

試料観察熱分析による樹脂ガラス素材の黄変挙動の評価

大久保 信明

1 はじめに

1.1 無機ガラスの樹脂材料への代替

近年、自動車や鉄道車両の軽量化、破損の防止等を目的とし、無機ガラスの樹脂材料への代替が進められている。最近では一部の乗用車のサンルーフや、新型新幹線車両の客室の窓などに樹脂製のガラスが採用されている。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し透明度が低下する「黄変」が課題となっている¹⁾²⁾。

1.2 樹脂ガラス用高分子素材

無機ガラスの代替材料として的高分子素材は、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) が多く採用されている。これら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¹⁾。

1.3 黄変の評価方法

黄変の度合いを定量的に評価する方法としては、一般に JIS³⁾ による試験方法が適用されている。また屋外環境で使用される材料の場合は、紫外線や寒暖差、または雨風の影響等による劣化が想定されることから、ウェザーメーターを用いた促進耐候性試験による加速劣化試験が行われている。

一方で、熱分析による黄変挙動の分析・評価の方法として、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法の適用が試みられている⁴⁾⁵⁾。

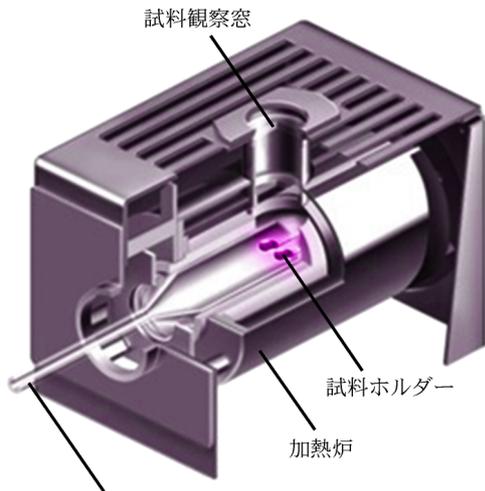
1.4 試料観察熱分析

通常の熱分析は、試料を加熱炉内に設置するため、測定中の試料の変化を直接見ることはできない。このため熱分析結果に現れた変化が、実際どのような現象であったかは特定できない場合も多い。例えば、未知試料の熱重量測定 (TG) において質量減少が観測された場合、それが分解によるものなのか、蒸発、揮発、脱水または昇華によるものなのかは、TG 曲線だけでは判断が困難である。そこで、最近では、測定中の試料の形状や色の変化を実像としてとらえながら測定することが可能な熱分析システムによる評価が行われている⁶⁾。

一例として図 1 に試料観察熱分析が可能な示差熱熱重量同時測定システム (TG/DTA) を示す。試料観察に対応した熱分析装置では、加熱炉に試料観察用の窓が組み込まれているとともに、パソコンと接続した USB カメラが設置されており、測定中の試料の画像を観察・記録することができる。測定データの解析は、熱分析結果と画像がリンクした状態で行えるため、曲線変化だけでは知れない情報や現象の把握が可能である。また画像解析では、画像の一部を最大 28 倍まで拡大できるデジタルズーム機能や、試料の寸法を計測する測長機能、



図 1 試料観察・示差熱熱重量同時測定システム



石英製ファーンステューブ

図2 試料観察熱分析用のTG/DTA加熱炉の構造

および試料の色の変化を定量的に解析する色解析機能が搭載されている。図2に、図1のシステムに搭載されている加熱炉の構造を示す。加熱炉内の試料ホルダーの直上に、石英板を配した筒状の試料観察窓が組み込まれている。窓は、DTAベースラインの安定性が損なわれないように、加熱中の輻射熱の影響が低減される設計・構造となっている。カメラは加熱炉の上に固定されており加熱炉開閉の際は加熱炉とともに移動するため、オートサンプラーの併用も可能である。

ここでは、無機ガラスに替わる樹脂ガラスとして広く採用されているPMMAおよびPCについて、試料観察熱分析および撮影画像の $L^*a^*b^*$ 色空間解析による黄変挙動の分析例⁴⁾⁵⁾を紹介する。

2 PMMA および PC の黄変挙動の分析

2.1 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。装置は、日立ハイテクサイエンス製示差熱重量同時測定装置NEXTA STA200RVおよび試料観察オプションRVST0010を使用した(図1)。

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、乾燥空気雰囲気下、900 min等温保持を行い、1分間隔で試料を撮影・記録した。一定保持温度を、PMMAは200℃、PCは150、200および230℃とし、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。

2.2 $L^*a^*b^*$ 色空間解析

図3に $L^*a^*b^*$ 色空間を示す。 L^* は明度(Lightness)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)でいずれも-128から127の255段階で a^* はプラスが赤方

