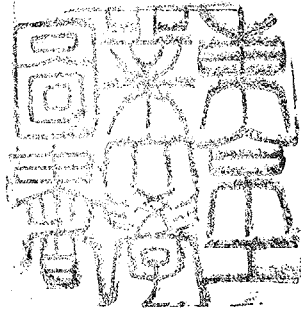


論文 / 著書情報  
Article / Book Information

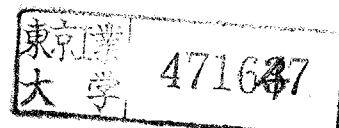
題目(和文)	合成高分子防水層の耐候性
Title(English)	
著者(和文)	田中享二
Author(English)	KYOJI TANAKA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第1051号, 授与年月日:1981年7月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:小池迪夫
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第1051号, Conferred date:1981/7/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis



合成高分子防水層の耐候性

昭和56年7月

田 中 享 二



序論	1
第 1 節 本研究の目的と範囲	2
第 2 節 本研究と関連する既往の研究	4
第 3 節 本研究の構成	9
第 1 部 外部拘束を受けない防水層部分を対象とした耐候性	11
第 1 章 外部拘束を受けない材料の屋外暴露による変質劣化	12
第 1 節 目的	13
第 2 節 変質劣化を表す尺度の選択	13
1.2.1 尺度選択の必要性	13
1.2.2 防水用高分子材料耐候性評価の際に基本的と考えられる特性	14
第 3 節 試験の概要	15
1.3.1 試料	15
1.3.2 試験の方法	15
1.3.3 暴露地および暴露期間	17
第 4 節 暴露期間中の気象条件	19
第 5 節 試験結果と検討	23
1.5.1 力学的性質について	23
1.5.2 長さ変化について	31
第 6 節 変質劣化を表す尺度の決定	37
第 7 節 結論	38
第 2 章 変質劣化に及ぼす熱の影響の定量的評価方法の検討	39
第 1 節 目的	40
第 2 節 一定温度場での熱の影響の定量的評価	40
2.2.1 一定温度場での熱の影響の評価方法	40
2.2.2 一定温度場での熱劣化試験	41

2.2.3	材料定数の決定	44
2.2.4	試験結果と計算結果	51
2.2.5	見かけの反応次数変化の工学的観点からの問題点	55
第3節	変動する温度場での熱の影響の定量的評価	56
2.3.1	変動する温度場での熱の影響の評価方法	56
2.3.2	材料定数決定のための定温熱劣化試験	58
2.3.3	変動する温度場における熱劣化試験	61
第4節	結論	64
第3章	屋外暴露における熱の影響の定量的評価	66
第1節	目的	67
第2節	屋外暴露試験の概要	67
3.2.1	試料	67
3.2.2	暴露試験の方法	67
3.2.3	暴露地および暴露期間	69
3.2.4	暴露試料の採取と引張試験	69
第3節	暴露期間中の試料温度	70
3.3.1	試料温度積算のための分割時間間隔の検討	70
3.3.2	暴露3年間の試料温度	71
第4節	屋外暴露における熱の影響の評価	72
第5節	熱劣化試験との関係	76
第6節	結論	78
第4章	変質劣化に及ぼす光・熱の影響の定量的評価方法の検討	80
第1節	目的	81
第2節	光・熱劣化試験〔I〕（光強度・温度が1種類のウェザー メータ試験）	81
4.2.1	試料	82

4.2.2	試験方法	82
4.2.3	試験中の試料温度	82
4.2.4	試験結果	84
4.2.5	ウェザーメータ試験結果と熱劣化試験および屋外暴露 試験結果との関係	86
4.2.6	まとめ	88
第3節	光・熱劣化試験 [II] (光強度は一定で温度のみを変えた 試験)	90
4.3.1	試料	90
4.3.2	試験の概要	90
4.3.3	試験結果	91
4.3.4	結果の検討	92
4.3.5	まとめ	97
第4節	光・熱劣化試験 [III] (光強度・温度の両方を変えた試験)	98
4.4.1	試料	98
4.4.2	光・熱劣化試験装置	99
4.4.3	試験の概要	101
4.4.4	試験結果	103
4.4.5	光・熱同時作用時の変質劣化の定量的評価	107
4.4.6	計算結果の検討および測定値との比較	112
4.4.7	熱単独の影響と光の影響の比較	113
4.4.8	まとめ	116
第5節	変動する環境下での光・熱の影響の定量的評価方法	117
4.5.1	変動する光・熱環境下での変質劣化の計算方法	117
4.5.2	まとめ	118
第6節	結論	119

第5章 屋外暴露における光・熱の影響の定量的評価	120
第1節 目的	121
第2節 屋外暴露試験	122
5.2.1 試料	122
5.2.2 暴露試験の方法	122
5.2.3 暴露地および暴露期間	122
5.2.4 暴露試料の採取と引張試験	122
第3節 暴露期間中の試料温度および紫外線量	123
5.3.1 試料温度、紫外線量の測定方法	123
5.3.2 暴露期間中の試料温度および紫外線量	124
第4節 屋外暴露試験結果	128
第5節 計算値と屋外暴露試験結果との比較	129
第6節 屋外暴露における季節の差	133
第7節 屋外暴露試験と光・熱劣化試験との関係	137
第8節 結論	143
第2部 外部拘束により歪を生じている防水層部分を対象とした耐候性	144
第6章 歪を生じている状態での屋外暴露による変質劣化	146
第1節 目的	147
第2節 暴露試験の概要	147
6.2.1 試料	147
6.2.2 試験体および試験の方法	149
6.2.3 暴露地および暴露期間	151
第3節 試験結果と検討	151
6.3.1 材料自体の伸長暴露試験	151
6.3.2 防水層暴露試験	158

第 4 節 結論	177
第 7 章 歪を生じている状態でのオゾンの影響の検討	179
第 1 節 目的	180
第 2 節 材料自体のオゾン劣化試験	180
7.2.1 試料	180
7.2.2 試験条件	182
7.2.3 試験方法	182
7.2.4 試験結果および検討	182
7.2.5 屋外暴露試験との関係	184
第 3 節 防水層試験体のオゾン劣化試験	186
7.3.1 試料	186
7.3.2 試験の方法	188
7.3.3 試験結果および検討	189
第 4 節 オゾン劣化に対する材料自体の試験結果と防水層試験体 による結果との比較	196
第 5 節 防水層耐オゾン性向上のための考え方	196
第 6 節 結論	197
本論文の結論	199
謝辞	206
参考文献	207
本研究と関連した発表論文	211

## 序 論

### 概 要

合成高分子防水層の耐候性評価の観点から、検討すべき気象要因について考察し、本研究の目的と範囲を述べた。さらに本研究と関連する研究を通覧し、本研究の目的に対し不十分と考えられる点について考察した。

## 第1節 本研究の目的と範囲

合成高分子防水層は、材料・工法とも比較的新しく、急速に発展したため未知のことも多く、研究すべきことも多い。なかでも耐候性については建築物の耐久性に直接係るため、重要な研究課題のひとつである。

合成高分子防水層が変質劣化してくると、(1)直接防水機能を失なわせるクラック・破断・材料ジョイントのはくり、(2)間接的に影響を与える材料表面のキレツ・ピンホール・チョーキング・変色等の欠陥を引き起こす。これらの欠陥は、防水層が建築物の屋根面に施工されていることが多いため、屋外の気象の影響によると考えられる。特に合成高分子防水層の耐候性に関し必要とされているのは、変質劣化の原因となる各気象要因の影響を明らかにし、耐候性を評価する手法を確立すること、およびその手法を用いて耐候性を評価することである。

これらを変質劣化させる気象要因は、基本的には他の一般の高分子材料を劣化させる要因と異なるものではない。すなわち、気温、太陽光線、雨水、湿気、オゾンや亜硫酸ガス類の有害ガス等が顕著な影響をもつものとして考えられる<sup>1)</sup>。しかし、防水層という部位は次の点で他とは異なる使用環境上の特長をもつ。下地材に接着された状態で使用されるため、露出工法の場合日射により防水材料の温度が比較的高くなる。また建築部位中屋根面は他の部位に比して日射を受けている時間が長い。さらに下地のキレツやジョイントのムーブメントにより材料に大きな歪が生ずることがある。

これらの点を気象要因との関連において考慮すると、特に大きな歪を生じていない通常の部位では、

- (1) 外気温・日射に起因する熱
- (2) 日射による紫外線を中心とする光

が直ちに防水機能を損なわないまでも、防水層全体の性能を低下させる。また

歪を生じている部位では、上記二要因も当然大きな影響を与えるが、さらに

### (3) 大気中のオゾン

が卓越して影響を与え、防水機能を直接損う欠陥を引き起こす。

従って本研究ではこれら三要因について、おのおのの影響を防水工法との関連のなかで評価する手法を確立し、合成高分子防水層および防水材料の耐候性を明らかにすることを目的とする。

なおここでは、実用工学的見地から、すなわち適切な設計およびそれらの耐久性予測に有用であることを主目的としているため、耐候性はあくまでも現象論的立場からのものに限定している。またこれらの要因のなかで、水分の影響も高分子材料を変質劣化させる大きな要因のひとつであるとされているが<sup>2)3)</sup>、一般に防水用として用いられる材料は、水分に対して十分な抵抗性をもっているのが通例であり、ここでの研究対象には含めていない。

## 第2節 本研究と関連する既往の研究

合成高分子防水層およびそれらに用いられる防水用高分子材料の耐候性に関する研究成果は、研究の歴史も浅くあまり多くはない。一方、一般的な高分子材料個々の耐候性については、それぞれ専門の立場から広範囲な研究が行なわれているが、防水層用途を前提とした場合、適切な情報が得られているとはいえ未知のことも多い。ここでは既応の研究成果を次のごとく分類して述べる。

- (1) 防水層および防水材料の屋外暴露について
- (2) 熱の影響について
- (3) 光の影響について
- (4) オゾンの影響について
- (5) その他

### (1) 防水層および防水材料の屋外暴露について

防水層の耐候性を屋外暴露試験により検討したものとして、P.M.Jonesの研究<sup>4)</sup>がある。これは実際の防水層を各仕様に従って施工し、その後経年的に観察し、生じた欠陥等について検討したもので、この分野の先駆的研究である。我国では、シート防水材料の屋外暴露試験が組織的に高木等<sup>5)6)</sup>によってなされた。また木村<sup>7)</sup>はスレート板を下地材とし、その上にシートを施工した防水層試験体の下地にキレツを生じさせ、屋外暴露試験を行い、下地キレツにより防水層に生じた歪が耐候性に大きな影響を与えることを示した。これは防水用高分子材料および防水層の耐候性評価には重要な事項と考えられ、本研究に非常に参考になったものである。塗膜防水用材料については、岩井・中山<sup>8)</sup>により屋外暴露試験がなされ材料自体の耐候性について報告されている。また塗膜防水層試験体については、矢野・渡辺<sup>9)</sup>の報告がある。さらに、材料の変質劣化を関数の形で表現し評価しようとする試みもある<sup>10)</sup>。

防水用高分子材料および防水層の耐候性評価の目的に対し、不充分と考えられる点は次のとおりである。

- 上記研究はすべて防水層あるいは材料自体の経時的変化の記述にとどまっております、気象要因との関連づけは一切なされていない。

## (2) 熱の影響について

熱に対する耐久性評価に関しては、電気絶縁材料の実用上の寿命推定を主目的とし、古くから研究が進められている。特に T.W.Dakin<sup>11)</sup> によって研究された寿命推定法は、この種の研究の基となった。これは実際に使用する環境温度よりも高い数種類の温度での熱劣化試験結果をもとに、寿命を推定するものであり、同系列の研究としては、日月<sup>12)</sup>、L.G.Whitman<sup>13)</sup>、A.E.Juve<sup>14)</sup>等のものがある。特に変動する温度環境の評価としては、材料の変質劣化の経時的定量化はなされていないが、上記 T.W.Dakin<sup>11)</sup> による研究および小沢による熱力学的考え方をを用いて、昇温速度を考慮した方法<sup>15)</sup>、さらに単純な温度変化を繰返す場合の換算時間を計算する方法<sup>16)17)</sup>がある。

防水用高分子材料についても、これらの考え方を利用して、耐久性を耐用年数の決定という観点から研究が行なわれ、いくつかの報告がある<sup>18)19)20)</sup>。さらに屋外暴露試験との関係については定性的ではあるが、加藤・吉池<sup>21)</sup>の報告がある。

これらの研究で、防水用高分子材料の耐候性評価の目的に対し不充分と考えられる点は次のとおりである。

- 屋外環境を考慮し任意に変動する温度場での熱による材料の変質劣化を定量的に取扱うようになっていない。
- 従って特に重要と考えられる屋外暴露における熱の影響の定量的評価が全くなされていない。
- 上記防水用高分子材料の寿命推定という評価はすべて定性的な段階にとどま

っており、屋外暴露での位置付けが不明である。

### (3) 光の影響について

光の影響は、光単独が作用することはなく必ず熱も同時に作用している。これらについての試験での変質劣化と屋外環境での変質劣化との関連について論じた報告は多い。それらは大きく分けて④変質劣化を生じさせる要因全体について促進試験と屋外暴露試験との関係を検討する考え方と、⑤光・熱の影響を定量的に取扱って、それをもとに屋外暴露における変質劣化を評価する考え方とがある。

前者の考え方は、個々の要因の影響については直接注目せず、屋外における変質劣化は各要因が複雑に作用した結果であると考え、屋外気象環境を光・熱を中心として再現した装置（多くの場合さらに水分の影響を加えたウェザーメータ）により変質劣化させたものと、屋外暴露させたものとを特定の物理量をパラメータとし量的に対応づけるものである。具体的には促進倍率という概念を導入し、特定の材料についてある時間促進試験を行い、それが屋外暴露試験を行った場合何年に相当するかというように評価する考え方である。これは実用上の観点からは簡単で有効な方法と考えられているため今までの研究のほとんどのものはこの考え方による<sup>22)~28)</sup>。防水用高分子材料についてもこの考え方が応用されることが多く、加藤・吉池等<sup>29)</sup>の報告がある。これらの報告には、しばしば屋外暴露試験を行った際の気象データが付記されることもあるがこの考え方では変質劣化を起させる各気象因子との直接的な対応関係はなく、定性的な目安、例えば暴露期間中の異常気象の有無等の判断資料を与えるにすぎなくなっている。

気象環境と材料の変質劣化との関係について定量的評価を行う目的に対し、各要因の総合的な影響量を把握する方法では各要因の分離分析にかなり困難があるので、主要な要因ごとに個別な検討を加えてゆく必要がある。後者は、こ

の様な考え方によるもので、例えば A.Davis 等<sup>30)</sup> は ABS 樹脂について人工促進試験中紫外線の影響の定量的評価を試みている。またゴム系材料については A.Tkac 等<sup>31)</sup> が光と熱の促進試験を行い、各々の影響を定性的に論じている。

光と熱の二要因に関して促進試験と屋外暴露試験との定量的評価を試みた研究としては Maréchal の報告<sup>32)</sup> がある。これは光・熱を同時に評価する手法と結果を論じたものであるが、平均気温と平均紫外線量を用いており、しかも促進係数を用いて評価されている等、まだ直接的に気象データを取りこんでの定量的評価とはいえない。また防水用高分子材料でのこの様な観点からの研究は皆無である。

これらの研究で防水用高分子材料の耐候性評価の目的に対し不十分と考えらる点は次の通りである。

- 光と熱の二要因を変数として材料の変質劣化を表現する計算式が得られていない。
- また変動する光・熱環境下での定量的取扱いがなされていない。従って平均気温、平均紫外線量をもとに促進係数で評価せざるを得なくなっている。
- 従って屋外暴露における光・熱の定量的評価がなされていない。

#### (4) オゾンの影響について

第二次大戦後ゴムのオゾン劣化に対する関心が高まり多くの報告<sup>33)</sup> <sup>37)</sup>がなされ、現在では促進試験としての方法もかなり規格化されている<sup>38)</sup> <sup>42)</sup>。防水用高分子材料についてはオゾン劣化がゴム系の材料に対して顕著であるため、ゴム系シート防水材料を中心とするいくつかの報告がある。加藤・吉池<sup>43)</sup> はオゾン濃度と伸長率の影響について、また高木等<sup>5)</sup> は屋外暴露試験での伸長率の影響について検討している。さらに促進試験と屋外暴露試験との相関性については須賀<sup>44)</sup> の報告があり、また防水材料については加藤・吉池<sup>45)</sup> の研究、三星ベルト技術資料<sup>46)</sup> がある。特に後者ではクラック発生時間について

屋外暴露 2 年目位までは良い相関があると述べている。

これらの研究で不十分と考えられる点は次のとおりである。

- すべて材料自体の研究であり、防水層となった場合のオゾンに対する性能および材料自体の性能との関係が検討されていない。
- 屋外暴露との相関について、暴露期間が短く長期間での検討がなされていない。

#### (5) その他

耐久性試験方法に関する研究もいくつか報告されており、田村<sup>47)</sup>は促進試験装置ならびに試験実施方法の実態調査を行い、装置の機差、操作法の差異を報告している。また楡木等<sup>48)</sup>は新しい暴露試験方法について紹介している。

### 第3節 本研究の構成

合成高分子防水工法はシート状材料を下地に接着、あるいは液状材料を下地に塗布、硬化により防水層を形成する。防水層完成後は原則としてそのままの状態が継続するだけで、防水層に特に問題となる応力・歪が生ずることはない。防水層面のほとんどの部分はこの様な状態にあると考えられる。

しかし、時として防水層には部分的に歪の生ずることがある。材料の経時的収縮、施工作业中の不備による引張歪等もその例であるが、中でも下地スラブに発生したキレツ部、あるいは下地が版で構成されている場合の接合部に、局部的ではあるが大きな歪の生ずることがある。なおこれらキレツ部、接合部のムーブメントは現在の建築工法内では不可避とされている。

歪の生じていない防水層部分では、材料自体の耐候性と防水層を構成した場合の耐候性には大差がないとみなし得るのに対し、歪を生じている部分では歪量が下地との接着状態と密接な関係があるため、材料だけの耐候性評価だけでは不十分なことが多く防水層を構成した状態での考察を要する。さらに歪を生じている状態では、歪を生じていない状態で材料を変質劣化させる要因以外にさらに別要因が大きな影響を及ぼす。（本研究ではオゾン劣化がその例である）。

この様に防水層に歪を生じていない部分と生じている部分とでは、多少その取扱い法を異にするため、本研究では合成高分子防水層の耐候性を、外部拘束を受けない防水層部分と外部拘束により歪を生じている防水層部分に分けて検討することとし、次の二部に分ける。なおここでの外部拘束とは、下地キレツや版ジョイントのムーブメント等防水層に大きな歪を生じさせる外的条件をいう。

#### 第1部 外部拘束を受けない防水層部分を対象とした耐候性

ここでは外部拘束を受けない防水層部分を対象とした耐候性を検討する。なお防水材料は下地と接着しているため、厳密には多少拘束を受けることになる。

しかし合成高分子防水材料は、一般に数百パーセント程度の大きな変形能力をもち、さらに典型的な粘弾性材料であるため、下地と単純に接着しているという状態は、防水層の耐候性という観点からは材料内に生ずる応力・歪は無視できる程小さいと考えることができる。従って通常の防水層部分は外部拘束を受けないとして取扱う。

## 第2部 外部拘束により歪を生じている防水層部分を対象とした耐候性

ここでは、外部拘束により歪を生じている防水層部分を対象として耐候性を検討する。

## 第1部 外部拘束を受けない防水層部分を対象とした耐候性

### 概 要

外部拘束を受けず大きな歪を生じていない防水層部分を対象とする範囲では材料だけの耐候性試験結果と、防水層を形成した時の試験結果とは、材料温度に差を生ずるだけで両者間での本質的な差はないと考えられる。すなわち材料だけの結果で防水層の耐候性をほぼ推察することができると考えられるため、ここでは外部拘束を受けない状態での材料の耐候性について検討した。

まず10年間の札幌と東京での屋外暴露試験を実施し、変質劣化の概要を調べた。さらに変質劣化に影響を与える要因について検討を加え、気象要因中気温・日射に起因する熱と光の影響が大きいことを確認した。

次に上記二要因について定量的評価を試みた。まず熱単独の効果について検討した。まずいくつかの温度下での熱劣化試験を実施し熱による変質劣化を定量的に取扱う手法を検討した。またその手法の変動する温度場での熱劣化に対する有効性についても検討した。さらにいくつかの条件下での屋外暴露試験を実施し、その時測定した試料温度を用いて変質劣化を計算により求め、上記取扱いの妥当性を吟味すると同時に屋外暴露における熱の影響について考察した。

さらに光（紫外線）・熱の同時作用について検討した（光の効果は必ず熱を伴うため光単独を取扱うことができない）。ここでも光強度と温度が異なる光・熱劣化試験を実施し、  
光・熱による変質劣化を定量的に取扱う手法について検討した。またいくつかの条件下での屋外暴露試験を実施した。暴露期間中測定した紫外線量と試料温度を用いて変質劣化を計算しこれら取扱い法の妥当性を吟味すると同時に、屋外暴露における光・熱の影響について考察を加えた。

## 第1章 外部拘束を受けない材料の屋外暴露による変質劣化

### 概 要

防水用高分子材料は気象の影響を受けて、初期の性能は次第に変化してゆく。ここでは材料の変質劣化の概要を知る目的で、東京と札幌において1969年より10年間にわたる屋外暴露試験を実施し、以下の点について検討した。

- (1) 材料の変質劣化は、あらゆる観点から試験・検討されるのが望ましいが、現実には多大の労力と時間を要するため、ここでは防水用高分子材料にとって基本的性能であると考えられる特性、すなわち材料の力学的性質と長さ変化について10年間の屋外暴露の影響を調べた。
- (2) さらにこの試験結果をもとに、以後の研究の能率化をはかるため特に重要と考えられる特性を一種にしぼった。
- (3) 気象庁気象月報をもとに暴露期間中の両暴露地の気象条件を調査し、材料の耐候性に特に大きな影響を与える要因について考察を加えた。

## 第1節 目的

防水用高分子材料は気象の影響を受けて、初期の性能は次第に変化してゆく。ここでは防水用高分子材料の屋外での変質劣化の概要を屋外暴露試験により知ること、さらに東京と札幌の地域差に起因する各気象要因の影響を定性的に検討することを目的とする。

またこの試験結果より、以後の研究に用いる防水用高分子材料耐候性評価の尺度とする特性を選択することも目的とする。

## 第2節 変質劣化を表す尺度の選択

### 1.2.1 尺度選択の必要性

防水用高分子材料の耐候性を論ずるためには、原則として防水層を構成する時に必要とされるすべての特性について、その耐候性を検討するのが望ましいのはいうまでもない。しかしすべての特性について検討を加えるためには多大の時間を要すること、またそれらの中でも重要な性能はいくつかのものに限られるため必ずしもすべての特性について検討する必要はない。特に合成高分子防水層の変質劣化と気象条件との関連を調べ、その変質劣化を予測する手法を確立するという本研究の目的のためには、まず一つの特性についてその方法を確立することが効率的である。一つの特性についてその方法が確立したならば、他の特性についてはその応用により同様の情報を得ることが可能であると考えられるからである。

上記の観点から耐候性を表す特性、すなわち変質劣化を表す尺度を一種選択するわけであるが、まず防水層に使用される材料として重要と考えられるいくつかの特性について検討を加え、その結果をもとに尺度とする項目を最終的に決定することにする。

## 1.2.2 防水用高分子材料の耐候性評価の際に基本的と考えられる特性

### (1) 力学的性質

力学的性質としては次のものが考えられる。

- 破断時の伸び ----- 防水層下地のジョイントやキレツ部のムーブメントによる防水層破断に直接結びつく物理量。また一般的な材料の性能を表す物理量でもある。
  - 最大引張応力 ----- 防水層下地のジョイントやキレツ部のムーブメントによる防水層破断に結びつく物理量であるが、伸び能力に比べるとそれ程直接的ではない。何故ならば下地ムーブメントによる防水層の破断は、防水材料の強度だけで直接判断できず、下地との接着状態も含めて評価しなければならないからである。しかしこれもまた一般的な材料の性能を表す物理量の一つである。
  - 特定伸長率時 ----- 変形能力の大きい材料に対して定義される物理量で、一種の引張応力 のヤング率のようなものである。下地のキレツやムーブメントで防水層には歪が生ずるが、これはその歪量を決定する指標となる物理量。一般に 300 % 伸長時の応力で表現されることが多い。
- (2) 長さ変化 ----- 防水材料同士の接合部での破損、あるいは下地とのはく離の原因につながる。
- (3) 重量変化 ----- 材料の物理的減少、例えば厚さが薄くなる等の変化を表す物理量であるが、実際の防水材料ではその減少量はわずかなものが多い。

### 1.2.3 本章で検討する変質劣化を表す尺度

前項で述べたように変質劣化を表す尺度としては、(1)～(3)の特性が考えられ

る。これらの中で「最大引張応力」については、一般に測定値のばらつきが大きいとされており、変質劣化の定量的評価にはばらつきの小さい方が望ましくここでの目的には不適であると考えられる。また「重量変化」は直接防水性能に大きな影響を与えるものではないと思われ、この二者はここでの検討する項目からは除く。

すなわち本章では検討する項目として、破断時の伸び、300%伸長時の引張応力、長さ変化に限定する。

### 第3節 試験の概要

#### 1.3.1 試料

本暴露試験に用いた試料は表—1.1に示す1968年および1970年に入手した防水用シート17種、塗膜防水用材料3種の合計20種であり、当時市販もしくは試作されていたものである。この中には現在使用されていないものも一部含んでいる。また塗膜防水用材料は各製品の仕様に従って実験室で所定厚のシートを作成し使用した。

試験体概略を図—1.1に示す。面積は500mm×500mmであり、長さ変化測定と引張試験のための試験片採取用とを兼ねている。そのため試験体から引張用試験片が逐次切り取られるが、長さ変化の測定に影響を与える可能性があり一部の試料について引張試験用試験片を採取したものと採取していないものとの比較試験を行った。その結果、両者の長さ変化量にはほとんど差がなく、従って長さ変化を検討するのにこの試験体で支障はないと考えられる。

#### 1.3.2 試験の方法

各試料から試験体を切り出した後、直ちに寸法を測定し(はく離紙のついてるものはそれを取り去る直前)、暴露開始まで約2週間室温状態の実験室内に放置した。その後試験体を合板上にほぼ水平に暴露した。なお留め穴は充分

表一・一 試料と基本的性能

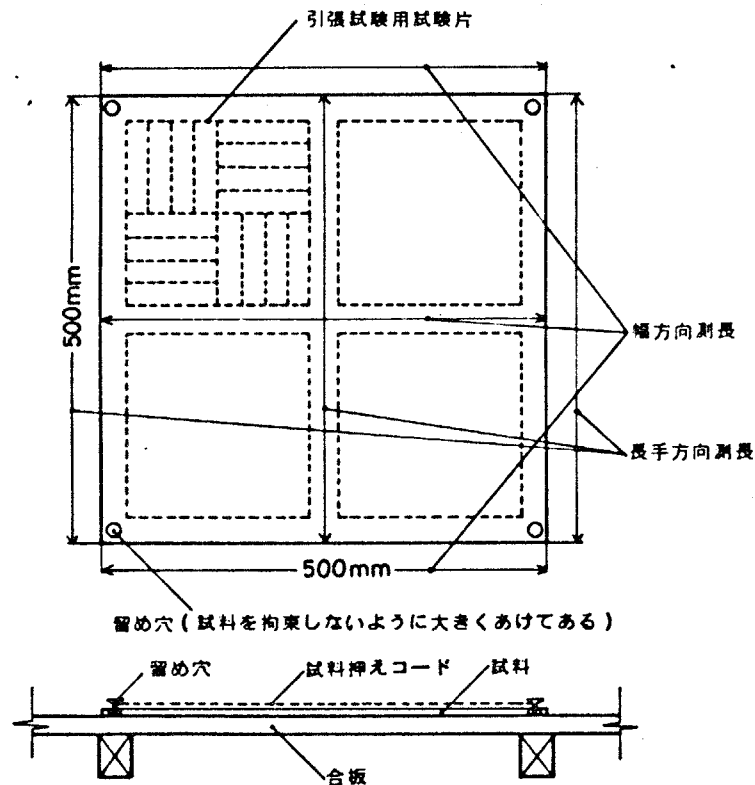
工法	材 質	試料記号	構成および厚さ mm	試料方向	引張強さ kg/cm <sup>2</sup>	伸び率 %	
シ	ブチルEPDMゴム	IIR+EPDM-1	0.8	長手 幅	131 121	578 640	
		IIR+EPDM-2	加硫ゴム層 0.8 未加硫ゴム層 0.2	長手 幅	(10.8) (10.4)	562 568	
		IIR+EPDM-3	加硫ゴム層 0.7 未加硫ゴム層 0.2	長手 幅	(8.7) (8.8)	492 533	
		IIR+EPDM-4	0.7	長手 幅	132 127	546 583	
		IIR+EPDM-5	加硫ゴム層 0.7 未加硫ゴム層 0.2	長手 幅	(8.6) (7.6)	494 500	
ト	ブチルゴム	IIR-1	0.8	長手 幅	94 83	482 511	
		IIR-2	加硫ゴム層 0.5 ゴムアスファルト層 2.5	長手 幅	(8.1) (7.2)	475 500	
		IIR-3	0.7	長手 幅	107 86	495 502	
防 水	クロロブレンゴム	CR	0.8	長手 幅	155 144	374 430	
	ポリイソブチレン	PIB	1.5	長手 幅	52 51	500 565	
	クロロスルホン化 ポリエチレン	CSM	加硫ゴム層 0.7 アスベスト層 0.5	長手 幅	(8.8) (7.0)	435 410	
	ポリエチレン	PE-1	0.7	長手 幅	212 196	681 660	
		PE-2	ポリエチレンガラス マット複合材	1.3	長手 幅	(10.7) (10.8)	38 34
	塩化ビニル樹脂	PVC-1	塩化ビニル層基布付	1.2	長手 幅	(12.3) (11.2)	235 262
		PVC-2	塩化ビニル層基布付	2.0	長手 幅	(7.1) (5.8)	155 130
	エチレン酢酸ビニル	EVA	0.5	長手 幅	129 116	567 683	
	ポリフッ化ビニル	PVF	フッ化ビニル層 0.1 未加硫ゴム層 0.8	長手 幅	(11.0) (10.1)	145 110	
	塗 膜 防 水	ウレタンゴム	UT	2.0		32	472
UC			2.0		28	696	
クロロブレン/クロロス ルホン化ポリエチレン		CR/CSM	クロロスルホン化 ポリエチレン層 0.2 クロロブレン層 0.4		(8.5)	631	

複層試料は単位幅当りの強度 kg/cm で( )内に示す

大きくして試験体の伸縮をできるかぎり拘束しないようにしてある。

暴露後6ヶ月、1、1.5、2、3、4、7、10年目に長手、幅方向各4本ずつ試験片を切り抜き（室内暴露は変化が少いため4、7、10年目のみとした）、ショツパー型引張試験機により引張試験を行った。試験片はJIS A 6008—69に準拠しダンベル状3号型試験片を用い、標点間距離20mm、試験温度20℃、引張速度は補強材の有無にかかわらず500mm/分とした。

また長さ変化については、長手、幅方向各3ヶ所（両端および中央部）の寸法を1/2mm目盛の鋼製巻尺で測定した。

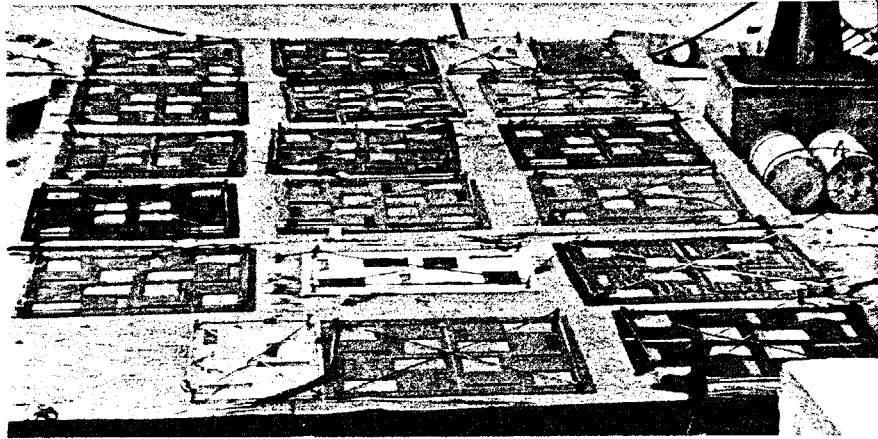


図—1.1 暴露試験体および暴露方法

### 1.3.3 暴露地および暴露期間

屋外暴露地は札幌：札幌市北区、北海道大学工学部建築工学科屋上、東京：埼玉県春日部市（暴露1年目までは東京都足立区）である。写真—1.1に暴露状況を示す。暴露開始は、札幌：1969年2月末、東京：同年3月であり、暴露期間は10年である。この中で塗膜防水材料のみ1970年10月暴露開始

であり 8.5 年の暴露期間である。室内暴露は試験体を実験室内に屋外暴露試験と同様の方法で放置、保存した。



写真一 1・1 屋外暴露試験状況（暴露地，札幌）

#### 第4節 暴露期間中の気象条件

屋外暴露試験を開始した1969年3月から1979年2月までの10年間の暴露地、東京と札幌の気象条件を気象庁気象月報のデータにより検討する。一般に高分子材料の性能変化に大きな影響を与えるのは、熱、光、水分であるといわれており、それらと密接な関係をもつと考えられる以下の気象因子、気温、日射量、降水量、積雪日数について整理し表—1.2に示す。なお日射量についての東京のデータが1970年6月から1972年3月まで観測されていないので同測定時間で比較するために、同期間の札幌のデータも除いてある。

表—1.2 暴露10年間の札幌と東京の気象環境条件

暴露地 気象因子	札幌	東京
平均気温, °C	8.1	15.6
全天日射量 cal/cm <sup>2</sup>	844534 (8年2ヶ月間)*	772465 (8年2ヶ月間)*
降水量, mm	11542	14982
積雪日数, days	1269	39

気象庁気象月報より整理

\* 日射量については'70.6-'72.3の東京での観測がなされていないので、同じ期間の札幌での観測値も除いた。

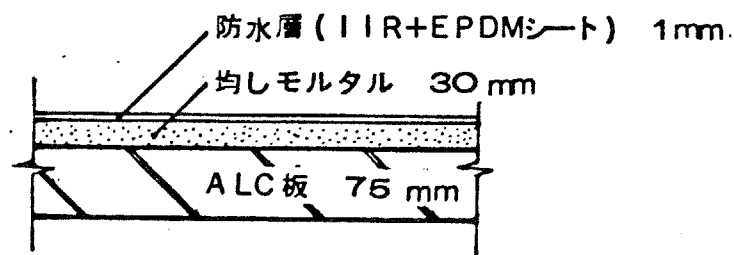
平均気温については東京の方が7.5°C高い。日射量については、逆に札幌の方が約1割多い。降水量については約3500mm、東京で多い。また積雪日数については圧倒的に札幌の方が多くなる。

上記要因の中で、防水用高分子材料を対象にすると、耐候性に特に大きな影響を持つのは熱と光である。ここでさらに気温と日射について詳細に検討する。まず温度について、各暴露地の日平均気温を5°Cごとの積算日数について整理し図—1.2に示す。日平均気温については20°Cから東京での積算日数が多く

なりはじめ、気温が高い領域  $25 \sim 30^{\circ}\text{C}$  については札幌で 58 日であるのに対し、東京では 554 日もあり、特に  $30^{\circ}\text{C}$  以上では札幌が全くないのに対し、東京では 12 日ある。最高気温については、日平均気温をほぼ  $5^{\circ}\text{C}$  上げたのと同様の傾向を見せており、 $30 \sim 35^{\circ}\text{C}$  については札幌で 68 日であるのに対し、東京では 454 日、 $35^{\circ}\text{C}$  以上では札幌でわずか 1 日に対し、東京では 18 日もある。すなわち気温の高い日数は、東京の方がはるかに多い。

日射量についても同様に気温ごとに対応させて積算した。日射量総量ではわずかに札幌の方が多くなっているが、気温と日射量を対応させて検討すると、例えば日平均気温  $20^{\circ}\text{C}$  に対応する日射量が東京で著しく多く、また最高気温についても  $25^{\circ}\text{C}$  以上では同様に東京での日射量が多くなっている。気温が高く日射量が多い程防水材料の温度は上昇するため、東京の方が札幌よりも高い温度に長時間さらされていることになる。

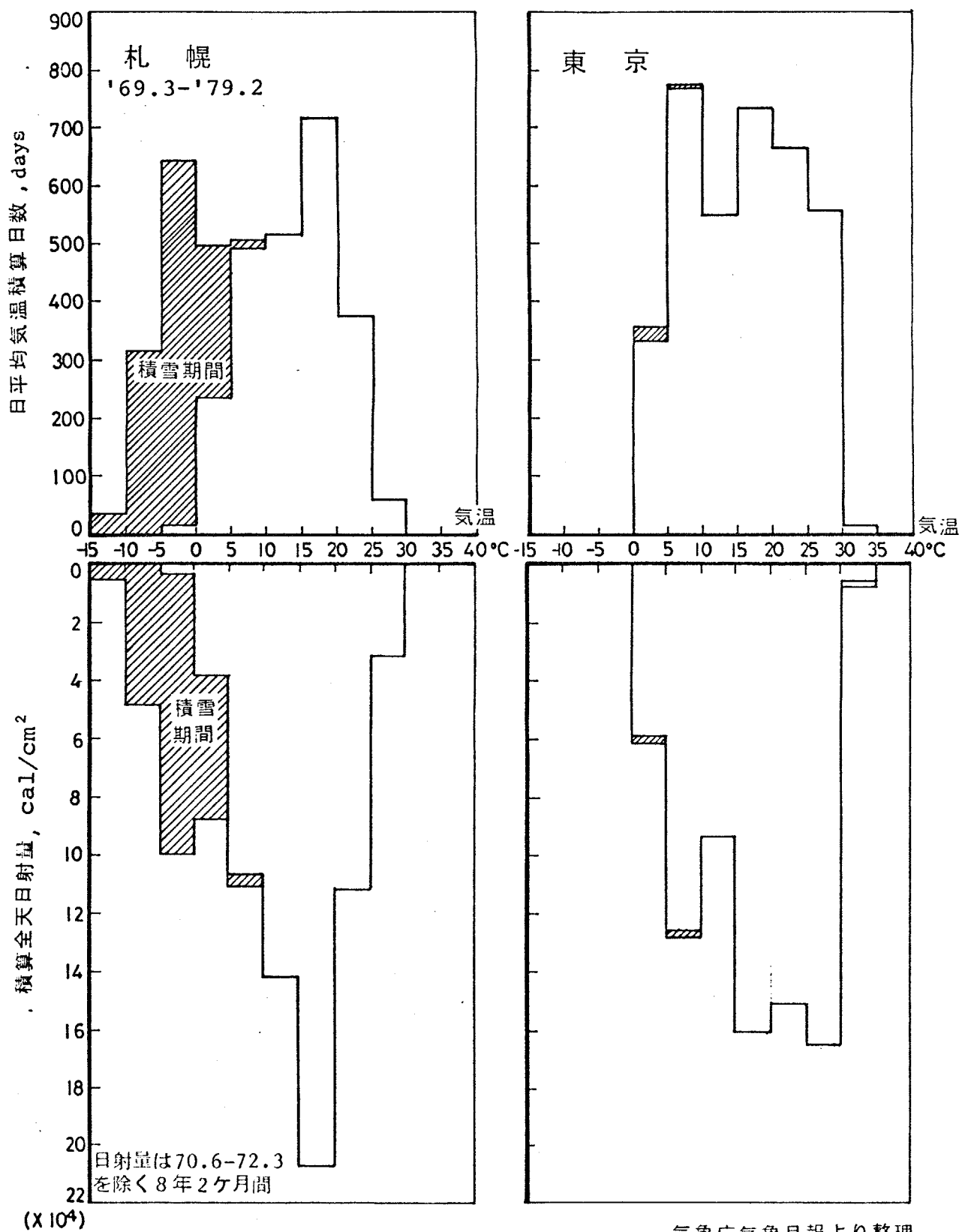
また札幌における防水材料は冬期間、かなりの時間雪の中に埋れている。図 1.2 中斜線部が積雪期間を示している。暴露期間中では 3 割の期間は冠雪していることになる。



図— 1.3 モデル防水層

図— 1.3 に示す ALC 板 下地のモデル防水層 (大きさ  $900 \text{ mm} \times 1200 \text{ mm}$ ) の温度実測例によると、冬期間冠雪している状態下では外気温のいかんにかかわらず、防水層の温度は  $-3 \sim 0^{\circ}\text{C}$  であった。従って札幌における防水材料は冬期間日射から保護され、その温度は  $-3 \sim 0^{\circ}\text{C}$  と安定しているものと推定される。

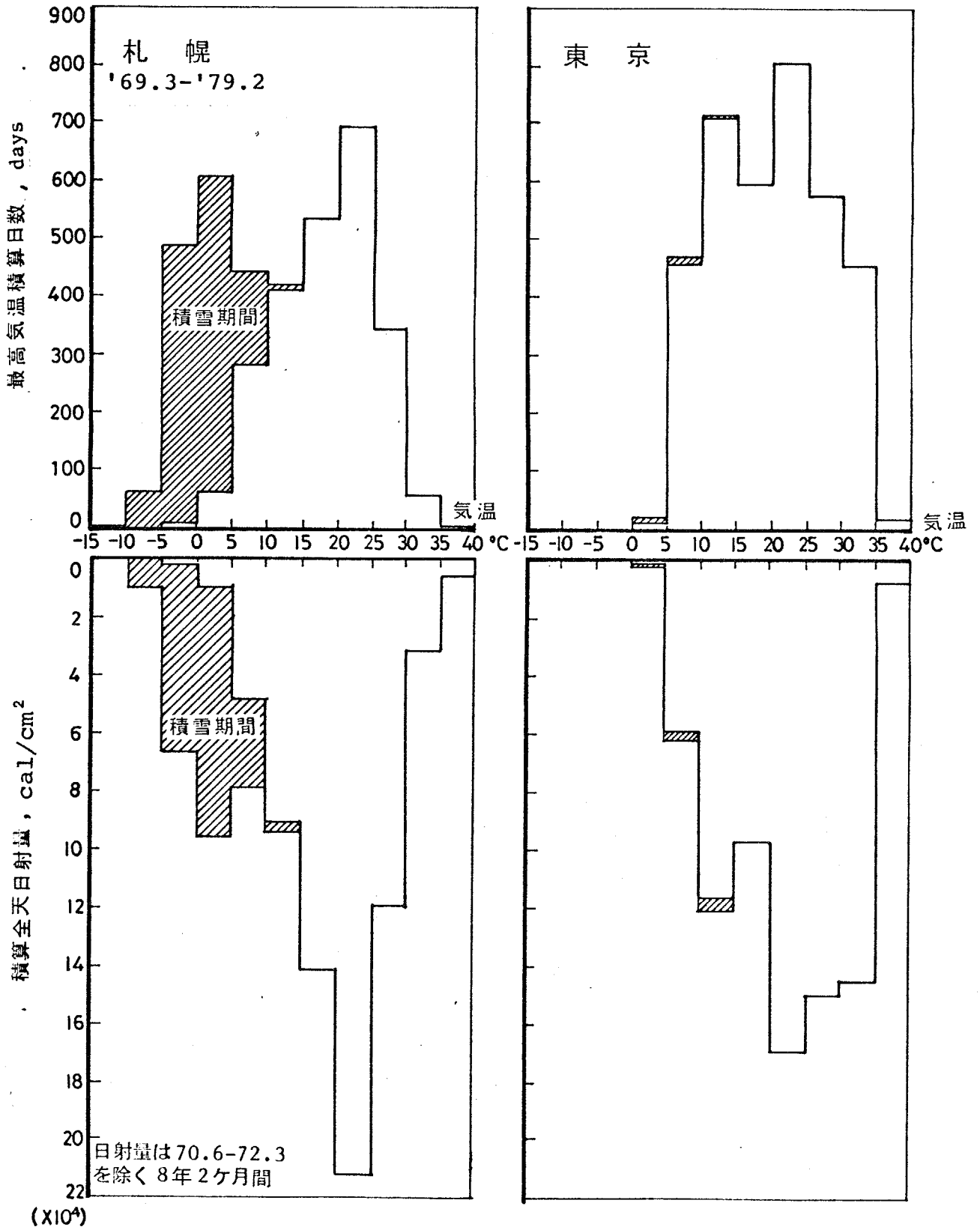
# 日平均気温



気象庁気象月報より整理

図-1.2 (1) 札幌と東京の日平均気温と日射量

最高気温



図一・2(2) 札幌と東京の最高気温と日射量

## 第5節 試験結果と検討

### 1.5.1 力学的性質について

力学的性質として破断時の伸長率と300%引張応力<sup>\*-1</sup>について整理し、図1.4に示す。測定値はいずれもJISK 6301—69に準拠し、破断時の伸長率については重み係数を用いた次式

$$E_B = 0.5S_1 + 0.3S_2 + 0.1(S_3 + S_4)$$

ここで $S_1 \sim S_4$ は破断時の伸長率で測定値の大きいものから $S_1 \geq S_2 \geq S_3 \geq S_4$

300%引張応力については平均値を用いて表してある。

なお補強材のつけられている積層材料については、補強材の影響を受け測定値のばらつきが大きいいため省略したものもある。またクロロプレンゴム(CR)タールウレタン(UT)、クロロプレンゴム/クロロスルホン化ポリエチレン(CR/CSM)では伸び能力の変化が著しく、300%引張応力での整理が不可能なため100%引張応力について整理してある。

#### (1) 変化の一般的傾向

すべての試料で伸び能力は、暴露の経過とともに低下する傾向を示している。またその変化量も暴露初期1～2年が著しく、その後は次第に緩慢となる。

300%引張応力(一部100%引張応力)もやはり暴露初期に著しく上昇する。その後はなお上昇を続ける試料IIR+EPDM—2もあるが、ほとんどの試料は変化量が小さくなる。逆に7年目位をピークに低下するものCRもある。また室内暴露の場合も力学的性質は若干変化するが、屋外暴露に比して変化量ははるかに小さい。

---

\*-1 これは伸長率が300%時の引張応力を示し、高伸張率を持つ材料に通常使われる物理量である。この種の材料は、比較的変形が大きいところで使われるため、ヤング率のかわりに用いられる。

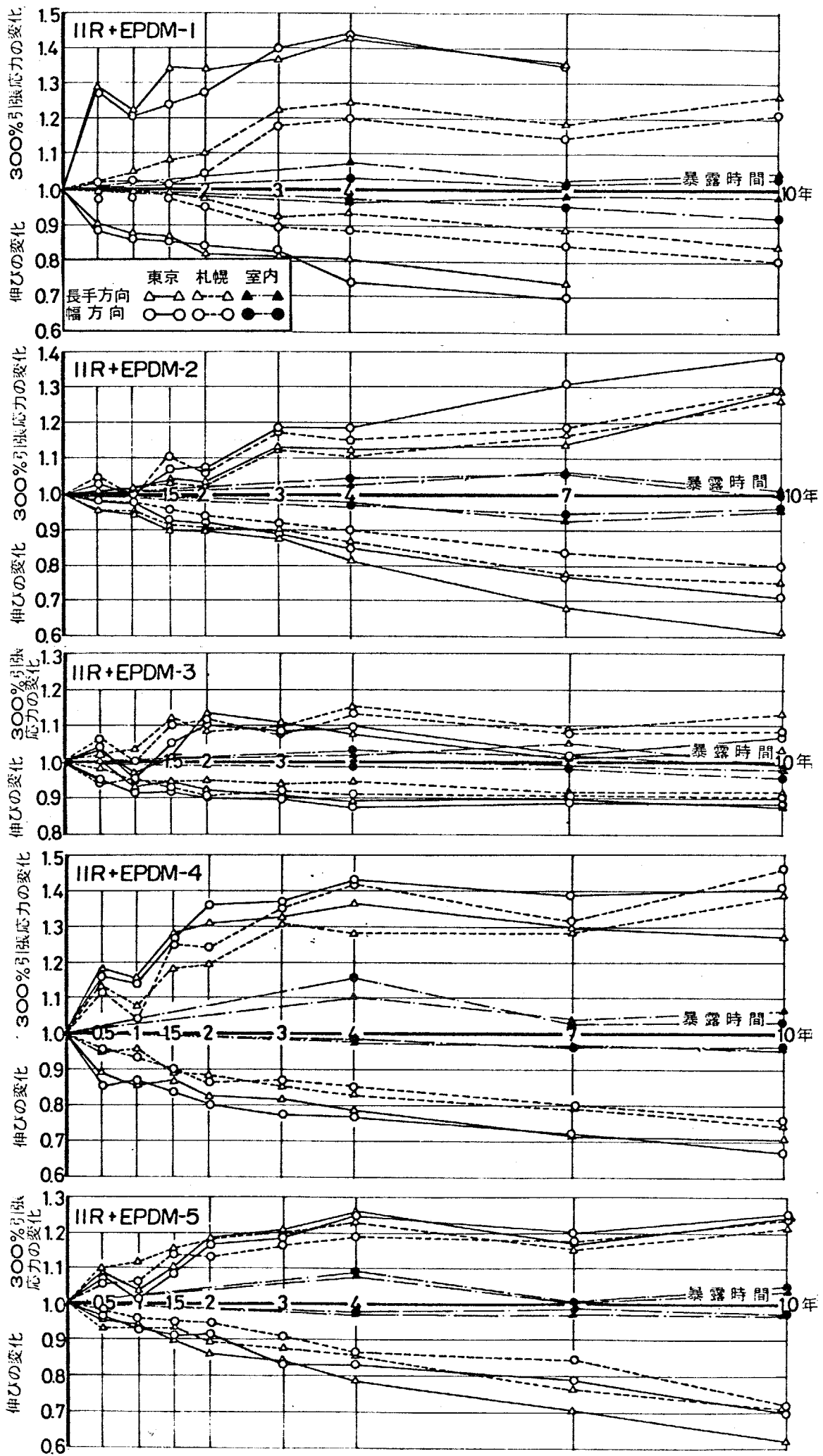


図 1.4 (1) 暴露による伸び率, 300%引張応力の変化

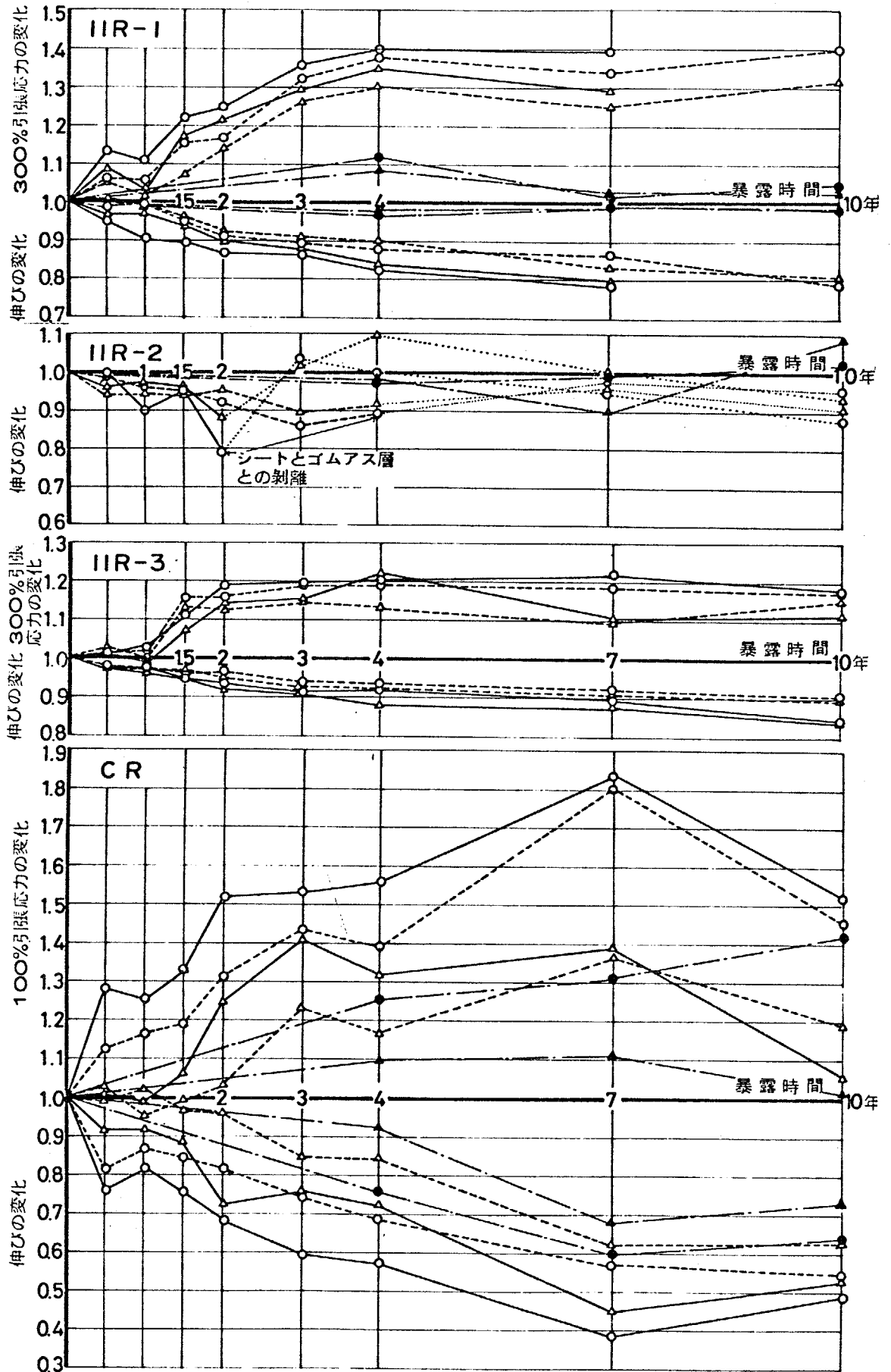


図 1・4 (2) 暴露による伸び率, 300%引張応力の变化

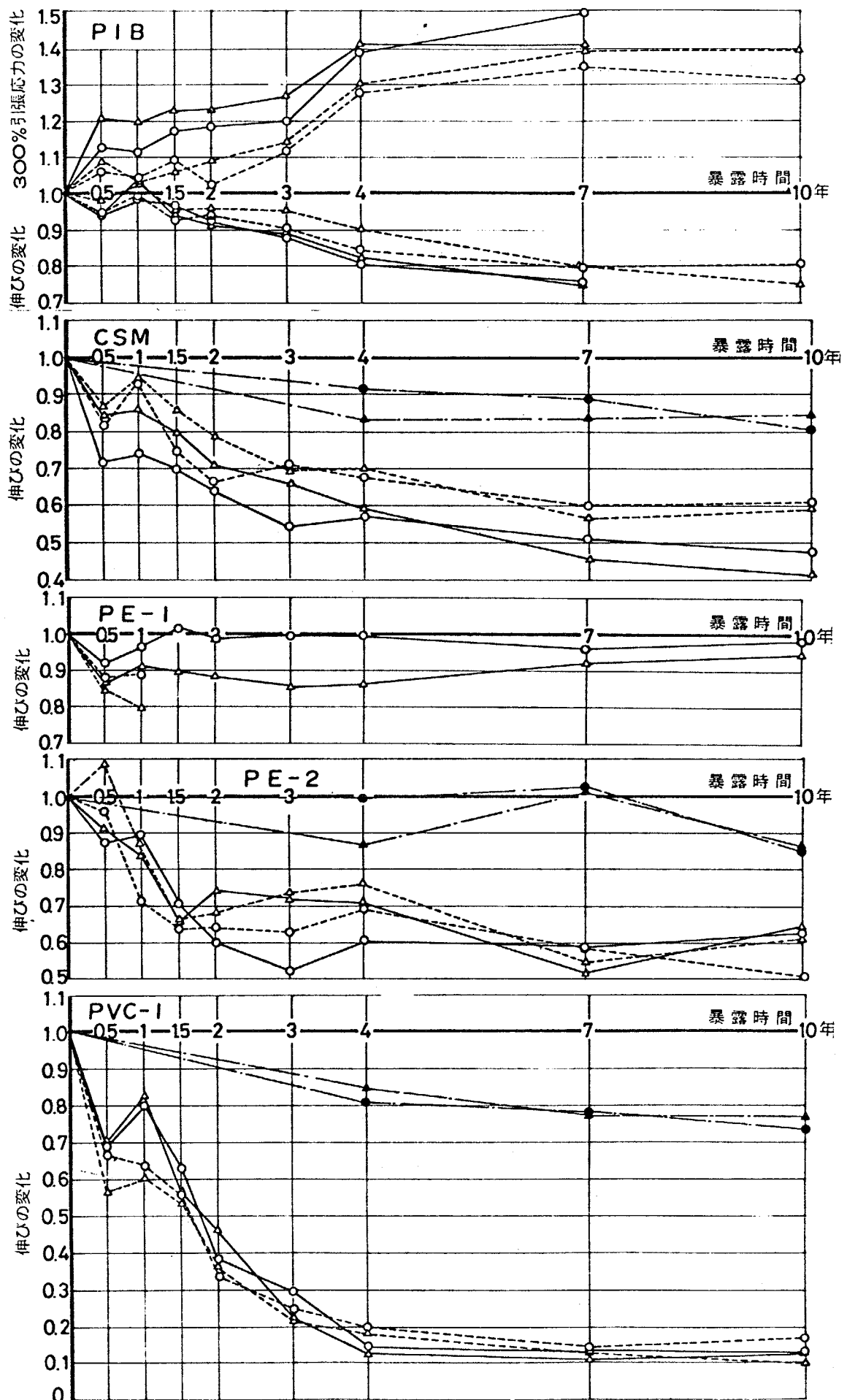


図 1.4 (3) 暴露による伸び率, 300%引張応力の変化

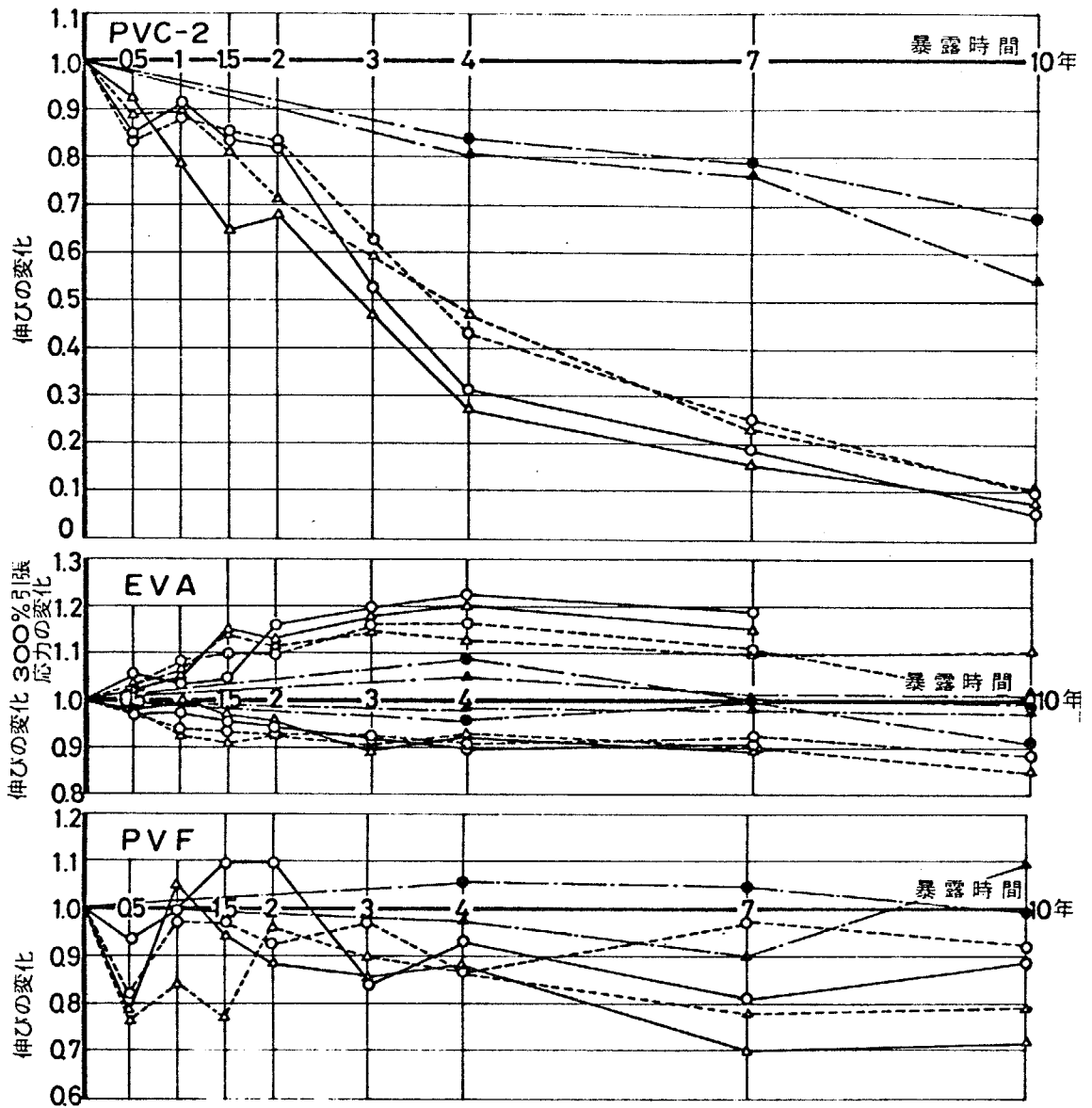


図 1.4 (4) 暴露による伸び率, 300%引張応力の変化

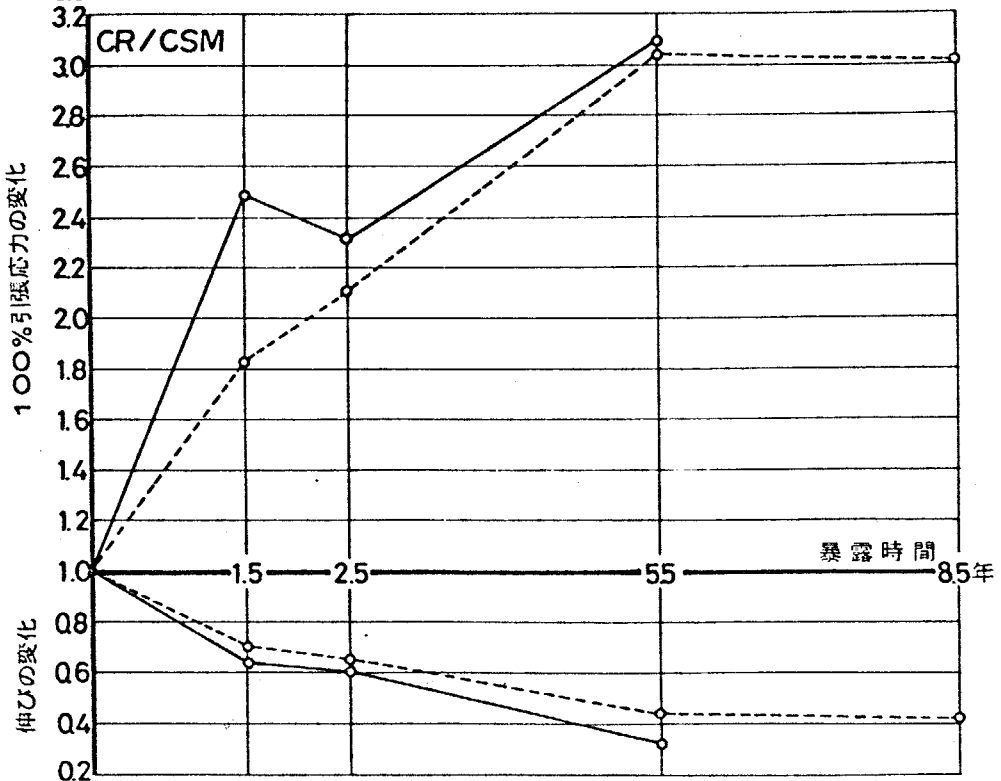
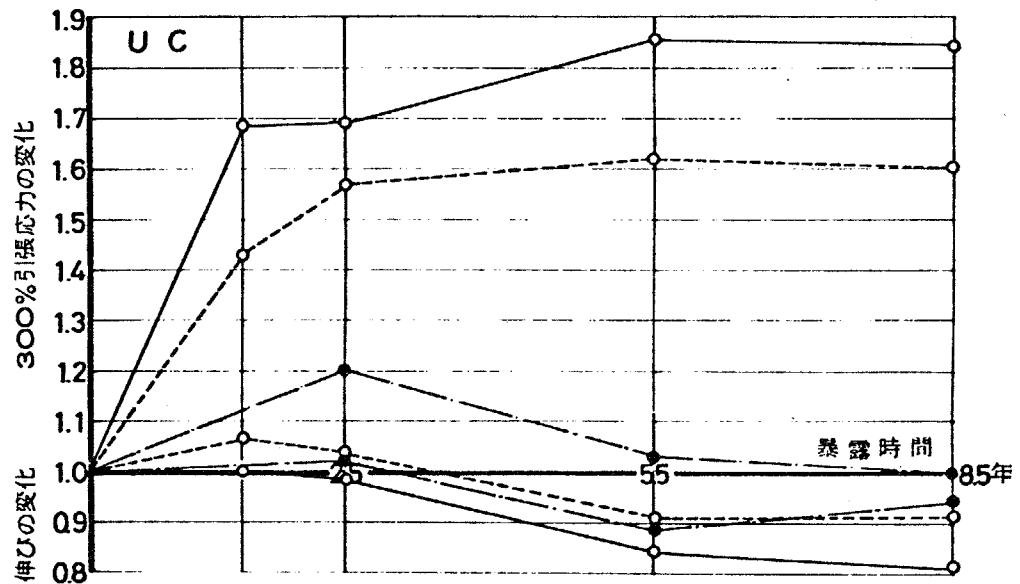
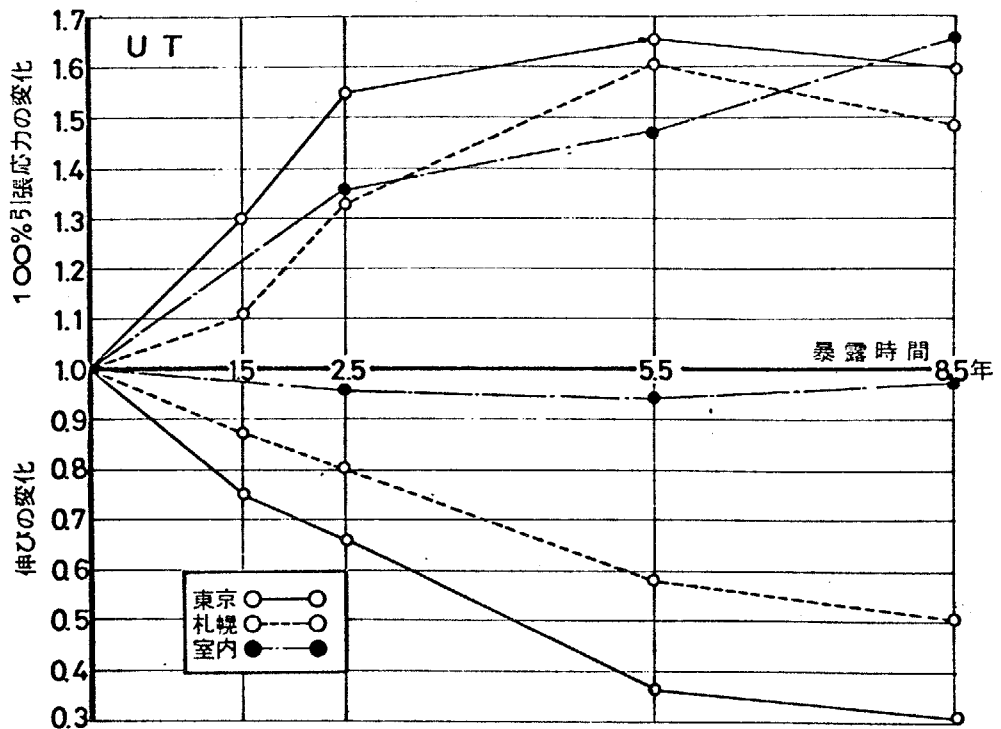


図 1.4 (5) 暴露による伸び率, 300%引張応力の変化

## (2) 材質による検討

本実験に用いたシート防水材料ではクロロプレン系(CR)、クロロスルホン化ポリエチレン系(CSM)、塩化ビニル系(PVC-1, 2)、塗膜防水材料ではタールウレタン系(UT)、クロロプレン/クロロスルホン化ポリエチレン系(CR/CSM)の変化が大きい。特に塩化ビニル系では伸び能力が1/10程度まで低下し、材料が非常に硬化していることを示している。またCR/CSMの100%引張応力が約3倍になっているのは、この材料がもともと自然加硫タイプのものであり、材料使用中に硬化が進行するように意図されているものであることを考慮する必要がある。

