カラーポリエチレン重防食被覆の耐候性に関する寿命予測

上村 隆之*・岸川 浩史*

Life Prediction Methodology on Weatherability for Color Polyethylene Heavy Duty Coating

Takayuki KAMIMURA and Hirofumi KISHIKAWA

Synopsis : The method for service life prediction of color polyethylene heavy duty coating has been studied from the behavior of antioxidants in polyethylene. Color polyethylene samples of 2.5mm in thickness were exposed to the environment in Japan and Saudi Arabia for 2 years. Antioxidant concentration profiles after the exposure test were obtained by the measurement of oxidative induction time. An antioxidant consumption and diffusion model constructed in an artificial accelerated exposure test was applied to the natural environments, and the adequacy of this model was proved in the natural environment as well. The change in elongation of color polyethylene coating as a function of time in natural environmental conditions was calculated by using the model function computation and the correlation between the degradation depth and elongation of the polyethylene coating.

This method quantitatively predicts the service life on weatherability in natural environments for color polyethylene heavy duty coating.

Key words : color polyethylene heavy duty coating ; service life prediction ; weatherability ; diffusion ; field exposure test.

1. 緒言

ラインパイプのような数十年といった長期の耐久性能(一般に寿命といわれている)が要求される鋼管および永久構造物用基礎として使用される鋼矢板、鋼管杭等の防食対策として、ポリエチレン(PE)による重防食被覆が施されている^{1,2)}。

しかしながら耐候処方をしていないPEは、屋外で使用すると、太陽光中の紫外線(特に波長300nm近傍³⁾)によって光酸化劣化を生じ、実用に耐えられなくなる³⁾。そのため屋外で使用されるPE被覆には、耐候処方としてカーボンブラックが添加され^{1,4)}、色調が黒に限定されていた。しかし近年、PE重防食被覆にもカラー化の要望が高まってきた。カラーPE重防食被覆においては、カーボンブラックを添加することができないため、紫外線吸収剤(UVA)や酸化防止剤(AO)のような劣化防止剤を添加し、その耐候性を向上させる必要がある⁵⁾。劣化防止剤によるPEの安定化機構については数多く報告されており⁶⁾、AOは酸化劣化に基づく寿命を大きく支配する要素であることが知られている⁷⁾。また、促進耐候試験後のPEの伸び物性を測定した結果から、カラーPEの耐候性を支配する要因として、PE中の顔料・UVAによる紫外線遮蔽性も重要であることが報告されている⁸⁾。

PE重防食被覆鋼材の場合、要求寿命が長く(40~50年¹⁾)、実環境下で光酸化劣化するまでの試験を行うのは実質困難である。このため、長期耐候性に関する寿命を評価するに

は、一般に促進耐候試験が行われている。しかしながら促進耐候試験と屋外曝露試験との相関性は樹脂の種類、サンプルの形状(厚み)等によって異なり^{9,10)}、特に重防食被覆のような2mm以上の膜厚の場合、紫外線による光酸化反応が表面で起こる^{11,12)}不均一な条件で劣化が進行するため、寿命を定量的・系統的に推定することが極めて困難である。

本報では、促進耐候試験で構築したカラーPE重防食被覆中のAO挙動に基づく寿命予測手法¹³⁾を日本及びサウジアラビアにおける屋外曝露試験に適用し、その妥当性について検討した。

2. 実験方法

2・1 供試材とサンプル準備

実験に用いたカラーPE重防食被覆材は、中密度PE(密度: 0.938g/cm³, MFR[Melt Flow Rate, JIS K 6760]: 0.20 g/10min)を用い、AOとしてフェノール系酸化防止剤、りん系酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤(HALS), UVAとしてベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤をTable 1に示すように添加した。AOについては各AOの添加比を一定とした。ここでHALSは、劣化過程で生じるラジカルを捕捉する機能を有するため、本報ではAOとして取り扱った。サンプルとしては添加顔料濃度が等しく、劣化防止剤添加濃度の異なるアイボリー色(以後、劣化防止剤が高濃度のサンプ

