

# 高分子分野における耐候性評価の新しい役割

( 助 ) 日本ケミカルセンター 技術委員会 会長 代田 忠

## 1. はじめに

地球環境の持続可能性が問われる時代になり、内外において環境問題に対する関心が高まっている。わが国では、1991年にリサイクル法、翌年に改正廃棄物処理法の2法律が、所謂、リサイクル二法として施行され、さらに、公害対策基本法と自然環境保全法を見直し、都市・市民型公害や地球環境問題への対応も包含した総合的、計画的な環境保全策を推進するため、環境基本法が1993年に成立し、環境問題を考える新しい局面に入った。他方、PL法の施行によって材料・製品の信頼性、耐久性に対する要求も厳しさを増すだろう。

## 2. 環境管理の国際規格化

1992年の国際環境開発会議（地球サミット）での合意を契機に、国際的な議論が重ねられる中で、環境管理における国際規格化の必要性が提起された。そして、ISO に TC207（環境管理）が創設され、翌年6月トロントにおいて第1回会議が26か国、約200名が参加して開催された。

TC207（環境管理）の目的は、環境管理システム、環境監査、環境ラベル、ライフサイクル分析等環境管理の分野で国際規格を作成することで、ただし、排出基準の設定、排出物の試験・測定方法、環境パフォーマンスのレベルの設定、製品自体の規格の作成は行わないとしている。

1993年末現在、Pメンバー30か国、Oメンバー7か国で、TCの幹事国はカナダであり、下記のSC/WGが設置されており、それらの幹事国及び完成目標年月は、

### SC/WG 及び幹事国

- ・ SC1 環境管理システム (EMS) 英国 1994年12月  
→ 一般的な環境管理システムの検討
- ・ SC2 環境監査 (EA) オランダ 1994年12月  
→ 環境監査に関する要求事項の明確化
- ・ SC3 環境ラベル (EL) オーストラリア 1996年1月以降  
→ 環境ラベルプログラムの検討
- ・ SC4 環境パフォーマンス評価 (EPE) 米国 1998年以降  
→ 製品、サービス等を含む企業活動全体が環境に与える影響の評価基準等の検討

- ・SC5 ライフサイクルアセスメント (LCA) フランス 1998年以降  
→ 製品、サービス等が環境に与えるあらゆる影響の分析方法の検討
- ・SC6 用語及び定義 (T&D) ノルウェー  
→ 環境管理に関する用語及び定義の検討
- ・WG1 製品規格における環境の考慮 (EAPS)

なお、わが国はTC、SC及びWG1 のすべてにP メンバー (積極参加) として登録済み。

国内体制として、環境管理規格審議委員会が審議、検討を行ない、日本の意見・提案の取りまとめを行っている。

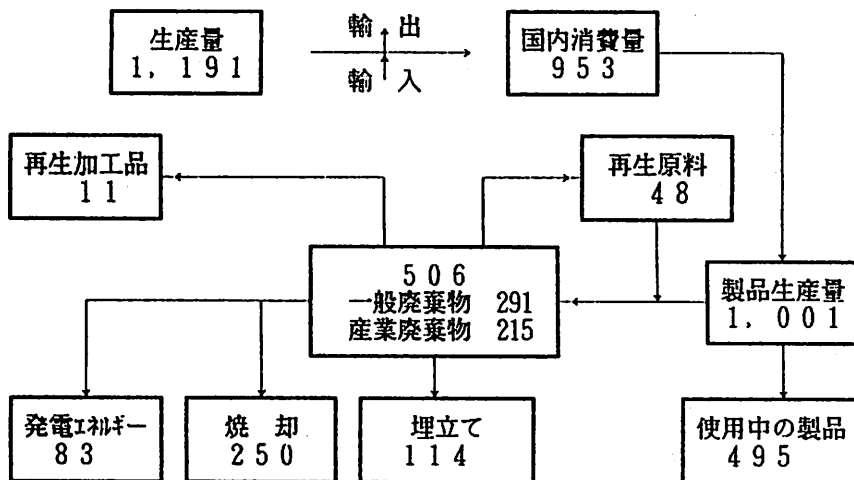
環境管理に関するこれら一連の国際規格は、環境管理のためのツールとシステムを国際標準化するもので、いわゆる製品規格とは異なる。企業が環境管理の計画、実行に当たり、一般的なガイド、マニュアルとして役立つ規格である。この制度は法的な拘束力もなく、企業が率先して地球環境の改善へ積極的に関与することが求められているのである。

