

高分子材料の耐候性試験と劣化評価

－光源の違いが及ぼす劣化への影響－

名畑美里* 斎藤譲司*

本研究では屋外利用が期待される熱可塑性エポキシ樹脂(TPE), およびポリプロピレン(PP)を用い, 屋外暴露試験および促進耐候性試験で劣化試料を作製し, 光源の違いが材料の劣化状態に与える影響を調べるとともに非破壊試験による各種パラメータと力学物性との関係を調べることを目的とした。TPEではメタルハライド光源で, PPではキセノンアーク光源および屋外光で最も強度保持率が低下し, 耐候性試験において強度保持率は光源と材料の両方に依存することが明らかとなった。赤外分光測定で酸化劣化の指標として用いられるカルボニルインデックス(CI)の値は, 強度保持率60%以上の劣化の初期段階でいずれの試料においてもCIが増大すると強度保持率が低下する傾向が見られた。またTPEでは測色試験において b^* が増大すると強度保持率が低下することが明らかとなった。

キーワード: 光劣化, 促進耐候性試験, FT-IR, 熱可塑性エポキシ樹脂, カルボニルインデックス

The Effects of the Light Source in Weathering Tests on the Mechanical Properties of the Degraded Polymeric Materials

NABATA Misato and SAITO Joji

The effects of different light sources on photo-degraded thermoplastic epoxy resin (TPE) and polypropylene (PP) were investigated using mechanical and nondestructive tests in outdoor exposure and accelerated weathering tests. The strength retentions of the degraded specimens were lowest under a metal halide light source for TPE, while they were lowest under a xenon arc light source for PP, indicating that the physical properties of degraded samples in weathering tests depends on both the light source and the material. In nondestructive testing, the carbonyl index (CIs), an indicator of oxidative degradation derived from the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR measurement), increased with a decline of the strength retention in the early stages of degradation for both TPE and PP. The b^* values obtained from a colorimeter showed an increase with a decrease of strength retention for TPE.

Keywords: photodegradation, accelerated weathering test, FT-IR, thermoplastic epoxy resin

1. 結 言

高分子材料は屋外環境下で劣化し破損や外観不良などの機能低下を生じるため, 製品の品質保証や長寿命化の観点から, 経時変化における材料劣化の適切な評価法が要求される。近年ではポリプロピレン(PP)などの汎用高分子のみならず, 熱可塑性エポキシ樹脂(TPE)などの新規高分子材料を母材とした複合材料が構造材や航空・自動車部品などへ適用されつつあり, 各種高分子材料の耐候性に関する知見は不可欠である。

高分子材料の耐候性評価法として直接的には屋外暴露試験が行われるが, 試験の長期化や気候の地域差などの問題から屋外暴露試験の代替として人工光源によ

る促進耐候性試験が実施される。光源の異なる幾つかの促進耐候性試験機が存在するが, 材料の劣化度合は光源に強く依存することが知られている¹⁾。そのため促進耐候性試験の際には光源や暴露時間などの各種条件を十分に検討する必要がある, 様々な光源・材料における劣化状態のデータ蓄積が重要となる。

材料の劣化状態は物性試験で評価可能であるが, 物性試験は試料を破壊し, かつ曲げや引張り応力などの物性値が劣化初期の構造変化に対して鈍感であるために劣化予測が困難といった課題がある。これらの課題に対し非破壊で材料の微視的構造変化を評価可能な測定法としてフーリエ変換赤外分光測定(FT-IR測定)は代表的な手法である。また一般に高分子材料は劣化に伴い変色を生じることから, 非破壊試験として色彩評価

*繊維生活部

による品質管理も広く行われている。製品の劣化診断や寿命予測においては、こうした非破壊試験の結果と物性との関係を理解することが重要である。

本研究ではTPEおよびPPを用い、屋外暴露試験および光源の異なる3種の促進耐候性試験にて作製した劣化試料について、光源の違いが材料の劣化状態に与える影響を調べるとともに、非破壊試験から得られる各種パラメータと力学物性との関係を調べることを目的とした。

