

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第24号

昭和56年3月

高分子材料の耐久性に関する研究

目 次

第1章 緒 論	(5)
第2章 熱可塑性プラスチックシートの耐候性	(10)
第3章 プラスチックフィルム of 耐候性	(173)
第4章 FRPの耐候性	(198)
第5章 結 論	(205)

工業技術院

北海道工業開発試験所

はじめに

高分子材料の耐久性を正確に把握することは、高分子の最適設計基準を得る上で極めて重要である。しかし、耐久性は本来広範な分野で行われている個々の研究を総合的に評価して始めて普遍性をもつものであって、従来の研究はその点で欠けるものがあつたと考えられる。

この点を解決するために、工業技術院では院内の8つの研究機関が参加する院内共同の特別研究として、昭和47年から53年までの7か年にわたり性状（原料、添加物、成形法など）の明らかな同一試料について、耐候性、熱劣化、疲労、クリープ、摩耗、寸法安定性、低温特性、分子量、基準特性などを測定、これらを総合的に検討し、高分子材料の耐久性を評価し、合わせて最適設計基準の作成に寄与するために研究を進めてきた。

当所は、昭和36年から昭和43年までの8か年にわたり院内共同研究として行われた工業標準化特別研究「プラスチック建築材料の耐候性に関する研究」に参加し、屋外暴露試験方法の確立、ならびに建材としてのプラスチックの耐候性データの収集と評価に協力した経緯もあり、本特別研究に関し

ても耐候性を中心に疲労特性の評価にも積極的に参加した。特に耐候性に関する研究では、屋外暴露に関する長期的データの収集、促進劣化試験方法の確立と促進劣化傾向の把握、屋外暴露と促進試験との相関関係の確立の3点に主目的を置いて研究を進めてきた。本報告はそれらの成果をまとめたものである。

なお、本共同研究の全体的成果は二冊の「工業技術院論文集」にまとめられ、疲労、クリープ、寸法安定性などを中心とした報告が56年3月、耐候性を中心にした報告が56年5月にそれぞれ刊行される予定である。

本研究を進めるにあたり繊維高分子材料研究所代田部長をはじめ40余名の共同研究者の方々に多大のお世話になった。

また、屋外暴露試験、暴露試験体の維持管理、紫外線量の測定に関し日本ウェザリングテストセンター及び沖縄県工業試験場、沖縄県伝統工芸指導所の方々に長年にわたりお世話になった。

心から御礼申し上げます。

(研究企画官) 鈴木 智

高分子材料の耐久性に関する研究

目 次

第1章 緒 論	
1. プラスチックの耐候性について	鈴木 智・窪田 大・鶴江 孝・西村興男 …… 5
第2章 熱可塑性プラスチックシートの耐候性	
1. 熱可塑性プラスチックシート	
試験体の種類・成形加工法及び共通的試験方法について	窪田 大 …… 10
2. ポリスチレンの耐候性	鈴木 智・窪田 大・西村興男 …… 17
	服部 滋*・吉川喜治**・代田 忠**
3. 塩化ビニル樹脂の耐候性	窪田 大・鈴木 智・西村興男 …… 36
	服部 滋*・吉川喜治**・代田 忠**
4. メタクリル樹脂の耐候性	鈴木 智・窪田 大・西村興男 …… 46
	服部 滋*・吉川喜治**・代田 忠**
5. A B S 樹脂の耐候性	窪田 大・鈴木 智・西村興男 …… 61
	吉川喜治**・代田 忠**
6. ポリアセタールの耐候性	西村興男・鈴木 智・窪田 大 …… 69
	吉川喜治**・代田 忠**
7. ポリエチレンの耐候性	西村興男・窪田 大・鈴木 智 …… 80
	伊与田 惇***・吉川喜治**・代田 忠**
7. 屋外暴露・促進暴露した熱可塑性プラスチックシートの表面変化(第一報)	
——変退色および光沢度変化——	窪田 大・鈴木 智・西村興男 …… 96
	田村 勇・吉川喜治**・代田 忠**
8. 屋外暴露・促進暴露した熱可塑性プラスチックシートの表面変化(第二報)	
——表面形態および表面劣化層の変化——	西村興男・窪田 大・鈴木 智 …… 115
9. 暴露試験によるかたさの変化	
	鈴木 智・窪田 大・鶴江 孝・西村興男 …… 129
10. 屋外暴露した熱可塑性プラスチックの疲労特性	
	鶴江 孝・鈴木 智 …… 136
11. 屋外暴露した熱可塑性プラスチックシートのシャルピー衝撃値	
	西村興男・窪田 大・鈴木 智 …… 145
12. 熱可塑性プラスチックシートの屋外暴露による引張・曲げ特性値の分布の変化	
	鈴木 智・窪田 大・西村興男・鶴江 孝 …… 153
13. 暴露した熱可塑性プラスチックシートの劣化挙動についての総括	
	鈴木 智・窪田 大・鶴江 孝・西村興男 …… 167
第3章 プラスチックフィルムの耐候性	
1. 屋外暴露したフィルムの引張特性	窪田 大・西村興男・鈴木 智 …… 173
	吉川喜治**・代田 忠**
2. 促進暴露したフィルムの引張特性	西村興男・鈴木 智・窪田 大 …… 193
	吉川喜治**・代田 忠**
第4章 F R P の耐候性	
1. 屋外暴露したF R P の疲労特性	
	鶴江 孝・鈴木 智 …… 198
第5章 結 論	
本研究報告において得られた結果の概要と耐候性未知のプラスチックの 耐候性予知方法についての指針	
	鈴木 智・窪田 大・鶴江 孝・西村興男 …… 205
高分子材料の耐久性に関する研究報告等一覧表	208

* 化学技術研究所
** 繊維高分子材料研究所
*** 大阪工業技術試験所

第1章 緒 論

プラスチックの耐候性について

鈴木 智・窪田 大・鶴江 孝・西村興男

1. 本研究の目的

第2次大戦後、新しいプラスチックが次々と実用化され、日用品から建材、エンジニアリングプラスチック、機能高分子と用途を拡大してきたが、それと共に、それに対する要求性能も次第に高まってきている。最近では更に省資源、省エネルギー、消費者保護といった観点から、“耐久性”に関する見直しが要求されつつある。例えば JIS 規格においても、従来は生産された段階での品質を管理し保証するという点に重点がおかれてきたが、最近では一定の使用期間経過後の品質をも保証するというように耐久性を織り込んだものに変えようという動きが出はじめている。いわゆる“耐候性”もその中の重要な課題の一つである。

ここで、耐久性は自然環境条件など雰囲気条件並びに熱的、機械的、化学的、その他種々の外的使用条件下での物体の経時的性能保持性であり、材料、製品の耐用寿命に関する総合性能である、と定義されている¹⁾。

一方、耐候性は耐久性の中の主要な部分を占め、主として自然環境条件下における物体の経時的性能保持性であると定義できる。ウェザリングは耐候性とは腹背の関係をなすもので、自然条件下における物体に及ぼす作用と定義できる。

今日まで、プラスチックの原料である高分子材料の耐候性に関する研究は数多く行われているが、それらは何れも、ある材料の、ある組成についてのある特定の条件下でのウェザリングの結果を分子レベルでの劣化機構あるいは物性の劣化機構、変化を把握するにとどまっている。

プラスチックは、種々の配合剤を加えた高分子材料をある成形プロセスを経てある機能を持たせたものであり、配合、成形方法によって物性が大きく変わるため、従来の研究の大部分はウェザリン

グによる物性の変化に関して、地域差、促進機差が生ずる原因を系統的に明らかにし得ていない。その為、それらの結果をもとに耐久性を予測したり、目的にかなう耐久性をもった製品を設計したり、更には、そういった思想を盛り込んだ材料規格、製品規格を作成したりすることは非常に困難な実情にある。

本研究では、これらの問題の解決をはかるために、基本的組成をもったいくつかの汎用プラスチックについて、長期にわたり全国的規模の屋外暴露試験を実施して力学的特性の経年変化傾向とその地域差を把握するとともに、各種の促進劣化試験機を用いて促進試験を行い、劣化傾向とそれらの機差を比較検討し、更に屋外暴露と促進試験の相関関係についても検討を加えた。

