耐候性評価用リファレンス試験片の実験室光源暴露による特性評価

CHARACTERIZATION OF WEATHERING REFERENCE MATERIALS BASED ON LABORATORY LIGHT SOURCE EXPOSURE ENVIRONMENT

高根由充*, 檜野紀元**, 渡辺 寧***

Yosimitsu TAKANE, Norimoto KASHINO and Yasushi WATANABE

Three kinds of weathering reference materials namely polyethylene, polycarbonate and poly(ethylene terephthalate) were investigated their characteristics for temperature and ultraviolet radiation using by xenon arc and open flame carbon arc exposure devices with changing their chamber temperature, uv intensity and filters. Activation energy and power number of uv regression analysis were calculated. As the results, polyethylene has large temperature dependency while the effect of uv intensity is rather small. On the contrary, in case of polycarbonate and poly(ethylene terephthalate), the effect of temperature and uv are quite different from polyethylene. These materials were also exposed in spectro-uv exposure device. It is recognized that polyethylene has no spectro-uv dependency but polycarbonate and poly(ethylene terephthalate) have large spectro-uv dependency. From these experiments, we can select reference materials based on the effect of temperature and uv.

Keywords: reference material, carbonyl index, laboratory light source exposure test, accelerated weathering test, polymeric materials, weatherability

リファレンス試験片、カルボニルインデックス、実験室光源暴露試験、促進暴露試験、プラスチック材料、耐候性

1. 序

高分子系建築材料や塗料などの重要な特性の一つである耐候性は、建築物の長期使用に関する重要な特性であり、寒冷地から熱帯まで幅広い気候変化や四季の変化、また、時々刻々と環境が変化する複雑な場での特性を評価することが求められる。耐候性における主要な劣化因子は、太陽光線に含まれる紫外線、及び赤外線による輻射熱、降雨や結露による水分などであり、さらには大気汚染物質や酸性雨などの関与も考えられる。これらが相乗的、複合的に作用するため、単一の劣化因子との関係だけでは変化を説明できない場合が多く、耐候性の評価を困難なものにしている。そこで、何らかの基準になる材料（リファレンス試験片）によって暴露された環境を定量的に表す試み^{1,2)}が行われている。定期的に試料を回収する段階を「暴露ステージ」というが、リファレンス試験片の暴露後の変化が、紫外線や気温等による複合的な劣化環境を定量的に表すパラメータとなり得ることから、リファレンス試験片の特性変化を新たな「暴露ステージ」として使用することを筆者らは提案している³⁾。

しかし、高分子系建築材料の耐候性を評価するためにリファレンス試験片を利用する場合は、リファレンス試験片自身の紫外線や熱に対する反応性を理解し、建築材料の劣化反応と比較可能な情報が不可欠である。そこで、本報では紫外線と熱が同時に作用する環境においてリファレンス試験片がどのような特性を示すのかを明らかに

にするため、(1)実験室光源暴露試験でのリファレンス試験片の温度、(2)実験室光源暴露試験での紫外線と熱の相乗作用における温度依存性と(3)紫外線照度依存性、及び(4)照射された紫外線の波長に対する依存性を求める実験を行った。また、現在の耐候性試験規格^{4,5,6)}では太陽光を模擬する方法とガラス下の太陽光を模擬する方法が規定されているが、使用されるフィルターは特性が異なるいくつかの種類が使用されている。そこで、リファレンス試験片によってこれらの違いを評価するため、また、太陽光との比較を行うため、実験室光源暴露試験に使用されるフィルターの種類の影響、及び経時変化の影響について実験を行い、リファレンス試験片を耐候性評価に使用するための基礎的な考察を行った。

2. リファレンス試験片

以下の3種類の試験片（ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート）をリファレンスとして用いた。

