(色材, 54 [8] 490-505. 1981)

高分子材料の劣化に及ぼす充てん剤効果

佐藤弘三*

1. は し が き

高分子材料が環境条件の中で種々の外的作用をうけ続けると、外観や物性が変化して初期の性能を維持できなくなり、変質や破壊にいたることがある。これを劣化 (degradation) といい、これに対する材料の抵抗性を耐久性 (durability) という。高分子材料の劣化のモデルは図-1 に示すように、ポリマー (polymer) を主体とする高分子材料が媒質の存在下で光、熱、電気、力などの外的エネルギーを受けることによって変質していく。劣化に伴う変化は表-1 に示すようなものがあり、また高分子材料の変化は観点の置き方により機能変化、物性変化、材質変化、外観変化などに大別することができるが、これらはいずれも相互に関連をもっている。

図-1 高分子材料の劣化のモデル

昭和 56.2.9 受理

The Filler Effects to Degradation of Polymeric Materials

Kozo SATO

* (株)寺岡製作所佐野工場

栃木県佐野市栄町 12-2 (〒327)

高分子材料の劣化を支配する基本的因子は、材料を構成する基本的要素であるポリマーの性質に依存することはいうまでもないが、材料中に含まれる充てん剤(filler)の影響も無視できない。充てん剤とは高分子材料の単価を低減し、加工性および物理的性質を改善し、色彩効果などの特性を付与する目的のために、高分子材料に添加される比較的不活性な粉末状の固体物質のことで、塗料工業では同じものを顔料 (pigment) と呼称している。

ポリマーに充てん剤を配合した材料は、物理的に全く異質な物質を組み合わせた系であり、いわゆる複合材料 (composite material) と考えることができる。この複合材料は分散相 (充てん剤粒子) が分散媒 (ポリマーマトリックス) 中に浮かんだ構造を有し、分散媒の物性が複合材料の物性を支配している。しかし、充てん剤粒子の性質や形状も複合材料の物性に大きな影響を及ぼし、またポリマーと充てん剤粒子の親和性の有無も高分子材料の耐久性に影響を及ぼしている。

充てん剤を添加する場合、単なる素材効果だけでなく、なんらかの有用な複合効果の現われることが望ましい。そのためには、充てん剤粒子がポリマーにぬれて、できるだけ単一粒子に分散することが必要である。ポリマー／充てん剤間の親和性を配慮しない増量剤の単純ブレンドでは、充てん剤添加高分子材料の力学的特性を低下させる可能性が大きく、高分子材料としての耐久性強

表-1 劣化に伴う変化

ミクロな変化	マクロな変化
<ul style="list-style-type: none"> ○ 高分子鎖の変化 橋 かけ 切 断 ○ 物理的性質の変化 ○ 添加剤の変化 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 材料の均一変化による性能の低下 ○ 材料中の成分の移行・揮発による不均一化 ○ 欠陥やき裂の集積による材料の破壊 ○ ふくれ、はがれの発生 ○ 光沢低下、変色、白亜化

化にはならない。一方、ポリマー／充てん剤間の親和性を向上させた複合ブレンドでは、充てん剤添加高分子材料の力学的特性と耐久性の向上が期待される。したがって、充てん剤を添加した高分子材料の活用は、複合ブレンドで行なうことが望ましいことはいうまでもない。

高分子材料における充てん剤補強効果 (filler reinforcement) についてはすでに解説を試みているので²⁾、ここでは高分子材料の劣化に及ぼす充てん剤効果について概述する。高分子材料の耐久性は光や熱などの静的作用に対するものと、繰返し荷重や振動などの動的作用に対するものに大別できるが、ここでは実用上の観点から次のものを取り上げてみた。

- (1) 寸法安定性……成形収縮と経時的寸法変化
- (2) 耐 熱 性……熱変形、熱劣化などに対する安定性
- (3) 耐 水 性……吸水・吸湿による変形・物性低下に対する安定性と吸水(吸湿)特性
- (4) 耐 候 性……屋外暴露と促進耐候試験による物性変化に対する安定性

これらの実用耐久性における高分子材料の物性に及ぼす充てん剤効果について考えてみる。

2. 寸法安定性 (dimensional resistance)

高分子材料を熱成形するさいに、冷却時に製品の収縮することが多い。この収縮率が大いいと、製品の寸法安定性を損ない、内部ひずみ発生の原因となる。図-2 はポリエチレン・炭酸カルシウム複合系の収縮率と充てん

図-2 ポリエチレン・炭酸カルシウム複合系の収縮率と充てん剤量との関係

○: LDPE・炭酸カルシウム複合系
△: HDPE・炭酸カルシウム複合系

剤濃度との関係を示し、複合系の収縮率は充てん剤濃度の増加により直線的に減少することが認められる³⁾。また、図-3 はポリプロピレン・充てん剤複合系の収縮特性を示し、複合材料の収縮率は成形収縮のほか、冷熱サイクルのような二次的要因が加わっても、収縮率が直線的に低下することは変わらない⁴⁾。表-2 はエポキシ樹脂の硬化温度と収縮率の関係を示し、硬化温度が 120~180℃ の範囲では複合系は充てん剤無添加系の約 40% しか収縮しない⁵⁾。なお、無機質充てん剤はポリマーマトリックスの収縮率にはほとんど影響しないのに対して、有機顔料系充てん剤はマトリックスの結晶化の核剤となるので、成形時の収縮が大きく、かつ変形も大きくなることが知られている⁶⁾。

図-3 ポリプロピレンの収縮率と充てん剤添加量との関係
全収縮=成形収縮+冷熱サイクルによる二次収縮*

* 冷熱サイクル

室温 (0.5 hr) → 30℃ (2 hr) $\xrightarrow{6.5 \text{ hr}}$ 室温 (1 hr)
→ 40℃, 95% RH (6 hr) → 80℃ (5 hr) $\xrightarrow{9 \text{ hr}}$
室温を 1 サイクルとして 5 サイクル試験した。

