

透明樹脂材料の劣化に関する総合的解析

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、製品トラブルとなることが少なくない。

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。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し、原因究明につながる情報を提供することが求められている。

そこで、筆者らは、プラスチックの劣化について、状況に応じた適切な解析法選定のための指針を得ることを目的とし、種々の評価手法を用いて総合的に劣化解析を進めてきた¹⁻³⁾。プラスチックとしては、ガラス代替材料として、レンズや窓ガラス、光ファイバーなど幅広く光学用途に使用される透明プラスチックに着目した。本報では、代表的な透明プラスチックであるポリカーボネート（PC）とポリメタクリル酸メチル（PMMA）の耐候劣化について、力学特性、光学特性、ならびに、化学構造を分析評価し、材料の違いによる劣化現象の差異や特徴について、新たな結果や知見も加えて報告する。

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、PMMA は、三菱ケミカル（株）から提供された、アクリプレン・フィルム HBS006（厚さ 50 μm ）を、そのまま試験・分析に供した。

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。

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

	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/m ²	60±3 W/m ²
ブラック パネル温度	63°C	63°C
水噴霧条件	—	60 分照射中 12 分噴霧 噴霧圧 0.8~1.2 kgf/cm ²

表 1. 促進耐候性試験条件

ラー・トレド（株）製）により昇温に伴う重量減少を評価した。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 μm 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

表 2 に空気雰囲気での TGA 測定から求めた 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認められ、PCの方がPMMAより顕著であった。またPCでは水噴霧を行った場合の方が行わない場合より重量減少温度の低下が大きく認められた。

重量減少温度の低下は主鎖の切断により分子量が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。PCの方がPMMAより重量減少温度の低下が顕著であったことから、PCの方がPMMAより低分子化が進んでいることが示唆された。この低分子化については、主鎖の切断反応の違いに起因する可能性が考えられる。樹脂の

暴露時間	2%重量減少温度 [°C]			
	PC		PMMA	
	水噴霧有	水噴霧無	水噴霧有	水噴霧無
0h (暴露前)	417.5		293.4	
100 h	395.6	408.9	289.9	290.7
200 h	388.4	402.0	289.3	289.6
400 h	370.7	384.8	287.2	287.8
800 h	323.1	349.5	286.6	285.9

表 2. TGA 測定から求めた各暴露時間における 2%重量減少温度

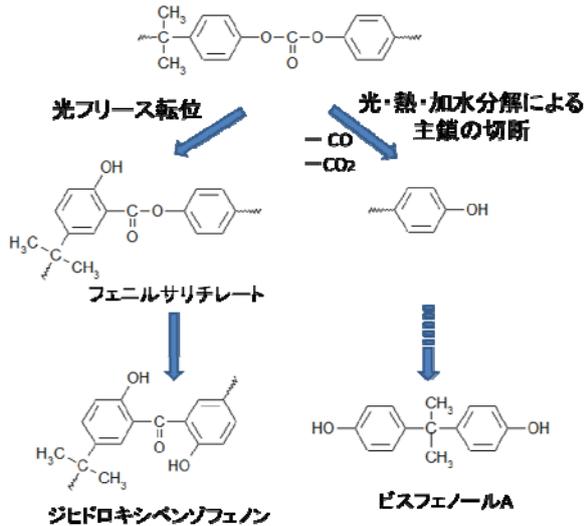


図 1. 予測されるポリカーボネートの劣化反応

熱分解過程に着目すると、PC はランダム分解型、PMMA は解重合型で主鎖が切断されることが知られている⁴⁾。光劣化過程においても、熱分解過程と同様のメカニズムで主鎖の切断が進むため、主鎖の切断がランダムに起こる PC では低分子化が進み、重量減少温度の低下が顕著であったと推察される。また、PC で水噴霧を行った場合には、図 1 に示すように、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、低分子化がより進行したと考えられる⁵⁾。

図 2 に赤外吸収スペクトルの変化を示す。PC 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。また、 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 1 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) の吸収に由来すると推察される。これより、PC では、炭酸エステル結合の切断や、光フリース転位反応により、劣化が進行していることがわかった。また、赤外吸収スペクトルの変化は水噴霧無しで暴露した場合の方が顕著であった。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

