

高分子材料の屋外暴露試験における地域差と耐候性の予測について
〔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〕

財団法人日本ケイリンテストセンター 高根 由充

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。高分子系の分科会では地域差の解明や劣化予測手法の開発を主な目的として各種の高分子材料を広範囲な地域に暴露し、また、キセノン光による促進暴露を行ってきた。さらに、屋外暴露や促進暴露での紫外線量や試料の表面温度の観測、屋外での強制的に水分を与えるぬれ暴露試験等を行い、標準化に必要な基礎データの収集も行った。今回は耐候性評価方法の検討結果を中心に報告する。詳細な結果については報告書^{1) 2) 3) 4)}を参照されたい。

2. 試験方法の概要

2. 1 屋外暴露試験

(1) 暴露場所

札幌、銚子、沖縄本島、宮古島、マイアミ

(2) 暴露角度

札幌 45度、銚子 30度、沖縄本島 20度、宮古島 20度、マイアミ 26度

(3) 暴露開始時期

平成4年3月

2. 2 促進暴露試験

(1) 試験方法 キセノンアークランプ式耐光試験

(2) 試験条件 照度 :48W/m²、58W/m²、66W/m²

BP温度:63℃、76℃、83℃

スプレーなし

2. 3 試料

(1) 未安定化試料 …… 劣化予測手法の検討、地域差の解明用

PB標準試料

(2) 安定化試料 …… 長期耐候性の把握

3. 試験結果

3. 1 地域差について

暴露した地域の特性を正確に把握することは暴露試験から劣化因子を推定すること、または、他の場所での変化を推定するために重要である。

前回の成果発表会⁵⁾ではマイアミを除いた地域差を明らかにしたが、今年度はマイアミを含めた地域差を求めた。なお、樹脂間の比較とならないよう試料名はA、B、C等記号で、また暴露期間は銚子を基準とした相対的な尺度で示したのは前回の報告と同様である。

各地の特性値が同じ値になる月数を求め、銚子を基準として各地の劣化速度を比較し表1に示す。これらの試料の変化の順序は、国内においては宮古島>西原>銚子>札幌となり緯度順となった。

また、ほぼ同緯度に位置する宮古島とマイアミを比較するとマイアミのほうが促進性が認められるものが

多かった。

なお、解析に使用したデータは地域差をよく表しているものを選択したが、多くのデータでは単純な時系列的変化を示さず、また、バラツキもあるため明瞭な地域差を表していないものも多い。

表1 銹子を基準とした地域差

試料 物性 暴露 場所	A		B	F		H			J	平均	促進 倍率
	光沢 (80%)	黄変	伸び (70%)	光沢 (80%)	伸び (70%)	分子量 (50%)	光沢 (80%)	黄変	黄変 Δ YI=15		
札幌	1.31	1.17	1.12	1.24	1.16	1.55	変化少	変化少	1.10	1.24	0.81
銹子	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
沖縄	0.82	0.67	0.80	0.79	0.84	0.62	0.81	0.80	0.61	0.75	1.33
宮古島	0.69	0.56	0.76	0.66	0.70	0.62	0.56	0.60	0.56	0.63	1.59
アヱ	0.51	未評価	0.64	試料なし	試料なし	0.49	変化少	変化少	0.46	0.53	1.89

よく地域差を表しているデータでは同じ試料間の異なる物性値、また、異なる試料間の同じ物性値で比率がほぼ同じになるものが多かった。

次にPE標準試料を各地に1か月毎に暴露し、生成したカルボニル基の量を積算した値で比較したのが表2である。PE標準試料を屋外に暴露すると、分子が切断され酸素との酸化反応によってカルボニル基が生成する。したがって、この反応と同じ機構で変化するもの、または、相関があるものは同じような地域差が得られると考えられる。