表-2 エポキシ樹脂の硬化温度と線収縮

硬化温度 (°C)	線 収 縮 (%)		B A
	A	B	
120	2.3	0.9	0.391
140	2.8	1.1	0.392
160	3.2	1.3	0.406
180	3.7	1.4	0.378

注) A: エポキシ樹脂 100 部
フタル酸 30 部
B: エポキシ樹脂 100 部
フタル酸 30 部
石英粉末 200 部

表-3 加熱収縮と変形

項目 試料 熱処理温度(°C)	全収縮率		変形			
			そり		ひねり	
	A	B	A	B	A	B
ブランク	1.65	1.04	4.55	2.40	0	0
100	1.93	1.26	4.65	2.35	0	0
120	2.04	1.42	4.85	2.31	0.5	0.5
140	2.27	1.54	4.85	2.20	2.5	1.0
160	2.54	1.71	5.40	2.60	4.0	1.5
165	2.72	1.71	5.20	2.60	9.0	2.5

注) 1) 熱処理時間: 1 時間

2) 成形品の形状: 弁当箱状成形品 (150×100×高さ 40 mm, 肉厚 2 mm, 底面ダイレクトゲート)

3) ひねりとは箱をふせて定盤上に置き, 一方の隅に分銅を乗せ, それと対角線にあたる隅のもち上がる高さをいう。

4) 試料Aはポリプロピレン, 試料Bはポリプロピレン・充てん剤複合系を示す。

図-4 エポキシ樹脂・充てん剤複合系の線膨張係数

複雑な成形品に加熱あるいは冷熱サイクル試験などを実施すると, 収縮, そり, ひねりなどの変形を生じる。

表-3 はポリプロピレンの箱型成形品を各温度で 1 時間熱処理した場合の収縮と変形を示したもので, 充てん剤を添加した複合系は相当高い温度でも形状安定性は良好である⁴⁾。

金具との一体成形品ではポリマーと金属との熱膨張係数の差にもとづくき裂や割れが問題になることがあり, これは後収縮の一種であるが, 充てん剤添加複合系は収縮率が小さいだけでなく, 図-4 に示すように熱膨張係数が小さいので⁷⁾, このような欠陥を生じにくい。また, 図-5 はメラミンアルキド樹脂・充てん剤複合系の吸湿線膨張に及ぼす充てん剤濃度の影響を示し, 複合系の吸

図-5 メラミンアルキド樹脂塗膜の常温常湿における吸湿線膨張率に及ぼす充てん剤の影響
(○ 酸化タルク ● グラファイト △ タルク)

図-6 不飽和ポリエステル樹脂・充てん剤系の熱変形温度と充てん剤量の関係

湿線膨張は充てん剤濃度の増加とともに低下し, とくに充てん剤が扁平粒子であると吸湿線膨張が小さい⁸⁾。このようなことも充てん剤添加複合系の寸法安定性が良い理由の一つと考えられる。

3. 耐熱性 (heat resistance)

熱変形温度 T_d は耐熱変形性の目安として用いられ, 高分子材料の T_d は充てん剤の添加により上昇する。図-6 は不飽和ポリエステル樹脂・充てん剤複合系の T_d と充てん剤濃度の関係を示し, T_d は充てん剤濃度の増加により上昇する⁹⁾。図-7 は軟質ポリ塩化ビニル・充てん剤複合系の T_d と充てん剤濃度の関係を示し, この場合には吸油量の大きいカーボンブラック, ケイ酸アルミニウムは充てん剤濃度の増加により T_d は直線的に上昇するのに対して, 吸油量の小さい炭酸カルシウムはその添加量が増加しても T_d はあまり上昇しない¹⁰⁾。図-8 は

図-7 軟質ポリ塩化ビニル・充てん剤複合系の熱変
形温度と充てん剤量の関係

- 1 アルミニウムシリケート
2 カーボンブラック 3 炭酸カルシウム
—— 橋かけ剤添加系 --- 橋かけ剤無添加系

軟質ポリ塩化ビニルの組成
農業用軟質塩化ビニル 100
MgO 5
ステアリン酸鉛 0.5

図-8 軟質ポリ塩化ビニル・充てん剤複合系の熱変
形温度と吸油量の関係

- 1 CaCO_3 (CCR)
2 CaCO_3 (CC)
3 シラン処理 CaCO_3
4 カーボンブラック (Asahi 60)
5 カーボンブラック (Dia II)
6 カーボンブラック (Dia SH)
7 カーボンブラック (Asahi 60 H)
8 シリカ (Nipsil)
9 シリカ (Tokusil GU)
10 アルミニウムシリケート
11 シリカ (Tokusil U)

複合系の組成 (Phr)

軟質ポリ塩化ビニル 100
MgO 5
ステアリン酸鉛 0.5
充てん剤 50

表-4 ポリプロピレン・充てん剤複合系の熱変形温
度と成形収縮

充てん剤	添加量 (%)	熱変形温度 (°C)	成形収縮 (%)
なし	0	115	1.50
アスベスト	40	140	1.06
タルク	40	143	0.90
炭酸カルシウム	40	131	1.23
ケイソウ土	40	135	1.22

図-9 ASTM D-648 による曲げ変形量と温度の関係

- a : 耐熱性 ABS 樹脂 b : ポリプロピレン
c } 充てん剤添加ポリプロピレン
d }

軟質ポリ塩化ビニル・充てん剤複合系の T_d と充てん剤の吸油量の関係を示し、充てん剤の T_d 上昇効果は吸油量の高いものほどすぐれていることがわかる¹⁰⁾。

表-4 はポリプロピレンに各種充てん剤を添加したときの T_d を示し、充てん剤の種類により温度上昇の大きさは異なるが、添加量 40% で 15~30°C 上昇する¹¹⁾。

図-9 はポリプロピレン・充てん剤複合系の熱変形量をポリプロピレンや耐熱性 ABS 樹脂と比較した例で、充てん剤を添加すると、相当高い温度でも変形しにくいことがわかる⁴⁾。

