

プラスチック材料の屋外暴露試験における地域差（銚子、宮古島、沖縄本島、札幌）
（耐候性に関する調査研究委員会（高分子系分科会）中間報告）

○ 財団法人ケガリングテストセンター 高根 由充
物質工学工業技術研究所 渡辺 寧

1. はじめに

当財団では平成3年度より通産省工業技術院から新発電システムの標準化に関する調査研究を委託され、4つの分科会（塗料系、金属系、高分子系、製品系）を組織して活動している。今回は高分子系分科会の調査研究内容について紹介し、現在までに得られている結果について報告する。

2. 具体的な目標

- ① 高分子材料の屋外での劣化を紫外線、熱及び水分の影響と仮定して、これらの影響を屋外暴露試験及び促進劣化試験により定量評価し、屋外での劣化を予測する技術を検討する。
- ② 大気環境の異なる地域で屋外暴露試験を行い、環境条件と劣化特性値の関係及び地域差を解析する技術を検討する。
- ③ 長期耐久性が期待される材料を実際に長期間暴露し、劣化挙動を把握する。
- ④ 劣化予測手法の標準化のための基礎データを得る。

3. 試料の選定

上記の目標①、②については、ある特定材料の劣化挙動や暴露試験と促進劣化試験との相関などを求めることが目的ではなく、地域差の解明や解析手法を開発することにあるので、この目標を達成するために試料は実験期間内に結果が得られるよう、また、劣化因子の影響が敏感に反映されるよう紫外線吸収剤が入っていないものなど劣化しやすいよう特別に調整した。（以後、短期用試料と略称する。）また、種類はどの材料のどの物性値が地域差を表しやすいかなどを求めるためできるだけ多くの種類を選定した。一部の試料については表面の劣化と内部の劣化の不均一性が全体の特性にどう影響するかについて検討を行うため厚さを変えたものを加え、さらに、屋外暴露試験と促進劣化試験で同じ化学反応が起こっているかどうかを検証し劣化予測手法の妥当性を検討するためフィルム状の試料も加えた。

目標③については目標①、②と同じ種類の樹脂を基準とし、耐候性の優れているものを調整した。（以後、長期用試料と略称する。）

なお、目標①、②の試料については、耐候処方のされていない試料であり、得られたデータはその種類の代表的な値ではないこと、樹脂間の比較のためのデータではないことなどから、種類の表記はA、B、C等の記号によって表すものとする。表1に短期屋外暴露試験に用いる試料を示す。

表2に長期屋外暴露試験に用いる試料を示す。

4. 実験計画の概要

短期用試料によって地域差及び劣化予測手法を検討し、長期用試料によって新発電システムに使用され得る材料の耐候性を調査している。また、促進劣化試験では短期用試料によって温度と紫外線強度を数段階に変化させた紫外線照射試験を行っている。この促進劣化試験は水分の影響を除くためスプレーをしない条件で行う。したがって、屋外暴露試験と異なる傾向を示すことも考えられるため、屋外暴露試験において強制的に水分の影響を与えるぬれ暴露試験及び引張応力を加えた暴露試験を行い、紫外線と熱以外の因子の影響も検討している。さらに、試料表面の温度の測定、日本製と米国製の紫外線計の特性の比較などを行い各地での劣化を推定するための基礎データを収集している。

表1 短期屋外暴露試験の暴露水準

種類	暴露期間	サンプリング期間
A	最長1年	1か月
B	最長2年	2か月
C	同	同
D	最長4年	6か月
E	最長2年	2か月
F	最長1年	1か月
G	同	同
H	最長4年	6か月
I	同	同
J	最長2年	3か月
K	最長4年	6か月
L	最長2年	2か月
M	最長1年	1か月

