

窓枠用塩化ビニル樹脂の促進耐候性試験条件に関する検討

○澤大幹*1 野口貴文*1 内田陽一*2
高村正彦*2 木村知弘*2

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進んでいる。一方で熱や紫外線への耐久性のさらなる改善が課題となっているが、キセノンランプ式とカーボンアーク式の従来の促進耐候性試験方法は試験時間が長くなるため、窓枠の製品開発を迅速化することを目的に試験時間の短縮が求められている。その対策として、より短時間で試験できるメタルハイドランプ式試験が提案されている。

そこで、本研究ではメタルハイド式試験機メーカー3社の試験機を用いて市販の窓枠用塩化ビニル樹脂を試験し、メタルハイド式促進劣化試験の有効性を確認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、各試験条件におけるサンプルごとの劣化の程度を確認した。

3.2 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) の異なる成分既知の2種(①、②)と、市販品から切り出した試験体6種類(A, B, D~G)を用意した。Cは酸化チタン含有量を減らし、その他の8種より劣化しやすくしたものである。成分表および試験体番号を表1に示す。

3.3 実験方法

市販品を含む塩化ビニル樹脂サンプルについて試験条件の異なる2種類の促進劣化試験を行い、色差と光沢度の測定を行った。試験条件の概要と使用した試験体との対応を表2に示す。促進劣化試験は白色の塩化ビニル樹脂を対象とした試験シリーズIと、表面に有色のアクリル層をもつ塩化ビニル樹脂(D~G)を対象とした試験シリーズIIを実施した。Z社の試験機を用いた試験は、試験条件I-Zに加えて制御方法を変更したI-Z'を行った。試験体は固定台を4区面に分割し、72(h)ごとに上下左右をロ

表1 試験体成分表 (重量部)

	配合 No	①	②	A,B,C,D,E,F,G
		phr		
PVC	重合度 1000	100	100	非公開
安定剤	Ca/Zn系	4		
	Pb系		4	
強化剤	アクリル系強化剤	5	5	
滑剤	ポリエチレンワックス 200	0.15	0.15	
	エステル系内部滑剤	0.1	0.1	
加工助剤	アクリル系加工助剤	1	1	
充填剤	炭酸カルシウム	5	5	
顔料	酸化チタン	7	7	

Study on conditions of accelerated deterioration test for the window frame for polyvinyl chloride
SAWA Daiki*1, NOGUCHI Takafumi*1, UCHIDA Yoichi*2, TAKAMURA Masahiko*2, KIMURA Tomohiro*2

表2 試験条件概要と試験体との対応

試験条件	I-X	I-Y	I-Z	I-Z' (制御方法変更)	II-Y	II-Z
試験機メーカー	X社	Y社	Z社		Y社	Z社
光源	メタルハライドランプ				メタルハライドランプ	
光学特性波長	295-450nm				295-400nm	
紫外線強度	105W/cm ² (JIS C1613)				120W/cm ² (JIS C1613)	
サイクル	照射: 50℃、70%RH 4h 結露: 照射無、90%RH以上 4h 休止: 無し				照射: 63℃、70%RH 4h 結露: 照射無、90%RH以上 4h 休止: 無し	
促進劣化試験サイクル	0~576h				0~576h	
試験体	①, ②, A, B, C			B	D, E, F, G (アクリル系)	

レーションして照射のむらによる影響を抑制した。一部の試験体において化学的な指標の変化を測定し、試験条件との関係を検討した。

3.4 測定項目

(1) 色差測定

表面色は、分光測色計 CM-600d((株)コニカミノルタ製)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： ΔL^* ($= L^*_t - L^*_0$)、 Δa^* ($= a^*_t - a^*_0$)、 Δb^* ($= b^*_t - b^*_0$)と、 ΔE^* ($= [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$)を測定した。測定箇所は試験体中央部とした。

(2) 光沢度測定

光沢度はJIS Z 8741に基づき、グロスメーターGC-1(スガ試験機(株)製)を用いて測定した。測定角度は60°(Gs(60°))とした。

(3) 化学分析

ラマン分光試験により、劣化させた塩化ビニル樹脂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ン(-C=C-)、1512cm⁻¹に着目し、各試験体についてポリエン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を観察した。

4. 実験結果

4.1 試験シリーズI

試験機メーカー3社のうち代表してX社の色差試験結果を図1に、光沢度測定結果を図2に示す。図1から、成分既知の①、②と市販の試験体A、Bは576(h)の試験終了後も試験前との ΔE^* が3以下に

