

# 高分子材料の耐候性試験・評価におけるリファレンス試料の活用

当財団○高根由充・元物質研 渡辺寧

## 1.はじめに

高分子製品材料の耐候性は樹脂の種類・グレード、安定剤の種類や量によって異なり、屋外暴露試験と人工光源暴露試験との相関関係や暴露地域間の相関について普遍的な関係を求めることは非常に困難である。このような状況から耐候性能が既知の材料をリファレンス試料（参照材）として使用することは試験対象材の耐候性を検討する上で実際的な手段であり、再現性を確保する手段としても有効である。今回はリファレンス試料の使用法として屋外暴露での地域差、屋外暴露と人工光源暴露の相関性、さらには人工光源暴露試験機の管理校正に使用している例を述べる。

## 2.試料

リファレンスになり得る試料として様々な種類のプラスチックを候補として検討しているが<sup>1)</sup>、今回はその中からポリエチレンとポリカーボネートを紹介する。

ポリエチレンは JIS K 7200 に規定されているフィルムで分子鎖中にトランス型ビニレン基（波数  $965\text{cm}^{-1}$ ）を含み、 $965\text{cm}^{-1}$  と  $2030\text{cm}^{-1}$  の吸光度比が 1.0 から 1.3、メルトフローレートは 10 分間当たり 0.2 から 0.4 g、密度が  $950\sim 965\text{kg/m}^3$  の高密度ポリエチレンである。分子鎖中に二重結合を含んでいるので酸化反応が容易に起こりカルボニル基が生成する。

ポリカーボネートは耐候安定剤を含まない厚さ 0.2mm のフィルムで、紫外線照射により容易にフリース転移を起こし黄変する。又、300nm 以下の紫外線が照射されると大きな変化をすることが知られており<sup>3)</sup>、太陽光にない光が人工光源暴露に存在する場合のチェック用としても使用できる<sup>4)</sup>。

## 3.暴露後の変化の測定

(1)ポリエチレン 暴露後の赤外吸収スペクトルを  $2200\text{cm}^{-1}$  から  $1600\text{cm}^{-1}$  の範囲で測定し、 $1715\text{cm}^{-1}$  付近のカルボニル基及び  $2020\text{cm}^{-1}$  付近のメチレン基の吸光度を求め、次式によってカルボニルインデックスを計算する。

$$CI = A_{1715} / A_{2020} \dots\dots (1)$$

ここに、CI=カルボニルインデックス

$A_{1715}$ = $1715\text{cm}^{-1}$  付近の吸光度

$A_{2020}$ = $2020\text{cm}^{-1}$  付近の吸光度

(2)ポリカーボネート 暴露前と暴露後の紫外可視吸収スペクトルを 700nm から 200nm の範囲で測定し、290nm での吸光度を求め、次式によって吸光度差を求めた。

$$A_{290}=A_1-A_0 \quad \dots\dots (2)$$

ここで、 $A_{290}$ =吸光度差

$A_0$ =暴露前の 290nm の吸光度

$A_1$ =暴露後の 290nm の吸光度

#### 4.屋外暴露試験

札幌、銚子及び宮古島においてフィルムを1か月間暴露し毎月新しいフィルムと交換した。暴露角度はそれぞれ45度、30度、20度である。

図1に月毎のポリエチレンのカルボニルインデックスの値を、図2にポリカーボネートの吸光度差を示す。両者とも季節による変化傾向は同じであるがポリエチレンは低緯度地域のほうが変化が大きいのにに対し、ポリカーボネートは札幌の値が宮古島より変化が大きい月があるなど地域差がそれほど明瞭ではない。

これら毎月の値を累積した結果を図3及び図4に示す。ポリエチレンの場合は3か所の違いが顕著に現れている。ポリカーボネートの場合は札幌と銚子の違いが少ない。

図5から図8にそれぞれの変化と気候因子との相関を示す。ポリエチレンの場合は紫外線量よりも温度に大きく相関し、ポリカーボネートは反対に紫外線量に相関が高いのが分かる。