2. 実験内容

2. 1 劣化試料の作製

2. 1. 1 試料調製

試料には試作したTPE、および産業技術連携推進会議高分子分科会提供のPPを用いた。TPEの試作には、主剤としてビスフェノールA型液状エポキシXNR6850A(ナガセテムテックス(株))、重合剤として低速重合型変性脂肪族ポリアミンXNH6850EY(ナガセテムテックス(株))を用いた。2剤を重量比50:1で混合後150℃で100 min重合し、4 MPaで20 min加圧した後に150 min徐冷し、その後約70℃で水冷して板状試料を調製した。得られた試料を長さ60 mm、幅40 mm、厚み2 mmの短冊形に切り出した。提供されたPPはいずれも長さ170 mm、幅10 mm、厚み4 mmのダンベル形である。図1に(a)TPEおよび(b)PPの化学構造を示す。

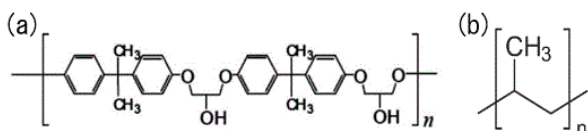


図1 (a)TPEおよび(b)PPの化学構造

TPEの光学特性を調べるため、紫外可視分光測定(UV-Vis測定)を行った。測定には紫外可視分光光度計(V-650, 日本分光(株))を用いた、波長領域220-850 nm, 分解能0.5 nmで測定を行った。図2にTPEのUV-Visスペクトルを示す。なお、本研究で用いたPP試料は透過性がなく測定が不可能であったが、PPは300 nm以上の波長領域で明瞭な吸収ピークを示さないことが報告されている²⁾。