### 3. 環境管理とプラスチック

プラスチックは今日まで、廃棄物処理、燃焼時の高熱量や廃ガス、放棄による自然環境へのインパクト、海洋漂着物、リサイクリング等特有の環境問題を抱えてきた。しかし、法規制の面で見ると、国内的にはリサイクル法の対象から除外され、産業廃棄物として廃棄物処理法の規制を受けるに止まっているのが現状である。

環境管理国際規格の内容については、今のところ憶測の域を出ないが、環境を管理する立場から物の管理をすることが基本であり、原料の調達段階から製品の廃棄までの過程での環境影響評価を分析、把握し、環境負荷の低減を図る手法としてのライフサイクル分析が重要であり、それにより環境パフォーマンスごとに指標を設け、評価、低減策が講じられ或いは環境ラベル (エコラベル) として表示されることになろう。プラスチック処理促進協会が1989年に調べたわが国におけるプラスチックのライフサイクルを図1に示す。

この図は全プラスチックについて推定したもので、マテリアルリサイクル59万トン、サーマルリサイクル83万トンで廃棄物 506万トンの28%がリサイクルされていることになる。今後、埋立て、焼却等を減らし、使用中の製品の有効利用を図り、廃棄分を低減するには、個々のプラスチックレベルでのライフサイクル分析とリサイクル計画が必要である。そのための基礎資料として、各プラスチックについて、従来、行ってきた特性の経時変化を求める耐候性の評価から、更に長期の暴露における質的、量的変化を追求する新しい耐候性情報が有用であろう。



(数字の単位は万トン)

図1 プラスチックのライフサイクル

#### 4. 分解性プラスチックの評価方法

わが国は生分解性プラスチックの評価試験方法をISO に提案している。これに対し米国から、光分解性プラスチックを含めた、分解性プラスチック関連の試験方法 (いずれもASTM) を提案している。そのうち、光分解性に関わる6件は、耐候性がらみの試験方法に関わるものである。

光分解性プラスチックの屋外暴露試験方法 (D 5272) では、暴露角度 $5^{\circ}$ 、295 ~385 nmのUV照度計の使用など、紫外域に焦点を合わせた暴露条件になっており、分解レベルを決定する性質として、分子量、引張り強さ及び伸び、ポリオレフィンの場合は、カルボニルインデックスを挙げている。分解性PE/PPにおける引張試験を利用した分解 end point の決定 (D 3826) では、厚さ1mm以下のフィルムの場合、試験片の75%以上が、引張り伸び率5%以下になったとき、分解 end point (ぜい化点) に達したとする。この方法はエチレン—酸化炭素共重合物にも適用できるが、他のポリマーについては、RRTによって決定するとしている。実験室光源暴露試験法については、キセノンアーク光源を用いる方法 (D 5071) と、紫外線蛍光灯を用いる方法 (D 5208) があり、後者ではUV-340の蛍光灯を採用している。操作条件は、所定温湿度の下での光照射のほか、光分解性プラスチックの分解特性により、それぞれ 光照射 ; 湿潤・結露の時間比が違う2条件が定められている。D 5071の付属書には、試験片面積約500cm<sup>2</sup>の卓上キセノンアーク暴露装置が紹介されている。その他、光分解性を付与した、つり具、包装用フィルム、ラミネート製品等を対象とした海洋浮上暴露下のプラスチックの耐候性 (D 5437) では、試料取付けイカダや、試料取付け具、試験片、試験海域、操作等が定められ、暴露物の代表的な測定項目

