ポリエチレン標準試料を用いた紫外線と熱の相乗劣化予測マップ

高分子系建築材料の耐久性予測モデル (その2)

MAPPING OF SYNERGISTIC DEGRADATION OF POLYETHYLENE FILM
CAUSED BY SOLAR ULTRAVIOLET RADIATION AND HEAT

Service life prediction model for polymeric building materials (Part 2)

富板 崇*

Takashi TOMIITA

The service life of polymeric building materials are affected by the synergistic degradation caused by solar ultraviolet radiation and heat. Carbonyl index of polyethylene (CIPE) film specified by JIS K 7200-1986 is determined as the ratio of infrared absorbance of carbonyl group to the reference absorbance of ethylene. CIPE is an index of degradation circumstances.

These PE films were exposed and exchanged every month at Asahikawa, Choshi and Nishihara. The obtained CIPE can be expressed as a function of solar radiation and temperature in daytime. Estimated CIPE are accumulated for 15 years and plotted on map.

Keywords: Service life prediction, Carbonyl index, Polymeric building material, Synergistic degradation, Solar UV radiation, Heat

寿命予測, カルボニルインデックス, 高分子材料, 相乗劣化作用, 紫外線, 熱

1. 序

高分子系建築材料の寿命とは、その材料特性が時間経過とともに変化し、ある許容レベルに達するまでの期間と考えられる。寿命予測のためには使用される環境条件下での劣化因子の定量化が求められる。これまで、国内における劣化現象の地域による差を説明するため、紫外域日射量¹⁾・熱劣化による特性変化量²⁾・結露時間および結露/乾燥回数(水分)³⁾・熱と水分の相乗作用⁴⁾等に関する劣化因子マップを提案してきた。しかしながら、年積算紫外域日射量の推定値の全国の最大値と最小値の比は約 1.4倍で、これまでに経験している耐久性の地域差を説明できなかった。また、熱劣化の検討で、熱による促進作用は、Arrhenius 式を導入したものの、その活性化エネルギーは「10℃の温度上昇で反応速度が2倍になる」という仮定の値を用いており、実際に存在する材料の耐久性を論じたものではなかった。これらの課題をふまえて、本報では「紫外線と熱の相乗劣化作用」を解析して、そのマップ化を試みた。

前報⁵⁾では、①ポリエチレン標準試料⁶⁾の熱劣化試験を行い、熱のみによるカルボニル基の生成量は、1カ月ごとに交換される通常の屋外ばくろの試験条件では無視できること、②茨城県つくば市の建設省建築研究所の屋外ばくろ試験場にてポリエチレン標準試料をばくろし、そのカルボニル基のメチレン鎖に対する赤外線吸収度

比は、小池・田中モデル⁷⁾を適用して10分毎に測定された試料温度と紫外線量を導入して材料定数を決定すると、高い精度で吸光度比を表現できること、③日積算日射量と昼間平均気温によっても吸光度比が記述できることを報告した。また、④つくば市での観測結果から得られた推定式を用いて、旭川・銚子・西原(那覇)での気象官署で観測された日積算日射量と昼間平均気温に基づいて推定された吸光度比は、それぞれ3地点でばくろされたポリエチレン標準試料の吸光度比の観測結果の 1.17倍となり、高い相関が得られている。このことは、つくば市での観測結果を除いて、「旭川・銚子・西原(那覇)での吸光度比の観測結果」によって新たに推定式を得ることができれば、全国の気象データを使って、各地の吸光度比を推定できることを示唆している。

最近、高根・渡辺^{8, 9)}は、ポリプロピレン・低密度ポリエチレン・高密度ポリエチレン・塩化ビニル硬質シート・塩化ビニル軟質シート・塩化ビニル硬質フィルム・塩化ビニル軟質フィルム・アクリル酸メチル・ポリカーボネート・ポリアミド・アクリルブチレンスタジエンなどの各種プラスチックの、キセノンウェザーメーターを使って試験条件を変えた人工促進劣化試験、および札幌・銚子・西原(沖縄県・琉球大学構内)・宮古島での屋外ばくろ試験を行い、その劣化環境を把握するためにポリエチレン標準試料を同時にばく

* 新潟工科大学 前教授・工博

Former Prof., Niigata Institute of Technology, Dr. Eng.

