建築用ゴム系材料の大気中のオゾンによる劣化の予測

PREDICTION OF OZONE DEGRADATION OF RUBBER SHEETS FOR ROOFING MATERIALS, EXPOSED IN THE AIR

田中 享二*, 宋 炳昌**, 小池 迪夫***
Kyoji TANAKA, Byung Chang SONG and Michio KOIKE

The procedure to predict to time to crack initiation and rupture of rubber sheets by ozone is described. Five kinds of rubber sheets were exposed in the air for three years at Yokohama, measuring ozone concentration and temperature of the specimens every 10 minute. The time to the failure of each sheet was calculated by the proposed method, using both the measured data, and were compared with the exposure test results. The predicted times approximately agreed with the test results, and the proposed method was considered to be applicable to estimate the ozone degradation of the rubber sheets exposed in the air.

Keywords : *prediction, ozone degradation, rubber sheet, outdoor exposure, crack initiation, rupture*
予測, オゾン劣化, ゴム系材料, 屋外暴露, 亀裂, 破断

1. はじめに

建築用ゴム系材料のオゾン劣化研究の最終目的は実際に使用される環境下での劣化, すなわち, 大気環境下での劣化を定量的に評価しようとする点に集約化される。なぜならば, オゾン濃度が高いのは屋外であり, また, これら材料は屋外で使用されることが多いからである。ところで, 従来のオゾン試験のほとんどは材料のオゾンに対する抵抗性能を知ることだけに主眼がおかれており, そのため特定温度・オゾン環境下での試験が一般的であり, また, それで十分その目的を満足するものであった。しかし建築用材料としてこれらの材料を使用する際には, 漠然としたオゾンに対する性能というよりは, いつ頃欠陥が発生するか, あるいはいつ頃までの使用を期待しうるか, という時間に関する情報が重要となる。そのためには, 屋外でのオゾンによる劣化, 特に任意に変動している環境下での劣化を定量的に評価する必要がある。

前報¹⁾までで, その準備段階として, オゾン濃度と温度が任意に変動する環境下での欠陥発生時間を, 劣化現象の加算性を仮定した推定手法を用いて検討し, その有効性について示した。しかし, これらではオゾン濃度は変動しているものの, 比較的高濃度の室内実験としてなされたものであり, 濃度も低くしかもより複雑に変動する現実の環境下でなされたものではない。したがって,

現実の環境下でこの手法の有用性を示しておく必要がある。

本研究はそのためオゾン濃度, 材料温度を継続して測定しながら大気暴露試験を行い, その結果をもとに前報までで示した考え方, 予測手法の有効性について検討したものである。

次に既往の研究についてであるが, 従来からゴム系材料の耐久性を調べる目的で暴露試験はしばしば用いられる方法であり, 報告も多い。しかし, 多くのものは材料がどのように劣化するかという, 記述を主とした実務的なものであり, 材料をどのように評価してゆけば良いのかという観点からの研究は多くはない。この観点からの研究としては大気中のオキシダント, オゾンの影響について論じられた Antti Soininen²⁾, Haagen-Smit³⁾, Vacca⁴⁾, 須賀⁵⁾の暴露試験がある。これらは一般工業用ゴム系材料について行われたものであるが, 建築用ゴム系材料に焦点を合わせたものとして高木⁶⁾, 藤木⁷⁾, 加藤⁸⁾らの研究があり, 特に後二者では本論文で取り扱おうとしているオゾン試験との関連についても論及されている。しかし, いずれも特定期間経過した後の暴露試験結果とオゾン試験結果の相関関係をもとにしており, 特定地域だけについて有効なものであり, 一般性のあるものではない。時々刻々と変化する屋外環境条件を取り込み, オゾン劣化を評価しようとする試み(したがって環境条

* 東京工業大学 助教授・工博
** 大韓住宅公社 研究員・工博
*** 千葉工業大学 教授・工博

Assoc. Prof., Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.
Researcher, The Korea Housing Corporation, Dr. Eng.
Prof., Chiba Institute of Technology, Dr. Eng.

