

# 高分子材料の東南アジアでの暴露試験

「石油関連設備用材料の苛酷な地域における耐候性調査委員会」報告

(財) 日本規格協会

技術部長 山村 修蔵

(財) 日本油脂リングテストセンター

主任研究員 高根 由充

## 1. はじめに

この調査は平成8年度から9年度にかけて(財)石油産業活性化センターから(財)日本規格協会に委託された「石油関連設備用材料等の苛酷な環境における耐候性に関する調査」によって行われたものである。今回はその調査で行った活動の中から東南アジアでの暴露試験の一部の結果について報告する。

## 2. 目的

石油関連施設に使用される高分子材料等の低緯度等苛酷な気候条件での耐候性を我が国と比較可能な状態で把握するとともに、苛酷な環境地域で応用可能な屋外耐候性予測技術の確立の可能性及びその標準化の可能性について調査研究を行う。

## 3. 試料の選定

石油関連施設に使用されるプラスチック材料としてはFRPなどの複合材料をはじめとしてオイルフェンスとしてのポリエチレン、送油管を保護するための塩化ビニル防食テープ、危険防止のためガラス板の代替としてのポリカーボネート等が使用されている。これらのプラスチック材料の熱帯地域での耐候性が明らかになることは、石油関連産業のみならず、多くの分野にも意義があると考えられる。したがって石油関連施設に使用される材料(以下、石油関連材料という。)として汎用性と暴露可能な最長期間を勘案して以下の材料を試料として選定した。

種類 低密度ポリエチレン(LDPE)  
軟質ポリ塩化ビニル(軟質PVC)  
ポリカーボネート(PC)

大きさ 150×70×2mm

また、高分子材料は耐候性処方仕方によって屋外での挙動に大きな影響があるが、限られた暴露期間内で可能な限りデータを得るため、特に耐候性処理のされていない比較的短期で劣化するグレードと、実際の製品の耐候性を把握するため同じ樹脂で耐候性処理された耐候グレードの2種類を試験に用いた。表1に試験に用いた材料の安定剤等の成分を示す。

さらに、標準試料としてJIS K 7200に規定されているポリエチレンフィルムを加えた。

表1 石油関連材料の仕様

試料	耐候グレード	非耐候グレード
LDPE	耐候剤マスターバッチ添加あり 紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系） 光安定剤（ヒンダードアミン系） 酸化防止剤（ヒンダードフェノール系）	耐候剤マスターバッチ添加なし
PC	紫外線吸収剤（ベンゾトリアゾール系） 熱安定剤（ホスファイト系）	紫外線吸収剤なし 熱安定剤（ホスファイト系）
PVC	可塑剤（DOP主体） 安定剤（BaZn系複合品）	可塑剤（DOP主体） 安定剤（BaZn系複合品）

#### 4. 試験方法

##### 4. 1 屋外暴露試験

##### 4. 1. 1 暴露場所の選定

海外での暴露試験の実施に際しては、かつて他の国際協力研究事業が行われ、暴露試験に関して十分な経験と知識を有しているフィリピン、インドネシア、タイの国立研究機関を選定し実施した。以下に試験実施場所を示す。

日本 : 銚子 (JWTC, Japan Weathering Test Center)  
(北緯35度43分、東経140度45分)

宮古島 (JWTC, Japan Weathering Test Center)  
(北緯24度44分、東経125度20分)

タイ : バンコク (TISTR, Thailand Institute of Science and Technological Research)  
(北緯13度51分、東経100度35分)

フィリピン : マニラ (ITDI, Industrial Technology Development Institute)  
(北緯14度32分、東経121度04分)

インドネシア : バンドン (LIPI, Indonesia Institute of Science)  
(南緯6度54分、東経107度36分)

