

# 高分子の耐候性試験法\*

三木 康弘

Testing Methods for Weatherability of Polymeric Materials

Yasuhiro MIKI

高分子の耐候性は高分子の製品寿命との関連において最も重要な特性である。耐候性試験法は屋外暴露試験と耐候性試験機による促進試験に大別されるが、それぞれに一長一短がある。本稿では現在行なわれている各種の高分子耐候性試験法についてその特長と欠点を明らかにし高分子の耐候性試験の問題点を探る。

## 1. まえがき

高分子物質は多くの環境因子の影響を受けて劣化する。その程度は材料の種類、あるいは成形品の置かれた環境の条件に大きく依存するが、亜硫酸ガスなど活性酸素および汚染性物質の影響を著しく受ける。高分子成形品の耐候性はその製品寿命との関連において重要な特性として注目される場合が多い。

本稿は高分子物質の耐候性に関する各種試験法と、関連する諸問題について概説する。

## 2. 屋外耐候試験と促進耐候試験

高分子成形品または、高分子材料の耐候性に大きな影響をおぼす因子は、太陽光線、空気中の酸素、温度、湿度などであるが、そのなかでも太陽光線の影響はもっとも大きいと考えられる。

耐候性試験において、実証性の高い試験法は対象とする材料、あるいは成形品を実際使用する予定地で屋外暴露し、その耐候性を調べることである。しかし、屋外暴露試験は少なくとも1カ年、一般には数カ年の試験期間を要することが最大の欠点であり、劣化の要因である天候が地域により変わり、また同じ土地でも気象要素など環境要因が季節によって変わるものもある。

このような屋外暴露試験の短所を是正する目的で開発されたのが耐候性促進試験機であり、1918年アメリカのアトラス社から市販された耐光性人工促進試験機“Fade-O-meter”，同じく同社から1928年市販されたカーボンアーチを光線とした耐候性人工促進試験機“Weath-

er-O-meter”が歴史的に最も古いものとされている。

しかし、このような耐候性促進試験機における気象要素の技術的進歩あるいは工夫がみられたにもかかわらず現時点においても必ずしも十分とはいえない、耐候性促進試験機によって屋外暴露による劣化を正確に再現せざるに至っていない。

しかし、一般に商取引のための耐候試験では寿命指定よりも標準見本に対する優劣、または、合・否を決定するのが主目的であることが多く、屋外暴露試験と促進試験との相関関係が明らかでない材料についても試験機を使った促進試験が盛んに実用に供されるようになった。

次に、耐候性とその試験法を分類すると Table 1 のようになる。一般に、耐候性は天候劣化、オゾン劣化および光劣化に区分される。天候劣化<sup>1) 2)</sup>とは、気象要因（太陽光、空気、温度、湿度、雨など）と亜硫酸ガス、あるいは酸化窒素などの汚染性物質によって材料の特性が低下することをいう。この試験法には屋外暴露試験とウェザーメータによる促進暴露試験とがある。

オゾン劣化<sup>3)</sup>は空気中のオゾンの影響によって材料にクラックなどの発生を見るものであり、特に、オゾンの影響を受け易いゴム製品の耐候性評価において実用上きわめて重要視されている。

光劣化は屋内で日光の直射を受ける材料が、主として太陽光と温度、湿度の影響を受けてその特性に変化が起る場合をいい、主に変退色を測定評価する。したがってこの試験法はガラスのおおいの下での露光、あるいは晴天日の日照時間帯（例えは午前9時から午後3時までなど）での屋外暴露試験法がしばしば採用される。促進暴露試験としてはフェードメータを用いる方法がよく知られている。

以下、プラスチックの成形品の製品寿命との関連にお

\* 本総説は、高分子加工 1975年12月号 p. 4~14 に掲載された内容を一部改稿したものである。

Table 1 耐候性の分類と試験法

耐候性の区分	主要影響因子	代表的試験法	対象物質	主な評価方法
耐天候性 (天候劣化)	日光、酸素、温度、湿度、雨その他種々の空気浮遊物	屋外暴露又はカーボンアーキュエザーメータによる促進試験	プラスチック、ゴム及び接着剤、塗料等	機械的強さの変化及び材料の構造変化
耐光性 (光劣化)	日光、温度、湿度	アンダーグラスの屋外暴露又は各種フェードメータによる促進試験	繊維製品及び塗料等の着色物質	退色
耐オゾン性 (オゾン劣化)	活性酸素(オゾン)	日陰暴露又はオゾンウェザーメータによる促進試験	各種ゴム	機械的強さの変化及びクラックの発生

いて重要視されている天候劣化とその要因についてもう少し詳しく述べることにしよう。

### 3. 天候劣化とその要因

高分子材料の天候劣化の第一の要因は太陽光の作用であり、品質劣化の主因は光劣化にもとづくものである。太陽光スペクトルにおいて、特にこの光劣化に影響を与えるのは短波長域の紫外線である。Hirt ら<sup>4)</sup>はバイレックスガラスフィルターのついたキセノンランプ耐光性促進試験機を用い、各種高分子材料の光劣化に対する波長の影響を調べた。光源からの光は水晶分光器を用いて分光され試料面に一定時間照射される。このようにして得た照射試料について 4000Å あるいは 4300Å の単色可視光、あるいは 2750Å ないし 3000Å の単色紫外線の吸収強度を測定し、照射波長に対しプロットすると吸収強度の分散曲線が得られる。この分散曲線は高分子材料の活性スペクトルとも呼ばれ高分子材料の光劣化に対する一つの評価尺度となる。Hirt らの結果では、吸収の最大(最大活性スペクトル)は、照射波長 3000Å から 3500Å の比較的せまい紫外波長域に現れ、紫外線のなかでも特定の波長をもつ紫外線がほとんどのプラスチック材料の光劣化に重要な作用効果を与えていていることを示している。Table 2 に各種高分子材料の最大活性スペクトルを示した。

次に、天候劣化における酸素の影響について、ポリエチレンの場合について述べる。ポリエチレン樹脂は、酸素の存在下において、熱あるいは紫外線により劣化が進行する。一般にポリエチレンの酸化の程度は樹脂中に生成するカルボニルの形成量によって判断される。酸化ポリエチレンの赤外吸収曲線にはアルデヒド、ケトンおよびカルボン酸に属する三つのカルボニルの特性吸収が顕著に現れる。それぞれの赤外吸収波長は