として、平均分子量、引張特性、赤外分光、比重を挙げている。

演者ら<sup>1)</sup>は、光分解性プラスチックの開発の一環として、光分解性プラスチックが自然環境に放棄され、光分解の過程において自然外力、或いは人為的外力による粉化を経て、自然界に還元すると想定し、照射～ボールミル粉碎～フルイ分けの組合わせからなる光分解性プラスチック評価方法を設定し、光分解性プラスチックとして、スチレン-メチルビニルケトン共重合体を用い、サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験と屋外暴露による検討を行った(図2、3参照)。

照射露光量と指定フルイ下累積重量%の間には、対数式関係が成立し、同一粉化度に達するのに必要な露光量を式から求めると、実験室光源のみの照射の場合の方が、1.5倍程度の光量を要することになり、屋外暴露による水分の効果が大いことを示唆した。

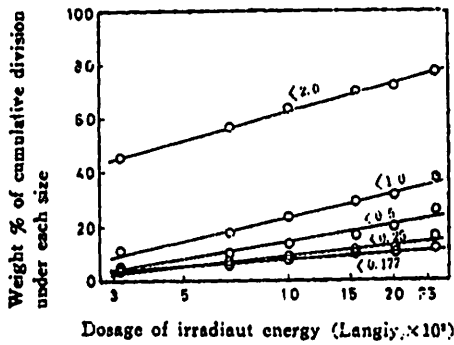


Fig 2 Relation between dosage of irradiant energy and weight % of cumulative division under each cut size. (Sunshine weather meter)

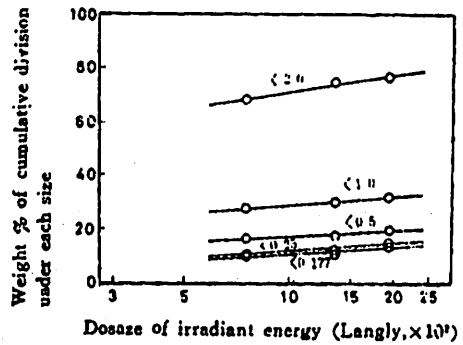


Fig 3 Relation between dosage of irradiant energy and weight % of cumulative division under each cut size. (outdoor exposure)

## 5. プラスチックの長期屋外暴露

各種プラスチックを長期間にわたり屋外暴露したとき、どの様に変化するか？ その様相を知ることは、ライフサイクル分析、リサイクルを実行する際の有用な基礎資料となり、また、長期間の劣化パターンを知り、その間の劣化パターンの異常についての情報を得ることは、寿命予測、余命予測の実施において重要な情報となる。

各種市販プラスチック材料を昭和46年から、JWTC銚子暴露試験場で直接暴露し、6か月から192か月までの10水準の暴露試料について、色差、光沢、重量、引張及び曲げ強さを測定した結果<sup>2)</sup>がある。それによると、フェノール樹脂積層板、FRPを含む9種類のプラスチックの屋外暴露による重量変化をみると、重量減少率と累積全日射量との間に表1のように一次回帰式があてはまり、親水基をもつPAや紙を含むPPなど暴露初期何か月かは重量増を示し、PAの場合最高3.6%増で36か月、PPでは1.7%増で6か月、その他ABS、FRPでも微増状態で36か月经過した

後減少しはじめ、192か月累積全日射量7354MJ/m<sup>2</sup>時の重量減少率で分かるように、フェノール積層板25%、PA約9%、PPでは推定7.8%の減少になるが、その他のプラスチックでは数%の減少率にとどまっている。

表1 重量減少率と累積全日射量との一次回帰分析結果

試料の種類	W = AT + B			累積全日射量 7354MJ/m <sup>2</sup> 時の 重量減少率(%)
	A	B	相関係数	
PE	-5.933×10 <sup>-6</sup>	3.978×10 <sup>-2</sup>	-0.9168	-0.4
PP	-1.101×10 <sup>-4</sup>	2.871×10 <sup>-1</sup>	-0.8858	-7.8
PA	-1.653×10 <sup>-4</sup>	3.653	-0.9517	-8.5
PC	-4.561×10 <sup>-5</sup>	2.137×10 <sup>-1</sup>	-0.9937	-3.1
PVC	-3.392×10 <sup>-5</sup>	9.932×10 <sup>-2</sup>	-0.9964	-2.4
ABS	-6.376×10 <sup>-6</sup>	9.312×10 <sup>-1</sup>	-0.9628	-3.8
FRP	-3.129×10 <sup>-8</sup>	4.689×10 <sup>-1</sup>	-0.9570	-1.8
PF (a)	-3.592×10 <sup>-4</sup>	1.427	-0.9981	-25.0
PF (b)	-3.423×10 <sup>-4</sup>	1.749	-0.9966	-23.4