(1)ポリエチレン (Polyethylene, 以下、PE という。) 分子内に二重結合(-C=C-)を導入した高密度ポリエチレンで厚さ 0.2mm のフィルムである。暴露によって容易に酸化されカルボニル基(>C=O)を生成する。これを赤外分光分析の吸収スペクトルから、1715cm⁻¹ 付近のカルボニル基及び 2020cm⁻¹ 付近のメチレン基(-CH₂-)の吸光度を求め、メチレン基に対するカルボニル基の比

* 財団法人日本ウェザリングテストセンター 部長
** 市立前橋工科大学 教授・工博
*** 渡辺技術事務所

Director, Japan Weathering Test Center
Prof., Maebashi Institute of Technology, Dr. Eng.
Consultant

- (以下、カルボニルインデックス, Carbonyl Index, CI_{PE} という。)を計算する。測定機器は 日本分光㈱製 FT/IR-420 型を用いた。この試験片は(財)日本ウエザリングテストセンターから入手できる。
- (2)ポリカーボネート (Polycarbonate, 以下、PC という。) 耐候処方のされていない、厚さ 0.2mm のフィルムを 50×15mmに裁断し使用した。暴露初期に光の照射によって、主鎖中の酸素がベンゼン核の α 位に移動する光フリース転移により黄変する⁷⁾。この変化を暴露前後の紫外・可視吸収スペクトルを測定し、290nm での吸光度の暴露前後の差²⁾： $\Delta A_{290_{PC}}$ として求める。測定機器は日本分光㈱製 V-570 型を用いた。この試験片は帝人化成㈱製の一般屋内用フィルムとして市販されている。
- (3)ポリエチレンテレフタレート (Poly(ethylene terephthalate)以下、PET という。) 耐候処方のされていない厚さ 0.025mm のフィルムを 50×15mmに裁断し使用した。暴露によって水酸基 (-OH) やカルボニル基 ($>C=O$) などの官能基を生成すると言われている⁷⁾。また、湿度の高い雰囲気下では加水分解が起こる。暴露前後の紫外可視吸収スペクトルを測定し、330nm での吸光度の暴露前後の差²⁾： $\Delta A_{330_{PET}}$ として求める。測定機器は PC と同様である。この試験片はユニチカ㈱製 S-25 として市販されている。色は PE が灰白色で不透明、PC と PET は無色透明である。

3. 実験

3. 1 リファレンス試験片の特性に関する実験

(1)実験室光源暴露試験での試験片温度の測定

実験室光源暴露試験における試験片の温度は、熱の影響を評価するために不可欠な情報である。そこで、0.1mm の熱電対を試験片の裏面に貼り付け、試験片温度を測定した。

装置はキセノンアーク灯を使用し、照度を 60、120 及び 180W/m² の 3 段階に変え、それぞれの照度の時に槽内温度を 30、40 及び 50℃ に設定した。試験片ドラムの回転を止めた状態で点灯し、照度と槽内温度が安定した約 30 分後に温度を読み取った。使用機器はスガ試験機㈱製キセノンウエザーマーター SX75 型、フィルターは屋外の太陽光を模擬する組合せである内側が石英、外側が紫外透過フィルター #275 である。

(2)紫外線と熱の相乗作用における温度の影響

紫外線と熱が同時に作用する環境において、環境条件の定量評価にリファレンス試験片を使用するためには、それぞれの因子がどのように影響するのかを把握しておく必要がある。そこで先ず、紫外線が照射されている間の温度の影響を評価するため、キセノンアーク灯を使用し、紫外線照度を一定にして、槽内温度を 3 段階に変化させる実験¹⁾を行った。

試験条件は紫外線照度を 60W/m² (300～400nm) 一定として、槽内温度を 30℃、40℃及び 50℃に変化させた。スプレーによる試験片温度の低下を除くためスプレーは無しとした。試験片は 3 段式ホルダーの中央にセットし、他の空きスペースは白色紙で覆った。使用機器は 3. 1 (1)と同様である。