高分子材料の熱劣化に対する充てん剤の影響は非常に大きい。鈴木らはポリプロピレン¹²⁾、ポリアセタール¹³⁾、ポリカーボネート¹⁴⁾およびポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、AS 樹脂¹⁵⁾の熱劣化における充てん剤の影響を検討しているので、それを紹介する。

高分子材料の熱劣化はカルボニル基の増加、重量減少率、分子量の低下および結晶化度の変化などから判定することができる。高分子材料の熱劣化における充てん剤

表-5 熱劣化におけるポリマーと充てん剤の関係

影 響	ポリカーボネート			ポリアセタール		ポリプロピレン		ポリ塩化ビニル		ポリスチレン		ポリメチルメタクリレート		A S 樹脂	
	充てん剤 一般名	pH	金 属 含有	充てん剤	金 属	充てん剤	金 属	充てん剤	金 属	充てん剤	金 属	充てん剤	金 属	充てん剤	金 属
影 響 度 ↑	黄鉛	5.4	Pb	ミネラル バイオレット	Pb	ミネラル バイオレット	Cu	ベンガラ	Zn	ベンガラ	Fe			ベンガラ	Fe
	フタロシアニン ブルー	5.6	Cu	カーボン-2	Cu	フタロシアニン ブルー	Co	チタン白	Fe						
	カーボン ブラック-1	8.1	Cd	黄鉛	Cd	コバルト ブルー	Fe	コバルト ブルー	Hg	カドミレッド	Sn	カドミ イエロー			Sn
	カドミ イエロー	6.0	Sn	フタロシアニン ブルー	Ti	コバルト バイオレット	Mn	コバルト バイオレット	Co						
	カドミレッド	6.0	Al	フタロシアニン ブルー	Fe	ミネラル バイオレット	Cr	ミホリブルー	Cu	カドミ イエロー	Cd	ベンガラ	Ti	カドミレッド	Cd
	フタロシアニン ブルー	5.2	Ti	ベンガラ	Zn	ベンガラ	Al	フタロシアニン ブルー	Ti	酸化クロム	Cr	カドミレッド	Cr	チタン白	Ti
	ミネラル バイオレット	2.9	Mn	カドミレッド	Al	グンジョウ	Ti	フタロシアニン ブルー	Sn	黄	Co	黄鉛	Cd		Pb
	チタン白	5.8	Fe	カドミ イエロー	Mn	酸化クロム	Zn	カドミレッド	Al						
	ベンガラ	5.0	Cr	チタン白	Cr	チタン白	Pb	黄鉛	Mn						
	グンジョウ	5.6	Al	コバルト バイオレット	Co	黄鉛	K	酸化クロム	Cd	コバルト バイオレット	Pb	Co	Co	コバルト バイオレット	Cr
	コバルト バイオレット	5.7	Co	酸化クロム	K	スレンブルー	Cd	グンジョウ	Pb						
	クロム グリーン	5.5	Cr	コバルト ブルー	Na	カドミレッド	Na	カーボン-2	Ba						Co
	カーボン-2	3.7	Na	カーボン-1	Ba	カーボン-1	Ba	" -1	Ca	フタロシアニン ブルー	Cu	フタロシアニン ブルー	Pb	フタロシアニン ブルー	Cu
備考	アルカリ性・水分			酸		性									

の影響は、ポリマーや充てん剤の種類およびその組み合わせなどによって異なるけれども、一般に充てん剤の添加により熱劣化が促進される傾向がある。とくにポリプロピレン、ポリアセタール、ポリカーボネートは充てん剤の添加により熱劣化が促進され、これに対してポリメチルメタクリレート、ポリスチレンおよびAS樹脂の充てん剤添加の影響は小さく、成形加工の実際問題としては比較的安定で、とくに問題にする必要はない。充てん剤の組成を金属化合物としてみると、塩化物>酸化物>単体の順となり、塩化物が最も熱劣化を促進する。また、ポリマーと充てん剤の種類との関係は表-5に示すようになり、熱劣化の著しいポリプロピレン、ポリアセタールおよびポリカーボネートでは充てん剤に含まれる金属が銅、鉛のときは劣化を促進し、カドミウム、鉄、コバルトがこれにつぎ、チタニウム、アルミニウム、バリウム、カルシウムなどの影響は小さいようである。充てん剤のpHとの関係はポリアセタールが酸性で、ポリカーボネートはアルカリ性で劣化が促進される。充てん剤濃度の影響は図-10にポリプロピレンの例を示すように、2%までは劣化の促進・抑制のいずれにせよ濃度に比例的に作用し、それ以上の濃度ではゆるやかになる。図-11にポリカーボネートの例を示すように、劣化時のふんい気は酸素と水分が存在すると、劣化を促進する。なお、充てん剤と酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定剤との交互作用も無視できないので、実際に充てん剤を添加する場合には、十分な注意が必要であるという。

図-12 はポリプロピレン・充てん剤複合系の材料寿命

図-10 ポリプロピレンの熱劣化における充てん剤濃度の影響 (at 90°C, 90 min)

図-11 ポリカーボネートの各種ふんい気中の熱分解と分子量の関係

1: N₂ 気流中 2: N₂ 中 3: 空気中
4: 酸素中 5: 水蒸気中

図-12 充てん剤添加ポリプロピレンの材料寿命と温度の関係

a: ポリプロピレン
b: 充てん剤添加ポリプロピレン
c: 充てん剤添加ポリプロピレン

と温度との関係を示し、充てん剤の添加により材料寿命は短くなる。これは充てん剤の添加により熱劣化が促進されるためであろう。

4. 耐水性 (water resistance)