平成8年9月2日受付 平成9年4月11日受理 (Received on Sep. 2, 1996; Accepted on Apr. 11, 1997)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

ルより Ivory(H), Ivory(M), Ivory(L)と呼ぶ)を用いた。添加する顔料は、PEの光酸化劣化への触媒作用が小さいものを選定した。厳密には光酸化劣化反応に及ぼす顔料の触媒作用の影響を無視することはできないが、本報では系統的寿命予測を議論する上で、触媒作用は無視することとした⁸⁾。

カラーPEと接着剤PE(無水マレイン酸変性PE)を熱プレス法(190°C, 5分)によって成形し、150×70×3.2mm¹のブラスト銅板に熱プレスを用いて接着した。接着後のサンプル裏面銅材部分は、エポキシ防食塗料によりシールを行った。成形後のサンプルは、カラーPE層の厚みが2.2mm¹、接着樹脂層は0.3mm¹であり、全PE被覆膜厚は2.5mm¹であった。

2・2 屋外曝露試験

カラーPEを接着したサンプルについて、日本(兵庫県尼崎市)およびサウジアラビア(Al-Khobar)において屋外曝露試験を2年間実施した。ただしサウジアラビアにおける屋外曝露試験は、アイボリー色のIvory(M), Ivory(L)のみ実施した。日本における曝露試験は、南面、仰角30度で行い、またサウジアラビアにおいては、南面、仰角20度で行った。

Fig. 1にサウジアラビアおよび日本の曝露試験場における最高気温測定結果(毎月、26または27日に測定)を示す。日本に比べて気温が高く、4月～9月にかけては40°C以上になる。

2・3 酸化誘導時間測定

屋外曝露試験後のサンプルを、ミクロトーム(Reichert-Jung社製)により、PE表面から約150μmピッチに切削し、

Fig. 1. Comparison of atmospheric temperature in Saudi Arabia and Japan.

Table 1. Additives content. (mass%)

Sample name	UVA	AO	Pigment	Color
Ivory(H)	0.20	0.65	2.51	Ivory
Ivory(M)	0.15	0.50	2.51	Ivory
Ivory(L)	0.10	0.35	2.51	Ivory

AO濃度(AOとして機能する濃度)と相関のある酸化誘導時間(OIT: Oxidative Induction Time)を示差走査熱量計(DSC, 株式会社マクサイエンス製: DSC3200, 測定条件: N₂, O₂流量50ml/min, 測定温度210°C)を用いて測定⁹⁾した。予めOITとAO濃度との相関性を調べるために、Table 1に示した顔料、UVA濃度を一定として、種々のAO濃度(添加AO配合比は一定として調整)サンプルを作製し、膜厚150μmのOITを測定した。そのOITとAO濃度の相関関係から測定したOITの値を濃度に変換してAO濃度プロファイルを得た¹³⁾。また本報では光酸化劣化は、AO濃度が0になった時点で開始することとした。

2・4 引張り伸び測定

屋外曝露試験1年、2年を経過したサンプルを取りだし、銅材表面から被覆部分を剥離して、引張り試験(JIS K 6760, 引張り速度: 50mm/min)に供した。PEの耐久性の評価として、一般に伸び保持率が50%以下になったときが寿命として評価されている。本報においても、PEの耐久性の評価として伸び物性を採用した。

3. 実験結果および考察

3・1 引張り伸び保持率測定結果

日本・サウジアラビアにおける2年間の屋外曝露試験後において、本報で用いたカラーPE全てのサンプルの引張り伸び保持率は、90%以上を保持していた。

3・2 酸化防止剤濃度プロファイル測定結果

Fig. 2に例としてIvory(H)の日本における屋外曝露試験後のAO濃度プロファイル測定結果を示す(ただし、x軸は接着剤層を除くカラーPE層のみ)。促進耐候試験の結果と同様¹³⁾、裏面側(接着剤層側)に濃度勾配が観察され、また表面から内部にかけても濃度勾配が観察された。接着剤PE層に

Fig. 2. Change in AO concentration profiles in Japan (Ivory(H): AO=0.65mass%). x is the position from PE surface; L is the thickness of color PE without adhesive PE; c(x, t) is the concentration at position x and time t; c₀ is the initial AO concentration.

