

## 1. はじめに

プラスチックの耐候性を評価するには、大きく分けて以下の2種類の試験方法がある。屋外暴露試験：自然環境状態での耐候性試験。実際に材料が晒される環境に近い状態に置かれるため、材料の劣化が現実に即している。しかし、試験に非常に時間がかかる、データの再現性が低い（特に短期間の暴露試験で顕著）、暴露場所により結果が異なるなどが特徴となる。実験室光源暴露試験：自然環境に近似し、かつ促進できる状態で耐候性を調べる試験。屋外暴露に比べて短期間で試験が可能な場合もある。同じ試験装置での結果の再現性が比較的よい場合もあるが、光源が異なる場合は比較が困難である。また、屋外暴露と光劣化機構が異なる可能性がある。

プラスチックの耐候性は実用特性として重要な特性であるが、一般的にその材料の耐候性は、この程度であると表示することは難しいのが現状である。また、各種の実験室光源を用い、さらには、放射露光量がより高い試験装置の開発が進み、屋外暴露試験結果との相関性を考察することが重要となってきた。

ISO/TC61(プラスチック)において討議、審議されている内容を中心に、プラスチックの耐候性試験方法の動向を報告する。

## 2. 耐候性試験方法規格

ISO、JIS、ASTM、自動車規格などにおいて耐候性試験方法の規格が制定されている。プラスチックのISO規格は、ISO/TC61(プラスチック)/SC6(耐環境性)において審議され、制定されている。プラスチックの耐候性関係のISO規格はほとんどが、ISOと整合化された規格としてJIS化されている。試験方法毎に分類すると次のようになる。

### (1)屋外暴露試験

ISO 877:1994 Plastics — Methods of exposure to direct weathering, to weathering using glass-filtered daylight, and to intensified weathering by daylight using Fresnel mirrors  
(JIS K 7219 プラスチック—直接屋外暴露、アンダーグラス屋外暴露及び太陽集光促進屋外暴露試験方法)

### (2)実験室光源暴露試験

ISO 4892:1999 Plastics - Methods of exposure to laboratory light sources

(JIS K 7350-1:1995 実験室光源による暴露試験方法)

Part 1: General Guidance (第1部：通則)

Part 2: Xenon-arc sources (第2部：キセノンアーク)

Part 3: Fluorescent UV lamps (第3部：紫外線蛍光ランプ)

Part 4: Open-flame carbon-arc lamps (第4部：オープンフレームカーボンアーク)

### (3)耐候性試験機

JIS B 7751 紫外線カーボンアーク灯式耐光性及び耐候性試験機

JIS B 7753 サンシャインカーボンアーク灯式耐光性及び耐候性試験機

JIS B 7754 キセノンアークランプ式耐光性及び耐候性試験機

### (4)自動車用部品試験規格

アメリカ ・ SAE J1960:2001-11 Accelerated exposure of automotive exterior materials using a controlled irradiance water-cooled xenon arc apparatus

・ SAE J1885:1992-03 Accelerated exposure of automotive interior materials using a controlled irradiance water-cooled xenon arc apparatus

- 日本 ・ JASO M346 自動車用内装部品のキセノンアークランプによる促進耐候性試験方法
- ・ JASO M351 自動車用外装部品のキセノンアークランプによる促進耐候性試験方法

#### (5)高分子系建築材料

- JISA 1415 高分子系建築材料の実験室光源による暴露試験方法
- JISA 1410 プラスチック建築材料の屋外暴露試験方法
- JISA 1411 プラスチック建築材料のウェザリングの評価方法

#### (6)暴露後の特性評価

ISO 4582:1998 Plastics - Determination of changes in colour and variations in properties after exposure to daylight under glass, natural weathering or laboratory light sources

(JIS K 7362: プラスチックーガラスを透過した太陽光、自然暴露又は実験室光源暴露後の色変化及び特性変化の測定方法)

#### (7)放射露光量の測定方法

ISO 9370:1997 Plastics - Instrumental determination of radiant exposure in weathering tests - General guidance and basic test method

(JIS K 7363:1999 プラスチックー耐候性試験における放射露光量の機器測定 - 通則及び基本的測定方法)

