

エンジニアリングプラスチックの耐候性 (プラスチック材料の促進劣化試験研究委員会)

委員長 (神奈川大学教授) 大石 不二夫

㈸日本ウヱザリングテストセンターは、標準的な屋外暴露試験場を銚子・宮古島等に設け、かつ各種の室内促進劣化試験装置を所有しており、国際的な公的耐候性試験センターである。

当センターの活動は日々活発化しており、対象材料もプラスチック・ゴム・コンポジット(複合材料)・メタル・セラミックス・塗料・接着剤・ソーラーセル他多岐にわたっている。これらの耐候性に関して、正確なデータを提供する役割を果たしてきた。さらに高度の要求に応えるため、センターの質的レベルを一層向上させることを目指して、当センターが主体的に活動しながら所員の試験研究能力を向上できる新しい試験研究委員会の設置が要望された。

一方、発展を続けるエンジニアリングプラスチック(エンブラと略称)群は、強度・剛性等に優れ力を受け続ける用途に活用されるに留まらずに、300℃以上でも使用できる高耐熱性のスーパーエンジニアリングプラスチック(SEPと略称)も実用化している。

しかしながら、これらの貴重な工業材料は高性能・新機能を有しながら、耐候性をはじめ耐久性が明らかでないため、新用途への適用に逡巡をきたすケースが少なくない。

そこで、代表的なエンブラとSEPを選び、その耐候性を試験研究すると同時に、当センターの能力向上を目指して、表記研究委員会を発足させ、後記の専門家を委員に招き、その指導の下で、「エンジニアリングプラスチックの耐候性」の共同研究を実施した。

本委員会は昭和63年に編成され、研究計画を討議決定し、平成元年春より暴露試験を開始した。

試験研究の試料としては、本委員会で慎重審議した結果、汎用エンブラとして使用実績が多く、かつ次のPPSと分子構造が対比し易いPPO(変性ポリフェニレンオキサイド)・SEPの中から比較的低価格のPPS(ポリフェニレンサルファイド)・SEPの中で耐熱性に特に優れるPEI(ポリエーテルイミド)・汎用エンブラとSEPの中間的でわが国で開発されたPA(MXD6ナイロン)の4種を選定した。それぞれ、樹脂単味・ガラス繊維強化・カーボン繊維強化のグレードとPPOについて安定剤の有無を含めた。

暴露条件としては、屋外暴露(銚子・東京・沖縄・旭川)のほか、銚子において密閉形アンダーグラス暴露試験を加え、しかも劣化に対する応力の効果を調べるため、新たにC形試験片による変形暴露試験と1/4楕円形暴露試験を実施することとした。促進劣化試験装置としては、サンシャインカーボンアーク燈式とキセノンランプ式を用いた。劣化の評価は、外観変化・引張特性・曲げ特性・衝撃強さ・C形試験片の剛性変化・1/4楕円の亀裂計測による。

4年が経過し、屋外暴露試験3年間、促進劣化試験3000時間までの各種測定・データ解析・相関性の定量化等が、当センターを中心に実施された。ここにこれまでの成果をまとめて発表したい。

なお、本委員会は所期の目的が達成され、その使命が終了したので解散するが、当初の計画通り、屋外暴露試験は10年間(平成10年まで)継続し、今後の測定とその解析に関しては、当センター

が単独に実施して報告する予定である。

本研究の実施にあたり、研究助成をいただいた財団法人スガウエザリング技術振興財団（理事長：須賀長市氏）のご協力をいただいた。当センターと委員会になりかわり、ここに感謝を捧げる。

表1 試験研究事業の委員名簿

| 委員名 | 所属機関・役職名 |
|------------|---|
| 大石不二夫(委員長) | 神奈川大学 理学部 教授 |
| 成澤郁夫 | 山形大学 工学部 教授 |
| 渡辺寧 | 工業技術院 繊維高分子材料研究所 高分子反応研究室長 |
| 須賀 蒨 | 財団法人 スガウエザリング技術振興財団 理事 |
| 吉川和美 | 旭電化工業株式会社 浦和開発研究所 添加剤開発二グループ 主任研究員 |
| 太智重光 | 大内新興化学工業株式会社 中央研究所 研究開発第二グループマネージャー |
| 吉沢英輝 | 日本電信電話株式会社 電話事業サポート本部 技術協力センター 材料部門 主任技師 |
| 吉川高雄 | 財団法人 鉄道総合技術研究所 桐村研究室 研究係長 |
| 大久保和夫 | 財団法人 日本ウエザリングテストセンター 専務理事 |

