能性、あるいは、劣化により、エステル基の化学環境が変化した可能性が考えられる。

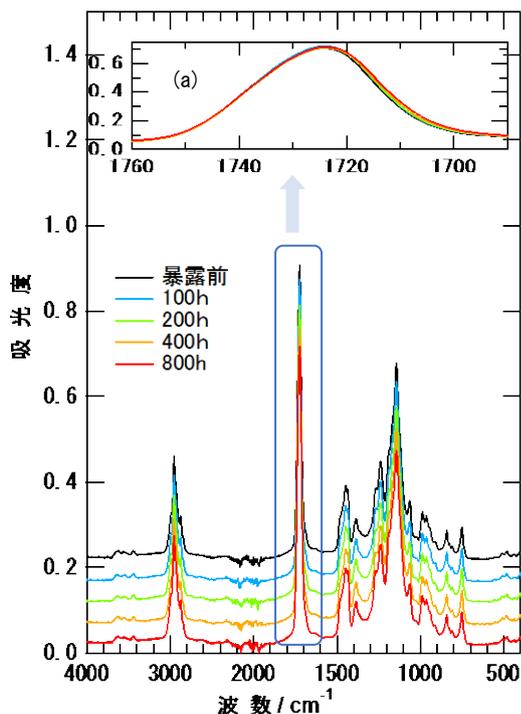


図 2. 暴露時間に伴う赤外スペクトルの変化

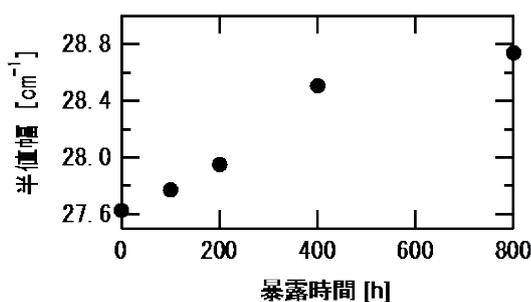


図 3. 暴露時間に伴う赤外スペクトルのカルボニルバンドの半値全幅の変化

図 4 に XPS C1s スペクトルの変化を示す。XPS C1s スペクトルにおいては、暴露 200 時間で C=O ( $\sim 288$  eV) バンドの生成、COO ( $\sim 289$  eV) ならびに C-O ( $\sim 287$  eV) バンドの上昇が観測された。C=O バンドの生成は、赤外分光分析によりケトンあるいはアルデヒドが生成した可能性が示唆される結果と矛盾しないものであった。

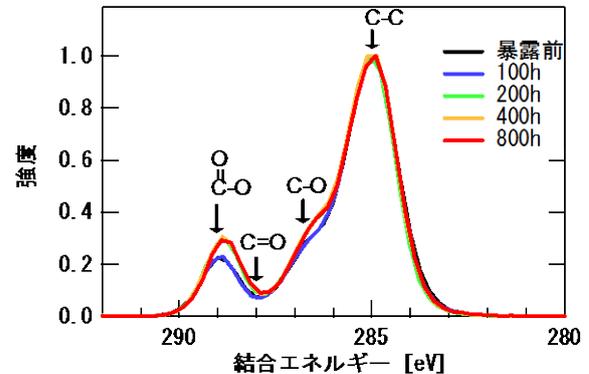


図 4. 暴露時間に伴う XPS C1s スペクトルの変化

次に、上述のような劣化による化学構造の変化が材料の機械特性ならびに光学特性にどう影響するか検討した。

図 5 に引張試験による破断伸びの変化を示す。破断伸びは暴露時間 100 時間で大きく減少したのに対し、引張強さに変化はなかった。破断伸びの急激な減少は、劣化による側鎖の開裂や主鎖の切断により構造が不安定になっている状況下で引張応力をかけると、応力を緩和することができず、構造内部でマイクロボイドが発生し、繊維状高分子鎖の束（フィブリル）と空けきから構成されるクレイズに成長して、脆性破壊したものと推察される。一方、引張強さに変化がみられなかったのは、フィブリルの強度が暴露によりほぼ変化していないことに対応すると考えられる。フィブリルの強度は数平均分子量に依存することが知られている<sup>4)</sup>。これより、劣化による主鎖の切断反応が分子鎖末端からのものが大半で、大きく分子量は変化していない可能性が示唆された。この可能性については、暴露による分解生成物について質量分析をするなどさらなる検討が必要である。

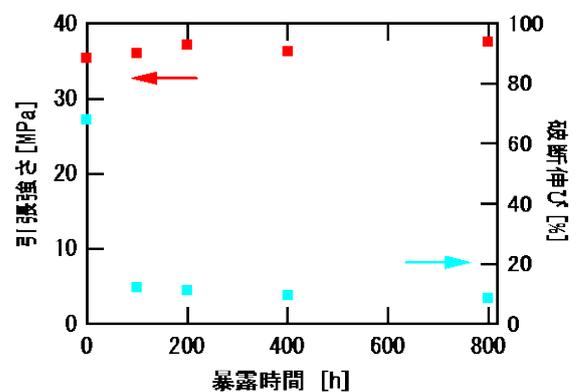


図 5. 暴露時間に伴う引張強度ならびに破断伸びの変化

図6に可視吸収スペクトルの変化を示す。暴露により可視域の吸光度に変化は見られなかった。前報<sup>1)</sup>で対象としたPCでは暴露により光フリース転位と呼ばれる転位反応が起こり、黄変物質が生成することが報告されているが<sup>2)</sup>、PMMAの劣化は主鎖の切断が主たるもので、黄変物質が生成されないことに起因する。

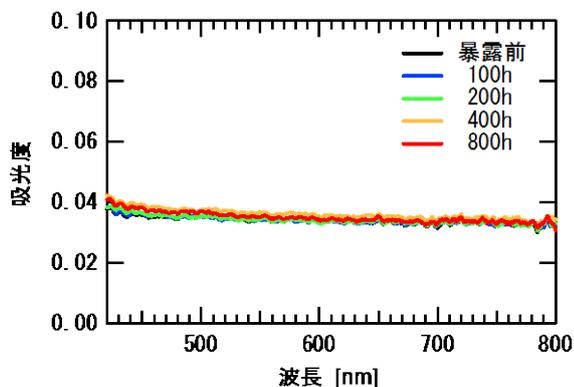


図6. 暴露時間に伴う可視吸収スペクトルの変化

#### 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、PMMA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2に今回検討した5つの評価法により

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
熱重量測定	重量減少温度の低下	100 h
赤外分光測定	ケトンあるいはアルデヒドの生成	100 h
X線光電子分光測定		200 h
引張試験	破断伸び	100 h
	引張強度	—
紫外可視分光測定	変化なし	—

表2. 各評価法で観測された劣化現象

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示す。

今後は、水噴霧を行わない促進耐候性試験を行い、光劣化に対する水の影響について、今回の結果と比較するとともに、前報<sup>1)</sup>のPCと化学構造の違いによる劣化現象の差異や特徴について検討を進める予定である。

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. 村上他, KISTEC Annual Research Report, 60 (2019).
2. T. Mitsuoka et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1027 (1993).
3. A. Rivaton, *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 163 (1995).
4. 石川優, 高分子, **47**, 326 (1998).