

# カルボニル基分布によるポリエチレンの寿命予測

## Life Prediction Method of Polyethylene Material Based on Distribution of Carbonyl Groups

森北 浩通\* ・ 田中 伸幸\* ・ 畑 千登\* ・ 高木 光司\*  
Hiroyuki Morikita Nobuyuki Tanaka Chito Hata Mitsuji Takagi

屋外で使用されるポリエチレン製品の寿命予測において、促進耐候性試験と屋外暴露試験を行ったポリエチレンのFT-IRを用いた組成分析を行うことにより同じ劣化モードであることを確認し、促進耐候性試験を行ったポリエチレンの断面におけるカルボニル基の分布と引張強度の間には高い相関があることを見いだした。

この関係から、促進耐候性試験と屋外暴露試験における試験時間とカルボニル基発生の深度（CI値）の近似式との比較により促進耐候性試験の加速係数を導出し、短期間の促進耐候性試験で引張強度による寿命の推定が可能となる。

In the life prediction of polyethylene products used outdoors, composition analysis of polyethylene using FT-IR from an accelerated weathering tests and outdoor exposure tests has been confirmed to show the same deterioration mode. Also, a high degree of correlation has been found between the tensile strength and the distribution of carbonyl group in the cross-section of polyethylene after an accelerated weathering test.

Based on these facts, an acceleration factor for accelerated weathering test can be derived by comparing the test time of the accelerated weathering test and outdoor exposure test, and the approximation formula for the depth (CI value) of the generating carbonyl group, thereby enabling a rapid estimation of material life based on tensile strength using an accelerated weathering test.

## 1. ま え が き

1995年の製造物責任法（PL法）施行以降、製造者には製品の品質保証と信頼性保証が一層きびしく求められている。また地球環境保護の観点から、近年では塩化ビニルの代替材料としてポリエチレンが広く使用されている。しかし屋外で長期間使用する場合においては、紫外線や熱および風雨などの環境負荷により経年劣化を起こして強度が低下することから、その強度予測が必要である。

従来の樹脂材料の寿命予測においては、促進耐候性試験と屋外暴露試験を並行して行い、各試験における強度を比較することにより促進試験の加速係数を算出し、実環境で長期使用したときのその強度を推定していた<sup>1)</sup>。しかし、促進試験と屋外暴露試験の劣化モードが異なっている可能性があることや、屋外暴露試験では強度が低下するまで長時間要することが問題点として挙げられる。

これらを解決するためには、化学的根拠に基づく材料の

劣化代替パラメータを指標にすることが有効である。ポリエチレンの場合、紫外線や熱により劣化すると表面にカルボニル基が発生する。このカルボニル基の発生量から促進耐候性試験の加速係数を導出する方法はすでに報告されている<sup>2)</sup>が、この方法も屋外で長期間使用したときの強度を予測するには屋外にさらされる期間に相当する促進耐候性試験とその強度試験を行う必要があるために長時間要するという問題がある。

屋外におけるポリエチレンの強度劣化のメカニズムは、以下のとおりである（図1、図2）。

- （1）ステップ1：紫外線や熱により表面が酸化され、分子切断が生じると同時にカルボニル基が発生する。
- （2）ステップ2：表面において分子切断が頻繁に起こるため分子量が減少する。
- （3）ステップ3：内部に空気中の酸素が徐々に拡散し、紫外線や熱により樹脂が酸化されて分子切断とカルボニル基の発生が進む。

\* パナソニック電工解析センター（株） Panasonic Electric Works Analysis Center Co., Ltd.