件さえ明らかであれば任意地点でのオゾン劣化を予測しうる), は筆者らの知る範囲では皆無である。

2. 大気暴露試験

2.1 大気暴露環境

ここでの暴露試験は大気中のオゾンによる劣化のみを対象としている。建築用ゴム系材料の亀裂発生には、オゾンのほかに紫外線も影響を及ぼす⁹⁾。ここでは大気中のオゾンによる劣化のみを対象としているため、紫外線の影響を除去し、オゾンのみが作用する環境を作り出す必要がある。そのため、写真-1に示すように、日射、雨水等を遮断し空気の流通のみを可能とした、周囲をルーバーで取り囲んだ日陰空間を作成し、その中に試験片を設置した。なお、試験期間中、空間内のオゾン濃度および材料温度を10分間隔で継続測定した。

2.2 試料および試験片

試料は前報¹⁾までと同様、屋根防水用材料として用い

写真-1 日陰空間における暴露試験状況

図-1 ダンベル状1号形試験片

表-1 試料の配合比、加硫度および基本物性

試料		100/0-100	80/20-100	80/20-50	80/20-25	70/30-100
配合材料	ブチルゴム (IIR)	100.0	80.0	80.0	80.0	70.0
	EPDMゴム (EPDM)	0.0	20.0	20.0	20.0	30.0
	ステアリン酸	1.5				
	カーボンブラック	70.0				
	クレー	70.0				
	パラフィン系オイル	30.0	同	同	同	同
	酸化亜鉛	5.0				
	硫黄	1.5	左	左	左	左
	ジベンゾチアジール・ジサルファイド	1.2				
	Zn-ジメチル・ジチオカーバメート	0.6				
	Zn-ジ-n-ブチル・ジチオカーバメート	1.0				
基本物性	加硫度(キュラストメーターによる指示値) %	100.0	100.0	50.0	25.0	100.0
	厚さ mm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	引張強さ kgf/cm ²	112.0	125.0	103.0	83.0	129.0
	破断伸び %	580.0	515.0	676.0	788.0	479.0
	硬さ HS(JIS A)	63.0	65.0	59.0	56.0	66.0
	引張試験: ダンベル9号形試験片(標点間距離: 20mm)、引張速度: 500mm/分 硬さ: スプリング式A形					

られるブチル/EPDM ゴムシートであり、ブチルゴムとEPDMの配合比を変えて、オゾンに対する性能に差を設けた試料(IIR/EPDMの配合比で100/0, 80/20, 70/30と略記)とした。なお、その加硫度は原則としてキュラストメーター指示値で100%としたが、力学的負荷を受けている状態での材料のオゾン劣化には、力学的性質も強く関与するため、試料80/20についてはモデュラスを低下させた、加硫度がキュラストメーター指示値で25, 50%の試料も追加した。試料の配合比、加硫度およびその基本物性を表-1に示す。なお、試験片は欠陥発生の観察面積が大きい、図-1に示すJIS K 6301に規定されるダンベル状1号形試験片を使用した。試験片数は各条件2個ずつとした。

2.3 試験方法

既報¹⁰⁾で、オゾン劣化には力学的負荷条件が重要であり、これを前提として耐オゾン性を評価する必要があることを指摘したが、ここでの大気暴露試験でもそれらの点を考慮し、定ひずみ負荷と定応力負荷について検討した。その条件は、前者では伸長率50, 100, 200%の3段階、後者については応力5, 10, 20 kgf/cm²の3段階とした。

試験状況を写真-2に示す。定ひずみ試験では固定金具に試験片を取り付け、所定のひずみになるまで試験片を伸長した後固定し、伸長状態を保った。定応力試験では試験片の上端部を固定し、下段部に所定の応力値になるようあらかじめ重量を測定したおもりを懸垂させ、そのまま放置した。試験片の観察は1日に1回行い、10倍のルーペを用い、亀裂発生の有無、破断について調べた。

