ウェザリング特集

ウェザリングの評価法

渡 辺 寧

1. はじめに

高分子材料の耐候性に関する研究は、研究の目的によって、そのアプローチの方法が異なっている。それは、材料を屋外に直接暴露して、その材料の実時間耐久性を得る試み、促進試験法を利用して、その材料の耐候性を推定するとともに、実暴露試験との相関を得る試み、高分子の光反応による酸化分解機構を明らかにする試み、各種の添加剤の効果を明らかにし、さらには新しい安定剤を開発する試みなどである。これらはどれも高分子の耐候性を改良するとともに、材料としての信頼性を明確にするための研究である。

耐候性は複雑な大気環境因子にともなう特性であるため、影響をおよぼす環境因子を統一的な情報として蓄積する必要があるが、まだそのようにはなっていない。材料の劣化に影響をおよぼす因子としては、太陽光のエネルギー、温度、湿度、大気中のガス成分など多くのものがあり、しかもそれらが相乗して作用している。さらにこれらの条件が地域によって異なっている。地域の影響因子を系統的に整理できないが、地域の違いをポリマーによって比較しようとする試みが行われている。ここではポリエチレンのカルボニル基の生成量から、屋外暴露の地域差、促進試験機間の機差を相対的に比較しようとしている例を紹介する。

また暴露された試料は表面の劣化は大きいですが、試料内部では劣化は少ないか、ほとんど劣化していない。このように暴露された試料は表面と内部では異なった構造をもつものから構成されており、その構造の違いが材料特性にどのように影響しているかについて検討した結果を紹介する。

2. 照射された光量をモニタする材料

材料の耐候性はまず材料を屋外に暴露するか、または促進暴露試験機で一定時間暴露した後に材料特性の変化から評価される。屋外暴露の方法、各種促進暴露試験機については、JIS、ISO、ASTMなどで、試験方法の規格が定められている。暴露中に試料に照射された光のエネルギー量を測定する装置は高価であること、管理が難しいことなどから、試験機に設置されていない場合が多い。そのため、ポリマーによって光のエネルギーを測定し、また暴露地の地域差を比較する試みがある。このような試料として、ポリスルホン^{1~3)}、ポリフェニレンオキサイド⁴⁾、着色ポリメチルメタアクリレート^{5,6)}、などが提案され、実際に使用されているものもある。

ここに示すポリエチレンは厚さが0.2 mmのフィルムで、スタンダードオイル法により重合した試料であるため、二重結合を分子鎖中に含んでおり、酸化劣化が早いものである。しかし酸化反応により生成されるカルボニルの量が照射された光のエネルギーに比例していることから、赤外吸収スペクトル(IR)から求められる生成カルボニルの吸光度を照射エネルギーのパラメタとすることが出来る。

図1は紫外線カーボンアーク、サンシャインカーボンアーク、キセノンアークを光源とする促進暴露試験機で、このポリエチレンフィルムを暴露し、生成したカルボニル基(1715 cm^{-1})の量を、メチレン基(2930 cm^{-1})の吸光度を内部基準として、生成カルボニル量(Carbonyl Index, CI)として暴露時間に対して求めた結果である。光源の種類によって、その分光分布が異なるため、暴露時間と生成カルボニル量は同じではない。しかし、同種の光源であれば装置間の機差をチェックすることは出来る。

この試料を用いてISO/TC61(プラスチック)でラウンド・ロビン・テスト(Round Robin Test)を実施した⁷⁾。キセノンアークランプを光源とする促進暴露試験機での結果を図2に示す。図中の番号RRT参加機関名を示す。同じ光源であっても図に示されるような大き

*Some Aspect of Evaluation Method on
Weathering*

YASUSHI WATANABE

Research Institute for Polymers and Textiles

工業技術院 繊維高分子材料研究所

図1 キセノンアーク(2.5kw)(Xe), サンシャインカーボンアーク(Su), 紫外線カーボンアーク(Ec)を光源とした促進試験機にポリエチレンを暴露したときのカルボニル生成量

図2 ISO/TC61 (プラスチック)で実施した RRTの結果(キセノンアークランプ)

図中の数字は参加機関名に相当する

な違いがある。光照射によってポリエチレンに生成されるカルボニルは、光の強度、雰囲気温度に影響される。このRRTはISO4892に規定されている条件(ブラックパネル温度63℃)で行っていることから、試料に照射された光のエネルギーが試験機によって違っていると考えられる。暴露条件を評価するとき、暴露時間のみでは意味がなく、このポリエチレンのような照合試料の同時暴露が必要でなかろうかと考えられる。