高分子材料の透水性に及ぼす充てん剤の影響は大きい。充てん剤粒子は水分の拡散に関与しないから、大部分の水分子は高分子材料中を透過するさいには、充てん剤をう回して拡散するものと考えられ、マトリックス中に分散している充てん剤粒子は、結晶性ポリマー中の結晶化部分に似た挙動をすると考えることができる。いま充てん剤を添加した高分子材料の透水係数を P_c 、マトリックスのそれを P_m 、充てん剤濃度を ϕ とすると、水は充てん剤中を透過できないと考えられるので、 P_c は次のようになる。

$$P_c = P_m(1 - \phi) \quad (1)$$

充てん剤添加による透水性の低下は、次の二つの効果によるものである。

- (1) マトリックス中に分散している充てん剤粒子によって、拡散に必要な水分透過断面積が減少する。
- (2) 拡散の行路が長くなる。

そのためには、充てん剤粒子界面におけるマトリックスの接着が必要で、界面の接着不良による void を生じてはいけな。充てん剤粒子の形状やマトリックス中における分散状態も重要である。充てん剤粒子の形状としては、球状<棒状<板状の順で水分の透過を阻止する効果が大きく、板状粒子が互いに重なり合っている場合が効果的である。また、 ϕ がある限度以上になると、マトリックス成分の不足によるポリマー/充てん剤間の接着

不良や、充てん剤粒子の分散不良による void の生成が急増して、水分の拡散現象のほか、これらの空孔を通る流体力学的な流れを生じ、水分の浸透は急増して透水係数は急増する。

Funke ら¹⁶⁻¹⁹⁾ は塗料皮膜の透水性について興味ある研究を行なっているので、それを紹介する。彼らの考え方は、塗料皮膜内におけるマトリックスと充てん剤との間の相互作用は、両者間の結合が強く界面に水の侵入を許さないタイプとそうでないタイプとに大別でき、このような相互作用の強弱の相違によって水分透過のパターンに変化が生じるとするものである。図-13 はマトリックス/充てん剤界面に水の侵入がない場合とある場合について、透水量および吸水量の ϕ による変化を模式的に示したもので、(a) のように水の侵入のない場合は透水量、吸水量とも ϕ の増加にともなって直線的に減少し、限界充てん剤濃度 ϕ_c に達すると、透水量が急激に上昇するというパターンが得られる。これに対して、(b) の界面に水の侵入が生じる場合は、透水量は ϕ が増加してもあまり減少せず、かつ ϕ_c よりかなり低い ϕ において著しい増加をみせるのが一般的で、さらに吸水量は ϕ_c より低い ϕ において極大になる。この場合、透水量の急増が認められる ϕ と、吸水量が極大になる ϕ との間には対応が存在する。なお、図-13(b) で吸水量に極大を生じるメカニズムについて、Funke¹⁷⁾ は次のように考えている。マトリックスと充てん剤との界面に水可溶性物質が存在している場合、マトリックス膜は半透膜的性質を有するので、水は外部からマトリックス/充てん剤界面に浸透する。 ϕ が増加すると、それに応じて界面の面積も増加するので、塗料皮膜の吸水量も大となる。しかし、 ϕ がさらに高くなって、充てん剤同士が接

図-13 透水量、吸水量と ϕ との関係

近して一部で接触を生じるようになると、マトリックス膜は不連続となり、吸水量は極大値を通り過ぎた後減少する。なお、実際にはマトリックス/充てん剤界面に全く水の浸入を許さないようなケースはまれにしか生じないといわれており、普通の皮膜は多かれ少なかれマトリックス/充てん剤界面に水が浸入する。

図-14 はアルキド樹脂・充てん剤系塗膜の P_c に及ぼす ϕ の影響を示し²⁰⁾、 ϕ の増加とともに P_c は減少するが、 ϕ が ϕ_c を越えると P_c を急増して図-13(a) のケースに相当することが認められる。一方、図-15 はポリブチルメタクリレート・酸化チタン系塗膜の P_c に及ぼす ϕ の影響を示し¹⁹⁾、この場合は ϕ の増加とともに P_c が増大し、図-13(b) のケースに相当する。

一般に高分子材料中に吸収された水は、マトリックスを膨潤・可塑化するので、引張強さは減少し、破壊伸びは増加する。図-16 はあまに油変性アルキド樹脂・酸化亜鉛系塗膜の引張強さと ϕ の関係を示し、吸水膨潤により引張強さは低下する¹⁸⁾。なお、 $\phi=0\sim10\%$ における引張強さの増加は、酸化亜鉛とアルキド樹脂中のカルボキシル基との反応による補強効果であり、これは水の存在には影響されない。

田村ら²¹⁾は充てん剤として炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、カオリンクレー、シリカ、カルシウムシリケートおよびタルクを使用した不飽和ポリエステル樹脂・充てん剤複合系について、耐水性の促進評価として煮沸試験を実施したときの複合系材料の力学的性質、煮沸吸水率を測定し、耐煮沸水性に及ぼす充てん剤の影響について検討している。それによると、複合系への煮沸による吸水には、マトリックスである不飽和ポリエステル樹脂への吸水と、不飽和ポリエステル樹脂と充てん剤との界面への吸水がある。前者は不飽和ポリエステル樹脂の加水分解を起こして、不飽和ポリエステル樹脂の曲げ強さを低下させ、そのために複合系の曲げ強さは低下する。一方、後者は界面水層を形成して、充てん剤の体積効果を阻害し、その結果複合系の曲げ弾性率を低下させる。したがって、 ϕ を増すと不飽和ポリエステル樹脂濃度は減少し、不飽和ポリエステル樹脂への吸水の程度が小さくなるために、曲げ強さの低下は抑制されるが、界面への吸水の程度は大きくなり、曲げ弾性率の低下は促進される。

不飽和ポリエステル樹脂・充てん剤複合系の煮沸において、 ϕ が一定で充てん剤の比表面積が増大すると、煮沸吸水率は増加あるいは一定となり、曲げ強さ保持率は変らないが、曲げ弾性率保持率は幾分向上する (図-17 参照)²²⁾。曲げ強さ保持率は不飽和ポリエステル樹脂濃