ろし、人工/屋外ばくろ試験後の引張破断伸び・曲げ強さ・衝撃強さ・分子量・黄変度・光沢・可塑剤の散逸といった特性変化と、ポリエチレン標準試料のカルボニルインデックス（前報で扱った、毎月得られる「吸光度比」と同じもの、あるいはそれを積算したもの。本報ではカルボニルインデックス: Carbonyl Index of Polyethylene を *CIPE* と略称することがある）の積算値とのプロットが、ある場合には1本のマスターカーブに沿ったものになることを報告した。さらに渡辺¹⁰⁾は、銚子・バンコク（タイ）・チェンマイ（タイ）・アスシオン（パラグアイ）でもポリエチレン標準試料をばくろして、場所が異なっても、*CIPE*とポリカーボネートの吸光度低下のプロットが重なることを発表した。国内の*CIPE*を気象データから推定できれば、人工促進劣化試験結果や屋外ばくろ試験の結果から、他の場所での劣化を予測できることになり、それをマップ化する意味は大きい。

2. 試料

今回用いたポリエチレン標準試料は、「JIS K 7200-1986, 耐光(候)性試験機の照射エネルギー校正用標準試験片 SR-LS-PE」によって規格化されており、Lot No.: 8604の試料を(財)高分子素材センターより入手した。

ポリエチレン標準試料には二重結合があり、太陽光に含まれている紫外線が作用することにより酸化され、カルボニル基($\text{C}=\text{O}$)が生成される。*CIPE*は、赤外線吸収スペクトルの波数: 1715 cm^{-1} のベースに対するピークの吸光度: A_{1715} と、参照されるメチレン鎖($-\text{CH}_2-$)の波数: 2030 cm^{-1} の吸光度: A_{2030} の比である「吸光度比」によって定量化される。なお、光源が異なる各種ウェザーメーターの機差を比較するためのラウンドロビンテスト結果が報告されている¹¹⁾。屋外ばくろ試験では、1カ月ごとに試料が交換されてその値が積算されて、カルボニルインデックス(*CIPE*)が求められる。

本報では、前報で扱った、旭川・銚子・西原での屋外ばくろ試験により得られた、全く同じ *CIPE* を改めて解析した。

3. 屋外ばくろ試験

ポリエチレン標準試料の屋外ばくろ試験は、旭川の北海道東海大学構内、(財)日本ウェザリングテストセンターが管理している銚子試験場、沖縄県西原町の琉球大学構内にて、「水平面」にばくろした。これらの地点は、それぞれ日本の特徴的な気候区に存在している。

試料は原則として毎月1日に交換され、旭川では冬季の積雪時を避けて1988年4月5日から10月10日までの6カ月間に6試料、銚子では1986年9月4日から1988年10月2日まで25試料、西原は1987年10月2日から1988年9月30日まで12試料の、合計43個の試料が回収された。そして、日立製作所製、赤外分光光度計 260-50 型によって赤外線吸収スペクトルを測定し、得られた吸光度比の値が報告されている¹²⁾。試料の交換時刻が午前中の場合、その日は回収試料のばくろ日数には入れず、午後場合は加えることとした。

得られた毎月の吸光度比の値をばくろ日数で除した、月平均の1日あたりの*CIPE*の季節変動を Fig. 1 に示す。当然のことながら、紫外線量が多く気温の高い季節や、低緯度にある地点の値が大きく

Fig. 1 Observed daily carbonyl index of PE

なっている。1988年7月の銚子のデータは梅雨の時期にあたるため、旭川より小さい値となった。

4. 気象因子による *CIPE* の推定

紫外線による劣化作用が熱によって促進されることは、「小池・田中モデル」によって表現できる。前報において、「小池・田中モデル」に紫外線量の代わりに日積算日射量を、試料温度には昼間平均気温を導入することによっても *CIPE* が記述できることを報告した。ここでは、旭川・銚子・西原で得られた *CIPE* を、付近の気象観測官署での観測された気象データを使って推定することを試みた。西原の場合は、那覇の気象データを適用した。