は、AOは添加しておらず、裏面は鋼材、エポキシ塗料で遮蔽されていることから、AOが接着剤層へ拡散することにより、裏面側に濃度勾配が生じたものと考えられる。このことから逆に、表面に濃度勾配が生じていることは、PE表面において紫外線により生成するラジカルがAOを消費し、同時に内部のAOが表面に拡散してくるものと考えられる。またFig. 2に示すように、曝露試験開始前のAO濃度プロファイルにおいて、裏面の接着PE層へのAO拡散と考えられるAO濃度の低下が見られるが、その低下は微小である。

3・3 促進耐候試験におけるAO消費・拡散挙動のモデル化

PE中のAO拡散挙動を説明するために促進耐候試験[サンシャインカーボンアークウェザーメータ(スガ試験機株製, WEL-SUN-B型):ブラックパネル温度63°C:水スプレーは12分/60分]を行った結果、次のことが判明した⁸⁾。すなわち耐候性寿命(伸び保持率が50%以下に低下)がAO添加量のみに影響されるものでなく、顔料・紫外線吸収剤による紫外線遮蔽性が大きく影響している。またPE表面に生じる微細なクラックの深さと紫外線遮蔽性とに正の相関がある。つまり、紫外線が奥深くまで透過するPEは、クラックが深く進展し、その結果伸びが低下する。さらにそのクラック深さが時間とともに増加し、その増加が飽和傾向を示す。すなわちPE表面は紫外線によってAOが消費され、表面から劣化(AO濃度:0)が進展し可撓性を失い、クラックが発生・成長し始めるが、紫外線強度はPE中の顔料・紫外線吸収剤により減衰し、その結果クラック深さの増加が飽和傾向を

示すものと考えられる。

そこでFig. 2に示した曝露後に生じるAO濃度勾配を考慮に入れ、Fig. 3に示したようにAO消費・拡散挙動を次のようにモデル化した¹³⁾。

①PE中のAOはFickの法則に従う一次元の拡散。

②紫外線によって生成したラジカルによるAOのPE表面からの消費は、PEの光酸化劣化に強く影響を及ぼす波長300nm³⁾の紫外光強度に比例する。

③AOは接着剤層へも拡散する。

すなわち、カラーPEの厚みを x_c 、接着剤層の厚みを x_A とすると

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D(x) \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - k \cdot 10^{-S \cdot x}$$

$$0 \leq x \leq x_c \text{ のとき } D(x) = D_c,$$

$$x_c < x \leq x_c + x_A \text{ のとき } D(x) = D_A$$

$$\text{初期条件: } 0 \leq x \leq x_c, \quad c(x,0) = c_0$$

$$x_c < x \leq x_c + x_A, \quad c(x,0) = 0$$

ここで、 $c(x,t)$ は、位置 x 、時間 t におけるAO濃度、 c_0 はカラーPE中の初期AO濃度、 D_c はカラーPE中のAO拡散係数、 D_A は接着剤層中のAO拡散係数、 k は紫外光強度に相関するAO消費定数、 S はLambert-Beerの法則から求められる吸光度の傾きである。初期条件として、カラーPE被覆中は初期添加AO濃度を含有し、接着PE層のAO濃度は0とする。本モデルにおいて、紫外線により消費されるAO消費に及ぼす表面クラックの影響は小さいものとして無視した。