2. 1. 2 屋外暴露および促進耐候性試験

劣化試料を作製するため、屋外暴露試験および促進耐候性試験を行った。屋外暴露試験では工業試験場の屋上に南面45°の向きで架台を固定し2022年12月から各

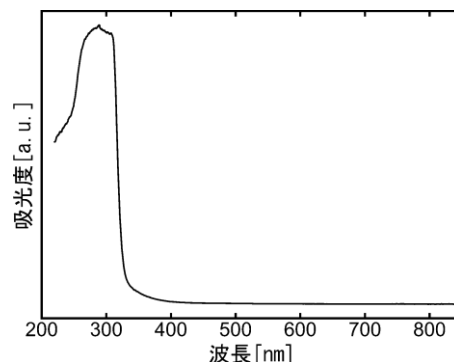


図2 TPEのUV-Visスペクトル



図3 屋外暴露架台の外観

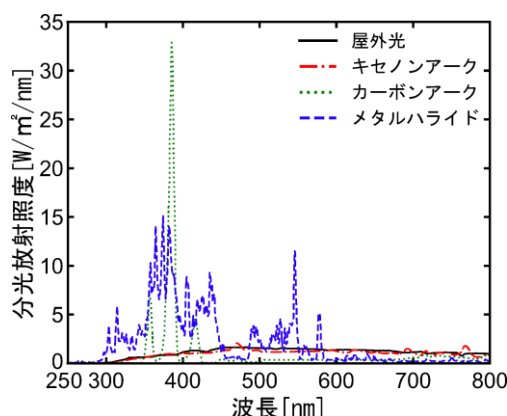


図4 各光源の分光放射照度

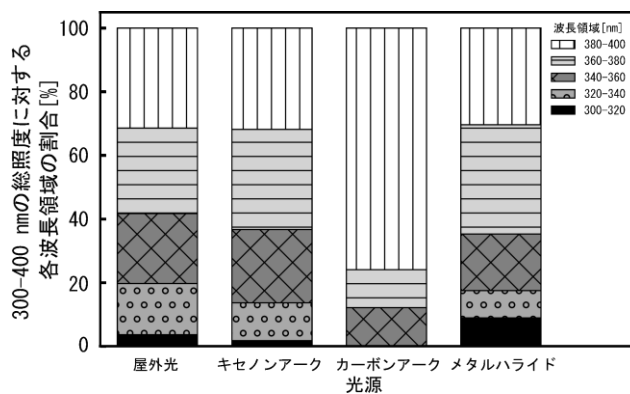


図5 300-400 nm波長領域の総照度に対する20 nmごとの各波長領域の割合

試料を設置した。図3に屋外暴露架台の外観を示す。促進耐候性試験にはキセノンアーク光源，カーボンアーク光源，メタルハライド光源を有する試験機としてそれぞれ，キセノンランプ式ウェザーメータ (XER-W83，岩崎電気(株))，紫外線フェードメータ (U48B，スガ試験機(株))，メタリングウェザーメータ (MW3000，スガ試験機(株))を用いた。図4に各光源の分光放射照度を，図5に各光源の300-400 nm波長領域の総照度に対する20 nmごとの各波長領域の割合を示す。暴露時間の算出には日射量データベース MONSOLA-20³⁾の推定値を用い，金沢市年間平均日射量43.3 kWh/m²を基準に3-24か月相当の金沢市日射量と各試験機の300-400 nm波長領域の照射量とが対応するよう暴露時間を設定した。表1に各光源における暴露時間を示す。

表1 各光源における暴露時間

光源	暴露時間[(屋外光：か月、 キセノンアーク・カーボンアーク・メタルハライド：時間)]				
屋外光	3	6	12	18	24
キセノンアーク	180.6	361.1	722.2	1083.3	1444.4
カーボンアーク	29.6	59.2	118.4	177.6	236.8
メタルハライド	20.5	40.9	81.8	122.7	163.6

2. 2 外観観察

劣化による各試料の表面形態の変化を評価するため，外観観察を行った。観察にはデジタルマイクロスコプ (VHX-6000，(株)キーエンス)を用い，倍率2000倍で観察を行った。

2. 3 力学試験

劣化による各試料の物性変化を評価するため，TPEでは3点曲げ試験，PPでは引張り試験を行った。試験には万能材料試験機 (AG-100kNplus，(株)島津製作所)を用いた。3点曲げ試験では支点間距離32 mm，引張り試験ではチャック間距離80 mmとし，いずれの試料でも試験温度23℃，試験速度1 mm/minで3回測定を行った。劣化後の各試料の最大応力を劣化前の各試料の最大応力で除算することで強度保持率を算出した。

2. 4 FT-IR測定

劣化による各試料の微視的構造変化を評価するため，FT-IR測定を行った。測定にはフーリエ変換赤外分光光度計 (Cary660FTIR，アジレント・テクノロジー(株))を用いた。ゲルマニウム結晶を用いた一回反射ATR法にて，積算回数32回で各試料につき3回測定を行った。

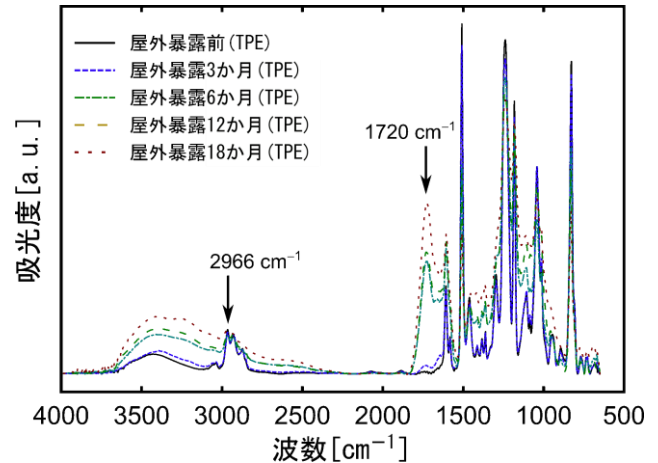


図6 TPEの屋外暴露前後のFT-IRスペクトル

図6にTPEの屋外暴露前の試料および18か月までの屋外暴露試料のFT-IRスペクトルを示す。暴露前後で1720 cm⁻¹付近のピーク強度の増大が認められる。FT-IR測定では種々の高分子材料で，酸化劣化により1720 cm⁻¹付近のカルボニル基に帰属するピーク強度が増大することが知られており，このピーク強度を用いて得られるカルボニルインデックス(CI)は簡便な劣化指標として広く用いられている⁴⁾。本研究では以下の式(1)，(2)より，TPEでは劣化前後で著しい強度変化が生じなかった2966 cm⁻¹付近のピーク強度 I_{2966} を，PPでは1458cm⁻¹付近のピーク強度 I_{1458} を用いて1720 cm⁻¹付近のピーク強度 I_{1720} を規格化することで CI_{TPE} および CI_{PP} をそれぞれ算出した。