表2 曲げ強さの保持率と累積全日射量との指数回帰分析結果

試料の種類	FS = Ae <sup>B·T</sup>			曲げ強さの保持率 80%に達した全日射量 (MJ/m <sup>2</sup> )
	A	B	相関係数	
PE	115.592	-1.394×10 <sup>-6</sup>	0.9958	27280
PP	154.624	-1.594×10 <sup>-4</sup>	0.9779	4130
PA	110.550	-3.765×10 <sup>-6</sup>	0.9362	85910
PC	—	—	-0.9439	—
PVC	—	—	-0.9531	—
ABS	104.883	-6.085×10 <sup>-6</sup>	-0.7760	44510
FRP	—	—	-0.9652	—
PF (a)	104.101	-5.089×10 <sup>-6</sup>	-0.9377	51750
PF (b)	101.181	-4.742×10 <sup>-6</sup>	-0.9378	49530

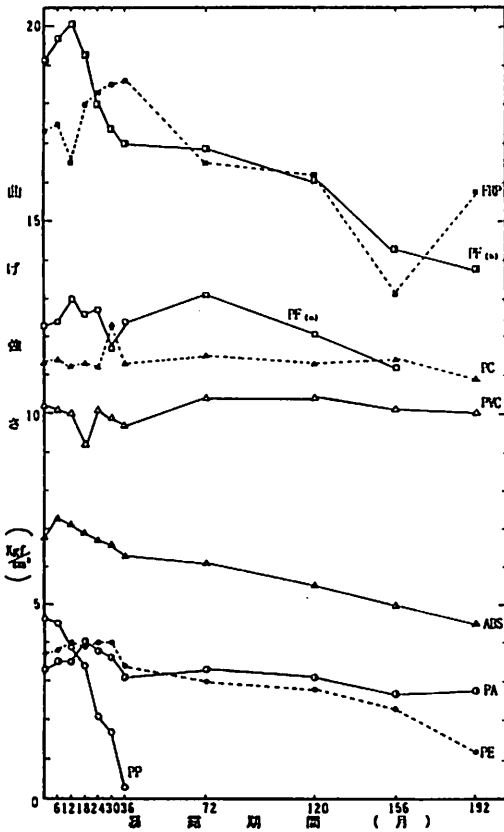


図4 9種類の曲げ強さの経時変化

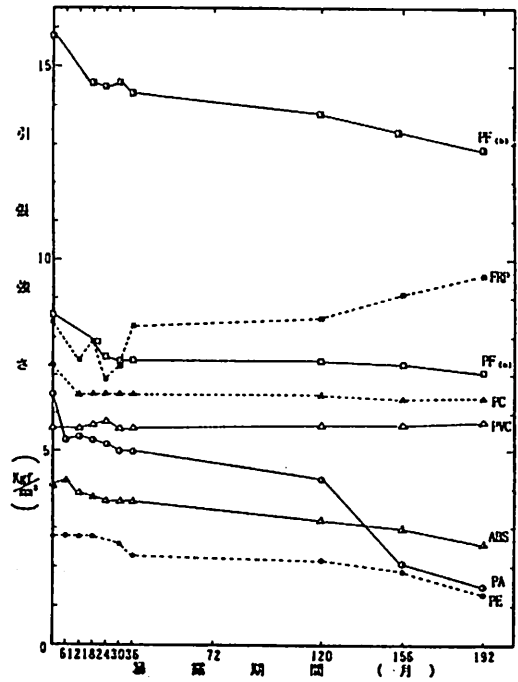


図5 9種類の引張強さの経時変化

曲げ及び引張強さの屋外暴露192か月間の変化を図4及び5に示す。力学的性質の場合、暴露初期2～3年の間に増減する異常な変化がみられるが、3年以降比較的なだらかな曲線をたどるものが多く、劣化程度も予想外に小さいと言えるだろう。曲げ強さの変化は36か月まで急激に低

