

プラスチック材料の16年間屋外暴露試験結果について

J W T C ・ 銚子暴露試験場

山口富三雄

1. 概要 プラスチック材料及び製品は、その種類が非常に多くかつ要求される耐候性能も多種多様である。したがって、全品種について耐用年数を保証するのに必要な暴露期間を把握することを目的として研究を実施することは、試料の入手並び暴露期間（長期間を要する）等の面から困難な点が多い。そのため、一度に各種類の試料について、10年以上にわたる長期間の屋外暴露試験を実施し、耐候性を検討した報告書は、数少ない。

そこで、市販の各汎用材料の中から9種類及びPMMA7色を選び、昭和46年9月から16年間にわたる長期間の屋外暴露試験を、銚子暴露試験場にて実施し、試料の種類毎の耐候性結果並び全天日射量との関係について考察した。

2. 試験方法

2.1 試料 屋外暴露試験に用いた試料素材の種類・記号及び仕様を表1に示す。試料素材の選択にあたっては、市販の各汎用材料の中から選んだため、劣化が速やかに起るものと比較的耐候性の良いものとが含まれた。試料は、アニリンなどの処理を行わず、入手したもの（900×1800mm）から使用目的に合わせて切り出し（光学的特性は70×150mm、機械的特性は150×350mm）暴露試験とした。

表1 試料素材の仕様

試料		厚さ (mm)	色調
名 称	記 号		
ポリエチレン	PE	3.0	乳白色・半透明
ポリプロピレン	PP	3.1	無色・半透明
ポリアミド	PA	3.2	無色・半透明
ポリカーボネート	PC	3.0	無色・透明
塩化ビニル	PVC	3.2	グレー・不透明
ABS樹脂	ABS	3.1	淡黄色・半透明
不飽和ポリエステル	FRP	3.2	無色・半透明
フェノール樹脂	PF ^(a)	2.1	茶色・不透明
同上	PF ^(b)	2.3	茶色・不透明
ポリメタクリレート	PMMA-1	3.1	青色・透明
同上	PMMA-2	3.0	紫色・透明
同上	PMMA-3	2.9	赤色・透明
同上	PMMA-4	2.9	ピンク色・透明
同上	PMMA-5	3.2	黄色・透明
同上	PMMA-6	2.9	外・赤・透明
同上	PMMA-7	3.1	無色・透明

比較的耐候性の良いものとが含まれた。試料は、アニリンなどの処理を行わず、入手したもの（900×1800mm）から使用目的に合わせて切り出し（光学的特性は70×150mm、機械的特性は150×350mm）暴露試験とした。

2.2 暴露方法 JIS Z 2381（屋外暴露試験方法通則）に準拠し、試料に直接応力の加わらないPG式補助枠を使用し、南面45度の直接暴露とした。暴露試験は、銚子暴露試験場にて昭和46年9月から開始し、6,12,18,24,30,36,72,120,156及び192か月の10水準について、実施した。

2. 3 評価方法 各水準毎に暴露試料を水洗し、 23 ± 1 ℃、 60 ± 5 % R.H の恒温恒湿室にて2日以上放置後、同室で色差 (ΔE^*)、45度鏡面光沢度、重量、曲げ及び引張試験の測定を実施した。また、引張試験は、試験片作成機の納期の関係で、暴露後36か月までの試料を、暴露後120か月にまとめて実施した。

3. 実験結果及び考察

3. 1 色差の経時変化 9種類及びPMMA7色の暴露後192か月までの結果を、図1及び2に示す。

図1は9種類の色差の結果を表わしたもので、変化傾向は次の4つのパターンに分けられた。

①. 暴露後12か月まで急激に増加し、その後変化が緩慢になるもの…PF_(a)及びPF_(b)。

②. 暴露後18か月以降急激に増加し、著しい劣化のため暴露後36か月以降試料が破損するもの…PP。

③. 暴露後36か月まで直線的に増加し、その後変化が緩慢になるもの…PE、PVC及びABS。

④. 暴露後72か月まで直線的に増加し、その後変化が緩慢になるもの…PA、PC及びFRP。

以上のように、9種類の変化は、暴露後36か月まで直線或は曲線的に急激な増加を示したが、暴露後72か月以降緩慢な変化となった。このことから、試料表面の色変化は、36乃至72か月間の屋外暴露試験によって見掛け上平衡状態に達したものと思われる。また、暴露後72か月以降に現われた僅かな変化は、試料の表面に発生した白化、クラック、ガラス繊維及び紙基材の露出に汚れ及びカビ等が付着し、水洗しても取り切れないために生じたものと考えられる。