また、外観、かたさ、衝撃、疲労などの特性の変化傾向に検討を加えると同時に、引張、曲げなど静的力学特性との間の相関についても検討を加えた。

更に、フィルムやFRPなど組成、配分、成形方法を変えた場合の耐候性にも検討を加えた。

これらの知見をもとに、屋外暴露試験方法、促進劣化試験方法の選択方法についての指針を得るとともに、耐候性未知試料の耐候性を予知する為の指針を得るべく検討を加えた。

2. 本研究に関連する研究についての現況

個々のプラスチックの耐候性に関する研究の現状については、それぞれ関連する報文の中で述べるが、ここでは、最近の20年間にわたる日本における耐候性に関する研究の推移を述べ、併せて世界各国における各種プラスチックの耐候性を総合的に比較検討した研究の概要を述べることにする。

昭和28年4月に電気学会に有機材料劣化専門委員会が組織化され、電気絶縁材料のみならず有機高分子全体にわたって劣化に関する文献調査が行われた。この結果がまとめられて「高分子材料の劣化」と題する成書¹⁾になった。これにはゴム、高分子材料の紫外線劣化、熱劣化に関する当時の内外の研究がほぼ網らされている。その中に、比較的短期の屋外暴露、促進劣化による力学的挙動の変化に関するデータも集められているが、使用した材質はもちろん、成形条件について明瞭な表示がないので、相互比較等はできないものが多い。その中で注目すべき二、三の文献を列挙すると、Hamilton²⁾は、電線用ジャケットとしてポリアミド4種をカナダ(寒帯、北緯50度)、フロリダ(準熱帯、30度)、アリゾナ(砂漠、35度)、カナルゾーン(熱帯、10度)及びオハイオ(都会地、40度)で1年間暴露し、引張強さを測定した結果、前三者については緯度順の低下が、また全体として都会環境下のオハイオの低下が最大であったと報告している。Fordyceら³⁾はアセチルセルローズについて39種の可塑剤を用いて、テネシー、アリゾナ、フロリダでの屋外暴露(24か月)、100°Cでの熱劣化、40°Cの温水劣化を対比して強度変化、粘度変化を報告している。同じくアセチルセルローズについて武田⁴⁾は旭川、東京、長崎、潮の岬で1年間暴露して力学的特性と電気抵抗の変化を測定し、衝撃強度について、Hamiltonと全く同じ傾向を報告している。

Yusteinら⁶⁾は石炭酸系樹脂、同積層板、メラミン樹脂積層板をアラスカ、カナダ、ニューヨーク、ニューメキシコ、パナマで4年間暴露し、力学的特性、電気特性、外観等を測定し樹脂によって地域別劣化傾向が異なることを報告している。武田⁵⁾は石炭酸系及び尿素系樹脂についてアセチルセルローズと同じ地域で暴露し、同じ特性値について比較検討し、例えば、引張強さに関し、1年後に約50%程度の低下を示し、この場合、地域差が認められなかったと報告している。

Adamsら⁷⁾は結晶性ポリエチレンをアリゾナ、フロリダ、マサチューセッツの3か所で4年間暴露し、力学的特性、加熱変形温度、吸水率、重量変化を測定し、例えば曲げ強さに関し、暴露後3~6か月目には地域差が認められるが暴露によりその差はちぢまり、4年後には差が無くなると報告している。

以上が1950年代まで行われた屋外暴露または促進試験に関する主なものである。

再び日本の実情に戻るが、1960年代に入ると、プラスチックが日用雑貨から建材へ利用されるきざしが出てきたので、標準化委員会は耐候性試験方法の標準化のための調査研究を行うよう工業技術院に申し入れた。これらの動きを受けて標準化委員会に耐候性分科会(SC-1委員会と略称された。主査、十代田早大教授、のちに田村早大教授)が作られると共に、工業技術院の標準部では、著者の所属する試験所を含む5か所(産業工芸試験所東京本所、同仙台支所、同九州支所(何れも当時)及び大阪工業技術試験所)に標準化のための特別研究「プラスチック建築材料の耐候性試験に関する研究」を委託した。この研究は1961年4月から、1970年3月までの9年間にわたり、この間、暴露台の設計、建設、屋外暴露予備試験、ならびに5か年にわたる屋外暴露試験などが行われた。著者らはこの分科会と特別研究の両方に参画した。

この実験には、不飽和ポリエステル樹脂及びそのFRP 6種、硬質塩化ビニル樹脂 8種、メタクリル樹脂 3種、ポリスチレン 3種、合計20種のプラスチックが用意された。

この屋外暴露試験の目的は、第一に、屋外暴露試験実施通則案に基いて実際に屋外暴露試験を行い、その実施の段階で生じた問題点に検討を加え、それをJIS原案に反映することであり、第二に、プラスチック建築材料の耐候性に関するデータを蓄積することであって、この代表的プラスチックの劣化特性を把握するとともに、全国5か所(札幌、仙台、東京、大阪及び久留米)のデータをもとに地域差も併せ検討することにあった。第一の目的に関しては、JIS A-1410「プラスチック建築材料の屋外暴露試験方法」、JIS A-1411「プラスチック建築材料のウエザリングの評価方法」、JIS A-1415「プラスチック建築材料の促進暴露試験方法」が制定公布された。

第二の目的に関しては、上記試験体について、変退色、力学的性質、外観、寸法等の測定が行われ、各担当研究機関からその結果が報告された^{8~11)}。

以上の研究と並行するように、米国ではNBSを中心に関連の工業会との共同プロジェクトとして、20種に及ぶプラスチックが米国の3地域で暴露され、あわせて促進試験が行われているとの報

告¹²⁾があるが、詳細については未だ報告されていない(NBSからレポートが出ているとのことであるが、一般に入手できる形式にはなっていない)。

1968年に「工業材料」誌にプラスチックの耐候性評価と題する特集号が生まれ、各種プラスチックの耐候性に関するデータが紹介されているが、同一樹脂を比較してもメーカー、銘柄の差が非常に大きい¹³⁾と述べている。

一方、プラスチックの標準試験方法の確立を目ざして、日本プラスチック工業連盟の中に作られたプラスチック標準試験方法研究会では各種分科会を設けて研究活動を行っているが、その中に耐候性分科会、耐光性分科会がもたれ、それぞれ独自の研究活動を行っている。その研究成果がまとめられ、「プラスチック試験ハンドブック」が刊行されたが、屋外暴露試験の項¹⁴⁾は著者の1人が執筆し、試験方法ならびにプラスチックのウェザリングによる力学的挙動に関し前報を引用して概説している。また、この研究会の活動のうち、耐久性に関連する問題についてシンポジウムがもたれ、その結果が「プラスチック」誌に、「プラスチックの耐久性及その試験方法」と題する特集記事として掲載されている。そのなかで、峰松ら¹⁵⁾は、ABS樹脂、耐衝撃性ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリカーボネートなど、光安定剤の含まれていないシートについて、東京都内と郊外、神奈川県、アメリカのフロリダとアリゾナ等で1か年にわたる屋外暴露を行うとともに、各種ウェザーメータ、フェードメータで最高500時間の試験を行い、地域差、機差を検討している。その中で、光源の種類によって劣化性状が異なること、アリゾナ、フロリダでの劣化が国内にくらべて格段に早いこと、地域差の現われ方は樹脂によって異なる、と述べている。貴重な知見ではあるが、組成が一般的でないこと、暴露期間が短いことなどの点で、設計データとしては使用できない。

小原¹⁶⁾は各種プラスチックの屋外暴露と紫外線カーボンウェザーメータの試験を対比し、機械的性質に関し、ウェザーメータの800~1,200時間が屋外暴露の1年に相当すると述べている。

著者は、前述した「プラスチック建築材料の耐候性に関する研究」で促進劣化試験が全く行われなかったことを指摘し、屋外暴露と促進試験を併行して行う必要性を訴えたところ、賛同が得られ、

