

# 高分子材料の劣化予測手法について

(財) 日本ウエザリングテストセンター

銚子暴露試験場 高根 由充

## 1、はじめに

高分子材料の屋外での劣化は紫外線や熱、水分、大気汚染物質など多くの因子が相互に作用する複合劣化と言われているが、これらの因子の相互作用を定量的に評価することが難しく、屋外での劣化予測を困難なものにしていた。

小池と田中<sup>1), 2), 3), 4)</sup>はこれらの因子の中から高分子材料の主要な因子として紫外線と熱を取り上げ、これの相互作用を定量評価した。今回、小池と田中が提案した劣化予測モデルについて紹介し、高分子材料の屋外での劣化を予測する方法について概説する。

## 2、劣化モデル

屋外暴露試験や促進劣化試験のように光と熱が同時に作用する時材料の表面では光の影響が大きく、内部に入るにしたがって光より熱の影響が大きくなると考えられる。したがって、全体としては熱による劣化と光が加わったことによる劣化との和であるとモデル化する。

### 2・1 熱による劣化の解析

高分子材料の劣化も化学反応の一種であるので、材料のある物理量の変化が一般の化学反応と同様にn次反応に従うとすると、その速度は次のように表わされる。

$$-\frac{d y}{d t} = k y^n \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、y : 材料の物理量

t : 時間

n : みかけの反応次数

(1)式の左辺はある瞬間の速度であるが、ある時間が経過した

時の  $y$  の値を求めるために (1) 式を積分する。

$n \neq 1$  のとき

(1) 式を変形して

$$-\frac{dy}{y^n} = k dt$$

両辺を積分して

$$-\int \frac{dy}{y^n} = k \int dt$$

$$-\frac{1}{1-n} y^{1-n} = kt + \text{const}$$

$t$  が 0 のとき  $y = y_0$  とすると

$$-\frac{1}{1-n} y_0^{1-n} = \text{const}$$

$$\therefore -\frac{1}{1-n} y^{1-n} = kt - \frac{1}{1-n} y_0^{1-n}$$

$$\therefore \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = kt \quad \dots \quad (2)$$

$n = 1$  のとき

(1) 式を変形して

$$-\frac{dy}{y} = k dt$$

両辺を積分して

$$-\int \frac{dy}{y} = k \int dt$$

$$-\ln y = kt + \text{const}$$

$t$  が 0 のとき  $y = y_0$  とすると

$$-\ln y_0 = \text{const}$$

$$\therefore -\ln y = kt - \ln y_0$$

$$\therefore \ln \frac{y_0}{y} = kt \quad \dots \quad (3)$$

反応次数を決定するためには  $1/y^{n-1}$  または  $\ln y_0/y$  と時間との関係を調べ、直線になる  $n$  を求める。

反応速度定数  $k$  はアレニウス式によって表わされる。

$$k = A \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 $A$  : 材料定数

$E$  : みかけの活性化エネルギー

$R$  : 気体定数

(4) 式を変形して

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad \dots \dots \dots (4')$$

$k$  を求めるため数段階の温度で熱劣化試験を行い、 $y_0$  が  $y_b$  に変化したとすると、(2) 式または (3) 式から各々の温度毎に  $k$  が求められる。各温度毎の  $k$  の対数と  $1/T$  の関係は (4') 式のように直線関係にあり、その勾配が  $E/R$ 、切片が  $\ln A$  となる。 $E/R$  は材料に固有の値となるので  $E/R = B_b$  とおき、(4) 式を (2) 式または (3) 式に代入して以下の式が求まる。

$n \neq 1$  のとき

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y_b^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = A \exp \left( -\frac{B_b}{T} \right) \quad \dots \dots (5)$$

$n = 1$  のとき

$$\ln \frac{y_0}{y_b} = A \exp \left( -\frac{B_b}{T} \right) \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 $A, B_b$  : 材料定数

