

# プラスチックの各種耐候性試験の特徴と相互の関係

(財)日本ウエザリングテストセンター 銚子暴露試験場 高根由充

## 1. 始めに

現在の社会的な動向として、持続可能な循環型社会を構築するため、社会的ストックの長寿命化や環境対策が重要な課題となっている。これを評価するために耐候性試験はますます重要性を増してきているが、耐候性試験にはさまざまな方法があり、また、問題点があるため、これらを正しく理解して評価することが重要である。屋外暴露試験は最も実用状態に近い結果が得られる試験であるが、結果が得られるまでに長時間を要すること、暴露した場所や年の気象変動の影響を受け、再現性の問題が指摘されている<sup>1)</sup>。実験室光源暴露試験は屋外での変化を迅速に評価することと再現性の向上を目的としているが、屋外との相関が不明確なこと、ランプやフィルターの経時変化、不適切な運転管理等により再現性にも問題があることが指摘されている<sup>2)</sup>。また、耐候性試験で最も大きな関心事は屋外暴露と実験室光源暴露の関係であろう。そこで、今回はこれらの試験評価を実施する際の参考となるよう、各試験方法の特徴や問題点、相互の関係について、リファレンス試験片やプラスチック材料の暴露結果をもとに概説する。

## 2. 屋外暴露試験方法

屋外暴露試験は自然環境下での耐久性を評価するものであるから、結果は自然任せであるが、自然条件以外の人為的にコントロールできることは一定のルールに従って試験を行い、自然条件以外の因子の影響を除く必要がある。

一定のルールとして、プラスチックの屋外暴露試験方法である JIS K 7219:1998<sup>3)</sup> 及び JIS A 1410:1968<sup>4)</sup> では、暴露場の条件、暴露角度、地表からの高さ、暴露台の構造・材質、試料の取り付け方などが記述されている。

プラスチックの屋外暴露試験で、最も大きく試験結果に影響する因子は、暴露中に受けた紫外線量である。暴露試験では暴露する角度によって受ける紫外線量が異なるので、暴露角度が規定されている。この暴露角度については歴史的に暴露する場所の緯度と同じ角度、または、緯度マイナス5度ということが多く行われてきた。この考え方は太陽光線中の直達成分の割合からきているが、紫外線は大気中で散乱されやすいので、紫外光のみを考えると、より水平に近い角度のほうが受光量が多くなる。

暴露角度の規定は規格によって異なっており、JIS A 1410:1968 では原則として南面 30~35 度となっているが、JIS K 7219:1998 では以下の3通りが規定されている。

- (1) 年間で最も多く太陽放射を受けるためには水平面からの角度をその場所の緯度マイナス 10 度とする。
- (2) 年間で最も多くの紫外線を受けるためには、水平面からの角度は 5~10 度とする。
- (3) 水平面から垂直までの特別な角度

JIS K 7219:1998 は ISO877:1994<sup>5)</sup> の翻訳規格であり、国際的

に気候区分の異なる地域で実施されることを前提としているが、JIS A 1410:1968 は国内を対象としており、暴露角度は固定されている。

なお、塗料の暴露試験方法 JIS K 5600-7-6:1999<sup>6)</sup> では塗料の劣化は太陽光以外にも多くの因子が働くという考えから、全国どこでも 45 度としている。因みに当財団ではプラスチックの場合の暴露角度は銚子は南面 30 度、宮古島は南面 20 度を基準としている。

光の次に大きな影響を与える因子は熱である。熱は熱自体による劣化と化学反応を促進する効果がある。試験片の温度を上昇させる因子は、雰囲気温度と太陽光である。太陽光の影響は太陽自体からの直射と地表からの反射光の影響がある。太陽光を直接受ける効果は暴露角度によって決まる。反射光の効果は地表の状態によって大きく異なる。地面がコンクリートの場合には裏面からの反射光が多くなる。

第3の因子である水分に対する暴露試験上の配慮は特に記述されていないが、水平に近い角度で暴露する場合の角度が 5~10 度となっているのは、水切れを考慮したためと考えられる。また、試験片から溶出した成分が他の試験片に影響を及ぼさないよう、取り付けの際に配慮が必要である。

地表からの高さも反射光や湿度に影響するが、JIS K 7219:1998 では 50cm 以上、JIS A 1410:1968 では 75cm 以上、また、JIS K 5600-7-6:1999 では 1m 以上となっており、分野によって異なっている。暴露台の高さが分野によって違うのは、暴露台を設置する場所がコンクリートであったり、管理人がいない無人の場所であったり、地域によって積雪を考慮したり等、分野によって暴露台を設置する環境が多様であるためである。

## 2. 1 直接暴露試験

この方法は、日照、雨、風などが直接影響する大気環境に試料を暴露して、その化学的、物理的性質及び性能を調査する。最も一般的な試験であり、すべての耐候性試験の基本となる試験である。自然が相手であるから、年毎の気象変動の影響を受け、再現性に難があるといわれている。したがって、ある場所での標準的な変化度というもの求めることは困難である。促進試験との比較をする際には注意しなければならない。しかし、実際にどれだけ再現性に問題があるか確認したデータはほとんどない。JIS K 7362:1999<sup>7)</sup> には暴露後の変化の測定評価に際し、暴露試験結果から  $\pm 2\sigma$  の幅を持って考えることを規定している。

通常は試料の裏側は開放されているが、実際の使用状態に近づけるため断熱材を裏当てとして用いる場合もある。

## 2. 2 アンダーグラス暴露試験

この方法は、雨、雪などの直接的な影響を除くために、上面を板ガラスで覆った試験箱内に試料を取り付け、板ガラスを透

過した太陽光に暴露して、試料の化学的、物理的性質及び性能を調査する。使用するガラスは建築用窓ガラスから自動車用窓ガラスなどを想定して、紫外から可視部の透過率が規定されている。太陽光線はガラスを透過するので約320nm以下の短波長部がカットされ、また、露光量自体も約30%少なくなる<sup>9)</sup>。紫外線劣化に対してはマイルドな環境であるが、ガラス箱で覆われるため、試料温度は直接暴露試験よりも高くなる。試験箱のタイプによって完全密閉型と裏面開放型がある。完全密閉型は、ある一定温度になると強制的に排気循環するタイプもある。ISO877とJIS K 7219では密閉した時の試験片温度の上昇による劣化への影響を考慮し、密閉型は採用していない。

### 2. 3 太陽集光暴露試験

この方法は、太陽放射光の光軸方向を垂直に追跡し、フレネル反射鏡を用いて太陽放射光を反射集光した部位に試料を取り付け、集光した太陽放射光によって試料の化学的、物理的性質及び性能を促進させ、その経時変化を調査する。太陽が光源であるから雨が降っていても効果が無く、ISO877では年間の日照時間が3500時間以上ある地域での使用を推奨している。我が国のように雨季や曇天の日が多くては効果が期待できない。しかし、米国の砂漠地帯にある暴露場では有効に活用されている。鏡の反射率も使用時間によって低下するので、310nmでの分光反射率が65%以下になったら交換する。

### 2. 4 環境因子の計測

#### 2. 4. 1 紫外線

プラスチックの暴露試験結果に最も大きく影響するため、紫外線量のデータは不可欠である。しかし、紫外線計によって計測波長範囲が異なることや、斜め方向から入射する光に対する感度が異なること等により、同じ場所で計測しても結果が異なる。各地の紫外線量を比較する場合は注意が必要である。表1に各紫外線計を比較した結果を示す<sup>9) 10)</sup>。表2に銚子と宮古島の紫外線量を示す<sup>9)</sup>。

#### 2. 4. 2 試料の表面温度

紫外線劣化は多くの場合温度によって促進される。したがって、試料の表面温度は重要な情報である。表3にアルミ板(70×142×0.7mm)にカラービニルテープ(70×100×0.005mm)を貼りつけ、表面温度を計測した例を示す<sup>11)</sup>。表4に屋外におけるブラックパネル温度とホワイトパネル温度の最高温度を示す。