(3)紫外線と熱の相乗作用における紫外線照度の影響

次に紫外線照度に対する反応性を評価するため、キセノンアーク灯を使用し、一定温度で紫外線照度を 3 段階に変化させる実験¹⁾を

行った。

キセノンアーク灯は照度を上げてでも分光分布が相似的に変化すると考えられるため、槽内温度を 40℃一定にし、照度を 45W/m²～120W/m²の間で数段階に変化させた。他の条件は前項と同様である。

(4)分光依存性

太陽光中に含まれる 300nm 以下の短波長紫外線の割合は極わずかなであるが、実験室光源暴露試験では使用するフィルターによって若干の短波長紫外線を含んでいる。したがって、屋外暴露と実験室光源暴露の違いを検討するためにはリファレンス試験片自身の分光特性を明らかにする必要がある。そこで、分光照射装置により分光された紫外線を照射する実験²⁾を行った。

使用機器はスガ試験機㈱製分光老化試験機 SPW7 型で、この装置は 220～520nm の範囲の紫外線を幅 160×15mm の大きさの試料に分光して照射する。したがって、試験片の幅 1mm に対して 2nm の分光紫外線を照射することができる。この装置に試験片を 10 時間及び 20 時間暴露した後、分光光度計内で試験片を 5～10mm 毎 (分光紫外線として 10～20nm 毎) にずらして吸光度を測定した。

3. 2 フィルターの影響に関する実験

(1) フィルターの種類の影響

JIS A 1415 (高分子系建築材料の実験室光源暴露試験方法) では光源として、キセノンアーク灯、オープンフレームカーボンアーク灯 (サンシャインカーボンともいう。)、紫外線カーボンアーク灯、紫外線蛍光灯が規定されている。これらの光源のうち、キセノンアーク灯とオープンフレームカーボンアーク灯については、太陽光を模擬する方法とガラス越しの太陽光を模擬する方法が規定されている。しかし、紫外線のカットオン波長 (ピーク透過率の 5%になる波長) は規定がないため、色々な種類のフィルターが使用されている。そこで、現在、最も多く使用されるこの二つの光源で試験を行う際のリファレンスとして利用するため、また、実際の太陽光との比較のため、各種光源の各種フィルターによる実験¹⁾を行った。使用したフィルターは太陽光を模擬するタイプである。種類を Table 1 に示す。

使用機器はキセノンアーク灯ではスガ試験機㈱製 SX75 型及びアトラス社製 Ci4000 型を、オープンフレームカーボンはスガ試験機㈱製 WEL-SUN-HCH 型を使用した。

試験条件はキセノンでは JIS K 7350-2 (プラスチック実験室光源による暴露試験方法 第 2 部：キセノンアーク光源) により照度を 60W/m² (300～400nm、SX75 型について)、または 0.5W/m² (340nm、Ci4000 型について)、ブラックパネル温度 63℃、但し、スプレーによる温度の低下を除くためスプレーは無しとした。オープンフレームカーボンは JIS K 7350-4 (プラスチック実験室光源による暴露試験方法 第 4 部：オープンフレームカーボンアークランプ) により照度が約 80W/m² (300～400nm) (換算値) ブラックパネル温度

Table 1 Kinds of used filters

Light source		inner	outer
Xenon	1	borosilicate Type-S	borosilicate Type-S
	2	Coated InfraRed Absorbing (CIRA) quartz	soda lime glass
	3	Quartz	Uv absorbing glass #275
Carbon	1	Atype (JIS B 7753, same as I type of ISO 4892-4)	
	2	Btype (JIS B 7753, same as II type of ISO 4892-4)	

63℃、スプレーは無しである。

(2)光源とフィルターの経時変化の影響

キセノンアーク灯はランプとフィルターの経時的な変化のため、紫外部の分光エネルギーが変化することが知られている。そこで、一定時間毎にリファレンス試験片を照射し、ランプフィルターシステムの経時変化がリファレンス試験片の変化に及ぼす影響について検討した。