ル基の分布を測定するため、以下の手順で加工を行う（図4）。

- (1) 試験片の中央部から長さ7 mmを切り出し、7 × 10 × 4 mmのサンプル片を作製する。
- (2) 直径30 mm、深さ25 mmの容器中にサンプル片の切断面を上側にして設置し、高さ7 mmまでエポキシ樹脂を流し込む。
- (3) 一昼夜放置した後、容器からエポキシ樹脂の塊を取り出し、サンプル片の切断面側を研磨する。

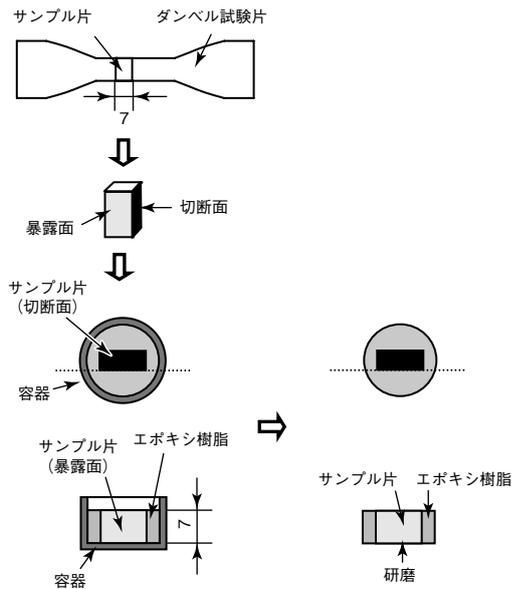


図4 サンプルの加工方法

研磨したサンプル断面の3箇所において、FT-IRによるイメージング測定を行う。測定条件は表面組成分析と同じ条件で、暴露面から深さ0.5 mmまで測定を行う（図5）。

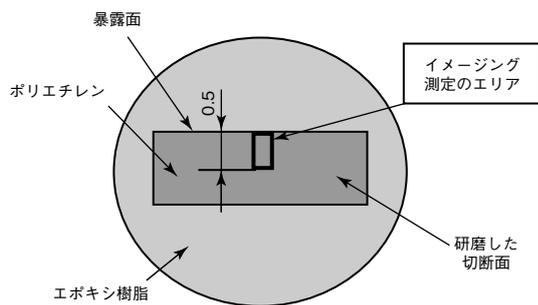


図5 FT-IRによるイメージング測定

イメージング測定を行ったデータについて、サンプル断面におけるカルボニル基の分布を解析し、カルボニル基がサンプル内部のどれくらいまで発生しているかの深さ（Carbonyl Index 値：以下、CI 値と記す）を測定する。手順は以下のとおりである。

- (1) イメージング測定を行ったエリア（1サンプル当たり3箇所）において、波数が1714 cm<sup>-1</sup>（カルボニル基）と

1450 cm<sup>-1</sup>（メチレン基）の吸光度の比でマッピングを行う。

- (2) マッピングの結果から、吸光度の比が0.5以上をカルボニル基発生の閾値としてCI 値を測定し、最終的には3箇所での値を平均する。

## 2.4 寿命推定方法

寿命推定は以下の手順で行う。

- (1) 促進耐候性試験を行ったサンプルにおいて、引張強度とCI 値の相関式を導出し、強度の閾値に相当するCI 値（以下、CI 閾値と記す）を算出する。
- (2) 促進耐候性試験の各試験時間におけるCI 値をプロットし、最小2乗法による直線近似を行い、その近似式からCI 閾値に到達するまでの試験時間を推定する。
- (3) 屋外暴露試験の各試験時間におけるCI 値をプロットし、最小2乗法による直線近似を行い、その近似式の傾きと促進耐候性試験の近似式の傾きを比較することにより、促進耐候性試験の加速係数を導出する。
- (4) CI 閾値に到達する試験時間に加速係数を乗ずることにより、ポリエチレンの寿命を推定する。