図-14 アルキド樹脂塗膜の P_c に及ぼす充てん剤の影響
○ クロムエロー ● ジンクエロー

図-15 ポリブチルメタクリレート・酸化チタン系塗膜の P_c に及ぼす ϕ の影響
図中の数字は膜厚 (μm) を示す。

図-16 あまに油変性アルキド樹脂・酸化亜鉛複合系塗膜の引張強さと充てん剤濃度との関係
—— 乾燥状態 ---- 湿潤状態

図-17 不飽和ポリエステル樹脂・炭酸カルシウム複合系の煮沸試験後の曲げ強さ保持率および曲げ弾性率保持率と炭酸カルシウムの表面積の関係 (炭酸カルシウム量 30 wt%)

(記号) (浸セキ時間 (hr))

○ 275
△ 500
× 1,000

図-18 エポキシ樹脂・石英粉末複合系の吸水膨潤および未膨潤試料の応力-ひずみ曲線

試料 No.	R-1	R-2	R-3	R-4
充てん剤濃度 (Vol.%)	0	30	45	55

(1) R-1 S, R-2 S, R-3 S, R-4 S は膨潤試料を示す。

(2) R-3 C は R-3 の石英粉末をシラン系表面処理剤で処理したもので、
R-3 CS は R-3 C の吸水膨潤試料を示す。

度が一定であるために、充てん剤の比表面積の影響を受けない。一方、曲げ弾性率保持率は不飽和ポリエステル樹脂と充てん剤との界面への吸水が曲げ弾性率を低下させる場合も、充てん剤の比表面積の増大がその低下を抑制するので、幾分向上すると考えられる。

図-18(a) はエポキシ樹脂・石英粉末複合系の吸水膨

潤および未膨潤試料の応力-ひずみ特性を示す²³⁾。充てん剤を添加した複合系は吸水によって引張強さと破壊ひずみを減少し、その変化はφの大きいほど著しい。一方、図-18(b) は同じ試料について、石英粉末をシラン系表面処理剤で処理したときの結果で、この場合には引張強さの低下は小さく、破壊伸びはやや増加する。これは複

図-19 ポリ酢酸ビニル・酸化チタン複合系の相対引張強さに及ぼす充てん剤濃度と湿度の影響

図-20 98~100% RH の下に置いたポリ塩化ビニル・充てん剤系塗膜の内部応力の時間的変化に対する充てん剤の影響

- 1: 膜厚 50 μm } 充てん剤 3: 酸化亜鉛添加
2: 膜厚 125 μm } なし 4: アルミニウム粉添加

合系試料を水で膨潤した場合、石英粉末はその表面にシラノール基などの親水性基をもっているので水分を吸着しやすく、そのためにエポキシ樹脂／充てん剤間の接着性が弱められる。それに対して、シラン系表面処理剤で処理すると、充てん剤粒子表面はシラノール基がシランと反応して水分吸着サイトが減少し、エポキシ樹脂／充てん剤間の接着性が保持され、系内に浸入した水はマトリックスの可塑剤として作用することを示している。

図-19 はポリ酢酸ビニル・酸化チタン複合系の相対引張強さに及ぼす ϕ と湿度の影響を示す²⁴⁾。10% RH では複合系の引張強さは ϕ の増加とともに増大する。しかし、相対湿度を増すと、複合系の相対引張強さは小さくなり、 ϕ と相対湿度が大きくなるほど、相対引張強さの低下は著しい。

図-20 はポリ塩化ビニル・充てん剤系塗膜の内部応力に対する相対湿度の影響を示す²⁵⁾。充てん剤を添加した複合系は吸湿による内部応力の減少速度が小さくなる傾向があり、とくにアルミニウム粉はその効果が大きいことがわかる。

5. 耐候性 (weatherability)

高分子材料に紫外線があたると酸化劣化ははげしくなり、屋外暴露時の日光による劣化の主役は酸化である。この日光の作用を防ぐためには、紫外線をシャ断することと酸化防止剤を用いる方法が一般に行なわれる。

紫外線をシャ断するには、紫外線吸収剤または充てん剤を添加する。充てん剤をポリマーに添加すると、紫外線は材料表面で充てん剤のために反射または吸収されて、ポリマーに作用することが少ない。充てん剤の紫外線シャ断性は表-6 のようにその種類によって異なる

表-6 充てん剤添加ポリプロピレンの吸光係数と紫外線遮光係数

充てん剤	吸光係数				紫外線遮光係数			
	300 $\text{m}\mu$	350 $\text{m}\mu$	400 $\text{m}\mu$	500 $\text{m}\mu$	300 $\text{m}\mu$	350 $\text{m}\mu$	400 $\text{m}\mu$	500 $\text{m}\mu$
なし	4.7	2.9	2.4	1.9	—	—	—	—
カーボンブラック	12.8	10.5	9.2	7.2	81.5	74.5	68.0	58.0
酸化チタン	14.8	12.4	12.8	10.7	23.5	23.0	26.0	22.0
ベンガラ	17.0	14.0	15.1	13.8	15.4	14.6	15.9	16.1
カドミウム橙	10.8	9.2	8.7	8.1	7.8	7.8	7.6	7.5
カドミウム赤	10.7	8.9	8.1	7.1	7.5	7.4	7.1	6.4
カドミウム黄	18.0	14.8	13.2	8.8	16.9	14.9	13.5	8.6
シアニンプルー	6.9	7.5	3.4	2.1	11.5	24.2	5.0	0.5
コバルトブルー	6.6	5.0	4.4	3.6	0.5	0.5	0.5	0.4
コバルトバイオレット	10.7	8.1	7.2	5.9	1.5	1.3	1.2	1.0
酸化クロム	8.6	7.1	6.8	6.1	5.1	5.1	5.5	5.1