数式で記述すると、

$$CIPE = C_s \Sigma [S_0^\gamma \exp(-E_s/RT_0)]$$

ここで、 C_s : 日射と気温による劣化特性値、

S_0 : 日積算日射量, KJ/m^2 ,

γ : 日射による劣化特性値、

E_s : 日射と気温による劣化の活性化エネルギー, KJ/mol ,

R : 気体定数, $R=8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ/mol/K}$,

T_0 : 昼間平均気温, K

$$T_0 = (T_6/2 + T_9 + T_{12} + T_{15} + T_{18}/2)/4$$

添数字は観測時刻

となり、ばくろ期間を通じて積算する。そして、誤差:

$$\Delta CIPE = [\Sigma (CIPE_{obsd} - CIPE_{calcd})^2 / N]^{1/2}$$

N : データ数

が最小となるような劣化特性値・活性化エネルギーの値を選ぶと、

$$C_s = 4.68 \times 10^4; \gamma = 0.276; E_s = 35.6; \Delta CIPE = 0.012;$$

CIPE の観測値と推定値の相関係数: $r=0.9856$ となった。前報では、つくば市で得られた 24 個の *CIPE* に対して、誤差: $\Delta CIPE = 0.074$ となっていたのに比べて、本報での誤差は十分に小さく、満足できる推定式が得られた。観測値と計算値の相関を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Comparison of observed and calculated monthly carbonyl index of PE

5. カルボニルインデックスのマップ化

決定された推定式に、国内の 65 地点で観測された 1976 年～1990 年 (5479 日) の気象データを導入して計算された 15 年間平均の *CIPE* の年積算値を Fig. 3 の地図上に示す。最大値は南鳥島 (地図で示された範囲外) の 20.12 で、次の石垣島が 17.83 となった。一方の最小値は根室の 7.24 となった。石垣島と根室の比は 2.46 である。日本ウェザリングテストセンターのある旭川・銚子・宮古島 (1981 年～1990 年の平均) は、それぞれ 8.34, 11.23, 17.27 となった。

積雪のある日は日射が遮られ、紫外線がばくろされた試料に作用しないと考えると、積雪日は積算しない場合を Fig. 4 に示す。暖かい地域では Fig. 3 と変わらないが、北海道・東北・北陸・山陰で *CIPE* は小さくなり、最小値は北見枝幸で 5.87 となった。積雪を考慮しない場合と比べて 1.40 小さい値になり、石垣島との比は 3.04 である。旭川・銚子・宮古島は、7.07, 11.22, 17.27 となった。

CIPE の季節変化を Fig. 5 に示す。本来、晴天日の日射は太陽高度が高い 6～7 月で強いが、本州では梅雨あけの後、気温が高い 8 月に *CIPE* が大きくなるのに対し、沖縄・南西諸島では梅雨が早くあけるので 7 月に大きくなっている。

6. 考 察

1) カルボニルインデックスの推定式の活性化エネルギー

前報で、毎 10 分の紫外線量と試料温度による推定式の活性化エネルギーは 36.2 KJ/mol だったのに対して、本報では日積算日射量と昼間平均気温を用いて 35.6 KJ/mol となった。20℃での特性変化の反応速度が 2 倍になる温度は、それぞれ 34.6℃と 34.3℃で、実用上、ほぼ等しいとみなしうる。同じ試料であるから当然のことであろうが、これは前報と本報で互いに活性化エネルギーの値が妥当なものであることを検証していることに他ならない。

2) 紫外域日射量マップ・熱劣化予想マップとの比較

CIPE は、紫外線と熱による相乗劣化作用を定量化したものなので、当然のことながら、紫外域日射量のマップ¹⁾や熱劣化予想マップ²⁾の相関は高いものと思われるが、Table 1 に示すとおり、月・

Fig. 3 Map of annual carbonyl index of PE in Japan

Fig. 4 Map of annual carbonyl index of PE in Japan
(Not accumulated when snow covering is considered)

年積算の *CIPE* と紫外域日射量の相関係数は 0.8108 と 0.9224 で、まずまずの値である。また、*CIPE* と熱劣化による特性変化予想量との相関係数は 0.9923 でかなり高い。前報で「ポリエチレン標準試料の光酸化反応は、僅かな紫外線により開始され、熱によって促進される酸素の拡散が律速となり、紫外線より熱 (温度) の効果が大きい」と述べた。本報ではその相関の強さを比較した結果、やはり「熱劣化の影響が強い」と言えよう。

3) 気象因子との相関

国内各地の積雪を考慮しない場合とした場合の *CIPE* と、月・年の積算降水量・平均気温・平均相対湿度・積算日射量とのそれぞれ

Fig. 5 Monthly carbonyl index of PE of Japan

Table 1 Correlation factors between accumulated carbonyl index of PE for 1976-1990 and degradation agents/meteorological elements

