

車両用樹脂製窓ガラスの黄変度測定による劣化評価

伊藤 幹彌* 栢田 吉弘** 山中 翔*

Evaluation of Degradation on Plastic Glass used in Rolling Stock by Color Measurement

Mikiya ITO Yoshihiro MASUDA Sho YAMANAKA

Polycarbonate (PC) is mainly used as plastic glass in the industrial field. PC has many advantages for light weight and high impact strength as compared to inorganic glass. However, the long term stability of PC through the service life has not been fully examined. The authors analyzed the degradation behavior of PC glass through long term artificial weathering condition. The PC glass became yellowish through artificial weathering; however, the mechanical strengths, for example the flexural strength and the impact strength, were sufficient for its use as actual window glass of public transportation. Moreover, improved PC is expected to have a longer service life as compared to ordinary PC. In addition, the evaluation of the degradation of the PC based plastic glasses was studied with use of color measurement.

キーワード：樹脂製窓ガラス，耐候性，ポリカーボネート（PC），黄変度測定，劣化評価

1. はじめに

近年、鉄道車両の軽量化、破損の防止等を目的として鉄道車両用ガラスへの樹脂ガラスの適用が拡大している。例えば、最新の新幹線車両は樹脂ガラスを全面的に採用している。一方、在来線車両においても車両の軽量化、破損防止のニーズは同様である。車両数の多い在来線で樹脂ガラスの適用が拡大すれば、運行エネルギーの節減にも寄与すると考えられる。試算では、無機ガラスを樹脂ガラスに変更した場合、一両あたり 200kg 程度の重量削減が可能である。樹脂ガラスとは有機系の透明な高分子材料を主な原料として製造されるガラス全般を示す用語であり、有機ガラスも同義語である。本稿では一般的なケイ酸塩を主成分とするガラスを無機ガラスと呼ぶこととする。樹脂ガラスは無機ガラスに比べると高価であるため、在来線車両においては積極的な適用はされていない。在来線車両の窓ガラスは新幹線等の高速車両に比較すると耐衝撃性能への要求が厳しくなく、軽量化の利点だけでは樹脂ガラスの適用拡大は難しい。在来線車両への樹脂ガラスの適用を拡大するうえで、樹脂ガラスの低廉化は重要な課題である。

また、樹脂ガラスは無機ガラスと異なり環境中で一定程度劣化する傾向が認められる。これは有機系高分子材料を原料とした樹脂ガラスとして避けられない特徴である。また、こうした特徴を有するために樹脂ガラスは現状では所定の周期で交換されている。しかし、製品が長

寿命化されることによって交換周期が長くなれば、取替に伴うコストが削減される。ここでは、樹脂ガラスの長寿命化の可能性を把握することを目的として、長期の促進劣化試験を実施し、黄変度測定を含む各種特性の評価を行った。

具体的には、樹脂ガラスとして代表的な材料であり新幹線車両用の窓ガラスとしても使用実績のあるポリカーボネート樹脂（PC）を主な対象とし、併せて、ポリメタクリル酸メチル樹脂（PMMA）およびそれらを積層した製品や開発品などを試験品として各種初期特性、促進耐候性条件下における特性変化を測定した。また、劣化評価の手法として有用性が期待される黄変度測定について、実使用品を用いた試験的な評価の取組みについても述べる。

2. 樹脂ガラスの特徴と劣化機構

2.1 樹脂ガラスの特徴

樹脂ガラスとしては PC や PMMA が広く使用されており、その他にはポリスチレンやポリ塩化ビニルなども使用実績がある。樹脂ガラスは無機ガラスよりも低密度であるため、製品重量が軽くできる利点がある。また、無機ガラスと比較して耐衝撃性に優れるものが多く、飛散物などが衝突しても割れにくい特徴がある。さらに、熱可塑性の樹脂のため成形が容易で大量生産に適しており、製品の仕様を適切に決定できれば低廉に生産できる利点がある。一方、短所としては耐候性が低い材料もあるほか、耐薬品性や有機溶媒によって変質しやすい材料も見られる^{1) 2) 3)}。

