

熱測定応用研究のページ

プラスチック・合成ゴムの劣化解析への熱分析手法の応用

西本右子

Analysis of Weathering of Plastics and Synthetic Rubbers by Thermal Analysis

Yuko Nishimoto

1. はじめに

高分子材料は、各種配合剤が添加された後、成形加工され各製品として使用される。使用目的、用途も多岐にわたり、使用環境も様々であるため、光、熱、酸素、水、化学物質（薬品）、微生物、放射線、外力（応力）などの外的要因により物理的、化学的变化を受け、品質の低下（劣化）が起こる。この外的要因は非常に複雑であり、複数が相互に影響し合っているため劣化現象の究明は困難であることが多い。しかし、材料の耐久性の向上や寿命予測はもちろんのこと、材料の分解性の研究にも劣化現象の解明は必要不可欠である。ここでは、合成ゴム、プラスチックの劣化解析に各種熱分析手法を応用した例を示す。

2. 合成ゴムの劣化解析（明色配合SBR）

2.1 試料と暴露条件

スチレン含有量23.5%の明色配合SBR（2mm厚）を表面の汚れなどをエタノールで拭き、測定試料とした。屋外暴露は（財）日本ウエザリングテストセンターの銚子（0.5, 1.5年）・宮古島（0.5, 1.0, 1.5, 2.0年）の標準屋外暴露場で行った。なおこの試料は（社）日本ゴム協会、環境劣化研究分科会の第二次共同研究の試料の一部である。

2.2 結果・考察

Fig. 1は未暴露試料と1.5年暴露試料についての窒素気流中でのTG/DTA測定結果である。重量減少量に差が見られた360℃におけるTG-FT-IR測定結果をFig. 2に示した。H₂O、CO₂とも発生量は銚子暴露試料>宮古島暴露試料>未

神奈川大学理学部化学科：〒259-12 平塚市土屋2946
Kanagawa University, Faculty of Science, 2946 Tsuchiya,
Hiratsuka, Kanagawa 259-12, Japan

Table 1 Activation energy for thermal degradation.

reaction fraction	(kJ mol ⁻¹)	
	10~20%	30~80%
original	90	250
Choshi (1.5y)	110	250
Miyakojima (1.5y)	90	250

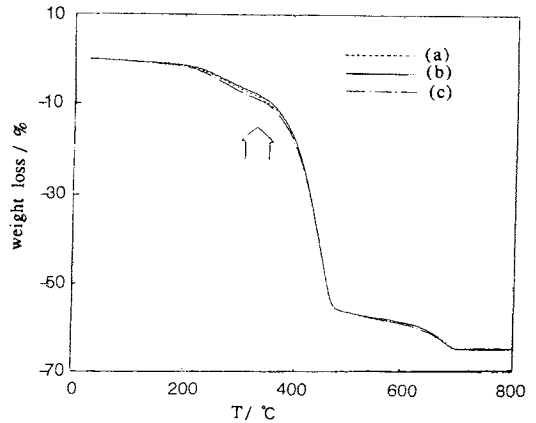


Fig.1 TG curves for SBR samples under a N₂ atmosphere. The sample were exposed in Choshi (a) and Miyakojima (c) for 1.5 years. The result of the unexposed sample is shown in (b).

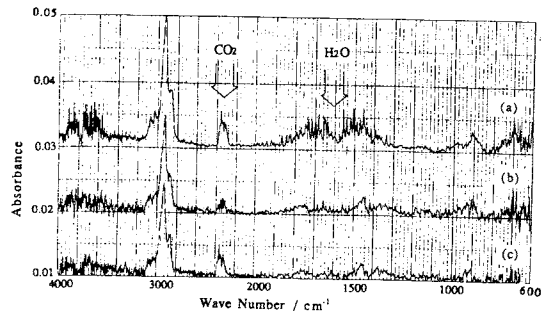


Fig.2 The results by TG-FT-IR at 360℃ under a N₂ atmosphere. The sample were exposed in Choshi (a) and Miyakojima (c) for 1.5 years. The result of the unexposed sample is shown in (b).

