

1. はじめに

プラスチックの耐候性 (Weatherability) という言葉は一般によく使われている。しかし複合し、その工変化の大きい自然環境下での長期間にわたる耐久性であるため、明確に定義された概念をもつことはむずかしい。プラスチックの種々の特性は屋外に暴露されることにより変化するが、その変化の度合は特性によって異なり、一律にその材料の耐候性を一つの特性から評価することは困難である。プラスチックが多くの分野で使用されるとともに、材料としての信頼性が要求され、その耐候性 (寿命) は重要な特性となつてきている。現在の暴露試験方法の問題と暴露試験料の厚さ方向の劣化挙動の観点から材料の劣化について検討する。

2. 暴露試験方法規格

現在制定されている試験方法をまとめると次のようになる。

(1) 屋外暴露試験規格

JIS Z 2381	屋外暴露試験方法通則
JIS A 1410	プラスチック建築材料の屋外暴露試験
JIS A 1411	プラスチック建築材料のウエザリング評価方法
ASTM G 7	非金属材料の大気環境暴露試験
ASTM G 24	アンダーガラス天然暴露方法
ASTM D1435	プラスチックの屋外暴露
ISO 4607	プラスチックの屋外暴露方法
ISO 877	アンダーガラス暴露

(2) 促進暴露試験規格

促進暴露試験は光源の種類により次のように分類され、それぞれについて規格が定められ、標準化されている。これらはほとんどが試験装置の主要部分および操作法について規定されている。

	JIS	ASTM	ISO
enclosed carbon arc lamp (紫外線カーボンアークランプ)	JIS B 7751 JIS B 7752	ASTM G 25	ISO 4892
open-flame carbon arc lamp (サンタヤインカーボンアークランプ)	JIS B 7753	ASTM G 23 ASTM D 1499	"
Xenon arc lamp	JIS B 7754	ASTM G 26 ASTM D 2565	"
Fluorescent lamp		ASTM G 53 ASTM D 1501	(")

これらの試験法においし ISO 4892 では試料面での照射エネルギーを enclosed carbon arc lamp, 300~750 nm, 500 W/m<sup>2</sup> 以下; open-flame carbon arc lamp, 300~750 nm, 600 W/m<sup>2</sup> 以下; Xenon arc lamp, 300~890 nm, 1000 ± 200 W/m<sup>2</sup> と規定している。JIS にはこのような規定は入っていない。

### 3. 照射エネルギーをモロする材料

#### (1) 着色メタクリル樹脂<sup>1)</sup>

ポリメタクリレートに Solvent Yellow 33 を入れ成形した試料である。この

試料に光を照射すると図1に示すように光照射後の透光率曲線は変化する。

420 nm および 442 nm に大きな吸収があり、光照射によつて、これらの吸収も吸収波

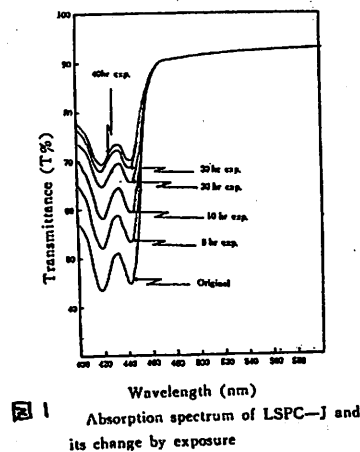


図1 Absorption spectrum of LSPC-J and its change by exposure

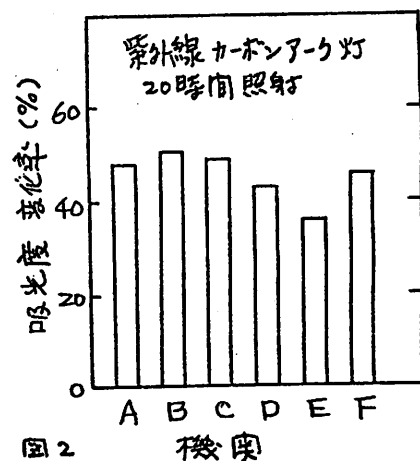


図2 機奥

長が変化することなく，吸収強度のみが変化  
 する。したがって極大吸収波長 420 nm の透  
 過率の変化をモニターすることにより，照射  
 エネルギー量のパラメータとすることが出来  
 る。

図2は各研究機関に設置されてい  
 る紫外線カーボンアーク耐光試験機によ  
 りて，この試料を20時間照射した後の  
 420 nm の吸光度の変化率を示した。

