

ポリスチレン板を用いた 屋外ばくろ耐候性試験の 定量的な評価法に関する研究

Study on Quantitative Evaluation in Outdoor
Exposure Weathering Tests using a Polystyrene Panel



分析センター
第1部
志田康敏
Yasutoshi
Shida



分析センター
第1部
原 剛
Tsuyoshi
Hara



分析センター
第2部
飯田眞司
Shinji
Iida

Summary

An objective of this paper is to quantitatively assess intensity of outdoor weathering given in exposure tests performed at different sites and periods. A polystyrene panel, specified in SAE (Society of Automotive Engineers) J2527 as a standard material to calibrate operation conditions of the Xenon Arc Weathering Instrument, was selected as a specimen. A set of outdoor weathering test was performed at four different exposure sites, where weather condition of the sites is significantly different from each other, for intensive analysis on deterioration of the specimen. The polystyrene specimens were renewed every month during the outdoor weathering test, and yellowing (Δb^*) and chemical change at the specimen surface were analyzed from June, 2010 to March, 2011 for 10 months period. Degradation of the polystyrene specimens were not clearly detectable by chemical absorbance measured by FT-IR combined with ATR technique. The yellowing, however, has clearly exhibited the deterioration at the surface with high sensitivity.

The Δb^* of the polystyrene panels, difference of b between before and after the exposure test, indicated high correlation with an amount of solar radiation and the average temperature at each test site. Such correlation was not clear in between Δb^* and an amount of rainfall at any exposure sites. Relative humidity indicated good correlation at a certain test site, but not in other sites. Degradation of binder resin by the weathering was directly influenced by "light" and "heat" and indirectly by "water". Thus, quantitative assessment of influence given by the weathering can be achieved with the above stated method using the polystyrene panel specified in the SAE J2527.

要 旨

屋外ばくろ試験における塗膜への負荷を定量的に評価するために、米国自動車技術協会 (SAE) 規格でキセノンアークランプ式耐候性試験機の運用状態の管理に標準物質として用いられているポリスチレン板を用いて、気象条件の異なる四つの地域で屋外ばくろ試験を行い、その表面劣化状態を解析した。2010年6月から2011年3月までの10ヶ月間のばくろ試験中、1ヶ月毎にポリスチレン板を取り替えて色相変化 (Δb^* : 黄味に注目) と表面の化学構造変化を解析した。その結果、ポリスチレン板の表面劣化は僅かで、全反射吸収型フーリエ変換赤外分光 (FT-IR ATR) 法では明確に検出できなかったが、 Δb^* では高感度に評価できることがわかった。

Δb^* は試験地の日射量および気温と高い相関性を示したが、降水量とは相関が認められなかった。相対湿度については一部の試験地でのみ良好な相関性が認められた。屋外ばくろ試験による塗膜表面劣化において、「光」と「熱」の負荷は直接的に、「水」の負荷は間接的にそれぞれ影響を及ぼしていることが示唆された。すなわち、SAE規格のポリスチレン板を用いることによって、屋外ばくろ試験における塗膜への負荷を定量的に評価できることがわかった。

1. 緒言

自動車や建築用など、被塗物が屋外で使用・設置するのに用いられる塗料に要求される性能の一つに耐候性がある。耐候性とは、被塗物の使用される環境下で塗膜が所期の「美粧」と「保護」の機能をどの程度の期間維持できるのかを示す性能である。屋外環境に晒された塗膜は光・熱・水などにより経時で化学的、物理的に劣化する。耐候性を評価する手法は、実際の屋外環境にテストパネルを晒す「屋外ばくろ試験」と人工的に自然環境よりも強い光・熱・水負荷を与える「促進耐候試験」とに大別することができる。屋外ばくろ試験が最も標準的な耐候性の試験方法となるが、近年、耐候性が大幅に向上している各種塗膜の性能を見極めるために長期間の試験が必要となっている。他方、促進耐候試験では多くの試験法が提案されているが、標準となる屋外ばくろ試験結果と比較して、効果的な「促進性」と適正な「相関性」を得ることに課題を抱えている^{1)~3)}。

屋外ばくろ試験は自然環境下で行われるため、光・熱・水などの負荷を制御することは不可能で、その変動は大きく「再現性」という観点で課題となっている。しかしながら、屋外ばくろ試験中の日射量、気温、降水量などの気象データを把握し、気象条件の相違による塗膜劣化の比較は可能である。ただし、これらの因子の塗膜劣化への寄与が不明なため、気象データだけでは屋外ばくろ試験における塗膜への負荷を定量的に把握することは不十分であった。そこで本報では、耐候劣化に対してリファレンスとなる樹脂素材を用い、屋外ばくろ試験による負荷の程度を定量的に評価する手法の検討を行った。

