

ふっ素樹脂の耐候性に関する研究

北條哲男*・土田 勇**・阿部桂三***

ふっ素樹脂について、耐候劣化要因を分析し曝露試験結果に検討を加え耐候性の寿命を推定した。ふっ素樹脂は分子間結合エネルギーが極めて大きく、優れた耐候性を持つことを明らかにした。自然曝露の結果からふっ素樹脂は厚さが1 mm以上あれば100年間程度は耐候劣化は生じないと推定できる。着色ふっ素樹脂は色調変化・光沢変化が少くないことを屋外促進曝露により把握し、変退色特性等のふっ素樹脂の特徴を示した。

Key Words : fluoropolymer, weathering durability, exposure test

1. はじめに

最近土木分野においても、高機能・高耐久性を持つ高分子材料が適用されるようになってきた。土木構造物、例えば橋梁にはメンテナンスに関するニーズが強く高分子材の利用技術が開発されつつある¹⁾。特に長大橋にもなると耐用年数は100年以上にもなり、このような場合耐風・耐震設計等の構造設計とともに耐久性に関する検討も極めて重要になる。材料の耐久性を支配する要因は多々あるが、土木構造物は屋外使用が大半であるため耐候性は必須の検討項目となっている。

高分子材料の中でもふっ素樹脂は、耐候性・耐熱性・耐薬品性・非粘着性等の優れた特性を利用し、さまざまな分野に適用されている²⁾。ふっ素樹脂は特に耐候性については抜群の性能を持っており、土木構造物の防食層や着色層に用いれば、長寿命化とともに美的機能も付与することができ、景観面での有効な対応策にもなると考えられる。

一般に、高分子材料は自然環境下では次第に変質劣化する。その環境因子としては光・熱・雨・大気中の汚染物質・オゾン等多くの要因があり、実際にはそれらの複合因子の影響を受ける。これらの中で材料の耐候性に最も大きな影響を与えるのは日射（特に紫外線）による光酸化劣化であると考えられている³⁾。しかし、汎用高分子材料の変質劣化の機構⁴⁾やその定量的評価⁵⁾についての報告はあるが、ふっ素樹脂についての研究は少ない。そこで、ふっ素樹脂の中で特に熔融成形性の優れたふっ化ビニリデン樹脂（以下PVDF樹脂）を中心に他の樹脂類と比較分析し、光・酸素透過性と劣化との関係等に

検討を加えることにより劣化の機構について考察した。更に、屋外曝露試験・屋外促進曝露試験・室内促進試験の結果からふっ素樹脂の耐候性の寿命推定を行った。

また、ふっ素樹脂を着色層として用いる場合には、樹脂材料そのものの耐候性に加え、更に材料の外観の変化即ち変退色性や耐汚染性も構造物の耐久性を左右する大きな要因となる。変退色については多分に視覚的な要素もあり、必ずしも定量的な評価が妥当とは限らないが、表面材質劣化による変退色性及び大気中における汚染性についての曝露試験の調査結果を例示し、ふっ素樹脂の特徴を示した。

この様に本研究はふっ素樹脂を土木構造物に適用するにあたって、主に耐候性の面からアプローチしたものである。最後に、ふっ素樹脂の構造部材へ適用にあたっての検討事項を列挙し、今後の方向性について考察を加えた。

2. 耐候性劣化のメカニズム

(1) 材質劣化の要因

一般的に高分子材料の劣化のプロセスは、光・熱・化学物質などの外的作用によりまず高分子がフリーラジカル化し、これが酸素と結合して不安定物質を形成し、更にこの分解により高分子ラジカルを生成して高分子の主鎖が次第に切断され、変質や破壊に至るといいうわゆる酸化劣化によるものと考えられている⁶⁾。

耐候性劣化とは屋外の自然環境下における耐久性の低下を意味する。従って、大気中の紫外線・太陽熱・降水・大気中の汚染物質・オゾン等の作用による光劣化・熱劣化・湿潤劣化等が初期要因となる。これらが相互に作用するため劣化の過程は複雑であるが、最終的には酸化劣化に至る場合が多い。この中で耐候性劣化に最も大きな役割を果たすのは太陽光エネルギー中の紫外線による光劣化及びそれから発生する酸化劣化であろう。高分子材

* 正会員 新日本製鐵(株)橋梁構造部
(〒100-71 千代田区大手町 2-6-3)

** 正会員 新日本製鐵(株)技術開発部

*** 正会員 三菱油化(株)四日市総合研究所

Table 1 Bonding energy of plastics

種類		基本構造	(Kcal/mol)			
			C-C	C-H	C-F	C-Cl
ふっ素樹脂	PVDF ふっ化ビニリデン樹脂	$-(CH_2CF_2)_n-$	103.8	102.9	116.4	—
	PTFE 四ふっ化エチレン樹脂	$-(CF_2CF_2)_n-$	95.4	—	123.2	—
PE ポリエチレン樹脂		$-(CH_2CH_2)_n-$	83.2	94.1	—	—
PP ポリプロピレン樹脂		$-(CH_2CH(CH_3))_n-$	78.5	91.6 ^{*1}	—	—
PVC 塩化ビニル樹脂		$-(CH_2CH_2)_n-$ Cl	85.0	95.6 ^{*2}	—	75.6

*1 CH₃-C-H *2 Cl-C-H

料の光酸化劣化を支配する因子としては主に材料の一次構造（結合エネルギー）・光透過性・酸素透過性等が考えられ、これらの因子と劣化特性について、以下に示す代表的なふっ素樹脂について検討を行った。

