

# 高分子材料の劣化評価に関する研究

舟木淳夫\*

## Investigate on Degradation Evaluation of Polymeric Materials

Atsuo FUNAKI

### 1. はじめに

高分子材料を代表するプラスチックは、金属、セラミックに並ぶ三大材料の一つであり、軽くて丈夫、加工が容易、安価である等の理由で様々な用途に使用されている。最近では強度も向上し、構造体等にも使用されるようになってきている。しかしながら、プラスチックは他の材料に比べ自然環境下において劣化が起りやすい。光、熱、雨風、微生物など劣化の原因は様々であり、初期強度は十分に性能を満たすものであっても、環境によっては、劣化により急激に強度が低下することもある。そこで、強度がどの程度保持されているかという評価は、安全性の面からも重要である。

これまで、高分子材料の劣化については多くの研究がなされている。自然環境下の屋外暴露試験（主に光と雨による劣化）は材料の寿命を知る上で非常に重要であるが、時間がかかりすぎるため、屋外暴露試験に代わる促進暴露（劣化）試験の研究が盛んに行われている。これは、所定の暴露時間後に強度試験（主に引張試験）を行い、材料の強度保持率を求めるものである。しかし、光照射による劣化は試料表面から起り、時間の経過とともに試料の中心部へと劣化が進むので、中心部と外側とでは劣化の程度が異なる。そのため、試料の形状や厚さが異なると、先の試験結果は使えない。また、実際の製品を試験したいときなど、試験片が強度試験用の形状に採取できないこともある。そこで別の劣化評価方法として、FT-IR や DSC のような分析機器を使った方法がある<sup>1)</sup>。これらの方法は試料が少量で済むので、試験片の制

約は強度試験よりも少ない。しかし、これらの分析機器による方法は、劣化の有無や進み具合の評価は可能であるが、強度低下については評価できない。そこで本研究では、FT-IR および DSC を用いて深さ方向への劣化を評価し、そこから得られた劣化深度によって、強度低下の評価が可能であるか検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 試験片の作製

試験片の材料には、一般的な高分子材料であるポリプロピレン（PP）を選択した。試験片は JIS K 7113 1号形試験片とし、厚さ 3mm の試験片を射出成形により作製した。

#### 2. 2 促進劣化試験

光による劣化を速めるために、キセノンウェザーメーターを使用して促進劣化試験を行った。試験条件は、照度 60W/m<sup>2</sup>、ブラックパネル温度、63℃、槽内湿度 50%RH、降雨は無しとした。アウターフィルターは 275nm 以下をカットするものを選択した。

#### 2. 3 劣化深度の評価

促進劣化試験後の試験片について、表面から深さ（厚さ）方向へ薄くスライスしていき、表面のものから順番に測定を行った。測定は、FT-IR（ATR 法）により赤外スペクトルを、また DSC（昇温速度 10℃/min）により融点の測定を行った。劣化深度の評価は、促進劣化 0 時間（劣化前）の試験片の表面と同じスペクトルや融点を示したところで測定を終了し、その時の深さを劣化深度とした。

\* 材料技術グループ

## 2. 4 引張強度試験

引張強度試験はテンシロン万能試験機を用いて行った。引張速度は 50mm/min とし、試験片は JIS K 7113 1 号形試験片をそのまま使用した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 FT-IR 測定