表2 試料の種類

| 記号 | 樹脂名 | グレード | 色調 |
|-------|---------------|---------------|--------|
| PPO-S | 変性ポリフェニレンオキシド | 標準品・安定剤有り | 黄色・半透明 |
| PPO | 変性ポリフェニレンオキシド | 標準品・安定剤無し | 同上 |
| PPS | ポリフェニレンサルファイド | 単味 | 茶色・不透明 |
| PPS-G | ポリフェニレンサルファイド | ガラス繊維40%含有 | 同上 |
| PPS-C | ポリフェニレンサルファイド | 耐候性(カーボンブラック) | 黒色・不透明 |
| PA | ポリアミド | 単味(MXD6・ナイロン) | 白色・半透明 |
| PA-SG | ポリアミド | ガラス繊維40%含有(特) | 白色・不透明 |
| PA-G | ポリアミド | ガラス繊維40%含有 | 同上 |
| PBI | ポリエーテルイミド | 単味 | 茶色・透明 |
| PBI-C | ポリエーテルイミド | カーボン繊維20%含有 | 黒色・不透明 |

1. 屋外暴露試験による耐候性評価

1.1 暴露方法 屋外暴露試験は、JIS Z 2381（屋外暴露試験方法通則）に準拠した直接暴露試験及び密閉形アンダーガラス暴露試験を実施するとともにC形試験片及び1/4 楕円形暴露試験を併せて実施した。

- (1) 直接暴露試験 10種類の試料を、仰角30度、正南面向きに取り付けた。
- (2) アンダーガラス暴露試験 PBI及びPBI-Cの2種類を、仰角30度、正南面向きに固定したアンダーガラス暴露試験装置（密閉形）内に取り付けた。
- (3) C形試験片の暴露試験 C形に射出成形した10種類の試料（図1参照）を、変形プレート（ステンレス製）に、無負荷（25mm）、小負荷（24mm）、大負荷（23mm）の3通りの