2.4 暴露場所および期間

大気暴露試験は、横浜市緑区、東京工業大学長津田キャンパス内の9階建て建物の塔屋屋上であり、1989年7月23日から1992年7月22日までの3年間行った。

写真-2 定ひずみ、定応力負荷試験状況

3. 暴露期間中の環境条件および試験結果

3.1 オゾン濃度と試験片温度

オゾン濃度と試験片温度の1日の変化の一例を図-2に示す。左側の図は夏季の晴天日の例であるが、オゾン濃度は細かく変動しながら昼にかけて上昇し、夕方から夜間にかけて減少する。試験片温度も、日の出とともに上昇を開始し、昼にピークを持ち夕方に低下する。一方、曇天日の場合はオゾン濃度、試験片温度とも上昇せず、終日低い値にとどまっている。もちろん、これらはその日の環境状態によって異なる挙動を示すが、これを1日ごとの最大値と最小値について整理し、図-3に暴露期間3年間のオゾン濃度、図-4に材料温度を示す。オゾン濃度の最大値については、季節の差が明瞭にみられており、全体的には夏季に高濃度の日が頻度多く観測され、冬季には低濃度の日が多く観測される。最小値についてはかなり低い値であり、また、年間を通してそれほど変わらない。試験片温度については、最大値、最小値とも季節の差が顕著であり、全体的に夏季には高温側に、冬季には低温側に移動する。

図-2 横浜市緑区長津田における1日のオゾン濃度、試験片温度の観測値

図-3 横浜市緑区長津田における3年間のオゾン濃度の観測値

図-4 横浜市緑区長津田における3年間の試験片温度の観測値

図-5 定ひずみ負荷下での暴露試験結果

図—6 定応力負荷下での暴露試験結果

3.2 暴露試験結果

図—5に各試料ごとの定ひずみ負荷下での、図—6に定応力負荷下での、亀裂発生までの日数と破断までの日数を示す。定ひずみ負荷試験では、EPDMゴムの配合比が少ない試料では高伸長率の場合、1週間未満で亀裂が発生するものもあるが、全般的にEPDMゴムの配合比が増加するに従い、亀裂発生、破断までの日数が長くなる。また、伸長率の影響も明瞭であり、当然ながら伸張率が大きくなるに従って欠陥発生までの日数が短くなる。

定応力負荷試験についても同様の傾向が見られ、EPDMゴムの配合比が大きい試料ほど欠陥発生までの日数が長くなる。さらに、負荷応力の大きさの影響も顕著であり、応力が高くなるに従って欠陥発生までの日数は減少する。

4. 欠陥発生までの時間の予測

ここでは、暴露期間中観測されたオゾン濃度と試験片温度を利用して、各試料の欠陥発生までの時間の予測を試みる。

4.1 欠陥発生時間の計算方法

基本的には前報¹⁾で示したオゾン濃度、温度が同時に変動する環境下でのオゾン劣化予測の考え方に従う。ここでその方法を再び簡単に記す。

一定オゾン濃度、温度環境下でのオゾン劣化による欠陥発生までの時間は、

$$t = 10^{(C/T+D)/X^A} \dots (1)$$

ここに t : 欠陥発生時間、時間 (h)

X : オゾン濃度, pphm

A, C, D : 材料係数

T : 絶対温度, K

と書き表すことができる。この式を書き改めると、

$$\frac{X^A}{10^{(C/T+D)}} \times t = 1 \dots (2)$$

となる。この式はオゾン濃度 X 、温度 T の状態が t 時間続くと欠陥が発生することを表すものである。任意にオゾン濃度、温度が変動する環境下においても、オゾンによる劣化の加算性が成立することを仮定し、左辺は一定オゾン濃度、温度状態が短い時間間隔で変化していると考え、時間区分 t_n までの総和

$$\sum_{i=1}^n \frac{X_i^A}{10^{(C/T_i+D)}} \times t_i \dots (3)$$

がちょうど1になった時、欠陥が発生することになる。この時点までの経過時間 $\sum_{i=1}^n t_i$ が欠陥発生までの時間となる。

実際の計算においては、各試料についてすでに前報¹⁾で得ている、表—2、表—3に示すオゾン濃度、温度の同時作用時の欠陥発生までの時間を表す数式を用い、10分間隔ごとに実測されたオゾン濃度と試験片温度を逐次(3)式に代入し、その総和が1となるまでの時間、すなわち欠陥発生までの時間を求めた。