Table 2 各種高分子材料の最大活性スペクトル(Å)<sup>4)</sup>

ポリマー	最大活性スペクトル(Å)
ポリエステル(各種配合品)	3250
ポリスチレン	3185
ポリエチレン	3000
ポリプロピレン(熱安定剤無添加)	3700
塩化ビニルホモポリマー	3200
塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー	3270 および 3640
酢酸ビニルフィルム	2800
ポリカーボネートフィルム	2850～3050 および 3300～3600
ブチルセルローズ	2950～2980
アセテートフィルム	
アクリロニトリルスチレンフィルム	2900 および 3250

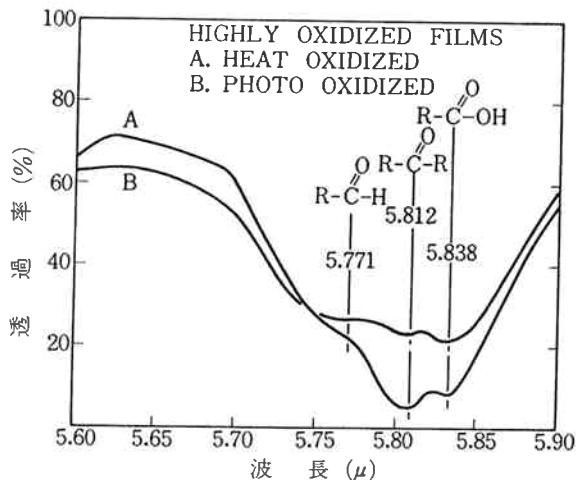


Fig. 1 热および光酸化によるポリエチレン中のカルボニル生成と赤外吸収曲線<sup>5)</sup>

5.77μ, 5.81μ および 5.84μ である。熱酸化あるいは光酸化させたポリエチレンフィルムについて、この三つのカルボニル特性吸収を調べてみると、光酸化のポリエチ

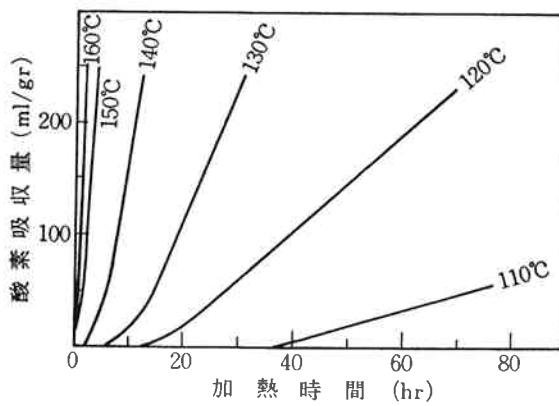
Table 3 各種プラスチックフィルムの紫外線照射による強さ、伸びの変化<sup>7)</sup>

試 料	厚 さ (mm)	照 射 時 間 (hr)	原 試 料		R H 22%		R H 54%		R H 93%		常 法	
			T S (kg/cm <sup>2</sup> )	el ong (%)	T S (kg/cm <sup>2</sup> )	el ong (%)	T S (kg/cm <sup>2</sup> )	el ong (%)	T S (kg/cm <sup>2</sup> )	el ong (%)	T S (kg/cm <sup>2</sup> )	el ong (%)
ポリエチレン(Hizex)	0.04	60	335	607	120	44	114	15	103	5	—	—
〃 (Hizex)	0.10	200	394	635	284	528	270	63	256	14	284	20
〃 (Marlex)	0.10	200	413	880	256	695	250	435	222	272	—	—
ポリ塩化ビニル	0.10	200	318	346	303	340	293	313	275	306	280	309
ポリ塩化ビニリデン	0.05	200	685	50	625	31	437	14	186	6	286	20
ポリビニルアルコール	0.04	200	505	308	448	282	401	133	335	63	282	191
ポリスチレン	0.03	200	757	10	486	5	371	5	255	5	550	5
ナイロン6	0.03	100	863	330	558	97	444	45	363	30	—	—
ポリ塩化ビニル (エーテル抽出)	0.01	200	381	5	437	5	498	5	543	5	—	—

T S : 引張強さ elong : 伸び

レンのそれぞれの吸収強度は、ほぼ同程度であるのに対し、熱酸化物のスペクトルには、ケトンカルボニルの吸収が強く現れるという特徴が見出されている。<sup>5)</sup> これらの様子を Fig. 1 に示した。

ポリエチレンの酸化劣化の程度は上述のようなカルボニルの形成の程度によって評価されるのが一般であるが、一方ポリマー中に酸素が取り込まれる量、すなわち酸素吸収速度によっても劣化の程度を知ることができる。Fig. 2 は温度をパラメータにとり、時間に対するポリエチレン 1g 当りの酸素の吸収量を示したものであり、雰囲気温度の上昇とともに酸素の吸収速度は増加する。

Fig. 2 ポリエチレンの各温度における酸素吸収速度<sup>6)</sup>

耐候性を支配する環境因子のなかで、温度とともに重要な因子は湿度である。Table 3 は各種高分子材料に対する紫外線劣化において湿度の影響を調べたものである。<sup>7)</sup> この結果において特に注目すべきは、耐湿性に優

れているポリエチレン樹脂が紫外線照射下において湿度の影響を受けるということである。この表からも明らかのように高分子材料の耐候性は一般的に湿度の影響を受けることを考慮しなければならない。

以上、天候劣化の三因子、太陽光、温度および湿度の作用効果について概観した。プラスチックの天候劣化はこれらの因子が複雑な相互作用をもしながら進行するものと考えられ、屋外暴露試験と人工的な促進試験結果の相関性の不鮮明さはこの辺に主因があると考えられる。

#### 4. 耐候性試験規格

高分子材料の耐候性試験は製品寿命との関連において、商取引に利用されるばかりではなく、製品設計あるいは新材料の開発評価にも適用される。このような意味で試験法の規格化が望まれるが、国内工業規格は未だ必ずしも十分整備されているとはいえない。Table 4, 5 および 6 に国内外の代表的高分子関連耐候性試験規格をまとめた。

#### 5. 屋外暴露試験

##### [1] 屋外暴露試験の諸要因

屋外耐候性試験に用いられる暴露台は、Fig. 3 に示すように通常その暴露面を正南に向か、暴露台の下は地上からの輻射熱を防ぐ意味で芝生施工がよいとされている。また、暴露面の下端は地上から 75cm 以上に設置しなければならない。設置場所は、暴露台からみて水平面から 20° 以上の角度の高さの位置に障害物がない所がよい。<sup>8), 9)</sup>