条件で固定し、試験片中央部（最大応力部）を仰角30度、正南面向きに取り付けた。

- (4) 1/4 楕円形暴露試験 PPO-S、PPO 及びPEI の3種類の引張試験片を、図2に示す1/4 楕円形ジグに固定し、水平にした暴露台に取り付けた。

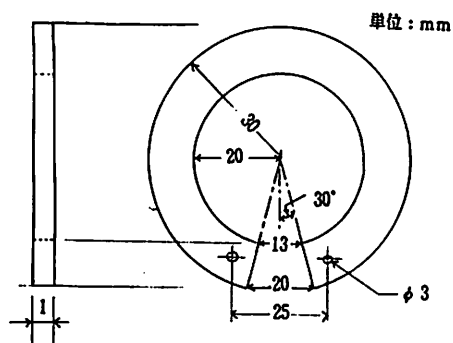


図1 C形試験片

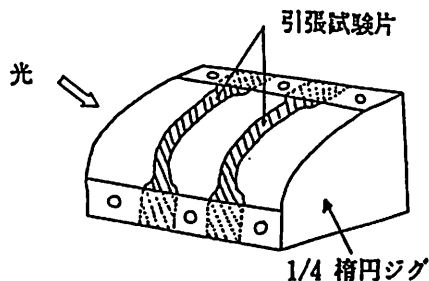


図2 1/4 楕円形暴露試験

表 3 暴露場所及び暴露開始日

| 暴露地 | 暴露場所 | 緯 経 度 | 暴露方法及び暴露開始日 |
|-----|---|--------------------------|---|
| 銚子 | (財)日本ウエザリングテストセンター 銚子暴露試験場 千葉県銚子市新町1034-1番地 | 北緯 35 度43分 東経140 度45分 | 直接暴露試験及び密閉形 アンダーグラス暴露試験 (平成1 年4 月1 日) |
| | | | C形試験片の暴露試験 (平成1 年6 月1 日) |
| | | | 1/4 楕円形暴露試験 (平成2 年5 月1 日) |
| 旭川 | 北海道東海大学・構内 北海道旭川市神居町忠和224 番地 | 北緯 43 度48分 東経142 度21分 | 直接暴露試験 (平成1 年4 月10日) |
| 沖縄 | 琉球大学工学部・構内 沖縄県中頭郡西原町字千原1 番地 | 北緯 26 度15分 東経127 度46分 | 直接暴露試験 (平成1 年4 月4 日) |
| 東京 | (財)鉄道総合技術研究所 東京都国分寺市光町2-8-35 | 北緯 35 度41分 東経139 度26分 | 直接暴露試験 (平成1 年6 月29日) |

注) 旭川と沖縄の暴露試験は、PPO-S 及びPPO の2 試料について実施した。

1.2 暴露期間 0.5、1、1.5、2、3、5、7 及び10年の計 8水準とした。

1.3 評価項目 暴露前及び暴露後の試料は、恒温恒湿室 (23±1 °C、65±5 %RH) に48時間以上放置してから、外観、引張試験、曲げ試験及び衝撃試験を実施し、耐候性についての評価、解析を行った。

- (1) C形試験片暴露 同一試験片について、簡易偏光装置等を用いて試験片の剛性変化を光弾性スケールで測定し、しまの数を数えて保持率 (%) を算出した。
- (2) 1/4 楕円形暴露 同一試験片について、きれつの有無を肉眼にて観察した。その際、きれつの発生位置等を記録した。

1.3 結果 4 暴露地 (銚子、東京、旭川及び沖縄) における暴露 3 か年間の各特性結果を求めた。

2. 促進劣化試験による耐候性評価

2.1 試験方法 JIS B 7753 (サンシャインカーボンアーク燈式耐候性試験機) に準拠したサンシャインカーボンアーク燈式耐候性試験(以下、SW試験と略記)及びJIS B 7754 (キセノンアーク燈式耐光性及び耐候性試験機) に準拠したキセノンアーク燈式耐候性試験(アトラス社製の装置(以下、XW-aと略記)、スガ試験機研製の装置(以下、XW-sと略記))を実施した。

2.2 試験条件 各種の促進劣化試験条件を、表4に示す。

表 4 各種の促進劣化試験条件

| 条 件 | 試験方法 | SW試験 | XW-a試験 | XW-s試験 |
|------------------|------|-------------------------------|--------------------------------------|---|
| サンシャインカーボンアーク燈の数 | | 1 燈 | | |
| 平均放電電圧電流 | | 50V ± 2%、60A ± 2% | | |
| キセノンランプの冷却方式 | | | 水 冷 式 | 水 冷 式 |
| キセノンランプの定格電力 | | | 6.5 kW | 6.5 kW |
| 試料面放射照度 | | 255 ± 10% (波長域 300~700 nm) | 0.35 W/m ² (波長 340 nm) | 48 W/m ² (波長域 300~400 nm) |
| フラックバネ温度 | | 63 ± 3 ℃ | 63 ± 3 ℃ | 63 ± 3 ℃ |
| 水を噴霧する時間 | | 120 分照射中に18分間 | 120 分照射中に18分間 | 120 分照射中に18分間 |
| 水を噴霧する水圧 | | 0.08 ~ 0.12 MPa | 0.14 MPa | 0.08 ~ 0.12 MPa |
| アウターフィルター | | | ボロシリケート | パイレックス 275 |
| インナーフィルター | | | ボロシリケート | 石 英 |
| 装置の形式 | | WEL - SUN - HCH 型 | C i 6 5 R 2 型 | WEL-6XC-HCH-B ES S 型 |
| 試験実施年度 | | 平成元年度 | 平成元年度 | 平成2年度 |

2.3 試験時間 各種の促進劣化試験の試験時間は、照射後 500、1000、2000及び3000時間の計4水準とした。

2.4 評価項目 試験前及び試験後の試料は、恒温恒湿室(23±1℃、65±5%RH)に48時間以上放置してから、外観、引張試験、曲げ試験及び衝撃試験を実施し、耐候性についての評価、解析を行った。

