

# 暴露試験用校正試験片を用いたカルボニルインデックスと 気象データの相関関係

金野 克美

## Interrelations between Weather Conditions and Carbonyl Index Using Standard Reference Test Specimens for Expose Apparatus

Katsumi KONNO

キーワード：耐候性試験、カルボニルインデックス

### 1. はじめに

産業技術連携推進会議ナノテクノロジー・材料部会高分子分科会では平成14年度より全国各地の公設試において共同研究「高分子材料の劣化予測」を実施している。工業試験場もこの共同研究に参画し、屋外暴露試験による劣化予測結果を報告した<sup>1)</sup>。現在も継続して行っており、平成19年度からは新たな樹脂を追加し、さらに、暴露試験用標準試験片を用いた屋外暴露試験も実施している。

標準試験片はJIS K7200により規格化されているポリエチレン又はポリメタクリル酸メチル製のシート状試験片である。本来、この校正用標準試験片は促進耐候性試験機の照射エネルギー校正用として用いられるが、屋外暴露試験と同時にを行うことで試料の暴露条件（時間）の指標となる。

本報では、高分子分科会の共同研究として当場が実施した校正用標準試験片の屋外暴露結果からその値と各気象データとの相関を検討した結果を報告する。

### 2. 試験方法

#### 2.1 カルボニルインデックス(CI)

カルボニルインデックスは、JIS K7200「耐光（候）性試験機の照射エネルギー校正用標準試験片」に定められ暴露により得られる値である。本試験ではPEフィルム標準試験片を用い、屋外暴露前後の赤外分光分析を行い、特定波長の吸光度よ

事業名：産業技術連携推進会議 ナノテクノロジー・材料部会  
高分子分科会共同研究（平成19～21年度）

課題名：高分子の劣化予測

り算出した。算出方法（図1を参照）は下記のとおりである。

$$CI \text{ (カルボニルインデックス)} = A_{1715}/A_{2020} \quad (1)$$

$A_{1715}$ :  $1715\text{cm}^{-1}$ 付近の吸光度 ( $I - I_0$ )

$A_{2020}$ :  $2020\text{cm}^{-1}$ 付近の吸光度 ( $I - I_0$ )

$I$  : 各波数の吸光度

$I_0$  : 各波数におけるベースラインの吸光度

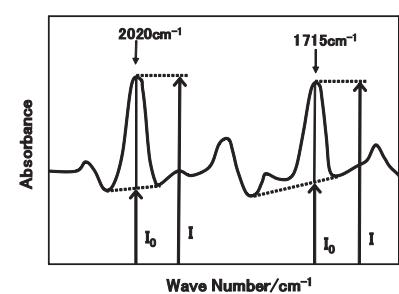


図1 CIの算出方法

なお、当試験片についても日本ウェザリングテストセンター規格 (JWTCS 4001, JWTCS4002) にも定められている。本試験に用いた標準試験片は、上記日本ウェザリングセンターより購入した。

試験は、当場屋上に設置の屋外暴露試験台に試験片（図2を参照）を取り付け、1ヶ月毎に新しい標準試験片と交換し、3年間の測定を行った。気象データ（気温、湿度、降雨量、降雪量、日照時間、日射量）については、当場に近い位置にある気象庁札幌管区気象台の気象データを気象庁ホームページ「気象統計情報」<sup>2)</sup> [過去の気象データ検索] より取得した。また、紫外線に関するデータも同上



図2 標準試験片

長さ  $38 \pm 2\text{mm}$

幅  $35 \pm 1\text{mm}$

厚さ  $0.20 \pm 0.02\text{mm}$

(スライドホルダー固定)

の「気象統計情報」>[地球環境・気候]>[オゾン層・紫外線]より取得した。

### 3. 試験結果

#### 3.1 赤外分光分析

標準試験片の暴露前及び暴露後の赤外線分光スペクトルの一例を図3に示した。図のとおり、暴露後はカルボニル基( $-C(=O)-$ ,  $-1715\text{cm}^{-1}$ 付近)のピークが大きくなり、暴露による酸化反応によって生成されるカルボニル基が増加していることが確認できた。