図-21 ポリエチレン・カーボンブラック複合系の促進耐候試験の劣化時間に及ぼすカーボンブラックの添加量、粒径および分散度の影響

が²⁶⁾、一般にカーボンブラック、クロム酸鉛、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄などはシャ断性がよく、炭酸カルシウム、白艶華、クレー、炭酸マグネシウムなどはシャ断性が小さい²⁷⁻²⁹⁾。いずれにしても、充てん剤を添加した高分子材料はポリマーのみの場合に比べて耐候性は向上する。また、高分子材料の紫外線劣化においては、水分の存在が大きな影響を有することが報告されている³⁰⁾。

天候劣化、とくに紫外線劣化に対してカーボンブラックは、きわめて効果的な安定剤となる。図-21 はポリエチレン・カーボンブラック複合系の促進耐候試験結果の例で³¹⁾、複合系の耐久性はカーボンブラック添加量が 2% になるまでは、その濃度の増加とともに安定化効果が高まる。しかし、添加量が 2% 以上では効果は一定になり、むしろ添加量が 5% 以上になると、他の物性が低下するので好ましくない。また、カーボンブラックはフェネースタイプよりもチャンネルタイプの方がすぐれており、粒径は微粒子であるほど、分散状態が良いほど効果

表-7 ポリエチレン・充てん剤複合系の耐候性

充てん剤の種類	屋外耐久性(月)
なし	9
グンジョウ	5
酸化チタン(アナターゼ)	6
酸化チタン(ルチル)	7
シアニン・ブルー	11
シアニン・グリーン	12
ベんがら	19
カドミウム赤	20
カーボンブラック	>25

的であるという。カーボンブラックは紫外線照射で生じたフリーラジカルを、カーボンブラックの安定フリーラジカルで停止させる作用を有し、連鎖反応停止剤としての働きを有しているという³²⁾。表-7 はポリエチレンに充てん剤を添加したときの耐久性の例で、グンジョウと酸化チタンの添加は屋外耐久性を低下させるが、それ以

表-8 ポリ塩化ビニルの屋外暴露における充てん剤の効果

充てん剤	濃度 (%)	暴露前の物性		屋外暴露5年後の変化	
		引張強さ (kg/cm ²)	伸び (%)	引張強さ比	伸び比
なし	—	232	378	0.58	0.35
ZnO	2	217	355	0.77	0.65
	6	226	360	0.89	0.71
PbCrO ₄	2	217	383	0.89	0.73
	6	215	343	0.91	0.73
白艶華	2	219	370	0.75	0.68
	6	217	350	0.82	0.73
Pb ₃ O ₄	2	207	358	0.67	0.27
	6	228	310	0.84	0.95
Cr ₂ O ₃	2	218	335	0.82	0.77
	6	213	340	0.93	0.92
Fe ₂ O ₃	2	213	350	0.66	0.73
	6	213	337	0.96	0.92
CaCO ₃	2	211	375	0.69	0.55
	6	225	380	0.77	0.63
TiO ₂	2	206	324	0.57	0.58
	6	205	337	0.79	0.73
カーボンブラック O	2	173	330	1.12	0.94
	6	170	383	1.14	0.89
アルミニウム粉	6	183	310	0.89	0.80

注) 試料は厚さ 1.6~1.7 mm のシートを東京都内で5年間屋外暴露した。

表-9 ポリ塩化ビニルの促進耐候試験におけるカーボンブラック濃度の影響

カーボンブラック濃度 (Vol. %)		試験前		ウェザオメータ2000 時間照射後の残存率(%)	
		引張強さ (kg/cm ²)	伸び (%)	引張強さ	伸び
なし	0	221	318	測定不能	測定不能
EPC カーボン	0.33	231	315	95	72
	0.65	223	302	104	81
	1.29	214	305	108	82
	1.92	228	275	103	86
	3.15	202	258	110	78
HCC カーボン	0.33	207	308	104	83
	0.65	219	313	105	87
	1.29	225	298	108	87
	1.92	215	268	111	81
	3.15	198	249	116	85

図-22 ポリプロピレン・充てん剤複合系の屋外暴露時の粘度変化率と充てん剤の関係

図-23 アルキド樹脂・充てん剤複合系の応力-ひずみ曲線に及ぼす促進耐試験の影響

図中の数字はサイクル数を示し、1 サイクルは次の内容である。

15 hr: 紫外線照射と水スプレー 3 hr: 水スプレー

4 hr: 紫外線照射 2 hr: 評価合計 24 hrで 1 サイクル

外の充てん剤の添加は耐久性を向上させ、とくにカーボンブラック添加の効果は大きい³³⁾。

表-8 はポリ塩化ビニル・充てん剤複合系の屋外暴露 5 年後の引張強さと破壊伸びの変化を示し、全般に充て

図-24 クリヤーおよびエナメル塗膜の屋外暴露時における相対引張強さと相対破壊伸びの変化
 ○ あまに油変性アルキド樹脂 (油長 50%)
 △ あまに油変性アルキド樹脂 (油長 65%, r-TiO₂ 添加)
 ● エポキシ樹脂・脱水ひまし油エステル (油長 45%)
 ▲ エポキシ樹脂・あまに油エステル (油長 50%, r-TiO₂ 添加)

ん剤添加系は無添加系よりも良好で、とくにカーボンブラック添加系が良い成績を示した²⁹⁾。表-9 はカーボンブラックを添加したポリ塩化ビニル混和物のウェザオメーターによる促進耐候試験の結果を示し、ここではカーボンブラック量は約 1 vol% までは濃度の増加とともに耐候性を向上するが、それ以上に増えてもあまり変化がみられず、また HCC カーボンの方が低濃度のさいに EPC カーボンにくらべて効果がある³⁴⁾。

充てん剤添加による耐候性の向上は、紫外線しゃ断効果と関連があり、概して紫外線しゃ断性の大きい充てん剤で、添加量の多いものが良好である。なお、松田ら^{29,35)}は酸化チタンが紫外線しゃ断性が大きいにもかか