一般的なプラスチックが透明でない要因として、分散相として無機物などが配合されていることや結晶性材料

* 材料技術研究部 防振材料研究室

** 材料技術研究部 防振材料研究室（現 東日本旅客鉄道株式会社）

特集：材料技術

の場合にはマトリックス中に結晶相と非晶相が混在するなどがあり、プラスチック内部に屈折率が異なる部分が存在していることがある。

ポリエチレンやポリプロピレン等の汎用プラスチックの多くは結晶性高分子である。結晶性高分子では通常、マトリックス内部に結晶構造を有し、こうした結晶相は非晶相と屈折率が異なるため不透明になる。一方、結晶性高分子でも製造方法などによって結晶構造を除けば透明な材料となる。

一般に樹脂ガラスとして使われる PC や PMMA はいずれもマトリックス中に結晶構造を作らない非晶性高分子である。このため、これらの材料は内部に屈折率の異なる構造を作らずに、透明性を有する要因となっている⁴⁾。図1にPCとPMMAの構造式を示す。

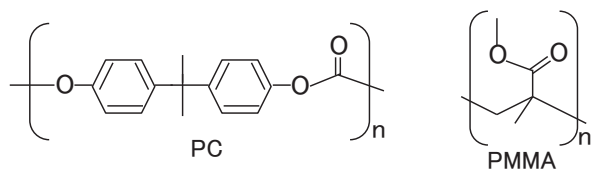


図1 PCとPMMAの構造式

表1 PCとPMMAの特性

特性	PC	PMMA
耐黄変性	△	○
耐加水分解性	△	○
耐傷性	△	○
難燃性	△～○	×
耐衝撃性	○	×～△

PCは透明であることに加え、無機ガラスと比較して低密度かつ耐衝撃性に優れるため新幹線車両や航空機などで窓ガラスとして使用実績があるほか、光ディスクなどの光学製品へも広く適用されている。しかし、屋外使用に伴って黄変し、視認性が低下するほか、エステル結合をもつために一般の使用条件を超えた高温高湿下では加水分解を起こすことがあり、強度低下も生じると考えられる⁵⁾。また、定期的な清掃などで傷がつきやすいといった難点もある。長寿命化のためにはこうした点の改良が課題である。

一方、PMMAは樹脂ガラス中最も優れた透明性を有する材料であるほか、屋外使用による黄変なども少なく、長期使用にも適した材料といえる。また表面硬度が高く、傷がつきにくいといった利点も有しており、水族館のガラスなどへの使用実績がある。一方で、PCと比べると難燃性が低く、比較的燃焼しやすい材料であるほか、耐衝撃性なども低い。よって、PMMA単体では車両用の窓ガラスとして用いることは困難と考えられる。PCとPMMAのこれらの特性を表1にまとめる。

2.2 黄変の機構

黄変の影響が大きいPCに関して黄変の機構を述べる。PCは300～320℃以上の高温で加熱による酸化劣化が発生する。また、高温下で水分が伴うと加水分解を生じ、CO₂とビスフェノールAに分解される。ビスフェノールAは図2に示すようにさらに分解して着色の原因となる物質を生成する⁶⁾。

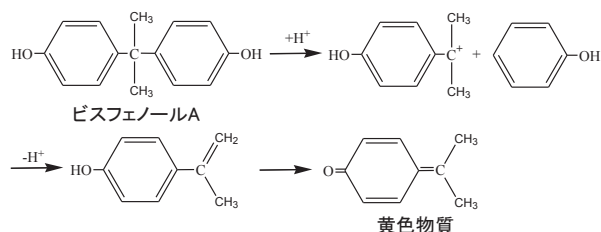


図2 加水分解に伴う黄色物質の生成

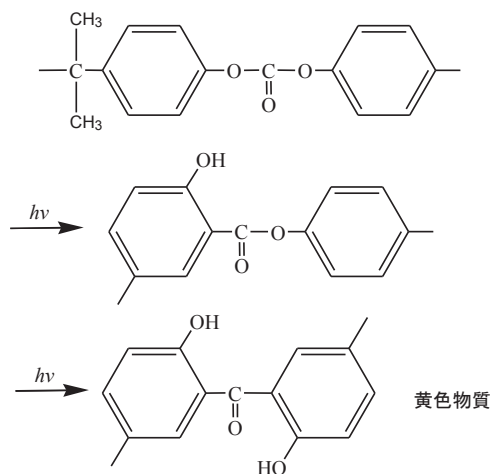


図3 光フリース転位による黄色物質の生成

また、PCは紫外線による光劣化によって一部の構造が励起を起こしやすく、図3に示すような光フリース転位という構造変化を生じ、黄色物質を生成する。光による劣化は図4のようにPCの主鎖切断を生じるためそれに伴う分子量の低下や酸化の促進などを引き起こす⁷⁾。こうした変化の結果として黄変が生じ、樹脂ガラスの透明性を低下させる。一方、こうした変化によって生じた黄色物質はその化学構造から、紫外線吸収特性を有する特徴がある。このため、紫外線照射表面に生じる一定程度の黄色物質はそれ以上の紫外線劣化を保護するような働きを有する。これは金属でいうところの酸化被膜のような特徴といえる。また、以上述べた劣化が進行すると、視認性が低下するだけでなく強度物性にも影響を与えたと考えられる。

