

研究論文

ABS 樹脂における促進暴露と窓ガラス越し暴露の比較

深谷 憲男^{*1}、平出 貴大^{*1}、浅野 春香^{*2}

Comparison of ABS Resin Performance between Accelerated Exposure Testing and Exposure Behind Window Glass for Resistance to Sunlight

Norio FUKAYA^{*1}, Takahiro HIRADE^{*1} and Haruka ASANO^{*2}Owari Textile Research Center^{*1} Mikawa Textile Research Center^{*2}

ABS 樹脂は、日光などの紫外線にさらされると劣化が起こりやすい材料である。そこで、一般グレードの ABS 樹脂板を用い、試験機を用いた促進暴露試験と窓ガラス越しの屋内暴露試験を実施した。その結果、試験開始初期の段階で、強度低下と赤外スペクトル結果からブタジエンの劣化が確認された。その後、試験を継続すると促進暴露試験では現れなかった白色化が屋内暴露試験で確認された。そのため、試験機を用いた促進暴露試験を実施する場合は、複数の光源で検証を行い、実際に使用された試料との比較をし、評価項目ごとに妥当であるのか検証が必要であると考ええる。

1. はじめに

プラスチックなどの高分子材料は、安価で加工をしやすいなどの利点がある。特に ABS 樹脂材料は、剛性や加工性、表面の光沢性に優れているなどの特徴から、家電製品の各種外装、自動車など内装部品、文具・雑貨類に使用されている。そのため、ABS 樹脂の光沢消失や色彩の変化等の耐光性に関する技術相談が寄せられてきたが、これに対する十分なデータがなかった。これらの要望に対応するため当センターでは独自データの収集を目的とし、劣化評価を行ってきた。

前報¹⁾では一般グレードの ABS 樹脂を選定し、キセノンアークランプ及びサンシャインカーボンアーク灯を用いて促進暴露試験を実施した。試験開始初期の段階で強度劣化及び赤外スペクトルの結果からブタジエンの劣化が確認された。その後、試験を継続するとキセノンアークランプでは強度が変動するなどの現象が確認された。

そこで、本報は、窓ガラス越しの屋内暴露試験を実施した。さらに、メタルハライドランプを用いた促進暴露試験を加えて、キセノンアークランプ及びサンシャインカーボンアーク灯を用いた促進暴露試験の劣化評価と屋内暴露試験の劣化評価の比較を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は、市販されている顔料などが添加されていない一般グレードの ABS 樹脂板を選定した。厚みは、1mm とした。

2.2 促進暴露試験

試験機を用いて促進暴露試験を行った。人工光源及び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)
BPT	83±3℃
湿度	50±5%RH
放射照度	162±2W/m ² (300nm～400nm)
フィルタ	(内/外)石英/#320
水噴霧	なし
暴露時間	25～1000 時間

・メタルハライドランプ式促進暴露試験

使用機器	MV3000(スガ試験機(株)製)
BPT	83±3℃
湿度	50±5%RH
放射照度	530±2W/m ² (300nm～400nm)
フィルタ	(内/外)石英/#255
水噴霧	なし
暴露時間	5～60 時間

・サンシャインカーボンアーク灯式促進暴露試験

使用機器	S80HBBR(スガ試験機(株)製)
BPT	83±3℃
湿度	30±5%RH
放射照度	78.5±2W/m ² (300nm～400nm)
フィルタ	JISB7753 A タイプ
水噴霧	なし
暴露時間	25～1000 時間

^{*1} 尾張繊維技術センター 機能加工室 ^{*2} 三河繊維技術センター 産業資材開発室 (現製品開発室)

2.3 屋内暴露試験

窓ガラス越しの屋内暴露試験を尾張繊維技術センター(北緯 35 度、東経 136 度)で行った。設置方法は、以下のとおりとした。

尾張繊維技術センター4 階南面にて実施し、試料は、ガラス窓に貼付し、水平に対する設置角度を 90 度とした。設置状況を図 1 に示す。平成 28 年 9 月 1 日から試験を開始し、試料は 3 ヶ月(2190 時間)、6 ヶ月(4380 時間)、9 ヶ月(6570 時間)、12 ヶ月(8760 時間)、15 ヶ月(10950 時間)後に取り出した。

