

窓枠用塩化ビニル樹脂の紫外線による性能変化 に関する実験的研究

○松本悠実*1 野口貴文*1 石橋亮*2 高田遼*2
高村正彦*3 長縄肇志*3 木村智*3

1. はじめに

塩化ビニル樹脂をはじめとする高分子材料は化学的・電氣的に安定であり、また断熱性に優れるなど利点が多く、特に近年では日本における窓枠への応用が期待されている。一方で熱や紫外線への耐久性が課題となっており、塩化ビニル樹脂を用いた窓枠が普及するためには耐久性を定量的に把握すること、適正な劣化防止剤を選定することが必要である。

そこで、本研究では添加剤の条件の異なる塩化ビニル試料に紫外線による促進劣化試験を行うことによって、その性能を評価することを目的とする。

2. 塩化ビニル樹脂の劣化メカニズム¹

高分子化合物は一般に空気中で日光にさらされる場合、自動酸化を起こして酸化する。また、塩化ビニル樹脂は脱塩酸しやすい物質であり、空気中では脱塩酸と同時に自動酸化が行われて劣化が進む。劣化の挙動として主に以下のようなものがある。

- 1) 酸化によってカルボニル基が発生し、さらにその2重結合の連結数が増えることによって黄色、赤着色へ色が変わる。
- 2) 脱塩酸により共役二重結合の連なったポリエンが生じ、褐色から黒褐色までも進む原因となる。
- 3) 脱塩酸と酸化に伴い分子主鎖の切断が生じ、引張強さ及び切断伸びが低下する。

3. 実験

3.1 実験概要

塩化ビニル樹脂は、熱や紫外線といった因子によって劣化が起こる。塩化ビニル樹脂の劣化において生じる反応は、紫外線の照射による分子の切断や架橋または光や熱により開始される酸化反応²である。それら反応は、塩化ビニル樹脂に配合される添加剤によって程度が異なるため、定量的な把握が困難である。そのため、複雑な劣化メカニズムを持つ塩化

ビニル樹脂の劣化において、支配的な因子である紫外線に着目して試験を行い、各物性の相関関係を分析した。

3.2 実験方法

促進劣化試験を行い、各物性(色・引張強度・衝撃強度)を測定し、根本的な化学的指標の変化との相関性について検討した。

3.3 試験体

本試験で用いる試験体は、窓枠用外装材に用いる塩化ビニル樹脂から作製したものである。塩化ビニル樹脂を基本とし、顔料(表面処理された酸化チタン)及び耐候助剤(ベンゾフェノン系 UVA)の成分比率の異なる4種類の試験体を用意した。成分表、試験体番号を表1に示す。

3.4 促進劣化試験

促進劣化試験としてメタルハライドランプ式耐候性試験機を使用する。概要は表2に示す。

表1 試験体成分表(重量部)

	配合No	①	②	③	④
		phr			
PVC	重合度1000	100	100	100	100
安定剤	Ca/Zn系	4	4	4	
	Pb系				4
強化剤	アクリル系強化剤	5	5	5	5
滑材	ポリエチレンワックス200	0.15	0.15	0.15	0.15
	エステル系内部滑剤	0.1	0.1	0.1	0.1
加工助剤	アクリル系加工助剤	1	1	1	1
充填剤	炭酸カルシウム	5	5	5	5
顔料	酸化チタン	5	5	7	7
耐候助剤	ベンゾフェノン系UVA		0.3	0.3	

表2 促進劣化試験の概要

光源	メタルハライドランプ
光学特性波長	295-450nm
紫外線照度	70-80 W/cm ²
有効照射面積	1200cm ² , 800×150mm
サイクル	照射: 50°C 50%RH 4h
	結露: 30°C 98%RH 4h
	休止: 50°C 50%RH 2h
促進劣化試験サイクル	200, 600, 1200, 2000hours

