

表面形態測定を利用したプラスチックの耐候性評価

清水 研一*¹⁾ 飛澤 泰樹*¹⁾ 渡邊 禎之*²⁾
 山中 寿行*¹⁾ 中西 正一*³⁾ 榎本 一郎*⁴⁾

Weatherability evaluation assisted by measuring surface profiles of plastic

Kenichi Shimizu*¹⁾, Taiki Tobusawa¹⁾, Sadayuki Watanabe*²⁾,
 Toshiyuki Yamanaka*¹⁾, Shoichi Nakanishi*³⁾, Ichiro Enomoto*⁴⁾

キーワード : プラスチック, 耐候性, 力学物性, 白色干渉計

Keywords : plastic, weatherability, mechanical properties, white light interferometer

1. はじめに

自動車部品, 建材, スポーツ用品, 遊具等, 屋外で使用されるプラスチック成形品には耐久性や安全性が強く求められる。また, プラスチック成形品は, その使用環境において強度や伸びなどの力学物性を維持することが必須である。このため, プラスチックの耐候性は促進耐候性試験機や屋外に曝露した試験片の力学物性を特定の条件で測定し, 力学物性変化を曝露時間の関数として使用限界時間を推定する方法で評価されるのが一般的である。ところが, 特定の条件で測定した力学物性は曝露時間に対して単調な変化を示さなかったり, ほとんど変化しなかったりして, 使用限界時間の推定が困難なことがある⁽¹⁾。プラスチックの耐候性評価は慎重に行われるべきであるが, 様々な条件で力学物性試験を行うことは膨大な数の曝露された試験片が必要となり現実的ではない。

一般に, 高分子化合物の劣化は熱や光によって引き起こされる酸化反応による。したがって, プラスチックの劣化反応は酸素に接触している表面より開始し⁽²⁾, プラスチック表面の分子構造はもちろんのこと, 高次構造や表面形態にも変化をもたらす得る。表面形態の変化は力学的な性質, 特に破壊現象に大きな影響を与える。例えば, 耐衝撃特性に優れた延性高分子でも表層に切欠き構造を有していれば, 容易に脆性破壊することが知られている⁽³⁾。このため, 力学物性試験に加え曝露した試験片の表面形態測定を行うことによって, 力学物性の不規則な変化の説明や力学物性より敏感な劣化の捕捉が可能になると期待できる。

そこで, 促進耐候性試験機に曝露したプラスチック成形品について, 力学物性測定と白色干渉計による表面形態測定を行い, プラスチックの耐候性評価に表面形態測定を用

いることの有効性について検討した。力学物性試験には曝露面を引張面として曲げ変形を加える方法を選択した。この方法では, 曝露面に最も大きな引張応力が生じるため, 表面形態を反映した物性値を得やすいものと期待できる。また, 白色干渉計は光学顕微鏡に比べて凹凸のコントラストを強調でき, 走査型顕微鏡に比べて大きな試料を非破壊で測定が可能のため, 表面形態測定した試料をそのまま力学物性試験に供することができる利点がある。

2. 実験方法

市販のポリプロピレン (ノバテック PP BC03B : 日本ポリプロ株式会社) とポリカーボネート (パンライト L-1225-LM : 帝人化成株式会社) を射出成形機 (住友ネスタール射出成形機ネオマツ 75 サイキャップシステム : 住友重機械工業株式会社) を用いて試験片を射出成形した。成形した試験片は ISO 3167 プラスチック—多目的試験片である。作製した試験片をブラックパネル温度 $63 \pm 2^\circ\text{C}$ に設定した促進耐候性試験機 (7.5kW キセノンウェザーメーター X75 および 7.5kW キセノンウェザーメーター SX75 : いずれもスガ試験機株式会社) に, それぞれ放射照度 $50\text{W}/\text{m}^2$ で水を噴霧しない条件 (条件 a), 放射照度 $180\text{W}/\text{m}^2$ で 120min 中 18min 水噴霧する条件 (条件 b) で曝露した。曲げ試験は材料試験機 (オートグラフ AG-10TD : 株式会社島津製作所) を用いて, 支点間距離 64mm, 試験速度 2mm/min で行った。また, 試験片成形時の樹脂の流動方向が曲げ試験時の主応力方向と一致するように, かつ曝露後の試験片については曝露面が引張面となるように試験片を配置した。ポリカーボネート試験片についてはシャルピー衝撃試験機 (DG-UB : 株式会社東洋精機製作所) をひょう量 15J で用いて, 曝露面を引張面としたノッチなしフラットワイズ試験を行った。白色干渉計による表面形態観察および粗さ測定は, 走査型白色干渉測定計 (New View 6200 : Zygo 社) を用いて $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ の室内で表面形態の観察を行った。使用し

*¹⁾ 材料技術グループ

*²⁾ 高度分析開発セクター

*³⁾ 高度分析開発セクター

*⁴⁾ 墨田支所

た対物レンズ、接眼レンズはそれぞれ 50 倍、0.5 倍であり、最小分解能 $0.88 \mu\text{m}$ 、Z 軸方向の走査長さ $150 \mu\text{m}$ とした。