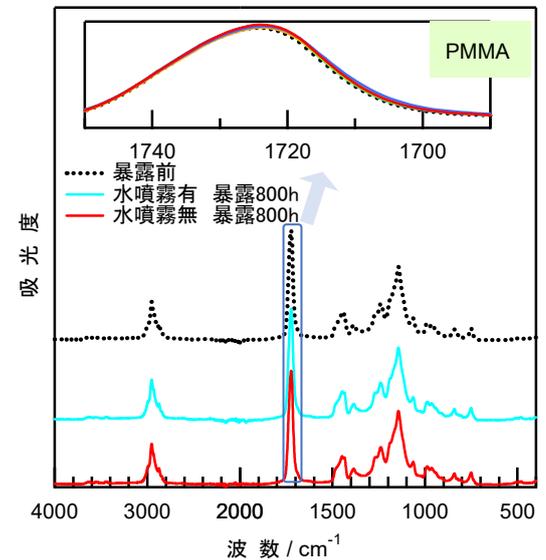
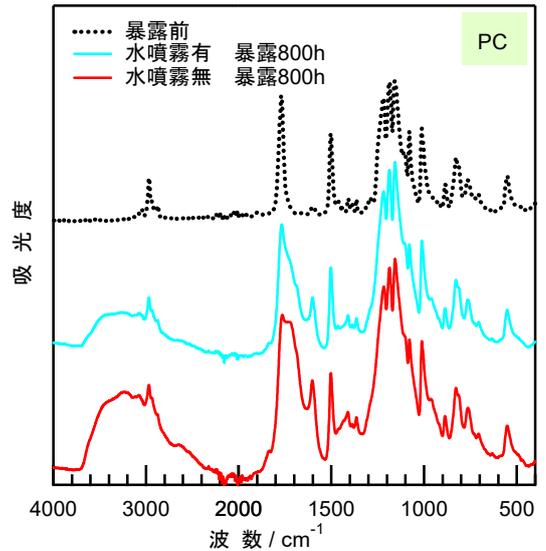


図 2. 800h 暴露後の赤外吸収スペクトルの変化

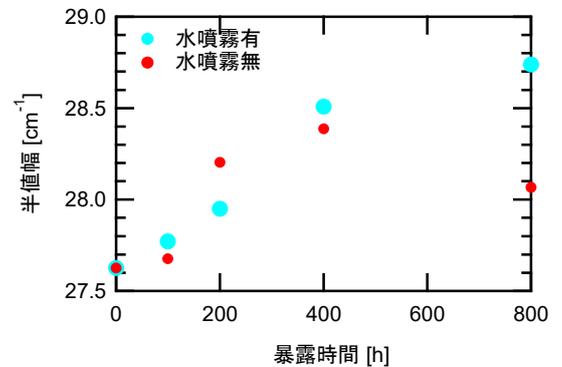


図 3. 暴露時間に伴う PMMA の赤外スペクトルにおけるカルボニルバンドの半値全幅の変化

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と推察される。

一方、PMMA では、 1720cm^{-1} 付近のカルボニルバンドが僅かに増大していたものの、測定波数領域全体では、顕著な変化は見られなかった。エステルより 10cm^{-1} 強、低波数側に赤外吸収を示すケトンやアルデヒド基の生成、あるいは極性基の増加に伴う分子間相互作用の変化によりカルボニル半値幅が増大したことが考えられるが、PMMA の劣化は単位構造の変化を伴わない主鎖の切断が主な反応であったと考えられる。

図4にXPS C1s スペクトルを示す。PCでは炭酸エステル基 (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。一方、PMMA では C=O バンドの生成、COO ならびに C-O (~ 287 eV) バンドの上昇が観測された。XPS 分析の結果は、PC と PMMA、いずれの材料においても赤外分光分析の結果と矛盾しないものであった。

次に、上述の劣化現象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に引張試験による引張強さならびに破断伸びの変化を示す。PCでは、図中に示したように、暴露200時間までは塑性変形した後、破断に至ったが、暴露400時間以降は塑性変形を伴わず破断した。TGA 測定から求めた2%重量減少温度は400時間以降大きく減じており、低分子化