5. 試験方法

5. 1 屋外暴露試験

5. 1. 1 大気環境別屋外暴露試験

暴露場所は高分子材料の屋外での劣化と気象因子との関係を求めるため、寒冷地の札幌から亜熱帯の宮古島までを含み、また、宮古島と同緯度である米国マイアミを加えた。試料Mについては、つくば、米国フェニックス、インドネシアバンドンも加えた。表3に暴露場所や暴露角度等を示す。

表2 長期屋外暴露試験に用いる試料

種類	暴露期間
PP 2種	1年毎10年
PE-LD 2種	同上
PE-HE 1種	同上
PVC-E 1種	同上
PMMA 3種	同上
PC 2種	同上
PA 1種	同上
ABS 1種	同上
AES 1種	同上
ASA 1種	同上
FRP 2種	同上

表3 暴露場所及び暴露角度

地域	暴露場所	緯度	角度	開始日
札幌 銚子 沖縄 宮古島 マイアミ	工業技術院 北海道工業開発試験所	北緯43度03分	45度	H4.3.11
	(財)日本ケミカルセンター 銚子暴露試験場	北緯35度43分	30度	H4.3.2
	琉球大学工学部構内	北緯26度15分	20度	H4.3.3
	(財)日本ケミカルセンター 宮古島試験場	北緯24度44分	20度	H4.3.5
	DSET エヴァーグレイズ ディビジョン	北緯25度47分	26度	H5.3.1
つくば フェニックス バンドン	工業技術院 物質工学工業技術研究所	北緯36度07分	30度	—
	DSET アリッサ ディビジョン	北緯33度54分	34度	—
	インドネシア科学院応用物理研究開発センター	南緯7度	0度	—

5. 1. 2 長期屋外暴露試験

銚子と宮古島において長期の耐候性が得られるように調整した試料を用い、実環境下での耐候性を調査する。

5. 1. 2 めれ暴露試験

試料E、H、I、J、K、Lについて散水装置によって強制的にめれを与える暴露試験を銚子において行っている。散水する時間は試料の温度をあまり下げずに、しかも全体がぬれる時間とし、1時間に15秒とした。暴露開始日は平成4年10月1日。

5. 1. 3 応力付加暴露試験

試料A、Lについて降伏強さの最大10%となるように5、10、15kgのおもりを荷した暴露試験を銚子において行っている。

5. 2 促進劣化試験

紫外線と熱の影響を定量的に評価するため、紫外線強度とブラックパネル温度（または、槽内温度）を3段階に変化させたキセノンウエザーメータ試験を行っている。

表4 促進劣化試験条件

光源の種類	キセノンランプ
照度	48W/m ² 、58W/m ² 、66W/m ²
使用フィルター	INNER 石英 OUTER 紫外遮断
フックパネル温度	63℃、76℃、83℃
噴霧リサイクル	なし

また、水分の影響を除くため水のスプレーは行っていない。表4に試験条件を示す。

6. 現在までに得られた結果

6. 1 各地の環境因子の観測結果

表5と表6に銚子と宮古島で測定している劣化因子のデータを示す。宮古島の試料温度は銚子よりほぼ10℃高い。表7に銚子で計測している米国製紫外線計と国産紫外線計の比較データを示す。現在これらのデータを使ってマイアミの紫外線量を換算する方法を検討している。

表5 日平均表面温度の比較

(℃ 92年)

試料	場所	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	平均
A	銚子	7.7	13.0	14.7	17.1	21.6	24.0	20.9	14.8	10.6	5.7	14.9
	宮古島	21.4	22.0	23.9	26.9	29.3	28.8	27.7	25.0	21.9	19.6	24.7

表6 月積算紫外線量の比較

(MJ/m²、92年)

場所	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	合計
銚子 30度	18.42	29.31	32.11	27.97	27.97	36.51	29.44	19.41	15.73	15.09	251.96
宮古島 20度	25.53	24.92	29.92	35.70	44.74	36.55	33.40	29.53	22.34	19.14	301.77

表7 日平均紫外線量の紫外線計による比較

(銚子 30度、MJ/m²、92年)