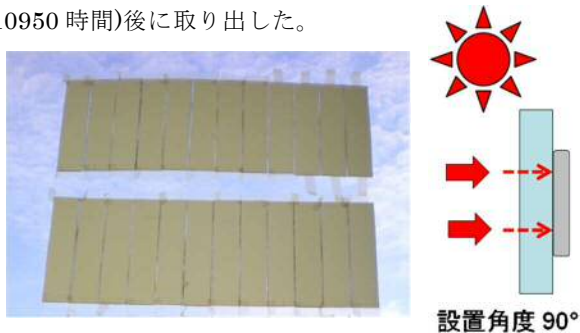


図 1 屋内暴露試験

2.4 色差 ΔE^*ab 評価

分光測色計(ミノルタ製 CM-3600d)を用いて、JIS Z8781-4 による色差 ΔE^*ab を測定した。

2.5 光沢性評価

光沢計(日本電色工業(株)製)を用いて JIS Z 8741 の 20 度鏡面光沢 GS(20°)による鏡面光沢度を測定した。

次式によって光沢保持率を算出した。

光沢保持率(%)=(照射後の鏡面光沢度/照射前の鏡面光沢度)×100

2.6 赤外吸収スペクトル

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。

2.7 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-20kNXDplus((株)島津製作所製)
試料 短冊状(150mm×35mm×1 mm)
温湿度 20℃、65%RH
つかみ間隔 50mm
引張速度 50mm/min

2.8 破断面観察

強度試験後の試料の破断面を走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製 JSM-6010LA)を用いて加速電圧10kV、倍率100倍で観察を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 外観評価

キセノンアークランプ式(以下、キセノン)、メタルハ

ライドランプ式(以下、メタルハライド)及びサンシャインカーボンアーク灯式(以下、サンシャイン)の促進暴露試験と屋内暴露試験(以下、屋内暴露)を実施し、強度試験後の試料の外観変化を図 2 に示す。

暴露試験を行う前の試料は乳白色をしており、強度試験を行うとネッキングが発生し、脆性破壊の一種のクレーズ破壊による白化が確認された。キセノン、サンシャインとメタルハライドによる促進暴露試験を行った後の試料は、暴露時間が経過するにしたがって乳白色から黄変が進み、最終的には茶褐色に変化した。また、暴露試験開始直後から試料は脆性的破壊を示した。