下するPPを除けば、192か月まで上下の変動があるが低下傾向が認められないもの…PC、PVC、FRP、192か月までゆるやかに減少するもの…PE、PA、ABS、PFに大別される。曲げ強さの保持率と累積全天日射量との関係は指数回帰式にかなりよくあてはまり、表2のように式から曲げ強さ保持率80%に達する全天日射量を求めることができる。この結果からPPは累積全天日射量4130 MJ/m<sup>2</sup>、銚子の約11か月まで、PEは約6年まで、その他の試料では、約45000MJ/m<sup>2</sup>、約10年以上の間、曲げ強さが80%以上保持されることになる。引張強さの変化は、192か月まで減少傾向が認められずむしろ増加しているもの…PVC、FRP、暴露初期減少するがその後192か月まで変化が緩慢になるもの…PC、PF (a)、192か月までゆるやかに減少するもの…PE、ABS、PF (b) の3つのパターンに分けられ、重量減少でも特異な挙動を示したPAの変化が、曲げ強さの場合と違った特異な変化を示す。

この報告では、外観特性、重量変化、力学的特性の変化を追求しているが、ライフサイクル、リサイクルの立場からすると、分子量、化学分析、燃焼性、発熱量、熔融特性、破壊特性等の分析・評価が要求されるだろう。

JWTCには、今現在、既に20年を経ている屋外暴露試料がこの試料の残分を含め、他にも幾つかあるので、分析・評価について検討中である。

## 6. 高耐候性材料の耐候性評価

炭素繊維複合材料(CFRP)は、安定で且つ光遮へい能の高い炭素繊維を基材として含むので、特に繊維含有率の高いものの場合、耐候性の面で有利な構成となっており、一般的にCFRPは優れた耐候性を示すと予想されているが、その寿命が何年位であるか不明である。CFRPのほかにも、新素材として近年市場に現われた各種コンポジットやエンジニアリングプラスチック等の中には、耐候性面で耐用年数に関する情報がないか或いは不十分な状況で実用化に踏み切らざるを得ないケースが多く、また、今後、開発される新素材についても同様な生い立ちを辿るだろう。

このような材料の耐候性評価・保証には、長期的な屋外暴露データの取得、蓄積とにより短期間に評価を可能とする促進試験法の開発が併行して行われる必要がある。そして、前者の場合、後日、余命予測がなしうるよう、環境因子のデータ取りなどの態勢を整えておくべきである。

後者の劣化を促進する手段として、つぎのような方法が考えられる。

イ) 応力、ひずみ負荷の下での暴露試験等 …… 負荷暴露

ロ) 光照射と温湿度サイクルの組合せ等 …… 複合試験

負荷暴露については、JIS K 7081 炭素繊維強化プラスチックの屋外暴露試験方法に規定され

ている曲げ負荷を掛けた暴露試験の結果<sup>3) 4)</sup>が得られつつあるが、十分な促進結果が得られるのにはなお、適切な曲げたわみ量の設定等検討すべき点が残されている。たわみ量の設定には、使用条件をシミュレートした決め方と、促進耐候試験を目的として定める場合とがあるが、いずれにしても、クリープ試験における負荷を考慮して当事者間で検討することが望まれる。

複合試験については、CFRPの場合、表3のような厳しい条件を設定し、10サイクルまでの試験をしたが、この程度のサイクルではシャルピー衝撃値に明らかな変化を認め難い。

このほか、一般プラスチックを対象とし、試験機による劣化因子の組合せによる複合試験により、屋外暴露との相関性、類似性を求める試みが各方面で試みられているが、種々なる樹脂、評価特性に共通して適用できる複合試験は見当たらないと言ってよいだろう。