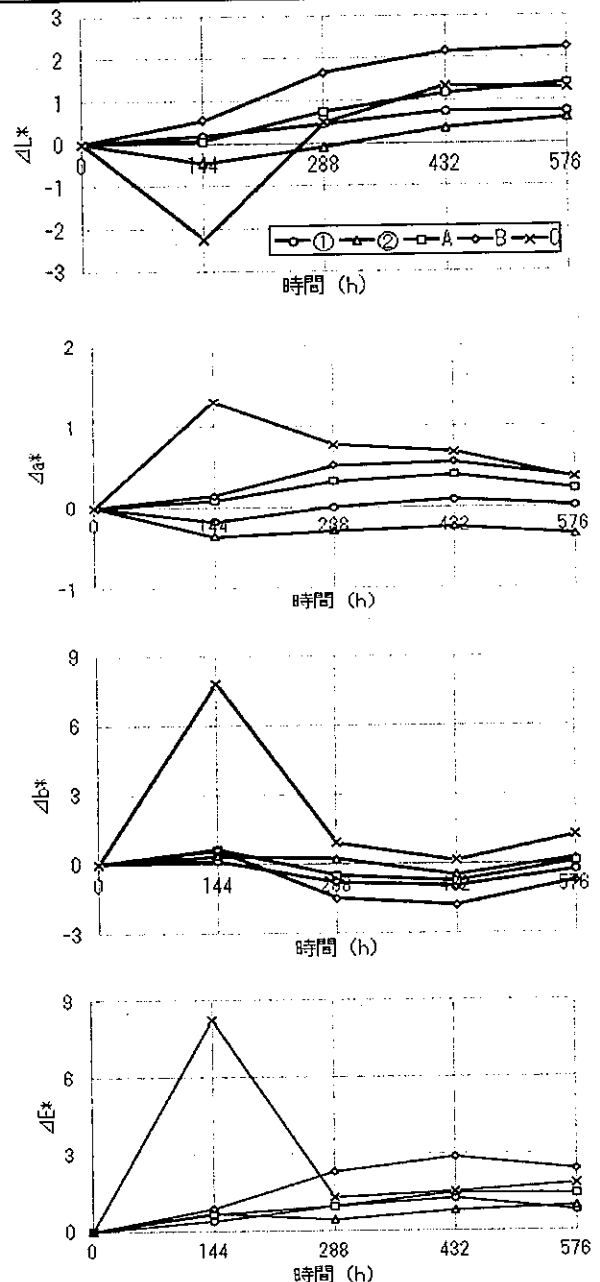


図1 試験条件 I-X 色差測定結果

収まっている。一方耐候性を弱めた C は特に 144 (h) で ΔE^* が大きくなり、288 (h) 以降は他水準と同程度の値で推移している。 ΔE^* の増加は Δa^* と Δb^* の増加 (黄変) を伴っていることから、0~144 (h) の間で酸化による劣化が起きたと判断できる。また図 2 から、試験時間が長くなるほど光沢度が低くなる様子が読み取れる。目視観察ではチョーキングが確認されており、これを反映したと考えられる。試験体②と B では初期にわずかに光沢度が上昇する傾向が見られた。

この試験方法は塩化ビニル樹脂の劣化現象である黄変とチョーキングを再現し、酸化チタン含有量の多寡による耐候性の違いを評価できることから、窓枠用塩化ビニル樹脂の促進劣化試験として有効であるといえる。

次に、試験体種類ごとの各社の色差測定結果を図 3 に示す。また、試験体 B の SEM 像を図 4 に、ラマン分光試験の結果を図 5 に示す。図 3 から、試験体①、②、A では試験機メーカー間の ΔE^* の差が 2 以下で、有意な差は認められなかった。試験体 B では 144 (h) 以降で I-Z の色差が大きくなっており、その他の試験条件で一部に ΔE^* が 3 以上の差が見られた。図 4 から、144 (h) 劣化後の試験体は表面の凹凸が増えていることが分かった。酸化チタンが配合されている場合、酸化チタンの光触媒効果によって OH ラジカルが生成し、表面の劣化を促進した可能性が考えられる。特に試験条件 I-Z は他の試験条件と比較して表面凹凸が多くなっていることが分かる。図 5 のラマン分光試験結果から、I-Z は他の試験条件と比較して 144 (h) のポリエンピーク強度が極端に大きくなっている。またピーク位置も他の試験条件と比較して試験体表面に近くなっていることが分かる。以上のことから試験体 B が条件 I-Z で特異な挙動を示した要因のひとつとして、I-Z の温度が比較的高くなり、酸化反応が促進されたことが考えられる。その原因は試験機の設定温度は同じでも、制御方法によって試験体表面の温度履歴にわずかに差が出たためと考えられる。ポリエンピークが観察される深さから、今回の試験条件における酸化劣化の影響は 60 (μm) 程度までであることが分かった。試験時間 288 (h) では大部分のポリエンピークは消失しており、更に劣化が進んで別の生成物へ変化していることが示唆された。