3.5 測定項目

(1) 色差測定

表面色は、分光測色計 CM-508d(株)ミノルタ製を用いて測定した。側色条件は、光源を D65、視野角を 2°、SCE 方式(正反射は除去して拡散反射成分のみ測定)、側色部の形状は直径 8mm の円形とした。耐候性試験による劣化面を、JIS K 5600-4-6 に基づき、CIELAB 色空間における暴露時間 t(h)における値と暴露時間 0(h)における値との差： $\Delta L^* (= L_t^* - L_0^*)$ 、 $\Delta a^* (= a_t^* - a_0^*)$ 、 $\Delta b^* (= b_t^* - b_0^*)$ と、 $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ を測定した。試料の 3 か所における測定値を平均した。

(2) 引張特性

JIS K 7162 に基づき、インストロン 5969 型万能材料試験機を使用して引張試験を行った。試験機の容量は 50kN、引張速度は 5mm/秒で行い、試験体はダンベル 1BA 型を用いた。加工は、厚さ 2mm の短冊を促進劣化した後に行った。

(3) 衝撃特性

JIS K 7111 に基づき、シャルピー衝撃試験を行った。80×12×2mm の短冊を促進劣化試験にかけた後、ノッチ等の加工を行いエッジワイズ衝撃試験によって試験を行った。

(4) 化学分析

ラマン分光試験により、促進劣化試験させた試験体の内部の分子構造を解析した。本研究では、劣化指標としてポリエチン(-C=C-、1512cm⁻¹)に着目し、各試験体についてポリエチンピーク強度を測定した。

4. 実験結果

4.1 色差測定結果

促進劣化試験による試験体の色変化に関わる測定値(Δa^* , Δb^* , ΔL^* , ΔE^*)の結果を図 1 に示す。

ΔE^* の結果より、試験体①②④において劣化 1200 時間経過後あたりからグラフが下降している。これは顔料によるチョーキング³の可能性を考えると出来る。しかし、試験体①と②は顔料の添加量が少ない。このような試験体でもチョーキングが現れた理由として、劣化表面における顔料の分散状態などが関係していると考えられる。また、試験体①②③においては $\Delta E^* = 4 \sim 6$ 付近で収束している。促進劣化 2000 時間後において、色が白色から変化していることが ΔE^* の値からもわかり、そしてその色の変化の方向は赤茶色であった。

4.2 引張試験結果

引張試験による結果(降伏点応力, 降伏点歪み, 弾性率, 破断歪み)を、それぞれ図 2 に示す。降伏点応力は上下の変化が見られたが、劣化時間との目立った相関は見られなかった。JIS A 5558 に