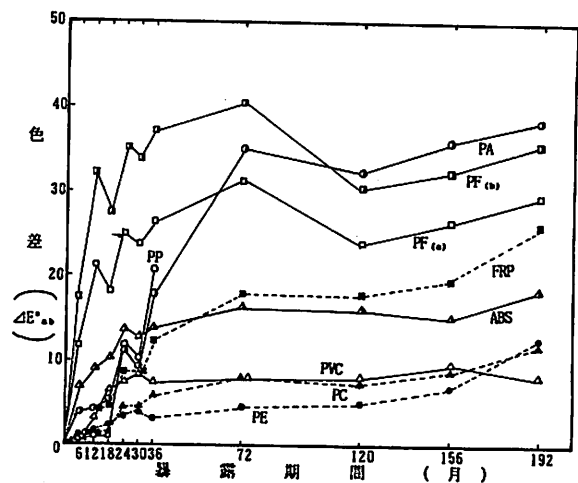


図1 9種類の色差の経時変化

図2はPMMA7色の色差の結果を表わしたもので、変化傾向は次の3つのパターンに分かれた。

①. 暴露後12か月まで、急激に増加し、その後ゆるやかな変化となるもの…PMMA-3及びPMMA-5。

②. 暴露後192か月まで、ゆるやかに増加するもの…PMMA-4, PMMA-6及びPMMA-7。

③. 暴露後192か月まで、著しく曲線的に増加するもの…PMMA-1及びPMMA-2。

以上のように、染料の種類によって、変化傾向は大きく異なった。特に、PMMA-1の青色とPMMA-2の紫色の変化は、著しく大きかった。

次に、色差の変化と累積全天日射量との関係について、以下に述べる。9種類及びPMMA7色の色差の変化は、暴露期間に対してほぼ放物曲線型に変化した。また、暴露期間と累積全天日射量は、暴露の経過とともに値が次第に大きくなり、累積全天日射量は暴露期間と比較的良好な関係にあり、両者がよく対応した。

そこで、PPを除く8種類の試料について、変化が緩慢になる暴露後72か月まで（PPは暴露後36か月）、PMMA7色は、暴露後192か月までの累積全天日射量を、それぞれ用いて二次