特定の樹脂－評価特性に焦点を当て、想定される劣化のメカニズムから因子を選び複合条件を求め、個々のケースに最適な複合試験法を確立することが望ましい。

表3 複合試験条件

① SW 試験	ブラックパネル温度 水を噴霧する時間 試験時間	83±3℃ 120分照射中18分 52時間
② 多湿試験	温度 相対湿度 試験時間	50℃ 100% 24時間
③ 低温試験	温度 試験時間	-40℃ 24時間
④ 高温試験	温度 試験時間	200℃ 24時間

注：試験は①より順次④まで進行し、1サイクルが終わる。各段階における条件の切り換えは、できるかぎり速やかに実施する。

## 7. 寿命予測と余命予測

耐候性評価の目的は、材料の耐候性ランク付けやそれによる品質管理、耐候性向上のための基礎資料等々あるが、最終的には材料、製品の寿命を予測することで、製品設計、製品の品質保証上重要であるのみでなく、省資源、省エネルギー更には地球環境対策の面でも重要な意義を持つ。

今までの寿命予測の手法は、或る地域の年単位の全天日射量、紫外域照度、気温、湿度等の気象因子が、大きく変動しないという前提に立って、各地における各種材料の特性値変化と気象因子について数年以上の屋外暴露データが蓄積され、それぞれの劣化パターンが明らかにされている場合には、同種或いは類似の材料の短期間の暴露結果から、既知の劣化パターンの回帰曲線に当てはめて寿命を予測した。そのためには、内外の代表的な気象条件の場所における、モデル的な材料の暴露データが蓄積され、必要な地域間の相関関係が明らかにされる必要がある。

一方、本来、促進耐候試験機は屋外暴露との間に十分な相関関係があり、促進試験による結果から屋外暴露での寿命予測ができるべきものであるが、前述のように、現状では満足できる状態ではない。しかしながら、対象材料や特性を特定すれば、適用できるケースもあり、分光分布、

試料温度、水分条件等を選択した試験機及び試験法の開発によって、より高い相関性が得られることが期待される。

年月単位或いは全天日射量等光量単位で暴露期間を定義した従来の寿命予測に対し、光量及び熱を考慮した寿命予測法が紹介されている。小池・田中モデル<sup>5)</sup>では、光熱同時作用時の劣化を変数として材料の温度、紫外域照度及び暴露時間よりなる劣化を表わす式を導き、劣化環境一定の微小時間内の特性変化を式から計算し、試験開始から終了までの多数微小時間間隔内での特性

$$\ln y_0/y = f_h + f_{t,h} = A \exp(-B_h/T) t + D \exp(-B_{t,h}/T) (I t)^a$$

$y_0$  ; 初期特性  $y$  ; 特性  $f_h$  ; 熱劣化関数  $f_{t,h}$  ; 光付加劣化関数  $A, B_h$  ; 熱劣化試験により決定される材料定数  $D, B_{t,h}, a$  ; 光熱劣化試験より決定される材料定数  $t$  ; 暴露時間  $I$  ; 紫外線強度  $T$  ; 試験温度

変化率を掛け合せていけば、時間経過に伴う特性変化が予測できる。渡辺<sup>6)</sup>は劣化環境を定量化する方法として、等価日射量 (ESE) を提案し、ESEと変退色及び伸び保持率との関係は、屋外暴露の場所、季節、期間に係わることなく、一連の曲線上にプロットされることを明らかに

$$ESE = \sum \{K(T) \times I \times \Delta t\}$$

$$K(T) = \exp(\Delta E/RT) / \exp(\Delta E/RT_0)$$

$I$  ; 全天日射量 ( $W/m^2$ )  $\Delta t$  ; 時間 (sec)  $\Delta E$  ; 光劣化の活性化エネルギー

$R$  ; 気体定数  $T$  ; 試料温度 ( $^{\circ}K$ )  $T_0$  ; 基準温度  $336^{\circ}K$  (BPT  $63^{\circ}C$ )