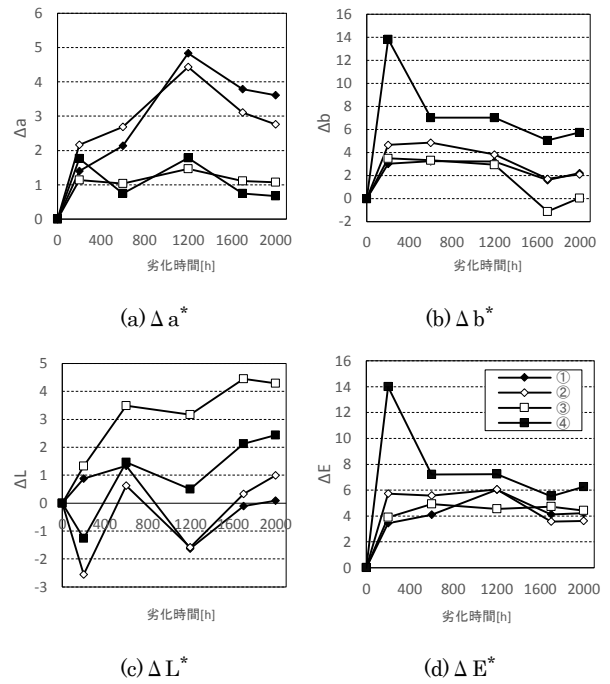


図 1 促進劣化試験による色変化

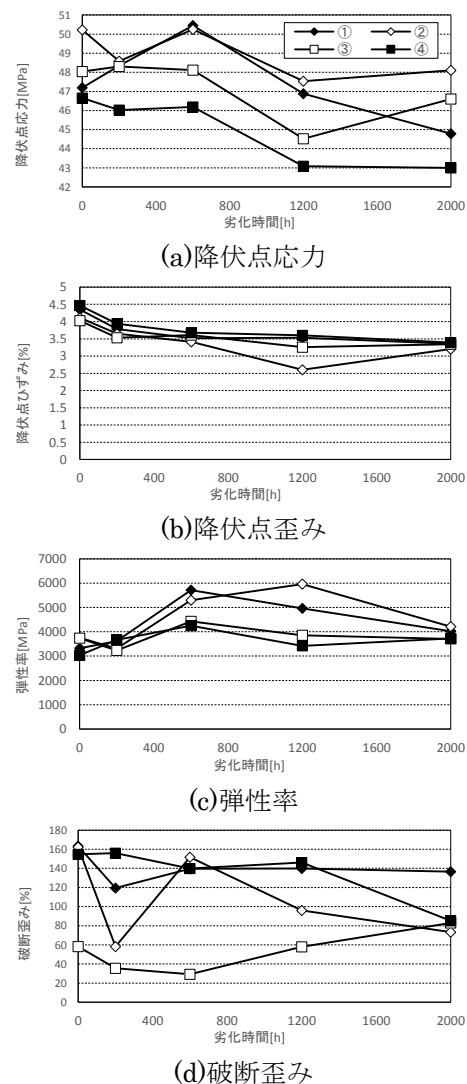


図 2 引張試験結果(平均値)

において、ポリ塩化ビニル製建具用形材の引張降伏応力は、**36.8MPa**以上の性能を示さなければならないとされている。今回、全ての試験体において2000時間劣化後も**36.8MPa**以上を示しているため、窓枠用建材として十分な性能を保っていると考えられる。降伏点歪みは劣化に伴って低下し、収束する傾向にあった。このことより、全ての試験体は劣化に伴い脆くなるということが出来る。弾性率と劣化時間に関しては、劣化600~1200時間までは全ての試験体において弾性率は増加し、その後2000時間にむけて低下して、4試験体がほぼ等しい値を示した。劣化に伴い、剛性は上がり弾性力がなくなる傾向にあることが示された。破断歪みに関しては、添加剤が多い試験体③の伸び能力が劣化初期から低い結果となった。

4.3 衝撃試験結果

シャルピー衝撃試験における結果を図3に示す。

劣化時間が増えるにつれて、シャルピー衝撃値が低下する傾向にあった。しかし、全ての試験体において衝撃値の低下の程度は緩やかであり、かつJIS A 5558で規格されている衝撃値**13.0kJ/m²**以上であることから、劣化をさせても十分な強度を保っていると考えられる。添加剤の配合で比較すると、顔料の添加量が多い試験体③と④における衝撃値が若干大きい値を示した。しかし、劣化に伴う衝撃値の低下の程度は4試験体において殆ど同じであった。

4.4 ラマン分光試験結果

ラマン分光試験によるポリエテンピーク強度の結果を、図4に試験体別に示す。また、劣化1200時間後における劣化表面のSEM像を図5に示す。

試験体②、④において、劣化200時間からポリエテンピークが検出され、600時間、1200時間と劣化時間が経過する毎にポリエテンピークが表面から深い位置に移動しているのが確認された。試験体①においては、劣化600時間からポリエテンピークが検出され、1200時間においてポリエテンピークの移動と強度が大きくなった。試験体③は、劣化1200時間において初めてポリエテンピークが検出された。いずれの試験体においても、劣化時間が経過するとポリエテンピークは劣化表面から深い位置に移動し、そして2000時間において検出されなくなった。2000時間においてポリエテンピークが検出されなかったことについては、次の理由が考えられる。ポリエテンの劣化メカニズムは、紫外線の照射によって脱塩素が起これ、そして表層にポリエテンが生成されることによる⁴。しかし、紫外線が照射され続け脱塩素が進むと同時に、表面では紫外線によりポリエテンが破壊される現象が起きる。今回、2000時間という長い時間紫外線を当て続けたため、ポリエテンが検出された深い位置まで紫外線が届き、そしてポリエテンが破壊されたと考え