試験条件は3. 2項(1)と同様、JIS K 7350-2により、紫外線照度が60W/m² (300~400nm)、ブラックパネル温度63℃とし、スプレーは120分中18分噴霧、フィルターは屋外の太陽光を模擬する内側が石英、外側が紫外透過フィルター#275を使用した。使用機器はスガ試験機製 WEL6X 型である。

この条件で試験片を120時間毎に交換する暴露を17回繰返し、ランプが新しい時期から使用限界時間に近い2040時間まで繰り返した。この試験では試験槽内には様々なサンプルが混在する一般的な状態で行った。

4. 結果と考察

4. 1 試験片温度

試験片温度の測定結果を Table2 に示す。試験片間の差は認められない。槽内温度の実測値と試料温度の差は照度が高くなるとわずかに拡大し、照度が60W/m²の時は1℃程度、180W/m²の時は最大2.5℃程度の差が見られる。槽内温度の設定値と実測値はどの条件でも1℃以内となっている。今回の測定は試験片ドラムを止めた状態で測定していることと誤差を考慮すると、通常の運転状態では試験片の温度は槽内温度、または、槽内温度設定値よりもわずかに高い程度と考えられる。

4. 2 温度依存性

Fig.1 に PE、PC 及び PET の紫外線照度一定時の特性変化に及ぼす温度の影響を示す。(図中に示した温度は槽内温度設定値である。) どの条件でも各試験片の特性値と暴露時間の関係は直線関係が得られた。したがって、各試験片の特性値は暴露された環境と比例しているということができ、暴露された環境を定量評価できることを示している。この各直線の傾きはそれぞれの条件での反応速度と考えることができる。この反応速度の対数と試料温度の逆数の関係を、いわゆるアレニウスプロットすると Fig. 1 の右側のようにどの試験片も直線関係が得られる。したがって、この関係は次のように表され、直線の傾きから活性化エネルギーを(1)式から計算することができる。

Table 2 Surface temperature of reference specimens (°C)

Irradiance W/m ²	Setting temperature of chamber	Chamber temperature	PE	PC	PET
60	30	30.0	30.6	30.6	30.4
	40	40.1	40.8	40.5	40.9
	50	49.1	50.3	50.6	50.8
120	30	29.9	31.3	31	31
	40	39.6	41	41.3	41.2
	50	50.1	51.3	51.8	51.7
180	30	30.3	31.9	31.1	31.6
	40	39.9	41.6	41.9	41.9
	50	49.1	51.1	51.6	51.5

Fig. 1 Temperature dependency of reference specimens and correlations between degradation speed and reciprocal surface temperature of reference specimens at constant uv intensity 60W/m²

$$\ln k = A \cdot E/RT \cdots \cdots (1)$$

ここで、k : 各条件での直線の傾き

E : 活性化エネルギー

R : ガス定数

A : 定数

T : 試料温度

それぞれの直線関係から活性化エネルギーを計算すると、 Cl_{PE} は41.20KJ/mol、 $\Delta A_{290_{PC}}$ は8.62KJ/mol、 $\Delta A_{330_{PET}}$ は11.45KJ/mol となった。PE が最も温度の変化に対しての反応性が大きく、20℃を基準として10℃の試験片温度の上昇で変化速度が何倍になるかを(2)式のように計算すると約1.7倍になる。一方、 $\Delta A_{290_{PC}}$ が最も活性化エネルギーが小さく、温度の変化にはあまり大きく影響されず、10℃の試験片温度の上昇でも変化速度は約1.1倍、 $\Delta A_{330_{PET}}$ は1.2倍となる。

$$k_{30}/k_{20} = \exp(-E/RT_{30})/\exp(-E/RT_{20}) \cdots \cdots (2)$$

ここで、 k_{30} 、 k_{20} : それぞれ30℃と20℃のときの反応速度

試験片毎に温度に対する反応性が異なる理由は次のように考えられる。プラスチックの劣化形態は、ポリマーの運動にかかわるガラス転移温度や融点を境に大きく変わる⁸⁾。ポリエチレンのガラス転移温度は-85℃付近⁹⁾、ポリカーボネートは155℃付近、ポリエチ