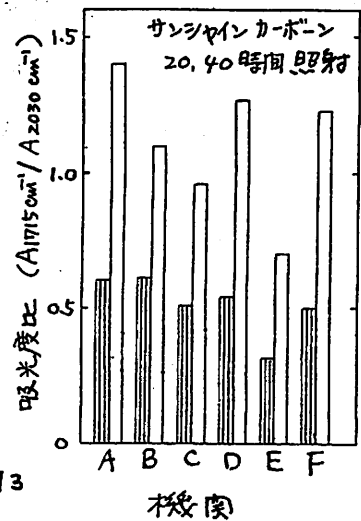


図3

(2) ポリエチレンフィルム

ポリエチレンに紫外線が照射されると，酸化反応によりカルボニ  
 ル基が生成される。カルボニルの生成量をIRの測定から定量する  
 ことにより，その吸光度を照射エネルギーのパラメータとすること  
 ができる。図3は0.2mmのポリエチレンフィルムを異なる研究機関  
 に設置されてい<sup>(カーボン)</sup>るサンシャインアーク試験機で20時間および40時間照射  
 したときのカルボニルの吸光度比 ( $A_{1715} \text{ cm}^{-1} / A_{2030} \text{ cm}^{-1}$ ) を示したも  
 のである。

(3) ポリサルホンフィルム<sup>2)</sup>

ポリサルホンは320nm以下の波長の光で反応する。320nm以下の  
 光が照射されると，紫外吸収スペクトル305nmにおける吸光度  
 ( $\Delta A_{305}$ )は照射時間とともに増加する。305nmにおける吸光度の  
 変化を測定することにより，照射された光のエネルギー量を求める  
 ことができる。このフィルムは-40  
 から53°Cの温度範囲で光を照射して  
 も吸光度の変化は温度による影響を  
 受けないことが認められ，照射され  
 た光のエネルギーをポリマ-フィルム  
 によって求められる。図4はキセノ  
 ンの光源の強度低下をこのフィルムを用  
 いて測定した結果である。

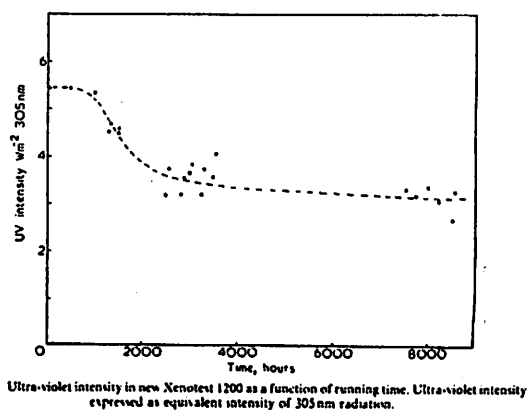


図4

#### 4. 暴露による試料の厚さ方向の劣化

試料の厚さがある程度以上あると、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し、暴露試料の表面と内部では劣化の程度が異なると考えられる。

##### (1) PPフィルムの光照射によるIR (ATR法) の変化<sup>3)</sup>

図5はPPフィルムに40時間および70時間、光を照射したときの1715 cm<sup>-1</sup>の吸光度の変化をIRのATR法により求めた結果である。透過法による結果と比較すると表面近くでのケトン生成量が多く、内部では急激に減少していきることがわかる。

##### (2) ポリエチレンシート<sup>4)</sup>の劣化

サンマイカーボンテークX型暴露試験機で2000時間暴露した試料を表面から順次削り取り、試料内部の各深さ部分をKBr法により測定したIRスペクトルを図6に示す。生成したカルボニルグループの量は表面ほど多いことがわかる。生成カルボニル量を深さに対してプロットすると図7になる。この図において直線の勾配は0.1mmごらの深さで不連続になっている。試料の表面近くと内部では酸化反応による酸化生成物の生成速度が異なり、表面近くの方が大きくなっている。

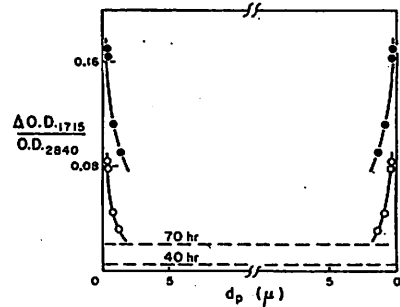


図5 Variation in ir absorption with depth of penetration; sample and irradiation conditions as in Figure 2;  $d_p$  values measured in from each surface of the 22- $\mu$  film. Transmission values, —; irradiation times  $\circ$ , 40 hr;  $\bullet$ , 70 hr.