回帰分析し、色差10に達するまでの累積全天日射量を、試料の種類毎に求め、回帰式と合わせて表2及び図4, 5に示した。

PE, PC, PVC及びPMMA-7の4種類は、色差が10に達しないため求めることが出来なかったが、その他の試料からは次のような結果が得られた。

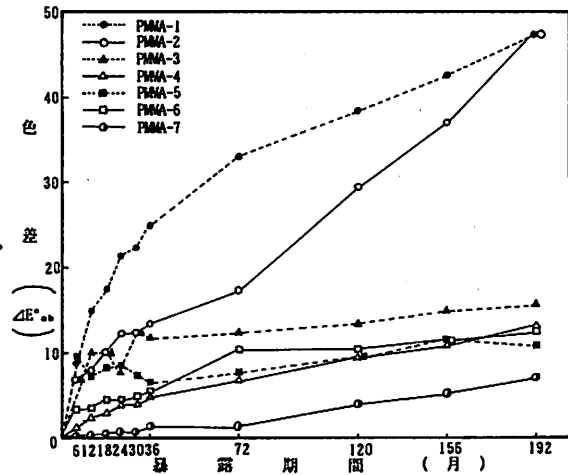


図2 PMMA7色の色差の経時変化

表2 色差と累積全天日射量との二次回帰分析結果

試料の種類	$\Delta E^*_{ab} = AT^2 + BT + C$			色差10に達するまでの累積全天日射量 (MJ/m ²)
	A	B	C	
PE	-7.352×10^{-9}	3.565×10^{-4}	0.201	—
PP	1.351×10^{-7}	-5.039×10^{-4}	0.354	10690
PA	1.619×10^{-8}	8.187×10^{-4}	0.325	9885
PC	-6.563×10^{-9}	5.036×10^{-4}	-0.578	—
PVC	-2.491×10^{-8}	9.814×10^{-4}	-0.186	—
ABS	-3.095×10^{-8}	1.368×10^{-3}	2.108	5822
FRP	-1.175×10^{-8}	9.986×10^{-4}	-0.534	10860
PF (a)	-5.712×10^{-8}	2.529×10^{-3}	4.255	2401
PF (b)	-8.892×10^{-8}	3.637×10^{-3}	6.946	857
PMMA-1	-9.475×10^{-9}	1.200×10^{-3}	7.290	2300
PMMA-2	4.824×10^{-10}	5.327×10^{-4}	4.767	9738
PMMA-3	-3.478×10^{-9}	3.751×10^{-4}	5.747	12680
PMMA-4	-1.358×10^{-9}	2.620×10^{-4}	0.866	45680
PMMA-5	-1.170×10^{-9}	1.582×10^{-4}	5.508	40560
PMMA-6	-2.449×10^{-9}	3.225×10^{-4}	1.781	34550
PMMA-7	5.238×10^{-10}	5.796×10^{-4}	0.059	—

①. PE, PC及びPVCを除く6種類の試料は, $PF_{(b)} > PF_{(a)} > ABS > PA > PP > FRP$ の順に速く変化し, 一番速い $PF_{(b)}$ は累積全天日射量で $857MJ/m^2$, 一番遅い FRPは $10860MJ/m^2$ を, それぞれ必要とした。これは, 銚子での年間累積全天日射量を $4500MJ/m^2$ として換算すると, $PF_{(b)}$ は約2か月, FRPは約29か月となり, $PF_{(b)}$ の変化が著しく速かった。

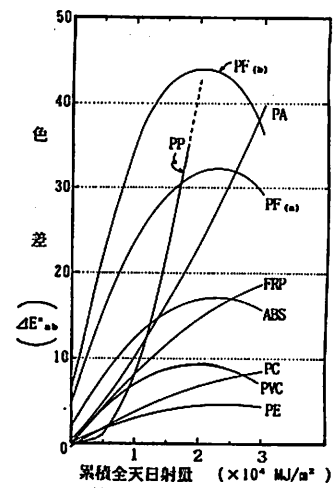


図3 9種類の色差と累積全天日射量との関係

②. PMMA-7を除くPMMAの試料は, $PMMA-1 > PMMA-2 > PMMA-3 > PMMA-6 > PMMA-5 > PMMA-4$ の順に速く変化し, 一番速い PMMA-1の青色は累積全天日射量で $2300MJ/m^2$, 一番遅い PMMA-4のピンク色は $45670MJ/m^2$ を, それぞれ必要とした。これを, 前述に示したように銚子での暴露期間に換算すると, PMMA-1は約6か月, PMMA-4は約122か月となり, 染料の種類によって変化傾向が著しく大きく異なった。

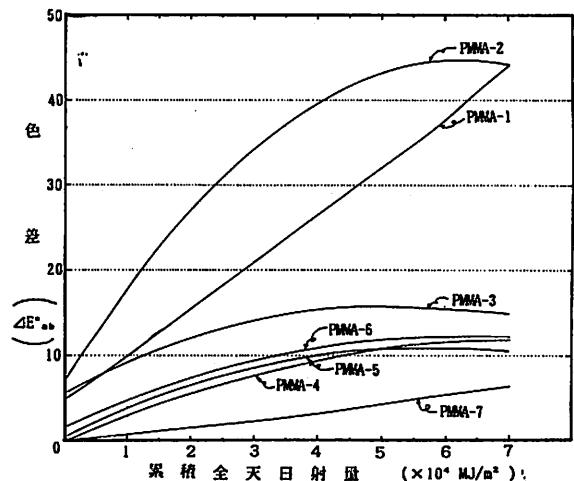


図4 PMMA7色の色差と累積全天日射量との関係

3. 2 光沢度の経時変化 以下に述べる数値は, 全て未暴露試料の45度鏡面光沢度を基準とした光沢残存率(%)で表示する。

図5は9種類の光沢残存率の結果を表わしたもので, 変化傾向は次の4つのパターンに分けられた。

①. 暴露後12か月まで急激に減少し, その後変化が緩慢になるもの… PA, ABS, $PF_{(a)}$ 及び $PF_{(b)}$ 。

②. 暴露後24か月まで急激に減少し, その後変化が緩慢になるもの… PP及びPVC。

③. 暴露後72か月まで減少し, その後変化が緩慢になるもの… PC及びFRP。

④. 暴露後 192か月まで
 曲線的に減少するもの… PE。

以上のように、試料の種類によって変化傾向は大きく異なった。そのなかでPE, PP, PC及びFRPの4種類は、暴露の初期に光沢が一旦暴露前を上回る増加を示したあと、減少傾向に転じる特異な変化を示した。しかし、PPを除く3種類の減少傾向は、他の試料に比べ著しく小さく、反対にPPの変化は著しく大きかった。また、ABSは暴露後12か月で残存率約5%まで急激に減少し、その後約20%まで増加し、再びゆるやかに減少する特異な変化を示した。