暴露面の角度を何度にするかがしばしば問題となる

Table 4 耐候(光)試験に関する JIS 規格

No.	規格名	屋外暴露と足進暴露の区別 <sup>*1)</sup>		屋外暴露の方法		促進暴露の方法		暴露時間(期間)	評価基準(開き重)
		暴露台の傾斜	高さ	UG <sup>*2)</sup>	ブルーラックバイオサイクル				
A1410-68	プラスチック建築材料の屋外暴露試験方 法	O DE	30~35° 75cm以上			63±3or 52±3°C	18/120分	1, 2~6, 9... 24ヶ月	A1411
A1415-70	プラスチック建築材料の促進暴露試験方 法	WV WS				63±5°C	12/60分	WV1500~2000 WS750~1000hr	A1411
D0202-71	自動車部品の塗膜通則	WV WS				63±3°C 以上	63±3°C 以上	WV300 WS150hr	L0804
D0205-70	自動車部品の耐候性試験通則	O DE WV WS	35° 50cm以上			63±3°C 以上	12/60分	WV75~1800 WS40~900hr	Z8730
K5400-70	塗料一般試験方法	O DE WV	緯度-5° 70cm以上			63±3°C	18/120分	O DE 3ヶ月ご と	光沢
K6714-58	航空機用メタリル樹脂板	O DE	45° 50cm以上			63±3°C	18/120分	6ヶ月	
K6714-73	塩化ビニル樹脂金属積層板	WV WVF				63±3°C	スプレー なし	WVF200 WVF170hr	
K6860-74	接着剤の耐候性試験方法通則	O DE	45° 70cm以上			63±3°C 以上	スプレー なし	1年以内は春季 から	
K6902-71	熱硬化性樹脂化粧板試験方法	WVF				63±3or 52±3°C	48hr	Z8730	
K7101-69	着色プラスチック材料のガラスを透過し た日光に対する色堅ろう度試験方法	O DE	45° 75cm以上 7.5cm			63±3°C 以上	スプレー なし	L0804	
K7102-70	着色プラスチック材料のカーボンアーチ 灯光に対する色堅ろう度試験方法	WV WVF				63±3or 52±3°C	スプレー なし	K7101 L0841	
L0841-66	日光に対する染色堅ろう度試験方法	O DE	緯度相当			63±3°C 以上	スプレー なし	ブルースケール で比較	
L0842-71	カーボンアーチ灯光に対する染色堅ろう 度試験方法	WVF				63±3°C	スプレー なし	L0804 L0841	
L0843-71	キセノンアーチ灯光に対する染色堅ろう 度試験方法	WXF				"	"	L0841	

<sup>\*1)</sup> O DE : 屋外暴露WV : 紫外線カーボンウェザーメータ  
WVF : キセノンランプフェードメータWX : サンシャインカーボンウェザーメータ  
\*2) UG : under glass 試験

Table 5 耐候性に関するASTM規格

卷	No.	表題
15	D 529-73	Accelerated weathering test of bituminous materials.
22	D 904-70	Effect of artificial (carbon-arc type) and natural light on the permanence of adhesives.
27	D 822-73	Operating light-and water-exposure apparatus (carbon-arc type) for testing Paint, varnish, lacquer, and related products.
"	D 1014-73	Conducting exterior exposure tests of paints on steel.
35	D 756-71	Resistance of plastics to accelerated service conditions.
"	D 1435-69	Outdoor weathering of plastics.
"	D 1499-71	Operating light-and water-exposure apparatus (carbon-arc type) for exposure of plastics.
"	D 1501-71	Exposure of plastics to fluorescent sunlamp.
"	D 1920-69	Light dosage in carbon-arc light aging apparatus.
"	D 1925-70	Yellowness index of plastics.
"	D 2565-70	Operating xenon arc-type (water-cooled) light-and water-exposure apparatus for exposure of plastics.
"	G 23-69	Operating light-and water-exposure apparatus (carbon-arc type) for exposure of nonmetallic materials.
37	D 749-70	Calibrating a light source used for accelerating the deterioration of rubber
"	D 750-68	Operating light-and water exposure apparatus (carbon-arc type) for artificial weather testing of rubber compounds.
"	D 1149-70	Accelerated ozone cracking of vulcanized rubber.
"	D 1171-68	Weather resistance exposure of automotive rubber compounds.
41	G 24-73	Conducting natural light exposure under glass.
"	G 25-70	Operating enclosed carbon-arc type apparatus for light exposure of nonmetallic materials.
"	G 26-70	Operating light-and water-exposure apparatus (xenon-arc type) for exposure of nonmetallic materials.
"	G 27-70	Operating xenon-arc type apparatus for light exposure of nonmetallic materials.

Table 6 耐候性に関するISO, MIL(FED-STD), BS規格

	表題
I SO規格	
I SO/R 877-68	Determination of resistance to change upon exposure to daylight under glass.
I SO/R 878-68	Determination of resistance of plastics to colour change upon exposure to light of the enclosed carbon arc.
I SO/R 879-68	Determination of resistance of plastics to colour change upon exposure to light of a xenon lamp.
MIL規格 (FED-STD-406)	
Method 6022	Accelerated weathering test; Carbon are without filters.
Method 6023	Accelerated weathering test; Soaking, Freezing, Drying, Ultraviolet cycle.
Method 6024	Resistance of plastics to artificial weathering using fluorescent sunlamp and fog chamber.
BS規格 (BS2782-70)	
Method 507A	Colour fastness to daylight.
Method 507B	Colour fastness to artificial light.