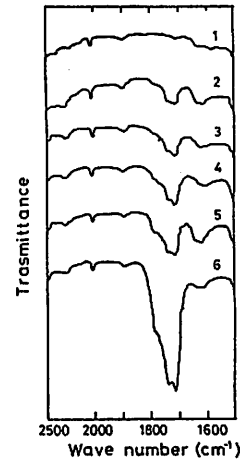


図6 IR absorption spectra of exposed polyethylene, (1) original and (2)-(6) 2000 h exposed. Depth: (2), 0.4-0.5; (3), 0.3-0.4; (4), 0.2-0.3; (5), 0.1-0.2; (6), 0-0.1 mm.

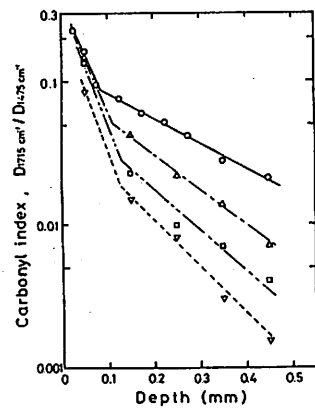


図7 Plot of carbonyl index against depth in exposed polyethylene sheet. Exposure time:  $\circ$ , 2000;  $\Delta$ , 1500;  $\square$ , 1000;  $\nabla$ , 500 h.

これは試料内部での酸化挙動は光のエネルギー強度の減衰のみに酸化速度が依存するのではなく、酸化反応に必要な酸素の試料内部への拡散も考慮すべきを示している。

### (3) 暴露 ABS の曲げ破断挙動<sup>5)</sup>

屋外に暴露した厚さ 3mm の ABS の曲げ強度は図 8 に示すように、暴露時間の増加にともなって低下する。暴露の初期での低下が大きい。未暴露試料では曲げ変形に対して完全な破断は起らないが、暴露した試料では破断し、破断の様式が異なったものとなっている。

このような暴露試料の表面を順次削り取り、その後の曲げ強度を測定すると、図 9 になる。暴露試料の表面を削り取る厚さが少ない場合、表面を削り取っても曲げ強度はほとんど変わらない。更に削り取ると曲げ強度は急に大きくなり、そのときの曲げ強度は未暴露試料の場合とほとんど同じ値になっている。

ABS の強度などの特性値はポリブタジエン相の量に大きく影響を及ぼすこと、また光の照射などによってこのポリブタジエン相がまず影響を受けることが示されている。ABS のポリブタジエン相の割合は、赤外吸収スペクトルの  $1600\text{ cm}^{-1}$  のステレンの吸収強度に対する  $970\text{ cm}^{-1}$  のブタジエンの吸収強度の比から求められる。図 10 は屋外暴露した ABS の深さ方向に対する赤外吸収スペクトルの比、 $D_{970\text{ cm}^{-1}}/D_{1600\text{ cm}^{-1}}$  を示した。表面近くではポリブタジエン

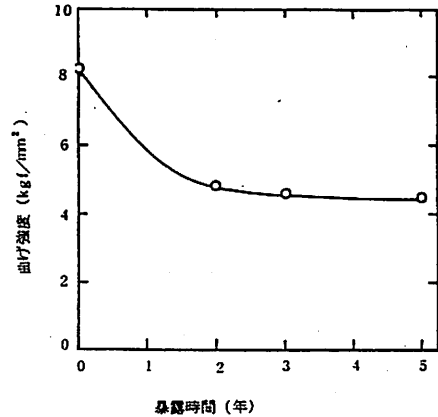


図 8 屋外暴露した ABS の曲げ強度と暴露年数との関係

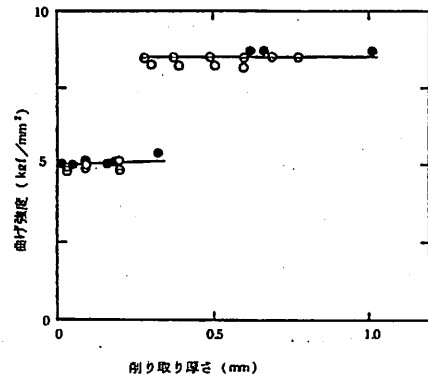


図 9 屋外暴露した ABS の表面を削り取った後の曲げ強度の変化  
暴露年数, (○), 2; (⊖), 3; (●), 5年

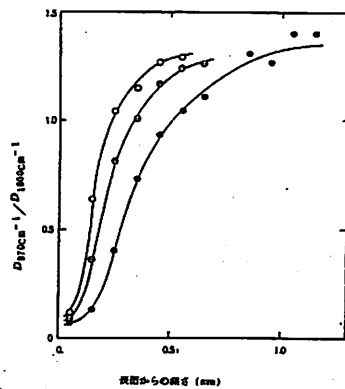


図 10 屋外暴露 ABS の各深さにおけるブタジエン/ステレン ( $D_{970\text{ cm}^{-1}}/D_{1600\text{ cm}^{-1}}$ ) の変化