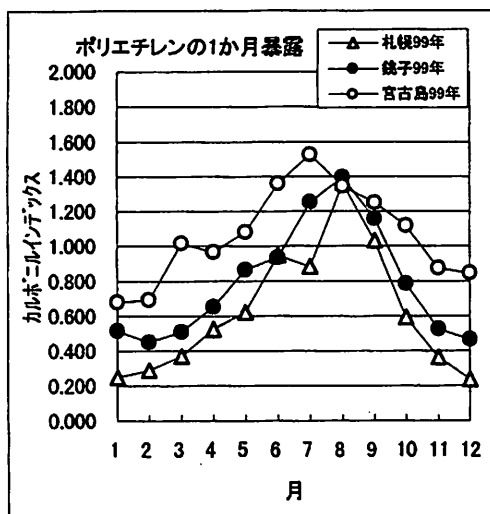


図1 ポリエチレンの1か月暴露

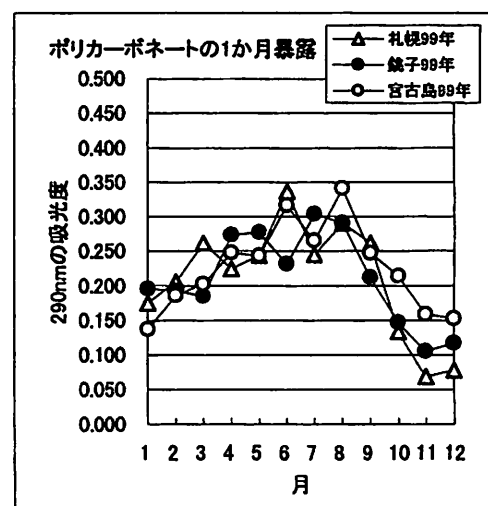


図2 ポリカーボネートの1か月暴露

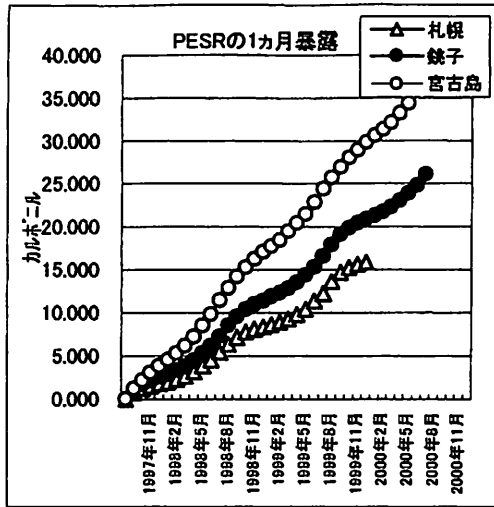


図3 カルボニルインデックスの累積値

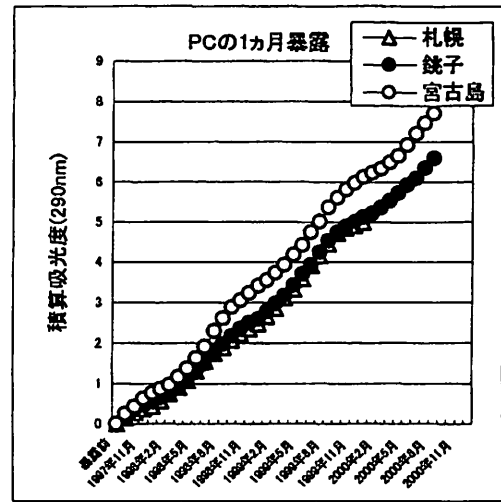


図4 ポリカーボネートの吸光度差の累積値

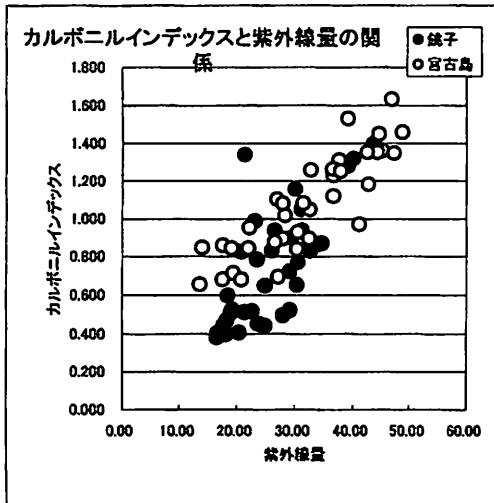


図5 カルボニルインデックスと紫外線量の関係

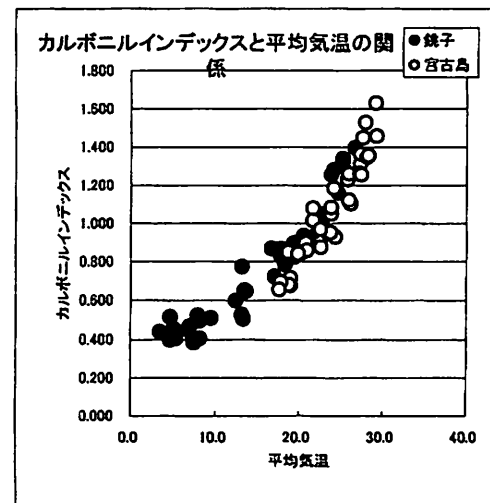


図6 カルボニルインデックスと気温の関係

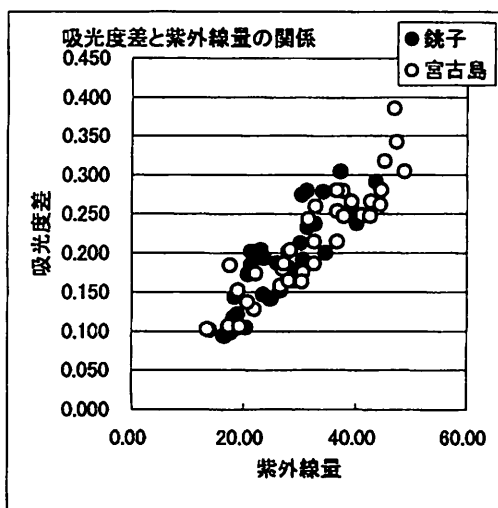


図7 ポリカーボネートの吸光度差と紫外線量の関係