図6はPMMA7色の光沢残存率の結果を表わしたもので、全て暴露後72か月まで暴露期間に比例して顕著な減少傾向を示したが、その後ゆるやかとなった。また、この変化の程度は、染料の種類によって多少異なつた。

次に、光沢残存率の変化と累積全天日射量との関係について、以下に述べる。

9種類及びPMMA7色の変化は、暴露期間に対してほぼ指数曲線型に変化した。

そこで、PE, PC, FRP及びPMMA7色の試料については暴露後192か月まで、その他の試料は変化が緩慢になるまでの結果をそれぞれ用いて指数回帰分析し、光沢残存率50%に達するまでの累積全天日射量

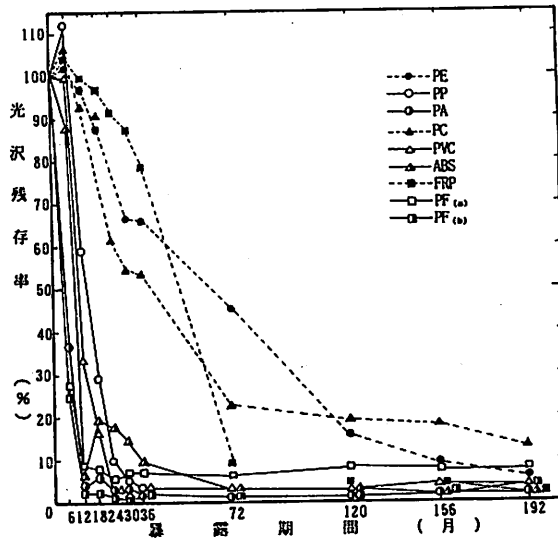


図5 9種類の光沢残存率の経時変化

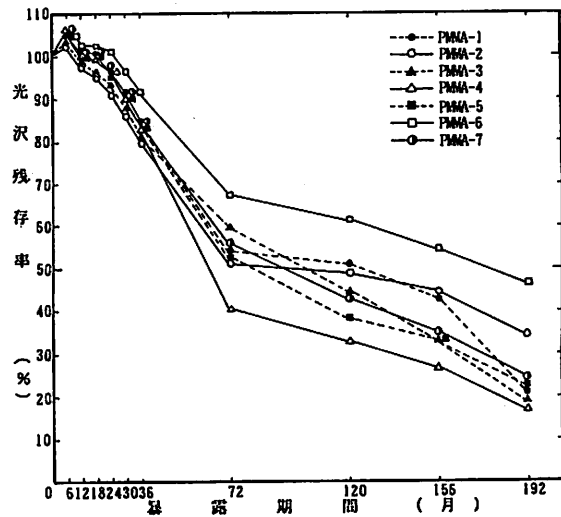


図6 PMMA7色の光沢残存率の経時変化

表3 光沢残存率と累積全天日射量との指数回帰分析結果

試料の種類	GS = Ae ^{B·T}			光沢残存率50%に達するまでの累積全天日射量 (MJ/m ²)
	A	B	相関係数	
PE	114.658	-4.202×10 ⁻⁵	-0.9958	19750
PP	165.706	-2.766×10 ⁻⁴	-0.9779	4331
PA	74.934	-3.777×10 ⁻⁴	-0.9362	1071
PC	89.627	-2.933×10 ⁻⁵	-0.9439	19900
PVC	132.012	-3.163×10 ⁻⁴	-0.9531	3069
ABS	49.252	-1.111×10 ⁻⁴	-0.7760	—
FRP	129.312	-5.411×10 ⁻⁵	-0.9652	14820
PF (a)	65.341	-2.901×10 ⁻⁴	-0.9377	922
PF (b)	63.875	-4.390×10 ⁻⁴	-0.9378	557
PMMA-1	111.124	-1.971×10 ⁻⁵	-0.9715	40520
PMMA-2	100.961	-1.523×10 ⁻⁵	-0.9725	46140
PMMA-3	110.298	-2.190×10 ⁻⁵	-0.9916	35130
PMMA-4	112.083	-2.584×10 ⁻⁵	-0.9833	31240
PMMA-5	110.262	-2.160×10 ⁻⁵	-0.9808	36510
PMMA-6	108.816	-1.167×10 ⁻⁵	-0.9813	65050
PMMA-7	111.028	-2.052×10 ⁻⁵	-0.9927	38880