Fig. 2 UV intensity dependency of reference specimens and correlation between irradiance and degradation speed at constant chamber temperature 40°C

レンテフトラートは80°C付近である。したがって、ポリエチレンは常温では常にガラス転移温度以上であり、分子が運動しやすくポリマー分子のマイクロ分子運動の増大に伴い、酸素の拡散が促進されること¹⁰⁾により温度依存性が大きいと考えられる。ポリカーボネートは非晶性ポリマーであり、ベンゼン環に基づく剛直性、分子構造の繰り返し単位の大きさのために分子配列しにくいことが結晶化しにくい理由とされている。この主鎖の動きにくさが150°C前後の高いガラス転移温度を与えており¹¹⁾、温度依存性の小さい理由と考えられる。今回使用した3種類のフィルムの活性化エネルギーとガラス転位温度はよく対応している。

4. 3 紫外線照度依存性

Fig.2 に PE、PC 及び PET の特性変化に及ぼす放射照度の影響を示す。槽内温度は40°C一定である。各試料とも、どの放射照度でも直線関係が見られ、暴露環境と比例している。しかし、放射照度との関係は試料毎に異なり、PE は照度を上げてそれほど大きく変化していない。そこで、放射照度の影響を定量的に表すため、速度定数は温度一定のもとでは(3)式のように放射照度の関数として表せる¹²⁾と仮定して照度に対するべき乗数を回帰分析から求めた。

$$I = CU^{\alpha} \dots (3)$$

ここで、I：吸光度

C：定数

U：紫外線照度

α ：べき乗数

Fig.2 の右側に回帰分析結果を示す。PE は放射照度に対して0.28乗、PC は0.82乗、PET は0.54乗という結果が得られた。

これらのべき乗数及び前項の活性化エネルギーは既報³⁾で述べた「小池田中モデル式」の係数とよく対応している。係数そのものは一致しないが、これは屋外暴露と実験室光源暴露の条件の違いによる紫外線の分光分布や、試料温度の違いなどによるものと考えられる。放射照度に対する反応性、温度に対する反応性はどちらの暴露試験結果からも同じ傾向が得られた。

PE のべき乗数が小さく、紫外線照度の影響が小さい理由として次のように考えられる。ポリエチレンにはもともと290nm以上の紫外線を直接吸収する官能基がないため、太陽光による紫外線劣化は起こらないはずであるが、実際は成形加工中の触媒残渣や微量金属などが含まれていると劣化が起こる⁸⁾。今回使用した PE はトランスビニレン基が導入されているため、トランスビニレン基に隣接するC-H結合の結合解離エネルギーが低くなっている(77Kcal/mol)¹⁰⁾。300nmの紫外線の持つエネルギーは95Kcal/molであるので、C-H結合を切断するには十分なエネルギーを持っており、紫外線の照射により容易にC-H結合が切断され、ラジカルが生成した後は自動酸化反応によって劣化する⁸⁾。したがって、紫外線の影響は酸化反応の開始過程にあり、また、結合解離エネルギーが低いため照度はあまり影響しないと考えられる。

ポリカーボネートやポリエチレンテレフタレートは構成単位そのものが紫外線を吸収するとともに、劣化して紫外光を吸収する化合物を生成する⁸⁾ようになるため、紫外線の影響が大きいと考えられる。

4. 4 分光特性

分光分布を持った光に対する分光依存性を正しく評価するためには、光の強さの影響と区別するために各波長の放射露光量が同一になるように補正しなければならない。そこで、一定波長間隔毎の紫外線の照度をキセノン光の分光分布のチャート紙から求め、ある波長の光を照射した時のリファレンス試験片の吸光度を、同じ波長のキセノン光の放射露光量で除して補正した。Fig.3 に各試料の特性変化と紫外線波長の関係を示す。

