

促進耐候性試験による ABS 板の性状及び破断面の変化

荒木 真由美（化学技術部 環境安全・バイオグループ）

武田 理香、羽田 孔明（化学技術部 材料化学グループ）

田中 聡美（化学技術部 化学評価グループ）

1. はじめに

プラスチックは、軽量性・成型性等の優位性から広く用いられているが、劣化に起因する破損トラブルもしばしば報告されている。アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）もその一つで、耐衝撃性や加工性に優れているが、屋外で劣化しやすい。

破断面の形状観察から破損に至る経緯を推察する破断面解析は、トラブル対策手段として期待されているが、劣化試料についての報告は少ない。

屋外使用に伴う劣化の起こしにくさを「耐候性」といい、耐候性を評価するには、太陽光・温度・湿度といった屋外環境を人工的に再現して劣化を促進させる、促進耐候性試験が活用されている。本研究では、促進耐候性試験により劣化させた ABS 試験片の機械的・化学的特性を評価するとともに、破断面を観察することにより、劣化から破損に至るメカニズムを検討した。

2. 実験

市販の ABS 押出成型板から、切削加工により JIS K7139 に記載されている多目的試験片タイプ A2 を作製した。

促進耐候性試験は、キセノンウェザーメーター X75LZ（スガ試験機㈱製）を使用した。図 1 に示すように、試験片のつかみ部に穴を開け、ワイヤーを通して固定した。光源はキセノンアーク光源ランプ、放射照度は 60W/m^2 （300～400nm）、ブラックパネル温度は 63°C 、水噴霧条件は 120 分間暴露中に 18 分間噴霧した。暴露時間は 50, 100, 200, 300, 500 時間とし、 $n=10$ で実施した。



図 1 試験片を固定した状態

各暴露時間終了後の試験片の機械的強度については、5565 型 5kN 容量万能材料試験機（インストロンリミテッド製）を用い、引張速度 10 mm/min で引張試験を実施した。促進耐候性試験を行っていない試験片を対照とした。試験片表面の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）を用い、表

面数 μm の情報が得られる ATR 法により試験片表面及び裏面の赤外吸収スペクトルを測定した。

3. 結果及び考察

3.1 ATR-IR

各暴露時間終了後の、試験片表面の ATR-IR スペクトル全体を図 2 に、 1716cm^{-1} 及び 966cm^{-1} 付近の拡大を図 3、図 4 に示す。

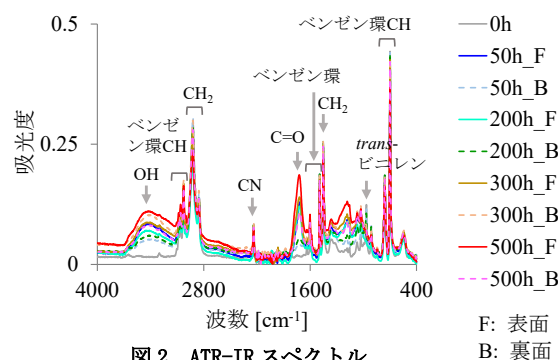


図 2 ATR-IR スペクトル

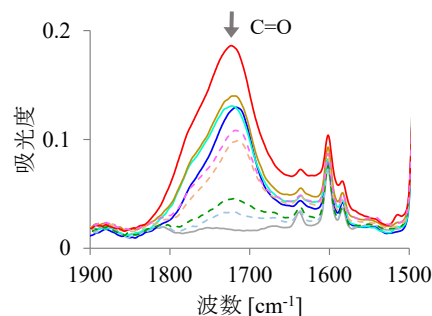


図 3 1716cm^{-1} 付近の ATR-IR スペクトル

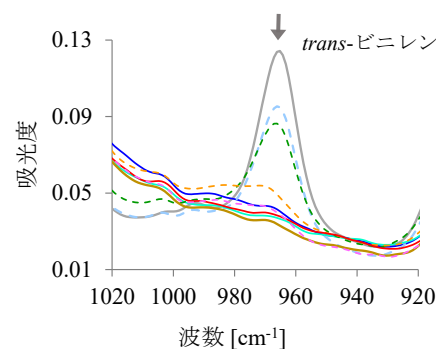


図 4 966cm^{-1} 付近の ATR-IR スペクトル

図 2, 3 に示すように、暴露により 3400cm^{-1} 付近に OH 伸縮振動、 1716cm^{-1} にカルボニル C=O 伸縮振動の吸収が現れ、暴露時間とともにピーク強度は増加した。また、図 2, 4 に示すように、ブタジエンゴムの *trans*-ビニレン基に由来する 966cm^{-1} の C=CH 面外変角振動の吸収¹はピーク強度が減少し、暴露 300 時間でほぼ消失した。ブタジエンゴムの炭素-炭素二重結合は酸化され、酸化物や水酸化物が生成したと考えられる。表面 (F) と裏面 (B) のスペクトルを比較すると、表面でピーク強度の変化が大きいことから、主に光により酸化反応が進行したことが分かった。