以上を受けて試験体 B に対し、設定温度はそのままに制御方法を変更した I-Z' を実施した。その結果変更前と比較して試験条件間の影響を十分小さくすることができ、既存の試験機で市販の窓枠用塩化ビニル樹脂を評価できる目処が立った。

4.2 試験シリーズ II

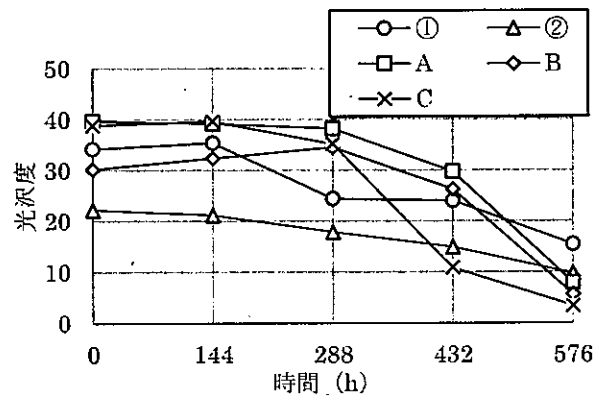


図 2 試験条件 I-X 光沢度

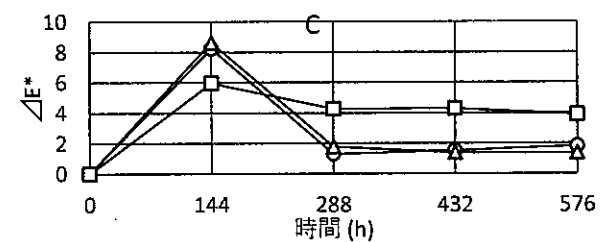
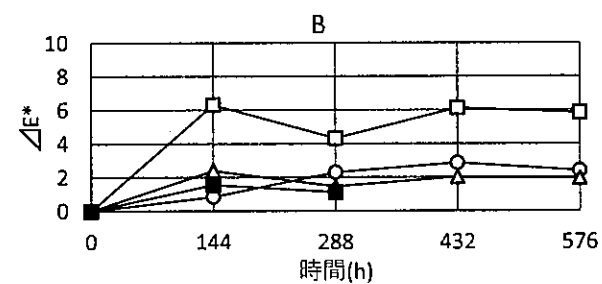
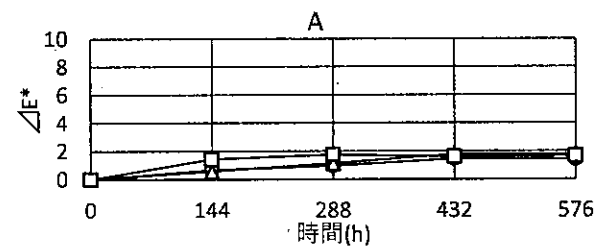
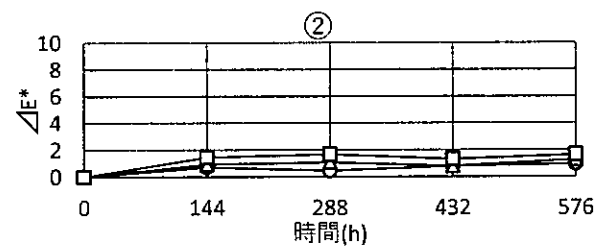
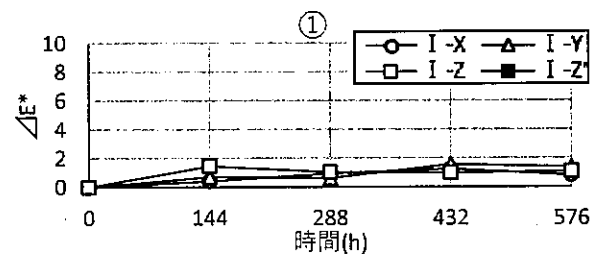