を試料の種類毎に求め、回帰式とあわせて表3及び図7、8に示した。表3から、次のような結果が得られた。

①. ABSを除く8種類の試料は、 $PF(b) > PF(a) \geq PA > PVC > PP > FRP > PE > PC$ の順に速く変化し、一番速い $PF(b)$ は累積全天日射量で $557MJ/m^2$ 、一番遅いPCは $19900MJ/m^2$ を、それぞれ必要とした。これを、前述に示したように銚子での暴露期間に換算すると $PF(b)$ は約1か月、PCは約53か月となり、色差と同様 $PF(b)$ の変化が著しく速かった。

②. PMMA7色の試料は、 $PMMA-4 > PMMA-3 > PMMA-5 > PMMA-7 > PMMA-1 > PMMA-2 > PMMA-6$ の順に速く変化し、一番速いPMMA-4のピンク色は累積全天日射量で $31240MJ/m^2$ 、一番遅いPMMA-6のグリーンストーク色は $65050MJ/m^2$ を、それぞれ必要とした。また、前述に示すように銚子での暴露期間に換算すると、PMMA-4は約83か月、PMMA-6は約173か月となり、試料の端部にクラックが発生する時期とほぼ一致する結果が得られた。

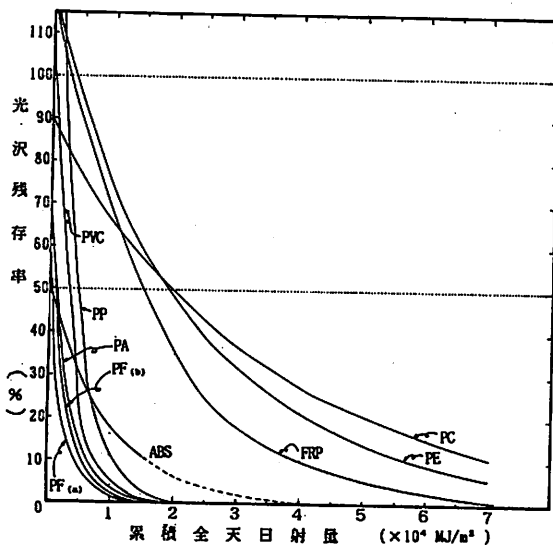


図7 9種類の光沢残存率と累積全天日射量との関係

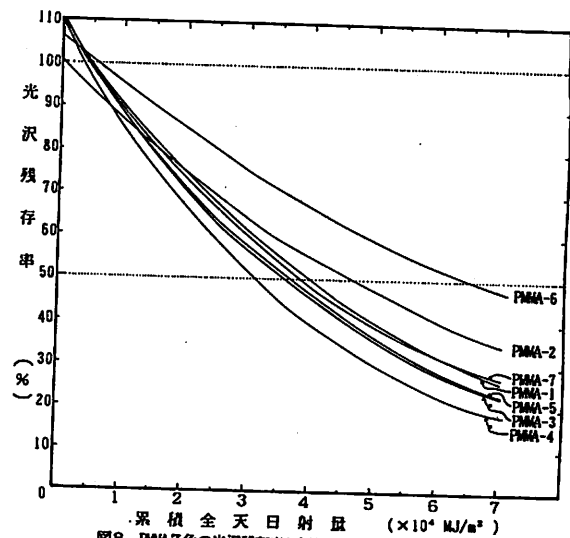


図8 PMMA7色の光沢残存率と累積全天日射量との関係

3. 3 重量の経時変化 以下に述べる数値等は、全て暴露前の重量を基準として重量減少率(%)で表示する。

図9は9種類の試料の重量減少率の結果を表わしたもので、変化傾向は次の3つのパターンに分けられた。

①. 暴露後6か月に一旦増加し、その後暴露前を下回る頭

著な減少傾向に転じるもの… PF (a) 及び PF (b) 。

②. 暴露後36か月まで暴露前を上回る増加を示し、その後暴露前を下回るゆるやかな減少傾向に転じるもの… PA, ABS 及び FRP 。

③. 暴露後192か月までゆるやかな減少傾向を示すもの… PE, PP, PC及びPVC 。