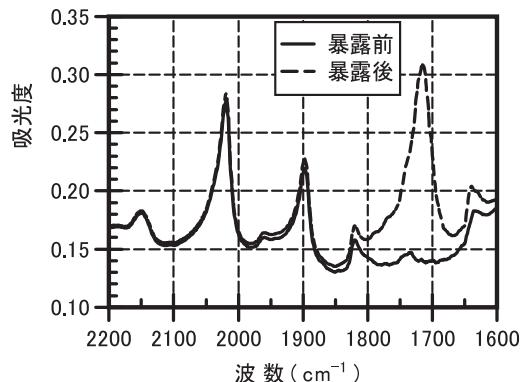


図3 赤外分光スペクトル

#### 3.2 CIおよび気象

図4～7にCI及び各気象データの月毎の推移を示した。これらの図を見るとCIの月毎の傾向と気温、日照時間、日射量、紫外線量の月毎の傾向が類似しており、CIはこれら気象データとの相関性があることが推察された。これらの値を元に重回帰分析により分析した結果でも、気温、日照時間、日射量、紫外線(UV-B)量との相関が有意となった。なお、日照時間、日射量、紫外線とも太陽光を起因とする気象データであり、すなわちCIは気温や太陽光エネルギーと相関性があると言える。

#### 3.3 CIと気温

図8に、CIと気温との関係を示した。図は1年毎にプロットを区別し、また回帰分析(1次関数及び指数関数)により

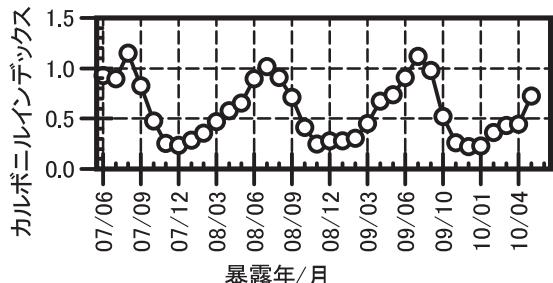


図4 月毎のカルボニルインデックス推移

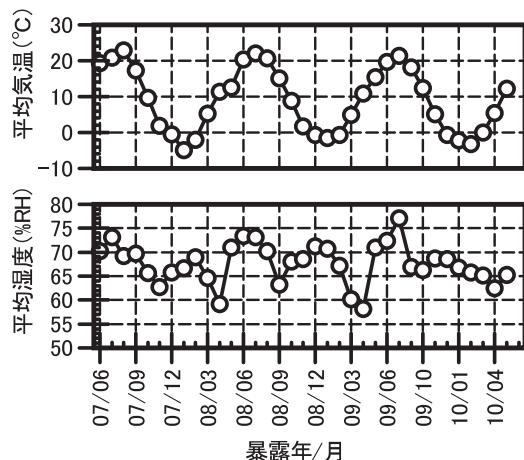


図5 月毎の気温及び湿度の推移

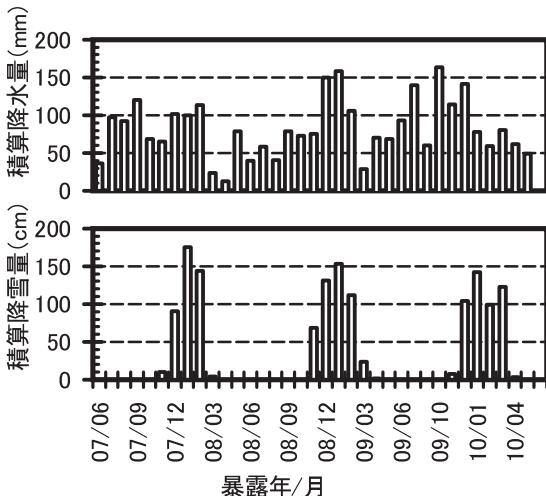


図6 月毎の降水量及び降雪量の推移

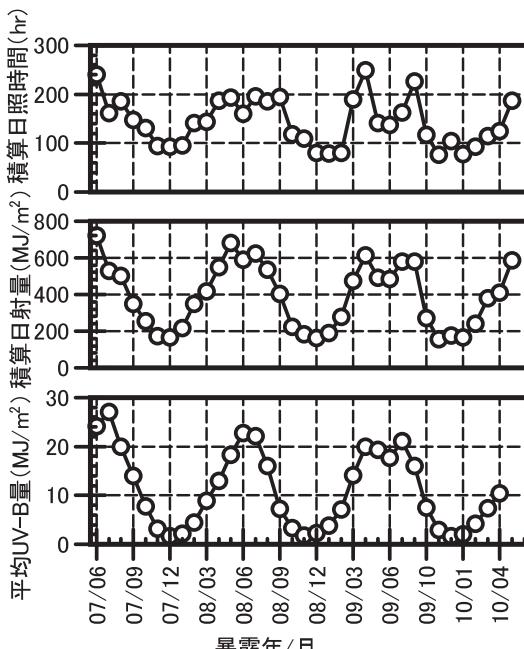


図7 月毎の日照時間、日射量及び紫外線量の推移

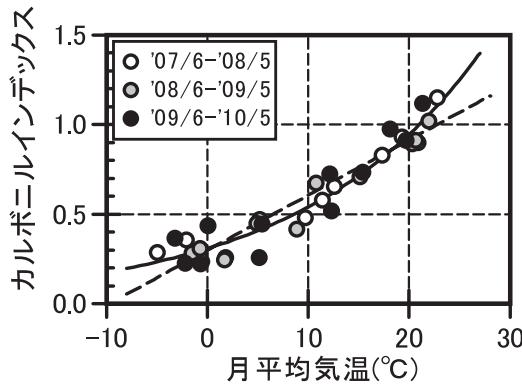


図8 CIと気温との関係

回帰式 実線 1次関数 ( $Y=0.297+0.0307X$ )  
