

C-2. 変性PPEを用いた変状した表面の劣化層を解析するための 熱機械分析の圧縮振動応答手法

大石研究室 佐藤健一 (94654)

大石不二夫、西本右子

1. 緒言

エンジニアリングプラスチックの代表例の一つであり、実用材料の変性ポリフェニレンエーテル（変性PPE）は、近年、自動車部品に用いられるなど屋外条件下における使用が年々増加しているが、屋外暴露による内部の材質変化は少ないにもかかわらず、表面形態の変状、変色、化学的変化など、表面層が劣化するため、実用上、支障を来している。しかし、既存の手法として知られる引張や曲げ方式の試験を用いると、表面形態が変状したことによる形状の変化に測定値が大きく左右されることが多く、しかも解析結果には表面層よりも試料のバルクの影響が強く反映される。そのため、劣化した表面層の解析が十分に行えないのが現状である。

そこで、表面形態が変状した試料に対して適切な測定が可能で、バルク状試料のまま表面層の劣化が感度よく、正確にわかる劣化解析手法を探索した。その結果、微小な荷重制御が可能で、特別な前処理を必要としない熱機械分析の圧縮振動応答に注目し、有用性を明らかにした上で、測定条件の最適化をはかった。さらに各種分析法による解析結果、すなわち暴露による材料の材質変化との対応関係を明らかにすることで、本手法の裏付けを行ない、変性PPEの変状した表面の劣化層を解析するための新しい劣化解析手法として提案する。

2. 実験方法

2.1 試料

変性PPE（ポリフェニレンエーテル（PPE）：耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）=1：1のブレンド比）を射出成形法により成形した。この試料を日本の公的な暴露機関である日本ウェザリングテストセンターの銚子暴露試験場において、0.5～5年間、標準屋外暴露を行なった。これを本研究のモデルサンプルとした。

2.2 測定と解析方法

測定方法は、以下の通りである。暴露した曲げ試験片から試料を採取し、暴露面を上にして試料台に置く。その試料の上に、先端が平滑な石英製の直径2mmの圧縮膨張プローブをのせる。電気炉を用いて一定速度で昇温し、電気荷重方式により荷重を制御したプローブの変位を差動トランスによって検出する (Fig.1)。

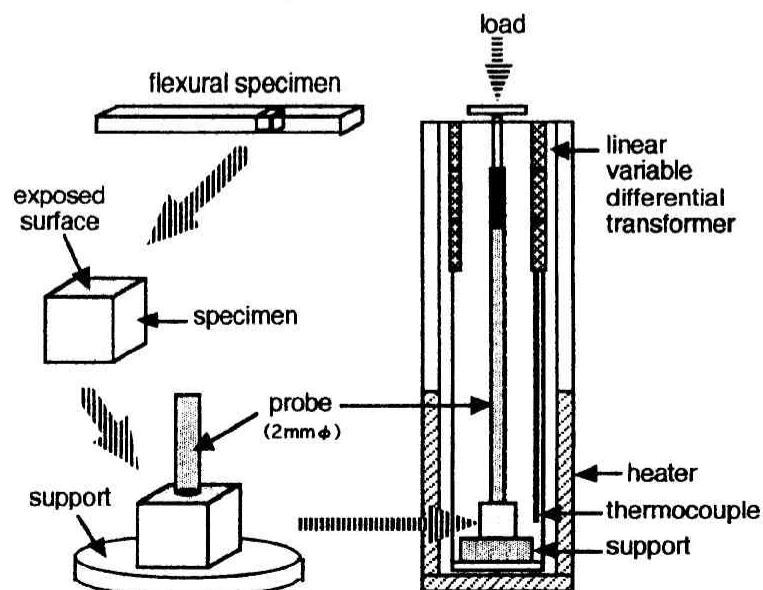


Fig.1 Methods of measurement and schematic illustration of TMA.

Fig.2に荷重制御した振動荷重の波形と試料の応答波形を記録したチャートを示す。解析は、適切な温度における試料の応答波形から一周期を選定し、リサージュ図形を描かせ (Fig.3)、リサージュ図形の面積から損失エネルギーを、(A) 式より複素弾性率を求めた。

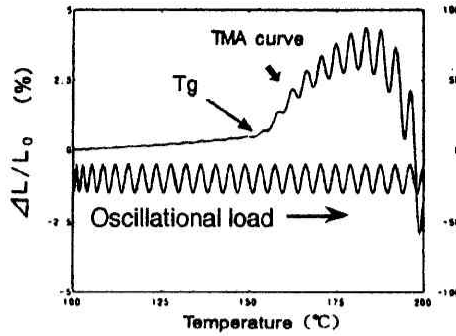


Fig.2 Response wave of specimen for wave of oscillational load.