図 1 に、促進劣化試験 800 時間後の試料表面の FT-IR スペクトルを示す。

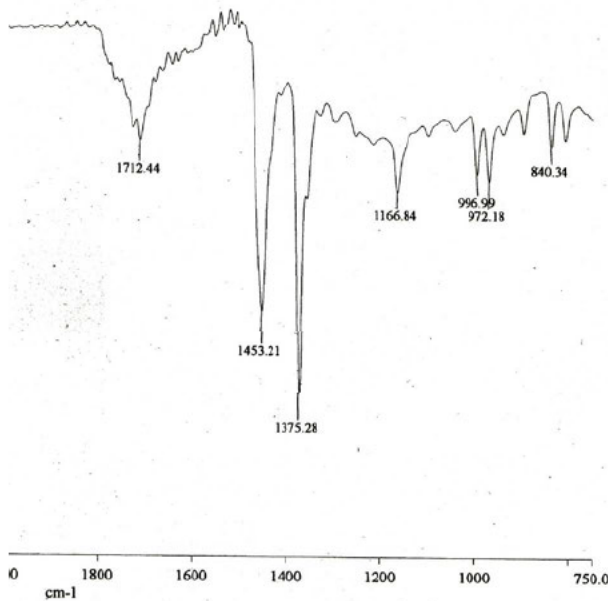


図 1 促進劣化試験 800 時間後の試料表面のスペクトル

1712cm<sup>-1</sup> 付近にでるカルボニル基に由来するピークを劣化の指標とし、このピークが無くなる深さを劣化深度とした。図 2 に各促進劣化時間後の劣化深度を示す。促進劣化時間が 150 時間までは、試料表面においても指標となるピークは現れず、劣化していないと評価し、劣化深度は 0mm とした。それ以降は、促進劣化時間の増加とともに指標となるピークは増大し、劣化深度は増していく傾向が見られた。

### 3. 2 DSC 測定

図 3 に、促進劣化時間が 0, 300, 500, 1000 時間のときの試料表面部分の DSC チャートを示す。融点を示すピークが時間の経過とともに低温側へシフトしているのがわかる。

