# 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, 歪速度 &, 応力の)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O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ΔΘam(各最大歪 γο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 $\Delta \Theta_{sum}$ が小さいことが分かった.このことから, $\Delta \Theta_{sum}$ 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

#### はじめに 1

#### 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 <sup>1)</sup>.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<sup>2)</sup>. 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<sup>2,3)</sup>. 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の関係に歪速度 &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y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 ユ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 $\sigma$ 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 = 0から1 周期後の時刻  $\models 1/f_0$  ( $f_0$ は振動数)まで N 等分し,各時 間における点 (χ、餐σ)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<sub>i</sub>=(i-1)/(N f<sub>0</sub>)の測定点を  $\mathbf{x}_i = (\gamma_i, \beta_i, \sigma_i)$ とし、外角 $\theta_i$  (図 2)を求める.  $\theta_i$ は、方 位ベクトル**d**<sub>i</sub>を

$$\mathbf{d}_i = \mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i \tag{1}$$

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

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

$$\theta_i = \cos^{-1} \frac{\mathbf{d}_{i-1}}{|\mathbf{d}_{i-1}|} \cdot \frac{\mathbf{d}_i}{|\mathbf{d}_i|}$$
(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、
$$\pm \theta_i$$
の総和 $\Theta$ によって NLVE 指標を得る.

$$\Theta = \sum_{i=1}^{N} \theta i \tag{4}$$







 $\Theta$ 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、 $\Theta$ はリサージュ曲線が全て平面 上にあれば一定値(=2 $\pi$ )であるが、湾曲すると曲率の 分だけ2 $\pi$ より増加する.このことから、 $\Theta$ 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 10 mm, 長さ 20 mm、厚さ 1.5 mm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 120 µm: Film A) および B 社製(厚さ 100 µm: Film B) の2種類を用いる.

### 2. 2 粘弹性測定方法

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 $\gamma$ を与え、このときの $\sigma$ を観測する。振動数 $f_0$ は1 Hz で固定とし、最大 ${}_{2}\gamma_0$ を 0.5 %から 50 %まで変化させる。各 $\gamma_0$ において、 ${}_{2}\gamma_0$ が 1 周する間に応力 $\sigma$ 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 48 W/m<sup>2</sup> (300 nm~ 400 nm), アウターフィルターで 275 nm 以下の光をカッ 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 のγo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O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 $\gamma_0$ における耐光性試験後の $\Theta^{it \% \%}$ と耐光性試験前の $\Theta^{it \% \%}$ の差を積算した NLVE 劣化指標  $\Delta \Theta_{sum}$ を計算する.

$$\Delta \Theta_{\text{sum}} = \sum_{\gamma_0} \left( \Theta(\gamma_0)^{\text{it} \text{M} \oplus -} \Theta(\gamma_0)^{\text{it} \text{M} \oplus \text{it}} \right)$$
(5)

表1に2種のフィルム保護と未保護における $\Delta \Theta_{sum}$ を示 す.  $\Delta \Theta_{sum}$ は、B社製、A社製、未保護の順で小さい結果 となった.  $\Delta \Theta_{sum}$ 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.



表1 フィルム保護の有無における	$5\Delta\Theta_{\rm sum}$
------------------	---------------------------

	$\Delta \Theta_{\rm sum}  ({\rm rad})$
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ΔΘ<sub>sum</sub>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<sup>4)</sup>.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<sup>5)</sup>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<sup>9</sup>.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<sup>つ</sup>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.





$ \alpha_2$ <b>U-H</b> 結合の解解エイルキー ど $\pi_0$ $\alpha_1$	表 2	C-H 結合の解離エネルキ	<sup></sup>
--	-----	---------------	-------------

	解離エネルギー	波長
	kJ/mol	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<sub>0</sub>におけるΘの差を積算した NLVE 劣化指標ΔΘ<sub>sum</sub>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ΔΘ<sub>sum</sub>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

- 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).
- 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.