#### 2. 4. 2 濡れ時間

試料が水分によって濡れるのは降雨による濡れと、結露による濡れがあり、両者を合わせた時間を濡れ時間としている。濡れ時間の計測方法には現在JIS化されたものがなく、測定方法によって値が異なる。櫛型電極間の抵抗によって計測するタイプと、ガラス管に巻いたガーゼの吸湿を計測するタイプが使用されている。表5に各種濡れ時間計の比較結果を<sup>9)</sup>、表6に銚子と宮古島の比較を示す<sup>9)</sup>。

### 3. 実験室光源暴露試験

実験室光源暴露試験の光源は、現在、オープンフレームカーボン(サンシャインカーボン)、密閉式カーボン(紫外線カーボン)、キセノンランプ、紫外線蛍光ランプ、メタルハライドラン

表1 紫外線計の比較

期間	計器	紫外線量 MJ/m <sup>2</sup>	比率
1992年 銚子南30度	TUVR 295~385nm	229.37	—
	PH-11 300~400nm	287.01	1.25
2001年 銚子水平面	MS-210A 315~400nm	294.88	—
	PH-11 300~400nm	308.45	1.05

表2 銚子と宮古島の紫外線量 (MJ/m)

年	銚子 30度	宮古島 20度	比率 宮古島/銚子
1996	326.30	391.23	1.20
1997	343.33	387.65	1.13
1998	292.37	385.88	1.32
1999	338.59	409.37	1.21
2000	329.17	390.22	1.19
平均	325.95	392.87	1.21
σ	23.55	11.75	—

備考1)使用機器：PH-11

2)欠測値がある場合は平均化して処理

表3 屋外での表面温度の例

COLOR	REGRESSION EQUATION	°C	R <sup>2</sup> (%)
BLACK	SELECT TEMPERATURE	50.0	—
BLUE	T <sub>BLUE</sub> =5.48+0.788T <sub>BLACK</sub>	44.9	98.1
GREEN	T <sub>GREEN</sub> =-2.33+1.060T <sub>BLUE</sub>	45.3	98.1
RED	T <sub>RED</sub> =3.30+0.872T <sub>GREEN</sub>	42.8	98.2
ORANGE	T <sub>ORANGE</sub> =6.43+0.796T <sub>RED</sub>	40.5	97.9
YELLOW	T <sub>YELLOW</sub> =2.54+0.878T <sub>ORANGE</sub>	38.1	96.9
WHITE	T <sub>WHITE</sub> =2.99+0.792T <sub>YELLOW</sub>	33.2	93.4

備考) ミネソタ30度、裏当てあり

表4 銚子と宮古島の最高BP・WP温度

年	BP		WP	
	銚子	宮古島	銚子	宮古島
1999	55.4	60.1	39.8	41.7
2000	54.2	63.2	38.5	40.9
2001	54.8	63.9	42.8	43.2
2002	55.3	62.6	41.6	42.9
平均	54.9	62.5	40.7	42.2

表5 濡れ時間の比較 (2001年銚子)

	MH-045 (櫛型)	DR-2 (ガラス管)	比率 MH / DR
計	3492.52	2526.30	1.31

表6 銚子と宮古島の濡れ時間

年	銚子	宮古島	比率
1996	3294	2473	0.75
1997	3217	2334	0.73
1998	3623	—	—
1999	3022	2365	0.78
2000	3054	2652	0.87
平均	3242	2456	0.76
σ	241	143	—

備考1)使用機器：DR-2

2)欠測値がある場合は平均化して処理

ブ等の光源がある。

国際規格として ISO4892-1~4:1994<sup>12)</sup>があり、キセノンランプ、紫外線蛍光灯、オープンフレームカーボンが規定されている。JIS は翻訳規格である JIS K 7350-1~4:1995, 96<sup>13)</sup> がある。JIS A 1415:1999<sup>14)</sup> もこの 3 種類の光源については ISO 4892:1994 と同じである。JIS A 1415 は我が国のプラスチック関係の耐候性規格としては最も古くから規定され、制定当初(1970 年)は光源としてオープンフレームカーボンと密閉式カーボンのみが規定されていたが、1999 年の改訂時に国際規格に整合させるためキセノンランプ、紫外線蛍光灯が追加された。密閉式カーボンは現在あまり使用されなくなってきたが、まだ建築関係の製品規格に規定されているため、試験方法として残っている。

試験条件の基本的な規定内容は、1)放射照度、2)黒板温度、3)水分の負荷方法、4)フィルターの種類、という 4 つの基本的な組み合わせで決められている。黒板温度計としてブラックパネル温度計 (BPT) とブラックスタンダード温度計 (BST) と呼ばれるものがある。ブラックパネル温度計はステンレス板にブラック塗装をして表面に細いパイプの中に設置された温度計が取り付けられたもので古くから使用されている。また、近年、ステンレス板を黒く塗装し、裏面を断熱材でカバーしたブラックスタンダード温度計と呼ばれるものが規格化されている。この違いについては後述する。

基本的な条件として、ブラックパネル温度が 63°C、水噴霧は 120 分照射中 18 分噴霧が最も多い。60 分照射中 12 分の噴霧サイクルを用いてもよい。ブラックパネル温度がなぜ 63°Cなのかということについては、米国フロリダでの最高温度の平均がほぼ 63°Cであり、これが基準になっていると思われる<sup>11)</sup>。また、なぜ水噴霧が 120 分照射中に 18 分間なのか、ということについてははっきりした根拠は不明である。日照時間と降水量を考慮して決められたという説があるが、科学的な根拠は不明である。

### 3. 1 オープンフレームカーボン

オープンフレームカーボンは中心にセリウムを含んだ芯があり、表面を銅の被覆がされているカーボン棒で、上下 4 組計 8 本から成る。一般的にサンシャインカーボンとも言われている。使用するフィルターには 3 種類あり、255nm までの短波長紫外線を透過するフィルターが最も多く使用されている。我が国において最も多く使用されている光源であるが、使用しているフィルターによって太陽光には含まれない紫外線を含んでいるという理由から、国際的にはキセノンランプに置き換わりつつある。しかし、我が国においては歴史的に多くの実績を持ち、全ての実験室光源暴露試験の基本とも言える光源である。

試験条件は比較的、単純で、上に述べた全ての規格に共通している。

### 3. 2 キセノンアーク灯

キセノンランプは石英ガラス製発光管に封入されたキセノンガスが放電により励起され、基底状態に戻る時に発光する光を利用する<sup>15)</sup>。現在、最も太陽光の紫外部に近いエネルギー分布を持つ光源であり、国際的に最も多く使用されている。

ランプに空冷式と水冷式、紫外部のエネルギーの制御方式に 340nm 一点での制御と 300~400nm で制御する方式があり、どちらがより再現性が良いかということが話題になった時期があったが、結果的にどちらも大差ないようである。むしろ試験結果

に影響を及ぼすのはフィルターの立ち上がり波長の違いやブラックパネル温度と槽内温度の関係である。

### 3. 3 紫外線カーボン

密閉式カーボンは紫外線カーボンとも言われ、有心と無心の 2 種類のカーボン棒を上下対にして用いる。密閉されたガラスグローブの中で点灯する。358nm と 386nm をピークとする二つの強烈な発光帯がある。この光源は 310nm 以下には放射照度がほとんどないため、短波長紫外線を吸収する材料に対しては効果が期待できない。

### 3. 4 紫外線蛍光灯

紫外線蛍光灯 石英ガラス製発光管に封入されたガスが放電により励起して発光し、この光が蛍光体を発光させる<sup>16)</sup>。何種類かのランプが使用されている。ほとんどが紫外線領域の光であり、ピーク波長によってランプの種類が決められている。可視、赤外部にほとんどエネルギーを持たないため、試料の表面温度がどの色でもほぼ同じになるという特徴がある。