また、材料によっては表面に生じたクラックのノッチ効果により、破断伸びなどでこれらの比率より大きな地域差が得られるものがある。したがって、表1～2の地域差は暴露によって生じる化学反応の順位ともいうべきもので、それによって生じる副次的な効果は含んでいない。

表2 PE標準試料のカルボニル量による地域差

暴露 場所	期間	1年				
		92.3~ 93.2	93.3~ 94.2	94.3~ 95.2	平均	比率
札幌		8.001	8.222	9.781	8.668	1.23
銹子		9.903	9.983	12.068	10.651	1.00
沖縄		14.144	15.395	15.414	14.984	0.71
宮古島		14.390	16.117	16.334	15.614	0.68
アヱ		—	16.379	17.245	16.812	0.63

3. 2 環境因子の観測

前回の発表会では銹子と宮古島での試料の表面温度、紫外線量の比較等について報告した。今回は前回でも一部ふれたが、日本と米国の紫外線量を比較するために紫外線計の比較を行った結果について報告する。

紫外線量を比較する場合は暴露期間中の積算値を比較するほうが実用的である。ここでは1か月毎の積算紫外線量の相関をとった場合と、暴露期間中の積算値の比率をとったものによって両者の比較をした。⁶⁾

図1に両者の1か月毎の紫外線量の相関関係を示す。ほぼ直線関係があり原点を通るような回帰式を求め

ると(1)式の関係が得られた。

表3に暴露開始時期別にみた積算値による比率を示す。暴露開始時期が異なっても、また、暴露期間が異なってもほぼ同じ比率であり、また(1)式の係数ともほぼ同じであった。したがって、約1.3という係数から毎月の紫外線量を換算しても実用上問題ないと思われる。

次にアメリカの暴露場で暴露試験を行った結果を日本での暴露試験結果と比較したいという場合がある。この場合照射された紫外線量を比較することがまず行われるが、紫外線計が同一でない場合は直接の比較は困難である。しかし、今回の検討によって得られた係数をあてはめれば異なる紫外線計での紫外線量も大凡の計算はできる。ただし、今回得られた係数は南面30度での場合であり、水平面などでは若干異なると思われる。

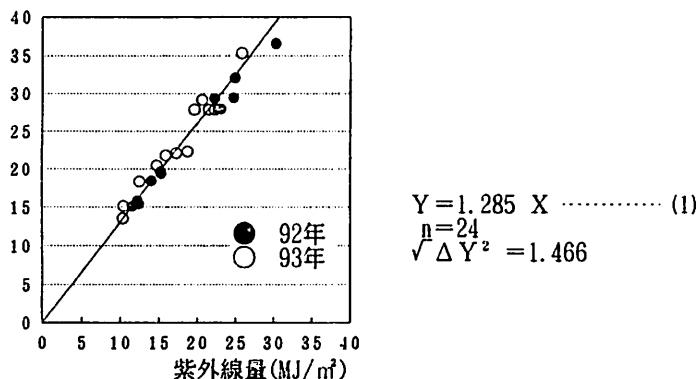


図1 月積算値による日米紫外線計の関係

表3 積算値による比率(平成4年開始)

1月開始 24か月	4月開始 24か月	7月開始 18か月	10月開始 15か月
1.29	1.32	1.30	1.33

備考) 比率=PH11UT/TUVR

表4 マイアミの紫外線量⁷⁾

年月	実測値 TUVR 26度	PH11UT に換算
H5.3	28	暴露後
4	57	3か月
5	89	115.7
6	114	暴露後
7	141	6か月
8	166	215.8
9	191	
10	209	
11	232	
12	253	暴露後
H6.1	275	12か月
2	296	384.8

表5 アリゾナの紫外線量⁷⁾

月	実測値 TUVR 34度	PH11UT に換算
1	20.1	暴露後
2	39.9	3か月
3	64.6	84.0
4	97.9	暴露後
5	136.5	6か月
6	173.3	225.3
7	208.4	
8	240.9	
9	270.2	
10	296.0	暴露後
11	315.2	12か月
12	333.5	433.6