1972年から、「高分子材料の耐久性に関する研究」と題する特別研究が再び開始された。これは、高分子の耐久性能の相互関連が、組成、成形条件の相異のため求め得ず、かつ設計資料としての信頼性に欠ける点が多かった点を解決すべく、代表的組成をもち、同一成形条件で作られた6種の汎用プラスチックについて、耐候性のみならず、耐疲労性、耐摩耗性、寸法安定性等をそれぞれの専門家によって評価しようとするもので、工業技術院内の8つの研究機関の50名に近い研究者による大型研究となった。著者らは、このうち、耐候性の部門の中で国内4か所における最長5か年の屋外暴露試験、7種の促進劣化試験装置による各2,000時間ずつの促進試験を行った試験体について、力学的特性、外観変化などの項目の測定検討を主として担当した。この研究に関連して著者らは数多くの報告^{17~22)}を行ってきたが、力学的特性に関するものは、本報告の主要部分をなすものである。

また、前節でも述べたように、1970年代前半から省資源、省エネルギーといった観点から、工業技術院では、JIS規格の中に耐久性の思想をもちこむべく、日本ウェザリングテストセンターに「耐久製品の耐候性の標準化に関する調査研究」を委託した。それをうけて1976年から委員会(委員長、繊維高分子材料研究所、代田部長)が組織され、著者はそのなかで、樹脂成形品分科会を分担して研究を進めているが、その研究の一部を1979年6月に報告した²³⁾。

以上、わが国におけるプラスチックの耐候性に関する研究の流れを中心に、各種プラスチックの耐候性を総合的に評価した海外の研究の主なものをあわせ示してきた。しかし、それらは米国NBSにおける報告を除いて何れも、1、2の作用因子について耐候性を論じたもので断片的知見を与えているにすぎない。

また、プラスチックの劣化に関する成書はいくつかあるが^{24~34)}、その大部分は主として、熱、または光による分解機構を扱ったものばかりである。

3. 本研究報告の概要

本研究報告は5章から成っている。

第1章においては、本研究報告の目的と意義を述べ、かつプラスチックの耐候性に関する従来の研究を概観し、本研究報告の内容を明らかにしている。

第2章では、6種の汎用熱可塑性プラスチックシートを屋外暴露するとともに各種の装置を用いて促進劣化させ、引張、曲げ特性や分子量の経時変化傾向を定量的に表示し、かつ、地域差、機差を劣化速度式で標示し、見かけの劣化速度定数の比を用いて“促進係数”を求めている。

さらには、上記6種の材料を屋外暴露した場合の変退色、かたさ、衝撃、疲労の各特性の経年変化傾向について述べ、あわせて、上記の引張、曲げ特性の変化傾向との関連を述べている。

第3章では、7種のプラスチックフィルムを屋外暴露するとともに、促進劣化試験を行い、引張特性に与える地域差、機差、暴露開始時期の影響について述べている。

第4章では、代表的組成をもったFRP板の耐候性に関し、3種のFRPの板(プレス成形、手積み成形)を試作し、3か年にわたる屋外暴露試験を行い、暴露後の引張、曲げ、疲労の各特性の変化傾向を比較検討している。また、暴露による疲れ強さ比の変化についても述べている。

第5章は結論である。

参 考 文 献

- 1) 電気学会有機材料劣化専門委員会；高分子材料の劣化，コロナ社(1958)
- 2) 同上から引用(文献番号7まで)
C.W.Hamilton；Wirw and Wire Products, **31**, 187(1956)
- 3) C.W.Fordyce, C.S.Meyer；Ind. Eng. Chem., **32**, 1053(1940)
- 4) 武田知己；通研月報, **5**, (9), 453(1952)
- 5) 武田知己；通研月報, **4**, (12), 769(1951)
- 6) S.E.Yustein, R.R.Winaus, H.J.Stark；ASTM Bull., 29 (FEB. 1954)
- 7) C.H.Adams, J.R.Taylor；Rubber World, **131**, 239(1954)
- 8) 黒田, 近藤, 小牧, 田中, 大阪工業技術研究所報告, No.335, p.1 (March, 1970)
- 9) 鈴木, 窪田, 西村, 鶴江；北海道工業開発試験所報告, No.6, p.1 (May 1971)
- 10) S.Suzuki, H.Kubota, O.Nishimura, T.Tsurue；Proc. 1st Int. Conf. Mech. Behaviour Materials, vol.III, p.657(1972)
- 11) 村山, 西野, 竹内, 小松；製品科学研究所報告, No.67, p.1(1972)
- 12) J.E.Clark；Mod. Plastics, **44**, 141(Apr. 1967)
- 13) 鈴木健一；工業材料, **16**, (3), 10(1968)
- 14) プラスチック標準試験方法研究会編；プラスチック試験ハンドブック, p.332, 日刊工業新聞社, (1969)
- 15) 峰松, 村山, 久留宮；プラスチック, **23**, (5), 13(1972)
- 16) 小原 実；セキスイ技報, **2**, (3), 15(1965)
- 17) S.Suzuki, T.Tsurue；Proc. 2nd Int. Conf. Mech. Behavior Materials, p.706(1967)
- 18) 第13回高分子研究成果発表会資料；日本産業技術振興協会技術資料, No.93, p.1(1977)
- 19) 第15回高分子研究成果発表会資料；日本産業技術振興協会技術資料, No.106, p.1(1979)
- 20) T.Tsurue, S.Suzuki；Trans. of JSCM, **5**(1) 19(1979)
- 21) S.Suzuki, O.Nishimura, H.Kubota, K.Yoshikawa, T.Shirota；Proc. of 23rd JCMR, p.293(1980)
- 22) S.Suzuki, O.Nishimura, H.Kubota, K.Yoshikawa, T.Shirota；Proc. of 23rd JCMR, p.301(1980)
- 23) 鈴木 智；耐久製品の耐候性標準化に関する調査研究発表会テキスト, p.101(1979)
- 24) H.H.G.Jellinek；Degradation of Vinyl Polymers, Academic Press, New Yonk(1955)
- 25) N.Grassie；Chemistry of High Polymer Degradation Process(1959)
- 26) L.Reich, S.S.Stivala；Autoxidation of Hydrocarbon and Polyolefines(1969)
- 27) 栗原福次；プラスチックの劣化, 日刊工業新聞社, (1970)
- 28) 神戸博太郎；高分子の熱分解と耐熱性, 培風館, (1970)
- 29) A.S.Kuzminskii, (Translation by B.N.Leyland), The Aging and Stabilization of Polymers, Elsevier Publishers(1971)
- 30) B.Ranby, T.F.Rabek 共編；Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, Jhon Wiley & Sons(1975)
- 31) G.Geuskens 編, Degradation and Stabilization of Polymers, Applied Science Publishers(1975)
- 32) C.H.Bamford, C.F.H.Tipper 共編；Degradation of Polymers, Elsevier Publishers(1975)
- 33) 大石不二夫；プラスチックの耐久性, 工業調査会, (1975)
- 34) N.Grassie；Developments in Polymer Degradation I, Applied Science Publishers(1977)
- 35) プラスチック工業連盟編；プラスチック, **30**, (6), 11(1979)

Weatherability of Plastics

Satoru SUZUKI, Hiroshi KUBOTA
Takashi TSURUE, and Okio NISHIMURA

SYNOPSIS

1. Objects of this report.
The objects of this report and the back ground of the study are stated.
2. Outline and history of researches on the weatherability.
The history and the transition of the researches on the weatherability of plastics for about twenty years in Japan are stated shortly, and the researches which were compared on the weatherability in other countries are summerized.
3. Outline of this report.
The outline and the composition of this report are stated.