4.2 計算結果と暴露試験結果との比較

図—7に定ひずみ負荷下での亀裂発生、破断までの計算による予測日数と暴露試験結果を、図—8に定応力負荷下での予測日数と暴露試験結果を示す。各試料、2個の試験片の結果で示されており、両者は必ずしも同じ時に欠陥が発生している訳ではないが、伸長率の増加とともに亀裂発生、破断までの時間は減少している。計算による欠陥発生予測日数も同じ傾向を示しており、一部暴露試験結果と差のあるものもあるが、おおむね両者はよい整合性を見せている。

また、定応力負荷の場合についてであるが、応力のレベルが上昇するに従い、暴露試験では欠陥発生までの日数は短くなり、計算による予測日数も同じ傾向を示し、

表一 定ひずみ負荷下での欠陥発生までの時間を表す数式

試料	伸張率	亀裂発生	破断
100/0-100	50%	$t = \frac{10}{\chi^{1.42}} \frac{(2.85 \times 10^3/T - 5.95)}{(2.85 \times 10^3/T - 5.95)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.11}} \frac{(1.07 \times 10^3/T + 0.11)}{(1.07 \times 10^3/T + 0.11)}$
	100%	$t = \frac{10}{\chi^{1.42}} \frac{(3.22 \times 10^3/T - 7.54)}{(3.22 \times 10^3/T - 7.54)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.11}} \frac{(0.96 \times 10^3/T + 0.18)}{(0.96 \times 10^3/T + 0.18)}$
	200%	$t = \frac{10}{\chi^{1.42}} \frac{(2.83 \times 10^3/T - 6.63)}{(2.83 \times 10^3/T - 6.63)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.11}} \frac{(1.56 \times 10^3/T - 2.08)}{(1.56 \times 10^3/T - 2.08)}$
80/20-100	50%	$t = \frac{10}{\chi^{1.25}} \frac{(3.58 \times 10^3/T - 7.71)}{(3.58 \times 10^3/T - 7.71)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.30}} \frac{(2.57 \times 10^3/T - 4.11)}{(2.57 \times 10^3/T - 4.11)}$
	100%	$t = \frac{10}{\chi^{1.25}} \frac{(3.73 \times 10^3/T - 9.26)}{(3.73 \times 10^3/T - 9.26)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.30}} \frac{(2.57 \times 10^3/T - 4.61)}{(2.57 \times 10^3/T - 4.61)}$
	200%	$t = \frac{10}{\chi^{1.25}} \frac{(3.65 \times 10^3/T - 9.87)}{(3.65 \times 10^3/T - 9.87)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.30}} \frac{(2.75 \times 10^3/T - 5.67)}{(2.75 \times 10^3/T - 5.67)}$
80/20-50	50%	—	—
	100%	$t = \frac{10}{\chi^{1.03}} \frac{(3.03 \times 10^3/T - 6.80)}{(3.03 \times 10^3/T - 6.80)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.05}} \frac{(2.79 \times 10^3/T - 5.39)}{(2.79 \times 10^3/T - 5.39)}$
	200%	$t = \frac{10}{\chi^{1.03}} \frac{(4.03 \times 10^3/T - 11.2)}{(4.03 \times 10^3/T - 11.2)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.05}} \frac{(2.79 \times 10^3/T - 6.02)}{(2.79 \times 10^3/T - 6.02)}$
80/20-25	50%	—	—
	100%	$t = \frac{10}{\chi^{1.12}} \frac{(4.83 \times 10^3/T - 11.98)}{(4.83 \times 10^3/T - 11.98)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.00}} \frac{(2.18 \times 10^3/T - 3.09)}{(2.18 \times 10^3/T - 3.09)}$
	200%	$t = \frac{10}{\chi^{1.12}} \frac{(2.94 \times 10^3/T - 7.50)}{(2.94 \times 10^3/T - 7.50)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.00}} \frac{(2.18 \times 10^3/T - 4.07)}{(2.18 \times 10^3/T - 4.07)}$
70/30-100	50%	$t = \frac{10}{\chi^{0.95}} \frac{(2.95 \times 10^3/T - 5.47)}{(2.95 \times 10^3/T - 5.47)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.02}} \frac{(2.48 \times 10^3/T - 3.54)}{(2.48 \times 10^3/T - 3.54)}$
	100%	$t = \frac{10}{\chi^{0.95}} \frac{(2.95 \times 10^3/T - 6.43)}{(2.95 \times 10^3/T - 6.43)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.02}} \frac{(2.48 \times 10^3/T - 4.31)}{(2.48 \times 10^3/T - 4.31)}$
	200%	$t = \frac{10}{\chi^{0.95}} \frac{(4.39 \times 10^3/T - 12.17)}{(4.39 \times 10^3/T - 12.17)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.02}} \frac{(2.44 \times 10^3/T - 5.07)}{(2.44 \times 10^3/T - 5.07)}$