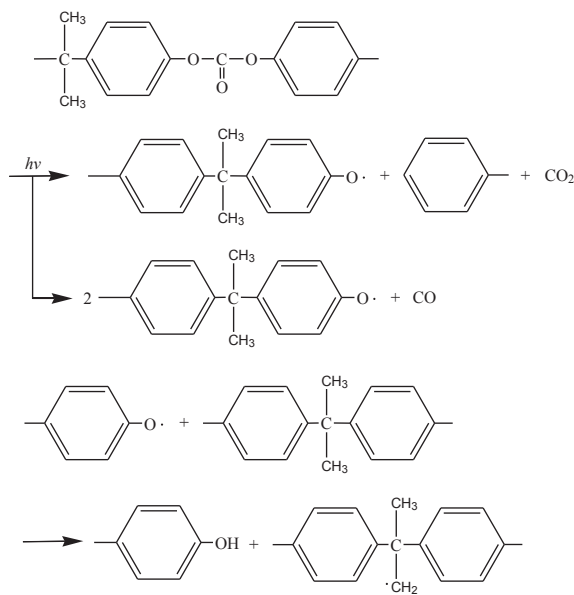


図4 紫外線照射によるPCの主鎖切断

3. 試験方法

鉄道車両へ樹脂ガラスの適用を考えた場合、主な劣化要因は屋外環境における紫外線等の耐候性条件であると考えられる。そのため、劣化促進の方法としては人工的に屋外環境を再現した促進耐候性条件によって試験品を劣化させた。前章でも述べたように樹脂ガラスは劣化に伴い黄変を生じると考えられ、こうした変化に伴って強度物性が低下する可能性が考えられるため、強度特性の変化を調べた。また、鉄道車両用のガラスとして透明性は重要な特性であり、黄色度を測定して視認性の低下についても検討を行った。

3.1 試験品

本報告では樹脂ガラスとして代表的な材料であり新幹線車両用の窓ガラスとしても使用実績のあるPCを主な対象とし、併せて、PMMAおよびそれらを積層した製品や開発品などを試験品として各種初期特性、耐候性劣化における特性変化を測定し、車両用窓ガラス材料としての利用可能性を検討した。

表2 試験品

試験品番号	試験品名称	略称	製造プロセスおよび試験品詳細
1	PC単体	PC	押出成形品
2	PMMA積層ポリカーボネート	PMMA積層PC	基材がPCで片面の表層に厚さ数十 μm のPMMA層を設けた二層押出成形品
3	耐候性ポリカーボネート	耐候性PC	基材が通常のPCで両面の表層に劣化防止の配合剤を重点的に配合し、耐候性を向上させたPC層(厚さ数十 μm)を設けた多層押出成形品
4	PMMA単体	PMMA	押出成形品

試験品は4種類を準備した。PC単体およびPCの耐候性を向上させるためにPC表面にPMMAを積層したもの、さらにPC表面に耐候性層を設けたPCを準備し、PMMA単体についても試験を実施した。試験品の詳細を表2に示す。

それぞれの試験品は窓ガラスとしての使用を想定して4～12mmの厚さの成形品とした。

3.2 劣化促進の方法

JIS K 7350-2（プラスチック―実験室光源による暴露試験方法―第2部：キセノンアークランプ）に基づいて、表3の条件で試験品を劣化促進環境下に置いた。試験機はスガ試験機製SX120を用いた。

表3 促進耐候性試験条件

光源	キセノンランプ
照度	60 W/m ²
波長範囲	300-400nm
蒸留水噴霧サイクル	120分照射中18分
蒸留水圧力	0.8-1.2 kg/cm ²
ブラックパネル温度	63 ± 3℃

所定時間の促進耐候性試験後に3.3節に示す評価試験を行い、促進耐候性条件における特性変化を測定した。また、試験時間は最終的に1万時間とした。なお、これは促進耐候性試験としては長期間の試験である。