備考) 1987年から1991年の平均

表4～5にマイアミとアリゾナの紫外線量を示す。これはエプレー社製の計器での値である。これに1.3を乗じてスガ試験機製の計器に換算した値を同時に示した。

また、当財団の宮古島試験場の紫外線量をマイアミと比較する場合、宮古島ではエプレー社製の計器で測定していないため銚子を基準として比較した。

すなわち、銚子と宮古島の平成4年1月から30か月の紫外線量（スガ試験機製）の積算値の比率は約1.2であった。また、銚子とマイアミの紫外線量（エプレー社製）の比率は18か月で1.4であった。したがって、宮古島とマイアミの比率は $1.4/1.2=1.2$ となる。

同様に銚子とアリゾナの1年間の平均値での比率は約1.5である。したがって宮古島とアリゾナの比率は $1.5/1.2=1.3$ となる。表6に各地の紫外線量の比較を示す。

この値と表1の銚子との促進倍率をみると、各地の劣化速度の比は単純に紫外線量と比例している訳ではないことがわかる。

表6 各地の紫外線量の比較

銚子	宮古島	マイアミ	アリゾナ
1.0	1.2	1.4	1.5
0.8	1.0	1.2	1.3

3. 3 劣化予測手法の開発

促進暴露試験から屋外での変化を予測したい、または、屋外の何年分かの変化を促進試験で再現したいというときまず第一には屋外と同じ紫外線量を照射することが考えられる。屋外暴露や促進暴露の場合は紫外線と温度との相乗作用が大きな劣化要因であるが、屋外における紫外線量の季節変化は気温の季節変化と同位相であるため、屋外の紫外線量も温度の影響を含んだ値と考えてよく、屋外の紫外線量だけでも紫外線と温度の相乗作用をある程度表している。しかし、前述したように紫外線量による地域差は多くの高分子材料の実測値による地域差より小さく、紫外線量だけでは温度との相乗作用を十分表せない場合が多い。また、促進暴露の場合は試料温度が屋外より高いため促進暴露の結果と屋外暴露の結果を紫外線量を基準にしてみると促進暴露の変化のほうが大きいことが多い。材料の設計をする場合は実際の変化より大きめに考えたほうが安全であるので、屋外の紫外線量を基準に照射時間を決めることは無難ではあるが、予測する方法としては不十分であり、コストや時間の面からは大きな損失である。また、屋外と同じ紫外線量を照射したとしても必ずしも屋外と同じ変化が表れるとは限らない。

こういったことから当分科会では紫外線と温度の相乗作用を表すことのできる予測手法の開発を大きな目標としており、標準試料を用いた予測手法の開発、小池・田中モデルの応用を行っている。

3. 3. 1 PE標準試料を用いた劣化予測手法（カルボニル法）の開発

前回の成果発表会でポリエチレン標準試験片の1か月毎の暴露によって生成したカルボニル量と各試料の物性値との関係を求めると暴露場所が異なってもほとんど同じ曲線で表すことができることを報告した。今回は促進暴露試験の結果も含めどういった材料のどういった物性値にこの方法が適用できるか分類した。

カルボニル法とはJIS K 7200に規定されているPE標準試験片を促進暴露試験において100時間程度の暴露を繰り返し、標準試験片に生じたカルボニル基の合計量を促進暴露試験の条件の指標とし、さらに、標準試験片を屋外において1か月毎の暴露を繰り返し、同様に標準試験片に生じたカルボニル基の合計量をその暴露場所の条件の指標として、促進暴露、屋外暴露両者の関係をPE標準試験片に生じるカルボニル基の量を共通の尺度として求めるものである。図2～3にカルボニル法の概念を示す。