##### 4. 1. 2 暴露角度

各地の暴露角度を何度にするかは試験結果に大きく影響するため、暴露試験の最も重要な問題の一つである。ISO 877では北緯40度から南緯40度の間で年間で最も多く紫外線を受けることを目的とする場合は水平面からの傾きは5～10度と定められている。しかし、日本国内においては従来からJIS K 7219（プラスチックの屋外暴露試験方法通則）によって30度で行われているのが一般的であり、紫外線や日射量のデータもその角度で測られていること、また、赤道に近い地域では季節によって太陽が天頂よりも北側（南半球では南側）になるため、試験片の方位を一定にしておくと太陽光を効率的に受けられないこと等を考慮し暴露角度は以下のようにした。

表2 各地の暴露角度

暴露場所	暴露角度
銚子	南面30度
宮古島	南面20度
インドネシア	11月から2月まで南面5度、3月から10月まで北面5度
フィリピン	南面5度
タイ	南面5度

4. 1. 3 暴露期間

平成8年12月から平成10年3月の間、以下の期間の暴露試験を行った。

石油関連材料 耐候グレード：6、12、15か月

非耐候グレード：1、2、3、6、9、12、15か月

標準試料（PE標準フィルム）：1か月毎

4. 2 促進暴露試験

試験光源：キセノン

試験条件：照度60W/m<sup>2</sup>、ブラックパネル温度63±3℃、スプレー有り。

(120分中18分間噴霧)

使用装置：ヘラウス1200CPS

実施機関：JWTC

5. 評価項目

評価項目は次のとおりとした。

石油関連材料・・・色差・光沢・引張

標準試料・・・赤外分光分析

6. 環境因子の測定

環境因子の測定項目は気温、湿度、雨量、日射量又は紫外線量とし、暴露試験を行った全期間を通して測定した。但し、フィリピンにおいては暴露場での測定ができなかったため最も近接した気象台のデータを利用した。

7. 測定結果

7. 1 気象因子データ

1997年の気象因子の観測結果を図1～4に示す。

7. 1. 1 気温

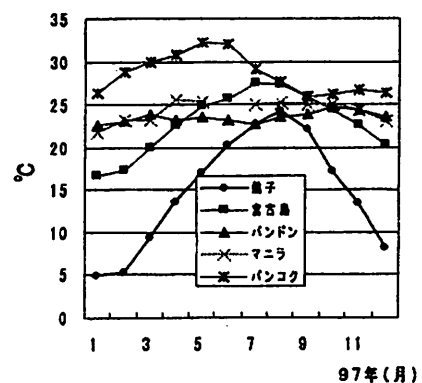


図1 各地の平均気温

各地の1997年の平均気温は銚子(14.8℃) < 宮古島(22.9℃) < バンドン(23.5℃) < マニラ(27.6℃) < バンコク(28.5℃)の順となった。又、毎月の最高気温と最低気温の差をみると、年間の平均で最も差の大きいのはバンドンで最も少ないのは宮古島であった。これはバンドンは標高が700mあること、宮古島は海洋性の気候であることと思われる。較差の順は宮古島(5.2℃) < マニラ(7.2℃) < バンコク(7.6℃) < 銚子(8.4℃) < バンドン(11.2℃)となる。

### 7. 1. 2 湿度

各地の1997年の平均湿度は銚子が最も高く

77%、宮古島が76%、マニラ、バンドンが74%、バンコクが最も低く67%であった。

又、各地の季節変化は銚子と宮古島は気温の変化とほぼ同様であるが、バンドンは12月から5月が比較的高く、6月から11月は低い。マニラは7月から10月が比較的高い。バンコクは年間を通してあまり変動がなかった。

### 7. 1. 3 雨量

各地の1997年の総雨量は銚子1242.5mm、宮古島1630.0mm、マニラ857.0mm(6月を除く)、バンドン1112.7mm、バンコク850.1mmであった。

日本では年間を通して降雨があるのに対して、東南アジアでは明確な雨期と乾期があり、マニラでは11月頃から4月頃が乾期、5月頃から8月頃が雨期、バンコクでは11月頃から2月頃が乾期、夏から秋が雨期であるのに対してバンドンではこれとは逆に12月から5月頃が雨期、6月から11月頃は乾期のようなのである。又、雨の降り方も日本とは異なり、一日の一定時刻に集中的に降り、その後は晴れるようなことを繰り返すため、雨期でも日射量は多い。