キセノンアークランプ式耐候性試験などの促進耐候性試験においては、紫外線照度をはじめとする試験条件の検定を目的としてポリスチレン板の Δb^* を用いる方法がある。この方法は、SAE規格で規定されキセノンアークランプ式耐候性試験の標準的検定方法として一般に普及しており⁴⁾、更に他の各種耐候性試験における光源照度や試験要因の検定法としても検討されている^{5)~14)}。このSAE規格のポリスチレン板をキセノンアークランプ式耐候性試験へ適用するだけでなく、気象環境の異なる地域で一定期間(1ヶ月)

の屋外ばくろ試験を行い、ポリスチレン板の劣化傾向を Δb^* およびFT-IR ATRを用いて解析した。

2. SAE規格の概要

SAE規格は米国の“Society of Automotive Engineers (自動車技術協会)”によって制定されている工業規格である。この規格には陸上輸送関係と航空宇宙関係の2種があり、主体となるのは自動車関連の陸上輸送関係の規格である。身近なSAE規格の一つとしては自動車用のエンジンオイルがある。ホームセンターやカー用品店などの店頭に置かれているエンジンオイルのグレードがこのSAE規格で分類されており、“10W-30”などの英数字で表示されている。

自動車外板用材質の促進耐候性試験にキセノンアークランプ式耐候性試験機を用いる場合の運用規格としてSAE J 2527 “Performance Based Standard for Accelerated Exposure of Automotive Exterior Materials Using A Controlled Irradiance Xenon-Arc Apparatus”⁴⁾が規定されている。ISO¹⁵⁾やJIS^{16)~18)}によるキセノンアークランプ式耐候性試験機の規格では連続した光照射に一定時間のスプレーを組み合わせた比較的単純な試験条件を設定しているのに対し、SAE規格の特徴は表1に示したサイクル条件にあり、光・熱・水の負荷サイクルが複合的に組み合わせられている。

SAE J 2527では耐候性試験機の作動状態や管理状態を検定する方法がAppendix B “Procedure for Determining Colorfastness to Light”で述べられている。SAE J 2527で規定する条件で標準材料として高純度ポリスチレン板を用いて、キセノンアークランプ式耐候性試験を2~7日間行った際の Δb^* の範囲が示され、試験機の運用状態をこのポリスチレン板の Δb^* で検定できるとされている。図1に試験時間に対するポリスチレン板の Δb^* の変動許容範囲と弊社が管理運用しているキセノンアークランプ式耐候性試験機で行った検定試験の結果を示す。このSAE規格のポリスチレン板を用いれば精度良く試験機の運用状態を管理でき、キセノンアークランプ式耐候試験による負荷の程度を定量的に評価が可能と考える。

表1 SAE J2527に基づくキセノンアークランプ式耐候試験条件

サイクルNo. *1)	時間(分)	照射*2) (kJ/m ² ·nm)	湿潤	スプレー	槽内温度(℃)	槽内湿度(%)
ステップ-1	60	無	有	両面	38±3	95±5
ステップ-2	40	1.32	無	無	47±3	50±5
ステップ-3	20	0.66	無	前面	47±3	50±5
ステップ-4	60	1.98	無	無	47±3	50±5

*1) 1サイクル=180分:ステップ-1→ステップ-2→ステップ-3→ステップ-4

*2) 照度:0.55 W/m²·nm 340 nm

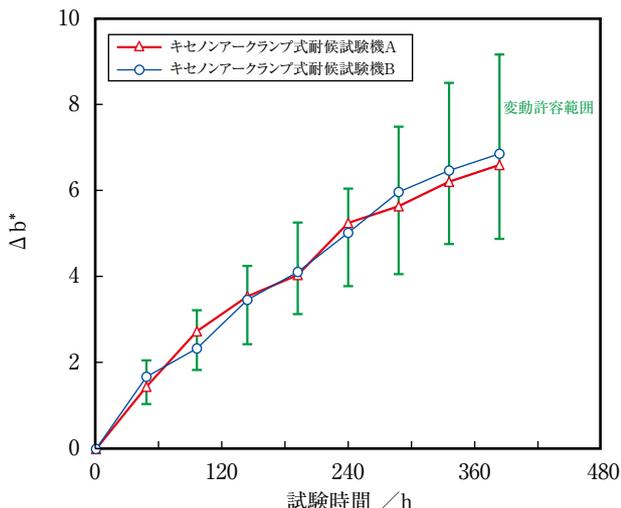


図1 SAE J2527に基づくキセノンアークランプ式耐候試験によるポリスチレン板のΔb*と変動許容範囲

3. 実験

3.1 試料

SAE J 2527 で指定されている“ポリスチレン板”(50×90×2.5 mm, IFAI Automotive Materials Association 製) を用いた(写真1)。ポリスチレン板は、SAE J 1960¹⁹⁾ および SAE J 2527 で規定された試験方法に則ったラウンドロビンテストにより Δb* の変動許容範囲が値付けされたもので、同一ロットのものを使用した。



