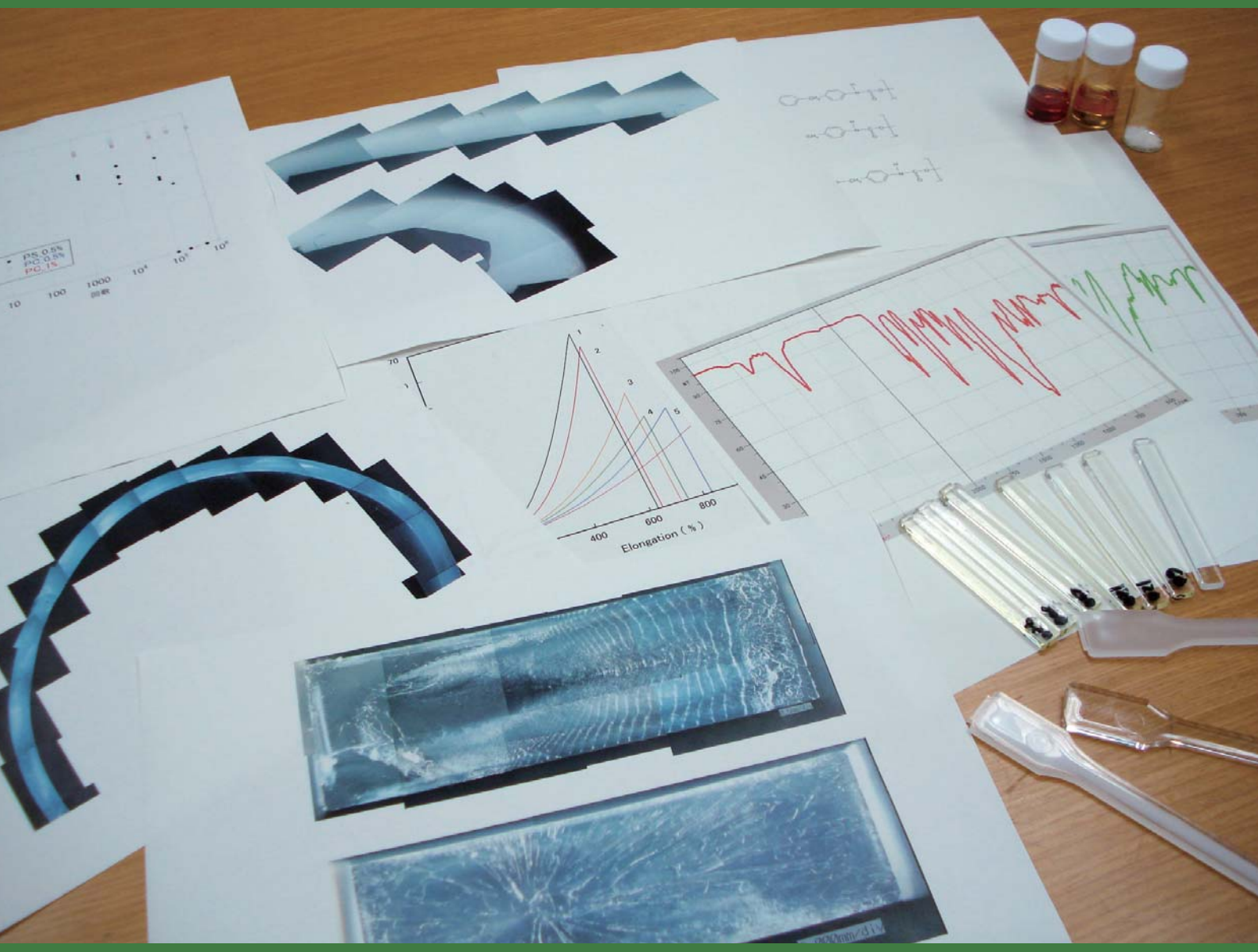
技術情報誌　テクノリッジ
Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture

TECHNORIDGE

2010 289



特集

劣化　～プラスチック編～

和歌山県工業技術センター
http://www.wakayama-kg.go.jp/
WINTEC

Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture

TECHNORIDGE

2010 289

はやぶさのカプセルの前面ヒートシールド
（宇宙航空研究開発機構（JAXA）提供）

2　巻頭言
3　劣化ってなんだろう？
4　疲労による劣化
5　光による劣化
6　窒素酸化物による劣化
7　水と洗剤による劣化
8　劣化の積極的利用、出版物の紹介

プラスチックに劣化は付きもの よく知り、上手くつきあうのがコツ？

編集担当
なかむら　まこと
中村　允

小惑星探査機「はやぶさ」のカプセルが７年ぶりに地球に帰還したニュースは皆様の記憶に新しいかと思います。カプセル内の微粒子が小惑星イトカワのものであると実証できれば、月以外の天体から採取した初めての例となるため、大きな期待が寄せられています。「はやぶさ」のミッションそのものに大きな関心が集まっていることは言うまでもありませんが、ドラマチックな帰還シーンが何度も取り上げられたおかげでカプセルの構造にも注目が集まりました。カプセルが地球に再突入する時は、空力加熱によって表面温度が１万度以上にもなるそうですが、はやぶさのカプセル表面は炭素繊維強化プラスチックで覆われており、再突入時には、これが熱分解してガスが発生します。このガスが発生するおかげで、大切なカプセル内を高熱から守ることができたそうです。まさにプラスチックが最先端技術に活用された一例と言えるでしょう。

さて、今回のテクノリッジでは、上記のような宇宙材料ではなく、身のまわりで日常的に使われるプラスチック材料についての特集をしたいと思います。県内にはプラスチック材料を取り扱われている企業の方がたくさんおられ、その多くはこれらの製品を対象とされていると思います。そして商取引のなかで最も注意を払われていることの一つが劣化への対策でしょう。昨年発行した285 号（http://www.wakayama-kg.go.jp/kouhou/kankobutsu.html）では、「環境を再現する」というキーワードで特集を組み、再現試験の例をいくつか紹介しました。実際、当センターの再現試験は、劣化に対するデータ収集や劣化によるクレーム対応のために実施されていることが多く、皆様が劣化対策に対して多大な時間と費用を費やされていることがわかります。ところが、プラスチックは種類も多く、劣化の因子やメカニズムが種類によって異なるため、使用する材料ごとの知識が必要となり、これが対応を困難にさせています。

そこで、本号では、まず、劣化に対しての基本的な考え方を紹介した後、最近特に相談や問い合わせの多い事例をセレクトし、そのメカニズムや要因、対処方法などを紹介していきたいと思います。

プラスチックが他の材料に替わって普及してきたのは、軽量で高強度かつ成形が容易、さらにコストが安いなど様々なメリットがあるからです。しかし、同時に劣化しやすい性質を持っており、予期せぬことが劣化の引き金になることも多く、トラブルや事故では、大抵の場合これらの劣化因子を見落としています。プラスチックを使う以上、劣化は、避けて通ることはできません。しかし、プラスチックの特性をよく知り、劣化と上手くつきあっていくことができればトラブルは大幅に低減できると思います。

＜ご意見用メールアドレス：technori@wakayama-kg.go.jp＞

劣化ってなんだろう？

生活・環境産業部　高分子グループ　山下宗哲

プラスチックの劣化

プラスチック製品を使用している途中に正しく機能しなくなったことを経験された方は多いと思います。しかし、製品が完全に壊れていない場合は、そのまま使用していることはよくあります。この、「製品が正しく機能しなくなった状態」を劣化といい、「完全に壊れた状態」を破壊といいます。

意匠性に必須である色が変化した場合、本来の色と異なる色になっているため、製品としての機能や価値は不十分ですが、色以外の機能に変化が無ければ使用可能な場合があります。例えば、傘の色が少しくらい褪せても使い続けることがあるでしょう（図１）。また、レジ袋を使用し、持ち手の部分が多少伸びてしまっても、軽いものであれば袋として使用可能です。