られる。

ポリエテンピークと添加剤の関係については、試験体③に顕著な結果がでた。試験体③は顔料7phr、耐

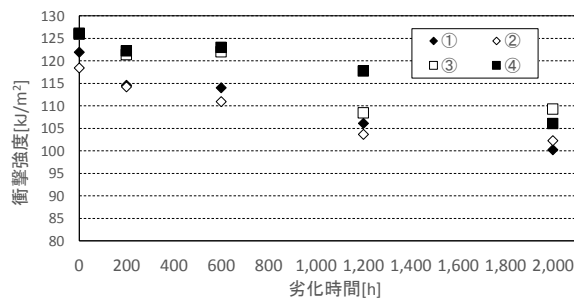
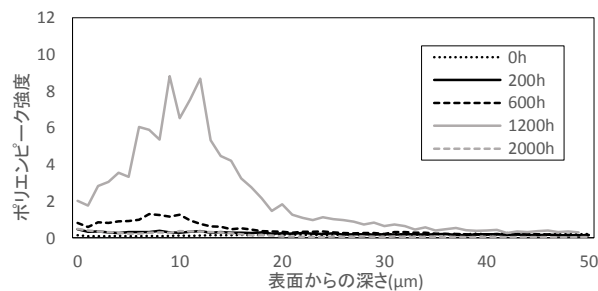
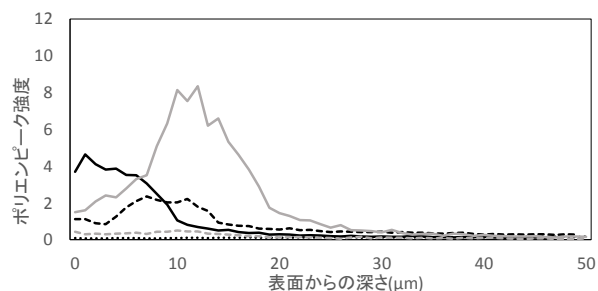


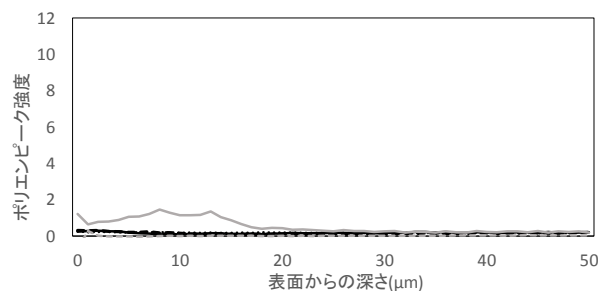
図3 衝撃強度



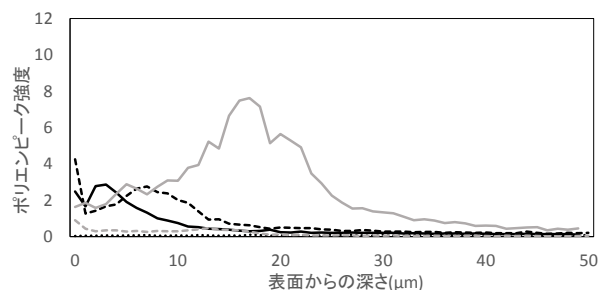
(a)試験体①



(b)試験体②

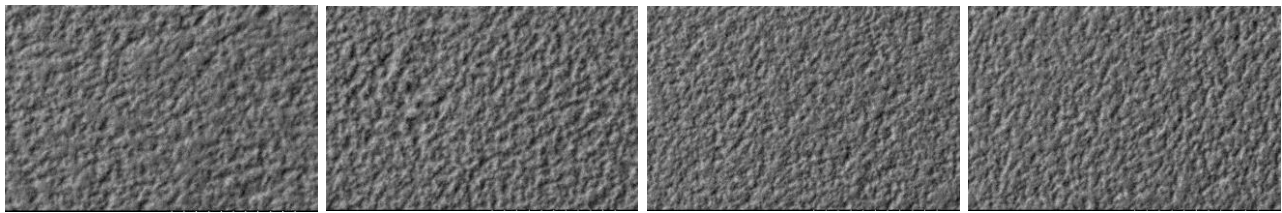


(c)試験体③



(d)試験体④

図4 ポリエテンピーク強度



(a)試験体①

(b)試験体②

(c)試験体③

(d)試験体④

図5 劣化1200時間におけるSEM像(500倍)