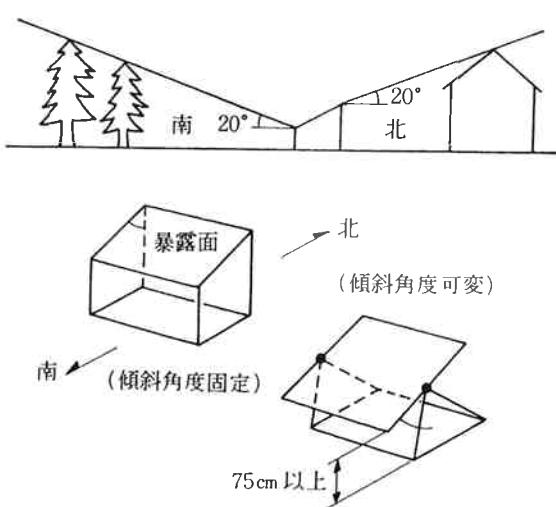


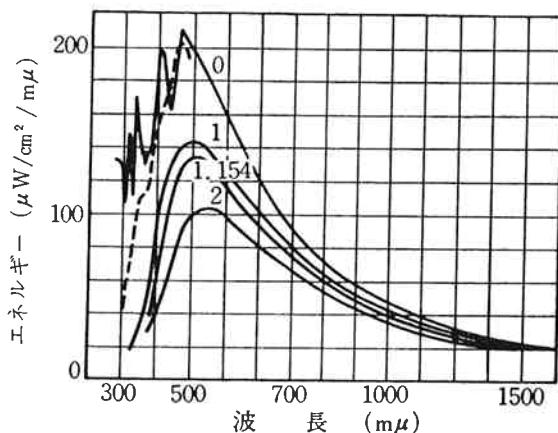
Fig. 3 屋外露台

が、例えば ASTM-D1435 では水平、 $45^\circ$  あるいは  $90^\circ$  設置が規定されている。JIS 法では Table 4 に示すように  $45^\circ$ ,  $30\sim35^\circ$ , 緯度相当あるいは緯度から  $5^\circ$  を差引いた角度など規格によって異なっている。Table 7 は東京地区で測定した暴露面角度  $0^\circ\sim60^\circ$  における紫外部の月別一日平均積算値である。傾斜角  $30^\circ$  と  $45^\circ$  を比べてみると、夏期は  $30^\circ$ 、冬期は  $45^\circ$  のとき紫外線の一日平均積算光量は最も大きいことが分かる。水平面光量は夏期に大きく冬期は最小になり、年間の偏差は一番大きい。年間一日平均積算光量のもっとも大きいのは傾斜角が  $30^\circ$  のときである。このような理由から暴露面角は  $30^\circ$  とすることが一般に推奨されている。

Table 7 紫外部 ( $300\sim400\text{nm}$ ) の各傾斜面 (南面) の一日平均積算量 (単位 langley)<sup>10)</sup>

月別	傾斜角	$0^\circ$	$15^\circ$	$30^\circ$	$35^\circ$	$45^\circ$	$60^\circ$
1	11.4	13.8	14.4	14.6	16.0	15.0	
2	13.7	14.7	15.8	16.2	16.7	15.3	
3	16.4	16.6	17.1	17.1	17.0	15.7	
4	21.8	21.1	20.3	19.4	18.9	15.5	
5	28.9	28.5	28.0	27.4	24.8	19.4	
6	27.1	26.3	25.5	25.0	21.9	16.6	
7	26.5	26.1	25.5	23.7	21.5	16.3	
8	23.7	25.5	25.4	24.0	22.4	18.1	
9	16.9	20.2	19.7	20.4	17.9	15.3	
10	14.2	17.3	17.9	17.4	17.9	15.4	
11	10.6	12.0	12.3	11.9	12.5	11.3	
12	8.7	9.21	11.3	11.4	12.6	13.0	
年間一日平均積算量		18.33	19.28	19.43	19.04	18.34	15.58
水平面に対する各傾斜面との比		1.00	1.05	1.06	1.04	1.00	0.85

次に、太陽光の分光特性を Fig. 4 に示す。図において上からも大気圏外、太陽位置が天頂角が  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  および  $60^\circ$  のときの地上における太陽光エネルギーのスペクトルを示し、いずれの場合もほぼ  $500\text{nm}$  のときエネルギー値は最大となる。太陽光エネルギーは空気、水蒸気、オゾン、塵埃などにより散乱、吸収されて減衰する。特に地表に到達する紫外線のうち、 $290\text{nm}$  以上の短波長紫外線はオゾンによって完全に吸収されてしまうといわれている。

Fig. 4 日光の波長とエネルギー<sup>11)</sup>

- m = 0 大気圏外
- m = 1 太陽が天頂にあるときの地上日光
- m = 1.154 天頂角  $30^\circ$  の地上日光
- m = 2 天頂角  $60^\circ$  の地上日光  
(ただし m は air mass)

## [2] 屋外暴露試験センター

屋外暴露試験は、前述のように 1 カ年から数カ年にわたる長期の試験時間を必要とする。しかも、結果を得るまでには、試験片の管理および長期間にわたって環境因子計測機器の保守管理やその計測を行なわなければならない。また、屋外暴露試験における試料の劣化の程度を、暴露時間の関数として表示する方法が一般に行なわれているが、しかし、この方法は必ずしも最良の方法とはいえない。この理由は、劣化の因子である環境因子に地域性があるからである。したがって暴露試験結果の表示には、暴露期間とともに紫外線の受光積算量、あるいは降雨総量など諸環境因子の併記が望まれるが、実際このような仕事を個々の企業で行なうのは至難の業である。このような理由からも暴露試験のための環境因子測定装置が整備され、かつその保守管理も十分行なえるような試験機関が定まった地区にあれば、データの普遍性、信頼性、経済性の面からも好ましい。このような思想のもとに設立されたのが、千葉県銚子市にある(財)日本ウェザ

Table 8 日本ウェザリングテストセンターに設置されている環境因子測定装置<sup>12)</sup>

機器・装置名	仕様	数
環境因子測定装置	全波長エネルギー測定(エプリ式)	5台
	赤外・可視・紫外別	2台
	試験板面温度測定用	1台
	降雨・結露時間カウンター式	1台
	電子式自動平衡計付	1式
	バイメタル式、発信・変換器付	1台
	測温抵抗式	〃
	毛髪式	2台
	転倒マス型	1台
	プロペラ型3要素	1台
	自記気圧計	1台
	自記温度計	2台
	自記湿度計	2台
	自記雨量計	1台
	最高最低温度計	1組
	携帯用風向風速計	1台
	百葉箱	1台
	海塩粒子捕集装置	1組
	いおう酸化物量測定装置	1式

リングテストセンターである。同様の機関としてアメリカ、アリゾナ州フェニックスにある Desert Sunshine Exposure Tests, Inc. とフロリダ州マイアミの South Florida Test Service, Inc. が有名である。これらの暴露試験機関には、広大な敷地に暴露台が数多く設置されており、各種の暴露試験や環境因子の計測が実施できるようになっている。特殊な暴露台として、アリゾナのテストセンターには、太陽光集光装置を備えた促進耐候試験設備も数多く設置されている。なお日本ウェザリングテストセンターには Table 8 に示したような環境因子測定装置が設置されている。

### [3] 太陽追跡集光暴露装置

前節に紹介した太陽光集光暴露装置は Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration Plus a Water Spray (略して EMMAQUA、水スプレーのないものは EMMA)と呼ばれ、我が国でもスガ試験機器から市販されている。この装置は Fig. 5 に示すように10枚の高純度アルミ反射板を並べ、上方約 1m の位置に試料を取り付け、太陽光が試料に集光されるようになっている。この集光装置は、太陽運行軌道に従う追跡機構によって年間を通じ、常に太陽を追跡集光する。さらに試料面と反射板の中間にスプレーノズルがあり、一定周期ごとに試料にスプレーすることができる。その受光量は、Table 9 に示したように、南面 45° に設置された通常の暴露台の受光量に比べ約10倍である。