各機関に設置されている促進暴露試験機の運転状況をこのポリエチレンフィルムを使用して調べた。A, B,

図3 4機関(A, B, C, D)のサンシャインウェザーメータで60時間の暴露を10回繰返したときの結果

C, Dの4機関に設置されているサンシャインウェザーメータで、60時間の暴露を10回繰返したとき、ポリエチレンフィルムで生成されたカルボニルを図3に示す。同じ種類のウェザーメータであっても、設置されている機関によって、ポリエチレンフィルムのカルボニル生成量が非常に異なっている。このことはそれぞれの機関に設置されている装置の運転状況が異なるのではないかと考えられる結果となっている。促進暴露試験機の再現性が悪いと云われることがあるが、このような試料を使用することにより、試験機の管理を行い、再現性を向上させるとともに、他機関の装置との比較が行い得るのではないかと考えられる。

図4はこのポリエチレンを屋外に1ヶ月間暴露したときのカルボニル生成量を月毎に示した。この結果から、月毎の差を検出していることがわかり、暴露地域差を表

図4 銚子, 筑波, 沖縄でポリエチレンを屋外暴露したときの月毎のカルボニル生成量

わす尺度として使用できるものと考えられる。

3. 試料内部の劣化挙動と力学的性質への影響

屋外および促進暴露試験機により暴露されたプラスチックシートは表面ほど劣化が大きく、試料内部ではその劣化程度は少ないと考えられる。これは照射された光のエネルギーが試料の表面と内部では試料による吸収のため異なること、酸化反応に必要な酸素の試料内部への拡散が影響することなどによるためである。

このような観点から暴露した試料の表面から試料内部方向の劣化の程度を検討した結果⁸⁾を示す。

屋外暴露をした厚さ3mmのポリスチレンシートの曲げ強度は図5のようになる。曲げ強度は短い暴露時間で急激に低下し、暴露時間が長くなると低下の度合は暴露初期に比較すると少ない。暴露により劣化した試料の表面から種々の厚さ削り取り、その後の曲げ強度を削り取った厚さに対してプロットすると図6のように変化する。

図5 屋外暴露したポリスチレンの曲げ強度の変化

図6 屋外暴露したポリスチレンの表面を削り取った後の曲げ強度の変化

暴露期間, ○: 1年, ⊖: 3年, ●: 4年

暴露した試料の表面を削り取ることににより、曲げ強度は増加していることがわかる。削り取る厚さが大きいほど強度は増加し、試料内部まで削り取ると、未暴露試料と同じ程度の曲げ強度となっている。暴露年数が長い試料ほど、同じ厚さを削り取っても曲げ強度は小さく、未暴露試料と同じ程度の曲げ強度になるまでの削り取る厚さは深くなっている。

暴露試料の数平均分子量の厚さ方向の変化を図7に示す。暴露試料の分子量は表面と内部では異なり、表面に近いほど小さく、即ち暴露による劣化が大きく、内部では劣化の程度が少ないことがわかる。図8は暴露試料の表面を削り取った後の曲げ強度を表面の分子量に対して図示した結果である。図には屋外暴露の期間、表面から削り取る厚さの違い、促進暴露試験機で暴露した試料の

図7 屋外暴露したポリスチレンの内部の数平均分子量の変化

暴露期間, ○: 1年, ●: 2年, ⊖: 3年, ●: 4年

図8 暴露ポリスチレンの表面の数平均分子量と曲げ強度との関係

○, ⊖, ●: 屋外暴露試料, □: 促進試験機暴露試料

結果を同時に示してあるが、暴露の条件が異なっても同じ曲線上にあり、ポリスチレンの曲げ強度は表面の分子量によって支配されていることがわかる。

暴露した試料の曲げ強度は表面に存在する劣化層が大きく影響しているが、どのような形で影響をおよぼしているかについて検討する。曲げ試験において試験片の厚さが変わった場合、破断時の力は試験片の厚さの二乗に比例して減少する。暴露されていない試料において、試験片の厚さを L_0 、削り取った厚さを X とすると、破断時の力、 F は次の (1) 式で示されるように変化する。

$$F = A(L_0 - X)^2 \quad (1)$$

暴露により試料の表面から劣化した試料において、表面から一定厚さ、 L_d の劣化層が形成され、この表面に存在する劣化層が曲げ破断時の力に対して何ら寄与しないとすると、表面から削り取る厚さ X が L_d より小さい場合は、破断時の力は (2) 式で示され一定となる。 X が表面の劣化層の厚さ L_d より大きくなると、(3) 式となり、(1) 式と同じで破断時の力は試料の厚さの二乗に比例して減少する。

$$L_d > X \geq 0 \quad F = A(L_0 - L_d)^2 \quad (2)$$

$$X > L_d \quad F = A(L_0 - X)^2 \quad (3)$$

これらの関係を模式的に示すと図9になる。未暴露試料で表面から削り取り、試料の厚さが減少すると、破断時の力は $A \rightarrow D$ と変化する。暴露により表面に劣化層が形成され、その劣化層が破断時の力に寄与しない場合は、削り取ることににより $B \rightarrow C \rightarrow D$ と変化する。

