

窓枠用塩化ビニル樹脂の性能評価に関する屋外曝露(1年間) 試験と促進劣化試験との比較

○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屋外曝露試験を行い、その性能を評価することとする。また、同試料に紫外線による促進劣化試験を行うことによって、屋外曝露試験との比較・検討を行い、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气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、空气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、赤着色へ色に変化する。
- 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において、支配的な因子である紫外線に着目し、紫外線強さが異なる地域において屋外曝露試験および促進劣化試験を行い、各物性の相関関係を分析した。また、屋外曝露試験と促進劣化試験の関係性について検討を行なった。

3.2 実験方法

屋外曝露試験および促進劣化試験を行い、それぞれの試験において根本的な化学的な指標の変化を測定した。また、色差の測定を行い、化学的变化との相関性について検討した。

表1 屋外曝露試験概要

曝露地	東京 (東京大学工学部1号館 屋上)	宮古島 (ウエザリングテストセンター 宮古島曝露試験場)
期間	2015年6月～	
試験体	表3に順ずる	



図1 曝露外観写真(左：東京、右：宮古島)

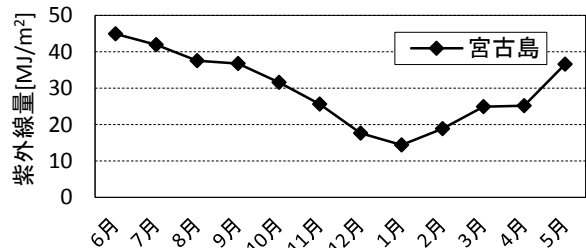


図2 曝露1年間における紫外線量の推移

Comparison with the accelerated deterioration test and outdoor exposure test (1year) for performance change of the window frame for the polyvinyl chloride

MATSUMOTO Yumi*¹, NOGUCHI Takafumi*¹, ISHIBASHI Akira*², TAKATA Ryo*²,
TAKAMYRA Masahiko*³, NAGANAWA Tadashi*³, KIMURA Satoshi*³

(1) 屋外曝露試験

自然環境下で紫外線を受けることによって生じる塩化ビニル樹脂の物性変化を検討するため、紫外線強さが異なる2つの地域（東京および宮古島）において屋外曝露試験を行った。屋外曝露試験の概要を表1に、曝露外観を図1に示す。また、曝露1年間における紫外線（UV-A）の推移を図2に示す。

(2) 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した。試験概要を表2に示す。

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、安定剤（Ca/Zn系、Pb系）および耐候助剤（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。成分表および試験体番号を表3に示す。

3.4 測定項目

(1) 化学分析

ラマン分光試験により、屋外曝露試験および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（-C=C-、1512cm⁻¹）に着目し、各試験体についてポリエピーク強度を測定した。また、走査型電子顕微鏡により劣化表面の観察を行なった。

(2) 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。屋外曝露試験体においては、純水で汚れを洗い流してから測定を行った。測定箇所は試験体中央部とした。

4. 実験結果

4.1 化学分析結果

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℃ 50%RH 4h 結露：30℃ 98%RH 4h 休止：50℃ 50%RH 2h
促進劣化試験サイクル	0~1200hours

屋外曝露試験および促進劣化試験におけるポリエピーク強度の結果を図3、劣化前と劣化後の試験体表面のSEM像を図4に示す。

屋外曝露試験では、どの試験体においても曝露1年間におけるポリエピーク強度は劣化前の状態と

表3 試験体成分表（重量部）

	配合No	①	②	③	④
		p/hr			
PVC	重合度1000	100	100	100	100
安定剤	Ca/Zn系	4.0	4.0		
	Pb系			4.0	4.0
強化剤	アクリル系強化剤	5.0	5.0	5.0	5.0
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	1.0	1.0	1.0	1.0
充填剤	炭酸カルシウム	5.0	5.0	5.0	5.0
顔料	酸化チタン	7.0	7.0	7.0	7.0
耐候助剤	ベンゾフェノン系UVA	0.3		0.3	