機種	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
TUVR	0.455	0.743	0.805	0.758	0.745	0.980	0.826	0.497	0.409	0.375
PH11UT	0.594	0.977	1.036	0.932	0.902	1.178	0.981	0.626	0.524	0.487
比率	0.766	0.760	0.777	0.813	0.826	0.832	0.842	0.794	0.781	0.770

測定波長範囲：TUVR 295～385nm
PH11UT 300～400nm

6. 2 屋外暴露による地域差

図1から図2に試料AとFの光沢度の結果を示す。この結果から光沢度の保持率が80%になる月数を求め、銚子を基準として各地の場所と比較した。また、図3から図6に示す試料A、B、C、Fの引張破断伸びの結果から引張り破断伸びの保持率が70%になる月数を銚子を基準として比較した。これらをまとめて表8に示す。これらの試料の特性値においては変化の順序は、宮古島>沖縄本島>銚子>札幌となり緯度順となっている。銚子を基準とした最小の月数(宮古島)と最大の月数(札幌)の範囲は、試料A、Fの光沢度、試料B、Fの引張り破断伸びでは、70~120の範囲にあり、各地の値もそれほどの違いはない。一方、試料AとCの引張り破断伸びにおいては、銚子を基準とした最小値と最大値の範囲は異なっている。