候助剤が 0.3phr と他の試験体より添加剤の量が多い。今回、試験体③のポリエンピークの検出が他の試験体より遅くピークも小さかったのは、この添加剤の量が影響していると考えられる。

劣化深さは、試験体④が一番深く、次いで①、②③の順番であった。また、1200時間において劣化深さは一番深くなり、2000時間においても深い部分でピークが検出されないことより、全体の傾向として紫外線の到達する深さには限度があると予想することができる。

5. 物性値とポリエンピークの関係

5.1 色差とポリエンピークの関係

図4のポリエンピーク強度と図1に示した色変化の結果を比べると、ポリエンピークの検出が小さい試験体③の色変化は比較的小さな結果となっている。色変化における Δa^* は、数値が大きくなるほど赤色を示し、 Δb^* は数値が大きくなるほど黄色を示す。図1(c)の Δa^* のグラフより、試験体①②は試験体③④より赤色への変化が大きい。ポリエンは、褐色から黒褐色になる原因とされていることを踏まえると、試験体①②はポリエンピーク強度が強く検出されているので、表面におけるポリエンの現象は色変化に密接な関係があるといえる。ポリエンはその連続長さにより褐色、黒色へと変化するので、試験体①②ではより長い二重結合が形成されていると考えられる。試験体③の色変化は小さいが、 ΔL の変化は大きく、紫外線吸収剤が最表面の保護にはあまり効果的ではないことを示している。4.4に記した通り、ポリエンは顔料の差によって検出される強度が大きく異なるため、顔料・ポリエン・色差には密接な関係があり、添加剤の比率を変えつつ実験を重ねることが求められる。

5.2 引張・衝撃特性とポリエンピークの関係

試験体③は他の試験体に比べポリエンピークの検出が少ない。試験体③は酸化チタンの他に耐候助剤(紫外線吸収剤)が添加されているので、二重結合

が抑制されている。しかし、図2の引張特性において、降伏点応力・弾性率・破断歪みは他の試験体と比べて低い値を示している。特に破断歪みの結果に顕著に現れている。他の試験体と比べて初期の伸びも小さいことから、これは充填材、顔料が多く、耐候助剤との組み合わせで混練等に影響したのではないかと考えられる。酸化チタンは非常に微粒子で、過剰でない範囲では一般的に衝撃強度は向上する。衝撃強度が初期から高いのはこのためであり、試験体③にその傾向が出ている。

衝撃強度、引張伸びはポリエンピークの存在のみでなく、残留歪みの影響も受ける。引張、衝撃試験ともに結果にばらつきが見られるため、定量的に判断することが難しいが、図4より、劣化が表面に留まっていることより、耐候性に十分な配慮があれば長期に安定であると考えられる。

6. まとめ

添加剤の条件の異なる塩化ビニル樹脂試験体に紫外線による促進劣化試験を行った。本実験に用いた配合の試験体の強度は、2000時間劣化させても窓枠用材料として十分な値を示していると考えられる。添加剤の量を増加することにより変色の抑制が期待できるが、組み合わせや量の違いによって効果には違いがある。従って、添加剤の比率を変えつつ実験を積み重ねることが求められる。

[参考文献]

- ¹ 松田種光：ポリ塩化ビニルおよびポリエチレンの劣化, 高分子 11(6), 455-459, 1962
- ² 沖慶雄：プラスチック材料の劣化, 金属表面技術, 24(4), 229-238, 1973-04
- ³ 吉川克爾：最近の酸化チタンの展望, 色材協会誌 50(8), 444-451, 1977-08
- ⁴ 古谷正之：プラスチック材料講座 14 塩化ビニル樹脂, 1961

※¹ 東京大学大学院工学系研究科

※² YKK AP 株式会社

※³ 塩ビ工業・環境協会