が非常に少なくなっており、内部ほど増加し、暴露試料と同じ位になつてゐる。

屋外暴露したABSの表面を削り取った後の曲げ強度を、その表面のブタジエン相の割合に対してプロットすると図11になる。ブタジエン相の割合がある程度までは曲げ強度は小さく、ほとんど変化しない。それよりブタジエン相が多くなると曲げ強度は急激に大きくなり、未暴露試料の場合と同じになつてゐる。

#### (4) 暴露ポリスチレンの曲げ破断挙動<sup>5)</sup>

屋外に暴露したポリスチレンシート<sup>5)</sup>の曲げ強度は暴露期間の増加にともなう低下する。その変化を図12に示す。曲げ強度は暴露の初期で急激に低下し、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小さくなつてゐる。

暴露試料の表面から種々の厚さ削り取った後の曲げ強度を図13に示す。削り取る厚さが大きくなるほど曲げ強度は増加し、試料内部まで削り取ると未暴露試料同じ程度の曲げ強度となつてゐる。

暴露したポリスチレンの厚さ方向の劣化について分子量の変化から検討する。数平均分子量 ( $M_n$ ) の厚さ方向の変化を屋外暴露試料について図14に、図15には促進暴露試料についての結果を示す。暴露した試料の分子量は表面と内部では大きく異なり、表面に近いほど分子量は小さく、劣化が進んでゐる。内部では分子量の低下は少なく、劣化が進んでゐないことがわかる。しかし内部でも未暴露試料の分子量  $M_n = 13.2 \times 10^4$

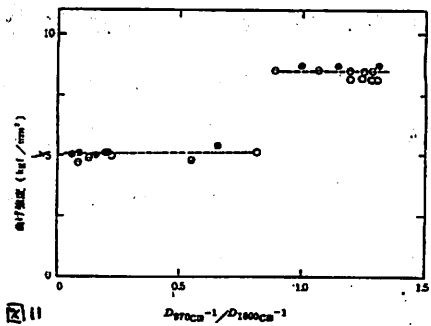


図11 屋外暴露したABSの表面のブタジエン相の割合と曲げ強度の関係  
暴露年数 (○), 2; (⊖), 3; (●), 5年

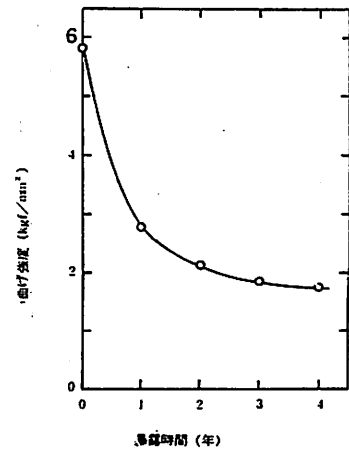


図12 屋外暴露したポリスチレンの曲げ強度と暴露年数との関係

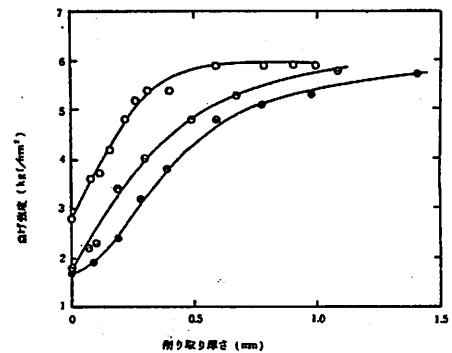


図13 屋外暴露したポリスチレンの表面を削り取った後の曲げ強度の変化  
暴露年数, (○), 1; (⊖), 3; (●), 4年

よりは小さくなっている。

屋外と促進暴露を比較すると、試料の表面に照射された光の紫外部 (280~400nm) のエネルギーは屋外の3年と促進暴露の1,000時間がほぼ同じであるが、屋外暴露の方が表面および内部でも分子量が小さくなっている。また屋外暴露試料の方が表面から0.2mm程度までの暴露表面近くでの分子量低下が促進暴露試料に比較して大きくなっていることがわかる。暴露による分子量低下は照射された光エネルギー量が大きく影響をおよぼしていることはもちろんであるが、屋外暴露における他の因子、水分、光の照射と熱照射の繰返しなどが分子量の低下、即ち劣化におよぼす影響の大きさはかわかる。