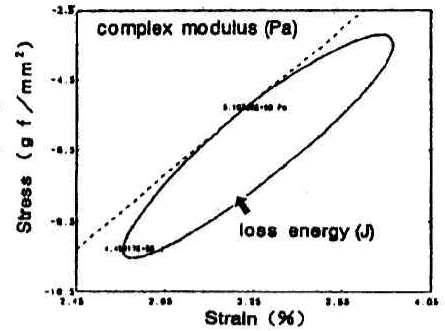


Fig.3 Lissajous figure.

$$E^* = \frac{L}{S} \times \frac{F_0}{L_0} \times (\cos \delta + i \sin \delta) \times 9.8 \times 10^6 \text{ (A)}$$

- L : thickness of specimen (mm)
- S : cross section of specimen (mm²)
- F₀ : amplitude of load (g)
- L₀ : amplitude of displacement (μm)
- δ : phase difference (radian)
- E* : complex modulus (Pa)

2.3 本手法の有用性と測定条件の最適化

測定はSEIKO SSC5200 TMA/SS120 を用いて、振動荷重を20 ± 10g (応力: 6.37 ± 3.18gf/mm²)、昇温速度を5°C/min、周波数を0.02Hzの測定条件により行ない、暴露による試料の劣化を本手法から検出することを試みる。その有用性を明らかにした上で、本手法を劣化解析法として提案するために、振動荷重、試験片サイズ、試験片採取の部位、成形時に試料に生じた表面ひけの影響の因子について測定条件の最適化の検討を行なう。その最適測定条件下において、変性PPEのウェザリングの解析を行なう。

2.4 各種分析法による変性PPEの材質変化の解析

各種分析法として、ビデオマイクロスコープによる微細表面形態観察、透過顕微鏡による形態観察、GPCによる平均分子量と分子量分布の測定、ゲル化率測定、FT-IRによる分子構造解析を行い、変性PPEの材質変化を解析する。

2.5 本手法の解析結果と材質変化との対応づけ

試料の深さ方向の解析から、本手法の解析結果とGPCによる数平均分子量との相関関係を調べ、本手法の劣化解析手法としての有用性を明らかにする。

3. 結果と考察

(1) 暴露による試料の劣化を本手法から検出することを試みた。Fig.4に劣化した表面から約20 μmの表面層の有無を比較した解析結果を示す。その結果、劣化した表面層を含む試料の複素弾性率の変化は暴露初期に急激に増加するが、劣化した表面層を約20 μm取り除いた試料内部では、その変化はほとんどみられない。これより、本手法は表面層の変化に鋭敏であることがわかり、表面層の劣化解析手法としての可能性が明らかとなった^{1) 2) 3)}。

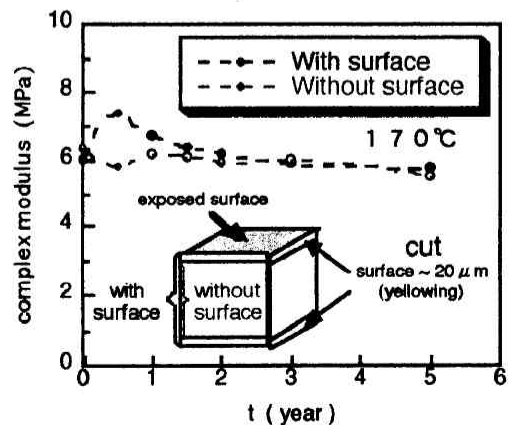


Fig.4 Relationships between complex modulus and outdoor exposure period.