曲げ破断時の力と削り取った厚さの関係について、ポリスチレンの場合を図示すると図10になる。暴露により試料の表面が劣化した試料において、表面を削り取ると、破断時の力は増加し、表面の劣化層を全部削り取った後には厚さの二乗に比例して減少していることがわかる。削り取る厚さが少なく、表面に劣化層がある領域での破断時の力は、劣化層が破断時の力に何ら寄与しない

図9 削り取った厚さと曲げ破断時の力の関係

図10 屋外暴露試験の削り取った厚さと曲げ破断時の力

暴露期間、○：1年、⊙：3年、●：4年

と仮定した場合より小さくなっている。このように表面に存在する劣化層は曲げ破断に対して、マイナスの寄与をしている。表面に劣化層が存在することにより、その劣化層が内部の劣化の少ない部分にまで影響をおよぼしている。表面の劣化層が破断時のノッチとして働いていることがわかる。

PEの暴露試料の表面を削り取ると、ぜい性破断から延性破断に破断挙動が変わることが報告されている⁹⁾。これらの例からもわかるように、暴露した試料の特性は表面の構造変化が試料全体の特性に影響をおよぼす度合いが大きく、表面の構造変化の解析とその寄与の度合いが重要になってくる。

4. おわりに

材料の耐候性を評価するとき、その材料が暴露された状況を何らかの方法により統一的に表わす尺度が必要である。染色物の退色性を評価するのにブルースケール¹⁰⁾が使用されている。染色物の退色性をブルースケールによって等級判定するものである。高分子材料の耐候性を評価するとき、暴露条件を表示する尺度として、このブルースケールのような試料が必要でないかと考えられる。

文 献

- 1) A. Davis, G. H. W. Deane, B. L. Diffey, *Nature*, **261**, 169 (1976).
- 2) A. Davis, B. V. Howes, K. J. Ledbury, P. J. Pearce, *Polym. Degrad. and Stab.*, **1**, 121 (1979).
- 3) A. Davis, D. Gardiner, *Polym. Degrad. and Stab.*, **4**, 145 (1982).
- 4) A. Davis, G. H. W. Deane, D. Gordon, G. V. Howell, K. J. Ledbury, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1165 (1976).

- 5) 吉川喜治, 代田 忠, 繊維高研研究報告, No. 111, 149 (1981).
69 (1976). 9) N. Rosenzweig, L. J. Brounman, *SPE Technical Papers*, 29, 455 (1983).
6) ASTM D1920. 10) JIS L0841.
7) T. Shirota, Y. Watanabe, K. Yoshikawa, ISO/TC61, The 32nd Hague Meeting (1983).
8) 渡辺 寧, 代田 忠, 工技院研究報告, No. 2, 141, (昭和 59 年 3 月 12 日受理)

第 29 回リグニン討論会

共 催 繊維学会, 高分子学会, 紙パルプ技術協会, 日本化学会, 日本農芸化学会, 日本木材学会

1. 日 時: 10月15日(月), 16日(火)
2. 会 場: 東京大学農学部(文京区弥生1-1-1)
3. 討論主題: リグニンの基礎および応用研究
4. 講演申込締切: 8月10日(金)。 題目, 発表者氏名(講演者に○印), 所属, 連絡先(住所, 郵便番号, 氏名, 電話番号)を記入し, 400字程度の概要を付して, 下記にお申し込み下さい。申込後の題目の変更がないように御注意下さい。なお, 申込みが予定を越しました場合には, 当方で選択をさせていただきます。あらかじめ御承知おき下さい。
5. 要旨原稿締切: 9月5日(水)。講演要旨集はオフセット印刷とするため, 講演申込者に指定の原稿用紙をお送りします。1) 目的, 2) 方法, 3) 結果に区分し, 図表を含めて4枚(4800字)に納まるように記入し, そのコピー1部を添えて, 下記の申込先にお送り下さい。
6. 参加登録: 9月5日までに, 登録料(要旨集代と送料を含む), 一般 3,500円, 学生 3,000円を下記宛に振込んで下さい。締切後は, それぞれ4,000円, 3,500円になります。なお, 要旨集の価格は1部2,500円(送料別)です。
7. 懇親会: 10月15日(月)夕。場所は学内。参加ご希望の方は, 9月5日までに会費をお振込み下さい。締切前と後で, それぞれ3,500円と4,000円です。
8. 申込先(連絡先): 〒113 東京都文京区弥生1-1-1 東京大学農学部林産学科 第29回リグニン討論会代表 中野準三(電話 03-812-2111 内線 5261~5262)
9. 振込先: 東京 4-130379 第29回リグニン化学討論会