このように着色剤の退色あるいは高分子の配向と呼ばれる現象が起きてはいるものの、実際には続けて使用できる状態を「劣化」といいます。

劣化の誘導期

厳密にいうと、劣化は製造時から既に始まっていますが、劣化がほとんど進行しない「誘導期」という期間があります（図２）。人が劣化に気づくまでの時間、すなわち消費性能を満たした期間とも考えることができます。そして、誘導期を過ぎると急激に劣化が進行し、さらに時間が経過すると破壊に至ります。この前まで使用していたものが急に使えなくなったと感じるのはこのためです。なぜこのようなことが起こるのでしょうか？

それは以下のことで説明することができます。

１）劣化の因子となる活性種が生成するまでにある程度の時間を要する

２）添加剤（安定化剤など）が一定期間は正常に機能している

３）分子量の減少を伴う劣化は、初期段階では物性への影響は少ないが、分子量低下が進行していくに従い急激に物性に影響を与える

製品を製造企画する場合には劣化の誘導期をきちんと考える必要があり、消費期間中に誘導期を過ぎないような設計をする必要があります。このため、プラスチックをリサイクルして使用する場合には回収した材料の劣化の履歴を把握しておくことが重要となります。

劣化の解析

当センターでは、依頼にもとづき様々な方法で劣化を解析しています。しかし、「劣化しているか調べてください」と相談を受けても簡単に答えを出せないことがあります。なぜなら、何を見るかによって劣化の進行具合が全く異なってしまうからです。例えば、色の変化は、割れのような力学的変化よりも先に起こりやすい現象です。また、この後で紹介するように、力学物性に変化が起こっていても、化学分析では全く検出できないケースもあります。このため、この製品に必要な消費性能は何か？何の劣化を調べることが必要なのか？ということをよく考えた上で劣化の解析をおこなうことが必要となります。

おわりに

前で述べたように劣化は製造時から既に始まっています。しかし、使用環境によって劣化を促進してしまうことがあります。主な要因としては、光、ガス（酸素、窒素酸化物など）、熱、水、薬品、疲労、クリープ（静的疲労）などがあります（図３）。プラスチックの種類によってこれらの劣化因子に対する感受性は異なり、その対処方法も異なります。次頁から、要因別に劣化の現象と対策を紹介していきます。

図 1. 光で退色した雨傘

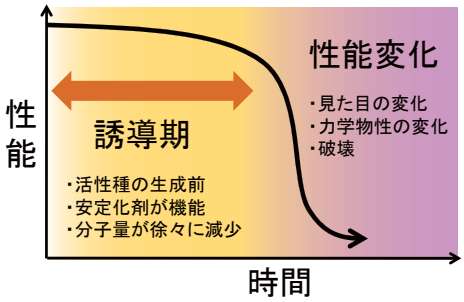


図 2. 劣化の誘導期間

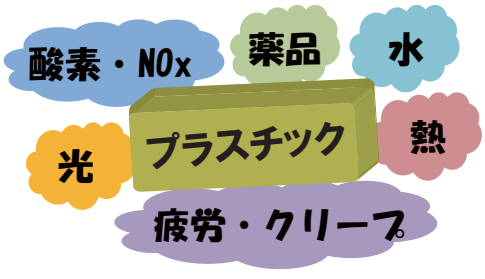


図３. 劣化の要因

疲労による劣化

生活・環境産業部　高分子グループ　宮崎　崇

製品の耐荷重

「この製品、重さ何キロまで耐えられるか調べて欲しい！」 生活・環境産業部ではこのような依頼をよくいただきます。通常は材料試験機で引張試験や曲げ試験を行い、その製品が変形・破断するまでの荷重を測定します。しかし、繰り返しで負荷がかかる製品では、この荷重よりもずっと小さい値で壊れてしまうことがあるのをご存知でしょうか？

これは「疲労」と呼ばれる現象です。繰り返しで負荷がかかる部位では材料の内部で局所的な破壊が進行してしまい、1回で破壊するときよりも小さい荷重で製品が破壊されてしまうことがあるのです。

疲労破壊とは

プラスチックの耐疲労性は一般的に疲労試験機（図1）を用いて測定します。この機械は一定応力あるいは一定変位の繰り返し負荷を高速で対象物に与える機械です。この機械でポリスチレン（PS）の引張試験片をわずかな（全長の 0.5%）変形で一定回数疲労させ、その後に材料試験機で引張の破断荷重を調べたのが図2です。横軸が繰り返し負荷の回数、縦軸が破断荷重です。試験片はそれぞれ5本準備しました。

