

高分子材料の耐候性試験と劣化予測

金野 克美, 可児 浩, 吉田 昌充, 吉田 光則

The Weathering Test of Polymer Material, and Degradation Prediction

Katsumi KONNO, Hiroshi KANI, Masamitsu YOSHIDA, Mitsunori YOSHIDA

抄 録

高分子材料は屋外環境におかれることにより温度、紫外線等の作用により劣化を起こす。その評価のために耐候性試験が行われる。しかし、試験に時間がかかるため、長期劣化を予測することが必要となってきた。劣化を加速して行う促進暴露試験は、屋外で行われる暴露試験との相関が明確でない。筆者らは暴露した試料を高温下において試験することで劣化予測することが可能であり、その予測曲線を用いて屋外暴露と促進暴露の関係を見いだした。

キーワード：高分子材料，プラスチック，耐候性，屋外暴露，促進暴露，劣化予測

Abstract

Polymer materials cause degradation by the action of temperature, UV, etc. in outdoor. Weathering test is performed for the evaluation. However, since an examination takes a lot of time, it is necessary to predict long-term degradation. The promotion exposure examination which accelerates and performs degradation is not clear in correlation with the outdoor-exposure test. We can carry out degradation prediction by examining the exposed sample under high temperature, and found out the relation between outdoor-exposure and accelerated weathering using the degradation prediction curve.

KEY-WORDS : polymer, plastics, weathering, outdoor-exposure test, accelerated weathering test, degradation prediction

1. はじめに

高分子材料は大気中の酸素・水分・熱・紫外線などの環境要因によって劣化し、製品の耐久性を損ねる原因となっている。

この大気中の耐久性を評価する方法として実際に製品を屋外環境下において行う屋外暴露試験と人工的な環境下において行う促進暴露試験がある。前者は実際に屋外環境に置かれ

るため現実の劣化を評価するには良い方法であるが、時間がかかり過ぎるのが難点である。また、置かれる環境に左右されるため地域差を生じることになる。後者は、それを解消するために早い時間で統一された環境により試験を行うことを目的として行われるが、実際に置かれる環境下での劣化との相関性が明確になっていないのが現状である。

菊池らは耐久性試験の一つである耐候性試験における強度低下の時間依存性は、高温下で行った強度低下の温度依存性と等価であるという報告を行っている。本試験はこの報告を基に、屋外あるいは促進暴露において短時間暴露した試験片を高温下で強度試験を行いそれより得られた値をベースと

事業名：一般試験研究

課題名：高分子材料の劣化予測に関する研究

して長時間の劣化予測を行うことにより、材料の耐久性を評価することにある。また、得られた屋外並びに促進暴露予測曲線より両者の相関を検討し、促進暴露と屋外暴露との関係を明らかにする。なお、当試験では全国公設試において高分子関連技術の研究者の集まりである産業技術連携推進会議物質工学部会高分子分科会の共同研究と連携して行い、得られた全国各地域での屋外暴露状況と北海道での状況を比較し地域性も検討したのであわせて報告する。

2. 暴露試験方法

2.1 暴露試験試料

暴露試験を行った樹脂はポリプロピレン(PP)、ABS、ポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)の4種類とし、PPについてはメーカーの異なる2種類の樹脂を用いた。これらのグレードを表1に示した。試験片はJIS K7162に準拠した1As形として、射出成形により作成し、暴露試験試料とした。

表1 試験した樹脂一覧

樹脂種類	グレード	メーカー
ポリプロピレン(C)	K1008	チッソ (現:日本ホリフロン)
	J-7236	出光石油化学 (現:プライムホリマー)
ABS	クラシックGA-501	日本A&L
ポリエチレン(HDPE)	J-REX KM883A	日本ホリオレフィン (現:日本ホリエレン)
ポリスチレン(GP)	NF-10	出光石油化学 (現:PSゾクハットン)