主なふっ素樹脂としては9種類あり、いずれも耐候性は優れているとされている⁷⁾。ここではふっ素樹脂の中でふっ化ビニリデン樹脂 (PVDF) を中心に四ふっ化エチレン樹脂 (PTFE)、四ふっ化エチレン・6ふっ化プロピレン共重合樹脂 (FEP)、四ふっ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂 (PFA)、四ふっ化エチレン・エチレン共重合樹脂 (ETFE) にも言及し、ポリエチレン、ポリプロピレン等の高分子材料と比較することにより分析を行った。

(2) 結合エネルギーの影響

周知の様に、地表に到達する太陽光線の光エネルギーは $E=hc/\lambda$ で表わされ、波長の短いほど一光子当りのエネルギーは大きい。(E:光のエネルギー、h:プランクの定数、c:光速、λ:波長) 従って、太陽光の中で光劣化に大きな影響を与えるのは、波長の短い300nm~400nmの紫外線である³⁾。その波長の光のエネルギーは95~71 Kcal/molである。これは各種高分子材料の結合エネルギーに匹敵する大きさであり、吸収されれば分子間結合が切断され、光劣化を起こし得る。光劣化に対する抵抗性は一般的に高分子の結合エネルギーが大きいほど大で、特に紫外線領域に吸収波長を持たない材料ほど強い。

ふっ素樹脂と代表的な高分子材料であるポリエチレン、ポリプロピレンについて、その基本構造部分のC-C結合、C-H結合、C-F結合についての結合エネルギーの計算結果をTable 1に示す。尚、本計算値は量子化学計算法 (PM 3-UHF法) により算出したものであり、他の高分子材料の実測値とも比較的良く対応することを確認している。Table 1において明らかのように、ふっ素樹脂は基本構造の主要骨格部分の結合力が極めて強固である。ポリエチレンとポリプロピレンのC-C結合エネルギーの差約5 Kcal/molでも光劣化特性は大幅

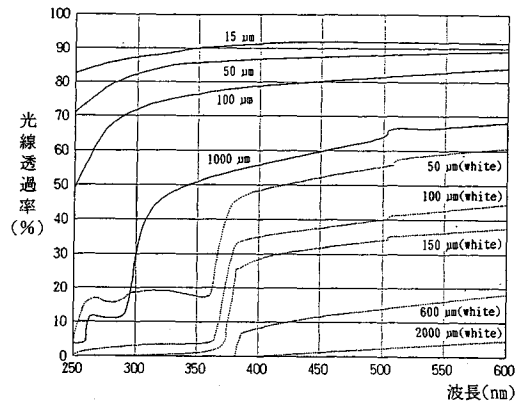


Fig.1 Light transmittance of fluoropolymer (PVDF)

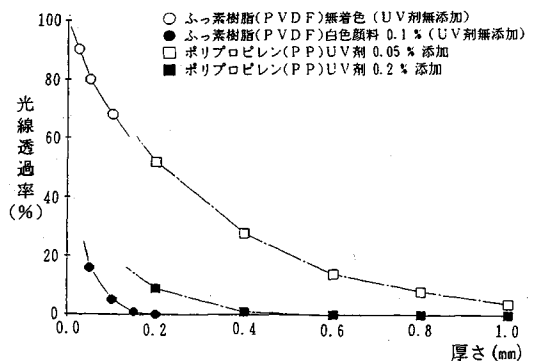


Fig.2 Light transmittance of 300 nm wavelength

に異なる。必ずしも結合エネルギーだけで説明できるとは限らないが、ふっ素樹脂は他の高分子材料よりもはるかに大きな結合エネルギーを持つ分子構造であるため、紫外線に対して非常に安定性が高く、光劣化に対しては著しく強い抵抗性があるものと考えられる。

(3) 光透過性の影響

光劣化は材料自身の光エネルギー吸収に起因する現象であるため、ふっ素樹脂及びポリプロピレンについて光線透過率を実測しその影響を検討した。Fig.1にはふっ素樹脂 (PVDF) の各波長における光線透過率と厚さの関係を示し、Fig.2には300 nm波長光のふっ素樹脂 (PVDF) とポリプロピレンの光線透過率の比較を示した。

Fig.1より無着色ふっ素樹脂 (PVDF) は紫外線領域に吸収波長を持たない材料であることがわかる。例えば塩化ビニル樹脂 (PVC) は320 nm付近に吸収波長があり、このような材料と比較すると、ふっ素樹脂は光劣化しにくい材料であることは明らかである。一方、Fig.2よりふっ素樹脂に白色顔料を加えて隠蔽力を増加させたり、ポリプロピレンに紫外線吸収材を添加して吸収力を増加させると、光線透過率は減少する。光劣化する場合には、光線透過率が少ないほど劣化速度は低減する。ま

Table 2 Oxygen transmittance of plastics

厚さ	単位	ふっ素樹脂 (PVDF)	ポリエチレン (PE)	ポリプロピレン (PP)
25 μ m	cm ² /24hr atm	140	8,000	3,400
50 μ m	"	64	4,300	3,020

Table 3 Depth profile of polymer photo-degradation monitored by carbonyl group

(紫外線吸収剤 0.2%)

照射時間 (hr)	0	100	200	300	400
0 - 0.2	0.20	0.39	1.8	2.8	4.1
0.2 - 0.4	0.19	0.19	0.23	0.27	0.29
0.4 - 0.6	0.20	0.18	0.22	0.24	0.24
0.6 - 0.8	0.18	0.19	0.20	0.21	0.21
0.8 - 1.0	0.19	0.19	0.18	0.20	0.18