$B_b$  : 熱劣化による材料の物理量

## 2.2 光熱同時作用時の劣化の解析

材料に紫外線が照射された場合、同じ強度の紫外線が照射されてもその時の材料の温度により劣化度には大きな差がある。この光と熱の相互作用を定量評価するためには、光と熱を変数として扱う必要があり、小池と田中は光源からの距離を変えて光の強度を変化さ

せ、また、雰囲気温度も変化させて光と熱の効果の定量評価を行った。

ある温度下で材料に紫外線が照射された時、材料の表面では光の影響が大きく、内部に入るにしたがって熱の影響が大きいとすると全体としては熱による劣化と光による劣化の和として次式を仮定する。

$n = 1$  のとき (  $n \neq 1$  のときは省略 )

$$\ln \frac{y_0}{y_{1h}} = f_h + f_{1h} \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 $f_h$  : 熱劣化に関する関数 (  $\Lambda \exp(-\frac{B_h}{T})$  )、  
前項で求めた関数 )

$f_{1h}$  : 光劣化に関する関数 ( これから求める関数 )

(7) 式を変形して

$$\begin{aligned} f_{1h} &= \ln \frac{y_0}{y_{1h}} - f_h \\ &= \ln \frac{y_0}{y_{1h}} - \ln \frac{y_0}{y_h} \\ \therefore f_{1h} &= \ln \frac{y_h}{y_{1h}} \dots \dots \dots (8) \end{aligned}$$

紫外線強度と材料の表面温度を数段階にとった促進劣化試験と前項の熱劣化試験の結果から  $f_{1h}$  を計算する。この  $f_{1h}$  と紫外線照射量との関係を求めると、各温度毎に紫外線のべき乗で表わすことができ、おおよそ次式で近似できる。

$$f_{1h} = C ( I t )^\alpha \dots \dots \dots (9)$$

ここで、 $C, \alpha$  : 材料定数

$I$  : 紫外線強度

$t$  : 時間

(9) 式を変形して

$$\ln f_{th} = \ln C + \alpha \ln (I t)$$

各温度毎に  $\ln C$  及び  $\alpha$  と紫外線量との関係を調べると、 $\ln C$  は材料の温度に密接な関係があり、 $\alpha$  は材料の温度によらずほぼ一定の値になる。 $\ln C$  と  $1/T$  の関係はおおよそ直線関係があり次式で表わすことができる。

$$C = D \exp\left(-\frac{B_{th}}{T}\right)$$

ここで、 $D$ 、 $B_{th}$ ：材料定数

したがって、光と熱が同時に作用する場合の劣化を表わす式は次式のようになる。

$n = 1$  のとき ( $n \neq 1$  のときは省略)

$$\ln \frac{y_0}{y_{th}} = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) t + D \exp\left(-\frac{B_{th}}{T}\right) (I t)^\alpha \dots \dots \dots (10)$$

### 2・3 屋外暴露試験への応用

今まで得られた式は一定温度、一定強度の光が作用する場合であった。これを屋外のように常に変動する環境下での劣化に応用するためには、変動する環境でも短い時間では一定の環境と考え、その微小時間の劣化の積算が暴露期間中の劣化になるという考え方を利用する。実際には微小時間毎に紫外線量と材料の表面温度を測定し、(10)式を用いて計算した劣化量を積算していく。

小池と田中は光強度を変化させるために試験槽の大きなウエザメーターを試作し、光源からの距離を変化させ、また、雰囲気温度も変化させて各種の高分子材料について試験を行った。この結果から得られた劣化予測式を計算して求めた値と実際の屋外暴露試験から得られた値を比較したところ、かなり近い値になったと報告している。

### 3 劣化シミュレーション

この解析手法を用いるためには紫外線照度や温度を変化させ、かつ、実際の照射量や表面温度を計測することが必要である。現在そういったデータはないので、実際にありそうなデータを想定して劣化シミュレーションを行った。この場合、以下の条件を仮定した。