(1) 曲げ試験 JIS K 7203 (硬質プラスチックの曲げ試験方法) に準拠し、曲げ速度 3.0 mm/min、支点間距離100mm、試験片の数5本の条件で行い、曲げ弾性率、最大曲げ強さ、最大荷重時のたわみ及び試験片の破壊状態を記録した。

各測定項目について、平均値(\bar{x})、標準偏差(s)、変動係数(CV)及び保持率(%)を算出した。また、破壊の状態については、次の3段階で評価し試験片の本数を記録した。

- ① … 最大荷重点を過ぎても破壊しない。
- ② … 最大荷重点を過ぎで破壊する。
- ③ … 最大荷重点で破壊する。

(2) 衝撃試験 JIS K 7110 (硬質プラスチックのアイゾット衝撃試験方法) に準拠したアイゾット衝撃値を求め、平均値(\bar{x})、標準偏差(s)、変動係数(CV)及び保持率(%)を算出した。試験片の数は、5本とした。

2.5 結果 3 試験方法 (SW試験、XW-a試験及びXW-s試験) の促進劣化試験における最長3000時間までの各特性結果を求めた。

3. 解析結果 屋外暴露試験と促進劣化試験を実施し、各特性値の中から顕著な劣化傾向が認められた光沢度、引張破壊伸び、引張破壊エネルギー、曲げ強さ、最大荷重時のたわみ衝撃強さ及びC型試験片による剛性結果について、劣化傾向を数式化するため、それぞれの試験期間 (T) と各特性の保持率 (Y) との関係を、次の回帰式に当てはめ相関係数が比較的高い回帰式を求めた。

- 一次回帰 $Y = a T + b$
- 二次回帰 $Y = a T^2 + b T + c$
- 指数回帰 $Y = a e^{bT}$
- べき乗回帰 $Y = a T^b$
- 対数回帰 $Y = a + b \ln T$

この結果、殆どの特性値が指数回帰式によく当てはまるため、この指数回帰式により特性値が半減するまでの推定暴露期間を求めて、地域差及び試料間の検討を行った。

なお、一例として屋外暴露試験によって顕著な劣化傾向が認められた光沢保持率の測定結果を、図3に示す。

3.1 屋外暴露試験と促進劣化試験との相関

(1) 指数回帰分析結果 銚子を基準とした屋外暴露試験と各種の促進劣化試験 (SW試験、XW-a試験及びXW-s試験) との相関性を、光沢度、引張破壊伸び、引張破壊エネルギー、最大荷重時のたわみ及び衝撃強さの保持率について、紫外線量 (SW試験とXW-a試験については、推定値) との関係を指数回帰分析し検討を行った。(一例として表5～表7に示す。)

次に、各特性と紫外線との関係を指数回帰式に当てはめ、銚子を基準とした各試験方法の保持率が等しくなる紫外線量 (U) との関係を次式(1)から求め、屋外暴露試験と各種の促進劣化試験との相関関係を求めた。

$$U_j = \frac{\ln a_i - \ln a_j}{b_j} + \frac{b_i}{b_j} U_i \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 U_i : 比較する促進劣化試験の紫外線量 (MJ/m²)
 U_j : 基準とする銚子の紫外線量 (MJ/m²)

ここで、同一劣化度を保つために必要な紫外線量が少ない場合には促進性があり、同一の劣化パターンを示す場合には類似性が良いと定義づけることにした。

(2) レーダーチャートによる結果 銚子を基準とした屋外暴露試験と各種の促進劣化試験 (SW試験、XW-a試験及びXW-s試験) との相関性を検討するため、光沢度、引張破壊強さ、引張破壊伸び、曲げ強さ、最大荷重時のたわみ及び衝撃強さの各保持率を、樹脂別のレーダーチャートに表し比較した。(一例として図4に示す。)

ここで、水準毎の各特性値の変化を線で結んだ形 (レーダーチャートの形) が、屋外暴露試験と各種の促進劣化試験において同様な形を示した場合には類似性が良く、その形の面積が小さくなる程、促進性があると定義づけることにした。

全体的な傾向として、SW試験の変化は銚子における屋外暴露試験の変化に比較的類似する結果を示したが、促進性の面ではXW試験の方がSW試験より大きく、2機種のXW試験の比較ではXW-a試験の方がXW-s試験よりもやや大きい結果を示した。