### 3. 屋外暴露試験

ISO 877 (JIS K 7219)には、自然気象環境に対する直接暴露 (A 法)、建物または自動車の窓ガラスを通したプラスチックの劣化をシミュレートするため、ガラスで分光分布を修正した間接的な太陽放射によるアンダーグラス暴露 (B 法)、天候劣化を促進するためフレネル鏡を用いて集光した太陽放射による暴露 (C 法) の試験方法が定められている。その他ブラックボックス暴露試験装置を用いた直接屋外暴露試験方法があるが、ISO 規格では制定されてなく、ASTM G7 では制定されている。

屋外暴露場においては太陽放射を測定する装置 (全天日射計、直達日射計、全紫外線放射計、狭帯域紫外線放射計など)、気象観測装置 (気温、試料温度、相対湿度、ぬれ時間、日照時間など) が設置され、継続して計測されていることが必要である。

ISO 877 の C 法に用いるフレネル集光型暴露試験装置の設置に関しては次のような観点から注意が必要である。乾燥した天気の良い年間 3500 時間以上の日照時間があり、年間の日中の平均相対湿度が 30% 以下の場所で使用されるのが最もよい。C 法を使って強めた光を照射するための最低条件は、太陽に垂直な面での直達日射と全天日射との比率が 0.8 であること。また、散乱光 (湿気、雲) が多い地域で、C 法の装置を使用することは、試料の照射位置に紫外光を集中する効率を大きく減少させる。そのような効率の低下は、相関の面で許容できる結果が得られたとしても、促進暴露の度合いを大きく減少させることになる。

ISO/TC61/SC6 においては、今後プラスチックの屋外暴露試験方法を直接屋外暴露試験方法と太陽光集光型の促進暴露試験方法は、別々の規格として制定する方向で議論が進められることになっている。

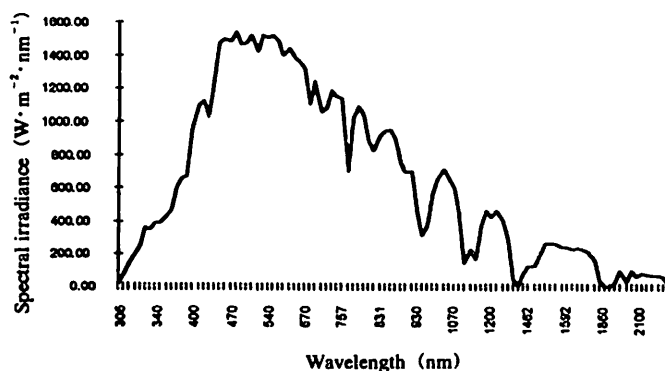
### 4. 実験室光源暴露試験

プラスチックの ISO 規格には実験室光源として、キセノンアーク、紫外線蛍光灯、サンシャインカーボンアークの 3 種類が制定されている。キセノンアーク、サンシャインカーボンアークからの直接放射は、太陽光に存在しない短波長の紫外線を含んでいる。しかし、適切なフィルターの選択により、その短波長の紫外線の多くを取り除くことができる。

ほとんどのプラスチックは、光が照射されたときの反応には分光依存性がある。太陽光の暴露でプラスチックに生じる光化学反応と同じタイプの反応を実験室光源で起こさせるためには、太陽光の分光分布をできるだけ忠実に再現させることが重要であると ISO/TC 61 では考え、太陽光をシミュレートした光源を用いることにより、屋外暴露試験結果とよりよい相関性を導くことができると考えている。

太陽光の照射量は、場所、季節、時間などによって異なるが、太陽光の分光分布に関する CIE の報告を基準にして実験室光源を規格に取り入れている。図 1 は、CIE が報告している値であり、相対的な分光分布を、特にキセノンアークを光源とする試験方法に採用している<sup>1)</sup>。

ISO/TC61/SC6 において各実験室光源の規格、ISO 4892 Part 2-4 規格の見直し作業が進められている。キセノン光源の規格において試験中の温度条件について、現在の規格ではブラックスタンダード温度のみが規定されているが、より信頼性の高い試験を行うためには雰囲気温度も規定する必要があるとの考えが強く出され、表 1 に示すような条件での規格が提案されている<sup>2)</sup>。しかし一方で、雰囲気温度、湿度を設定する必要はないとの考えもある。