- a) 小池田中モデルでは n 次反応も取り扱っているが、ここでは 1 次とする。
- b) 図 1 のように 60℃ で 2000 時間熱劣化試験を行ったとき、特性値が 95% になり、70℃ 2000 時間では 85%、80℃ 2000 時間では 75% になる。
- c) 同じ試料で促進劣化試験を行い、図 2 のように試料の温度が 63℃ で 1000 時間試験したとき特性値が 90% (紫外線量は 0.25 MJ/m<sup>2</sup>/hr と仮定する。)、試料温度が 73℃ で 1000 時間試験したとき特性値が 80%、試料温度が 83℃ のとき 1000 時間で 70% になる。

以上の想定したデータを前項までの方法にもとずいて計算すると以下のような式が得られた。

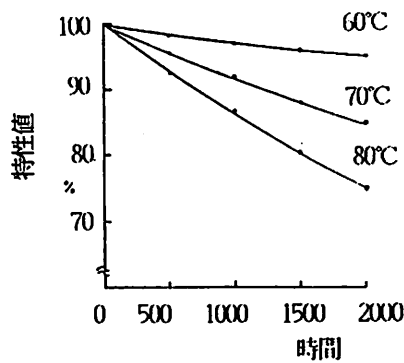


図1 熱劣化試験の想定値

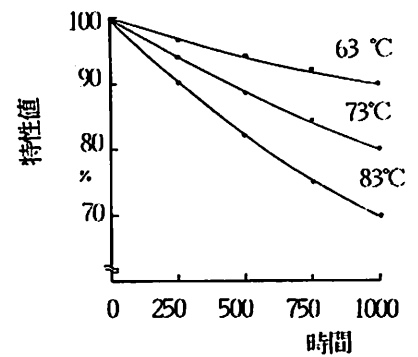


図2 促進劣化試験の想定値

$$\ln \frac{y_0}{y} = 2.09 \times 10^8 \exp\left(-\frac{9850}{T}\right) + 17.63 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{2130}{T}\right) \quad (I.L.)^{0.77}$$

この想定した試料を暴露角度 30 度で屋外暴露した時、表面の温度が屋外のブラックパネル温度に等しいと仮定した場合、屋外での変化は図 3 のようになる。計算に用いた紫外線量とブラックパネル温度のデータは

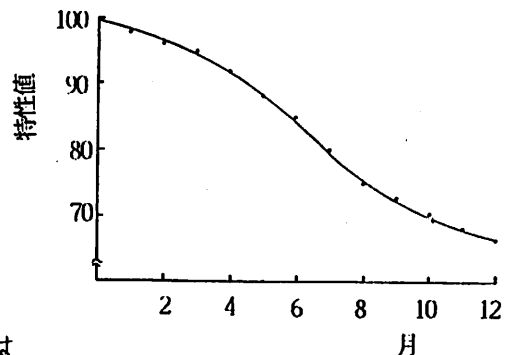


図3 屋外暴露による特性値の変化の予測

J W T C 銚子暴露試験場で観測した昭和60年の1月から12月までの1時間毎のデータである。この図から紫外線量が少なく温度も低い冬季とその反対の夏季では劣化速度に差のあることがわかる。

#### 4 さいごに

この手法は、特性値が暴露後上昇するようなものや、暴露後ある時期から劣化特性が変化するようなものには適用できない。また、実際にこの手法を用いるためには紫外線照度や試料温度を変化させかつ、それらの実測値が必要である。また、屋外暴露した試料の表面温度も計測する必要がある。促進試験機の照度を変化させ、表面温度を計測するためには装置の改造が必要な場合もある。最近の促進試験機はある範囲で変動させることができるものや、ブラックパネル温度測定用のセンサーが組み込まれているものが市販されているので、これらのセンサーをうまく利用して照射量や試料の温度を計測することは可能であろう。

屋外暴露試験は試料の表面温度を計測するためのものであって、長期間暴露をして劣化を計測するためのものではない。しかし、屋外暴露試験は季節による変動があるので最低限1年間は暴露して表面温度を計測する必要がある。暴露した年の気候が数年間繰り返されたと仮定すれば、暴露した年の表面温度と受光した紫外線量から数年分の予測ができよう。また、過去観測された長期間の紫外線量、全天日射量、ブラックパネル温度、気温などのデータをデータベース化するとともに、1年程度暴露した試料の表面温度と気象データとの関係から、表面温度を推定する関係式が得られれば長期間の気象データを用いて、新しい試料を過去に暴露したと仮定して長期の劣化を推定することも不可能ではない。