暴露試料の順であった。Table 1には小沢法による速度論解析結果を示した。重量減少量10~20%において銚子暴露試料が他より大きな値となった。圧縮方向の振動荷重方式によるTMA測定データより1周期をとりだし応力-歪の関係のリサーチ図形の傾きから動的弾性率を求めた。

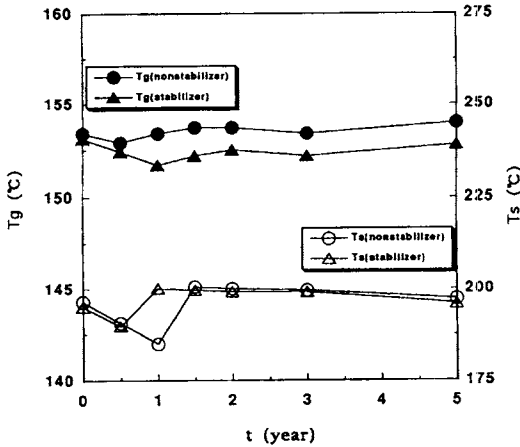


Fig. 3 Change in T_g and T_s for modified PPE samples with outdoor exposure period ○, ●: without stabilizer samples, △, ▲: containing stabilizer samples.

各暴露試料共温度上昇に伴い動的弾性率は徐々に低下するが、各温度での測定値は暴露期間が長くなるにつれて増加傾向にあった。50℃の動的弾性率と網目密度が銚子、宮古島共直線関係となったことからこの増加傾向は劣化による架橋の進行が主な原因と推測した。表面層での酸化や架橋の進行は深さ方向の顕微FT-IRや第1種相関PAS法による結果からも示唆されたり。

3. プラスチックの劣化解析 (変性PPE)

3.1 試料と暴露条件

変性ポリフェニレンエーテル (標準品, 安定剤無し-PPE) (標準品, 安定剤有り-PPE-S) を使用した。暴露はJIS Z2381に準拠した屋外暴露であり, (財)日本ウエザリングテストセンター主催「エンジニアリングプラスチックの促進耐候性研究委員会」による暴露試験片の一部である。

3.2 結果・考察

Fig. 3に一定荷重によるTMA測定の結果を示した。暴露によりガラス転移温度 (T_g), 軟化点温度 (T_s) が変化しているのがわかる。この $T_g \sim T_s$ の温度域において, 圧縮方向の振動荷重方式のTMA測定を行い, 動的弾性率, 損失エネルギーを求めた。荷重, 周波数条件は再現性を考慮し, $6.37 \pm 3.18 \text{ g mm}^{-2}$, 0.02 Hzとした。暴露初期に弾性率が増加し, 損失エネルギーが減少することがわかった。劣化試料における表面の影響を調べる目的で, 表面を20mm削りとした試料について同様の測定を行ったところ, 暴露初期の変化は小さくなった。弾性率の結果をFig. 4に示した。また安定剤配合試料では暴露による変化は遅れて現れた。

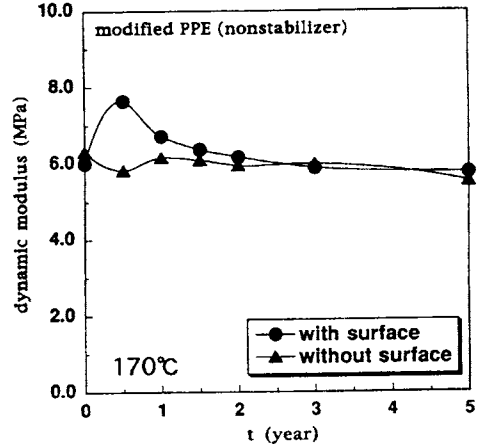


Fig. 4 Change in dynamic modulus at 170°C for modified PPE samples with outdoor exposure period. ●: samples with surface, ▲: samples without surface.

TMAにより得られた弾性率は, 測定温度範囲において曲げ変形のDMAによる測定から得られた E' とほぼ一致した。

試料表面から深さ20μmとその下さらに20μmの部分について, FT-IRおよび分子量分布測定により暴露による変化を検討した。試料表面では酸化によるC=Oの生成と, 平均分子量の低下が認められた。これらの変化は表面層の下20μmの部分では小さく, 暴露期間に対する挙動や安定剤の影響もTMAの変化と対応していた。また安定剤未配合の未暴露試料と5年暴露試料のTG-FT-IR測定から, 暴露試料では熱分解初期の300℃においてCO₂とH₂Oの発生が確認された²⁾。

4. おわりに

代表的な合成ゴムであるSBRおよびエンジニアリングプラスチックであるPPEに関して, 各種熱分析手法を劣化解析に応用した例を示した。高分子材料及び製品の劣化は要因が複雑であるが, 熱分析手法を駆使することで新たな知見が期待できる。

文 献

- 1) 西本右子, 永田浩之, 永井靖隆, 大石不二夫, 高分子論文集 54, 119 (1997).
- 2) 西本右子, 佐藤健一, 永井靖隆, 大石不二夫, 市村裕, 第32回熱測定討論会要旨集 (1996).