SW試験 < XW-s試験 < XW-a試験

このように、2機種のXW試験間で顕著な差が表れた理由として、紫外線照射エネルギーのコントロールの差(前者は340nm、後者は300～400nm)が考えられる。

4. 総括 エンジニアリングプラスチック10種類について、4暴露地の屋外暴露試験並びに3試験方法による促進劣化試験を実施し、地域差及び相関性について検討した。

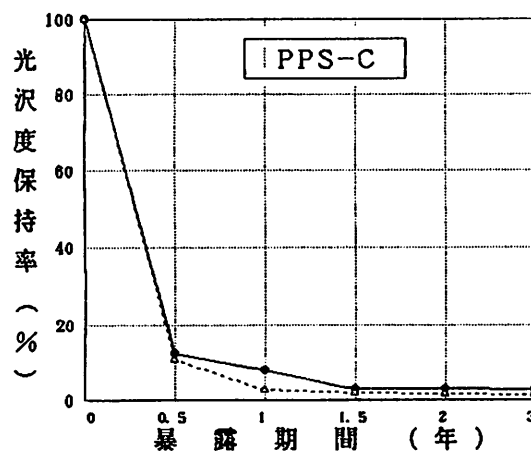
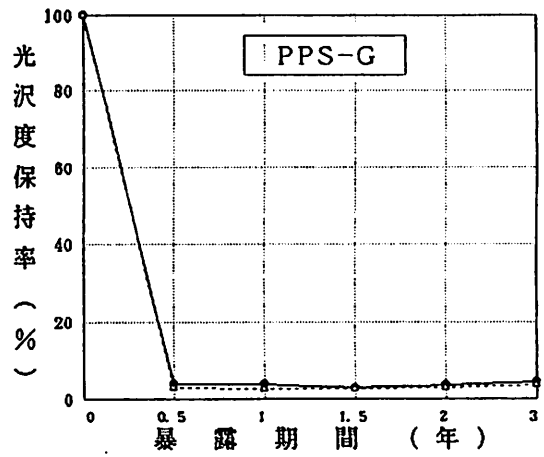
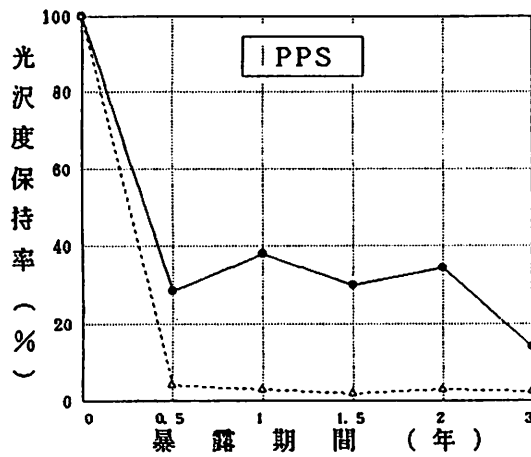
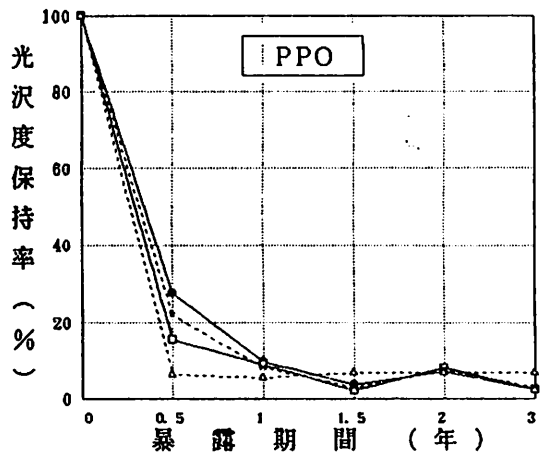
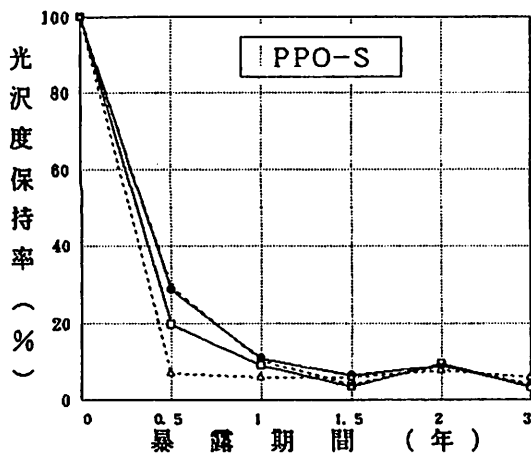
その結果、屋外暴露試験では表面劣化が、初期の段階で全ての試料で著しく表れた。力学的な特性では、樹脂単味の試料が短期間で著しく劣化したが、ガラス繊維或いはカーボン繊維を含んだ試料の劣化は僅少であった。また、東京がほぼ同緯度の銚子のみならず低緯度の沖縄に比べて光沢度の変化が速いのは、大気汚染の影響によるものと考えられる。反面、力学的特性の低下が他の暴露地に比べ、比較的遅いのは、これらの大気中の浮遊物質或いは試料表面に付着した塵埃等による紫外線の吸収に起因するものと考えられる。

