

研究ノート

促進暴露を受ける高分子材料の劣化評価

深谷憲男*¹、丹羽昭夫*¹、廣瀬繁樹*¹

Degradation Evaluation of Polymeric Materials Subjected to Accelerated Exposure

Norio FUKAYA*¹, Akio NIWA*¹ and Shigeki HIROSE*¹Owari Textile Research Center*¹

日常的に使われている低密度ポリエチレン (LDPE) フィルムを用いて、キセノンアークランプ式耐候性試験機によって促進暴露試験を行った。強度試験結果とフーリエ変換赤外分光光度計を用いてカルボニルインデックス (CI) の値を算出することにより、ひずみ保持率と CI との間に強い相関関係があることを見出した。さらに、ひずみ保持率と CI との相関式から劣化予測が可能であることが示唆された。

1. はじめに

高分子材料であるプラスチックや繊維製品は、安価で軽く、加工をしやすいことから様々な用途に使用されている。しかしながら、高分子材料は実際の使用環境下において劣化が起りやすい材料である。そのため、当センターにプラスチック製品等の耐候性に関する技術相談が多く寄せられている。

そこで、これらの要望に対応するため、当センターでも独自のデータを収集及び提供することを目的として、促進暴露試験を実施し、劣化評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は、包装用や農業用フィルム、パイプなど日常的に多く使われている汎用性のある低密度ポリエチレン (LDPE) フィルム (厚さ 0.1mm) を選定した。

2.2 促進暴露試験

人工光源として、キセノンアークランプを用いた。試験条件は以下のとおりとした。

・キセノンアークランプ式促進暴露試験

使用機器 SX75AP (スガ試験機(株)製)
放射照度 $180 \pm 2 \text{ W/m}^2$ (300nm~400nm)
フィルタ (内/外) 石英/ホウケイ酸ガラス (# 295)
BPT $63 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$
湿度 $50 \pm 5\% \text{ RH}$
水噴霧 120 分中 18 分
暴露時間 200、400、600、800、1000 時間

なお、試料裏面にステンレス板を取り付けた。

2.3 強度試験

強度試験により、劣化評価を行った。試験条件は以下のとおりとした。

使用機器 AG-10kNIS (株島津製作所製)
試験片 短冊状 (110mm×10mm×0.1 mm)
温湿度 20°C 、65%RH
つかみ間隔 50mm
引張速度 50mm/min

2.4 カルボニルインデックス (Carbonyl Index : CI)

フーリエ変換赤外分光光度計 (株島津製作所製 FTIR-8300) を用いて ATR 法で測定した。 1715cm^{-1} 付近のカルボニル基及び 2020cm^{-1} 付近のメチレン基の吸光度を求め、次式によってカルボニルインデックスを算出した。

$$\text{CI} = \text{A}1715 / \text{A}2020$$

CI : カルボニルインデックス

A1715 = 1715cm^{-1} 付近の吸光度

A2020 = 2020cm^{-1} 付近の吸光度

3. 実験結果及び考察

3.1 強度試験

図 1 に暴露時間に対する応力-ひずみ曲線結果を示す。暴露前の試料は、降伏点に達するまで線形的に応力が上昇し、その後、試験片にくびれを生じるネッキング現象が発生した。そして、延性破壊に至るまでのひずみ量が 10 以上と大きな値を示した。一方、暴露後の試料は、暴露時間の経過に伴い、最大応力及び最大ひずみが減少する傾向がみられた。暴露時間が 600 時間後の試料は、ネッキング現象が、つかみ間隔全域に広がるまでに変形し易い部分と変形しにくい部分が発生していた。これは、

*¹ 尾張繊維技術センター 機能加工室

劣化による脆化のムラが発生していたのではないと思われる。800 時間後では、ネッキング現象を起こすこともなく、破壊に至った。さらに、1000 時間後の試料では、亀裂が激しく強度試験を行うことが出来なかった。

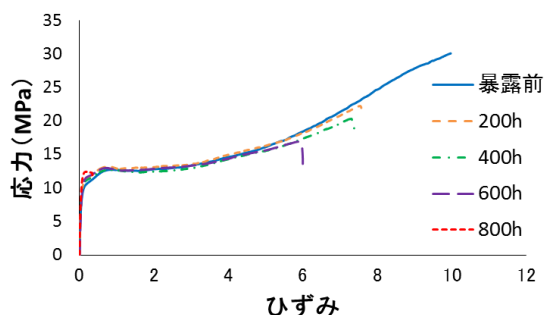


図1 応力-ひずみ曲線

暴露時間に対する最大応力と最大ひずみの変化を図2に示す。200 時間後には暴露前の最大応力及び最大ひずみが70%程度まで低下しており、その後、600 時間後までは、緩やかに減少し800 時間後に至ると最大ひずみのみが極端に低下していた。これは、紫外線によって脆化し、硬く脆くなったためだと思われる。