## (3) 試料採取方向による差異

試料CRで幅方向の変化が長手方向より伸び、100%引張応力のいずれも著しく大きかったが、その他の試料では大差なかった。

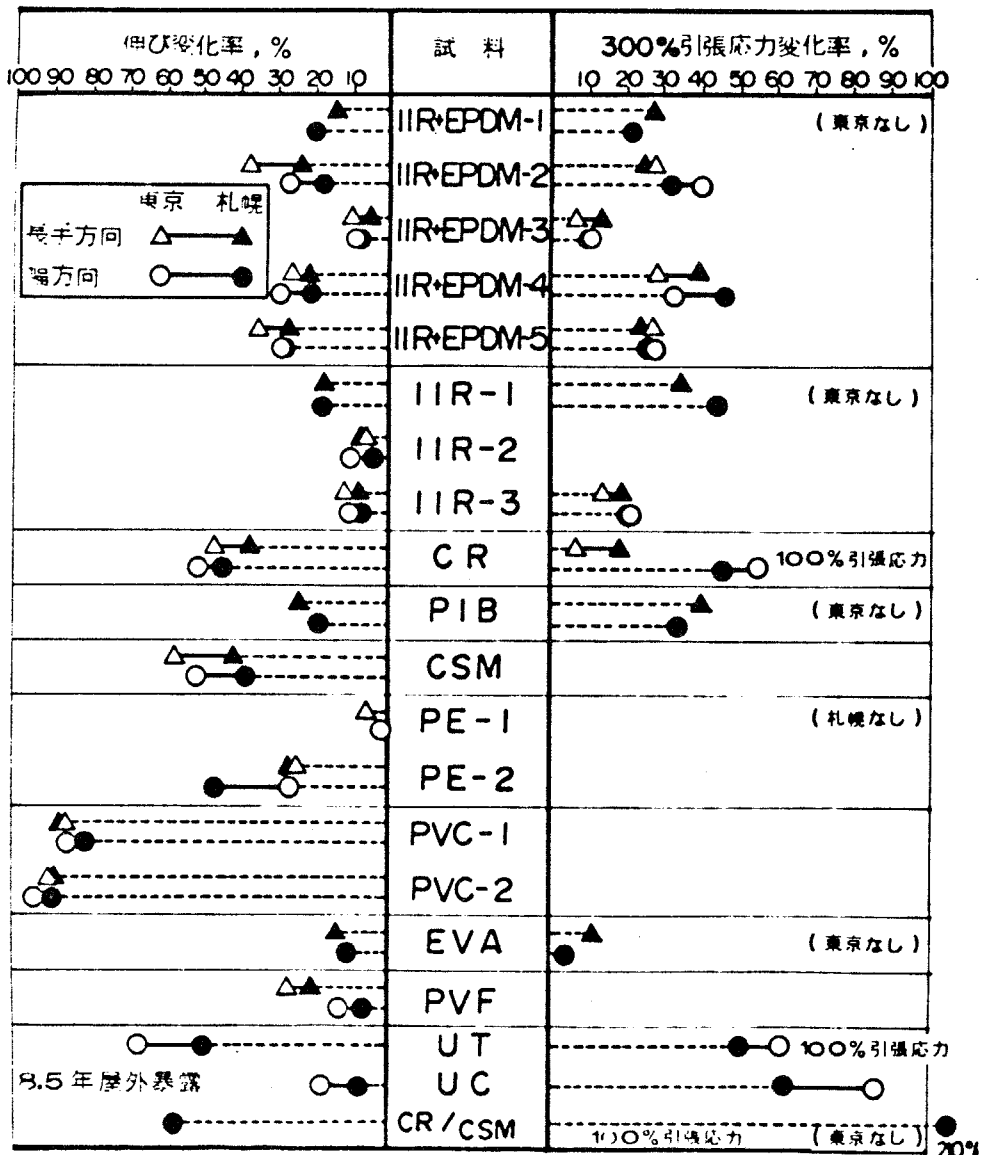
塗膜防水材料については、現場で塗布する工法を用いるため、シート防水材料のような製品製造時の方向性はないと考えられるため、このような検討は行っていない。

## (4) 暴露地による差異

図—1.5に屋外暴露10年後の暴露地東京と札幌の比較を示す。伸び能力の変化については東京の方が札幌より著しいものが多い。300%引張応力についても同様の傾向が見られるが、一部には例えばIIR+EPDM-4、CRのように暴露4~7年目に最大となり、その後は次第に低下し、暴露10年目には逆に札幌の場合の変化が大きくなる試料もある。

この様に防水用高分子材料の変質劣化が、東京の方が札幌より著しいのは、前節の気象条件の差異が示すとうり東京での試料は外気温が高く、しかもその時に多量の日射を受けるため試料温度がますます高くなり、厳しい熱的環境にあると考えられること、また太陽光線中の主に紫外線による光劣化もその様な

環境下では著しく促進されること、また札幌の試料の冬期間冠雪による保護効果等の理由による。次に変質劣化過程の経時的な差異について検討する。暴露地東京では暴露初期に著しく変化しその後は次第に小さくなるのに対し、札幌の場合では比較的緩慢に変化し次第に東京の試料の変化率に近づいてゆくものが多い。この理由として一般に材料の変質劣化は初期に著しく次第に変化量は少なくなり一定の変化値に近づいてゆく傾向を持っているが、東京の気象条件がきびしいために暴露初期に大きな変化を示しその後の変化は比較的緩慢となったのに対し、札幌では東京ほど気象条件がきびしくなく、その変化は徐々に進行するため次第に東京の試料の変化値に近づいてゆくものと考えられる。



図一 1.5 屋外暴露10年後の伸長率と300%引張応力の変化

### 1.5.2 長さ変化について

長さ変化は長手方向、幅方向、各3ヶ所の測定値の平均をもって変化率とした。なおこの中で塗膜防水用材料については、試料作成上の方向性はないと考えられるので、長手方向と幅方向を平均し変化率とした。試験結果を図-1.6に示す。

#### (1) 変化の一般的傾向

ほとんどの試料が屋外暴露により長手、幅方向ともに収縮する。暴露初期には伸びる傾向を示していた試料も、暴露の進行にともないやがて収縮してくる。変化は暴露初期(1年位まで)が特に著しく、その後は次第に緩慢となる。これはシート製作時に生じたプリテンション、あるいは拘束されていた変形が解除されたこと、また材料は一般に初期に大きく変化しその後は次第に変化量は小さくなる傾向を持っていること等によるためと考えられる。しかし両暴露地とも暴露10年目で収縮はまだ停止していない。一方室内暴露においては、はく離紙付きの試料以外は長さ変化の小さいものが多い。このことは材料の収縮にウェザリングが大きな影響を及ぼしていることを示している。

#### (2) 材質による検討

屋外暴露により比較的大きな変化率を示した試料は次のとおりである。(収縮の少ないものでも2~3%変化しているので、一応の目安として3%以上変化したものを収縮が大きいものとする。)

防水用シート； IIR+EPDM-2, IIR+EPDM-5, IIR-2, PIB, PVC-1, PVC-2,  
EVA

塗膜防水用材料； UT, UC

この中で塩化ビニル系試料 PVC-1, PVC-2 とウレタン系試料 UT, UC は6~7%収縮し、特に大きな変化量を示した。

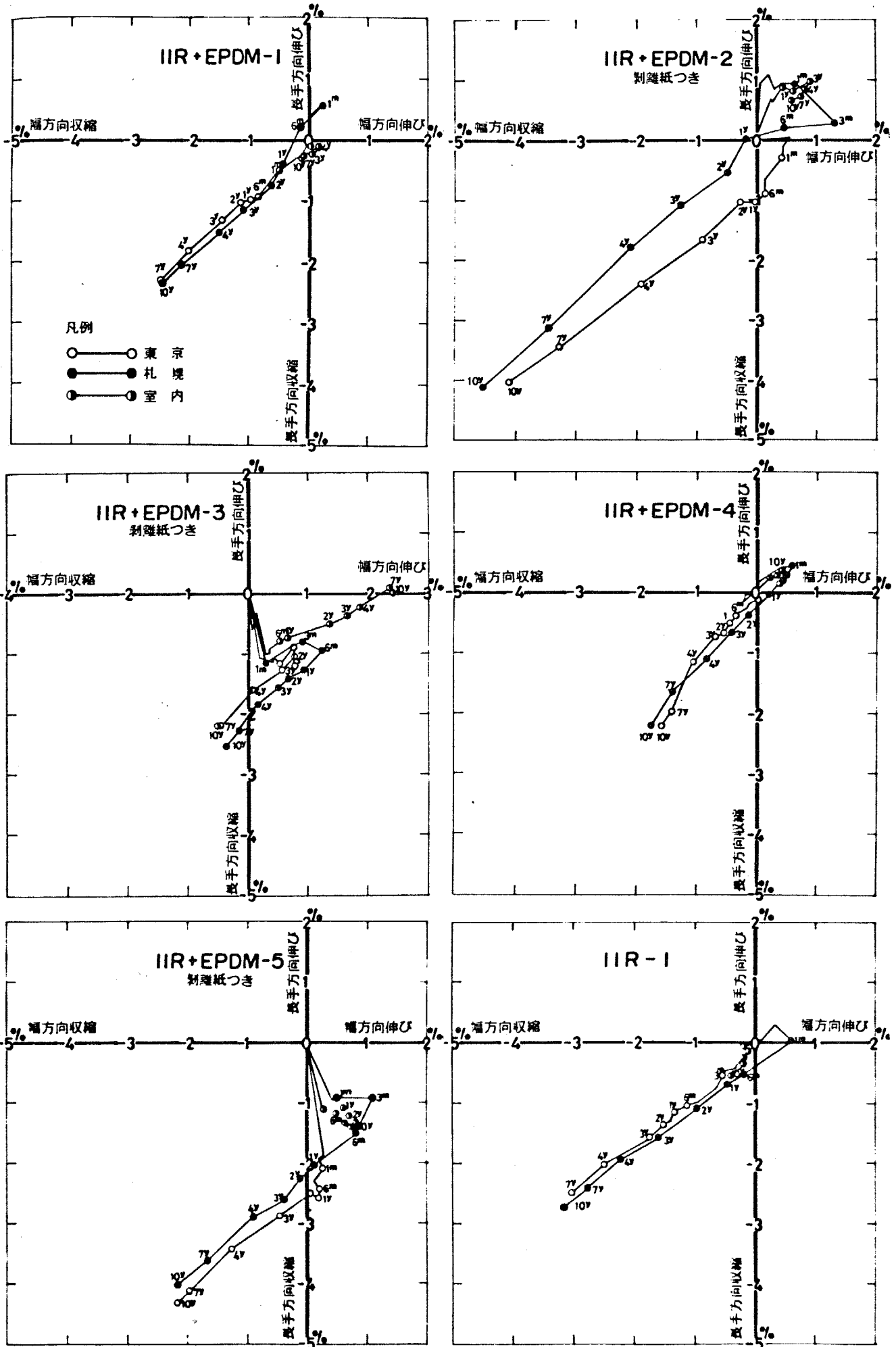


図-1.6 (1) 曇露による長さ変化

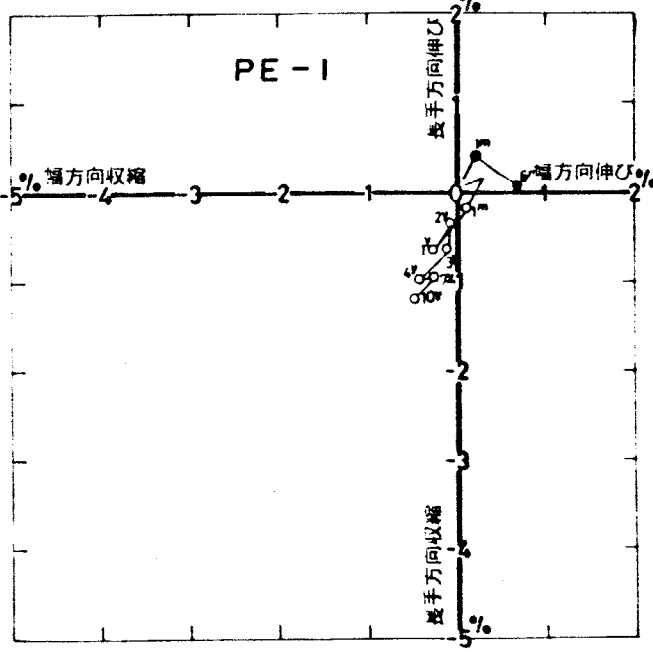
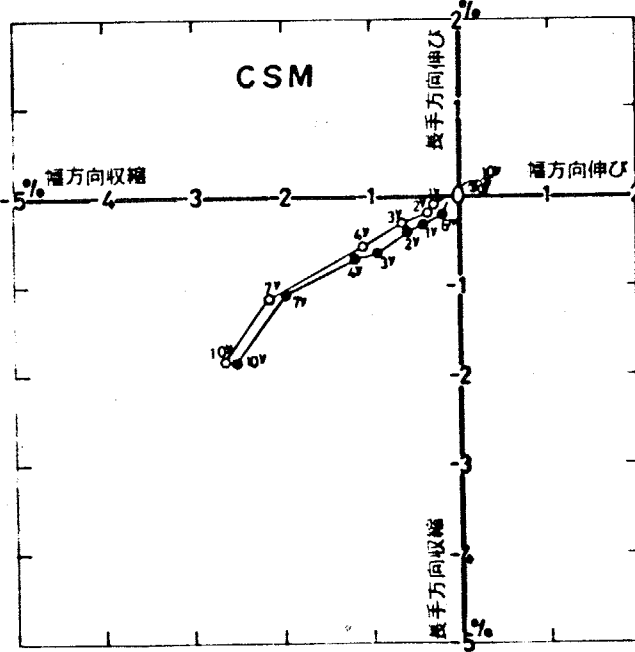
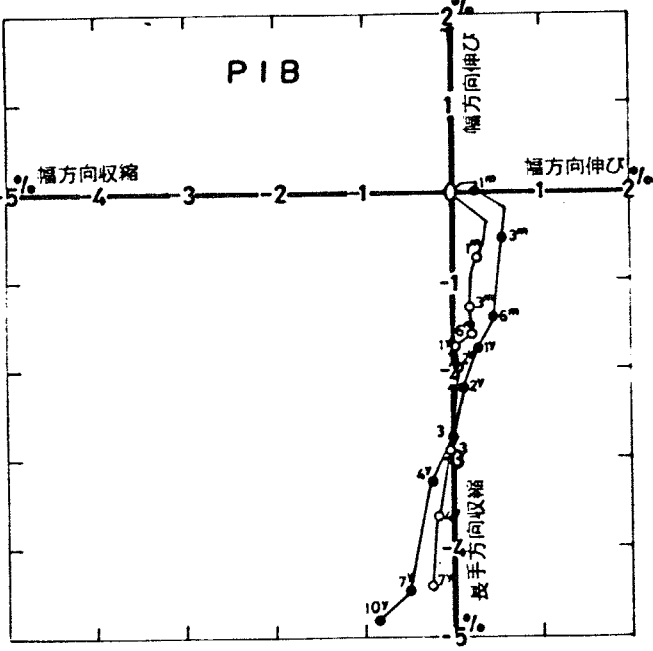
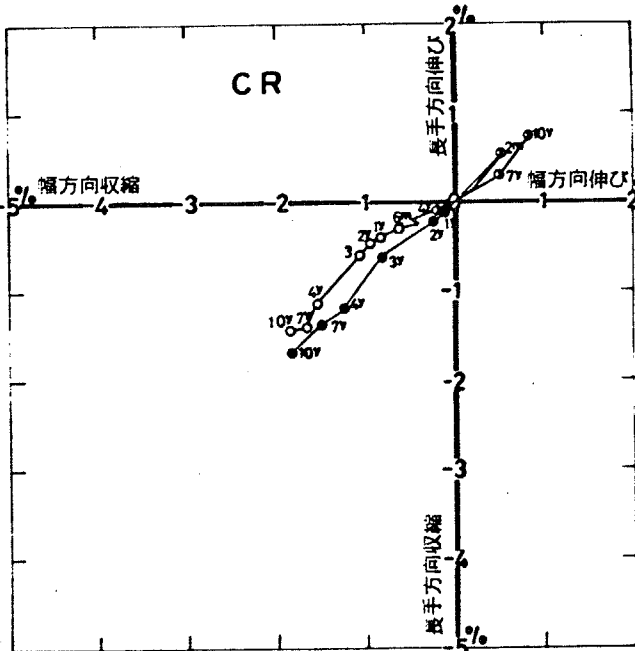
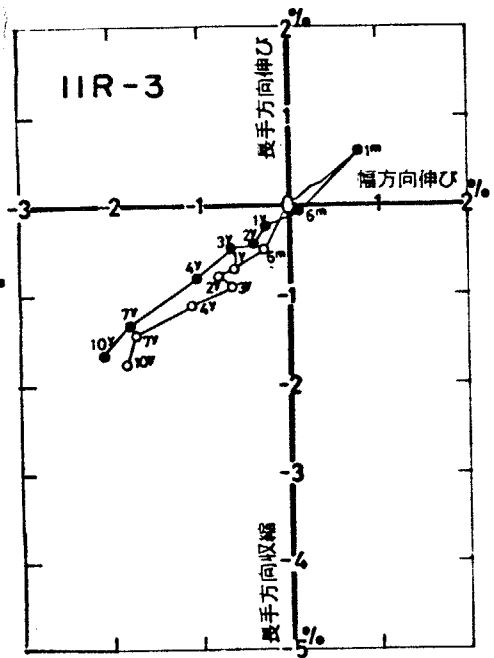
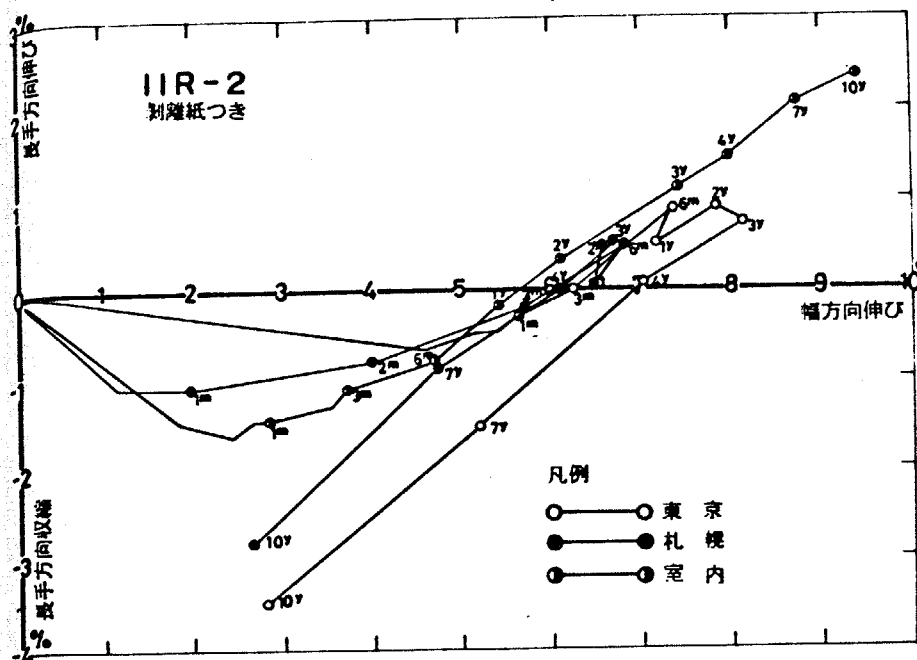


図-1.6 ② 桑露による長さ変化  
- 33 -

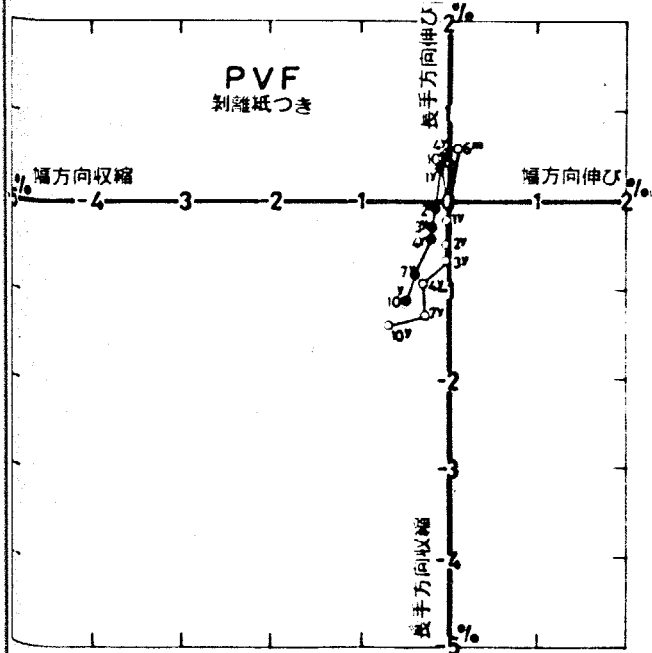
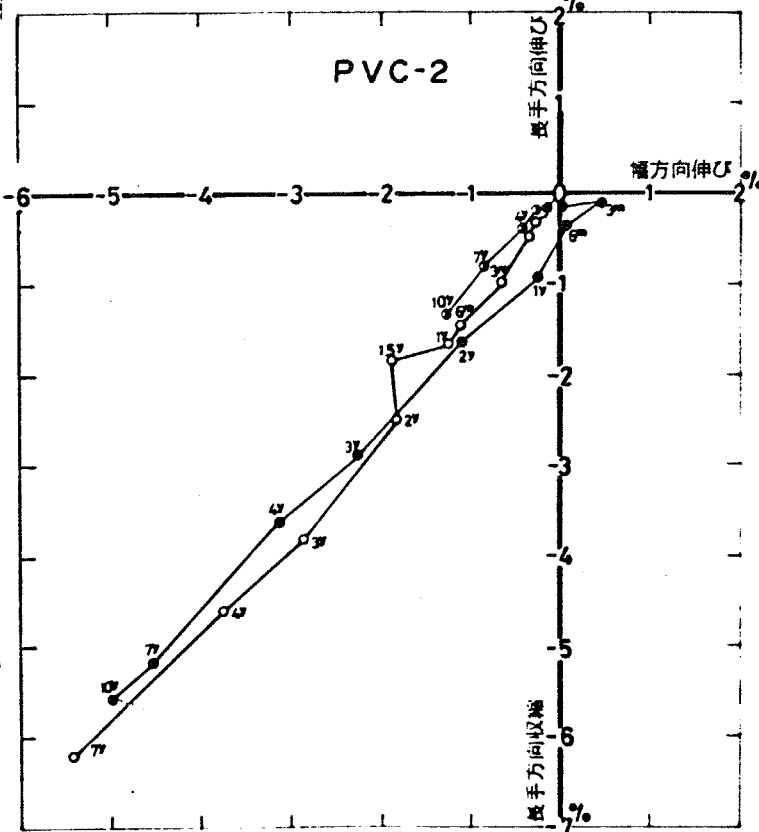
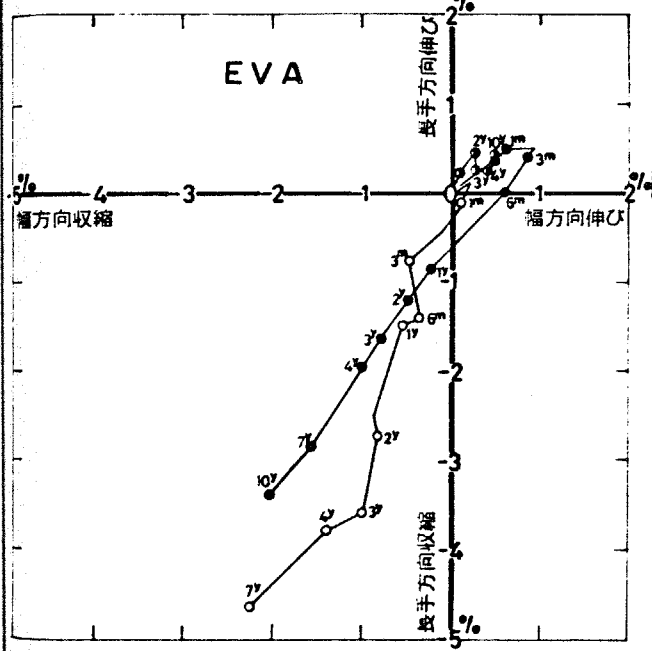
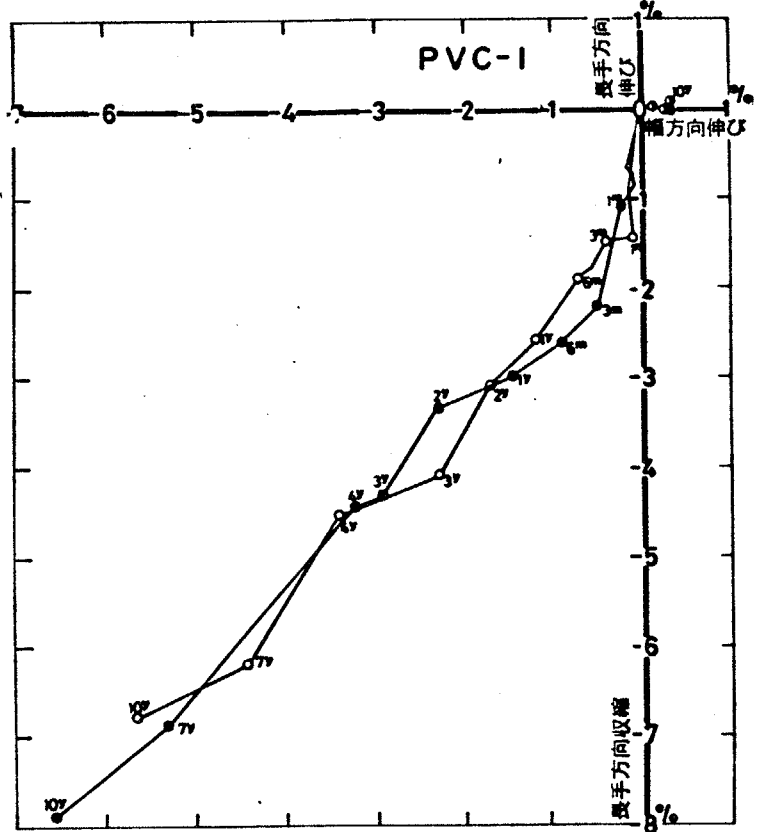
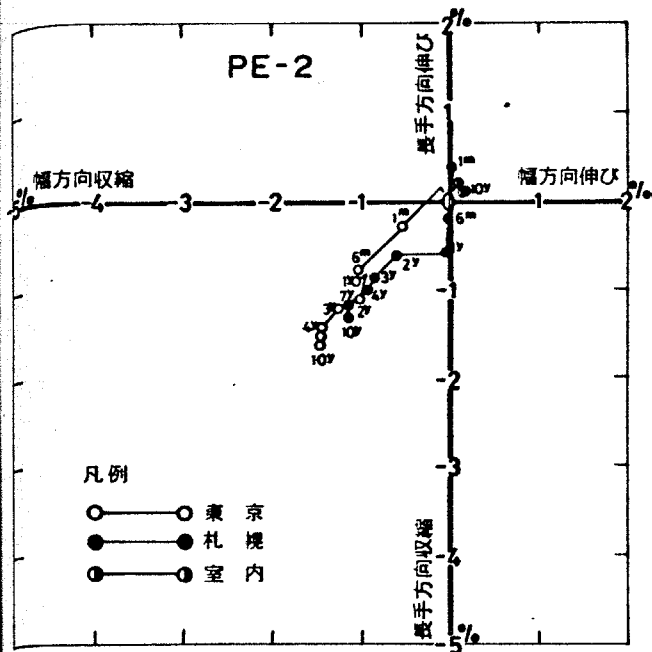


図-1.6 (3) 湿度による長さ変化

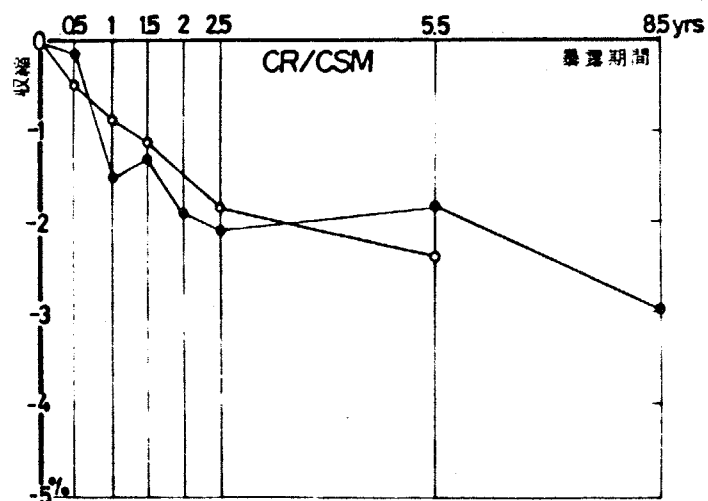
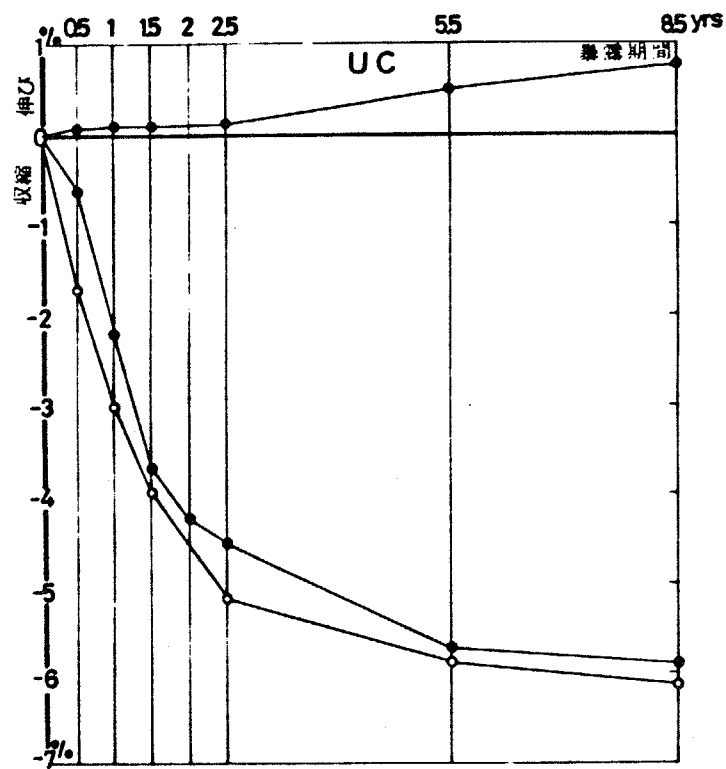
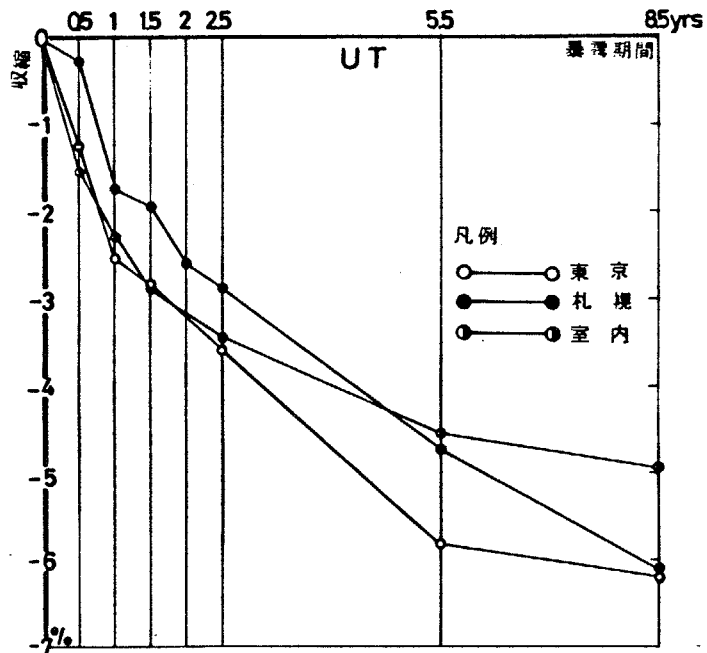
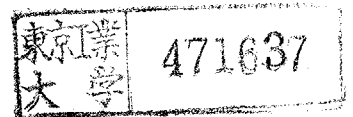


図-1.6 (4) 暴露による長さ変化



### (3) はく離紙<sup>\*-2</sup>の影響

はく離紙のついている試料の寸法変化が他のゴム系試料に比して大きい、この点についてウェザリングの影響を受けていない室内暴露の結果より考察する。はく離紙のついている5試料中 IIR+EPDM-2,3,5 と IIR-2 では、はく離紙をとると長手方向に収縮し、幅方向にしばらくは伸びる傾向をみせる(この中で IIR+EPDM-2 のみ一時的に長手、幅方向ともに伸びた)。この傾向は2~3週間までが大きくその後は小さくなる。これははく離紙がゴムの変形を拘束していたことが原因と考えられ、材料および製造工程によって異なる。また PVF ではく離紙の影響が小さいのは、ゴム系の試料に比して材料が変形しにくいいためと考えられる。

### (4) 試料の方向による差異

ゴム系の試料でははく離紙のつけられていた試料およびポリイソブチレン系、エチレン酢酸ビニル系、ポリフッ化ビニル系は幅方向に比して長手方向の変化率が大きい。その他の試料では方向による差はあまりみられない。

### (5) 暴露地による差異

暴露初期には東京の方が札幌より変化の大きい試料が多いが、暴露の進行とともにその差が縮まる傾向を示している。この原因としては前項力学的性質の変化で考察したのと同様の理由、すなわち材料の収縮はその初期に著しく、次第に変化量は少なくなり一定の変化値に漸近する傾向を持つが、東京では気象環境条件がきびしいため 暴露初期に大きな変化を示し、その後は比較的緩慢となるのに対し、札幌は東京ほど気象条件がきびしくないためその変化は徐々に進行し、暴露時間の経過とともに東京の変化値に次第に近づくためと考えられる。

---

\*-2 防水シートに粘着剤などの自着層を塗布あるいはラミネートしてある試料は、はく離紙を巻き込んでロール状の製品としてある。このはく離紙は材料の伸びあるいは収縮を拘束しており、それを除去した時試料に大きな長さ変化が生ずる。

また変化率の大きい塩化ビニル系試料については、今回用いた試料が裏面に補強布が積層されているものであり、従って雨水、湿気等の水分およびそれらの乾湿繰返しによる補強布収縮の影響も大きいと考えられる。

## 第6節 変質劣化を表す尺度の決定

ここまでで得た結果を参考として、変質劣化を表す尺度としての物理量を一種類決定する。

### (1) 300% 引張応力（一部100% 引張応力）

試料によっては、特に補強布等が裏打ちされている積層材料では複雑な応力が生じ測定できないものもあり、尺度としては不適當であると考えられる。

### (2) 長さ変化

実験も容易で測定データも安定しているが、はく離紙のついている試料では、暴露の初期に大きな長さ変化が観測された。このことはウェザリング以外に長さ変化に大きな影響、例えば製品製造時のプリテンションのはく離紙による拘束等を含むと考えられ、耐候性だけを調べようとする目的には必ずしもすべての試料が満足しているとはいえない。従って尺度としては不適當であると考えられる。

### (3) 破断時の伸び

防水層にとって材料の破断までの伸びは最も重要な物理量の一つであると考えられ、また一般的な材料を表示する際の基本的な物性値の一つでもある。また本試験結果から判断して、すべての試料からデータを同じ方法で簡便に得ることができ、その測定値も安定していると見なし得る。さらに伸び能力の低下の著しい試料では、300% 引張応力も大きいという定性的な相関も見られ、この物理量から多少他の性能も推定しうる、すなわち耐候性に関して得られる情報量も多いと考えられる。従って防水用高分子材料耐候性評価の際の尺度を

一種類選択するならば、伸び能力の変化を用いるのが最も適当であると考えられる。

## 第7節 結論

本章の結論は次のとおりである。

### (1) 力学的性質について

屋外暴露により力学的性質は変化し、伸び能力の低下および300%伸び時引張応力(一部100%引張応力)の上昇を示す。一方比較のための室内暴露による変化はわずかであり、ウェザリングの影響が明らかに見られる。

暴露地の差も明確であり、概ね暴露地東京の試料の変化が札幌の試料の変化より大きい。これは気象環境の違いに起因すると考えられる。特に気温・日射に起因する熱要因、および光要因の差、札幌の試料における冬期間の冠雪による保護効果等が主な理由として推定される。

### (2) 長さ変化について

寸法変化については一般に収縮する傾向が見られる。比較のための室内暴露による収縮はわずかであり、ウェザリングの影響が明らかに見られる。気象環境の違いによる暴露地の差も明確であり、上記と同様な理由と一部の試料では水分の影響も原因として考えられる。

(3) 防水用高分子材料耐候性評価の際の変質劣化を表す尺度として、破断時の伸びを用いるのが適当である。

## 第2章 変質劣化におよぼす熱の影響の定量的評価方法の検討

### 概 要

屋外暴露試験により明らかになった防水用高分子材料の耐候性に影響をおよぼす要因中、熱単独の効果について検討する。まず一定温度場での熱劣化試験を行い、見かけの反応次数を正しく決めることによりそれらを定量的に評価できることを示した。次に変動する温度場での熱劣化試験を行い、変動する温度場での熱の影響の定量的評価法を確立し、計算値と測定値を比較することにより、定量的取扱い法の妥当性を検討した。

## 第1節 目的

一般に高分子材料では、熱と光の影響が大きいことは良く知られるところであるが、防水用高分子材料でも東京と札幌の屋外暴露試験で、気温・日射に起因する熱劣化、光劣化の影響の卓越性を確認した。

まず最初に防水用高分子材料の耐候性におよぼす要因中、熱単独の効果について検討する。そのためには熱の影響を定量的に取扱う必要がある。ここでは一定温度場での変質劣化を定量的に取扱う手法を確立し、さらに現実の防水層の熱的環境は気温、日射、雲などの影響によりたえず変動しているため、前述の手法をふまえ変動する温度場での変質劣化を定量的に評価する手法の確立を目的とする。

## 第2節 一定温度場での熱の影響の定量的評価

### 2.2.1 一定温度場での熱劣化の評価方法

材料の物理量などの変化が、反応物質の濃度変化などと同様に、 $n$ 次反応に従うとすると、定義によりその速度式は次のように表わされる。

$$\frac{dy}{dt} = k[y]^n \quad \text{---(1)}$$

ここに  $y$ : 材料の物理量(ここでは伸び率)  
初期値  $y_0$   
 $t$ : 時間  
 $k$ : 反応速度定数  
 $n$ : 見かけの反応次数 \* -3

$y$ の初期値を  $y_0$ とすると、(1)式を積分して得られる積分速度式は次のように表わすことができる。

$$n \neq 1 \quad \text{の場合} \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = k \cdot t \quad \text{---(2)}$$

---

\*-3 本研究では工学的な物理量の変化をその指標としているため、厳密な化学上の反応次数と区別するため、以下すべて「見かけの反応次数」と呼ぶ。

$$n=1 \text{ の場合} \quad \ln \frac{y_0}{y} = k \cdot t \quad \text{---(3)}$$

ここで反応速度定数、 $k$  はアレニウス式で表わされ

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{---(4)}$$

$A$ : 定数  
 $E$ : 活性化エネルギー  
 $R$ : 気体定数  
 $T$ : 絶対温度  
 $B_h$ : 材料定数

ここで活性化エネルギー  $E$  は材料ごとに決定される値であり、また気体定数  $R$  は一定値であるので、材料定数  $B_h = E/R$  と置きかえ、(4)式を(2)、(3)式に代入すると

$$n \neq 1 \text{ の場合} \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t \quad \text{---(5)}$$

$$n = 1 \text{ の場合} \quad \ln \frac{y_0}{y} = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t \quad \text{---(6)}$$

と示される。従って熱単独による変質劣化を表す計算式を求めるためには、(5)(6)式における各試料定数  $A$ 、 $B_h$  および見かけの反応次数  $n$  を求める必要がある。これらの定数を決定するためには、一定温度下での熱劣化試験を行う必要がある。

### 2.2.2 一定温度場での熱劣化試験

#### (1) 試料

試料は1章屋外暴露試験と同一の試料中シート防水用材料ではブチル EPDM ゴム系シート 5 種、ブチルゴム系 3 種、クロロプレン系、ポリイソブチレン系、クロロスルホン化ポリエチレン系 1 種、塩化ビニル樹脂系 2 種、塗膜防水用材料ではタールウレタン系、クロロプレン/クロロスルホン化ポリエチレン系各 1 種、合計 15 種について検討した。なおこれらの中でシート防水材料は原則として幅方向について試験を行っているが、製品製造時の方向性の影響が

あることも予想されるため、一部の試料では長手方向についても検討する。塗膜防水用材料については、防水工事現場で塗布するため製造時の方向性はないと考えられるため、試料の方向性については検討しない。

## (2) 試験計画

熱劣化試験は表-2.1に示す4段階の温度で実施した。一般に高温になる程材料の変質劣化が早められることを考慮し、低温では長時間に、高温では短時間に計画した。

表-2.1 試験計画

試験温度, °C	試験時間, hrs							
	10	25	50	100	200	400	800	1500
60				○	○	○	○	○
80			○	○	○	○	○	
100		○	○	○	○	○		
120	○	○	○	○	○			

○ 試験実施

(5)、(6)式で明らかのように、決定すべき値は材料定数2個と見かけの反応次数1個の合計3個である。しかし見かけの反応次数決定には、同一温度下での2個の測定値があれば良く、後は同じ測定値を(5)、(6)式に代入することによって材料定数は求められる。従って厳密には実験誤差の含まれていない同一温度下での異なる2種の劣化時間での測定値が得られるならば、理論上変質劣化を表す計算式を求めることは可能である。しかし実際には、特に引張試験のような破壊試験の場合には、ある程度の測定値のばらつきをさけることができないため、少数の測定値では信頼性が低く測定値の数を多くする必要がある。そのため数種類の温度下で、数段階の劣化時間ごとの測定値を求めて検討を行った。

熱劣化試験の最高温度は次の根拠により決定した。現実の屋根面での防水材料の最高温度は材料の種類、色、方位、傾斜角、下地材の種類、断熱材の有無、

押え層の有無によって異なるが前章のALC板を下地材とするモデル防水層（水平に設置）では札幌で夏季70℃を記録しており、東京では70℃を超えることが容易に予想される。従って現実の屋根面で防水材料の予想される最高温度を80～90℃と仮定し、さらに促進の意味を持たせ30～40℃高い120℃を最高温度とした。なお文献39)によれば、ひとつの目安として使用状態における劣化現象を明らかにする促進試験としては、試験温度を最高使用温度より30℃前後に止める方が良いとされている。

### (3) 試験方法

試験片はJIS K 6301 に準拠したダンベル3号形とした。熱劣化させる方法には空気加熱方式、試験管方式があるが、ここでは後者を採用した。この方式は一本の試験管に一種類の試料しか入れないので、多数の試料を同時に試験する際、他の試料の影響を受けないという利点がある。写真2.1にその概要を示す。

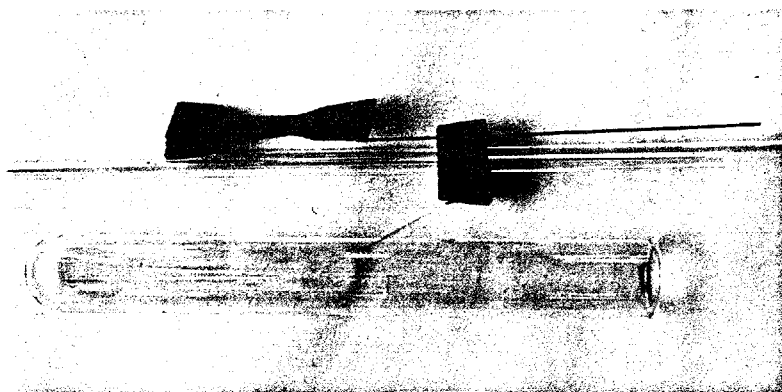


写真-2.1 試験管方式による試験片の取付け状態

試験片は所定の時間経過後、 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の恒温室内に24時間以上放置後引張試験（引張速度500 mm/分）を行った。なお実測によると試験温度の最も高い120℃環境下から取り出された試料でも3～4分後に恒温室温度より1℃程度高い温度にまで低下し、30分以内には完全に恒温室温度に一致することを確かめており、引張試験の前置時間として充分であると考えられる。

### 2.2.3 材料定数の決定

#### (1) 見かけの反応次数

##### (1) - a 反応次数決定法

次数決定の方法には①積分法：各次数ごとの積分式を各時点に対し図示し、直線性の成立を見る方法、②半減期法：初濃度（初期値）と半減期との関係を見る方法、③ Van't Hoff の微分法などがある。

ここでは一般に広く使用されている方法であること、また破壊試験による力学的性質を材料変質の尺度とするような場合、測定値が多少ばらつくこと、さらにここでは4段階の温度による熱劣化試験を実施しているが、同一図内で各温度における見かけの反応次数を同時に検討することができ、特に次数が変化する場合など判別しやすい等の理由により積分法を採用した。

なお実際には初期値  $1 / y_0^{n-1}$  は定数項であるので  $1 / y^{n-1}$  [ $n = 1$  の場合は  $\ln(1/y^{n-1})$ ] の直線性のみを調べれば良い。

##### (1) - b 各試料の見かけの反応次数

見かけの反応次数決定の過程を図-2.1に示す。例えば試料 IIR+EPDM-1 については、1次反応であるとした場合はすべての劣化温度に対して上に凸の曲線になっている。これを5次であるとした場合には、すべての劣化温度に対してほぼ直線となる。次数を上げて7次反応であるとするとは逆に下に凸の曲線となる。従ってこの場合はほぼ5次反応で近似するのが最適であることを示している。以下同様に積分速度式の直線性から見かけの反応次数を求めると、表-2.2となる。<sup>\*-4</sup>

---

\*-4 本研究における見かけの反応次数は純化学的現象に対して決定されたものではなく、伸び能力の変化を尺度として求められたものであるため、一般的な化学反応上の反応次数と同一に評価することは出来ない。分子構造の変化と伸び能力の変化の間には1対1に対応するばかりでなく、複雑な対応関係が存在することも考えられ、ここでも一部の試料で高次の見かけの反応次数が得られたものと考えられるが、本研究では工学的な取扱いを主目的としているため、これらの点については検討していない。

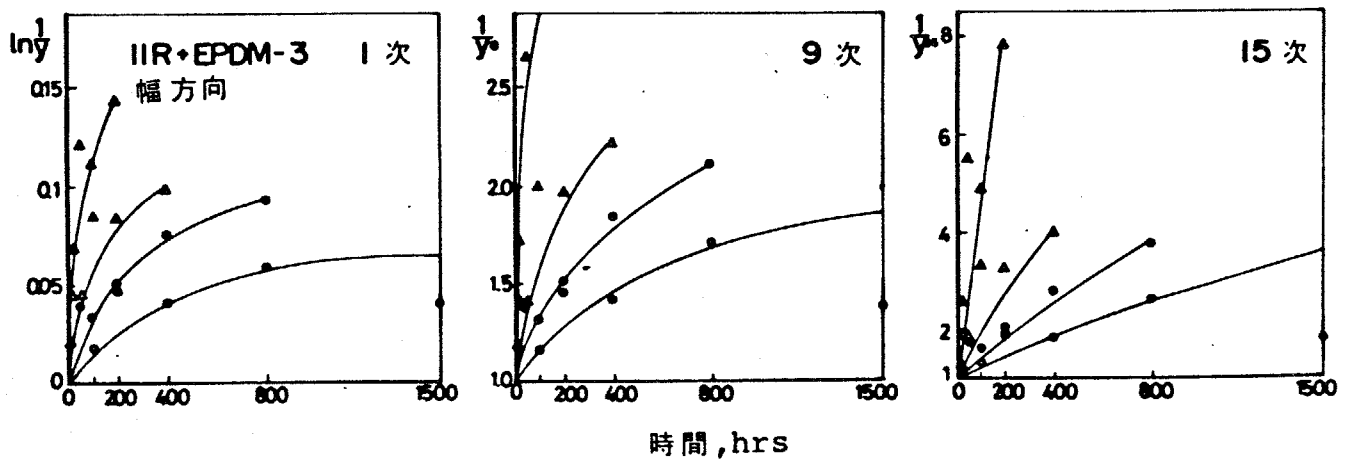
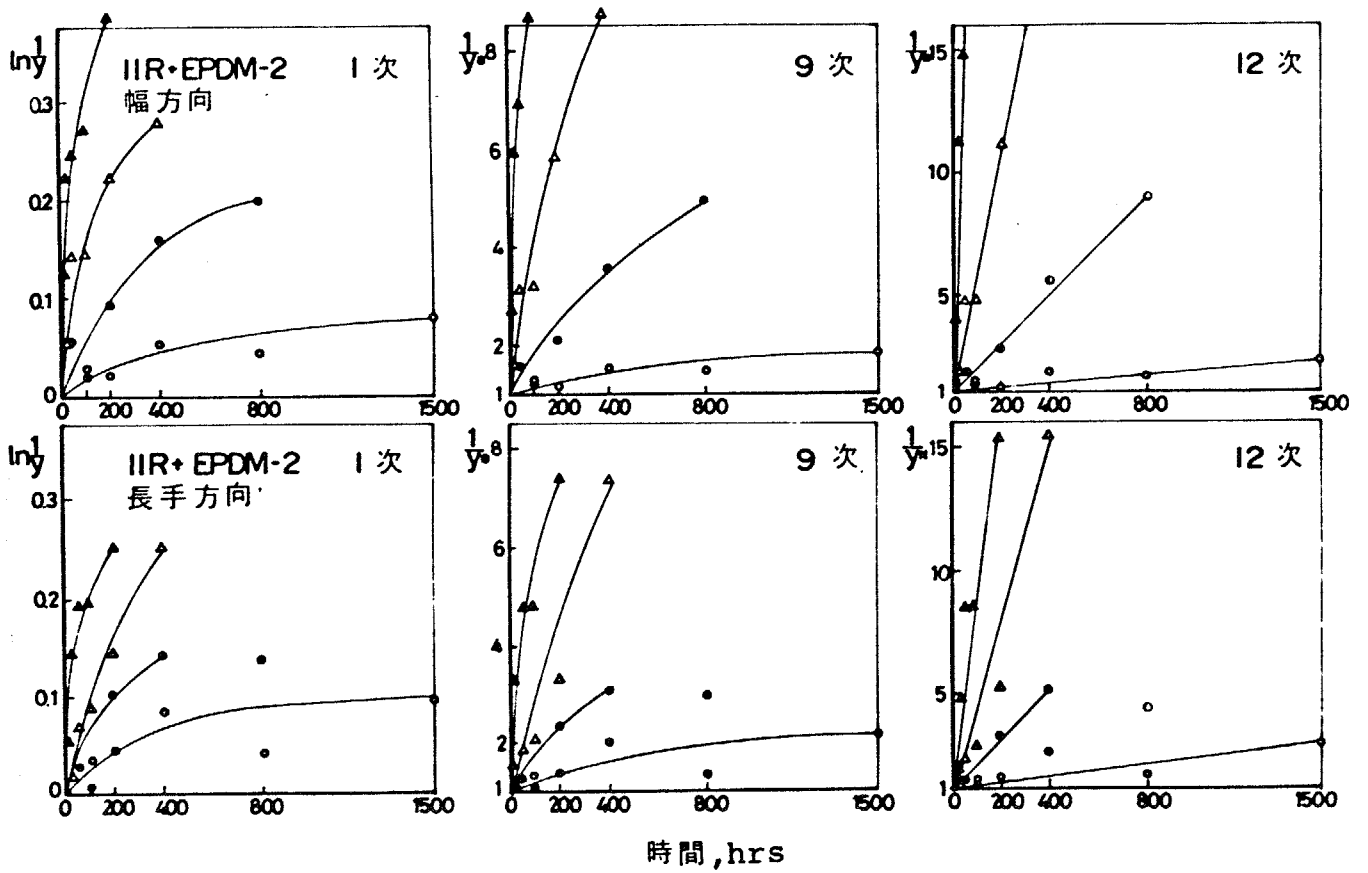
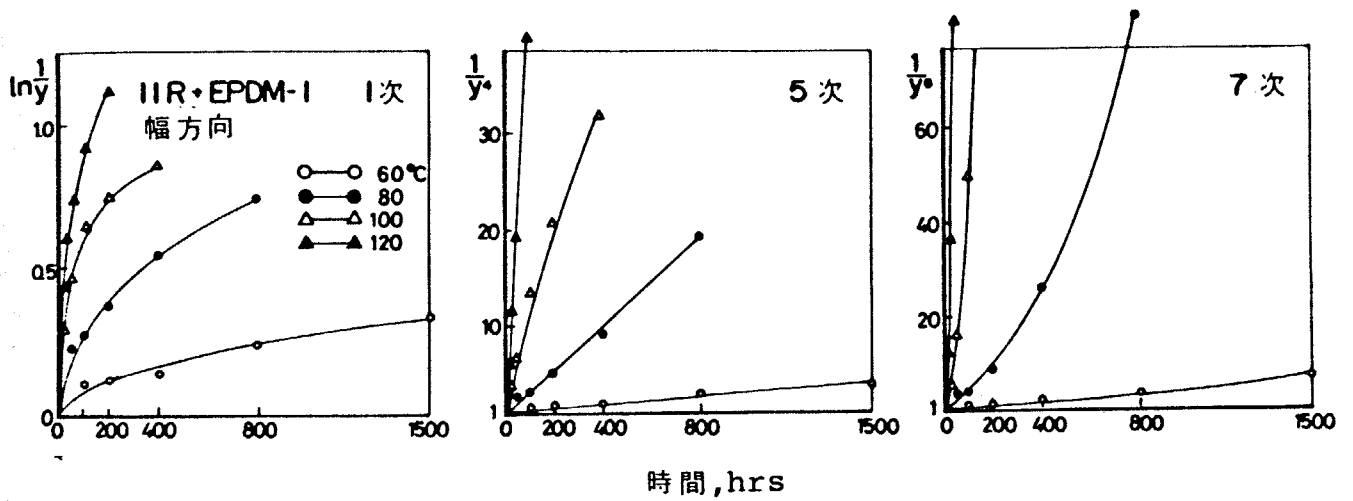


図-2. 1 (1) 見かけの反応次数決定のための直線性の検定

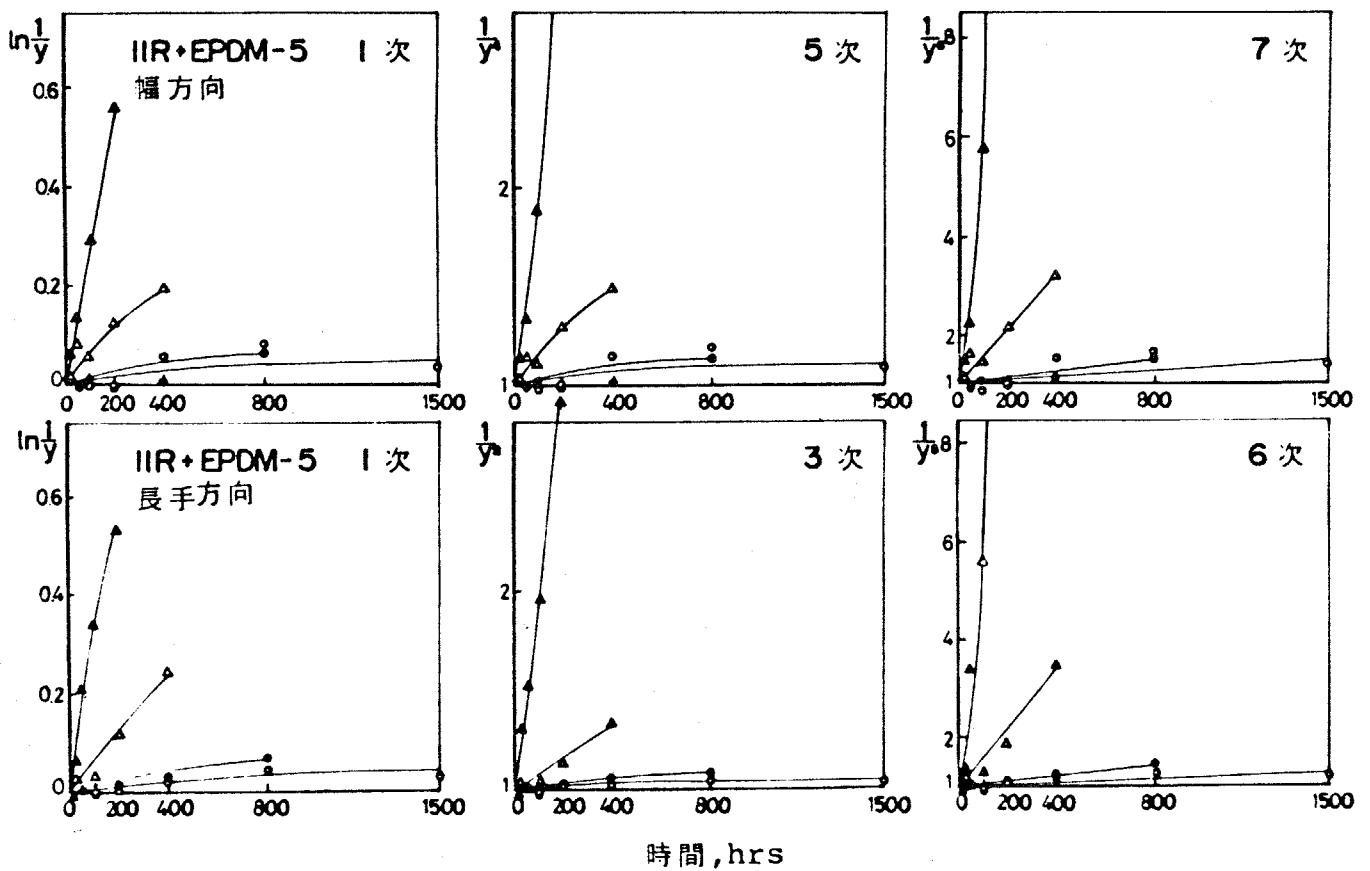
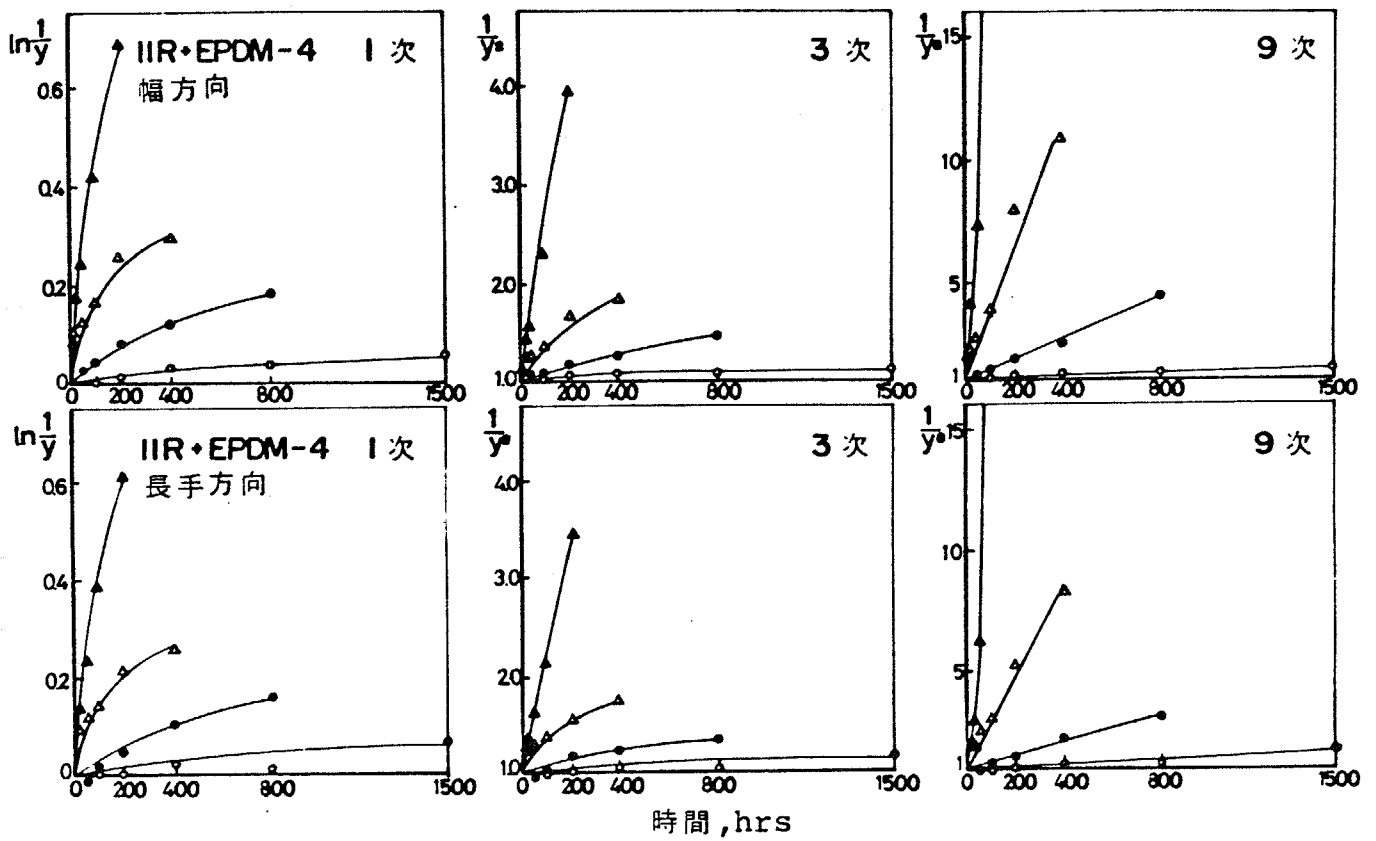


図-2.1 (a) 見かけの反応次数決定のための直線性の検定

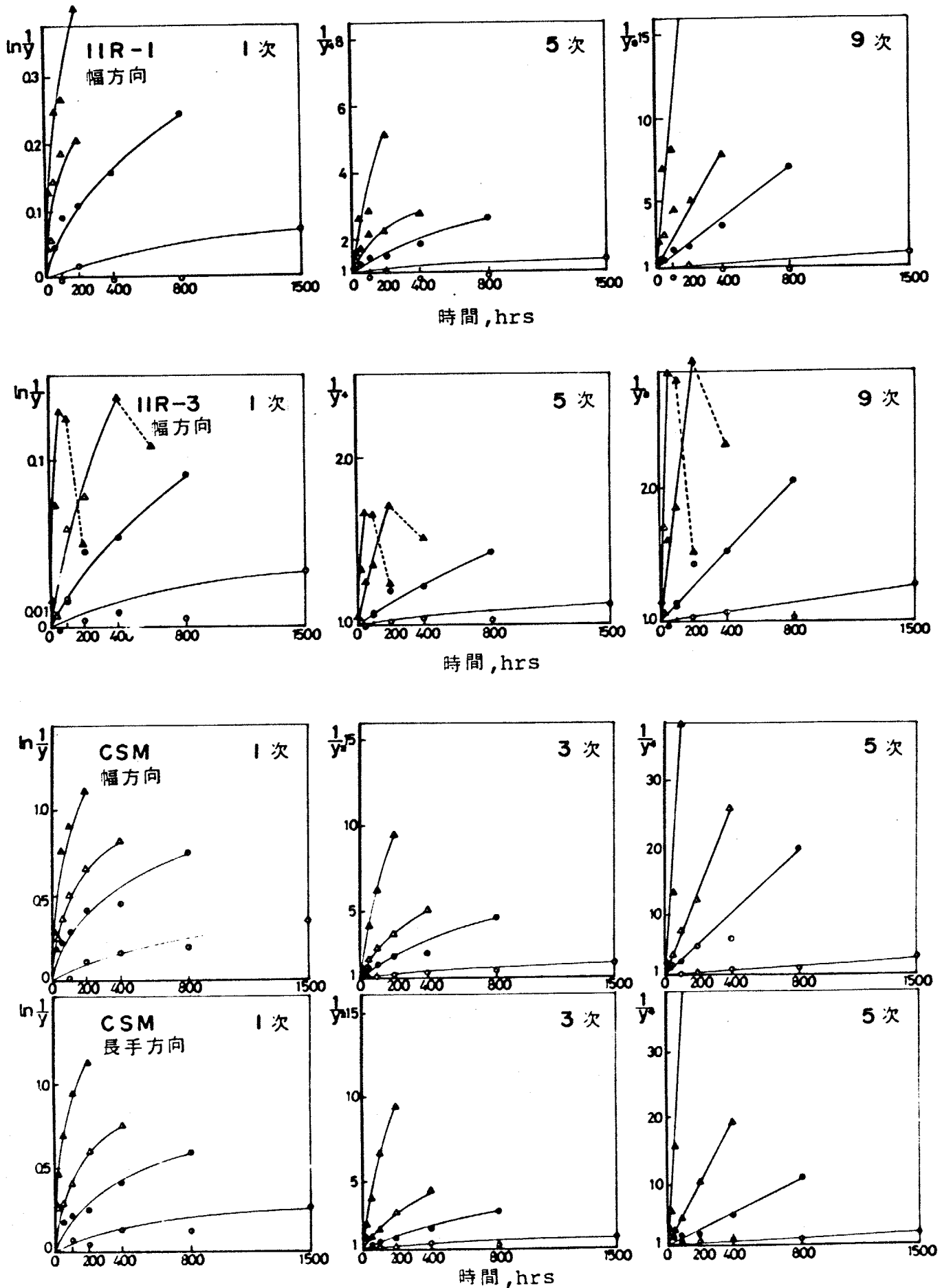


図-2. 1 (3) 見かけの反応次数決定のための直線性の検定

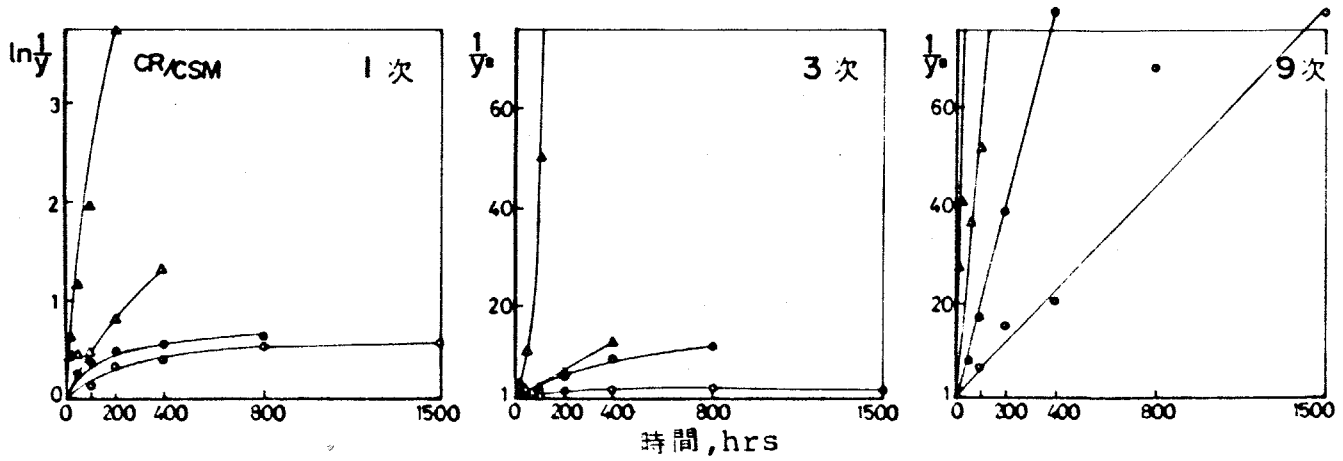
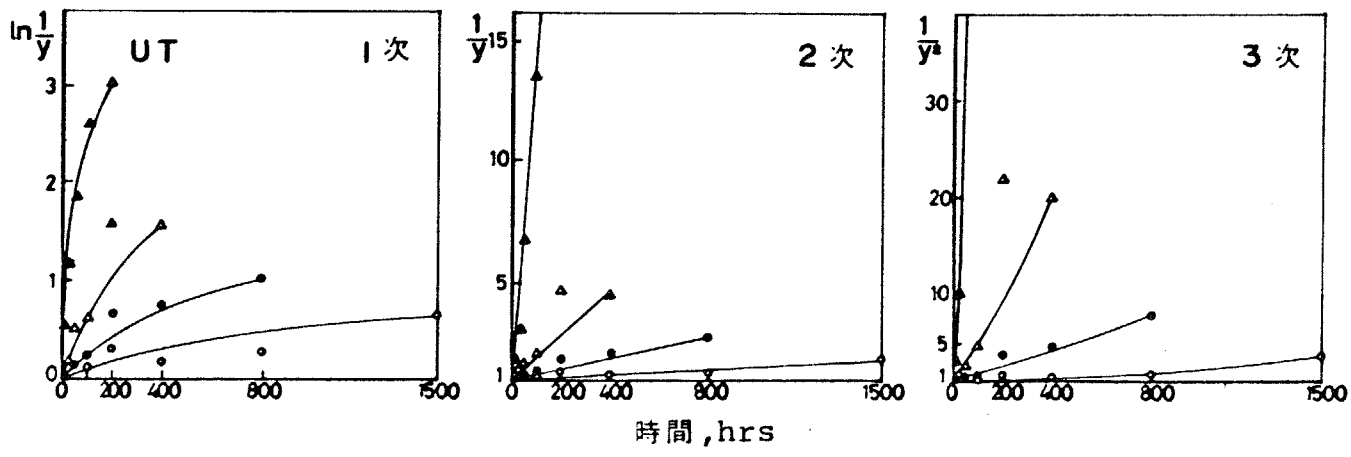
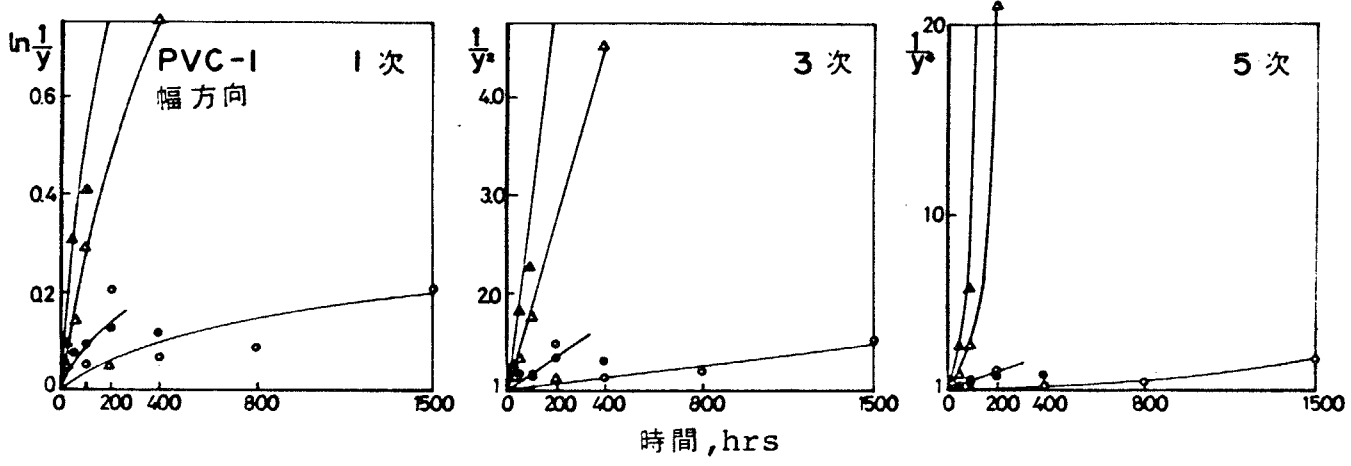
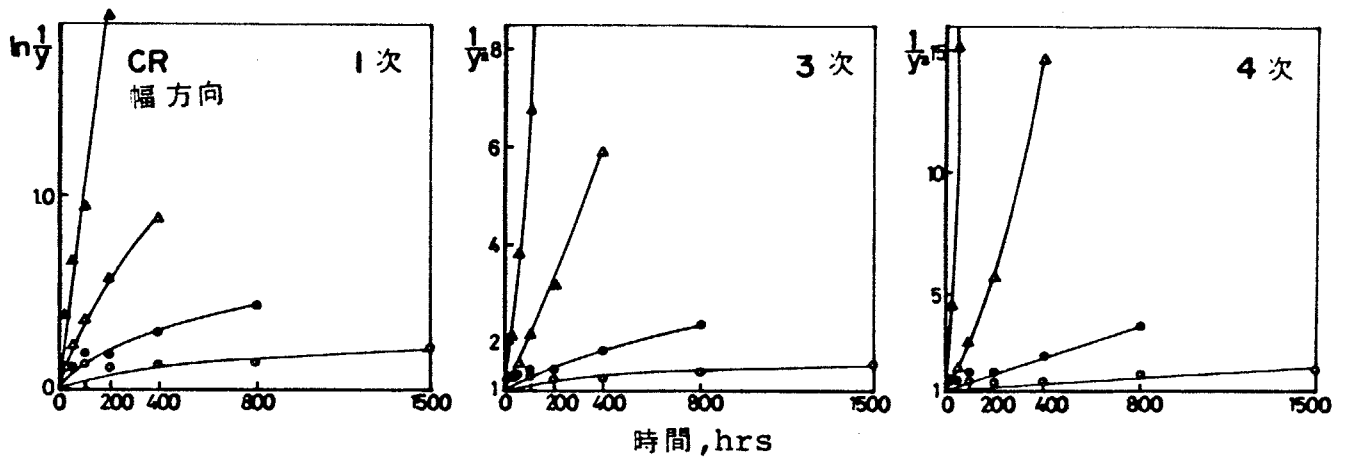