Wavelength nm	Irradiance W·m <sup>-2</sup>	Percent of total 300 nm to 2450 nm	Percent of UV 300 nm to 400 nm
290 to 300	0	0	0
300 to 320	4.06	0.4	5.4
320 to 340	12.17	1.1	16.3
340 to 360	16.28	1.5	21.8
360 to 380	19.11	1.8	25.6
380 to 400	22.94	2.1	30.8
300 to 400	74.56	6.8	100.0
400 to 800	604.2	55.4	
800 to 2450	411.6	37.7	
300 to 2450	1090.4	100.0	

図 1 地表上の放射照度の分布  
(CIE No. 85:1989 からの要約データ)

表 1 ISO 4892-2(キセノンアーク)暴露条件の改正案

Method A Artificial weathering						
Cycle Number	Exposure Period	Irradiance		Black standard temperature (°C)	Chamber temperature (°C)	Relative humidity (%)
		Broadband 300-400 nm W/m <sup>2</sup>	Narrowband 340 nm W/(m <sup>2</sup> nm)			
1	102 min dry	60 ± 2	0.51 ± 0.02	65 ± 3	38 ± 3	60 ± 10
	18 min water spray	60 ± 2	0.51 ± 0.02			
2	102 min dry	60 ± 2	0.51 ± 0.02	65 ± 3	Not controlled	Not controlled
	18 min water spray	60 ± 2	0.51 ± 0.02			
3	102 min dry	60 ± 2	0.51 ± 0.02	100 ± 3	65 ± 3	60 ± 10
	18 min water spray	60 ± 2	0.51 ± 0.02			
4	102 min dry	60 ± 2	0.51 ± 0.02	100 ± 3	Not controlled	Not controlled
	18 min water spray	60 ± 2	0.51 ± 0.02			

Method B Daylight behind window glass						
Cycle Number	Exposure Period	Irradiance		Black standard temperature (°C)	Chamber temperature (°C)	Relative humidity (%)
		Broadband 300-400 nm W/m <sup>2</sup>	Narrowband 420 nm W/(m <sup>2</sup> nm)			
5	Continuous dry	50 ± 2	1.1 ± 0.02	65 ± 3	38 ± 3	60 ± 10
6	Continuous dry	50 ± 2	1.1 ± 0.02	65 ± 3	Not controlled	Not controlled
7	Continuous dry	50 ± 2	1.1 ± 0.02	100 ± 3	65 ± 3	60 ± 10
8	Continuous dry	50 ± 2	1.1 ± 0.02	100 ± 3	Not controlled	Not controlled

この規格案には表1にあるように温湿度をコントロールしない試験条件も併記されている。これらについては、2002年11月、カナダ・ケベックで開催されるISO/TC61/SC6において議論されるが、規格が制定されるまでは、相当に時間が掛かりそうな状況である。

現在のISO 4892にはPart 4にサンシャインカーボンアークが採用され、その中に3種類のフィルターが規定されている。図2は、この規格に規定されている各フィルターの透過率であり、それを図示した結果である。これから、Type 1およびType 2のフィルターを使用した条件では、太陽光には含まれていない300 nm以下の波長の光が照射されていることになる。Type 1のフィルターは、日本で多く用いられているフィルターであり、耐候性試験の観点からは、促進性があり、また、多くのデータが蓄積されている試験方法となっている。しかしながら、それらのデータを解析また考察する場合には、充分にこのことを考慮しておかなければならない。

サンシャインカーボンアークの分光分布を規格に明記するべきだとのコメントが出され、表2のような提案がされている<sup>3)</sup>。これらについても、2002年11月、カナダ・ケベックで開催されるISO/TC61/SC6において議論されることになっている。

特定波長におけるガラス製フィルターの分光透過率（使用前）

I 形		II 形		III 形	
波長 nm	透過率 %	波長 nm	透過率 %	波長 nm	透過率 %
255	≤ 1	275	≤ 2	295	≤ 1
302	71~86	320	65~80	320	≥ 40
≥ 360	> 91	400~700	≥ 90	400~700	≥ 90