第2章 熱可塑性プラスチック シートの耐候性

熱可塑性プラスチックシート

——試験体の種類・成形加工法及び共通試験方法について——

窪田 大

1. はじめに

本報では、第2章において用いられる試験体の種類とその成形加工法の詳細及び各プラスチックに共通する試験方法について述べる。また、これらプラスチックの未暴露試験体の各特性値についても総括的に述べる

2. 試験体の種類と形状

代表的な組成をもったポリスチレン、塩化ビニル樹脂、メタクリル樹脂、ABS樹脂、ポリアセタールおよびポリエチレンの6種のシート材料を選んだ。配合・組成は、それぞれのプラスチックを製造する会社で組織する工業会の推選をうけて決めた。1973年の統計によれば、我が国の1年間のプラスチックの生産量は約675万トンであり、そのうち熱可塑性樹脂が約77%を占め、熱硬化性樹脂が23%を占める。熱可塑性樹脂のうち本研究に用いた6種のプラスチックが約79%を占める。この6種が全てシートで用いられているわけではないが、プラスチックの大部分を占めている点では変わりがない。

試験体は厚さ約3mmのシートで、大型のシートからFig. 1に示す板状またはダンベル状の試験体を切り出した。

屋外暴露試験では300×150mmの板状試験体（ただし、ABS樹脂のみ170×65mmとJIS-1号ダンベル）を、促進暴露試験では170×65mmの板状試験体とJIS-1号ダンベルを用いた。

3. 組成と成形方法

3.1 ポリスチレンの組成と成形方法

原料としてデンカスチロール MW-1-301を用いた。成形は池貝鉄工所、プラスチック技術センターに依頼した。

主な成形条件は次の通りである。

○成形機：池貝 ES90-28 ベント押出機および DS 1000 シート成形装置。

○成形条件：スクリーダイシリンダ温度

ダイ入口温度 185°C

ダイ先端温度 233°C

ダイ先端温度 196°C

(シート成形装置)

ポリシングロール温度

上ロール 76°C

中ロール 71°C

下ロール 93°C

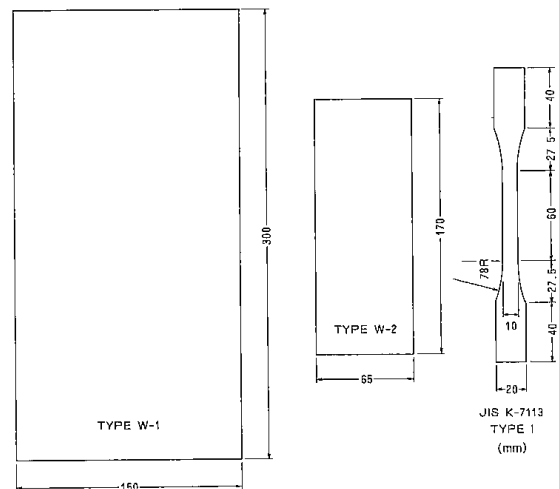


Fig. 1. Shapes of exposed specimen.

3.2 塩化ビニル樹脂の組成と成形方法

使用した原料とその配合率を以下に示す。

○塩化ビニル樹脂 ゼオン 103EP-8 100部

○安定剤 有機錫マレエート系 TS 201 M

1.0部

〃 TS 208 M

1.0部

錫・ラウレート系 TS 1013 0.3部

錫・メルカプタン系 井2399 1.0部

○紫外線吸収剤 チヌピン 0.05部

○滑剤 カルコート86 0.5部

- 加工助剤 HIBLEN 1.0部
 - ブルーイング剤 微量
- 加工条件は次の通りである。
- 混合 リボンブレンダー：上記混合物をスチーム圧 3 kg/cm^2 で混合しながら加熱し、40分後に 100°C に到達、その後冷却開始、30分後に取り出し。
 - 混練 ミキシングロール：スチーム圧 8 kg/cm^2 に加熱した二本ロール（約 174°C ）で1分15秒～1分30秒間混練したのち次のロールへ移す。
 - 予熱 ウォーミングロール：スチーム圧 6 kg/cm^2 に加熱したウォーミングロールで1分15秒～1分30秒間予備加熱。
 - カレンダー 逆L型4ロールカレンダー
 - プレス 200°C に加熱した熱板に、鉄板、ボール紙を介してフェロ板・試料・フェロ板・試料の順で6枚の試料をはさみ、48分経過後（その時の試料温度 155°C ）冷却プレスへ。冷却プレス中で48分経過後試料を取り出す。

3.3 メタクリル樹脂の組成と成形方法

三菱レーヨン社製のアクリライト S-001で透明なメタクリル注型板である。

3.4 ABS樹脂の組成と成形方法

宇部サイコン社製のサイコラックGS-Eで厚さ2mmの押し出し板を2枚、直交するように重ねて厚さ約3.5mmの板に仕上げた。

3.5 ポリアセタールの組成と成形方法

ポリプラスチック社製のデュラコン M-25で押し

し板である。

原料と成形条件は次の通りである。

- ベースモノマ： トリオキサン
- コモノマ： 環状エーテル
- 使用ダイス： コートハンガーダイス
- シリンダ温度： C_1 （ホッパ側） 170°C
 C_2 175°C
 C_3 195°C
 C_4 （先端側） 185°C
ダイス 185°C
- ロール温度： 120°C
- スクリュウ回転数 40～60rpm
- 押し出圧力（アダプタ部） $50\sim 80\text{ kg/cm}^2$

上記とは別に、射出成形法によって $120\times 120\text{ mm}$ の試験体を作成し、更にその一部を 140°C で3時間熱処理して、短期暴露試験用とした。

3.6 ポリエチレンの組成と成形方法

三井石油化学社製の押し出しシートである。組成・成形条件は提供されなかった。

4. 屋外暴露方法と気象データ

屋外暴露場所として、日本の代表的地域をカバーすること、暴露台と試験体の維持管理が適切に行われること、紫外線量を恒常的に測定する体制を取り得ることなどを考慮して **Table 1** に示す4か所を選んだ。すなわち、北は札幌、南は那覇、中心地点として銚子にある日本ウェザリングテストセンターの標準暴露場の3か所を選び緯度に関する地域差の面から検討することにした。また暴露環境の影響を調べるために都市環境の中にあり、

Table 1. Locations of exposure site.

Site	Latitude	Institute in charge
Sapporo	$(43^\circ 03' \text{ N.})$	Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido.
Choshi	$(35^\circ 44' \text{ N.})$	Choshi Exposuring Test Field of The Japan Weathering Test Center.
Yokohama	$(35^\circ 28' \text{ N.})$	Research Institute for Polymers and Textiles.
Naha	$(26^\circ 14' \text{ N.})$	Industrial Research Institute, Okinawa Prefecture.

Table 2. Meteorological data.

	Average temp. °C	Average humid. % R.H.	Annual rain fall mm	Annual solar radi. cal/cm ²	Annual* U.V. radi. cal/cm ²
Sapporo	8.0	71.9	1207	101052	6127
Choshi	14.7	73.4	1504	105215	8303
Yokohama	15.1	68.5	1613	-	6554
Naha	21.9	76.2	2123	113263	10645

Note 1. Values for July 1973 to June 1978.

Note 2. by Monthly Report of the Meteorological Agency.

* U.V. quantities in 270 to 410 nm range.

(Measured by the Institutes listed in Table 1.)

自動車排気ガス、工場排気などの影響も考えられる地点として横浜を選び、緯度のほぼ等しい銚子と比較検討することにした。それぞれの地域における担当機関名を Table 1 に併せて記載した。

暴露期間中の気象因子をまとめて **Table 2** に示す。平均気温、平均湿度、年間降水量、日射量の値は「気象庁月報」から求めたものである。なお日射量は水平面の全天日射量を熱電堆型の全天日射計で測定したものである。横浜を除いた3地域の全ての気象因子の数値は緯度が低くなるほど増加しており、平均気温に関しては銚子を中心にして南北それぞれ約7°Cの差が、また紫外線量に関しては銚子を基準にした場合、札幌が26%少なく、那覇は28%多い。

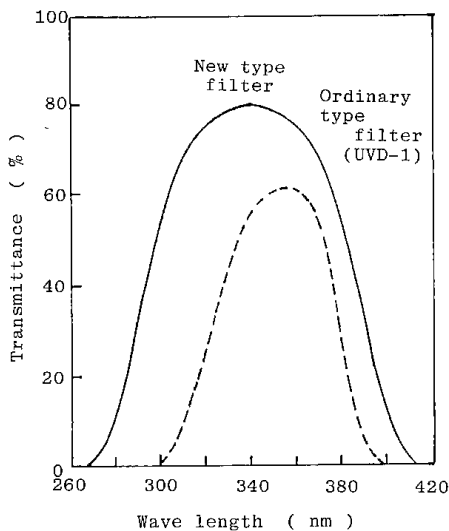


Fig. 2. Spectral transmittance of new type filter.