写真1 SAE J2527で指定されているポリスチレン板

3.2 屋外ばくろ試験

表2に示す国内4ヶ所で、2010年6月から2011年3月までの10ヶ月間、ポリスチレン板の屋外ばくろ試験を行った。ポリスチレンは写真2に示すように取り付けた。

ポリスチレン板は1ヶ月間毎に交換・回収し、劣化程度を解析した。また、各ばくろ試験地の気象変化は、日射量、降水量、気温と相対湿度を把握している。



写真2 ポリスチレン板の屋外ばくろ試験

3.3 劣化状態の評価手法

3.3.1 色相変化 (Δb*)

屋外ばくろ試験によるポリスチレン板の劣化の指標として黄変性で評価した。黄変性は、測色計 (BYK-Gardner カラー・ビュー) を用い、屋外ばくろ試験前後での Δb* で評価した。

Δb* は、L*a*b* 表色系で色差 (ΔE*) とは下式で示される関係にある。

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

ΔE: 色差、L: 明度、a と b: 色相

3.3.2 化学的变化

ポリスチレン板表層の耐候劣化による化学構造変化を Varian 社製 FTS-6000 型 FT-IR ATR を用いて解析した。

表2 屋外ばくろ試験地の特徴

	東京	千倉	小野	沖永良部
試験環境	工業地域	海浜地域	都市郊外地域	亜熱帯海浜地域
緯度	35° 32'	35° 56'	34° 51'	27° 20'
経度	139° 43'	139° 57'	134° 55'	128° 34'

4. 結果および考察

4.1 各ばくろ試験地の Δb^* の変動

各ばくろ試験地における月毎の Δb^* の変動を図2に示した。いずれも Δb^* は6月から9月にかけて大きく変化していることから、夏季の劣化が最も進行している(負荷が最も強い)ことを実証することができた。

他の試験地と比較して、沖永良部では11月から1月を除き Δb^* の値は大きく、一年を通してポリスチレン板に対して負荷の大きい地域であると考えられる。

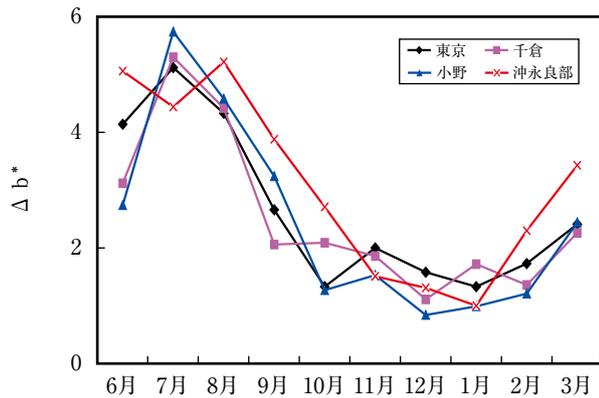


図2 ばくろ試験中(2010年6月~2011年3月)の Δb^* の変動

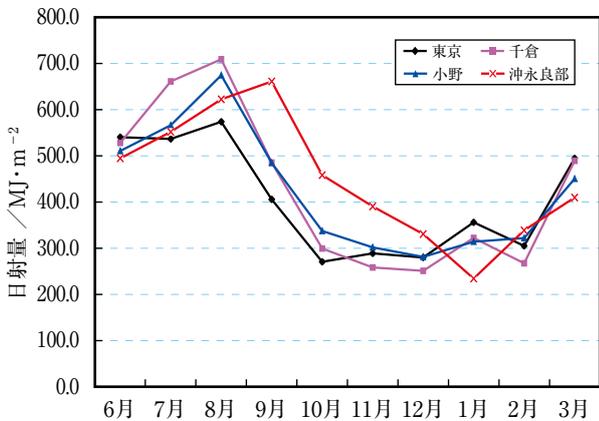


図3 ばくろ試験中(2010年6月~2011年3月)の月別の総日射量

4.2 ばくろ試験地の Δb^* 変動に対する各気象要因の影響

各ばくろ試験地における試験期間中の月毎の各気象データを図3から図6にまとめた。そして、各ばくろ試験地での月毎のポリスチレン板の Δb^* の変動と日射量、気温、降水量、相対湿度との相関を図7から図10に示した。

全ての試験地において、黄変の程度を表す Δb^* が日射量および気温に対して高い相関性を示すことが認められた。さらに、小野と沖永良部では、 Δb^* が相対湿度に対しても高い相関性を示した。降水量は、いずれの試験地においても Δb^* との明確な相関は認められなかった。一般に、ポリスチレンの黄変は光酸化およびラジカル開裂により起こると考えられており、日射量(光)および気温(熱)に対して直接的に Δb^* は変動するが、降雨時のような主として水負荷のみでは黄変は進まないと考えられる。さらに、小野と沖永良部では、 Δb^* が相対湿度とも相関を示すことから、結露状態で光照射を受けるなど水だけではなく光と熱の負荷も同時に加わり、複合的環境で黄変が進んでいると思われる。したがって、ポリスチレン板の劣化に対して水負荷は間接的に影響していると推察する。