わらず、暴露試料の表面状態が不良で、物性値も期待したよりも悪いと報告している。酸化チタンは結晶形によりルチル形とアナターゼ形があり、とくにアナターゼ形は紫外線を照射されると、次のように還元されるときに生じる原子状酸素が周囲のポリマーを酸化して劣化を促進する³⁶⁾。

Ti₂O₃ は空気中の酸素によって再酸化されて、もとの TiO₂ にもどる。アナターゼ形酸化チタンと同様な紫外線照射による原子状酸素を放出するものにグンジョウ (Al₂O₃) がある²⁶⁾。

鈴木ら²⁶⁾は、ポリプロピレンの紫外線劣化に対する充てん剤の影響を検討しており、充てん剤の影響は充てん剤の紫外線しゃ断効果と充てん剤中に混在する金属および金属化合物の触媒作用によるポリマーの分解との総合効果であると結論している。したがって、図-22 に示すように材料の屋外暴露時には、表面と内部の劣化度がおのおの異なるものとなる³³⁾。充てん剤中の含有金属の劣化作用は、熱劣化と同様に鉄、銅、コバルト、マンガンなどが促進し、さらに塩化物>酸化物>単体の順に促進作用が大きい²⁶⁾。

沖ら^{37,38)}の報告によると、ポリ塩化ビニルに対する金属の劣化作用は

の順であり、これらの金属がポリマー中に不純物として混入することをできるだけ避ける必要がある。また、沖ら³⁹⁾はポリ塩化ビニル・酸化鉄複合系の光劣化が、酸化鉄の品種により大きな相違のあることに注目して検討し、それは酸化鉄中に存在する銅が悪影響を及ぼし、かつポリ塩化ビニルに配合したさいに二次凝集を強く起こすものほど光劣化に悪影響のあることを報告している。

図-23 は酸化チタンおよび酸化亜鉛を添加したアルキド樹脂塗膜の促進耐候試験における応力-ひずみ曲線の変化を示す⁴⁰⁾。酸化亜鉛はアルキド樹脂中のカルボキシル基と反応して金属石鹸を形成するので劣化が促進され、塗膜の脆化が早い。酸化チタンはアルキド樹脂との反応性は小さく、塗膜の補強効果は良好であるが、ルチル形にくらべるとアナターゼ形は白化を生じやすいので、耐候性は不良で塗膜の引張強さも小さい。図-24 はクリヤー塗膜および酸化チタン添加エナメル塗膜の屋外暴露時における引張強さと破壊伸びの変化を示す⁴¹⁾。屋外暴露により塗膜は引張強さを増加し、破壊伸びを低下して硬化化するが、クリヤー塗膜が短時間で劣化するのに対して、充てん剤を添加したエナメル塗膜は硬化す

図-25 ニトロセルロースラッカーの屋外暴露中における引張強さと内部応力の変化

- 1: ニトロセルロース/アルキド/(DBP+ひまし油)=1/0.65/0.4(wt比)
 2: カーボンブラック添加塗膜 3: 酸化チタン(ルチル形)添加塗膜
 4: 酸化チタン(アナターゼ形)添加塗膜 5: 酸化亜鉛添加塗膜

図-26 アクリル樹脂塗膜の屋外暴露における光沢保持率の変化(パンコック暴露)

る劣化速度がゆるやかである。

図-25 はニトロセルロース系塗膜の屋外暴露時の引張強さと内部応力の変化を示す⁴²⁾。充てん剤を添加しない塗膜の引張強さは最初の2カ月位は増加するが、2~3カ月を経過した頃から急激に低下し、4カ月後には塗膜に割れが発生した。一方、充てん剤添加塗膜は充てん剤の紫外線しゃ断効果によって塗膜の崩壊が防止されるので、塗膜の引張強さはあまり変らない。とくにカーボンブラックとルチル形酸化チタンの効果は大きく、それにくらべるとアナターゼ形酸化チタンの補強効果は劣る。酸化亜鉛は塗膜中のアルキド樹脂成分と反応して金属石

鹼を形成するので、塗膜の引張強さが小さく、耐久性も悪い。塗膜の内部応力は暴露開始後4~5カ月位までは増加し、その後はほぼ一定になる。塗膜の割れの発生は、塗膜の凝集力(破壊強さ) σ と内部応力 p とのバランスで決まり、 p が σ を越えるときに起こる^{43,44)}。ニトロセルロース系塗膜の割れ発生を支配している要因は引張強さの変化であり、充てん剤のない塗膜は紫外線劣化により急激に引張強さを低下して、内部応力の値より小さくなるために約4カ月で割れが発生した。充てん剤添加塗膜は充てん剤の紫外線しゃ断効果にまもられて、引張強さの低下が小さいので、内部応力の増大にもかかわらず割れを発生しない。

通常、塗膜の屋外暴露中における劣化現象は、まず光沢の減退、変色から始まり、白亜化を生じ、ふくれ、割れ、さびなどに進行していく。光沢の減退が塗膜劣化の第一歩であることから、光沢測定は塗膜の耐久性評価法として有用であり、広く使用されている。図-26 はアクリル樹脂塗料のクリアー、メタリックエナメル(アルミニウム粉末添加)および白エナメル(酸化チタン添加)を屋外暴露したときの光沢保持率の変化を示す⁴⁵⁾。この結果では、メタリックエナメルが最も不良で、白エナメルがこれにつぎ、クリアー塗膜が最も良好という結果になっている。前述したように、クリアー塗膜とエナメル塗膜の耐久性を比較した場合、屋外暴露では前者の方が割れやすく、早く劣化の進むことが認められている。光沢保持率では反対の結果が得られているわけであるが、

これは酸化チタンが塗膜の中で二つの役割を果たしていることによるためと考えられる。すなわち、一つは塗膜中のマトリックス成分の光分解に対する酸化触媒としての役割であり、他の一つは紫外線遮断剤としての役割である。したがって、エナメル塗膜の内層は酸化チタンによって紫外線から保護されているので、塗膜バルクの力学的性質の耐久性は向上するけれども、表面層は酸化チタンの触媒作用により、クリアー塗膜にくらべて劣化が促進される。