破線 指数関数 ( $Y=0.308e^{0.0560X}$ )

得られた回帰線を示した。回帰分析の結果、双方とも99.9%で有意差が認められ、相関係数は1次関数で0.9473、指数関数で0.9663となりCIと気温は非常に高い相関性があることが分かった。特に、指数関数の場合、相関性は高く、気温が高いほどCIが大きく変化することが分かった。

### 3.4 CIと湿度

図9に、CIと湿度の関係を示した。回帰分析の結果95%の有意差が認められ、相関係数は0.4253となった。

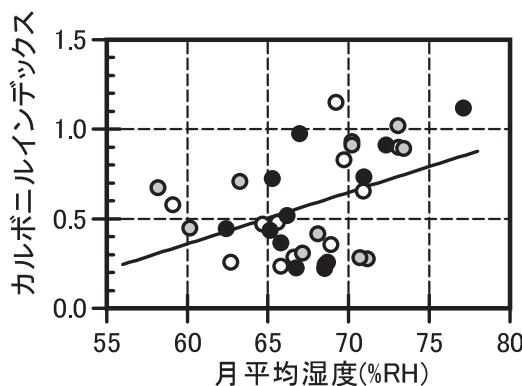


図9 CIと湿度との関係（凡例は図8と同じ）

回帰式 実線 1次関数 ( $Y=-1.43+0.0296X$ )

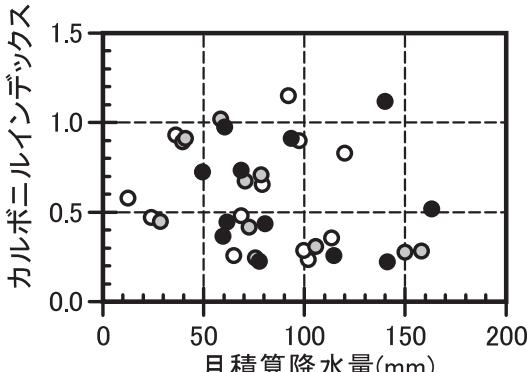


図10 CIと降水量との関係（凡例は図8と同じ）

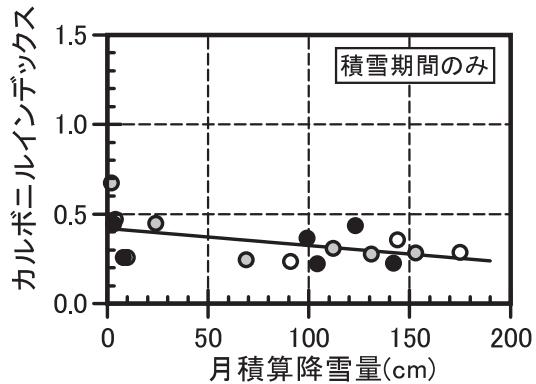


図11 CIと降雪量との関係（凡例は図8と同じ）

回帰式  $Y=0.418+0.00095X$

### 3.5 CIと降水量及び降雪量

図10に、CIと降水量、図11にCIと降雪量を示した。なお、降雪量は降雪期だけの値を用いて示した。回帰分析により降水量との関係は有意差が認められなかった。しかし、降雪量については99.9%の有意差が認められ、相関係数は-0.4796となった。相関係数がマイナスであり、降雪量が増えるとCIが小さくなっていることが分かる。これは、降雪により試料表面に雪が積もり、太陽光が遮られること、降雪により日照が少なくなることが原因と思われる。