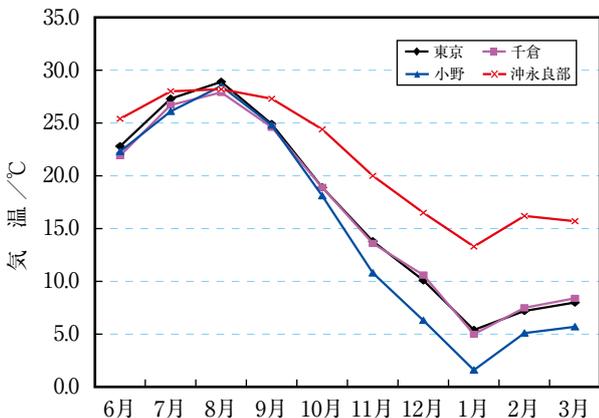


図4 ばくろ試験中(2010年6月~2011年3月)の一日の平均気温

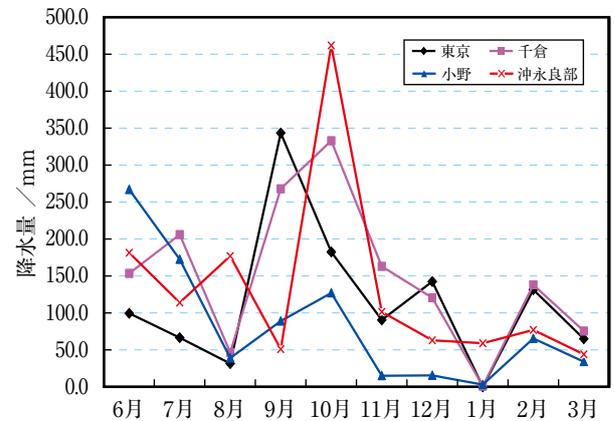


図5 ばくろ試験中(2010年6月~2011年3月)の月別の総降水量

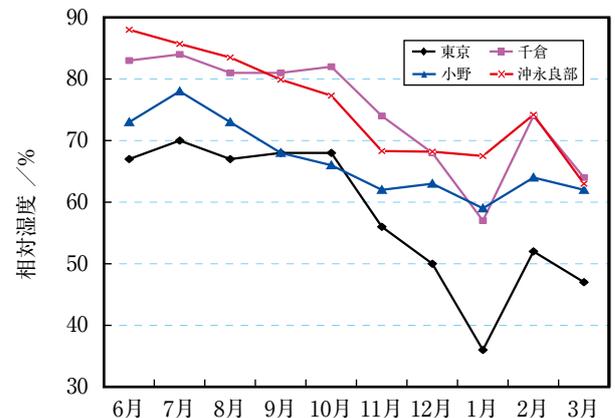


図6 ばくろ試験中(2010年6月~2011年3月)の一日の平均湿度

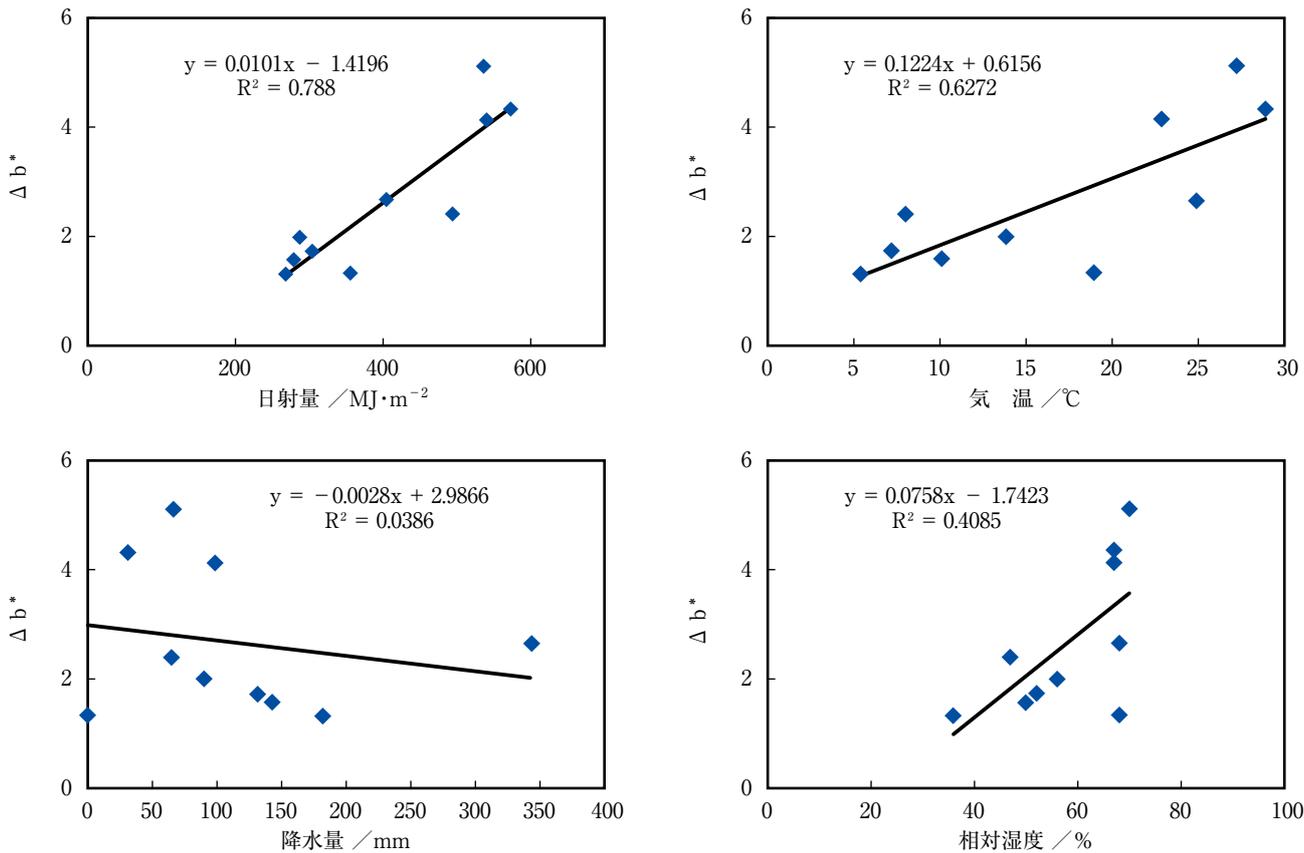