### 3. 5 メタルハライドランプ

メタルハライドランプ 石英ガラス製発光管に封入された水銀及び金属ハロゲン化合物が放電により励起され、基底状態に戻る時に発光する光を利用する<sup>16)</sup>。紫外部のエネルギーが極めて高く、オープンフレームカーボンの 10 倍以上強い紫外線を放射する。しかし、まだ標準化されていないため、様々な試験条件で試験が行われている。紫外線照度が非常に強いので表面の変化はかなり早い。ただし、分光分布の経時変化の問題、屋外との相関の問題など現時点ではまだまだデータの蓄積が必要である。

### 3. 6 実験室光源暴露試験機の中の試料温度

#### 3. 6. 1 BPT と BST

実験室光源暴露試験の試験条件を規定する上で光とともに重要なのは試験片の温度である。しかし、試験片といっても様々な種類があるので、何かを基準として規定しなければならない。そこで、最も高温に曝される黒板の温度を基準とすることが一般的である。近年、その仕様について二種類の規定があり使用されている。一つはブラックパネル温度計と言われる、ステンレス板を黒く塗装し表面に温度センサーを取り付けた古くからあるタイプのもの、もう一つはブラックスタンダード温度計と呼ばれ、ステンレス板を黒く塗装しているのは同じであるが裏に断熱材を張り付け、ステンレス板と断熱材の間にセンサーを入れたものの二種類がある。規格上はブラックスタンダード温度計を推奨しているが、ブラックパネル温度計を使用することもできる。しかし、異なる仕様の温度計を使用した場合の試験条件に及ぼす影響を把握しておくことは試験結果を比較する上で重要である。

暴露された試料の表面温度 ( $T_s$ ) は周囲の気温 ( $T_A$ )、光の強さ ( $I$ )、試料の光吸収率 ( $a$ ) 及び試料の伝導率 ( $h$ ) によって次式で表される<sup>11)</sup>。光の吸収率  $a$  は色によって、黒色の 0.9 から白色の 0.2 程度まで異なる。伝導率は周囲との熱交換の比率で、風速や試料の熱吸収率、放射率等に関係する。

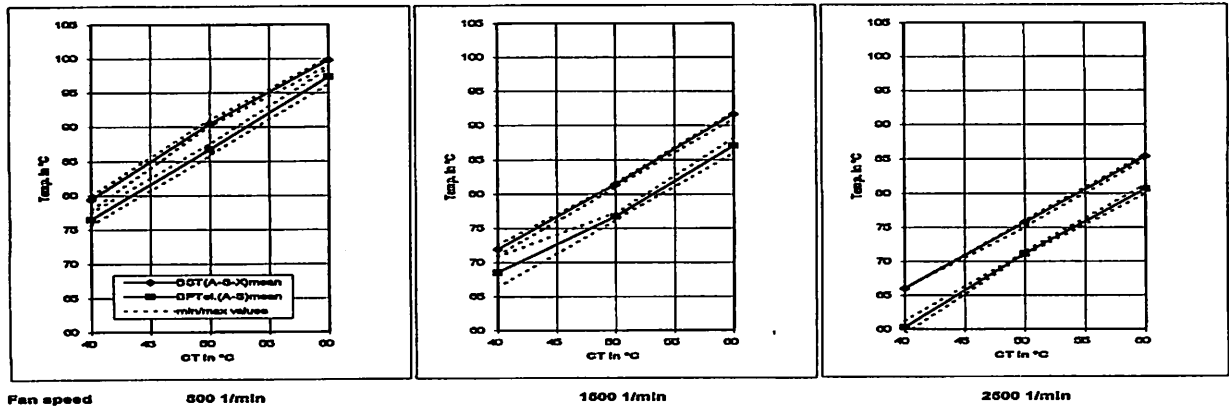


図1 BPT と BST に及ぼす槽内温度と風速の影響

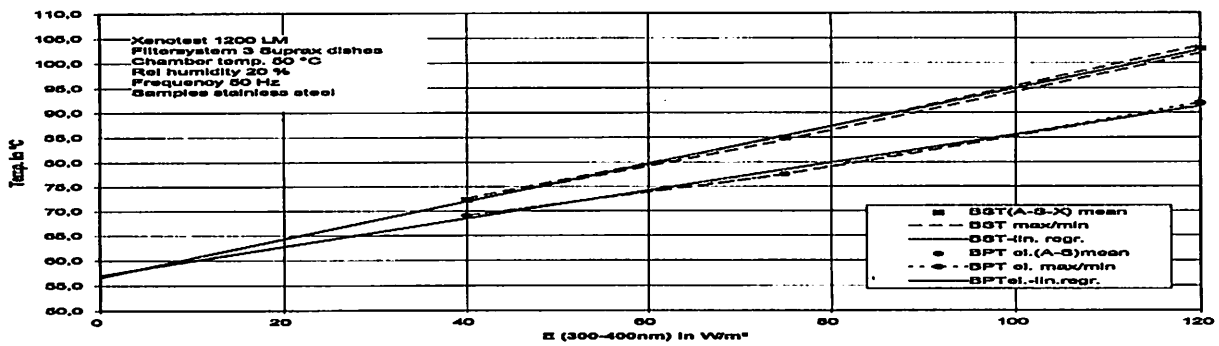


図2 BPT と BST に及ぼす放射照度の影響

$$T_s = T_A + aI/h$$

したがって、試験装置の中では $T_A$ と $I$ は一定であるから、 $a/h$ の大きさによって表面温度が異なることになる。ブラックパネル温度が同じであっても槽内温度が異なるのは、この $a/h$ が異なることが一因である。図1~2に照度や風速を変えたときの両者の比較を示す<sup>16)</sup>。照度と槽内温度が一定の場合は風速を変えると、風速の大きいときはわずかに差が大きくなる。また、槽内温度は一定で照度が高くなってくると10°C程度の差がある。

使用する黒板温度計によって試料温度がどの程度異なるかを表7に示す<sup>17)</sup>。黒板温度は同じでも試料温度は4°C程度異なるのが分かる。試料は前述した試料と同様である。

### 3. 6. 2 光源による試料温度

試料の温度は $a/h$ のほか、光源の分光分布によっても変化する。図3~4に光源の違いによる試料温度の違いを示す<sup>11)</sup>。キセノンのほうが屋外での各色の温度差に近くなっている。

### 4. 試験相互の関係

#### 4. 1 屋外暴露試験と実験室光源暴露試験の関係

屋外暴露と実験室光源暴露試験の相関性ということについては、最も古くからある課題であるが現在でも誤解が存在する。材料の劣化が発現する機構や光や熱に対する反応性は材料毎に異なるので、単純な屋外との相関というような普遍的な関係は存在しない。ある材料のある性能についての関係という限定された関係でしかあり得ない。個々の材料毎に異なるとともに、

表7 各種 BPT・BST による試料温度の違い

340 nm irradiance at 0.35 W/m² with uninsulated black panel set point at 63°C					
Controlling Black Panel with average black panel temperature (°C)					
	Atlas Ni BP from device	Atlas Ni BP from study	Atlas PT100 BP from device	Atlas PT100 BP from study	Suga BP from study
	61.9	62.1	63.6	63.3	62.3
Color	average temperature (°C) for indicated Scotchcal™ film color				
White	45.9	47.2	47.1	47.6	49.3
Yellow	47.8	49.0	49.0	49.8	51.4
Orange	50.4	51.5	51.7	52.3	53.8
Red	52.8	53.8	54.1	54.5	56.0
Blue	55.6	56.5	56.8	57.5	59.1
Green	55.0	55.7	56.1	56.8	58.4
Black	58.4	58.8	59.4	59.4	61.0
340 nm irradiance at 0.35 W/m² with insulated black panel set point at 68°C					
Controlling black panel with average black panel temperature (°C)					
	Atlas insulated black panel		Suga insulated black panel		
	67.4		67.2		
Color	average temperature (°C) for indicated Scotchcal™ film color				
White	47.4		50.2		
Yellow	49.3		52.3		
Orange	51.8		55.1		
Red	54.4		57.5		
Blue	57.5		60.7		
Green	56.6		59.7		
Black	59.0		61.9		