以上のように、試料の種類によって重量の減少傾向は、大きく異なった。そのなかで、PF (a) 及び PF (b) の2種類は、他の試料にみられない著しい減少を示したことから、紙基材が表面に露出すると、風雨等によって急速に紙基材が脱落し、厚みが薄くなっていくものと思われる。しかし、同じ熱硬化性であるFRPの減少傾向は以外に小さかった。これは、露出したガラス繊維が内部の樹脂を保護するため、またガラス繊維が風雨等によって以外に脱落しにくいと考えられる。他方、熱可塑性のなかでPAの変化が一番大きく、暴露の初期に水分の吸収及びカビ等の付着物の影響と思われる著しい増加、暴露後72か月以降は表面の著しい劣化のためと思われる減少を示した。

図10に示すPMMA7色の変化傾向は、PMMA-3を除き暴露後192か月まで、暴露前を僅かに上回る増加を示したが、この変化から系統的な傾向は見出せなかった。また、染料の種類に

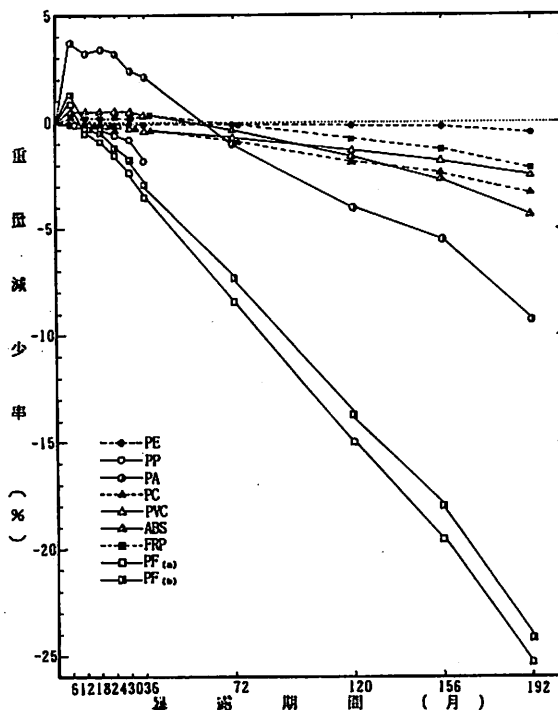


図9 9種類の重量減少率の経時変化

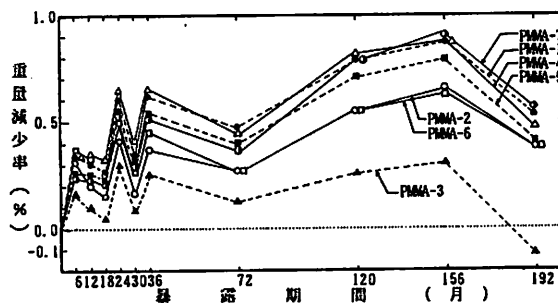


図10 PMMA7色の重量減少率の経時変化

表4 重量減少率と累積全日射量との一次回帰分析結果

試料の種類	W = AT + B			累積全日射量 73540hJ/m ² 時の 重量減少率(%)
	A	B	相関係数	
PE	-5.933×10 ⁻⁸	3.978×10 ⁻²	-0.9168	-0.4
PP	-1.101×10 ⁻⁶	2.871×10 ⁻¹	-0.8858	-7.8
PA	-1.653×10 ⁻⁶	3.653	-0.9517	-8.5
PC	-4.551×10 ⁻⁸	2.137×10 ⁻¹	-0.9937	-3.1
PVC	-3.392×10 ⁻⁸	9.932×10 ⁻²	-0.9964	-2.4
ABS	-6.376×10 ⁻⁸	9.312×10 ⁻¹	-0.9528	-3.8
FRP	-3.129×10 ⁻⁶	4.689×10 ⁻¹	-0.9570	-1.8
PF (a)	-3.592×10 ⁻⁴	1.427	-0.9981	-25.0
PF (b)	-3.423×10 ⁻⁴	1.749	-0.9955	-23.4

よる差も僅少であった。

次に、9種類の試料の重量変化と累積全天日射量との関係について、以下に述べる。

9種類の試料の重量変化は、暴露期間にほぼ比例して減少するため、一次回帰式に当てはめ関係式を求めた。

この結果、試料の種類によって減少傾向が大きく異なったため、求めた回帰式から暴露192か月間の累積全天日射量73540MJ/m²における重量減少率を求め、試料の種類毎に回帰式と合わせて表4に示した。表4から、PF(a) > PF(b) > PA > PP > ABS > PC > PVC > FRP > PEの順に速く減少する結果が得