### 7. 1. 4 日射量

各地の1997年の総量は銚子4655.28MJ、宮古島5081.28MJ、バンドン6661.05MJ、バンコク5929.28MJであった。(マニラはデータなし)

日本では夏期に多く、冬期に少ないが、バンコクでは気温が高い乾期の4月、5月に日射量が多く、バンドンでは湿度の低い乾期の8月から10月が多かった。

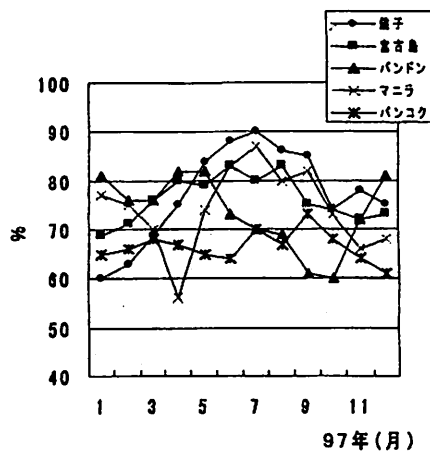


図2 各地の平均湿度

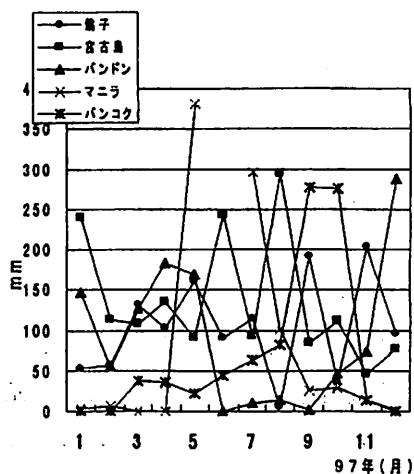


図3 各地の雨量

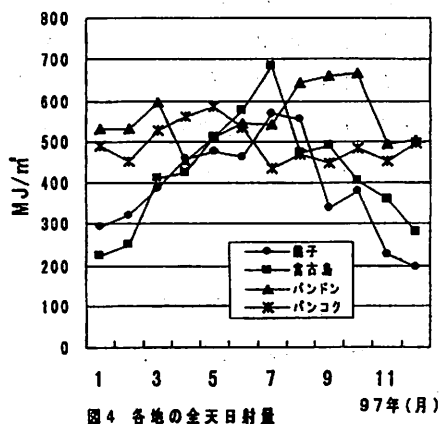


図4 各地の全天日射量

## 7. 2 石油関連材料

### 7. 2. 1 色差

15 か月までの色差の変化を図5～7に示す。

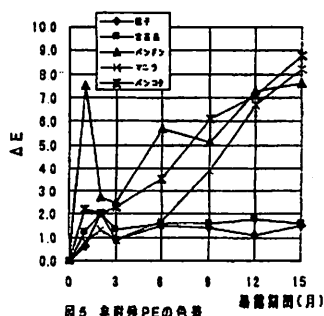


図5 非耐候PEの色差

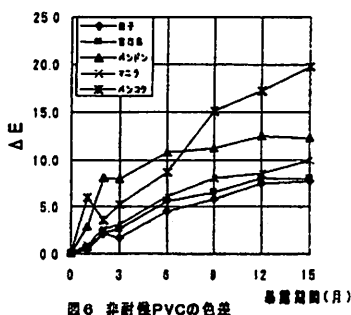


図6 非耐候PVCの色差

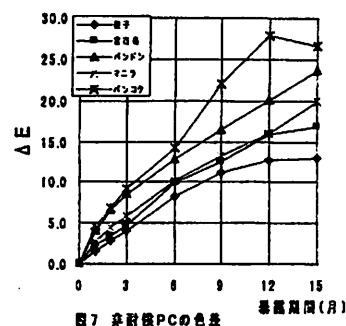


図7 非耐候PCの色差

非耐候PEの色差は日本では大きな変化がなかったが、東南アジア各国ではほぼ直線的に増加した。12か月目での値は非耐候グレードは3か国ともほぼ同じ値 ( $\Delta E = 7$ ) を示した。耐候PEの色差は非耐候PEと大きな差はなかった。