6. 結 言

高分子材料の劣化に及ぼす充てん剤の影響を、実用的耐久性の物性変化という観点からまとめてみた。ポリマー自身の劣化については多くの報告があり、まとまった解説がされているが、それにくらべると充てん剤を添加した高分子材料の劣化に関する報告は少ない。ゴム、塗料およびプラスチックにおける充てん剤添加製品の実用性を考えると、なお一層の研究の進展が望まれるが、充てん剤添加複合系はポリマー単独系にくらべると、劣化因子が複雑で解析が容易でないという難点がある。

一般的にいうと、ポリマー中への充てん剤の添加は材料の機械的性質、寸法安定性、耐水性、耐候性などを向上させるが、そのためにはマトリックスと充てん剤との適切な組み合わせ、両者の相互作用、充てん剤粒子の粒径、形状と分散状態などについて、十分な検討を行なう必要がある。また、熱および紫外線劣化に対する安定化対策として、添加される酸化防止剤および紫外線吸収剤と充てん剤との間には交互作用の認められることがあるので、実際の使用においては注意が必要である。

石油ショックを契機とする省資源の必要性は年々強まり、石油資源の節約と材料の耐久性向上は社会的要請となっている。高分子材料への充てん剤の添加もその対策の一つであり、この資料が何らかの参考になり、今後の技術開発のヒントになれば幸いである。

文 献

- 1) 本吉正信: *Plastic Age*, 21 [8], 67 (1975)
- 2) 佐藤弘三: “充てん高分子の物性”, 理工出版社 (1978)
K. Sato: *Prog. Org. Coat.*, 4, 271 (1976)
- 3) 島 喜治: *Plastic Age*, 20 [4], 53 (1974)
- 4) 石井弘久: 工業材料, 20 [7], 29 (1972)
- 5) Ciba-Geigy 社: “アラルダイト” 技術資料
- 6) 安東 原, 鈴木 茂: プラスチックマテリアル, 17 [6], 30 (1976)
- 7) 築坂亮吾: “プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧”, p.620, 化学工業社 (1970)
- 8) 井上幸彦, 小島陽之助, 佐藤弘三: 工化, 61, 1350 (1958) 9) 田中久雄, 阿保雅宏, 小川哲郎: 色材, 33, 250 (1960) 10) 中村儀郎, 斎藤実, 森 邦夫: 高分子論文集, 37, 91 (1980)
- 11) 鈴木健一: プラスチックス, 17 [12], 27 (1966)
- 12) 高橋武光, 鈴木健一: 高分子化学, 21, 487 (1964)
- 13) 高橋武光, 鈴木健一, 新井一夫: 高分子化学, 21, 498 (1964)
- 14) 高橋武光, 鈴木健一, 阿部盛旺: 高分子化学, 23, 792 (1966)
- 15) 高橋武光, 鈴木健一, 阿部盛旺: 色材, 39, 56 (1966)
- 16) W. Funke, U. Zorll: *Farbe Lack*, 72, 311 (1966)
- 17) W. Funke: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 50, 942 (1967)
- 18) W. Funke, U. Zorll, B. G. Murthy: *J. Paint Technol.*, 41, 210 (1969)
- 19) W. Funke, R. Brandt: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 54, 320 (1971)
- 20) A. C. Elm: *Off. Dig.*, 19, 197 (1947)
- 21) 田村昌三, 三宅英男: 材料, 26, 687, 694, 700 (1977)
- 22) 田村昌三, 三宅英男: 材料, 26, 700 (1977)
- 23) 土橋 勝, 児玉峯一: 三菱電機技報, 47, 1063 (1973)
- 24) I. Galperin, W. Arnheim: *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 1259 (1967)
- 25) 佐藤 靖: 色材, 42, 264 (1969)
- 26) 高橋武光, 鈴木健一: 高分子化学, 21, 494 (1964)
- 27) 松田種光, 峰松陽一, 木本東一郎: 日ゴム協誌, 25, 101 (1952) 28) 松田種光, 峰松陽一, 木本東一郎: 日ゴム協誌, 26, 675 (1953)
- 29) 松田種光, 木本東一郎: 日ゴム協誌, 32, 87 (1959)
- 30) 松田種光, 栗原福次: 高分子化学, 23, 429 (1965)
- 31) 電気学会有機材料劣化専門委員会: “高分子材料の劣化”, p.28, コロナ社 (1958)
- 32) 伊保内 賢: プラスチックス, 16 [10], 35 (1965)
- 33) 鈴木健一: 日ゴム協誌, 42, 132 (1969)
- 34) 電気学会有機材料劣化専門委員会: “高分子材料の劣化”, p.47, コロナ社 (1958)
- 35) 松田種光, 峰松陽一, 吉岡雅也: 日ゴム協誌, 29, 883 (1956) 36) A. E. Jacobsen: *Paint Varnish Prod.*, 55 [2], 35 (1965) 37) 沖 慶雄, 森 文雄: 金属表面技術, 23, 609 (1972) 38) 沖 慶雄, 森 文雄: 色材, 46, 95 (1973)
- 39) 沖 慶雄, 斧田一郎, 綿引 勲: 金属表面技術, 25, 594 (1974) 40) H. W. Talen: *Paint Varnish Prod.*, 51 [2], 25 (1961)
- 41) J. Wright: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 48, 670 (1965) 42) S. V. Yakubovitch, N. L. Maslennikova, A. T. Sandzrofskiy: *Lakokras. Mater. Primen.*, [2], 37 (1964)
- 43) 佐藤弘三: “概説塗料物性工学”, p.146, 理工出版社 (1973) 44) 佐藤弘三: 塗装と塗料, [9], 37 (1980) 45) 今井丈夫, 松丸 靖: 日本接着協会誌, 9, 149 (1973)