車両用樹脂ガラスは通常5年程度で劣化の傾向が見られ、交換される製品も見られるが、車両用樹脂ガラスの長寿命化を考慮すると、少なくとも10年程度の寿命が望まれる。高分子材料の劣化要因には温度や水分、空気中の酸素、紫外線、力学的な疲労や微生物の影響など各種があげられる⁸⁾。ここで、樹脂ガラスの使用環境を考慮するとその寿命に大きな影響を与えるのが紫外線であり、本検討では紫外線を基準に促進劣化試験時間と使用期間の関係を考えた。東京付近での日射による紫外線の年間積算照射量は230～250MJ/m²であり、この値は日本の緯度、経度などからおおよそ特定されるものである。表3に示す条件で1万時間の試験を実施した場合、紫外線の積算照射量は2160MJ/m²となる。また、促進耐候性試験では試験温度や蒸留水噴霧サイクルなどの劣化要因もあり、これらの履歴も一定の促進劣化要因になる。以上を考慮すると、1万時間の促進耐候性試験は9～10年程度に相当すると考えられる。

過去には同促進劣化条件200時間を1年相当と見なす考え方もみられた^{9) 10)}。しかし、実際には材料に応じてその促進倍率は異なり、一概に試験時間から使用年数を推定することは困難であった。そのため、本試験では使用年数の推定として、紫外線の積算照射量を用いることとした。

特集：材料技術

3.3 諸特性の評価方法

3.3.1 曲げ特性

JIS K 7171（プラスチック曲げ特性の求め方）に準じて測定を行った。測定は3点曲げ試験で行い、試験片形状は押出成形で作製した幅10mm×長さ100mm×厚さ4～5mmの短冊状試験片とした。測定条件は支点間距離75mm、試験速度1mm/min、1条件あたりの試験片数N=5とした。

なお、測定時に応力を負荷させる際の試験品の長手方向は試験片製造時の押出し方向と同一にするとともに、荷重負荷は劣化促進環境において紫外線照射を受けた面から実施した。これは、実車両での窓ガラスの使用環境を考慮した場合、窓ガラスは外側から外力を受ける場合が多い。そのため、今回の曲げ特性試験においても荷重負荷は実用状況を反映したものとした。

3.3.2 シャルピー衝撃特性

JIS K 7111-1（プラスチックシャルピー衝撃特性の求め方-第1部：非計装化衝撃試験）に準じて測定を行った。試験片は曲げ特性試験と同寸法の短冊状試験片にタイプAのシングルノッチを付けたものを使用し、測定において衝撃荷重は全て紫外線照射を受けた面の側面から負荷した。測定条件としてひょう量は5J、1条件あたりの試験片数N=5とした。シャルピー衝撃測定で得られたハンマの振上がり角度 β （°）から吸収エネルギーEを求め、結果からシャルピー衝撃値 a_{kc} （kJ/m²）を求めた。

3.3.3 落球衝撃特性

JIS K 7211（硬質プラスチックの落錘衝撃試験方法通則）に準じて測定を行った。本測定は車両用の窓ガラスに適用することを想定したものであり、PCをベースとした試験品番号1～3を対象に実施した。これは、PMMA単体は現状では難燃性が低いほか、PCと比べると耐衝撃性なども低く、鉄道車両用の窓ガラスとして要求される性能を確保できないためである。試験片は実際の車両用樹脂ガラスとして用いられる厚さを参考にして縦150mm×横150mm×厚さ12mmのものを用了。試験条件として重錘形状は球形とし、重錘重量は3kg、落下高さについては旧JRSでは車両用窓ガラスの規格として、227gの鋼球を1.2mの高さから落下させることとしていたが¹¹⁾、本試験では同条件にエネルギー的に近い落下高さ10cmに加え50cmでの試験を実施した。試験後の試験品に割れやヒビ、傷などが発生しないかを確認した。