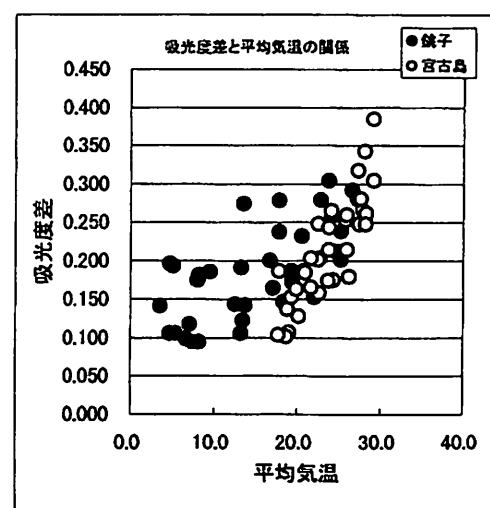


図8 ポリカーボネートの吸光度差と気温の関係

## 5.人工光源暴露試験

光源としてキセノンとサンシャインを用いた。それぞれの試験条件は JIS K 7350 に準拠した。図 9 と図 10 に試験結果を示す。各フィルムとも照射時間に対して直線関係があり紫外線と温度が組み合わされた環境での劣化に及ぼす影響度の指標として採用することができる。

サンシャインのフィルターの違いによる吸光度の変化はどちらのフィルムもタイプ I フィルター（立ち上がり波長 255nm）の方が促進性を増している。図 11 にポリカーボネートの人工光源暴露での吸光度の変化を示す。サンシャインのフィルターが異なると屋外と異なった変化をしていることが分かる。300nm 以下の紫外線を吸収して大きく変化する材料には短波長紫外線を透過するタイプ I フィルターを使用することは問題がある。（我が国ではタイプ I フィルターが一般的に使用されているのが現状である。）