図-2.1(4) 見かけの反応次数決定のための直線性の検定

また反応次数が温度により異なることは当然予想されることであり、一部の試料では高温域における見かけの反応次数が顕著に異なる結果が得られた。すなわちブチル EPDM ゴム系の IIR+EPDM-4 では、幅、長手方向ともに 100 °C 以下では 9 次であるものが 120 °C では 3 次になり、IIR+EPDM-5 では幅方向について 100 °C 以下では 7 次であるものが 120 °C では 1 次になり、クロロブレンゴム / クロロスルホン化ポリエチレン系 CR/CSM では 80 °C 以下では 9 次であったものが、100 °C では 3 次に、120 °C では 2 次に、それぞれ見かけの反応次数が変化した。これは高温下では劣化の機構が低温下の場合とは異ってくるためでないかと考えられる。

なお今回試験を行った試料中ブチルゴム系 IIR-2 ではゴムアスファルトがラミネートされておりその変質も大きいため劣化現象が明確でなく、またポリイソブチレン系 PIB では伸びを尺度とする範囲では劣化が明確でなく、また塩化ビニル樹脂系 PVC-2 は基布付きであり、その影響が塩化ビニル層よりはるかに大きく伸び能力はほとんど変化しなかったため、このような扱いはできなかった。

## (2) 材料定数 $A$ 、 $B_h$ の決定

材料定数  $A$ 、 $B_h$  を決定するためには、最低、異なる 2 種の実験条件下でのデータを必要とする。ここでは主に 60 °C と 120 °C の場合の測定値から決定した。ただし高温時に見かけの反応次数の変化する試料では、次数が変化しない範囲の最高温度を使用した。この様にして得た計算式を表 2.2 に示す。

表一 2. 2 見かけの反応次数と熱単独による変質劣化を表す式

材 質	試 料	試料方向	見かけの反応次数	熱単独による変質劣化を表す式	
ブチルEPDMゴム	IIR+EPDM-1	幅	5	$\frac{1}{4} \left( \frac{1}{y^4} - 1 \right) = 3.21 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{12115}{T}\right) \cdot t$	
	IIR+EPDM-2	幅	12	$\frac{1}{11} \left( \frac{1}{y^{11}} - 1 \right) = 8.68 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{12251}{T}\right) \cdot t$	
		長手	12	$\frac{1}{11} \left( \frac{1}{y^{11}} - 1 \right) = 2.53 \times 10^8 \exp\left(-\frac{9417}{T}\right) \cdot t$	
	IIR+EPDM-3	幅	15	$\frac{1}{14} \left( \frac{1}{y^{14}} - 1 \right) = 1.44 \times 10^7 \exp\left(-\frac{8760}{T}\right) \cdot t$	
	IIR+EPDM-4	幅	9	$\frac{1}{8} \left( \frac{1}{y^8} - 1 \right) = 1.10 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{13325}{T}\right) \cdot t$	
			3 at 120°C		
		長手	9	$\frac{1}{8} \left( \frac{1}{y^8} - 1 \right) = 1.59 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{12794}{T}\right) \cdot t$	
			3 at 120°C		
		IIR+EPDM-5	幅	7	$\frac{1}{6} \left( \frac{1}{y^6} - 1 \right) = 4.36 \times 10^7 \exp\left(-\frac{9215}{T}\right) \cdot t$
			1 at 120°C		
		長手	6	$\frac{1}{5} \left( \frac{1}{y^5} - 1 \right) = 1.73 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{13117}{T}\right) \cdot t$	
			1 at 120°C		
ブチルゴム	IIR-1	幅	9	$\frac{1}{8} \left( \frac{1}{y^8} - 1 \right) = 2.89 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{11934}{T}\right) \cdot t$	
	IIR-2	幅	*	**	
	IIR-3	幅	9	$\frac{1}{8} \left( \frac{1}{y^8} - 1 \right) = 4.07 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{11627}{T}\right) \cdot t$	
クロロブレンゴム	CR	幅	4	$\frac{1}{3} \left( \frac{1}{y^3} - 1 \right) = 4.21 \times 10^9 \exp\left(-\frac{10195}{T}\right) \cdot t$	
			2 at 100°C		
			1 at 120°C		
ポリイソブチレン	PIB	幅	*	**	
クロロスルホン化 ポリエチレン	CSM	幅	5	$\frac{1}{4} \left( \frac{1}{y^4} - 1 \right) = 4.07 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{10793}{T}\right) \cdot t$	
		長手	5	$\frac{1}{4} \left( \frac{1}{y^4} - 1 \right) = 9.13 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{11893}{T}\right) \cdot t$	
塩化ビニル樹脂	PVC-1	幅	3	$\frac{1}{2} \left( \frac{1}{y^2} - 1 \right) = 7.49 \times 10^7 \exp\left(-\frac{8914}{T}\right) \cdot t$	
	PVC-2	幅	*	**	
ウレタンゴム	UT	-	2	$\left( \frac{1}{y} - 1 \right) = 6.71 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{10797}{T}\right) \cdot t$	
クロロブレン/ クロルスルフォ ン化ポリエチレン	CR/CSM	-	9	$\frac{1}{8} \left( \frac{1}{y^8} - 1 \right) = 6.45 \times 10^6 \exp\left(-\frac{6823}{T}\right) \cdot t$	
			3 at 100°C		
			2 at 120°C		

※、\*\* 伸びの変化からは見かけの反応次数および変質劣化を表す式を求めることができなかった。

#### 2.2.4 試験結果と計算結果

熱劣化試験結果を図-2.2に示す。縦軸は伸び能力の変化であり、初期の伸びを1とした時の比で示してある。横軸は劣化時間である。ほとんどの試料が劣化時間の増加にともない伸び能力は低下する傾向を示している。また環境温度が高い程伸び能力の低下は著しい。

ブチル EPDM ゴム系の IIR+EPDM-1,2,3、ブチルゴム系 IIR-1、クロロスルホン化ポリエチレン系 CSM、塩化ビニル樹脂系 PVC-1(基布付きの試料であるため、基布強度の影響を受け測定値のばらつきが大きい。)、およびタールウレタン系 UT では、計算値と測定値とは良い一致を示している。またブチルゴム系 IIR-3では100°C、120°C下では、初期の間は伸び能力が低下しているが、100°Cでは200時間、120°Cでは50時間以後は伸び能力が逆に増加している。これは同じ時点からモデュラスも低下していることから判断して、このあたりから劣化の機構が変わる等の材料的な変曲点となっていると推定され、それ以前の現象については計算結果と測定結果とは良い一致を示している。

見かけの反応次数が変化する試料 IIR+EPDM-4,5、CR、CR/CSM については前二者が100°Cまでの試験結果と測定結果とは良い一致を示すが、120°Cの場合は一致していない。また後二試料では80°Cまでは良く一致するが100°C、120°Cでは一致していない。これは当然のことながら見かけの反応次数が低温域と高温域とでは異っているためである。もちろんこの場合でも見かけの反応次数を高温度での試験より求められた値を使い、当然その場合には材料定数も変ることが予想されるため、あらたに求め直したならば同様に測定結果を良く追跡する計算式を得ることは可能である。しかし、現実の建築物屋根面の防水材料の温度は、高い場合でも80°C以上となることはまれであると考えられるので、それ以上の温度環境下での計算式を求めることは、工学的観点から

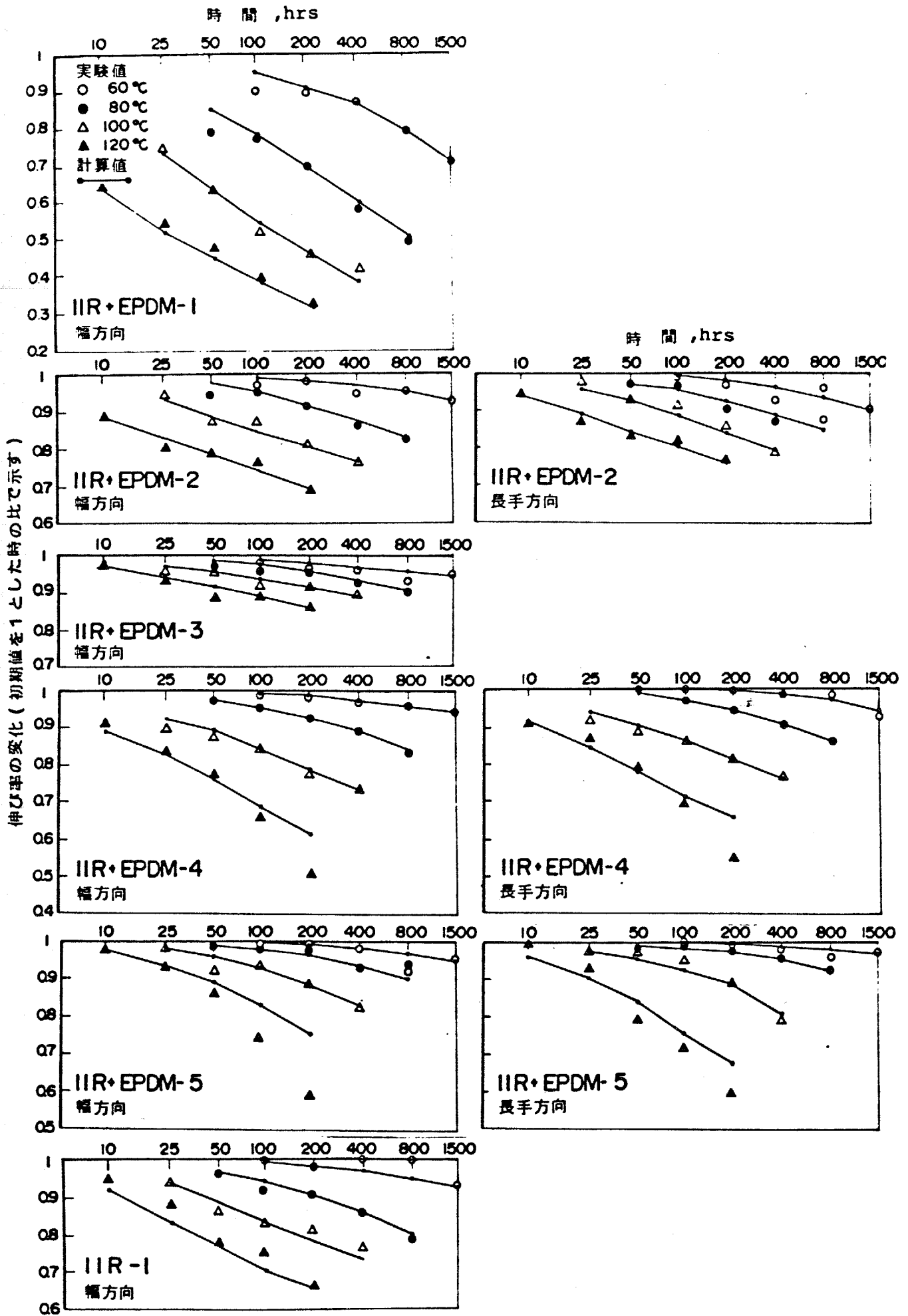


図-2.2 (1) 熱劣化実験結果と計算結果

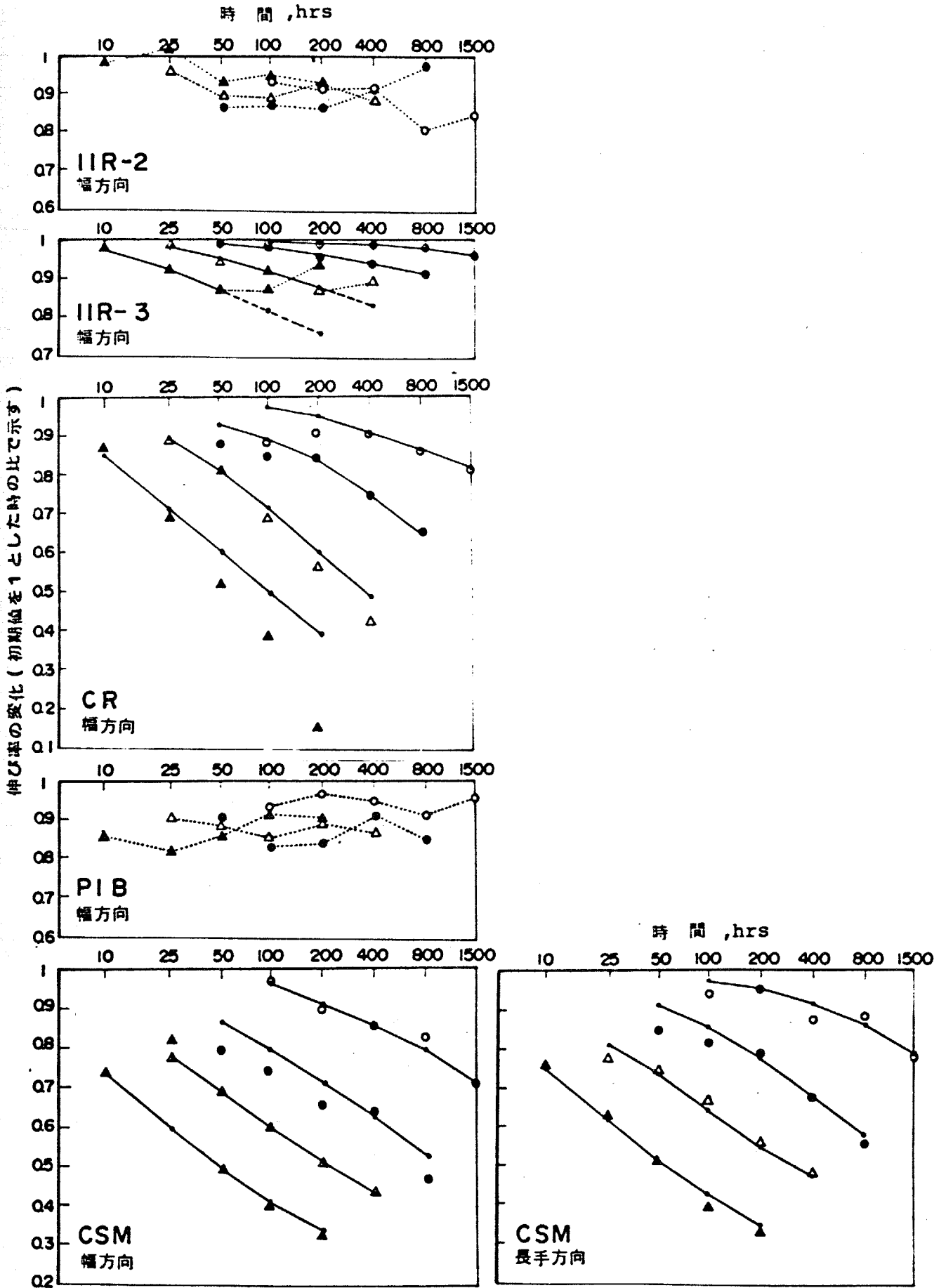
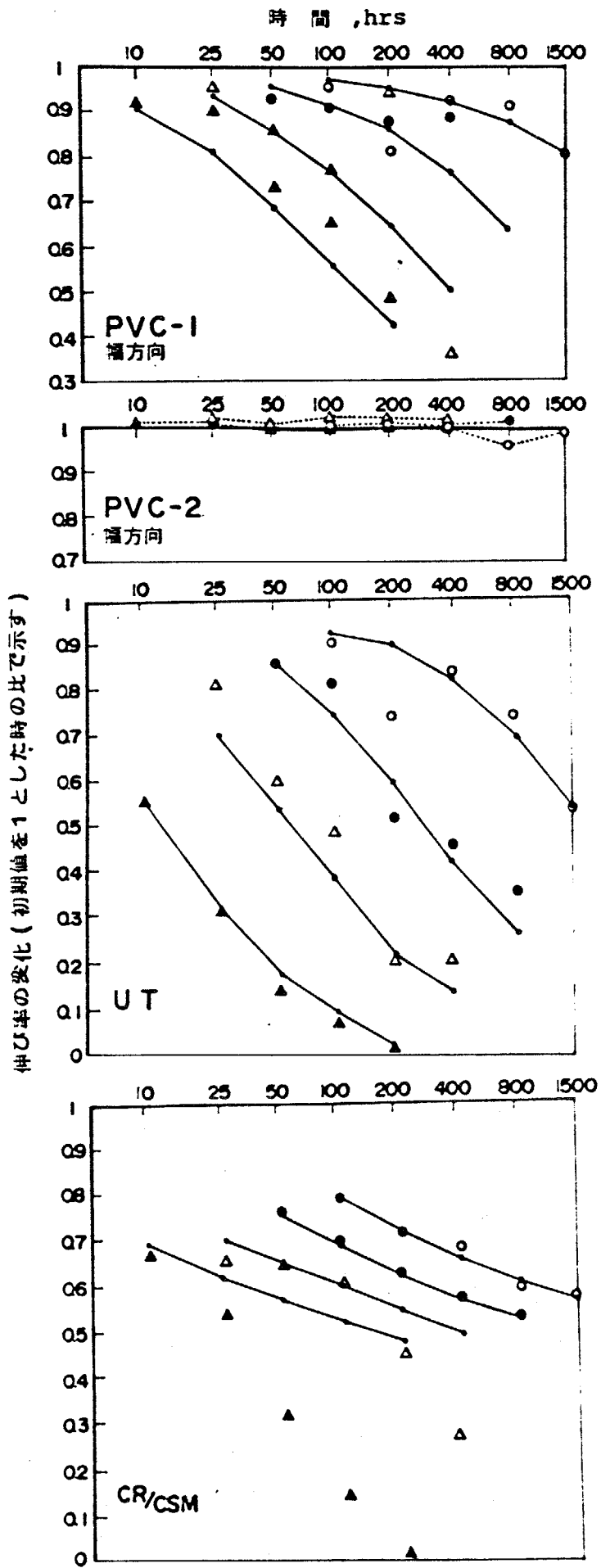


図-2.2 (2) 熱劣化実験結果と計算結果



図一・二 (3) 劣化実験結果と計算結果

は余り意味がないと考えられ、ここでは見かけの反応次数が変化する場合、高温時での計算式は求めなかった。

また前述のとうり IIR-2, PIB, PVC-2 では変質劣化が不明確であったため、この様な計算式を得ることはできなかった。

次に試料の採取方向による差異を調べる目的で IIR+EPDM-2,4,5,CSM の 4 試料について長手方向の試料についても検討したが、見かけの反応次数は IIR+EPDM-5 で、幅方向 6 次が長手方向で 5 次とわずかな差異を示しただけで、他の試料では差異がなく、変質劣化はここで使った試料では、方向によりそれ程大きな違いがないものと思われる。

#### 2.2.5 見かけの反応次数変化の工学的観点からの問題点

本試験中、一部の試料に、試験温度が高い場合見かけの反応次数の変化するものが見られた。見かけの反応次数が変わることは、次の点で注意しなければならない。すなわち次数が異なることは劣化の機構が異っている可能性があるため、実際の建築物で使用されている状態下での変質劣化との相似性に問題が生ずる。

促進試験は、あくまでも 現実 に起る現象を短時間に再現することを第一義としなければならないが、劣化機構が変わるとすると耐候性に関する正しい情報を与えなくなる恐れがある。従って促進性が高いという理由で、やみくもに高温の熱劣化試験を行うことは危険であると考ええる。

### 第3節 変動する温度場での熱の影響の定量的評価

#### 2.3.1 変動する温度場での熱の影響の評価方法

ここでは前節までの成果をもとに、変動する温度場での変質劣化の定量的取扱いについて検討する。

前節(5)、(6)式で、材料の変質劣化を表す積分速度式は、一般に次のように表すことができることを示した。

$$n \neq 1 \text{ の場合} \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = A \exp\left(-\frac{Bh}{T}\right) \cdot t \quad \text{---(5)}$$

$$n = 1 \text{ の場合} \quad \ln \frac{y_0}{y} = A \exp\left(-\frac{Bh}{T}\right) \cdot t \quad \text{---(6)}$$

ここで変動する温度場における材料の変質劣化について考える。連続して変動する材料の温度を、図-2.3に示すごとく任意時間に分割し、階段状温度変化で近似させる。屋外暴露における材料の長年月にわたる温度変化を関数で表すことも可能であるが、実際には複雑な形となること、また最終的には試料の温度ごとの積算時間が得られれば良いので、そのような取扱いはここでは余り有効ではないと考えられるので採用しない。

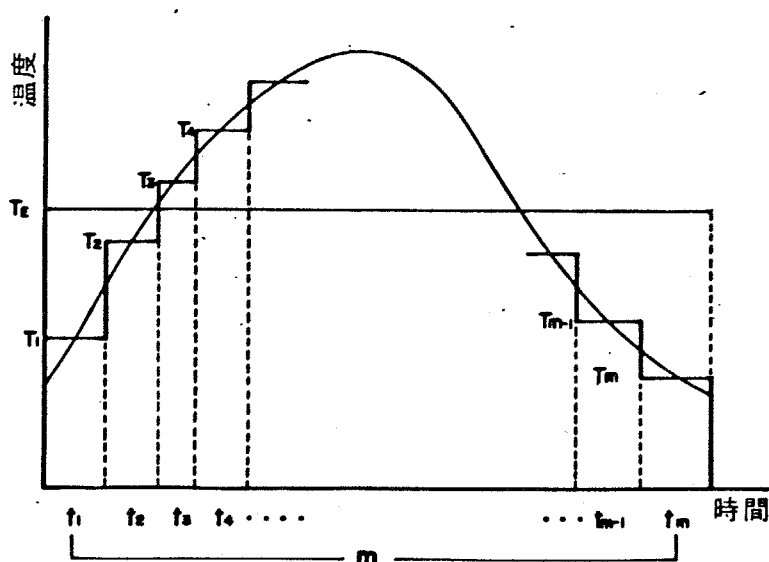


図-2.3 変動する温度の近似と分割

今各時刻における材料の温度に対する反応速度定数を  $k_1, k_2 \cdots k_m$  とし、(勿論、 $k_1 = A \exp(-\frac{Bh}{T_1})$ 、 $k_2 = A \exp(-\frac{Bh}{T_2})$ 、 $\cdots$ 、 $k_m = A \exp(-\frac{Bh}{T_m})$  である) 材料の変質劣化における加算性が成立すると仮定する。

最初の  $t_1$  時間では温度が  $T_1$  で、物理量の初期値  $y_0$  は変化し  $y_1$  になるとすると、まず  $n \neq 1$  の場合では

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y_1^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = A \exp\left(-\frac{Bh}{T_1}\right) \cdot t_1$$

次の  $t_2$  時間では温度が  $T_2$  で、 $y_1$  が  $y_2$  まで変化する。すなわち

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y_2^{n-1}} - \frac{1}{y_1^{n-1}} \right) = A \exp\left(-\frac{Bh}{T_2}\right) \cdot t_2$$

以下同様に

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y_3^{n-1}} - \frac{1}{y_2^{n-1}} \right) = A \exp\left(-\frac{Bh}{T_3}\right) \cdot t_3$$

.....

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y_m^{n-1}} - \frac{1}{y_{m-1}^{n-1}} \right) = A \exp\left(-\frac{Bh}{T_m}\right) \cdot t_m$$

従って

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y_m^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = A \exp\left(-\frac{Bh}{T_1}\right) \cdot t_1 + A \exp\left(-\frac{Bh}{T_2}\right) \cdot t_2 + \cdots + A \exp\left(-\frac{Bh}{T_m}\right) \cdot t_m \quad (9)$$

すなわち材料の温度とその時間を求めることにより、変動する温度場での材料の変質劣化を計算することができる。勿論、分割時間を細かくすると、より精度は向上する。

計算を容易にするため、任意分割時間を等分割時間  $t_d$  とすると、(9)式は

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y_m^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = A \cdot t_d \left[ \exp\left(-\frac{Bh}{T_1}\right) + \exp\left(-\frac{Bh}{T_2}\right) + \cdots + \exp\left(-\frac{Bh}{T_m}\right) \right] \quad (10)$$

となる。

変動する温度場を、同等の影響を持つ一定温度で表現しておくこと、いろいろな暴露状態における熱的影響の差異を適確に示すことができ、さらに熱的要因に関する地域差を示す指標となりうること等便利なことが多い。ここで、変動する温度による材料の変質劣化と同等の変質劣化をおこさせる一定温度を、相当環境温度  $T_E$  として定義すると

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y_m^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = A \cdot m \cdot \exp\left(-\frac{B_h}{T_E}\right) \cdot t_d \quad \text{---(11)}$$

$m$ : 等分割数

(10)式と(11)式の左辺は等しいので相当環境温度  $T_d$  は

$$T_E = \frac{B_h}{\ln \left[ \frac{1}{m} \left[ \exp\left(-\frac{B_h}{T_1}\right) + \exp\left(-\frac{B_h}{T_2}\right) + \dots + \exp\left(-\frac{B_h}{T_m}\right) \right] \right]} \quad \text{---(12)}$$

で与えられる。

また見かけの反応次数  $n = 1$  の場合についても全く同様である。

### 2.3.2 材料定数決定のための定温熱劣化試験

#### (1) 試料

試料は表 2.3 に示す EPDM ゴム、ブチル EPDM ゴム、同低カーボンゴム、ブチルゴム、ウレタンゴム 2 種、透明および黒色可塑化塩化ビニル樹脂、ポリエチレンの 9 種類で、いずれもシートまたはフィルム状のものである。一般に材料の変質劣化はその配合によって異なるため、評価の客観性を持たせるには試料の組成を明らかにしておく必要があると考え、ここでは、いわゆる標準配合といわれるものに近い配合のものを特に試作し使用した。試作試料であるためウレタンゴム、可塑化塩化ビニル樹脂では多少厚さにむらがあるものがある。この中でポリエチレンでは配合がそれ程複雑でないため市販品を使用した。

#### (2) 定温熱劣化試験の方法と結果

定温熱劣化試験は、前節、表 2.1 に示す試験計画に従い実施した。試験体は  $100\text{mm} \times 100\text{mm}$  の正方形のものを使用した。今回は試料数が多くなく試料相互間の影響は少ないと考え、通常用いられる空気加熱方式による恒温装置を使用した。所定の劣化時間経過後  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  の恒温室内に 24 時間以上放置後、引張試験（試験片は前項同様 JIS K 6301 に規定するダンベル状 3 号形使用、引張速度  $100\text{mm}/\text{分}$ ）を行ったなお前節で、試料の採取方向による大

表2・3 試料の物理的性質とその組成

材質	試料記号	物理的性質		組成, 重量%										
		厚さ mm	伸び率 %	引強 kg/cm <sup>2</sup>	引強時の 伸び率 %	EPDM (EPT1045)(IIR218)	IIR	ZnO	C (FEF)	St	パラフィ ンオイル ノクセラMノクセラS	架橋促進剤	S	タルク
EPDMゴム	EPDM	0.95	369	173	36	58.9	0	3.0	29.5	0.6	5.9	0.3	0.9	0
フチルEPDM ゴム	IIR+EPDM C-30%	0.95	375	137	33	35.4	23.5	3.0	29.5	0.6	5.9	0.3	0.9	0
	IIR+EPDM C-3%	0.95	527	70	19	30.8	20.6	2.6	2.6	0.5	5.1	0.3	0.8	0.8
フチルゴム	IIR	0.95	469	121	19	0	58.9	3.0	29.5	0.6	5.9	0.3	0.9	0
ウレタンゴム	U(黒色) U(灰色)	1.40- 1.70	876	48	11	ウレタン架橋剤 PPG CaCO <sub>3</sub> 石炭タール DOP 酸化防止剤 TiO <sub>2</sub> C レポリマー(MOCA)								
						50.0	3.5	6.5	15.0	25.0	0	0	0	
						50.0	3.5	4.5	21.5	0	14.0	1.0	5.0	0.5
ポリ塩化ビニ ル樹脂	PVC(黒色)	0.5-0.6	280	225	131	PVC DOP St-Pb St-Cd St-Ba C (リュウロン TOOE)								
	PVC(透明)	0.45	323	222	105	57.4	34.4	0.6	0.9	0.9	5.8	0	0	0
ポリエチレン 樹脂	PE(透明)	0.35	659	155	100	市販品 密度 0.293(低密度) MI=2								

きな差は認められなかったので、ここではすべて幅方向とした。この試験結果より、見かけの反応次数、材料定数 A, B<sub>n</sub>を決定し変質劣化を表す式を求め、表-2.4 に示す。

表-2.4 変質劣化を表す式

試料	見かけの反応次数	変質劣化を表す式
EPDM	5	$\frac{1}{4} \left( \frac{1}{Y^4} - 1 \right) = 1.10 \times 10^{12} \exp \left( -\frac{12270}{T} \right) \cdot t$
IIR+EPDM, C-30%	7 (5)*	$\frac{1}{6} \left( \frac{1}{Y^6} - 1 \right) = 3.32 \times 10^{12} \exp \left( -\frac{12396}{T} \right) \cdot t$
IIR+EPDM, C-3%	9	$\frac{1}{8} \left( \frac{1}{Y^8} - 1 \right) = 1.12 \times 10^{14} \exp \left( -\frac{13734}{T} \right) \cdot t$
IIR	9	$\frac{1}{8} \left( \frac{1}{Y^8} - 1 \right) = 5.98 \times 10^{12} \exp \left( -\frac{13128}{T} \right) \cdot t$
PVC (透明)	2	$\left( \frac{1}{Y} - 1 \right) = 3.46 \times 10^{11} \exp \left( -\frac{12058}{T} \right) \cdot t$
PVC (黒) U (黒) U (灰) PE (透明)		見かけの反応次数および変質を表す式は得られなかった

\* ( )は120°Cの時の見かけの反応次数を示す。

IIR+EPDM, C-30% では120°Cで5次、100°C以下では7次の2種類の異なる見かけの反応次数が得られたが、現実の建築物の屋根では防水材料の温度が、100°Cを越えることはないと考え、100°C以下の試験で得られた7次を採用した。IIRは120°Cでは熱分解を起している様に観察されたため100°C以下の試験により決定した。

なおこれらの試料中、黒色可塑化塩化ビニル樹脂系および黒色ウレタンゴムでは、試作試料であるため試料作成時の厚さが不ぞろいであり、測定値のあばれが大きく、また灰色ウレタンゴムでは単調に変化せず、さらに透明ポリエチレンでは、熱単独の影響でほとんど変化しないため、伸び能力の変化を尺度と

とするかぎりでは、この様な取扱いができなかった。

### 2.3.3 変動する温度場における熱劣化試験

#### (1) 試験の概要

前項で得た式より変動する温度環境下での材料の変質劣化を評価できるかどうかを確認するため、前項で関係式が得られた試料について、変動する温度場における熱劣化試験を実施した。なお試験を行うにあたり次のことがらを考慮して、条件を決定した。

#### ㉑ 温度変動モデルの形態

サインカーブを設定した。これは晴天日の屋根面防水層の温度パターンに近く、また実験中の温度制御が比較的容易であるからである。

#### ㉒ 温度変動範囲

下限を  $0^{\circ}\text{C}$  とし、上限を  $80^{\circ}\text{C}$ 、 $100^{\circ}\text{C}$ 、 $120^{\circ}\text{C}$  の 3 種類とした。これらの温度を設定したのは、材料定数  $B_h = 10000$  と仮定すると（前節 2.3.2 で測定した試料の  $B_h$  の範囲は  $6800 \sim 13300$  位であり  $10000$  はそのほぼ中間値）各々の相当環境温度は  $62.4^{\circ}\text{C}$ 、 $79.2^{\circ}\text{C}$ 、 $96.8^{\circ}\text{C}$  で定温熱劣化試験の、 $60^{\circ}\text{C}$ 、 $80^{\circ}\text{C}$ 、 $100^{\circ}\text{C}$  の条件とほぼ近い値となり、これらと同程度の変質劣化が予想されたためである。

#### ㉓ 周期

予備試験で試料温度がふんい気温度に追従する時間を実測したところ、6 時間で充分であることが明らかになったので、6 時間に設定した。以上の検討により温度制御曲線を図—2.4 のように決定した。

また繰返し回数は、先の定温熱劣化試験を参考として、高温では短時間に、低温では長時間に設定した。表—2.5 に試験計画を示す。なお実際の試験中の試料温度は、実測によると制御時の若干の誤差のため、試験 I では  $1 \sim 78^{\circ}\text{C}$ 、試験 II では  $0 \sim 98^{\circ}\text{C}$ 、試験 III では  $2 \sim 117^{\circ}\text{C}$  であった。

表-2.5 試験計画

実験番号	温度変動範囲 , °C	実測試料温度 , °C	くり返し回数	試験時間, hrs
実験 I	0- 80	1- 78	500	3000
実験 II	0-100	0- 98	133	798
実験 III	0-120	2-117	67	402

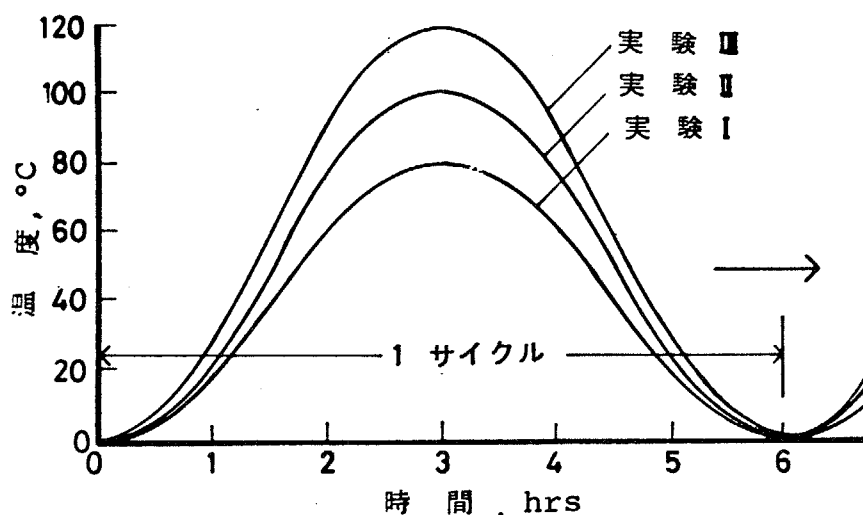


図-2.4 温度制御曲線

(2) 試験結果および検討

変動する温度場における熱劣化試験結果を図-2.5に示す。図中白丸が試験 I、黒丸が試験 II、三角が試験 IIIの結果であることを表す。また先に求めた表 2.3 中の変質劣化を表す式に、ここで実施した試験での変動する試料温度を逐次代入して得た計算結果を同図中に実線で示す。

いずれの試料も計算値が実験値を比較的良く追跡しており、特にゴム系の試料が、試験 I、II (0~80°C, 0~100°C) では良く一致している。ただし試験 III(0~120°C) の場合では 100°C 以上の高温下で見かけの反応次数が変化するものもあり、両者にはわずかな差がある。特に IIR では、途中で熱分解を起す様であり、当然のことながら計算値と測定値とは一致していない。

伸び率の変化（私期値を1とした時の比で示す）

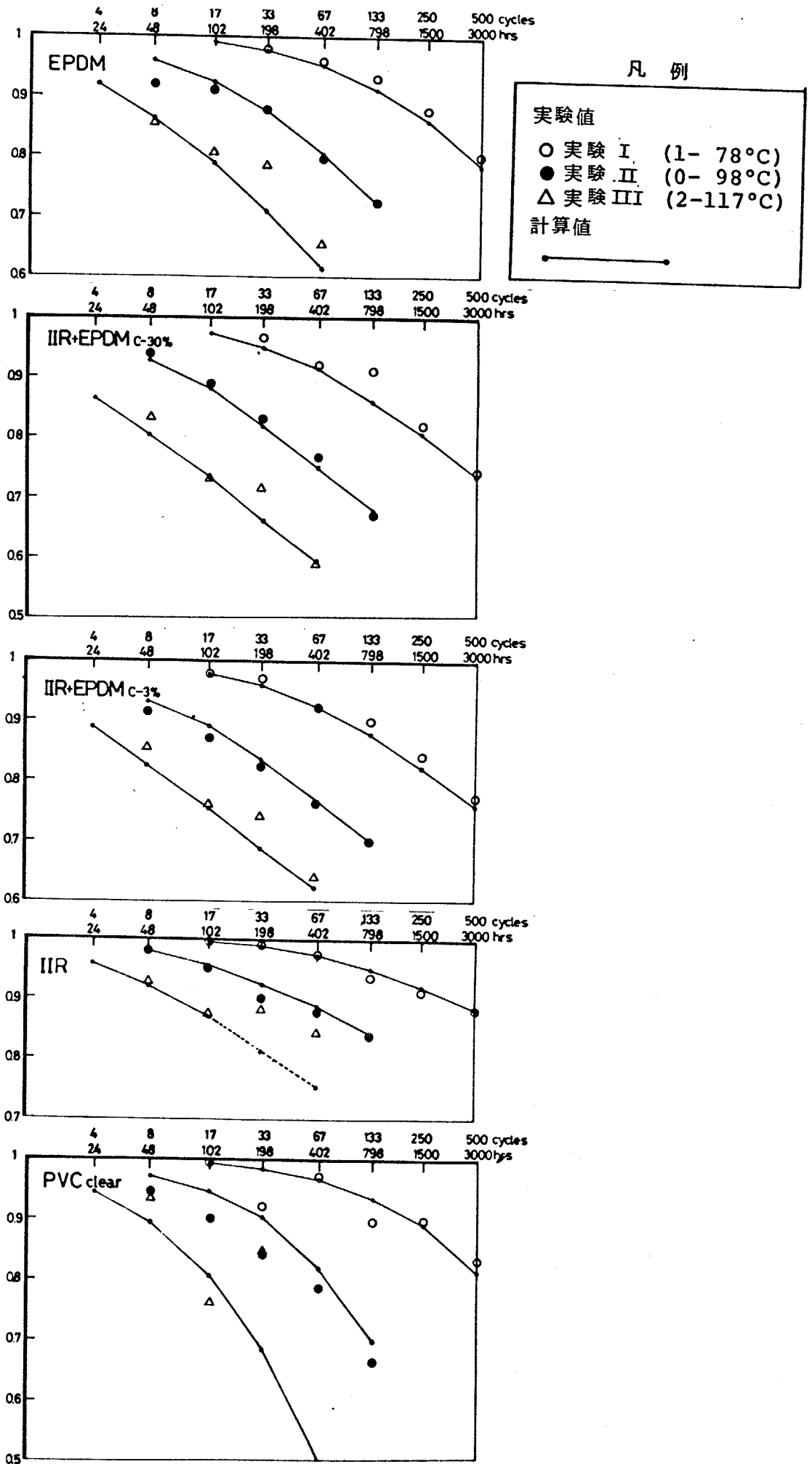


図-2.5 変動する温度場での熱劣化実験結果と計算結果

### (3) 相当環境温度

ここで上記3種の変動する温度場は、もし一定温度で熱劣化試験を行うならば、どの位の温度に相当するかを表す相当環境温度を計算する。表-2.6に得られた相当環境温度を示す。

表-2.6 相当環境温度

試料	相当環境温度, °C		
	実験 I	実験 II	実験 III
EPDM	62.7	80.4	96.8
IIR+EPDM, C-30%	62.8	80.5	96.9
IIR+EPDM, C-3%	63.8	81.0	98.2
IIR	63.3	81.2	97.6
PVC (透明)	62.5	80.1	96.5

### 第4節 結論

ここで得た結論は次のようである。

- (1) 前章と同じ市販の防水用高分子材料を用いて、一定温度場での熱劣化試験を行った。その結果この種の材料では見かけの反応次数を正しく求める必要があること、またそれらを考慮して得た計算値はかなりの実験例について、測定値と良く一致する。ただしあまり高温域での熱劣化試験は、見かけの反応次数が変ることもあり、現実の変質劣化を早めるという促進試験の観点からは、問題の生ずる危険性のある場合もある。
- (2) 試料の採取方向による変質劣化には、あまり大きな差はみられない。
- (3) 変動する温度場での影響の定量的評価法を確立し、その手法を用いて変動する温度場での熱劣化試験を3シリーズ行い、材料の変質劣化を計算した。ここで試験に供した試料は、試験の客観性を保つため原則として試作したもので

あり、測定値のばらつきが大きく定量的評価に不適なものもあったが、それ以外は計算結果と試験結果とはほぼ一致した。従ってここで得た手法により変動する温度場での変質劣化を定量的に評価できるものとする。

(4) またこの変動する温度場を、それと等価な一定温度、すなわち相当環境温度で代表することも可能である。

### 第3章 屋外暴露における熱の影響の定量的評価

#### 概 要

暴露条件を変えた屋外暴露試験を、試料温度を測定しながら実施した。ここで得た試料温度の積算値を用いて変質劣化を計算し、屋外暴露試験結果と比較することにより、前章で確立した変動する温度場での熱の影響の定量的評価方法の有効性を検討した。さらに屋外暴露における熱の影響の定量的評価を試みた。

## 第1節 目的

ここでは、前章で確立した熱の影響の定量的評価の手法を用いて、現実の屋外暴露における防水用高分子材料の熱要因による変質劣化に関する定量的評価を試みる。また異なる条件下での屋外暴露試験を行い、気象要因の影響を比較検討することを目的とする。

## 第2節 屋外暴露試験の概要

### 3.2.1 試料

試料は前章3節の変動する温度場での熱劣化試験で用いたものと同一である。各試料1材令分として120 mm × 120 mmの大きさのものを用意した。この面積はダンベル状試験片を4枚採取することが可能である。

### 3.2.2 暴露試験の方法

暴露方法は、作用する気象要因の差を明らかにすることを意図する、以下の4種の暴露状態とした。その概要を図-3.1に示す。

#### (1) 断熱材上

断熱材上（外側は、熱吸収の効率化と断熱材自身の劣化防止を図るため耐候性の良好な黒色ゴムシートで覆ってある。）に試料を暴露してあり、試料の温度が最も上昇し、かつ太陽光の光劣化作用、雨水等の水分の影響を受けるため試料にとって最も厳しい条件であると考えられる。また現実の屋根面でも、露出型断熱工法の場合はこの暴露状態に比較的近い。

#### (2) 金網上

白色塗料で塗装された金網の上に試料が暴露されており、太陽光線、雨水は上記状態と同様であるが、試料裏面が開放されているため試料温度はそれ程上昇しないと考えられる。現実の屋根面では、この様な使われ方はしないが、防水材料にとっては比較的穏やかな条件と思われ、多くの露出型の防水層では前

暴露状態との中間にあると考えられる。また両暴露状態とも同量の日射を受けるが、試料温度には大きな差の生ずることが予想され、熱による変質劣化の差を検出することを意図している。

### (3) アンダーガラス

試料を図-3.2に示す光透過率を持つガラスの下に暴露したものである。このガラスは窓に使用される厚さ5mmの普通みがき板ガラスであり、高分子材料を著しく変質劣化させるといわれる紫外線域の透過率が小さい。従って前出の暴露状態に比して、試料の光劣化が低減されること、また雨水からも保護されているため、水分の影響が特に少ないことが予想される。

### (4) 日陰

水平ルーバーで囲まれた箱の中に試料が置かれている。この状態下では、外気の流通はあるが太陽光線はさえぎられているため、試料温度は上昇せずほぼ外気温と同じ位になる。また直接的な雨水からも保護されているため、今回実施した暴露状態中では最も穏やかな状態であり、試料の変質劣化が最も少ないことが予想される。

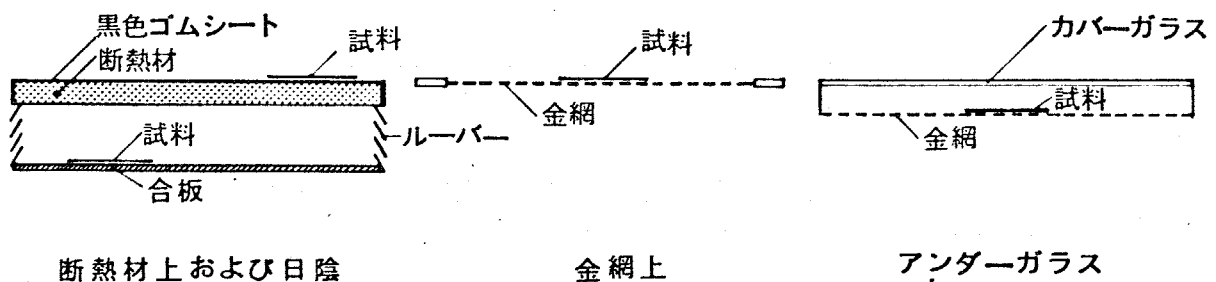


図-3.1 暴露試験方法

またこの種の材料は屋根に施工されることが多いことを考慮して、本暴露試験ではすべて水平に暴露してある。

材料温度の測定は、不透明黒色材料の代表としてブチル EPDM ゴムシート、透明材料としてポリエチレンフィルムを用い、各々熱電対を埋め込み自記記録

した。

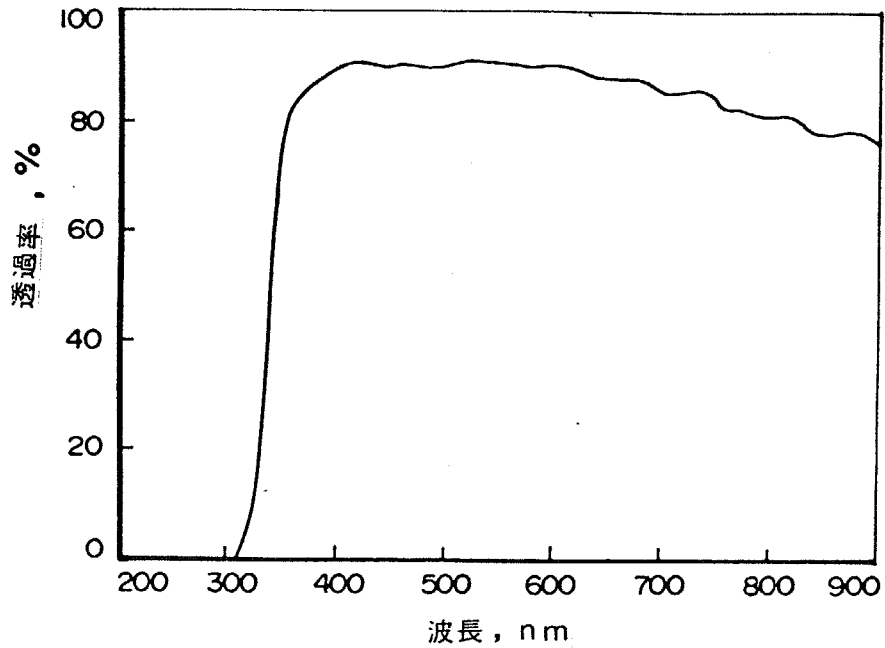


図-3.2 カバーガラスの光透過率

### 3.2.3 暴露地および暴露期間

暴露地は茨城県筑波郡、建設省建築研究所屋外暴露試験場であり、1974年4月16日から1977年4月15日までの3年間である。屋外暴露試験状況を写真-3.1に示す。

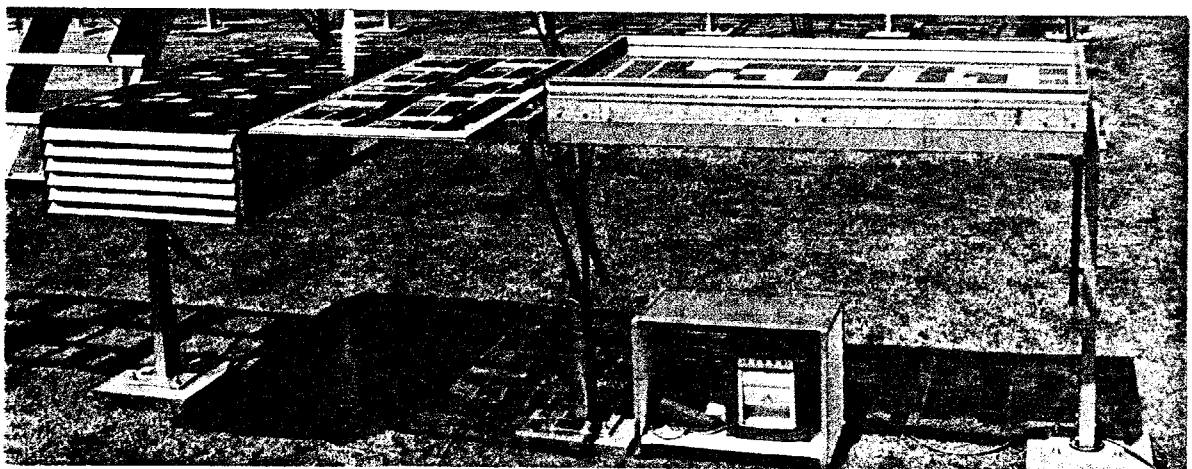


写真-3.1 暴露試験状況

### 3.2.4 暴露試料の採取と引張試験

暴露試験開始後3ヶ月、6ヶ月、1年、1.5年、2年、2.5年、3年目に試料採取を行った。各試料は $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の恒温室内に24時間以上放置後、引張試験（試験片は前章と同じくJIS K 6301に規定するダンベル状3号形試験片使用、引張速度100 mm/分）を行った。

### 第3節 暴露期間中の試料温度

#### 3.3.1 試料温度積算のための分割時間間隔の検討

材料の変質劣化を計算するためには変質劣化を表す式に代入する試料温度のデータが必要である。ここではそのデータ整理の方法について述べる。

暴露試験における試料の温度は1分ごとに自動記録されている。しかし計算により材料の変質劣化を求める際に、ある程度粗い時間分割による温度整理でも、工学上支障のない程度の精度が得られるならば、その計算量を減ずることができるため、研究遂行上好ましいといえる。従ってまず、時間分割の間隔がそれによって計算される相当環境温度の精度に及ぼす影響を検討し、試料温度整理の際の積算時間分割の間隔を決定する。

この検定のために、断熱材上の黒色ゴムシートの1974年8月における温度記録を採用した。この期間は年間を通じて温度の高い時期にあたり、材料の変質劣化に及ぼす影響が大きいこと、また比較的晴天が多く、温度変動も大きい等の理由により、積算方法の精度検定のための期間として適当と考えられることによる。

本試験の温度記録間隔が1分であるので、これを最小単位とし、以下5分、15分、30分、60分きざみで温度を、読み取った。それをもとに、材料定数 $B_h = 12000$ （今回検討した試料の多くはほぼこの近傍にある。）の場合の各読み取り時間間隔ごとの相当環境温度を計算し、表-3.1に示した。

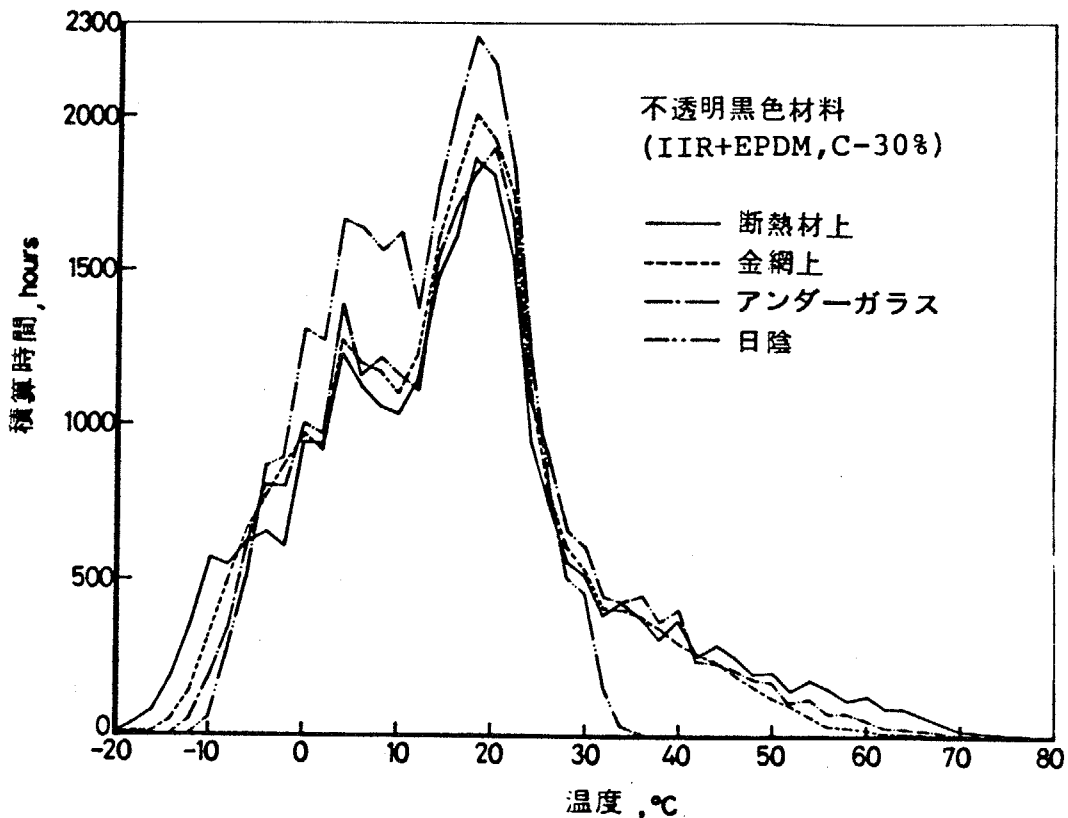
表一 3.1 黑色ゴムシートの1974年8月の相当環境温度

分割時間間隔, mins	1	5	15	30	60
相当環境温度, °C	42.46	42.42	42.47	42.61	42.83

この結果から明らかなように15分間隔までは、その差が0.05°C以内であり、この程度の差は工学的立場から差しつかえないと判断し、以下すべて15分間隔で試料温度を整理した。

### 3.3.2 暴露3年間の試料温度

図一 3.3 に不透明黒色材料としてのブチルEPDMシート、透明材料の代表としてのポリエチレンフィルムの温度のヒストグラムを示す。温度は2°Cごとに整理し、各温度時の積算時間を示す。図中実線が暴露状態中斷熱材上を、破線が金網上を、一点鎖線がアンダーガラスを、二点鎖線が日陰を各々示す。



図一 3.3(1) 暴露3年間の試料温度のヒストグラム

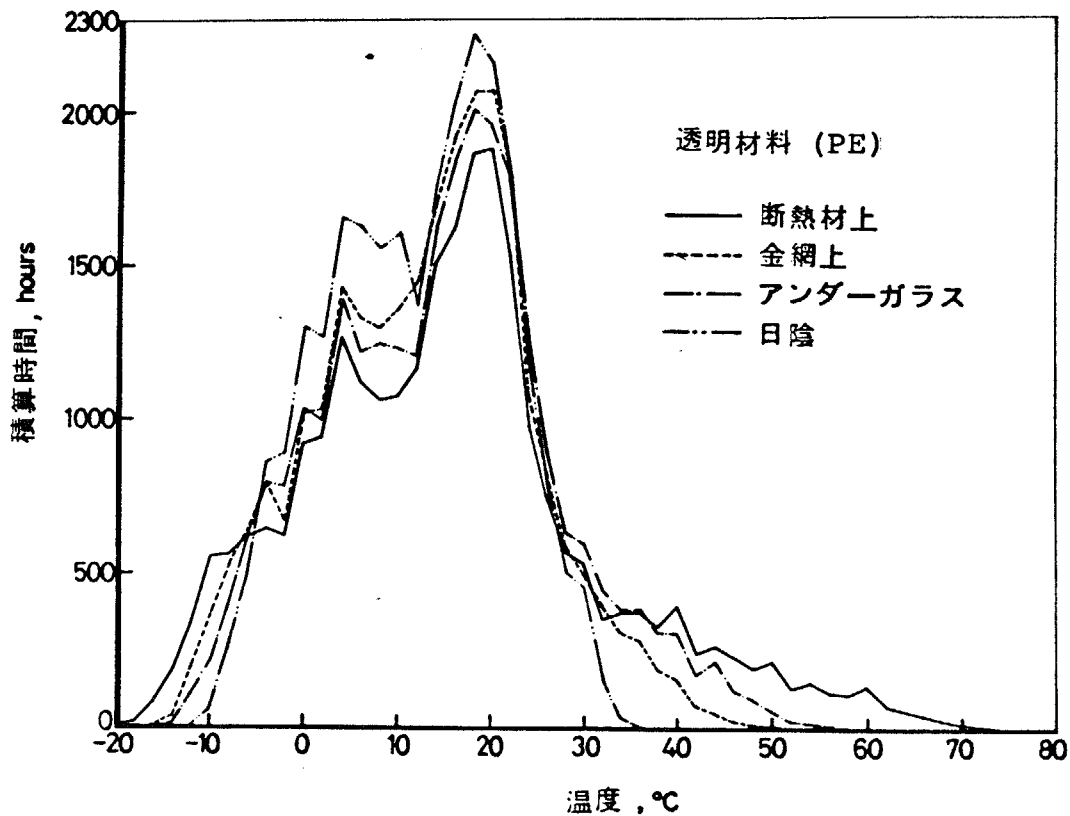


図-3.3(2) 暴露3年間の試料温度のヒストグラム

いずれの暴露状態でも  $20^{\circ}\text{C}$  前後が最も多い。暴露状態による試料温度の差異は高温域で明瞭である。断熱材上の試料が最も高温に長時間さらされており以下アンダーガラス、金網上、日陰の順となっている。また不透明黒色材料と透明材料を比較すると、前者の方が高い温度状態にある。ただし日陰のみは日射を受けないため同温度である。

#### 第4節 屋外暴露における熱の影響の評価

前章2節で変質劣化を表す式の得られている試料について、熱の影響を検討する。図-3.4に暴露試験結果を実線で示す。破壊試験であるため、測定値の多少のあばれのあるものもあるが、一般に暴露時間の経過とともに伸び能力は低下する。特に4月から10月にいたる夏季を含む試料温度の高い期間における伸び能力の低下は、その後の冬を含む期間よりはるかに著しい。暴露状態による差異については断熱材上の試料の伸び能力の低下が最も大きく、日陰の試

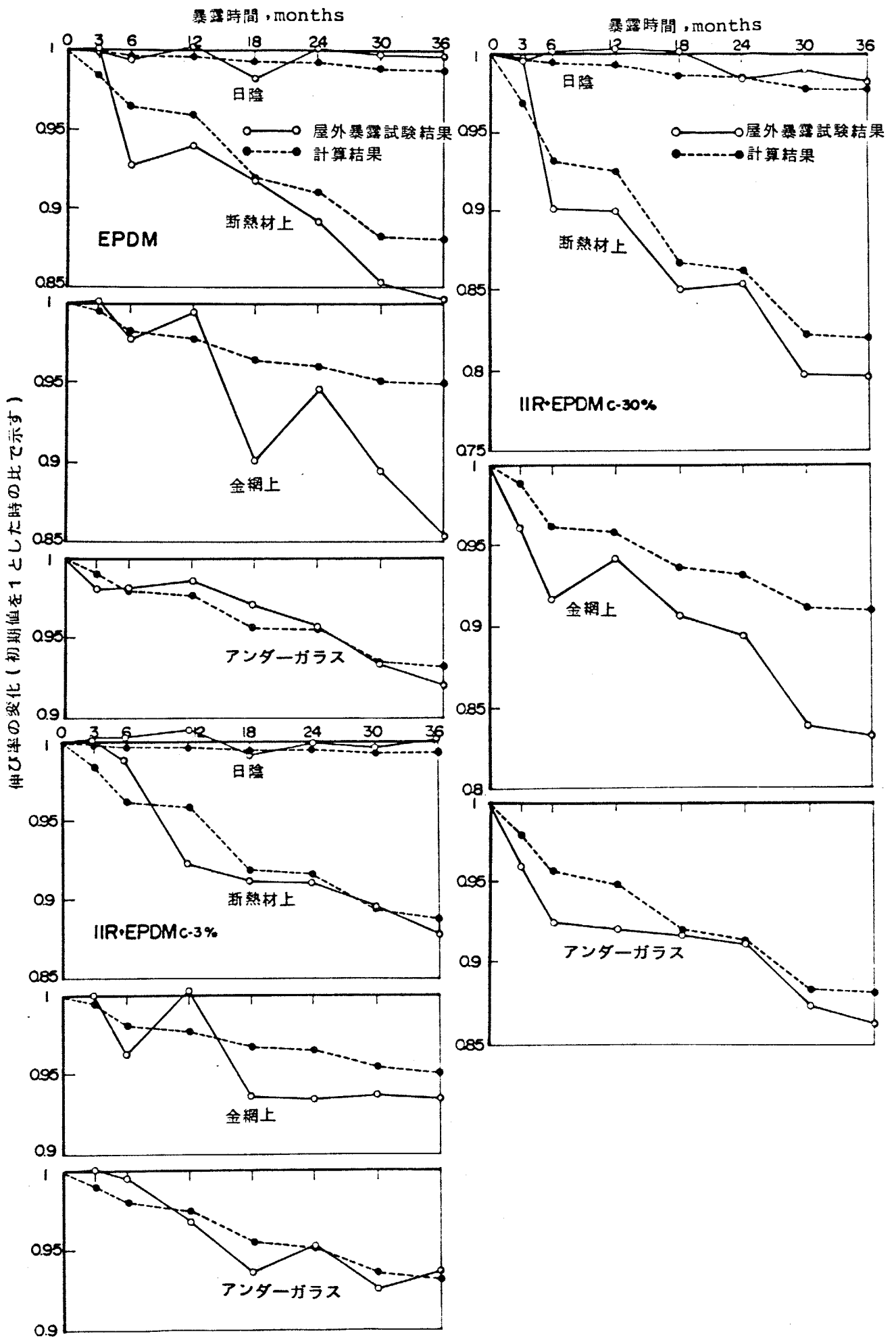


図-3.4 (1) 屋外暴露試験結果と計算結果

伸び率の変化（初期値を1とした時の比で示す）

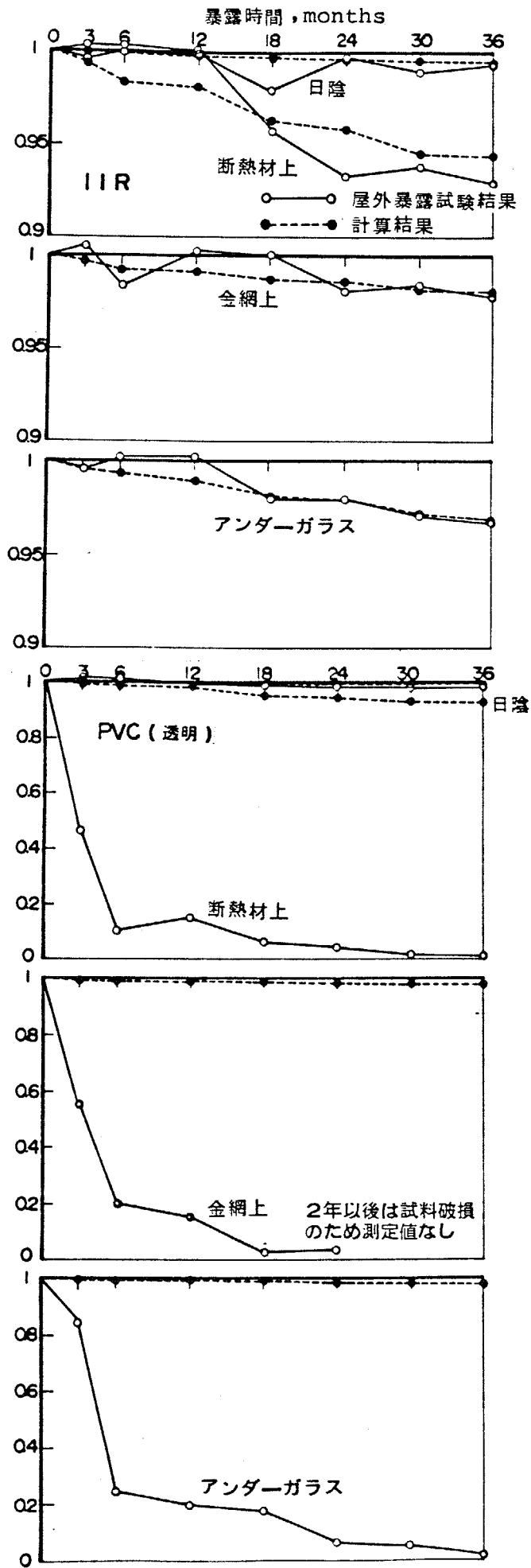


図-3.4 (2) 屋外暴露試験結果と計算結果

料の低下が最も少ない。

同じく図-3.4に各試料ごとの変質劣化を表す式(表-2.4)と図-3.3に示した試料温度積算を用いて、熱要因だけと仮定した場合の変質劣化を計算し破線で示した。

屋外暴露による測定値と計算値を比較すると、黒色ゴムシート、すなわち、EPDM, IIR+EPDM,C-30%, IIR+EPDM,C-3%, IIR では測定値に比較的近い値が得られたことから、変質劣化の中で熱の占める割合が大きいと考えられる。

表-3.2に暴露3年後の測定値と計算値の比(計算値/測定値)を示した。この中で金網上の透明塩化ビニル樹脂は、2年目以後、試料が破損したため比を求めることができなかった。

表-3.2 暴露3年目の測定値と計算値の比 (計算値/測定値)

試料	断熱材上	金網上	アンダーガラス
EPDM	0.75	0.53	0.88
IIR+EPDM,C-30%	0.81	0.53	0.86
IIR+EPDM,C-3%	0.90	0.77	1.08
IIR	0.76	0.86	0.97
PVC(透明)	0.01	*	0.03

\* 試料破損のため計算できず

今回実施した屋外暴露試験中アンダーガラスの場合は、計算値と測定値が最も近い値となっており、熱だけが作用したと仮定して求めた値が屋外暴露による測定値の8~9割以上を占めている。これは図-3.2に示すように、本暴露試験に使用したカバーガラスが太陽光線中の300~400nmの高分子材料を最も変質劣化させるといわれている短波長域のエネルギーをかなり低下させていること、また雨水に直接さらされていないため、主として熱の影響により変質劣化しているためと考えられる。

また断熱材上の試料の場合にはアンダーガラスと異り、太陽光線、雨水の影響を受けているが、試料温度の上昇が特に著しく相対的に熱の影響が卓越することになる。従って測定値と計算値とは比較的近い値となり（変質劣化全体の中で、熱だけによるとして求めた計算値が7.5～9割を占める。）、またその傾向も一致したと考えられる。現実の屋根防水層のおかれていた状態は、この断熱材上暴露状態に近いと考えられるので（前出図—1.3のALC板下地のモデル防水層で黒色ゴムシートが70°Cを記録）変質劣化に占める熱の影響量は大きいものと考えなければならない。