数値解析においては、PEの深さ方向にメッシュを切り、Fig. 3 (a)に示したように、紫外線透過光強度はPE内部にいくにしたがって減衰(Lambert-Beerの法則)するので、Fig. 3 (b)の黒部分に示す紫外線透過光強度に比例する形でAOが消費される。PE中のAOは表面消費にともない、内部から表面へと拡散により供給される。また裏面側は、PE中のAOが接着剤層に拡散する。紫外線により表面のAO濃度が0になると光酸化劣化が開始するものとし、表面のAO濃度が0になった後は、拡散により移動するAOのみ紫外光強度に比例する形で消費される。

Fig. 4に例として促進耐候試験中のIvory(H)のAO濃度プロファイルの測定値と計算値を示す。このように本モデルを紫外線透過光強度に比例して消費されるAO量の比例定数 k (言い換えれば、最表面1メッシュ目で紫外光によって消費される量)、AOの拡散係数 D_c と接着剤PE層中でのAOの拡散係数 D_A をパラメーターとして数値解析を行うことにより、紫外線・温度を制御した理想的な環境である促進耐候試験における、深さ方向のAO濃度プロファイル変化が説明可能である。

吸光度の傾き S は、カラーPEをフィルム化(膜厚30~150 μm)し、紫外線吸収スペクトルを測定することによって求めた¹³⁾。Table 2に数値解析に用いたLambert-Beerの法則

Fig. 3. AO consumption and diffusion model.
(a) The decreasing UV intensity described by Lambert-Beer's law.
(b) AO consumption in proportion to UV intensity at PE surface and diffusion.

Fig. 4. Comparison of theoretically calculated (lines) and experimentally obtained (points) AO concentration profiles in artificial accelerated exposure test.

〈Ivory(H)〉

x is the position from PE surface; L is the thickness of color PE without adhesive PE; $c(x, t)$ is the concentration at position x and time t ; c_0 is the initial AO concentration.

Table 2. Slope of absorbance.

Sample name	UVA (mass%)	Pigment (mass%)	Slope (10^6 m^{-1})
Ivory(H)	0.20	2.51	0.0477
Ivory(M)	0.15	2.51	0.0447
Ivory(L)	0.10	2.51	0.0425

に従う波長300nmの紫外光に対する吸光度と膜厚の関係の傾き $S^{13)}$ を示す。

3・4 AO消費・拡散モデルの実環境への適用

紫外線・温度を制御した理想的な環境である促進耐候試験において、カラーPE重防食被覆中のAO濃度プロファイルの経時変化を予測することが可能となった¹³⁾。しかしながら、実環境においては、季節変化による温度・紫外線照射時間の変化がある。そこで、屋外実環境における本モデルの妥当性を検討するために、日本およびサウジアラビアにおける屋外曝露試験後のサンプルについて、Fig. 3に示す促進耐候試験で構築したモデルによってAO挙動に関して数値解析を行った。

数値解析においては、促進耐候試験と同様にPEの深さ方向に1メッシュ10 μm として250メッシュを切り、各曝露場所における1年後の測定値と計算値の差が最小になるようにAOの拡散係数 D_c 、 D_A とAO消費に相関する定数 k を求めた。本来、拡散係数は温度依存性を有するが、ここで用いた D_c 、 D_A は年平均を表す見かけ上の拡散係数であり、 k は紫外線による単位時間当たりのAO消費の年平均である。さらに求めたパラメーターを用いて曝露2年後の酸化防止剤濃度プロファイルを計算し、日本における数値解析の結果とサウジアラビアにおける数値解析結果を曝露2年後の測定値とともに各々Fig. 5, Fig. 6に示した。Fig. 5, 6に示すように、

Fig. 5. Comparison of theoretically calculated (lines) and experimentally obtained (points) AO concentration profiles in field exposure test in Japan.

〈(a): Ivory(H), (b): Ivory(M), (c): Ivory(L)〉
 x is the position from PE surface; L is the thickness of color PE without adhesive PE; $c(x, t)$ is the concentration at position x and time t ; c_0 is the initial AO concentration.