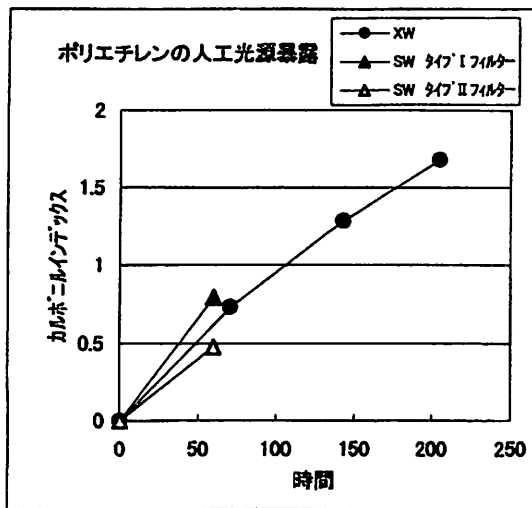


図9 ポリエチレンの人工光源暴露

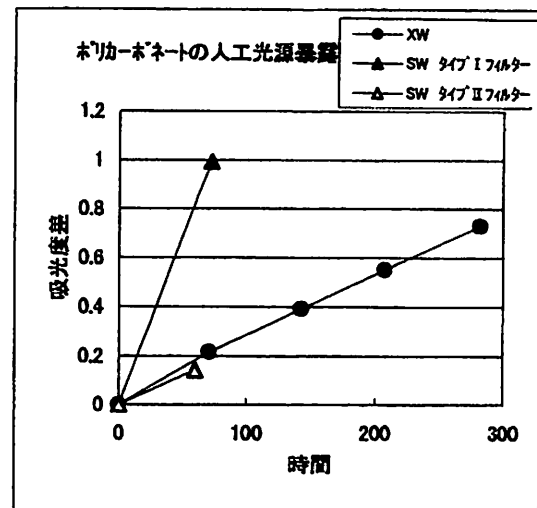


図10 ポリカーボネートの人工光源暴露

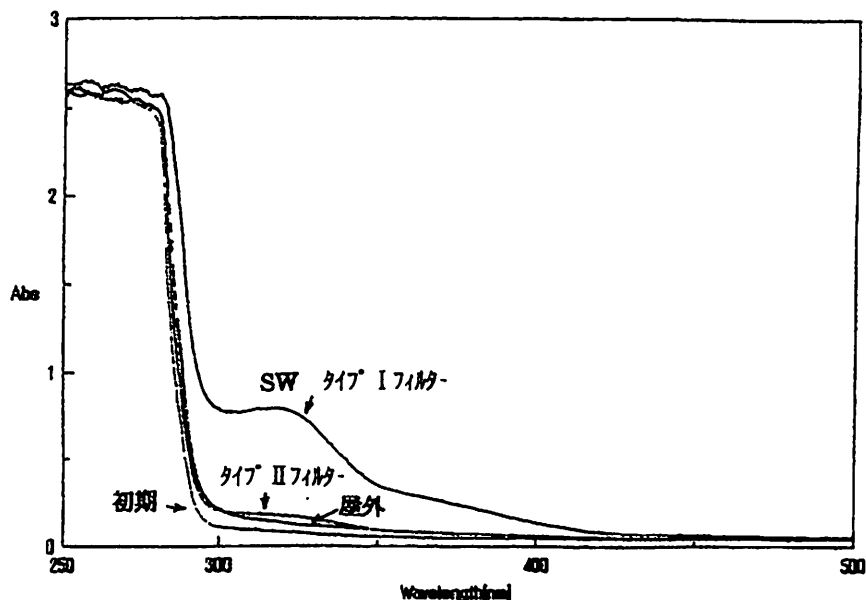


図 11 フィルターの違いによるポリカーボネートの吸光度の変化

## 6.地域差

上記の屋外暴露試験の結果からリファレンスフィルムの吸光度の変化から各地の気候条件が劣化に及ぼす影響度の大きさを比較した。

ポリエチレンのカルボニルインデックス及びポリカーボネートの吸光度差の累積値が各地で同じ値になるまでの期間を比較すると表1のようになる。これらの値はそれぞれの材料の変化に及ぼす気候条件の影響を反映しており地域差を定量的に表したものと考えることができる。