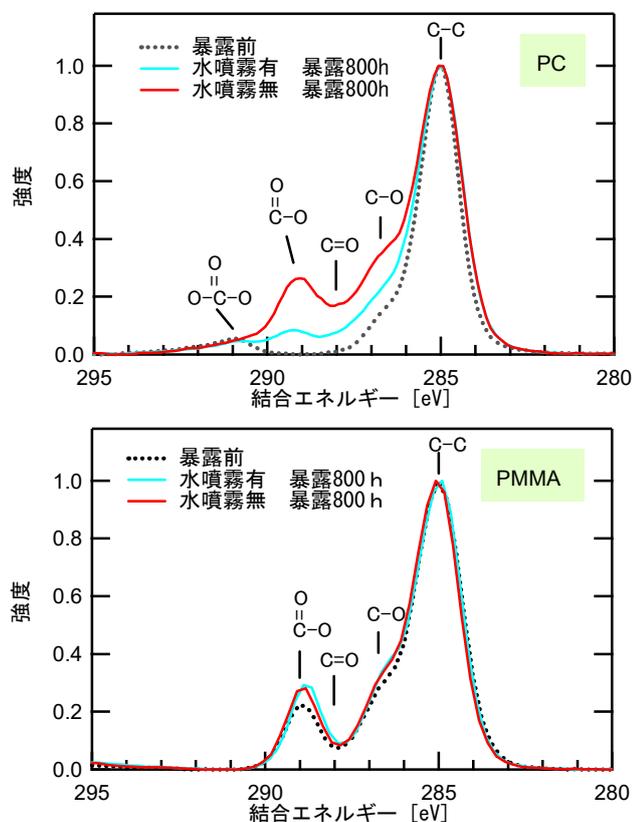


図4. 800h 暴露後の XPS C1s スペクトルの変化

により、脆化が進み、塑性変形せずに破断したと考えられる。

また、引張強さは暴露に伴い徐々に低下したが、破断伸びについては、水噴霧を行わない場合には400時間で、水噴霧を行った場合には200時間で急激な低下が認められた。PCでは400時間で、塑性変形後に破断するモードから脆性的な破壊挙動に転じるため、破断伸びがほぼ0%になったと考えられるが、水噴霧を行った場合には、水がカルボニルなどの極性基を有する分子鎖に侵入・吸着することで、分子鎖の絡み合いの一部をほどこき、200時間で塑性変形時の伸びが低下したと推察される。

一方、PMMAでは、いずれの条件においても塑性変形を起こした後、破断に至った。また、引張強さに変化はほぼ見られなかったが、水噴霧を行った場合のみ、破断伸びが、暴露100時間で大きく低下した。破断伸びの低下は、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

