

非線形粘弾性解析を用いた紫外線防止フィルムの保護効果の評価

化学技術部 材料化学グループ 武田 理香
 横浜国立大学大学院工学府 本多 佑己
 化学技術部 材料化学グループ 津留崎 恭一

本研究では、筆者らが提案した 3 次元リサージュ曲線の湾曲度から計算される新しい非線形粘弾性 (NLVE) 指標を用いて、紫外線防止フィルムの保護効果を評価した。3 次元リサージュ曲線とは、動的粘弾性測定による測定点 (歪 γ , 歪速度 $\dot{\gamma}$, 応力 σ) を 1 周期分つなぎ合わせた閉曲線を指し、NLVE 指標は、ゴム材料の非線形度合いを 3 次元リサージュ曲線の外角の総和 Θ によって定量化したものである。天然ゴムを紫外線防止フィルムで保護した場合、フィルムの種類によって、劣化後の天然ゴムの非線形度合いに違いが見られるかを NLVE 劣化指標 $\Delta\Theta_{\text{sum}}$ (各最大歪 γ_0 における紫外線照射前後の Θ の差の積算値) によって比較した。紫外線防止効果の実性能が異なる 2 種類のフィルムで比較したところ、実性能の高いフィルムでは $\Delta\Theta_{\text{sum}}$ が小さいことが分かった。このことから、 $\Delta\Theta_{\text{sum}}$ はフィルムの実性能に直結した指標となり得ることが示唆された。

キーワード: 非線形粘弾性, 3 次元リサージュ曲線, 紫外線防止フィルム, 天然ゴム, 保護効果

1 はじめに

1. 1 研究目的

紫外線は高分子材料を劣化させ、強度低下や退色などを引き起こす。このため、製品に用いられる高分子材料には、紫外線防止材を添加するなどの対策が講じられている¹⁾。また、紫外線は、人体に対して皮膚や目などの健康にも悪影響を与えることから、家庭でも紫外線防止フィルム (以下フィルム) を窓に貼るなどの簡便な紫外線保護対策が施されている。市販のフィルムは、紫外線カット率についての表示があるものの、実際の製品や人体に対して性能低下を抑える効果がどの程度あるかは不明である。消費者がフィルムを選択する点からも、実性能に則した紫外線保護効果の評価方法が必要となる。

本研究では、紫外線に比較的弱いとされる天然ゴムを基材として、フィルムによる天然ゴムの保護効果を非線形粘弾性 (NLVE) の観点から評価した。これまでの研究で、筆者らが提案している NLVE 指標 (1. 2 参照) は、ゴム材料の劣化評価に有効であることが分かっている²⁾。そこで本研究では、紫外線防止効果が異なる 2 種のフィルムで天然ゴムを保護した場合とフィルム無しの 3 条件で耐光劣化させ、これらの NLVE 指標を比較することで紫外線保護効果を評価した。

1. 2 NLVE 指標

NLVE 指標は、動的粘弾性測定で得られる 3 次元リサージュ曲線の湾曲度を定量化したものである^{2,3)}。図 1 に市販の天然ゴムシートに対して得られた 3 次元リサージュ曲

線を示す。3 次元リサージュ曲線は、正弦波歪 γ を与えた時の応答応力 σ の關係に歪速度 $\dot{\gamma}$ を加えて 3 次元座標にプロットして描く。低歪領域の線形粘弾性 (LVE) では γ に対し σ も位相がずれた正弦波として現れ、3 次元リサージュ曲線は平面上の楕円となる (図 1 左)。一方、高歪領域の NLVE になると σ が正弦波とならず、3 次元空間で湾曲した形状となる (図 1 右)。

NLVE 指標を計算するために、まず 3 次元リサージュ曲線を等時間間隔で分割した多角形で近似する。具体的には、3 次元リサージュ曲線は、粘弾性測定開始時刻 $t=0$ から 1 周期後の時刻 $t=1/f_0$ (f_0 は振動数) まで N 等分し、各時間における点 ($\gamma, \dot{\gamma}, \sigma$) を繋ぎ合わせた集合 (N 角形) とする。今回の測定では、 $N=128$ とする。