表7に各種の試料にカルボニル法を適用し分類した例を示す。¹⁾ これをみると引張特性や曲げ特性などの機械的物性や分子量の変化などには概ねよく適用でき、促進暴露試験から屋外での変化を予測することが可能である。また、光沢度や黄変度など表面の物性では屋外暴露と促進暴露では異なるものが多いことが分かった。ポリエチレン標準試験片は暴露による酸化反応によってカルボニル基が生成し主鎖の切断がおこるが、この反応と同じ機構のもの、もしくは相関があるものはポリエチレン標準試験片のカルボニル基生成量で

表7 カルボニル法の適用例

- ◎ …… 屋外と促進とも適用可能（共通の曲線）⇒促進試験（水無しキセノン）から屋外の予測が可能。屋外暴露により他の地域での予測も可能。
- …… 同 上⇒バラツキが大きいが促進試験から屋外の予測がおおよそ可能。
- △ …… 屋外のみ適用可能（屋外と促進試験では異なる曲線）⇒屋外暴露により他の地域での予測が可能
- × …… バラツキが大きく不可。

項目 試料	引張破断 伸び	曲げ強さ	衝撃強さ	分子量	黄変度	光沢	可塑剤の 散逸
PP	○	◎	/	/	△	◎	/
LDPE	◎	◎	/	/	×	△ 銹子、札幌 変化少ない	/
HDPE	○	◎	/	/	×	△ 銹子、札幌 変化少ない	/
PVC 硬質 シート	○	△ 促進の時間 が少ない	◎	変化耐く いため評価 せず	×	◎	/
PVC 軟質 シート	○	/	/	◎	△	×	◎ (DOP)
PVC 硬質 フィルム	△	/	/	△ 促進の 変化 少ない	△	/	/
PVC 軟質 フィルム	変化耐く いため評価 せず	/	/	変化耐く いため評価 せず	変化耐く いため評価 せず	変化耐く いため評価 せず	◎ (DOA) DOP の 変化 少ない
PMMA 3mm	変化耐く いため評価 せず	変化耐く いため評価 せず	変化耐く いため評価 せず	◎	△ 札幌717ミ の変化 少ない	△ 札幌717ミ の変化 少ない	/
PMMA 2mm	変化耐く いため評価 せず	変化耐く いため評価 せず	変化耐く いため評価 せず	◎	△ 札幌717ミ の変化 少ない	△ 札幌717ミ の変化 少ない	/
PC	◎	/	/	△ 促進の 変化 少ない	△	× 表面が 荒れる までは 可	/
PA	△	/	× 屋外 717ミ 大 促進 変化 小	△	△	△	/
ABS	◎	変化耐く いため評価 せず	△ 促進の 変化 少ない	/	○	× 屋外 717ミ 大 促進 変化 小	/

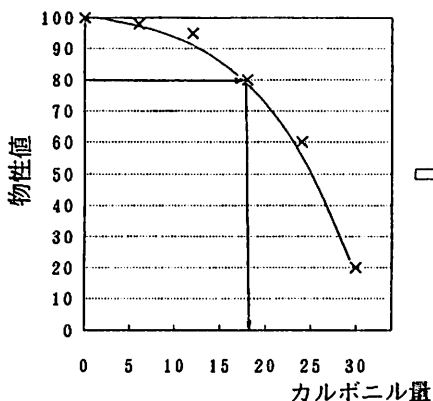


図2 促進暴露試験での物性変化とカルボニル量との関係の例

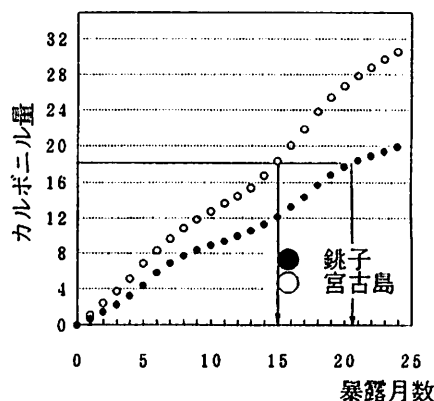


図3 屋外暴露でのカルボニルの積算値(実測値)