2.2 促進暴露試験

JIS K7350-4に準拠したオープンフレームカーボンアークランプ(サンシャインカーボンアークランプ)にて実施した。試験条件として、シャワーリングは120分中18分間、ブラックパネル温度 63 ± 3 とした。なお、試験時における槽内温度を測定した結果を図1に示した。急激な温度降下は断続的なシャワー水による冷却のためである。この図より槽内温度は $35 \sim 55$ を繰り返していることが分かった。試験片は300, 600, 1,000, 1,500時間後に取り出し、引張試験を行った。

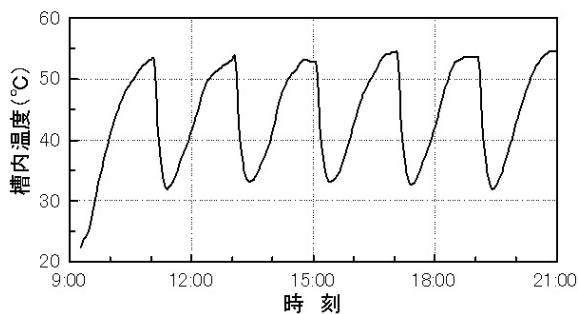


図1 促進暴露試験機の槽内温度

2.3 屋外暴露試験

JIS K7219に準拠して行った。北海道立工業試験場屋上(北緯 $43^{\circ} 4' 51''$ 、東経 $141^{\circ} 20' 15''$)にて実施し、試験片の向きは南向き、水平に対する仰角は 45° とした。試験状況を図2に示した。試験片は3, 6, 12, 24ヶ月後に取り出し、引張試験を行った。



図2 屋外暴露試験

2.4 引張試験

規定した暴露時間後に取り出した試験片はABS, PP, PSでは引張速度 $50\text{mm}/\text{min}$ 、PEでは引張速度 $100\text{mm}/\text{min}$ 、つかみ間隔 115mm にて引張り、最大荷重(降伏荷重)を測定した。暴露後の最大荷重を暴露前の最大荷重で除して暴露による荷重保持率を求め引張強さ保持率とした。また、劣化予測のために必要な試験として暴露前、暴露後の試験片について高温での試験を実施した。各樹脂ごとの試験温度は次のとおりである。

ABS, PE 常温(23), 40 , 70
 PP, PS 常温(23), 50 , 80

2.5 外観観察

必要に応じて、暴露後の試験片の表面を顕微鏡により観察した。

2.6 劣化予測

劣化予測は菊地ら¹⁾の報告を参考にして行った(図3)。

- ・ Aの状態を高温下に置くと軟化することにより強度低下を起こしBとなる。
- ・ Aを暴露すると表面層の劣化により強度に関与しない層が生じ、Cとなる。
- ・ 以上より、暴露により劣化して強度低下を起こす現象は高温により強度低下を起こす現象と等価であると考えられる。(B = C)

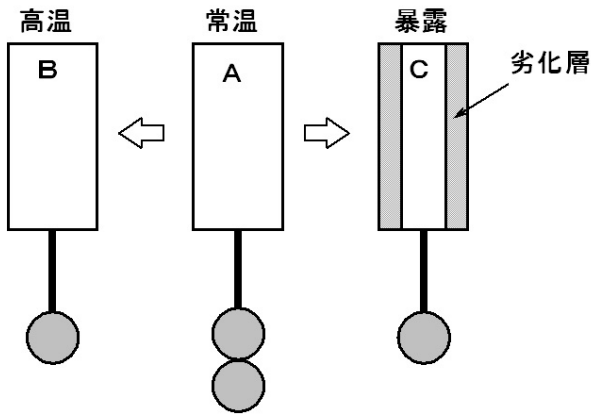


図3 劣化予測概念図

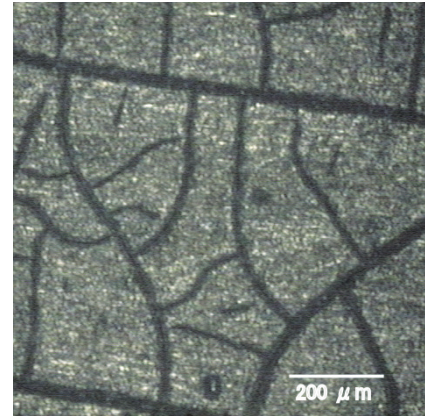


図5 屋外暴露2年後のABS表面

3. 試験結果

3.1 屋外暴露試験

暴露試験を実施した樹脂はABS, PPの2種類である。

試験結果を図4に示した。また、24ヶ月後の表面顕微鏡写真を図5と6に示した。顕微鏡写真を見るとABS, PPとも表面に無数の微小なクラックが生じていることが分かった。