図7 東京ばくろにおける Δb^* と各気象要因との相関性

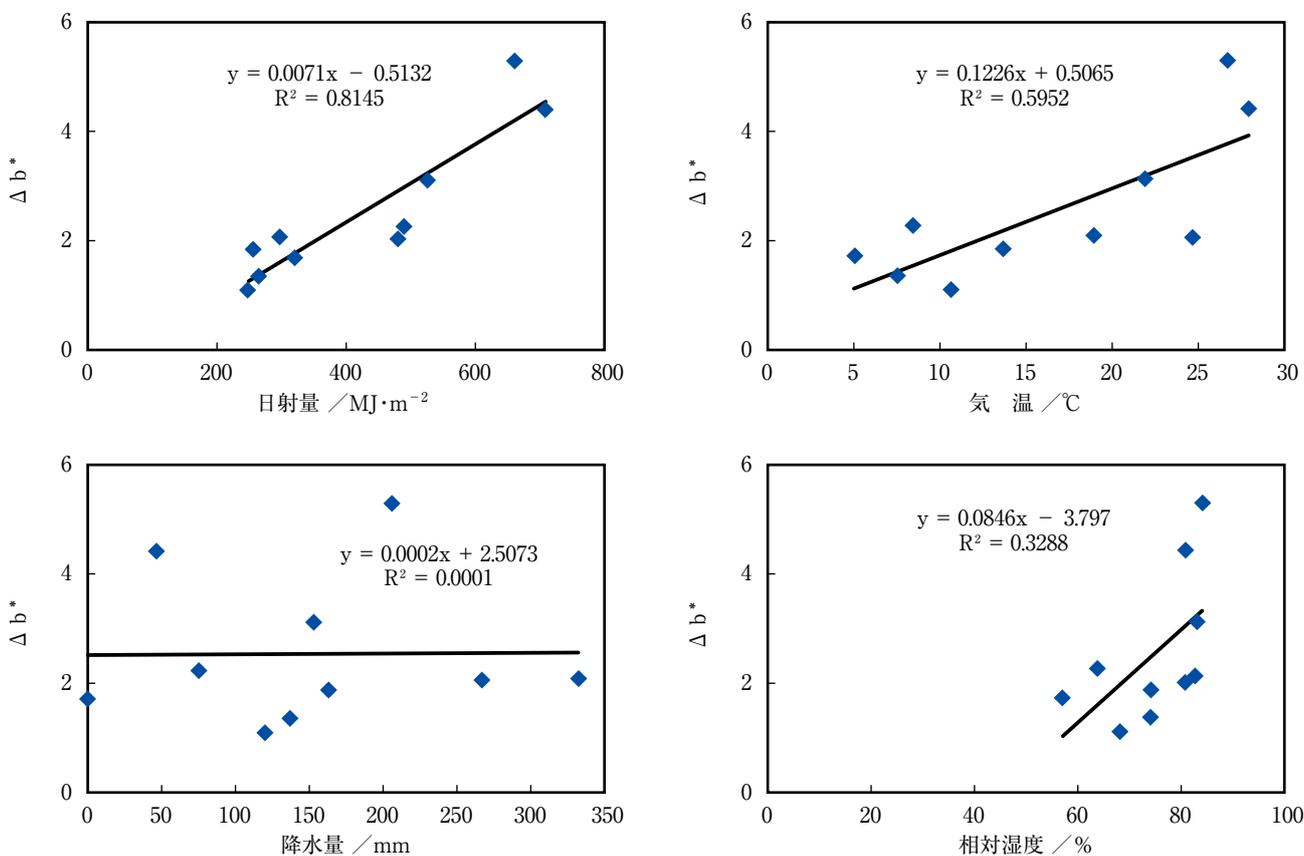


図8 千倉ばくろにおける Δb^* と各気象要因との相関性

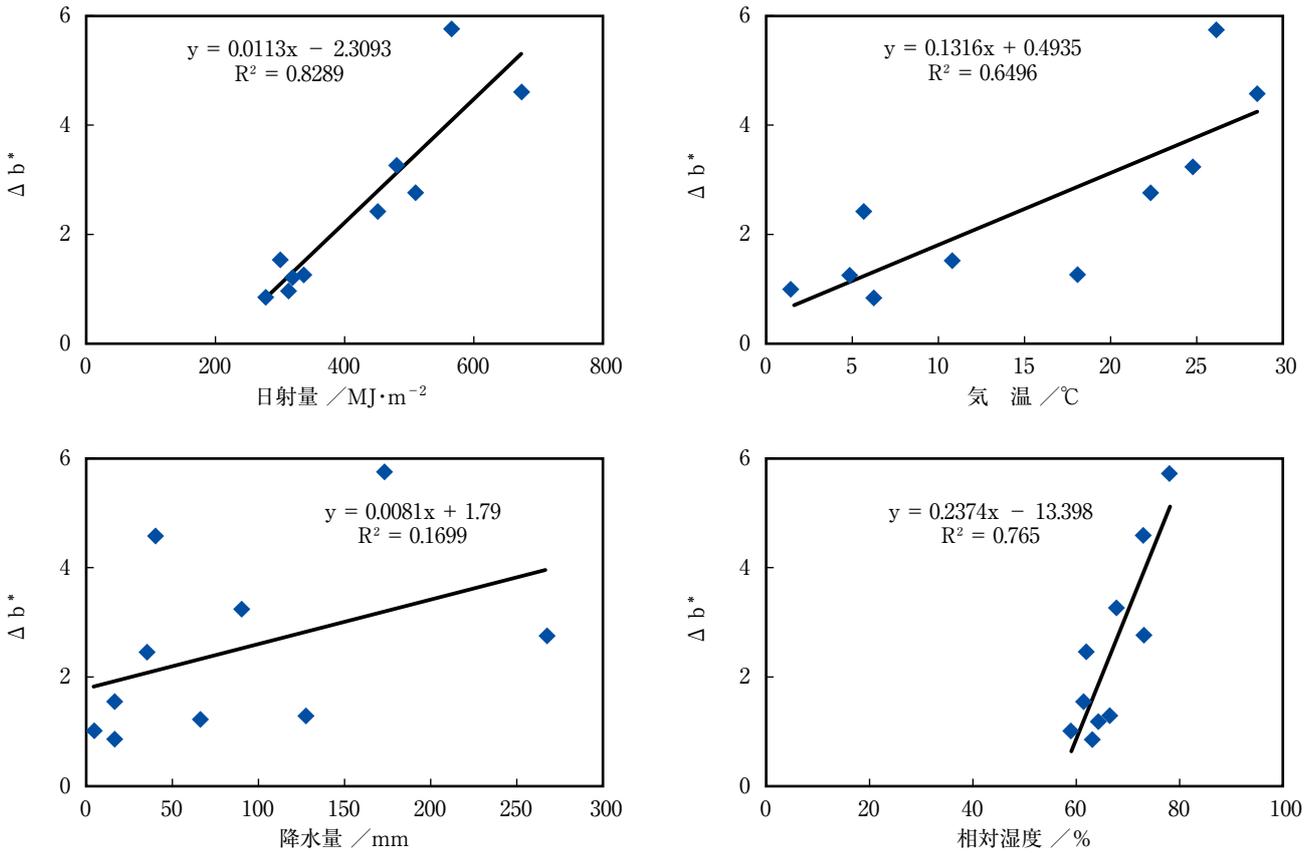


図9 小野ばくろにおける Δb^* と各気象要因との相関性

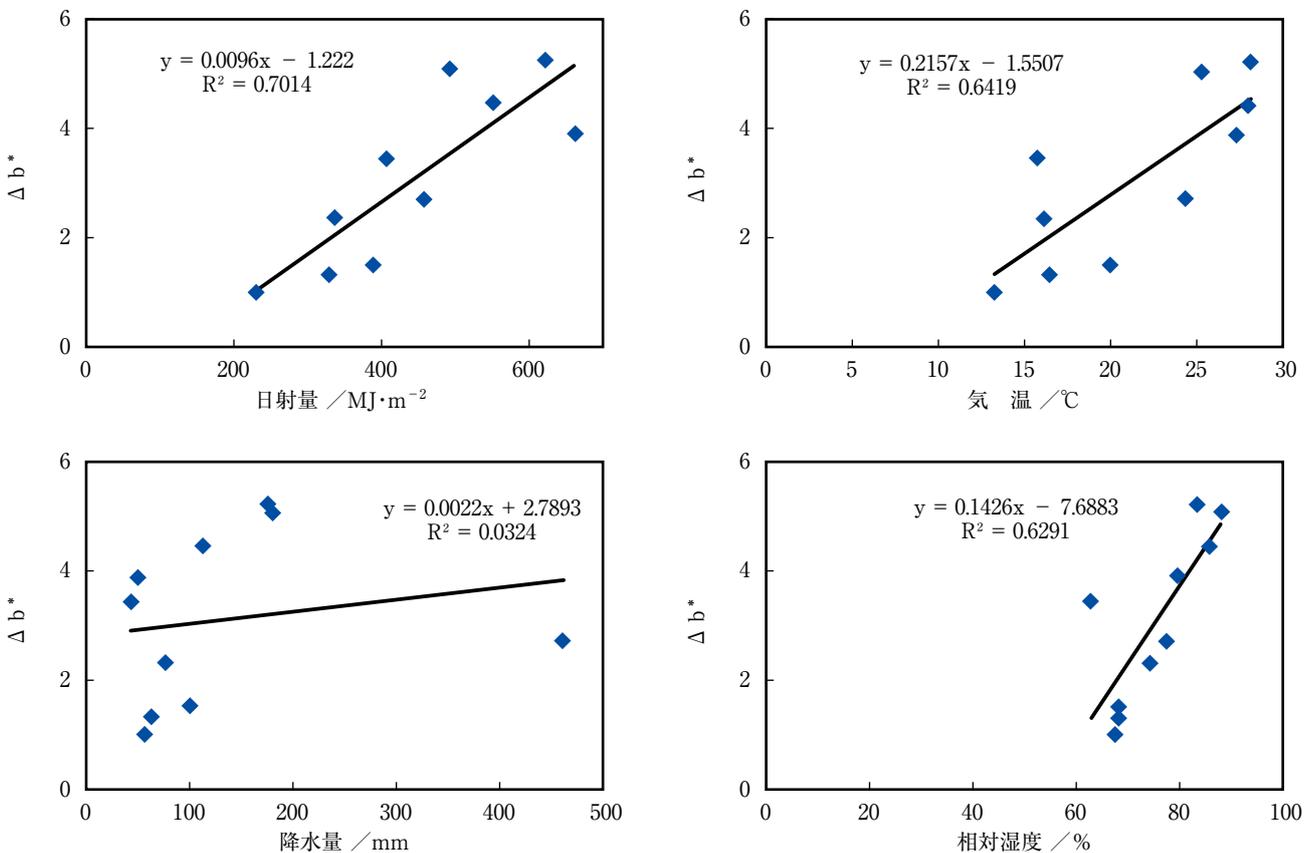


図10 沖永良部ばくろにおける Δb^* と各気象要因との相関性

4.3 FT-IR ATR法によるポリスチレン板の劣化解析