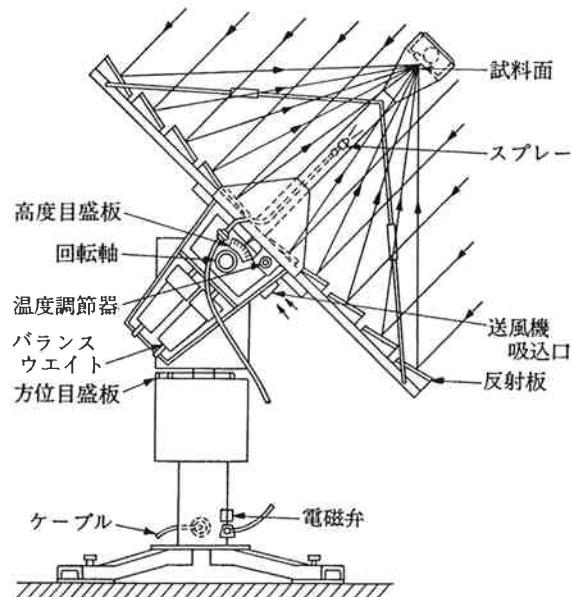


Fig. 5 太陽追跡集光装置

Table 9 1955~1973年のフェニックスにおける太陽光量平均値(単位Langley)<sup>13)</sup>

暴 露 方 法	南 面 45°	EMMA
1年当たりの受光量	188,223	1,639,300

## 6. 促進劣化試験と各種耐候性試験機の特徴

### [1] 紫外線カーボン耐候性試験機

本機は Fig. 6 に示すような構造をしており、その仕様は Table 10 左欄に示す通りである。光源の分光分布特性は Fig. 7 に示す通りであるが、約 390nm の波長領域に最も強い分光エネルギーを有する。ガラスグローブフィルターは長時間使用すると Solarization (失透) を起こし、紫外線透過率が減少する。その寿命は約2000時間といわれ、新品と取り替えないと当初の分光透過率は保証されない。Fig. 8 に Solarization 前後の透過率変化を示した。

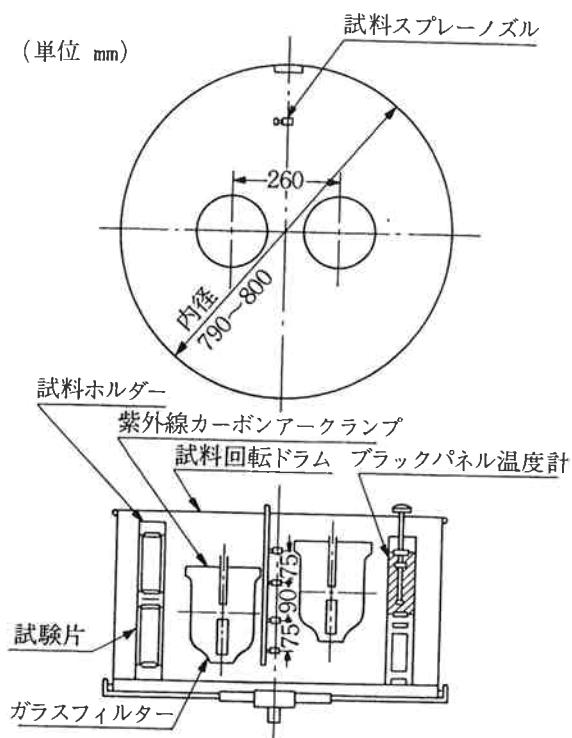
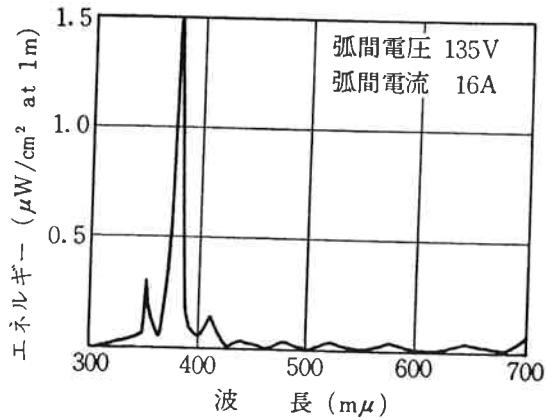
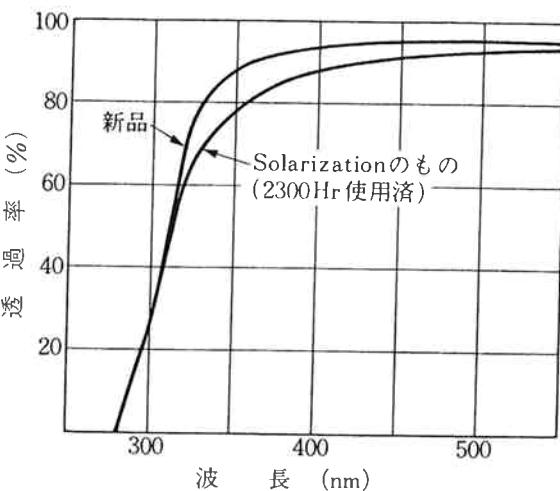
Fig. 6 紫外線カーボンウェザーメータ<sup>14)</sup>Fig. 7 紫外線カーボンアークの分光分布<sup>15)</sup>Fig. 8 ガラスグローブの Solarization 前後の透過率変化<sup>15)</sup>

