

3513 樹脂製窓ガラスの耐候劣化による色変化と寿命評価

○ 栢田 吉弘 (鉄道総研)

伊藤 幹彌 (鉄道総研)

弓削田 泰弘 (住友ベークライト(株))

高坂 智也 (住友ベークライト(株))

Lifetime estimation and color change of the plastic window glass by weathering degradation

Yoshihiro Masuda, Mikiya Ito, (Railway Technical Research Institute)

Yasuhiro Yugeta, Tomoya Kousaka, (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.)

The plastic window glass for rolling stock has advantages of saving weight and preventing breakage, however it has demerits to be weak in endurance against sunshine, heat, and so on. Therefore we analyzed the degradation properties of plastic glass and examined for the elongation of life time of test pieces. The examined materials are laminated polymethyl methacrylate (PMMA) layer with high endurance quality against sunshine, and polycarbonate (PC) layer with more improved endurance quality against sunshine on the surface of the PC plate generally used as rolling stock windowpane. We executed the endurance test to sunshine degradation of plastic window glass. The result demonstrated that the laminated PMMA and the endurance-improved PC have high performance to restrain the yellowing of the specimen.

Key Words: plastic glass, polycarbonate, weight saving, weathering degradation

1. はじめに

近年、車両の軽量化、破損の防止等を目的として車両用ガラスへの樹脂ガラスの適用例が拡大している。こうした傾向は高速車両において顕著であり、樹脂ガラスの適用は新幹線、特急車両を中心に拡大している。例えば、最新の新幹線車両では樹脂ガラスが多用されている。一方、在来線車両においても車両の軽量化、破損防止のニーズは同様である。車両数の多い在来線で樹脂ガラスの適用が拡大すれば、運行エネルギーの使用量は相応に減少すると考えられる。しかし、樹脂ガラスは無機ガラスに比べると高価であることもあり、在来線においては積極的な適用はされていない。在来線への樹脂ガラスの適用を拡大するうえで、樹脂ガラスの低廉化は重要な課題である。

また、樹脂ガラスは無機ガラスと異なり使用環境において一定程度劣化する傾向が認められる^{1,2)}。これは有機系高分子材料を原料とした樹脂ガラスとして避けられない特徴である。また、こうした特徴を有するために樹脂ガラスは一定の周期で交換される必要がある。製品が長寿命化されることによって交換周期が長くなれば、取替に伴うコストが削減される。また、樹脂ガラスへの代替が進めば、車両重量が軽量化されて運行エネルギーの使用量低減が期待できるとともに破損防止による乗客の安全性向上といった利点も期待できる。

本発表では、樹脂ガラスの長寿命化によるメンテナンスコスト削減を目的として、長期の劣化特性を把握し、長寿命化の可能性を検討した。

2. 樹脂ガラスの特徴と劣化機構

2.1 樹脂ガラスの特徴

樹脂ガラスとは有機系の透明な高分子材料を主な原料と

して製造されるガラス全般を示す用語であり、ポリカーボネート(PC)やアクリル樹脂の1種であるポリメタクリル酸メチル(PMMA)が広く使用されている。樹脂ガラスは無機ガラスよりも低密度であるため、製品重量を軽くできる利点がある。また、無機ガラスと比較して耐衝撃性に優れるものが多く、飛散物などが衝突しても割れにくい特徴がある。

一方、短所としては耐候性が低い材料もあるほか、薬品や有機溶媒によって変質しやすい材料も見られる。PCの場合、紫外線等の影響によって黄色く変色する黄変という変化を示す。Table 1にPCとPMMAの特性を示す。PCは耐衝撃性に優れるため、現状、車両の窓ガラスに適用されている。その一方で、耐候性等の耐久性に劣るという課題を持つ。これに対し、PMMAは耐衝撃性はPCより劣るものの耐候性等の耐久性に優れている。