図4よりABSについては初期の3ヶ月で強度低下が著しく、その後は暴露時間が増加しても強度の変化はなく、一定の値を示した。PPについては6ヶ月まで強度変化はなくその後、暴露時間とともに強度の低下が見られた。これは、樹脂中に含まれる紫外線防止剤、安定剤等の添加剤の効果によるものではないかと思われる。

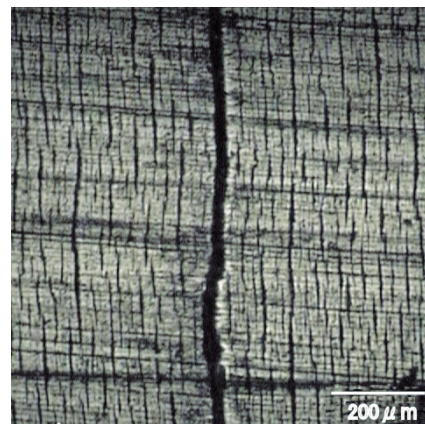


図6 屋外暴露2年後のPP表面

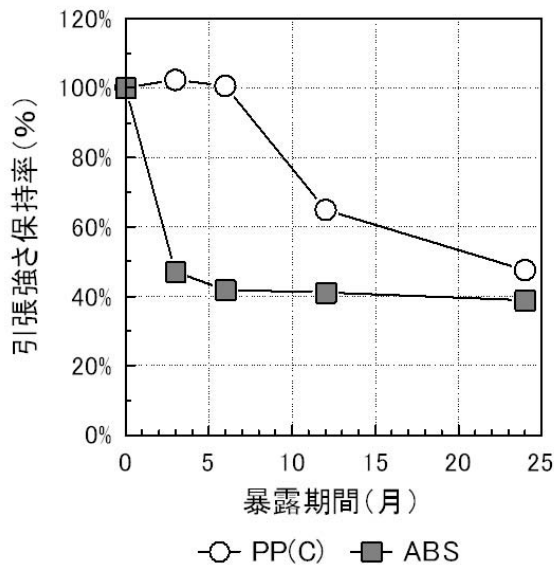


図4 屋外暴露による引張保持率の経時変化

3.2 屋外暴露における劣化予測

図7, 8にABS及びPPの暴露期間と引張強さ保持率について各温度で試験した結果を示した。

ABSの場合(図7), 暴露後の引張強さ保持率が常温より

高温で大きくなることが分かった。ABSは暴露により成分中のB成分(ブタジエン)が劣化により変性し、クラックが生じ、それが切り欠きとなり強度低下を示す。しかし、高温で試験を行うと余り劣化に關与していないA(アクリルニトリル)およびS(スチレン)成分が熱により軟化するため切り欠き効果が薄れ、伸びの増加と強度の増加を示す。これらのこ