グラフを見ると 1000 回まではほとんど破断荷重に変化はないものの（誘導期）、1万回からは徐々に弱くなっていることがわかります。そして 10 万回では疲労試験中に5本中2本が破断してしまい、50 万回では全ての試験片が疲労試験中に破断してしまいました。今回の疲労試験では最大でも約 700Nの力しかかかってないため、1回で破壊した時の破断荷重（約 2100N）の約 1/3 で破断したことになります。

歯車やバネのような駆動部に使う部品や、スナップフィットなど、繰り返し負荷がかかる製品で「何キロまで耐えられる？」と聞かれた場合は、1回で破壊した時の荷重と共に、疲労による破断荷重を把握しておくことが重要になります。

疲労破壊の対処法

疲労破壊を防ぐ一番の対処法は疲労する部位にかかる応力を小さくすることです。材料の耐疲労性は応力に大きく依存します。応力が大きいと数百回で破断してしまいますが、ある大きさ以下の応力では疲労させても破断は起こりません（これを疲労限界といいます。JIS K7118 の規定では 10^7 回疲労させても破断しない応力の限界値）。また、応力が集中する部位では、疲労破壊の起点となる「き裂」が発生しやすくなります。起点の発生を防ぐ意味も含めて、応力の分散や低減など設計面で工夫することが第一となります。

一方、使用する材料の選定も重要となります。耐疲労性はプラスチックのグレードや成形条件によっても変わりますが、一般的にポリアセタール＞メタクリル樹脂＞ナイロン＞塩化ビニル樹脂＞ポリカーボネート＞ポリスチレン＞ポリプロピレン＞ポリエチレン＞ABS といわれています。

見分け方

製品に割れが発生した場合、その原因が単純な材料の強度不足なのか、疲労なのかによって対処方法が変わります。製品に発生した割れが疲労破壊かどうかを見分けるには破面を観察することで分かる場合があります。典型的な疲労破壊の場合、図3のような繰り返しの模様が観察されることがあります。これは材料の内部での局所的な破壊が繰り返し起こった痕です。繰り返し模様＝疲労とはいい切れないのですが、疲労破壊の可能性が強くなります。

図1．疲労試験機

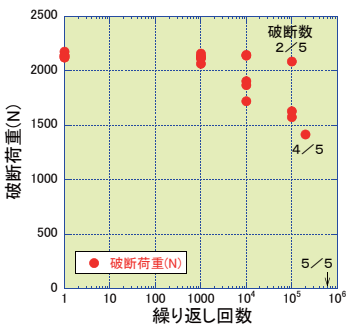


図2．ポリスチレンの耐疲労性試験

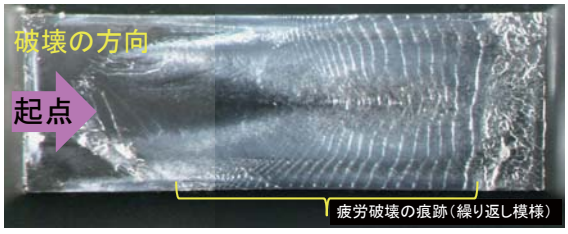


図3．疲労により破壊した試験片の破面

光による劣化

生活・環境産業部　高分子グループ　宮崎　崇

おそとはつらい

「屋外で長期間使用していた洗濯物のハンガーの色が変色してしまった」とか「植物を植えていたプランタがボロボロになってしまった」　そんな経験はありませんか？プラスチックにとって太陽光や水は天敵です。屋外で長期間使用していると様々な面で初期の性能が失われていきます。このような屋外使用に伴う劣化について、それを起こしにくい性質のことを「耐候性」といいます。

屋外の環境を再現する促進試験

285 号で紹介したように、耐候性の評価を行うのに一番確実な方法は、屋外で暴露試験を行うことです。しかしながら、この方法では当然多くの時間がかかってしまうため、実際には太陽光、温度、湿度などの屋外の環境を人工的に再現して劣化を促進させる耐候試験機で行います。