$$CI_{TPE} = \frac{I_{1720}}{I_{2966}} \quad (1)$$

$$CI_{PP} = \frac{I_{1720}}{I_{1458}} \quad (2)$$

2. 5 測色評価

劣化による各試料の変色を調べるため，測色を行った。各試料はL*a*b*表色系で数値化され，L*，a*，b*の値が大きいくほどそれぞれ明度，赤方向の彩度，黄方向の彩度の増大を示す。測定にはハンディ型分光色差計 (NF555，日本電色工業(株))を用い，D65光源，視野10°で各試料につき3回測定を行った。

3. 結果および考察

3. 1 光源の違いが各試料の劣化状態に与える影響

図7に試験前および18か月(相当)試験後のTPEおよびPPのデジタルマイクロスコープ画像を示す。TPEではいずれの光源でも試験後に気泡様の外観変化が生じ、その寸法は屋外光およびカーボンアーク光源劣化試料よりもメタルハライド光源およびキセノンアーク光源劣化試料の方が大きいことが確認された。PPではいずれの光源でも試験後に亀裂が生じ、その寸法は屋外光・キセノンアーク光源、メタルハライド光源、カーボンアーク光源劣化試料の順に大きいことが確認された。TPEおよびPPのいずれの試料でも気泡や亀裂の寸法に光源依存性が認められた一方、TPEではメタルハライド光源およびキセノンアーク光源で、PPではキセノンアーク光源および屋外光で各寸法が大きくなる傾向があり、外観変化の光源依存性が材料により異なることが明らかとなった。

図8に暴露時間に対する(a)TPEおよび(b)PPの強度保持率を示す。暴露時間に伴い、TPEではメタルハライド光源、屋外光・キセノンアーク光源、カーボンアーク光源の順に、PPでは屋外光・キセノンアーク光源、メタルハライド光源、カーボンアーク光源の順に強度保持率が低下した。図7の外観観察の結果と比較して、TPEでは気泡が大きい試料で、PPでは亀裂が大きい試料で強度保持率が低下する傾向が見られた。TPEおよびPPのいずれの試料でも強度保持率の低下度合いに光源依存性が認められた一方、TPEではメタルハライド光源で、PPでは屋外光・キセノンアーク光源で最も強度保持率が低下し、外観変化のみならず強度保持率の光源依存性も材料により著しく異なることが明らかとなった。本研究では表1に示すとおり、300-400 nm波長領域における総照射量を同等となるように設定したものの、図4に示すとおり波長による放射照度分布には光源による差異が認められる。特に300-400 nmの総照射量に占める320 nm以下の放射量の割合は、図5よりメタルハライド光源が最も高く、次いで屋外光・キセノンアーク光源が高く、カーボンアーク光源では320 nm以下の寄与はほとんど見られない。図1よりTPEは構造内に紫外線の影響を強く受ける芳香環をもち、図2より290 nm付近に最大吸収波長を有する。一方、PPは300-400 nmにおいて顕著な吸収極大波長をもたない。そのためTPEではPPと比較して短波長側の影響を受けやすく、メタルハライド光源で著しい劣化が進行したと考え