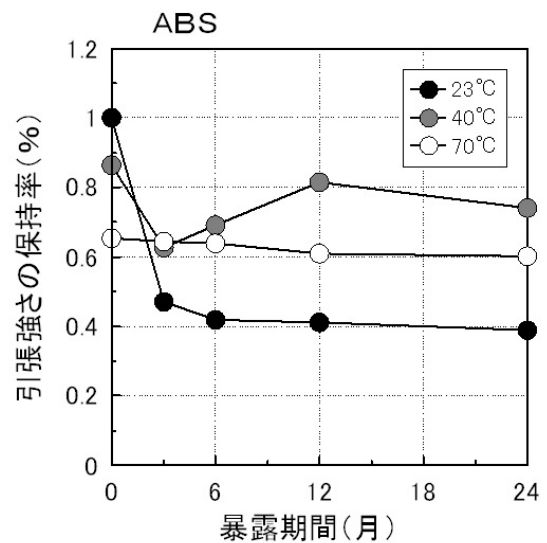


図7 ABSの高温引張試験

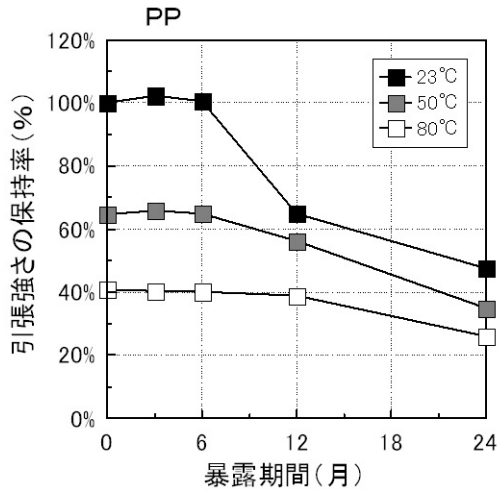


図8 PPの高温引張試験

とが原因と考えられる。図9に赤外分光分析により求めた各成分の構成比を示した。

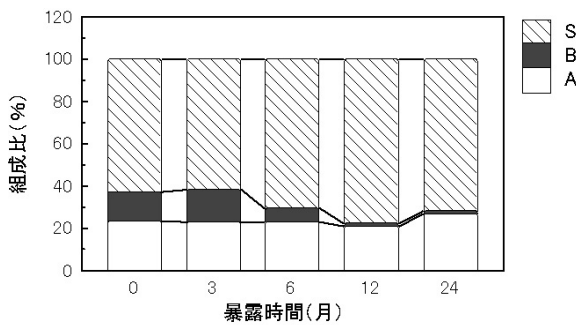


図9 ABS組成の経時変化

この図より、明らかに暴露時間が増加するとともにB成分が減少していることが分かる。これらの結果より、最初に仮説とした事項が成り立たなくなるため、劣化予測は不可能であることが分かり、ABSについては予測の検討を行わなかった。

PPの場合(図8)、高温にて引張試験を行うと強度低下が見られ、高温での値を暴露時間の大きい方へシフトすると常

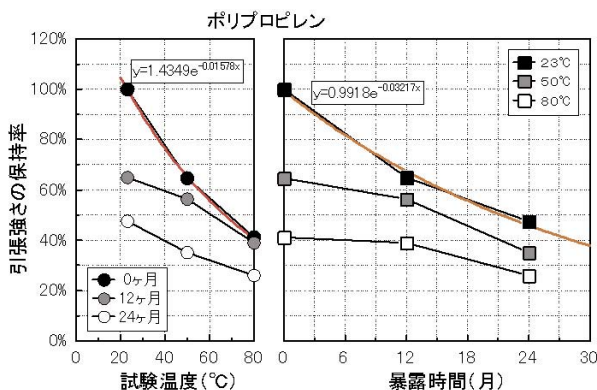


図10 劣化予測曲線の算出方法

温での強度低下線上に重なり劣化予測が可能であることが推測される。ただし、強度変化のない6ヶ月までの値を入れると予測結果への当てはめの相関が小さくなると思われる、3, 6ヶ月目の暴露データは削除し、暴露前, 12ヶ月および24ヶ月後の値を用いて予測式への当てはめを行った。その方法を図10により説明する。

- (1) 測定温度 - 引張強さ保持率の関係グラフ(図10右)より、未暴露試験片の各温度での引張強さ保持率を用いて、回帰式への当てはめを行う。今試験では回帰式として $y = ae^{-bx}$ の指数関数を用いた。ここでa, bは係数である。これにより次の回帰式が求められた。

$$\text{回帰式 } Y_t = 1.435e^{-0.0158X_t} \dots\dots\dots(1)$$

X_t : 温度 Y_t : 引張強さ保持率

- (2) 暴露時間 - 引張強さ保持率の関係グラフ(図10左)より、23 の各暴露時間での引張強さ保持率を用いて、回帰式への当てはめを行う。これにより次の回帰式を得た。