た、ふっ素樹脂を下地保護のために用いる場合等には、光線透過率が少ないほど下地材の劣化に対する抵抗力は増大する。光の減衰状況は材料の結晶化度、添加剤の種類、量により異なるが、ふっ素樹脂の場合着色顔料を1~2%程度添加すれば厚さが0.15 mm以上では300 nm波長光の透過率はほとんどゼロとなり、下地材の光劣化する余地の少ないことを示している。

この様に、光透過性は高分子材料の結晶構造、厚さ、隠蔽性等の影響を受け、その中では材料特性そのものが最も大きな支配要因と考えられる。厚さ、顔料、添加剤等は光透過量を抑制し光劣化速度を低減させる効果があるが、添加剤等の使用にあたっては、基本物性例えば機械的強度等に副次的な影響を及ぼさないよう十分な配慮が肝要である。

(4) 酸素透過性の影響

高分子材料の酸素透過性は、その酸化挙動に大きな影響を及ぼし、酸素透過率が低い材料は内部へ向かっての酸化劣化が進みにくい。

ふっ素樹脂とポリエチレン、ポリプロピレンの酸素透過度の測定結果をTable 2に示す。測定はHeガスセミコンタミ電導性変化測定法(LYSSY法)により試験片厚さ25, 50 μ mについて行った。Table 2よりふっ素樹脂(PVDF)はポリエチレン、ポリプロピレンに比べて酸素の透過量は大幅に低く酸化劣化しにくい材料であることが明らかである。

また、酸素透過性も光透過性と同様に厚さの影響を受ける。表層からの酸素透過深度を把握するために酸化生成物(カルボニル基)の発生量をポリプロピレンフィル

ムを用いて測定した一例をTable 3に示す。50 μ mのフィルム20枚を積層したものを試験片とし、サンシャインウェザオメーターにより400時間の促進試験を実施した。Table 3より酸化生成物の発生量は表層が最も多く内部ほど少なくなっており、又、照射時間の増大とともに内部へ向かって酸化劣化が生じていることが分かる。即ち酸素透過も厚さ依存性があることがわかる。

(5) その他の要因

光酸化劣化は化学反応であるから、当然のことながら温度が高いほど劣化の進行は速くなる。また、金属、とりわけ遷移金属によって酸化が促進されるので触媒残渣等の不純物は少ないことが好ましい。

親水性の高いもの、あるいは加水分解する構造を持つ高分子材料は水の影響にも十分配慮する必要がある。低温環境下における水の凍結膨張による物理的破壊も無視できない。更に、車の排気ガス等も材料によっては劣化を促進する場合もあり注意が必要である。また使用時の環境応力の影響にも十分考慮する必要がある。

以上をまとめると、耐候性が優れるための必要条件としては、次の項目が挙げられる。

- ① 材料自身の分子間結合エネルギーが大きい。
- ② 材料の光隠蔽力が大きい。
- ③ 酸素透過量が少ない。
- ④ 触媒残渣等の不純物及び劣化促進作用をもつ添加剤を含まない。
- ⑤ 光(特に紫外線)、熱、降水、大気汚染物質、オゾン、排気ガス及び環境応力負荷等の劣化促進環境因子の存在が少ない。

ふっ素樹脂の場合、材料の分子間結合エネルギーが大きく、劣化開始のラジカル発生頻度が著しく低く、酸素透過量も少なく、触媒残渣等も極めて少ない。また、光劣化に極めて安定な無機顔料で着色したふっ素樹脂は、材料自身の光隠蔽力も大きいため、ふっ素樹脂の耐候性ポテンシャルは極めて高いと言える。

3. ふっ素樹脂の耐候性

(1) 耐候性試験方法について

耐候性試験は屋外の日光をはじめとする気象条件に対する耐久性を評価するもので、屋外自然曝露試験と促進曝露試験がある。

自然曝露試験は試験片を自然環境下で曝露する方法で確実なデータが得られるが、多大な期間を要する。通常の促進試験は室内において、各種の人工光源を用いて自然環境を再現する試験方法であり、簡便であるが自然曝露との相関性はあまり明確ではない。屋外における促進曝露試験(EMMAQUA試験)⁸⁾は、鏡によって太陽光を集光して促進性を持たせたもので短期間に耐候性の評価が可能であるため、新規材料の評価試験に用いられる

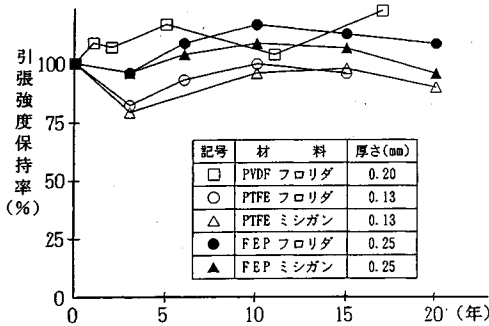


Fig.3 Tensile strength retention of fluoropolymer measured by natural sunlight exposure test

場合が多い。

本研究では各種のふっ素樹脂について、まず既往の自然曝露試験結果を調査・分析し耐候性を評価した。更に、着色ふっ素樹脂について、既往の自然曝露試験とほぼ同程度の評価期間となるよう屋外促進曝露試験を約2年間実施して耐候性を検討した。又、着色ふっ素樹脂について、他の材料との相対比較を行うため、最新の試験方法を用いて室内促進試験を実施し、耐候性について検討を加えた。これらの結果を以下に示す。