屋外ばくろ試験での塗膜劣化は光酸化反応を主体とした反応であり、化学構造変化としては、過酸化エステル生成、水酸基の増加とエーテル結合の減少などが挙げられる²⁰⁾。Nagai²¹⁾、Singh²²⁾、Li²³⁾は、FT-IRを用いて屋外ばくろや紫外線蛍光灯耐候試験でのポリスチレンの劣化機構をカルボニル基の伸縮振動バンド(1850-1550 cm⁻¹)や水酸基の伸縮振動バンド(3700-3200 cm⁻¹)などの変化から解析している。

ラジカル反応による主鎖切断や光酸化による変化を追跡するため、図11と12にフェニル基の骨格振動バンド(700 cm⁻¹)を基準としたメチレン基の逆対称伸縮振動バンド(2920 cm⁻¹)とカルボニル基の伸縮振動バンド(1740 cm⁻¹)の吸光度比を示している。しかしながら、1ヶ月という短期間でのポリスチレン板の変化を解析対象としているため、明確な結果を得るには至らなかった。

化学構造的変化を明確に解析するには、表面感度の高い解析手法の適用やばくろ試験期間を長くする必要がある。

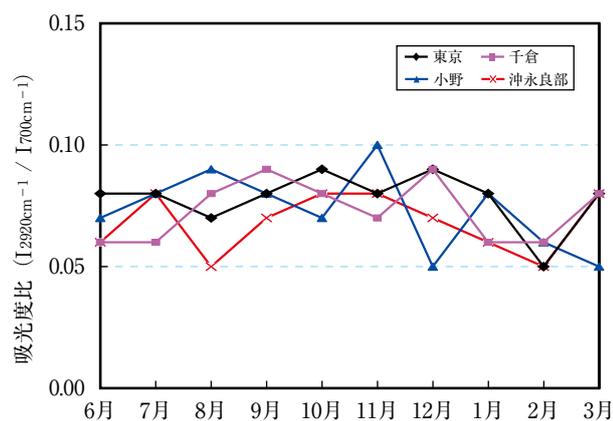


図11 FT-IR ATRによるメチレン基の吸光度比 [フェニル基の骨格振動バンド(700 cm⁻¹)を基準]