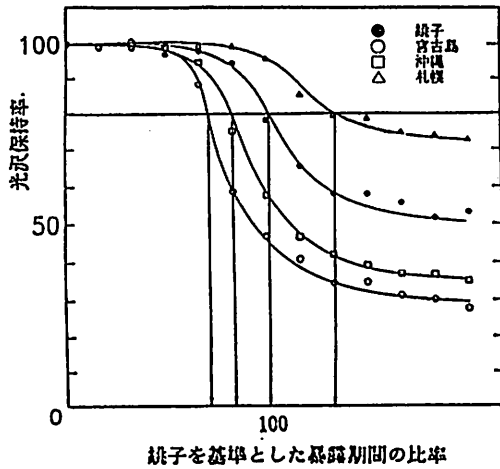


図1 試料Aの光沢度と暴露期間比との関係

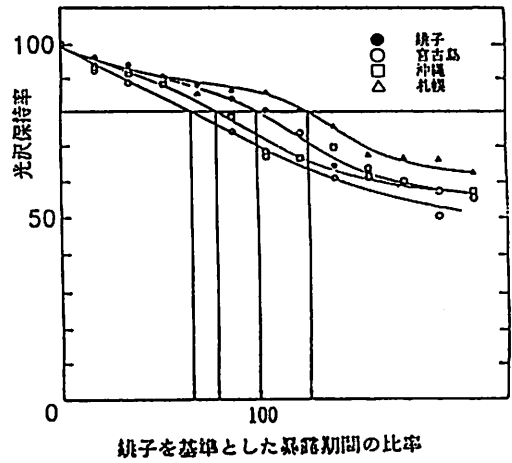


図2 試料Fの光沢度と暴露期間比との関係

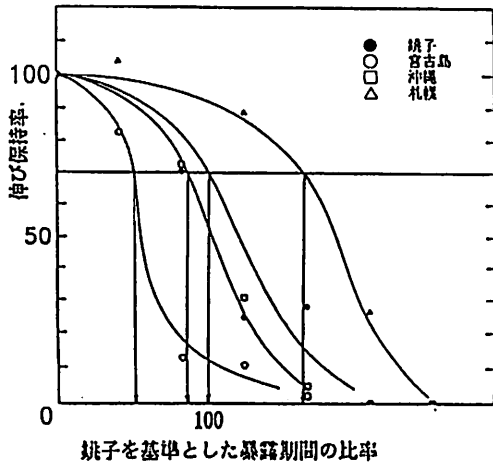


図3 試料Aの引張破断伸びと暴露期間比との関係

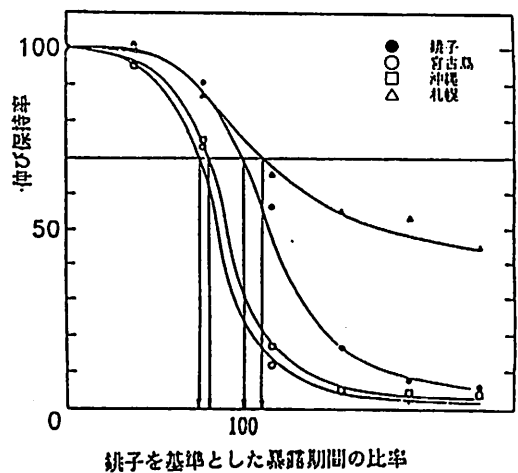


図4 試料Bの引張破断伸びと暴露期間比との関係

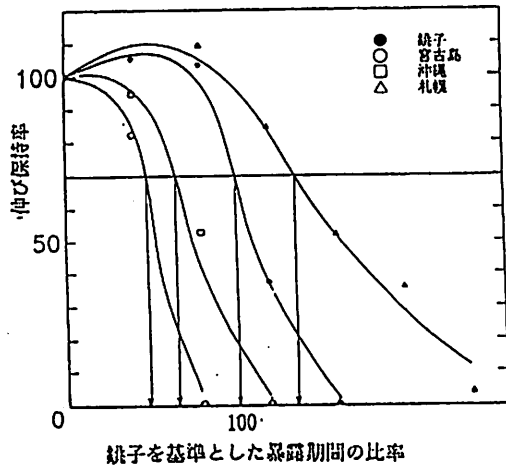


図 5 試料Cの引張破断伸びと暴露期間比との関係

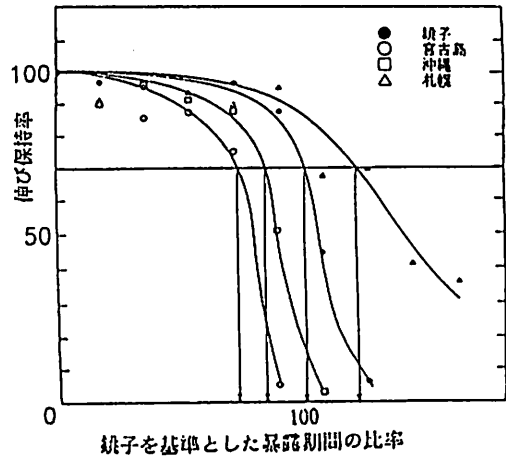


図 6 試料Fの引張破断伸びと暴露期間比との関係

図7に試料Aの紫外線量との関係を示す。同じ量の紫外線が照射されても同じ変化が起ないことが明らかである。

暴露した期間の代わりに照射エネルギー校正用標準試験片(試料M)の一月毎の暴露によって生成したカルボニル量を積算した値についてプロットすると図8から図13となる。これら結果において試料A、Fの光沢度の変化と試料B、Fの引張り破断伸びの変化は暴露場所が異なっても、ほとんど同じ曲線表すことができる結果となっている。一方試料A、Cの引張り破断伸びの変化は暴露場所が異なると同じ曲線で表すことはできない結果となっている。

表 8 銚子を基準とした地域差

暴露場所 \ 物性値 試料	光沢度 (80%)		引張破断伸び (70%)			
	A	F	A	B	C	F
官古島	69	66	43	76	48	70
沖縄	82	79	87	80	66	84
銚子	100	100	100	100	100	100
札幌	131	124	165	112	134	116

