

## 【熱測定応用研究のページ】

## 試料観察熱分析による プラスチック黄変挙動の評価

伊藤 晋, 下田 瑛太, 高橋 秀裕, 大久保 信明

株式会社 日立ハイテクサイエンス

### Evaluation of Polymer Yellowing Using Real Time Observation Thermal Analysis

Susumu Ito, Eita Shimoda, Hidehiro Takahashi, and  
Nobuaki Okubo

Hitachi High-Tech Science Corporation

#### 1. はじめに

近年、自動車や鉄道車両の軽量化を目的とし、ガラスの樹脂化が進められている。樹脂ガラスは従来の無機ガラスに比べ、軽量であることや耐衝撃性に優れる等の長所がある一方、高コストであるとともに劣化しやすく材料寿命は無機ガラスより短い。特に屋外使用においては、透明樹脂が黄色く変色する「黄変」が課題となっている。<sup>1)</sup>

我々は熱分析による黄変挙動の分析・評価の一法として、測定中の試料の形状や色の変化を観察・記録可能な試料観察熱分析システムを用い、その記録画像から測定中の試料の色をRGB, CMYK または Lab といったインデックスで数値化し、温度に対する色の変化の定量的な解析を試みている。

本報では、樹脂ガラスとして広く採用されているポリメチルメタクリレート (PMMA) およびポリカーボネート (PC) について、試料観察熱分析システムおよび撮影画像の色空間解析による黄変挙動の分析結果<sup>2)</sup>を報告する。

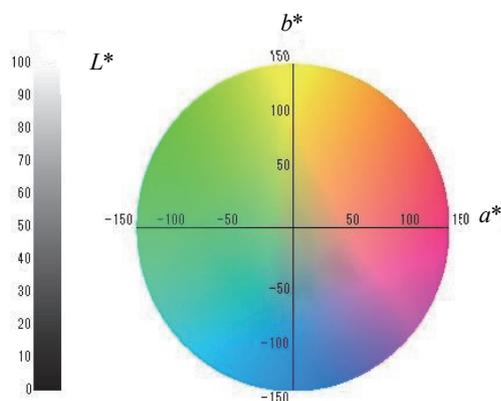


Fig.1  $L^*a^*b^*$  color space.

#### 2. 樹脂ガラス用高分子素材

樹脂ガラスとして多く採用されている PMMA および PC はいずれも非晶性高分子であり、屈折率が均一な透明性を有する樹脂である。樹脂ガラス用の素材に要求される特性としては、① 透明度が高い、② 耐衝撃性に優れている、③ 傷がつきにくい、④ 耐熱性が高い、⑤ 成形性に優れている、といった特性に加え、⑥ 耐候性に優れ黄変が起りにくい、などが挙げられる。

樹脂ガラス用高分子素材の主流である PMMA や PC については、PMMA は透明性に優れているものの、耐熱性および耐衝撃性は PC よりも劣る。逆に PC は、耐熱性や耐衝撃性は優れている反面、表面硬度は PMMA よりも低く傷がつきやすい。また PC は、黄変による透明度の低下や、高温高湿下における加水分解による強度低下が懸念されている。<sup>1)</sup>

#### 3. 測定

試料は市販の PMMA および PC で、いずれも厚さ 1.5 mm の板材を用いた。測定は、日立ハイテクサイエンス製 示差熱重量同時測定装置 NEXTASTA200RV に、試料観察オプション RVST0010 を接続して行った。乾燥空気雰囲気下、一定温度で 900 min 保持を行い、質量変化の測定とともに、その試料観察画像について  $L^*a^*b^*$  色空間解析を行った。一定保持温度は、PMMA は 200 °C とし、PC は 150, 200 および 230 °C で行った。試料は 2.7×2.7 mm の試験片 (試料量約 20 mg) とし、アルミニウム製オープン容器に入れ測定した。

#### 4. $L^*a^*b^*$ 色空間解析

Fig.1 に  $L^*a^*b^*$  色空間を示す。  $L^*$  は輝度 (Brightness) で 0 から 100 の間で値が高いほど明るく、低いほど暗いことを示す。  $a^*$  と  $b^*$  は色度 (Chromaticity) で、  $a^*$  はプラスが赤方向、マイナスが緑方向、  $b^*$  はプラスが黄色方向、マイナスが青方向で表される。この値が大きいほどあざやかな色であり、小さいほどくすんだ色であることを意味する。

#### 5. 測定結果

PMMA の TG 測定結果、および  $L^*a^*b^*$  色空間解析結果を Fig.2 に示す。写真はチャートの  $b^*$  曲線上に示した番号の時点で撮影した試料の画像である。画像では、時間の経過とともに試料内部の気泡の成長の様子は視認できるものの、色の変化については目視による確認は困難である。 Fig.2 の TG 曲線からは、900 min 時点で約 20% の質量減少が認められる。

$L^*a^*b^*$  色空間解析の結果のうち、  $L^*$  曲線では若干の上昇が見られる。これは時間の経過とともに気泡が成長したことによる照明の散乱によるものと考えられる。  $a^*$  曲線はほとんど変化が見られないものの、  $b^*$  は時間の経過とともに徐々に上昇してい