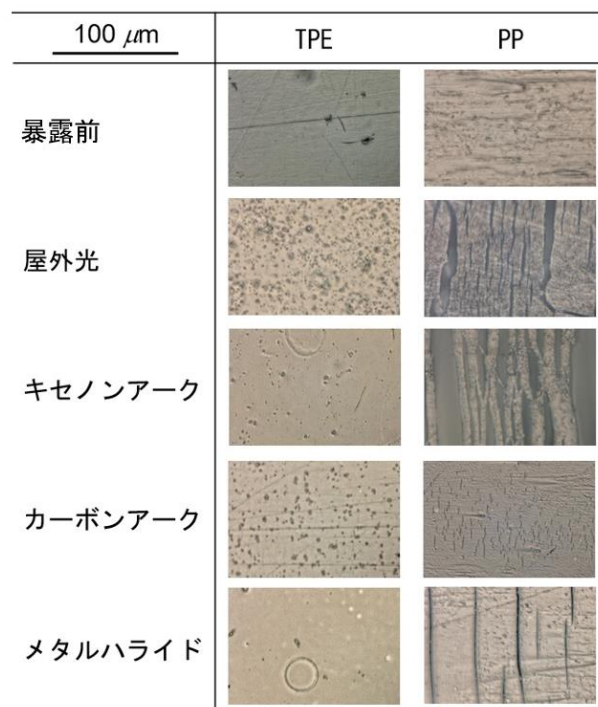


図7 試験前および18か月(相当)試験後のTPE, PPのデジタルマイクロスコープ画像

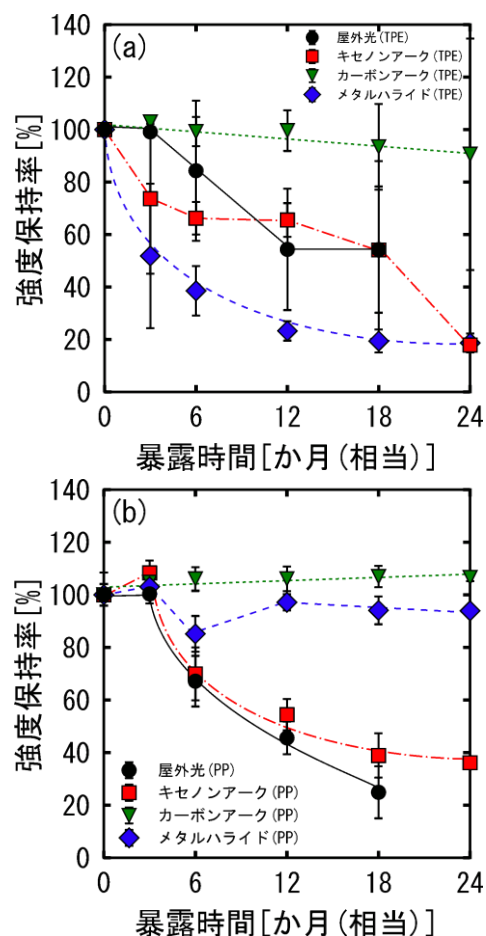


図8 暴露時間に対する強度保持率(a)TPE, (b)PP

られる。このように材料によって影響を受けやすい波長が異なるために強度保持率に光源依存性および材料依存性が生じたことが示唆される。

3. 2 非破壊試験による各種パラメータと力学物性との関係

図9に暴露時間に対する(a)TPEおよび(b)PPのCIを示す。TPEでは暴露時間に伴い CI_{TPE} が増大し、18か月相当の時点で CI_{TPE} の値はキセノンアーク光源、屋外光、メタルハライド光源、カーボンアーク光源の順であった。その後 CI_{TPE} が約2以上でCIの増大が鈍化し、特にメタルハライド光源では暴露時間6か月相当以上で CI_{TPE} が頭打ちとなった。これは図8(a)でメタルハライド光源において暴露時間6か月相当以上でも強度保持率の低下が生じた結果と対照的である。また、PPでは暴露時間に伴い CI_{PP} が増加し、その値はキセノンアーク光源、屋外光、メタルハライド光源、カーボンアーク光源の順であった。

図10にCIに対する(a)TPEおよび(b)PPの強度保持率をプロットした図を示す。TPEでは強度保持率60%以上

の劣化初期において CI_{TPE} の増大に伴い強度保持率が低下する傾向が見られた。一方、PPではいずれの試験結果でもCIの増大に伴い強度保持率が減少した。

図11にTPEにおいて著しい変化が生じた b^* を暴露時間に対してプロットした図を示す。なお、PPでは劣化に伴い試料表面の平滑性を喪失し測定値に著しいバラツキを生じた。いずれの光源においても暴露時間に伴い b^* が増大し、試料の黄変が進行することが示された。図12にTPEの b^* に対する強度保持率を示す。全暴露時間でいずれの光源においても b^* の増大に伴い強度保持率が減少した。