Agent/Element	Number of observatories	Period	Snow covering			
			Not considered		Considered	
			Monthly	Annually	Monthly	Annually
Solar UV radiation ¹⁾	63	1951-1980	Monthly	0.8108		
			Annually	0.9224		
Thermal degradation based on not insulated BPT ²⁾	65	1976-1985		0.9923		
Precipitation	65	1976-1990	Monthly	0.5108	0.4983	
			Annually	0.4340		0.4492
Av. of temperature	65	1976-1990	Monthly	0.9638	0.9781	
			Annually	0.9802		0.9868
Av. of relative humidity	65	1976-1990	Monthly	0.5203	0.4827	
			Annually	-0.0346		-0.0851
Solar radiation	65	1976-1990	Monthly	0.7753	0.7708	
			Annually	0.7710		0.7615

の相関係数を Table 1 に追加する。

ここに挙げた4つの気象因子のうち、気温との相関が高くなり、紫外域日射量¹⁾との相関よりも強く、熱劣化の影響の大きさを裏づけている。次いで *CIPE*の推定式に導入された因子でもある日射量の相関が強い。一方、降水量や相対湿度は「水分の作用」の指標と

なるが、相関係数は低い。これは、ポリエチレン標準試料は疎水性で、水分による劣化作用はあまり無いためだろう。

4) カルボニルインデックスマップの応用

*CIPE*は、本来、ウェザーメーター等のエネルギーを校正するために提案されたものだが、人工促進劣化試験と屋外ばくろ試験の結

果を *CIPE*によって整理してマスターカーブに載る場合⁹⁾には、マップからある特定の地点の *CIPE*を読み取れば、高分子系建築材料の特性変化を人工促進ばくろ試験の結果から予測できる。例えば、*CIPE*が 100 の時に特性が 20% 低下するようなマスターカーブであれば、マップより読取った *CIPE*の値で除すれば、そこまでの劣化にいたるまでの所要年数となる。旭川・銚子・宮古島で、積雪を考慮しない場合はそれぞれ 12.0, 8.9, 5.8年、積雪を考慮する場合は旭川で 14.1年となる。各地の年積算、および 1976~1990年の毎日の *CIPE*の値はデータベース化されており、著者は検索・積算を行うパソコンソフトを用意している。

透明な高分子系建築材料であれば、紫外線が内部まで透過するため、強度特性の変化などの解析に利用できよう。塗料や一般の不透明な高分子系建築材料であれば、紫外線は表面のみに作用するため、変褪色・光沢変化などの解析への応用に限られよう。ただし、このカルボニルインデックスを利用する解析手法⁹⁾は提案されて間もないため、どの種類の材料のどの特性に適用できるのかを判断するためには、今後の試験データの蓄積が必要になる。

*CIPE*は、高分子系材料に対する「紫外線と熱の相乗劣化作用」の指標であるが、ポリエチレン標準試料の場合は、熱が主に劣化に影響するようである。結果的には熱劣化予想マップに似た「カルボニルインデックスのマップ」になっているが、熱劣化を予想⁹⁾した際の劣化特性値は仮定された値であったのに対して、今回はポリエチレン標準試料という材料を扱っており、具体的な検討ができたと思われる。また、著者はこれまでいろいろの「劣化因子マップ」を検討したが、屋根、あるいは床・スポーツサーフェースなどの水平部位に用いられ、除雪されない場合の高分子系建築材料のことを考慮して、積雪の影響を考慮したのは、本報が初めてである。

7. 結 論

本報は、JIS K 7200 にて規格化されたポリエチレン標準試料を、旭川・銚子・西原（沖縄）で水平面にばくろして、これを月毎に回収し、カルボニルインデックス(*CIPE*)の値を得た。これを気象因子で表現する推定式を検討し、全国65カ所で1976~1990年の *CIPE*を求め、積雪を考慮しない/する場合のカルボニルインデックスマップを作成して、以下に示す結論を得た。

1) 気象因子である日積算日射量: S_0 と昼間平均気温: T_b により、*CIPE*を次式のように表現した。

$$CIPE = 4.68 \times 10^4 \cdot \Sigma [S_0^{0.276} \exp(-35.6/RT_b)]$$

観測値と推定値との誤差も小さく満足できるものであった。式に含まれる活性化エネルギーは、前報の紫外線と試料温度の毎10分値を導入する表現式の活性化エネルギーとほぼ同じとなった。