一方、屋内暴露を行った試料は、9 ヶ月後まで黄変が進んでいたが、促進暴露試験と異なり、12 ヶ月後以降から白色化に転じた。また、脆性的破壊も示した。

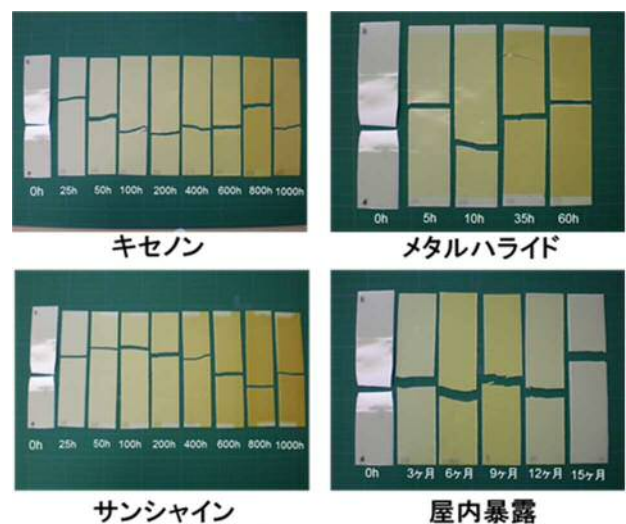


図 2 試料外観の変化

3.2 色差 ΔE^*ab 評価

図 3 に各暴露試験後の試料の色差 ΔE^*ab 推移を示す。

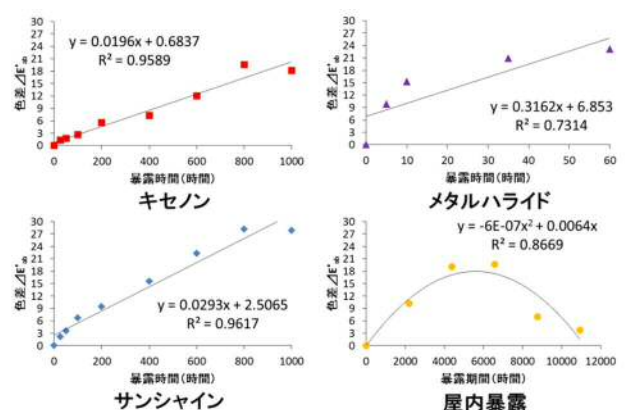


図 3 色差 ΔE^*ab 推移

メタルハライドは、短時間ながら色の変化が大きかった。また、キセノンと比較して光源としては、紫外線領域のエネルギーが小さいサンシャインの方が色の変化が大きかった結果となった。これらの結果は、放射照度と光源

の分光放射照度スペクトル²⁾の違いによるものだと思う。また、促進暴露試験では、暴露時間が経過するにしたがって、線形的に色差 ΔE^*ab が増大していく傾向となった。

一方、屋内暴露では、9ヶ月後をピークとして色差 ΔE^*ab が減少に転じて、放物線を描くように変化した。試験前の乳白色から黄変を経て白色化したため、色差 ΔE^*ab が小さくなった。

ABS樹脂の色変化については、紫外部の340nm～520nmの波長領域の光により白色化すること、また、340nm未満の短波長領域において黄変が進むことが報告されている³⁾。

屋内暴露において、白色化が生じていたのは、ガラス越しであるため、短波長側の一部の紫外線がカットされていたこと。加えて、季節によって届いている太陽光の分光放射照度スペクトルが多少変化していたことなどが一因と考えられる。

3.3 光沢性評価

光沢保持率の推移を図4に示す。キセノンは600時間後まで上昇し、その後は大きく減少に転じた。メタルハライドは初期に上昇し、その後、緩やかに減少した。サンシャインは100時間後まで減少し、その後上昇に転じ、400時間後を境に緩やかに減少し始め、1000時間後には大きく減少した。一方、屋内暴露試験では緩やかに上昇傾向を示した。また、表面は荒れておらず、チョーキング(白亜化)などの現象は確認できなかった。暴露時間と光沢保持率との相関性は、小さい結果となった。

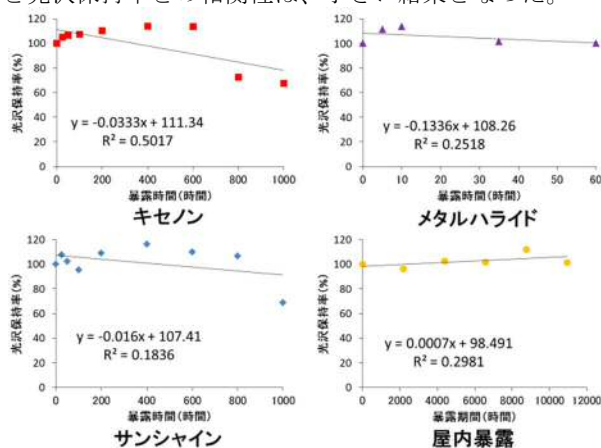


図4 光沢保持率の推移

3.4 赤外吸収スペクトル

メタルハライドによる赤外吸収スペクトル変化を図5に、屋内暴露による赤外吸収スペクトル変化を図6に示す。966 cm^{-1} 付近のブタジエンに含まれるトランスビニレン基が減少し、1715 cm^{-1} 付近のカルボニル基のピークの増加が確認できる。そのため、紫外線によってブタジエンの部分から酸化が進行していくと思われる。また、