PP0-Sに配合した安定剤の効果は極めて小さかったが、その他の樹脂系で配合したガラス繊維又はカーボン繊維は、力学的特性の低下を大幅に改善できる見通しが得られた。これは、ガラス繊維又はカーボン繊維による紫外線の隠蔽効果が大きいためと考えられる。

3試験方法による促進劣化試験では、屋外暴露試験とほぼ同様な変化を示したが、3試験方法による比較では意外にXW試験の変化が大きく表れた。2機種のXW試験では、XW-aの変化がやや大きく表れた。一方、SW試験による試料PPS-Cの光沢度の変化は、異常な変化を示し促進性と類似性の面で劣る結果を示した。

紫外線量と各特性値との指数回帰分析により、銚子を基準とした屋外暴露試験と各種の促進劣化試験との相関性を検討した結果、類似性ではSW試験、促進性ではXW-a試験が比較的優れている意外な結果が得られた。

各特性値の変化をレーダーチャートに表して、銚子を基準とした屋外暴露試験と各種の促進劣化試験との相関性を検討した結果、類似性と促進性の両面から定性的な比較検討する事ができた。



- 銚子
- 旭川
- × 沖縄
- △ 東京

図 3 屋外暴露試験による光沢度保持率の結果

| 試料 | 試験 $Y = a e^{bT}$ | 相関係数 | | 半減する 紫外線量 (MJ/m ²) | 促進倍率 |
|-------|----------------------|----------|-------------------------|--------------------------------------|------|
| | | a | b | | |
| PP0-S | 鏡子 | 98.9527 | -5.485×10 ⁻⁴ | 1244 | 1.0 |
| | SM | 101.9676 | -4.591×10 ⁻⁴ | 1552 | 0.8 |
| | XM-a | 102.8510 | -1.546×10 ⁻⁴ | 466 | 2.6 |
| PP0 | 鏡子 | 98.5217 | -5.745×10 ⁻⁴ | 1180 | 1.0 |
| | SM | 100.6814 | -5.141×10 ⁻⁴ | 1361 | 0.8 |
| | XM-a | 101.9618 | -1.738×10 ⁻³ | 409 | 2.8 |
| PP0 | 鏡子 | 97.4601 | -8.985×10 ⁻⁴ | 742 | 1.5 |
| | SM | 97.4601 | -8.985×10 ⁻⁴ | 742 | 1.5 |
| | XM-s | 97.4601 | -8.985×10 ⁻⁴ | 742 | 1.5 |

表7 鏡子における屋外暴露試験と各種促進劣化試験との相関係数 (71°F)ト衝撃強さ保持率と紫外線量との関係)