$$\text{回帰式 } Y_p = 0.992e^{-0.0322X_p} \dots\dots\dots(2)$$

X_p : 暴露時間 Y_p : 引張強さ保持率

- (3) この2つの式(1), (2)より、同じ強度保持率を示す温度と暴露時間の関係は $Y_t = Y_p$ として求め、次の式を得た。

$$\text{シフト推定式 } Y_p = 0.941X_t - 11.48 \dots\dots\dots(3)$$

この(3)式より、50で行った試験結果は13.1ヶ月、80での試験結果は27.8ヶ月に相当する。従って、高温にて行った各温度の値を上述の期間だけ長時間側へシフトすればよいことになる。このようにして求めた値をプロットしたものが図11であり、このプロットに対して再度、指数回帰式への当て

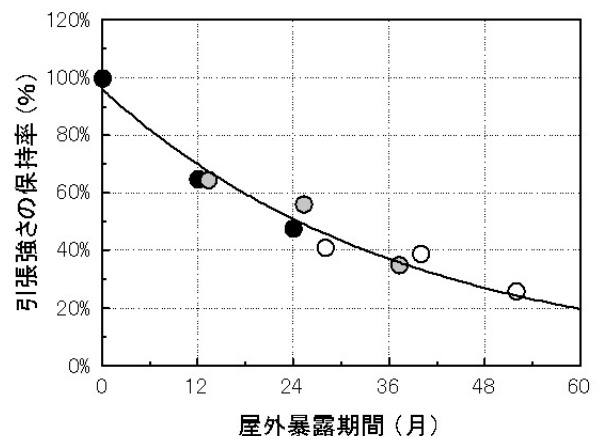


図11 屋外暴露の劣化予測曲線 (北海道札幌市)

はめを行った結果、次式が得られた。

$$\text{回帰式 } Y_p = 0.979e^{-0.026X_p} \dots\dots\dots(4)$$

また、回帰係数(R)は0.9789となり、かなり良い相関があることを示している。この図より、屋外暴露24ヶ月(2年間)行うことで約48ヶ月(4年間)までの暴露予測が可能であることがわかった。

3.3 促進暴露試験

ABS, PP, PS, PEの促進暴露試験結果を図12に示す。どの樹脂も時間とともに強度が低下している。ABSは屋外暴露と同じような傾向を示した。PPではメーカーが異なると違う傾向を示した。屋外と同じ樹脂のPP(C)については初期に劣化が進行しない現象は見られなかったが、PP(I)で見られた。この原因として、PP(I)は最初に測定した暴露時間が300時間であり、PP(C)では500時間であるので、PP(I)では添加剤の効果がまだ残っており、PP(C)の場合は添加剤の効果が無くなったのではないと思われる。しかし、その後の劣化の傾向は違っている。双方のPPについて赤外分光分析を行った結果、PP(I)はプロピレン/エチレン・ブロック重合体であり、PP(C)はホモポリマーであることがわかり、これらの違いにより劣化の傾向に違いがでたものと思われる。PEについては初期にはPPと同じような挙動を示したが、その後の強度低下は早いことが分かった。PSは時間とともに徐々に強度低下を示した。

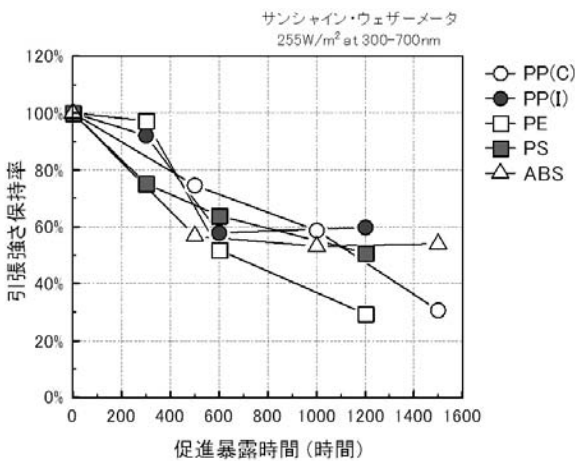


図12 促進暴露による引張強さ保持率の経時変化

3.4 促進暴露における劣化予測

屋外暴露と同様に高温での試験を行った。ABSの場合、屋外暴露試験と同様に高温で行った値の方が常温での値より大きくなっており、仮説が成立しないため劣化予測が出来ないことが分かった。