説明できるのではないかと推定する。また、光沢度などの表面物性の場合には屋外暴露と促進暴露では異なった傾向をとるものが多く、屋外暴露のほうが少ないカルボニル量で変化していることから屋外暴露では促進暴露試験にはない要素(水分)の影響があると思われる。また、光沢度や黄変度などは促進暴露試験と屋外暴露試験では異なる傾向にあるが、屋外暴露試験のみでは各地の変化が同一の曲線で表され、一か所の暴露試験結果から他の地域の変化を予測することが可能である。

また、この方法を応用した結果カルボニル法が適用できるものについては促進暴露試験と屋外の促進倍率が材料や物性値の種類に係わらず同じになり、銚子の1年と等価になるキセノン耐光試験(スプレーなし)の試験時間はおよそ700時間から800時間となった。

3. 3. 2 促進試験における水分の影響

カルボニル法による予測では促進試験と屋外暴露試験では傾向が異なるものがあることが指摘され、それが水分の影響ではないかと推測したが、屋外暴露と促進暴露で傾向が異なる典型的な例として試料Fを取り上げ、促進暴露試験の代表的な水分付加方法であるスプレーサイクル式と明暗サイクル式によって促進暴露を行い、照射のみの試験と比較した。図4に屋外の結果も合わせて示す。

試験条件

- (1)BP63°C、48W/m²、スプレーなし
- (2)BP63°C、48W/m²、2時間中18分噴霧サイクル
- (3)明暗サイクル 照射時 BP63°C、48W/m²、3.8 時間
暗黒時 BP38°C、95% 1時間

各試験の結果をPE標準試験片のカルボニル量で整理するとスプレーサイクルでは屋外暴露とスプレーなしの試験のはほぼ中間になり、明暗サイクルではスプレーなしの試験と大きな差はなかった。

次に各促進試験で試験片にぬれセンサーを貼付してぬれ時間を測定した結果を図5～6に示す。

スプレー方式ではスプレーが終わった後約8分で乾燥し、トータルで26分間濡れている。これを1000時間繰り返した時は全体では500×26=13000分、約217時間濡れていたことになる。

明暗サイクルでは暗黒時に高湿度にすることによって試験片に水分を付加するが、ぬれ時間を計ってみる

と温湿度を調節するための空気調整弁の開閉のたびに濡れと乾きを繰り返しているのが分かる。また、ぬれセンサーがぬれを感知している時に手で試験片に触れても手には感じない程度のぬれであった。

この試験の結果、この試料に関してはスプレーサイクルのほうが屋外暴露に近い結果になったが、依然屋外とは一致しておらず完全に屋外での変化を再現しているとはいえない。

高分子の劣化に関する水分の影響については樹脂の加水分解、水の触媒作用、表面の洗浄等の物理的な作用など色々な形態が考えられるが、各樹脂の劣化に関してどう水分が影響しているのかを明らかにすることによって適切な水分の付加方法が考えられ、より屋外に近い劣化を再現することが可能になるはずである。