られた。一番速いPF(a)は、同じ熱硬化性のFRPの約14倍の減少を示し、一番遅いPEは、同じ熱可塑性のPAの約1/21倍と僅少な減少であった。

3.4 曲げ強さの経時変化 9種類の縦方向の結果を、図11に示す。図11の曲げ強さの変化傾向は、次の3つのパターンに分けられた。

- ①. 暴露後36か月まで急激に減少するもの…PP。
- ②. 暴露後192か月までゆるやかに減少するもの…PE, PA, ABS, PF(a) 及びPF(b)。
- ③. 暴露後192か月までバラツキが大きく減少傾向を認めないもの…PC, PVC 及びFRP。

以上のように、著しく変化するものと、変化を示さないものとに別れた。

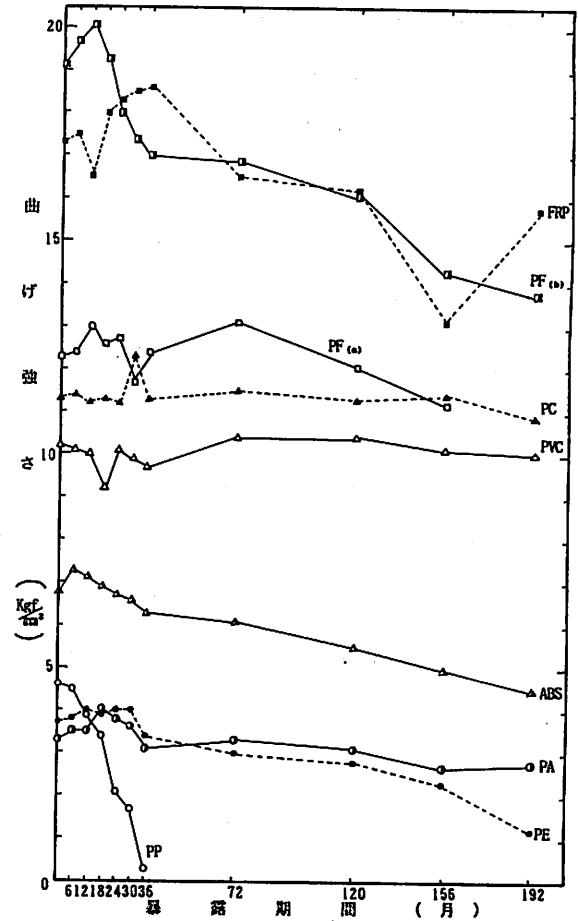


図11 9種類の曲げ強さの経時変化

次に、曲げ強さの変化を、全て暴露前の曲げ強さを基準とした保持率(%)として、累積全天日射量との関係を指数回帰式に当てはめ、曲げ強さの保持率80%に達するまでの累積全天日射量を求めて、表5に示した。

表5 曲げ強さの保持率と累積全天日射量との指数回帰分析結果

試料の種類	FS = Ae ^{B·T}			曲げ強さの保持率80%に達する全天日射量 (MJ/m ²)
	A	B	相関係数	
PE	115.592	-1.394×10 ⁻⁶	0.9558	27280
PP	154.624	-1.594×10 ⁻⁶	0.9779	4130
PA	110.550	-3.765×10 ⁻⁶	0.9362	85910
PC	—	—	-0.9439	—
PVC	—	—	-0.9531	—
ABS	104.883	-6.085×10 ⁻⁶	-0.7760	44510
FRP	—	—	-0.9652	—
PF (a)	104.101	-5.089×10 ⁻⁶	-0.9377	51750
PF (b)	101.181	-4.742×10 ⁻⁶	-0.9378	49530

この結果、PC、PVC及びFRPを除く他の6種類の試料は、PP>PE>ABS>PF(a)>PF(b)>PAの順に速く変化し、一番速いPPは累積全天日射量で4130MJ/m²、一番遅いPAは85910MJ/m²を、それぞれ必要とした。前述に示したように、銚子での暴露期間に換算するとPPは約11か月、PAは約229か月となり、PPの変化が著しく速かった。