3.3.4 黄色度

JIS K 7105（プラスチックの光学的特性試験方法）に準じて測定を行った。測定光源は標準光C（色温度：6774K）とし、色差計によって得られる3刺激値X、Y、Zから(1)式によって黄色度YIを算出し、(2)式に示すように初期値(YI₀)からの比較から黄変度 ΔYI を求めた。

$$YI = \frac{100(1.28X - 1.06Z)}{Y} \quad (1)$$

$$\Delta YI = YI - YI_0 \quad (2)$$

4. 結果と考察

4.1 曲げ特性

曲げ強度の測定結果を図5に示す。

全ての試験品で初期の曲げ強度は100MPa程度であった。また、全ての試験品で促進耐候性試験時間の経過に伴う曲げ強度の顕著な変化は見られず、各材質の初期値および耐候性劣化傾向に明確な差異を見いだすことはできなかった。

一般的な樹脂の曲げ特性試験の場合、微視的に見ると曲げ試験片の圧子押付け部対面に最も引張応力が集中するので、表面の特性は重要である¹²⁾。しかし、曲げ特性試験での荷重負荷方向は紫外線照射を受けた面から実施したため、紫外線照射を受けた表面の特性変化が曲げ強度に与える影響は小さかったと考えられる。

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

耐候性PCはPCおよびPMMA積層PCと比較して曲げ強度初期値が多少高いことが分かった。PMMA積層PCは片側表面だけの積層であるのに対し、耐候性PCは両表面に耐候性層を有している。こうした耐候性処理の構成が、曲げ強度の向上に若干寄与したと考えられる。

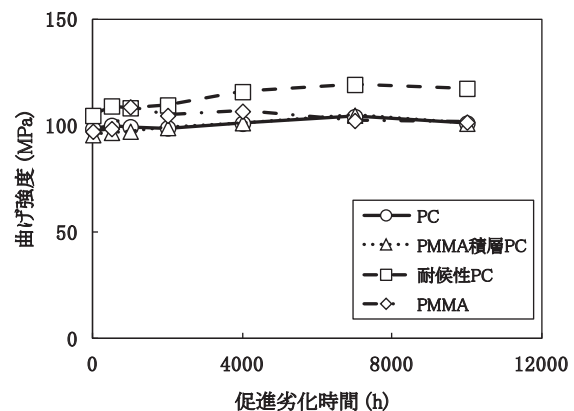


図5 曲げ強度の経時変化

4.2 シャルピー衝撃特性

シャルピー衝撃特性の測定結果を図6に示す。

PCとPMMA積層PCの初期のシャルピー衝撃値は同程度であるのに対し、耐候性PCのシャルピー衝撃値はそれらより少し高い値を示した。PCとPMMA積層PCは暴露開始後すぐに衝撃値が低下し始めているのに対し

て、耐候性 PC は 1000 時間経過後程度までは初期値からほとんど変化しておらず、短期暴露についてはシャルピー衝撃値を保持する上でも高い性能を有していると考えられる。これは前述のように耐候性 PC が試験品の表裏に耐候性層を有しているため劣化に対して一定程度の抑制力を発揮した効果と推定される。その後、7000 時間以上では PMMA 積層 PC がシャルピー衝撃値を保持する性能が PC をベースとした試験品の中で最も高いことが分かった。

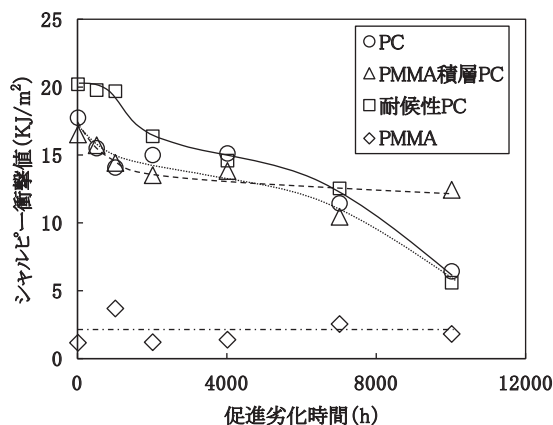


図6 シャルピー衝撃値の経時変化

一方、曲げ強度と異なる点として、シャルピー衝撃値は促進耐候性試験時間に応じて一定の低下傾向を示すことが明らかとなった。この要因として、シャルピー衝撃試験と曲げ試験との負荷条件の違いがあげられる。前述のように曲げ特性試験での荷重負荷は紫外線照射を受けた面から実施した。このため、曲げ特性試験で最も応力を受ける荷重負荷箇所の外側端部は紫外線照射を受けていない部分である。結果として曲げ強度の値には促進劣化の影響がほとんど見られなかったものと考えられる。一方、シャルピー衝撃試験は試験品の側面から衝撃力を加えるため、紫外線照射を受けた面の特性変化が結果に影響を与えることが考えられる。実際、試験品の紫外線照射面は一定の黄変を示しており、促進耐候性試験によって劣化の傾向を示していた。シャルピー衝撃値の低下はこれらの特性変化が反映されたものと考えられる。