— TYPICAL 45° OPEN + TYPICAL 45° BACKED \* OPEN FLAME CARBON ARC

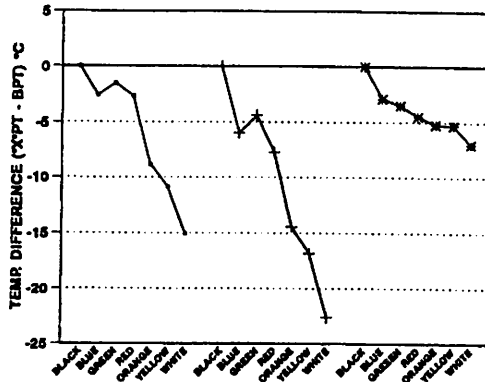


図3 屋外とサンシャインカーボンでの試料温度

安定化の程度が異なれば同じ材料でも相関関係は異なる。したがって、個々の製品毎に相関関係が異なることになる。このことがさまざまな文献によって異なったデータが報告されている原因である。しかし、それでは実験室光源暴露試験機の利用者にとって不便であるので、何らかの目安になるものはないのだろうか。

#### 4. 1. 1 紫外線量による比較

プラスチックの屋外での劣化に最も大きな影響を与えるのは紫外線であるが、実際は季節による微妙な分光分布の変化、熱との相乗作用、昇温降温の繰返しによるストレス、水分の化学的物理的作用などがあり、紫外線のみで劣化するわけではない。また、実験室光源暴露試験の条件が屋外の変化を再現するために適当かどうかという疑問もあるが、ここでは取って単純に考える。

各実験室光源暴露試験の紫外線照度は、カーボンアークの場合は ISO4892-4 では 300~700nm で 255W/m<sup>2</sup> と規定されており、この照度は 300~400nm の紫外域に換算すると約 80W/m<sup>2</sup> に相当すると言われている。この光が 1 時間照射されたときのエネルギー量は照度×時間として求めることができる。80W/m<sup>2</sup>×60 秒×60 分=288000J/m<sup>2</sup>=0.288MJ/m<sup>2</sup> となる。キセノンアークの場合は同じく ISO4892-2 では 340nm で 0.5W/m<sup>2</sup> と規定されており、これは 300~400nm では約 60W/m<sup>2</sup> に相当する。これは 1 時間当たりでは 0.216MJ/m<sup>2</sup> となる。この値と屋外での 1 年間の紫外線量を比較すれば、屋外 1 年の紫外線量に相当する試験時間が計算できる。しかし、これはあくまでも紫外線量が同じになる時間ということで、同じ劣化度を与える時間ということではない。

#### 4. 1. 2 温度補正紫外線量の計算

プラスチックの劣化は多くの場合、材料の温度が高ければ同じ紫外線量を受けても劣化を促進するので、紫外線量だけでは説明できないことが多い。そこで、紫外線劣化を温度が促進する効果を定量的に表すことができれば便利である。

20℃を基準として 10℃、20℃または 30℃の上昇で紫外線劣化が 2 倍になると仮定して、温度で補正した紫外線量というものの計算を試みる。

劣化速度式が紫外線と温度の積によって表され、温度の項はアレニウス則に従うと仮定し、劣化速度式を以下のように表現する<sup>10)</sup>。

— TYPICAL 45° OPEN + TYPICAL 45° BACKED \* XENON ARC

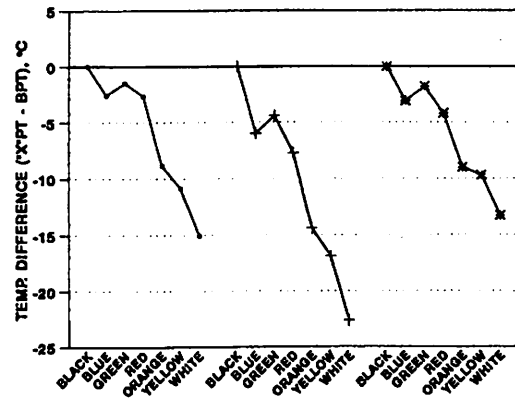


図4 屋外とキセノンでの試料温度

$$k_{20} = aU \times \exp(-E/RT_{20})$$

ここで、 $k_{20}$  : 20℃のときの劣化速度

a : 定数

U : 紫外線照度

E : 活性化エネルギー

R : ガス定数 8.31J/mol

T : 試料温度 K

20℃を基準として 10℃の上昇で劣化速度が 2 倍になるとすると、 $k_{30}/k_{20}=2$  したがって、 $E=51.19\text{kJ/mol}$  となる。同様に、20℃を基準として 20℃の上昇で劣化速度が 2 倍になると仮定すると、 $E$  は 26.44kJ/mol、また、30℃の上昇で劣化速度が 2 倍になると仮定すると、 $E=18.19\text{kJ/mol}$  となる。

紫外線照度が 60W/m<sup>2</sup> で試料温度が 63℃一定と仮定すると、1 時間当たりの温度補正紫外線量  $U_{com}$  は次のようになる<sup>19)</sup>。

$$U_{com} = U \times (\exp(-E/RT_{63}) / \exp(-E/RT_{20}))$$

$$E=51.19\text{kJ/mol} \text{ のとき、} U_{com} = 60 \times 3600 \times 10^{-6} \times \exp(-51.19 / 0.00831 \times 336.16) / \exp(-51.19 / 0.00831 \times 293.16) = 3.18\text{MJ/m}^2$$

$$E=26.44\text{kJ/mol} \text{ のとき、同様に } U_{com} = 0.87\text{MJ/m}^2$$

$$E=18.19\text{kJ/mol} \text{ のとき、同様に } U_{com} = 0.56\text{MJ/m}^2$$

屋外においては常に温度と紫外線照度が変動するが、試料温度は屋外でのブラックパネル温度と等しいと仮定して、20℃を基準として 1 時間毎に補正紫外線量を次式のように計算し、積算することで屋外での温度補正紫外線量を求める。

$$U_{com} = \sum (U \times (\exp(-E/RT) / \exp(-E/RT_{20})))$$

ここで、U : 1 時間毎の紫外線量 MJ/m<sup>2</sup>

T : 1 時間毎のブラックパネル温度

2002 年銚子の南面 30 度の紫外線量は 305.5MJ/m<sup>2</sup> であるが、これを  $E=51.19\text{kJ/mol}$  のときの補正値を計算すると約 530MJ/m<sup>2</sup>、 $E=26.44\text{kJ/mol}$  のときは約 390MJ/m<sup>2</sup>、 $E=18.19\text{kJ/mol}$  のときは約 360MJ/m<sup>2</sup> となる。

それぞれの活性化エネルギーのとき、屋外の温度補正紫外線量と等しくなるための促進試験の時間  $h$  は、

$$E=51.19\text{kJ/mol} \text{ のとき、} h = 530 / 3.18 = 167 \text{ 時間}$$

$$E=26.44\text{kJ/mol} \text{ のとき、} h = 390 / 0.87 = 448 \text{ 時間}$$

$$E=18.19\text{kJ/mol} \text{ のとき、} h = 360 / 0.56 = 643 \text{ 時間}$$

因みに、補正なしの場合は 305.5/0.216=1414 時間となる。

これらの値は試料温度が高い場合の、あくまでも仮定した活性化エネルギーと仮定した試料温度による値である。実際は試料毎、物性毎の活性化エネルギーと試料温度によって異なる。試料が白色または透明な場合は温度が低くなるため、1年相当の時間はこれよりも長くなるはずである。