3. 結果と考察

図 1 に促進耐候性試験機での曝露時間と曲げ強さの関係を示す。ポリプロピレン (PP) の曲げ強さは条件 a では曝露時間 500 時間まではほぼ一定であり、曲げ試験時の試験片の挙動は延性的であった。曝露時間が 800 時間を経過すると、試験片は初期値の 6 割程度の応力で脆性的に破壊した。条件 b では曝露時間 200 時間ですでに 15% 程度の曲げ強さの低下が観測され、曝露時間の増加とともに曲げ強さが徐々に低下し曝露時間 800 時間では初期値の 8 割程度まで低下した。試験片の巨視的な挙動はすべて延性的であり、破断に至ることは無かった。ポリカーボネート (PC) では、条件によらず曝露時間が長くなっても曲げ強さはほとんど一定であった。

図 2 に条件 b で促進耐候性試験機での曝露した PC の曝露時間とシャルピー衝撃値の関係を示す。シャルピー衝撃値はわずか 300 時間の曝露によって大きく低下した。図 2 中、曝露時間 0 および 100 時間のシャルピー衝撃値が約 40kJ/m^2 と示されているが、この値は試験片の変形に要したエネルギーであり、ひょう量 15J のシャルピー衝撃試験によって破壊することは無かった。一方、データは示していないが、条件 a で曝露した PC は 800 時間曝露した後も破壊しなかった。PC では曲げ試験よりシャルピー衝撃試験の方がはるかに感度良くの劣化診断を行えることが分かる。逆に言えば、

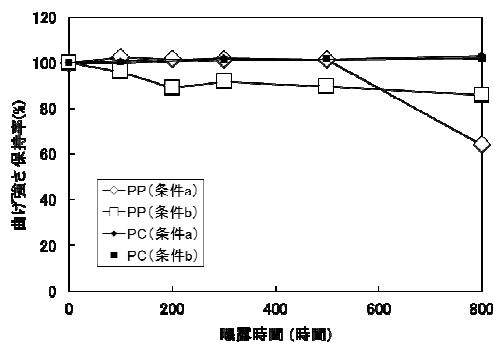


図 1. 曝露時間と曲げ強さの関係

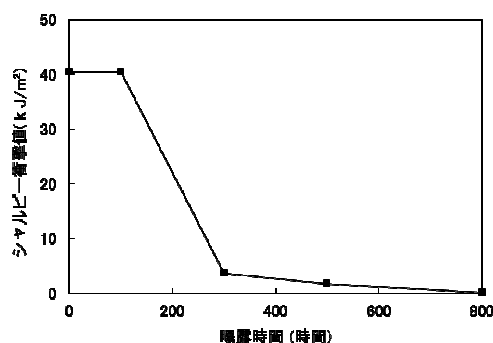


図 2. 曝露時間とシャルピー衝撃値の関係

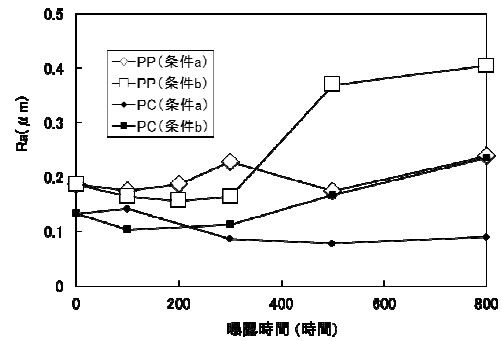


図 3. 曝露時間と算術平均粗さの関係

適切な力学物性試験を選択しないと劣化を見落としかねないということになる。

図 3 に促進耐候性試験機での曝露時間と算術平均粗さ (Ra) の関係を示す。PP の Ra は条件 a では曝露時間 500 時間まではほぼ一定であり、800 時間経過時に上昇した。条件 b では曝露時間 500 時間経過時に増大した。Ra の変化と図 1 に示した曲げ強さの変化を比較すると、Ra の増加と曲げ強さの低下はほぼ一致している。しかし、条件 b の曝露時間 200 時間に見られる曲げ強さの低下に相当する Ra の変化は確認できなかった。PC の Ra は条件 a ではほとんど一定であり、曲げ強さ、シャルピー衝撃値ともほとんど変化がない傾向と一致した。また、条件 b では曝露時間 500 時間が経過時から次第に増加した。これらの傾向は、シャルピー衝撃値が 300 時間経過時にはすでに低下しているのに比べ、少し遅れていることを除いてほぼ一致している。つまり、Ra の増加は時間的遅れを伴うが、何らかの力学的性質の低下と傾向が一致している。

4. まとめ

耐候性試験機に曝露したプラスチックの力学物性試験と表面形態測定を行い、Ra と力学物性の相関を考慮することにより、表面形態測定の有効性について検討した。Ra は劣化が進行すると確実に増大し、何らかの力学物性に影響を与えていることが分かった。したがって、ある特定の力学物性試験を選択したがために、強度の低下を捕捉できなかった場合の補助的劣化指標として有効であることが明らかとなった。しかし、劣化初期段階での強度低下は Ra の変化を伴っていないことから、Ra はそれ自体を単独で劣化の指標とするべきではなく、あくまで力学物性測定を補完する指標として利用すべきであることが明らかとなった。

(平成 23 年 5 月 20 日受付, 平成 23 年 6 月 21 日再受付)

文 献

- (1) 産業技術連絡推進会議 物質工学部会 高分子分科会. 平成 14-16 年度共同研究「高分子材料の劣化予測」報告書
- (2) 日下部大輔, 栗山卓: 「屋外曝露された射出成型品の表面解析」, プラスチック成形加工学会年次大会予稿集, pp.269-2705 (2009)
- (3) 成沢郁夫. 高分子材料強度学. オーム社, 1982, pp.353