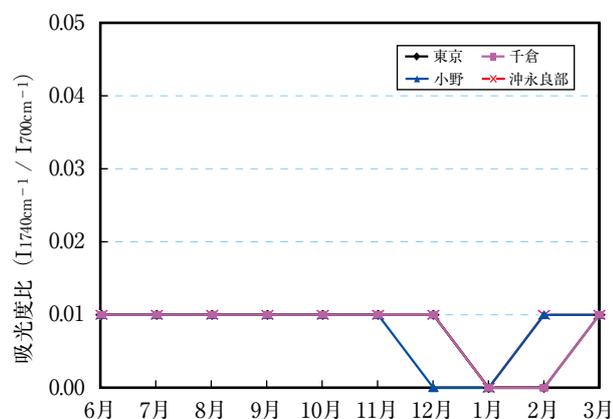


図12 FT-IR ATRによるカルボニル基の吸光度比 [フェニル基の骨格振動バンド(700 cm⁻¹)を基準]

5. 結論

SAE規格で使用されているポリスチレン板を用いて、屋外ばくろ試験における負荷の定量的評価を試みた。

Δb*から、耐候性試験によるポリスチレン板の劣化に及ぼす負荷の程度を高感度に評価でき、日射量(光)および気温(熱)の負荷は直接的に、相対湿度(水)の負荷は間接的に受けることがわかった。水負荷の影響を明確にできれば、各種促進耐候試験や屋外ばくろ試験による負荷の程度を定量的に評価できる。例えば、SAE J 2527キセノンアークランプ式耐候試験と今回行った屋外ばくろ試験での水負荷の影響が同じであると仮定すれば、7月の屋外ばくろ試験(Δb*=5~6)はキセノンアークランプ式耐候試験の約240時間に相当し、冬季の1ヶ月間(Δb*=1~2)は約48時間に相当する。

参考文献

- 1) 飯田真司、高柳弘道、矢部政実：塗料の研究、**145**、22-37 (2006)
- 2) 飯田真司、高柳弘道：塗料の研究、**146**、26-39 (2006)
- 3) 飯田真司：塗料の研究、**147**、26-34 (2007)
- 4) SAE J2527: 2004. Performance Based Standard for Accelerated Exposure of Automotive Exterior Materials Using A Controlled Irradiance Xenon-Arc Apparatus.
- 5) 吉川喜治、須田昌男、代田忠、窪田大、鈴木智、藤井兼栄、浜田仁三郎：日本産業技術振興協会技術資料、[106]、121 (1979)
- 6) 窪田大、鈴木智、西村興男、田村勇、吉川喜治、代田忠：北海道工業開発試験所報告、[24]、96 (1981)
- 7) 西村興男、窪田大、鈴木智：北海道工業開発試験所報告、[24]、115 (1981)
- 8) A. L. Andradý, J.E. Pegram: J. Appl. Polym. Sci., **42**[6], 1589-1596 (1991)
- 9) R. P. Singh, R.A. Raj, A.V. Prasad, S. Sivaram, J. Lacoste, J. Lemaire: Polym. Int., **36**[4], 309-313 (1995)
- 10) R. L. Clough, G.M. Malone, K.T. Gillen, J. S. Wallace, M.B. Sinclair: Polym. Degradation Stab., **49**[2], 305-313(1995)
- 11) P. Young, E. J. Siochi, W. S. Slep: ACS Symp. Ser., [620], 264-292 (1996)
- 12) W. M. Choi, I. D. Jung, C. S. Ha, W. J. Cho: J. Appl. Polym. Sci., **67**[7], 1237-1242 (1998)
- 13) 井手文雄：プラスチックスエージ、**45**[10]、201-206 (1999)
- 14) 中村徹洋：塗装技術、**43**[6]、121-125 (2004)

- 15) ISO 11341: 2004. Paints and varnishes-Artificial weathering and exposure to artificial radiation-Exposure to filtered xenon arc radiation.
- 16) JIS D 0205:1987. 自動車部品の耐候性試験方法
- 17) JIS B 7754:1991. キセノンアークランプ式耐光性及び耐候性試験機
- 18) JIS K 5600:1999. 塗料一般試験方法
- 19) SAE J1960: 2006. Accelerated Exposure of Automotive Exterior Materials Using a Controlled Irradiance Water Cooled Xenon-Arc Apparatus.
- 20) 矢部政実、田桐澤根、岡本好広：塗料の研究、**146**、8-15 (2006)
- 21) N. Nagai, T. Matsunobe, T. Imai: Polym. Degradation Stab., **88**[2], 224-233 (2005)
- 22) R. P. Singh, A.V. Prasad, S. S. Solanky: J. Appl. Polym. Sci., **85**[8], 1676-1682 (2002)
- 23) L. Xiaogang, G. Jin, Z. Quanlin, B. Jinping, W. Guangyong, H. Xingjun: J. Appl. Polym. Sci., **110**[6], 3820-3825 (2008)