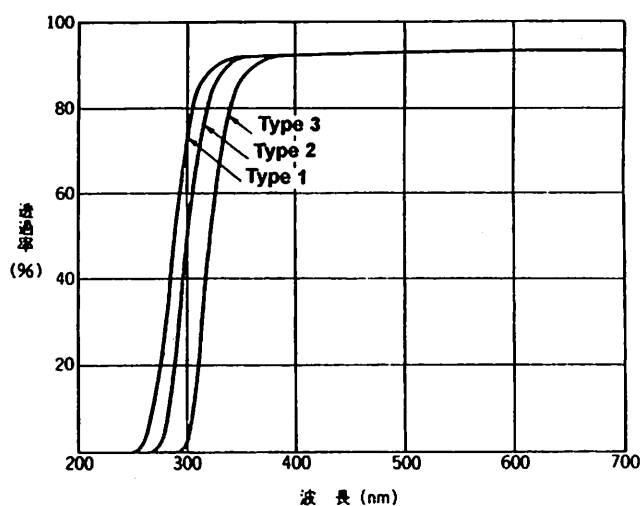


図2 ISO 4892-4(サンシャインカーボンアーク)に規定されているフィルターの特性

表2 ISO 4892-4(サンシャインカーボンアーク)分光分布

Ultraviolet Spectral Power Distribution Specification  
for Open Flame Carbon-Arc with Daylight Filters

Spectral Bandpass Wavelength in nm	Minimum percent	Maximum percent	CIE No.85, Table 4
< 290		5.0	
290 320	2.0	7.1	5.4
321 360	16.5	24.3	38.2
361 400	70.2	79.4	56.4

Typical Ultraviolet Spectral Power Distribution Specification  
for Open Flame Carbon-Arc with Window Glass Filters

Spectral Bandpass Wavelength in nm	Typical percent for open flame carbon-arc with window glass filters	CIE No.85, Table 4 plus window glass	
		Minimum percent	Maximum percent
< 290	0.0		
290 320	0.4		1.2
321 360	18.0	12.6	41.3
361 400	84.0	56.6	87.4

屋外暴露試験と実験室光源を使用した促進試験における相関性を低下させる因子として次のことが ISO 4892-1 に記述されており、十分な注意が必要である。

- (1)実験室光源の分光分布が太陽光の分光分布と大きく異なる
- (2)実際の条件で考えられるより高い放射照度の光が照射される
- (3)暗黒状態なしの状態では実験室光源を照射
- (4)実際の条件より異常に高い試験片温度
- (5)着色材料において温度差が生じるような暴露条件
- (6)実際の条件とは異なる温度サイクル条件
- (7)異常に高いか、低い温度条件
- (8)微生物的因子および汚染物質が存在しない

#### 5. 耐候性試験用リファレンス試験片

材料の耐候性に影響する因子が多くあり、それらが複合して作用するために、耐候性試験の信頼性を向上させるために、リファレンス試験片が必要であると考えられる<sup>4)</sup>。

各種の実験室光源を用いた暴露試験機があり、その波長の分光分布が異なる。また、放射露光量が非常に高い光源が使用される場合が増加してきた。試料の耐候性に大きな影響をおよぼす温度については、暴露中の温度は試験片の色などの表面状態に影響されるため、ブラックパネル温度またはブラックスタンダード温度により表示または制御されている。

リファレンス試験片を使用することにより、試験を行った機関間での比較ができることになる。

SAE J1885 および SAE J1960 においては、人工光源（キセノン）暴露試験中の状態をブルーウールまたは透明ポリスチレン標準試験片を用いてチェックするよう定められており、規定値の範囲からはずれた場合は、原因がわかるまでは試験を再開しないこととしている。暴露期間中のその値を報告するようにしている。