TPEと類似の構造を有する線状高分子であるフェノキシ樹脂の光劣化において、本試験結果と同様に暴露時間に伴いカルボニル基の吸光度が酸化生成物の光分解や拡散に起因して一定値に到達することが報告されている⁶⁾。CIはカルボニル基の生成のみに着目しているため、劣化が進行するとカルボニル生成物の飽和によって強度保持率との相関を失う。一方、劣化に伴い発色団であるカルボニル基の他、助色団であるヒドロキシ基なども生成することにより吸収波長の長波長シ

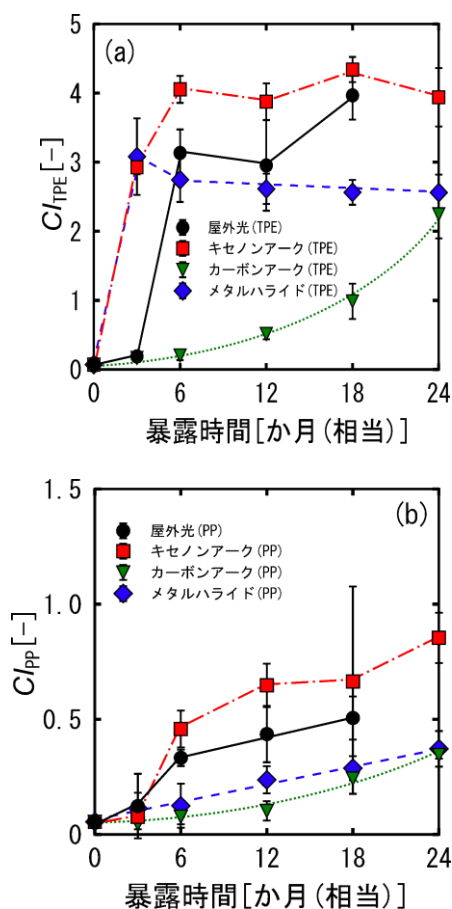


図9 暴露時間に対するCI値(a)TPE, (b)PP

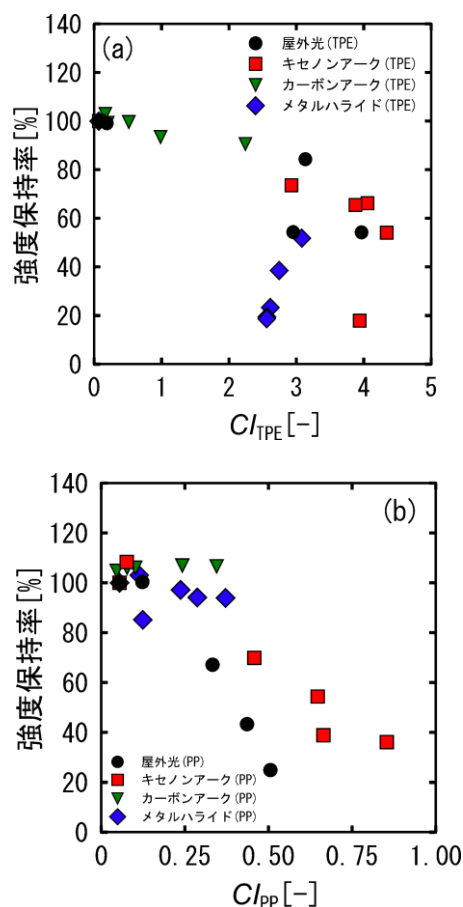


図10 CI値に対する強度保持率(a) CI_{TPE} , (b) CI_{PP}

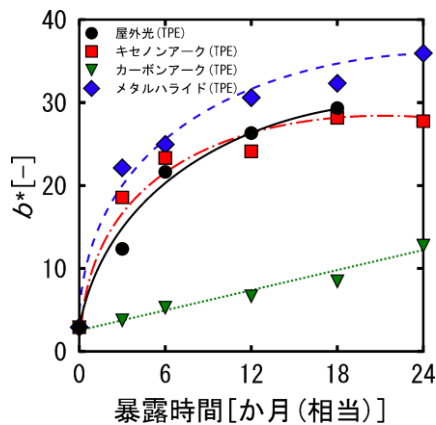


図11 TPEの暴露時間に対する b^*

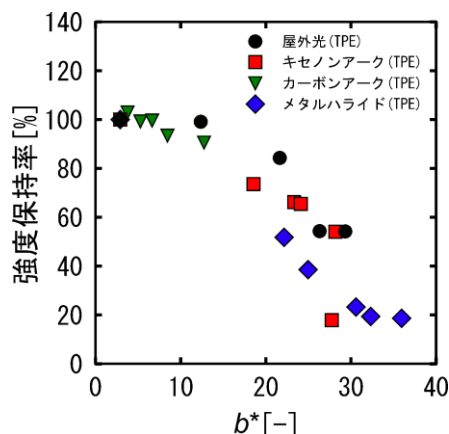


図12 TPEの b^* に対する強度保持率

フトが生じたことで、測色では全暴露時間にわたって b^* の増大に伴い強度保持率が減少したことが示唆される。

4. 結 言

TPEおよびPPについて、屋外暴露試験および促進耐候性試験で劣化試料を作製し、力学試験および非破壊試験の両面から劣化状態を評価した。その結果、以下の知見を得ることができた。

- (1) TPEではメタルハライド光源で、PPではキセノンアーク光源および屋外光で最も強度保持率が低下した。耐候性試験による劣化試料の強度保持率には、波長特性と材料の化学構造に起因して光源依存性に加えて材料依存性が生じる。
- (2) TPEでは強度保持率60%以上の劣化初期段階でCIの増大に伴い強度保持率が低下する傾向を示した一方、

劣化の進行に伴い強度保持率との乖離が生じた。他方、測色から得られた b^* は全試験結果で値の増大に伴い強度保持率が低下することが確認された。PPではいずれの試験結果でもCIの増大に伴い強度保持率が低下した。CIはカルボニル生成に着目する一方、測色結果は劣化に伴う各種発色団や助色団の影響を総括的に検出したことで、各非破壊試験で異なる傾向が得られたことが示唆される。長期にわたる耐候性試験においては、非破壊試験の結果と力学物性との関係は試験方法に依存するため複数の評価法を併用することが望ましい。