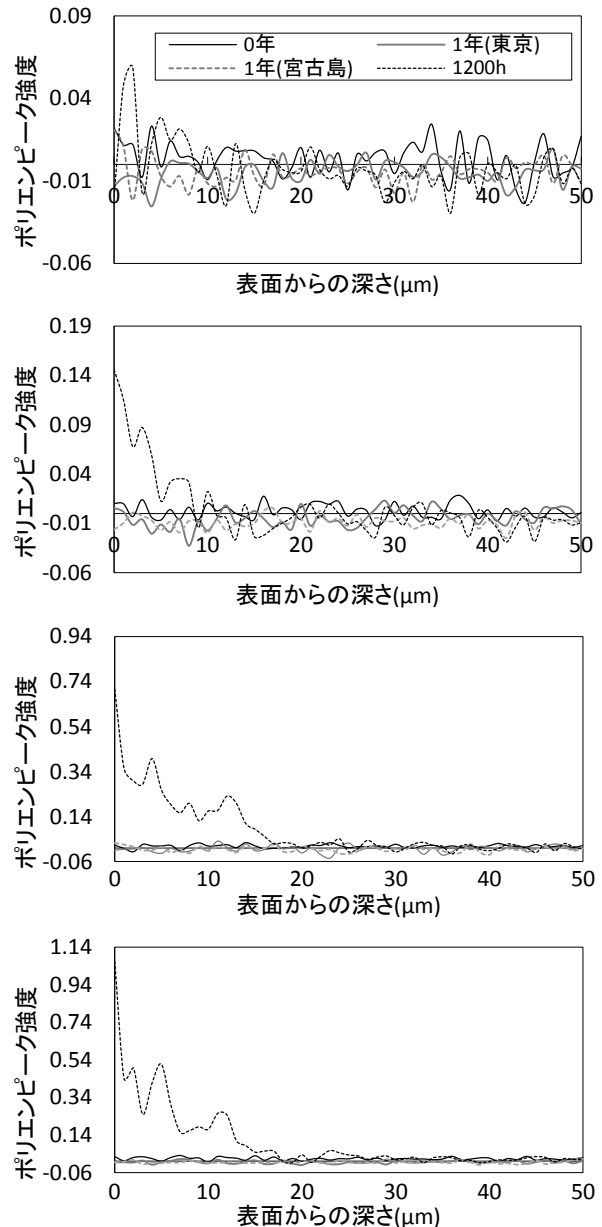
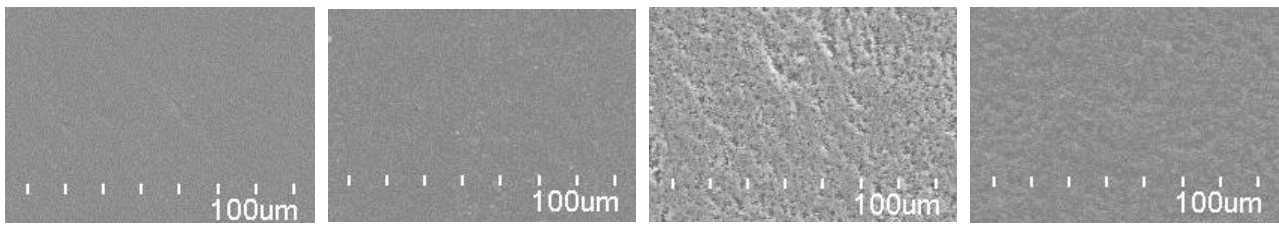
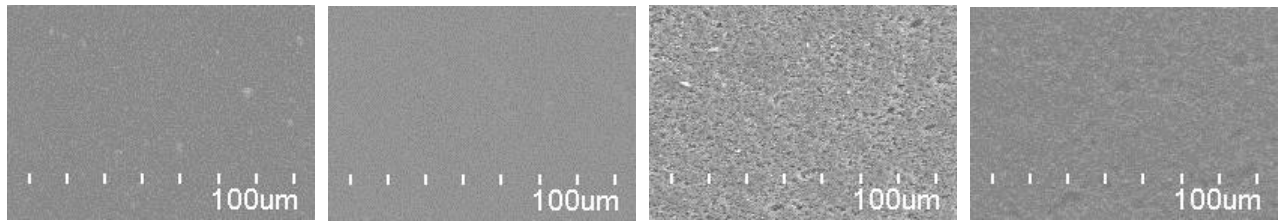


図3 ポリエピーク強度 (上から試験体①、②、③、④)



(a) 試験体①



(b) 試験体③

図4 SEM像(左から劣化前、曝露1年後(東京)、曝露1年後(宮古島)、促進劣化後)