前報のとおり、キセノン及びサンシャインでも同様の結果であった。

屋内暴露では12ヶ月後に白色化が確認されているが、黄変がピークに達する9ヶ月後と赤外吸収スペクトルに差は確認できなかった。

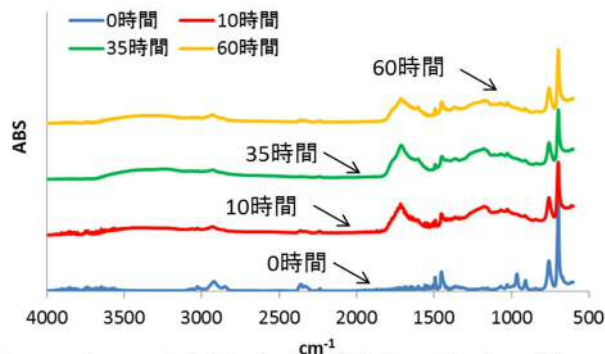


図5 メタルハライドによる赤外吸収スペクトル変化

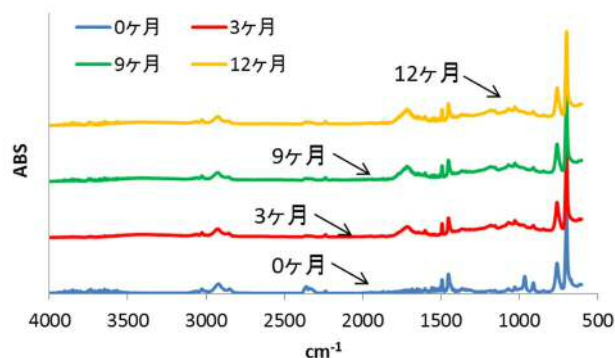


図6 屋内暴露による赤外吸収スペクトル変化

3.5 強度試験

図7に最大応力保持率の推移を示す。

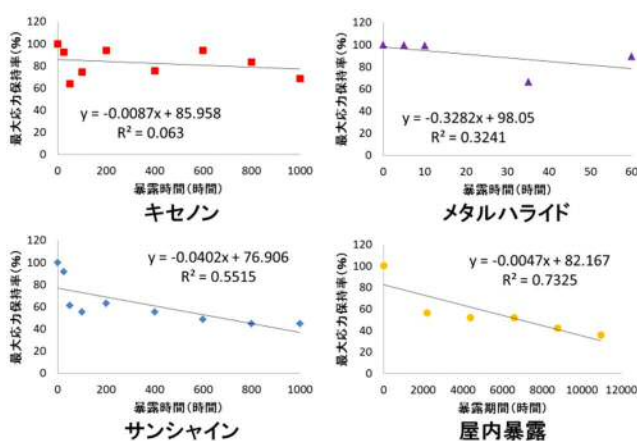


図7 最大応力保持率推移

サンシャインとキセノンともに暴露時間が初期の50時間後、メタルハライドは35時間後、屋内暴露は3ヶ月後で最大応力保持率が60%まで低減した。しかしながら、その後光源によって推移が異なる結果となった。