(2) 自然曝露試験

ふっ素樹脂に関する既往の自然曝露試験結果は文献9), 10) に示されており、いずれも米国において実施された。試験条件はふっ化ビニリデン樹脂 (PVDF) の場合、試験片は幅 12.7 mm・厚さ 203 μm の無着色フィルムでフロリダ州マイアミ市において南面 45°で曝露された。ふっ素樹脂 (PTFE, FEP) の場合、試験片は各々厚さ 130 μm~1.5 mm, 250 μm~1.5 mm の無着色フィルムをフロリダ州マイアミ・ミシガン州フリントにおいて曝露されたものである。

Fig.3 に曝露後の引張強度保持率を示す。試験は各々 17 年間、20 年間継続されたが、特に強度の変化は見られない。これは太陽光線・雨・ガス等の自然環境下において、少なくとも 17~20 年間耐候劣化はしないことが実証されたことを意味する。本試験は自然曝露であるため、前述の光酸化劣化以外の要因も含めた実質的な耐候性評価と言え、屋外での寿命と同等であると考えられる。

光酸化劣化の観点からは前述の様に劣化は材料の厚さにある程度比例し、厚いほど耐候性は良好である。上記自然曝露データに基づき、厚さ方向への劣化も考慮してふっ素樹脂の寿命を推定すると、ふっ素樹脂厚が 1 mm の場合、PVDF で約 85 年以上、PTFE で約 110 年以上、FEP で約 80 年以上の耐候性はあるものと推定できる。これは劣化が表層から順次進行すると仮定した場合の推定寿命であり、現実には劣化の傾向は確認されていないことから十分安全側の推論であると考えられる。但し、厳密には使用環境、使用状況により近い試験条件で

Table 4 Total and UV Radiation in Arizona

	屋外促進曝露試験 (EMMAQUA)	自然曝露試験
年平均全日射量 (Langlays:cal/cm ²)	1,379,000	191,000
年平均紫外線量 (MJ/m ²)	1,618	334

注1. 紫外線の測定波長領域は300nm~385nm

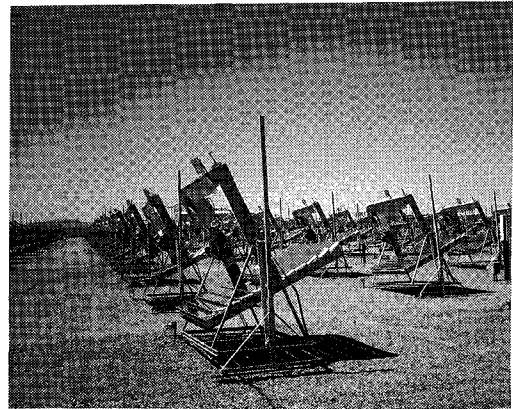


Photo 1 EMMAQUA test machine

判断することが必要であろう。

(3) 屋外促進曝露試験

耐候性の試験にはある程度促進性が求められしかも自然条件との相関性は高いことが望ましい。屋外促進曝露試験は、10 枚の平面鏡で構成した反射式集光装置を使用して太陽光を集光するもので、太陽光線の紫外線分光バランスを保った促進試験が可能である。(Photo 1 参照)。

試験装置は米国でも自然環境の厳しいアリゾナ州の砂漠地域に設置されており、本試験法を利用してふっ素樹脂の耐候性試験を実施した。文献11) によれば、屋外促進曝露試験及び同地の南面 34°における自然曝露試験による年間平均全日照量・紫外線量は Table 4 に示す通りである。従って、紫外線量のみを比較すると、屋外促進曝露試験は米国アリゾナの自然曝露の約 5 倍の促進倍率となる。

試験体は 25 mm(幅)×130 mm(長さ)×1 mm(厚さ)の白色ふっ素樹脂 (PVDF) を用いた。試験体には常時冷却空気が送風され、夜間の 15 分中の 3 分間脱イオン水がスプレーされる。曝露期間の試験体の表面温度は夏期最高で 58℃、冬期最低で 17℃であった。尚、試験方法は ASTM に規定されており、本試験は G 90, D 4364 に基づいて実施した。

Fig.4 に促進曝露後の引張強度、伸び測定結果を示す。両者とも紫外線量 2 500 MJ/m² の時点では劣化の徴候は見られない。これは米国アリゾナ地域で約 7.5 年に相

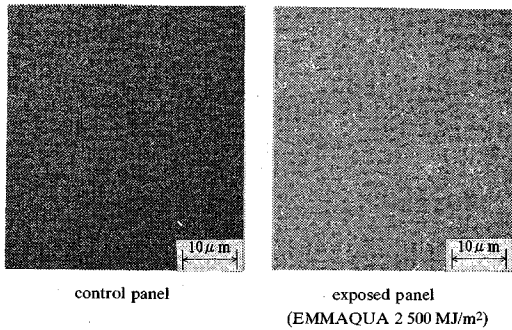


Photo 2 Surface of fluoropolymer observed by electron microscope ($\times 1000$)