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、試料を提供頂いた産業技術連携推進会議高分子分科会および終始適切なご助言を頂いた金沢大学自然システム学系・新田晃平教授、比江嶋祐介教授、伊藤麻絵准教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) 藤井琢磨. 加速試験の実施とモデルを活用した製品寿命予測. 技術情報協会, 2023, 213 p.
- 2) Rebecca Stéfani de Freitas Brito Cavalcanti, Marcelo Silveira Rabello, The Effect of Red Pigment and Photo Stabilizers on the Photo Degradation of Polypropylene Films. Mat. Res.. 2019, vol. 22
- 3) “日射量データベース閲覧システム MONSOLA-20”. 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構. https://appww2.infoc.nedo.go.jp/appww/monsola_map.html, (参照 2023-04-01).
- 4) D.C. Mellor, A.B. Moir, Gerald. Scott, The effect of processing conditions on the u.v. stability of polyolefins. Eur. Polym. J. 1973, vol. 9, p. 219-225.
- 5) Luisa Canopoli, Frédéric Coulon, Stuart Wagland, Degradation of excavated polyethylene and polypropylene waste from landfill, Sci. Total Environ. 2020, vol. 698, 134125.
- 6) Agnès Rivaton, Laurent Moreau, Jean-Luc Gardette, Photo-oxidation of phenoxy resins at long and short wavelengths- I. Identification of the photoproducts, Pol. Deg. and Stab. 1997, vol. 58, p. 321-332.