2) 国内の65地点、1976年~1990年の気象データから推定された年積算*CIPE*の最大値は南鳥島の 20.12で、次の石垣島が 17.83、最小値は根室で 7.24 となった。

積雪を考慮すると、*CIPE*の最小値は北見枝幸で 5.87 となり、考慮しない場合と比べて 1.40 低くなる。北海道・東北・北陸・山陰で小さくなる。

3) *CIPE*と紫外域日射量との相関係数は、ある程度高い値である。一方、熱劣化予想量との相関係数はかなり高い。相関の強さを比較して、ポリエチレン標準試料では、「熱劣化の影響が強い」と言えよう。

4) *CIPE*と気温との相関が高く、降水量や相対湿度との相関係数は低い。ポリエチレン標準試料は疎水性なので、水分による加水分解は受けない。そのため *CIPE*は、水分が関わるような、可塑性の溶出・加水分解などを伴う場合の劣化の指標にはできない。

謝 辞

本報をとりまとめるに当たり、千葉工業大学・工学部建築学科・小池迪夫教授、東京工業大学・建築物理研究センター・田中享二助教授のご指導を賜りました。工業技術院物質工学工業技術研究所・国際研究協力室長・渡辺 寧氏と（財）日本ウェザリングテストセンター・主任研究員・高根由充氏が発表された先進的なご研究を参考にさせていただきました。また、（財）建材試験センターで行われた実験結果を引用させていただきました。これらの方々、および関係の方々へ厚く謝意を表します。

参考文献

- 1) 榎木 堯・富板 崇：わが国の紫外域日射量マップの提案、高分子系建築材料の耐久性に関する研究（その1）、日本建築学会構造系論文報告集、第381号、pp.17-25、昭和62年11月
- 2) 富板 崇：ブラックパネル温度に基づく熱劣化予想マップ、屋外での熱劣化環境の定量化（その1）、日本建築学会構造系論文報告集、第395号、pp.13-20、昭和64年1月
- 3) 富板 崇・榎野紀元：わが国における結露マップの提案、高分子系建築材料の耐久性に関する研究（その2）、日本建築学会構造系論文報告集、第395号、pp.21-27、昭和64年1月
- 4) 富板 崇・榎野紀元：わが国における気温補正結露マップの提案、高分子系建築材料の耐久性に関する研究（その3）、日本建築学会構造系論文報告集、第405号、pp.1-7、1989年11月
- 5) 富板 崇：屋外ばくろ試験におけるポリエチレン試料の特性変化予測、高分子系建築材料の耐久性予測モデル（その1）、日本建築学会構造系論文報告集、第410号、pp.9-17、1990年4月
- 6) JIS K 7200-1986、耐光（候）性試験機の照射エネルギー校正用標準試験片
- 7) 小池迪夫・田中享二：合成高分子防水層の耐候性（その7）—屋外暴露における光と熱の影響の評価、日本建築学会論文報告集、第294号、pp.13-24、昭和55年8月
- 8) 高根由充・渡辺 寧：高分子材料の耐候性予測について、マテリアルライフ学会・第2回国際ウェザビリティシンポジウム予稿集、pp.45-53、1994年9月
- 9) 高根由充：高分子材料の屋外暴露試験における地域差と耐候性の予測について、〔耐候性に関する調査研究委員会（高分子分科会）中間報告〕、ウェザリング技術研究成果発表会テキスト、日本ウェザリングテストセンター、平成7年11月
- 10) 渡辺 寧：パラグアイにおけるプラスチックの屋外劣化、マテリアルライフ学会・第3回国際ウェザビリティシンポジウム予稿集、pp.66-69、1997年5月
- 11) マテリアルライフ学会 高分子および着色材料耐候性研究会（代表執筆者：渡辺 寧）：ポリエチレンフィルムによる人工促進暴露試験の比較実験、マテリアルライフ、Vol.8, No.2, pp.101-104、1996年4月
- 12) （財）建材試験センター：建築材料の耐久性に関する標準化のための調査研究、昭和63年度報告書、平成元年3月
- 13) Tomiita T.: Solar UV, wetness and thermal degradation maps of Japan, CONSTRUCTION & BUILDING MATERIALS, Vol.6, No.4, pp.195-200, 1992

(1997年8月29日原稿受理、1997年12月9日採用決定)