PE は波長が短くなるほど CI_{PE} の値は大きくなり、特定波長の影響は見られない。この結果は4. 3と同様にC-H結合の結合解離エネルギーよりも紫外部のエネルギーが短波長ほど大きいためと考えられる。

ΔA_{290PC} は310nm以下の光で大きく変化し290nm付近の光によって最も大きく変化している。また、340nm以上の光ではほとんど変化していない。この結果は転位生成物の生成に基づくものと酸化生成物による可能性が指摘されている⁸⁾。

ΔA_{330PET} は330nm以下の光で変化し310nm付近にピークがあり、また、340nm以上の光ではほとんど変化していない。この変化は-COOH末端基の生成、主鎖の切断等を示すものの可能性が指摘されている⁸⁾。

これら3種類の樹脂の分光特性は村山らが行った実験¹³⁾とほぼ一致し、また、Gugumus のデータ¹⁴⁾とも一致することから、これらの分光依存性はこれらの樹脂に固有の性質と考えられる。

Fig.3 Spectral UV dependency of reference specimens

Fig.4 The change of reference specimens based on light source and filters

Table 3 Exposure test results by different filter and lamps

Light sources	filters	n	CI_{PE}	$\Delta A_{330_{PC}}$	$\Delta A_{330_{PET}}$
Xenon	Brosili-S	1	0.678	0.330	0.055
		2	0.638	0.322	0.050
		3	0.673	0.303	0.053
		Av.	0.663	0.318	0.053
	CIRA Soda lime	1	0.584	0.047	0.035
		2	0.604	0.041	0.040
		3	0.590	0.033	0.038
		Av.	0.593	0.040	0.038
	Quartz #275	1	0.676	0.625	0.063
		2	0.716	0.626	0.059
		3	0.660	0.590	0.062
		Av.	0.684	0.614	0.061
Carbon	A type	1	0.786	0.877	0.063
		2	0.776	0.884	0.066
		3	0.749	0.908	0.066
		Av.	0.770	0.890	0.065
	B type	1	0.468	0.120	no data
		2	0.511	0.114	no data
		3	0.510	0.109	no data
		Av.	0.496	0.114	no data

Fig.4~Fig.5 及び Table 3 にキセノン及びオープンフレームカーボンにより各試験片を 60 時間照射した結果を示す。

キセノンの試験条件は前述したように照度は一定である。また、ランプとフィルターは新品を使用している。したがって、各試験片の試験結果の違いは使用するフィルターのカットオン波長による違いと考えられる。

使用したフィルターのカットオン波長は公表された値はないが、透過率が 0% から立ち上がってくるいわゆる立ち上がり波長はキセノンのボロシリケートタイプ S の場合は約 290nm、内側 CIRA 外側ソーダライムとの組み合わせでは約 300nm と言われている。内側石英、外側 #275 タイプでは 275nm (カタログ値) である。オープンフレームカーボンは A 型 (カタログ値 255nm) と B 型 (カタログ値 275nm) である。

Fig.4 からキセノンによる CI_{PE} の場合はフィルター間でそれほど大きな差はないが、オープンフレームカーボンでは A 型の変化が大きい。 $\Delta A_{290_{PC}}$ はフィルターによる違いが顕著であり、いわゆる立ち上がり波長とよく対応している。 $\Delta A_{330_{PET}}$ もフィルターによる違いが見られる。

Fig.5 は光源とフィルターが異なる条件で暴露された PC と PET の紫外吸収スペクトルである。比較のために屋外で暴露されたフィルムの値 (銚子の 2000 年 8 月の 1 ヶ月間) も示した。このチャートから PC は 290nm の吸光度、PET は 330nm の吸光度を読み取り、試験前後の差を計算して Fig.4 と Table 3 に示している。