表1 銚子と宮古島の比較

試料	1年間の累積値 (98,99年の平均)		
	銚子	宮古島	比率 (宮古島/銚子)
ポリエチレン	9.140	12.958	1.42
ポリカーボネート	2.292	2.685	1.17

## 7.屋外暴露と人工光源暴露との相関

リファレンスフィルムの変化が屋外と人工光源暴露で同じ変化をしていることから、暴露された環境の劣化に及ぼす影響度の違いを上記の地域差と同様に比較することが可能である。この場合、ポリエチレンについては光酸化反応での比較、ポリカーボネートについては光フリース転移という限定された反応についての相関であるが、多くの材料の屋外での劣化形態が光酸化反応か、光が分子の結合を直接分解する反応であり、光フリース転移は分解とは異なるがこの二つのフィルムによる相関性のデータは他の多くの材料の参考になるはずである。表2に屋外暴露と人工光源暴露でのリファレンスフィルムの吸光度の累積値が同じになる時間を示す。

表2 屋外暴露と人工光源暴露の比較 (屋外暴露1年に相当する時間)

試料	キセノン		サンシャイン			
			タイプ I フィルタ-		タイプ II フィルタ-	
	銚子	宮古島	銚子	宮古島	銚子	宮古島
ポリエチレン	1060	1500	690	970	1140	1620
ポリカーボネート	880	1030	-	-	960	1120

これらのリファレンスフィルムの値は屋外暴露と人工光源暴露を結びつける共通の尺度になり得る。図12にポリプロピレンの光沢度の経時変化を、図13にカルボニルインデックスとポリプロピレンの光沢度の相関を示す。カルボニルインデックスの値によって屋外暴露と人工光源暴露の結果を同じ尺度で表すことができる。

プラスチック材料の劣化形態は一つの反応系で進行するだけではなく、複数の反応形態が同時に進行する複雑な形態を示すものが多いため、カルボニルインデックスの値がすべての反応速度の尺度にはならないが屋外暴露と人工光源暴露の共通の尺度としての妥当性

を示すものである。

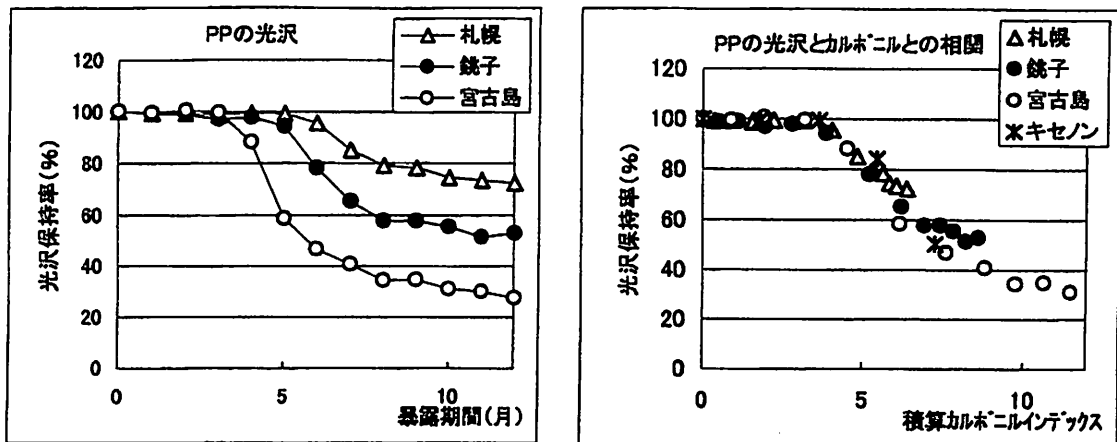


図12 ポリプロピレンの屋外暴露による光沢度の変化 図13 光沢度の変化とカルボニルインデックスの関係

### 8.人工光源暴露試験の管理校正

人工光源暴露装置を使用して試験をする場合の大きな問題の一つは再現性である。この場合の再現性とは同じ装置で繰り返し同じ試験を行った場合と、異なる装置で同じ試験をした時に同じ結果が得られるという両方の意味がある。再現性を得るためには試験装置を毎回同じ条件で運転しなければならないが、耐候性試験機の場合はランプやフィルターの特性が経時変化するため、紫外線照度や温度を一定に保つ努力をしても厳密に言えば常に同じ状態で運転するのは不可能と言って良い。現時点で装置を常に一定状態で運転することが困難であれば次善の策として再現性を確保する手段がリファレンス試料の活用である。紫外線量やブラックパネル温度の指標とともにリファレンス試料の特性値を用いることで試験装置の持つ根本的な欠点を補うことができる。