同様に小さい。このことから、1年間の屋外曝露を行なっても、ポリエンは形成されないと考えられる。また、曝露地域による差および成分による違いは殆ど見られなかった。

促進劣化試験では、試験体①および試験体②でポリエンピーク強度が小さい結果となった。試験体①および試験体②は安定剤にCa/Zn系を用いていることから、安定剤の違いがポリエンの生成に関わっていると考えられる。また、安定剤がそれぞれ等しい試験体①と②、試験体③と④を比較した結果、耐候助剤を含まない試験体②および試験体④のポリエンピーク強度が大きくなった。従って、耐候助剤もポリエンの生成に大きく関わっていることが分かる。今回の結果より、Ca/Zn系安定剤はPb系安定剤と同等以上の性能が可能であると言える。

図4の試験体表面のSEM像に着目すると、劣化前より劣化後において凹凸が増えていることが分かる。特に宮古島で曝露を行なった試験体において凹凸が顕著に観察された。

4.2 色差測定結果

屋外曝露試験における色差結果を図5に、促進劣化試験における色差結果を図6に示す。図5の宮古島における結果は、曝露1年後の測定結果のみ示す。

屋外曝露試験(1年)では、配合の違いによる色差は殆ど見られなかった。しかし、1年曝露において ΔE^* の値が東京で4前後、宮古島で2前後と、東京における色差の方が大きい結果となった。曝露後の試験体を目視で観察した結果、東京で曝露を行なった試験体が少し黒ずんでいた。これは、 ΔL^* が負の方向に大きく変化していることから見て取れ、屋外曝露(1年)の ΔE^* の変化では、 ΔL^* が支配的な変化であったと判断できる。また、 Δa^* 、 ΔL^* も東京で曝露した試験体の方が宮古島で曝露した試験体より色差が大きい結果となった。

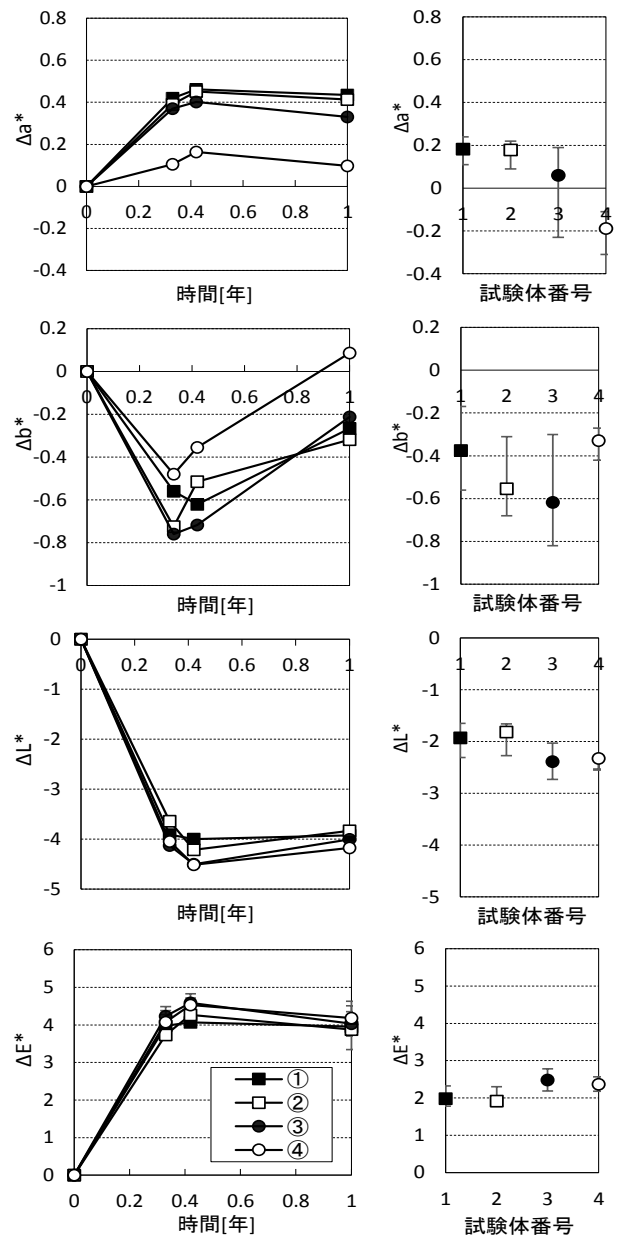


図5 屋外曝露試験色差結果 (左:東京、右:宮古島)