#### 4. 1. 3 リファレンス試験片の利用

上述したように、多くのプラスチックは紫外線と熱の作用を受けるため、紫外線量のみでは屋外での変化を説明することは困難な場合が多い。しかし、紫外線と熱の相乗作用を物理的に評価する手段がないため耐候性評価を困難にしている。そこで、あるプラスチックフィルムの暴露による化学変化を、受けた劣化因子の相乗作用による結果として定量的な評価を行う方法を検討している<sup>20)</sup>。

耐候性評価用ポリエチレンリファレンス試験片は分子鎖中に二重結合を導入したもので、光酸化反応が容易に起こりカルボニル基が生成する。このカルボニル基の生成量(カルボニルインデックス)を暴露環境の紫外線と熱の作用の指標とする。

この試験片を屋外では1か月月毎に暴露し、また、促進試験では100時間程度の暴露を繰り返して、両者によるカルボニル基の生成量を比較した結果を表8に示す<sup>21)</sup>。この関係はこの試験片のみによる関係であるが、カルボニルインデックスを屋外と促進の共通の尺度とすることで経時変化がマスターカーブによって表される<sup>22)</sup>ことがあり、カルボニルインデックスによる関係は他のプラスチックでも参考になる。ただし、同じ光源の装置でも、装置によって差があるのでこの数値はおおよその目安である。

表8 ポリエチレンリファレンス試験片による実験室光源暴露と屋外暴露の関係

場所	XW	SW
札幌1年	800時	600時
銚子1年	1100	700時
宮古島1年	1400	1000

#### 4. 1. 4 実測値の例

ある材料を屋外暴露と実験室光源暴露の両方を行い、比較することが最も確実な結果が得られる。これらの結果を多く蓄積し、材料毎、物性毎の関連を把握することが、耐候性の解明には確実な方法である。しかし、耐候性試験は様々な再現性不良の原因を抱えており、絶対視することは危険である。不確実な要素を含んでいることに留意しなければならない。

材料のある物性値の変化は時間や紫外線量に対して一次的な変化をするとは限らないので、ある一時点のみの比較では不十分である。物性値がある値になる時間で比較する場合は、どの時点での値かによって相関関係が異なることに注意が必要である。そこで、屋外暴露試験と実験室光源暴露試験の結果を以下のように回帰分析し、両者が等価になる時間を求めたほうが多くの情報を得られる<sup>23)</sup>。しかし、実際の劣化曲線は複雑な形状を取ることが多く、また、耐候性試験はバラツキが大きいということもあり、このような関係を求めることができない場合も多々ある。

$$Y=aX+b$$

$$K=cT+d$$

ここで、Y：屋外での物性値

X：暴露時間

a, b：定数

K：促進試験での物性値

T：試験時間

c, d：定数

両者が同じ値になる促進試験の時間は、

$$(3)=(4)から T=(aX+b-d)/c$$

XやTが対数や指数式であっても、この関係は同じである。

図5に各種プラスチックを直接暴露(銚子、宮古島)、実験室光源暴露(キセノン、一部サンシャインも含む)及び太陽集光暴露を行った結果を示す<sup>20)</sup>。試料はPP(灰白色)、PVC(クリーム色)、ABS(クリーム色)、PC(透明)及びPMMA(透明)を用い、それぞれ安定化したものと未安定化の試料(PMMAは成型板と射出成形板)を用いた。厚さは色差光沢用は2mmの板、引張用は4mmのダンベルである。

PPの光沢度は暴露後ある時期から低下が始まり、その程度は宮古島のほうがわずかに早い。安定化したものと未安定化の差がほとんど認められない。実験室光源暴露では安定化試料の変化が少なく、キセノンでもサンシャインでも同じ傾向を示した。未安定化の試料はある時期から低下が始まっている。集光暴露でも変化の傾向は実験室光源暴露と同じであり、安定化した試料の変化が少ない。しかし、屋外では安定化試料でも早期に低下が始まっていることから、実験室光源暴露試験による単純な光と熱の影響だけでは説明できない。

PPの破断エネルギーは暴露後一度増加するという傾向をとる。この理由は定かではないが架橋反応に基づくものか、暴露後にアニール現象が起こっているのかもしれない。安定化した試料は実験期間内では破断エネルギーの低下は起こらず、安定化した効果が見られる。実験室光源暴露及び集光暴露でも屋外と同じ現象が見られ、同じ劣化機構によって低下していると考えられる。キセノンとサンシャインでも全く同じ傾向を示した。

PVCの色差は屋外では初期に大きく変化した後は一定状態で推移している。未安定化試料でも安定化試料でも傾向は同じである。実験室光源暴露では時間の経過とともに増加し、屋外とは異なった傾向を示している。集光暴露ではある時期から色差が急増し黒化する。これはポリエチレン構造の増加とともに着色が進み黒化する<sup>24)</sup>ためと考えられるが、屋外暴露と実験室光源暴露及び集光暴露の傾向が異なるのは暴露期間中の試料温度の違いと考えられる。

PVCの光沢度は緩やかに低下し、ある時期から急激に低下する傾向を示した。実験室光源暴露と集光暴露でも同様な傾向を示した。

ABSの色差は未安定化試料では暴露後に緩やかに黄変が増す傾向を示す。また、安定化試料では暴露後一時的に黄変した後、白化して色差が再び黄変が進行するという現象を示した。実験室光源暴露と集光暴露でも同じ傾向が確認された。安定化試料のキセノンとサンシャインでは初期を除いてほぼ同じ傾向を示した。サンシャインでも短時間暴露を加えればキセノンと同じ傾向を示すと考えられる。

ABSの光沢度は屋外では暴露後緩やかに低下し、ある時期から低下が早まるような傾向を示す。安定化の有無、地域差とも

に認められない。実験室光源暴露ではキセノンでは安定化、未安定化とも全く同じを示したのに対して、安定化試料のサンシャインでは初期に急激な低下を示すという、色差とは異なった傾向を示した。集光暴露では安定化試料の変化が少なく、暴露期間が不十分であった。

PCの色差は屋外では未安定化試料で暴露後直線的に増加し、安定化試料はある値からはほぼ一定値で推移している。その程度は宮古島が若干早い。実験室光源暴露と集光暴露でもほぼ同じ傾向が見られた。安定化試料のキセノンとサンシャインではサンシャインのほうがある一定値になる時間が早く、その後の変化はほぼ一定値で推移している。

PCの光沢度は暴露後緩やかに低下する。安定化試料では20か月以降は銚子の変化のほうが宮古島よりも大きい。実験室光源暴露ではキセノンでは緩やかな低下傾向を示しているが、サンシャインは傾向が定かではなかった。集光暴露ではほとんど変化せず、他の暴露と異なっている。

破断エネルギーは未安定化では6ヶ月以降に急激な低下を示し、安定化試料では緩やかな低下傾向を示している。実験室光源暴露では未安定化の変化が早い、短時間の暴露を加えれば同様な傾向を取ると考えられる。キセノンとサンシャインの差もほとんど認められない。集光暴露もほぼ屋外と同様な傾向を示した。

PMMAは注型板と射出成形板を用いた。色差は屋外ではほぼ直線的に増加するが、その程度はごくわずかである。実験室光源暴露ではわずかに変化した後一定値を保ち、その程度は屋外の40か月の変化に及ばない。集光暴露では800MJ/m<sup>2</sup>でも全く変化していない。光沢度も屋外では直線的に低下し、その程度は宮古島で初期の2/3程度まで低下しているが、実験室光源暴露ではサンシャインでわずかに低下する程度で、キセノンでは3000時間でもほとんど変化していない。集光暴露でも変化が見られない。