ポリエチレンフィルムはもともと人工光源暴露装置の光量を校正する目的で使用されていた。しかし、装置内に紫外線照度計が内蔵されるようになり、又、温度の影響を受けることから紫外線量の校正用としては使用されなくなっていたが、温度の影響を受けるということを利用して紫外線と温度の相互作用を利用したパラメータとしたのが今回紹介した方法である。したがって、これを利用して人工光源暴露装置の暴露環境をモニターし、記録しておけば試験の再現性を得るためのデータとなる。従来、試験の再現性を考える場合、行った試験の時間又は紫外線量を比較して考えていたが、ポリオレフィン系の材料のように紫外線量だけではなく温度が重要なファクターである材料についてはポリエチレンフィルムのカルボニルインデックスを一つの目安に考えることができる。又、紫外線量と高い相関がある材料に関しては照度計のデータとともにポリカーボネートの値を目安に試験の再現性を検討できよう。

現在、当財団ではリファレンス試料を利用して各種人工光源暴露試験装置の管理をしている。表3と表4に各種試験装置の繰り返し精度についてデータを取っている例を紹介す

る。リファレンス試料を利用して定期的にチェックしておけば試験条件や装置に異常があった場合の対処が可能になる。

当財団の試験機は温度調節されている部屋に設置されているが、温度調節されていない部屋に設置した場合は運転時期によるバラツキが大きく、再現性を得ることがますます困難になるためリファレンス試料の活用が必要である。

表3 試験機による違い

機種 (サンシャイン)	カルボニルインデックス (60時間当たり)	標準偏差
イ	0.795	0.052
ロ	0.870	0.054
ハ	0.781	0.030
ニ	0.731	0.044

表4 運転時期による違い

機種 (サンシャイン)	1回目		2回目	
	カルボニルインデックス (60時間当たり)	標準偏差	カルボニルインデックス (60時間当たり)	標準偏差
イ	0.795	0.052	0.807	0.084
ニ	0.731	0.044	0.770	0.045

## 9.まとめ

リファレンス試料を利用することの利点として次の点を上げることができる。

- (1) 暴露場所の気候が劣化に及ぼす作用を定量的に表すことができ、暴露場所が違うデータや暴露開始時期の違うデータが比較可能になる。
- (2) 屋外暴露試験と人工光源暴露の相関の目安となる。
- (3) 人工光源暴露試験の再現性を確保する手段となる。

屋外での劣化の形態の多くは光酸化反応か光による分解反応であるが加水分解や水分が触媒作用をする劣化形態も考えられる。今回紹介した試料はどちらも水分の影響が少ない試料であるが、プラスチック材料の屋外での主要な劣化因子の一つである水分の影響を表すことのできるリファレンス試料の開発が望まれる。

リファレンス試料を用いた評価方法はあくまでも相対的な評価方法であるが、劣化因子の作用を定量的に評価する方法が確立されていない現時点では耐候性試験の問題点を補完する意味としてリファレンス試料は重要である。

## 参考文献

- 1) 「新発電システムの耐候性の標準化に関する調査研究」 JWTC 平成3年度～
- 2) 「過酷環境下における高分子製品の性能評価試験方法の標準化」 日本化学工業協会

平成 11 年度～

3) 村山三樹男、矢野彰一郎「プラスチックの耐光性に及ぼす照射波長の影響」製品科学  
研究所報告 1976

4) 峰松陽一「ポリカーボネートフィルムによる人工促進暴露装置の比較実験と問題点発  
掘」マテリアルライフ 8 [2] 1996