3.5 引張特性の経時変化

PPを除く8種類の縦方向の引張強さの結果を、図12に示す。

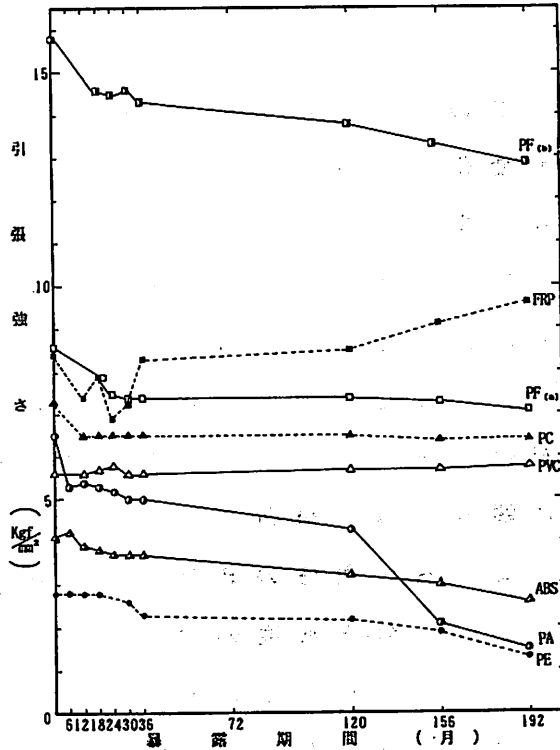


図12 9種類の引張強さの経時変化

図12の8種類の変化傾向は、次の3つのパターンに分けられた。

- ①. 暴露後36か月まで減少し、その後変化が緩慢になるもの…PC及びPF(a)。
- ②. 暴露後192か月まで、ゆるやかに減少するもの…PE, PA, ABS及びPF(b)。
- ③. 暴露後192か月まで、バラツキが大きくて減少傾向を認めないもの…PVC及びFRP。

以上のように、種類によって異なった変化傾向を示したが、曲げ強さと同様、変化の程度は小さかった。他方、伸び率の変化は大きく、PE, PA, PC及びPVCの4種類は、暴露後36か月までに顕著な減少傾向を示した。しかし、PVCの暴露後156及び192か月の伸び率

は、暴露前に近い値まで回復する結果となった。

次に、引張強さを全て暴露前の引張強さを基準とした保持率(%)として、累積全天日射量との関係を、指数回帰式に当てはめ、引張強さの保持率80%に達するまでの累積全天日射量を求め、表6に示した。

表6 引張強さの保持率と累積全天日射量との指数回帰分析結果

試料の種類	TS = Ae ^{B·T}			引張強さの保持率80%に達するまで日射量(MJ/m ²)
	A	B	相関係数	
PE	102.949	-8.818×10 ⁻⁶	-0.9399	28600
PA	95.242	-1.692×10 ⁻⁶	-0.9444	10300
PC	—	—	—	—
PVC	—	—	—	—
ABS	98.520	-5.601×10 ⁻⁶	-0.9816	37170
FRP	—	—	—	—
PF (a)	91.666	-1.505×10 ⁻⁶	-0.6925	50440
PF (b)	95.347	-2.142×10 ⁻⁶	-0.9369	81930

この結果、PE>PA>ABS>PF (b)>PF (a) の順に速く変化し、表面変化とは逆に、PEの変化が速く、PF (a) の変化が遅かった。

4. まとめ

①. 熱可塑性の結晶性であるPP及びPAの2種類の表面劣化は、短期間に著しく表われたが、PEの表面劣化は意外に小さく長期間を要した。また、強度劣化では、PPが一番著しく、次いでPE、PAの順に変化した。特に、この3種類の伸び率の変化は、暴露後36か月までに顕著な減少傾向を示した。

②. 熱可塑性の非結晶性であるPC及びPVCの2種類は、PCの伸び率とPVCの光沢度の変化を除き、表面劣化及び強度劣化が意外に小さかった。しかし、ABSの両者の劣化はやや大きく、特に表面劣化が顕著であった。

③. 熱硬化性のPF (a) 及びPF (b) の2種類は、暴露の初期に表面劣化が著しく大きく表われたが、強度劣化は意外に小さく長期間を要した。また、FRPも表面劣化はやや大きいですが、強度劣化はバラツキが大きいため192か月間にわたる長期間の屋外暴露試験でも認められなかった。

④. PMMA7色の表面劣化は、染料の種類によって大きく異なる傾向を示した。また、光沢残存率50%に達した時期と試料の端部にクラックが発生した時期とがよく対応した。