Table 1 Characteristics of PC and PMMA

Characteristic	PC	PMMA
Yellowing Resistance	△	○
Hydrolysis Resistance	△	○
Scratch Resistance	△	○
Fire Resistance	△～○	×
Crushproof	○	×～△

2.2 黄変の機構

黄変の影響が大きいPCに関して黄変の機構を述べる。PCは300～320℃以上の高温で加熱による酸化劣化が認められる。また、高温下で水分が伴うと加水分解を生じ、CO₂とビスフェノールAに分解される。ビスフェノールAはFig.1に示すようにさらに分解して着色の原因となる物質

を生成する。

また、PCは紫外線による光劣化によって一部の構造が励起を起しやすく、Fig.2に示すような光フリース転位という構造変化を生じ、着色物質を生成する。光による劣化はPCの主鎖切断を生じるためそれに伴う分子量の低下や酸化の促進などを引き起こす。こうした変化の結果として黄変が生じ、生じた黄変は樹脂ガラスの透明性を低下させる。

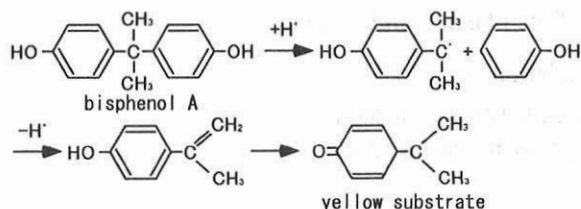


Fig.1 Production of Yellow Substrate from Bisphenol A

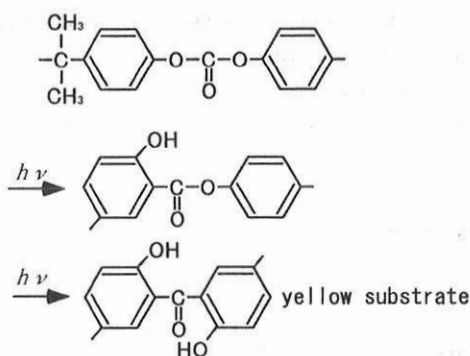


Fig.2 Production of Yellow Substrate by Photo Fries Rearrangement

3. 樹脂ガラスの劣化評価試験の概要

3.1 試験項目

樹脂ガラスの長寿命化のための基礎データの収集を目的として、樹脂ガラスの劣化評価試験を実施した。高分子材料の劣化要因は温度や水分、空気中の酸素、紫外線、力学的な疲労や微生物の影響など各種あげられる³⁾が、樹脂ガラスの使用環境を考慮すると、その寿命に大きな影響を与えるのは紫外線である。このため、本研究では促進耐候性試験を行い、試験品の劣化について評価を行うこととした。ここで、促進耐候性試験とは、加速劣化試験と呼ばれる劣化評価試験の一種で試験環境を通常の屋外環境よりも厳しい劣化条件にすることで試験品の劣化を促進し、通常よりも短い期間で耐候性の評価を行う試験である。通常、加速劣化試験では、温度や光量、酸素や微生物の濃度といった劣化因子を増加させることで劣化を加速するが、本研究では主に紫外線光量を増加することで劣化を促進させている。本研究以前の段階では屋外環境による劣化が樹脂ガラスの強度物性に与える影響が把握されていないことを考慮して、所定の劣化条件を与えた試験品を用いて強度特性の変化を調べた。強度特性の評価項目は曲げ強度、シャルピー衝撃値とした。また、鉄道車両用のガラスとして透明性は重要な特性だが、前項でも述べたように樹脂ガラスは劣化に伴い黄変を生じる。そこで、黄色度を測定して視認性の低下についても検討を行った。

3.2 試験品

試験品は、新幹線用の窓ガラスとしても使用実績のある

PCを主な対象とし、併せてPMMA、PCの表面にPMMAを積層したもの(PMMA積層PC)および耐候性を改良したPC(耐候性PC)の4種類とした。試験品の構成をTable 2に示す。