紫外線量の測定はスガ試験機製の光電式積算照度計(PH-11-UP)を用い、受光部を暴露台上に暴露試験体と同じ角度で取り付けて測定した。従来、スガ試験機において発売されていた紫外線照度計は300~400nmの範囲を測定するものであったが、地上に到達する日光には270~280nm以上の紫外線を含んでおり、かつ紫外線の波長が短いほどプラスチックに与える光化学作用が強いことを考慮して280~410nmの範囲をカバーする新型の照度計を試作してもらいTable 1に示す4か所の暴露場に設置して測定を行った。この新型の照度計は従来のタイプよりも短波長(340nm)にピークをもち、かつ短波長の紫外部に感度のよいフィルタを用いることにより目的を達することができた。新旧のフィルタの分光特性を比較して **Fig. 2** に示す。暴露台の角度としては紫外線量の面から緯度よりやや低目にとるのが望ましい¹⁾とされている

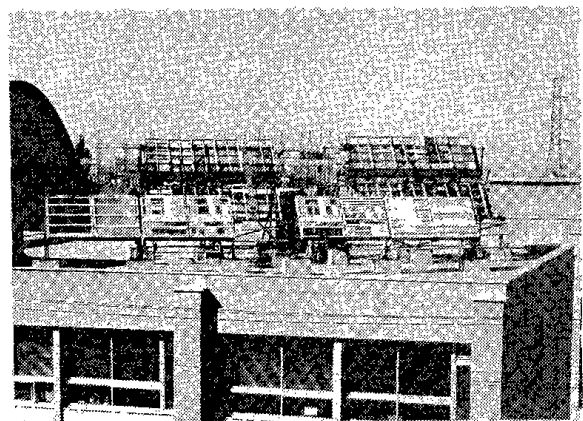


Photo. 1. 暴露台の外観

が、実際に暴露角度を変えて実験した結果、特性変化に有意差は認められなかった²⁾との報告があるので、既設の暴露台をそのまま用いた。共通試料6種の暴露試験体は南面45度(那覇では30度)の暴露台に、試料が熱による伸縮ができるように注意しながら取りつけた。暴露台の外観を**Photo.1**に示す。暴露は4か所とも昭和47年7月11日一斉に開始し、暴露1年、2年、3年および5年の4水準で行った(ポリスチレンとポリエチレンについては劣化が著しかったので暴露4年目で打ち切った)。

なお、一部の特性値に暴露第1水準(1年目)で大きい低下を示すものがあったので短期暴露を昭和53年7月11日から暴露期間1, 3, 6および9か月の4水準で札幌と銚子の2か所で長期暴露の場合と同条件で追加試験を実施した。

5. 促進暴露試験方法

本研究に用いた試験装置の種類と型式を**Table 3**に示す。また、試験装置の運転条件をサン

シャインウェザーメータを例として**Table 4**に示す。異なったタイプの光源を有する3種のウェザーメータとフェードメータおよびサンシャインカーボンアークを光源としてフィルタを取り外し、照射1時間・無照射(試料背面を冷却水で冷却し暴露面を結露させた)1時間を1サイクルとして実験したデューサイクルウェザーメータの計7種を用いた。各装置の運転時間は500時間きざみで最高2,000時間(デューサイクルウェザーメータでは照射240時間・無照射結露240時間を合わせた480時間きざみで最高1,920時間)の4水準としたが、一部の特性値に促進暴露第1水準(500時間目)で大きく低下したものがあって、運転時間80, 160, 240, 320および400時間の5水準についてサンシャインタイプのウェザーメータとフェードメータの2機種で短期促進試験を行った。

各装置の運転条件はJIS A-1415, JIS D-0205に準拠して決めた。

なお、以下の本文では各装置を次の略称で示す

Table 3. Species and types of accelerated weathering tester.

	Weathermeter	Fademeter	Dew-cycle
Xenon lamp	WE-6X-HC	FA-25XC-T	-
UV carbon arc	WE-SH-2C	FA-25XC-T	-
Sunshine carbon arc	WE-SUN-HC	WE-SUN-HC	WE-SUN-DC

Table 4. Operating conditions of Sunshine Weathermeter.

Test hour	500, 1000, 1500, 2000 (hr)
Black panel temperature	63 ± 3°C
Spraying cycle	18 min. spraying in 120 min. Deionized water (10-20x10 ⁶ Ω·cm) were used (14°C)
Operating cycle	20 hour operation, 4 hour stoppage. 5 cycle operation per week. Samples were reverced in each cycle in the order showing in Fig. 3
Temperature and humidity in test chamber	Ordinary; Dry-bulb temp. 35±1°C Wet-bulb temp. 29±1°C Relative humid. 60±10% In spraying Dry-bulb temp. 34±1°C Wet-bulb temp. 31±1°C Relative humid. 80±10%

ことにする。

キセノンウェザーメータ Xe-W または X-W
キセノンフェードメータ Xe-F または X-F
紫外線カーボンウェザーメータ UV-W
紫外線カーボンフェードメータ UV-F
サンシャインウェザーメータ S-W
サンシャインフェードメータ S-F
デューサイクルウェザーメータ D-W

なお、X-F と UV-F は繊維高分子材料研究所に設置されている JIS L-0824 の基準機として位置づけられている装置を使用した。ブラックパネル温度計で検出した槽内温度の変動範囲は JIS の規定より小さく $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ である。槽内温度は試験装置によって多少変動する。

キセノンタイプの試験機では、ランプやフィルタの最高使用時間は規格において定められているが、X-W の場合、ランプは新しいものを 3 本用意し、規定の Pre-aging のあと交互に使用した。フィルタは分解、洗浄、組立の過程で端部が破損することが多く、何れも規定使用時間以内に、新しい (Pre-aging をすました) ものと交換した。X-F の場合はスプレー (120 分中 18 分) が無い場合は X-W の場合と全て規定の時間以内に新しいものと交換した。UV-W の場合も、カーボン交換、フィルタ洗浄の過程で端部の欠損を生ずることが多く、これも規定の時間よりも短い時間で交換した。S-W の場合、250 時間経過する毎に 8 枚のフィルタのうちの 1 枚を交換することが推奨されているが、本実験では新しい二組のフィルタを 20 時間毎に交互に使った。なお光量均一化のため、本

実験では 20 時間毎に Fig. 3 に示す手順に従って試料の上下反転を行った。

ウェザーメータ等においては、光源であるカーボンやランプに所定の電圧と電流を加えることによって光量を一定に保つとともに、試験槽内を循環する空気の温度を調節することによって試料温度を一定に保つ方式をとっている。そしてその尺度として試料と同じ位置に取りつけたブラックパネル温度計 (ステンレス板に黒エナメルを塗付したもの) を用いたブラックパネル温度 (以下 B.P.T. と略記) が $63 \pm 3^{\circ}\text{C}$ になるように槽内条件を制御する方式をとっている。この B.P.T. が 63°C を示すとき、試料温度が実際にはどのようになっているかはほとんど未知であるが、ブラックパネル温度計を別のエナメルで再塗装したホワイトパネル温度計とグレーパネル温度計が同一条件ではほとんど 63°C を指すという研究の結果³⁾から考えて、本報で用いたような寸法のほぼ同じシート類は、ウェザーメータ等で照射中ほぼ 63°C になっていて樹脂による差はないと考えて良さそうである。

なお、本実験で当所が担当したウェザーメータと繊維高分子材料研究所が担当したフェードメータのうちで同一機種はサンシャインカーボンタイプのみで、キセノンタイプおよび紫外線カーボンタイプは Table 3 に示すように光源の大きさまたは数、光源と試料の間の距離などが異なるので評価する時点で注意すべきである。

6. 各特性値の測定方法

6.1 引張、曲げ特性の測定方法

暴露した試験体は、簡単な水洗 (表面を強くこすらないよう留意した) 後乾燥し、タンベル状で暴露したものはそのまま、それ以外のは Fig. 1 に示した板状試験体 (Type W-1) からダンベル状試験片 (Type 1) と幅 10mm、長さ 65~75mm の曲げ試験用短冊 (ABS は Fig. 1 に示す Type W-2 試験体からダンベルと曲げ用短冊) を専門業者に依頼して切削してもらい、最低 24 時間以上の状態調節 ($20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, $65 \pm 5\% \text{RH}$) をしたのち、インストロン試験機を使用し、引張試験 (つかみ間隔 115~120mm, 試験速度 5 mm/min, ただしポリスチレンのみ 2 mm/min) と曲げ試験 (支点間距離 50mm, 試験速度 2 mm/min の 3 点曲げ方式)

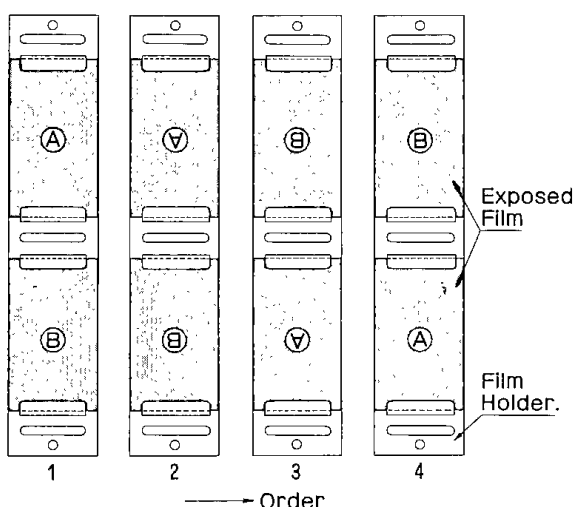


Fig. 3. Sample reversing method to unify the irradiation.