非耐候PVCの色差は時間の経過によってうすい茶色に変色し、銹子、宮古島、フィリピンでは12か月で $\Delta E$ が8となった。タイでは一番大きな変化を示し ( $\Delta E = \text{約} 17$ )、次いでインドネシア ( $\Delta E = \text{約} 13$ ) の順となった。

耐候PVCの色差は日本とフィリピンでは12か月まで直線的に増加し、その程度は非耐候PVCよりも小さい。タイとインドネシアでは12か月で可塑剤の溶出により表面にベタツキが発生し、付着した汚れにより色差は大きくなった。

非耐候PCの色差は各国ともほぼ直線的に黄変度が増加し、その程度は銹子 (12か月で $\Delta E = \text{約} 13$ ) < 宮古島 = フィリピン < インドネシア < タイ ( $\Delta E = \text{約} 25$ ) の順となった。

耐候PCの色差は日本ではほぼ直線的に増加したが、東南アジア各国では6か月以降の増加速度が大きくなった。しかし、その値は非耐候PCより小さい。

### 7. 2. 2 光沢

15 か月までの光沢の変化を図8～10に示す。

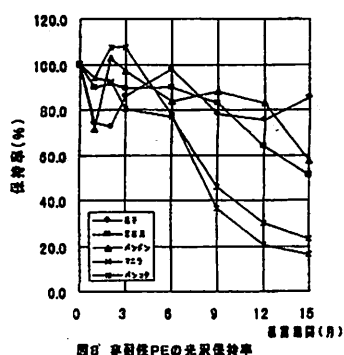


図8 非耐候PEの光沢保持率

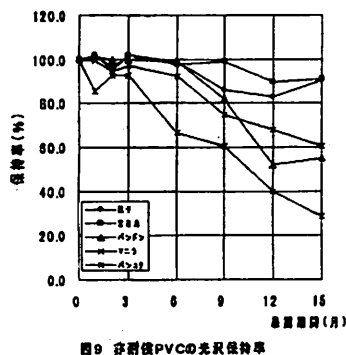


図9 非耐候PVCの光沢保持率

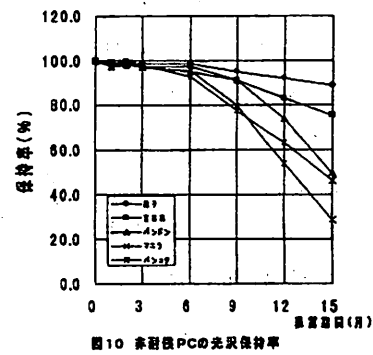


図10 非耐候PCの光沢保持率

非耐候PEの光沢は日本とインドネシアはわずかな減少傾向を示したが、タイとフィリピンでは直線的に大きく低下した（12か月で保持率が20～30%）。

耐候PEの光沢は日本とインドネシアは12か月まで変化がなかったが、フィリピンではわずかな低下傾向、タイでは6か月では変化がなかったが、12か月で大きく低下した（保持率が55%）。

非耐候PVCの光沢は銚子で6か月以降、宮古島では9か月以降わずかに低下する傾向を示した。フィリピンはほぼ直線的に低下した（12か月で保持率が68%）。インドネシアは6か月までは変化がなかったが、9か月以降は大きく低下した（12か月で保持率が52%）。又、タイでは3か月までは大きな低下はなかったが、6か月で大きく低下し、その後も低下傾向にあった（12か月で保持率が40%）。

耐候PVCの光沢は日本とフィリピンではわずかな低下傾向であり、非耐候PVCとの差もあまりない。インドネシアとタイでは6か月までは変化がなかったが、12か月で可塑剤の溶出によるベトツキから、表面にゴミが付着し大きく光沢度が低下した。

非耐候PCの光沢は各国とも6か月以降に変化する傾向を示し、その程度は銚子（12か月の保持率で92%）＜宮古島＜インドネシア＜タイ＜フィリピン（12か月の保持率で54%）となった。