次に、 i 番目の時刻 $t_i=(i-1)/(N f_0)$ の測定点を $\mathbf{x}_i=(\gamma_i, \dot{\gamma}_i, \sigma_i)$ とし、外角 θ_i (図 2) を求める。 θ_i は、方位ベクトル \mathbf{d}_i を

$$\mathbf{d}_i = \mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i \quad (1)$$

で定め、 \mathbf{d}_i と \mathbf{d}_{i-1} のなす角度によって得られる。

$$d_i = |\mathbf{d}_i| \quad (2)$$

$$\theta_i = \cos^{-1} \frac{|\mathbf{d}_{i-1}| \cdot |\mathbf{d}_i|}{|\mathbf{d}_{i-1}| \cdot |\mathbf{d}_i|} \quad (3)$$

ここで、最後の点は周期境界条件 $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_{N+1}$ を満たすものとする。

最後に、全 θ_i の総和 Θ によって NLVE 指標を得る。

$$\Theta = \sum_{i=1}^N \theta_i \quad (4)$$

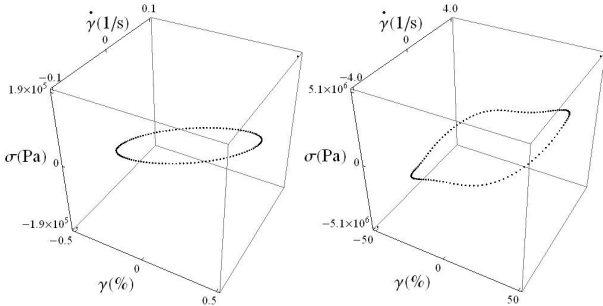


図1 天然ゴムの3次元リサージュ曲線

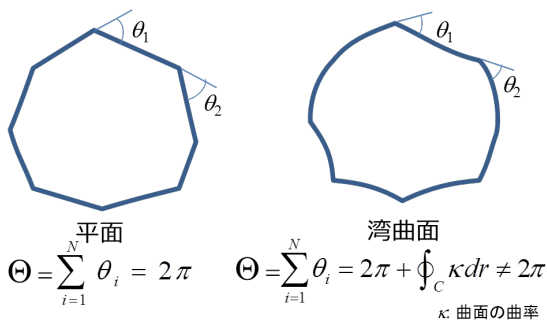


図2 Θと3次元リサージュ曲線の湾曲度の関係

Θと3次元リサージュ曲線の湾曲度の関係を図2に示す。Gauss-Bonnetの定理から、Θはリサージュ曲線が全て平面上にあれば一定値(=2π)であるが、湾曲すると曲率の分だけ2πより増加する。このことから、Θは3次元リサージュ曲線の曲がりを最も良く表すNLVE指標となる。

2 実験方法

2.1 試料

ゴム材料は、一般に市販されている天然ゴムシート(タイガースポリマー-TAKM5007)を用い、幅10mm、長さ20mm、厚さ1.5mmの短冊形状を使用する。

紫外線防止フィルムは、市販されているA社製(厚さ120μm: Film A)およびB社製(厚さ100μm: Film B)の2種類を用いる。

2.2 粘弾性測定方法

測定は、動的粘弾性測定装置(TA Instruments ARES-G2)を使用する。測定方法は、短冊形に切った天然ゴムに捻じり方向のγを与え、このときのσを観測する。振動数f₀は1Hzで固定とし、最大歪γ₀を0.5%から50%まで変化させる。各γ₀において、歪γが1周する間に応力σを等しい時間間隔で128点測定する。測定環境は室温とする。

2.3 促進耐光性試験方法

促進耐光性試験はキセノンフェードメーター(スガ試験機 FAL-25X-HC-B・EC)を用いる。試験条件は光照射が2.5kWキセノンアーク光源で放射照度48W/m²(300nm~400nm)、アウターフィルターで275nm以下の光をカット