以上に示したように、屋外と同じ値になる時間は材料毎、物性毎に異なっている。また、時間に対して一次の関係ではなく、ある時期から急に変化したり、変化が飽和してしまうこともあるので、そのようなデータからある時期の値に換算することはできない。しかし、今回用いた試料は屋外で 사용되는場合の一般的な安定化手法のものであるので、およそその傾向はつかめると思われる。

## 5. 試験の再現性

耐候性試験は再現性に難があるといわれている。屋外暴露試験では暴露開始時期を変えて行った場合は、最初の1年以内は初期劣化の様相が異なるが、長期間の内には暴露開始時期の違いは打ち消されてくる。問題は長期間の試験で暴露された年による差がどれだけあるかということであるが、これを確認した例はほとんど無い。これは数年以上にわたる試験を年を変えて行うことの困難さと現実的な意味合いなどによる。したがって、ますます、暴露された間の環境データの把握が重要になる。気象環境の年による変動は表2と表6に示した。

実験室光源暴露試験も冒頭に述べたように光源の経時変化や不適切な運転管理によって再現性に問題があることが指摘されている。ハードの面では紫外線照度やBPTの自動制御により再現性の向上が図られている。しかし、これらの計器も適切に管

表9 サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機のポリエチレンリファレンス試験片による管理基準の例

繰返し	n数	装置A	装置B	装置C
時期1	1	0.817	0.879	0.728
	2	0.716	0.826	0.768
	3	0.770	0.881	0.700
	σ	0.051	0.031	0.034
時期2	1	0.720	0.829	0.753
	2	0.746	0.719	0.774
	3	0.744	0.792	0.791
	σ	0.014	0.056	0.019
時期3	1	0.810	0.837	0.799
	2	0.879	0.733	0.854
	3	0.821	0.824	0.873
	σ	0.037	0.057	0.038
平均		0.780	0.813	0.782
繰返標準偏差		0.037	0.049	0.032
繰返し限界		0.074	0.098	0.064
管理範囲		0.780±0.074	0.813±0.098	0.782±0.064

繰返し標準偏差=√(Σσ<sup>2</sup>/3)

管理範囲=全平均値±2×繰返し標準偏差

試験時間：60時間

試験条件：ブラックパネル温度63±3℃、102分照射と18分噴霧及び照射

理しなければならないのは言うまでもなく、水質の管理も重要である。また、これらを適切に管理したとしても、装置が設置されている環境や装置内の試験片の状態などによっても試験結果に影響を及ぼす。また、光源の分光分布の経時変化はユーザーにはどうしようもない問題である。そこで、装置を管理するためにリファレンス試験片を使用することが有効になる。表9に当財団での実施例を示す<sup>29)</sup>。この場合は装置毎に管理範囲を定めている。これは同じ型式の装置であってもBPTと槽内温度の関係が一定ではなく、装置毎に“くせ”があるためである。これらをすべて一緒にして管理範囲を定めると許容範囲が大きくなるので装置毎に定めている。これは常に装置の管理を行っていることが前提で、リファレンス試験片によってそれらを省略できるわけではないが、機械的管理を確認する手段として有効である。また、紫外線と熱の相乗作用の指標として記録しておけば後の解析の際に有力な情報となる。

このリファレンス試験片は当財団から頒布している。

## 6. 終りに

現在の社会的傾向として、初期の品質を保証するよりも、何年か使用した後の品質を保証するように求められてきており、そのため10年、20年分の促進暴露を行いたいというような要望が強くなっている。しかし、何を促進させるのか、何を評価するのかに関しては曖昧で、漠然と促進暴露によって屋外の変化を再現できると考えている場合がかなりある。促進暴露の何時間が何年に相当するか、これは促進試験の中で最も重要な課題であるが、答えは一つではない。今まで述べてきたようにある特定の材料のある性能項目に関する関係であることに十分注意してほしい。

屋外暴露と実験室光源暴露の関係の目安として、紫外線量でみる場合、温度が促進する効果を仮定した場合、リファレンス試験片で見える場合、実測値の場合などを示した。いずれにしても、ある物性値が銚子の屋外暴露と実験室光源暴露で等価に

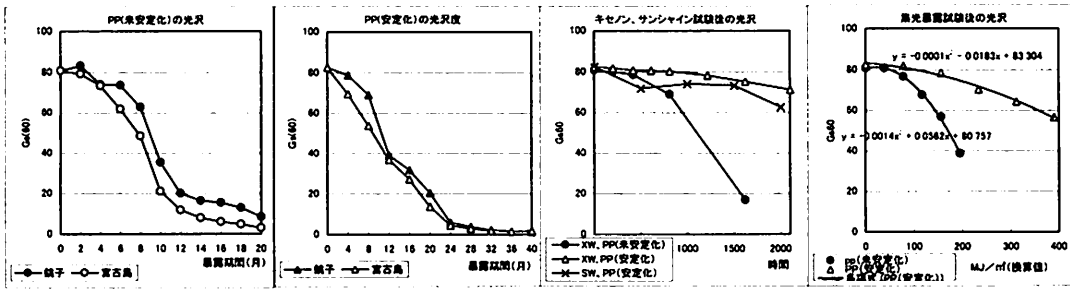
る時間は、数百時間から千数百時間程度必要である。また、現状の実験室光源暴露では再現できない場合もある。これらの中から最大公約数的なものを求めるのは困難であろう。今回示したデータの中から少しでもヒントになるものがあれば幸いである。現状では紫外線量を目安に行う方法が最も一般的に理解が得られる。しかし、これは時間もかかるし、経済的にも負担になっている。そこで、従来の試験機より強い放射を与える試験機が普及してきている。また、現在は全く発想を転換して劣化を促進させる方法も現れてきている<sup>20)</sup>。しかし、これらによって10年分の試験をする場合でも、多くの材料の屋外暴露による実証データの積み重ねが必要であり、どんなに短時間で屋外の変化を再現できたとしても、その証明には実際の劣化現象との比較、または、劣化機構を推定して長期の劣化を予測することが不可欠である。