— : 欠陥が発生しなかったため数式は得られなかった。

表二 定応力負荷下での欠陥発生までの時間を表す数式

試料	応力	亀裂発生	破断
100/0-100	5kgf/cm ²	$t = \frac{10}{\chi^{0.81}} \frac{(2.85 \times 10^3/T - 6.18)}{(2.85 \times 10^3/T - 6.18)}$	$t = \frac{10}{\chi^{0.85}} \frac{(2.15 \times 10^3/T - 3.55)}{(2.15 \times 10^3/T - 3.55)}$
	10kgf/cm ²	$t = \frac{10}{\chi^{0.81}} \frac{(3.98 \times 10^3/T - 10.82)}{(3.98 \times 10^3/T - 10.82)}$	$t = \frac{10}{\chi^{0.85}} \frac{(2.01 \times 10^3/T - 3.66)}{(2.01 \times 10^3/T - 3.66)}$
	20kgf/cm ²	$t = \frac{10}{\chi^{0.81}} \frac{(2.83 \times 10^3/T - 7.69)}{(2.83 \times 10^3/T - 7.69)}$	$t = \frac{10}{\chi^{0.85}} \frac{(2.16 \times 10^3/T - 4.47)}{(2.16 \times 10^3/T - 4.47)}$
80/20-100	5kgf/cm ²	—	—
	10kgf/cm ²	$t = \frac{10}{\chi^{1.14}} \frac{(3.51 \times 10^3/T - 7.98)}{(3.51 \times 10^3/T - 7.98)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.00}} \frac{(2.38 \times 10^3/T - 3.91)}{(2.38 \times 10^3/T - 3.91)}$
	20kgf/cm ²	$t = \frac{10}{\chi^{1.14}} \frac{(3.51 \times 10^3/T - 8.94)}{(3.51 \times 10^3/T - 8.94)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.00}} \frac{(1.88 \times 10^3/T - 3.24)}{(1.88 \times 10^3/T - 3.24)}$
80/20-50	5kgf/cm ²	—	—
	10kgf/cm ²	$t = \frac{10}{\chi^{0.81}} \frac{(4.04 \times 10^3/T - 10.92)}{(4.04 \times 10^3/T - 10.92)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.05}} \frac{(2.67 \times 10^3/T - 5.85)}{(2.67 \times 10^3/T - 5.85)}$
	20kgf/cm ²	$t = \frac{10}{\chi^{0.81}} \frac{(4.04 \times 10^3/T - 11.40)}{(4.04 \times 10^3/T - 11.40)}$	$t = \frac{10}{\chi^{0.80}} \frac{(2.67 \times 10^3/T - 6.51)}{(2.67 \times 10^3/T - 6.51)}$
80/20-25	5kgf/cm ²	$t = \frac{10}{\chi^{1.06}} \frac{(3.30 \times 10^3/T - 7.13)}{(3.30 \times 10^3/T - 7.13)}$	$t = \frac{10}{\chi^{0.92}} \frac{(2.10 \times 10^3/T - 2.59)}{(2.10 \times 10^3/T - 2.59)}$
	10kgf/cm ²	$t = \frac{10}{\chi^{1.06}} \frac{(3.34 \times 10^3/T - 8.71)}{(3.34 \times 10^3/T - 8.71)}$	$t = \frac{10}{\chi^{0.92}} \frac{(2.18 \times 10^3/T - 4.47)}{(2.18 \times 10^3/T - 4.47)}$
	20kgf/cm ²	$t = \frac{10}{\chi^{1.06}} \frac{(3.49 \times 10^3/T - 9.57)}{(3.49 \times 10^3/T - 9.57)}$	$t = \frac{10}{\chi^{0.92}} \frac{(3.17 \times 10^3/T - 8.10)}{(3.17 \times 10^3/T - 8.10)}$
70/30-100	5kgf/cm ²	—	—
	10kgf/cm ²	$t = \frac{10}{\chi^{0.95}} \frac{(4.11 \times 10^3/T - 9.33)}{(4.11 \times 10^3/T - 9.33)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.00}} \frac{(2.38 \times 10^3/T - 3.52)}{(2.38 \times 10^3/T - 3.52)}$
	20kgf/cm ²	$t = \frac{10}{\chi^{0.95}} \frac{(4.11 \times 10^3/T - 10.93)}{(4.11 \times 10^3/T - 10.93)}$	$t = \frac{10}{\chi^{1.00}} \frac{(2.38 \times 10^3/T - 4.61)}{(2.38 \times 10^3/T - 4.61)}$