また、PMMA は PC をベースとした試験品と比べてシャルピー衝撃値が低く、その傾向は促進耐候時間を通じて同様であった。両材質に生じるこうしたシャルピー衝撃値の差異は過去の資料などに報告されるものと同程度であった¹³⁾。一方、10,000 時間の促進耐候性時間でも PMMA のシャルピー衝撃値は初期値からほとんど変化しておらず、耐候性劣化の影響はほとんど見られなかった。

4.3 落球衝撃

試験品を用いて落球衝撃試験を実施した。

落球衝撃試験の結果、本試験条件では全ての試験品で割れ、ヒビ、傷などは発生しなかった。PC をベースとした試験品は従来の車両で用いられる無機ガラスよりも十分に耐衝撃特性が高く、前節の結果でシャルピー衝撃値の低下が見られた試験品でも落球衝撃試験については十分に規格を満足できる性能を有していることが明らかとなった。

4.4 黄色度

試験品の黄変度 ΔYI の測定結果を図7に示す。

全ての試験品で黄変度は促進耐候性時間に伴って増加傾向を示した。特に PC の黄変度増加は大きく、2.2 節にも示したような紫外線による各種反応によって黄変が発生することが明らかとなり、その変化の傾向から段階的に進行することが推定された。

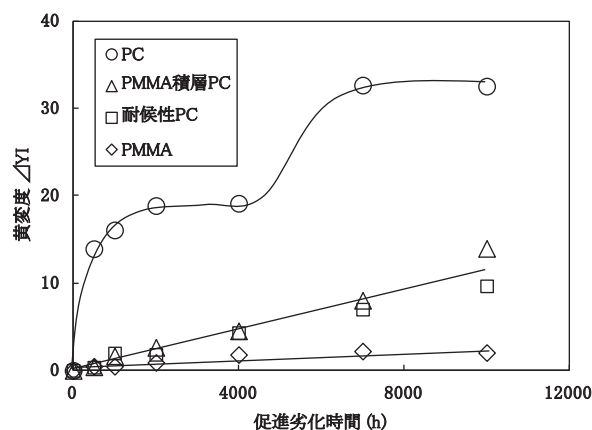


図7 黄変度の経時変化

一方、PC と比較すると PMMA 積層 PC や耐候性 PC では黄変度の増加がかなり抑制された。これら試験品の黄変度の抑制はそれぞれの材料の耐候性向上対策によるものと考えられる。また、PMMA 積層 PC と耐候性 PC の黄変度に顕著な差異は見られず、本試験の範囲においては同程度の黄変度抑制の効果を有すると考えられた¹⁴⁾。

一方、PMMA はその化学構造から紫外線等による影響を受けにくく、あまり黄変を生じない材料であることが知られている。本試験結果においても PMMA 積層 PC や耐候性 PC の試験品以上にその黄変の程度は少なく、長期使用の可能性が示唆された。

5. 実使用品への黄変度測定の実用可能性¹⁵⁾

新幹線車両の現車から交換のため取り外した PC 積層の複層窓ガラス回収品を用いて実験室内で黄変度測定を実施した。使用期間としては最大3年程度のものであ

特集：材料技術

た。測定は図8のように回収品の背面に基準面となる白色ホーロー板を設置し、PC面側より黄変度の測定を行った。

黄変度の測定は外光の影響により結果の変動が生じやすい。そのため、測定データの信頼性向上を目的として遮光性の高い暗幕（遮光1級、遮光率100%）を用いて測定を行った。

環境を整えた結果、測定は良好に実施でき、得られた結果を ΔYI の値で整理すると図9が示された。この結果から、今回の測定において最も使用期間の長い窓ガラス（使用期間約3年）において顕著な黄変は生じていないことが明らかとなった。