一見遠回りではあるが、屋外暴露での劣化現象と機構を正しく把握して、屋外暴露と促進試験の違いを根気よく詰めていくことも重要であると考えている。

#### 参考文献

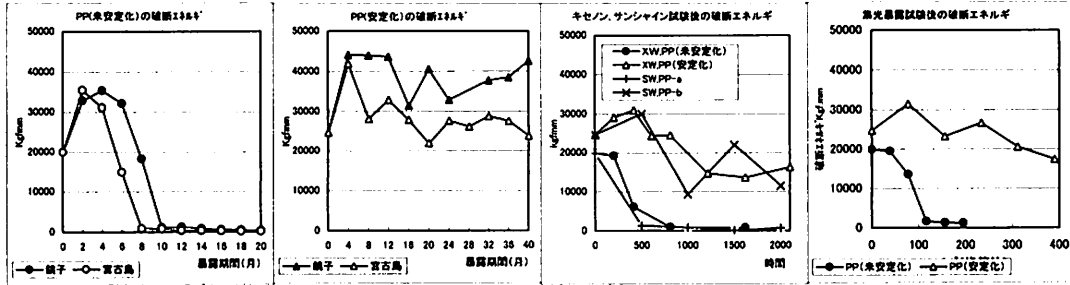
- 1) 峰松陽一：高分子材料・製品の寿命予測（早川浄 編・著）、アイピーシー、1997年9月
- 2) 峰松陽一：高分子材料の寿命と予測（早川浄 編・著）、アイピーシー、1989年2月
- 3) JIS K 7219:1998（プラスチック—直接屋外暴露、アンダーグラス屋外暴露、太陽集光促進屋外暴露試験方法）
- 4) JIS A 1410:1968（プラスチック建築材料の屋外暴露試験方法）
- 5) ISO877:1994 Plastics — Methods of exposure to direct weathering, to weathering using glass-filtered daylight, and to intensified weathering by daylight using Fresnel mirrors
- 6) JIS K 5600-7-6:1999（塗料一般試験方法—第7部塗膜の長期耐久性—第6節：耐候性）
- 7) JIS K 7362:1999（プラスチック—アンダーグラス暴露、直接屋外暴露又は実験室光源による暴露後の色変化及び特性変化の測定方法）
- 8) JWTC 気象年報
- 9) 高根由充：銚子暴露試験場の気象因子観測装置の更新について、JWTCニュース2002年9月
- 10) 高根由充：日米紫外線計の比較について：マテリアライフ学会第6回研究発表会、1995年6月
- 11) Richard M. Fischer and Warren D. Ketola : SURFACE TEMPERATURE OF MATERIALS IN EXTERIOR EXPOSURES AND ARTIFICIAL ACCELERATED TESTS、ASTM STP 1202
- 12) ISO 4892-1~4:1994 (Plastics — Methods of exposure to laboratory light sources — Part 1:General Guidance. Part 2: Xenon-arc sources. Part 3: Fluorescent UV lamps, Part 4: Open-flame carbon-arc lamps
- 13) JIS K 7350-1~4:1995, 96（プラスチック—14）JIS A 1415:1999 実験室光源による暴露試験方法、第1部：通則、第2部：キセノンアーク、第3部：紫外線蛍光ランプ、第4部：オープンフレームカーボンアーク
- 15) (社)日本塗料工業会：各種耐候試験機の調査研究、平成15年4月
- 16) Dr. J Boxhammer : BST/BPT-Comparison Study Draft report on the status work, ISO/TC61/SC6/WG2 September 1996
- 17) W. D. Ketola .R. M. Fischer. K.P. Scott. R. Quinn: Surface Temperatures of Materials Exposed in a Xenon-Arc Device Controlled with Different Black Panels, ISO/TC 61 C6/WG2, 12 September 2000
- 18) 富板 崇：屋外ばくろ試験におけるポリエチレン試料の特性変化予測、高分子系建築材料の耐久性予測モデル（その1）、日本建築学会構造系論文報告集、第410号、1990年4月
- 19) 渡辺幸雄：自動車内装剤の耐候性、繊維と工業、Vol40, No, 7(1984)
- 20) (社)日本化学工業協会：過酷環境下における高分子製品の性能評価試験方法の標準化、平成11年~13年、毎年3月
- 21) 高根由充：耐候性評価用リファレンス試験片の紹介、JWTC ニュース
- 22) (財)日本ウエザリングテストセンター：新発電システムの標準化に関する調査研究成果報告書、平成8年3月
- 23) 工業技術院共同研究報告第2号 高分子材料の耐久性に関する研究（その2）、昭和56年12月
- 24) 大澤 善次郎：高分子の安定化技術、シーエムシー、2000年10月
- 25) 高根由充：プラスチックの耐候性評価用リファレンス試験片、マテリアライフ学会誌15[1], 11-14(2003)
- 26) 森莞爾, 成田猛, 館和幸, 梅村晋：塗膜の高速耐候性試験法の開発、マテリアライフ学会誌13 [4], 180-184(2001)





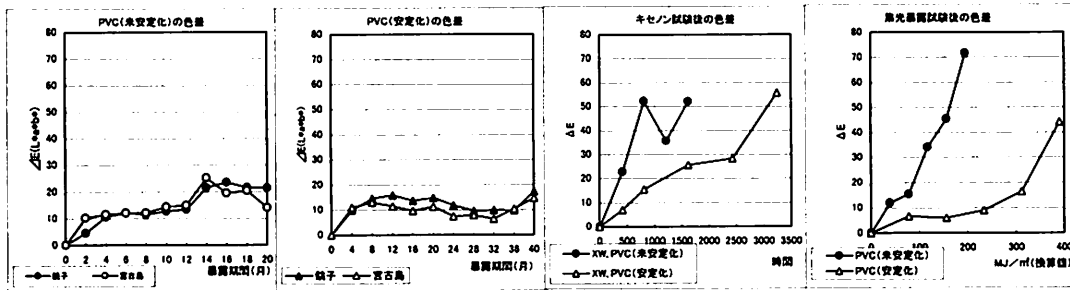
PP(未安定化)の光沢が半分になる時間	
鏡子	約10 月
宮古島	約8.5 月
キセノン	約1300 時間
黒光	200 MJ/m²

PP(安定化)の光沢が半分になる時間	
鏡子	約12 月
宮古島	約11 月
キセノン	2000 時間
サンシャイ	2000 時間
黒光	400 時間



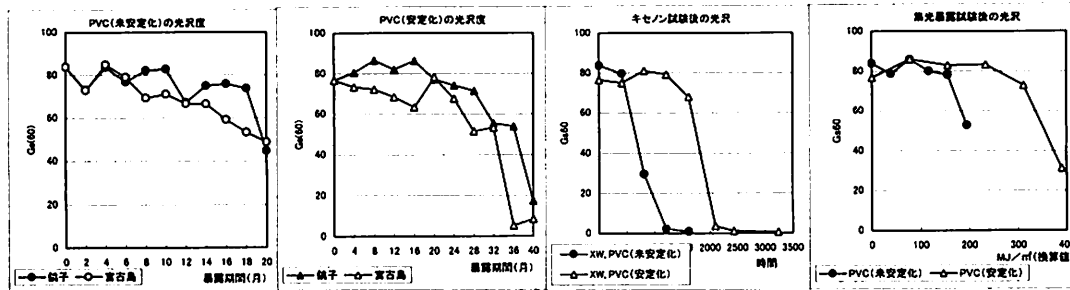
PP(未安定化)の gloss 損失エネルギーが半分になる時間	
鏡子	約9 月
宮古島	約7 月
キセノン	約400 時間
サンシャイ	約300 時間
黒光	40 MJ/m²

PP(安定化)の gloss 損失エネルギーが初期値と同じになる時間	
鏡子	40 月
宮古島	約24 月
キセノン	約1000 時間
サンシャイ	約1000 時間
黒光	300 MJ/m²



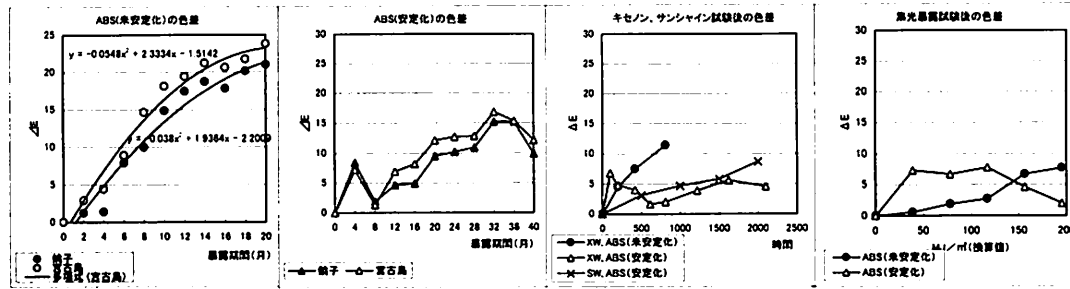
PVC(未安定化)の色差が10になる期間	
鏡子	約4 月
宮古島	約2 月
キセノン	約200 時間
黒光	約40 MJ/m²