日本・サウジアラビアにおいて、1年後の解析パラメーターを用いて、2年後のAO濃度プロファイルを予測した場合、測定値と良い一致を示し、本モデルは実環境においてもAO濃度プロファイルを予測することが可能であることが判明した。すなわち一日の中での変化および季節変化のある屋外の実環境においても、年平均のAO消費、拡散係数のパラメーターを用いることにより、本モデルでAO挙動を予測することが可能であり、本モデルの妥当性が検証された。また屋外曝露試験の解析に用いたパラメーターと促進耐候試験で用いたパラメーター¹³⁾をまとめてTable 3に示す。本報で用いたAOは、化学構造的にはさまざまであり、単純に比較することはできないが、添加したAOの平均分子量は約600であり、Table 3に示した数値解析から求めた拡散係数は報告されている拡散係数^{14,15)}とオーダー的に良い一致を示す。

紫外線により光酸化劣化したPE表面の劣化層厚みが全体伸び物性に及ぼす影響を検討するために、カーボンブラック(CB)を2.5mass%含有したPE上に、顔料・AO無添加のPEフィルムの膜厚を変化させて、総膜厚が2.5mmになるように熱融着させたサンプルを作製し、促進耐候試験を500時間実施した。CBを添加したPEは促進耐候試験を16000時間

Fig. 6. Comparison of theoretically calculated (lines) and experimentally obtained (points) AO concentration profiles in field exposure test in Saudi Arabia.
 <(a): Ivory(M), (b): Ivory(L), (c): Magnification at the surface of (a)>
 x is the position from PE surface; L is the thickness of color PE without adhesive PE; $c(x, t)$ is the concentration at position x and time t ; c_0 is the initial AO concentration.

Table 3. Diffusion coefficient and AO consumption rate in artificial accelerated exposure test, field exposure test in Japan, and field exposure test in Saudi Arabia.

	Diffusion coefficient: D (cm^2/s)	AO consumption rate: k ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)
Artificial accelerated exposure test	1.7×10^{-10}	6.5×10^{-11}
Field exposure test in Japan	2.3×10^{-11}	2.7×10^{-10}
Field exposure test in Saudi Arabia	1.1×10^{-10}	3.2×10^{-10}

実施した後も殆ど劣化せず⁸⁾, 一方無添加のPEは促進耐候試験500時間後では数百 μm 以上劣化することから⁸⁾, 作製したサンプルについて促進耐候試験を実施することにより, 人工的に表面劣化層厚みを制御したサンプルを得ることができ。Fig. 7 に示すように表面劣化層厚みを人工的に制御し

Fig. 7. Relationship between retention of elongation and degradation depth.

Fig. 8. Prediction of retention of elongation in field exposure test in Saudi Arabia.

たサンプルの伸び物性を測定した結果¹³⁾, 総膜厚が2.5mmのPEに関して, 表面劣化層厚みが約80 μm を境にして, 伸び物性が急激に低下することが明らかとなった。促進耐候試験中において, AO消費・拡散挙動モデルの数値解析により劣化層厚みを計算し, 伸び経時変化予測を行った結果, 実測値を良く説明できた¹³⁾ことから, 実環境においても, 同様に予測可能であると考えられる。例としてFig. 8 に屋外曝露試験(サウジアラビア)における, 計算による伸び保持率の経時変化予測(寿命予測)結果を示す。

Fig. 9 にカラーPE重防食被覆の耐候性に関する寿命予測のフローチャートを示す。まずカラーPE重防食被覆を使用する環境における屋外曝露試験を行い, PE中のAO濃度プロファイル測定する。また300nmの紫外光に対するPEの吸光度を測定し, 紫外線透過光強度の減衰をLambert-Beerの法則を用いて計算する。次にこれらの結果を用いて数値解

Fig. 9. Flow chart of service life prediction for weatherability.