耐候PCの光沢も非耐候PCとほぼ同じ傾向を示した。

### 7. 2. 3 引張特性

15か月までの引張特性の変化を図11～14に示す。

非耐候PEの降伏強さは日本とインドネシアでは12か月まで初期値よりやや増加する傾向を示した。フィリピンでは12か月で低下、タイでは9か月以降は降伏点前で破断するようになった。

破断強さはほぼ直線的に低下し、タイの変化が大きく（12か月の保持率が45%）、インドネシアは比較的变化が少ない。

破断伸びは3か月まではやや増加したが、以降は大きく低下した。6か月までの変化で

は銚子＜宮古島＝インドネシア＜タイ＝フィリピンとなる。

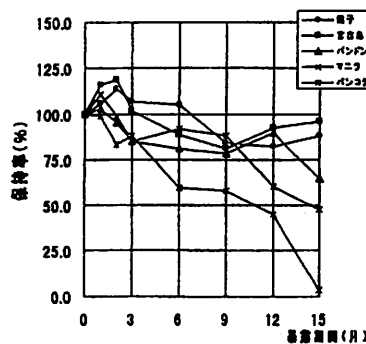


図11 非耐候PEの引張り破断強さ

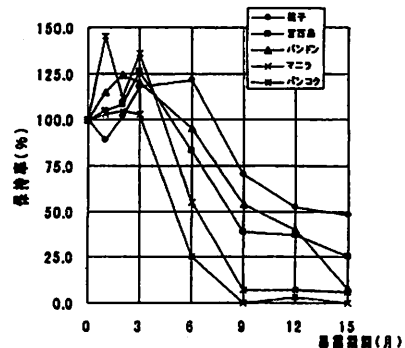


図12 非耐候PEの引張り破断伸び

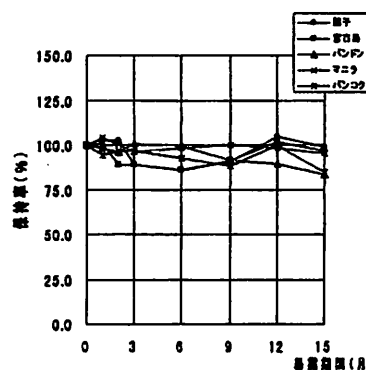


図13 非耐候PVCの引張り破断強さ

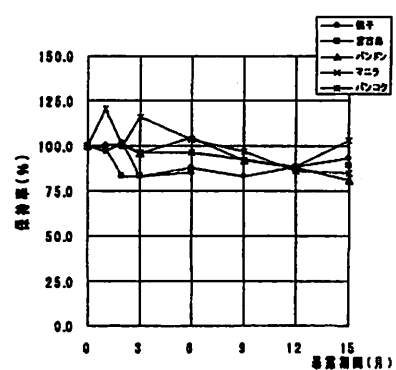


図14 非耐候PVCの引張り破断伸び

耐候PEの降伏強さ、破断強さ及び破断伸びは12か月でも大きな変化はない。

非耐候PVCの一定歪み時応力は暴露後やや増加した。破断強さは12か月でもほぼ初期値と同程度である。破断伸びは12か月でわずかに低下した程度であった。

耐候PVCの引張特性も非耐候PVCとほぼ同様である。

### 7.3 標準試料のカルボニルインデックス

1997年のPE標準フィルムのカルボニルインデックスの変化を図15に示す。

日本では宮古島、銚子とも冬期に低く、夏期に高くなる傾向がある。インドネシアは年間を通しての変動が少なく、日本の夏期よりやや少ない程度である。タイとフィリピンは4月、5月の値が大きい。又、カルボニルインデックスが最も少ない季節でも日本の夏期と同じ程度を示す。