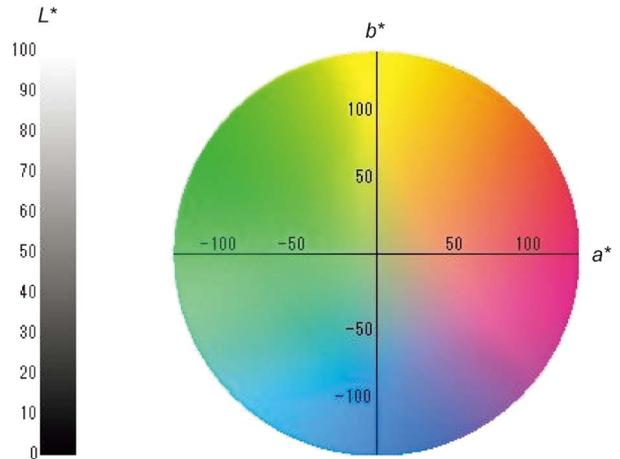


図3 $L^*a^*b^*$ 色空間

L^* : 明度; a^* , b^* : 色度

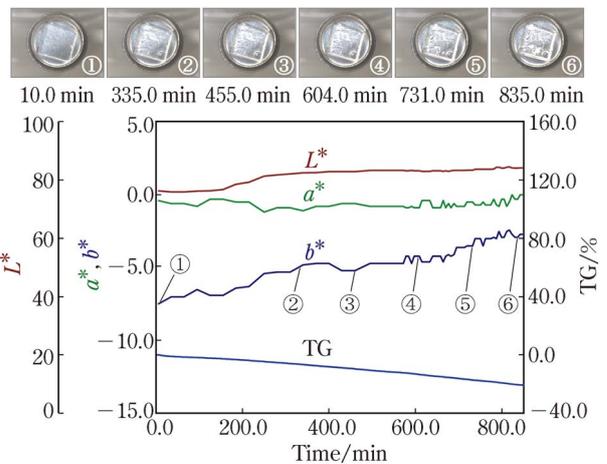


図4 PMMAの200℃等温保持下における L^* , a^* , b^* およびTG曲線

向、マイナスが緑方向、また b^* はプラスが黄色方向、マイナスが青方向で表される。これらの値が大きいくほど鮮やかな色であり、小さいほどくすんだ色であることを意味する。

2.3 結果および考察

図4にPMMAの試料観察TG測定結果および $L^*a^*b^*$ 色空間解析結果を示す。写真は b^* 曲線上に示した番号の時点で撮影した試料の画像で、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。またTG曲線からは、900 min時点で約20%の質量減少が認められる。これはPMMAの酸化分解によるものと考えられる。 $L^*a^*b^*$ 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^* 値の上昇は黄色く変

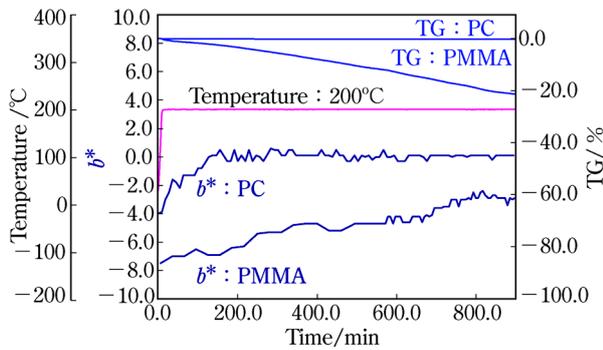


図5 PMMA および PC の 200 °C 等温保持下における b^* および TG 曲線

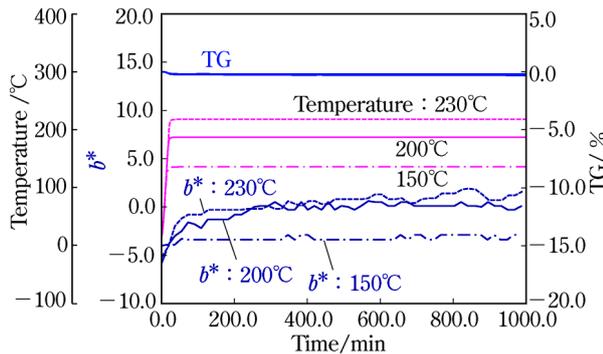


図6 PC の 150 °C, 200 °C および 230 °C 等温保持下における b^* および TG 曲線

化している現象をとらえていることを意味する。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。

図5に200 °C、900 min 保持におけるPMMAとPCの測定結果の比較を示す。 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示唆される。

図6に、PCについて温度保持を150 °C、200 °Cおよび230 °Cの3種類の温度で測定した結果を示す。 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は温度が高いほど黄変が起りやすいとともに、その変化の速度はより速くなることが示唆される。

3 まとめ

ここでは、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例を紹介した。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この分析・解析法の応用が期待される。

文献

- 1) 伊藤幹彌, 栢田吉弘, 弓削田泰弘, 高坂智也: ネットワークポリマー, **33**, No. 2 (2012).
- 2) 伊藤幹彌, 栢田吉弘, 山中 翔: 鉄道総研報告, **30**, No. 6, p. 37 (2016).
- 3) JIS K 7373, プラスチック-黄色度及び黄変度の求め方 (2006).
- 4) S. Ito, E. Shimoda, H. Takahashi, N. Okubo: 5th Central and Eastern European Conference for Thermal Analysis and Calorimetry, OP4.10 (2019).
- 5) 伊藤 晋, 下田瑛太, 高橋秀裕, 大久保信明: 熱測定, **47**, 78 (2020).
- 6) 西山佳利: 熱測定, **44**, 127 (2017).



大久保信明 (Nobuaki OKUBO)
株式会社日立ハイテクサイエンス アプリケーション開発センタ (〒104-0041 東京都中央区新富二丁目15番5号 RBM 築地ビル サイエンスソリューションラボ東京)。豊橋技術科学大学物質工学過程。〈現在の研究テーマ〉熱分析及び動的粘弾性測定のアプリケーション開発。

会社ホームページ URL :

<https://www.hitachi-hightech.com/hhs/>

関連製品ページ URL :

https://www.hitachi-hightech.com/hhs/product_detail/?pn=ana-nexta-sta