## 3. 結果と考察

### 3.1 表面の組成分析

屋外暴露試験、および促進耐候性試験を行ったサンプルの表面には、波数1740 cm<sup>-1</sup>付近に吸収ピークが発生している（図6）。

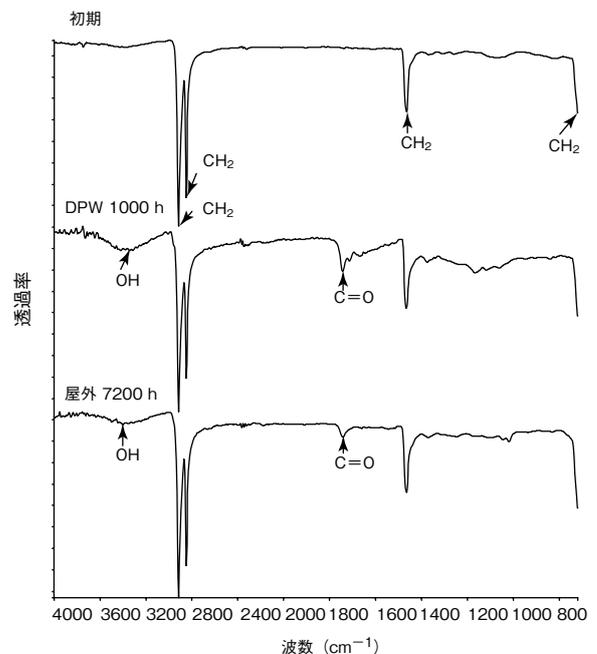


図6 サンプル表面のIRスペクトル

また、屋外暴露試験、および促進耐候性試験を行ったサンプルのIR 吸収スペクトルが同じであることから、両者

の劣化モードは同じと推定される。

### 3.2 引張強度とCI値

促進耐候性試験においては、試験時間の経過とともにサンプルの引張強度は低下し、逆にCI値は増加している（図7）。一方、屋外暴露試験においては、引張強度の低下はないが、CI値は少しずつ増加している（図8）。

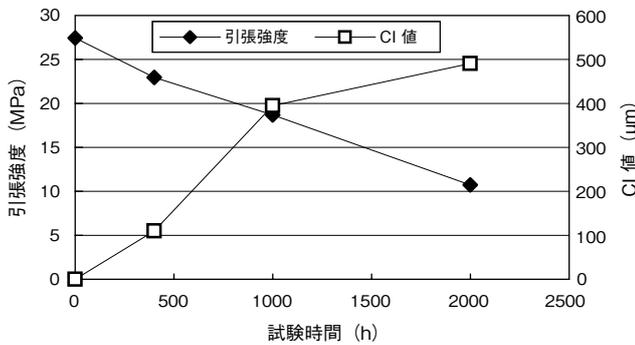


図7 促進耐候性試験時間に対する引張強度とCI値

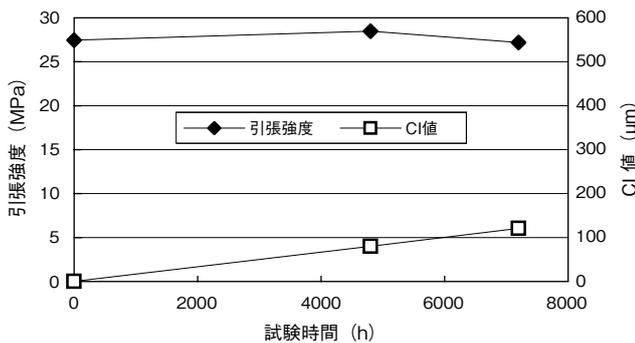


図8 屋外暴露試験時間に対する引張強度とCI値

促進耐候性試験の場合は紫外線が強く、最表面のポリエチレンの分子切断（劣化）が急激に起きてクラックが発生しやすくなるため、初期段階から強度低下が起こると考えられる。また、それと並行して分子切断が内部に進行し、それに伴い強度がさらに低下することから、CI値と引張強度は連動していると考えられる（図9）。

一方、屋外暴露試験の場合は促進耐候性試験に比べて紫外線が弱く、最表面のポリエチレンの分子切断が起こりにくいため、初期段階においては強度低下はみられないが、内部のポリエチレンの分子切断は進行することから、CI値が少しずつ増加すると考えられる（図9）。しかし、最表面のポリエチレンの分子切断がある程度起こるとクラックが発生しやすくなるため急激に強度が低下し、最終的には促進耐候性試験と屋外暴露試験におけるCI値と強度の関係は同じになると考えられる（図10）。