した。ESEを用い、その場の劣化環境を評価するためには、最低1年間の環境測定が必要であるが、気象台が公表している月単位の気象統計値をもとに、ESE算出に必要な特定の方位、角度における屋外暴露状態での試料の受ける日射量、温度の時間変化を求め、これに曇りの因子を加味してESEを算出する手法<sup>7)</sup>を紹介し、実測値に対し約10%程度の精度でESEを評価できるとしている。

これら予測技術は、化学反応速度論によるアレニウス式を光化学反応に拡張して、光と熱、時間を説明変数として、変退色、比較的薄い試料の伸び保持率等の変化をかなり良く予測しているが、厚みのある板の力学的性質等適用範囲の拡大、水分等その他劣化因子の取扱い等、今後の課題も残されている。

他方、炭素繊維複合材料等新素材の中には、高耐候性で初期劣化を変化曲線として捉えるのも困難な材料もある。これら材料の耐候性は、既知の技術情報の蓄積から大まかな推測をした上で使用を始めることになろう。このような高耐候性で未知な材料に対し、使用と併行して暴露試験を行い、現われてきた変化を捉えて余命を予測して行く余命予測システムの構築を考えて見る必



要がある。

図4、図5のABSのデータを用いて、中間段階においてその時点までのデータから回帰式を求め、それによって余命予測を試みてみると、図6のようになる。

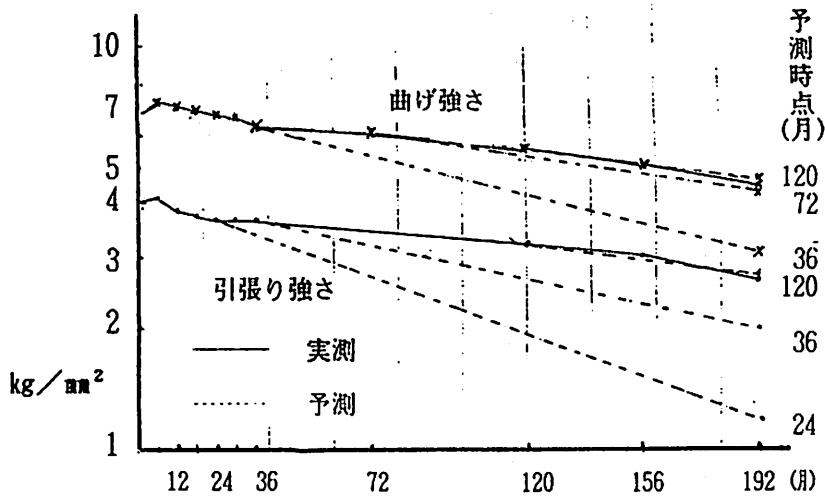


図6 ABSの余命予測

24か月乃至36か月の時点での予測では、点線で示すように実線で示す実測値とかなり差があるが、72か月（6年）以降の時点では、0.86から0.98の高い決定係数で指数曲線に当てはまり、実測値と予測値の偏差は5%程度以内に収まり、6年間のデータから16年の変化を予測できるようになる。

ここでは、時間（月、年）に対する特性の変化で扱ったが、時間のかわりに全天日射量、紫外域放射照度など放射エネルギー或いはそれに熱効果を加味した前述の等価日射量（ESE）の値を用いることによって、場所、季節、時間等による差異を普遍化できるだろう。

日射量、気温の異なる地域間の耐候性を共通のスケールで評価するには、照合試料、標準試料を用いる。照合試料は試験する試料と同種の試料で耐候性特性が既知のもので、限度見本等としても用いられる。

標準試料としては、変退色の評価ランク付けに用いられるブルースケール、JIS K 7200 耐光（候）試験機の照射エネルギー校正用標準試料片等がある。

後者は、トランスビニリデン基を導入したポリエチレンフィルムで、光源に照射すると光酸化反応によって、カルボニル基が生成する。放射露光量とカルボニル量は比例するので、カルボニル量によって照射エネルギーを校正する。