一方、金网上的の試料は試料裏面が開放されており試料温度がそれ程上昇しない状態で、太陽光線、雨水が直接作用するため、相対的にその影響が断熱材上、アンダーガラスと比較して低くなるものと考えられる。そのため屋外暴露による測定値と熱だけが作用すると仮定して求めた計算値とがかなり異っている試料もあり、変質劣化全体の中で約5～8.5割程度を占めるにとどまっている。

また日陰の場合には、現在までの3年間では変質劣化がほとんど進行せず計算結果もその変化は小さい。

一方透明な塩化ビニル樹脂では、太陽光線と雨水にさらされていない日陰の場合のみが計算値と一致するが、それ以外の暴露状態下では、熱要因だけで変質劣化すると仮定して計算した値よりはるかに大きく変化している。これは、この種の透明材料の変質劣化には、太陽光線（その中でも紫外部のエネルギーの小さいアンダーガラスの場合、変質劣化が小さかったことから判断して、主に紫外線と考えられる）、雨水等の他の要因が熱との交互作用を持ちながら大きく作用しているためではないかと推定される。

## 第5節 熱劣化試験との関係

屋外暴露試験において、熱だけで変質劣化が進行すると仮定した場合の3年

間の屋外暴露試験より計算される各試料の相当環境温度  $T_E$  (すなわち3年間その一定温度環境にあったのとその効果が等しい) は表-3.3に示すとうりである。

黒色ゴム系材料では、断熱材上で約36~39°C、網金網上で約28~30°C、アンダーガラスで31~32°C、日陰で17~18°Cであった。また透明な塩化ビニル樹脂は前節で検討したとうり、屋外での変質劣化に対する熱単独の作用は非常に小さいが、参考までに熱だけの作用として求めると、断熱材上で34.0°C、

表-3.3 3年間屋外暴露試験の相当環境温度とその変質劣化値まで到達するのに要する熱劣化試験での試験時間

試料	暴露状態	相当環境温度 °C	屋外暴露試験結果と等しくなる 熱劣化試験の試験時間, hrs		
			60°C	80°C	100°C
EPDM	断熱材上	36.5	1618.2	200.6	31.1
	金網上	28.4	552.0	68.4	10.6
	アンダーガラス	31.2	798.5	99.0	15.4
	日陰	17.4	122.7	15.2	2.4
IIR+EPDM, C-30%	断熱材上	36.7	1601.0	194.3	29.6
	金網上	28.5	535.6	65.0	9.9
	アンダーガラス	31.3	786.8	95.5	14.5
	日陰	17.5	115.7	14.0	2.1
IIR+EPDM, C-3%	断熱材上	38.6	1289.4	124.6	15.5
	金網上	29.9	373.9	36.1	4.5
	アンダーガラス	32.8	571.9	55.3	6.9
	日陰	17.9	56.7	5.5	0.7
IIR	断熱材上	37.7	1576.4	169.2	23.3
	金網上	29.4	484.1	51.9	7.1
	アンダーガラス	32.1	732.5	78.5	10.7
	日陰	17.6	89.9	9.6	1.3
PVC	断熱材上	34.0	1222.7	157.2	25.2
	金網上	21.0	217.2	27.9	4.5
	アンダーガラス	25.1	376.2	48.4	7.7
	日陰	17.4	123.4	15.6	2.5

金網上で21.0°C、アンダーガラスで25.1°C、日陰で17.4°Cであった。

さらに3年間熱だけが作用していると仮定して求めた部分と同等量変質劣化するまで定温熱劣化試験(60°C、80°C、100°C)を実施した際に要する時間を計算し、同じく表-3.3に示す。この表中120°Cをあえて省いたのは、高温で見かけの反応次数が変化する試料が見られたためである。この表は、例えば試料EPDMについて、断熱材上に置かれている試料は暴露期間を通じて36.5°Cの一定温度環境下に存在した場合と等しく、それはまた60°Cの熱劣化試験では1618.2時間、80°Cでは200.6時間、100°Cでは31.1時間劣化させた場合と等しいことを示している。試験温度が高くなるに従って試験時間は激減し、60°Cと100°Cを比較すると100°Cでの試験時間は60°Cの場合のその約1/50以下で、同等の変質劣化を再現することができることになる。但し、余り高温での試験では、材料の変質劣化が実際の屋外暴露による変質劣化と異なる危険性がある点注意する必要がある。

## 第6節 結論

ここでは前章で確立した変動する温度場での熱の影響の定量的評価方法を用いて、現実の屋外環境におかれている材料の熱単独の影響について、定量的に検討した。その結果以下の結論を得た。

(1) シート防水材料として広く使用されている黒色ゴムシート類では変質劣化要因の中で、熱の占める割合のかなり大きいことが明らかになった。特に断熱材上、アンダーガラスの場合のように、熱が他の要因より卓越して作用すると考えられる暴露状態では、試料温度を積算して求めた計算値と屋外暴露試験結果とが近い値となっている。試料の温度は下地の条件が定めれば、後は主として気象条件によって決定される。従って主として熱によって変質劣化する材料については、ここで用いた手法により気象条件と材料の変質劣化とを定量的に

結びつけることが可能であると考えられる。ただしこの様な取扱い、評価はその対象とした物理量の変化が変曲点を持たない単調増加または単調減少でない場合には適用できない。しかし第1章の東京と札幌での屋外暴露試験で示したように、現実で使用されている防水材料ではかなりの例が熱に対して単調にその性能を変化させており、この様な評価法を適用することが可能であることを示している。

(2) 屋外暴露環境を相当環境温度を用いて評価することが可能であり、従来あいまいであった熱劣化試験と屋外暴露との関係における定量的な位置付けを明らかにした。

(3) 本試験中、可塑化塩化ビニル樹脂の例では、熱単独の影響が極めて小さく太陽光線、雨水等の影響、あるいはこれらとの交互作用等の影響が大きいと考えられるため、熱のみの評価だけではほとんど意味をなさないことが明らかになった。特に透明材料では光の影響がかなり大きいといわれており、その効果を含めた取扱い・評価を次章以下で行う。

## 第4章 変質劣化におよぼす光・熱の影響の定量的評価方法の検討

### 概 要

ここでは前章の熱の影響に加え、光の影響を含めた光・熱同時作用時の変質劣化の定量的評価を試みる。そのため3段階の光・熱劣化試験を実施した。まず第1段階として、光強度・温度が一定の光熱劣化試験〔I〕により材料の光・熱劣化の概要を調べ、第2章の屋外暴露試験結果との大まかな相関について検討した。次に光強度は一定であるが、温度を変えた光・熱劣化試験〔II〕より光・熱同時作用時の熱の効果について検討した。最後に光強度、温度の組合せを変えた光・熱劣化試験〔III〕を実施した。これにより光強度と熱との変質劣化に及ぼす影響を定量的に検討し、変数として材料の温度、紫外線の強度、試験時間とからなる、変質劣化を表す式を導出し、それらの式の妥当性を検討した。屋外ではそれらが絶えず変動しているため、さらに変動する光・熱環境下での変質劣化を計算する手法を確立した。

## 第1節 目的

前章までで、防水材料の変質劣化に及ぼす熱単独の影響について定量的評価を試みた。その結果、熱単独の影響が卓越し熱単独の効果のみを定量的に取扱うことにより屋外暴露における材料の変質を予測評価することのできる試料が多いものの、それ以外、例えば透明塩化ビニル樹脂、ポリエチレン系材料では熱単独の効果が極めて小さく、他の要因、すなわち日射の光化学的作用等を見捨てる事が出来ないことが明らかになった。また黒色ゴム系材料でも、金網上の試料の様に試料温度が低い場合には熱の影響が卓越せず、同様の結果が得られた。

現実の屋根防水層にあっては、屋外で、しかも特に露出して使用される場合には太陽光線の影響を直接受ける。従って上記の事と合せて考えると、防水用高分子材料の耐候性評価には太陽光線の化学作用を定量的に検討する必要がある。実際の屋根防水層では光のみが作用することではなく、必ず日射、気温等により材料の温度も同時に上昇することを考慮すれば、光と熱の影響を同時に評価する必要がある。

従って、ここでは熱単独の影響の他に光が附加された、光・熱同時作用時の影響を定量的に扱う手法を確立することを目的とする。

## 第2節 光・熱劣化試験 [I] (光強度・温度が一種類のウェザーメータ試験)

ここでは第一段階として、光強度・温度が一組の光・熱劣化試験を行い、その影響の概要を調べた。但し、ここでは試験条件を通常のウェザーメータ試験法に準拠したため散水も行っている。この試験では、光源からの輻射により試料の温度が上昇し、熱の影響をかなり含む可能性があるが、従来、この点に対する配慮の不十分な実験例が多いため、ここでは特にこの点を考慮して検討する。また屋外暴露試験結果と比較し、その大まかな位置付けを試みる。

#### 4.2.1 試料

試料は1章、表-1.1札幌と東京での屋外暴露試験で使用したもののうち、次に示すシート防水用材料11種、塗膜防水用材料3種の合計14種である。

IIR+EPDM-1~5, IIR-1~3, CR, PIB, CSM, PVC-1, UT, UC, CR/CSM

#### 4.2.2 試験方法

試験片はJIS K 6301のダンベル状3号形を用い、試料ラックに取付けるためのアルミ板に各3本ずつ上端のみを固定し(その他の部分は自由)試験機に取付けた。

ウェザーメータはスガ試験機社製WE-SUN-H型を使用した。光源はサンシャインカーボンアークランプであり、太陽光線の分光分布に近いとされているがカーボン交換作業を要するため、連続試験が出来ない欠点を持つ。

運転条件は次のとおりである。

庫内温度---40°C、散水---120分につき12分、総運転時間---1500時間  
この運転条件下では、ブラックパネル温度が51~52°C程度となりJIS A 1414「プラスチック建築材料の促進暴露試験方法」に規定する低温時の条件にほぼ合致する。試験開始後100、200、400、800、1500時間に試験片を取出し、引張試験を行い、破断時の伸びを測定した。

#### 4.2.3 試験中の試料温度

ウェザーメータ試験における熱の影響を知るために、写真-4.1に示すモニターパネルを試作し温度を測定した。パネルはアルミ板を下地材とし、上段は白色、中段は黒色塗料を塗布し、下段はブチルEPDM系の黒色ゴムシートを接着したものである。各パネルは40mm×40mmの正方形で、裏面には熱電対が埋めこまれている。なお試料ラックが一方向にのみ回転しているため、熱電対コードのついているモニターパネルを取付けることが不可能であり、図-4.1に示す庫内2ヶ所に取付けた。パネルAは試料ラックの前面に位置している。

パネル B は試料ラックの背後にあり、しかもスプレーノズルに面しているため散水時にスプレーを直接あびる。また同時にバイメタル式ブラックパネルを試料ラックに取り付け 15 分ごとにブラックパネル温度を読みとった。

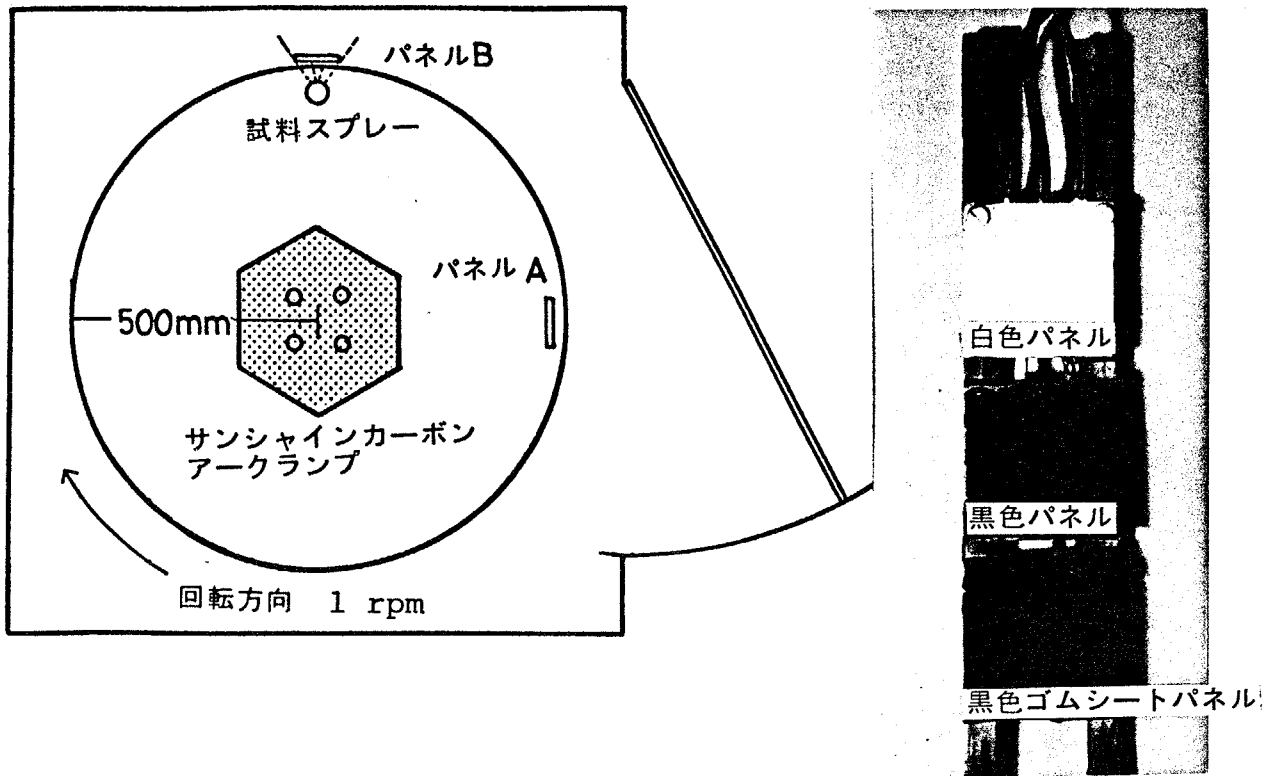


図-4.1 温度測定パネルを取り付けた位置

写真-4.1 温度モニターパネル

測定結果を図-4.2 に示す。各パネルおよび庫内温度が 2 時間ごとに大きく低下しているのは散水のためであり、また試作パネル温度が時々高温になるのは、たまたま最も近距離にあるカーボンが発光している時である。この測定より以下のことが明らかになった。

- ① 試験期間中、モニターパネル温度はほぼ同じように繰返されており、試験は最後まで同じ条件で実施されたと考えられる。
- ② モニターパネル中、黒色ペイントを塗布したパネルと黒色ゴムシートを接着したパネルとの温度差はきわめて小さい。
- ③ また別途実施したパネル A と同位置におけるバイメタル式ブラックパネル



図-4.2 パネル温度と庫内温度

と黒色ペイントを塗布したモニターパネルの温度測定で、両者の温度指示はほぼ等しいことが確認されているため、本試験中試料ラックに取付け測定されたバイメタル式ブラックパネルの温度は、同じく試料ラックに取付けられている黒色試料温度に近いと考えられる。従って黒色試料温度はほぼ  $49 \sim 53^{\circ}\text{C}$  であったと推定される。但しモニターパネル中白色ペイントを塗布したパネルは、黒色パネルより  $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$  低かった。

#### 4.2.4 試験結果

ウェザーメータ試験結果は破断時の伸びについて整理し、図-4.3に示す。ほとんどの試料が試験時間の経過にともない、伸び能力は低下する。特にPVC-1では顕著であり、初期値の3割程度にまで低下した。この中でUCはわずかに伸び能力が上昇する傾向を示した。

試験時間,hrs

試験時間,hrs

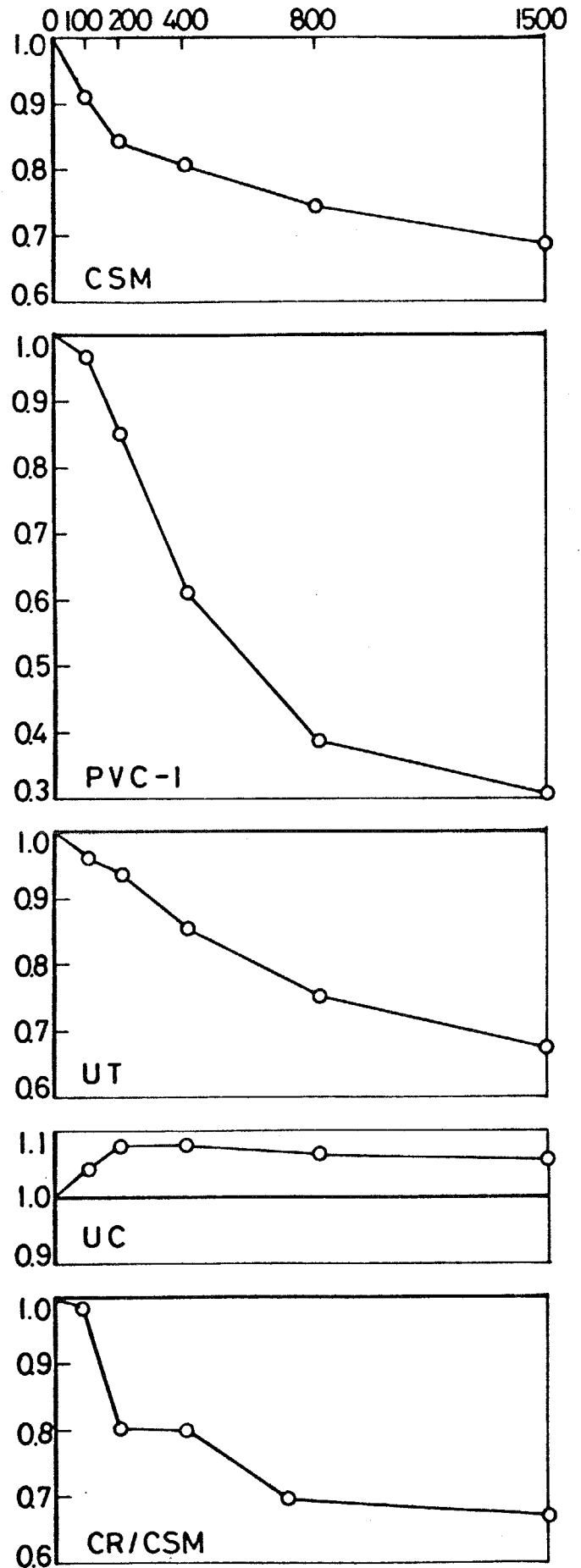
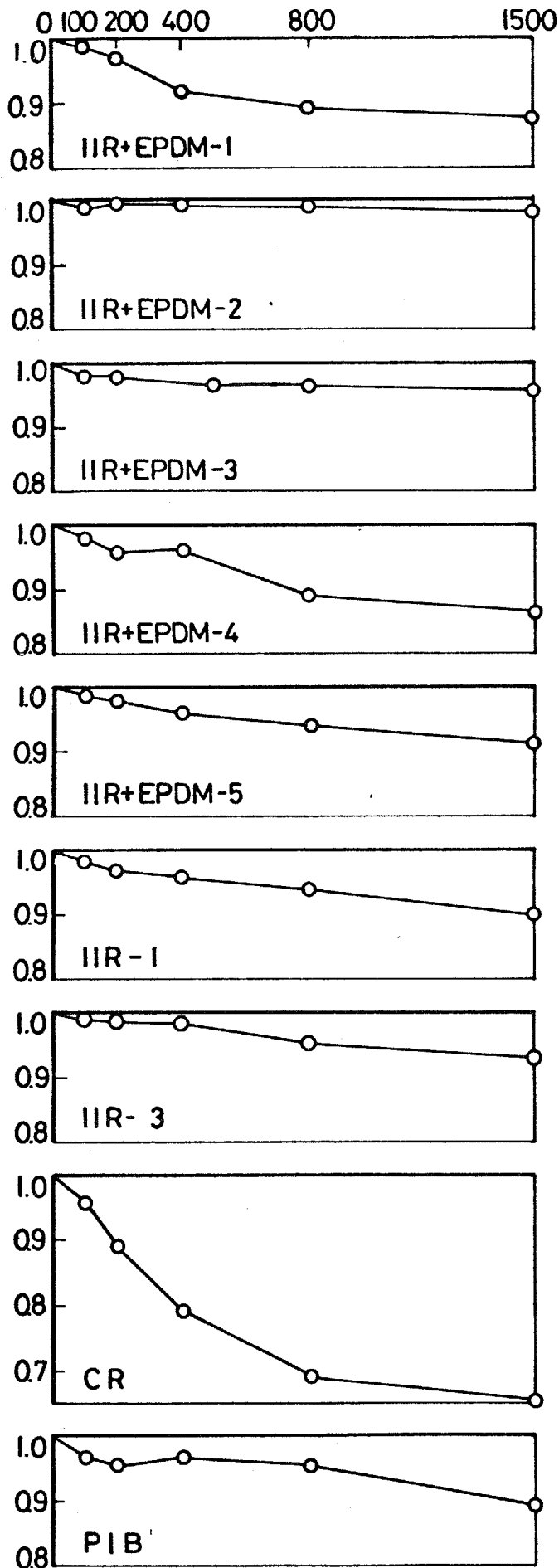


図-4.3 ウェザーメータ試験結果

#### 4.2.5 ウェザーメータ試験結果と熱劣化試験および屋外暴露試験結果の関係

##### (1) 熱劣化試験との関係

本実験の主要劣化因子は、空气中という場を前提とした熱・光・水分であり相互作用を持ちながら材料を変質劣化させる。特に試料温度が50°C前後と推定され熱単独の効果が予想されるため、ウェザーメータ試験における熱の影響について検討する。資料としてウェザーメータ試験1500時間の結果と第3章3.2.2における一定温度熱劣化試験中60°C、1500時間の結果を用いる。図-4.4にその比較を示す。白棒グラフがウェザーメータ試験結果、黒棒グラフが熱劣化試験結果である。熱劣化試験結果がウェザーメータ試験結果を上廻るのはIIR+EPDM-1,2, UT, UC, CR/CSMで、他の試料ではウェザーメータ試験の変化率の方が著しい。

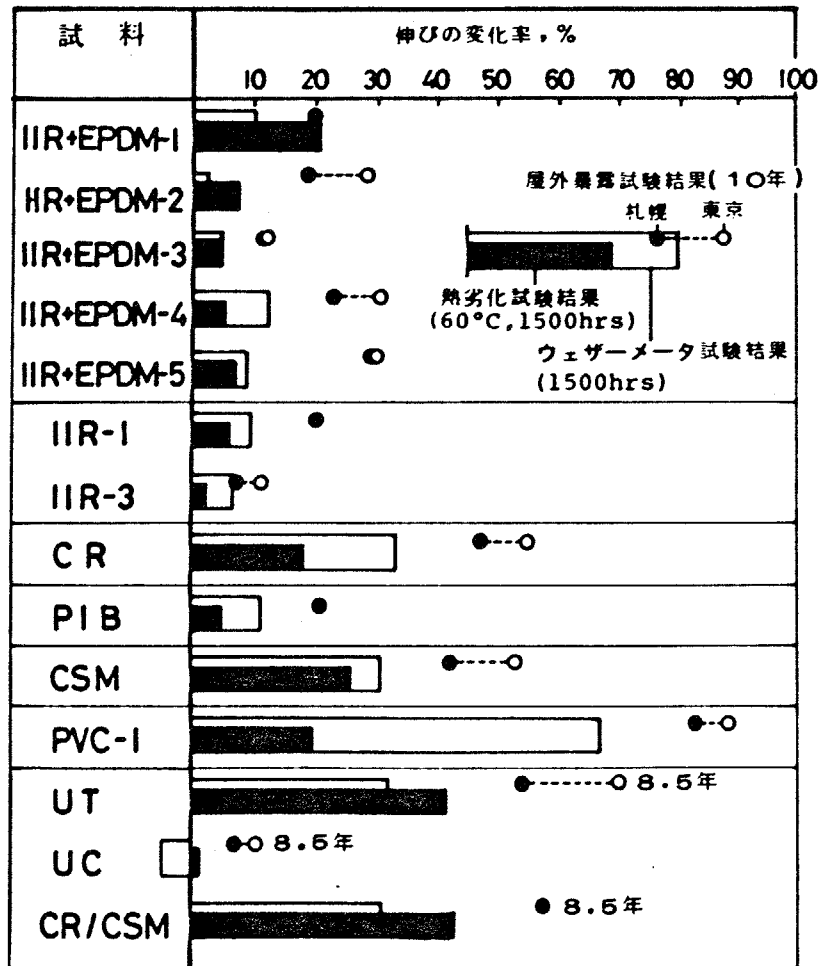


図-4.4 ウェザーメータ試験結果と熱劣化試験結果および屋外暴露10年後の結果の比較

表-4.1 に熱劣化試験を基準 (= 1) とした時のウェザーメータ試験結果を比で示す。IIR+EPDM-4, IIR-3, CR, PIB でウェザーメータ試験結果が熱劣化試験結果の 2 倍近くになっており、PVC-1 では 3 倍を越える。この変化の傾向を単に熱の影響のみという観点からとらえると、60°C 熱劣化試験の方がウェザーメータ試験 (推定試料温度約 50°C) より高温であるので、当然熱劣化試験結果の方がはるかに大きくなければならないはずである。しかしその反対の結果を示す試料が多いことは、熱の影響が大きいものの熱以外の要因、光、水分の効果も無視できないことを示すものと考えられる。

表-4.1 伸びについてのウェザーメータ試験1500 hrsによる変化率と熱劣化試験60°C, 1500hrsによる変化率の比 (熱劣化試験結果を1とした時の比で示す)

試料	ウェザーメータ試験 / 熱劣化試験 による変化率 / による変化率
IIR+EPDM-1	0.60
IIR+EPDM-2	0.75
IIR+EPDM-3	1.00
IIR+EPDM-4	2.40
IIR+EPDM-5	1.29
IIR-1	1.67
IIR-3	2.33
CR	1.89
PIB	2.20
CSM	1.19
PVC-1	3.35
UT	0.76
UC	*
CR/CSM	0.81

\* 比を計算できず

## (2) 屋外暴露試験との関係

比較のための資料として第1章の札幌と東京における10年間の屋外暴露試験結果を用いる。同じく図4.4に札幌の結果を黒丸、東京のを白丸で示す。変

質劣化の傾向についてはウェザーメータ試験結果と屋外暴露試験結果とは類似している。表-4.2に札幌における伸び率の変化を基準(=1)とした時のウェザーメータによる変化率を比で示す。ほとんどの試料がブラックパネル温度を約50°Cとしたウェザーメータ試験を1500時間行っても屋外暴露の3~8割程度しか変質劣化していないことがわかる。従ってこの運転条件で、しかも伸び能力を尺度とする範囲では、1500時間の試験時間は、長期間を対象とする性能判断という目的には不十分であり、さらに長時間の運転が必要と考えられる。

表-4.2 伸びについてのウェザーメータ試験1500 hrsによる変化率と札幌10年屋外暴露試験による変化率との比  
(屋外暴露試験結果を1とした時の比で示す)

試料	ウェザーメータ試験 / 札幌10年屋外暴露試験 による変化率 / による変化率
IIR+EPDM-1	0.64
IIR+EPDM-2	0.24
IIR+EPDM-3	0.43
IIR+EPDM-4	0.54
IIR+EPDM-5	0.32
IIR-1	0.47
IIR-3	0.78
CR	0.76
PIB	0.58
CSM	0.81
PVC-1	0.70
UT	0.66
UC	*
CR/CSM	0.56

\* 比を計算できず

#### 4.2.6 まとめ

以上の実験より次のことが明らかになった。

- (1) ウェザーメータ試験により防水用高分子材料は変質劣化し、一般に伸び能

力は低下する。定性的には、札幌・東京での屋外暴露試験結果とも類似する。しかし本研究の運転条件による1500時間の試験時間では、防水材料として必要な長期の耐候性評価の目的には充分とはいえない。

(2) 試験中の試料温度を推定し熱単独の影響について検討した結果、熱の影響がかなりあると考えられるが、光、散水の効果も大きく、塩化ビニル系PVC-1やゴム系材料の一部のもの IIR+EPDM-4, CR では特に顕著である。

しかし本研究で得られた結果の分析検討より、不十分と思われる点もいくつか見出された。これまで得た知見をもとに、今後の研究を進めてゆく方向について以下に述べる。

(3) 通常のウェザーメータ試験では、光・熱・水分がひとつの固定された条件で同時に作用しているため、要因個々の影響量を定量的に分析評価するのが困難である。従って防水用高分子材料の耐候性に大きな影響を与える要因ごとに検討してゆく必要がある。第2章、第3章で熱単独の効果について検討しているので、これに光の要因を加え、光と熱の2要因が存在する環境下での変質劣化を取扱う。

(4) 本実験では庫内温度40℃についてのみ実施したが、一般に光・熱同時作用時の変質劣化は、環境温度（直接にはこれに起因する試料温度）と密接な関係があるといわれており、単一の温度環境のみでは不十分であり、ある程度温度を変化させて検討する必要がある。

(5) 今回試験に供した試料は光の影響を受けにくいものが多かったが、光の影響を定量的に検討するためには、多少耐候性は低下するが、光の影響を受けやすいとされている透明な材料も含める必要がある。

### 第3節 光・熱劣化試験 [II] (光強度は一定で温度のみを変えた試験)

ここでは前節で得た知見をふまえ、作用因子を光と熱の2要因にしぼり、それらの影響について検討する。光の影響はその時の材料温度と密接な関係があるため、光強度は一定であるが、庫内温度を数段階変えて試験を行い、光と熱の交互作用を明確にすることを目的とする。

#### 4.3.1 試料

試料は第2章の表-2.3に示したもののうちブチル EPDM ゴム系2種 IIR+EPDM c-30%, IIR+EPDM c-3%, EPDM ゴム EPDM, ポリウレタンゴム系2種 U黒色 U灰色, 軟質ポリ塩化ビニル系2種 PVC透明, PVC黒色, ポリエチレン系 PE に光の影響を特に著しく受けることが知られているポリプロピレン系 PP を加えた合計9種である。ポリエチレンとポリプロピレン以外は本研究のために試作したものである。

#### 4.3.2 試験の概要

試料は110mm×140mmの正方形であり引張試験用試験片を4本採取することが可能である。試験機はスガ試験機社製 WE-6X 特殊型ウェザーメータであり、庫内温度を0°Cから100°Cの範囲で変えることができる。本装置の光源はキセノンランプであり、紫外域から可視域ににわたり太陽光線の分光分布に近似しているといわれるが、赤外域に大きなエネルギーを持つため試料温度をかなり上昇させる。本光源は前試験装置のようなカーボン交換作業が不要で、連続運転が可能という長所を持つが、ランプ自身の経時的減衰による光エネルギーの低下、フィルターの劣化および冷却水による汚染等の欠陥をもつ。本装置における光源から試料面までの距離は33.5cmであり、試料は上端のみを固定し、その他は無拘束状態である。またラックは自動回転式ではないが、暴露条件均等化のため定期的に回転移動させた。

試験は庫内温度6°C、66°C、85°Cの3段階で行った。これは光の影響を特に受

けやすい透明材料の温度がほぼ 20°C、80°C、100°C 程度となることを意図した温度である。試験時間は、試料温度の高い程光劣化が著しく進行することを考慮し、表-4.3 に示す試験計画とした。

表-4.3 試験計画

庫内温度, °C	試験時間, hrs							
	25	50	100	200	400	600	800	1000
6				○		○		○
66		○	○	○	○		○	
85	○	○	○	○	○			

○ 試験実施

試料温度は熱電対を各試料に埋めこみ測定した。なお試験中キセノンランプ減衰にともなう試料温度の低下はたえず電圧調整によって修正したが、分光分布の経時変化は追跡が不可能であったため特に修正はしていない。

#### 4.3.3 試験結果

試験中の試料温度を表-4.4 に示す。当然のことながらゴムシートで代表される不透明黒色材料の温度は高く、透明材料の温度は低い。

表-4.4 各庫内温度時の試料温度

試料	庫内温度 °C		
	6	66	85
EPDM	33°C	91°C	110°C
IIR+EPDM, C-30%	33	91	110
IIR+EPDM, C-3%	33	91	110
PVC(黒色)	33	92	112
PVC(透明)	23	78	99
U(黒色)	34	94	113
U(灰色)	28	87	105
PE	12	74	95
PP	17	78	97

試験結果を図－4.5に示す。図中黒丸が今回行った光・熱劣化試験結果であり、添字は試験中の試料温度を示す。試験時間の経過とともに変質劣化は進行する。またその時の試料温度とも密接な関係があり、同じ光エネルギーが照射されていても試料温度の上昇にともない変質劣化は著しく促進される。

#### 4.3.4 結果の検討

光・熱劣化試験においても試料によっては熱単独の効果の大きいもののあることが予想されるため、その比較のため60℃から120℃までの熱劣化試験結果を同じく図－4.5中に白丸で示す。その中で第3章3節で熱単独による変質劣化に関する計算式が得られている試料 EPDM, IIR+EPDMc-30% , IIR+EPDMc-3% , PVC透明 については、光・熱劣化試験の実測試料温度を用いて、仮に熱だけが作用した場合予想される変質劣化を計算し、破線で示した。黒色ゴム系材料 EPDM, IIR+EPDMc-30% , IIR+EPDMc-3% では、光・熱劣化試験結果と熱劣化試験結果とが試料温度の順序にならんでおり、熱単独の影響がかなり大きいと考えられる。

さらに詳細に検討するために、熱単独で変質劣化するとして得た計算結果と比較する。光・熱劣化試験における変化量を基準(=1)とし、その時の計算による変化量との比を各試験工程最終時について求め、表－4.5に示す。試料温度110℃の場合は、比が0.97から1.01とほとんど1に近く、計算値と測定値とが一致している。このことは試料温度110℃の光・熱劣化の場合、熱の効果が卓越して作用しているとみなして良いことを示している。しかし試料温度が低下するに従い、例えば91℃では比が0.85から0.91となりその割合が低下する。特に最も低い33℃の場合では(測定値が破壊試験によるため多少ばらついており、変化率の小さい範囲で比を計算するのは誤差が拡大されるおそれがあり好ましくないが、一応一律に計算した)約0.2~0.3位にまで低下する。

伸び率の変化（初期値を1とした時の比で示す）

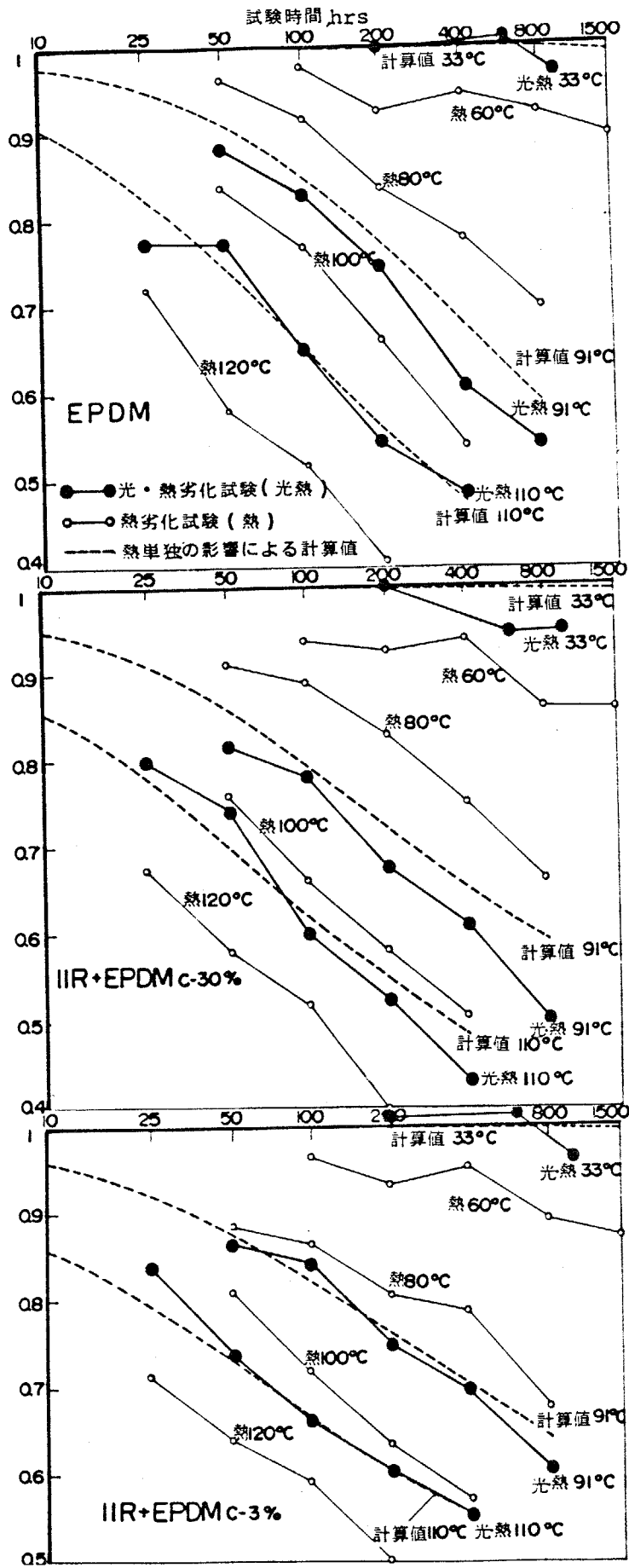


図-4.5(1) 光・熱劣化試験結果、および熱劣化試験との比較

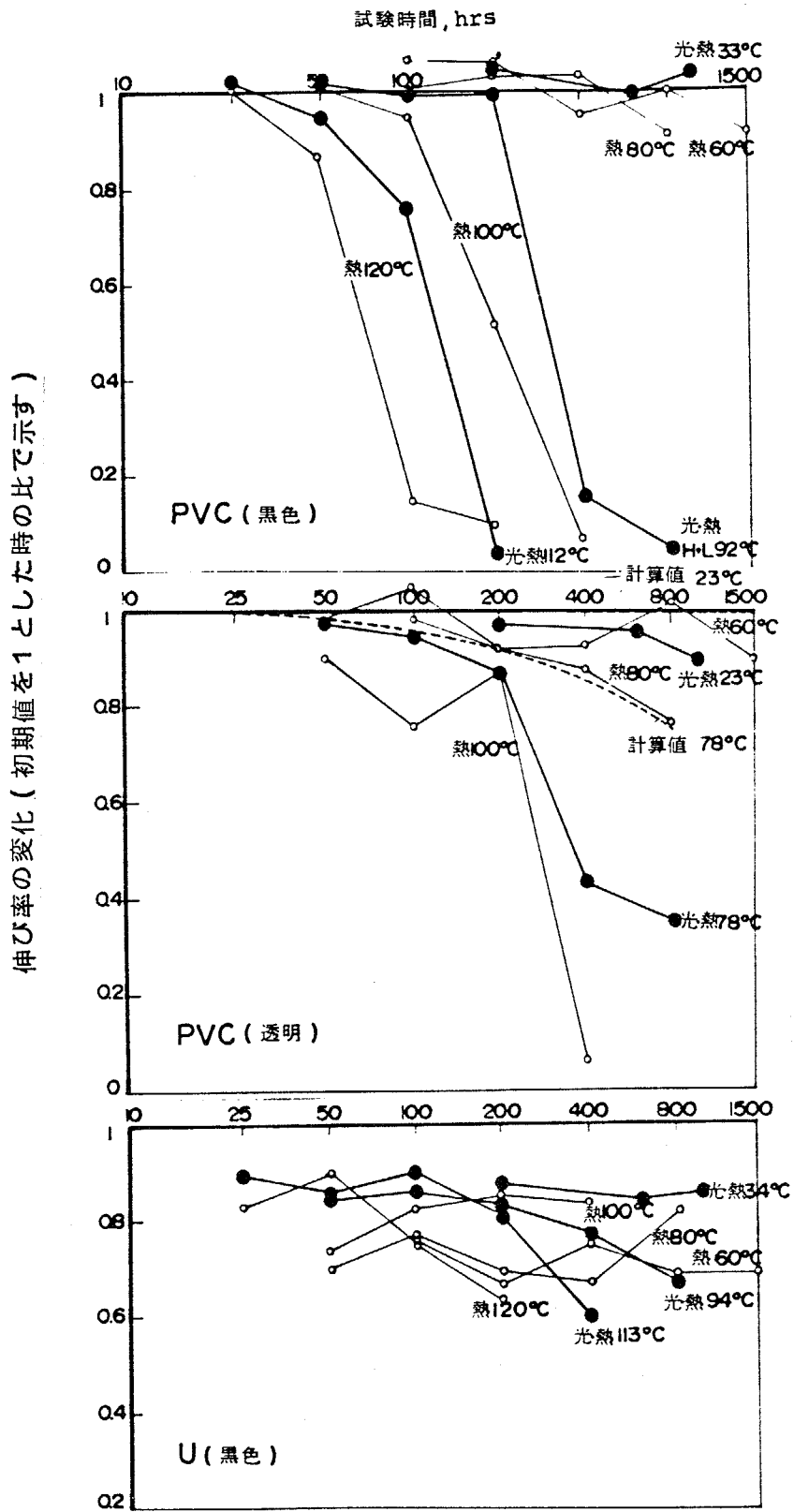


図-4.5(2) 光・熱劣化試験結果、および熱劣化試験との比較

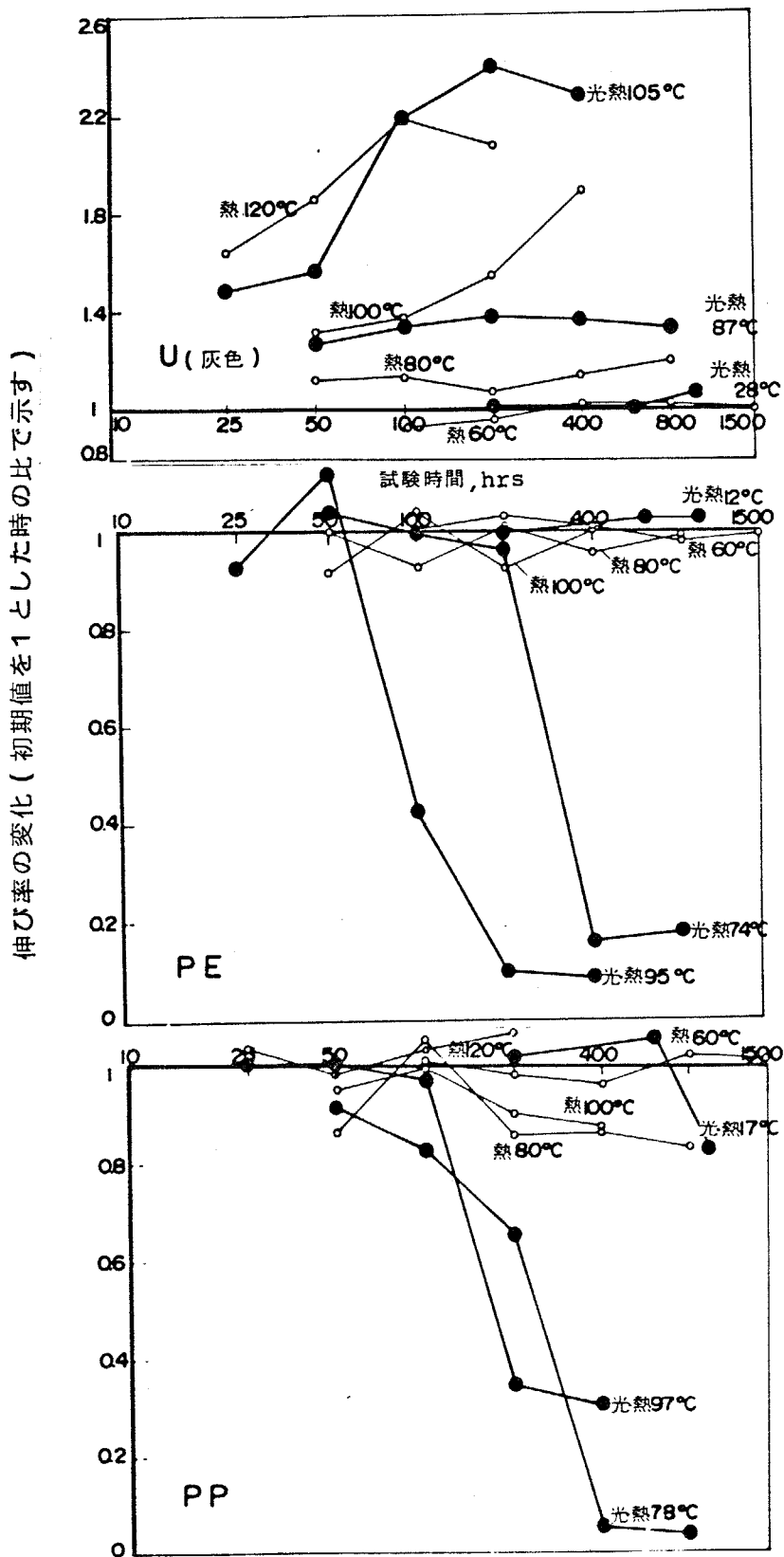


図-4.5(3) 光・熱劣化試験結果、および熱劣化試験との比較

表一４．５ 光・熱劣化試験における熱単独の影響の占める割合  
(光・熱劣化試験結果を1とした時の比で示す)

試料	熱単独による変化量の計算値 / 光・熱劣化試験による測定値		
EPDM	1.01 (110°Cの時)	0.90 (91°Cの時)	0.33 (33°Cの時)
IIR+EPDM, C-30%	0.97 (110°Cの時)	0.85 (91°Cの時)	0.20 (33°Cの時)
IIR+EPDM, C-3%	1.00 (110°Cの時)	0.91 (91°Cの時)	0.29 (33°Cの時)
PVC 透明	*	0.30 (78°Cの時)	0.01 (23°Cの時)

\* 高温での測定値が得られていないため計算できず

これらの事実は試料温度の低下に伴い熱単独の影響が小さくなり、相対的に光の影響が顕著になるためと考えられる。前節の実験で、熱以外の影響が大と判断される試料があったのは、試料温度を比較的低く押えたためである。さらに第3章屋外暴露における熱の影響の定量的評価で、変質劣化要因中熱のみとして得た計算値が、試料温度が最も高くなる断熱材上暴露試験の測定値とほぼ一致したが、それ程温度が上昇しない金网上的の試料の場合には計算値の方が小さかったという事実とも符合する。

ウレタンゴム試料中、タールウレタン系U黒色では測定値がばらついており、明確な判断は下せない。いわゆるカラーウレタン系U灰色では他の試料とは異り試験時間の経過とともに伸び能力は増加する傾向を示す。しかし、この場合も光・熱劣化試験と熱劣化試験結果とは試験中の試料温度の順となっており、やはり熱の影響が大きいと考えられる。

ポリ塩化ビニル系では黒色の試料PVC黒色が上記と同様の理由により熱の影響が大きいと考えられる。一方透明試料 PVC 透明 では試料温度78°Cで0.30、23°Cでは0.01となり熱単独の影響より光が存在したための影響が大きくなる。このことは先の屋外暴露試験でも熱単独の作用として得た計算値より測定値の方がはるかに大きく、同様の結論が得られていることとも一致する。

ポリエチレン系 PE では熱単独の試験では伸び能力がほとんど変化しない。

ただし120°C 熱劣化試験では熔融。しかし光・熱劣化試験では著しく変質劣化し光の影響が大きい。さらに注目すべきことは試験時の試料温度効果が顕著であり、試料温度の低い12°Cでは変質劣化がほとんど進行しないのに対し、温度が高くなると急速に進行する。ポリプロピレン系PPについてもほぼ同様の結論が得られた。

#### 4.3.5 まとめ

本試験より以下の点が明らかになった。

(1) ここで取扱った不透明な材料では光が内部まで到達しないため、光より熱の影響が大きくなる。特に材料が高温の場合には熱の影響が卓越する。しかし低温になると熱単独の効果が低下し、相対的に光の影響が顕著になる。

(2) 光の透過する材料ではその影響が非常に大きく、材料を著しく変質劣化させる。またその効果は光を受けている時の材料の温度と密接な関係があり、温度が低い場合にはそれ程変質劣化しないが、温度の上昇とともに著しく進行する。

また本試験でも光・熱による変質劣化を定量的に扱うにはまだ不備な点が見出されるが、以下にそれらの点について述べる。

(3) 本試験では光のエネルギーを直接測定していない。従って厳密な意味での光の影響の定量的評価は、この段階ではまだ行うことができない。光の影響は光エネルギーの強さも考慮すべき重要な要因のひとつと考えられ、異なる光エネルギー強度下で試験を行う必要がある。

(4) 光源としてキセノンランプを使用した。経時的減衰があるため試験の再現性に問題が残る。

#### 第4節 光・熱劣化試験 [III] (光強度・温度の両方を変えた試験)

前節までで材料の変質劣化に対して、光と熱とは大きな影響を与え、しかも両者は密接な関係を持ち、同じ強度の光が照射されている場合でもその時の試料温度により変質劣化の程度には大きな差異を生ずる等の結論を得た。しかし光エネルギー強度を直接測定していないこと、さらに光の影響を評価するためには、光エネルギー強度を変数となし得るようにその水準を変化させて行う必要があるが、使用した市販の試験機ではその様な運転が不可能である等の理由により定量的評価はできなかつた。

上記の点を考慮し、試料の受ける光の強さを変化させ、かつ試験温度も同時に変えることの可能な光・熱劣化試験機を試作した。本節ではこの試験機を用い、いくつかの条件で試験を行い、光・熱の影響の定量的評価を試みる。なお光は通常、紫外部(280nm~400nm)、可視部(400nm~700nm)、赤外部(700nm~1200nm)に分けられるが<sup>50)</sup>、高分子材料を変質劣化させるのは一般に波長の短い紫外部であるといわれており、ここでは紫外線を中心に議論を進める。

##### 4.4.1 試料

本試験では前節までの結果を参考にし、比較的光の影響が大きいと考えらる透明な材料を中心に用意した。同一配合であるが厚さの異なる2種類の軟質ポリ塩化ビニルPVC-400, PVC-100と略記、軟質アクリル樹脂AC、ポリエチレンPE、ポリプロピレンPPであり、いずれもシート、フィルム状で特に耐候性向上のための配慮はなされていないが、現在市販の各防水材料の基本的配合のものである。さらに比較のため光の影響が小さいと考えられる不透明黒色ブチルEPDMゴム系シートIIR+EPDMも加えた。試料は主として本研究のために試作したものであるが、ポリエチレンとポリプロピレンについては、配合がそれ程複雑でないため市販品を用いた。表-4.6に試料の基本的性質を示す。

表-4.6 試料

材質	試料記号	色	厚さ (mm)	引張強さ (%)	引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	300%伸び時 の引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )
可塑化ポリ塩化 ビニル樹脂	PVC-400	透明	0.40-0.46	328	249	114
	PVC-100	透明	0.08-0.09	296	239	114
アクリルゴム	AC	透明	0.90-0.93	631	37	6
ポリエチレン	PE	透明	0.55	577	211	110
ポリプロピレン	PP	透明	0.06	58	3033	-
ブチルEPDMゴム	IIR+EPDM	黒	0.86	597	69	14

#### 4.2.2 光・熱劣化試験装置

光・熱劣化試験装置の断面略図を図-4.6に示す。光源は波長分布が太陽光線と比較的近似しているといわれ、カーボン交換の作業を要するが、キセノンランプのようにランプ減衰の心配のないサンシャインウェザーメータ（スガ試験機社製）のアークランプを利用した。光源の周囲には試料ラックを設置してある。これは1回転（約2分）ごとに測定用コードがまきつかぬ様、正逆転するようになっているため、試験中紫外線量、試料温度の連続測定が可能である。

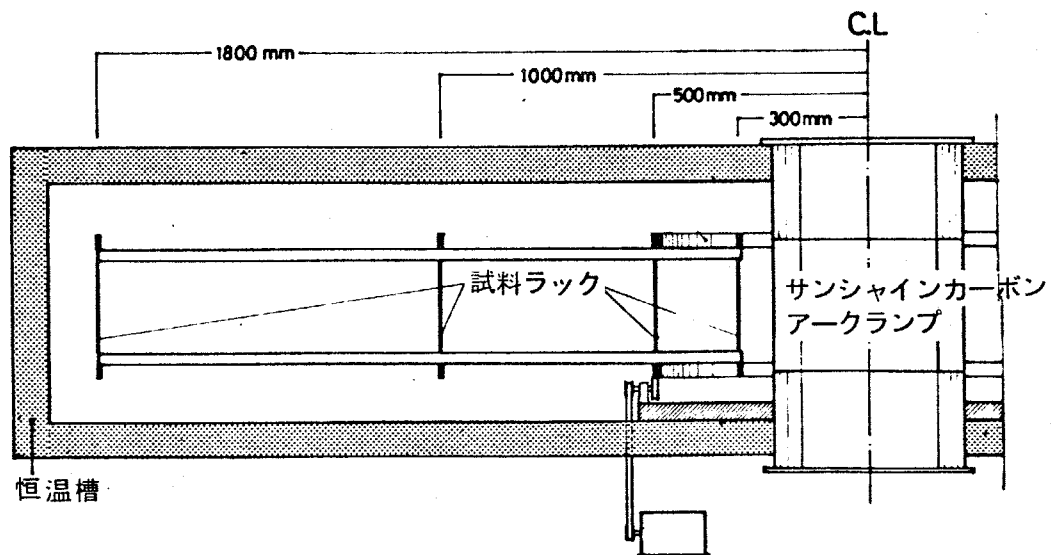


図-4.6 光・熱劣化試験装置断面

ラックの部分は恒温槽で包みこまれており、その上面にはダクトが配され、所定温度の空気をたえず吹き出し、槽内の空気温度は $5 \sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲で一定に保たれる。試料の受ける光エネルギーを変える方法として、光源からの距離を変える方式を採用した。この方式は光エネルギー強度を小さくするためには、試料ラックを大きくしなければならず、試験装置が大きくなるという欠点を持つが、たえず同一の波長分布をもつ光で、その強度だけを変え得るという利点をもつ。試料ホルダーは光源の中心から30、50、100、180 cmの位置に取付けられる様になっている。なお本試験に使用したサンシャインカーボンアークランプは4対掛のものであり、その中の一对が順次アークを発する方式となっているため、厳密には光源が移動する。従ってここでは4対のカーボンの中心を便宜的に光源の中心とすることにした。各位置における紫外線エネルギーの実測値を図-4.7に示す。

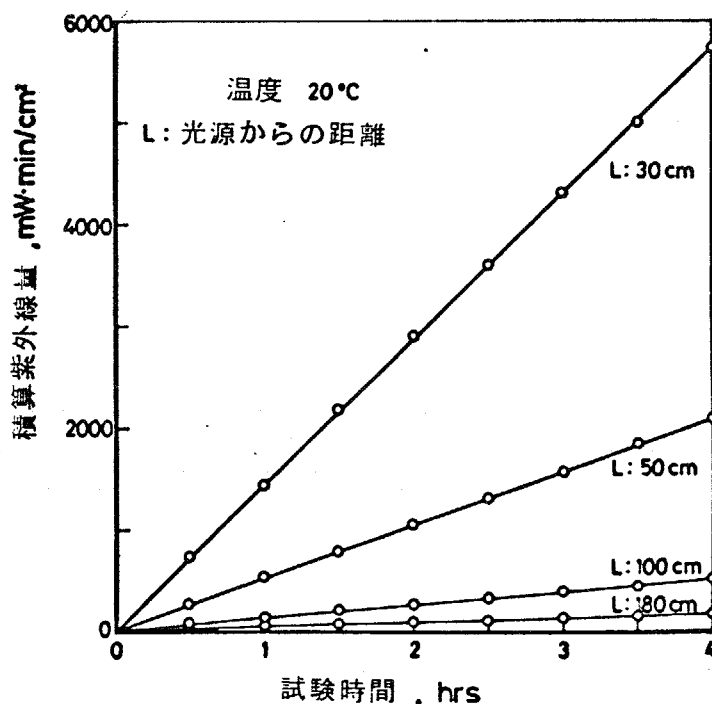


図-4.7 各距離における紫外線量

測定にはスガ試験機社製積算照度計 PE-11 ( $300 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ )を使用した。積算紫外線量は暴露時間の経過とともに直線的に増加しており、紫外線の

時間的むらは、極めて小さいと考えられる。また光源に近づくに従ってその強度は大きくなり、光源からの距離の2乗に対しほぼ反比例の関係にある。

#### 4.4.3 試験の概要

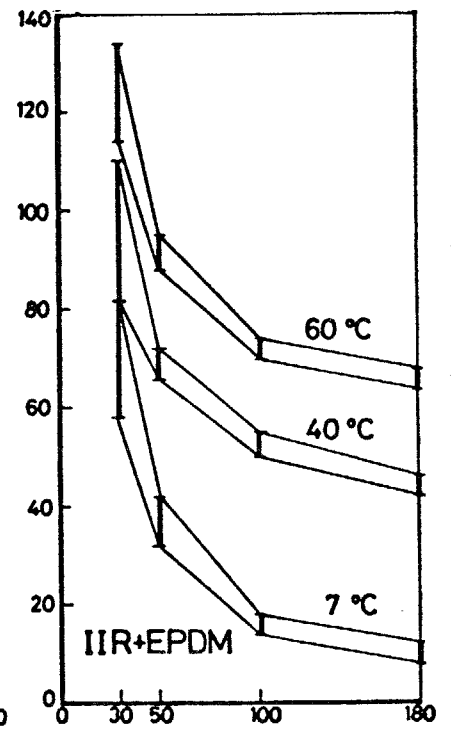
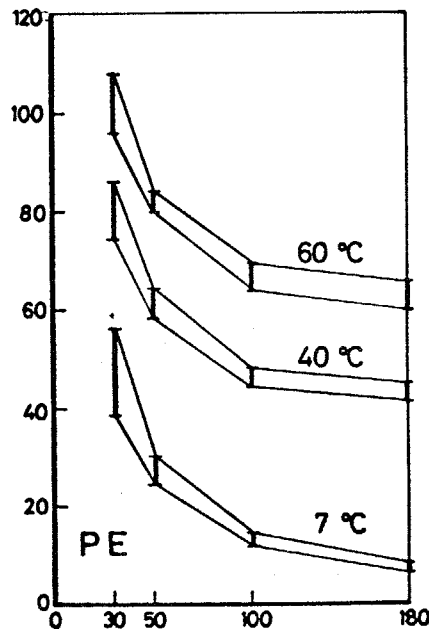
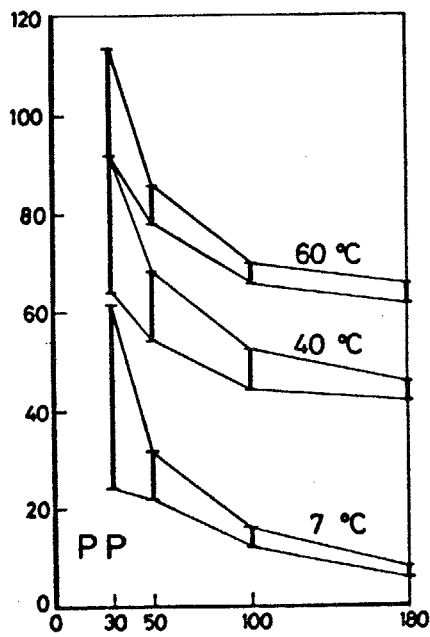
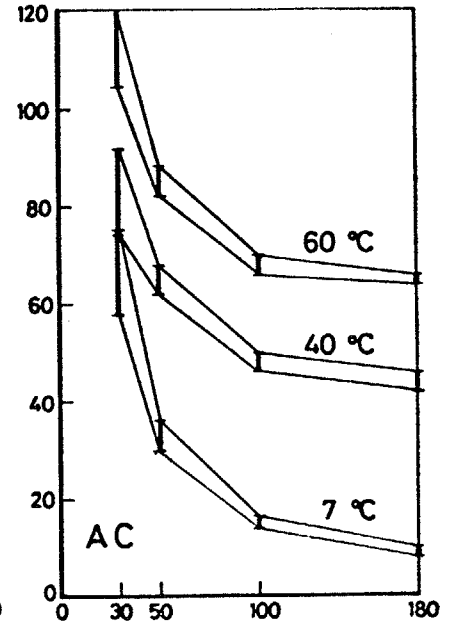
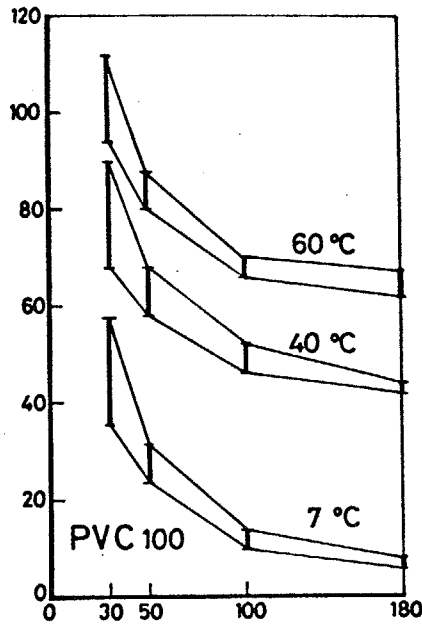
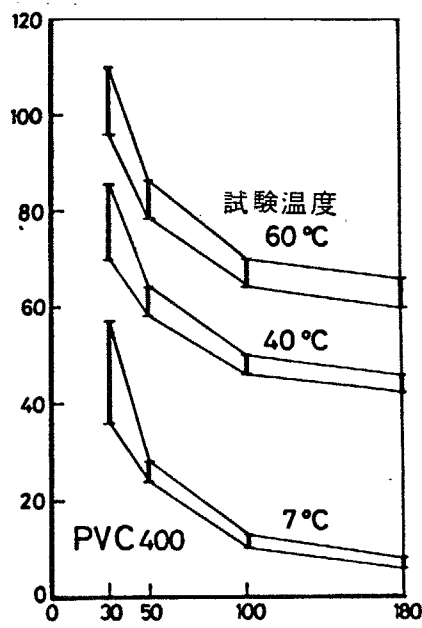
試料は110mm×110mmの長方形であり、上端のみを試料ホルダーに取付けその他は無拘束状態である。なお試料の裏面に照射される槽内周壁からの反射紫外線量を測定したところ、光源からの距離により差はあるが、直達紫外線量に対し最大15%程度の反射光が観測された。これは本研究の目的に対して無視できない量であると考えられ、試料ホルダーには試料背後10mmの位置に不透明黒色シートを設け、裏面よりの反射光を除去している。これらのホルダーを光源から30、50、100、180cmの位置のラックに取付けた。試料の一部には温度測定用の0.1mmの銅-コンスタントンの熱電対を埋め込み、試験中の試料温度を測定した。試験の状況を写真-4.2に示す。



写真-4.2 試験の状況

試験は前節までの結果を考慮し、槽内温度7°C、40°C、60°Cの3段階について実施した。各温度時における実測試料温度を図-4.8に示す。当然のことながら、試料温度は光源に近づく程輻射の影響を受け高くなっている。また試料温度はたえず変動しており、しかも光源に近づく程変動幅は大きくなる。図-4.8には最大値から最小値までの幅を持った温度で示してある。この温度変

試料温度, °C



光源からの距離, cm

図-4.8 各試験温度時の実測試料温度

動はカーボン4対掛であるため、アークを発しているカーボンがラックの回転中心からずれていること、また燃え方が必ずしも一定でないことに起因していると考えられる。さらに試料の色による温度差も顕著であり、不透明黒色ブチルEPDMゴムシートは、透明試料に比して著しく試料温度が高い。

試料が光源に近い程、照射される紫外線強度が大きく、試料温度も上昇し、材料の変質劣化は著しく促進されるため試験時間を短く、試料が光源から遠ざかるに従って長時間になる様に計画した。試験計画を表-4.7に示す。最大試験時間は槽内温度が7°C、40°Cの場合1500時間、60°Cの場合800時間とした。なお試料ごとに変質劣化には差があるため、適時試料採取時間を調整した。試験開始後、所定の時間ごとに試料をホルダーから取はずし、20°Cの室に24時間以上放置後、引張試験（ダンベル状3号形試験片使用、引張速度は100mm/分）を行った。

表-4.7 試験計画

試験温度	光源からの距離	試験時間 ,hrs								
		6	12.5	25	50	100	200	400	800	1500
7°C	30cm			○	○	○	○	○	○	○
	50			○	○	○	○	○	○	○
	100				○	○	○	○	○	○
	180				○	○	○	○	○	○
40	30cm		○	○	○	○	○	○		
	50			○	○	○	○	○	○	
	100					○	○	○	○	○
	180					○	○	○	○	○
60	30cm	○	○	○	○	○	○	○		
	50		○	○	○	○	○	○		
	100			○	○	○	○	○	○	
	180				○	○	○	○	○	○

○ 試験実施

#### 4.4.4 試験結果

試験結果を、後の検討で得られた計算式による結果とともに図-4.9に示す。

試験時間, hrs

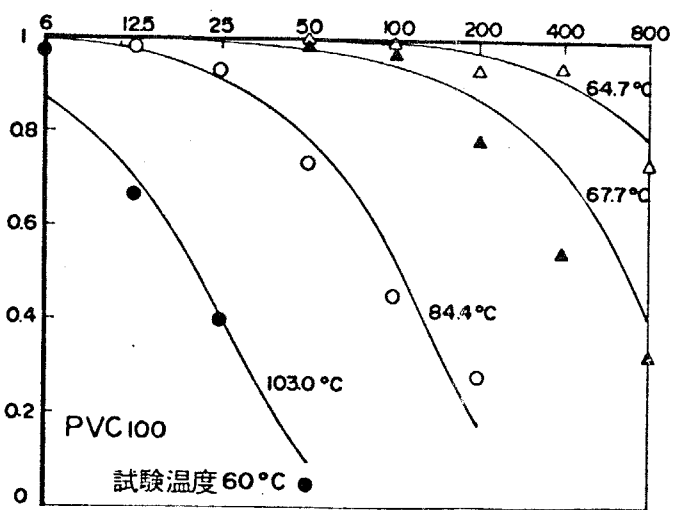
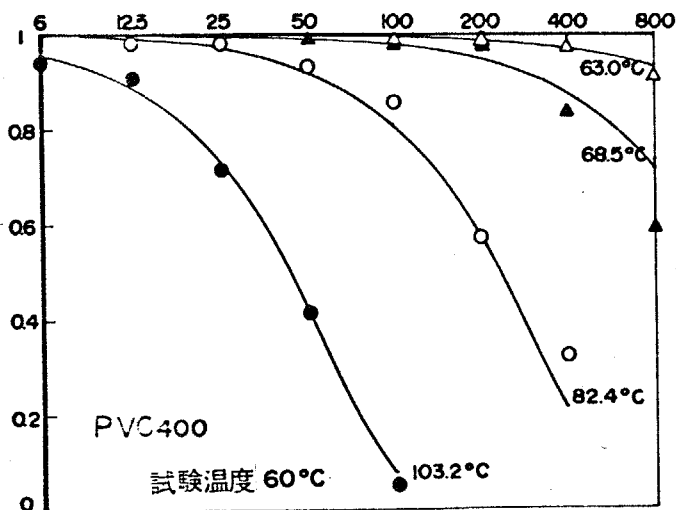
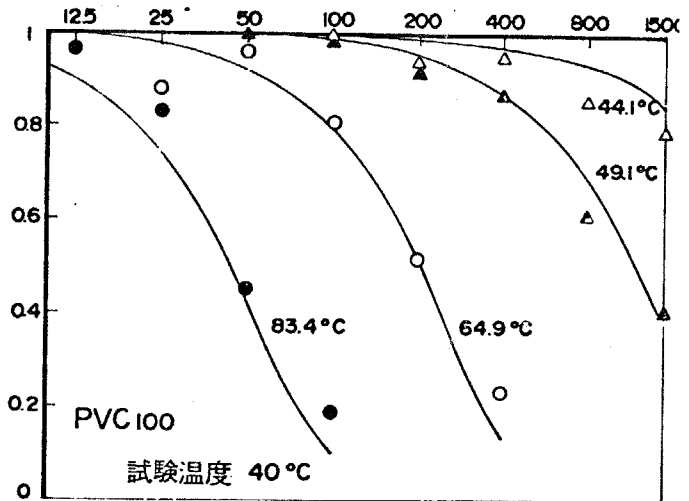
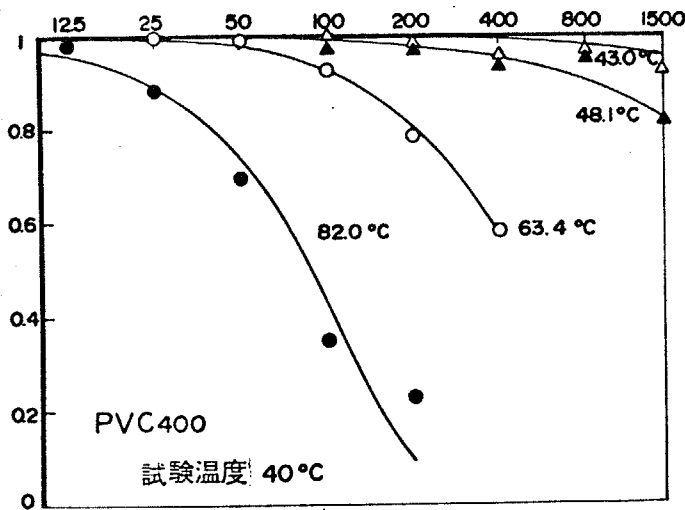
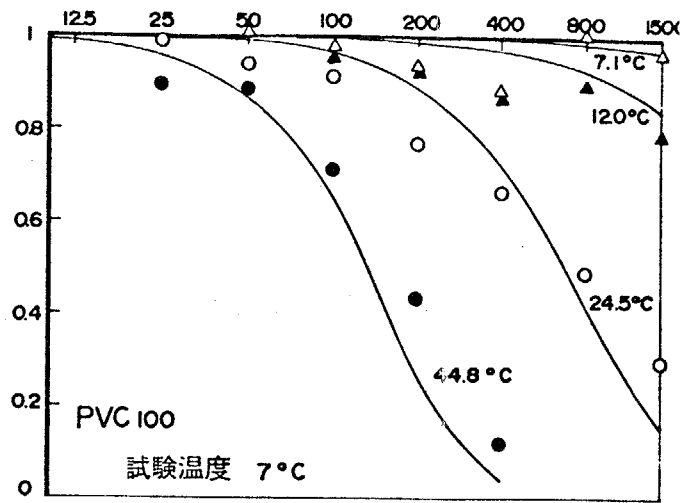
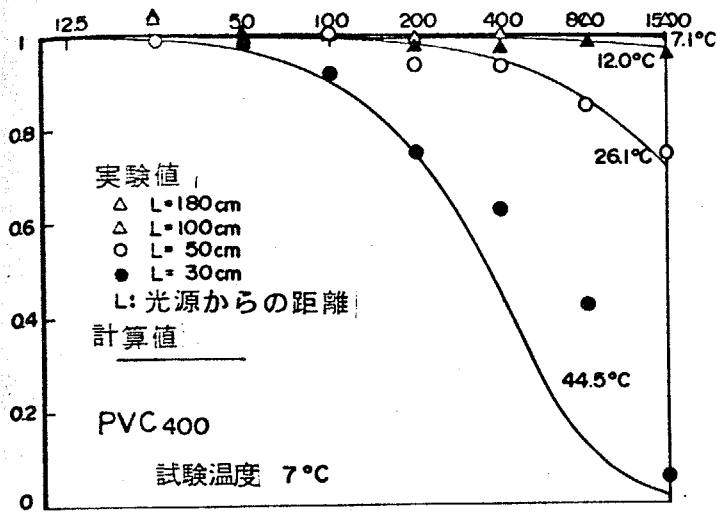