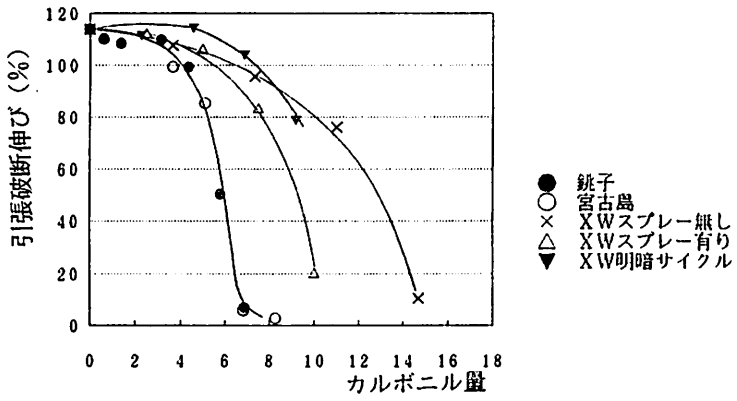


図4 促進暴露試験での水分の影響

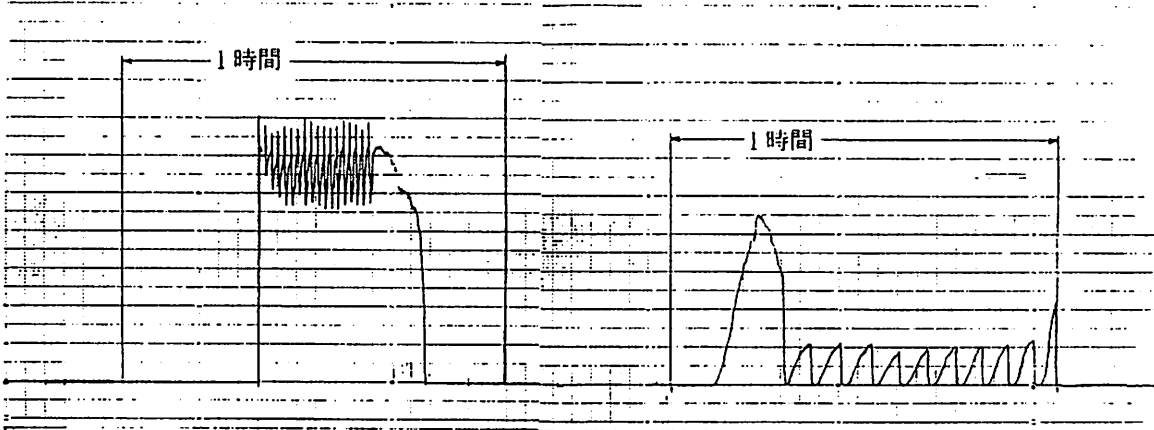


図5 スプレーサイクルでのぬれ時間

図6 明暗サイクルでのぬれ時間

3. 3. 3 小池・田中モデルの応用

この方法は材料の劣化を熱と光の相乗作用と仮定し次のようにモデル化したものである。⁸⁾

反応次数 $n = 1$ のとき

$$\ln \frac{y_0}{y_{1h}} = A \exp\left(-\frac{B_h}{RT}\right) t + D \exp\left(-\frac{B_{1h}}{RT}\right) \cdot (1I)^\alpha \dots\dots (2)$$

ここで、 y_0 = 材料の初期値

y_{1h} = 光と熱による劣化後の特性値

A、 B_h 、D、 B_{1h} 、 α = 材料定数

R = 気体定数

T = 温度

I = 紫外線強度

t = 時間

この方法を適用するために3条件の促進暴露試験の結果を用い、解析ソフトDGM1B⁹⁾によって(1)式の係数D、 B_{1h} 、 α を計算した。

試料Eの促進暴露試験における引張り破断伸びの変化を解析し、(2)式の係数を求めた。図7にこの係数によって計算した引張り破断伸びの計算値と実測値を示す。¹⁰⁾

図8と図9に銚子と宮古島に暴露した試料Eの引張り破断伸びの変化と、上記の解析によって得られた係数を屋外暴露での紫外線量と試料温度に適用して計算した予測値を合わせて示す。

屋外暴露試験の変化よりも予測値のほうが大きく計算され、また、屋外暴露試験においては暴露後ある時期から低下しはじめる現象は再現されていない。

屋外暴露において暴露後ある時期から変化が始まるという現象は促進暴露においても同様であり、そういった試料へのこの解析手法の適用はこのままでは不可能である。したがって、物性値自身を変形して応用可能なものにする試みを行った。

すなわち、促進試験の3条件の結果を初期値を除いて変化している部分のみで回帰分析を行うとY軸との切片の値はほぼ同じ値に収束した。この値を仮の初期値として再びDGM1Bによって解析し、その係数を用いて屋外の変化を計算したものが図10～12である。図8～9よりも実測値に近くなり、季節による劣化速度の違いも再現している。