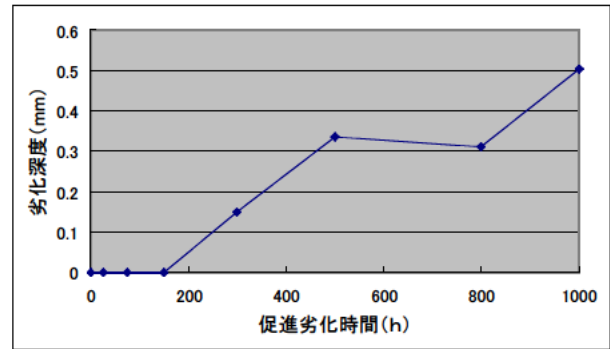


図 2 FT-IR による促進劣化時間と劣化深度

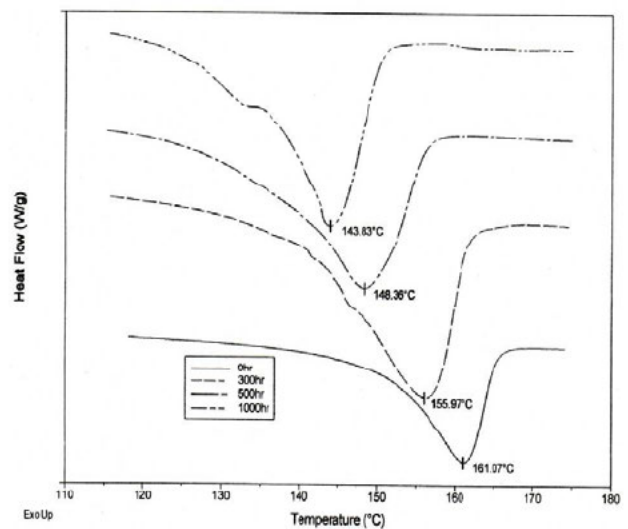


図 3 各促進劣化時間後の DSC チャート

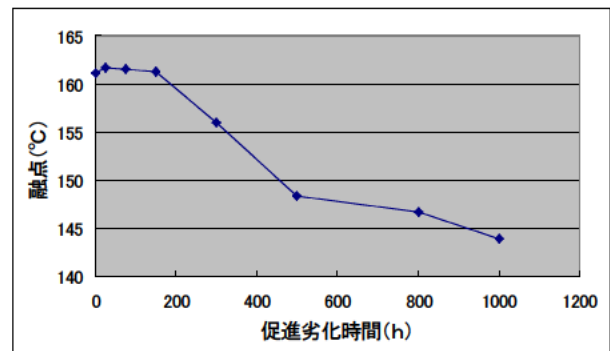


図 4 各促進劣化時間における融点

図 4 に、各促進劣化時間と試料表面部の融点について示す。150 時間までは融点は低下せず、それ以後 1000 時間まで、促進劣化時間が増加するとともに試料表面の融点は減少している。PP について、繰り返し押出成形による劣化と融点の低下について報告<sup>2)</sup>がなされているが、

光による劣化においても融点の低下が引き起こされることが示された。

図 5 は 1000 時間照射後の試料について、表面部分(深さ 0mm)および表面から深さ 0.30mm, 0.35mm, 0.45mm, 0.55mm の各部分における融点を示す。表面部では融点が 143.8℃にまで低下しているが、測定部位が深くなるに従って融点の低下は少なくなっており、深さ 0.55mm の部位では 160℃となり、未照射のときの融点とほぼ同じ値になった。この部位にまで達すると劣化は進んでいないと判断し、このときの深さを劣化深度とした。

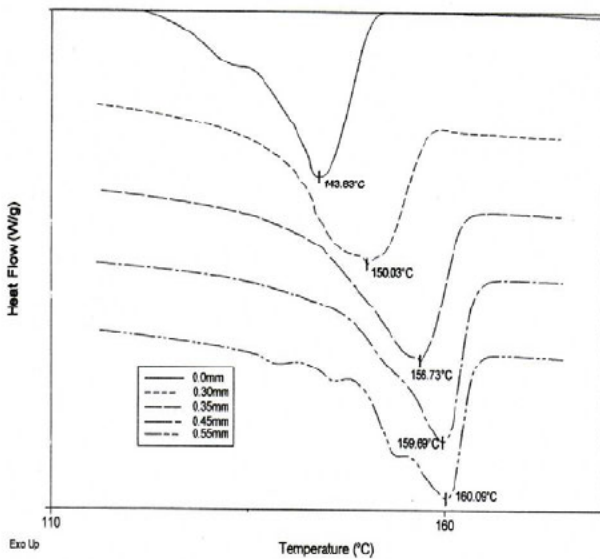


図 5 促進劣化時間 1000 時間における各深さの DSC チャート

図 6 に、各促進劣化時間における劣化深度を示す。促進劣化時間が 150 時間までは、表面部の融点は変化がなく、劣化していないと判断でき、それ以後は時間とともに劣化深度も深くなった。

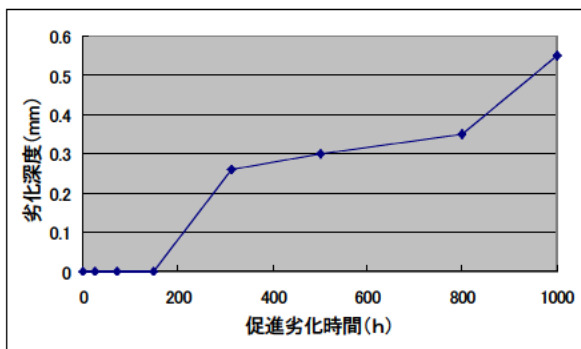


図 6 DSC による促進劣化時間と劣化深度

### 3. 3 強度試験

図 7 に、引張強度試験による強度保持率を示す。ここで、強度試験の結果から求めたものを強度保持率 A とする。値は次式により求めた。

$$\text{強度保持率 A (\%)} = \left( \frac{\text{促進劣化後の強度}}{\text{促進劣化前の強度}} \right) \times 100$$