ることがわかる。画像からは色の変化は視認できないが、 $b^*$ の値が大きくなっているのは、黄色く変化している現象をとらえている。つまり黄色成分の変化を示す  $b^*$  曲線に着目すると、900 min の測定時間全範囲にわたって上昇傾向であることから、黄変が連続的に、かつおおむね一定速度で進行していることが示唆される。

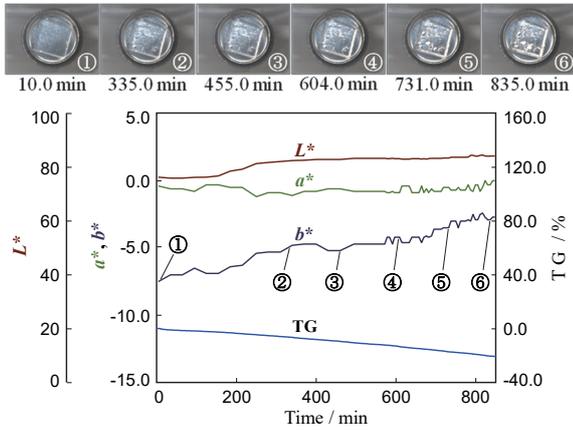


Fig.2  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  and TG curves for PMMA at 200 °C.

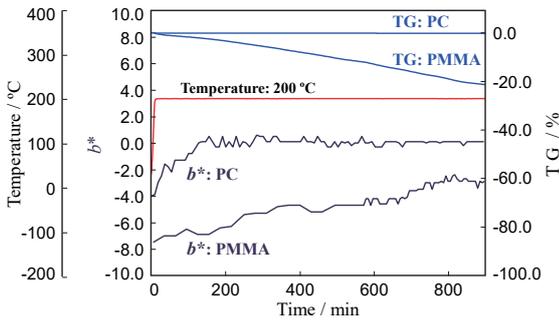


Fig.3  $b^*$ , TG and temperature curves for PMMA and PC at 200 °C.

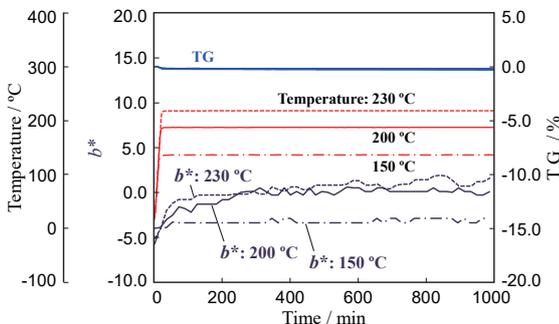


Fig.4 Respective  $b^*$ , TG and temperature curves for PC at 150, 200 and 230 °C.

200 °C, 900 min 保持における PMMA と PC の測定結果の比較を Fig.3 に示す。 $b^*$  曲線では、PMMA は 900 min にわたって徐々に上昇しているのに対して、PC は約 200 min までに上昇し、その後はほぼ一定の値を推移していることがわかる。この結果より、PC は PMMA より短い時間で黄変が進行することが示唆される。一方 TG 曲線では、PMMA は徐々に質量減少しているのに対して、PC はほとんど変化が見られない。これらの結果より、PC は材料としての耐熱性は優れているものの、PMMA よりも黄変しやすいことがわかる。

PC について、保持温度として 150 °C, 200 °C および 230 °C の 3 種類の温度で測定した結果を Fig.4 に示す。 $b^*$  曲線に着目すると、150 °C ではほとんど変化が見られないが、200 °C と 230 °C ではいずれも上昇が見られるとともに、230 °C の方がより速く上昇している。PC については温度が高いほど黄変が起りやすくとともに、その変化の速度はより速くなることが示唆される。

## 6. おわりに

今回は、試料観察熱分析システムを用い、観察画像について色空間解析を行うことにより、樹脂ガラス用高分子素材の黄変挙動を分析した結果を示した。試料は樹脂ガラスとして多く採用されている PMMA と PC で、空気雰囲気下、一定温度で保持した過程における質量変化を測定するとともに、測定中の記録画像から  $L^*a^*b^*$  色空間解析により色の変化をグラフ化した。その結果、PMMA, PC ともに黄変挙動が観測されるとともに、PC は PMMA より黄変が起りやすく、かつその進行が速いことが示唆された。一方 200 °C 一定保持下における TG 測定結果では、PMMA は質量減少が認められたのに対して、PC はほとんど変化が見られず、PC は PMMA よりも材料としての耐熱性は優れていることが確認された。

今回は試料観察熱分析法および色空間解析法を用いた樹脂ガラス用高分子素材の分析例を示したが、この他にもさまざまな工業材料について評価が可能であり、幅広い分野での応用が期待される。

## 文 献

- 1) 伊藤幹彌, 栢田吉弘, 山中翔, 鉄道総研報告 **30**, No.6,37 (2016).
- 2) S. Ito, E. Shimoda, H. Takahashi, and N. Okubo, 5th Central and Eastern European Conference for Thermal Analysis and Calorimetry (2019).