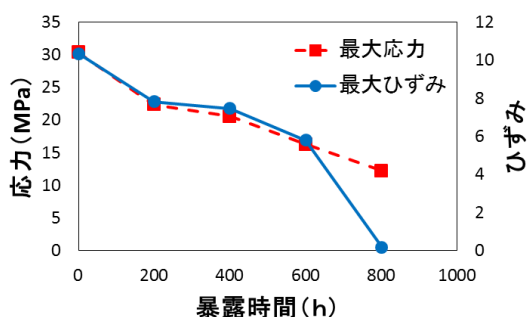


図2 最大応力と最大ひずみ変化

次に降伏点について着目すると、最大応力点とは異なった傾向がみられた(図3)。200 時間後では、一旦、降伏応力が増加していたが、その後、減少に転じた。

一方、降伏ひずみは200 時間後までは、減少するものの600 時間後までは、あまり変化がみられなかった。そして、800 時間後に至るまでに、急激にひずみが減少していた。これは、脆化による硬化が進行する過程の影響が大きいためだと思われる。

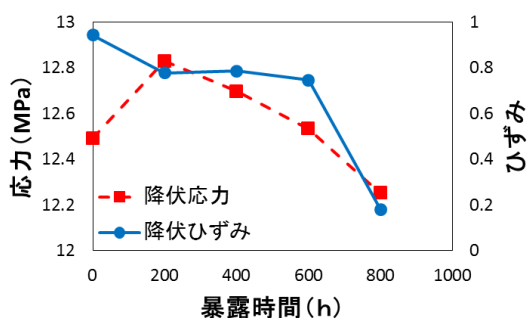


図3 降伏点の応力とひずみ変化

3.2 カルボニルインデックス (CI)

一般的に、酸素存在下で起こる劣化反応は、紫外線や熱により表面が酸化され、同時に分子鎖が切れてカルボニル基が生成することがよく知られている。

本研究では、このカルボニル基の生成量が強度劣化との相関性について検討を行った。図4に暴露時間に対するCIの変化を示す。暴露時間が経過するにつれて、CIが増加していくのが分かる。特に600 時間後から800 時間にかけてのCIの増加と強度試験におけるひずみの減少と類似しているように思われた。そこで、CIとひずみ保持率の相関式を導出した(図5)。

最大応力点では寄与率 $R^2=0.98$ 、降伏点については寄与率 $R^2=0.99$ であったため、CIとひずみ保持率の相関が強いことが確認された。そのため、相関式の傾きによりCIから劣化による脆化の進行具合の推定が可能ではないかと考えられる。一方、CIと応力保持率との相関については、最大応力点における寄与率は $R^2=0.73$ 、降伏点の寄与率は $R^2=0.51$ となった。これは、脆化に伴う分子間の抵抗力の増加によって、CIとひずみ変化ほどの連動はしていないためと推察した。

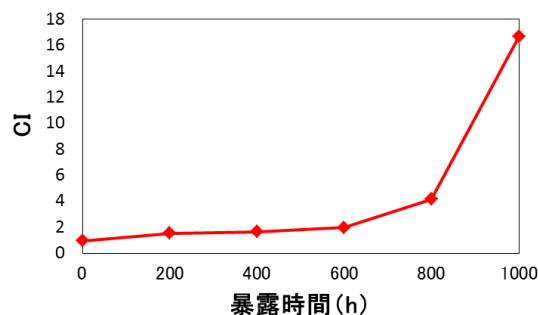


図4 暴露時間に対するCI変化

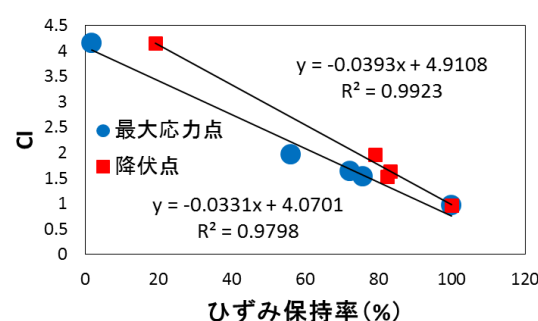


図5 CIとひずみ保持率の関係

4. 結び

強度試験とカルボニルインデックス (CI) を算出し、ひずみ保持率とCIとの間に強い相関関係があることを見出した。一方、応力との間にはひずみ保持率ほどの相関関係はみられなかった。本研究により、ひずみ保持率とCIとの相関式から、CIを測定することにより、劣化予測が可能であることが示唆された。