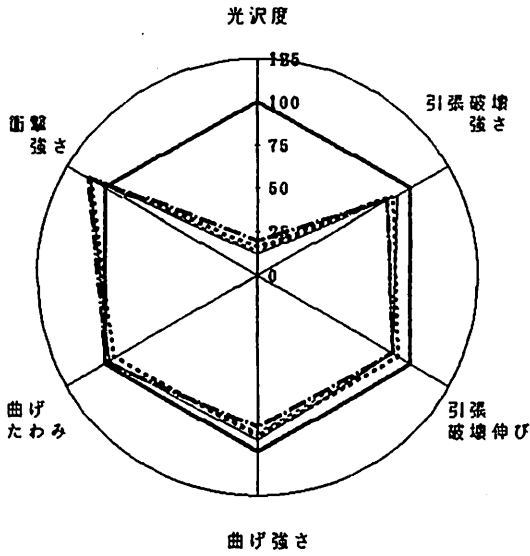
| 試料 | 試験 $Y = a e^{bT}$ | 相関係数 | | 半減する 紫外線量 (MJ/m ²) | 促進倍率 |
|-------|----------------------|----------|-------------------------|--------------------------------------|------|
| | | a | b | | |
| PP0-S | 鏡子 | 115.2409 | -2.345×10 ⁻³ | 356 | 1.0 |
| | SM | 97.2605 | -1.960×10 ⁻³ | 339 | 1.0 |
| | XM-a | 102.9709 | -5.193×10 ⁻³ | 139 | 2.5 |
| PP0 | 鏡子 | 94.7672 | -2.423×10 ⁻³ | 263 | 1.0 |
| | SM | 87.5665 | -1.794×10 ⁻³ | 312 | 0.8 |
| | XM-a | 87.1288 | -5.722×10 ⁻³ | 97 | 2.7 |
| PEI | 鏡子 | 123.1383 | -1.338×10 ⁻² | 67 | 1.0 |
| | SM | 77.2191 | -6.677×10 ⁻³ | 65 | 1.0 |
| | XM-a | 94.3791 | -1.723×10 ⁻² | 36 | 1.8 |
| PP0 | 鏡子 | 86.1122 | -2.766×10 ⁻³ | 196 | 1.3 |
| | SM | 87.1288 | -5.722×10 ⁻³ | 97 | 2.7 |
| | XM-s | 77.0038 | -1.079×10 ⁻² | 40 | 1.6 |

表6 鏡子における屋外暴露試験と各種促進劣化試験との相関係数 (引張破壊エネルギー保持率と紫外線量との関係)

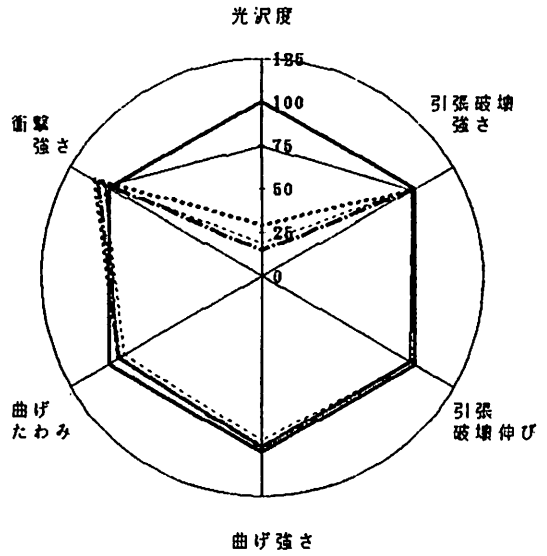
| 試料 | 試験 $Y = a e^{bT}$ | 相関係数 | | 半減する 紫外線量 (MJ/m ²) | 促進倍率 |
|-------|----------------------|----------|-------------------------|--------------------------------------|------|
| | | a | b | | |
| PP0-S | 鏡子 | 114.6330 | -2.170×10 ⁻³ | 382 | 1.0 |
| | SM | 94.4236 | -1.729×10 ⁻³ | 367 | 1.0 |
| | XM-a | 118.4427 | -6.601×10 ⁻³ | 130 | 2.9 |
| PP0 | 鏡子 | 91.6339 | -2.367×10 ⁻³ | 255 | 1.4 |
| | 鏡子 | 92.4494 | -1.832×10 ⁻³ | 335 | 1.0 |
| | SM | 89.7465 | -1.673×10 ⁻³ | 349 | 0.9 |
| PP0 | 鏡子 | 97.2013 | -6.609×10 ⁻³ | 100 | 3.3 |
| | SM | 86.5114 | -2.485×10 ⁻³ | 220 | 1.5 |
| | XM-s | 104.0917 | -9.510×10 ⁻³ | 77 | 1.0 |
| PEI | 鏡子 | 67.7329 | -4.937×10 ⁻³ | 61 | 1.2 |
| | SM | 78.1554 | -1.181×10 ⁻² | 37 | 2.0 |
| | XM-s | 72.8863 | -8.806×10 ⁻³ | 42 | 1.8 |