したがって、屋外暴露試験と促進耐候性試験における引張強度を直接比較するためには、屋外暴露試験における強度低下が起こらない初期段階ではなく、それ以降で評価す

る必要がある。そのため評価に非常に時間が長く掛かるが、CI値であれば試験時間との間に直線関係があると予測されるため、短時間で寿命予測が可能と推定される。

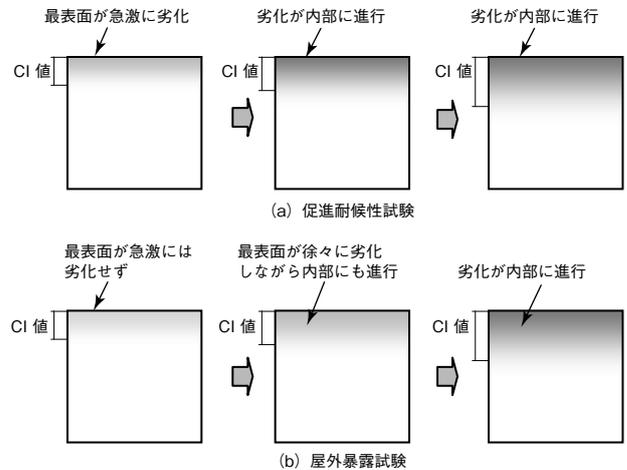


図9 促進耐候性試験と屋外暴露試験における劣化の違い

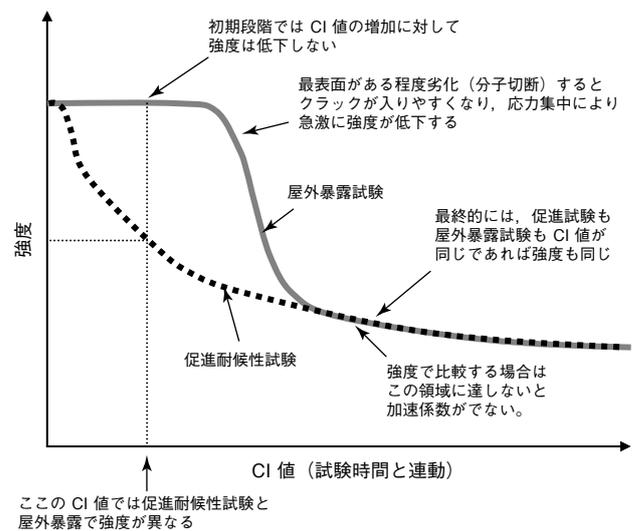


図10 各試験におけるCI値と強度の関係

### 3.3 CI閾値の算出

促進耐候性試験を行ったサンプルにおいて、引張強度とCI値の相関が高いことが確認でき、寄与率  $R^2$  は0.90である（図11）。したがって、引張強度の閾値に相当するCI閾値を設定することができる。そこで促進耐候性試験から外挿して引張強度を予測するため、初期の引張強度の1/4の値を閾値と設定する。初期サンプルの引張強度が27.4 MPaであることから、引張強度の閾値を6.85 MPaと設定し、引張強度とCI値の間の近似式に代入することにより、CI閾値は654 μmと算出できる。

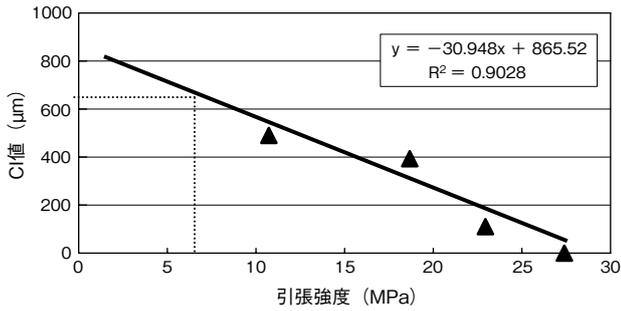


図 11 促進耐候性試験サンプルの引張強度とCI値の関係

### 3.4 寿命推定

促進耐候性試験の試験時間とCI値の近似式の傾きは0.275、CI閾値に到達するまでの試験時間は2380時間と推定される(図12)。一方、屋外暴露試験の試験時間とCI値の近似式の傾きは0.0167である(図13)。