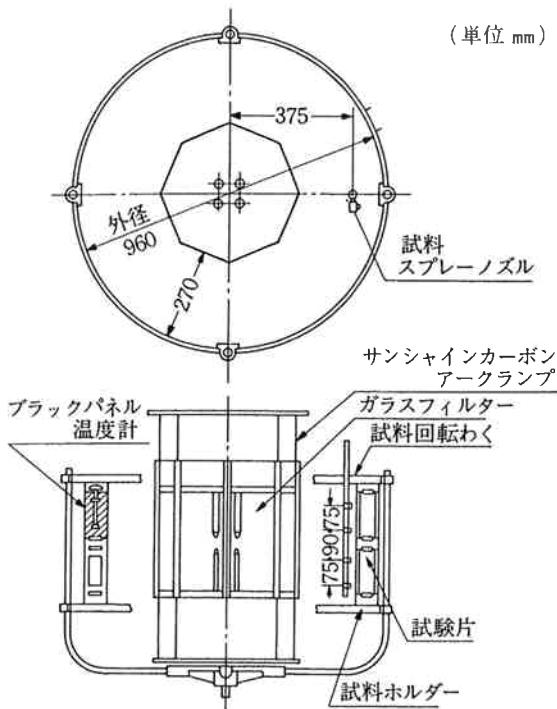
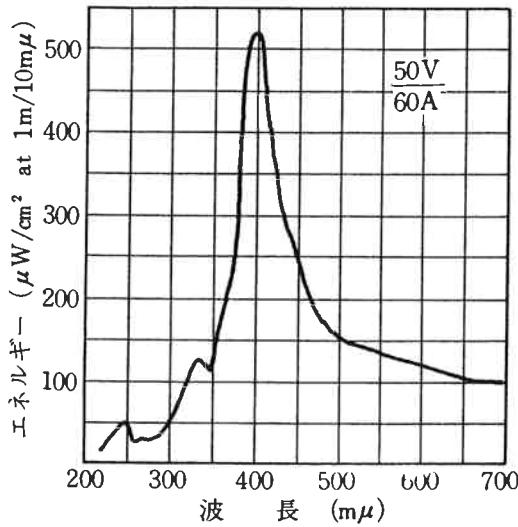
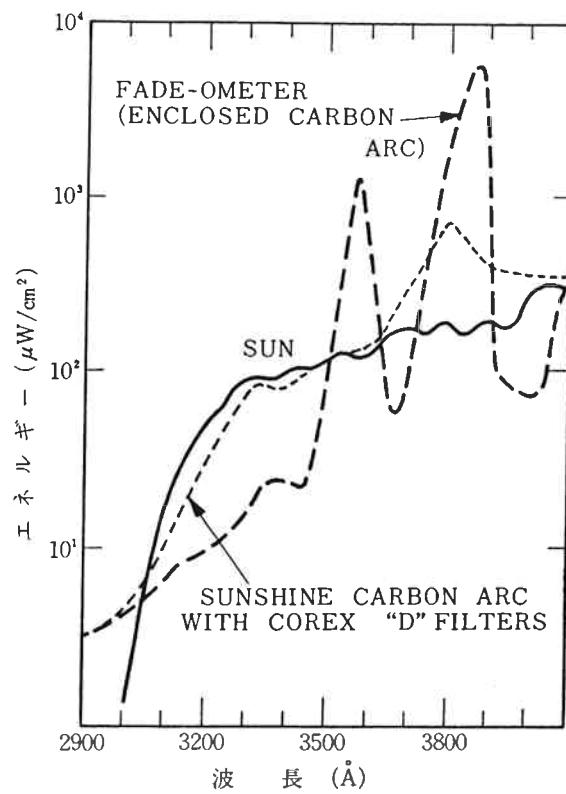
Table 10 耐候性試験機の仕様

	紫外線カーボン ウェザーメータ	サンシャインカーボン ウェザーメータ
ランプの形式	enclosed	open-flame
灯 数	2	1
試験片架台の形式	ドラム	ラック
〃 直径(cm)	76	96
〃 回転数 (rpm)	1	1
サンプルスプレー水圧 (kg/cm²)	0.8~1.3	1.3~1.8
〃 水量 (ℓ/min)	2.1~2.4	0.2~0.3
〃 サイクル (min)*	120分中18分	120分中18分
温湿度コントロール	可	可
入力電源(V)	208~250	208~250
アーク電圧(V)	135	50
アーク電流 (A) <sub>AC</sub>	16	60
上部カーボン	有芯又は無芯 305×13φmm	銅 coat 有芯 305×23φmm
下部カーボン	無芯又は有芯 305×13φmm	銅 coat 有芯 305×13φmm
フィルターの材質と形	pyrex #9200 グローブ形	corex "D" パネル形
フィルターの特性	275nm cut off 370nm 91%	255nm cut off 360nm 91%
フィルターの寿命(hr)	2000	2000

\*) J I S - A 1415-70の場合

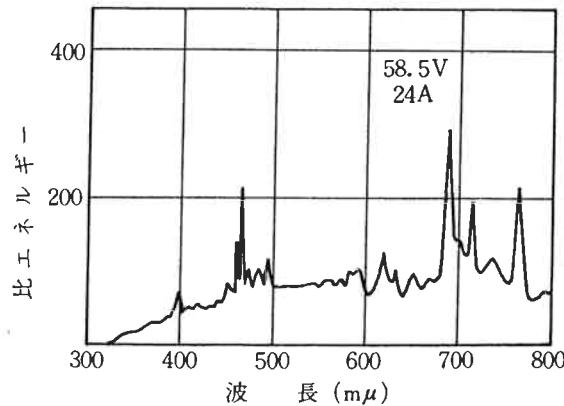
## 〔2〕サンシャインカーボン耐候性試験機

本機は Fig. 9 に示すような構造をしており、その仕様を Table 10 の右欄に示す。光源のスペクトルを Fig. 10 に示した。その分光特性は約 400nm 以下の紫外波長域におけるエネルギー分布は太陽光のそれとほとんど同一であるが、可視波長域でのエネルギー分布強度は太陽光のそれよりも大きく、赤外域では少ない。Fig. 11 に紫外波長域における太陽光、サンシャインカーボンアークおよび紫外線カーボンアークのエネルギー分布を示した。

Fig. 9 サンシャインカーボンウェザーメータ<sup>14)</sup>Fig. 10 サンシャインカーボンアークの分光分布<sup>15)</sup>Fig. 11 紫外部領域における太陽光と各種カーボンアーク光源のエネルギー分布の比較<sup>14)</sup>

## 〔3〕キセノンランプ耐候性試験機

キセノンランプの分光分布特性を Fig. 12 に表す。キセノンランプ光源はカーボンアークの分光分布特性に比べ、紫外波長域から可視領域にわたり、太陽光エネルギー分布に近い分布を有する特徴がある。しかし、本光源を用いるときフィルターの選定に充分留意する必要がある。Fig. 13 に三種類のフィルターを用いたときの紫外波長域における分光分布を太陽光のそれと比較的に示した。また、カーボンアークの場合と同様にフィルターは