図-4.9 (1) 試験結果と計算値

試験時間, hrs

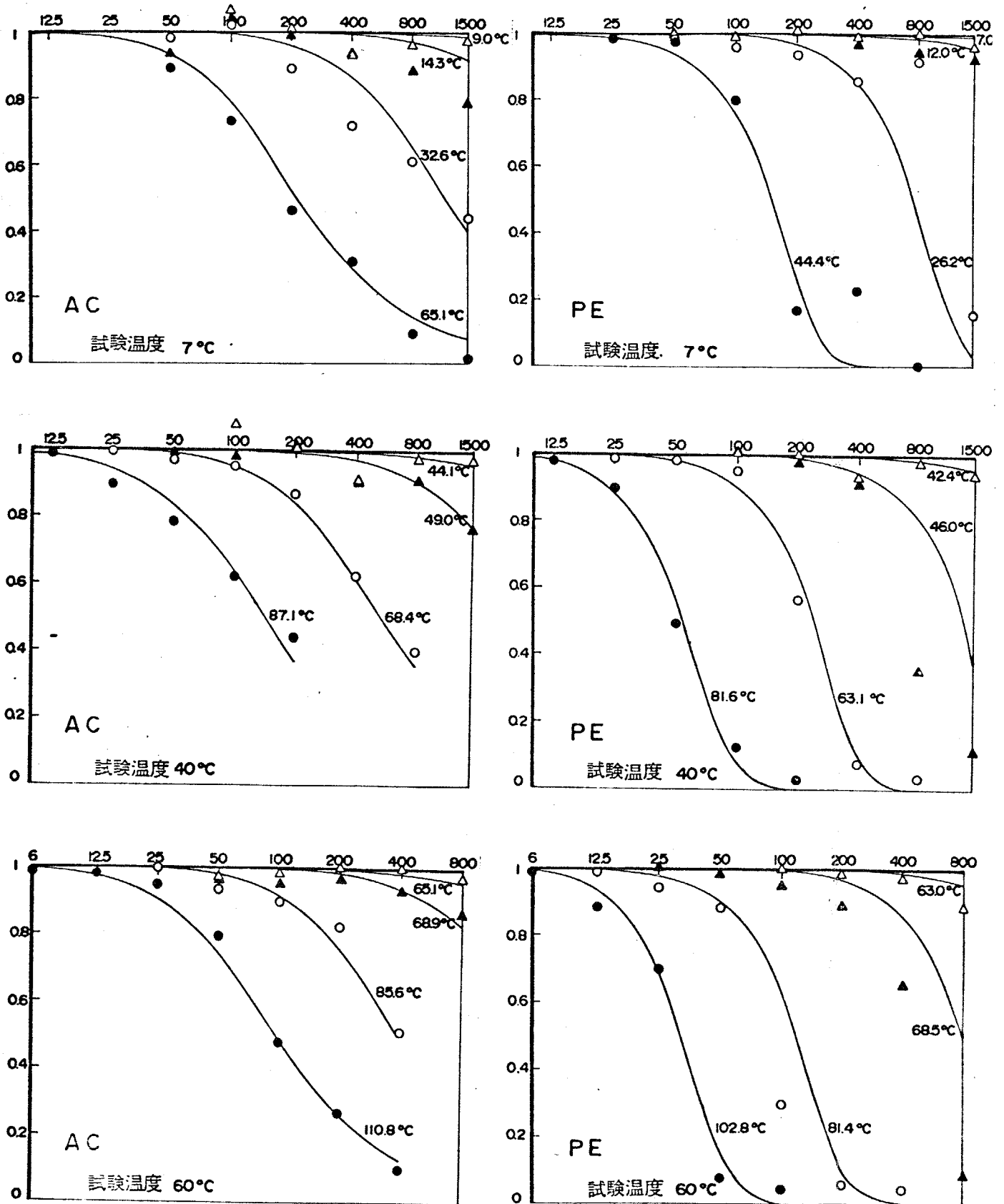


図-4.9 (2) 試験結果と計算値

試験時間, hrs

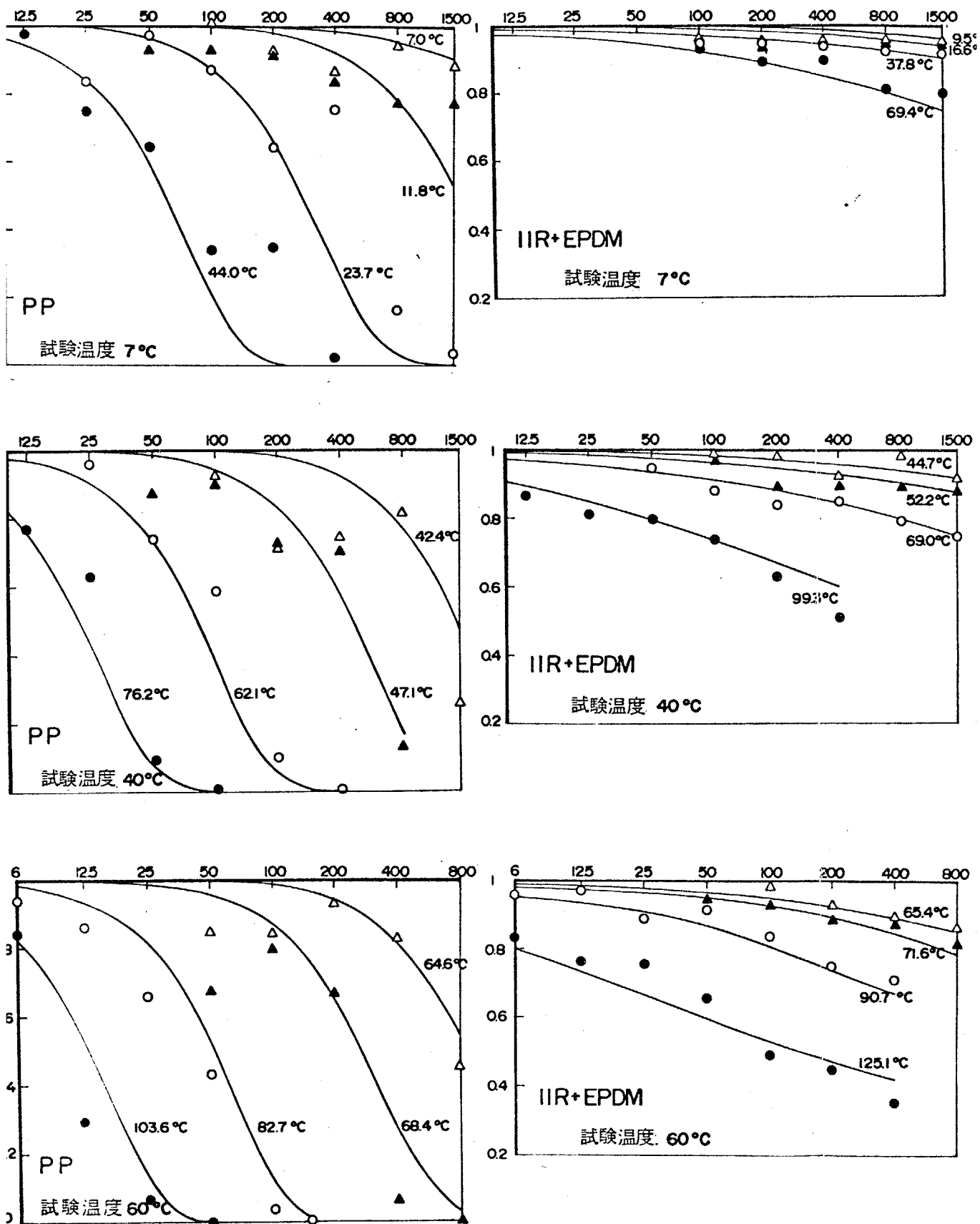


図-4.9 (3) 試験結果と計算値

図中温度は各位置における試験中の試料の平均温度である。すべての試料が光源に近づく程変質劣化は著しく、遠ざかるに従って小さくなっている。これは光源に近づくに従い紫外線強度が大きく、かつ試料温度も上昇するためである。また試験温度の影響も顕著であり、光源から等距離に暴露されている試料（すなわち受ける紫外線量は同じと考えられる）でも試験温度の上昇にともない、試料自身の温度も上昇し、変質劣化は促進される。さらに本試験では厚さの影響を検討する目的で、同一配合ではあるが厚さの異なる可塑化ポリ塩化ビニルを試料としているが、明らかに薄い方が厚い試料に比して、変質劣化が著しい傾向を示している。

#### 4.4.5 光・熱同時作用時の変質劣化の定量的評価

##### (1) 光・熱同時作用時の変質のモデル化

光は材料の表面から内部へと進入するが、その影響は表層に近い程強く、材料内部に入るに従って低下する。防水用高分子材料についても同様であり、その影響は材料表面で著しく裏面では小さくなっているものと考えられる。それゆえ材料の表面近くでは光化学反応が卓越するが、裏面では光劣化が小さくなり、むしろ輻射による材料の温度上昇に起因する単純な熱劣化の占める割合が増加すると考えられる。特に不透明材料では光の影響がごく表層部のみにとどまり、内部ではその影響が小さい。この事は前節で黒色ゴムシートの変質劣化が、見かけ上熱劣化試験結果と近い値であったことより推察される。

以上のことをふまえ、実際の材料内部では明確に分けることはできないが、全体としては熱による変質劣化および光が附加されたことによる光・熱劣化の両者の和であるとモデル化して考えることにする。\*-5

現実の変質劣化の尺度として、引張試験による力学的性質等がしばしば利用

---

\*-5 この考え方は村上謙吉氏が、加硫ゴムの劣化の化学レオロジー的研究<sup>51)</sup>で取あつかっている方法を拡張採用したものである。

されるが、明らかに厚さ方向に変質劣化は差を生じているにも拘らず、そのまま試験を行い評価するのが通例であり、このようなモデル化の考えをあてはめて良いと考えられる。

(2) 熱単独による変質劣化

熱単独による変質劣化は第3章で示したように次式であらわすことができる。

$$n=1 \quad \text{の場合} \quad \ln \frac{y_0}{y_h} = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t \quad \text{---(1)}$$

$$n \neq 1 \quad \text{の場合} \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y_h^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t \quad \text{---(2)}$$

ここに  $y_h$ : 熱劣化による物理量の変化  
 $y_0$ : 初期値  
 $A, B_h$ : 熱劣化試験より決定される材料定数  
 $T$ : 絶対温度 [K]  
 $t$ : 時間 [hrs]

ここでも 60°C、80°C、100°C、120°C の熱劣化試験を実施し、各材料定数を求め、熱単独下での変質劣化を表す式を求め表-4.8に示した。

表-4.8 熱単独による変質劣化を表す式

試料	熱による変質劣化を表す式
PVC 400	$\ln \frac{y_0}{y_h} = 4.64 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{11796}{T}\right) t$
PVC 100	$\ln \frac{y_0}{y_h} = 1.51 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{16453}{T}\right) t$
AC	$\frac{1}{2} \left( \frac{1}{y_h^2} - \frac{1}{y_0^2} \right) = 3.87 \times 10^4 \exp\left(-\frac{7021}{T}\right) t$
PE	*
PP	*
IIR+EPDM	$\frac{1}{6} \left( \frac{1}{y_h^6} - \frac{1}{y_0^6} \right) = 2.45 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{12418}{T}\right) t$

\*熱劣化試験ではほとんど変化しないため変質劣化これらの式は得られなかった

この中でポリエチレンは120°Cの試験では熔融したが、それ以下の温度ではほとんど変化を示さず、またポリプロピレンも同様に120°Cまでの範囲では変化が非常に小さかったため、熱単独による変質劣化を表す式は得られていない。

### (3) 光・熱同時作用時の変質劣化

この場合は熱単独と、それに光が附加されたことによる影響の和と考え、次式を仮定する。

$$n \neq 1 \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = f_h + f_{l \cdot h} \quad (3)$$

$$n = 1 \quad \ln \frac{y_0}{y} = f_h + f_{l \cdot h} \quad (4)$$

ここに  $y$  : 光・熱同時劣化による物理量の変化  
 $y_0$  : 物理量の初期値  
 $f_h$  : 熱劣化に関する関数  $\left[ A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t \right]$   
 $f_{l \cdot h}$  : 光劣化に関する関数 (これから求める関数)

右辺第1項が熱単独による影響を示し、第2項が光による(熱との交互作用も含む)変化劣化を示す。なお見かけの反応次数は熱劣化と光劣化とでは当然異なる可能性があるが、同じと仮定する方がその後の取扱いが容易となるため、一応同一のものとして検討する。

従って光が加ったため増加したとみなしうる変質は、光・熱同時劣化から熱単独の劣化を除いた値、すなわち次式で表すことができる。

$$n \neq 1 \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y^{n-1}} - \frac{1}{y_h^{n-1}} \right) = f_{l \cdot h} \quad (5)$$

$$n = 1 \quad \ln \frac{y_h}{y} = f_{l \cdot h} \quad (6)$$

これを試験温度40°Cの場合について計算し、照射された紫外線量との関係を示したものが、図-4.10である。

この関係はほぼ次式で近似させることができる。

$$f_{l \cdot h} = C(I \cdot t)^a \quad (7)$$

ここに

$C, a$ : 材料定数  
 $I$ : 紫外線の強さ  $[mW \cdot cm^{-2}]$   
 $t$ : 時間  $[hrs]$

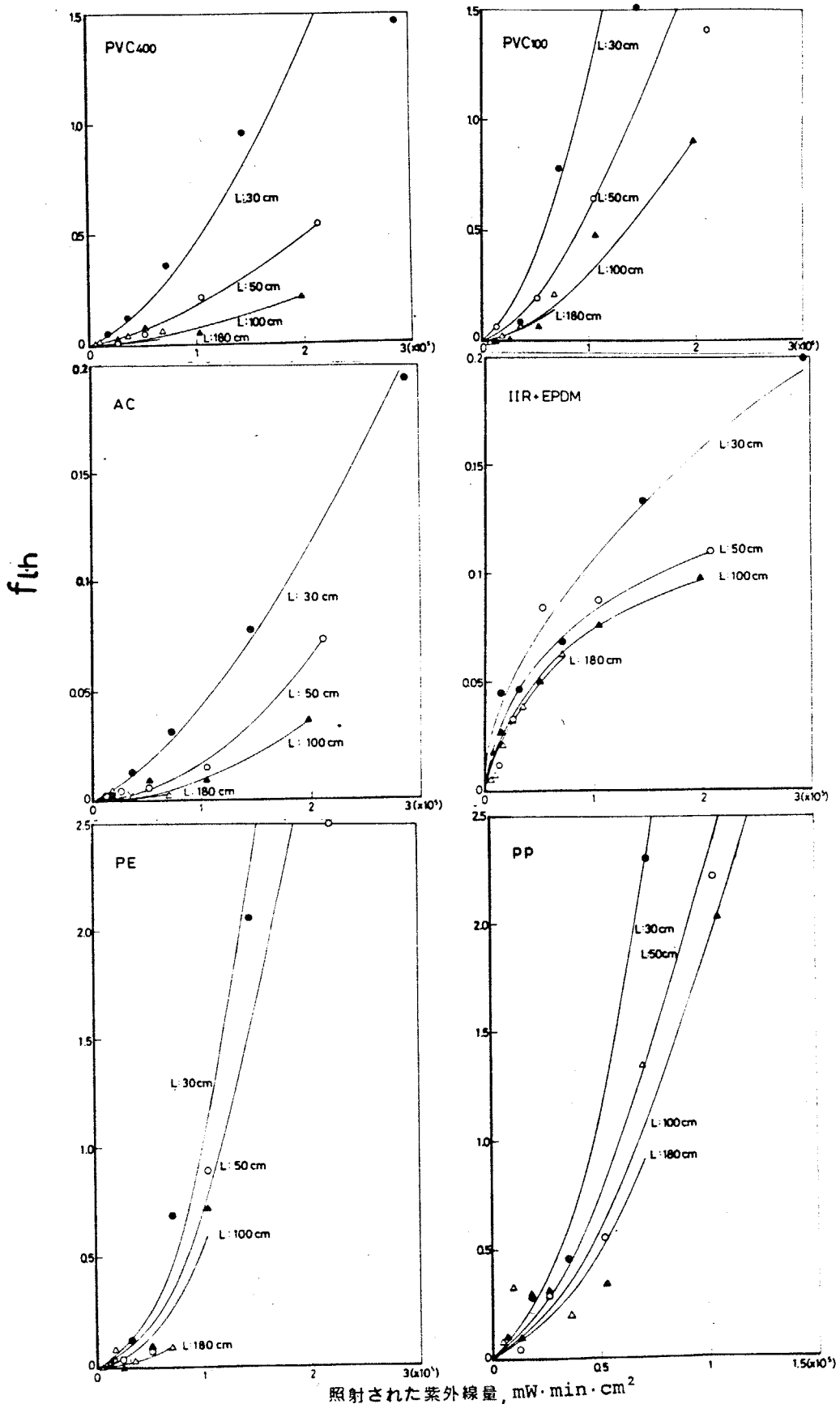
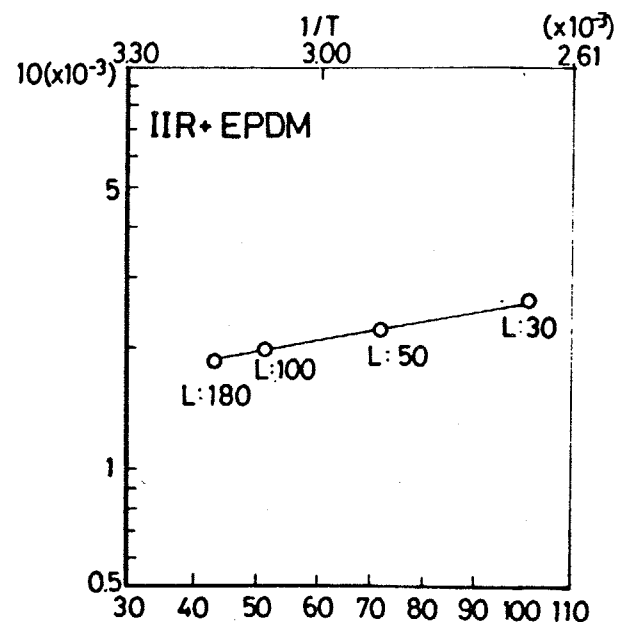
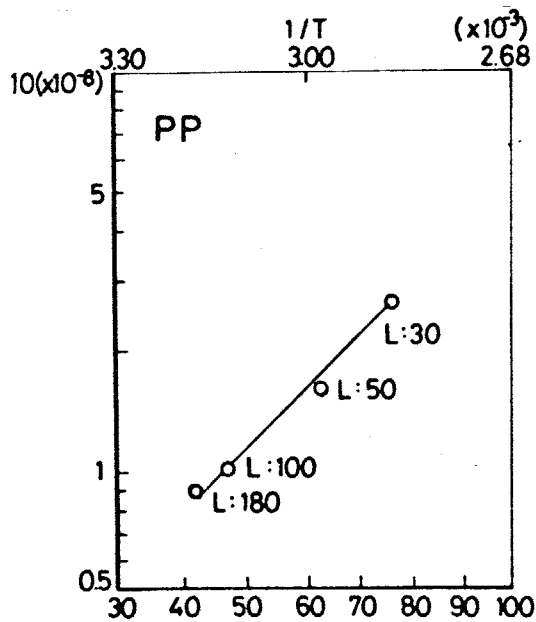
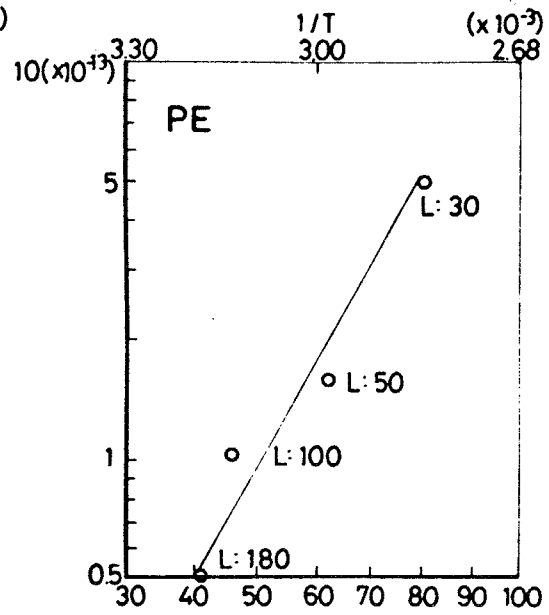
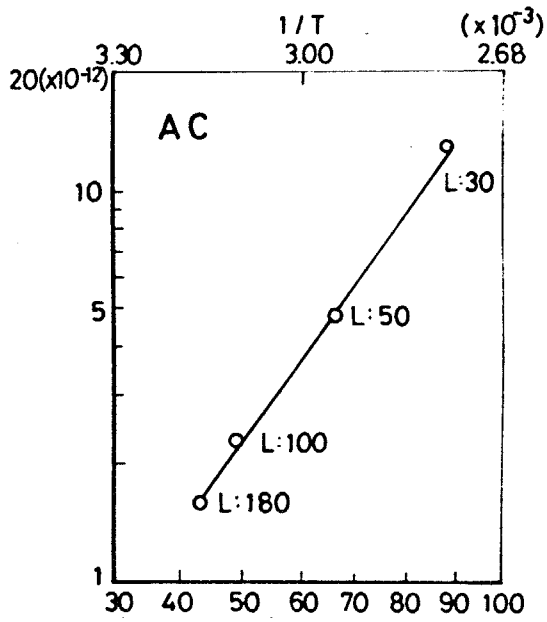
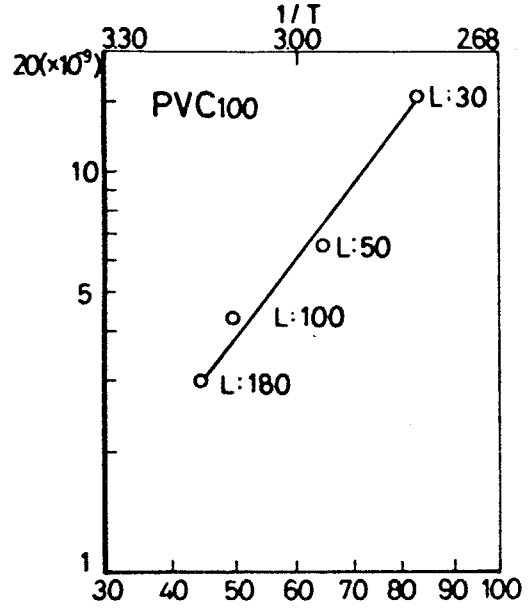
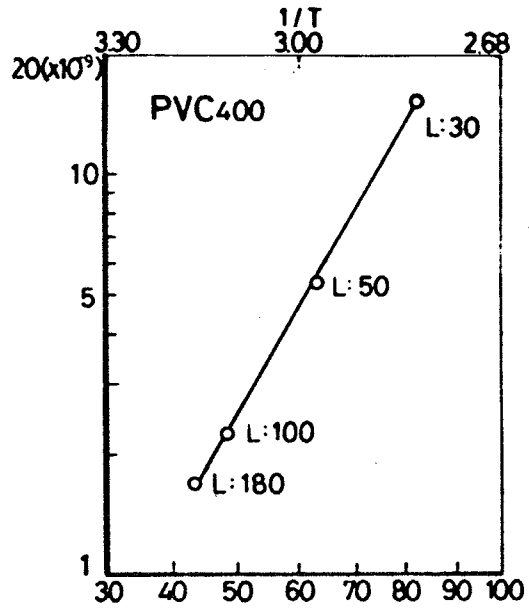


図-4. 10 試験温度40°Cにおける  $f_{th}$  と照射された紫外線量との関係

C, 1/(mW·min·cm<sup>-2</sup>)<sup>2</sup>



試料温度, °C

図-4.11 試験温度40°Cの時の試料温度とCとの関係

さらにこの定数 C は、紫外線を受けている時の材料の温度と密接な関係があり、  
 図-4.11 に示すように C の自然対数をとった値  $\ln C$  は絶対温度 T の逆数にほ  
 ぼ比例する。従って次式で表すことができる。

$$C = D \exp\left(-\frac{B_{l,h}}{T}\right) \quad \text{--- (8)}$$

D,  $B_{l,h}$ : 材料定数

ゆえに光・熱劣化における変質劣化は次式となる。

$$n \neq 1 \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t + D \exp\left(-\frac{B_{l,h}}{T}\right) \cdot (I \cdot t)^a \quad \text{--- (9)}$$

$$n = 1 \quad \ln \frac{y_0}{y} = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t + D \exp\left(-\frac{B_{l,h}}{T}\right) \cdot (I \cdot t)^a \quad \text{--- (10)}$$

#### 4.4.6 計算結果の検討および測定値との比較

試験温度 40°C の場合の光・熱劣化試験結果と、熱劣化を表す式とにより残  
 りの材料定数 D、 $B_{l,h}$ 、a を求めた。表-4.9 に得られた光・熱同時作用時の  
 変質劣化を表す計算式を示す。

表-4.9 光・熱による変質劣化を表す式

試料	光・熱による変質劣化を表す式
PVC 400	$\ln \frac{y_0}{y} = 4.64 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{11796}{T}\right) t + 1.10 \exp\left(-\frac{6424}{T}\right) (I t)^{1.5}$
PVC 100	$\ln \frac{y_0}{y} = 1.51 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{16453}{T}\right) t + 7.37 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{4655}{T}\right) (I t)^{1.6}$
AC	$\frac{1}{2} \left( \frac{1}{y^2} - \frac{1}{y_0^2} \right) = 3.87 \times 10^4 \exp\left(-\frac{7021}{T}\right) t + 3.59 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{4592}{T}\right) (I t)^{2.1}$
PE	$\ln \frac{y_0}{y} = 2.96 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{7251}{T}\right) (I t)^{2.3}$
PP	$\ln \frac{y_0}{y} = 2.90 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{4032}{T}\right) (I t)^{1.6}$
IIR+EPDM	$\frac{1}{6} \left( \frac{1}{y^6} - \frac{1}{y_0^6} \right) = 2.45 \times 10^2 \exp\left(-\frac{12418}{T}\right) t + 1.84 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{732}{T}\right) (I t)^{0.3}$

この中でポリエチレンとポリプロピレンについては、熱劣化試験ではほとんど  
 変質劣化しないため、熱単独による変質劣化を表す項はない。従って見かけの

反応次数を熱劣化試験からは決定できなかったが、一般にプラスチック類は1次反応で近似できるものが多いとされており、事実ここで取扱った軟質塩化ビニル樹脂も1次と見なしうる。従ってポリエチレンもポリプロピレンもともにその反応次数は1次であると仮定して同様の計算式を求めた。

これらの式に各温度下での実測試料温度と紫外線強度および暴露時間を代入し、変質劣化を計算により求め図—4.9に実線で示す。試験中の試料温度は、図—4.8に示したごとく、一定でなく幅を持っているが、ここでは平均温度を用いた。(平均温度よりもその温度域の熱効果を代表する相当環境温度の方が良いかもしれないが、温度変動幅がそれ程大きくなく、実際に計算した結果大差のないことが確認されたので、平均温度を使用した。)試験結果は引張試験による伸び能力の変化について整理してあるため、多少測定値がばらついている試料もあるが、計算値は実用上ほぼ一致しているものと思われる。

#### 4.4.7 熱単独の影響と光の影響の比較

ここで熱単独の影響と光が加ったために増加した影響の量的な比較を行う。もちろんこれらは明確に分離して評価することができるものではないが、材料の変質劣化に及ぼす各要因の影響量をだまかに知るという観点から、計算による結果をもとに考察する。そのために変質劣化値そのものではないが、各要因の影響量評価に都合が良いため、(3)、(4)式における $f_h$ (熱単独の変質劣化に関する項)と $f_{h\gamma}$ (光が加ったことによる変質劣化に関する項、ただし熱との相互作用もこの項に含まれる)とを用いて検討する。

こころみに変質劣化に及ぼす影響全体の中で熱単独の占める割合  $f_h / (f_h + f_{h\gamma})$  を計算し図—4.12に示す。特に高温度でしかも光源に近い場合には、変質劣化が著しく試料によっては試験が省かれている場合もあるが、ここでは試験の範囲をこえて一律に計算を行った。

熱単独の影響を表す項  $f_h$ は(8)、(9)式が示すように時間  $t$  の指数がたえず1で

$f_n / (f_n + f_i \cdot n)$

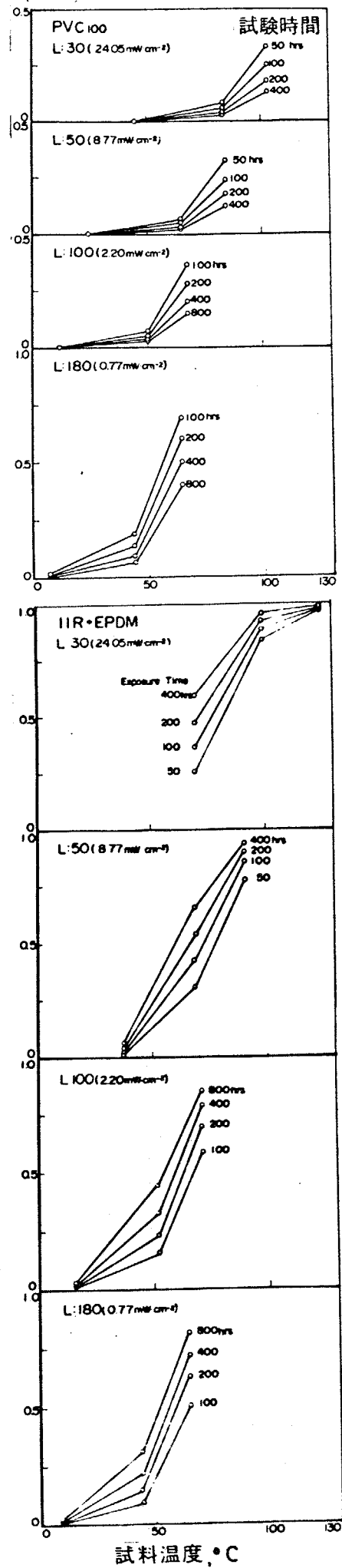
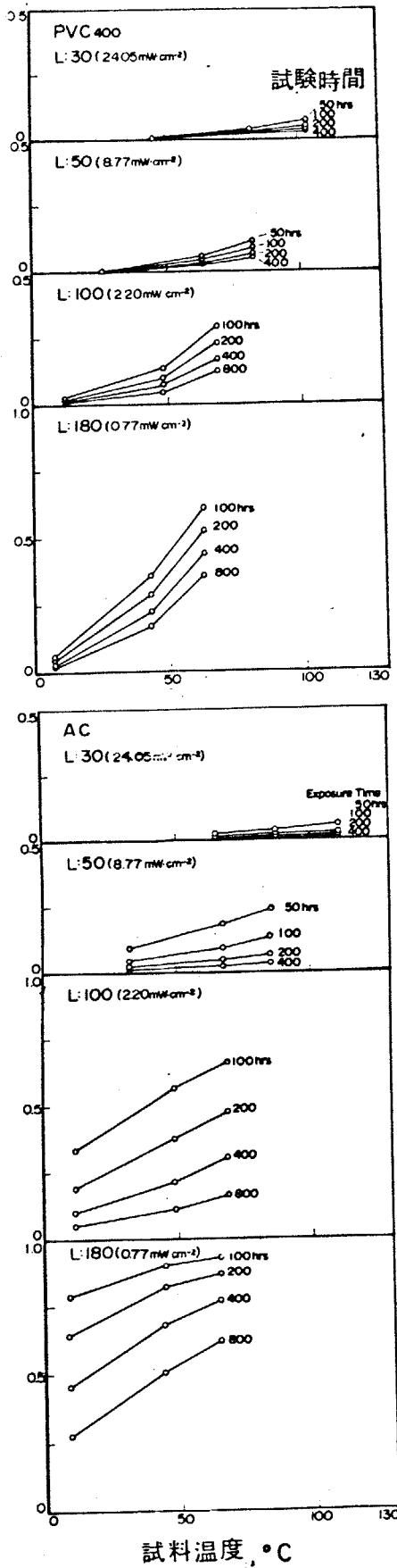


図-4.12 熱単独の影響の占める割合,  $f_n / (f_n + f_i \cdot n)$ , と試料温度との関係

あるのに対し、光の影響を表す項  $f_{th}$  は  $(It)^a$  であり、その指数はいつも 1 とは限らず材料によって異なる。従って熱の影響と光が加ったことによる影響の比率は、試験時間の経過とともに異なることになる。

すなわち  $a > 1$  の場合（例えば PVC 400, PVC 100, AC）では試験時間が長くなるに従い光の影響が増加し、相対的に熱単独の影響は減少する。 $a < 1$  の場合（例えば IIR+EPDM）は逆に試験時間の経過とともに光の影響が減少し、相対的に熱の影響が増加する。 $a = 1$  の場合は試験時間と関係なく、熱の影響と光が加ったことによる影響とはたえず一定となる。ただし今回の試験試料には  $a = 1$  のものはなかった。図-4.12 から明らかなように、試料温度が上昇すると熱単独の占める割合が大きくなってきている。このことは同強度の光が照射されていても、試料温度が上昇すると熱単独による変質劣化の占める割合が増加することを示している。

また光強度については  $a > 1$  である PVC 400, PVC 100, AC では試料温度が同じでも光源に近い場合は、熱単独による影響は小さく光が加ったことによる影響が大きい。光源から遠ざかるにつれ、すなわち光強度が低下するに従って熱単独による影響が顕著になり、相対的に光による影響量が低下する。一方  $a < 1$  である IIR+EPDM では、逆に光源に近い場合には光強度が大きいと同時に試料温度も高く熱単独の影響量が卓越する。光源から遠ざかるに従い、光強度は低下するが、同時に試料温度が低下し熱単独の影響が減少し、相対的に光による影響量が増加する。しかしこの図から明らかなように、高温での変質劣化に及ぼす熱の影響の占める割合は極めて大きく、そのほとんどは熱単独の影響と考えてもさしつかえなさそうである。この事は第3節の光・熱劣化試験（光源がキセノンランプで本試験とは異なるが）で試料温度  $110^{\circ}\text{C}$  では変質劣化のほとんどを熱劣化によるものと見なすことができ、 $91^{\circ}\text{C}$  では 8～9割、 $33^{\circ}\text{C}$  では 2～3割が熱単独によるとの結論を得たが、本試験での計算結果とも良

く一致していると考えられる。また PE,PP では熱単独による変質劣化の項がなく、従ってほとんど光が加わったことによる影響（熱との相互作用も含んでいる）によりその変質劣化は決定される。

#### 4.4.8 まとめ

ここでは試験時の温度、紫外線強度を変えることが可能な光・熱劣化試験機を試作し、光・熱同時作用時の変質劣化の定量的評価を試み、次の結論を得た。

(1) 変数として材料の温度、紫外線の強度および暴露時間とからなる変質劣化を表す式を導出した。これらの式を用いて得た計算値と測定値とは実用上ほぼ一致していると考えられる。ただしここで得た材料定数等は、伸び能力の変化を変質劣化の尺度として採用した場合のものであり、他の物理量を用いた場合には必ずしも同一とならない点に注意を要する。

(2) 通常行なわれる光・熱劣化試験の範囲では、計算での比較によると、透明な材料では光（紫外線）が比較的大きな影響を持ち、材料温度の上昇は光劣化の促進に大きな影響を与える。一方黒色ゴムシートのような不透明黒色材料では、熱単独による変質劣化が大きく、しかも材料温度が高い場合には、特に熱の影響が顕著になる。

## 第5節 変動する環境下での光・熱の影響の定量的評価方法

前節で変数として紫外線量、試料温度、試験時間からなる変質劣化を表す式を得ているが、それらの式を用いて変動する光・熱環境下での変質劣化を計算する手法の確立を目的とする。

### 4.5.1 変動する光・熱環境下での変質劣化の計算方法

一定温度、一定紫外線強度下における変質劣化は(11)、(12)式で表すことができた。すなわち

$$n \neq 1 \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = f_h + f_{l \cdot h} \\ = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t + D \exp\left(-\frac{B_{l \cdot h}}{T}\right) \cdot (I \cdot t)^a \quad (11)$$

$$n = 1 \quad \ln \frac{y_0}{y} = f_h + f_{l \cdot h} \\ = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t + D \exp\left(-\frac{B_{l \cdot h}}{T}\right) \cdot (I \cdot t)^a \quad (12)$$

熱単独による変質劣化を表す右辺第1項  $A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t$  は暴露時間  $t$  に対し1次の関係にあるため、第2章で示したように、変動する温度環境下では各試料ごとに温度の積算時間を用いて計算し、それを単純に加算してゆけばよい。

しかし光が附加されたことによる変質劣化の増分を示す第2項  $D \exp\left(-\frac{B_{l \cdot h}}{T}\right) \times (I \cdot t)^a$  は、受けた紫外線量に対しべき乗の関係にあるため単純な加算は成立せず、過去に受光した紫外線の影響を含めた条件のもとで計算する必要がある、以下に示す過程により計算を進める。

まず、ある試料温度  $T_1$  の時、紫外線強度  $I_1$  の光を  $t_1$  時間受けていたとすると

$$\{f_{l \cdot h}\}_1 = D \exp\left(-\frac{B_{l \cdot h}}{T_1}\right) \cdot (I_1 \cdot t_1)^a \quad (13)$$

次の  $t_2$  時間では、試料温度、紫外線強度が変化し  $T_2$ 、 $I_2$  になったとする。ここで試料温度  $T_2$  の条件下で  $\{f_{l \cdot h}\}_1$  と等価になる仮想紫外線量  $(I_2' \cdot t_2')$  を求めておく。すなわち

$$(I_2' \cdot t_2') = \left[ \{f_{l \cdot h}\}_1 / D \exp\left(-\frac{B_{l \cdot h}}{T_2}\right) \right]^{1/a} \quad (14)$$

この値にあらたに受光した紫外線量 ( $I_2 \cdot t_2$ ) を加え計算したものが第2段階までの値となる。すなわち

$$\{f_{i,h}\}_2 = D \exp\left(-\frac{B_{i,h}}{T_2}\right) \left[ (I_2 \cdot t_2) + (I_1 \cdot t_1) \right]^a \quad \text{---(15)}$$

従って  $i$  段階までの

$$\{f_{i,h}\}_i = D \exp\left(-\frac{B_{i,h}}{T_i}\right) \left[ (I_i' \cdot t_i') + (I_1 \cdot t_1) \right]^a \quad \text{---(16)}$$

ただし  $(I_i' \cdot t_i') = \left[ \{f_{i,h}\}_{i-1} / D \exp\left(-\frac{B_{i,h}}{T_i}\right) \right]^{1/a}$  ---(17)

を逐次計算してゆくことになる。これらの計算過程を図-4.13に示す。この(16)式の値に右辺第1項を加え(11)、(12)式を解くことにより、変質劣化を求める。

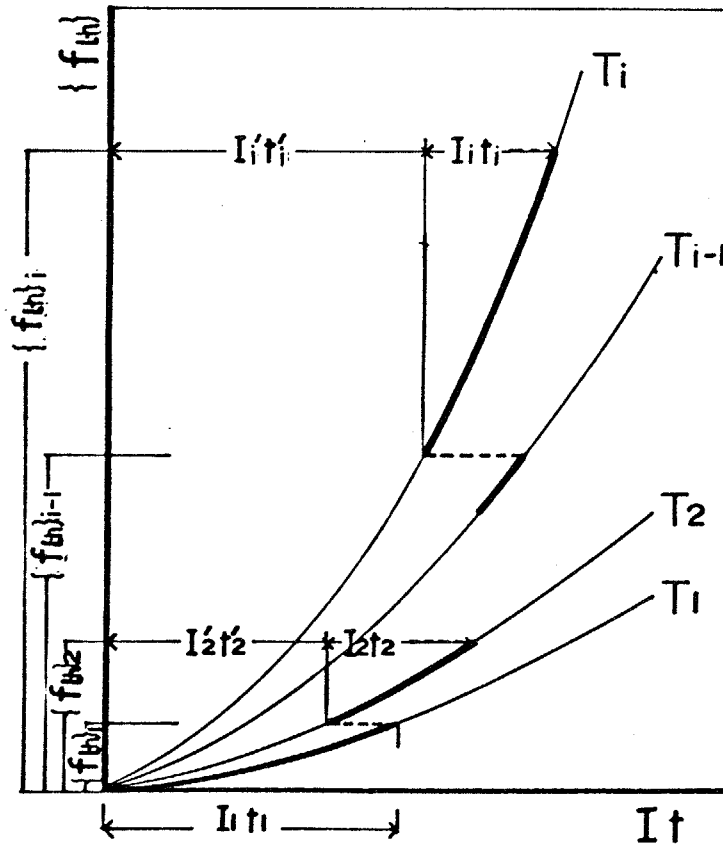


図-4.13 計算過程

#### 4.5.2 まとめ

この手法によれば、任意に変動する光と熱の環境下での変質劣化を計算することが可能である。

## 第6章 結論

ここでは前章までの熱単独の影響に光の影響を加えた、光・熱同時作用時の変質劣化の定量的評価を、光強度・温度が一定の光・熱劣化試験 [I]、次に光強度は一定であるが温度を変えた光・熱劣化試験 [II]、さらに光強度・温度も変えた光・熱劣化試験 [III] により試み、次の結論を得た。

(1) 光・熱同時作用により防水用高分子材料は変質劣化し、一般に伸び能力は低下する。また定性的には東京・札幌での10年間の屋外暴露試験結果とも類似する。

(2) 透明材料では光の影響が非常に大きい。またその効果は光を受けている時の材料の温度と密接な関係があり、温度が低い場合にはそれ程変質劣化しないが、温度の上昇とともに著しく進行する。しかし不透明材料、例えば黒色ゴムシートでは光より熱単独の影響が大きく、特に高温の場合には熱の影響が卓越する。しかし低温では熱単独の効果は減少し、相対的に光の影響が顕著になる。

(3) 変数として材料の温度、紫外線の強度、試験時間とからなる変質劣化を表す式を導出した。これらの式を用いて得た計算値と測定値とは実用上ほぼ一致していると考えられ、これらの式により光・熱同時作用時の変質劣化を定量的に取扱うことが可能であると考えられる。

(4) さらにこれらの式を用いて、変動する光と熱の環境下での変質劣化を計算する手法を確立した。

## 第5章 屋外暴露における光・熱の影響の定量的評価

### 概 要

屋外暴露における光・熱の影響を調べるために、暴露条件をいくつか変えた屋外暴露試験を、試料温度と紫外線量を測定しながら実施した。ここで得た試料温度、紫外線量のデータを前章ですでに求めた変質劣化を表す式に代入し、屋外暴露による変質劣化を計算した。さらにこれらを屋外暴露による観測値と比較し、光・熱の影響の定量的評価方法の有効性を検討した。またこれらの手法を用いて、変質劣化に及ぼす季節の違いを明らかにした。また屋外暴露と光・熱劣化試験の関係についても論じた。

## 第1節 目的

ここでは前章で確立した光・熱の影響の定量的評価の手法を用いて、現実の屋外暴露における防水用高分子材料の光・熱同時作用時の変質劣化に関する定量的評価を試みる。

屋外環境での変質劣化と室内実験との相関に関しては種々の意見があり、屋外の気象による条件と、実験的に再現でき得る条件とは同一でないため、その定量的評価には、主に次の2点での困難さが指摘されている。

まず光劣化の主要因である光について、太陽光線と人工光源とでは分光分布および強度が異なるため同一に比較することが困難であるとするもので、例えば R.A.Kinmonth<sup>52)</sup> によって指摘されている。また ASTM G35-75<sup>53)</sup> にも屋外暴露による劣化と人工促進試験による劣化とは、本来異質なものであると述べられている。筆者も厳密な意味では、明らかに太陽光線と人工光源とは分光分布、強度に違いが存在すると考えるが、栗原<sup>2)</sup> も述べているように、光線中の紫外線エネルギーが屋外暴露と人工促進試験の関係をつなぐ主要因であることは否定できず、ここでは同様の見解に立ちその定量的評価を試みる。また既往の多くの研究も同様の立場からなされている。

第2点として人工促進試験では光・温度等の条件が単一であるのに対し、屋外暴露ではそれらが季節、時刻および天候等により、常に変動していることが指摘されている。<sup>28), 30)</sup> 事実このため変動している環境下での変質劣化を定量的に取扱うという観点からの研究は少なく、特にここで対象としている変動する光・熱環境下での定量的評価についてはほとんど研究がなされていない。しかしすでに前章で、変動する光と熱の環境下で変質劣化を計算する手法を確立しているので、ここでは屋外暴露における変質劣化に適用し、その定量的評価を試みる。

## 第2節 屋外暴露試験

### 5.2.1 試料

試料は第4章の光・熱劣化試験〔II〕、表-4.6と同一のものを使用した。各試料は1材令分として120mm×120mmの大きさのものを用意した。この面積は引張試験に用いるJIS K 6301のダンベル状3号形試験片4枚の採取が可能である。

### 5.2.2 暴露試験の方法

暴露方法は第4章屋外暴露における熱の影響の定量的評価と同様、以下の4種類の状態とした。

- (1) 断熱材上-----蓄熱により試料温度が最も上昇し、かつ太陽光線、雨水等の影響を受ける。暴露試験中最も苛酷な試験条件である。
- (2) 金網上-----太陽光線、雨水等の影響は、断熱材上の試料と同様であるが、試料の裏面が開放されているため、試料温度はそれ程上昇しない。
- (3) アンダーガラス---試料上面にカバーガラスが設置されており、特にここで注目している太陽光線中の紫外線の透過率が特に小さい。従って材料の光劣化が遅くなることが予想され、かつ直接的な雨水からも保護されている。
- (4) 日陰-----ルーバーで囲まれており外気の流通はあるが、太陽光線直接的な雨水からは保護されており、最も変質劣化しにくいことが予想される。

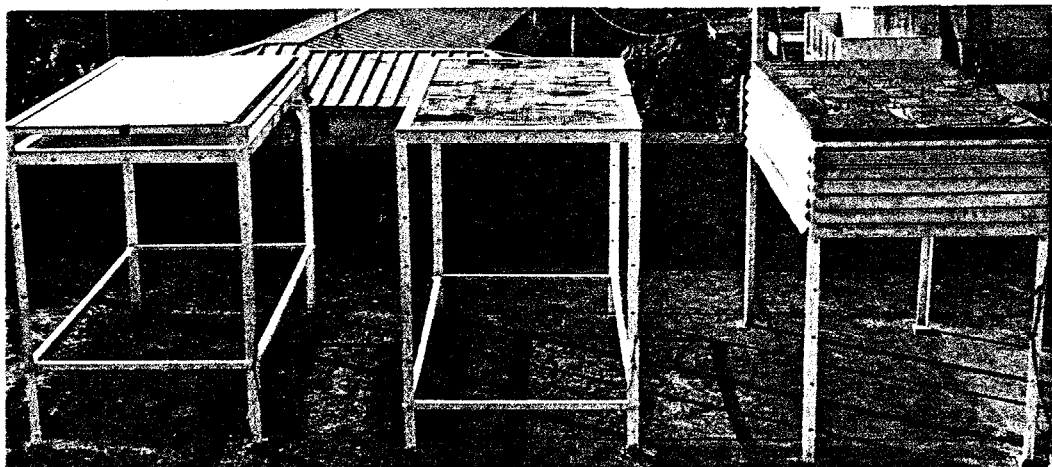
またここでの暴露試験も、第4章同様すべて水平に暴露してある。

### 5.2.3 暴露地および暴露期間

暴露地は東京都大田区石川台、東京工業大学旧工業材料研究所、附属建物（2階建て）屋上である。暴露期間は1976年7月16日から1978年7月15日までの2年間である。写真-5.1に屋外暴露試験状況を示す。

### 5.2.4 暴露試料の採取と引張試験

暴露試験開始後3ヶ月、6ヶ月、1年、1.5年、2年目に試料採取を行った。各試



写真一五・一 暴露試験状況

料は  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$  の恒温室内に 24 時間以上放置後、引張試験（引張速度  $100 \text{ mm / 分}$ ）を行った。

### 第 3 節 暴露期間中の試料温度および紫外線量

#### 5.3.1 試料温度、紫外線量の測定方法

ここで意図している材料の変質劣化を定量的に評価するためには、暴露期間中の試料温度と紫外線量の測定を必要とし、以下の方法により行った。

試料温度の測定は透明材料の代表として、ポリエチレンフィルム、不透明黒色材料の代表としてブチル EPDM ゴムシートを温度モニター用試料として用いた。透明材料では材料の種類による若干の温度差が予想されるが、第 5 章光・熱劣化試験 [III] 中の試料温度測定の結果、 $70^{\circ}\text{C}$  以下（屋外暴露試験中の透明材料の最高温度にほぼ相当）ではそれ程大きな差が見られなかったため、ポリエチレンフィルムで代表させた。各温度モニター用試料には  $0.1 \text{ mm}$  の径の銅・コンスタンタン熱電対を埋めこみ、打点式自記温度記録計により 1 分ごとの試料温度を記録した。

太陽光線の測定は、高分子材料の変質劣化に最も大きな影響力をもつといわれている紫外部（ $300 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ ）を測定した。紫外線強度は太陽高度、

雲等の気象状況の変化に対応してたえず変動しているため、材料の変質劣化の定量的評価の目的には、できるだけ細かい時間間隔での測定が必要となる。従って一般に屋外暴露試験で使用される1時間ごとの積算値を記録する紫外線測定装置では、測定時間間隔が広すぎ、ここでの目的には不十分であると考えられるため、10分間隔で積算・記録する紫外線測定装置を依頼製作し使用した。この時間間隔については一般にその間隔の短い方が望ましいのは当然であるが、第3章中の試料温度整理の際、15分間隔でも工学的には支障のない分割時間間隔であったことを考慮し、データ処理の作業量低減のため、一応ここではそれよりもさらに短い10分間隔を採用した。

またここでは、特に試料温度と紫外線量との同時性を重要視しているため、両者の測定は時間を同期させながら実施した。なお試料をすべて水平に暴露しているため、紫外線量も水平面で測定した。写真-5.2に紫外線量測定状況を示す。

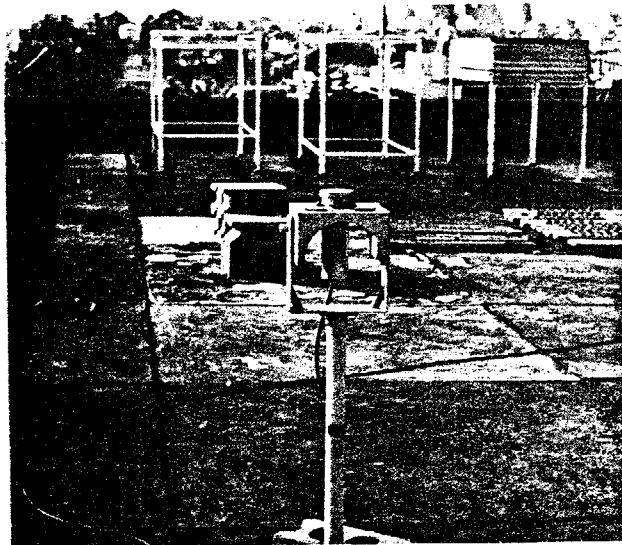


写真-5.2 紫外線量測定状況

### 5.3.2 暴露期間中の試料温度および紫外線量

#### (1) 1日の試料温度と紫外線との関係

一例として、図-5.1に冬と夏の晴天日の試料温度と紫外線量の測定例を示す。大まかには、試料温度は日の出とともに上昇し始め、日没とともに低下す

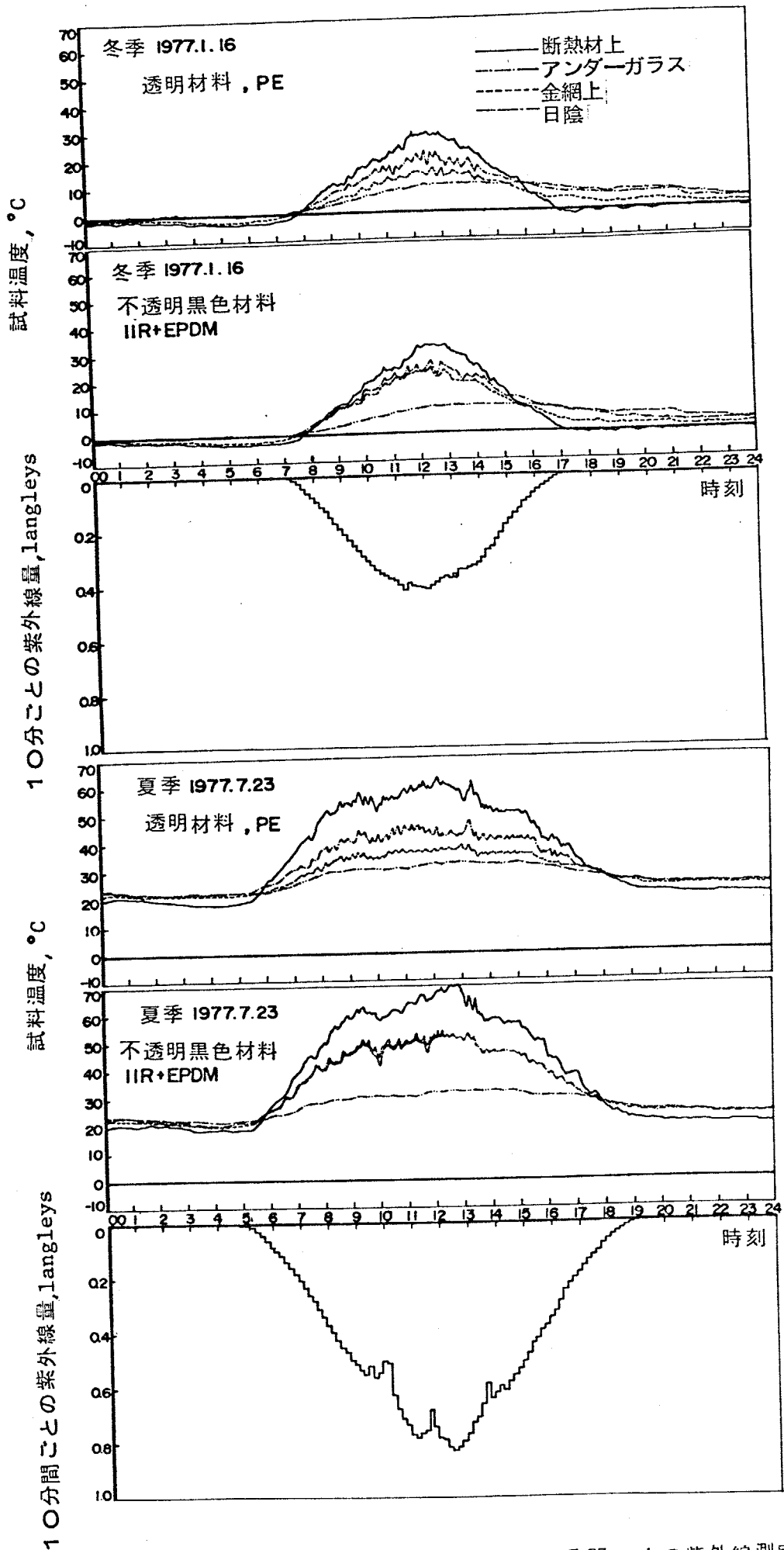


図 1-5.1 冬季と夏季の晴天日の試料温度と10分間ごとの紫外線測定例

る。また暴露状態によって差があり、当然のことながら断熱材上の試料温度が最も高くなる。以下アンダーガラス、金網上となり、日陰の試料温度は直接的な日射から保護されているため最も低い。さらに試料による温度差も顕著であり、不透明黒色ゴムシートの温度は透明ポリエチレンフィルムの温度よりも高い。ここでの測定例では、前者が夏季最高70°Cまで達するのに対し、後者は60°Cである。冬季も同様の傾向を示し、前者が33°Cであるのに対し、後者では28°C位にまでしか上昇しない。

紫外線については日の出とともに観測されはじめ、12時頃に最大となり、その後徐々に減少し、日没後はほぼ0となる。材料の変質劣化は試料温度が高く、しかも紫外線量が多い時程著しく進行するが、これらの図より明らかのように、12時前後が最も変質劣化の進行する時間帯であることが推定される。

## (2) 暴露期間中2年間の試料温度と紫外線量について

各暴露状態下ごとに各モニター試料の温度ごとの積算時間と、その試料温度時に観測された積算紫外線量を図-5.2に示す。いずれも暴露試験開始後3、9、12、18、24ヶ月までの積算値で示してあり、当然暴露時間の進行とともにその積算値は大きくなる。なお試料温度は2°Cごとに整理してある。

試料温度については、いずれの暴露状態でも8~20°Cの積算時間が大きく、2年間の暴露期間中かなりの時間、この近傍の温度であったことを示している。しかし高温域の試料温度については、暴露状態の差が顕著に見られ、特に断熱材上の試料の場合は、温度の高い領域での積算時間が非常に多く、また試料の到達する最高温度も高い。またモニター用試料の材質による差も明りょうであり、不透明黒色ゴムシート温度が透明ポリエチレンフィルムより高い温度域まで達し、またその時の積算時間も長い。すなわち、前者の方が後者に比べて長時間、高い温度であったことを示している。

紫外線量については、断熱材上と金网上的の試料では直接太陽光線をあびてお

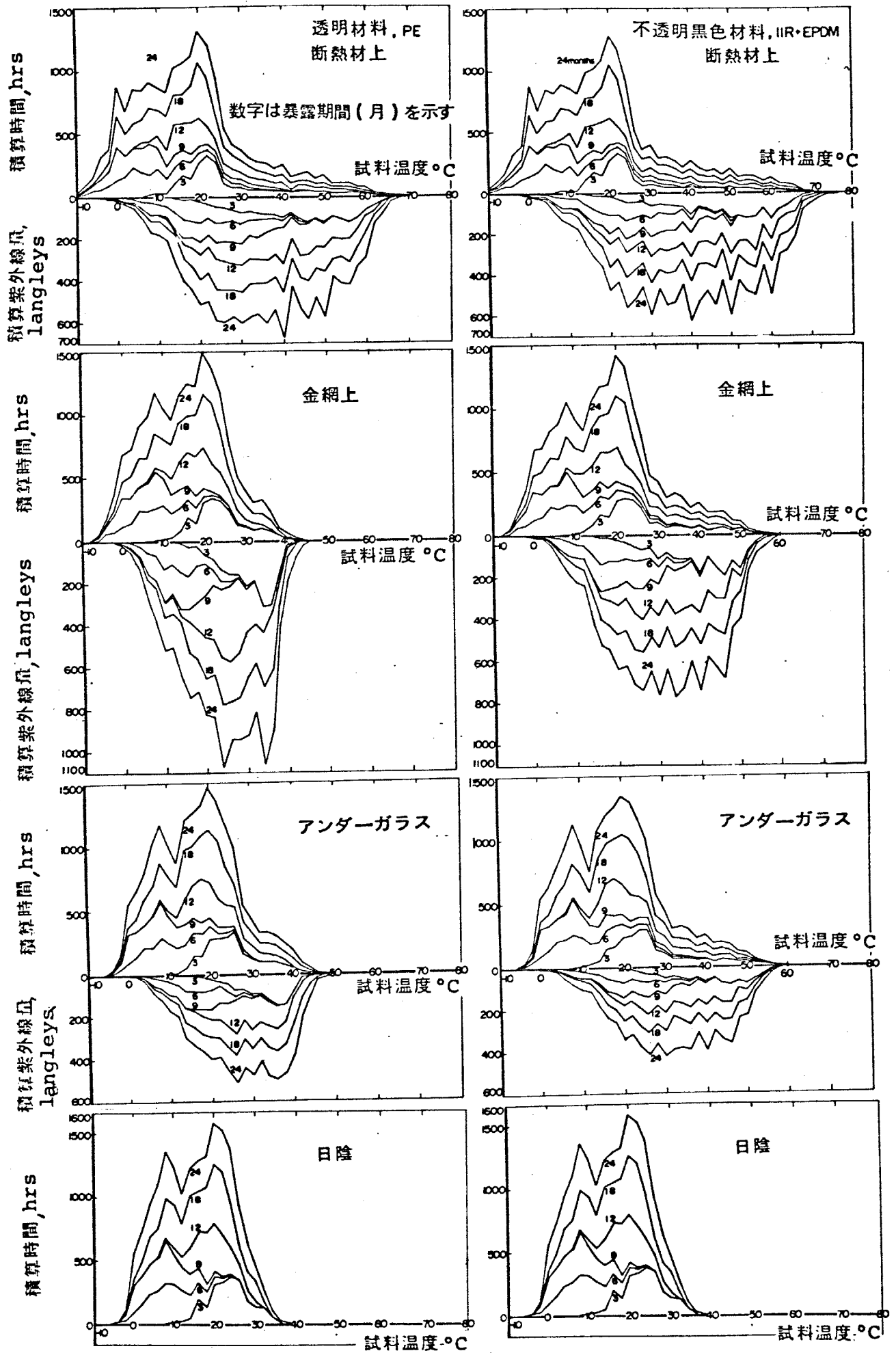


図-5.2 試料温度ごとの積算時間と積算紫外線量

りその積算量は等しい。アンダーガラスの場合にはカバーガラスにより紫外線強度が低減されるため、積算紫外線量は少ない。ここでは直接アンダーガラスでの紫外線量を測定していないため、カバーガラスの300 nmから400 nmの紫外線透過率を実測し、透過率0.53を得たので、その値を乗ずることにより図-5.2を得た。また日陰の場合、厳密には箱内にも紫外線が入りこんでいると思われるが、実用上無視しうる程少量であると考えられ、ここではすべて0として取扱った。

紫外線積算時間はほぼ台形状に分布しており、例えば断熱材上のポリエチレンフィルムでは、試料温度24°C~50°Cまで、黒色ゴムシートでは24°C~60°Cまでが最も多い。このことは試料温度が比較的高い領域で、多量の紫外線を受けていることを示している。またこれらの図から明らかなように、試料温度の積算時間が最大となる領域と積算紫外線量が最大となる領域とは一致していない。このことは単純な平均気温を指標としたり、試料温度とは独立で紫外線総量で材料の変質劣化を評価しようとする従来の方法の限界を示すものと考えられ、可能な限り試料温度と、その時受けている紫外線量との同時評価の必要性を示すものと考えられる。

#### 第4節 屋外暴露試験結果

屋外暴露試験結果を伸び能力の変化について整理し、図-5.3に示す。透明材料 PVC 400, PVC 100, AC, PE, PP では、断熱材上の試料が比較的高温状態で紫外線を受けているため、最も変質劣化が著しい。金网上的試料では、同量の紫外線を受けているが、試料裏面が開放されているため試料温度が低くおさえられ、変質劣化は遅くなる。アンダーガラスの場合は、試料温度そのものは金網上より少し高いが、ガラスを透過した太陽光線を受けるため、紫外線強度が低下しており、やはり変質劣化は緩慢となる。日陰の試料は最も安定な

状態に置かれているため、いずれの試料も変質は小さく、むしろ測定値のばらつきの方が大きい。

不透明黒色ゴムシート IIR+EPDM は比較的耐候性にすぐれている材料であり、変質劣化の変化量は小さいが、第4章で明らかにした様に、変質劣化には高温時の熱単独の効果が大きく、従って、試料温度の順序に、すなわち断熱材上の試料の変質劣化が最も大きく、アンダーガラス、金網上がそれに続き、日陰の試料の変質劣化は最も小さい。

#### 第5節 計算値と屋外暴露試験結果との比較

図-5.2に示した試料温度ごとの積算時間と紫外線量を用いて、前述の方法により変質劣化を計算し図-5.3に破線で示す。各試料とも屋外暴露試験結果との比較のため3、6、12、18、24ヶ月について計算した。なお用いた計算式はすでに第4章表-4.9に示したものである。計算式の紫外線量の単位は、 $\text{mW}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-2}$ であり、一方太陽光線中の紫外線量の単位は langley で測定されているため、次の換算を行っている。

$$1 \text{ langley} = 69.77 \text{ mW}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-2}$$

断熱材上の試料は、太陽光線に直接さらされているため試料温度が高く、しかも温度が高い時に多量の紫外線を受けており、変質劣化が最も著しい。計算値と測定値との概ねの傾向は一致しているが、PVC 400, PVC 100, PP では屋外暴露試験の変化率が大きい。これは水分の影響をここでは一切考慮していないが、現実の屋外暴露では試料が非透水性の黒色ゴムシートで覆われた断熱材上に置かれているため、降雨時およびその後も雨水が停留し、特に試料裏面とゴムシート間の水分は容易に蒸発せず、水分の影響がかなり作用しているためと考えられる。