(2) 暴露による表面層の劣化を本手法から検出する可能性が明らかとなったので、測定条件の最適化の検討を行なった。その結果、試験片のサイズは5mm角、試験片採取の部位はゲートから約10cm離れた部位であり、その部位では表面ひけの影響を受けないことも明らかとなった。振動荷重は $5 \pm 4g$ (応力: $1.59 \pm 1.27gf/mm^2$) が最適であることがわかった。解析温度は暴露期間の違いが顕著にみられた軟化温度より約 $10^\circ C$ 低温側とした。

(3) 最適とした測定条件下において、本手法による変性PPEのウェザリングの解析を行なった。Fig.5に暴露期間に対する複素弾性率および損失エネルギーの変化を示す。その結果、複素弾性率の変化は暴露初期に増加するが、暴露期間1年以降では低下傾向を示した。損失エネルギーの変化は、暴露1.5年以降に増加する傾向を示した。

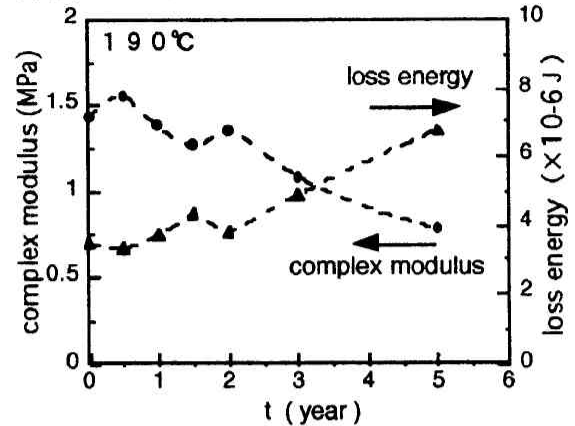


Fig.5 Changes in complex modulus and loss energy with outdoor exposure period.

(4) 各種分析法を用いて、暴露による変性PPEの材質変化を解析した結果、以下のことが明らかになった。(I) 表面形態は暴露により変状する。(II) 劣化した表面層ははく離を起こす。(III) 分子鎖の切断反応と架橋反応が共に起きている。(IV) 酸化劣化を生じている。(V) また、(III)と(IV)は試料表面に近いほど変化は大きい。これより、暴露による変性PPEの材質変化は、試料表面において、分子鎖の切断反応や架橋反応が顕著であり、酸化劣化を生じる。そして、暴露期間中に、劣化した表面層は表面はく離を起こし、あらたに露出した試料内部が、徐々に劣化していく傾向にあることが明らかとなった。

(5) 本手法の変性PPEのウェザリングの解析結果(Fig.5参照)より、暴露により変性PPEの複素弾性率が暴露初期に増加する傾向を示した理由として、試料表面では分子間の運動が束縛され、分子鎖の運動性が悪くなったこと、つまり主鎖の架橋反応が強く影響しているためと考えられる。また、暴露期間が長くなるにつれて複素弾性率が減少、損失エネルギーが増加する傾向を示すのは、試料の劣化が内部へ進行し、架橋反応により硬化した表面層の直下の部分において、主鎖の切断反応が強く影響し、分子鎖の運動性が良くなったことによると思われる。しかし、各種分析法による解析結果より、主鎖の架橋反応と切断反応が共に起きていることは確認されたが、ある時期における架橋反応と切断反応の進行度合から、それぞれの反応の正確な割合を把握することは困難であるが、これは、本手法の解析結果は架橋反応と切断反応の総合的な変化を反映するが、各種分析法では架橋反応と切断反応を分けて、それぞれの変化を別々に解析しているという違いがあるためである。また、各種分析法による試料の深さ方向の解析結果より、暴露による主鎖の架橋反応はごく表面層付近だけに起きているが、切断反応は表面層ほどではないが試料内部でも起きていることを確認している。そのため、主鎖の架橋反応が多く起きているごく表面層付近を除いては、本手法の解析結果は平均分子量の変化と対応関係があることが考えられる。そこで、試料の深さ方向の解析から本手法の裏付けを行なった。Fig.6およびFig.7に試料の深さ方向に対する数平均分子量、複素弾性率および損失エネルギーの変化を示す。

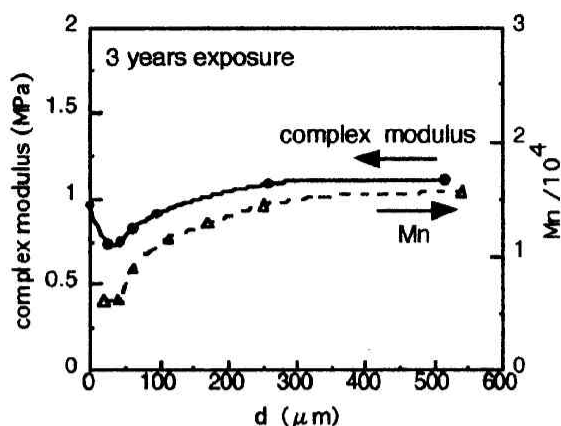


Fig.6 Changes in complex modulus and number average molecular weight with depth range.