### 3.6 CIと日照時間、日射量

図12にCIと日照時間、図13にCIと日射量の関係を示した。この二つの気象値は互いに関連しており、CIの増加の傾向は類似していることが分かる。回帰分析でも双方とも99.9%で有意差が認められ、相関係数は日照時間が0.7532、日射量が0.8328と日射量の方が相関性は高い。図13を見ると、同じ日射量でもCIにバラツキがあるため、暴露期間により分けてプロットした結果（図14参照）、夏から冬の間と冬から夏の間でその変化の様子が異なることが分かった。おそらく気温との相互関係があると思われる。以上の結果から1年間以内の暴露試験を行う際には試験開始時期に注意する必要があるといえる。

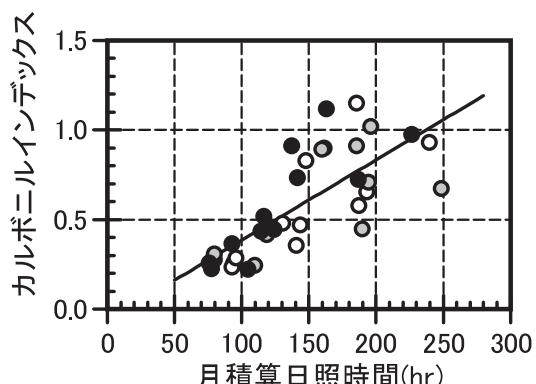


図12 CIと日照時間との関係（凡例は図8と同じ）

回帰式  $Y=0.0654+0.00450X$

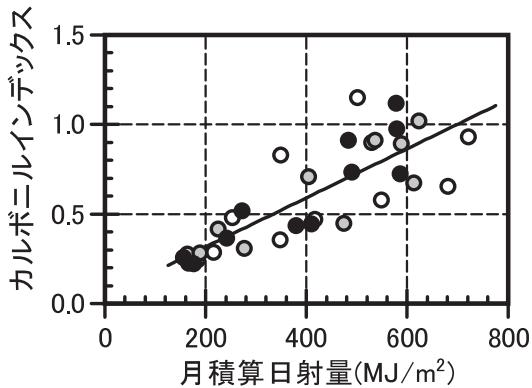


図13 CIと日射量との関係（凡例は図8と同じ）

$$\text{回帰式 } Y = 0.0369 + 0.00139X$$

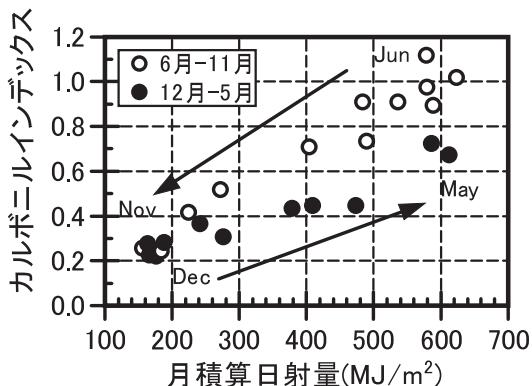


図14 暴露期間によるCIと日射量の関係

### 3.7 CIと紫外線量

気象庁では、地球環境のデータを得るために、国内4箇所で紫外線量を測定している。札幌管区気象台でも測定をしていることより当データを取得し、CIとの関係を調べた。図15に、CIと紫外線量の関係を示した。

ここで記載されている紫外線はUV-Bと呼ばれている波長が280~315nmの紫外線強度の日積算値の月平均値である。前述の日射量とも関連があり、プロットの状況もほぼ同じである。回帰分析でも99.9%の有意差が認められ、相関係数は