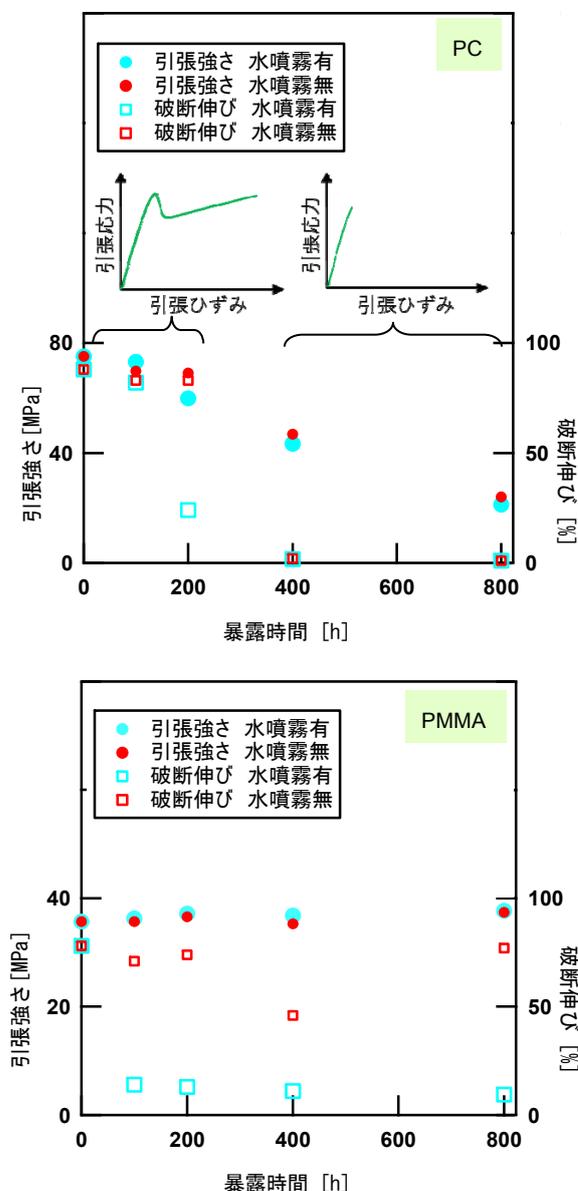


図5. 暴露時間に伴う引張強度ならびに破断伸びの変化

になっている状況下で引張応力をかけた場合に、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）と空げきから構成されるクレイズに成長し、破壊に至ったためと推察される^{6,7)}。水噴霧を行った場合では、PCの時と同じく、水が分子鎖に侵入し・吸着し、分子鎖の絡み合いを変化させることにより、ボイドの形成を加速した可能性があると考えられる。

一方、PMMAではほぼ変化がなかった引張強さは、フィブリルの強度に対応すると考えられる。この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⁸⁾。すなわち、PMMAでは暴露による分子量の大きな変化はなかったと推察され、TGA測定において重量減少温度の低下が小さかったことと矛盾しないものであった。

図6に可視吸収スペクトルの変化を示す。PCでは暴露により400 nm近傍の吸光度が上昇し、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（吸収の極大：320 nm）ならびにジヒドロキシベンゾフェノン（吸収の極大：355 nm）に起因する⁴⁾。一方、PMMAの劣化は主鎖の切断が主たるもので、黄変物質は生成されないことから、可視域の吸光度に変化は見られなかった。

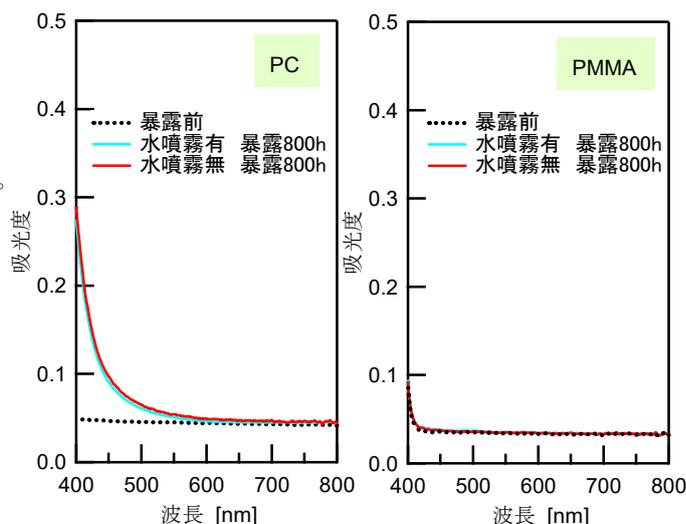


図6. 800h 暴露後の可視吸収スペクトルの変化

ポリカーボネート

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
熱分析	重量減少温度の低下	水噴霧有 > 水噴霧無	100 時間
赤外分光測定	炭酸エステル結合の切断	水噴霧有 < 水噴霧無	800 時間
X線光電子分光測定	エステル、ケトンの生成	水噴霧有 < 水噴霧無	800 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)
紫外可視分光測定	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

ポリメタクリル酸メチル

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
熱分析	重量減少温度の低下	水噴霧有 ~ 水噴霧無	100 時間
赤外分光測定	カルボニルバンドの半値幅上昇	水噴霧有 ~ 水噴霧無	200 時間
X線光電子分光測定	C=O(ケトン、アルデヒド)の生成	水噴霧有 ~ 水噴霧無	200 時間
引張試験	破断伸びの低下	水噴霧有のみ	100 時間 (水噴霧有)
紫外可視分光測定	—	—	—

表3. 各評価法で観測された劣化現象

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、透明プラスチック材料である PC と PMMA を対象に、促進耐候性試験を行い、各種分析、評価を行った。表 3 に今回検討した 5 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。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 50 μm 、あるいは 100 μm のフィルムを対象としている。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. 村上他, KISTEC 研究報告, 59 (2018).
2. 村上他, KISTEC 研究報告, 60 (2019).
3. 村上他, KISTEC 研究報告, 61 (2020).
4. 三方他, 新日鉄技報, 360, 38 (1996)
5. A. Rivaton, *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 163 (1995).
6. 成沢郁夫, 日本金属学会会報, **27**, 650 (1998).
7. 新田晃平, 高分子論文集, **73**, 281 (2016)
8. 石川優, 高分子, **47**, 326 (1998).