析により実環境におけるAOの消費・拡散パラメーターを求め、そのパラメーターを用いて、PE表面の劣化層深さを計算する。最後に伸び保持率の経時変化を予測し、耐候性に関する寿命を予測する。あるいは逆に、要求寿命に応じた添加剤配合を設計する。

3・5 促進耐候試験の促進性

Table 3 に示したように、屋外曝露試験のパラメーター(AO消費量に相関する定数および拡散係数)が日本とサウジアラビアで異なるのは、温度、日照時間の相違によるものと考えられる。一般に実環境1年は、促進耐候試験の200~250時間に相当すると言われているが¹¹⁾、本報のAO消費量に相関する定数から促進耐候試験の促進性を単純に評価すると、日本における屋外曝露試験1年が促進耐候試験の約360時間に相当することになる。しかしながら、カラーPE重防食被覆のように、2 mm以上の膜厚で、顔料、UVAによるPEの

紫外線遮蔽性、AO拡散係数が異なる場合、促進耐候試験と屋外曝露試験との間に単純な相関はない。

4. 結言

促進耐候試験機中で構築したカラーポリエチレン重防食被覆中の酸化防止剤挙動に基づく寿命予測手法を屋外曝露試験に適用し、その妥当性について検討した。その結果は次のとおりである。

(1) 促進耐候試験において構築した顔料・紫外線吸収剤による紫外線遮蔽性を考慮したカラーポリエチレン中の酸化防止剤消費・拡散モデルは、日本およびサウジアラビアにおける屋外曝露試験においても適用することができ、年平均の酸化防止剤消費・拡散パラメーターを用いることにより、各時間、各深さにおける酸化防止剤濃度を予測することが可能である。

(2) 数値解析結果と全体物性に対する表面劣化層の相関関係から、実環境における伸び保持率の変化を定量的に予測することが可能になるものと考えられ、工学的見地からは、寿命を予測する有効な手法として妥当であると考えられる。

(3) 本手法は色調(顔料種)および顔料濃度毎に要求寿命を満足するための紫外線吸収剤、酸化防止剤添加量、被覆厚を決定する有効な手法になるものと考えられる。

文 献

- 1) 土木構造物の腐食・防食Q&A, 防食技術セミナー[12], 鋼材倶楽部編, (1992), 100.
- 2) 例えば, L.Woolf: Corrosion Prevention & Control, (1993) June, 56.
- 3) 例えば, 角岡正弘: 高分子化合物の劣化と安定化(筏英之監修), アイピーシー, (1987), 18.
- 4) D.M.Walker and M.W.Juzkow: Modern Plast. Int., (1983) June, 36.
- 5) 大沢善次郎: 高分子の光劣化と安定化, シーエムシー, (1986), 108.
- 6) 例えば, D.J.Carlsson, A.Garton and D.M.Wiles: "The Photo-Stabilization of Polyolefins", Developments in Polyolefins, ed. by G.Scott, Applied Science Publishers, (1979), 219.
- 7) 例えば, N.S.Allen, L.M.Moore, G.P.Marshall, C.Vasilou, J.Kotecha and B.Valange: Polym.Degradation Stab., 27 (1990), 145.
- 8) 上村隆之, 岸川浩史: 色材協会誌, 66 (1993), 579.
- 9) 渡辺 寧: マテリアルライフ, 1 (1989)2, 58.
- 10) 渡辺幸雄: マテリアルライフ, 1 (1989)2, 64.
- 11) 海老沢文博, 星野光利, 佐藤行彦: 高分子論文集, 35 (1978), 429.
- 12) 渡辺 寧, 代田 忠, 石樽芳直: 高分子論文集, 38 (1981), 535.
- 13) 上村隆之, 岸川浩史: 色材協会誌, 66 (1993), 585.
- 14) S.Al-Malaika, M.D.R.J.Goonetilleka and G.Scott: Polym.Degradation Stab., 32 (1991), 231.
- 15) R.J.Roe, H.E.Bair and C.Geiniewski: J.Appl.Polym.Sci., 18 (1974), 843.