ト、設定温度はブラックパネル温度計63℃とする。なお、水の噴霧は行わない。

A社製フィルム、B社製フィルムで保護した天然ゴムと保護しない天然ゴムの3種類について、促進耐光性試験を400時間行う。

3 結果と考察

図3にフィルム保護の有無における耐光性試験前後のΘのγ₀依存性を示す。フィルム保護の有無に関わらず、試験前と比較してΘは増加しているが、フィルムで保護した場合の方が未保護よりも変化は少ない。このことから、劣化を完全に防ぐことは出来ないが、フィルムによる紫外線保護効果はあると言える。

フィルムの種類ごとの保護効果を定量化するため、各γ₀における耐光性試験後のΘ^{試験後}と耐光性試験前のΘ^{試験前}の差を積算したNLVE劣化指標ΔΘ_{sum}を計算する。

$$\Delta\Theta_{\text{sum}} = \sum_{\gamma_0} (\Theta(\gamma_0)^{\text{試験後}} - \Theta(\gamma_0)^{\text{試験前}}) \quad (5)$$

表1に2種のフィルム保護と未保護におけるΔΘ_{sum}を示す。ΔΘ_{sum}は、B社製、A社製、未保護の順で小さい結果となった。ΔΘ_{sum}を紫外線劣化の一つの指標と考えると、B社製フィルムの方がA社製フィルムよりも保護効果が高いと言える。

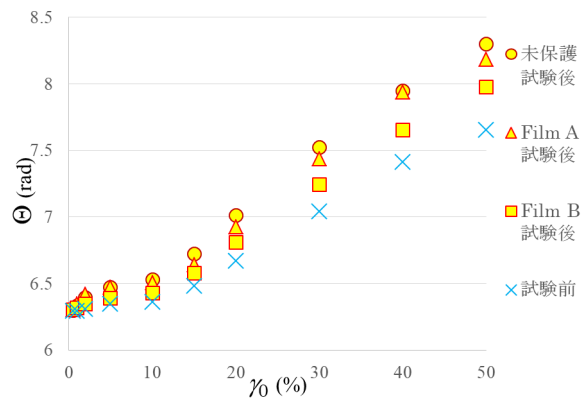


図3 耐光性試験前後のΘのγ₀依存性

表1 フィルム保護の有無におけるΔΘ_{sum}

	ΔΘ _{sum} (rad)
未保護	2.7
A社製フィルム保護	2.3
B社製フィルム保護	1.2

B 社製フィルムの $\Delta\Theta_{sum}$ の変化が小さくなった理由について考察する。この一因として、耐光性試験による天然ゴムの劣化のみならず、フィルム自身の紫外線防止機能の低下が挙げられる。図4に耐光性試験前後のフィルムの透過率測定結果を示す。透過率測定には、紫外可視分光光度計（日立 U-3410）を使用した。

B 社製フィルムは、耐光性試験後も 380 nm 以下の透過率がほぼ 0 %であり、試験前と変わらなかった。一方、A 社製フィルムでは、耐光性試験後には 380 nm 以下の透過率が増加した。

380 nm 以下の紫外領域の光は、天然ゴムの基本骨格であるイソプレンの化学構造（図5）に大きな影響を与えることが知られている⁴⁾。表2に図5中の①、②、③の位置の C-H 結合の解離エネルギー⁵⁾と、解離エネルギーに相当する光エネルギーの波長を示す。特に、天然ゴムの光劣化では二重結合に隣接した α 位の炭素に結合した水素（図5中の①の位置）が最も解離し易いとされている⁶⁾。この結合の解離エネルギーは 323 kJ/mol であり、これに相当する光の波長は 370 nm となる。

促進耐光性試験で使用しているキセノン光源は、太陽光に近似した放射照度分布を持ち、実際、370 nm の波長の光を含んでいる。太陽エネルギーの波長分布⁷⁾については、図4に示した。