Table 5. Original data of samples.

			Sample												
			PS		PVC		PMMA		ABS		POM		PE		
			\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	
Tension	Strength	kg/mm ²	3.79	0.25	7.36	0.04	7.70	0.06	4.28	0.06	6.48	0.02	2.81	0.07	JIS K-7113
	Elongation	%	1.30	0.03	22.7	11.0	4.84	0.03	6.96	1.42	19.9	4.5	791	66	
	Rupture energy	kg-cm/mm ²	0.28	0.03	12.6	6.2	2.92	0.16	2.56	0.63	13.4	3.1	194	9	
Flexion	Strength	kg/mm ²	6.08	0.23	12.1	0.04	12.9	0.33	7.18	0.05	10.9	0.07	3.33	0.03	JIS K-7203
	Deflection	mm	2.86	0.16	5.83	0.04	8.46	1.45	6.83	0.15	9.49	0.11	10.0	0.2	
	Modulus of Elasticity	kg/mm ²	355	3	379	2	335	2	224	2	319	4	149	4	
Hardness	Barcol 934-1		25	1	25	1	50	1	-	-	-	-	-	ASTM D-2585	
	Barcol 935		81	1	84	1	92	1	64	1	73	1	29		1
	Rockwell M scale		82	1.6	77	2.6	101	1.4	-	-	84	1.8	-	-	JIS K-7202
	Rockwell R scale		125	0.7	125	0.7	125	0.6	106	0.5	121	0.7	58	3.1	
Fatigue limit	Reversed plane flexural method	kg/mm ²	0.70		0.95		2.0		0.55		2.9		-	JIS K-7119*	
Optical property (color)	Tristimulus value	X	70.6		61.1		73.8		46.0		50.9		48.6	JIS Z-8701**	
		Y	72.3		62.9		75.6		46.9		52.1		49.8	JIS Z-8722	
		Z	80.7		65.5		83.7		36.0		62.2		63.6		
Molecular weight and distribution	Mn (number average)	x10 ⁴	14.1	0.3	3.32	0.06	87.5	3.1	-	-	-	1.28	0.03	***	
	Mw (weight average)	x10 ⁴	43.6	0.4	8.00	0.06	211	2	-	-	-	22.0	0.5		
	Mw/Mn		3.09	0.06	2.42	0.05	2.44	0.09	-	-	-	17.3	0.7		

* Constant stress method.

** White plate reflection method for PS, PVC, PMMA.

Reflection method for ABS, POM, PE.

*** G.P.C. method.

THF (40°C) for PS, PVC, PMMA.

o-DCB (135°C) for PE.

Table 6. Apparatuses and measuring methods of GPC⁴⁾

	(A)	(B)	(C)
試料	PS, PMMA, PVC	PS, PMMA, PVC	PE
装置	東洋ソーダ HLC-801A	Waters社 (米) ANA-PREP GPC	Waters社 200型 GPC
カラム及び 充てんゲル	TSK-MXH6 (2フィート×2本) ミックスゲル	Styragel (4フィート×5本) ポアサイズ 3×10 ⁶ , 3×10 ⁶ , 10 ⁵ , 10 ⁴ , 10 ³ Å	Styragel (4フィート×4本) a) 10 ⁶ , 10 ⁵ , 10 ⁴ , 10 ³ Å b) 10 ⁷ , 10 ⁶ , 10 ⁵ , 10 ⁴ Å c) 5×10 ⁶ , 10 ⁵ , 10 ⁴ , 10 ³ Å
溶媒・温度	テトラヒドロフラン (THF) 40°C	THF 35°C	o-ジクロロベンゼン 135°C
流速 (ml/min)	1.2	1.0	1.0
注入濃度 (g/dl)	0.1	0.25	0.25
注入液量(ml)	0.5	1.0	2.0

を行って特性値を求めた。曲げ試験の場合は暴露面がテンションサイドにくるようセットして試験した。またオリジナル試験片，コントロール試験片（ $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ， $65 \pm 5\%$ PHの恒温室内の暗所に保存，全暴露終了後特性を測定）も上記に準じて試験した。なお試験体，試験片の熱処理はポリアセタールで特記した一部を除き一切行っていない。また試験片の切削加工時の影響を均一にするために，試験片の切削は全て同一加工業者によって行われた。

6.2 分子特性の測定方法

分子量および分子量分布は，共同研究者である服部ら（化技研）⁴⁾と伊与田（大工試）⁵⁾が測定した。測定方法を服部らの文献から引用してTable 6に示す。

ポリスチレン，メタクリル樹脂および塩化ビニル樹脂についての測定の大部分は（A）の測定条件によって行われた。GPCの測定の結果得ら

れたクロマトグラムの溶出容積を分子量に変換するために，ポリスチレン標準試料および炭化水素試料のGPC測定を行い，上記の3種に対してはユニバーサルキャリブレーション法を，ポリエチレンに対してはポリスチレン用のキャリブレーションをPE用に変換する方法を用いた。

その他の特性値の測定方法については後述する項目で説明するので省略する。

参 考 文 献

- 1) 峰松陽一；鉄道業務研究資料，**13** (11)，16 (1956)
- 2) 峰松，村山，久留宮；プラスチック，**23**，(5)，13 (1972)
- 3) 代田，吉川；（私信）
- 4) 服部 滋ほか；工業技術院研究機関第13回高分子成果発表会資料，**93**，p.82 (1975)
- 5) 伊与田 惇；大阪工業技術試験所季報，**29**，(1)，7 (1978)

WEATHERABILITY OF THERMOPLASTIC'S SHEETS Species and Molding Methods of Samples and Common Testing Methods.

Hiroshi KUBOTA

SYNOPSIS

In this report, the species and their molding methods of the samples which are used in this Chapter, and testing methods common to all, are reported. And mechanical, optical and molecular properties are introduced generally. Main contents are as follows :

- (1) The species and the shapes of the samples.
- (2) The compositions and the molding methods.
- (3) The outdoor exposing methods and the meteorological data.
- (4) The testing methods for the accelerating testers.
- (5) The measuring methods and the conditions of various characters, and the original data of the samples.