PVC(安定化)の色差が10になる期間	
鏡子	約4 月
宮古島	約4 月
キセノン	約600 時間
黒光	約230 MJ/m²



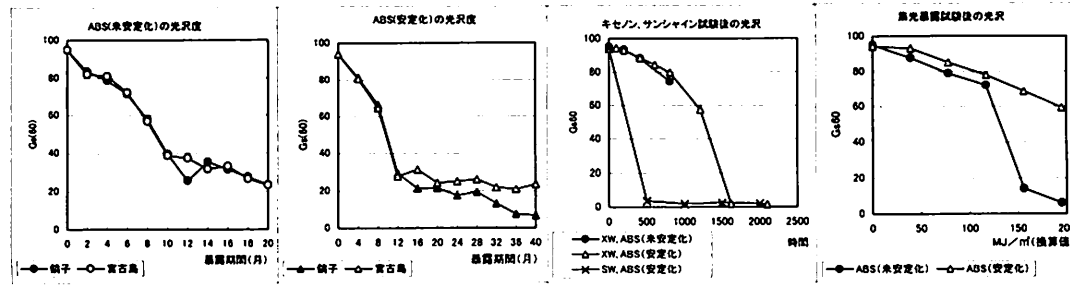
PVC(未安定化)の光沢が半分になる期間	
鏡子	約20 月
宮古島	約20 月
キセノン	約700 時間
黒光	約200 MJ/m²

PVC(安定化)の光沢が半分になる期間	
鏡子	約38 月
宮古島	約34 月
キセノン	約1800 時間
サンシャイ	約700 時間
黒光	約370 MJ/m²



ABS(未安定化)の色差が10になる期間	
鏡子	約7 月
宮古島	約8 月
キセノン	約750 時間
黒光	200 MJ/m²

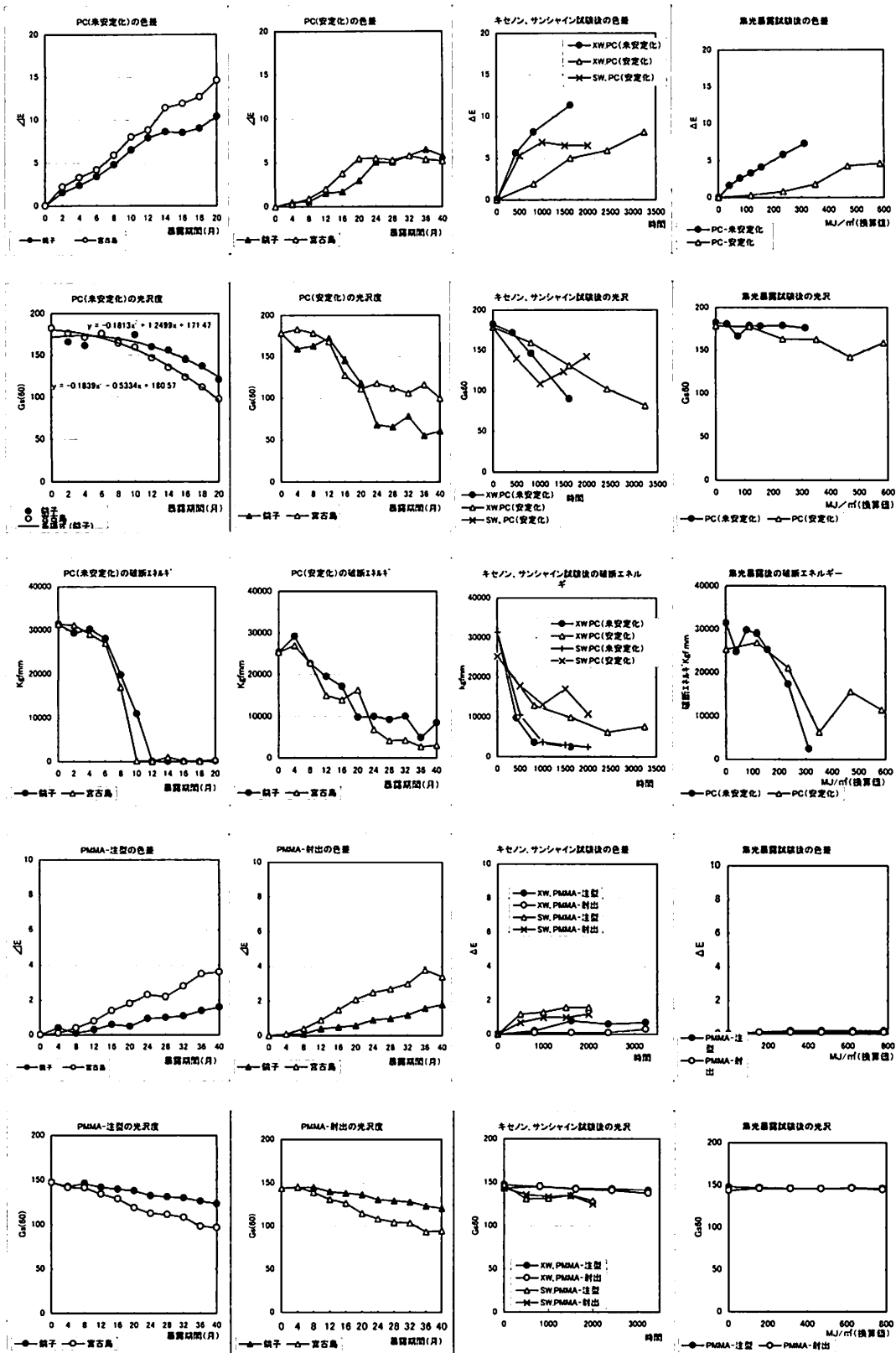
ABS(安定化)の色差が5になる期間	
鏡子	約12 月
宮古島	約10 月
キセノン	約1500 時間
サンシャイ	約1000 時間
黒光	200 MJ/m²



ABS(未安定化)の光沢が半分になる期間	
鏡子	約10 月
宮古島	約10 月
キセノン	約1300 時間
黒光	約1300 MJ/m²

ABS(安定化)の光沢が半分になる期間	
鏡子	約10 月
宮古島	約10 月
キセノン	約1300 時間
サンシャイ	<500 時間
黒光	200 MJ/m²

図5 各種プラスチック材料の屋外暴露と実験室光源暴露の関係 (その1)



PC(未安定化)の色差が5になる期間

鏡子	約8	月
宮古島	約7	月
キセノン	約400	時間
黒光	約200	MJ/m <sup>2</sup>

PC(安定化)の色差が5になる期間

鏡子	約24	月
宮古島	約18	月
キセノン	約1600	時間
サンシャイ	約500	時間
黒光	約470	MJ/m <sup>2</sup>

PC(未安定化)の光沢が半分になる期間

鏡子	約25	月
宮古島	約21	月
キセノン	約1600	時間
サンシャイ	約500	時間
黒光	300	MJ/m <sup>2</sup>

PC(安定化)の光沢が半分になる期間

鏡子	40	月
宮古島	約22	月
キセノン	約2500	時間
黒光	600	MJ/m <sup>2</sup>

PC(未安定化)の硬断エネルギーが半分になる期間

鏡子	約9	月
宮古島	約10	月
キセノン	<400	時間
サンシャイ	<500	時間
黒光	約240	MJ/m <sup>2</sup>

PC(安定化)の硬断エネルギーが半分になる期間

鏡子	約20	月
宮古島	約20	月
キセノン	約1000	時間
サンシャイ	約1800	時間
黒光	約350	MJ/m <sup>2</sup>

PMMA(注型)の色差が2になる期間

鏡子	40	月
宮古島	約22	月
キセノン	3000	時間
サンシャイ	2000	時間
黒光	800	MJ/m <sup>2</sup>

PMMA(射出)の色差が2になる期間

鏡子	約40	月
宮古島	約20	月
キセノン	3000	時間
サンシャイ	2000	時間
黒光	800	MJ/m <sup>2</sup>

PMMA(注型)の光沢が2/3になる期間

鏡子	40	月
宮古島	約40	月
キセノン	3000	時間
サンシャイ	2000	時間
黒光	800	MJ/m <sup>2</sup>

PMMA(射出)の光沢が2/3になる期間

鏡子	40	月
宮古島	約32	月
キセノン	3000	時間
サンシャイ	2000	時間
黒光	800	MJ/m <sup>2</sup>

図5 各種プラスチック材料の屋外暴露と実験室光源暴露の関係 (その2)