以上のことから、A 社製フィルムは、耐光性試験によってフィルム自体の劣化が起きることで、天然ゴムに対する保護効果が低減したと考えられる。一方、B 社製フィルムは、紫外線照射後も 380 nm 以下の光の遮蔽効果が低下しなかったため、紫外線保護効果が保持されたと言える。

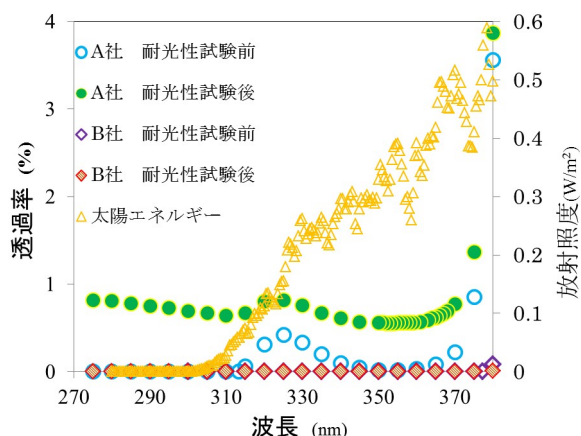


図4 フィルムの透過率と太陽光の放射照度

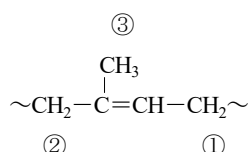


図5 単位イソプレンの化学構造

表2 C-H 結合の解離エネルギー⁵⁾と光の波長

	解離エネルギー kJ/mol	波長 nm
①	323	370
②	336	355
③	352	339

5 まとめ

3次元リサージュ曲線の形状変化に着目した NLVE 指標 Θ を、紫外線防止フィルムで保護した天然ゴムに対する効果の評価へ応用した。2種類のフィルムで保護した天然ゴムと、保護しない天然ゴムを耐光劣化させ、耐光劣化前後の各 γ_0 における Θ の差を積算した NLVE 劣化指標 $\Delta\Theta_{sum}$ により、フィルムの保護効果を比較した。

耐光劣化による天然ゴムの非線形性変化を表す $\Delta\Theta_{sum}$ が、フィルムで保護することによって抑えられることから、紫外線に対する保護効果が確認できた。また、フィルムの種類によって異なる保護効果の度合いも明確に示すことが出来た。

以上のことから、 $\Delta\Theta_{sum}$ は製品性能に直結した評価法として有効な指標になり得ることが示唆された。

文献

- 1) 実用プラスチック辞典編集委員会 “実用プラスチック辞典”，産業調査会，P.807(1997)。
- 2) 武田理香，西村真哉，津留崎恭一；神奈川県産業技術センター研究報告，No.22, 1(2016)。
- 3) 武田理香，西村真哉，津留崎恭一；神奈川県産業技術センター研究報告，No.21, 1(2015)。
- 4) 山下晋三；日本ゴム協会誌，Vol.42, 661(1969)。
- 5) 加藤真市，増尾富士雄；化学の領域，12, 31(1958)。
- 6) 編集委員会 監修 “入門講座 やさしいゴムの化学 第7講”，日本ゴム協会誌，Vol. 77, 109(2004)。
- 7) “Reference Solar Spectral Irradiance : Air Mass 1.5” The National Renewable Energy Laboratory(NREL), <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>

Novel Evaluation Method on Practical Ability of UV Protection Films

by using Non-Linear Viscoelastic Analysis

Rika TAKEDA, Yuki HONDA and Kyoichi TSURUSAKI

The non-linear viscoelasticity (NLVE) of rubbers is strongly affected by degradation due to UV radiation. This paper provides that an index of NLVE proposed by our previous studies can quantify the degree of degradation. As an application, we show that the practical ability of UV protection films can be evaluated by the NLVE index. By comparing the natural rubbers covered with the films A and B after the lightfastness test, we find that the film B is superior to the film A in terms of endurance of the UV protection ability. This is consistent with a result that the light transmittance of the film A in the region of 300-380 nm increases by degradation.