実際に耐候試験機（サンシャインウェザーオーメーター）で、ポリスチレン（PS）とポリカーボネート（PC）の劣化の様子を調べました。どちらの試料も試験前後で明確な色の黄変が観測されました（図１）。その黄変の度合いを色差計の b* 値で数値化したのが図２です。また材料試験機で曲げの最大荷重を測定した結果が図３です。b* 値は PS、PC 共に照射直後から変化し始めるのに対し、曲げ荷重は PS は照射 180 時間後から、PC は 420 時間後から低下し始めました。同一の樹脂でもグレードによって大きく耐候性が変わるため、一般的な傾向とはいえませんが、これらの結果より、今回使用したグレードの PS、PC を比較すると、色に対する耐候性はどちらも同じくらいであること、そして PC の方が屋外で長く製造時の強度を保っていられる（誘導期が長い）ことがわかりました。

光劣化を防ぐためには

耐候劣化を防ぐ方法の一つに光安定剤などの安定剤をプラスチックに添加する方法があります。しかし、安定剤の添加で永久にプラスチックが劣化しないわけではありません。安定剤は自身が先に劣化することでプラスチックの劣化を防ぐ添加剤です。安定剤が全て劣化し終わるとプラスチックも劣化するように設計されています。いわゆる劣化の誘導期間です（３ページ参照）。あくまで劣化までの時間を延ばす手法と考えてください。また、プラスチック自体にも耐候性の高い物と低い物があり、例えば、メタクリル樹脂（PMMA）やフッ素樹脂（PTFE）などは耐候性が高いことが知られています。耐候性を上げるために、これらの樹脂で表面コートする手法も有効な対処法といえます。

耐光試験で注意すること

耐候試験に関して、「何時間耐候試験を行うと、実際の一年分に相当するのですか？」という質問をよくいただきます。これは非常に答えにくい質問です。一般には日本の屋外の紫外線照射量の平均値を基準として試験機の紫外線照射量から屋外の日数に換算した値が使われていますが、その換算日数では必ずしも屋外暴露による劣化を再現できるとは限りません。この違いは光源に使用している光のスペクトルが太陽光と違うことや、短時間で強烈な紫外線を照射すること、過度な熱がかかること、さらには汚染物質など試験機内で再現していない因子の影響等いろいろな原因が考えられており、まだ研究の段階です。そのため、促進試験と併用して一度は屋外での暴露試験を行うことをお勧めいたします。