3.3 促進耐候性試験の方法

以下に促進耐候性試験の方法について述べる。車両用樹脂ガラスは通常5年程度で劣化の傾向が見られ、交換される製品も見られる。よって車両用樹脂ガラスの長寿命化を目指す場合、少なくとも10年程度の寿命が求められる。したがって、主として紫外線量を基準に10年間の使用条件に相当する試験条件を検討した。東京付近での日射による紫外線の年間積算照射量は230~250MJ/m²であり、この値は日本の緯度、経度などからおおよそ特定されるものである。Table 3に示す条件で10,000時間の試験を実施した場合、紫外線の積算照射量は2,160 MJ/m²となる。また、促進耐候性試験では試験温度や蒸留水噴霧サイクルなどの劣化要因もあり、これらの履歴も一定の劣化を促進する要因になる。以上を考慮すると、10,000時間の促進耐候性試験は9~10年程度に相当する。以上のことから、主として紫外線量を基準にTable 3の条件で最大10,000時間の劣化条件を試験品に与えることとした。

Table 2 Test Samples

No.	略称	構成
1	PC	PC 単体
2	PMMA 積層 PC	PC の表面に PMMA を積層したもの
3	耐候性 PC	耐候性処理を施した PC
4	PMMA	PMMA 単体

Table3 Test Condition of Weathering

light source	Xenon lamp
irradiance	60W/m ²
wavelength region	300-400nm
spray time	18min/120min exposure
water pressure	0.8-1.2kg/cm ²
black panel temperature	63±3℃

3.4 促進耐候性試験前後の物性評価試験方法

(1) 曲げ特性

JIS K7171(プラスチック曲げ特性の求め方)に準じて3点曲げ試験で行った。試験片は幅10mm×長さ100mm×厚さ4~5mmの短冊状とし、主な測定条件として支点間距離75mm、試験速度1mm/minとした。測定結果に基づき式(1)により曲げ強度 σ_f (MPa)を求めた。

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (1)$$

ここで、Fは最大荷重(N)、Lは支点間距離(mm)、bは試験片の幅(mm)、hは試験片の厚さ(mm)である。

なお、曲げ試験では促進耐候性試験において紫外線照射を受けた面を載荷した。これは、実車両での窓ガラスの使用環境を考慮した場合、窓ガラスは外側から外力を受ける場合が多いことを考慮したためである。

(2) シャルピー衝撃特性

JIS K 7111-1(プラスチックシャルピー衝撃特性の求め方-第1部:非計装化衝撃試験)に準じて測定を行った。試験片は曲げ特性試験と同寸法の短冊状試験片にタイプAのシングルノッチを付けたものを使用した。測定条件とし

て、ひょう量 5J とした。シャルピー衝撃測定結果を式(2)に適用してシャルピー衝撃値 a_{kc} (kJ/mm²) を求めた。

$$a_{kc} = \frac{E}{b(t-d)} \times 1000 \quad (2)$$

$$E = WR \left[(\cos \beta - \cos \alpha) - (\cos \alpha' - \cos \alpha) \left(\frac{\alpha + \beta}{\alpha + \alpha'} \right) \right] \quad (3)$$

ここで、 b は試験片のノッチ部の幅(mm)、 t は試験片のノッチ部付近の厚さ(mm)、 d は試験片のノッチ深さ(mm)、 WR はハンマ重量(2.684Nm)、 α はハンマの持上げ角度(150°)、 α' はハンマを持上げ角度 α から空振りさせたときの振上がり角度(148.9°)、 β は試験片破断後のハンマの振上がり角度(°)である。

なお、本試験では促進耐候性試験による衝撃特性の影響を見るために、衝撃を与える面の側面を紫外線照射面とした。

(3) 落球衝撃

JIS K 7211 (硬質プラスチックの落錘衝撃試験方法通則) に準じて落球衝撃試験を行った。本試験は鉄道車両用の窓ガラスへの適用が考えられる PC をベースとした試験品番号 1~3 を対象に実施した。試験片は実際の車両用樹脂ガラスとして用いられる厚さを参考にして縦 150mm×横 150mm×厚さ 12mm のものを用いた。試験条件として重錘形状は球形とし、重錘重量は 3kg、落下高さは 10cm と 50cm とし、試験後の試験品に割れやヒビ、傷などが発生しないかを確認した。