その結果、複素弾性率と数平均分子量の変化の傾向には対応関係があることが明らかとなった。一方、損失エネルギーと数平均分子量の変化の傾向では、数平均分子量が小さくなると、損失エネルギーは逆に大きくなる傾向がみられた。また、暴露試料の数平均分子量の変化は、試料内部に向かうにつれて一定値を示したが、これに対して複素弾性率および損失エネルギーの変化も、表面を除去した試料内部を露出してしていくにつれて一定の値を示し、その値が一定となった深さもほぼ一致していることが確認された。

Fig.8およびFig.9にごく表面層付近を除いた数平均分子量、複素弾性率および損失エネルギーの相関図を示す。この図からも、数平均分子量と複素弾性率、数平均分子量と損失エネルギーは、共に直線関係にあることが示された。

4. 結論

本研究により、次の結論を得た。

1. 本手法は、表面層の変化に鋭敏である。
2. 本手法は、劣化により表面が変状した試料でも測定が可能である。
3. 本手法の解析結果は、暴露による数平均分子量等の材質変化と対応関係がある。

以上、本研究より、熱機械分析の圧縮振動応答手法を変性PPEの変状した表面の劣化層を解析するための新しい劣化解析手法として提案できた⁴⁾。

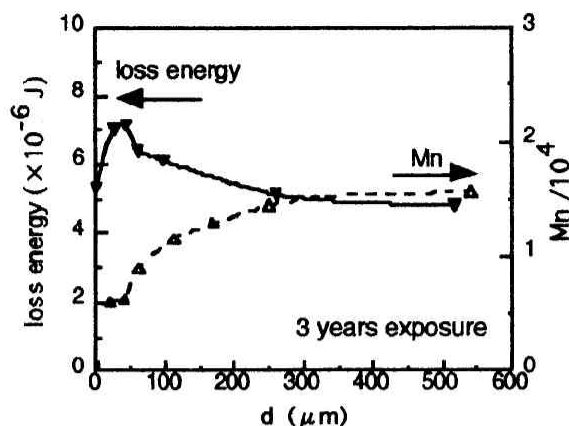


Fig.7 Changes in loss energy and number average molecular weight with depth range.

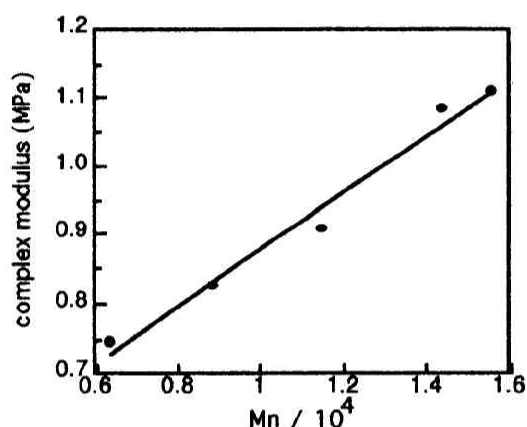


Fig.8 Relationships between complex modulus and number average molecular weight

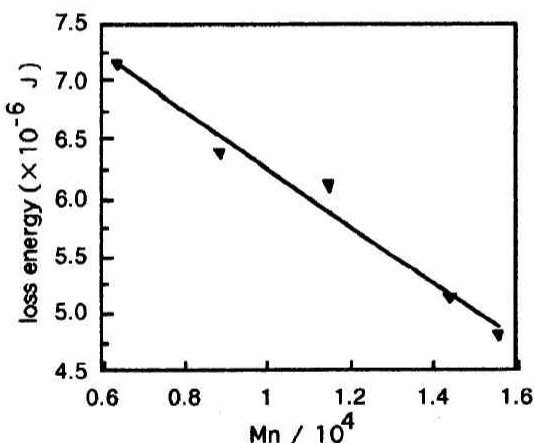


Fig.9 Relationships between loss energy and number average molecular weight.

学会発表 1) 佐藤健一ほか、第7回マテリアルライフ学会研究発表会、1996年6月

2) 西本右子、佐藤健一ほか、第32回熱測定討論会、1996年11月

3) 佐藤健一ほか、1996年度高分子の崩壊と安定化研究討論会、1996年12月

4) 佐藤健一ほか、1997年度高分子の崩壊と安定化研究討論会、1997年12月

C-3. *LISO* 電極による *PZT* 強誘電体薄膜の疲労特性改善の研究

(研究レポートをもってこれに代える)