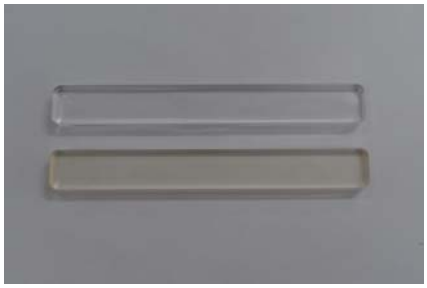


図 1.　ポリスチレン試験片
（上）光照射前
（下）420 時間光照射後

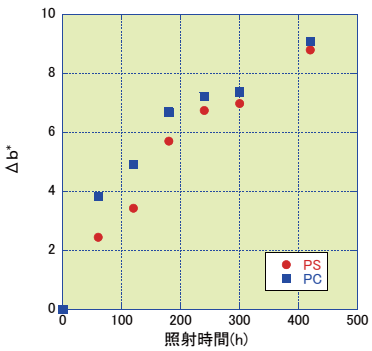


図 2.　照射時間と黄変の関係

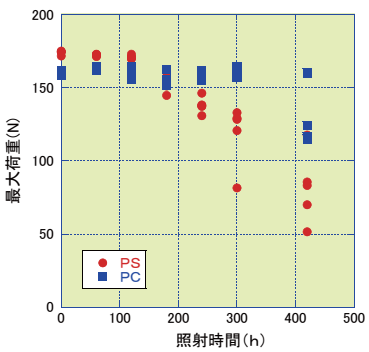


図３．光照射後の曲げ試験

窒素酸化物による劣化

生活・環境産業部　繊維皮革グループ　解野誠司

プラスチックと窒素酸化物

５ページでは、光がプラスチックに及ぼす影響を紹介しました。ところが、光の当たらない暗所で保管や使用をしている場合でも着色による劣化を起こす場合があります。これは、環境中に存在する反応性の気体が、プラスチック製品の高分子自身あるいは製品に存在する各種物質と反応し、いろいろな有色の物質を生じるためと考えられています。環境中の反応性気体としては、窒素酸化物、オゾン、硫黄酸化物などをあげることができます。特に、窒素酸化物が関与する着色事例が良く知られています。窒素酸化物は、一酸化窒素(NO)や二酸化窒素(NO_2)などの総称で、NO_X とも表現されます。NO_X は、物の燃焼や空気の電離、微生物の活動によって発生します。ボイラーやエンジンあるいは暖房器具などからも発生する比較的身近に存在するガスなので、流通や保管時に製品が NO_X に触れる機会も多く、クレームやトラブルの原因となりやすいと考えられています。

プラスチックに対する作用と評価試験

プラスチック製品に対しての NO_X の作用は、以下のようなものが知られています。

1)ポリウレタンやポリアミドなどの高分子に作用し、高分子自身を黄変や褐変させる

2)着色剤である染料や顔料、あるいはその他の添加剤に作用し、退色、変色、着色を起こす

3)プラスチック製包装材や梱包材などから移行したフェノール系化合物(酸化防止剤など)に作用し、他の製品上で有色の化合物を形成する

NO_X によるプラスチック製品の変色、退色の程度を評価するためには、繊維製品の窒素酸化物に対する染色堅ろう度試験(JIS L 0855)の応用が有効です。図１は、本試験方法でポリウレタンの黄変を再現したものです。

酸化防止剤と NO_X が関与する変色

さて、最近、上記３）に関する相談がよくあります。実際には非常に複雑な系なのですが、ここでは、代表的なフェノール系酸化防止剤のジブチルヒドロキシトルエン（BHT）を用いた簡単なモデル試験により、本現象を再現してみたいと思います。このモデル試験では、BHT がプラスチック製品から繊維製品へ移行したことを想定しておこないました。

BHT は、性能のバランスの取れた優れた酸化防止剤で、プラスチック製品やゴム・エラストマ製品などの安定剤として広く用いられています。相溶性と若干の昇華性のために、使用された材料から他の材料へ移行することが知られています。

図２は、BHT を付与した綿布と付与しない綿布にそれぞれ NO_X を曝露したものです。BHT を付与した綿布が、淡い黄色に着色していることが確認できると思います。

NO_X と BHT による黄変の特徴のひとつとして、生成した化合物の色が、pH によって変化することがあげられます。その例を図３の分光反射率で示しました。黄変した布を酢酸の蒸気に曝すことで、黄色が薄くなっていることが分かります（図３矢印①）。また、再度アンモニア蒸気に曝すことで黄色がもとに戻っています（図３矢印②）。

NO_X 黄変の対処法

NO_X によるトラブルを解決するためには、流通や保管時に製品が置かれる環境の NO_X 濃度を低くすることが最も有効です。一方、今回の事例に関していえば、低移行性の酸化防止剤や無黄型の酸化防止剤を使用することでも対応が可能です。繊維製品側の対策としては、不揮発性の有機酸を付与し、繊維を酸性状態に保つことが有効です。これは、前述の有色生成物の性質を利用したものです。