(4) 黄色度

JIS K 7105 (プラスチックの工学的特性試験方法) に準じて測定を行った。測定光源は標準光 C (色温度: 6774K) とした。色差計で得られる 3 刺激値 X, Y, Z から式(4)によって黄色度 YI を算出し、式(5)に示すように初期値(YI_0)からの比較から黄変度 ΔYI を求めた。

$$YI = \frac{100(1.28X - 1.06Z)}{Y} \quad (4)$$

$$\Delta YI = YI - YI_0 \quad (5)$$

4. 樹脂ガラスの劣化評価試験結果

4.1 曲げ特性試験

曲げ特性試験の結果を Fig.3 に示す。全ての試験品で初期の曲げ強度は差異が小さく、いずれも 100MPa 程度であった。また、全ての試験品の曲げ強度は促進耐候性試験時間の増加に対して顕著な変化を示さず、曲げ強度に関しては各試験品の劣化傾向の間に明確な差異を見出すことはできなかった。

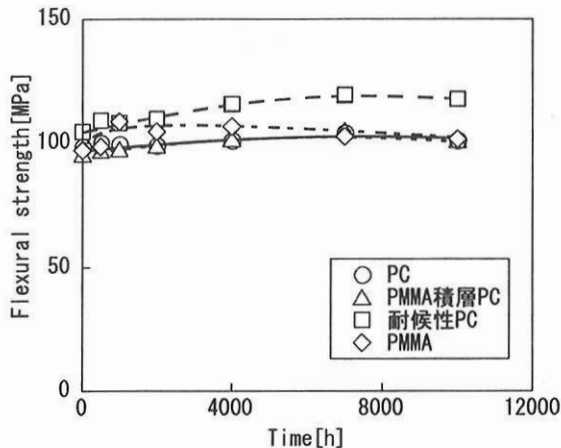


Fig.3 Change of Flexural Strength

一般的な樹脂の場合、載荷面の反対側の表面で伸び応力が最大となり、その影響が大きいと考えられる⁴⁾。その中で本試験では荷重載荷面の反対側は紫外線照射を受けておらず、劣化が小さいため、曲げ強度の促進耐候性試験時間の増加に伴う変化が小さかったものと考えられる。

耐候性 PC と PMMA 積層 PC はどちらも PC を基材として、表層部分にそれぞれ耐候性素材を積層したものである。積層は 2 軸押し成形で作製したため、その層間は強固に密着しており、曲げ特性試験でもはく離は生じなかった。

4.2 シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験の結果を Fig.4 に示す。PC ベースの試験品において初期のシャルピー衝撃値がいずれも PMMA より 5 倍以上高いことが分かった。PC ベースの試験品の中でも耐候性 PC の値が他の 2 品より少し高い。その理由として、表面に貼付した耐候性を改良した PC 層の耐衝撃性が若干高いためと考えられる。

PC ベースの試験品のシャルピー衝撃値の劣化特性を比較すると、PC および PMMA 積層 PC の値は促進耐候性試験の開始後すぐに衝撃値が低下するのに対して、耐候性 PC の値は 1,000 時間経過後までは初期値からほとんど変化しておらず、短期では衝撃特性に関して高い耐候性を有していると考えられる。これは先にも同試験品の表面の耐候性層の効果によるものと考えられる。一方、7,000 時間以上の長期暴露に対しては、PMMA 積層 PC の衝撃値の低下程度が最小であった。