PC は 350nm 付近から 300nm 付近にかけて 320nm 付近に極大を示しながら全体のスペクトルが上昇する。特にオープンフレームカーボンの A 型では変化が大きい。この変化は 4.4 項と同様に転位生成物、または、酸化物質によるもので、290nm 付近の紫外線を照射するとこの変化は迅速に起こる¹⁵⁾。したがって、 $\Delta A_{290_{PC}}$ の場合は実験室光源暴露で使用するフィルターによって太陽光には含まれない短波長紫外線の影響を大きく反映した結果を示すと言える。

Fig.5 Difference of uv spectra of PC and PET after xenon exposure using different filters

Fig.5 の下側に示した PET に関しては、どのフィルターを使用しても吸収スペクトルの波形は同じであり、屋外とも同様なスペクトルの変化を示している。したがって、どのフィルターを使用してもカットオン波長に対応した結果を示していると言える。

今回の実験では両光源とも太陽光を模擬するフィルターを使用している。キセノンでの CI_{PE} はフィルターによる劣化速度の差は小さいが、 $\Delta A_{290_{PC}}$ と $\Delta A_{330_{PET}}$ ではフィルターの影響が大きいこと、オープンフレームカーボンでは CI_{PE} と $\Delta A_{290_{PC}}$ の両者ともフィルターの影響が顕著に見られることから、同じ分類に属するフィルターを使用してもカットオン波長の違いによって、短波長部に吸収波長のある材料は劣化速度に大きな影響を受けることが明らかである。

4. 6 光源とフィルターの経時変化の影響

キセノンによる 120 時間毎の繰返し暴露の結果を Fig6 に示す。 CI_{PE} を除いて $\Delta A_{290_{PC}}$ と $\Delta A_{330_{PET}}$ はランプとフィルターが新しい時期からおよそ 800 時間程度まで時間が経過するにしたがって変化が少なくなっていることが分かる。これは、時間の経過にしたがって紫外部の分光分布が変化し、短波長部が減少するとともに長波長側の紫外部が相対的に増加するため（メーカー資料より読み取り）と考えられる。

キセノンアーク灯式試験機は紫外線のエネルギーを自動調節して、ある範囲内のエネルギー、または、ある波長でのエネルギーが一定になるように制御されている。しかし、300~400nm の間の分光分布は長波長側のエネルギーが増加し、短波長側では減少するという特性があるため、短波長側の紫外線で劣化する材料に関しては 300~400nm の間のエネルギー、または、ある特定の波長のエネルギーが一定といっても注意が必要である。

したがって、短波長紫外線を吸収するような材料にとってはリファレンス試験片を同時に暴露して、リファレンス試験片の特性値を

Fig 6 The change of reference specimens every 120 hours by xenon arc source exposure.

記録しておくことが再現性の向上に有効であると考えられる。この場合、PE は 300~400nm の範囲ではあまり大きな分光依存性を持っていないので 300~400nm の広帯域のモニターに使用することができ、PC と PET はそれぞれ分光依存性を持っているため、PC は 320nm 以下の紫外線のモニターに、PET は 340nm 以下の紫外線のモニターに有効と考えられる。