図 3 試験シリーズ I 色差

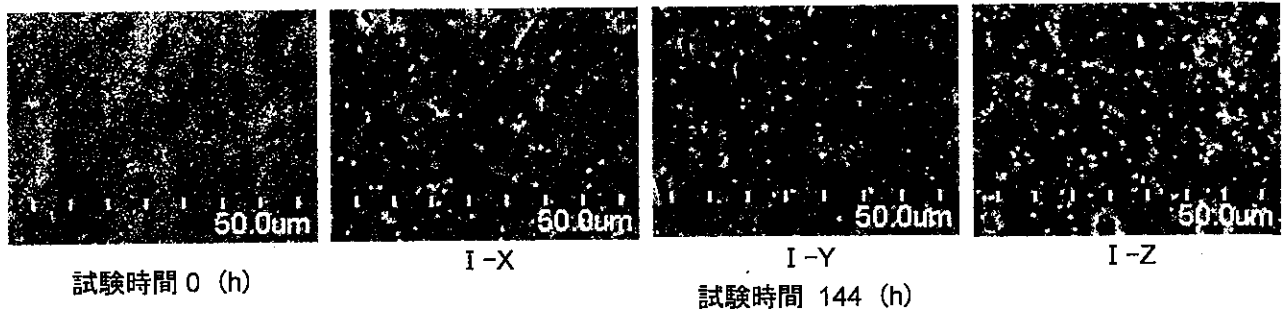


図4 試験体BのSEM像

試験シリーズIIの色差測定結果を図6に示す。試験条件II-Yでは、色差1.5以下の範囲で全ての試験体で色差が徐々に増加した。試験条件II-Zも同様に、わずかだが経時的に色差が上昇する傾向が確認された。

5. まとめ

試験機メーカー3社のメタルハライド式試験機を用い、市販の窓枠用塩化ビニル樹脂6種ほかに対して促進劣化試験を実施した。本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) 試験シリーズ1で色差と光沢度を測定した結果、黄変とチョーキングが確認された。酸化チタンを減らした試験体Cのみ、試験時間0~144(h)で極端な色差の増加が観察された。今回の試験条件で含有成分の違いによる窓枠用塩化ビニル樹脂の耐候性の差を評価できることが分かった。
- 2) 試験シリーズIでは一部の試験体で、試験機の違いによって試験体の温度差に起因すると思われる極端な色差の変化が見られた。しかし、制御方法を変更することにより試験条件間の色差の差を十分小さくできることが確認された。試験体温度を厳密に制御するため、制御方法も含めて試験方法を考える必要性が確認された。
- 3) ラマン分光分析の結果、試験シリーズIでは表層から深さ60(μm)ほどの範囲で酸化が起きていることが確認された。試験シリーズIIではどちらの試験条件でも経時的に色差が増加した。

[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

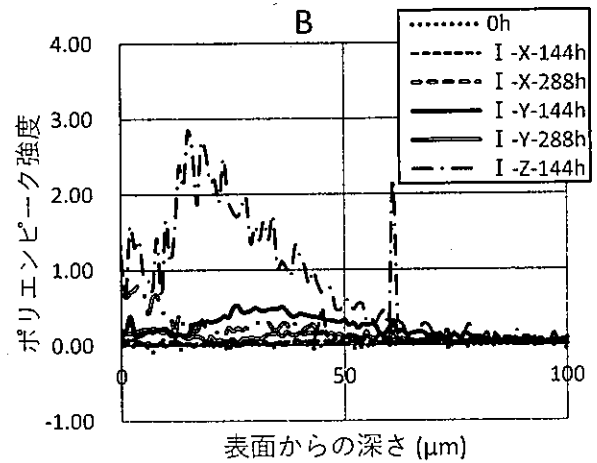


図5 ラマン分光試験結果 (1512 (cm))

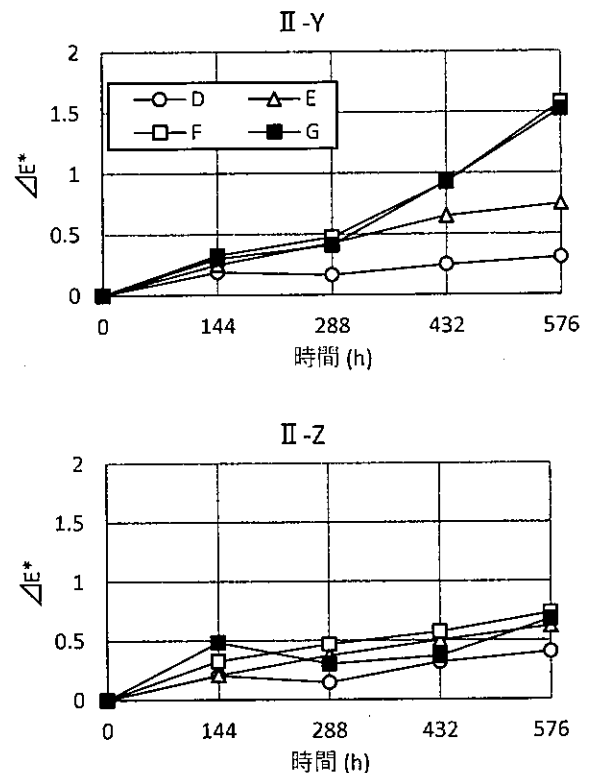


図6 試験シリーズII 結果

*1 東京大学大学院工学系研究科
*2 塩ビ工業・環境協会