積算した場合は日本では夏期と冬期の変化速度の差が見られるが、インドネシアはほぼ直線的、タイとフィリピンでは変化速度が大きい季節は気温の高い時期に対応している。

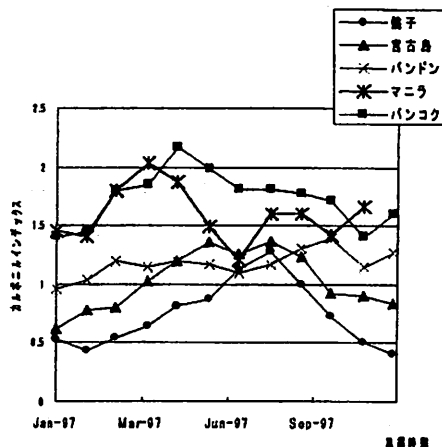


図15 PEフィルムのカルボニルインデックス

## 8. 考察

### 8.1 石油関連材料

PEの屋外暴露による劣化の形態は紫外線によって開始される光酸化反応であり、これによって架橋や主鎖の切断が起こるとされている<sup>1)</sup>。今回の暴露試験によって光沢度は日本とインドネシアでは大きな変化がなかったが、フィリピンとタイでは大きく低下し、引張り破断伸びは各地で低下した。

光沢度の変化は表面に目視可能なクラックが発生する時期に大きく低下し、それ以前にも徐々に低下していることから、表面には肉眼では確認できないほどのマイクロクラックが発生し、それが徐々に成長しているものと思われる。

このクラックの発生は表面層の分子量の低下による表面と内部の構造変化による内部応力によるといわれている<sup>1)</sup>、又、その中に汚れが侵入したことも光沢度の低下や色差の変化の一因である。

引張特性の変化は降伏応力が一度上昇した後減少に転じ、次第に降伏点以前に破断するような変化を辿る。このことは酸化による架橋反応から主鎖の切断が優先するようになるためと考えられる。又、引張特性の変化と光沢度の変化にはほぼ同様な変化傾向がある。

次に日本と東南アジアの劣化速度を比較するため、各地で変化が比較的大きく表れた非耐候グレードの引張破断伸びを用いて、保持率が50%に低下する時期をおおよそ推定した。その結果、銚子12か月、宮古島8か月、バンドン9か月、マニラ・バンコク6か月程度となり、銚子の値を各地の値で除した比率にすると銚子1 < バンドン1.3 < 宮古島 < 1.5 < マニラ・バンコク2.0となる。

PVCの屋外暴露による劣化の形態は紫外線によって主鎖の切断による分子量の低下と

架橋反応及び脱塩酸反応によるポリエーテル構造の生成により着色する<sup>3)</sup>と言われており、今回の暴露によっても茶色に着色する傾向が認められた。又、引張特性の変化は一定歪み時の引張応力が徐々に上昇し、破断伸びは低下していないことから架橋反応が優先し、分子量の低下はまだ起こっていないと考えられる。

光沢度の変化は非耐候グレードでは東南アジアでの変化が大きく、又、インドネシアとタイでは耐候グレードの試料表面に可塑剤の溶出によると考えられるベタツキが発生し、光沢度が大きく低下した。非耐候グレードの光沢の低下は表面に付着した洗い流せないカビの影響の可能性もある。PVCの屋外での劣化要因に大気汚染の影響もあると言われており<sup>3)</sup>、東南アジアでの表面変化は大気状況を反映している可能性もある。又、耐候グレードのほうが変化が大きいことは東南アジア地域においての安定化処方に日本国内と異なる対処が必要であることを示している。

次に日本と東南アジアの劣化速度を比較するため、非耐候グレード試料が茶色に変色する時期を比較した。色差値そのものは機差が考えられるので $a * b$ 座標上で $b$ がマイナス側からプラス側に変化する(青みから黄みの方向)時期を推定すると銚子と宮古島は4か月位、東南アジア諸国では約2か月となる。

PCの屋外暴露による劣化の形態は光異性化反応による着色、主鎖切断による分子量の低下などが起こるといわれているが<sup>4)</sup>、今回の暴露では黄変度の増加、東南アジア諸国での光沢度の低下が起こった。又、黄変度の変化は非耐候グレードが大きい、光沢度の変化はどちらのグレードでも同じような値を示した。