金網上の場合はずべての試料について、計算値と屋外暴露試験結果とは比較

暴露期間, months

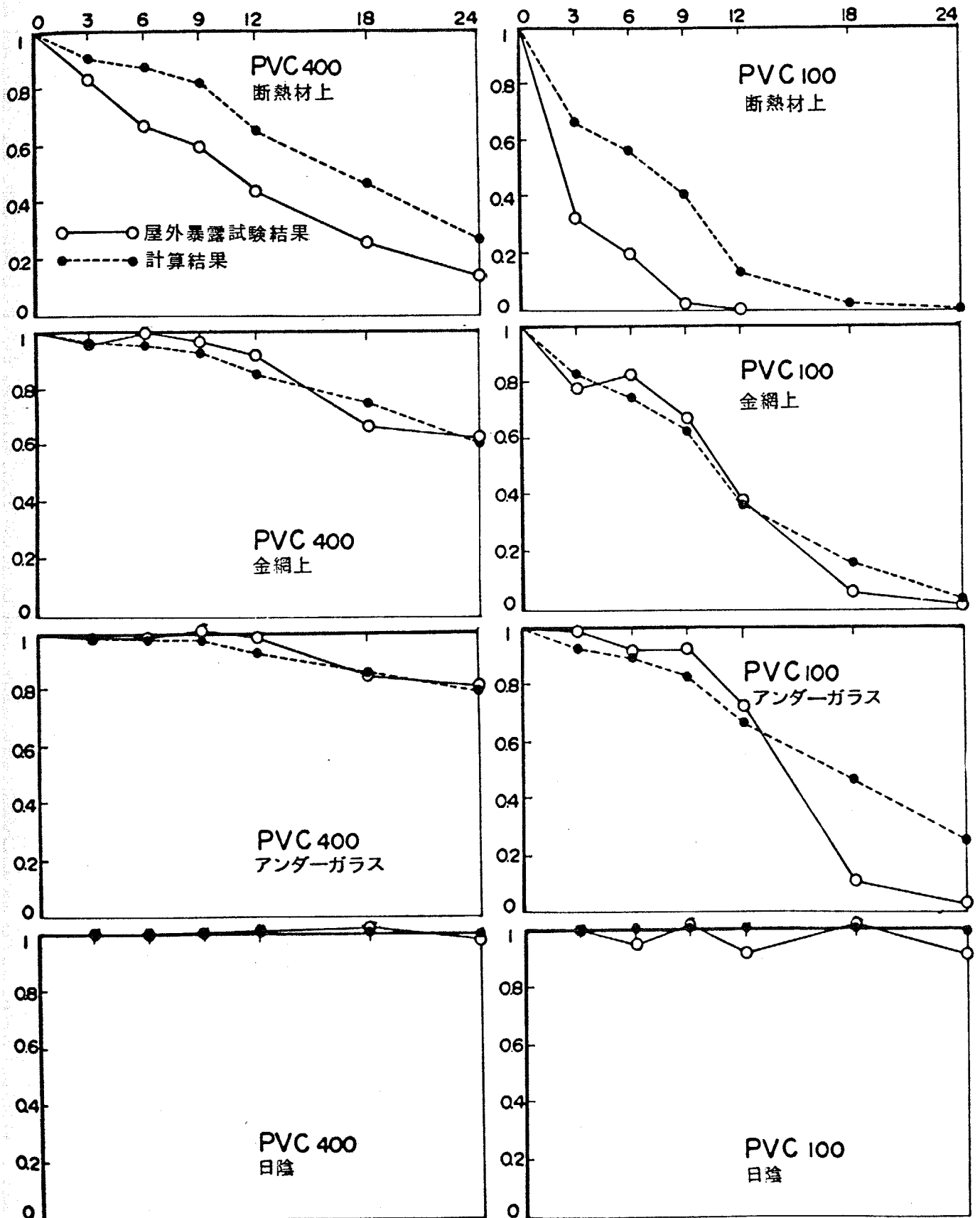


図-5.3 (1) 屋外暴露試験結果と試験結果

暴露期間, months

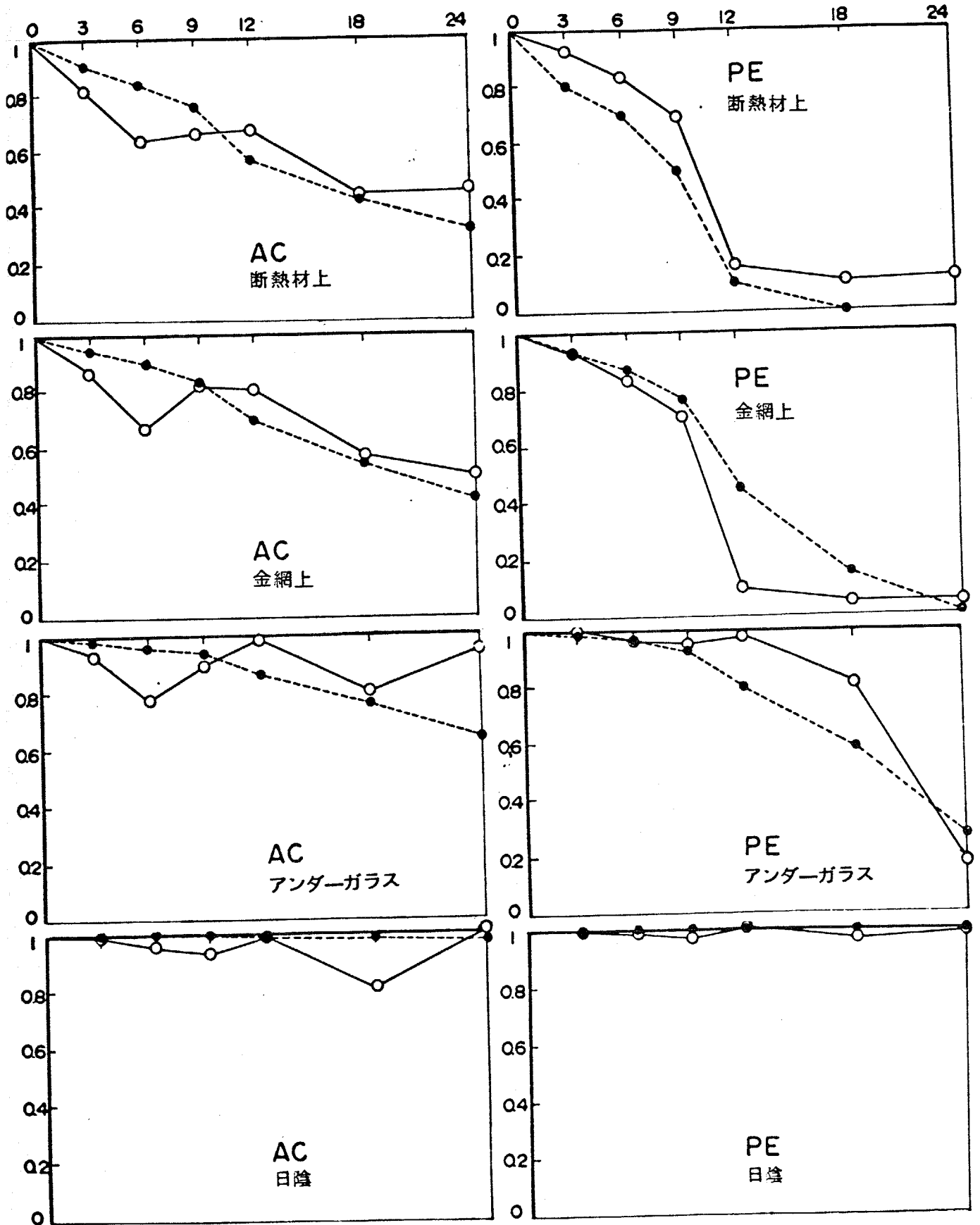


図-6.5 屋外暴露試験結果と試験結果

暴露期間, months

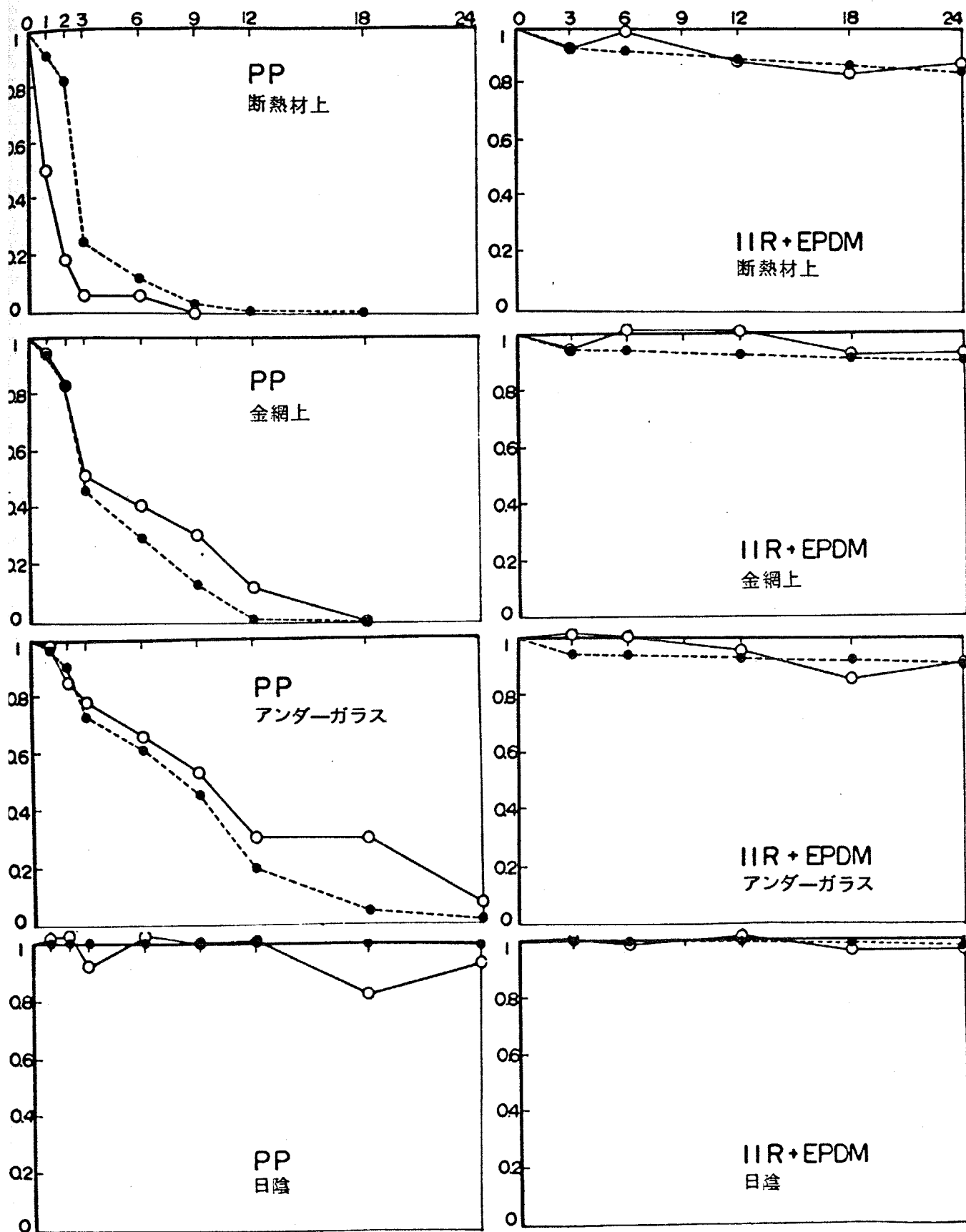


図-5.3 (3) 屋外暴露試験結果と試験結果

的良く一致している。この場合は断熱材上試料と同様、雨水にさらされているが、裏面が金網であるため水分が停留することなく、降雨の終了とともに比較的すみやかに蒸発するため、その影響が少なかったものと推定される。

アンダーガラスの場合も、概ね計算値と屋外暴露試験結果とは一致している。この場合は試料上面にカバーガラスが設置されているため、紫外線量が低下し前二者に比して変質劣化そのものは少ない。

また日陰の場合、2年間では変質劣化がほとんど進行せず、計算値も同様の結果が得られている。

## 第6節 屋外暴露における季節の差

一般に屋外暴露試験は数年にわたって実施されることが多いが、我国では気象条件が季節によって大きく異なるため、変質劣化におよぼす影響量には大きな差のあることが予想される。ここでは屋外暴露における季節の差について考察する。

まず各季節における試料温度と紫外線量について調べる。暴露期間中の春季（4月）、夏季（7月）、秋季（10月）、冬季（1月）の1日から30日までの30日間（各月2年間の平均）のモニター用黒色ゴムシート、透明ポリエチレンの温度分布とその積算時間、ならびにその温度ごとに受けた総紫外線量を求め図-5.4に示す。各暴露状態の代表として、断熱材上の場合と金網上の場合について検討した。これらでは変質劣化量が大きいため、季節の差が顕著にあらわれることが予想されるためである。試料温度については、冬季1月では $0^{\circ}\text{C}$ 近傍が多いのに対し、春季4月は $8\sim 14^{\circ}\text{C}$ が、夏季7月では $22^{\circ}\text{C}$ 近傍が、秋季10月では $12\sim 16^{\circ}\text{C}$ が最も多い。また最高温度も冬季1月は、黒色ゴムシートで $40^{\circ}\text{C}$ 、透明ポリエチレンフィルムが $30^{\circ}\text{C}$ であるのに対し、夏季7月では前者が $78^{\circ}\text{C}$ 、後者でも $72^{\circ}\text{C}$ が観測されている。

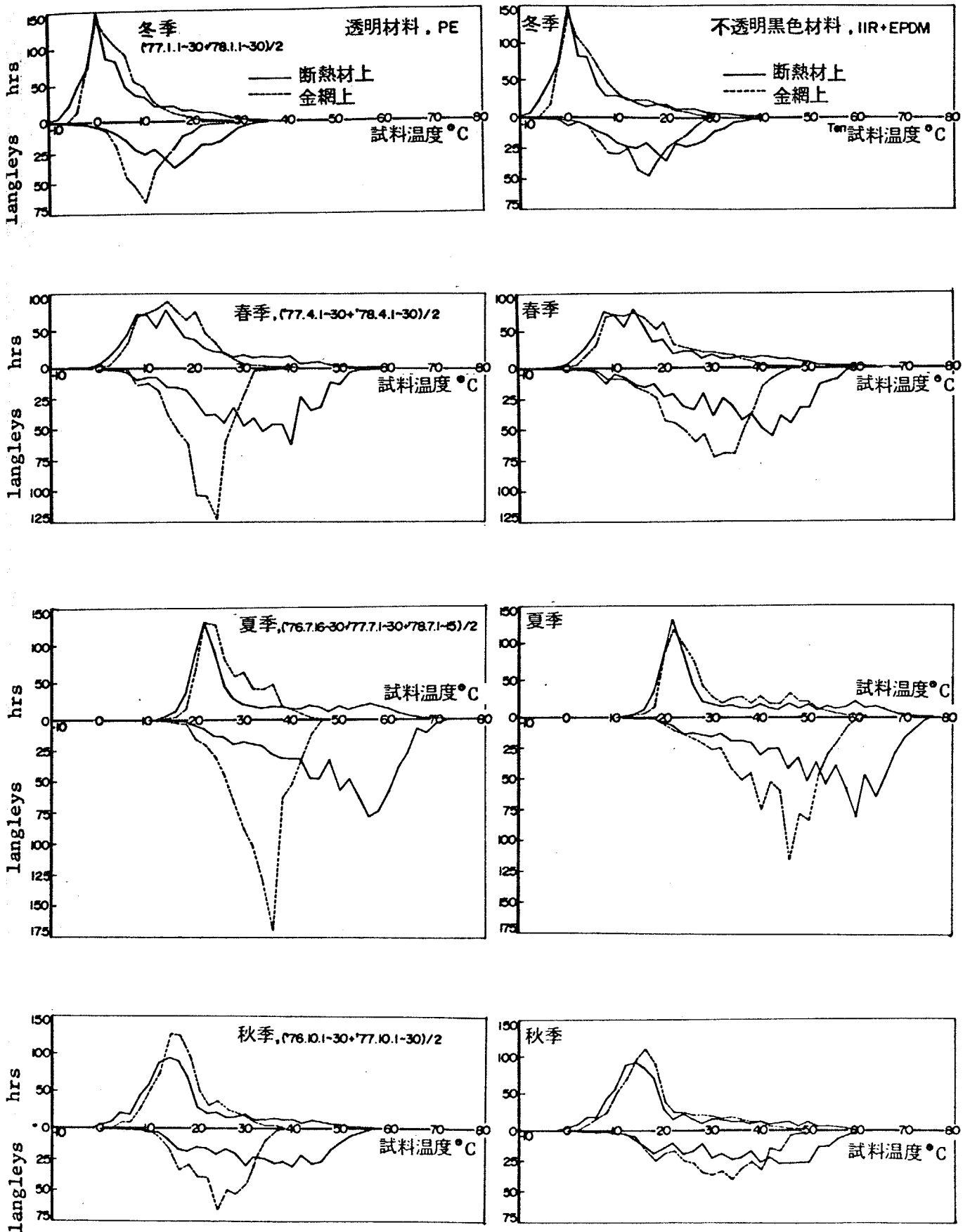


図-5.4 各季節ごとの試料温度積算時間と積算紫外線量

紫外線量については、最大ピークがすべての季節を通じて、試料温度積算時間の最大ピークよりはるかに高温側にずれている。このことは試料温度が高い時期に多量の紫外線を受けていることを示している。ちなみに紫外線量最大時の試料温度は、夏季断熱材上の試料の場合では黒色ゴムシートで $60^{\circ}\text{C}$ であり、透明ポリエチレンフィルムでは $56^{\circ}\text{C}$ である。それが冬季1月にはかなり低下し、前者が $20^{\circ}\text{C}$ 、後者が $16^{\circ}\text{C}$ となる。従って夏季間は試料温度も高く紫外線強度も大きい上、さらにそのピークは高温側に存在しており、材料の変質劣化に最も大きい影響を与える季節であることが推察される。

ここで季節による差異を検討するために、各季節、1月、4月、7月、10月の気象条件がそのまま1年間継続したと仮定し、その環境下で各材料がどのように変質劣化してゆくかを計算により求めた。図-5.5に図-5.4のデータをもとに計算した結果を示す。透明材料では夏季7月の状態が続いた場合、変質劣化が最も進行する。一方冬季1月の状態が続いても変質劣化は非常に小さく、夏季の数分の1にすぎない。このことにより屋外暴露では季節により大きな差があり、全期間中夏季間のおよぼす影響が非常に大きいことがわかる。また春秋4月、10月は夏冬季の中間に存在するが、この計算では4月の方が10月より、これらの材料に対する気象環境としては少し厳しいようである。

一方不透明黒色ゴムシートでは透明材料とほぼ同様の傾向を示しているが、耐候性が良好な材料であるため、変質劣化の変化量は小さい。また紫外線の影響も比較的受けにくく、変質劣化の変化量も少ないため、季節の差も透明材料程には目立たない。

仮定の暴露時間, months

伸び率の変化(初期値を1とした時の比で示す)

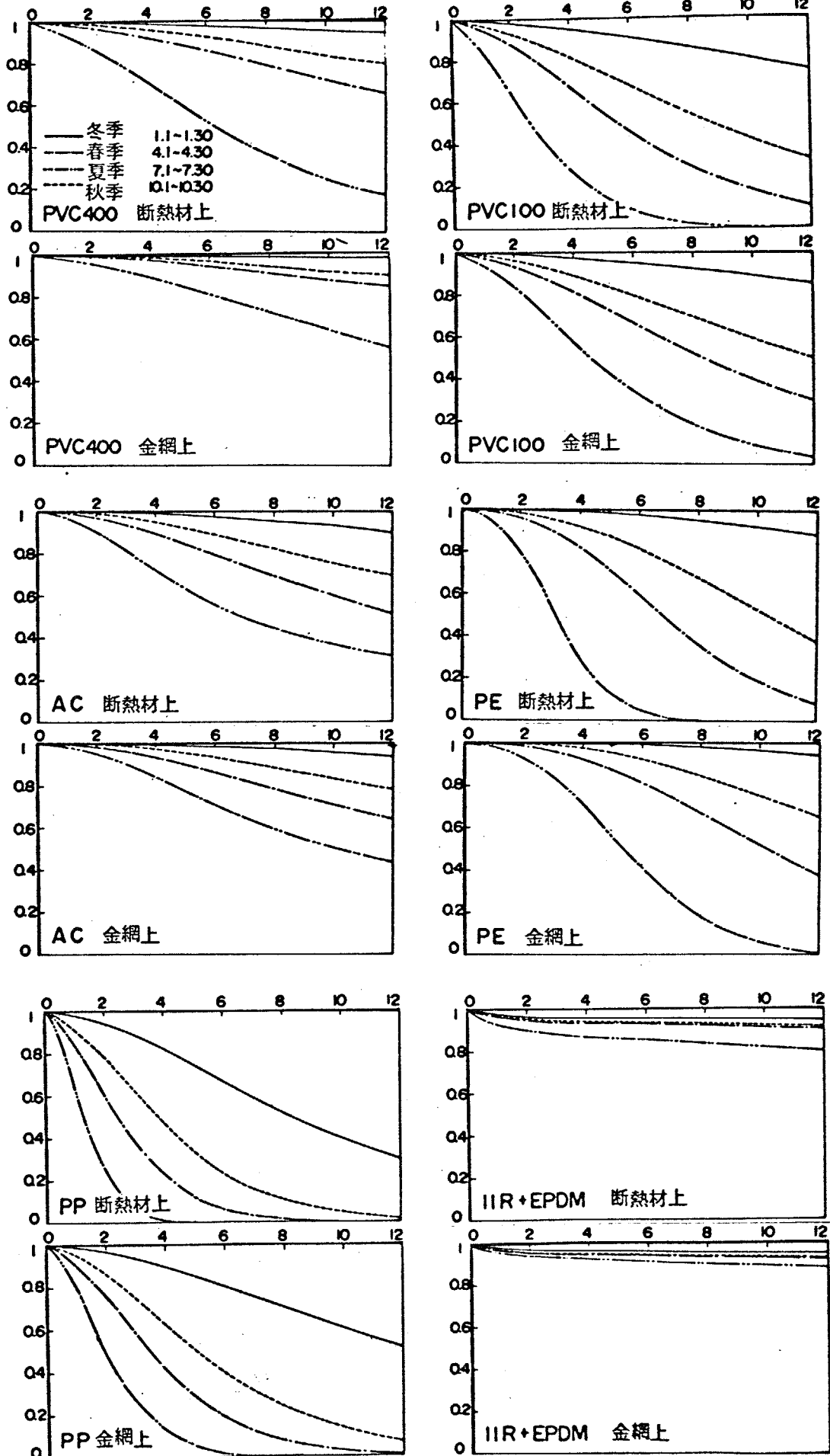


図-5.5 各季節の気象条状態が12ヶ月続いたと仮定した場合の計算値

## 第7節 屋外暴露試験と光・熱劣化試験との関係

ここでは屋外暴露試験と光・熱劣化試験との関係を考察する。もちろん太陽光線とサンシャインカーボンアークとでは、分光分布、強度等その特性は必ずしも同一でないため厳密な議論はできないが、大まかな相関性を得ること、すなわち光・熱劣化試験を行う際の、運転条件を決定する時の目安を得るという観点から検討する。

材料の変質劣化は熱単独の影響と光が附加されたことによる影響の和により決定されるとモデル化して取扱ったが、まず屋外暴露における各々の影響量を定量的に調べる。表一5.1に熱単独の影響  $f_h/(f_h + f_{l,h})$  と光が附加されたことによる影響の割合  $f_{l,h}/(f_h + f_{l,h})$  を百分率で示す。検討に用いたデータは、暴露期間1年間と2年間である。対象とした暴露状態は断熱材上、金網上、アンダーガラスについてであり、日陰の場合は変質劣化が非常に小さいこと、太陽光線からさえぎられているため、試料の受ける紫外線量はごくわずかであると考えられるため、ここでの考察からは除外した。

屋外暴露における熱単独の影響と光が附加されたことの影響の比率は、暴露期間1年間と2年間とでは多少異なる。これは気象状態が1年目と2年目とでは同じでないこと、また前章で明らかにしたように同条件下でも、変質劣化の進行とともに各々の影響の比率そのものが変化するためである。(ただしこの中でPE,PPが100パーセント光の影響によるとなっているのは、熱劣化試験で変質劣化がごくわずかであったため、変質劣化を表す計算式中、熱単独による変質劣化を表す項がないためである。)従って屋外暴露での変質劣化を光・熱劣化試験で再現するためには、熱単独の影響と光が加ったことによる影響の比率を屋外暴露のそれと同じにする必要がある。

ここで光・熱劣化試験の試験条件について検討する。その考え方は次の通りである。まず最初に試料温度を決定する。前章で光・熱による変質劣化は次

表一5・1 屋外暴露における熱単独の影響と光の影響（熱との交互作用を含む）

試料	暴露状態	暴露期間					
		1年間			2年間		
		(76.7.16-77.7.15)	(76.7.16-77.7.15)	(76.7.16-78.7.15)	(76.7.16-77.7.15)	(76.7.16-78.7.15)	(76.7.16-78.7.15)
	熱単独の影響 [ $f_{R}/(f_{R}+f_{LA})$ ]	光の影響 [ $f_{L}/(f_{R}+f_{LA})$ ]	熱単独の影響 [ $f_{R}/(f_{R}+f_{LA})$ ]	光の影響 [ $f_{L}/(f_{R}+f_{LA})$ ]	熱と光の交互作用の影響 [ $f_{L}/(f_{R}+f_{LA})$ ]	光の影響 [ $f_{L}/(f_{R}+f_{LA})$ ]	
PVC 400	断熱材上	1.5%	98.5%	1.2%	98.8%		
	金網上	0.9	99.1	0.6	99.4		
	アンダーガラス	2.4	97.6	1.8	98.2		
PVC 100	断熱材上	0.6	99.4	0.5	99.5		
	金網上	0.1	99.9	0.1	99.9		
	アンダーガラス	0.3	99.7	0.3	99.7		
AC	断熱材上	2.1	97.9	1.0	99.0		
	金網上	2.2	97.8	1.0	99.0		
	アンダーガラス	7.8	92.2	2.8	97.2		
PE	断熱材上	0	100	0	100		
	金網上	0	100	0	100		
	アンダーガラス	0	100	0	100		
PP	断熱材上	0	100	0	100		
	金網上	0	100	0	100		
	アンダーガラス	0	100	0	100		
IIR+EPDM	断熱材上	47.8	52.2	62.3	37.7		
	金網上	26.1	73.9	34.4	65.6		
	アンダーガラス	29.6	70.4	40.7	59.3		

式であらわすことができることを示した。すなわち

$$n \neq 1 \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = f_h + f_{l \cdot h} \\ = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t + D \exp\left(-\frac{B_{l \cdot h}}{T}\right) \cdot (I \cdot t)^a$$

$$n = 1 \quad \ln \frac{y_0}{y} = f_h + f_{l \cdot h} \\ = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t + D \exp\left(-\frac{B_{l \cdot h}}{T}\right) \cdot (I \cdot t)^a$$

上式中、光の影響を表す項  $f_{l \cdot h} = D \exp\left(-\frac{B_{l \cdot h}}{T}\right) \cdot (I \cdot t)^a$  について、観測より総積算紫外線量  $(I \cdot t)$  が得られており、また屋外暴露試験による  $f_{l \cdot h}$  の値が求められているので、それと同値となる  $T$  を求めることができる。次にこの試料温度  $T$  は当然熱単独の影響の項  $f_h = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t$  の場合でも同じでなければならない。 $f_h$  の値はやはり屋外暴露試験より計算し、得られているのでそれと同値となるまでの試験時間  $t$  を求めることができる。さらに総紫外線量  $(I \cdot t)$  をこの試験時間  $t$  で除することにより、紫外線強度  $I$  を決定することが可能となる。この  $I$  が光・熱劣化試験で再現しなければならない紫外線強度である。光・熱劣化試験機では、紫外線強度は光源からの距離の関数で表されるので、これをもとに試料を設置すべき光源からの距離  $r$  を定めることができる。

これまでの手順により実際に光・熱劣化試験を行う際の試験条件、すなわち試料温度  $T$ 、試験時間  $t$ 、紫外線強度  $I$ 、従って試料と光源との距離  $r$  が決定されることになる。表— 5.2 に得られた試験条件を示す。

例えば PVC 400 については、断熱材上屋外暴露 1 年間に相当する光・熱劣化試験の試験条件は、試料温度を  $40.1^\circ\text{C}$  とし、光源から試料までの距離を、 $98\text{ cm}$  (その時の紫外線強度は  $2.34\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) とし、試験時間  $3261$  時間である。当然、想定する暴露状態が変わると試験条件が異なる。

この中で PE, PP については、変質劣化を表す計算式中、熱単独による項がないため試験時間は一義的に決まらない。この場合は試験時間と紫外線強度と

表-5.2 屋外暴露1年間および2年間に相当する光・熱劣化試験の試験条件

試料	屋外暴露試験			屋外暴露に相当する光・熱劣化試験の試験条件			
	暴露状態	暴露期間	積算紫外線量 langley	試料温度 °C	暴露時間 hrs	紫外線強度 mW·cm <sup>-2</sup>	光源からの距離 cm
PVC 400	断熱材上	1年間 (76.7.16-77.7.15)	6574	40.1	3261	2.34	98
		2年間 (76.7.16-78.7.15)	13074	41.2	6422	2.37	97
	金網上	1年間	6574	26.3	4031	1.90	106
		2年間	13074	27.5	7733	1.97	107
	アンダーガラス	1年間	3484	29.0	3727	1.09	146
		2年間	6929	30.5	7085	1.14	143
PVC 100	断熱材上	1年間	6574	31.5	23237	0.33	280
		2年間	13074	32.2	48845	0.31	289
	金網上	1年間	6574	19.1	16426	0.47	231
		2年間	13074	19.8	34692	0.44	239
	アンダーガラス	1年間	3484	22.0	14411	0.28	306
		2年間	6929	23.0	30709	0.26	318
AC	断熱材上	1年間	6574	36.0	4029	1.90	109
		2年間	13074	36.9	7960	1.91	109
	金網上	1年間	6574	23.6	5726	1.34	131
		2年間	13074	24.6	11171	1.36	130
	アンダーガラス	1年間	3484	26.4	5306	0.76	177
		2年間	6929	27.7	10195	0.79	173
PE	断熱材上	1年間	6574	37.1	紫外線強度と暴露時間との積算値が 屋外暴露での積算紫外線量に等しい 任意の組合せで良い		
		2年間	13074	38.0			
	金網上	1年間	6574	24.1			
		2年間	13074	25.1			
	アンダーガラス	1年間	3484	26.8			
		2年間	6929	28.1			
PP	断熱材上	1年間	6574	36.4	同上		
		2年間	13074	37.3			
	金網上	1年間	6574	23.8			
		2年間	13074	24.8			
	アンダーガラス	1年間	3484	26.5			
		2年間	6929	27.8			
IIR+EPDM	断熱材上	1年間	6574	39.6	5900	1.30	133
		2年間	13074	40.4	11891	1.28	134
	金網上	1年間	6574	31.6	5159	1.48	123
		2年間	13074	32.3	10134	1.50	123
	アンダーガラス	1年間	3484	32.7	5216	0.78	174
		2年間	6929	32.9	10196	0.79	173

の積 ( $I \cdot t$ ) が屋外暴露での観測による総紫外線量と同値となる任意の組合せで良い。

以上述べたように、光と熱に関して厳密に屋外暴露の条件を光・熱劣化試験で再現するためには、表— 5.2 に示す条件で試験を行なわなければならない。しかし表— 5.1 に示すように、透明な材料については熱単独の占める割合が、数パーセント以下であり、ほとんど光の影響により変質劣化は決定される。従って実用上の観点からは、熱単独の影響を無視しても良いと考えられる。その場合にのみ表— 5.2 に示す試料温度で、かつ屋外暴露での総紫外線量と同等となる試験時間と紫外線強度の組合せで行っても良い。この場合は試験時間と紫外線強度の積が総紫外線量と等しければどの様な組合せで行っても良いので、各々の値は一義的には定まらない。ここでは参考のため、前章 4 節で実施した光・熱劣化試験での試験条件をもとに検討する。

この試験では試料を光源から 30 cm、50 cm、100 cm、180 cm の距離に設置したが、その時の紫外線強度は  $24.05 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $8.77 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $2.20 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $0.77 \text{ mW cm}^{-2}$  であったので、これを用いて試験時間を計算し、表— 5.3 に屋外暴露 1 年目と 2 年目に相当する光・熱劣化試験の簡略化した試験条件を示す。例えば断熱材上の試料について、屋外暴露 1 年間に相当する条件は、光源から 30 cm の距離に試料を設置した場合は 318 時間、光源から最も遠距離である 180 cm の場合 9929 時間の試験時間となる。その時の試料温度は、例えば、PVC 400 では  $40.1^{\circ}\text{C}$  とすれば良い。ただしこのような取扱いは、光の影響が卓越する試料に限ってのみ可能であり、例えば黒色ゴムシート IIR+EPDM では熱単独の影響も大きく、このような簡便な取扱いをすることはできない。

表一五・三 屋外暴露に相当する光・熱劣化試験の簡略化した試験条件

屋外暴露試験時の積算紫外線量	1 年 間			2 年 間		
	断熱材上	金網上	アンダーガラス	断熱材上	金網上	アンダーガラス
暴露期間						
暴露状態						
積算紫外線量 langley's	6574	6574	3484	13074	13074	6929
光源からの距離 紫外線強度 mW·cm <sup>2</sup>	試験時間					
30 cm	320 hrs	320 hrs	170 hrs	630 hrs	630 hrs	340 hrs
50	870	870	460	1730	1730	920
100	3480	3480	1840	6910	6910	3660
180	9930	9930	5260	19750	19750	10470
試料	試験時の温度					
PVC 400	40 °C	26 °C	29 °C	41 °C	28 °C	31 °C
PVC 100	32	20	22	32	20	23
AC	36	24	26	37	25	28
PE	37	24	27	38	25	28
PP	37	24	27	37	25	28

屋外暴露に相当する光・熱劣化試験の簡略化した試験条件

## 第8節 結論

ここでは前章で確立した、光・熱同時作用時の変質劣化の定量的評価方法を用いて、現実の屋外環境に置かれている材料の光と熱の影響を定量的に検討した。その結果以下の結論を得た。

- (1) 本章で測定した紫外線量、試料温度のデータを、室内試験より得た光と熱による変質劣化を表す式に代入して求めた計算値は、屋外暴露試験結果とほぼ近く、紫外線量と試料温度を用いて、屋外環境下での材料の変質劣化をほぼ定量的に取扱うことが可能である。
- (2) 暴露状態の差が明りょうであり、断熱材上の試料の場合温度の高い状態で紫外線を受けるため、変質劣化が最も著しい。金網上の場合は同量の紫外線を受けているが、試料温度がそれ程上昇せず、またアンダーガラスではガラスによる紫外線強度低下のため、変質劣化は緩慢となる。また日陰の場合は直接的な太陽光線からは保護されているため、変質劣化は非常に小さい。計算結果も同様の傾向を示している。
- (3) 材料の変質劣化に及ぼす季節の差も大きく、夏季間は試料温度が比較的高い状態で紫外線を受けるため、計算上、変質劣化が最も進行する。逆に冬季間は紫外線量も少なく、また試料温度も低いため変質劣化は小さい。春秋は前二者の中間程度である。
- (4) 屋外暴露試験と光・熱劣化試験との関係について、太陽光線と試験で使用了光源とは分光分布、強度の点で同一でないため厳密な議論はできないが、ほぼ大まかな相関が得られた。

なおここでは水分の影響については全く考慮されていないが、一部、例えば断熱材上の試料では、計算値と屋外暴露試験結果に差のあるものもあり、この原因のひとつに水分の影響が考えられるが、その効果も含めての定量的取扱い評価については今後の課題である。

## 第2部 外部拘束により歪を生じている防水層部分を対象とした耐候性

### 概要

ここでは外部拘束により歪を生じている防水層部分を対象として、耐候性を検討する。

防水層に生ずる歪で特に問題となるのは、下地に発生したキレツやパネル等で構成されている下地の接合部のムーブメントによって生ずるものである。これらの歪は材料の経時的収縮や施工作业中の不備により生ずる引張歪等に比して、その歪量をはるかに大きいためである。

下地のムーブメントによって生ずる防水層の歪は、下地への接着力との関係によって決まる。すなわち同一の防水材料が使用されても、例えば下地への接着が強固な場合歪は大きくなり、逆に接着力が弱いあるいは接着材自身がクリープしやすい性質のものである時には、歪がそれ程大きくならない。

一般には歪が大きくなるに従って変質劣化が著しく進行するため、まず材料自体の耐候性に及ぼす歪量の影響について検討する必要がある。さらに歪量は下地との接着状態により左右されるため、材料自体の検討だけでは不十分であり、防水層を構成した時の耐候性についても検討する必要がある。これらの観点から、第2部では歪を生じている状態での材料自体および防水層の耐候性について検討した。

まず材料自体に歪を生じさせた状態下、および防水層下地ジョイントを開いて、材料に歪を生じさせた状態下での屋外暴露試験を、東京と札幌で10年間実施し、変質劣化の概要を調べた。また材料自体の耐候性と防水層を構成した場合の耐候性との関係についても考察を加えた。

この場合も当然光・熱の影響を受け変質劣化するが、特にゴム系材料に対しては、さらに大気中のオゾンが卓越して作用するといわれており<sup>1)</sup>、材料にクラックを生じ、ついには破断させ、直接防水機能を損うことになるため重要

な要因となる。従ってここではオゾンの影響を中心に検討した。すなわち屋外暴露試験と比較検討することにより、オゾン劣化試験の位置付けを試み、また防水層に生ずる歪（伸び）を調べ、それが防水層のオゾン劣化に与える影響について、材料自体のオゾンに対する性能と比較することにより考察を加え、その結果をもとにオゾンに対して安全な防水層を計画する際の指針について述べた。

## 第6章 歪を生じている状態での屋外暴露による変質劣化

### 概 要

前章までで、外部拘束を受けない防水層部分を対象とした耐候性評価を行った。しかし防水層を形成した場合、これらの材料は下地に接着されているため、スラブのキレットやジョイントの開口により大きな歪（主に伸びが問題となる）を生ずることが時としてある。このような状態下では気象要因中、前述の要因の他にオゾンが影響してくる。

ここでは材料に歪を生じている状態下での変質劣化の概要を1969年から10年間にわたる材料自体と防水層の屋外暴露試験により検討した。

## 第1節 目的

防水用高分子材料は歪を生じている状態下では、変質劣化が促進されるといわれており<sup>1)</sup>、このためクラックを生じ、時には破断することもある。

ここでは、材料自体を拘束伸長して暴露した屋外暴露試験により、歪（引張伸び）を生じている状態での耐候性の概要を知ることが目的とする。また下地スラブのキレツ部やパネルジョイントの接合部に生ずる防水材料の歪は、防水材料と下地との接着力とによりその大きさは決定される。従ってさらに接着層の効果も含めた防水層としての立場からもその耐候性を検討することも目的とする。

## 第2節 暴露試験の概要

### 6.2.1 試料

本暴露試験に用いた試料は1968年に入手したものである。中でもシート防水材料については、第1章で用いたものと同一であり、試験体仕様とともに表-6.1に示す。シート防水材料については材料自体の伸張暴露試験と防水層暴露試験の両方を実施した。これは材料がすでにシート状製品となっており、材料のみの性能で評価されがちであるが、接着力には大きな差異があり材料のみの性能評価では不十分と考えられ、材料と接着力の関連において検討する必要があるためである。

なお接着力の評価については、はく離速度、温度等複雑な要因が多く、一義的に決定するのが困難なため、ここでは通常用いられている大きく2種に分類する評価法に従った。すなわち強接着型（下地と強固に接着するタイプで、時間依存による接着材のクリープが非常に小さいもの）と軟接着型（例えば粘着材のような接着をするタイプで時間依存によるクリープが大きいもの）である。

また塗膜防水材料については、本試験に使用した試料がすべて下地と強固な接着を意図するタイプであり、防水層暴露試験のみとした。

表一六・一

試料および試験体仕様

工法	材 質	試 料	プライマーの種類	接着材の種類	接着の型	
シ ト 防 水 層	ブチルEPDMゴム	IIR+EPDM-1	クロロプレングム系	クロロプレングム系	軟接着	
		IIR+EPDM-2	ブチルゴム系	ブチルゴム系	軟接着	
		IIR+EPDM-3	ブチルゴム系	ブチルゴム系	軟接着	
		IIR+EPDM-4	クロロプレングム系	クロロプレングム系	強接着	
		IIR+EPDM-5	クロロプレングム系	クロロプレングム系	軟接着	
		IIR+EPDM-6	クロロプレングム系	クロロプレングム系	強接着	
	ブチルゴム	IIR-1	ブチルゴム系	ブチルゴム系	軟接着	
		IIR-2	アスファルト系	アスファルト系	軟接着	
		IIR-3	クロロプレングム系	クロロプレングム系	強接着	
	クロロプレングム	CR	クロロプレングム系	クロロプレングム系	強接着	
	ポリイソブチレン	PIB	クロロプレングム系	クロロプレングム系	強接着	
	クロロスルフォン化 ポリエチレン	CSM	クロロプレングム系	クロロプレングム系	強接着 注1	
ポリエチレン	PE-1	クロロプレングム系	クロロプレングム系	強接着		
	PE-2	アスファルト系	アスファルト系	強接着		
塩化ビニル樹脂	PVC-1	—	酢酸ビニル樹脂系	強接着		
	PVC-2	—	酢酸ビニル樹脂系	強接着		
	PVC-3	—	酢酸ビニル樹脂系	強接着		
エチレン酢酸ビニル樹脂	EVA	クロロプレングム系	クロロプレングム系	強接着		
ポリフッ化ビニル	PVF	ブチルゴム系	ブチルゴム系	軟接着		
工法	材 質	試 料	補強材の種類と種類	プライマーの種類	仕 様	
塗 膜 防 水 層	クロロプレングム/ クロロスルフォン化 ポリエチレン	CR/CSM-1無補強無補強	無補強	クロロプレングム系	クロロプレングム1.2 %, クロロスルフォン 化ポリエチレン0.6%	
		CR/CSM-1補強	強ビニロンメッシュ	クロロプレングム系		
	タール・ウレタンゴム	CR/CSM-2無補強無補強	無補強	無補強	クロロプレングム系	同上
		CR/CSM-2補強	強ビニロンメッシュ	強ビニロンメッシュ	クロロプレングム系	同上
		UT-1無補強	無補強	無補強	ウレタンゴム系	厚さ 20mm
		UT-1補強	強	強	同上	同上
		UT-2無補強	無補強	無補強	ウレタンゴム系	厚さ 20mm
		UT-2補強	強	強	同上	同上
		UT-3無補強	無補強	無補強	ウレタンゴム系	厚さ 20mm
		UT-3補強	強	強	同上	同上
		UT-4無補強	無補強	無補強	ウレタンゴム系	厚さ 20mm
		UT-4補強	強	強	同上	同上
	UT-5無補強	無補強	無補強	ウレタンゴム系	厚さ 20mm	
	UT-5補強	強	強	同上	同上	
	ポリサルファイド 注2	T-1	無補強	無補強	塩化ゴム系	厚さ 20mm
T-2		無補強	無補強	塩化ゴム系	厚さ 20mm	
T-3		無補強	無補強	塩化ゴム系	厚さ 20mm	
T-4		無補強	無補強	塩化ゴム系	厚さ 20mm	
T-5		無補強	無補強	塩化ゴム系	厚さ 20mm	
アクリルスチレン樹脂	AS	不織布	不織布	アクリルスチレン系	12%	
シリコンゴム	SI-1無補強	無補強	無補強	シラン系	厚さ 1.0mm	
	SI-1補強	強	強	同上	同上	
	SI-2無補強	無補強	無補強	シラン系	厚さ 1.0mm	
	SI-2補強	強	強	同上	同上	
ゴム化アスファルト	RA	ガラスメッシュ	ガラスメッシュ	アスファルト系	2%	

注1 本試料は強接着型であるがアスベスト紙がラミネートされ、下地ジョイント拡大時にはアスベスト紙が破断し  
防水層には大きな歪が生じないようにしてある

注2 これらの試料はシーリング用であるが転用使用した

## 6.2.2 試験体および試験の方法

### (a) 伸張暴露試験

材料自体に引張伸びを与えた場合の耐候性について検討する。図-6.1に示す鉄製保持具にダンベル状3号形試験片の両端を固定する。20±2℃の環境下で試験片の標点間距離(20mm)に対して20、40、60、80、100%の伸長率をナットの回転により与える。試験片に所定の伸びを与えてから約2ヶ月、約20℃の実験室内に放置した後、ほぼ水平状態に暴露した。なお試験片は長手幅方向各3本ずつである。

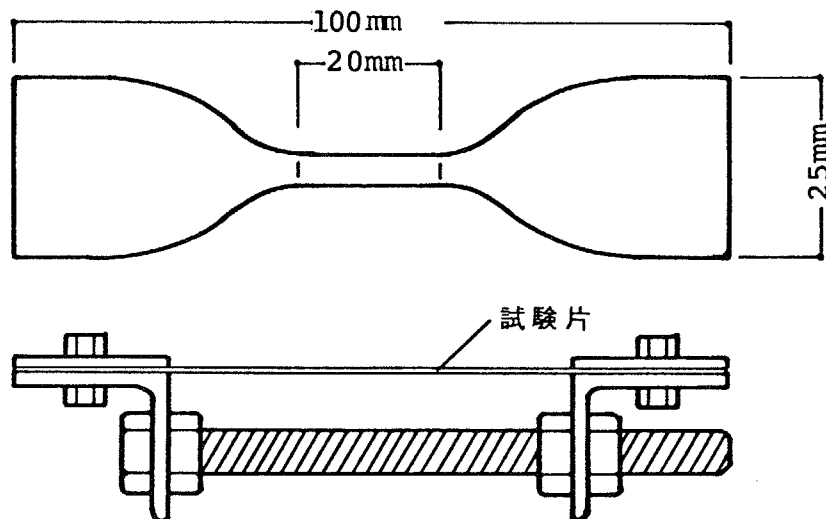
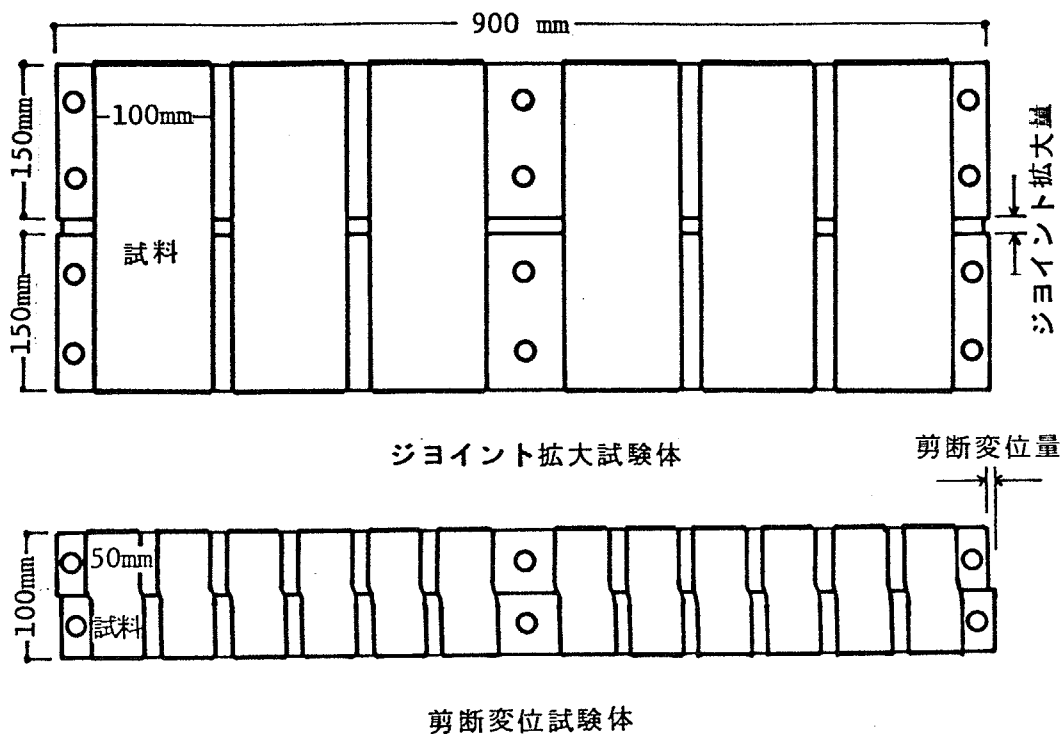


図 6.1 伸長暴露試験体

### (b) 防水層暴露試験

下地ジョイント部が開口した場合と剪断変位した場合の防水層の耐候性について検討する。試験体は図-6.2に示す2枚突き付けの石綿スレート板を下地材とし、各製品の仕様あるいは試作により防水層を施工した。試料の面積はジョイント拡大試験ではシート防水層100mm×300mm、塗膜防水層50mm×300mmであり、剪断変位試験ではシート防水層、塗膜防水層のいずれも50mm×100mmである。

これらの試験体を約20℃の環境下で、ジョイント拡大試験では突き合せ部



図一六. 二 防水層暴露試験体

を所定の幅まで拡大し、また剪断変位試験では所定量を左右にずらした状態で固定する。その後約2ヶ月間実験室内に放置し、クラック、破断等の欠陥の有無を観察した後ほぼ水平に暴露した。

ジョイント拡大試験における拡大幅は、通常の建築物に生ずるものより大きい、劣化促進の意味と充分危険側を考慮して2、5、10、20mmとした。なお塗膜防水層については耐キレツ性が、一般にシート防水層に比して良くな、その用途も比較的小さいジョイントムーブメントが予想される部位に多いことを考慮して2、5、10mmとした。また剪断変位試験では、現実の防水層下地での剪断方向の変位量はそれ程大きくはないと考えられるので、シート防水層では2、5、10mmとし、塗膜防水層では2、5mmとした。なお試験体は1種類につき2個である。

伸長暴露試験、防水層暴露試験のいずれも、試験開始後定期的に試料の状態（ピンホール、クラック、表面の種々の欠陥）および破断等について観察した。

### 6.2.3 暴露地および暴露期間

暴露地および暴露期間とも、第2章の屋外暴露試験と同一である。暴露地は札幌；札幌市北区、北海道大学工学部建築工学科、東京；埼玉県春日部市（暴露1年目までは東京都足立区）である。写真-6.1に暴露状況を示す。暴露開始は札幌；1969年2月末、東京；同年3月であり、暴露期間は10年間である。

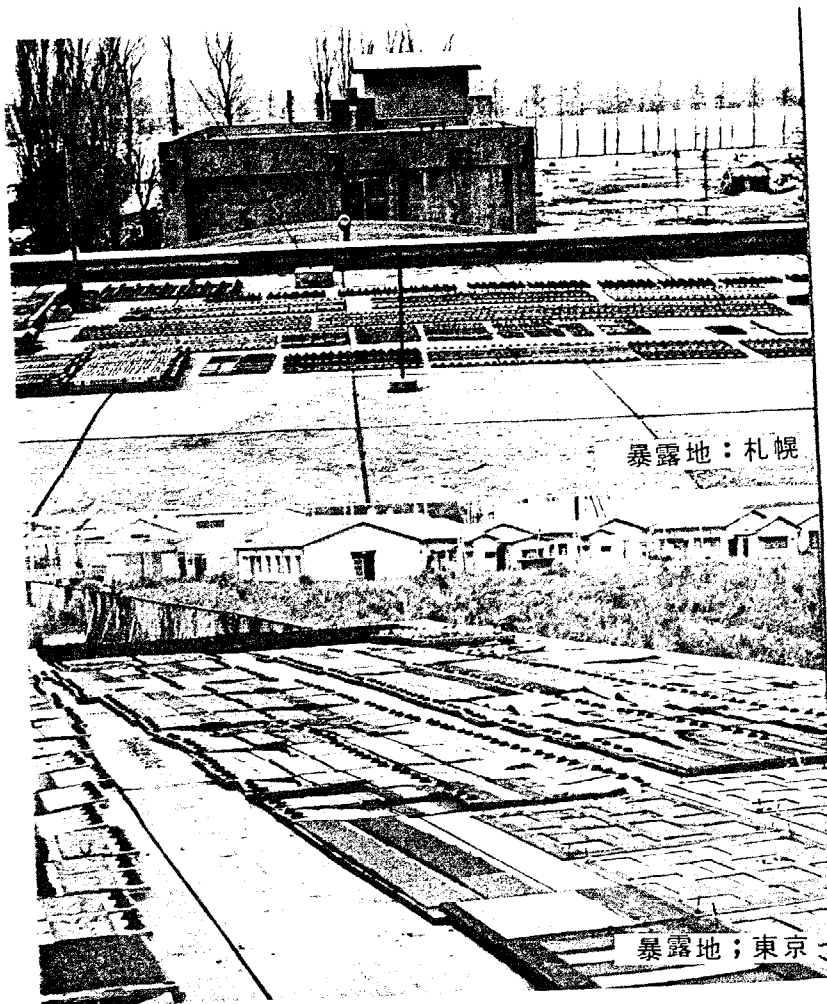


写真-6.1 暴露試験状況

## 第3節 試験結果と検討

### 6.3.1 材料自体の伸長暴露試験

試験結果は防水の観点から最も重要と考えられる欠陥の発生時および破断時について整理し、表-6.2に、またその時観察された欠陥例を写真-6.2に示す。



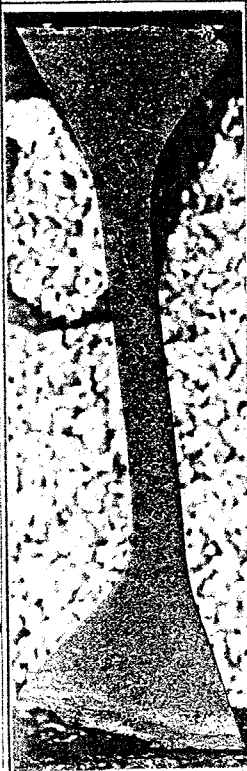



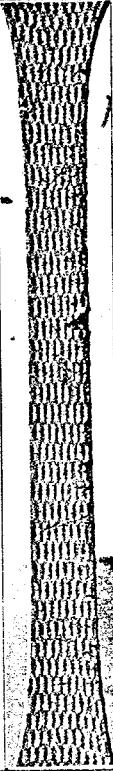
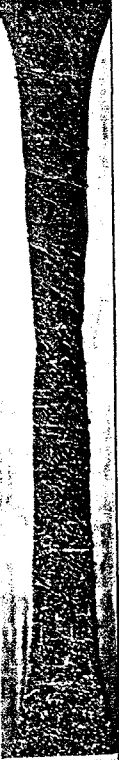

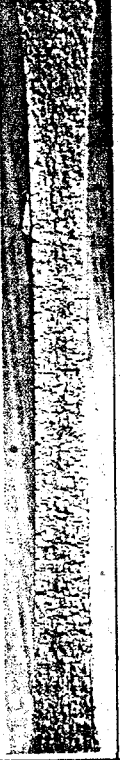
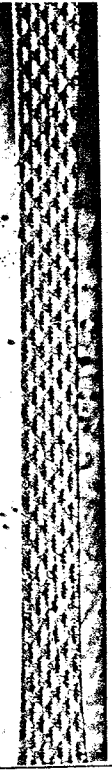

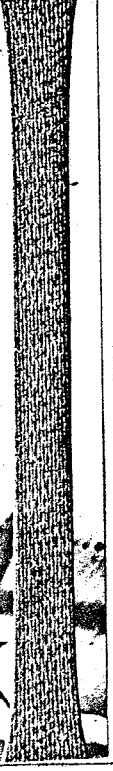






表-6.2 伸長暴露試験結果

試料	試料方向	札幌					東京					欠陥の種類	写真番号
		伸長率, %					伸長率, %						
		20	40	60	80	100	20	40	60	80	100		
IIR+EPDM-1	長手幅	○	○	○	○	○	6.5	55-55	55-55	55-55	55-55	クラック チヤック部の破断	1 2
		○	○	○	○	1.6	6.5	45-45	45-45	2-5	0.7-2.5		
IIR+EPDM-2	長手幅	○	○	○	○	○	○	○	7	7	4	クラック	3
		○	○	○	○	4	○	○	7	7	4		
IIR+EPDM-3	長手幅	○	○	1.8	1.8	1.8-6	○	○	75-10	2-5	1.5-4	クラック, 破断	4
		○	○	○	○	1.5-10	○	○	75	2-7	1.5-4		
IIR+EPDM-4	長手幅	○	○	1.3	1.3-4.5	1.3-3.5	○	3	1.3-5.5	1.3-2.5	0.5-1.5	クラック, 破断	5
		○	○	1.3	1.5-6	1.3-4.5	○	3	1.3-4.5	1.3-2.5	0.5-2		
IIR+EPDM-5	長手幅	○	○	○	○	○	○	○	○	○	7.5-8	クラック, 破断	6
		○	○	○	4	1.5	○	○	7	1.3-6.5	1.3-8		
IIR+EPDM-6	長手幅	○	○	○	○	1.7	○	○	3	2	1.7-2.5	クラック, 破断	7
		○	○	○	2.5	1.5-2	○	○	3	1.5-5.5	0.5-0.7		
IIR-1	長手幅	○	○	8	1.8	1.5-3	○	4	0.7-1.5	1.5-2	0.4-0.6	クラック, 破断	8
		○	○	○	1.8	1.5-4	○	4	2.5-4	1-2	0.4-0.5		
IIR-2	長手幅	5.5-5.5	1.8-2.5	0.5-0.6	0.3-0.3	0.3-0.3	4.5-4.5	0.4-0.4	0.2-0.2	0.2-0.2	0.3-0.2	クラック, 破断	9
		○	1.5-2.5	0.8-1.2	0.3-0.5	0.3-0.4	4.5-6.5	0.6-0.8	0.3-0.3	0.3-0.3	0.3-0.3		
IIR-3	長手幅	1.3-4.5	0.8-2.5	0.8-1.8	0.6-1.8	0.5-1.3	0.3-0.8	0.3-0.5	0.3-0.4	0.3-0.4	0.2-0.3	クラック, 破断	10
		1.3-6	0.8-1.5	0.7-1.4	0.6-0.9	0.5-0.8	0.3-0.8	0.3-0.5	0.3-0.3	0.3-0.3	0.2-0.3		
CR	長手幅	8-10	1.6-8	1.4-6.5	1.2-5.5	0.6-1.8	2.5	2-3.5	2-2.5	1-1.6	0.6-0.8	クラック, 破断	11
		8-8	1.6-6.5	1.4-3	1.2-3	0.6-3.5	2.5-5.5	1.5-2.5	1-1	0.4-0.4	0.4-0.6		
PIB	長手幅	4-4	3.5-4.5	3.5-3.5	3.5-3.5	3.5-3.5	○	○	○	○	○	冠雪によるたるみ クラック, 破断	12 13
		7-7	3.5-4.5	3.5-3.5	3.5-3.5	3.5-3.5	○	○	○	○	○		
CSM	長手幅	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
PE-1	長手幅	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
PE-2	長手幅	○	○	*△	X	/	○	○	○	△	/	ネッキング	14
		○	○	○	X	/	○	○	○	X	/		
PVC-1	長手幅	7.5	4.5	4	4	4	4	3	2.5	2.5	2.5	クラック	15
		○	4	4	4	4	○	4	2.5	2.5	2.5		
PVC-2	長手幅	2.5	5.5	5.5	4-4	4-4	5	5	4.5	4-4.5	2.5-4	試料表面のあれ 破断	16
		5.5	5.5	5.5	4	4	5	5	4.5-6	4-4	2.5-4		
PVC-3	長手幅	1.8	1.8	1.8	1.5-8	1.5-2	1.8	1.8	1.8-10	1.5-5	0.5-0.5	試料表面のあれ クラック, 破断	17 18
		1.8	1.8	1.8	1.5-4	X	1.8	1.8	1.8	1.5-3	0.5-0.5		
EVA	長手幅	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
PVF	長手幅	5-7	4-4	3-3	1.2-1.2	/	○	○	○	○	/	表層の破断	19
		4.5-4.5	3-6	3-6	1.2-3	/	○	○	3-4	1-3	/		

凡例

○: 暴露10年目まで異常なし  
 △: 伸長時に欠陥の生じたもの  
 X: 伸長時に破断したもの  
 \*: 写真に示した試料

2 — 6  
 欠陥の生じた年 | 破断した年  
 2 —  
 欠陥は生じているが  
 破断までいたつてい  
 ない事を示す

1		IIR+EPDM-1 札幌10年撮影	11		札幌1.3年撮影
2		IIR+EPDM-1 東京10年撮影	12		PIB 札幌3.5年撮影
3		IIR+EPDM-2 東京10年撮影	13		PIB 札幌4年撮影
4		IIR+EPDM-3 札幌10年撮影	14		PE-2 札幌10年撮影
5		IIR+EPDM-4 札幌10年撮影	15		PVC-1 札幌10年撮影
6		IIR+EPDM-5 札幌10年撮影	16		PVC-2 東京10年撮影
7		IIR+EPDM-6 札幌10年撮影	17		PVC-3 札幌10年撮影
8		IIR-1 札幌10年撮影	18		PVC-3 東京10年撮影
9		IIR-2 札幌1.5年撮影	19		PVF 札幌3年撮影
10		IIR-3 札幌1.8年撮影			

## (1) 欠陥の種類と材質との関係

### (a) クラックおよび破断（写真番号 1、3～11、13、15）

主にゴム系の試料に見られ、特にブチルゴム系、クロロプレンゴム系の試料 IIR-1,2,3, CR は暴露後数ヶ月でクラックが生じ、伸長率の大きいものは破断した。耐オゾン性向上のために EPDM をブレンドした、いわゆるブチルEPDM ゴム系 IIR+EPDM は性能が向上しているものの、大きな伸長率ではクラックを生ずる。またポリイソブチレン系 PIB は暴露地札幌の試料のみ、冠雪により材料が下地ジョイントの透き間内にたれ下り、クラックおよび破断が観察された。

### (b) 試料表面のあれ（写真番号 16、17、18）

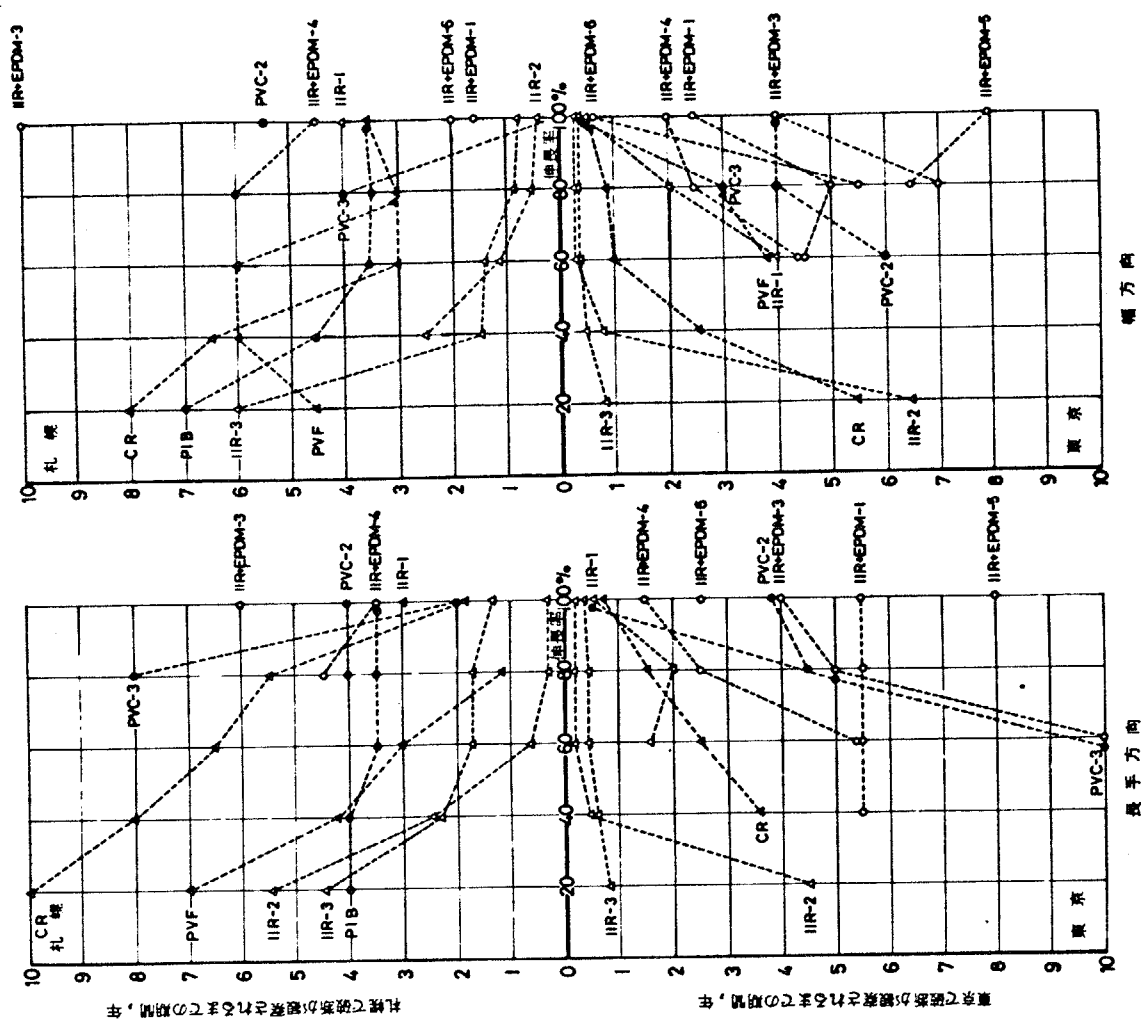
塩化ビニル樹脂系 PVC-1,2,3 では試料表面に細かいおろとつからなる“あれ”が観察され、特に大きい伸長率ではクラックが生じた。

### (c) その他（写真番号 14、19）

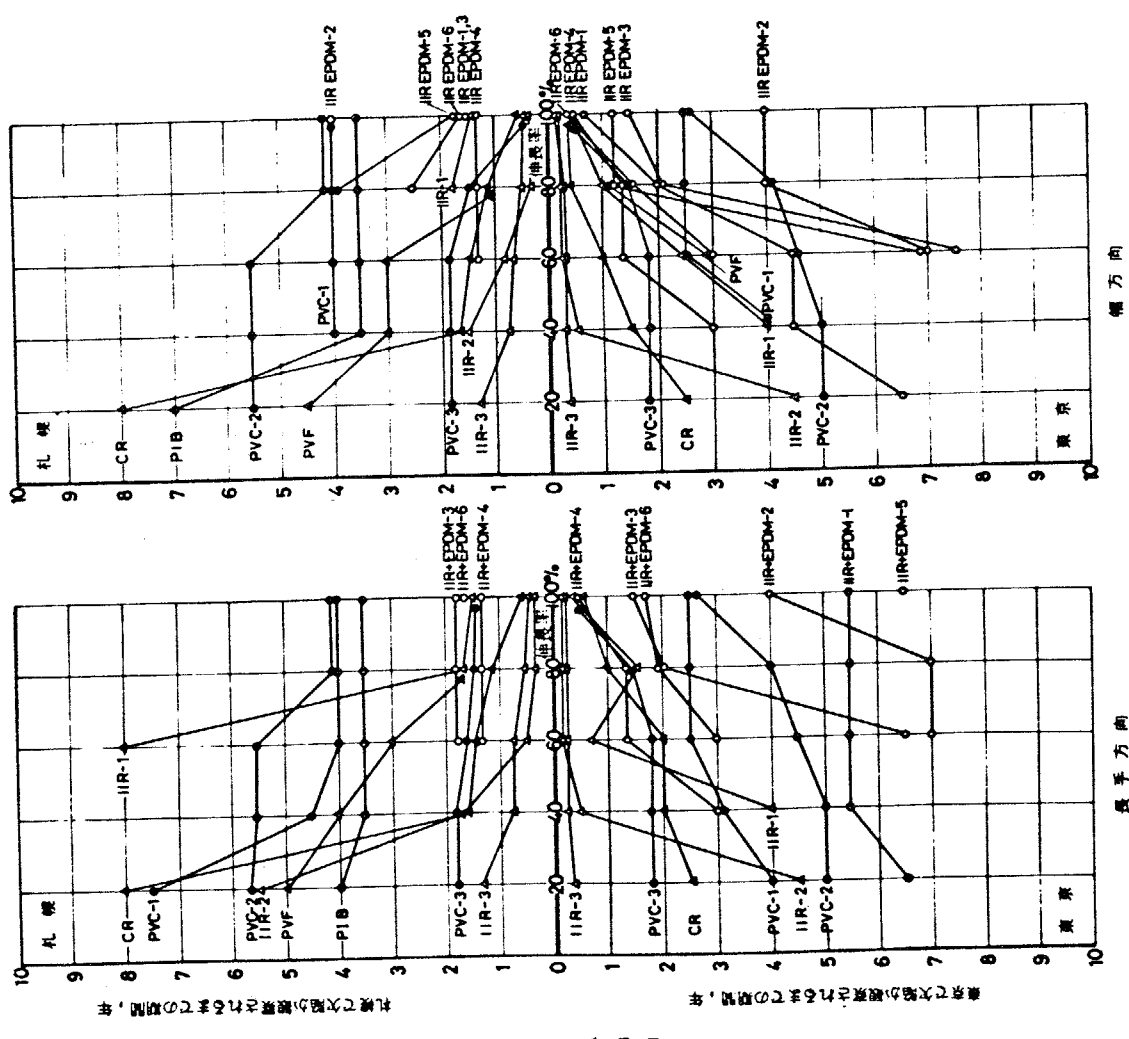
ポリエチレン系試料 PE-2 では伸長率が大きい場合に、急激にくびれるいわゆるネッキング現象が観察され、また複層品であるポリフッ化ビニル PVF では薄い表面の PVF 層のみが一部破断した。

## (2) 伸長率の影響

まず欠陥の生ずるまでの時間と伸長率との関係について検討する。図-6.3 にその関係を示す。一般的な傾向として伸長率の増加とともにクラックの発生時間は早められる。特に暴露初期にクラックを生ずる試料ではその傾向が顕著である。破断についても同様のことがいえ、図-6.4 に示すように伸長率の増加とともに破断するまでの時間が短縮される。ただし塩化ビニル樹脂系試料表面の“あれ”については伸長率に無関係である。しかしその後生ずるクラックについては、伸長率の増加にともない、数も多く深いクラックとなる。



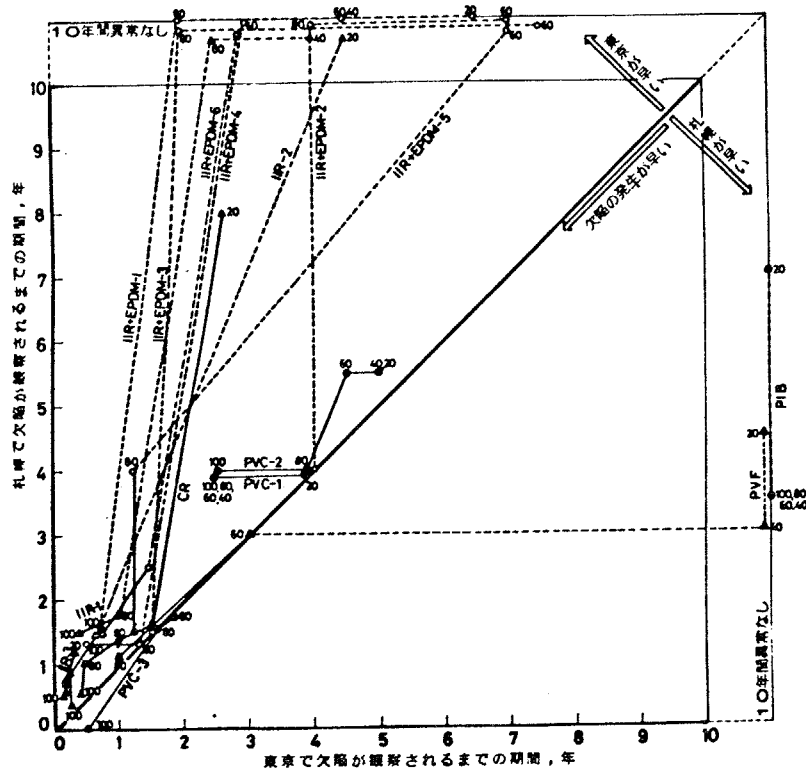
図一6.4 伸長暴露試験における破断が観察されるまでの期間と伸長率との関係



図一6.3 伸長暴露試験における欠陥が観察されるまでの期間と伸長率との関係

(3) 暴露地の差異

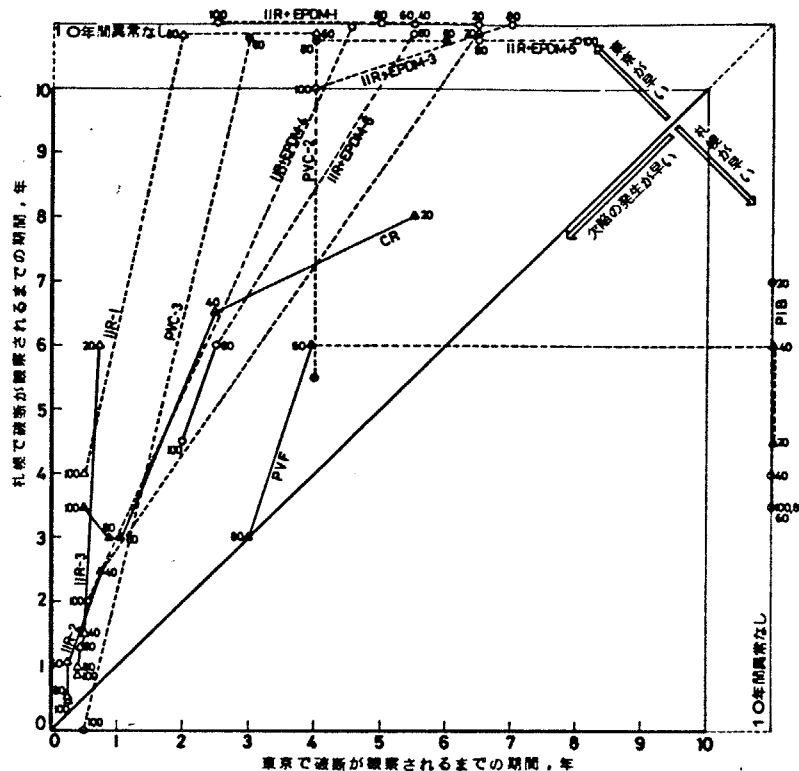
図一 6.5 に欠陥の発生時間について、暴露地東京と札幌の比較を示す。面積を二等分している斜線は、東京と札幌で欠陥の生じた時期が同じであることを示す。従って図中左上方ほど東京での劣化が早く、右下方ほど札幌での劣化が早いことを示す。また原点に近い程両暴露地とも劣化が早いことを示す。10年目の位置より外側に破線で示した部分は、どちらかの暴露地では欠陥を生じたが、他方ではまだ欠陥が発生していないことを示す。