現在、特殊ポリエチレンフィルム（分子鎖中に2重結合を含むPE）をプラスチックの耐候性試験用リファレンス試験片としてISOに提案する準備をしている。

ポリエチレンリファレンス試験片による評価方法は、次の四つの方法を提案している。

(1) 実験室光源暴露環境の定量評価

材料の耐候性に影響する因子が多くあり、それらが複合して作用するために、特殊ポリエチレンリファレンス試験片を用いて総合的な劣化因子を表す試みが行われている。このポリエチレンは、スタンダード法で酸化モリブデン系触媒により重合されたものであるため、分子鎖中に二重結合を含み、その比率は、トランス形ビニレン基 ( $965\text{cm}^{-1}$ ) の吸光度とメチレン鎖 ( $2030\text{cm}^{-1}$ ) の吸光度の比が 1.0~1.3 である高密度ポリエチレンから成形されたフィルム(フィルム厚さ: 0.2mm)である。二重結合を分子鎖中に含むため、光酸化反応が容易で、通常のポリエチレンのような誘導期が存在せず、酸化反応により生成されるカルボニル基( $1715\text{cm}^{-1}$ )の量が照射光量に比例することから(図3)、生成したカルボニルインデックス(CI) ( $\text{CI} = A_{1715\text{cm}^{-1}}/A_{2030\text{cm}^{-1}}$ )をその環境における劣化に影響する指数とするものである。

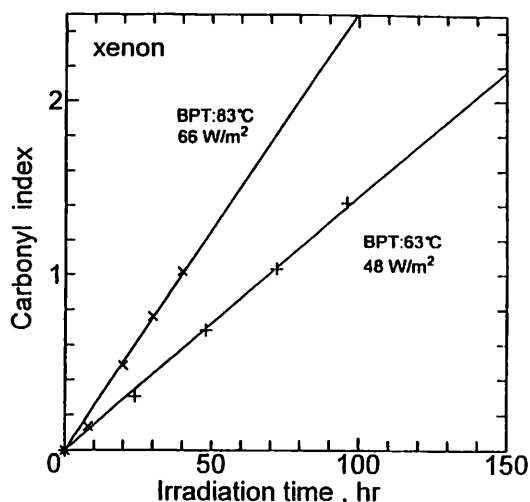


図3 キセノン照射によるカルボニル生成量

(2) 屋外暴露環境の定量評価

特殊ポリエチレンリファレンス試験片の屋外暴露試験を各地において行った。

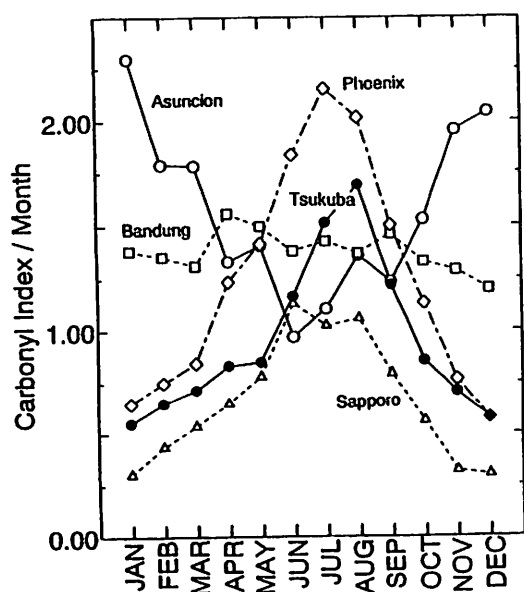


図4 屋外暴露による各地の月毎のカルボニル生成量 (カルボニルインデックス)