強度保持率 A は 200 時間後までは低下せず、それ以降は時間の経過とともに減少している。

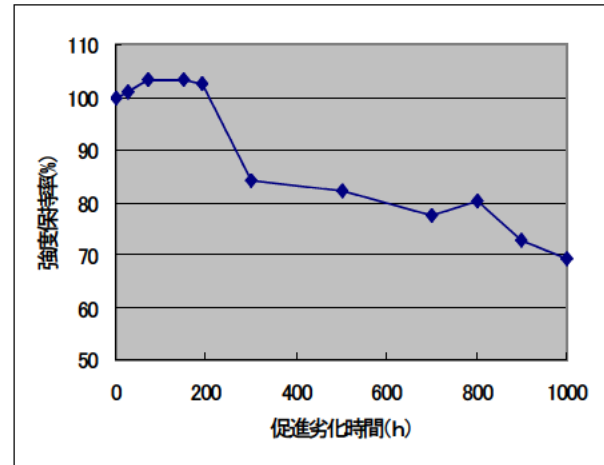


図 7 促進劣化時間と強度保持率 A

FT-IR および DSC による劣化深度の結果から、劣化深度が増加し始める時間と強度保持率 A が低下し始める時間がほぼ同じとなった。

### 3. 4 強度保持率の算出

FT-IR および DSC の測定によって劣化していると判断された部分は強度の発現に寄与しない(強度が 0)と仮定し、試料片の表面、裏面、両側面から劣化深度の値だけ減らして、未劣化部分の断面積を求めた。ここで、この断面積から算出したものを強度保持率 B とする。値は以下の式により算出した。

$$\text{強度保持率 B (\%)} = \left( \frac{\text{未劣化部分の断面積}}{\text{劣化前の断面積}} \right) \times 100$$

図 8 に、強度保持率 A および強度保持率 B (FT-IR, DSC の各々の劣化深度から得られた断面積より算出した)の促進劣化時間における経過を示す。図 8 をみると、三種類の強度保持率は同様の減少傾向を示している。劣化深度から算出した強度保持率が強度試験よりも低くなっているのは、試料の未劣化部断面積を計算する際

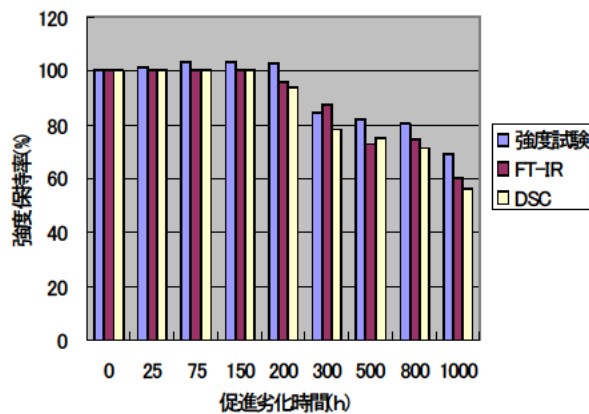


図 8 強度保持率Aおよび強度保持率Bの促進劣化時間における変化

に、試料の裏面も同じ劣化深度で計算したためであると考えられる。試料片の全面について劣化深度を測定することによって、算出する強度保持率の精度が向上すると考えられる。今後の課題としたい。

#### 4. まとめ

FT-IR および DSC による劣化評価を深さ方向へ利用することで劣化深度を求め、それにより強度低下の評価が可能か検討を試みた。その結果、劣化深度と強度試験から得られた強度保持率 A はほぼ同じ促進劣化時間後に変化を示した。また、劣化深度の値を用いて未劣化部の断面積を概算し、その断面積により強度保持率 B を求めたところ、強度保持率 A と同様の減少傾向を示した。このことから、劣化深度が強度低下の評価指標となる可能性が示唆された。

#### 参考文献

- 1) 大澤善次郎ほか：“高分子の寿命予測と超寿命化技術” .エヌ・ティー・エス. p216 - 226 (2003)
- 2) 西川孝ほか：“既利用プラスチックの再利用化技術に関する研究”. 三重県工技総研研究報告, No.24, p124 - 126 (2000)