図一 6.5 伸張暴露試験における欠陥の発生時間についての暴露地札幌と東京の比較 (幅方向について整理し, 図中添字は伸張率, %を示す)

暴露地札幌と東京を比較すると、欠陥の生じた試料のほとんどが左上方に存在し、暴露地東京での劣化が早いことを示している。

破断については図一 6.6 に示す。この場合も欠陥の発生と同様の傾向を示し暴露地東京での試料が破断するまでの時間が長い。この原因としては以下の事が考えられる。ゴム系材料ではクラックの主原因はオゾン(オキシダントとして観測される)であるため、東京でクラックの発生をみたものが多いことから考えて、



図一六.六 伸張暴露試験における破断についての暴露地札幌と東京の比較（幅方向について整理し、図中添字は伸張率，%を示す）

暴露地東京でのオキシダント濃度が札幌よりも高かったのではないかと考えられる。さらに1年目までの東京の暴露地であった足立区一带は工場が多く、大気汚染がさらに悪影響を及ぼしているのかも知れない。また暴露地札幌の試料は冬季間雪の中に埋もれており、オゾン等の有害気体から保護されている期間があることも原因と考えられる。塩化ビニル樹脂系試料の“あれ”現象は、一部札幌で早い時期に観察される試料がある。これは前者と異なる要因、すなわち紫外線、雨水等他の影響が大きいと考えられる。また暴露地札幌で、ポリイソブチレン系 PIB でクラックが発生し、ポリフッ化ビニル系で PVF 層のみが破断したのは、いずれも冠雪による影響と考えられる。すなわち前者では材料がクリープし易く、大きく伸ばされたためクラックが発生し（写真一六.2 中写真番号 12 参照）、後者では PVF 層が薄いため積雪重量に耐えきれずに破断したものと考えられる。

#### (4) 試料の採取方向による差異

試料によって異なるが、概ね幅方向が長手方向より劣化はやや早いか、もしくは同程度と考えられる。

#### 6.3.2 防水層暴露試験

##### (A) シート防水層

試験結果は欠陥の発生時と破断時について整理し、ジョイント拡大試験の場合を表-6.3に、ジョイント剪断試験の場合を表-6.4に示す。またその時観察された欠陥例を、前者の場合は写真-6.3に、後者の場合は写真-6.4に示す。

##### (1) 欠陥の種類と材質との関係

##### (a) クラックおよび破断

・ジョイント拡大試験-----クラックおよび破断は下地ジョイント部にそって観察される。写真-6.3中写真番号1~5、8、9、10。ゴム系試料では暴露初期に発生し、暴露1年目以内にブチルゴム系 IIR-3、クロロプレンゴム系 CRに見られ、その後ブチル EPDM ゴム系およびポリイソブチレン系にも観察される。また暴露の継続にともないゴム系以外の試料、塩化ビニル樹脂系 PVC-2,3、エチレン酢ビ系 EVAにも観察される。

・ジョイント剪断変位試験----クラックおよび破断は、下地ジョイントの剪断方向への変位にそって生じたしわ状のとつ部に観察される。写真-6.4中写真番号1~5。この場合はゴム系の試料のみにクラックを生じ、一部のものは破断した。

(b) 試料表面の“あれ”（写真-6.3中写真番号8、9 写真-6.4中写真番号6）

塩化ビニル樹脂系 PVC-2,3 に観察され、試料表面全体におうとつ状の“あれ”が観察された。

表-6.3 シート防水層試験体ジョイント拡大暴露試験結果

工 法	試 料	試 料 方 向	札 幌				東 京				欠 陥 の 種 類	写 真 番 号		
			ジョイント拡大幅, mm				ジョイント拡大幅, mm							
			2	5	10	20	2	5	10	20				
シ ー ト 防 水 層	IIR+EPDM-1	長手幅	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	IIR+EPDM-2	長手幅	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	IIR+EPDM-3	長手幅	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	IIR+EPDM-4	長手幅	○	○	1.3-6.5 1.3-8	1.3-6.5 1.3-4.5	○	8-8 2.5-3	1-2.5 *2-2.5	1-2 1-2.5	○	○	クラック, 破断	1
	IIR+EPDM-5	長手幅	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	IIR+EPDM-6	長手幅	○	○	1.4 1.4	1.3 1.3	○	○	1 1	1-2.5 *0.5-1	○	○	クラック, 破断	2
	IIR-1	長手幅	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	IIR-2	長手幅	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	IIR-3	長手幅	0.8-4 0.8-3	0.6-1.8 0.6-0.8	0.6-1 0.5-0.7	/	0.3-1 0.3-0.5	0.3-0.4 0.3-0.4	0.2-0.3 0.2-0.3	/	○	○	クラック, 破断	3
	CR	長手幅	1.3 1.6	1 0.8-3.5	0.8-3.5 0.8-3.5	0.7-2.5 0.8-4	3 2-4	0.8-10 *0.8-2.5	0.8-1.5 0.8-2	0.8-1.5 0.5-1.5	○	○	クラック, 破断	4
	PIB	長手幅	7 4	2.5-4 3.5	2-2 X	X X	2 *2-4	2-4 2-4	2-2.5 2-2.5	X X	○	○	クラック, 破断	5
	CSM	長手幅	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	PE-1	長手幅	○	○	○	△	○	○	○	○	○	△	下地と剥離	
	PE-2	長手幅	0.8 0.8	0.8 0.8	0.8 0.8	/	0.5 0.5	0.5 0.5	0.5 0.5	/	○	○	下地と剥離	6
	PVC-1	長手幅	△ ○	△ ○	*△ △	/	○ ○	△ ○	△ △	/	○	○	白化	7
	PVC-2	長手幅	△5.5 △5.5	△5.5 △5.5	△5.5-7 △5.5-6.5	/	△5.5 △5.5	△5.5-8 △5.5-10	△5.5-6 △1.5-2.5	/	○	○	白化, 表面のあれ クラック, 破断	8
	PVC-3	長手幅	2 2	*2 △2	△2 △2	/	△2.5 △2.5	△2.5 △2.5	△2.5 △2.5	/	○	○	白化, 表面のあれ クラック	9
	EVA	長手幅	○	○	10 7-7	5.5-5.5 6-6	○	○	○	10 *4-6	○	○	クラック, 破断	10
	PVF	長手幅	○	○	○	/	○	○	○	/	○	○		

凡例

○: 暴露10年目まで異常なし  
 △: ジョイント拡大時に欠陥の生じたもの  
 X: ジョイント拡大時に破断したもの  
 \*: 写真に示した試料

2 — 6 | 2 —  
 欠陥の生じた年 | 欠陥は生じているが  
 破断した年 | 破断までいたっていない事を示す

表-6.4 シート防水層試験体剪断変位暴露試験結果

工 法	試 料	試料 方向	札 幌			東 京			欠 陥 の 種 類	写 真 番 号
			剪断変位量, mm			剪断変位量, mm				
			2	5	10	2	5	10		
シ ー ト 防 水 層	IIR+EPDM-1	長手 幅	○	○	○	○	○	○		
	IIR+EPDM-2	長手 幅	○	○	○	○	○	○		
	IIR+EPDM-3	長手 幅	○	○	○	○	○	○		
	IIR+EPDM-4	長手 幅	○	15— ○	*1.5— ○	○	2— ○	1— ○	クラック	1
	IIR+EPDM-5	長手 幅	○	○	○	○	○	○		
	IIR+EPDM-6	長手 幅	○	○	*1.5— ○	○	○	2— ○	クラック	2
	IIR-1	長手 幅	○	○	○	○	○	○		
	IIR-2	長手 幅	○	○	○	○	○	○		
	IIR-3	長手 幅	2.5— ○	*0.6 - 4 ○	0.6 - 3.5 ○	0.3 - 9 ○	0.3 - 2 ○	0.2 - 0.5 ○	クラック, 破断	3
	CR	長手 幅	○	1— ○	0.8— ○	○	*1— ○	1— ○	クラック	4
	PIB	長手 幅	○	4— ○	*4— ○	4— ○	4— ○	4— ○	クラック	5
	CSM	長手 幅	○	○	○	○	○	○		
	PE-1	長手 幅	○	○	○	○	○	○		
	PE-2	長手 幅	0.8— ○	0.5— ○	0.5— ○	0.5— ○	0.5— ○	0.5— ○	下地とはくり	
	PVC-1	長手 幅	○	○	△	○	○	△	下地とはくり	
	PVC-2	長手 幅	△5.5— ○	△5.5— ○	△5.5— ○	△5.5— ○	*△5.5— ○	△5.5— ○	試験表面のあれ 下地とはくり	6
	PVC-3	長手 幅	2— ○	△2— ○	△2— ○	2.5— ○	△2.5— ○	試験体破損 2.5— ○	試験表面のあれ 下地とはくり	
	EVA	長手 幅	○	○	○	○	○	○		
	PVF	長手 幅	○	○	○	○	○	○		

凡例

- : 暴露10年目まで異常なし
  - △: 剪断変位時に欠陥の生じたもの
  - ×: 剪断変位時に破断したもの
  - \*: 写真に示した試料
- 2 — 6

欠陥の生じた年

2 —

破断した年

2 —

欠陥は生じているが  
破断までいたっていない事を示す

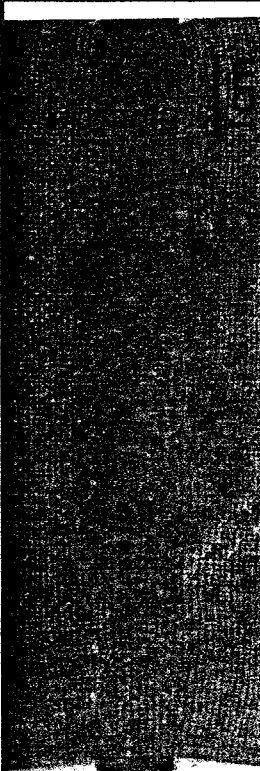


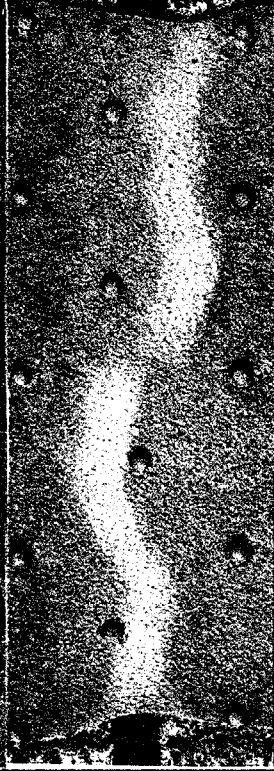
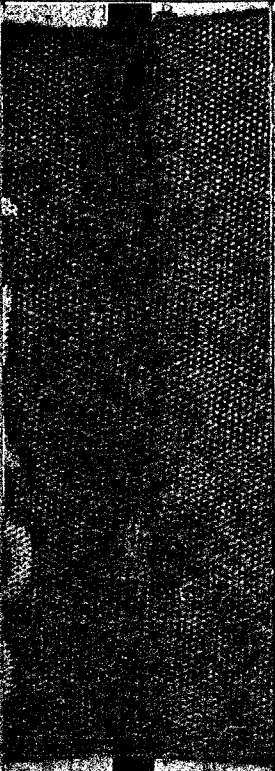
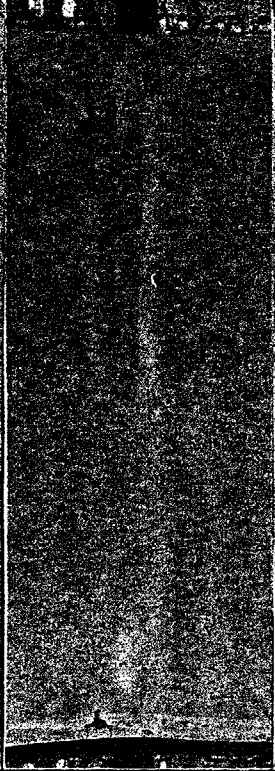
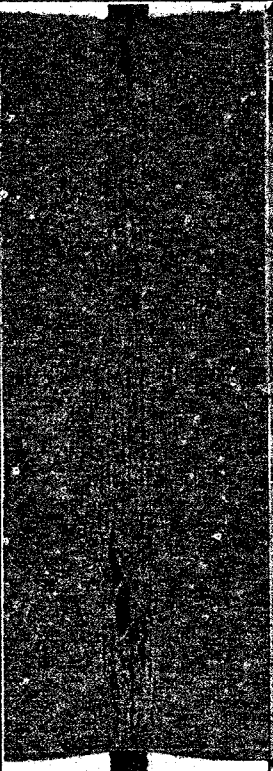

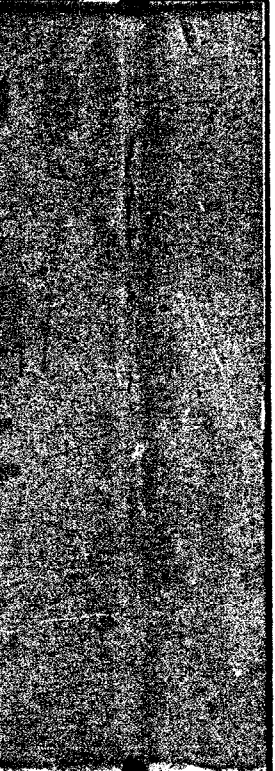
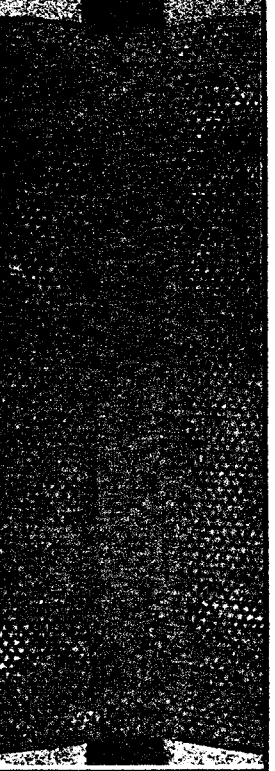

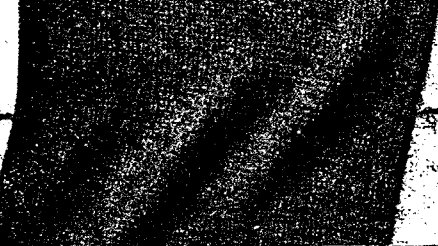
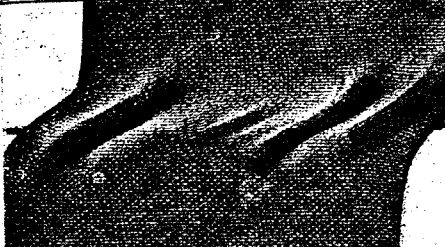


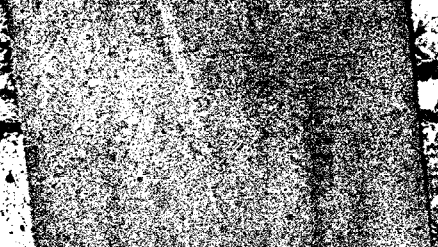
写真番号	欠陥の写真	備考	写真番号	欠陥の写真	備考
1		IIR+EPDM-4 東京2年撮影	6		PE-2 東京3年撮影
2		IIR+EPDM-6 東京2年撮影	7		PVC-1 札幌10年撮影
3		IIR-3 札幌2年撮影	8		PVC-2 東京3年撮影
4		CR 東京2.5年撮影	9		PVC-3 札幌4年撮影
5		PIB 東京2.5年撮影	10		EVA 東京4年撮影

写真 - 6.4 | ジョイント剪断変位暴露試験におけるシート防水層の欠陥

欠陥の写真	備考	写真番号	欠陥の写真	備考
	IIR+EPDM-4 札幌4.5年撮影	4		CR 東京4年撮影
	IIR+EPDM-6 札幌4.5年撮影	5		PIB 札幌4.5年撮影
	IIR-3 札幌4.5年撮影	6		PVC-2 東京4年撮影

(c) 下地からのはく離 (写真— 6.3 中写真番号 6 )

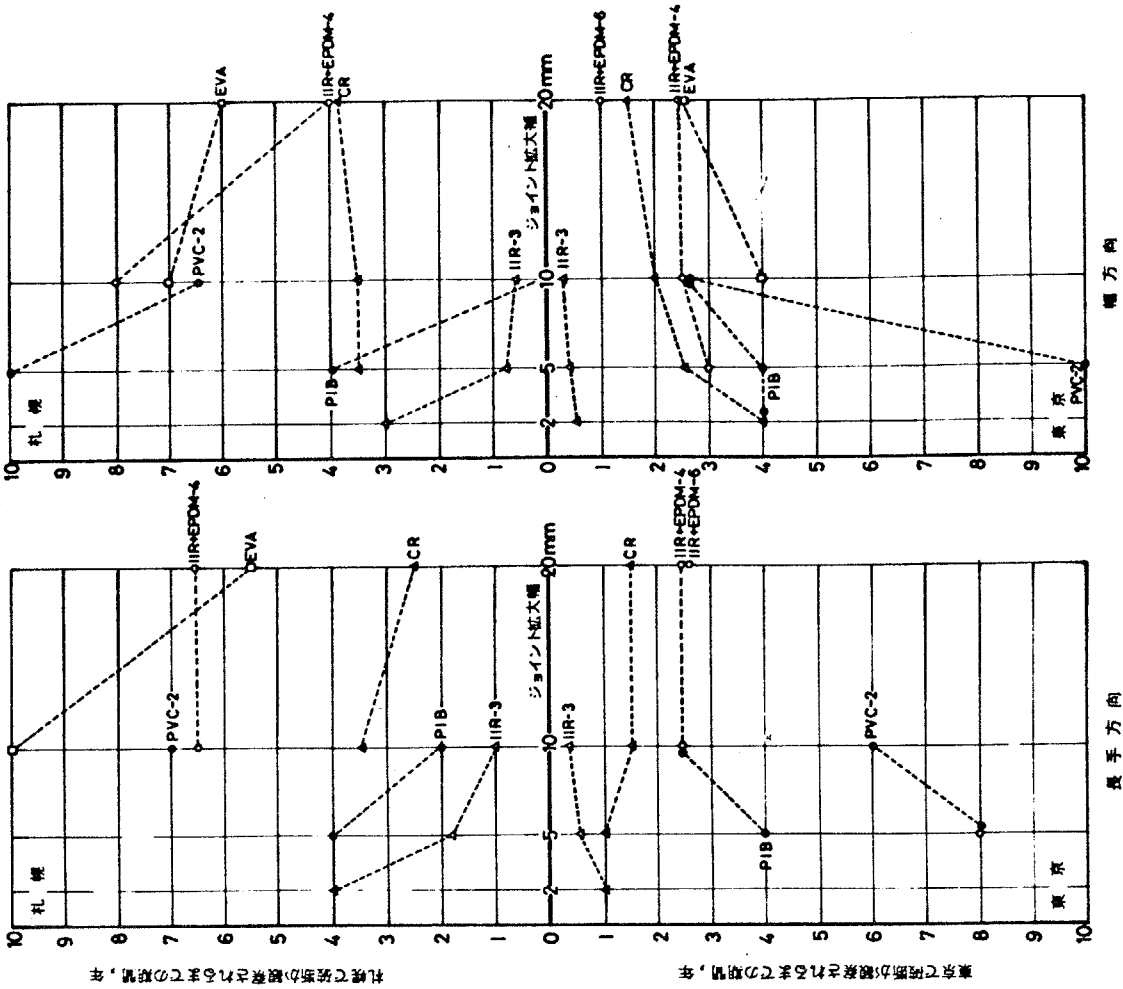
塩化ビニル樹脂系およびポリエチレン系試験体では、防水層の剛性が高いため、接着層が破壊し下地からのはく離したものが多い。

(2) 下地変位量の影響

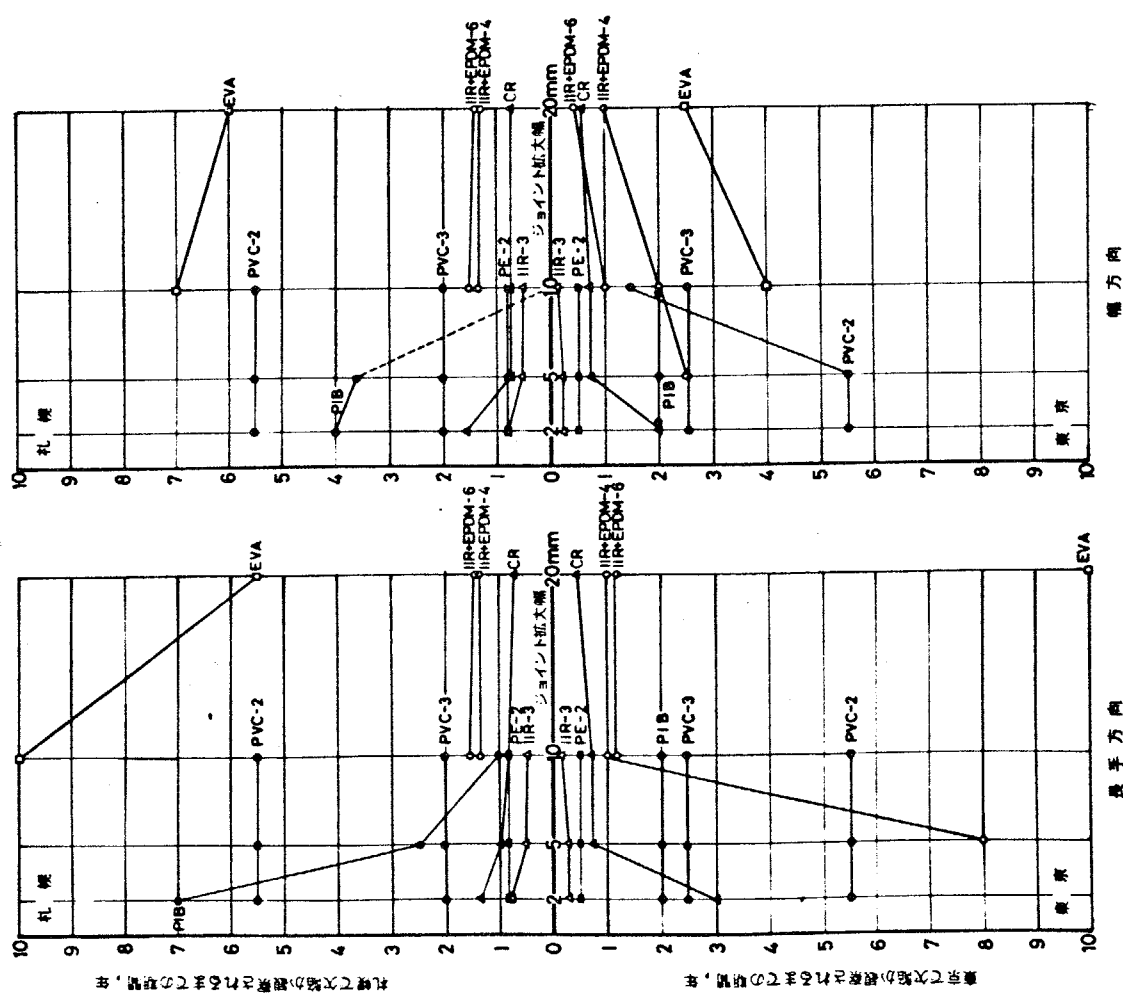
下地変位量増加にともなってクラックの発生、破断は早められる。特に下地と強固に接着するタイプの防水層では、防水層に生ずる歪が大きくなるため、特にその影響を顕著に受ける。

・ジョイント拡大試験-----図— 6.7 に欠陥が観察されるまでの期間とジョイント拡大幅の関係、図— 6.8 に破断が観察されるまでの期間とジョイント拡大幅の関係を示す。ゴム系の試料では強接着型のものに欠陥が生じ、ジョイント幅の増加にともないクラックの発生、破断は早められる。ただしジョイント幅が 10 mm と 20 mm では大きな差のないものが多いが、これはジョイント幅が、10 mm 以上になると、防水層の下地からのはく離が進行し、歪はそれ程増加していないためと推定される。また塩化ビニル樹脂系に観察される試料表面の“あれ”は、ジョイント拡大部のみならず平場一般部においても観察され、ジョイント拡大幅にはよらない。

・ジョイント剪断変位試験---欠陥の発生および破断が観察されるまでの期間と剪断変位量との関係を図— 6.9 に示す。下地の変位により防水層が面内で変形している間は、欠陥が生じない。しかし面内で変形しきれず、“しわ”が生じた場合は、下地剪断変位量の増加にともない“しわ”の形状が鋭くなり、試料表面に大きな歪が生じ、クラックの発生、破断が促進される。



図一6・8 シート防水層ジョイント拡大試験における破断が観察されるまでの期間とジョイント拡大幅との関係



図一6・7 シート防水層ジョイント拡大試験における欠陥が観察されるまでの期間とジョイント拡大幅との関係

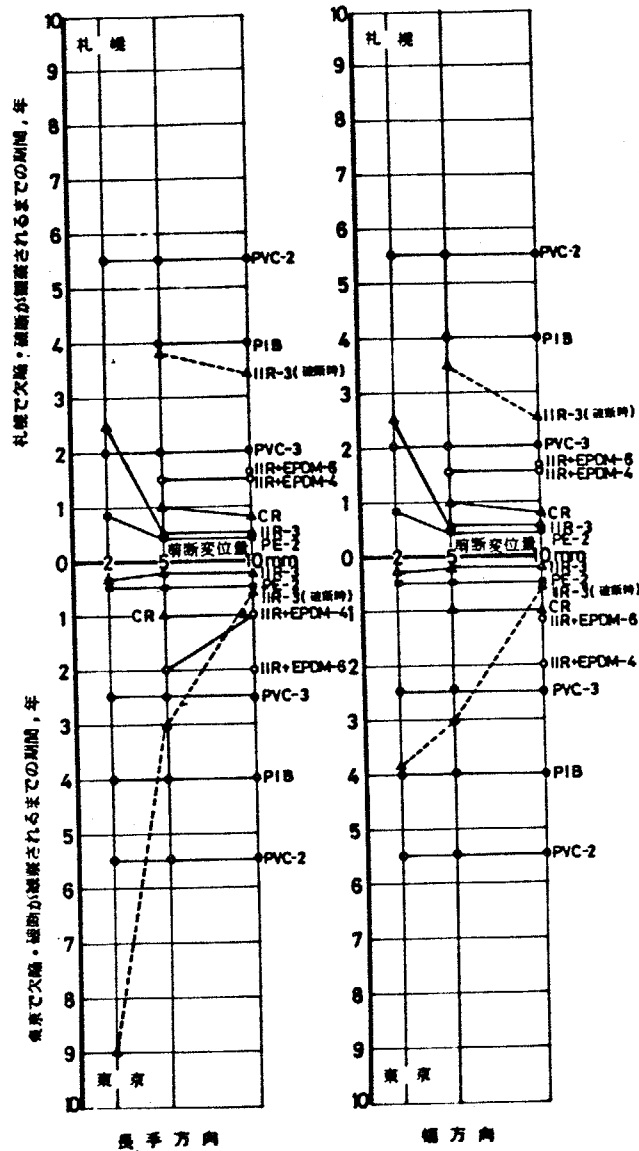


図-6.9 シート防水層ジョイント剪断変位試験における欠陥・破断が観察されるまでの期間と剪断変位量との関係

### (3) 暴露地の差異

図-6.10 にジョイント拡大試験、図-6.11 にジョイント剪断変位試験における、欠陥発生時間についての暴露地札幌と東京の比較を示す。ゴム系の試料ではクラックの発生、破断ともほぼ東京で早い。この原因としては、材料自身の伸長暴露試験の項で考察したのと同様に、オゾン等の有害ガス濃度の違い、冬季間の冠雪の影響等が考えられる。この中で剪断変位試験中 IIR+EPDM-4 のみが札幌で早くなっているが、これはたまたま東京の試料では“しわ”がそれ程できず、従って試料表面には大きな歪が生じなかったこと、特に変位量 5mm の場合は全く“しわ”が生じなかったことに起因する。

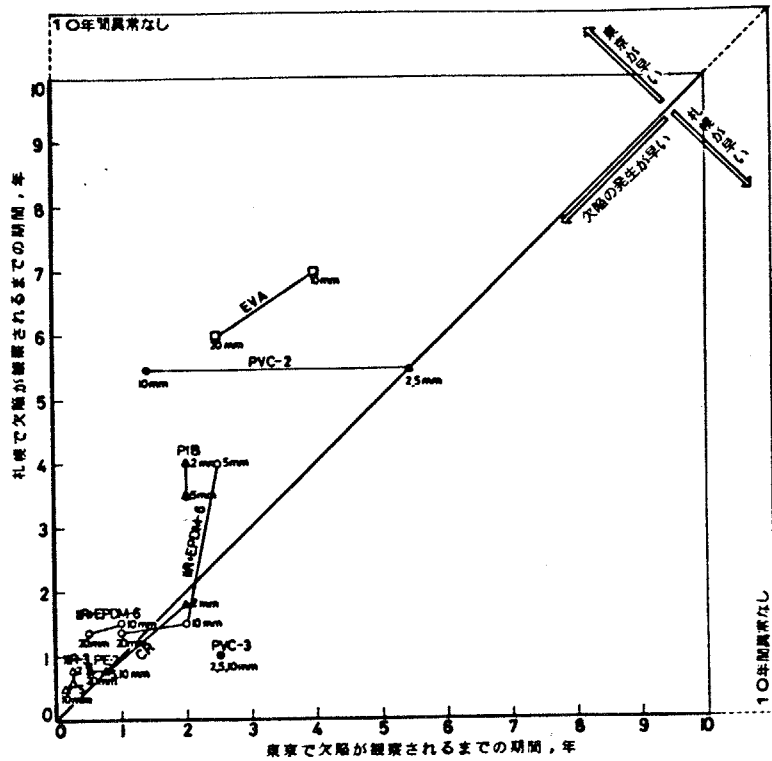


図-6.10 シート防水層ジョイント拡大試験における欠陥の発生時間についての暴露地札幌と東京の比較 (幅方向について整理し, 図中添字はジョイント拡大幅, mmを示す)

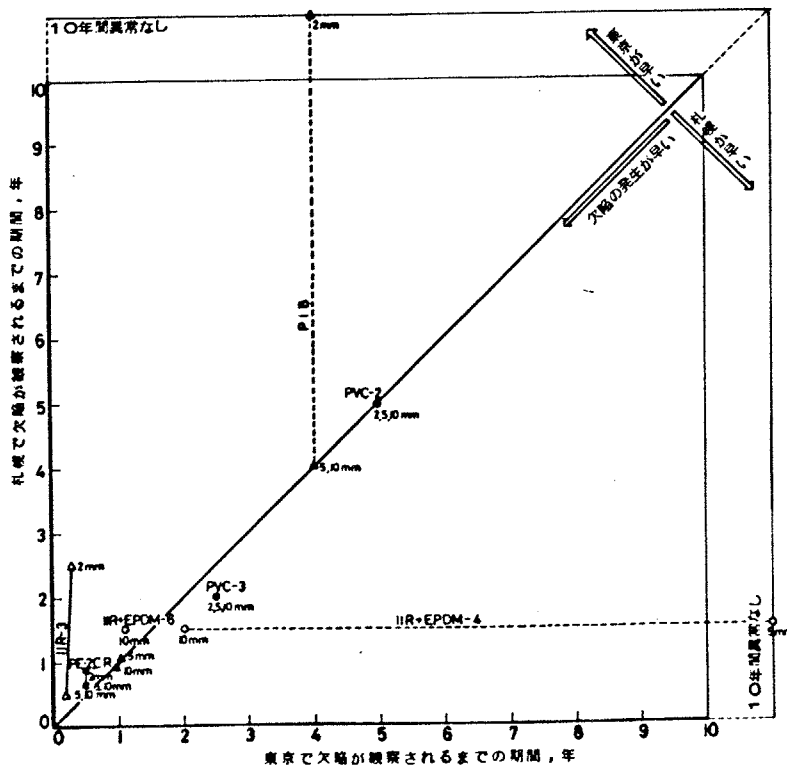


図-6.11 シート防水層ジョイント剪断変位試験における欠陥の発生時間についての暴露地札幌と東京の比較 (幅方向について整理し, 図中添字は剪断変位量 mmを示す)

#### (4) 試料の採取方向による差異

一部に幅方向の劣化の早いものもあるが、ほとんどの試料が同程度であり、大きな差異は見られない。

#### (5) 材料自体の伸長暴露試験との関係

材料自体の耐候性と防水層試験体の耐候性は、後者の場合には接着力の効果が加わるために、前者と同一に評価することはできない。すなわち強接着型の防水層、例えば IIR+EPDM-4、IIR+EPDM-6、IIR-3、CR ではクラックが発生している。これは防水シートに生じている歪が、材料のクラックを生ずる限界の歪を越えたためと推定され、一方軟接着型の防水層、例えば IIR+EPDM-1、2、3、5、IIR-1、2 は、材料自体の伸長暴露試験ではクラックを生じているにも拘らず、防水層試験体暴露試験ではクラックを生じていない。これは接着層の破壊、クリープ等により材料に生ずる歪は、それ程大きくならなかったためである。

### (B) 塗膜防水層

試験結果は欠陥の発生時と破断時について整理し、ジョイント拡大試験の場合を表-6.5に、ジョイント剪断変位試験の場合を表-6.6に示す。またその時観察された欠陥例を、前者の場合について写真-6.5に、後者については写真-6.6に示す。

#### (1) 欠陥の種類と材質との関係

##### (a) 材料の硬化

すべての材料について見られ、特にクロロプレン/クロロスルホン化ポリエチレン、ポリサルファイド系試料で顕著である。材料が硬くなり伸び能力が低下することは、下地が停止している本暴露試験では、直接欠陥とならないが実際の防水下地ではたえずムーブメントが生じているため、防水層の破断と直接結びつく危険があると考えられる。

表-6.5 塗膜防水層試験体ジョイント拡大暴露試験結果

工 法	試 料	補 強 の 有 無	札 幌			東 京			欠 陥 の 種 類	写 真 番 号
			ジョイント拡大幅, mm			ジョイント拡大幅, mm				
			2	5	10	2	5	10		
塗 膜 防 水 層	CR/CSM-1	無補強	*18-4	X	X	07-2	X	X	ハイバロン層のはかれ ピンホール, 破断	1
		補強	17-4	0.1-0.6	X	06-2	X	X		
	CR/CSM-2	無補強	25-4	*1.7-1.8	X	1.5-1.6	X	X	ハイバロン層のはかれ ピンホール, 破断	2
		補強	1	2.5-4.5	X	4-6.5	X	X		
	UT-1	無補強	0.4	*0.1-0.8	X	0.4	0.4-0.5	X	ピンホール, 破断	3
		補強	0.4	0.3-0.5	X	0.4	0.3-0.6	X		
	UT-2	無補強	0.6	0.5	X	0.5	X	X	ピンホール, 破断 網状キレツ模様	4
		補強	0.6	1.5	X	0.5	0.5	X		
	UT-3	無補強	1.5	X	X	0.5	X	X	ピンホール 網状キレツ模様	5
		補強	1.5	X	X	0.5	1.5	X		
	UT-4	無補強	0.5	*0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	ピンホール 網状キレツ模様	6
		補強	0.5	0.5	1.5	0.5	0.5	0.5		
	UT-5	無補強	1.5	0.5	1.5	0.5	試験体破損*	0.5	ピンホール 網状キレツ模様	7
		補強	0.5	0.5	1.5	0.5	0.5	0.5		
T-1	無補強	4	2.5-4	X	1.5-2	*1.5-1.5	X	クラック	8	
T-2	無補強	4	4-8	4-6.5	6.5	*2-2	2-2	クラック	9	
T-3	無補強	3.5-6.5	3.5-4.5	3-3.5	5.5-5.5	*2-2	0.8-0.8	クラック	20	
T-4	無補強	*0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2-4	網状キレツ模様	11	
T-5	無補強	0.3	*0.3	0.3-4.5	0.3	0.3-4	0.3-1.7	網状キレツ模様	12	
AS	補強	4-8	4-8	4-8	*4-6.5	4-5.5	4-5.5	樹脂分の消失	13	
SI-1	無補強	○	X	X	○	X	X	破断		
	補強	X	X	X	○	○	X			
SI-2	無補強	X	X	X	X	X	X	破断		
	補強	○	X	X	○	X	X			
RA	補強	0.7	X	X	*0.7	0.7	X	小さなふくれ	14	

凡例

○: 暴露10年目まで異常なし  
 △: ジョイント拡大時に欠陥の生じたもの  
 X: ジョイント拡大時に破断したもの  
 \*: 写真に示した試料

2 — 6  
 欠陥の生じた年  
 |  
 破断した年

2 — — — — —  
 欠陥は生じているが  
 破断までいたって  
 いない事を示す

表-6.6 塗膜防水層試験体剪断変位暴露試験結果

工 法	試 料	補 強 の 有 無	札 幌			東 京			欠 陥 の 種 類	写 真 番 号
			剪断変位量, mm			剪断変位量, mm				
			2	5	10	2	5	10		
塗 膜 防 水 層	CR/CSM-1	無補強 補 強	4— 4—	4— *2—		4— 4—	4— 4—		ハイバロン層のはがれ	1
	CR/CSM-2	無補強 補 強	1.5— 7—	1.5— 4.5—		4— *2.5—	2.5— 2.5—		ハイバロン層のはがれ	2
	UT-1	無補強 補 強	0.4— ○	0.4— ○		0.4— ○	0.4— ○		ピンホール	3
	UT-2	無補強 補 強	X 0.5—	X 0.5—		0.5— 0.1—	0.5— 0.5—		ピンホール, 破断 網状キレツ模様	4
	UT-3	無補強 補 強	X 1.5—	X 1.5—		*0.4— 0.4—	X 1.5—		ピンホール, 破断 網状キレツ模様	5
	UT-4	無補強 補 強	0.5— 0.5—	*0.5— 0.5—		0.5— 0.5—	0.5— 0.5—		ピンホール 網状キレツ模様	6
	UT-5	無補強 補 強	0.5— 0.5—	*0.5— 0.5—		0.5— 0.5—	0.5— 0.5—		ピンホール 網状キレツ模様	7
	T-1	無補強	○	○		*4—	試験体破損		クラック	8
	T-2	無補強	○	○		5—	*4 - 5.5		クラック	9
	T-3	無補強	6.5 - 7.5	*6 - 7		5.5 - 6.5	4 - 4		クラック	10
	T-4	無補強	0.5—	*0.5—		0.2—	0.2—		網状キレツ模様	11
	T-5	無補強	0.3—	*0.3—		0.3—	0.2—		網状キレツ模様	12
	AS	補 強	4 - 8	*4 - 8		4 - 6.5	4 - 6.5		樹脂分の消失	13
	SI-1	無補強 補 強	X ○	X ○		X ○	X ○		破断	
SI-2	無補強 補 強	X ○	X ○		X ○	X ○		破断		
RA	補 強	0.7—	0.7—		*0.7—	0.7—		小さなふくれ	14	

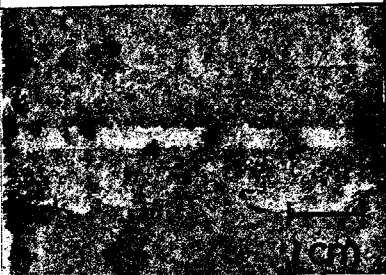
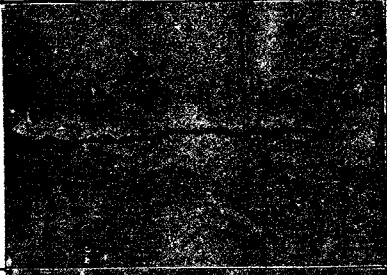
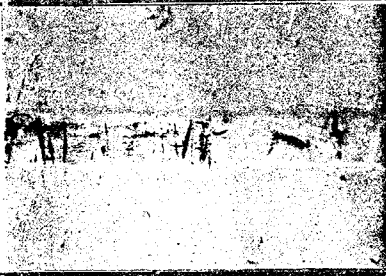

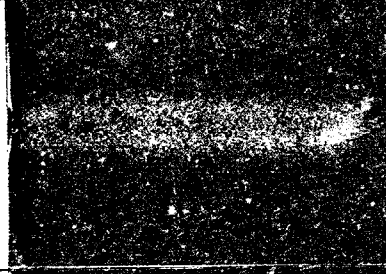
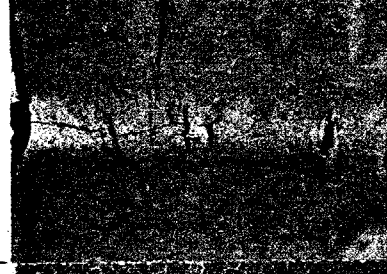


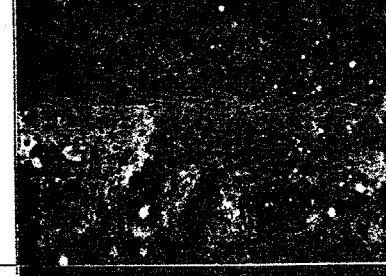


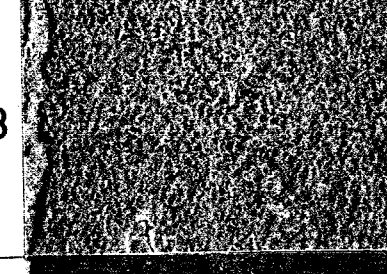


凡例



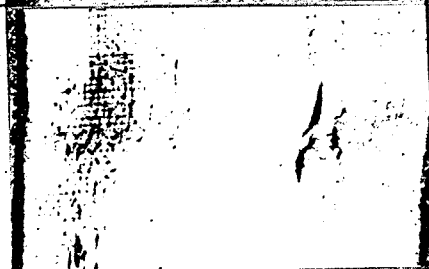
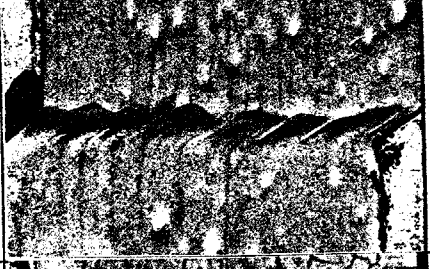


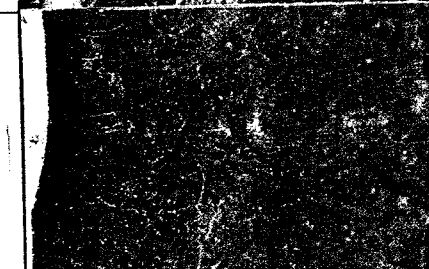

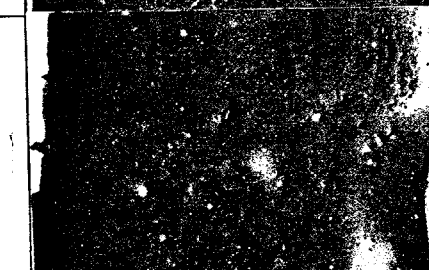
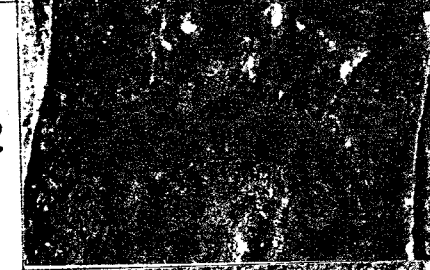

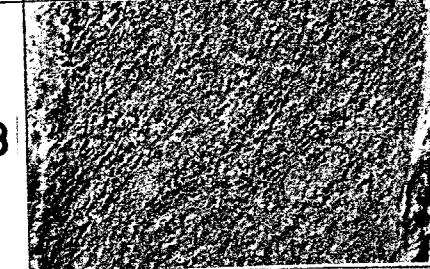
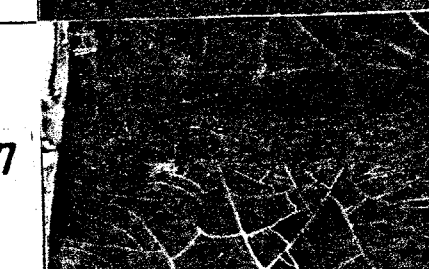

- : 暴露10年目まで異常なし
- △: 剪断変位時に欠陥の生じたもの
- X: 剪断変位時に破断したもの
- \*: 写真に示した試料

2— 6  
欠陥の生じた年  
破断した年

2—  
欠陥は生じているが  
破断までいたって  
いない事を示す

写真一 6・5 ジョイント拡大暴露試験における塗膜防水層の欠陥

写真番号	欠陥の写真	備考	写真番号	欠陥の写真	備考
1		CR/CSM-1 札幌4.5年撮影	8		T-1 東京3年撮影
2		CR/CSM-2 札幌2.5年撮影	9		T-2 東京2年撮影
3		UT-1 札幌0.5年撮影	10		T-3 東京3年撮影
4		UT-2 札幌2.5年撮影	11		T-4 札幌2.5年撮影
5		UT-3 札幌2.5年撮影	12		T-5 札幌2.5年撮影
6		UT-4 札幌2.5年撮影	13		AS 東京4年撮影
7		UT-5 東京3年撮影	14		RA 東京4年撮影

写真番号	欠陥の写真	備考	写真番号	欠陥の写真	備考
8		CR/CSM-1 札幌4.5年撮影	8		T-1 東京4年撮影
9		CR/CSM-2 東京4年撮影	9		T-2 東京4年撮影
10		UT-1 札幌3年撮影	10		T-3 札幌10年撮影
11		UT-2 東京4年撮影	11		T-4 札幌2.5年撮影
12		UT-3 東京4年撮影	12		T-5 札幌2.5年撮影
13		UT-4 札幌4.5年撮影	13		AS 札幌4.5年撮影
14		UT-5 東京3年撮影	14		RA 東京2.5年撮影

(b) ピンホール (写真— 6.5 中写真番号 1～7、写真— 6.6 中写真番号 3～7)

クロロプレンゴム／クロロスルフォン化ポリエチレン、タールウレタンゴム系の試料に観察される。暴露後 1 年目以内にほとんど発生してしまい、2 年目からは新たなピンホールの発生は見られない。一般に補強材の入っていない試料のピンホールが大きく、2 mm 程度の塗膜厚さでは下地材までつき抜けることもある。

(c) 試料表面の網状キレツ模様 (写真— 6.5 中写真番号 4～7、11、12、写真— 6.6 中写真番号 4～7、11、12)

タールウレタンゴム系、ポリサルファイド系試料に観察される。網状キレツ模様は暴露数ヶ月から 1 年以内に生じ、初期にはごく浅いものが次第に明瞭になってゆく。また表面のチョーキングも激しい。

(d) その他

クロロプレンゴム／クロロスルフォン化ポリエチレン系の試料では、表層の部分的なはく落が見られ、ジョイント拡大試験では特にジョイント部上 (写真— 7.5 中写真番号 1、2)、ジョイント剪断変位試験では“しわ”部分 (写真— 7.6 中写真番号 1、2) で顕著である。

またアクリルスチレン樹脂系試料では、樹脂部分が消失し補強材が露出している。(写真— 6.5 中写真番号 13、写真— 6.6 中写真番号 13)。

シリコーンゴム系試料は耐キレツ性の良くないものが多く、暴露に先立ちジョイントを拡大した際に破断したものもあるが、皮膜自体の耐候性は比較的良好であった。

(2) 下地変位量の影響

ジョイント拡大試験において、欠陥が観察されるまでの時間とジョイント拡大幅の関係を図— 6.12 に示す。下地ジョイント幅の影響は、まずジョイント拡大時に現れ、耐キレツ性の良くない防水層では破断する。耐候性に及ぼすジ

ジョイント幅拡大の影響は数種の試料 CR/CSM-1,2, T-2,3 でジョイント幅拡大の増加にともない、劣化が多少早められる傾向を示しているが、その他の試料では平場一般部にも同時に種々の欠陥が生じており、ジョイント幅拡大の影響はあまり目立たないものが多い。

図-6.13 に破断が観察されるまでの時間とジョイント幅拡大の関係を示す。この場合はジョイント幅拡大の増加にともない、破断が観察される時間は短くなっている。

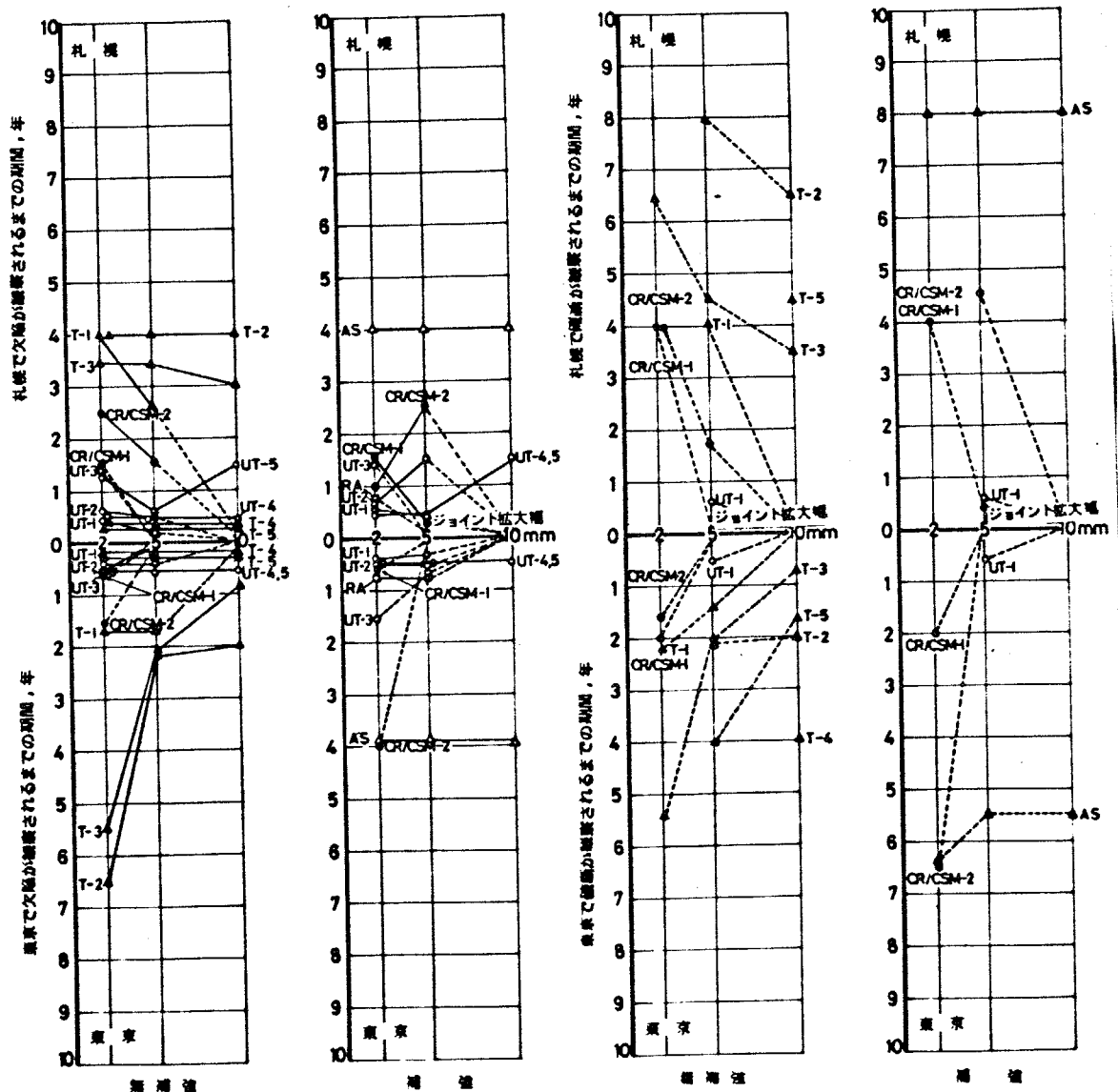


図-6.12 塗膜防水層ジョイント拡大試験において欠陥が観察されるまでの期間とジョイント拡大幅との関係  
 図-6.13 塗膜防水層ジョイント拡大試験において破断が観察されるまでの期間とジョイント拡大幅との関係

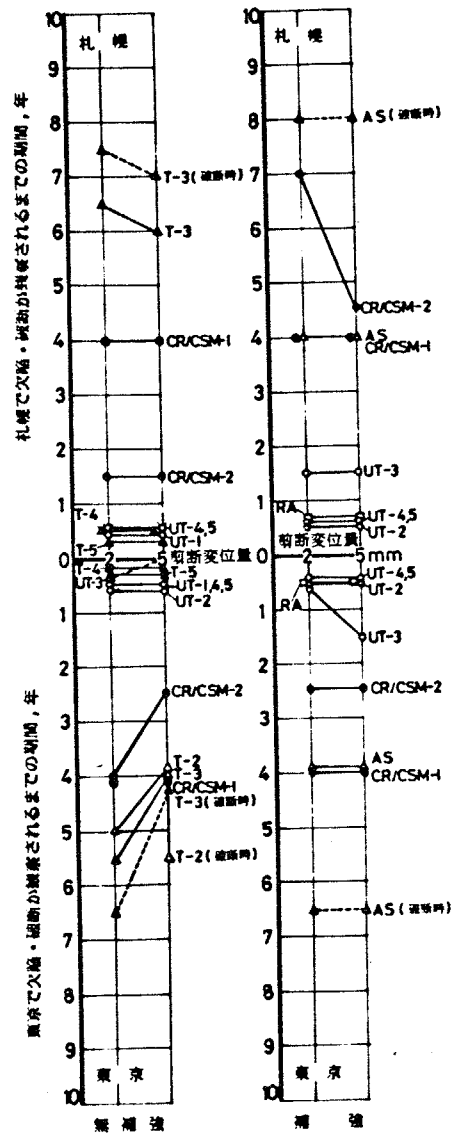
ただしその破断は、材料が硬化、もろくなり、何らかのショックで割れた形状のものが多い。(例えば写真— 6.6 中、写真番号 10)。

図— 6.14 にジョイント剪断変位試験において、欠陥、破断が観察されるまでの期間と剪断変位量との関係を示す。剪断変位量の影響については変位量大きい程劣化が早められる試料 CR/CSM-1,2, T-2,3 があるが、その他の試料では平場一般部にも欠陥が生ずるため、その影響は顕著ではない。

### (3) 暴露地の差異

図— 6.15 (1)、(2) にジョイント拡大試験における欠陥の発生時間についての、暴露地札幌と東京の比較を示す。わずかに東京で欠陥の生ずるのが早い試料が多いが、その差

は小さく、暴露地の差はあまり明確ではない。特に暴露初期に欠陥の生ずる試料では、ほとんど差はない。図— 6.16 (1)、(2) にジョイント剪断変位試験における欠陥発生時間についての暴露地札幌と東京の比較を示す。この場合も、暴露地の差はあまり明確ではない。



図— 6.14 塗膜防水層ジョイント剪断変位試験において欠陥・破断が観察されるまでの期間と剪断変位量との関係

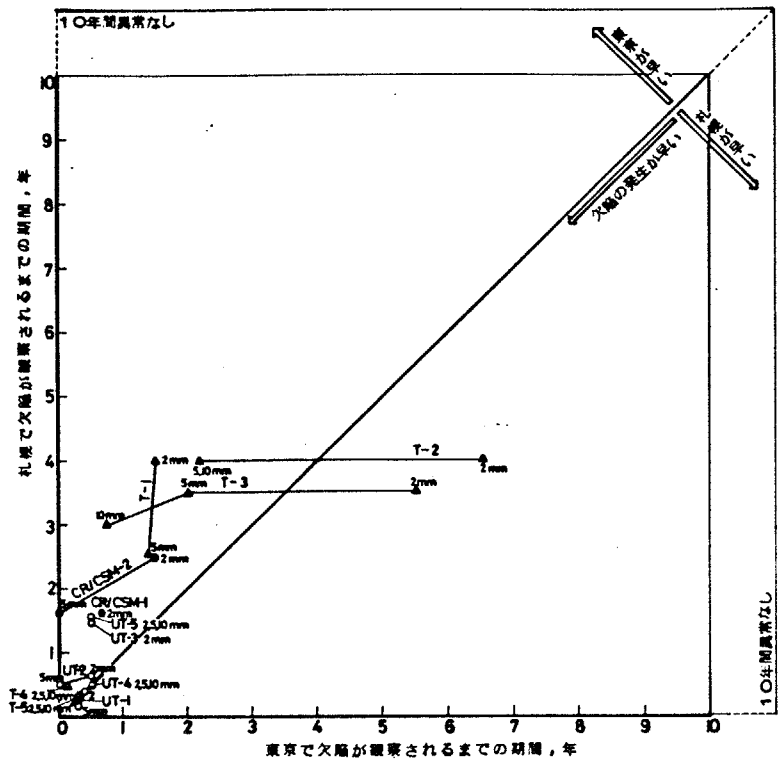


図-6 15(1) 塗膜防水層(無補強試験体)ジョイント拡大試験における欠陥の発生時間についての暴露地札幌と東京の比較

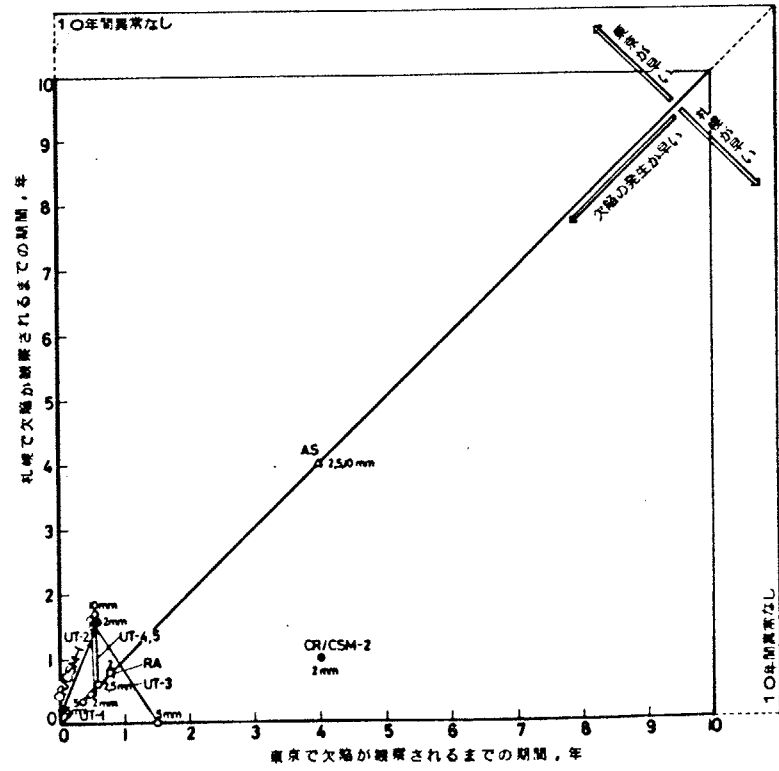


図-6 15(2) 塗膜防水層(補強試験体)ジョイント拡大試験における欠陥の発生時間についての暴露地札幌と東京の比較

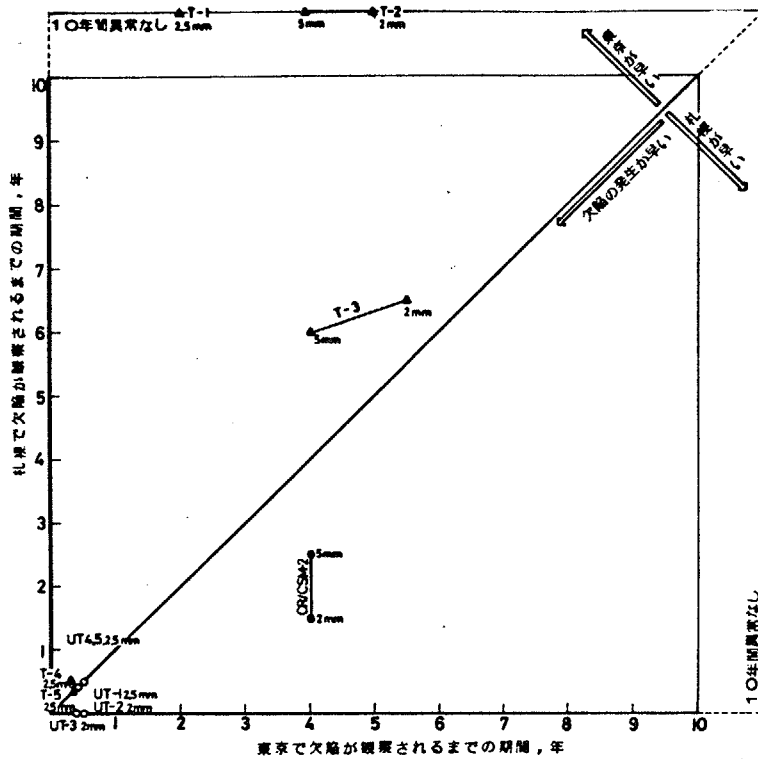


図-6 16(1) 塗膜防水層（無補強試験体）剪断変位試験における欠陥の発生時間についての暴露地札幌と東京の比較

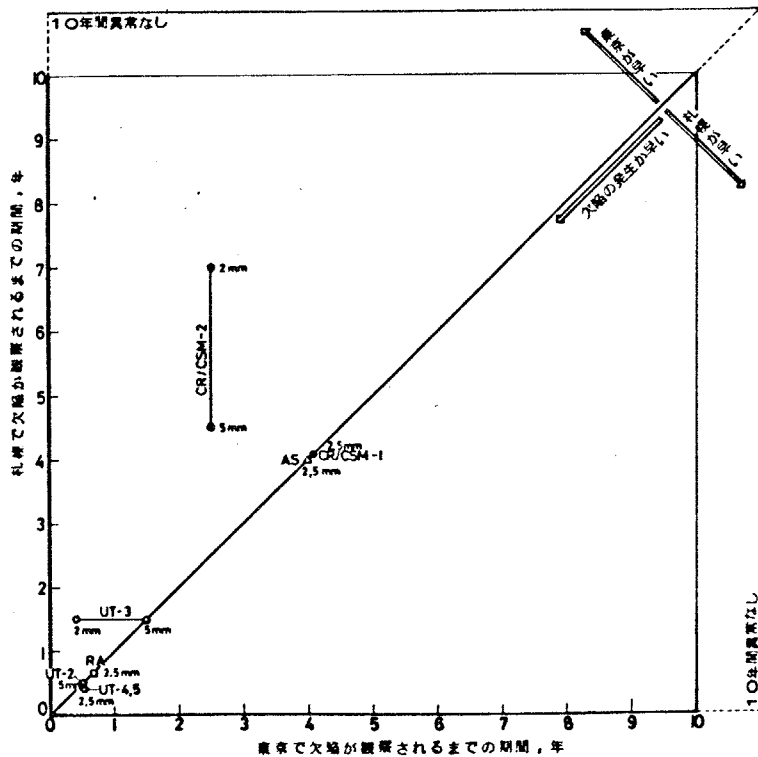


図-6 16(2) 塗膜防水層（補強試験体）剪断変位試験における欠陥の発生時間についての暴露地札幌と東京の比較

## 第4節 結論

本章の結論は次のようである。

### (1) シート防水材料自体の伸長屋外暴露試験

数種類の試料にクラック、破断が観察された。特にブチルゴム、クロロプレノンゴム系の試料では、クラックの発生、破断が早い。また伸長率の増加にともない、これらの欠陥は早められる。暴露地の差では、東京での試料の劣化が早いものが多い。

### (2) シート防水層試験体の屋外暴露試験

ジョイント拡大暴露試験では、ジョイント開口部でクラック、破断が観察された。またジョイント拡大幅の増加にともなって、欠陥の発生は早くなる。防水層の剛性が高い試料では、接着層が破壊し下地とはく離するものがある。剪断変位暴露試験では、下地の剪断変位によりシートに“しわ”の生ずることがある。この場合はその頂部にクラックの生ずることが多い。また剪断変位量の増加にともない“しわ”の形状が鋭くなり、クラックの発生が早められる。また暴露地の差では東京の試料の劣化が早いものが多い。

### (3) 材料自体の暴露試験結果と防水層暴露試験結果との比較

材料自体の耐候性と防水層を構成した場合の耐候性とは、必ずしも一致していない。これは防水層試験体の場合、同一のジョイント拡大幅、同一の剪断変位量でも、下地との接着状態によって防水層に生ずる歪量（伸長率）は異なるのに対し、材料自体の暴露試験では一律に同じ伸長率を与えているためである。この事は防水材料耐候性評価の際に重要なことであり、材料自体の耐候性と防水層を形成した場合の耐候性とは、分けて検討する必要があることを示している。またこれら耐候性を決定するクラック、破断の主原因は、大気中のオゾン（オキシダント）であるといわれており、それらについては次章で取扱う。

### (4) 塗膜防水層試験体の屋外暴露試験

塗膜防水層はシート防水層に比して、大きなジョイント拡大幅、剪断変位量には耐え得ない試料が多い。また防水皮膜が特に強接着性を示し、その耐候性はほとんど皮膜自体の性能により決定される。特に問題となると思われる欠陥としては、材料の著しい硬化であり、一般に伸び能力が低下しているため、実際の屋根面では下地ジョイント、キレット部でのムーブメントにより、容易に破断する危険があると思われる。この伸びの変化に関する評価法は、すでに前章までで検討した。

また直接防水といった観点からは、致命的な欠陥ではないが、間接的に影響を与えると考えられるいくつかの欠陥、ピンホール、試料表面の網状キレット模様、チョーキング等が観察された。暴露地の差については、あまり明確ではない。

## 第7章 歪を生じている状態でのオゾンの影響の検討

### 概 要

ここでは、歪を生じている状態での、材料自体および防水層試験体に発生するクラック、破断等に対し、気象要因中最も大きな影響を与えると考えられるオゾンを中心に、以下の点について検討した。

- (1) まず前章と同一の試料を用いて、材料自体のオゾンに対する性能を調べた。また10年間の屋外暴露試験結果と比較検討し、オゾン劣化試験の位置付けを試みた。
- (2) 次に防水層試験体によるオゾン劣化試験を行い、防水層に生じている歪を顕微鏡により調べた。またその歪が防水層のオゾン劣化に対して与える影響について、材料自体のオゾンに対する性能と比較することにより考察を加えた。
- (3) さらにそれらの結果をもとに、オゾンに対して安全な防水層を計画する際の指針について考察した。

## 第1節 目的

前章で行った屋外暴露試験の結果、時として防水層にはクラック、破断という防水層として致命的な欠陥の生ずることのあることが明らかになった。一般に歪(伸び)を生じている状態下で、これらの欠陥をもたらす気象要因中、最も大きな影響を与えるのは、大気中のオゾンであるといわれている。従ってここではオゾンを中心に、防水用高分子材料の耐候性を以下の点について検討することを目的とする。

- (1) これらの材料は、歪を生じている状態下でクラックを生ずるが、まず材料自体について、クラックの発生と伸長率との関係を明らかにすること、次に防水層を構成した時のオゾンに対する性能を、防水層に生じている伸びを調べることにより検討し、材料自体のオゾンに対する性能との関係を明らかにする。
- (2) 現実の防水層下地はムーブメントを生じていることが多く、その上に接着された防水層は、ムーブメントに従って歪を生ずることになる。オゾン劣化は動的繰返しを受けている状態下で促進されることが知られており、ここでは防水用高分子材料および防水層の耐候性に及ぼす、動的影響について検討する。
- (3) 屋外暴露試験との関係を明らかにする。

## 第2節 材料自体のオゾン劣化試験

### 7.2.1 試料

本試験に用いた試料は、第6章、表-6.1で用いたものと同一である。ただし、一部試料が不足したため割愛したものもある。表-7.1にここで用いた試料を示す。前章で、試料採取方向による差異はあまりないことが確認されているので、ここではすべて幅方向とした。