PP, PE, PSについては高温時の強度低下が温度とともに

低下しているため予測可能であることが分かり、同様の手法により指数関数での回帰を行った。その結果、次式の予測曲線を得た。

$$\text{PP(C)} \quad Y_{pp_c} = 0.986e^{-0.00060X} \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{PP(I)} \quad Y_{pp_i} = 1.02e^{-0.00033X} \dots\dots\dots(6)$$

$$\text{PS} \quad Y_{ps} = 0.914e^{-0.00038X} \dots\dots\dots(7)$$

$$\text{PE} \quad Y_{pe} = 1.03e^{-0.00074X} \dots\dots\dots(8)$$

また、それぞれの予測曲線を図13に示した。これにより、1,500時間までの暴露により約3,000時間までの劣化状況が予測できることが分かった。

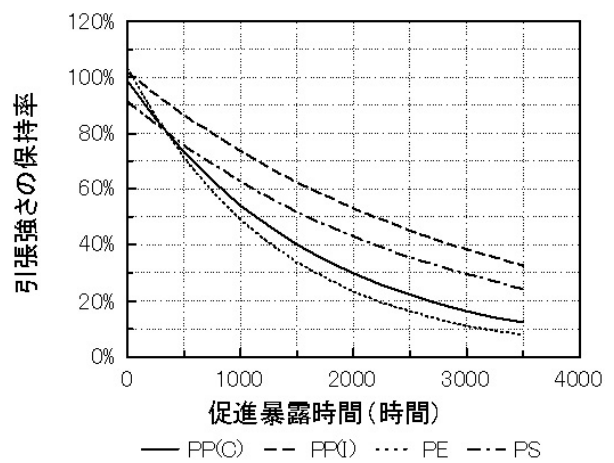


図13 促進暴露 (SW) における劣化予測曲線

3.5 屋外暴露試験の地域差

平成14~16年度にかけて産業技術連携推進会議物質工学部会高分子分科会では共同研究として全国各地に設置されている機関の敷地内にて屋外暴露試験を行い、PPとABSの暴露による劣化の地域差を検討した。本研究において、それらの

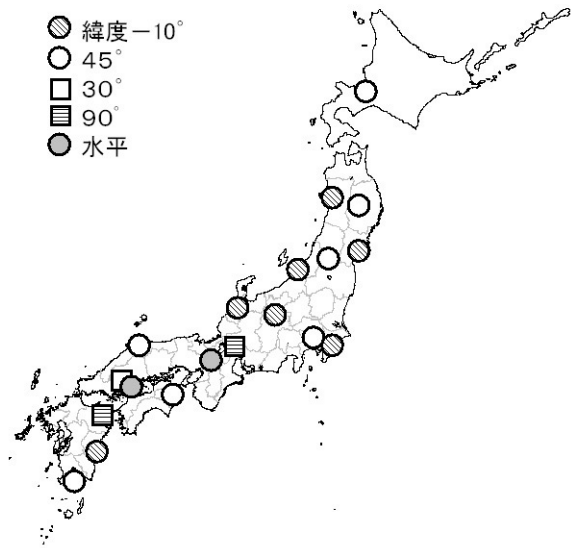


図14 屋外暴露試験地

データより前述の予測曲線を求め、北海道でのデータと比較して屋外暴露における高分子材料劣化の地域性の違いを検討した。

図14に今共同研究で屋外暴露試験を行った地点を示した。北海道(札幌)から九州(鹿児島)にわたる21地域で暴露試験を実施した。図15にそれら地域で行われた暴露試験結果より得られた劣化予測曲線の一部を示した。