— : 欠陥が発生しなかったため数式は得られなかった。

この場合も両者は比較的良好な整合性を示している。

5. 屋外暴露試験とオゾン試験との関係

5.1 相当環境オゾン濃度

屋外での変動するオゾン濃度がオゾン劣化に与える影響の理解を容易にするため、変動するオゾン環境での劣化と等価となる一定のオゾン濃度として定義される、相当環境オゾン濃度を試算する。

前報¹⁾でも述べたように、屋外環境のようにオゾン濃度と温度が同時に変動する場合には、どちらか一方を固定しなければ他方を決めることができず、ここでは試験片温度をその平均値で表すこととし、相当環境オゾン濃度を求めた。また欠陥としては試験片破断までの日数とした。これは亀裂発生を観察に比べて主観が入りにくく、データとしての信頼性が高いためである。

相当環境オゾン濃度 (X_{eqv}) の計算は、既報¹⁾で示した次式によった。

図一 定ひずみ負荷下での計算による欠陥発生予測日数と暴露試験結果との比較

$$X_{eqv}^A = \frac{10^{(C/T_{ave} + D)}}{\sum_{i=1}^n t_i} \quad (4)$$

また、温度は試験片の暴露期間3年間の平均値15.7°Cを代入した。得られた結果を表一4に示す。暴露した試験片が各条件2個ずつであり、破断までの日数が必ずしも同一でなかったため、相当環境オゾン濃度は2つ得られ、両計算結果の範囲で示した。もちろん、試料によ

てオゾンに対する影響の程度が異なるため、その値には差があるが、おおむね数pphm程度の範囲であった。ここで注意すべきは、相当環境オゾン濃度が材料により、または負荷の程度によって異なる点である。このことはオゾンの影響が単純な平均値、例えば平均オゾン濃度といった量では評価が不可能であり、相当環境オゾン濃度での評価の必要性を意味するものである。

5.2 屋外暴露と等価となるオゾン試験の条件

ここでさらに、亀裂発生までの時間と等価となるオゾン試験条件について考察する。ほとんどのオゾン試験では試験時間の短縮化を図るため、高濃度、高温で試験がなされており、その関係を知ることは試験条件の持つ意味を明らかにする点で重要だからである。