Fig. 12 キセノンアーカーの分光分布<sup>15)</sup>

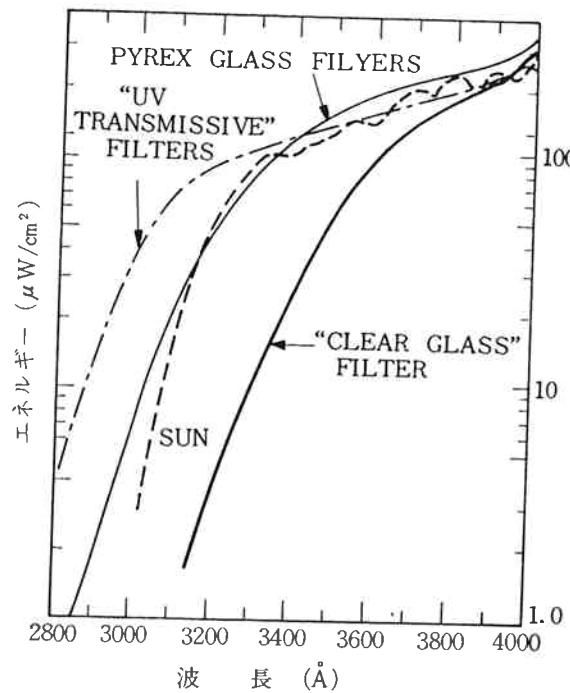


Fig. 13 キセノンランプの各種フィルターによる紫外波長域における分光分布<sup>5,4)</sup>

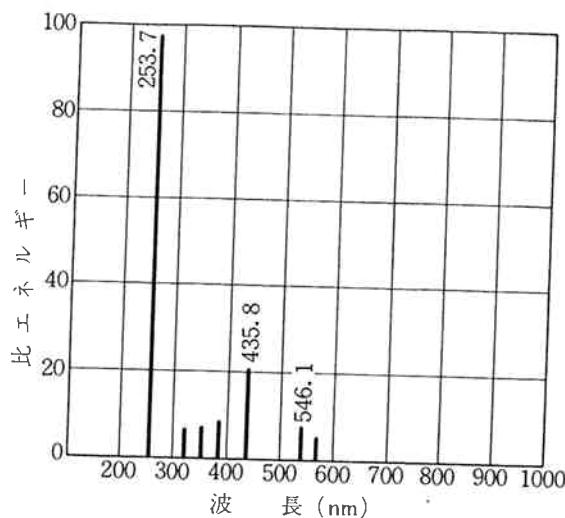


Fig. 15 低圧水銀灯の分光特性<sup>15)</sup>

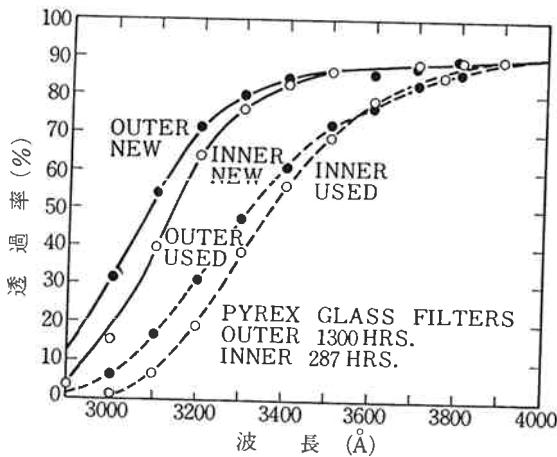


Fig. 14 パイレックスガラスフィルターの紫外波長域における透過率特性<sup>4)</sup>

長時間の使用において失透を起こし、透過率が変化する。Fig. 14 はパイレックスガラスフィルター使用前後の光線透過率の変化を示すが、特に紫外波長域において失透の影響が著しく現れる。

#### [4] 低圧水銀灯耐候性試験機

低圧水銀灯の分光特性は Fig. 15 のように、線スペクトルである、太陽光の連続スペクトルとは著しく異なる。このような理由から現在では高分子の促進耐候試験にはほとんど使用されていない。

#### [5] オゾン耐候性試験機

オゾンウェザーメータによる促進劣化試験は、ゴム材料の耐候性評価に多く採用されている。その理由はオゾンのゴムへの劣化作用が大きいためで、ゴム成形品の耐オゾン試験はゴム製品の諸試験のうちでも重要な試験項目の一つに数えられている。<sup>16)</sup> オゾン発生には、石英水銀灯を用い、一般にはオゾン濃度 50pphm で行なう。<sup>17)</sup>

#### 7. 耐候性の評価方法

高分子材料の耐候性は一般に機械的強さの変化、すなわち引張強さや伸び値の残率をもって評価される場合が多い。さらに、製品寿命の評価基準によっては衝撃強さや色調変化、粘弾性試験、あるいはクラックの発生状況など物理試験、あるいはカルボニルの形成の程度、分子量変化などの化学試験によっても評価される。しかし暴露試験の物理的特性の変化をみても、原試験の値とあまり変わらないような場合がしばしばある。例えば Fig. 16 をみていただきたい。この図は屋外暴露 1, 3, 6, 9 および 15カ月後の低密度ポリエチレン(LDPE)のストレスストレイン曲線を示している。図からもみられるように、9カ月間までの暴露試料の破断強さはほとんど変化が認められず、15カ月間暴露後においては原試験の値よりもむしろ上昇する。一方、伸び値は暴露時間に比例して減少していることが分かる。

Fig. 17 は同じく LDPE のサンシャインカーボン耐候性試験機による促進劣化試料の暴露時間と引張り特性の関係を示す。この場合、降伏値は暴露時間の経過とともに上昇するが、破断強さと伸びは低下する。ここに示した例のように、高分子材料の耐候性は試験方法、試料の種類によってその物理的变化としての現われ方が異なる。