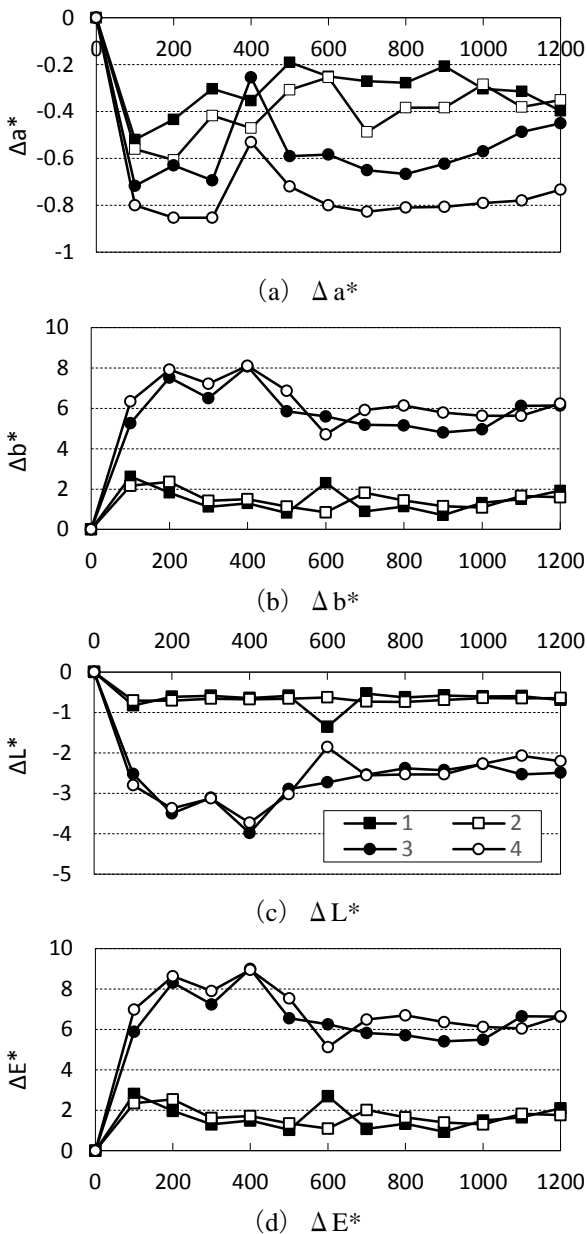


図6 促進劣化試験色差結果
(横軸:劣化時間[h])

促進劣化試験では、配合の違いによる差が顕著に現れた。全体的にみて、Pb系安定剤を用いた試験体③および試験体④において色差が大きい結果となった。耐候助剤の有無においては、 Δa^* の結果に顕著に現れており、同じ安定剤を用いた組合せで比較を行なうと、耐候助剤を含まない試験体②および試験体④の色差の変化が大きい結果となった。目視観察では促進劣化後は薄い黄色に色が変わっており、これは Δb^* が正の方向に変化していることと一致する。試験体③および試験体④の ΔE^* に着目すると、促進劣化400時間経過後あたりからグラフが下降し、

その後 ΔE^* の値の変化が小さいことから、チョーキング現象の可能性を考えることができる。

屋外曝露が1年しか経過していないため、促進劣化試験との比較はまだ困難である。しかし、 Δa^* および Δb^* に着目すると、屋外曝露では Δa^* が正の方向に変化していることから赤色へ、また Δb^* が負の方向へ変化していることから青色へと変化していると判断できるが、促進劣化試験では緑方向および黄色方向に色が変わっていることが分かる。屋外曝露試験における Δb^* は曝露初期に負の方向へ変化し、その後正の方向に変化していることから、今後は黄変が起こると判断できる。

5. まとめ

添加剤の条件の異なる塩化ビニル樹脂試験体に、屋外曝露試験(1年)および促進劣化試験を行った。本研究で得られた知見を下記に示す。

- 1) ラマン分析を行なった結果、屋外曝露1年経過段階では、ポリエニピーク強度の検出結果は劣化前の傾向と等しく、劣化は進行していないと考えられる。また地域および成分による差も殆ど見られなかった。
- 2) 促進劣化試験を行った試験体のポリエニピーク強度の検出結果より、Ca/Zn系安定剤はPb系安定剤と同等以上の性能が可能と言える。
- 3) 屋外曝露試験(1年)の色差測定では、東京における曝露の方が宮古島での曝露より色差が大きい結果となった。
- 4) 促進劣化試験における色差測定より、安定剤はCa/Zn系を用い、また耐候助剤を含んだ試験体において色差が小さい結果となった。
- 5) 屋外曝露試験では、促進劣化試験を踏まえると、今後は黄変が起こると判断できる。

[謝辞]

本研究において、信越化学工業(株)の福田誠司様、川島淳一様から、実験においてご協力を頂きました。ここに記して謝意を表します。

[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

※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