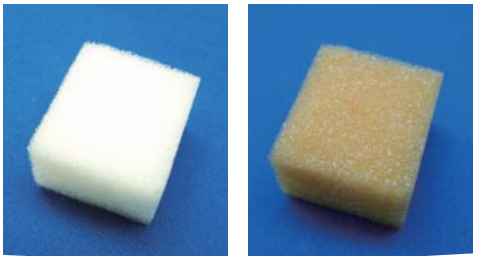


図１．黄変したウレタンフォーム
左：NOx 曝露前　右：NOx 曝露後

図２．黄変した綿
左：未処理綿布
右：BHT 付与綿布

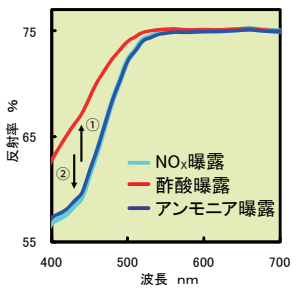


図３．分光反射率のｐＨによる変化挙動

水と洗剤による劣化

生活・環境産業部　高分子グループ　前田拓也

はじめに

冒頭で紹介したようにプラスチックは年月が経過するとヒビが入ったり、割れたりして使用できなくなる時期が必ずきます。285 号で環境応力劣化について記載しました。これは、環境要因（例えば薬品による暴露など）と外部応力が複合することで生じる劣化であり、最終的には分子間の強い結びつきの低下と分子のすり抜けによってクラック（ 割れ ）が発生するというメカニズムです。今回は、これに外部応力が無い状態、すなわち薬品が浸透して膨潤することのみで起こるケミカルストレスについて考えてみたいと思います。

ケミカルストレスとは

一般にプラスチック製品がある薬品に浸透し、寸法や質量変化を伴う膨潤によりストレスが発生することをケミカルストレスといい、このことが原因となって割れや破壊に至ることがあります。JIS 等では、これを耐溶剤性という言葉で表現しています。評価方法は、製品を対象の薬品に浸漬し、外観および寸法の変化を観察します。日常生活に戻りますと、容器を洗う時に、スポンジに水（温水）と洗剤（界面活性剤）を用いるのは一般的な行為です。しかし、洗剤の成分による膨潤、水による加水分解などでケミカルストレスが生じる場合があります。

ケミカルストレスによる劣化

本当に洗剤や水がスポンジの劣化に影響を及ぼすのでしょうか？スポンジの寸法や質量変化を伴う膨潤やストレスを評価することは困難であるため、スポンジを 60℃の水と洗剤に浸漬した後、洗い流して60℃で乾燥し、種々の評価をおこないました。試験用のスポンジには、ナイロン製不織布とウレタン製スポンジを貼り合わせたものを使用しました。120 時間浸漬しても赤外分光分析による化学分析やスポンジ断面からの圧縮せん断試験（図１）による物理試験では変化は認められませんでした。ところが、スポンジ表面を 100 倍で拡大観察すると表面形状に変化が現れることがわかりました（図２）。また、水のみに浸した場合と比較すると明らかに変化が大きいことが分かりました。さらに、加水分解が起こりやすいエステル型ポリウレタン製スポンジは、耐加水分解性に優れたエーテル型ポリウレタン製のものよりも変化が顕著であることも分かりました。これらの結果から、観測された表面形状の変化は加水分解によるものであり、かつ洗剤への浸漬により加水分解が促進されていることが推測できます。一方、赤外分光分析で加水分解による構造変化が認められなかったのは、加水分解しているのが表面のごく一部であったためと考えられます。さらに浸漬時間を増加させると表面の状態変化がより顕著となり、220 時間後あたりにはとうとう不織布とスポンジが容易に剥離するようになってしまいました（表１）。

劣化を防ぐためには

ゆっくりとですが、スポンジが洗剤や水だけで劣化することがわかっていただけると思います。実際の使用環境では、食べ物カスや微生物による劣化、使用時における摩耗など複合的に影響を及ぼすと考えられるためもっと複雑です。しかし、使用中の劣化を防ぐためには、よく洗い、よく絞り、乾燥させ、水や洗剤に接触しない状態を作ることが重要であると考えられます。このことで少なくともケミカルストレスによる劣化因子は排除することができます。生産から焼却所まで、プラスチックの一生は終止劣化との戦いなのです。

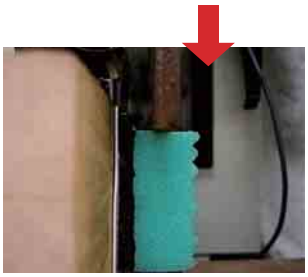


図１．圧縮せん断試験

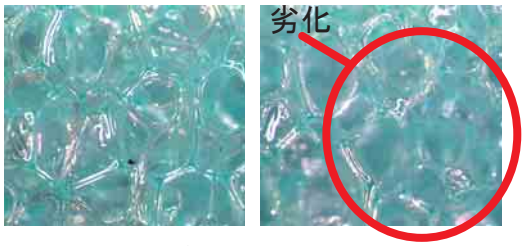


図２．スポンジ表面の形状観察
左：未処理
右：120 時間洗剤に浸漬後

表１．浸漬処理後の評価試験

処理方法	赤外分光分析	圧縮せん断	表面観察
未処理	検出できない	せん断しない	変化なし
水に浸漬	検出できない	せん断しない	僅かに劣化
洗剤に浸漬	検出できない	せん断しない（120 分迄） せん断し始める（120 分以降）	著しい劣化