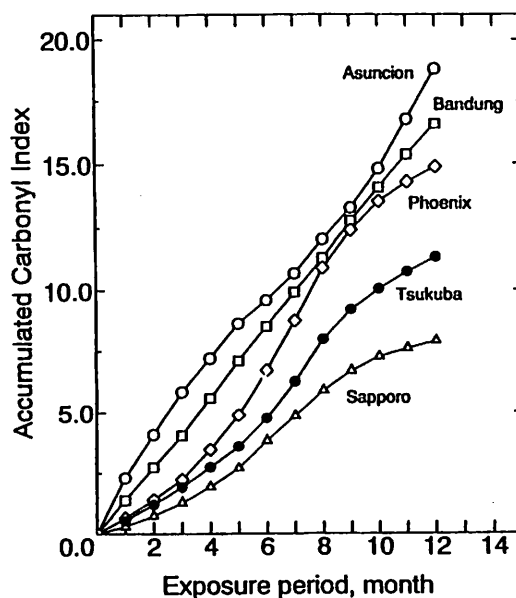


図5 各地の積算カルボニルインデックス

試験片は毎月交換され、その暴露月のカルボニルインデックス(CI)を測定している。各地で屋外暴露されたときの CI の値が図 4 に示されている。この毎月得られた CI を積算した結果を図 5 に示す。つくば、札幌、フェニックスにおいては、日射時間が長く、温度が高い夏の時期には CI の量は多く、冬の時期は少なくなっている。南半球のアスンシオンでは、同じように夏の時期に多い、しかし、その月は、北半球と逆になっている。赤道近くのバンドンにおいては、年間を通しての変化が少ない。バンドンは、標高約 800m のところにあり、気温は日本の夏の時期とほとんど同じであるが、低いほどの場所である。1年間の積算カルボニルインデックスの値が、その場所における材料の劣化に影響する指数と考えることができる。

日本ウェザリングテストセンター銹子暴露場を基準 (1.0) とすると、1年間の指数の比は、つくば: 0.98、札幌: 0.68、沖縄: 1.42、宮古島: 1.45、フェニックス: 1.28、マイアミ: 1.41、バンドン: 1.43、スルボン (インドネシア): 1.91、バンコク: 2.16、チェンマイ (タイ): 1.76、アスンシオン (パラグアイ): 1.64、となっている。

### (3) 屋外暴露試験と実験室光源暴露試験の相関に利用する方法

暴露時間の代わりに特殊ポリエチレンリファレンス試験片の CI を用いて高分子材料の特性値の変化を表示する方法

ポリプロピレンシートを屋外暴露したときの光沢の変化は、暴露場所によってその低下の度合いは非常に異なっている (図 6)。条件が異なるキセノン光源による暴露後の光沢の変化が図 7 に示されている。屋外およびキセノンによる光沢の変化を、暴露期間中の紫外線量で図示すると図 8 となり、照射された紫外線量のみではポリプロピレンの光沢の変化を評価することは困難であることを示している。

実際の暴露月数の代わりに、同時に暴露した特殊ポリエチレンリファレンス試験片のカルボニルインデックスの積算値を用いて、ポリプロピレンの光沢の変化をプロットすると、図 9 に示されるような 1本のマスターカーブで示すことができた。