今回の解析は熱単独の試験を無視し、(2)式の第2項のみの試験から計算したが、それでもまずまずの結果が得られたことは(2)式によるモデル化が妥当なことを示している。

しかし、指数関数的にみえるような変化でも暴露初期に比較的大きな変化を起こしその後変化が緩慢になっていくような形態の場合、大きな変化を推定できず計算値のほうが少ない変化を示した。

したがって、この方法を応用できる範囲として劣化形態が時間に対して緩やかに直線的に変化するものに適していると考えられる。

また、今回の実験からこの方法を応用する場合の問題点を指摘すると、促進試験では槽内温度と照度を数段階に変化させた試験が必要であることから、一度の試験で数段階の試験を同時に行えるような工夫をしないとコストと時間がかかること、促進試験機内での試料の温度を正しく把握する必要があること、また、数段階の試験を別々に行うと季節による気温の変動で試料温度と槽内温度の関係が一定にならず、モデル式の適用が困難である場合が多いこと等が上げられ、この方法を簡便なものにするためには試験装置自身の改良、または照射方法の工夫が必要である。

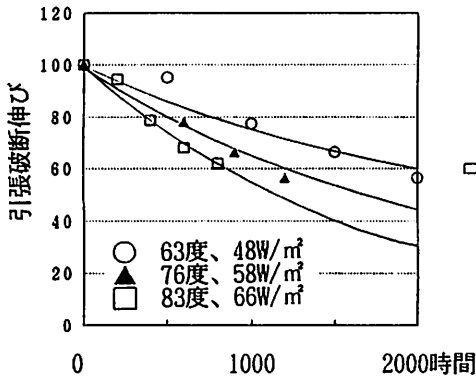


図7 促進暴露による引張破断伸びの変化

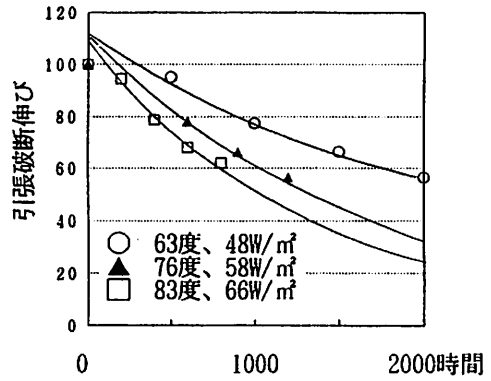


図10 仮の初期値の計算

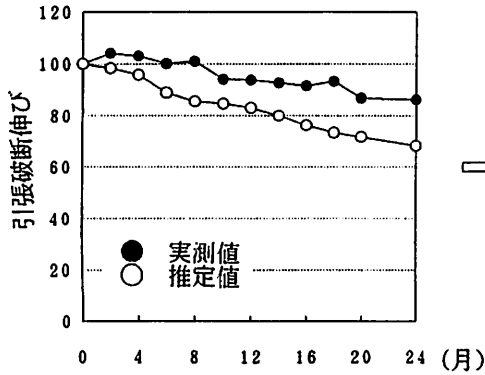


図8 銚子における引張破断伸びの実測値と推定値の関係

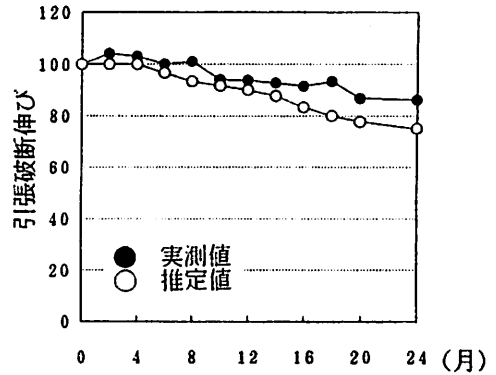


図11 変形後の引張破断伸びの実測値と推定値の関係 (銚子)