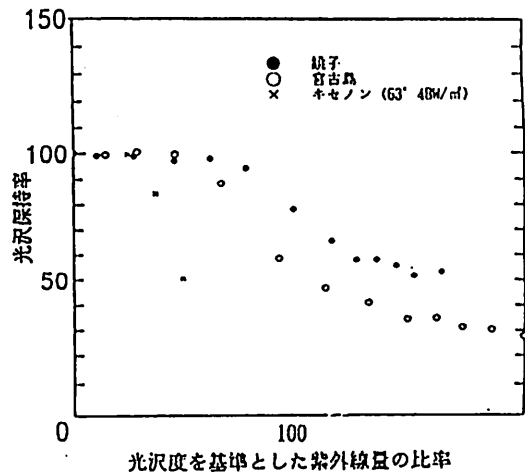


図 7 試料Aの光沢度と紫外線量比との関係

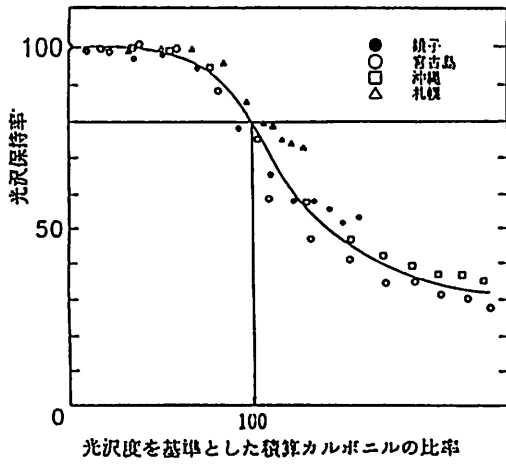


図 8 試料Aの光沢度と積算カルボニル比との関係

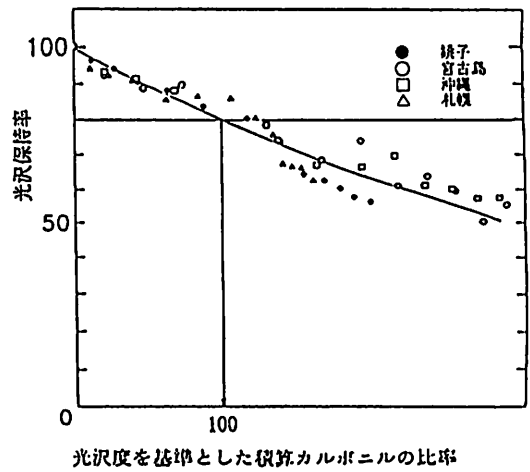


図 9 試料Fの光沢度と積算カルボニル比との関係

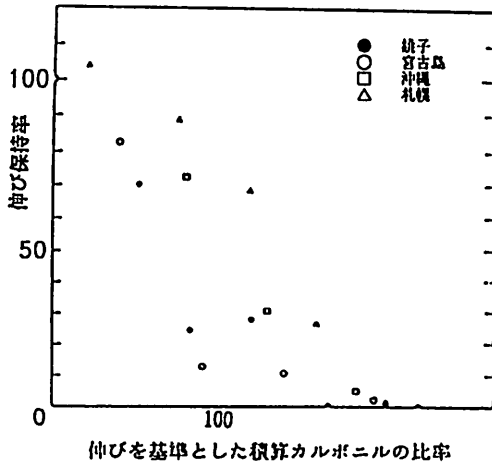


図 10 試料Aの引張破断伸びと積算カルボニル比との関係

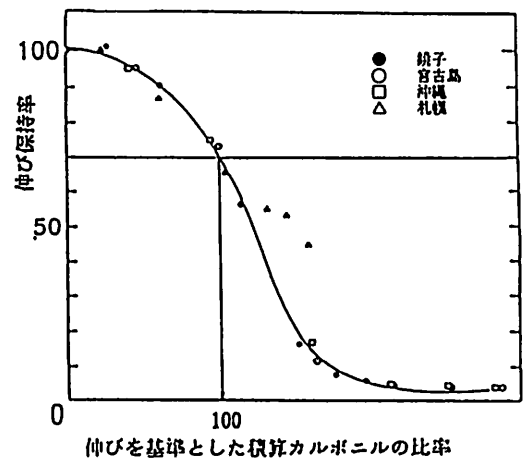


図 11 試料Bの引張破断伸びと積算カルボニル比との関係

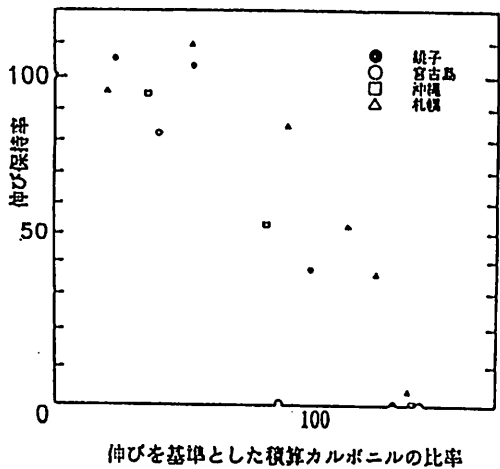


図 12 試料Cの引張破断伸びと積算カルボニル比との関係

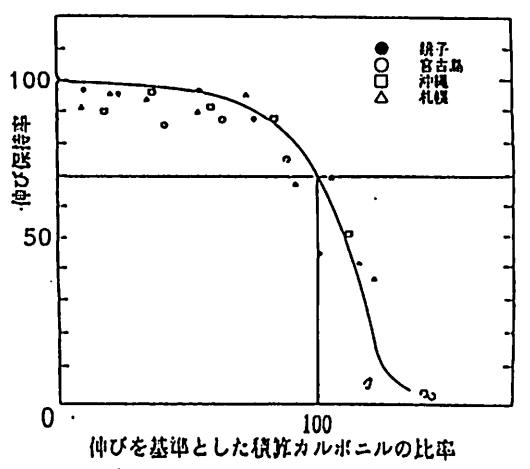


図 13 試料Fの引張破断伸びと積算カルボニル比との関係

照射エネルギー校正用標準試験片に生成したカルボニル量は、その屋外暴露場所の紫外線量と温度が複合した結果による化学変化を表している。この化学的な変化とよく対応している試料A、Fの光沢度の変化、試料B、Fの引張り破断伸びの変化は、銕子を基準とした比率がほぼ一致している。一方、試料A、Cの引張り破断伸びの変化は、暴露による化学変化のみでなく、例えば破断時におけるノッチ効果などの因子を考察しなければならない特性値であると考えられる。

6. 3 屋外暴露と促進試験の積算カルボニルとの関係

現在まで得られたデータのなかで、変化が表れているものについて、時系列変化及び積算カルボニル量との関係についてグラフ化し、屋外暴露と促進試験で同じ反応が起きているかどうか検討している。

1) 試料A及びBについて

試料Aの光沢度の変化を図14から図15に、また、試料Bの引張破断伸びの変化を図16から図17に示す。

促進劣化試験の2条件では温度、照度の高い試験で変化が速く、積算カルボニルとの関係では屋外と促進を含めてほぼひとつの曲線で表され、屋外暴露試験と促進劣化試験で共通の尺度として積算カルボニルが使用できることを示している。