4. 結論

以上の実験から、各リファレンス試験片の特性として以下のことが導かれる。

- 1) CI_{PE} は紫外線の強さにはあまり依存せず、変化速度は温度の影響が強い。
- 2) $\angle A_{290_{PC}}$ は紫外線のべき乗数が大きく、活性化エネルギーが小さいことから紫外線の影響が強い。 $\angle A_{330_{PET}}$ も同様に紫外線のべき乗数と活性化エネルギーから紫外線の影響が大きい。
- 3) CI_{PE} は特別な吸収波長は無く、短波長ほど変化が早い。
- 4) $\angle A_{290_{PC}}$ は 290nm 付近で、 $\angle A_{330_{PET}}$ は 310nm 付近で最も大きな変化をしている。
- 5) したがって、紫外線と熱の相乗作用の中で、熱の影響を大きく受ける材料には PE を、短波長紫外線の影響を受ける材料には PC または PET をリファレンス試験片として選択することができる。
- 6) 実験室光源暴露試験装置のフィルターは同じ分類に属してもカットオン波長が異なり、リファレンス試験片の結果に差がある。
- 7) キセノン光源の分光分布が時間とともに変化するため、特に短波長紫外線の影響を受ける材料にはリファレンス試験片を同時に暴露することは再現性の確保に有効である。

今回、リファレンス試験片の特性を明らかにする各種実験を行った。この結果からリファレンス試験片を選択する目安として、PE は特定波長の紫外線の影響がなく、温度の影響が大きな材料、また、PC は 320nm 以下、PET は 340nm 以下の短波長紫外線に影響される材料のリファレンスとなり得る材料であることが明らかになった。

また、実験室光源暴露試験ではフィルターの影響があること及び光源の分光分布が経時変化を起こすことが明らかであるが、これに関してはユーザー側では改善策の講じようがないため、リファレンス試験片を同時に暴露することは再現性の確保の手段としても有効である。

謝辞

本報をとりまとめるに当たり、ウエザリングワークショップ・富板崇氏のご助言を賜りました。ここに、深く謝意を表します。

参考文献

- 1) (財)日本ウエザリングテストセンター：平成 14 年度新発電システムの標準化に関する調査研究成果報告書、平成 15 年 3 月
- 2) (社)日本化学工業協会：平成 12 年度過酷環境下における高分子製品の性能評価試験方法の標準化、平成 13 年 3 月
- 3) 高根 由充、樫野 紀元、渡辺 寧、富板 崇：耐候性評価用リファレンス試験片による屋外暴露環境の定量評価、日本建築学会構造系論文集、第 578 号、2004 年 4 月
- 4) ISO 4892-1~4:1994 Plastics -- Methods of exposure to laboratory light

sources -- Part 1: General Guidance. Part 2: Xenon-arc sources. Part 3: Fluorescent UV lamps, Part 4: Open-flame carbon-arc lamps

- 5) JIS K 7350-1~4:1995, 96 プラスチック実験室光源による暴露試験方法、第 1 部：通則、第 2 部：キセノンアーク、第 3 部：紫外線蛍光灯ランプ、第 4 部：オープンフレイムカーボンアーク
- 6) JIS A 1415:1999 高分子系建築材料の実験室光源による暴露試験方法
- 7) 大澤 善次郎：高分子の安定化技術、シーエムシー、2000 年 10 月
- 8) 大澤 善次郎：高分子の劣化と安定化、武蔵野クリエイト、1992 年 6 月
- 9) 桜内雄二郎：高分子化学教室、三共出版、1993 年 3 月
- 10) 井出文雄：材料特性の基礎と技術動向⑩VI 耐候性(1)、プラスチックエージ、1999 年 5 月
- 11) プラスチック事典、朝倉書店、1992 年 1 月
- 12) 峰松 陽一、和田 訓：ポリマーの光劣化に対する紫外線放射照度の影響、高分子学会崩壊と安定化研究討論会、講演要旨集 1992 年 12 月
- 13) 村山 三樹男、矢野 彰一郎：プラスチックの耐光性に及ぼす照射波長の影響、製品科学研究所研究報告 No.77 1976 年
- 14) F. Gugumus : Light stabilizers for thermoplastics, Plastics Additives Hand book (R.Gachter and H. Muller, eds.), Hauser Publishers, Munich, p.97 (1985)
- 15) 村山 三樹男、矢野 彰一郎：プラスチックフィルムの分光劣化、製品科学研究所研究報告 No.88 1979 年

(2004 年 3 月 2 日原稿受理、2004 年 5 月 18 日採用決定)