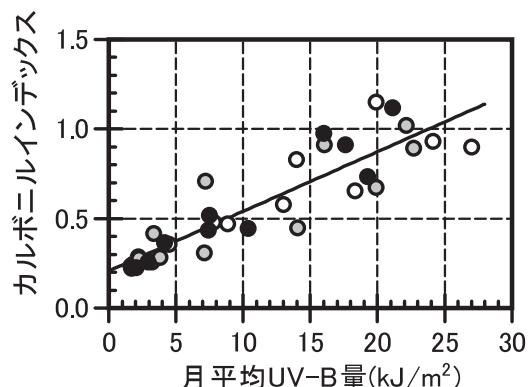


図15 CIと紫外線量との関係（凡例は図8と同じ）

$$\text{回帰式 } Y = 0.211 + 0.0332X$$

0.8961と日射量よりも大きくなり、太陽光中の紫外線の影響が大きいことが推定された。

### 3.8 CIと促進暴露との関係

促進暴露におけるCIを測定するために、キセノンアークランプによる促進暴露試験（試験機：スガ試験機株式会社キセノンウェザーメーターSX75）を実施した。暴露試験条件は照射強度60W/m²、ブラックパネル温度60±3°C、水噴霧120min中18minで、照射時間は100時間とした。2回の試験を行い、平均でCIは2.46となった。今回の屋外暴露試験3年間の結果では、年平均のCIは6.50となり、このことより約300時間の促進暴露時間が約1年間の屋外暴露時間に相当することが分かった。一方、以前行った屋外暴露試験結果<sup>1)</sup>では材料強度については、地域により異なるものの促進暴露を600~1000時間実施しないと屋外暴露1年間に相当しないという結果が出ている。従って、CI測定で得られるカルボニル基の変化と強度等の機械的物性の変化とでは屋外暴露1年間に相当する促進暴露時間に違いがあることが分かった。これは、CIの変化が酸化反応によるカルボニル基の増加ため試料表面の変化を見ているのに対して、機械的物性は試料全体の変化を見ている。従って、機械的物性の場合、表面が劣化していても、その物性に影響を与えないものがある。このことが、CIと機械的物性において屋外暴露での1年間に相当する促進暴露時間が異なる原因と思われる。しかし、今回の試験によりCIは促進暴露と屋外暴露との関係を得るために必要な指標であると思われる。

### 4. まとめ

CIと各気象値での回帰分析結果を表1に示した。この回帰分析結果より、相関性の高かった気温と日射量を用いて重回帰分析を行いCIと気温、日射量の関係を求めた結果、次の式が得られた。

$$CI = 0.193 + 0.0244(\text{気温}) + 0.00042(\text{日射量}) \quad (2)$$

これにより得られた重相関係数は0.9606となり、CIの変化は気温と日射量の値により推定できることが分かった。

表1 CIと各気象値との回帰分析結果

\*\*\*, \*はそれぞれ99.9%, 95%の有意を現す

気象値	相関係数	回帰分析
平均気温(一次) (指数)	0.9473 0.9663	*** ***
平均湿度	0.4253	*
積算降水量	—	
積算降雪量(降雪期)	-0.4796	***
積算日照時間	0.7532	***
積算日射量	0.8328	***
紫外線量(UV-B)	0.8961	***

以上をまとめると

1. カルボニルインデックスは、気象データでは気温との相関性が非常に高く、次いで日射量（紫外線量）となる。降水量は相関性が認められなかったが、降雪量はやや相関性が認められた。
2. 気温と日射量を変数として式(2)に代入することでCIの値を推定できる。
3. 促進暴露と屋外暴露で得られたCIにより促進暴露の約300時間が屋外での約1年間の暴露に相当する。ただし、強度などの機械的物性では600～1000時間が1年相当という結果もあり<sup>1)</sup>、必要とする材料物性により促進倍率を変える必要がある。

本試験は、産業技術連携会議ナノテクノロジー・技術部会高分子分科会にて実施された共同研究「高分子の劣化予測」(H19～H21)において北海道地区（札幌）より得られたデータを用いたが、全国でのデータについても解析しており、各地での解析結果により、日本各地におけるCIと気象との関係が明らかになると思われる。

なお、本報告を発表するに当たり、快くデータ等の使用を許可していただいた産業技術連携推進会議ナノテクノロジー・技術部会高分子分科会事務局ならびに共同研究幹事の皆様に、この紙上を借りまして謝辞を申し上げます。

## 引用文献

- 1) 金野克美・可児浩・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, pp.63-69, (2005)
- 2) URL <http://www.jma.go.jp/jma/menu/report.html>