これをわかりやすく図式するために、1973~1978年にかけて工業技術院傘下の試験研究機関(現産業技術総合研究所)にて行った「高分子材料の耐久性」による手法を用いて北海道をベースとして図式したのが図16である。これは2地域間の引張強さ保持率が同じになる暴露時間をx軸とy軸において描いたグラフである。これは予測曲線を得る際に用いたシフト量を算出する手法と同じである。この図ではx軸が札幌での屋外暴露時間である。図より札幌で24ヶ月暴露すると同等な劣化を得るための暴露時間は岩手で約20ヶ月、長野、大分では約15ヶ月、鹿児島では13ヶ月となる。従って、北海道にて2~3年間の耐久性があるとした製品でも、鹿児島ではそれよりも短期間(場合によっては半分)の耐久性しかない場合があることを知っておく必要がある。

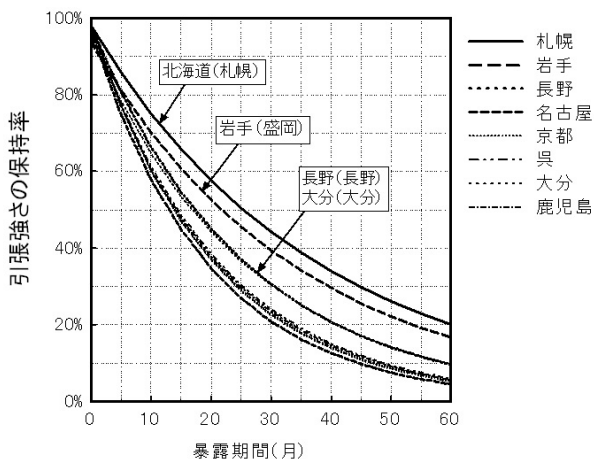


図15 全国における地域別屋外暴露予測曲線

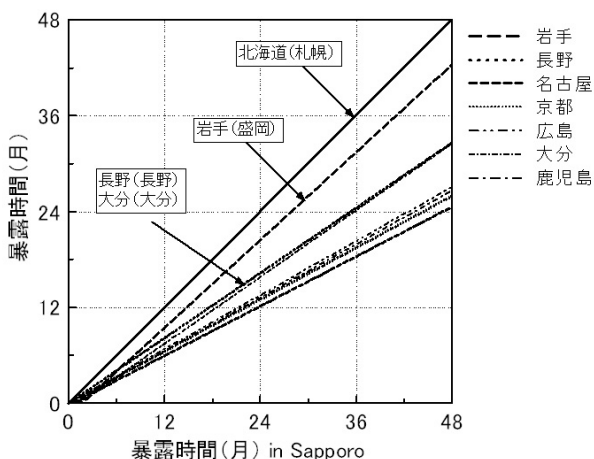


図16 引張強さ保持率からみた屋外暴露の地域差

3.6 気象との関係

各地で行った屋外暴露によるPPの引張強さ保持率(暴露24ヶ月後)と試験地域での期間中(2002.7~2004.6)の積算温度(月平均温度の積算)、積算降水量、積算日射時間、年平均日射量それぞれについて単回帰分析による相関を求めた。その結果を図17, 18に示した。

これによると積算温度と日射量が有意となり、特に積算温度との相関が非常に高く、温度が高い地域ほど劣化が早いことが分かった。また、日射量も多い方が劣化は早いことが分かった。このことは前述の南の方が劣化が早く進むということの裏付けとなった。