PE、PVC同様、日本との劣化速度を比較するため光沢度保持率が90%になる時期を比較すると、銚子12か月、宮古島・バンドン9か月、マニラ・バンコク7か月位となり、銚子を1とすると宮古島・バンドン1.3、マニラ・バンコク1.7となる。

## 8.2 促進暴露と屋外暴露の対応

目視によって促進暴露での変化に屋外では見られない異常な結果は見られなかったのので、屋外暴露に比較した促進倍率を検討した。

非耐候PEの破断伸びが保持率で50%になる時点での比較を行った結果は、促進暴露1000時間で約50%になることから、1000時間が銚子の12か月となる。同様に宮古島の8か月が1000時間、バンドン9か月が1000時間、マニラ・バンコク6か月が1000時間となる。

又、PVCの $b$ 値がプラスになる時間はおよそ300時間、屋外では日本で4か月、東南アジアで2か月であり、銚子を1年に換算するとキセノン暴露では900時間となる。又、東南アジア1年に換算すると1800時間となる。

さらにPCの光沢度でみると保持率が90%に低下する時間は約200時間であり、同じ値になるには銚子で12か月、宮古島・バンドン9か月、マニラ・バンコク7か月位必要であり、PEやPVCと比較してかなりの促進性がみられる。PCは300nm付近の紫外線が照射されると大きく変化することがいわれていることから、今回行ったキセノン試験にも300nm以下の光が含まれており、その影響と考えられる。



### 8.3 PE標準試料のカルボニルインデックスとの相関

図16～17に非耐候PEの光沢度及び引張り破断伸びとの相関を示す。図の中にはキセノン促進暴露試験の結果も合わせて示した。各測定値にバラツキはあるがほぼ同一の曲線上に乗っていることが分かる。

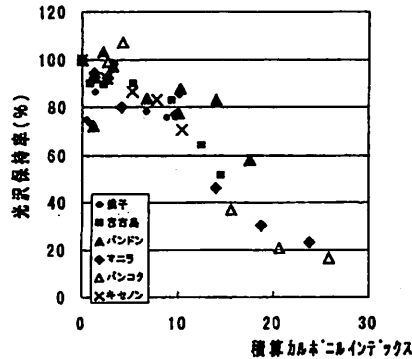


図16 非耐候PEの光沢とカルボニルインデックスの関係

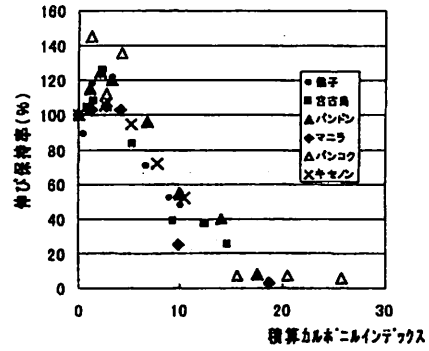


図17 非耐候PEの破断伸びとカルボニルインデックスの関係

PEの各物性

値の変化は光酸化反応による分子量の低下やクラックの発生に起因しており、PE標準試料のカルボニルインデックスとよい相関があるのは当然である。

図18～19に非耐候PVCとPCの色差との相関を示す。PVCのインドネシアのデータがやや高めを示すが、他はキセノンを含めよい一致を示す。

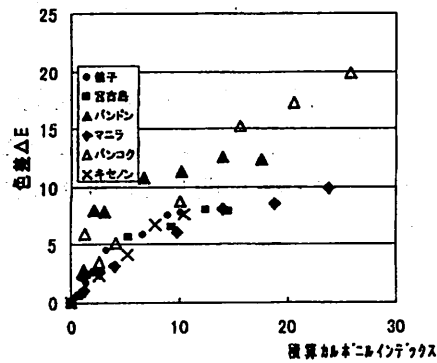


図18 非耐候PVCの色差とカルボニルインデックスの関係

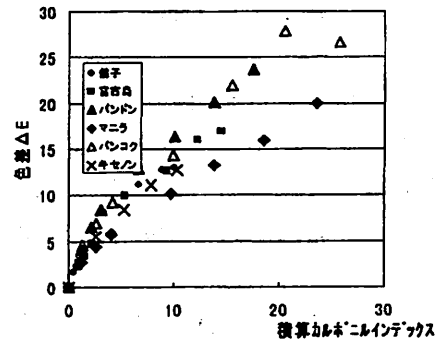


図19 非耐候PCの色差とカルボニルインデックスの関係

これらの結果からカルボニルインデックスを用いると東南アジアを含めた幅広い地域で屋外暴露の結果と促進暴露の結果を同一の尺度で整理することが可能である一つの証左を得た。