ポリスチレンの耐候性

鈴木 智・窪田 大・西村興男
服部 滋*・吉川喜治***・代田 忠**

1. はじめに

ポリスチレン(以下PSと略記)の紫外線劣化に関する研究は数多くある。しかし、その大部分は光化学反応の機構を扱ったり、あるいは分子レベルでの安定性を論じたものである¹⁻⁹⁾。

屋外暴露に関するものとしては次のような報告¹⁰⁻¹⁸⁾がある。Weichert¹⁰⁾らは力学的特性と表面劣化層の厚さを調べ、特に表面の300~500 μ mが強く劣化したと述べている。Massey¹¹⁾はカリフォルニア他5か所で屋外暴露を行い、サンプルの破壊までの暴露日数で結果を整理し、36か月という結果を報告している。Dolezel¹²⁾らは無添加のポリスチレンフィルム(厚さ50 μ m)を作り、紫外線、酸素濃度、湿度、SO₂、NO_xを要因とする²⁾の実験計画を組んで評価した結果、主として劣化に寄与する要因はNO_x、紫外線であり、それに次ぐものとして紫外線と温度の交互作用であり、他は有意だったが影響は少なかったと述べている。Merkymov¹³⁾らは暴露3年目までの光酸化性を測定し、酸化生成物の蓄積の動向と強度変化の様子には相関が見出されないこと、また破壊させた試料の破面を観察し、露光面に鏡面領域が生成したと報告している。著者らの関係した5か年間にわたる屋外暴露試験に関する報告がある¹⁴⁻¹⁶⁾。山口ら¹⁷⁾は耐衝撃タイプのPSを東京で南面垂直で暴露し、強さは4年後もほとんど変わらなかったが、伸びは2~3か月で半減したと報告している。暴露した試験体の静的な力学特性と疲労特性に関して著者らの報告¹⁸⁾があるが、これについては別報で述べる。

促進試験に関するものとして次の報告¹⁹⁻²¹⁾がある。村山ら¹⁹⁾は3.2mmのシートを紫外線カーボン型ウェザーメータで劣化させ、400~500時間の

誘導期を経たあとその強さが低下し始めると報告している。また続報で紫外線カーボン型フェードメータで試験を行い、力学的特性に関し有意差は認められなかったと報告している。村山は別報²⁰⁾で厚さ約180 μ mのフィルムを作成し、紫外線カーボンフェードメータで暴露し、分光透過率を測定し、力学的特性の変化はカルボニル基の生成と関係があり、自動酸化を開始する時期に力学的特性が急変すると述べている。Mayら²¹⁾はウェザーメータによってPSの微小硬度を測定し、硬度が増加することから架橋反応による網目構造が生成すると述べている。

屋外暴露と促進試験との相関について、Kamal²²⁾は良い相関を得るためのウェザーメータの温度と湿潤条件がある(80°F、シャワリング時間20%)と述べている。

Adamirova²³⁾らは屋外暴露による衝撃特性に関し、実用限界を強度低下50%とした上で、寿命は1年以下であること、キセノンランプが日光と類似した劣化傾向を与えること、紫外線・温度・酸素濃度は劣化を促進し、相対湿度の上昇は光化学分解反応を抑制する働きをもつと述べている。

以上、PSの耐候性に関する研究を概説したが、屋外暴露における地域差の問題、促進試験における機差の問題、それらの相関関係などを総合的に評価した報告は全くない、依って、本報告においてPSについて総合的な評価を試みる。

2. 屋外暴露試験

2.1 屋外暴露による引張、曲げ特性の経年変化傾向と地域差

屋外暴露によって引張、曲げの応力-ひずみ曲線が変わる様子を、銚子で暴露した場合を例にとってFig. 1に示す。引張特性は1年目で半分近くまで大きく低下するが2年目以降漸減傾向をたどる。曲げ特性もほぼ同じ傾向を示すが、暴露に

* 化学技術研究所

** 繊維高分子材料研究所

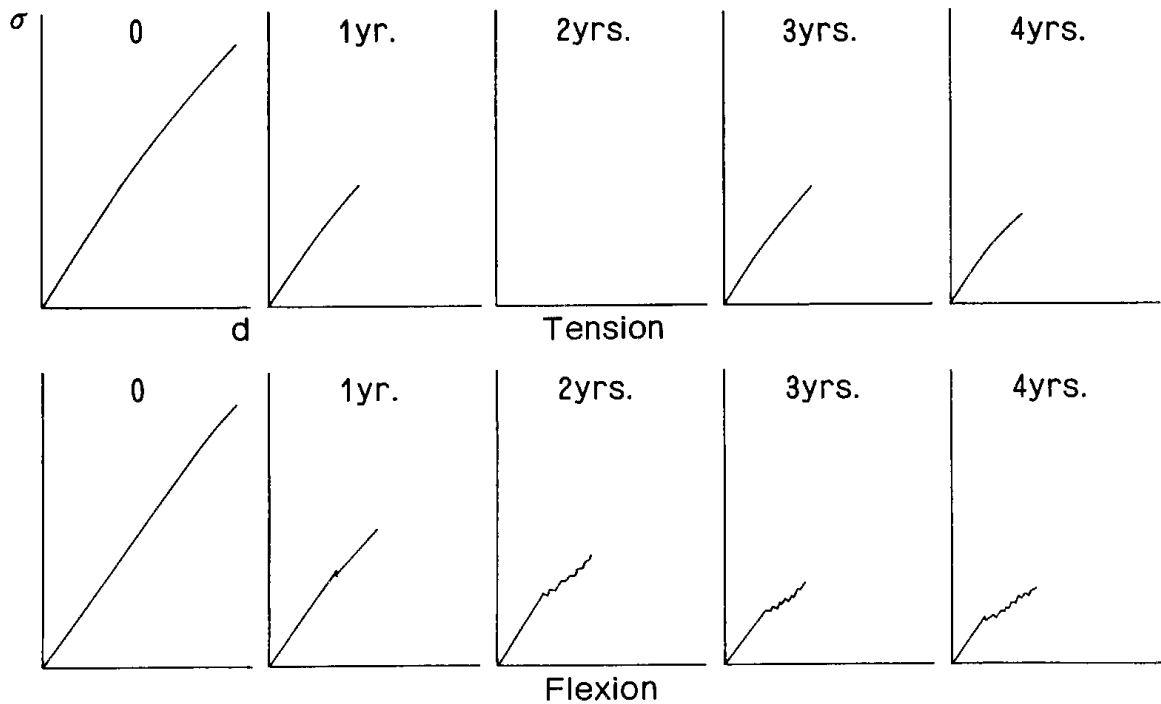


Fig. 1. Changes of the stress-strain diagram of PS by weathering. (Choshi)

よってカーブの一部が変化する。即ち、暴露1年目では破断荷重の60~70%位の点で負荷側の引張応力側の最外層（この面が暴露面にあたることはすでに述べた）に小さな亀裂が発生するため、僅かながら荷重は低下し、応力-ひずみ曲線に不連続点を生ずる。また、その点以降の直線の勾配はゆるくなる。2年目以降この傾向は顕著になり、クラックが生成し始めると荷重が低くなるとともに、最初

のクラックに後続して、最初のクラックの生成点より Loading nose 寄りに順次クラックが生成し、また、生ずるクラックの深さも暴露期間が長くなるほど増大する。このため破断時のたわみは3年目で最小値に達したあと再び増加する傾向を示すようになる。

次に、個々の特性値毎に地域差を含めて詳述することにする。

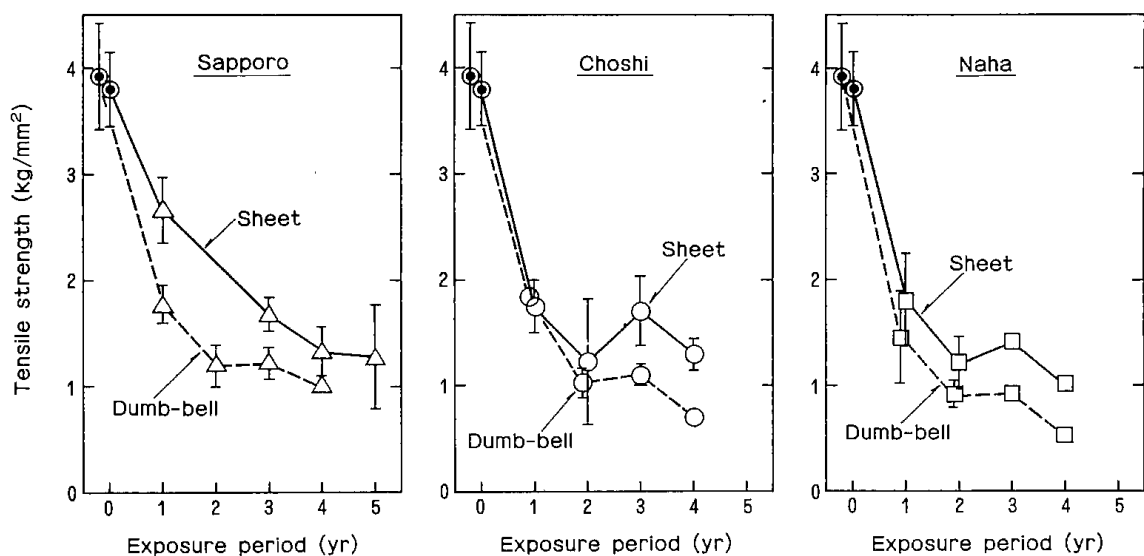


Fig. 2. Effects of shape of exposure specimen on tensile strength of PS.