比較するオゾン試験条件としては、日本工業規格中のオゾン試験条件^{12)~14)}あるいはISO規格¹⁵⁾中のオゾン試験条件の中から頻繁に使用される3条件、試験温度40℃でオゾン濃度25, 50, 75pphmを選んだ。各条件下で屋外暴露での破断までの時間と等価となるオゾン試験時間を計算し、表—5と表—6に示す。当然、等価となる時間は試料により、あるいは負荷条件

表—5 計算により求めた屋外での破断までの時間と等価となるオゾン試験時間（定ひずみ負荷について）

試料	伸長率	オゾン試験の条件		
		25pphm 40℃	50pphm 40℃	75pphm 40℃
100/0-100	50%	94.4時間	43.8時間	27.9時間
	100	49.4	22.9	14.6
	200	22.4	10.4	6.6
80/20-100	50%	190.4時間	77.3時間	45.6時間
	100	60.2	24.4	14.4
	200	5.2	2.1	1.3
80/20-50	50%	—	—	—
	100	112.6時間	54.4時間	35.5時間
	200	26.4	12.8	8.3
80/20-25	50%	—	—	—
	100	202.2時間	93.0時間	59.1時間
	200	21.2	9.7	6.2
70/30-100	50%	898.7時間	443.2時間	293.1時間
	100	152.6	75.3	49.8
	200	19.8	9.7	6.4

—：数式が得られていないため求められなかった。

図—8 定応力負荷下での計算による欠陥発生予測日数と暴露試験結果との比較

表—4 計算により求めた相当環境オゾン濃度（試験片平均温度15.7℃として破断について計算）

定ひずみ負荷		100/0-100	80/20-100	80/20-50	80/20-25	70/30-100
試験 伸長率	50%	2.9~3.4pphm	2.4~3.1pphm	—	—	—
	100%	1.6~2.8	1.9~4.0	—	—	2.1~2.1pphm
	200%	3.5~3.6	3.0~3.1	7.5~7.8pphm	4.6~5.2pphm	3.9~5.3
定応力負荷		100/0-100	80/20-100	80/20-50	80/20-25	70/30-100
試験 応力	5kgf/cm²	1.5~3.7pphm	—	—	3.7~6.1pphm	—
	10kgf/cm²	3.4~4.1	2.6~3.6pphm	3.3~3.9pphm	1.8~3.4	2.3~2.4pphm
	20kgf/cm²	2.8~3.0	4.3~4.4	1.3~2.0	2.8~3.1	6.6~7.7

—：欠陥が生じなかったため求められなかった。

により異なるが、屋外暴露とオゾン試験の関係について考察する。定ひずみ負荷の場合、図—5の定ひずみ負荷下での暴露試験で、暴露期間3年以内に破断した試料の計算上等価となる試験時間は、オゾン濃度25pphmの試験条件下でも200時間以内であった。定応力負荷の場合

表—6 計算により求めた屋外での破断までの時間と等価となるオゾン試験時間（定応力負荷について）

試料	応力	オゾン試験の条件		
		25pphm 40℃	50pphm 40℃	75pphm 40℃
100/0-100	5kgf/cm²	134.1時間	74.4時間	52.7時間
	10	37.2	20.6	14.6
	20	17.4	9.6	6.8
80/20-100	5kgf/cm²	—	—	—
	10	196.0時間	98.0時間	65.3時間
	20	23.2	11.6	7.7
80/20-50	5kgf/cm²	—	—	—
	10	36.1時間	20.8時間	15.0時間
	20	7.9	4.5	3.3
80/20-25	5kgf/cm²	676.0時間	357.3時間	246.0時間
	10	16.0	8.5	5.8
	20	5.5	2.9	2.0
70/30-100	5kgf/cm²	—	—	—
	10	481.1時間	240.6時間	160.4時間
	20	39.1	19.6	13.0