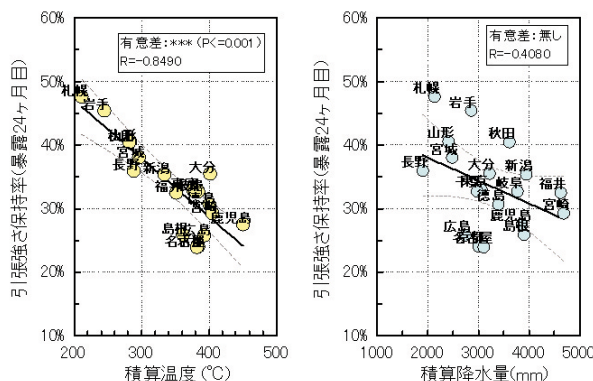


図17 温度および降水量と引張強さ保持率の関係

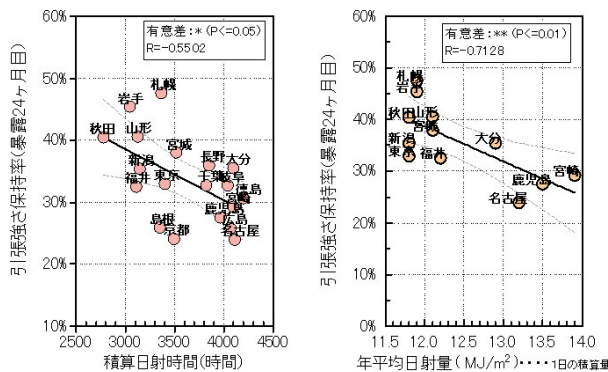


図18 日射と引張強さ保持率の関係

3.7 屋外暴露と促進暴露との関係

図19にサンシャインカーボンアークランプによる促進暴露をベース(x軸)として札幌, 岩手, 長野および鹿児島屋外暴露との関係を示した。手法は前述したとおりである。これより各地域での1年間の屋外暴露に相当する促進暴露時間は北海道(札幌)が600時間、岩手県(盛岡)が700時間、長野県(長野)が800時間、鹿児島が1,000時間であることが分かる。このようにある地域で使用する材料の屋外の耐候性を促進暴露で評価する場合、北の地域の方が促進暴露時間は短くて済むことが分かった。従って、促進暴露試験を行う際はどの地域で使用されるかを考えた暴露時間設定が必要である。

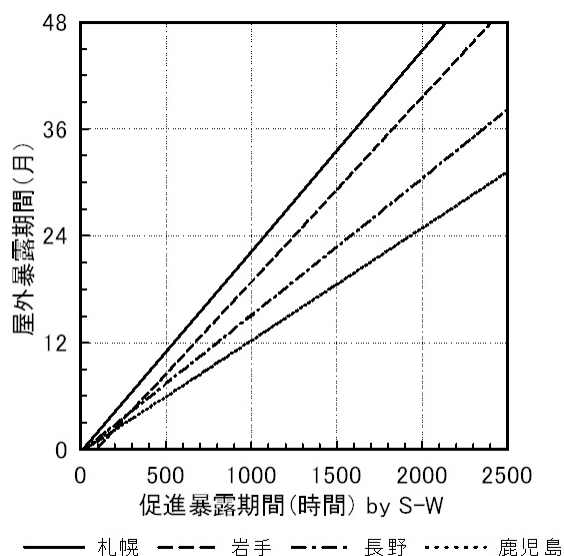


図19 引張強さ保持率からみた屋外暴露と促進暴露の関係

4. まとめ

高分子材料の屋外および促進暴露試験の結果より劣化予測を行った結果、次のことが分かった。

- (1) 菊池らによる方法で、暴露した試料を高温で試験することにより長時間劣化予測が可能である。
- (2) ABSとPPでは劣化の挙動が異なり、ABSは単一成分で出来ているプラスチックではないため、劣化予測が難しいことが分かった。しかし、PP、PE、PSでは劣化予測が可能であり屋外、促進暴露とも短時間の暴露により長時間の劣化が予測できる。
- (3) 屋外暴露では北に位置する地域の方が劣化は遅く、またPPにおいて気象との関係では気温、日射量大きい方が劣化は進む。
- (4) 屋外と促進暴露の相関が得られ、高分子材料が使用される環境により、促進暴露時間が異なる。

高分子分科会では継続して高分子材料の耐候性試験を実施する予定である。当场としても協力していき、各種プラスチックにおける劣化状況と予測曲線の作成を行いデータベース化する予定である。

謝 辞

本研究を行うに当たり、高分子分科会で得られたデータの使用に際して、快く使用を許可してくださいました高分子分科会共同研究幹事の皆様および分科会会員の皆様にお礼を申し上げます。

引用文献

- 1) 菊地・他：機械的強度による劣化評価，福島県ハイテクプラザ 高分子材料の加工および使用雰囲気が影響する環境技術(第6編)，pp.118-124 (2002)
- 2) 日本産業技術振興協会：第15回高分子研究成果発表会資料 (1979)
- 3) 鈴木・他：北海道工業開発試験所(現，独立行政法人産業技術総合研究所北海道センター)報告，No.24 (1981)