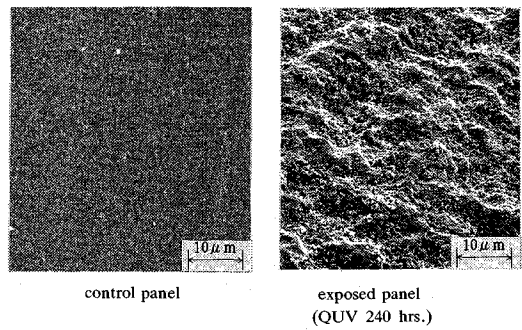


Photo 3 Surface of PVC observed by electron microscope ($\times 1000$)

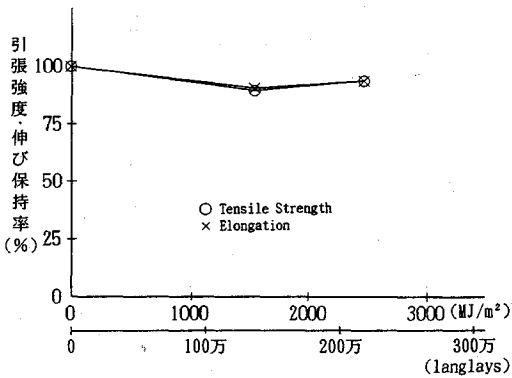


Fig. 4 Tensile strength and elongation retention of PVDF measured by outdoor accelerated weathering (EMMAQUA) test

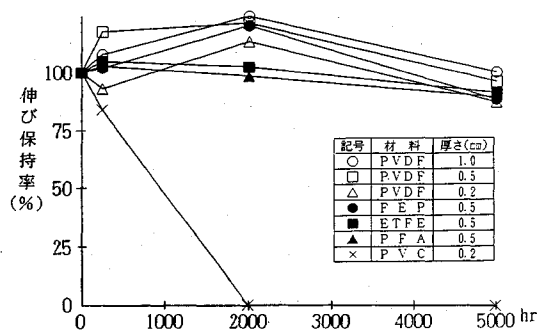


Fig. 5 Elongation retention measured by indoor accelerated weathering test

当する。日本の場合紫外線量は各地域で異なり、文献12)によれば年間180~240 MJ/m²である。(但し、測定波長300 nm~400 nm)紫外線量を平均的な地域の210 MJ/m²とした場合、屋外促進曝露試験結果は日本国内の約12年に相当する。更に米国と日本での紫外線測定領域の相違を既往データを参考にして補正すると、本試験結果は少なくとも日本国内の約14~15年相当と推定できる。また、参考までに全日射量でも表示したが、日本国内では年間平均は約10万Langlayとされている。

耐候劣化の状況は機械的強度の変化だけではなく組織の変質からも判断できる。そこで屋外促進曝露試験前後の白色ふっ素樹脂(PVDF)を電子顕微鏡により観察した。ふっ素樹脂にはPhoto 2に示すように表面のごく一部に顔料の離脱した痕跡がわずかに見られるのみで、表面組織全般は健全であることがわかる。耐候劣化した場合には表層部にクレイズ、クレイター等が生じ、クラック状に発展してゆく。比較のため、塩化ビニル樹脂(PVC)の室内促進試験(後述)の結果をPhoto 3に示すが、表面組織に明らかに変化が生じていることがわかる。この表面状態の比較からもふっ素樹脂には化学的にもほとんど劣化の進展がないことが確認できた。

本試験は既往自然曝露試験の無着色・薄肉厚でのデー

タに対し、白色ふっ素樹脂材・試験片厚1 mmと実構造物の使用状況に近い試験条件で実施したもので、ふっ素樹脂は実用上少なくとも十数年間耐候劣化のないことを確認することができた。

(4) 室内促進試験

室内促進試験は使用する人工光源の種類により特性が異なる。光源としてはサンシャインカーボンアーク、紫外線カーボンアーク、キセノンアークがある。いずれもスペクトル分布は太陽光線とは異なっているため再現性に問題があり、耐久性の相対的な比較に用いることは可能であるが、絶対的な評価法は未だ定まっていない。

各種ふっ素樹脂と他材料の比較を行うためサンシャインカーボンアーク式の促進試験を実施した。試験材には4種類の白色ふっ素樹脂(PVDF, FEP, ETFE, PFA)を、比較材として塩化ビニル樹脂(PVC)を用いた。PVDFについては厚さ、0.2 mm, 1.0 mmについても試験を行った。

Fig. 5に促進試験後の伸び保持率測定結果を示す。PVCが短期間に劣化するのに比べ、ふっ素樹脂は種類にかかわらず5000時間経過後も大きな変化は見られず優れた耐候性を示している。また、厚さの影響についても0.2 mm~1 mmでは有意差は見られなかった。

最近、高強度紫外線を利用した促進性の非常に高い試験機QUV(デューパネル光コントロールウェザーメー

ター)が開発されており、これはサンシャインカーボンアーク式のおよそ10倍以上の促進効果を持つとされている¹³⁾。本試験機を用いて更にふっ素樹脂(PVDF)の促進試験を実施した。

促進試験は1万時間継続し、表面の変化状況の観察を行った。比較材として塩化ビニル樹脂(PVC)を用いた。PVCは170時間で変色劣化が見られ240時間で表面組織の破壊が発生する(Photo 3)のに比べ、ふっ素樹脂(PVDF)は1万時間後も特に劣化は認められなかった。本試験の1万時間は他の試験結果から取って類推すると自然曝露70年~140年程度に相当するものと考えられる。但しこれはあくまでも一つの目安と考えるべきであろう。