サンシャインは、200時間後で一旦保持率が上昇するが、その後、緩やかに減少した。キセノンでは、200時間後と600時間後に大きく上昇する結果となった。

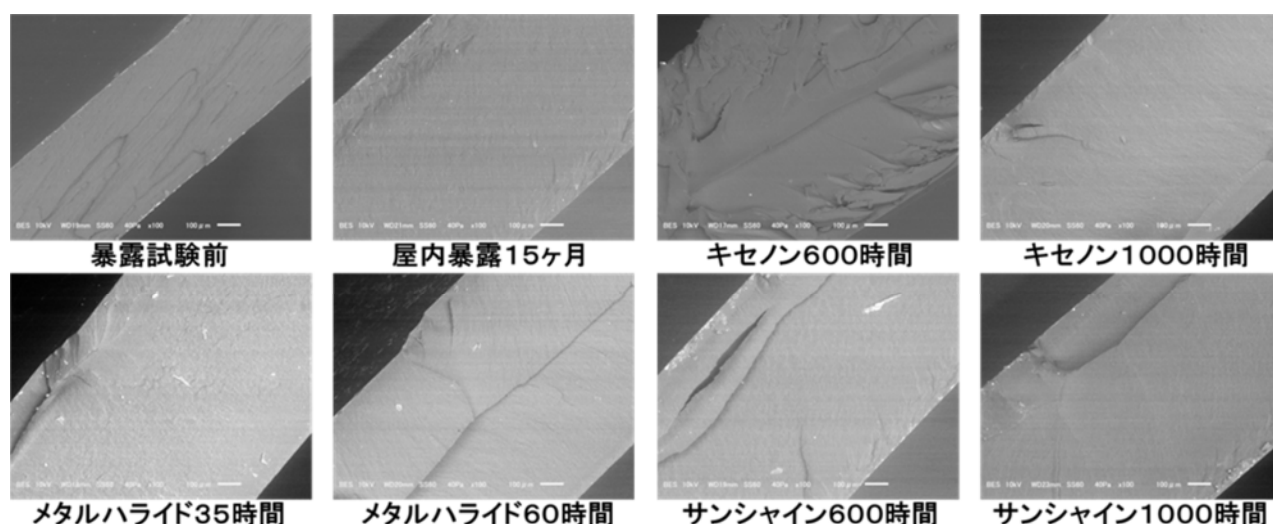


図8 強度試験後の破断面

メタルハライドでは 60 時間後に上昇する結果となった。一方、屋内暴露では保持率が上下するような現象はみられなかった。

サンシャインと屋内暴露では、暴露時間と最大応力保持率との相関性が強い結果となった。強度変化については、促進暴露試験をサンシャインで実施することが有効だと考える。なお、サンシャインとキセノンの結果は前報の結果を基にしている。

3.6 破断面観察

図8に強度試験後の試料破断面を走査型電子顕微鏡による観察結果を示す。暴露試験前試料の破断面は、比較的平滑であり、伸びた跡と思われる尾を引いたような模様が確認できた。

屋内暴露による 15 ヶ月後の試料は、鏡のように滑らかなミラー面が確認できた。伸びの跡も確認できず、脆性的破壊の特徴を有していた。

キセノンによる 600 時間後の試料は、破壊の進行方向の平行な向きに切り刻んだような羽根状の模様であるハックルが確認できた。この模様は、脆性的破壊の一種であり、最大応力保持率が上昇する現象とも関係があると考えられる。一方、1000 時間後の試料では、屋内暴露による 15 ヶ月後の試料と同様にミラー面が確認できた。

メタルハライドによる 35 時間後の試料は、屋内暴露による 15 ヶ月後の試料と同様にミラー面が確認できた。60 時間後の試料は、中央に筋と小規模なハックルが確認できた。キセノンと同様に最大応力保持率が上昇する現象と関係していると考えられる。

サンシャインによる 600 時間後試料は、伸びた跡もなくミラー部分が多く、はがれ片も確認できた。また、1000 時間後の試料は、ミラー面になっており、脆性的破壊の特徴であるくぼみのような段差が確認できた。

4. 結び

一般グレードの ABS 樹脂板を用いて、試験機を用いた促進暴露試験と窓ガラス越しの屋内暴露試験を実施して相関性の検討を行った。促進及び屋内暴露試験開始初期の段階で強度劣化及び赤外スペクトルの結果からブタジエンの劣化が確認された。その後、試験を継続すると色差 ΔE^*ab 評価では、促進暴露試験では現れなかった白色化が屋内暴露試験で確認された。

光沢性評価では、促進暴露試験では低下していく傾向であったが、屋内暴露試験では緩やかに上昇していく傾向となった。

また、光源の種類によっては、暴露試験中の最大応力保持率の変動の傾向に差が見られた。一方、屋内暴露では、最大応力保持率が上下するような現象はみられなかった。強度試験後の破断面観察では、光源によっては、ハックルが形成されており、強度との関係があると考えられる。

以上のことから、厳密には促進暴露試験では、窓ガラス越しの屋内暴露試験を再現することは困難であることが明らかになった。そのため、試験機を用いた促進暴露試験を実施する場合は、複数の光源で検証を行い、実際に使用された試料との比較を行い、評価項目ごとにその妥当性の検証が必要であると考えられる。

文献

- 1) 深谷憲男：あいち産業科学技術総合センター研究報告, 6, 90(2017)
- 2) スガ試験機(株)耐候試験機カタログ
- 3) 田中丈之, 渡辺真：第 61/62 回スガウェザリング学術講演会 要旨, 87(2015)