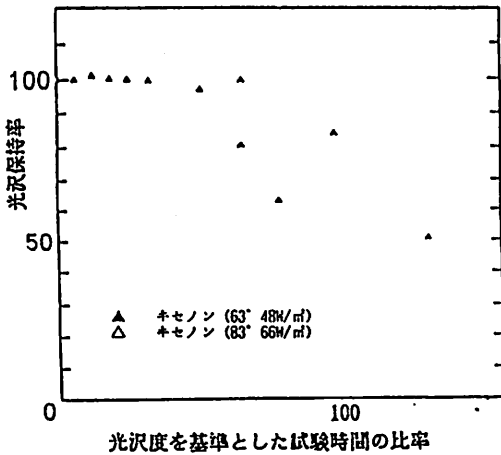


図 14 試料Aの光沢度と試験時間比との関係

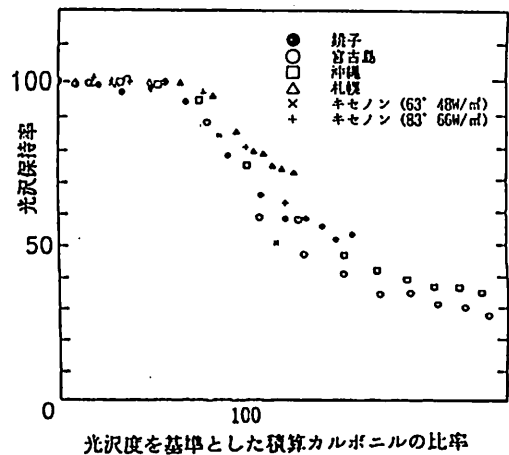


図 15 試料Aの光沢度と積算カルボニル比との関係

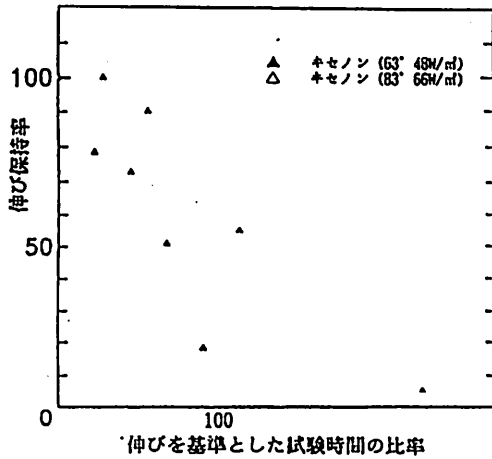


図 16 試料Bの引張破断伸びと試験時間比との関係

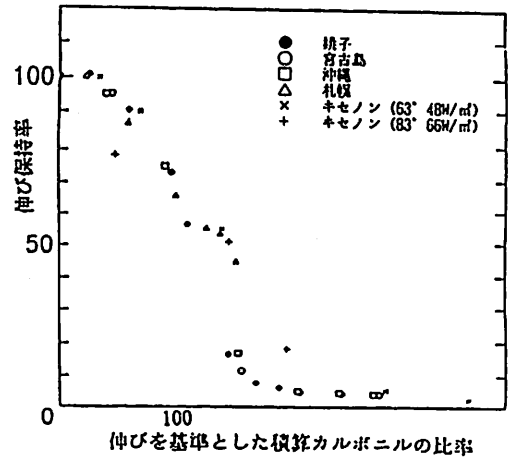


図 17 試料Bの引張破断伸びと積算カルボニル比との関係

3) 試料Fについて

試料Fの引張破断伸びの変化を図1.8から図1.9に示す。屋外暴露試験と促進試験でふたつの曲線に分かれている。促進試験の2条件がひとつの曲線で表されるということは温度と照度を上げても同じ反応で変化していると考えられるが、屋外と促進でふたつに分かれ、かつ屋外のほうが少ないカルボニル量で変化しているということは、促進試験にはない因子（水分）の影響と考えられる

4) 試料Iについて

試料Iの黄変度の変化を図2.0から図2.1に示す。屋外はひとつの曲線で表されるが、促進では温度と照度が異なる試験ではふたつに分かれている。促進試験でふたつに分かれるのは条件が異なると違った反応によって変化しているか、または、照射エネルギー校正用標準試験片と異なる反応によるのか今後検討する予定である。