いずれにしろ室内促進試験については現状でできる範囲で試験を行ったが、劣化の様子は見られず、ふっ素樹脂は耐候性の良いことを確認することができた。

このような耐候性に関する試験は材料・試験体・試験条件・試験方法が多岐にわたるため、評価法についても標準化されていないのが現状である。本研究では長期間にわたる貴重な自然曝露データを耐候性判断の根拠とすることができたが、自然曝露試験は多大なる時間を要するため、屋外促進試験等を有効に活用してできるだけ短期間に評価できるようにすべきであろう。従って、今後は例えば屋外曝露と促進試験の相関性・耐候劣化寿命の予測等の耐候性評価の標準化の研究について取り組むことが望まれる。

4. ふっ素樹脂の変退色特性

(1) 変退色の測定方法

近年、土木構造物は、周辺環境への調和が重視されるようになり、景観設計の視点から着色化という美的機能への要求が高まってきた¹⁴⁾。長期間屋外で使用される土木構造物に用いる部材には、材料そのものの耐候劣化がないことが不可欠であるが、同時に美的機能を長期間維持すること即ち外観の変化に対する耐久性も求められる。外観の変化には、材料の耐候劣化に起因する表面変質による変退色と、大気中における煤塵・ガス・雨等の環境因子の汚染による見かけの変退色がある。これらは材料の表面特性により大きく異なるため本研究では屋外促進曝露試験及び大気中の自然曝露試験を実施し、着色ふっ素樹脂(PVDF)の変退色特性を調査した。

変退色による外観変化については通常色調変化及び光沢変化により判断する場合が多い。しかし、いずれも視覚的な要素を数値化して表わしたもので、必ずしも定量的な評価が妥当とは限らない。また土木構造物は設置場所、使用状況により多様であるため、色調変化についての絶対的評価も定めにくい。ここでは変退色特性、汚染性の調査結果から、主に着色ふっ素樹脂の特徴を示すこ

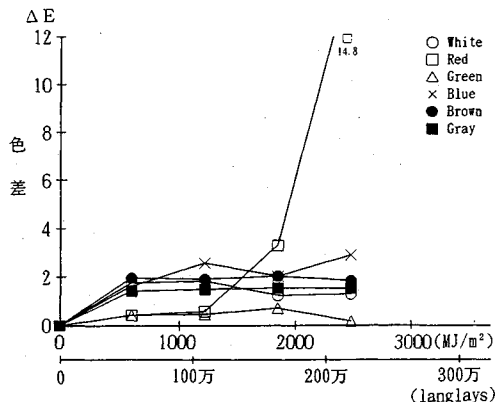


Fig.6 Color change measured by EMMAQUA test

とにする。

(2) 変退色特性

着色ふっ素樹脂の変退色特性を屋外促進曝露試験(EMMAQUA)を用いて調査した。屋外促進曝露試験方法は前述の通りである。試験体は50mm(幅)×130mm(長さ)×1mm(厚さ)で、着色顔料を添加した着色ふっ素樹脂(PVDF)を数種類用いた。色調変化と光沢変化の試験結果について以下に述べる。

a) 色調変化

Fig.6に色調変化の測定結果を示す。色調変化は試験前後の色調の相異を色差計により測定し、JIS Z 8730 色差表示方法 Lab系に基づいた色差 ΔE で表示した。色調変化はふっ素樹脂中に添加した着色顔料の耐候性によってほぼ定まり、一般に無機系顔料が変退色しにくい。本試験では赤・青・緑の他に灰色・茶・黄・白の各色について測定を行った。この中では赤色のみが有機系着色顔料を用いている。

Fig.6より、まず赤色は紫外線量2000 MJ/m²程度から急激に変色し、すべての色の中で最も色差が大きい。これは有機系着色顔料を使用したためと考えられ、一般的な傾向と同様の結果となった。赤を除く他の各色は、紫外線量2500 MJ/m²で色差 ΔE はほぼ3以下となり、JIS D 0205の変退色判定基準によれば、劣化に至っていないと判定できる。従って、この結果を踏まえて顔料設計を行い安定した色調を用いれば、前述の様に紫外線量を日本国内に換算した場合、少なくとも数十年間は変退色を少なくすることは可能であろう。

着色ふっ素樹脂の色調変化の深度分布を把握するために、最も変退色の激しい赤色の着色ふっ素樹脂材の表層を紙やすり(#120)により数回研磨したところ、原色部分が現れた。着色ふっ素樹脂の場合色調変化は表層のごく一部で、主に顔料部分の変質によって生じるものであり、ふっ素樹脂そのものの劣化ではないことが推定できる。

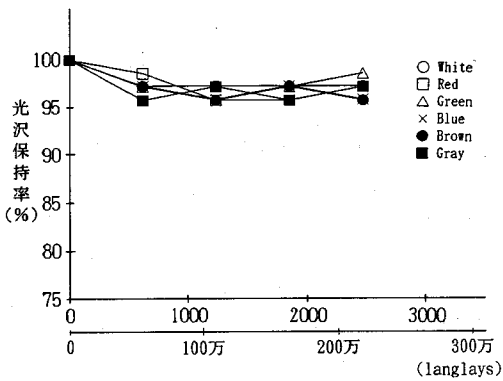


Fig.7 Gloss retention measured by EMMAQUA test

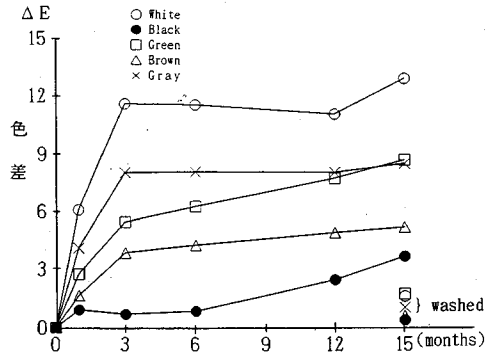


Fig.8 Environment color change in industrial area

b) 光沢変化

Fig.7 に光沢変化の測定結果を示す。光沢変化は試験前後の光沢 (60°鏡面反射率) の違いを光沢計により測定するもので JIS Z 8741 光沢度測定法により求めた。試験体は色調変化測定に用いたものと同一である。