試験片を図-7.1に示す。静的試験には、JIS K 6301に準拠したダンベル状3号形試験片(第2章 無拘束屋外暴露試験に用いたものと同一)を使用、

動的試験には、予備試験の結果タンザク状試験片では、チャック部分で破断するものがあったため、図-7.1の下側に示す形状の試験片を使用した。

表-7.1 試料

材 質	試 料
ブチルEPDMゴム	IIR+EPDM-1
	IIR+EPDM-2
	IIR+EPDM-3
	IIR+EPDM-4
	IIR+EPDM-5
ブチルゴム	IIR-1
	IIR-2
	IIR-3
クロロプレンゴム	CR
ポリイソブチレン	PIB
クロロスルホン化 ポリエチレン	CSM
ポリエチレン	PE-1
塩化ビニル樹脂	PVC-2
	PVC-2
エチレン酢酸ビニル樹脂	EVA

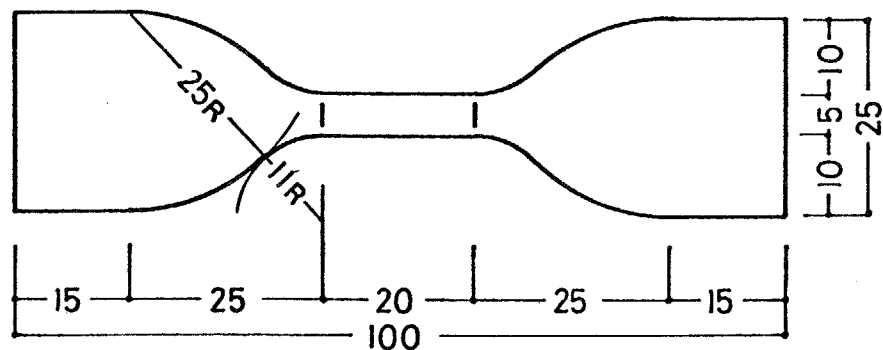


図-7.1(1) 静的試験用試験片

単位:mm

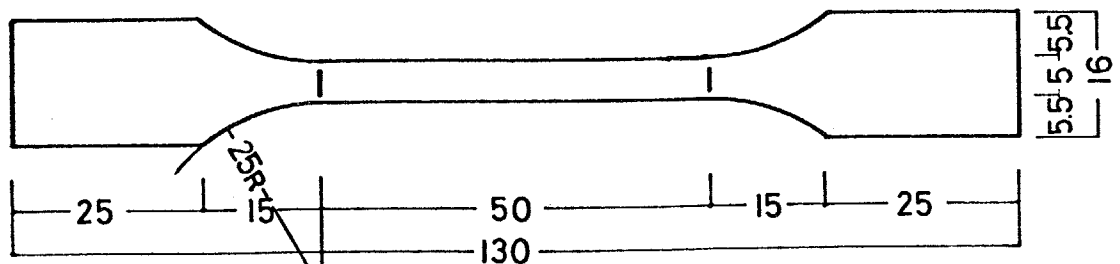


図-7.1(2) 動的試験用試験片

単位:mm

### 7.2.2 試験条件

ここではオゾンに関する気象条件の測定を行っていないため、試験条件は JIS A 6008 を参考にし決定した。

オゾン濃度 ; 50 pphm ( JIS ではその後 75 ± 75 pphm に改訂された )<sup>\*-6</sup>

庫内温度 ; 40 ± 2°C

試験時間 ; 800 時間

伸長率 ; 静的試験 ----- 前章屋外暴露試験と同一であり、20、40、60  
80、100 % の 5 段階である。

動的試験 ----- 静的試験の最小伸長率までを繰返す 0 ~ 20  
% とした。なお繰返し速度は 1 回 / 分である。

### 7.2.3 試験方法

各試料につき 2 片ずつを試料ホルダーに取付け、標点間距離で所定の伸長率まで伸長し、24 時間室温状態に放置後試験を開始した。静的試験、動的試験のいずれも試験開始後、定期的にクラックの発生、破断等について観察した。

### 7.2.4 試験結果および検討

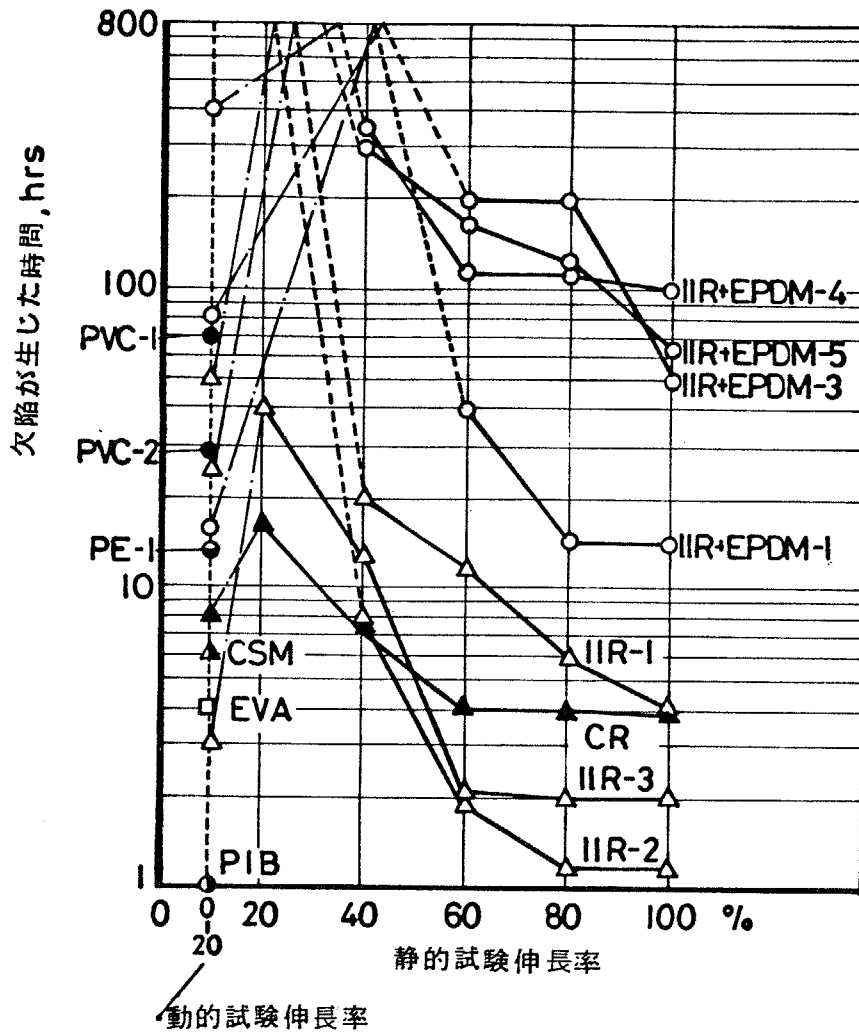
結果は、欠陥の発生した時間と伸長率について整理し、図 - 7.2 に示す。

#### (1) 欠陥の発生と材質との関係

静的試験では IIR+EPDM-2, PIB, CSM を除くすべてのゴム系試料にクラックの発生、破断が観察された。特にブチル系、クロロプレンゴム系では、試験開始後数時間で欠陥が生じた。ゴム以外の試料では一切欠陥は観察されなかった。

---

\*-6 文献(54)(55)によれば、通常観測されるオキシダント濃度(酸素以外の酸化能力を持つものの総称、オゾンが主成分)の東京での平均値は、数 pphm であり、最大値は 30 ~ 40 pphm である。



静的・動的試験のいずれでも  
欠陥の生じなかった試料

IIR+EPDM-2

静的試験で欠陥の  
生じなかった試料

PIB, PE-1, PVC-1,  
PVC-2, CSM, EVA

図一七・二 材料自体のオゾン劣化試験

(2) 伸長率との関係

伸長率の増加にともなって、欠陥の発生時間は急速に早められる。また耐オゾン性の良くない試料は、低い伸長率でも欠陥が発生する。

(3) 動的繰返しの影響

静的試験でクラックが発生するゴム系試料では、その発生時間が著しく促進される。また IIR+EPDM-1,3,4,5, IIR-1,2 では、800 時間までクラックの発生が観察されていないのが、動的試験開始後数十時間以内にクラックが発生した。また静的試験で全く欠陥の生じなかった PIB, PE-1, PVC-1,2, CSM, EVA は動的試験では、試験開始後早い時間に破断した。これらについては、静的試験の結果から判断して、オゾンの影響ではなく単純な疲労によるものと推

察される。

### 7.2.5 屋外暴露試験との関係

図-7.3に、静的試験での各伸長率ごとのオゾン劣化試験におけるクラック発生時間と、東京、札幌での10年間の屋外暴露試験でクラックが観察されるまでの期間との関係を示す。当然この関係はオゾン劣化を起すゴム系の試料についてのみ得られ、その他の試料、塩化ビニル樹脂、ポリイソブチレン、酢酸ビニル系では得られていない。

おおまかには、オゾン劣化試験でクラックの発生する試料は、屋外暴露試験でもクラックが観察される。またオゾン劣化試験で早期にクラックが発生する試料は、屋外暴露試験でも早い時期にクラックを生じている。伸長率の増加とともに、クラックの発生は早くなる。ただしオゾン劣化試験と屋外暴露試験との直線的な関係は、図中破線で示したように、比較的耐オゾン性の良くない試料に限られ、例えばブチル EPDM ゴム IIR+EPDM-2,3,4,5 については、オゾン劣化試験で良好な結果を得ているが、屋外暴露試験では暴露開始後1~2年の間にクラックが発生している。この事は屋外暴露試験で観察されるクラックが単にオゾンだけの影響を受けているのではなく、他の要因の影響も受けていることを示しており、例えば日射の影響等も無視できないものと考えられる。また試料の伸長率が小さい場合も同様に、オゾン劣化試験と屋外暴露試験との直線的関係は成立しない。



### 第3節 防水層試験体のオゾン劣化試験

ここでは材料自体のオゾン劣化試験結果をふまえて、防水層を構成した時のオゾンに対する性能を調べる。

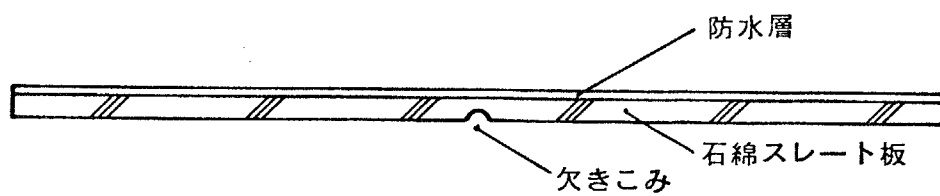
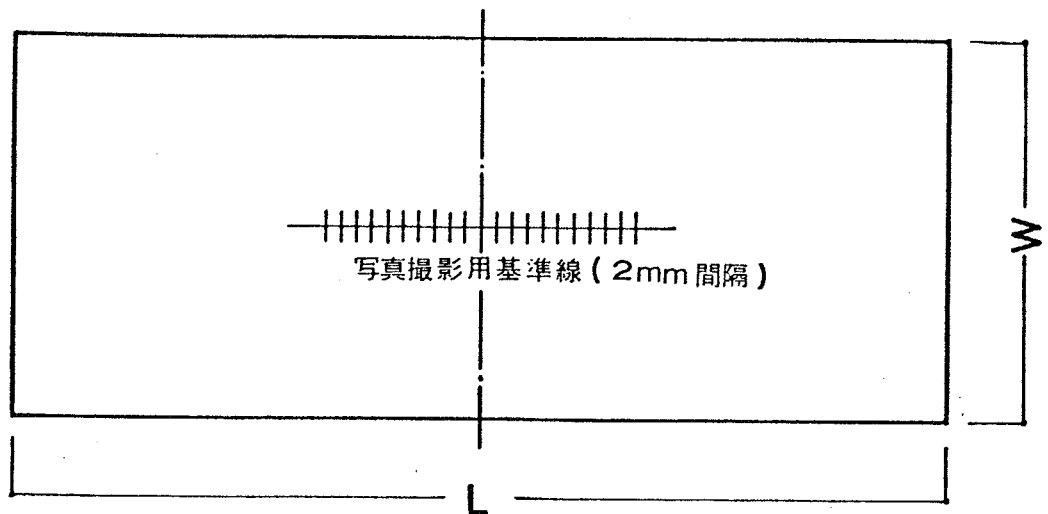
#### 7.3.1 試料

本試験では前節の結果を参考とし、オゾンによる欠陥が発生したゴム系の試料のみに限定した。各試験体とも各製品の仕様に従って作成したものであり、表-7.2に示す。ここでも接着力は強接着型（下地と強固に接着するタイプ）と軟接着型（粘着性のタイプ）の2種に分類した。さらに下地の接着状態による防水層に生ずる歪（伸長率）の差を知ることにも目的としているため、IIR-1について、強接着と軟接着の2種類の防水層試験体を用意した。

試験体は、あらかじめ中央部にキレツを生じさせる欠き込みをもうけた石綿スレート板を下地材とし、その上に表-7.2に示す仕様に従って作成したものである。静的試験用と動的試験用とは、試験装置の関係で大きさが多少異なる。図-7.4に寸法を、写真-7.1、写真-7.2に各々静的試験用、動的試験用防水層試験体を示す。

表-7.2 試料および試験体の仕様

材 質	試 料	プライマーの種類	接着材の種類	接着の型
ブチルEPDMゴム	IIR+EPDM-2	ブチルゴム系	ブチルゴム系	軟接着
	IIR+EPDM-3	ブチルゴム系	ブチルゴム系	軟接着
	IIR+EPDM-4	クロロプレンゴム系	クロロプレンゴム系	強接着
	IIR+EPDM-5	クロロプレンゴム系	クロロプレンゴム系	軟接着
ブチルゴム	IIR-1	ブチルゴム系	ブチルゴム系	軟接着
		クロロプレンゴム系	クロロプレンゴム系	強接着
	IIR-2	アスファルト系	アスファルト系	軟接着
	IIR-3	クロロプレンゴム系	クロロプレンゴム系	強接着
クロロプレンゴム	CR	クロロプレンゴム系	クロロプレンゴム系	強接着
ポリイソブチレン	PIB	クロロプレンゴム系	クロロプレンゴム系	強接着



静的試験用試験体 L: 180 W: 75

動的試験用試験体 L: 150 W: 50 単位: mm

図-7.4 防水層試験体

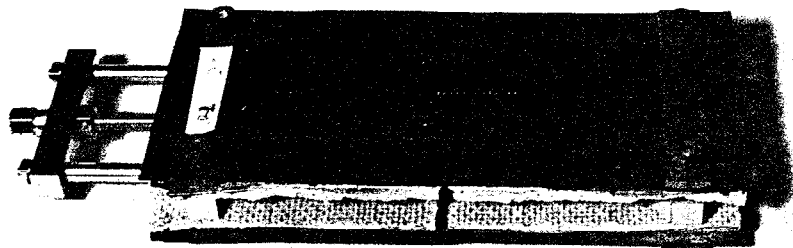


写真-7.1 静的試験用防水層試験体

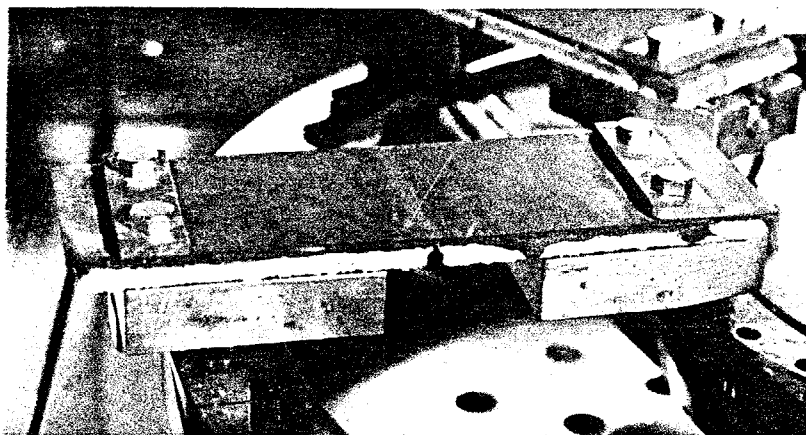


写真-7.2 動的試験用防水層試験体

### 7.3.2 試験の方法

試験条件は前節と同一で、オゾン濃度  $50 \pm 5$  ppm 試験温度  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  試験時間は 800 時間までである。

下地ジョイント拡大幅は、静的試験の場合 2、5、10 mm の 3 段階であり、屋外暴露試験と同一条件である。ただし拡大幅 20 mm については、前章屋外暴露試験より、あまり意味のないことが明らかになったので、ここでは割愛した。動的試験の場合は下地ジョイント幅を 1～2 mm（静的試験の最小ジョイント幅）までの繰返しとした。なお繰返し速度は 1 回/秒である。

防水層に生じている歪（伸長率）の測定は次の方法によった。まず図—7.4 に示すように、試験体の中央部に白色ポスターカラーで基準線を引き、その線上に 2 mm 間隔で印をつける。基準線を画像端に写し込みながら試験体をスライドさせて、顕微鏡写真（ $\times 50$ ）を撮影する。次に所定量まで下地ジョイントを拡大させ、そのままの状態を 24 時間放置する。（防水層の歪分布はジョイント拡大直後から、主として接着層のクリープによりしだいに变化するが、24 時間でかなり一定値に近づくことを予備試験で確かめてある。）その後ふたたび、前と同様に顕微鏡撮影を行う。ジョイント拡大前と拡大後の写真の中の基準線および試料表面のエンボス模様を目印として、 $1/2$  mm 目盛のスケールで実測し、防水層に生じている歪分布を求めた。この方法は従来なされている方法<sup>52)</sup>に比して、顕微鏡を用いているため歪の測定が正確容易であり、特に低歪（低伸長率）の測定が可能である。

撮影後、これらの試験体を所定の濃度に調整されたオゾンチャンバーに入れ、定時肉眼観察に並行して顕微鏡撮影を行い、オゾンクラックの発生、成長過程を追跡した。なお動的試験では、試験途中で試験体を取り出すことが困難なため肉眼観察のみによっており、顕微鏡撮影は実施していない。

### 7.3.3 試験結果および検討

#### (1) 下地ジョイント拡大による防水層に生ずる歪（伸長率）の分布

図一 7.5 に各防水層に生じた歪の分布を示す。この図はジョイント拡大前、中心から片側 10mm までの防水層に生じた歪を、2 mm ごとの区間の平均値として示したものである。防水層に生ずる伸びは、下地ジョイントを中心として左右対称に分布するので、図は片側だけで示してある。歪を平均値で示したのは、実際の試料表面には製品製作時のおうとつがあり、おう部ととつ部とでは歪量が異なるため、防水層全体での歪の分布を表現するためには、区間平均の方が良いと考えられるためである。従って実際には、各区間ごとで歪は一定ではなく、勾配をもちしかも部分部分ではさまざまな歪量となっている点に注意を要する。

これらの図より明らかなように、接着力の違いにより防水層に生ずる歪には大きな差が生ずる。その歪は下地との接着力と防水材料自体の力学的性質によって決定されるため、試料ごとに差はあるが、一般に強接着タイプの場合は、ジョイント拡大幅が 10 mm の時ほぼ 100 % 前後の伸長率であるのに対し、軟接着タイプの場合には 10 ~ 30 % 程度となり、大きな差が認められる。また歪の分布も強接着タイプの場合、ジョイント拡大部上に集中し、中心から離れるに従って急激に減少する。一方軟接着タイプの場合には、ジョイント拡大部に極端に集中することなく、近傍に分散している。

なおここで試験をしなかった他の試料についても、ほぼ同様の性状であることが推察され、本研究で接着力に関して取扱った強接着、軟接着という大まかな分類で、現状の防水層の下地との接着力をほぼ評価しているものと考えられる。

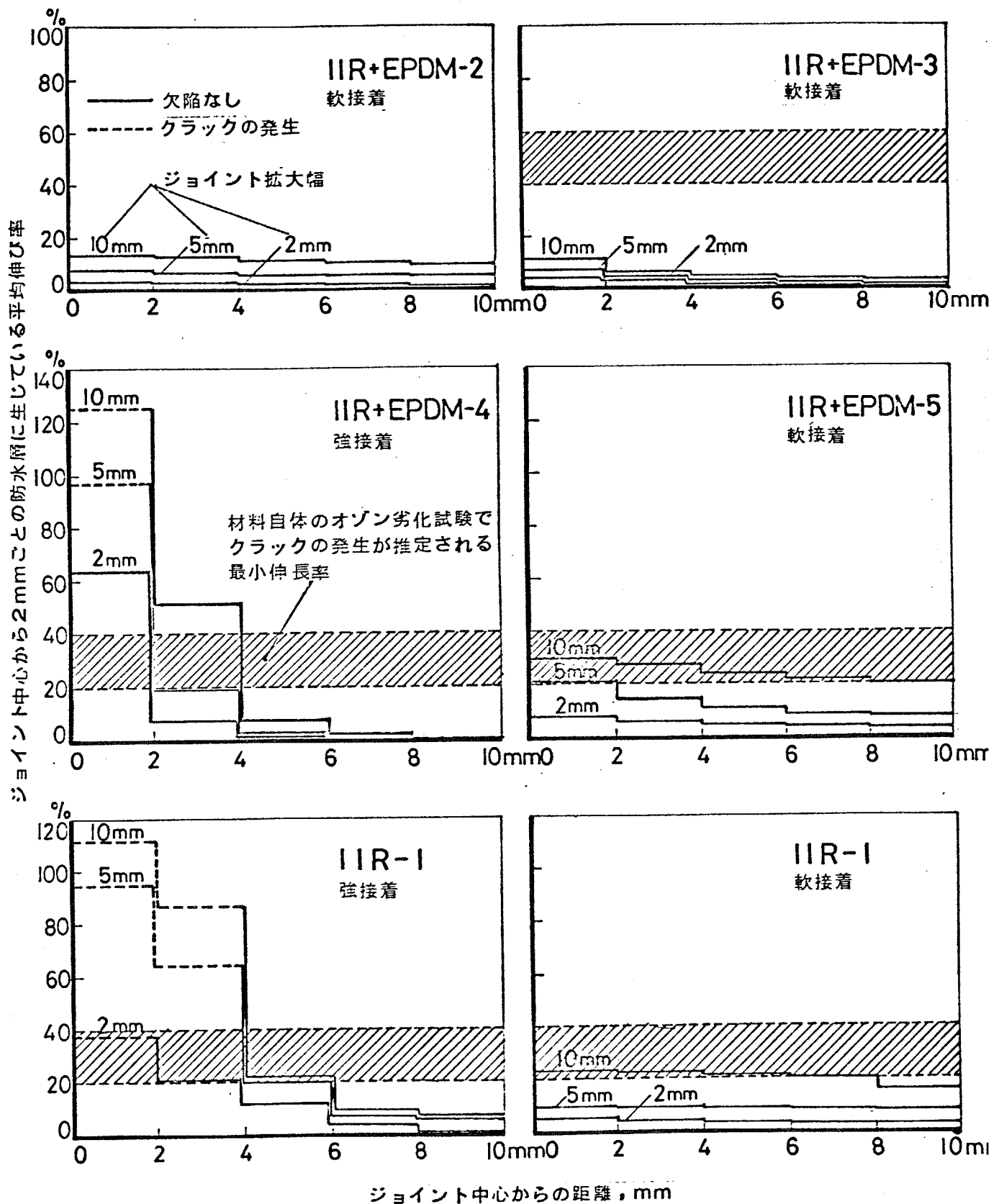


図-7.5(f) ジョイント拡大時に防水層に生ずる歪(伸長率)とクラックの発生

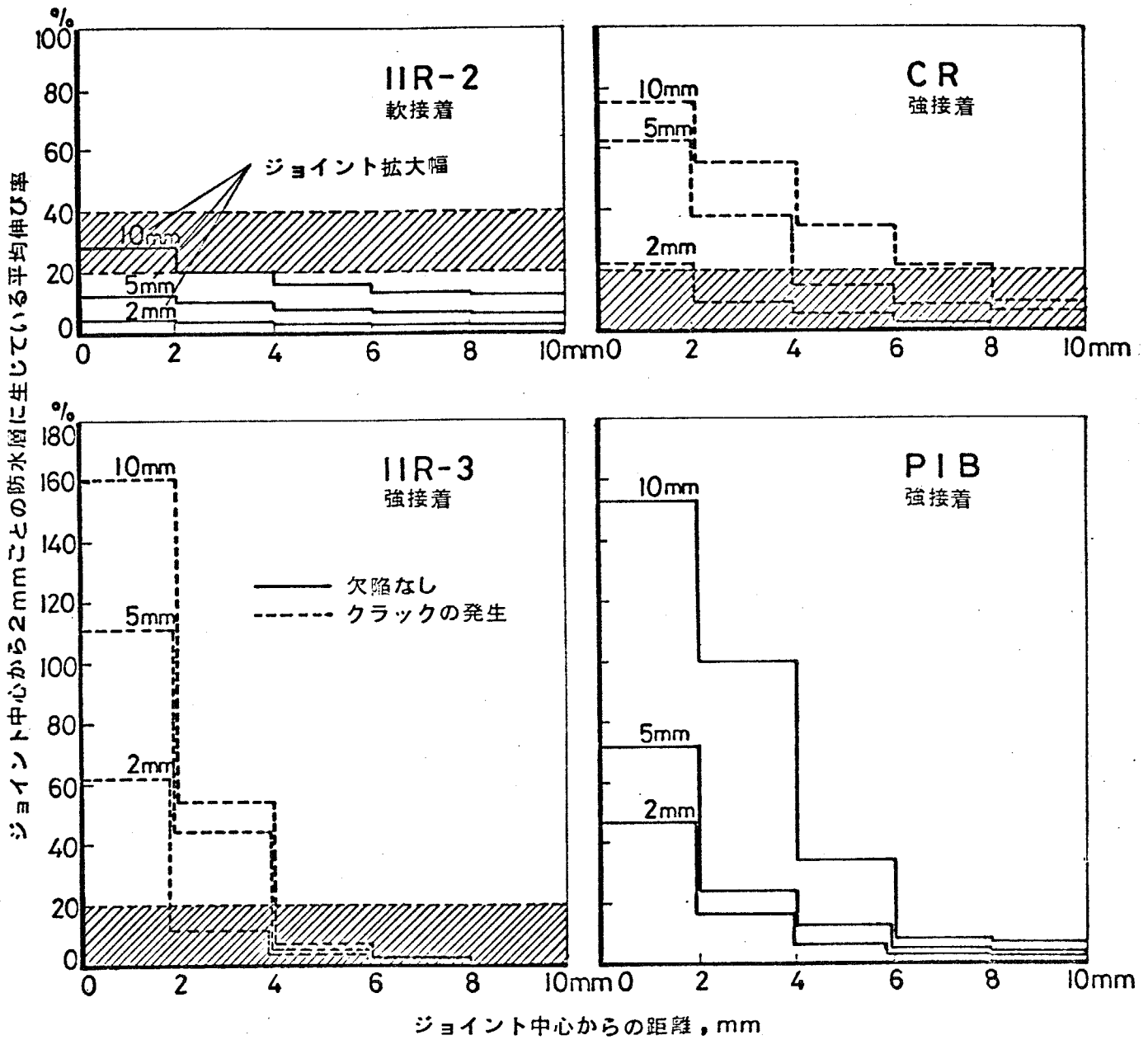


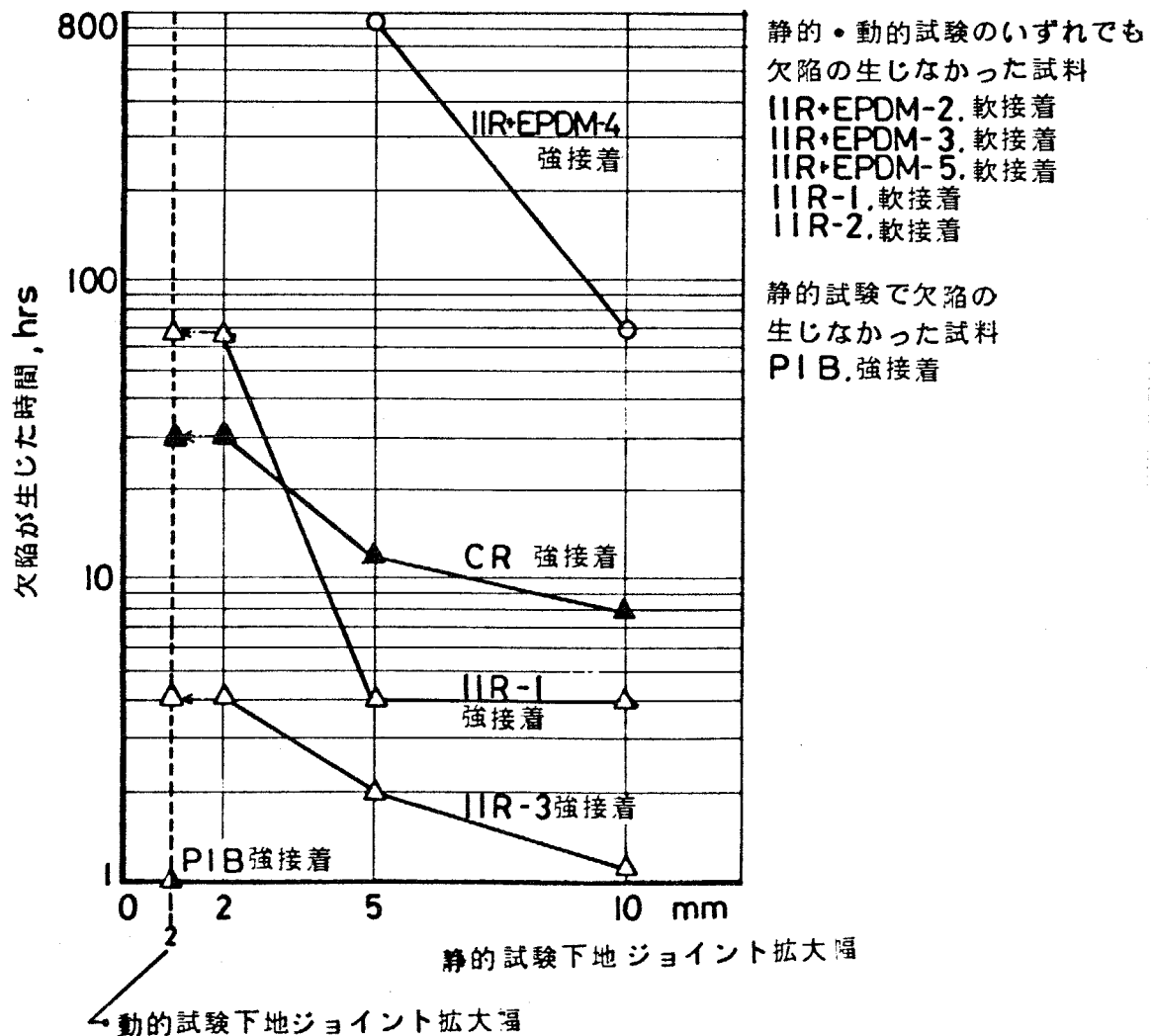
図-7.52) ジョイント拡大時に防水層に生ずる歪(伸長率)とクラックの発生

(2) 下地ジョイント拡大幅の影響

図一7.6に防水層試験体で欠陥が観察された時間とジョイント拡大幅との関係を示す。クラックを生じたのはすべて防水層に大きな歪を生ずる強接着型の試料である。下地ジョイント幅の拡大にともない、防水層に生ずる歪は増加し、従ってクラック発生時間が早くなる。

(3) 下地ジョイント繰返しの影響

同じく図一7.6に1~2mmの下地ジョイント繰返しの結果を示す。防水層試験体の場合は、材料自体の動的試験とは異り、同じ下地ジョイント拡大幅の静的試験に比してほぼ同程度であり、動的繰返しによりそれ程促進されない。これは下地ジョイントの動的繰返しにより、ジョイント近傍の接着層が破壊さ



図一7.6 欠陥が生じた時間と下地ジョイント拡大幅との関係

れ防水層に生ずる歪が低下するためと考えられる。この中でポリイソブチレン PIBのみ静的試験では全く異状がなかったが、動的試験で破断したのは、前節と同様に単純な疲労によると考えられる。

#### (4) オゾンクラックの発生と拡大

顕微鏡写真により、オゾンクラックの発生について検討する。写真一7.3(1)に試料 IIR-3 (強接着)、写真一7.4(1)に CR (強接着)の下地ジョイント幅10 mmの写真を示す。撮影部位は下地ジョイント拡大部直上であり、いずれも歪(伸長率)の大きいところである。撮影はオゾン槽に入れる直前と、その後クラックが発生し成長してゆく過程で適時取出し行った。

写真画面中、右側の白い部分は2 mm間隔に引いた印の一部である。一般にオゾンクラックは、歪が最も大きいと推定される部分、すなわちジョイント拡大中央部附近でまず発生する。顕微鏡観察によるとエンボス<sup>\*-7</sup>、糸目<sup>\*-8</sup>などのおう部等の特に歪が大きい、あるいは応力集中のしていると推定される部分よりクラックが発生する。それが次第に拡大し肉眼で見えるクラックとなり、それが深く大きくなってゆく。写真一7.3(2)、7.4(2)に材料自体のダンベル試験片を側面から撮影した例を示す。この深くなったクラックが下側までつき抜けたり、あるいは上下つながった時に防水層が破断したことになる。その後の肉眼観察によると、このようにして防水層の一部が破断すると、その部分を中心としてさらに破断が、拡大している下地ジョイントに平行に進行し、最後には防水層全体が完全に破断する。

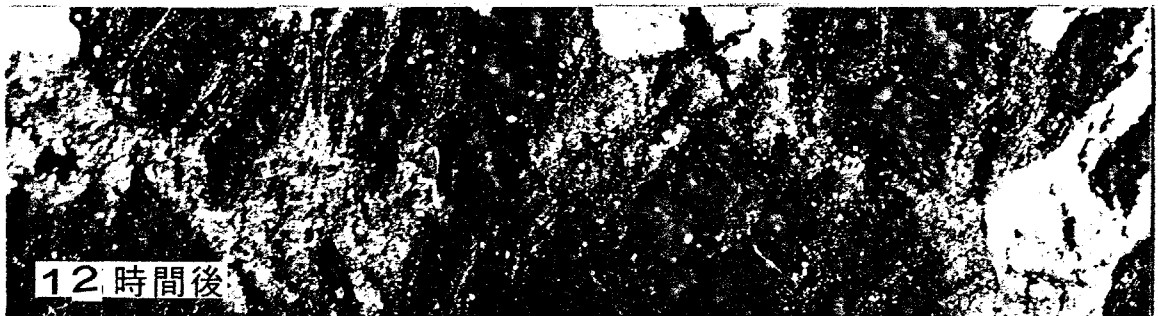
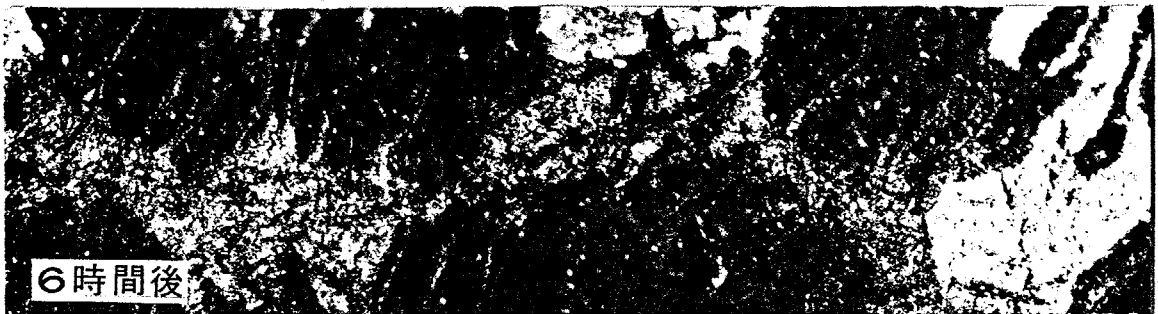
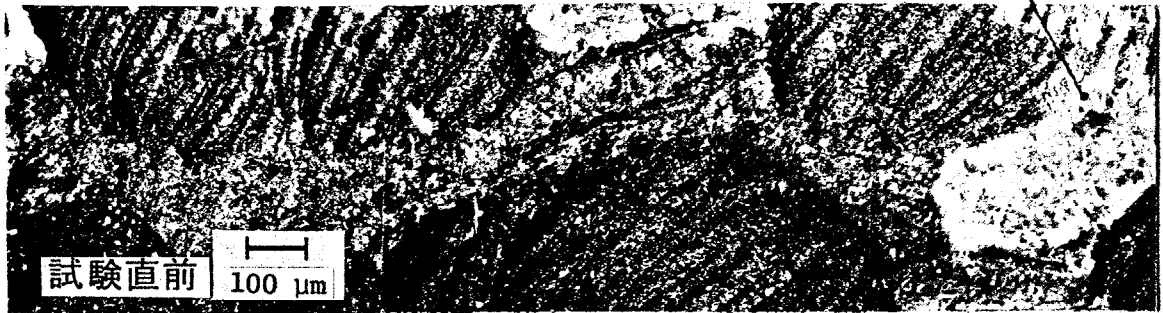
---

\*-7 試料表面のなし地、皮しばなどの浅い打出し模様で、製品製造時につけられる。

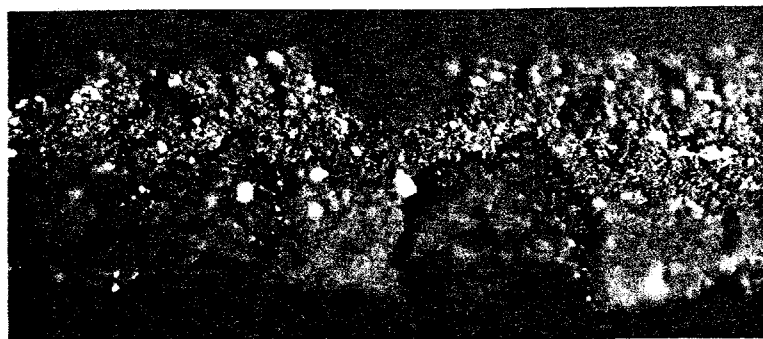
\*-8 試料を巻きとる際の布の織目による糸目のこと。

試料 IIR-3

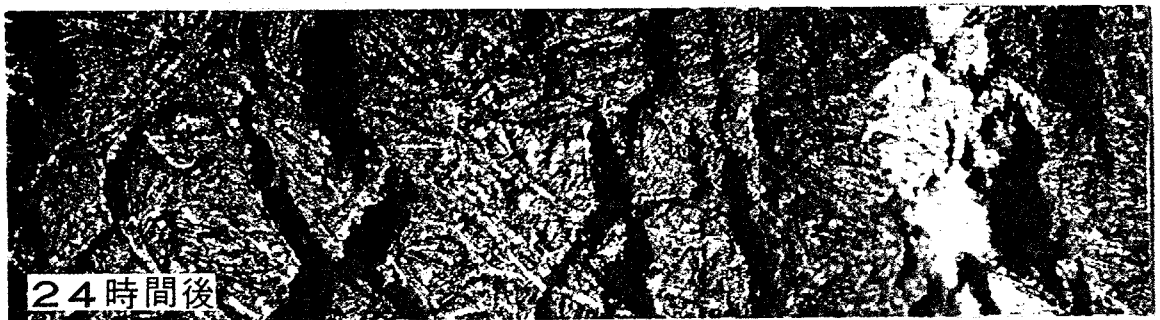
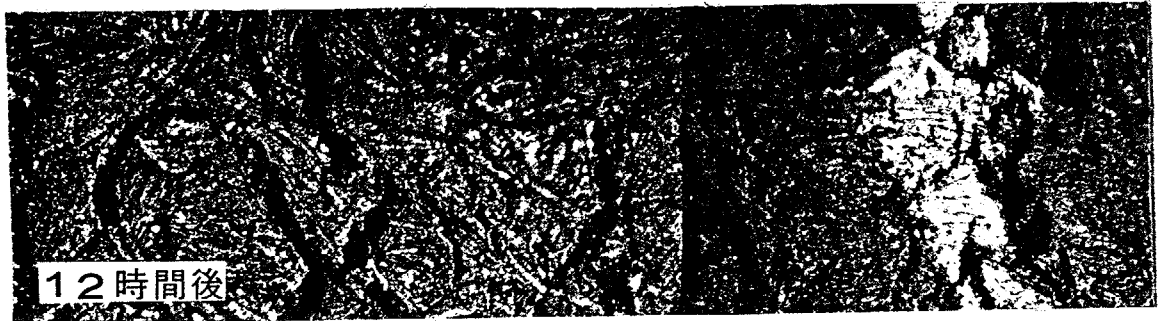
2mmごとの白色マーク



写真一七・三(1) 防水層ジョイント拡大試験におけるクラックの発生と成長過程  
試料 IIR-3, ジョイント拡大幅10mm



写真一七・三(2) 材料自体の試験におけるクラック  
側面より撮影 試料 IIR-3



写真一七・4(1) 防水層ジョイント拡大試験におけるクラックの発生と成長過程  
試料 CR, ジョイント拡大幅 10mm



写真一七・4(2) 材料自体の試験におけるクラック  
側面より撮影 試料 CR

#### 第4節 オゾン劣化に対する材料自体の試験結果と防水層試験体による結果との比較

先に示した図-7.5中に、材料自体のオゾン劣化試験でクラックの発生が推定される最小歪(伸長率)を斜線で示してある。幅をもった領域で示してあるのは、20%ごとの伸長率でしか試験を行っていないため、その中間が不明であり、斜線で示した領域のどこかでクラックが発生することを示すためである。また防水層のオゾン劣化試験でクラックが発生した部分を、破線で示してある。

材料自体のオゾン劣化試験で、クラックが生ずる最小歪よりも防水層に大きな歪を生じた場合は、防水層にはほぼクラックが発生し、逆にそれより下廻る場合にはクラックが発生していない。クラックを生じているのは、ほとんど下地への接着形態が強接着型の試料であり、軟接着型の試料の場合には防水層に生ずる歪がそれ程大きくならないため、クラックを生じていない。これらの事は、防水層に生ずる歪と材料自体のオゾンに対する性能を知ることにより、防水層のオゾンに対する性能を判断しうることを示している。

#### 第5節 防水層の耐オゾン性向上のための考え方

オゾンに対して安全な防水層を作るためには、次の2つの考え方がある。

##### (1) 防水材料自体の耐オゾン性を向上させること

例えば、本研究で用いたブチルゴムに、EPDMをブレンドしたブチルEPDMゴムはその典型的な例であり、材料自体のオゾン劣化試験で明らかにしたように、ブチルゴム単体では耐オゾン性が良くないがブチルEPDMゴムでは著しく耐オゾン性が向上する。

##### (2) 防水層に生ずる歪を材料自体のオゾン劣化を起す最小歪より小さくする

これは例えば接着力の弱い接着材、あるいは粘着性のクリープのしやすい接着材を用いて、下地ジョイントが拡大あるいは剪断変位した時に、防水層に生

ずる歪を低減させる方法である。本試験では図— 8.5 中の試料 IIR-1 がその実証例であり、強接着の場合は防水層の歪が材料自体のオゾンクラックが発生する限界歪（伸長率）より大きいため、防水層にクラックが生じているが、軟接着の場合は、その限界歪より防水層に生じている歪が下廻っているため、クラックが生じていない。

またパネル工法等であらかじめ接合部の位置が明らかな場合には、その近傍を浮し貼りにする方法も同様の観点から有効である。ただしこれらの工法は、風による防水層のはく離、あるいは材料自身の収縮にともなう接合部での欠陥等の発生も予想されるため、同時にそれらへの配慮を払っておく必要がある。

## 第 6 節 結論

本章で得た結論は次のようである。

- (1) 材料自体の静的オゾン劣化試験では、主にゴム系の試料にクラック、破断等の欠陥が観察され、歪の増加にともなってそれらの発生時間は急速に早くなる。ゴム系以外の試料では一切欠陥を生じなかった。また動的繰返しの影響については、ゴム系の試料で欠陥の発生時間が著しく促進される。また静的試験では全く欠陥の生じなかった試料も、動的繰返しにより疲労破断する。
- (2) 屋外暴露試験との関係については、オゾン劣化試験でクラックが発生するものは、屋外暴露試験でもクラックが発生し、その相関が認められる。ただしこの関係はゴム系試料のみに限られる。またオゾン劣化試験と屋外暴露試験でクラックの発生する時間の直線的関係は、比較的耐オゾン性の良好でない試料に限られる。また一部耐オゾン性が良好な試料でも、屋外暴露でクラックの発生が早いものもあり、ゴム系の試料といえどもオゾン以外の要因、日射等の影響も無視できないと思われる。
- (3) 材料自体のオゾン劣化試験の結果をふまえて防水層試験体のオゾン劣化試

験を実施した。まず防水層に生ずる歪（伸長率）を顕微鏡写真により測定し、強接着の場合にはジョイント拡大部に大きな歪を生ずること、軟接着ではそれ程大きな歪が生ぜずジョイント拡大部近傍に広がっていることを明らかにした。

またクラック、破断等の欠陥が観察されたのは強接着型の試料であり、静的試験ではジョイント拡大幅の増加にともない、欠陥の発生が早められる傾向をもつ。また動的繰返しの効果は、ジョイント近傍の接着層破壊による防水層に生ずる歪低減のため、あまり顕著ではない。

(4) 顕微鏡観察によりオゾンクラックの発生と拡大について検討を加え、試料のエンボスや糸目等の特に歪が大きく、応力集中をおこしていると考えられる部分よりクラックが発生し、次第に拡大し、深くなりかん通し防水層全体の破断につながってゆくことが判明した。

(5) 防水層にオゾンクラックが発生するのは、材料自体のオゾンクラックが生ずる最小歪（伸長率）よりも、防水層に大きな歪が生じている時であり、防水層の歪が下廻る場合にはクラックが生じない。

(6) これらの事をふまえて、オゾンに対して安全な防水層を作るためには、防水材料自体の耐オゾン性を向上させること、またはクリープのしやすい軟接着性の、あるいは接着力の低い接着材を用いること、さらには浮し貼り等の工法等の採用など、防水層に生ずる歪を低減させる方法が有効であることを示した。

## 本論文の結論

防水用合成高分子防水層の耐候性を、気象要因との関係において明らかにし適切な防水層の耐久性予測に有効な、防水層の変質劣化の定性、定量的評価法の確立を主な目的として行った本研究の結論は次のとおりである。

## 第1部 外部拘束を受けない防水層部分を対象とした耐候性の検討

1. 外部拘束を受けない防水層部分の耐候性の概要を知る目的で、それとほぼ等しい状態と考えられる無拘束状態の材料自体の屋外暴露試験を10年間実施し、防水材料として重要と考えられる特性について試験を行い、次の結論を得た。

### (1) 力学的性質について

屋外暴露により材料自身の力学的性質は変化し、伸び能力の低下、300%伸び時引張応力（一部100%伸び時引張応力）の上昇を示す。暴露地の差も明確であり、概ね暴露地東京の試料の変化が札幌の試料の変化より大きい。これは気象環境の違いに起因すると考えられ、気象因子中特に気温、日射による熱的要因および光要因の差、さらに札幌の試料における冬季間の冠雪による保護作用等が主な理由として考えられる。

### (2) 長さ変化について

長さ変化については、一般に収縮する傾向が見られる。気象環境の違いに起因する暴露地の差も明確であり、上記と同様な理由とさらに一部のものでは水分の影響も原因として考えられる。

2. 研究の能率化を計るためには、変質劣化の尺度を1種に限定することが有効であるが、その目的には「破断時の伸び」が最適である。従って無拘束状態下での材料自体の耐候性評価はすべて「破断時の伸び」を尺度とする。

3. 1の結果より防水用高分子材料の耐候性に影響を及ぼす要因中、熱がまず重要であることが明らかになったので、まず熱単独の影響の定量的取扱い法を確立し、次の結果を得た。

(1) 一定温度場での熱劣化による変質劣化は次のように表すことができる。

$$n \neq 1 \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = A \exp\left(-\frac{Bh}{T}\right) \cdot t \quad \text{---(1)}$$

$$n = 1 \quad \ln \frac{y_0}{y} = A \exp\left(-\frac{Bh}{T}\right) \cdot t \quad \text{---(2)}$$

ここに {  $y$ : 材料の物理量 (ここでは伸び率)  
初期値  $y_0$   
 $t$ : 時間 [hrs]  
 $A$   $Bh$ : 熱劣化試験より決定される材料定数  
 $n$ : 見かけの反応次数  
 $T$ : 絶対温度 [K]

(2) 屋外での防水材料の温度は、気象環境の変化にともないたえず変化しているため、さらに変動する温度場での変質劣化を取扱う必要がある。この場合は次のように表すことができる。

$$n \neq 1 \quad \text{の場合} \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y_m^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = A \cdot t_d \cdot \left[ \exp\left(-\frac{Bh}{T_1}\right) + \exp\left(-\frac{Bh}{T_2}\right) + \dots \dots \dots \right. \\ \left. \dots + \exp\left(-\frac{Bh}{T_m}\right) \right] \quad \text{---(3)}$$

$n \neq 1$  の場合も右辺は同じため略。

ここに {  $t_d$ : 試験期間中の分割時間 [hrs]  
 $m$ : 分割数  
 $T_1 \sim T_m$ : 各分割時間内の材料の温度 [K]

(3) さらにこの変動する温度を評価するために、それと同等の変質劣化をおこさせる一定温度を相当環境温度  $T_E$  として定義すると、次のように表すことができる。

$$T_E = \frac{Bh}{\ln \left[ \frac{1}{m} \left[ \exp\left(-\frac{Bh}{T_1}\right) + \exp\left(-\frac{Bh}{T_2}\right) + \dots \dots \dots + \exp\left(-\frac{Bh}{T_m}\right) \right] \right]} \quad \text{---(4)}$$

4. 3で確立した熱単独の影響の定量的評価法を用いて、実際の屋外環境に置かれている材料の熱単独の影響について検討し、また気象要因の影響量を比較するために断熱材上、金網上、アンダーガラス、日陰の4種状態下での屋外暴露試験を行い以下の結論を得た。

(1) シート防水材料として広く使用されている黒色ゴムシートでは、熱単独の影響の占める割合が大きい。特に断熱材上、アンダーガラスの場合のように、熱が他の要因より卓越して作用すると考えられる暴露状態では、試料温度を積算して求めた計算値と屋外暴露試験での観測値とは近い値となっており、上記範囲内での(3)式の計算法の有効性を実証した。

(2) 暴露試験期間中の相当環境温度は、黒色ゴム系材料では、断熱材上で36～39°C、金網上で28～30°C、アンダーガラスで31～32°C、日陰では17～18°Cであった。

(3) これらの中で、黒色ゴムシートでも金網上の場合は計算値の方が観測値より多少小さく、また透明可塑化ポリ塩化ビニルの例でも計算値の方が非常に小さく、熱単独の影響のみでの評価では不充分のものもあり、光の影響も含めて評価する必要がある。

5. 前の結果より、光の影響も加えて検討しなければならない事が明らかになったので、光・熱同時作用時の変質劣化を計算する方法を確立し、以下の結果を得た。

(1) 一定光・熱環境下での変質劣化は次式で表すことができる。

$$n \neq 1 \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{y^{n-1}} - \frac{1}{y_0^{n-1}} \right) = f_h + f_{l,h} \\ = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t + D \exp\left(-\frac{B_{l,h}}{T}\right) \cdot (I \cdot t)^a \quad (5)$$

$$n = 1 \quad \ln \frac{y_0}{y} = A \exp\left(-\frac{B_h}{T}\right) \cdot t + D \exp\left(-\frac{B_{l,h}}{T}\right) \cdot (I \cdot t)^a \quad (6)$$

ここに

- $f_h$  : 熱劣化に関する関数
- $f_{l,h}$  : 光劣化に関する関数
- $D, B_{l,h}, a$  : 光・熱劣化試験と熱劣化試験より決定される材料定数
- $I$  : 紫外線の強さ [ $\text{mW cm}^{-2}$ ]
- $t$  : 時間 [hrs]

(2) さらに変動する光・熱環境下での変質劣化は  $f_{l,h} = D \exp\left(-\frac{B_{l,h}}{T}\right) \cdot (I \cdot t)^a$  を次式に従って  $k$  を 1 から  $m$  まで逐次計算し、後は前出と同様に計算する。

$$\{f_{i,h}\}_i = D \exp\left(-\frac{B_{i,h}}{T_i}\right) \left[ (I_i \cdot t_i') + (I_i \cdot t_i) \right]^a \quad \text{—————(7)}$$

$$(I_i \cdot t_i') = \left[ \{f_{i,h}\}_{i-1} / D \exp\left(-\frac{B_{i,h}}{T_i}\right) \right]^{1/a} \quad \text{—————(8)}$$

6. 5で確立した光・熱同時作用時の変質劣化を表す計算式を用いて現実の屋外環境に置かれている材料の光・熱の影響を定量的に検討し、以下の結果を得た。

(1) ここで測定した紫外線量、試料温度を用いて得た計算値は、屋外暴露試験結果とほぼ一致し、これらの式の妥当性を実証した。従って屋外暴露における材料の変質劣化を定量的に取扱うことが可能である。

(2) 暴露状態の差異が明瞭であり、断熱材上の試料の変質劣化が最も著しく、金網上、アンダーガラスの場合は試料温度の低下、紫外線強度の減少のため変質劣化は緩慢となる。直接的な太陽光線から保護されている日陰の場合は非常に小さい。試験結果も同様の傾向を示す。

(3) 材料の変質劣化におよぼす季節の差も大きく、夏季間は温度が高い状態で紫外線を受けるため、変質劣化が最も進行する。

(4) 屋外暴露試験と光・熱劣化試験の大まかではあるが、定量的関連性を明らかにした。

なおここでは水分の影響については全く考慮されていないが、一部の試料に計算値と屋外暴露試験結果とには若干の差があるものもあり、この原因としては水分の影響が考えられ、これらを含めた定量的取扱い、評価は今後の課題である。

第2部 外部拘束により歪を生じている防水層部分を対象とした耐候性の検討

1. 歪を生じている防水層部分の耐候性の概要を知る目的で、材料自体を伸長した状態と、防水層の下地ジョイントが拡大、剪断変位した状態での10年間にわたる東京と札幌での屋外暴露試験を実施し、次の結論を得た。

(1) シート防水材料については、材料自体の伸長暴露、防水層試験体の下地ジョイント拡大および下地ジョイント剪断変位暴露のいずれにもクラックの発生破断が観察された。ジョイント拡大試験ではジョイント部直上に、剪断変位試験では“しわ”が生じ、その頂部に発生する。またそれらは伸長率の増加、下地ジョイント幅の拡大、剪断変位量の増加にともなって促進される。暴露地の差では、東京での試料の劣化が早いものが多い。

(2) 材料自体の耐候性と防水層を構成した場合の耐候性とは、必ずしも一致していない。これは防水層試験体の場合、同じジョイント拡大幅、同じ剪断変位量でも、下地との接着状態によって防水層に生ずる歪（伸長率）は異なるのに対し、材料自体の暴露試験では一律に同じ伸長率を与えているためである。従って防水層試験体の場合は、下地への接着との関係で決定される防水層に生ずる歪（伸長率）が重要である。

(3) 塗膜防水層は、シート防水層に比して大きなジョイント拡大、剪断変位に耐え得ない試料が多い。また防水皮膜と下地とは強接着するものが多く、その耐候性はほとんど皮膜自体の性能により決定される。特に問題となると思われる欠陥としては、材料の著しい硬化であり、伸び能力が低下している。また防水性能に対しては致命的な欠陥ではないが、間接的に影響を与えると考えられる欠陥、ピンホール、試料表面の網状キレツ模様、チョーキング等が観察された。暴露地の差については明瞭でないものが多い。

2 材料に歪を生じている状態下での材料自体および防水層試験体に生ずるクラック、破断等に、気象要因中最も大きな影響を与えるのはオゾンであり、ここではオゾンを中心とした耐候性を検討し、以下の結論を得た。

(1) 材料自体の試験では、主にゴム系の試料にクラック、破断等の欠陥が観察され、伸長率の増加にともなってそれらの発生時間は早められる。ゴム系以外の試料では一切欠陥は生じない。

(2) オゾン劣化試験でクラックが発生する試料は、屋外暴露試験でも発生しその有効性が認められるが、その直線的な相関性は耐オゾン性の良くない試料に限られる。

(3) 防水層に生ずる歪（伸長率）を測定し、強接着型のものではジョイント拡大部に大きな歪が生ずること、軟接着型のものではそれ程大きな歪が生じず、ジョイント拡大部から離れた範囲にまで広がっていることを明らかにした。また防水層に生じている歪が、防水層の耐オゾン性評価に最も重要であることを明らかにした。

3. これらのことをふまえて、拘束を受け歪を生ずる部位での、オゾンに対して安全な防水層を作るための基本的な考え方について考察した。

## 謝 辞

本論文は昭和43年から昭和54年まで、北海道大学工学部および東京工業大学工業材料研究所において行った研究を取りまとめたものである。

筆者が卒業論文として本研究に着手して以来、今日に至るまで終始懇切なる御指導を賜りました恩師、東京工業大学教授・小池迪夫先生に心から感謝いたします。

また筆者の属している工業材料研究所、元所長・東京工業大学名誉教授・吉岡丹先生には研究上の御指導、励ましをいただき厚くお礼を申し上げます。

さらに北海道大学においては、同大学教授・洪悦郎先生、同大学助教授・鎌田英治先生、東京工業大学においては、同大学名誉教授・後藤一雄先生、同大学教授・仕入豊和先生、同大学助教授・小野英哲先生、小山工業高等専門学校教授・安藤幸喜先生の御指導、御便達をいただき深く感謝いたします。

研究を遂行するにあたり、北海道寒地建築研究所・木村輝義氏、建設省建築研究所・楡木堯氏には種々の御便宜をはかっていただき、厚くお礼申し上げます。

実験には町昭雄氏、関原克章氏、村上和義氏、両徳光信氏、宗像安則氏、東京工業大学・大学院生、日置滋君、富板崇君、同研究生・黒田泰博君、ならびに北海道大学建築材料研究室、東京工業大学吉岡研究室、小野研究室および工業材料研究所実験工場の皆様の御協力をいただきました。厚くお礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) 電気学会有機材料劣化専門委員会編：高分子材料の劣化、コロナ社（1958）
- 2) 栗原福次：プラスチックの劣化、日刊工業新聞社（1970）
- 3) 大石不二夫：プラスチックの耐久性、工業調査会（1975）
- 4) P.M.Jones; Exposure of New Roofing Systems, Internal Report of the Division of Building Research, No.325 (1966)
- 5) 高木暢太郎、勝畑安雄、白石章二、増田剛：合成ゴムシート屋根防水材料の屋外暴露試験、日本建築学会大会学術講演梗概集（1968）
- 6) 高木暢太郎、白石章二、増田剛：合成ゴムシート防水材料の試験(2)、竹中技術報告4号（1969）
- 7) 木村輝義：合成ゴムシート防水材料の耐候性に関する研究、日本建築学会大会学術講演梗概集（1969）
- 8) 岩井孝次、中山実：ウレタン塗膜防水材料に関する研究（その3．3年経過した塗膜の物性）、日本建築学会大会学術講演梗概集（1976）
- 9) 矢野瑞穂、渡辺敬三：各種塗膜防水材料の暴露試験、日本建築学会大会学術講演梗概集（1973）
- 10) 加藤正守、吉池佑一：弾性シーリング材の耐久性に関する研究（その1）  
2 常数減少関数による劣化過程の近似、日本建築学会大会学術講演梗概集（1977）
- 11) T.W.Dakin: Electrical Insulation Deterioration Treated as a Chemical Rate Phenomenon, A.I.E.E.Transactions, 67,113 (1948)
- 12) 日月紋次：日立評論、36、1937 (1954)
- 13) L.G.Whitman and P.Dorgan: Calculation of Life Characteristics of Insulation, E.E., 73,541 (1954)
- 14) A.E.Juve and M.G.Schoch.Jr.: The Effect of Temperature on the Air Aging of Rubber Vulcanizates, Rubber Chemistry and Technology, 727 (1955)

- 15) T.Ozawa : A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data ,  
Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1881 (1965)
- 16) 神戸博太郎：高分子材料の耐熱性、培風館 (1974)
- 17) 小沢文夫：絶縁材料の寿命予測と規格、高分子材料研究会合同会議梗概集  
(1977)
- 18) 加藤正守、吉池佑一、高分子防水材料の耐久性に関する研究〔II〕熱劣化試験  
による耐久性の検討 (その 1)、日本建築学会関東支部研究報告 (1968)
- 19) 大浜嘉彦：合成高分子ルーフィングの寿命推定について、日本建築学会関  
東支部研究報告 (1968)
- 20) 金子功、大浜嘉彦：サッシ用 PVC ガスケットの寿命推定について、日本  
建築学会大会学術講演梗概集 (1970)
- 21) 加藤正守、吉池佑一、横堀利夫：合成高分子材料による防水工法に関する  
研究 (その 11. 熱劣化による耐久性判定法)、日本建築学会大会学術講演  
梗概集 (1971)
- 22) 宮本金三：オレフィン系樹脂の耐候性データ、工業材料、16、26 (1968)
- 23) 仏性尚道：スチレン樹脂系の耐候性データ、工業材料、16、38 (1968)
- 24) 野中矩二：塩化ビニル樹脂の耐候性データ、工業材料、16、26 (1968)
- 25) 大河内輝義、須賀翁：塗料の耐候 (光) 性ばく露試験と耐候 (光) 試験機  
の関連性について (その 1)、金属表面技術、16 (1965)
- 26) 代田忠：プラスチックの耐候性試験に関する研究、プラスチック、23、  
41 (1972)
- 27) 仏性尚道、須賀翁：標準塗膜比較試験片の促進試験結果と屋外暴露との関  
係について、金属表面技術、28、238 (1977)
- 28) 須賀翁：ウェザーメータの現況と将来展望 (下)、工業材料、25、81  
(1977)
- 29) 加藤正守、吉池佑一、：建築用ガスケットの屋外暴露試験とウェザーメータ

促進劣化試験との関係、日本建築学会大会学術講演梗概集、(1973)

- 30) A.Davis and D.Gordon; Rapid Assessment of Weathering Stability from Exposure of Polymer Films. I Real and Simulated Weathering of Commercial ABS Terpolymers, J.Appl.Polym.Sci.,18,1173 (1974)
- 31) A.Tkac, V.Kello and J.Hrivikova; Study of the Reaction Kinetics of Aging of Natural Rubber by Infrared Spectrography. Influence of Wave Length of Light and Temperature on Light Aging, J.Rubb Chem. Technol.,28,989 (1955)
- 32) J.C.Maréchal; Corrélation Entre le Vieillessement Naturel et la Degradation Artificielle du PVC Rigide, L,Activite du CSTB EN 1975, 37 (1976)
- 33) C.E.Bradley and A.J.Hagen Smit; The Application of Rubber in the Quatitative Determination of Ozone, Rubber Chemistry and Technology (1955)
- 34) H.M.Leeper and G.L.Gable; Ozone Cracking of Rubber, Objective Evaluation through Creep Measurement, Rubber World, August (1956)
- 35) 高野良孝：各種温度域ならびにオゾンふんい気における加硫ゴムの安定性に関する研究、ゴム検、東京研究所(1967)
- 36) 高野良孝：加硫ゴムのオゾン劣化概論、日本ゴム協会誌、40(1967)
- 37) D.J.Milnes; Artificial Weathering of Rubber, The Ozone Factor in Weathering and a Technique for Generation and Control of an Ozonized Atmosphere, Rubber Age,76 (1955)
- 38) 久留宮弘幸：オゾン劣化試験方法とその評価方法、日本ゴム協会誌、40 (1967)
- 39) 日本ゴム協会編：ゴム試験法(1968)
- 40) JIS K 6301 加硫ゴム物理試験方法
- 41) JIS A 6008 合成高分子ルーフィング
- 42) JIS A 6009 基布その他を積層した合成高分子ルーフィング
- 43) 加藤正守、吉池佑一：高分子防水材料の耐久性に関する研究(耐オゾン性試

- その 1 )、日本建築学会関東支部研究報告 (1968)
- 44) 須賀翁：ゴムの屋外暴露試験と促進試験について、日本ゴム協会誌、42  
(1969)
- 45) 加藤正守、吉池佑一：合成高分子防水材料の耐オゾン性に関する屋外暴露と  
促進劣化の関連性、日本建築学会大会学術講演梗概集 (1974)
- 46) シート防水における促進オゾン劣化と自然暴露劣化の相関性、三星ベルト  
技術資料 (1970)
- 47) 田村恭：プラスチック建築材料の耐候性に関する研究 (促進暴露試験装置  
の機器特性及び共通暴露試験の結果)、日本建築学会大会学術講演梗概集  
(1970)
- 48) 楡木 堯、高城和文：耐久性試験方法に関する研究 (その 8 特殊ばくろ施  
設による材料の屋外ばくろ試験)、日本建築学会大会学術講演梗概集 (1976)
- 49) JIS A 1414：プラスチック建築材料の促進暴露試験方法
- 50) 須賀長市：耐候光と色彩、スガ試験機株式会社 (1977)
- 51) 村上謙吉、高杉純生：加硫ゴムの劣化の化学レオロジー的研究、日本ゴム  
協会誌、50、123 (1977)
- 52) R.A.Kinmonth : わかりにくい光エネルギーの対比、東精ニュース [40]  
(1976)
- 53) Rec. Practice for Operating Light and Water-Exposure Apparatus  
(Carbon-Arc Type) for Artificial Weathering Test: ASTM G35-75
- 54) 大喜多敏一：オキシダントについて、空気調和・衛生工学会、東京地区講  
演要旨集 (1971)
- 55) 小池迪夫：メンブレン防水 (材料編)、工業調査会 (1970)
- 56) 中川中夫：雨仕舞と防水、井上書院 (1968)

## 本研究と関連した発表論文

- 1) 防水用高分子材料の耐久性；日本建築学会北海道支部研究発表会論文集、  
35(1971)
- 2) 防水用高分子材料の耐久性(1)防水層としての耐久性；日本建築学会大会  
会学術講演梗概集(1972)
- 3) 防水用高分子材料の耐久性(2)材料単体の耐久性；日本建築学会大会学  
術講演梗概集(1972)
- 4) 防水用高分子材料の耐久性(3)防水層の耐オゾン性；日本建築学会大会  
学術講演梗概集(1973)
- 5) 防水用高分子材料の耐久性(4)寸法安定性；日本建築学会大会学術講演  
梗概集(1973)
- 6) Ozone Cracking in Synthetic Rubber Sheetings ; Bulletin of  
T.I.T., No.117, 1973
- 7) 防水用高分子材料の耐久性(5)変動する温度場における熱劣化の評価；  
日本建築学会大会学術講演梗概集(1974)
- 8) Outdoor Exposure of Synthetic Rubber Sheetings ; Bulletin of  
T.I.T., No.120, 1974
- 9) 合成高分子防水層の耐候性(その1)材料自体の無拘束屋外暴露試験、力  
学的性質の変化と寸法安定性；日本建築学会論文報告集、第226号(1974)
- 10) 防水用高分子材料の耐久性(その6)屋外暴露試験；日本建築学会大会学  
術講演梗概集(1975)
- 11) 防水用高分子材料の耐久性(その7)熱と紫外線の影響；日本建築学会大  
会学術講演梗概集(1975)
- 12) 防水用高分子材料の耐久性(その8)変動する温度場における熱劣化の評  
価 [II]；日本建築学会大会学術講演梗概集(1975)

- 13) 化学反応速度論による熱劣化の評価(その1) 反応次数の検討; 日本建築学会関東支部研究報告集、46(1975)
- 14) 化学反応速度論による熱劣化の評価(その2) 計算値と実験値の比較; 日本建築学会関東支部研究報告集、46(1975)
- 15) 建築用高分子材料の変動する温度場における熱劣化の評価; 材料研究連合講演会前刷集、No.19 (1975)
- 16) 合成高分子防水層の耐候性(その2) 屋外暴露試験・材料自体の伸長暴露と防水層の暴露; 日本建築学会論文報告集、第233号(1975)
- 17) 防水用高分子材料の耐久性(その9) 屋外暴露試験における熱の影響; 日本建築学会大会学術講演梗概集(1976)
- 18) **The Estimation of Thermal Aging for Rubber and Plastic Sheets under Varying Temperature ; Report of R.L.E.M., No.1, 1976**
- 19) 防水用高分子材料の耐久性(その10) 光・熱同時作用時の変質; 日本建築学会大会学術講演梗概集(1977)
- 20) 合成高分子防水層の耐候性(その3) 化学反応速度論的手法による防水用高分子材料の熱劣化の検討; 日本建築学会論文報告集、第255号(1977)
- 21) **Thermal Effect on Rubber and Plastic Sheets in Outdoor Exposure ; Report of R.L.E.M., No.2, 1977**
- 22) 防水用高分子材料の耐久性(その11) 光・熱同時作用時の変質 [I]; 日本建築学会大会学術講演梗概集(1978)
- 23) **Light and Heat Effects on Rubber and Plastic Sheets and Films; Report of R.L.E.M., No.3, 1978**
- 24) 合成高分子防水層の耐候性(その4) 屋外暴露における熱の影響の評価; 日本建築学会論文報告集、第263号(1978)
- 25) 防水用高分子材料の耐久性(その12) 屋外暴露における光と熱の影響;

日本建築学会大会学術講演梗概集(1979)

- 26) 合成高分子防水層の耐候性(その5) 防水用高分子材料のウェザーメータ  
試験と光・熱劣化試験; 日本建築学会論文報告集、第285号(1979)
- 27) **The Quantitative Estimation of Degradation of Rubber and plastic Sheets and Films in Outdoor Exposure ; Report of R.L.E.M., No.5, 1980**
- 28) 合成高分子防水層の耐候性(その6) 光・熱劣化における光と熱の定量的  
評価; 日本建築学会論文報告集、第289号(1980)
- 29) 防水用高分子材料の耐久性(その13) 10年間の屋外暴露試験結果; 日  
本建築学会大会学術講演梗概集(1980)
- 30) 合成高分子防水層の耐候性(その7) 屋外暴露における光と熱の影響の評  
価; 日本建築学会論文報告集、第294号(1980)