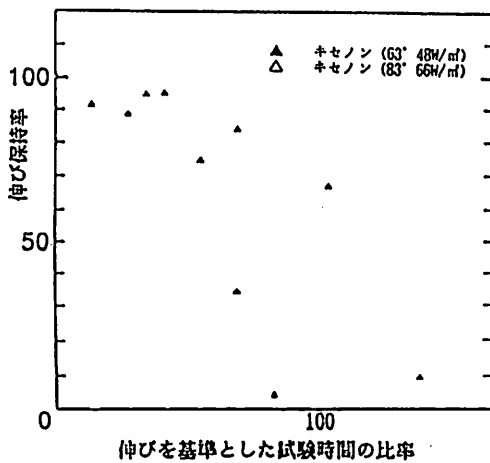


図 18 試料Fの引張破断伸びと試験時間比との関係

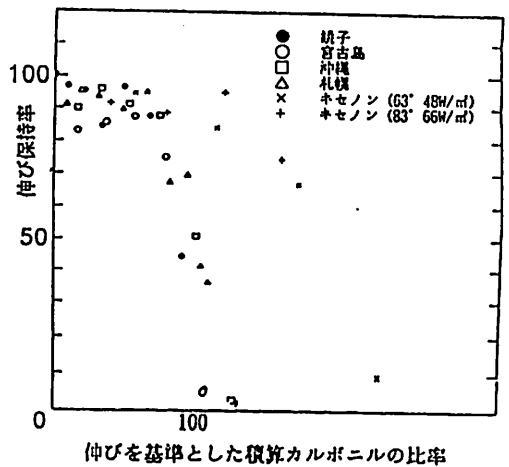


図 19 試料Fの引張破断伸びと積算カルボニル比との関係

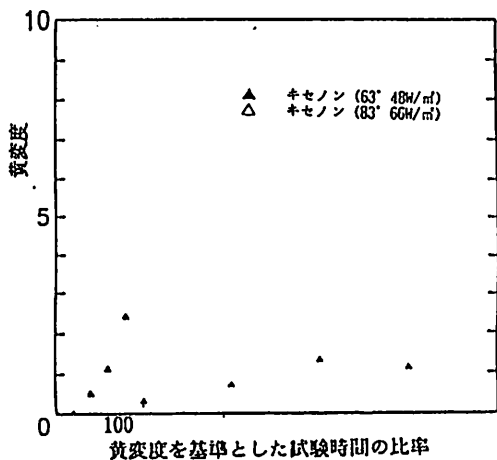


図 20 試料 I の黄変度と試験時間比との関係

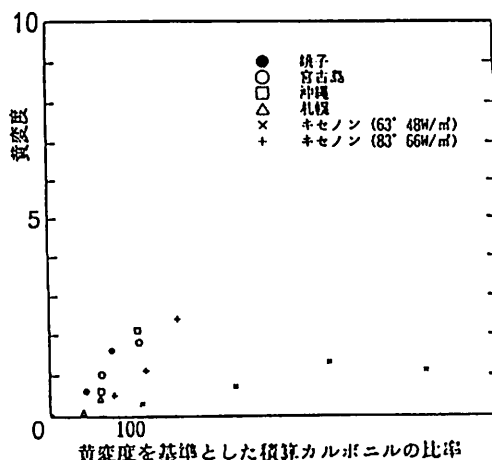


図 21 試料 I の黄変度と積算カルボニル比との関係

7. 現在までのまとめ

- (1) 暴露による地域差は材料の違い、物性値の違いにかかわらずほぼ一定の値になるものと、物性値によって異なるものがあった。今後より多くのデータにより地域差を明らかにしていきたい。
- (2) 屋外暴露と促進試験（2条件）の結果を積算カルボニルで整理すると次のような3つのパターンがある。

- ①屋外と促進ともほぼひとつの曲線で表されるもの。
- ②屋外と促進ではふたつの曲線に分かれるもの。
- ③屋外ではひとつの曲線に、促進では条件毎に異なる曲線になるもの。

屋外と促進でほぼひとつの曲線で表されるということは、屋外と促進で積算カルボニルが共通の尺度として利用できるということであり今後さらに検討を重ね、新たな劣化予測手法として提案できるようにしたい。

②と③については水分の影響なのか、または、異なる反応なのか、促進試験でのもう1条件の結果を加えさらに検討したい。