—：数式が得られていないため求められなかった。

合も、図—6 の定応力負荷下での暴露試験結果と比較しながら考察すると、暴露試験で3年以内に破断した試料の計算上等価となる試験時間は、オゾン濃度 25 pphm の試験条件でも 700 時間以内であった。したがって、高濃度で試験を行う場合、特に建築用ゴム系材料のオゾン試験で多用される 75 pphm のオゾン濃度の試験を例にとると、表—5、表—6 に示す計算時間より判断して、300 時間程度試験を行えば、暴露期間 3 年以内に破断するかどうか、という予測には十分であるといえる。しかし、それを超える範囲については基本的には本研究で示した考え方で推定が可能と考えられるが、現段階では確認していない。

6. 結 論

建築用ゴム系材料のオゾン劣化を予測する手法により屋外暴露での欠陥発生までの時間を計算し、その適用性を検討した本研究で得られた結論は以下のとおりである。

(1) 屋外暴露期間中測定したオゾン濃度と試験片温度を、欠陥発生時間を表す数式に代入して得た、欠陥発生予測日数は暴露試験結果とほぼ近く、本報までで示した考え方により、オゾンによる劣化をほぼ定量的に取り扱うことが可能である。

(2) さらに大気暴露試験とオゾン試験条件との関係を定量的に結び付けることを可能とし、試験条件の位置付けを明らかにした。

なお、ここまで行った議論はすべて負荷状態が静的状態の現象についてである。これが繰返し負荷を受ける場合には、欠陥発生までの時間が短縮化される。したがって、動的状態下での劣化は本研究の範囲外であり、今後の課題である。

参考文献

- 1) 田中享二, 宋 炳昌, 小池迪夫: オゾン濃度, 温度が同時に変動する環境下での建築用ゴム系材料のオゾン劣化の評価: 日本建築学会構造系論文報告集, 第 443 号, pp. 17~23, 1993 年 1 月
- 2) Antti Soininen, Anna-Liisa, Pehu-Lehtonen and Elli Auterinen: Atmospheric Ozone in Helsinki and Its Effects on Rubber; Rubber Chem. Tech. Vol. 36, No. 2, pp. 516~530, 1963
- 3) A. J. Haagen-Smit, M. F. Brunelle and J. W. Haagen-Smit: Ozone Cracking in the Los Angeles Area; Rubber Chem. Tech. Vol. 32, No. 4, pp. 1134~1142, 1959
- 4) G. N. Vacca: Comparison of Accelerated and Natural Tests for Ozone Resistance of Elastomers; Rubber Chem. Tech. Vol. 32, No. 4, pp. 1080~1087, 1959
- 5) 須賀 蒨: ゴムの屋外ばく露試験と促進試験について; 日本ゴム協会誌, 42[5], pp. 90~102, 1969
- 6) 高木暢太郎, 白石章二, 増田 剛: 合成ゴムシート防水材料屋外暴露試験; 日本建築学会学術講演梗概集 (構造系), pp. 263~264, 1968
- 7) 藤木俊昭: シート防水における保証品位妥当性の検討; 品質管理 21[11], pp. 31~33, 1970
- 8) 加藤正守, 吉池祐一: 合成高分子防水材料の耐オゾン性に関する屋外暴露と促進劣化の関連性; 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 49~50, 1974
- 9) 日本ゴム協会編: ゴム試験法; pp. 463~488, 昭和 38 年
- 10) 田中享二, 宋 炳昌, 小池迪夫: 建築用ゴム系材料のオゾン試験における力学的負荷条件の考察; 日本建築学会構造系論文報告集, 第 417 号, pp. 1~8, 1990 年 11 月
- 11) 田中享二, 宋 炳昌, 小池迪夫: 建築用ゴム系材料の変動するオゾン濃度下での劣化の評価; 日本建築学会構造系論文報告集, 第 428 号, pp. 47~53, 1990 年 5 月
- 12) JIS K 6301: 加硫ゴム物理試験方法, 1975
- 13) JIS A 6008: 合成高分子ルーフィング, 1986
- 14) JIS A 5757: 建築用シーリング材の用途別性能, 1975
- 15) ISO 1431/1: Rubber, Vulcanized-Resistance to Ozone Cracking, 1980-Part 1; Static Strain Test

(1992 年 12 月 9 日原稿受理, 1993 年 4 月 21 日採用決定)