この標準試料フィルムを供試試料（PP）と同時に気象因子の違う各地の暴露場所に屋外暴露し、

PPの光沢度の保持率と、標準フィルムの積算カルボニル量とをプロットすると図7<sup>9)</sup>のように、各地のデータがほぼ同一曲線上にプロットされる。標準試料のカルボニル量を共通のパラメータとして、地域差が明確にされ、異なる地域での耐候性を予測することができる。この標準試料が適用できるケースは、樹脂、特性によって適否があり、その区分も明らかにされていないのが現状である。しかし、この種の標準試料の活用により耐候性評価水準の向上が期待できるので、今後、分光吸光特性、劣化反応とその活性化エネルギー等を考慮した各種の標準試料の開発が望まれる。

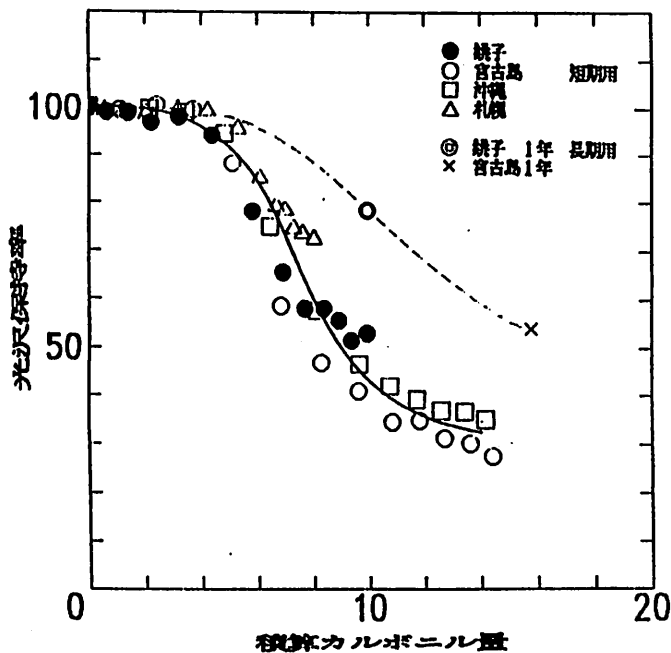


図7 PPの光沢と積算カルボニル量の関係

## 8. おわりに

- ① 地球環境、資源エネルギー対策に積極的に貢献するため、分解性プラスチックの評価技術の確立等のはか、物質のライフ・サイクル分析に情報を提供する立場から、従来、耐用限度までを対象としていたのを、使用後の物質材料の大気自然条件下におけるぜい化の進捗や、物質の質的、量的変化等を明らかにするのも、耐候性の重要な役割となろう。
- ② 寿命予測、余命予測（予知）等各予測技術を評価し、実用化可能なものから、予測予知システムの構築を計る。同時に、耐候性用の各種標準物質を開発・体系化する。
- ③ 今日まで、色、光沢など外観性能の評価が中心であったが、今後は力学的性質の評価等、複雑、困難な課題に取り組む時期にきた。そのためには、負荷暴露試験や他の試験との組み

合せ複合試験が注目されるだろう。

- ④ 高分子の耐候性評価試験方法の国際規格が、大幅な見直しを経て改正、整備され、データの質的向上が期待できる。次の5年見直しまでに、不備な点を抽出し対応を検討する必要があるが、試験評価方法の整備を機に、耐候性に関するデータバンクの構築作業を始めるべきである。

#### 参考文献

- 1) 吉川、代田ら 繊維高分子材料研究所研究報告 No.114 65(1977)
- 2) 山口 ウェザリング技術研究成果発表会資料 (JWTC)74(1988)
- 3) 代田ら 複合系新素材の標準化に関する調査研究報告 (JHPC) (平成元年度)
- 4) 代田ら 同上 (平成3年度)
- 5) 小池、田中 日本建築学会論文報告集 第294号 13 (1980)
- 6) 渡辺(幸) 日産技報 16(1980)
- 7) 渡辺(幸) ウェザリング技術研究発表会テキスト (JWTC)33(1990)
- 8) 日本ウェザリングテストセンター 「新発電システムの標準化に関する調査研究」報告書 平 6. 3