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をその表面の分子量にプロットすると図16になる。この図には屋外暴露試料、促進暴露試料および表面から順次削り取った後の曲げ強度を同時にプロットしてある。暴露方法、暴露期間、表面からの深さが異なっても、数平均分子量と曲げ強度との関係は同じ曲線上にある。このことは暴露によって劣化したポリスチレンの曲げ強度は内部の劣化していない部分よりは、表面に存在する劣化部分の分子量によって支配されていることがわかる。

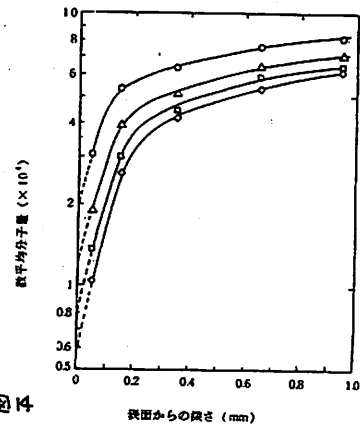


図14

屋外暴露したポリスチレンの深さ方向の数平均分子量の変化  
暴露年数, (○), 1; (△), 2; (□), 3; (◇), 4年

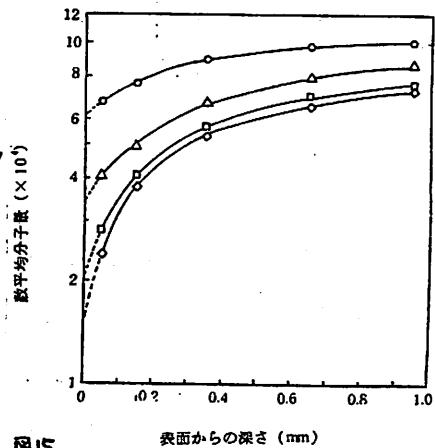


図15

紫外線カーボンアーク灯照射ポリスチレンの深さ方向の数平均分子量の変化  
照射時間, (○), 500; (△), 1000; (□), 1500; (◇), 2000時間

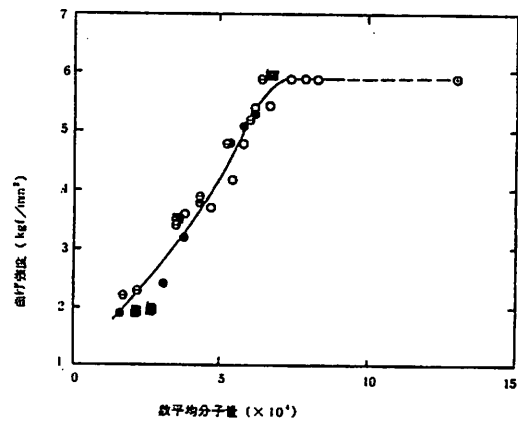


図16 暴露したポリスチレンの表面の分子量と曲げ強度  
○: 屋外暴露, □: 紫外線カーボンアーク

## 5. まとめ

プラスチックは暴露によって劣化するが、この劣化挙動を試料の厚さ方向の劣化からみると、表面の劣化は大きく、厚さ3mm程度の試料では内部では劣化が非常に少ないかほとんど劣化していない。暴露により劣化した試料は二のように厚さ方向に異なった構造をもつものから構成されており、厚さ方向の構造変化が試料全体の力学的性質にどのように影響するかが重要になってくる。

曲げ破断挙動をみると、暴露により表面に存在する劣化層が内部の劣化の少ない部分およびほとんど劣化していない部分にまで影響をおよぼしていることがわかる。このことは暴露により表面に形成された劣化層が曲げ破断に対してノックアウト効果になり、そのため暴露試料の曲げ強度が急激に低下する結果となる。

## 参考文献

- 1) 吉川喜雄 ほか, 織高研研究報告, No.111, 69 (1976)
- 2) A. Davis et al, Polym. Degrad. and Stab., 4, 145 (1982)
- 3) D.J. Carlsson et al, Macromolecules, 4, 174 (1971)
- 4) 渡辺 寛 ほか, 高分子論文集, 38, 535 (1981)
- 5) 渡辺 寛 ほか, Polymer Preprint, Japan, 30, [6] 1080 (1981)