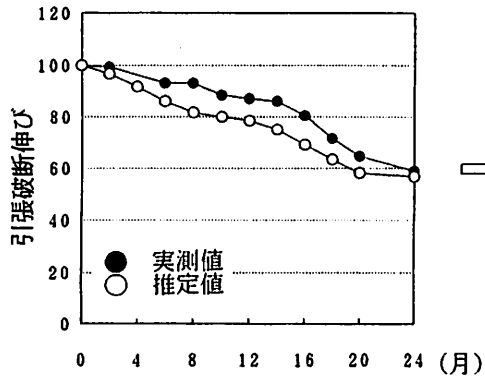


図9 宮古島における引張破断伸びの実測値と推定値の関係

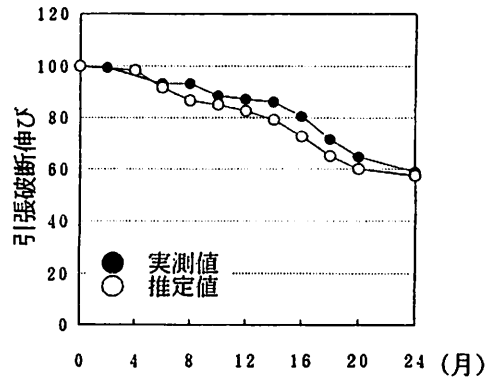


図12 変形後の引張破断伸びの実測値と推定値の関係 (宮古島)

4. まとめ

現在までのデータから地域差の解明や劣化予測手法の開発、また、標準化に必要なデータの収集などを行い、その結果の一部を報告した。今回報告した内容は安定化していない材料についての結果であるが、安定化した試料については10年程度の長期間の変化を調査対象にしているので現時点では言及しなかった。中間結果については報告書⁴⁾を参照されたい。

今回得られた知見から劣化機構の解明と分類、安定化の機構とその分類、さらには各種添加物の挙動の解明などを行うことによって促進試験と屋外暴露の関係を整理する手掛かりを得ることができた。これによって普遍性のある促進試験と屋外の相関関係の構築、また、長期安定化した材料の予測手法の開発、水分が作用する場合の劣化機構の解明及びその予測方法の開発等につなげていきたい。また、今回の結果から標準物質を使用することが劣化予測にとって極めて有効であることを明らかにしたが、今後、標準物質を使用する劣化予測方法の提案及び方法の標準化を計るとともに、新たな標準物質（照合材料）の探索も行う予定である。

5. 参考文献

- 1) 「新発電システムの標準化に関する調査研究成果報告書」 (財)日本ウエザリングテストセンター 平成4年3月
- 2) 「新発電システムの標準化に関する調査研究成果報告書」 (財)日本ウエザリングテストセンター 平成5年3月
- 3) 「新発電システムの標準化に関する調査研究成果報告書」 (財)日本ウエザリングテストセンター 平成6年3月
- 4) 「新発電システムの標準化に関する調査研究成果報告書」 (財)日本ウエザリングテストセンター 平成7年3月
- 5) 高根・渡辺「プラスチック材料の屋外暴露試験における地域差」
ウエザリング技術研究成果発表会テキスト 平成5年11月
- 6) 高根「日米の紫外線計と紫外線量の比較について」
マテリアルライフ学会第6回研究発表会 平成7年6月
- 7) Climatological Data Heraeus DSET Laboratories, Inc.
- 8) 小池・田中「合成高分子防水層の耐候性(その6)」
日本建築学会論文報告集第289号 昭和55年3月
- 9) スガ試験機 紫外線と熱の相乗作用による劣化現象の解析シミュレーションソフトウェア
- 10) 高根・渡辺「高分子材料の耐候性予測手法について」
第2回国際ウエザーラビリティシンポジウム 平成6年9月