PMMA については初期からシャルピー衝撃値が低い一方で、10,000 時間の促進耐候性試験を通じてほとんど値の変化がなく、良好な耐候性が確認された。

一方、前述した曲げ強度の結果と異なる点として、シャルピー衝撃値では劣化に伴い一定の低下傾向を示すことが確認された。この要因の一つとして、シャルピー衝撃試験と曲げ試験とで試験条件が違うことがあげられる。前述したように、曲げ試験では紫外線照射面を載荷し、その反対側の状態が曲げ特性に影響を与えたと考えられるのに対して、シャルピー衝撃試験では紫外線照射面の側面に瞬間的に衝撃負荷を与えたため衝撃特性に対して紫外線照射面の影響も反映されたと考えられる。

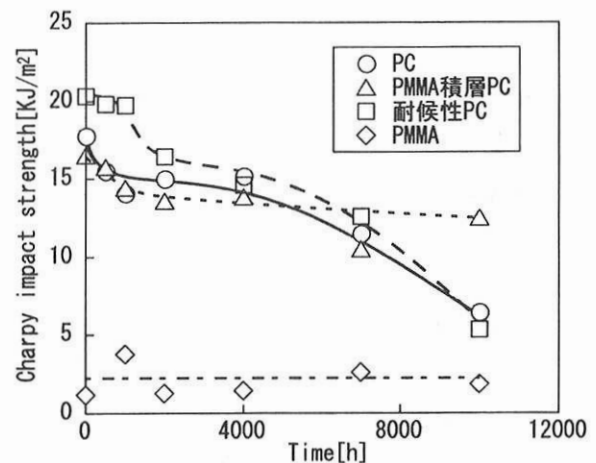


Fig.4 Change of Charpy Impact Strength

4.3 落球衝撃試験

落球衝撃試験の結果を Table 4 に示す。落球衝撃試験の結果

果、本試験条件では全ての試験品で割れ、ヒビ、傷などは発生しなかった。PCをベースとした試験品は車両で用いられる従来からの無機ガラスよりも十分に耐衝撃特性が高く、前項の結果でシャルピー衝撃値の低下が明らかであった試験品でも落球衝撃試験については十分な性能を有していた。

Table 4 Results of Falling Ball Impact Test

Time	Height	PC	PMMA-laminated PC	weather-resistant PC
0h	10cm	○	○	○
	50cm	○	○	○
1,000h	10cm	○	○	○
	50cm	○	○	○
4,000h	10cm	○	○	○
	50cm	○	○	○
10,000h	10cm	○	○	○
	50cm	○	○	○

○ : No crack, no craze and no scratch after examination

4.4 黄色度

黄色度 ΔYI の測定結果をFig.5に示す。促進耐候性試験時間の増加に対して、PCの黄変度増加は大きく、500時間の劣化で15以上の黄変度増加を示した。これに対して、PMMA積層PCおよび耐候性PCでは黄変度の増加は大幅に抑制され、10,000時間の劣化でも10以下の値にとどまっていることが確認された。このように、PMMA積層PCおよび耐候性PCでは耐候性改善の効果が確認された。一方、PMMAでは促進耐候性試験時間に対する黄変度の増加程度はさらに小さく、PMMAは良好な耐候性を持つことが改めて確認された。