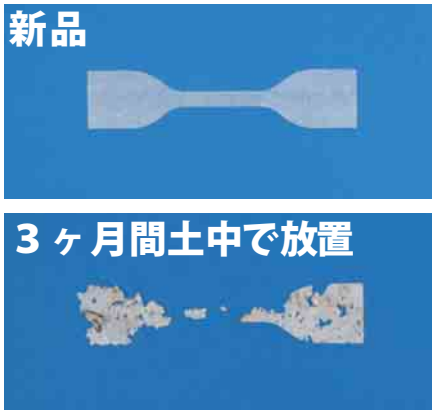
劣化の積極的利用

生活・環境産業部　繊維皮革グループ　中村　允

劣化はプラスチックにとって避けられない性質であり、常に細心の注意を払わなければならないことがお分かりいただけたと思います。しかし、消費性能を満たしていれば、新たな機能性を付与させるための手段になることもあります。最後に劣化を積極的に利用した例を二つ紹介します。

上の写真は自動車のバンパーです。昔のバンパーは金属製でしたが、最近はポリプロピレンという樹脂を主成分としたプラスチック製がほとんどです。このポリプロピレンは、塗料との接着性が悪いため、何も処理をしないと塗装することが困難です。そこでプラズマを照射し、表面処理をすることで接着性を向上させています。この表面処理は、実はポリプロピレンの表面を劣化させているのです。劣化しているのは、表面だけですので、バンパーに必要な力学的な物性には全く影響はありませんし、逆にこの表面劣化によって様々な色をつけることが可能になります。

下の写真は、ポリ乳酸製の試験片です。生分解性プラスチックという言葉を聞かれたことがあるかと思います。ポリ乳酸は、植物起源の原料からなるバイオプラスチックの一つであり、上記のポリプロピレンや他のプラスチックに比べて劣化のスピードが速く、もし使用後に土中に捨てられてしまっても徐々に分解していく性質（生分解性）を持っています。最近では、この特徴を活かして、土嚢袋や防草シートなどの産業用資材として使用されています。これも劣化を上手く利用した例の一つといえます。



Information

出版物

≪目次≫
第１章　プラスチックのきほん
第２章　繊維のきほん
第３章　必ず起こる劣化と破壊
第４章　製品表示と材料鑑別

現場で役立つ
プラスチック・繊維材料のきほん　４色刷
和歌山県工業技術センター 編

和歌山県工業技術センター	中村　允 編著
産業技術総合研究所	橘　熊野 編著
和歌山県工業技術センター	解野誠司 著
和歌山県工業技術センター	前田拓也 著
日本学術振興会　特別研究員	廣芝伸哉 著
和歌山県工業技術センター	山下宗哲 著

発行所：株式会社　コロナ社（2010/11 出版）
176頁／B5判
ISBN：978-4-339-06618-0
価格：3,150 円（税込み）

プラスチック・繊維材料の特徴、用途、鑑別方法など、商品開発や商取引をするために必要不可欠な基礎知識を分かりやすく解説しています。現場で使えることを原則に，図と写真を多用し、イメージで理解できるようにしました。本号で特集した劣化については、３章で詳しく解説しています。是非とも一読していただければと思います。

詳しくは、生活・環境産業部 までお問い合わせください。

技術情報誌　テクノリッジ
編集・発行／和歌山県工業技術センター
和歌山市小倉60番地

発行日／2010年11月26日
TEL／073-477-1271
FAX／073-477-2880

印刷／有限会社　紀州商合印刷
住所／和歌山市小雑賀783
TEL／073-431-9209