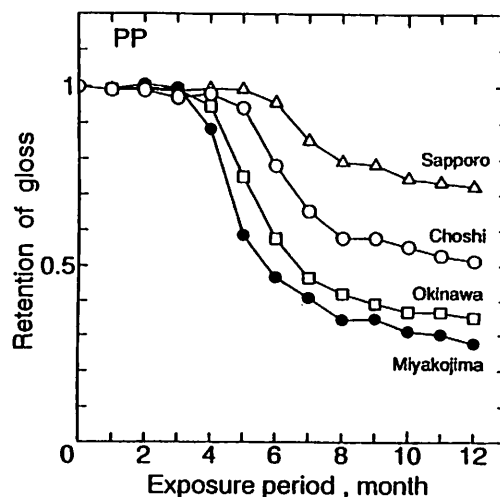


図 6 屋外暴露によるポリプロピレンの光沢の変化

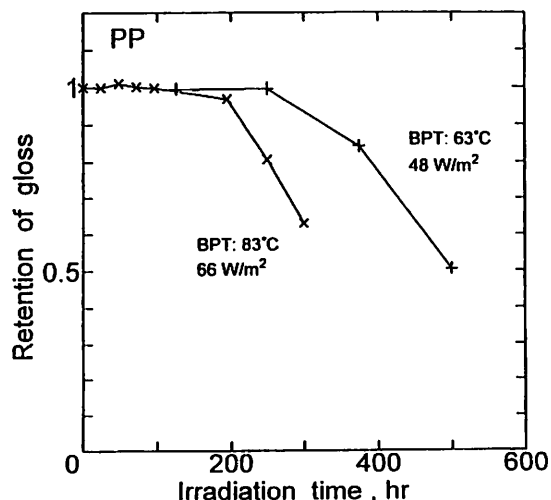


図 7 キセノン照射によるポリプロピレンの光沢の変化

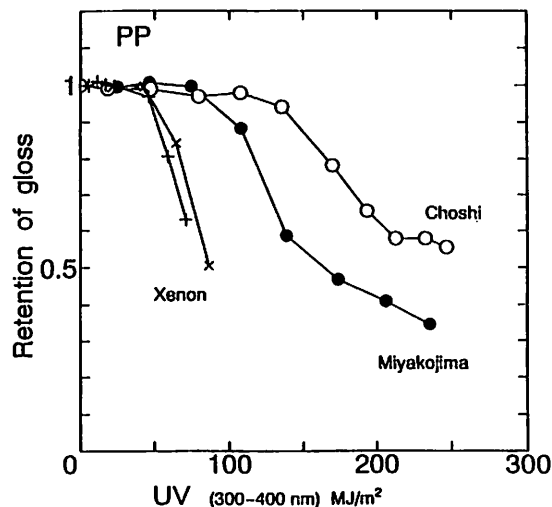


図 8 暴露期間中の紫外線照射量によりポリプロピレンの光沢の変化を評価した結果

図には、キセノン（ブラックパネル温度:63℃および 83℃）で光照射したときの結果も含まれおり、同一のマスターカーブで示されている。このようなマスターカーブが得られた材料では、カルボニルインデックスの測定値がある場所においては、その材料の耐候性を予測できることになる。

#### (4) 実験室光源暴露試験機の管理に利用する方法

100 時間程度の照射を 3 回繰り返し、各々の標準偏差を求める。また、繰り返しの標準偏差を求める。これらから、その装置の管理範囲を定める。

一定期間毎にリファレンス試験片を照射し、得られた特性値を装置の特性値の範囲と比較する。範囲内にはない場合はブラックパネル温度、槽内温度、フィルターの使用時間、ランプの使用時間を点検する。点検調整後、再度リファレンス試験片を照射し、特性値の範囲内にあることを確認する。

#### 6. おわりに

プラスチックの耐候性をより早い方法で求めることが要求されているが、劣化の機構は、屋外環境因子の複合作用、材料側の反応の不均一性など非常に複雑である。しかしながら、信頼性の高い試験方法を確立することにより、より促進性がある試験方法、試験条件を設定することが期待される。

耐候性試験は照射される紫外線の質および量とその時の温度などが複合された結果であり、その条件を現す指標としてリファレンス試験片を用いることにより、耐候性試験の信頼性を向上させる一方法と考えられる。

#### 引用文献

- 1) CIE Publication No. 85:1989, *Technical Report - Solar spectral irradiance*
- 2) Committee Draft of ISO 4892-2, ISO/TC61/SC6/WG2
- 3) Committee Draft of ISO 4892-4, ISO/TC61/SC6/WG2
- 4) 高根由充：マテリアルライフ, 13, [2], 45-52 (2001)

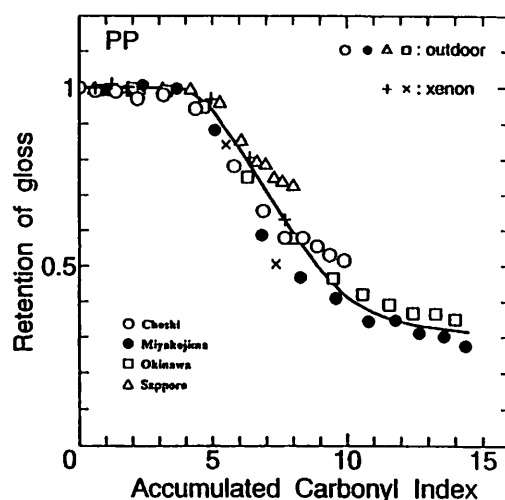


図9 暴露期間中の積算カルボニルインデックス紫外線照射量によりポリプロピレンの光沢の変化を評価した結果