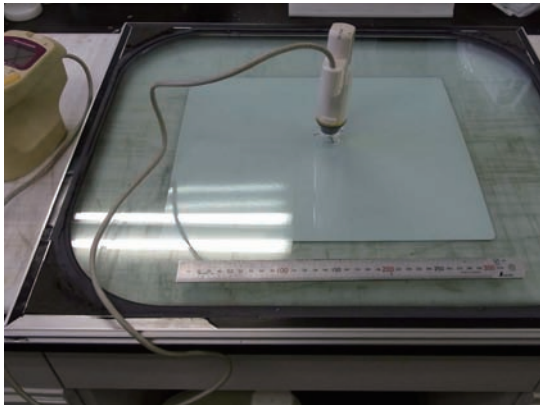


図8 実使用品の黄変度測定状況

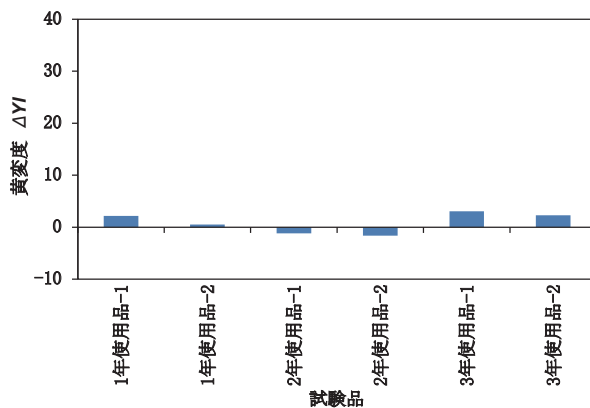


図9 実使用品の黄変度測定結果

6. まとめ

樹脂ガラスの長寿命化の可能性を把握することを目的として、長期の促進劣化試験を実施し、黄変度測定を含む各種特性の評価を行った。また、劣化評価の手法として実使用品を用いた黄変度測定を行った。その結果、以下の事項が明らかとなった。

- 1) 試験品の促進耐候性試験を行った結果、曲げ強度や落球衝撃強度に大きな変化は見られなかったが、黄変度を指標とすると、耐候性を向上させた試験品に

おいて大きな黄変度変化の低下が見られた。こうした特性により樹脂ガラスとして使用されるPCに長期使用の可能性が認められた。

- 2) 実使用品の樹脂性窓ガラスを用いて黄変度測定を行ったところ、暗幕により外光の影響を低減するなどの工夫により適正な測定が可能となった。また、設定した測定条件により3年程度使用した実使用品の黄変度を測定したところ、顕著な黄変は生じていないことが明らかとなった。

謝 辞

本研究実施において、東日本旅客鉄道株式会社にご協力を頂きました。末筆ながらここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) ニューマテリアル研究会編：新素材・新材料のすべて第4版，日刊工業新聞社，p.125, 1998
- 2) 松金幹夫他：プラスチック材料講座 [5] ポリカーボネート樹脂，日刊工業新聞社，p.150, 1969
- 3) 日本化学会編：化学便覧基礎編 I 改訂 5 版，丸善株式会社，p.711, 2004
- 4) 日本化学会編：化学便覧応用化学編 I 第 6 版，丸善株式会社，p.804, 2003；同，p.812
- 5) 日本分析化学会：高分子分析ハンドブック，紀伊國屋書店，p.729, 1995
- 6) 大澤善次郎監修：高分子材料の劣化と安定化，シーエムシー，p.145, 1990
- 7) Osawa, Z., and Fukuda, Y., “Photo-degradation of blends of polycarbonate and poly (methyl methacrylate)” *Polym. Degrad. Stab.*, Vol.32, pp.285-297, 1991.
- 8) Ito, M., and Nagai, K., “Degradation issues of polymer materials used in railway field” *Polym. Degrad. Stab.*, Vol.93, pp.1723-1735, 2008.
- 9) 須賀 壽：耐候（光）性試験とその評価（2），建築技術，Vol.148, pp.121-131, 1963
- 10) 矢口直幸，鈴木実，御船直人：高分子系遮水防草シートの開発，鉄道総研報告，Vol.11, No.9, pp.35-40, 1997
- 11) JRS67102-1J-15AR0A
- 12) 山崎徳也：構造力学 I，共立出版，p.60, 1970
- 13) パラグラス，コモグラス技術資料＜物性編＞，クラレアクリル樹脂事業本部
- 14) 伊藤幹彌，枘田吉弘，弓削田泰弘，高坂智也：樹脂製ガラスの色変化による劣化評価，ネットワークポリマー，Vol.33, No.2, pp.89-96, 2012
- 15) 伊藤幹彌，石田陽士：黄変測定による樹脂ガラスの劣化評価，JREA，Vol.58, No.5, pp.20-24, 2015