9 まとめ

### 9 まとめ

石油関連設備用材料と耐候性評価用標準材料について屋外暴露試験と促進暴露試験を行った。暴露期間が材料の一般的な耐候性を求めるには短すぎるが、苛酷な地域での耐候性を日本と比較すること及び標準物質を用いた耐候性予測技術の苛酷な地域での応用という観点から今回の試験をまとめると以下ようになる。

#### (1) 石油関連設備用材料の耐候性に関して東南アジア諸国と日本との比較

PE-Aの破断伸びの保持率が50%になる期間  
 キセノン暴露1000時間＝銚子12か月  
 ＝宮古島8か月

=バンドン9か月

=マニラ・バンコク6か月

銹子を基準とする比率

銹子1 < バンドン1.3 < 宮古島1.5 < マニラ・バンコク2.0

PVC-Aの色度座標上でb\*の値がマイナスからプラスに変化する期間

キセノン暴露 300時間=銹子・宮古島4か月

=バンドン・マニラ・バンコク2か月

銹子を基準とする比率

銹子1・宮古島1 < マニラ・バンコク・バンドン2.0

PC-Aの光沢保持率が90%になる時期

キセノン暴露 200時間=銹子12か月

=宮古島・バンドン9か月

=マニラ・バンコク7か月

銹子を基準とする比率

銹子1 < 宮古島・バンドン1.3 < マニラ・バンコク1.7

## (2) 標準試料を用いた耐候性予測技術の苛酷な地域での応用の可能性

カルボニルインデックスをパラメータとすると屋外暴露の結果と促進暴露の結果が一つの曲線で表されるものは次のとおりであり、これらに関しては促進暴露試験の結果から東南アジア諸国での変化の予測が可能である。

PE-A 光沢・破断伸び

PVC-A 光沢・色差

PC-A 色差

カルボニルインデックスをパラメータとすると屋外暴露の結果と促進暴露の結果が二つの曲線で表されるものは次のとおりであり、これに関しては日本における屋外暴露試験の結果から東南アジアでの屋外暴露試験の結果を予測することが可能である。

PC-A 光沢

## (3) 標準試料による苛酷度指標

PE標準試料のカルボニルインデックスの値が多く、材料の物性値に相関があり、又、気温と日射量の相乗作用によりカルボニル基が生成すると考えられることからカルボニルインデックスの値は暴露した場所の環境条件を定量的に表す指標になるということが出来る。

カルボニルインデックスの値を積算した値で各地の暴露条件を比較すると、銹子の12か月に相当する期間は宮古島9か月、バンドン8か月、マニラ・バンコク5.5か月となり、比率に直すと、

銹子1 < 宮古島1.3 < バンドン1.5 < マニラ・バンコク2.2

となり、上記の結果とほぼ一致する。

最後に、この石油関連設備用材料等の耐候性調査に関し、大石不二夫氏（神奈川大学教授）、渡辺 寧氏（物質工学工業技術研究所 国際研究協力室長）をはじめ大学、団体及び企業の関係の方々に積極的なご協力をいただき深く感謝する。

#### 参考文献

- 1) 西村ら、工技院研究報告NO, 2 1981
- 2) 窪田ら、工技院研究報告NO, 2 1981
- 3) 御山稔人、吉田博次：軟質ポリ塩化ビニルの耐候性における地域差 マテリアルライフ VOL.9,NO,3
- 4) 大沢善次郎：「高分子の劣化と安定化」、武蔵野クリエイト（1992）