2237cm^{-1} のアクリロニトリル由来のニトリル伸縮振動と 700cm^{-1} のスチレン由来のベンゼン環 CH 面外変角振動による吸収については、暴露による顕著な変化が見られなかった。

3.2 機械的特性

図 5 に各暴露時間終了後の代表的な応力-ひずみ曲線を示す。暴露によりネッキングがほとんどみられなくなり、脆性的な破壊挙動を示した。図 6 に引張強さ、図 7 に引張破壊ひずみを示す。

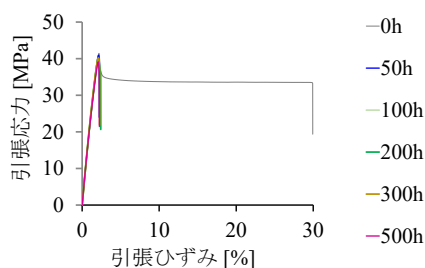


図 5 促進耐候性試験後の応力-ひずみ曲線

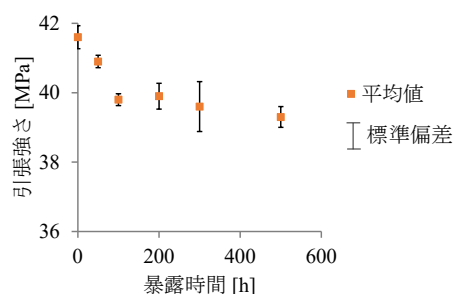


図 6 促進耐候性試験後の引張強さ

引張強さは暴露 100 時間までに数%減じ、その後漸減した。一方、引張破壊ひずみは、暴露により急激に値が低下し、暴露 50 時間で 9 割減となった。この理由として、グラフト共重合体である ABS は、アクリロニトリル・スチレン樹脂中にポリブタジエン等のゴム成分が島のように点在する海島構造をとっていることが挙げられる。IR の結果から、暴露後にはブタジエンゴムが酸化により消失したことが確認されており、このことが、延性の急激な低下を引き起こしたと考えられる。一方、アクリロニトリル並びにスチレンについては、暴露後も IR のピーク強度は変化しておらず、化学構造が変化していな

いと推察される。これより強度が維持されたと考えられる。

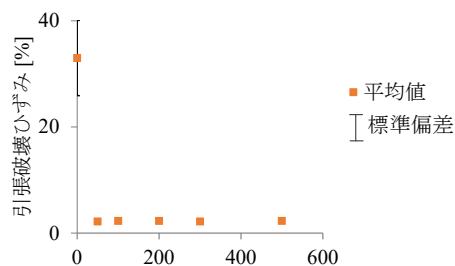


図 7 促進耐候性試験後の引張破壊ひずみ

3.3 破断面

引張試験後の破断面観察画像を抜粋して図 8 に示す。試験前は角に段差模様が観察され、起点と推察された。角付近は伸びて変形していた。50 時間暴露試験片では模様が直線的になり、角の塑性変形は見られなくなった。500 時間暴露試験片では起点が不明瞭になった。500 時間暴露試験片の破断面を拡大すると、表層は内部と色が異なっており、変色していることが確認された。暴露によりポリブタジエンが消失すると、延性が低下し、脆性的な破断面になったと考えられる。以上の結果から、酸化劣化が ABS の延性に大きく影響し、破断面の形状を変化させることが分かった。

暴露時間	破断面全体の観察画像	左図枠内の拡大画像
0h		
50h		
500h		

図 8 引張試験後の破断面

4. まとめ及び今後の展開

ABS 樹脂のダンベル試験片に対し、キセノンアーク光 $60\text{W}/\text{m}^2$ 、 63°C 、水噴霧ありの条件で耐候性試験を行った

ところ、50 時間暴露品から引張破壊ひずみの低下が見られ、脆性的な破断面を呈した。ATR-IR では、カルボニルやヒドロキシ基の増大及びポリブタジエン由来の炭素-炭素二重結合の消失が認められた。酸化劣化が延性に大きく影響し、破断面の形状が変化することが分かった。

本研究で得られた知見については、他の材料にも適用できるか検証したうえで、技術支援に活用していきたい。

【参考文献】

1. Saviello D, Pouyet E, Toniolo L, Cotte M, Nevin A. Anal Chim Acta. 16; 843:59-72 (2014)