促進耐候性試験の加速係数は式(1)によって算出される。

$$\text{加速係数} = 0.275 / 0.0167 = 16.5 \quad (1)$$

以上のことから、ポリエチレンが大阪の屋外で使用される場合、引張強度が1/4になるまでの寿命は、式(2)によって4.5年となる。

$$\text{寿命} = 2380 \times 16.5 = 39270 \text{ 時間} (= 4.5 \text{ 年}) \quad (2)$$

大阪以外で使用される場合は紫外線量、気温、日照時間などの違いがあるため、実際に使用される地域で屋外暴露試験を行い、促進耐候性試験の加速係数を導出して寿命推定を行うことが望ましい。

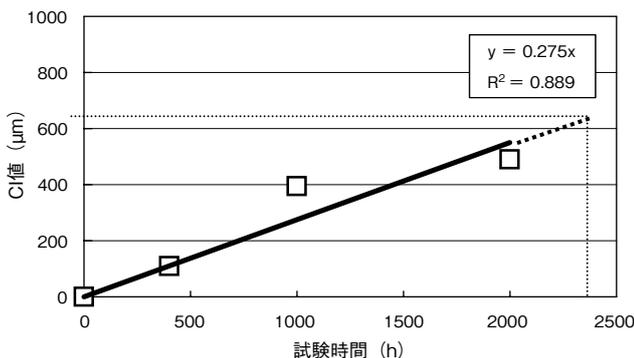


図 12 促進耐候性試験の試験時間とCI値の関係

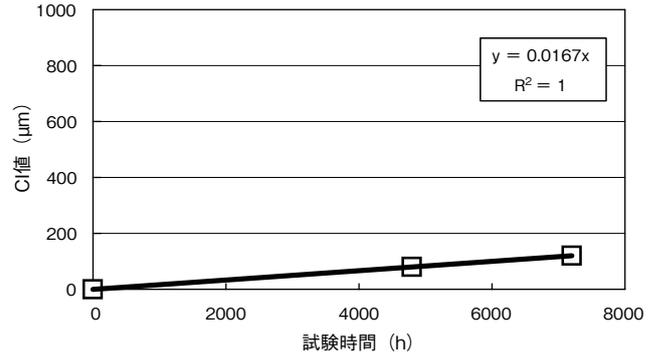


図 13 屋外暴露試験の試験時間とCI値の関係

## 4. あとがき

屋外で使用されるポリエチレン製品の寿命予測において、促進耐候性試験と屋外暴露試験を行ったポリエチレンのFT-IRを用いた組成分析を行うことにより同じ劣化モードであることを確認し、促進耐候性試験を行ったポリエチレンの断面におけるカルボニル基の分布と引張強度の間には高い相関があることを見いだした。

この関係から、促進耐候性試験と屋外暴露試験における試験時間とカルボニル基発生の深度(CI値)の近似式との比較により促進耐候性試験の加速係数を導出し、短期間の促進耐候性試験で引張強度による寿命の推定が可能となった。これにより、従来屋外暴露試験で4～5年掛かっていたものが1年以内で推定できる。

同様に、屋外で使用される樹脂材料としてポリメチルメタクリレートやポリカーボネートなどがあり、今後これらの材料についても短期間で材料の寿命を予測できる評価方法を開発していく予定である。

### \*参考文献

- 1) 金野 克美, 可見 浩, 吉田 昌充, 吉田 光則: 高分子材料の耐候性試験と劣化予測, 北海道立工業試験場報告, No. 304, p. 63-69 (2005)
- 2) 促進暴露試験ハンドブック〔I〕促進耐候性試験, 財団法人日本ウエザリングテストセンター, p. 15-16 (2009)
- 3) 高分子材料の劣化・変色メカニズムとその安定化技術-ノウハウ集-, 技術情報協会, p. 173-175 (2006)

### ◆執筆者紹介



森北 浩通

パナソニック電工解析センター(株)



田中 伸幸

パナソニック電工解析センター(株)



畑 千登

パナソニック電工解析センター(株)



高木 光司

パナソニック電工解析センター(株)  
技術士(化学)