Fig.7 より、着色ふっ素樹脂の場合には紫外線量 2 500 MJ/m² 照射後も色による光沢変化の差はほとんどなく、光沢保持率はすべて 95% 以上と非常に安定していることがわかる。色調変化の最も激しい赤色も他の色と同程度である。これは光沢変化は主に材料特性により定まるものであり、ふっ素樹脂は材料そのものの耐候性が優れていることが光沢変化の少ないことから推察できる。

光沢変化も劣化を示す一つの尺度であるが、相対的な比較となる場合が多い。材料によっては光沢保持率が急激に低下するものもあるが、本試験の結果、着色ふっ素樹脂は紫外線量 2 500 MJ/m² では光沢保持率 80% 以上は維持でき、これは JIS D 0205 の光沢変化判定基準によれば、前述と同様に少なくとも十数年間は劣化に至らないものと判定できる。

(3) 耐汚染性

外観劣化のもう一つの要因として、大気中の汚染物の付着による見掛けの変退色があげられる。汚染性は環境条件によって大きく異なり、一律に評価することは難しいこともあり、これまでに検討された例も少ない。本研究では汚染度の高い環境として東京都内の工業地域を試験場所とし、自然曝露試験を実施した結果を示す。

試験体は南面 45°に設置し、着色ふっ素樹脂の色調変化を測定することにより汚染性を調査した。従って試験体表面の汚染部はクリーニングせずに経時変化とともに汚染物が累積する状態で測定を行った。曝露試験終了後 (15 ヶ月後) については汚染部をクリーニングした状態についても測定を行った。色調変化の測定方法は前述と同様である。

試験片は 20 mm (幅) × 50 mm (長さ) × 1 mm (厚さ) の着色ふっ素樹脂 (PVDF) を用いた。色調については、

実用に供される頻度が高く変退色の少ない顔料を用いてあらかじめ設計した 5 色を対象とした。

Fig.8 に色調変化の測定結果を示す。ほとんどの色は曝露 3 ヶ月で汚染が飽和状態になり以後はあまり変化しないことがわかる。色調変化率は色による差異があり、見かけの色差 ΔE は 3 ~ 12 程度の範囲となった。茶系濃色については比較的变化率は低い。これらは工業地域での測定の一例であるが、海浜・山間地域については本測定結果を上廻ることはないと思定される。

また、汚染部をクリーニングした後は色調変化はほとんど見られず、初期の色調に戻っている。ふっ素樹脂は非粘着性・耐薬品性に優れているため、汚染物はクリーニング等により簡単に取り除くことができ、汚染は表面のみであり内部への浸透は非常に少ないことを示している。従って着色ふっ素樹脂の場合、環境汚染による外観変化は洗浄等の対策を講じれば比較的容易に初期の色調に戻り、塗装等の他の着色方法に比べて長期的な維持管理面でも極めて有利であると考えられる。

5. ふっ素樹脂の構造物への適用について

ふっ素樹脂の優れた耐候性の機能を利用して構造物への適用を図るためには、耐候性を中心とした検討に加えて構造物材としての多岐にわたる技術課題についても取り組むことが必要となる。ここではふっ素樹脂を構造物材に適用するために設計・製作・施工上必要であろうと考えられる主な項目を示す。

まず、第一に材料の主要な特性について把握することが重要である。ふっ素樹脂の場合、構造物材として使用され始めてから日が浅いこともあり、材料規格が定められるには至っていない。従って使用目的・用途に応じて材料を選定し、機械的強度・熱的特性・化学的特性等についてその試験方法・評価法に関しても新たに吟味してゆくことが必要となる。

次に耐候性の機能を重視して被覆材として使用する場合には、下地材との接合法、被覆厚さの検討が必要とな

る。接合法としては、化学的接着、機械的接合等が可能であるが、例えば接着法により接着剤を用いる場合にはふっ素樹脂は非粘着性が高いため接着効果の耐久性も求められる。いずれの場合にも一体化させた複合部材としての照査をすることが肝要である。

更に、長期間屋外で使用するための維持管理対策も重要な検討項目である。ふっ素樹脂を着色層として用いる場合にはふっ素樹脂の特徴を有効に利用して外観変化を最小限におさえることは可能と考えられ、例えば洗浄、表面研磨等の手段を講じることも一案であろう。また、構造部材としては、施工中あるいは施工後の外傷等も考えられるため、補修法についても対策が必要となる。

ふっ素樹脂を構造部材に適用するには上記以外にもその必要に応じて慎重な検討が求められる。尚、美的機能付与のためにふっ素樹脂を構造部材の着色被覆材として用いた例として橋梁用ケーブルの着色層があげられる¹⁵⁾。

結 言

本研究では耐候性を支配する要因分析を行い、耐候劣化機構について考察を加え、曝露試験・促進試験の結果から耐候性の寿命の予測や外観変化についての検討を行った。得られた結論を要約すると以下ようになる。