表5 鏡子における屋外暴露試験と各種促進劣化試験との相関係数 (引張破壊伸び保持率と紫外線量との関係)

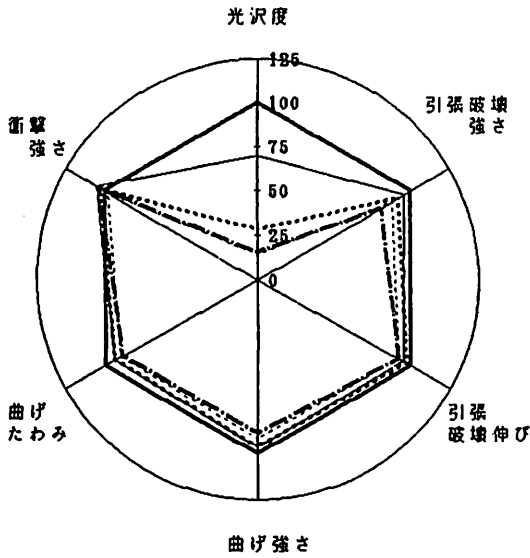
屋外暴露試験（鋳子）



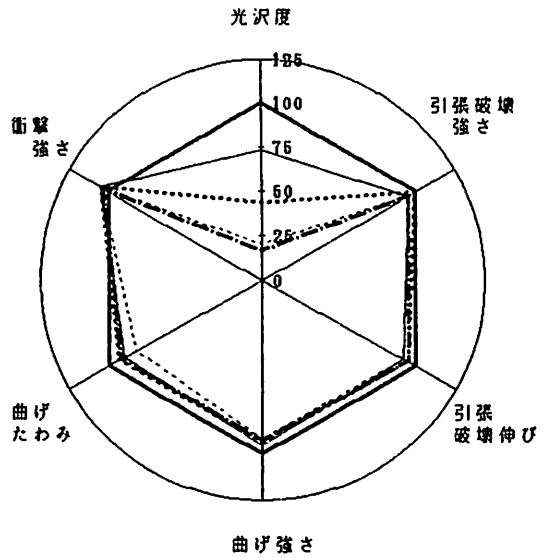
促進劣化試験（S W 試験）



促進劣化試験（X W - a 試験）



促進劣化試験（X W - s 試験）



—— 初期 —— 6 か月 or 500 時間 - - - 12 か月 or 1000 時間
 18 か月 or 2000 時間 - - - - 24 か月 or 3000 時間

図 4 P A - S G の 耐 候 性 試 験 結 果 （ 保 持 率 ） の 比 較

結 論

以上、(株)日本ウエザリングテストセンターによる暴露試験・データ測定・解析の結果をまとめた研究報告の要点を示したが、約4年間にわたるプラスチック材料促進劣化試験研究委員会の成果として、SEP等を含む4材種10グレードのエンジニアリングプラスチックの耐候性に関する、4箇所の屋外暴露試験と3種類の促進劣化試験の結果として、次の結論を得ることが出来た。

- (1) 4材種10グレードの耐候性の傾向が明らかとなり、とくに繊維強化が表面劣化では樹脂単味と比べて差がないが、力学的特性の保持に関して効果はかなりあること、安定剤は選択によっては効果がほとんどないこと等が判明した。
- (2) 屋外暴露地による差異に関しては、緯度差すなわち南方ほど劣化が目立つ傾向は必ずしも見られず、東京（郊外地区の国立）では光沢度の変化が沖縄以上にとくに著しい。
- (3) 促進劣化試験の結果は、屋外暴露試験とほぼ類似であるが、銚子と比べての相関性ではサンシャインカーボンアーク燈式、促進性ではキセノンランプ式とくにXW-a試験が該当する。

また、本試験研究の主体的実施を通じて、当センターの質的能力（データ解析力や研究能力等）の向上がはかれ、所期の二大目標がともに達成された。これは本試験研究委員会委員各位と当センターの関係各位の尽力と、はじめに記したご協力によると感謝いたしたい。