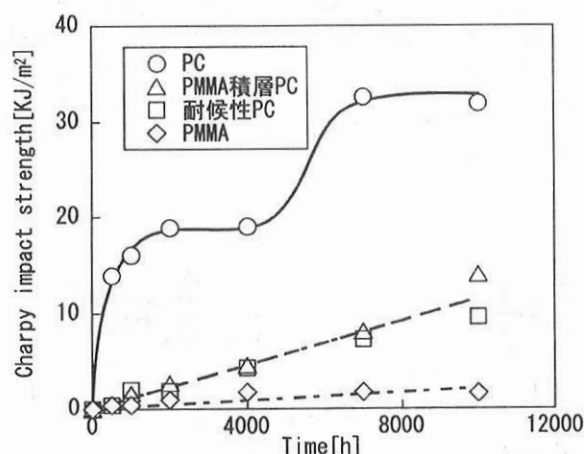


Fig.5 Change of Yellowness Index

5. 長寿命化の可能性

本試験の結果において、促進耐候性試験後もPCをベースとした試験品では曲げ強度の変化は少なく、耐衝撃性についても実用水準を満足することを確認した。一方で、黄変の発生による視認性の低下は課題である。実用においては黄変の発生や傷の発生による視認性の低下が実質的な取替の目安となっている。明確な基準があるわけではないが、検修現場ではこうした目安によって使用期間5年程度で交換される製品も見られる。そこで、PMMA積層PCお

よび耐候性PCが5年程度の紫外線照射を受けたPCの黄変度に達するまでの期間を推定した。

紫外線の積算照射量を考えた場合、東京付近での5年間の積算照射量は $1,200\text{MJ/m}^2$ 程度と考えられる。この積算照射量をTable 3の促進耐候性試験の条件に当てはめると、5,555時間の照射量である。この時のPCの黄変度変化はFig.6からおおよそ25となる。

仮に、この程度の黄変度変化を取替え基準として考えると、PMMA積層PCおよび耐候性PCの黄変度が10,000時間までの変化と同様に増加した場合、黄変度変化が25に達するまでの時間は約22,000時間と算出される。これは東京付近ではおおよそ20年間の積算照射量に相当する。

ただし、以上は本試験結果からの推定であり、こうした性能が実用上得られるかどうかは不明である。例えば、実用条件では表面に傷が発生するなどによって黄変度変化が速くなる場合も考えられるためである。しかし、PMMA積層PCや耐候性PCなどの適用により材料の性能上、一定の長寿命化の可能性があることが明らかとなった。

6. まとめ

樹脂製ガラスの長寿命化のために、PMMAとPC単体およびPC板の表面にPMMA層と耐候性を改良したPC層を積層した4種類の試験品の劣化評価試験を行った。その結果、以下の知見を得た。

- ・3点曲げ試験の結果、すべての試験品の曲げ強度は促進耐候性試験前後で明確な変化傾向を示さなかった。
- ・シャルピー衝撃試験の結果、PCをベースとした試験品のシャルピー衝撃値の初期値はいずれもPMMAより5倍以上高いことが分かった。PCをベースとした試験品のシャルピー衝撃値は促進耐候性試験に対して程度の差はあるもののいずれも低下傾向を示した。
- ・落球衝撃試験の結果、PCをベースとした試験品は促進耐候性試験後も全て問題なく、従来の車両で用いられる無機ガラスよりも十分に耐衝撃特性が高いことが分かった。
- ・黄変度測定の結果、PCの黄変度は促進耐候性試験において短時間から顕著な増加を示し、その後時間の増加に伴って黄変度も増加を続けた。PCと比較するとPMMA積層PCや耐候性PCでは黄変度の増加は相当に抑制された。一方、PMMAの黄変度の増加程度はさらに小さく、PMMAが良好な耐候性を持つことが改めて確認された。
- ・PCの黄変度変化を基に仮の取替基準を設定し、長寿命化の可能性を検討したところ、PMMA積層PCおよび耐候性PCの黄変度変化がこの取替基準に達するにはおおよそ20年間かかると推定された。同様の性能が実用上得られるかどうかは明確ではないが、樹脂ガラス材料での、一定の長寿命化の可能性があることが明らかとなった。

参考文献

- 1) ニューマテリアル研究会編、新素材・新材料のすべて第4版、p.125、日刊工業新聞社(1998)
- 2) 松金幹夫他、プラスチック材料講座[5] ポリカーボネート樹脂、p.150、日刊工業新聞社(1969)
- 3) Ito M, Nagai K. Degradation issues of polymer materials used in railway field. *Polym Degrad Stab* 93: 1723 (2008)
- 4) 山崎徳也、構造力学I、p.60、共立出版(1970)