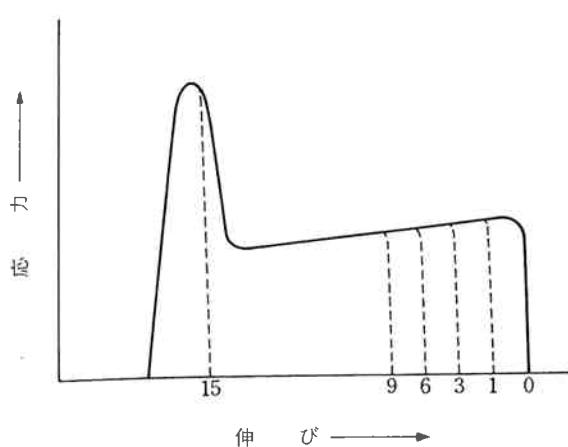


Fig. 16 LDPE ( $MI=3, d=0.934$ ) の屋外暴露試料のストレスストレイン曲線の経時変化、横軸の数字は暴露月数を示す。

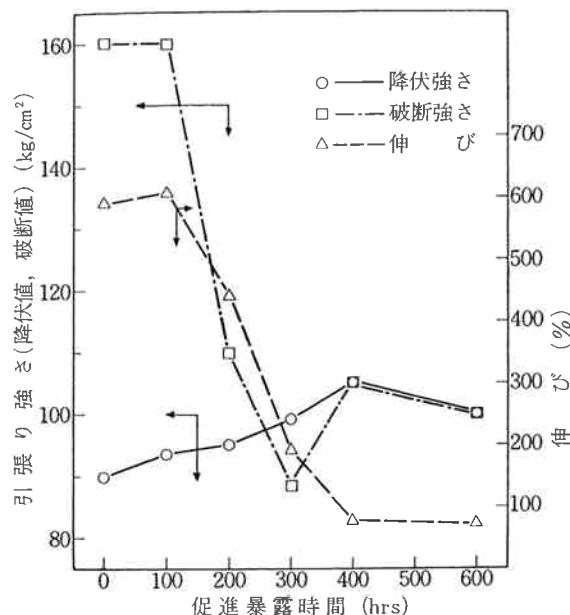


Fig. 17 サンシャインカーボンウェザーメータによる LDPE の変化

る。この原因は未だ十分明らかにはされていないが、高分子材質（分子構造、添加剤、着色剤など）への気象条件、諸環境因子の作用効果が異なるためと考えられている。したがって、高分子材料、あるいは成形品の耐候性評価はその目的を明確にし、暴露方法の選定と評価方法に十分留意しなければならない。

#### 8. 屋外暴露と促進暴露との相関性

屋外暴露試験と耐候性試験機などを用いた促進試験結果との相関性は、高分子材料の耐候性評価において、もっとも関心ある問題の一つである。先に述べたように、高分子の耐候性評価は実証的な屋外暴露試験が一番優れ

ている。しかし、屋外暴露試験は結果を得るのに年オーダーの時間を必要とするので、ある種の要望によっては耐候性試験機による促進試験に頼らざるを得ない。

一般論でいえば屋外暴露試験における諸因子を完全に促進試験機によって再現することはできないが、特定因子、例えば太陽光とカーボンアーチなど、人工光源からの紫外線積算光量など比較的定量化が行ない易い物理量の相関は明らかになっている。Table 11 に東京地区での紫外線一カ年積算光量に対する紫外線カーボンアーチ光源からの光量対応値を時間で示した。表中仕様欄の a は円筒ドラム（暴露面）の半径、b はドラム中心から光源までの距離である。この表からも分かるように光量対応時間は光源の数、ドラムの径に依存するが、太陽紫外線の一カ年積算光量の対応時間は一光源で約 500 時間、二光源で 200 ないし 250 時間である。Table 12 は各種着色プラスチック材料の色調変化（色の三刺激値の Y 値）を屋外暴露試験とフェードメータによる促進試験によって調べたもので、Table 11 に示した値とほぼ一致した結果が得られている。

Table 11 1 年間屋外暴露したときと同じだけの紫外線量を与えるのに必要なウェザーメータの運転時間（東京、北緯 $35^{\circ}$ ）<sup>18)</sup>

	仕 様	暴露台の傾斜	
		30°	45°
フェードメータ	a = 0.25m	184 時間	174 時間
ウェザーメータ (1 灯)	a = 0.40m	526	496
" (1 灯)	a = 0.38m	480	452
" (2 灯)	a = 0.40m	254	238
" (2 灯)	a = 0.38m b = 0.13m	230	218

Table 12 屋外暴露 1 カ年に対する人工促進暴露試験機の照射時間の比較（三刺激値の Y 値を基準にして判定）<sup>18)</sup>

試 料	屋外暴露	紫 外 線 カーボン	
メタクリル樹脂	青	1 年	260hr
	緑	1 年	
	黄	ほとんど変化なし	同 左
	黄-F	1 年	120hr
	橙	1 年	290
	赤	1 年	360
ポリプロピレン	赤	1 年	230
ポリエチレン	アイボリ	1 年	270
塩化ビニル樹脂	透明	1 年	210

しかし、ここに改めていうまでもなく一般的には屋外暴露試験の結果と促進試験の結果の相関性は必ずしも明確ではなく、両者の間の普遍的な対応時間を見定することはできない。この理由は次の通りである。

- 1) 促進試験機では気象条件の正確な再現ができない。
- 2) 屋外暴露試験では試験開始時期によって結果が異なる場合がある。
- 3) 高分子の劣化は紫外線、気温、湿度など諸要因の相乗作用によって起こる。特に、オゾンなどの活性物質の影響も大きい。
- 4) 劣化の機構は高分子の材質によって異なり、環境諸因子の作用効果もそれぞれ異なる。
- 5) 着色剤など添加剤の種類、成形方法によって耐候性は異なる。
- 6) 前述のように、暴露時間に対する物性変化の様相は一様ではない。

以上の理由により、本問題の結論をいえば、特定の材料について実際に両者の試験を行ない比較する以外、屋外暴露試験に対する促進倍率を決定することはできない。

## 9. あとがき

以上、高分子材料の耐候性に関する諸問題を試験方法の観点から概説した。高分子の耐候性は学問的にも実用上の面からも重要かつ興味を引く問題を多くかかえている。このような意味で信頼性のある耐候性の試験方法の確立が望まれているが、錯綜する各種耐候性試験の相関関係も未だ十分明らかになっていない。高分子の耐候性およびその試験法に関する諸問題に残されている課題は多くあるといえよう。

## 文 献

- 1) 峰松陽一; “鉄道技研報”, (747), 3 (1971).
- 2) 峰松陽一; *Plas. Age.*, 14, (8), 75-81 (1968).
- 3) 国沢新太郎ら; “日本ゴム協会誌”, 40, (4), 247 (1967).
- 4) R. C. Hirt, N. Z. Searle; *Appl. Poly. Symp.*, (4), 62 (1967).
- 5) F. M. Rugg; *J. Poly. Sci.*, 13, 535 (1954).
- 6) J. E. Wilson; *Ind. Eng. Chem.* 47, 2201 (1955).
- 7) 松田種光、栗原福次; “高化”, 22, (243), 429 (1965).
- 8) 峰松陽一; “東洋精機ニュース”, (26) (1968).
- 9) “JIS-A1410~11-68”, 解説.
- 10) 益田善任、高瀬 碩; “東洋理化テクニカルニュース”, (30), 17 (1968).
- 11) 松田種光; “高分子実験学講座7”, “高分子材料試験法I”, 297 (1964).
- 12) “(財)日本ウェザリングテストセンター要覧”.
- 13) 須賀 薫; “色材”, 47, (9), 61 (1974).
- 14) “JIS-A1415-70”.
- 15) “Standard Weather, Fade Meter と自然現象[V]”, 東洋理化工業 (1969).
- 16) 国沢新太郎ら; “日本ゴム協会誌”, 特集・オゾン劣化の諸問題, 40, (4), 247-364 (1967).
- 17) “JIS-K6301-75”.
- 18) 鈴木 智; “プラスチック試験ハンドブック”, 345 (1969).