(1) 高分子材料の耐候劣化は光酸化劣化であり、これを支配する要因として材料の結合エネルギー、光透過性・酸素透過性があり、これらについて解析及び実験的に分析した。ふっ素樹脂の耐候性が優れている最大の要因は、高分子を構成する結合エネルギーが他の樹脂に比較してはるかに高いことであることを示した。光酸化劣化は表層から進行するため、例えば厚さ・隠蔽力を増して光透過性・酸素透過性を低くすることが劣化速度を低減させることを実証した。

(2) ふっ素樹脂は厚さ 200 μm 程度のフィルムで 17 年～20 年間の自然曝露でも耐候劣化を生じていないことから、樹脂厚が 1 mm 以上あれば 100 年間程度は耐候劣化は生じないと推定できる。屋外促進曝露試験により少なくとも紫外線照射量 2500 MJ/m^2 までは(日本国内 14～15 年相当)着色ふっ素樹脂は強度劣化、結晶組織劣化のないことを確認した。更に、促進倍率が通常の 10 倍以上ある室内促進試験により 1 万時間照射後も表面組織の変化のないことを電子顕微鏡により確認した。

(3) 屋外促進曝露試験により着色ふっ素樹脂の変退色特性を調査した。色調変化は添加する顔料によりほぼ定まり無機系の顔料を用いれば数十年後でも変退色を非常に少なくすることは可能である。また、変色した場合でもその変色深度は非常に浅く、ふっ素樹脂そのものの劣化ではない。光沢変化は色調にかかわらず、変化率は

低くこれはふっ素樹脂の表面組織が健全であることを傍証するものである。

(4) 大気中の汚染物による色調変化を東京都内の工業地域における自然曝露により測定した。ふっ素樹脂の大きな特徴として汚染物の付着による見かけの変退色が生じても洗浄後は初期の色調に戻るため、長期的な維持管理面でも有利である。

(5) ふっ素樹脂の優れた耐候性を利用して構造物に適用するにあたっては、耐候性についての幅広い検討に加えて設計・製作・施工面での多面的な技術課題に対しても慎重に取り組むべきであることを示した。

以上ふっ素樹脂の耐候性について述べたが、今後多くの分野でふっ素樹脂が用いられる可能性は大きく、本研究が何らかの参考になれば幸いである。

最後に屋外促進曝露試験を実施するにあたり、DSET INC. の T. E. Anderson 氏には試験法・評価法を含め貴重な御助言をいただきこの場をかりて厚く御礼申し上げる。また着色ふっ素樹脂の顔料設計・汚染性による色調変化の測定には、大日精化工業(株)東京製造事業所の安田恵三氏に御協力いただき謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 片脇・西崎：建設分野に利用される新素材。新材料(その1)、土木技術資料 32-12 pp.70-75, 1990年12月。
- 2) 根岸：フッ素の化学、丸善、1988年。
- 3) 電気学会編：高分子材料の劣化、pp.1-8, 1960年。
- 4) 大西：ポリマーメーカーから見た劣化評価と信頼性、マテリアライフ Vol12, No.4, pp.213-230, 1990年10月。
- 5) 小池・田中：合成高分子防水層の耐候性(その7)日本建築学会論文報告集, 第294号 pp.13-23, 1980年8月。
- 6) 大石：プラスチックの耐久性,(株)工業調査会。
- 7) 日本弗素樹脂工業会：ふっ素樹脂, 1970年6月。
- 8) Zerlaut, et al.: Accelerated Outdoor Exposure Testing of Coil Coating by the EMMAQUA Test Method, ECCA Annual Congress, 1984年11月。
- 9) 阿部：フッ化ビニリデン樹脂(KYNAR)の物性と応用, プラスチックエージ, 1984年1月。
- 10) 三井・デュボンフロケミカル(株): テフロン実用ハンドブック。
- 11) Zerlaut, et al.: Ultraviolet Radiation as a Timing Technique for Outdoor Weathering of Materials, SAE Technical Paper Series, 1985年2月。
- 12) 楡木・富板：わが国の紫外域日射量マップの提案, 日本建築学会構造系論文集, 381号 1987年11月。
- 13) 木嶋：プラスチック材料の超促進耐候試験, プラスチックエージ, pp.143-150, 1987年11月。
- 14) 山本・太田：構造と景観, 土木学会論文集, 第404号, pp.5-6, 1989年4月。
- 15) 北條・土田：カラーケーブルの開発, 土木学会誌, Vol 75, pp.8-9, 1990年11月。

(1992.10.5 受付)

A STUDY ON WEATHERING DURABILITY OF FLUOROPOLYMER

Tetsuo HOJO, Isamu TSUCHIDA and Keizo ABE

This paper describes the weathering durability of fluoropolymer, by analyzing deterioration mechanism of plastics and by evaluating exposure test results. It became obvious that fluoropolymer is superior to other plastics, especially in weathering durability because of its strong bonding energy in molecular structures. Judging from outdoor exposure tests of 0.2 mm thickness film and not showing deterioration for a period of about 20 years, the weathering durability of fluoropolymer can be estimated for more than 100 years if it has a 1 mm thickness. An outdoor accelerated exposure test (EMMAQUA) was carried out using 2 500 MJ/m² of UV radiation. The results assures that colored fluoropolymer film has excellent weathering resistant ability with regard to color change and gloss retention. These characteristics of fluoropolymer show that it can be used for various structures and elongate service life and add aesthetic aspects.