この手法による劣化予測をフロー・チャートにすると以下のようになる。

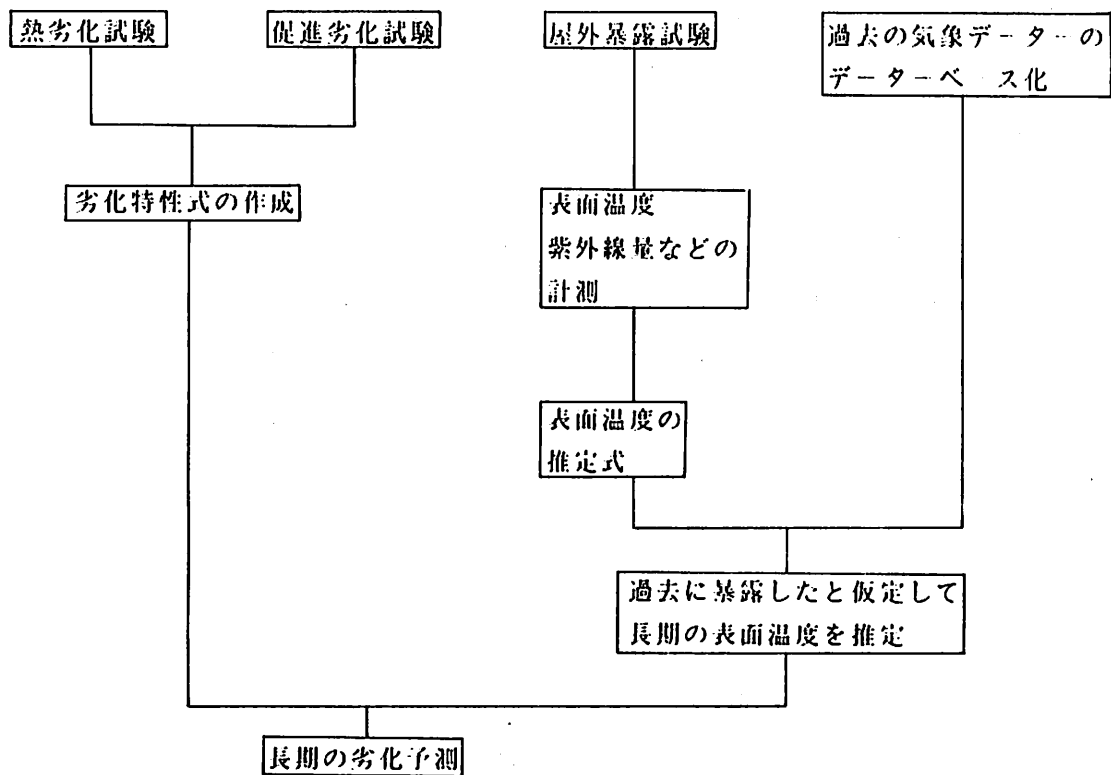


図4 劣化予測のフローチャート

引用文献

- 1) 小池迪夫・田中享二「合成高分子防水層の耐候性(その3) - 化学反応速度論的手法による防水用高分子材料の熱劣化の検討 -」日本建築学会論文報告集第255号昭和52年5月
- 2) 小池迪夫・田中享二・日置 滋「合成高分子防水層の耐候性(その4) - 屋外暴露における熱の影響の評価 -」日本建築学会論文報告集第263号昭和53年1月
- 3) 小池迪夫・田中享二「合成高分子防水層の耐候性(その6) - 光熱劣化における光と熱の定量的評価 -」日本建築学会論文報告集第289号昭和55年3月
- 4) 小池迪夫・田中享二「合成高分子防水層の耐候性(その7) - 屋外暴露における光と熱の影響の評価 -」日本建築学会論文報告集第294号昭和55年8月