Sheet. . . Tensile specimens were cut from exposed sheets.

Dumb-bell. . . Exposed in the shape of the dumb-bell.

暴露試験体の形状の相違による引張特性の経年変化傾向の差を、引張強さを例として Fig. 2 に示す。ダンベルの形状で暴露した試験体の引張強さの低下は、シート状で暴露したのちダンベルを切削したものに比べて3分の2～2分の1の強さしか示さない。細い形状のものを設計する場合に留意すべき事項であると考えられる。

なお、これ以降、屋外暴露に関する力学的特性は、特記しない限り全て板状試験体から切削した試験片によって求めたものである。

前述した4暴露場のうち、都市環境にある横浜を除いた3所について、引張特性の経年変化傾向に地域差がどのように現われるかを示したのが Fig. 3 である。強さ、破断伸び、破断エネルギーの

何れも、暴露の初期に緯度順の地域差が認められ、緯度が低いほど特性値の低下は大きかったが、暴露期間が長くなるに従ってその差はほとんどなくなった。なお、恒温恒湿室内の暗所に5年間保存しておいた試験体の引張特性はこの図に示したように有意な変化は示さなかった。

曲げ特性について同じ観点から比較したのが Fig. 4 である。曲げ強さの変化傾向は引張強さのそれとほぼ同じであるが、暴露地の相違に起因する差は引張強さより小さい。一方、曲げ弾性率は、経年変化、地域差の何れにおいても有意差が認められなかった。

緯度がほぼ同じで、周囲の大気環境条件が大きく異なる銚子と横浜の引張特性、曲げ特性を比較

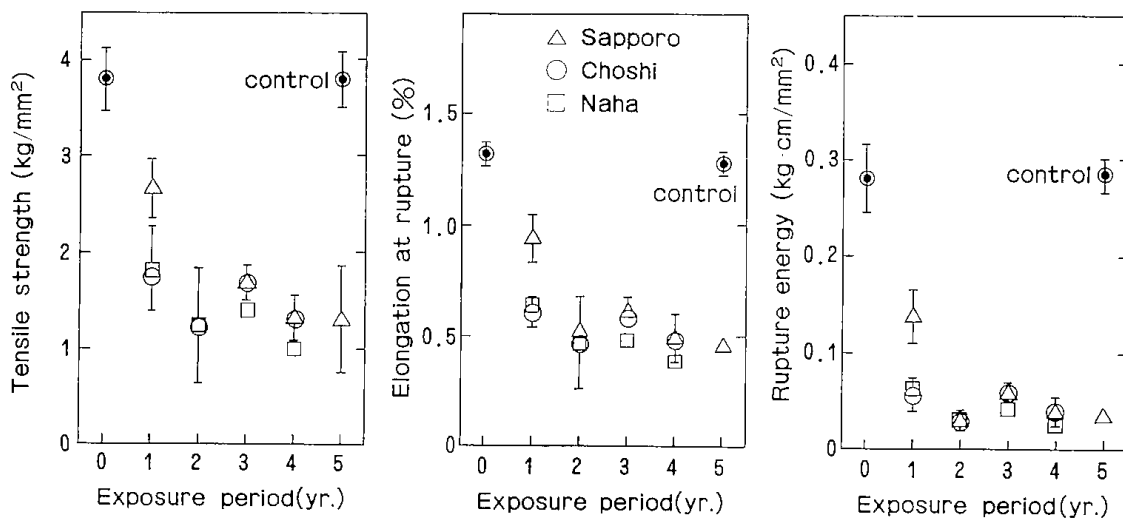


Fig. 3. Effects of exposure sites on tensile properties of PS.

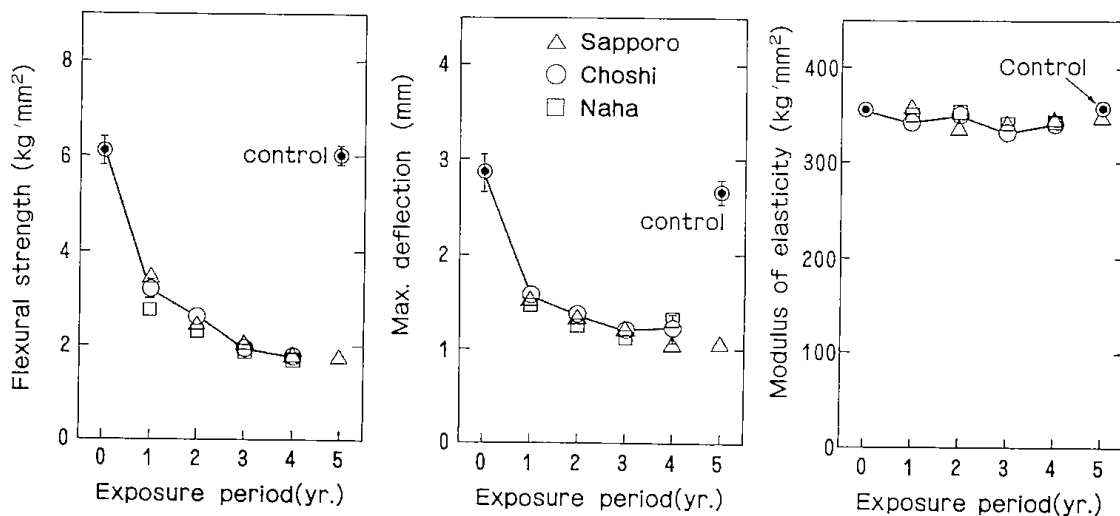


Fig. 4. Effects of exposure sites on flexural properties of PS.

して Fig. 5, Fig. 6 に示す。暴露の初期において、引張特性に差が認められ空気が清浄で紫外線量が多い銚子の劣化が大きかった。Dolezel らは大気中の NO_x が PS の劣化を促進すると述べている¹²⁾

が、本研究では、PS の劣化を律速しているのは主として紫外線量であり、都市型大気環境による差は認められなかったと結論する。なお紫外線量との関係については後述する。

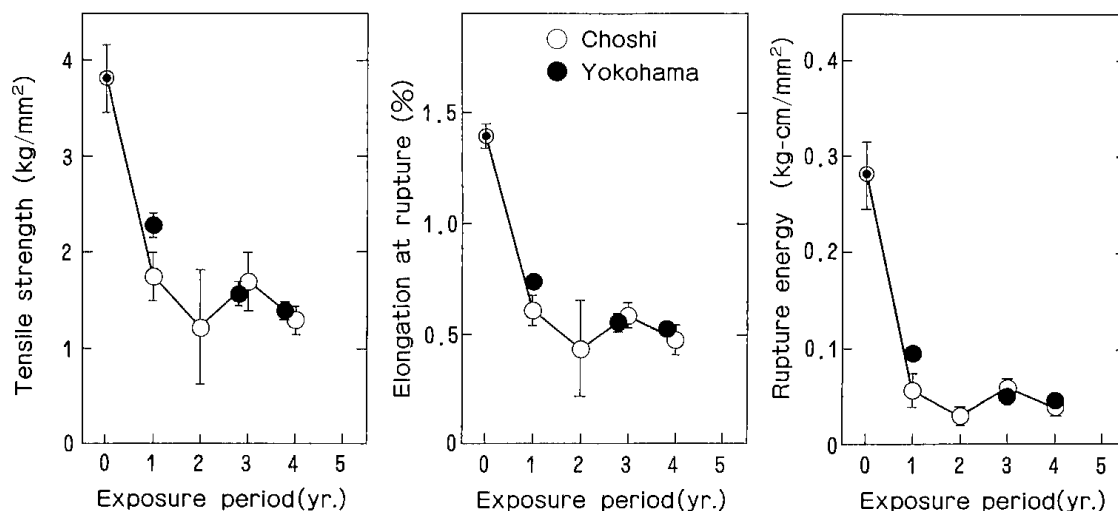


Fig. 5. Effects of environmental conditions on tensile properties of PS.

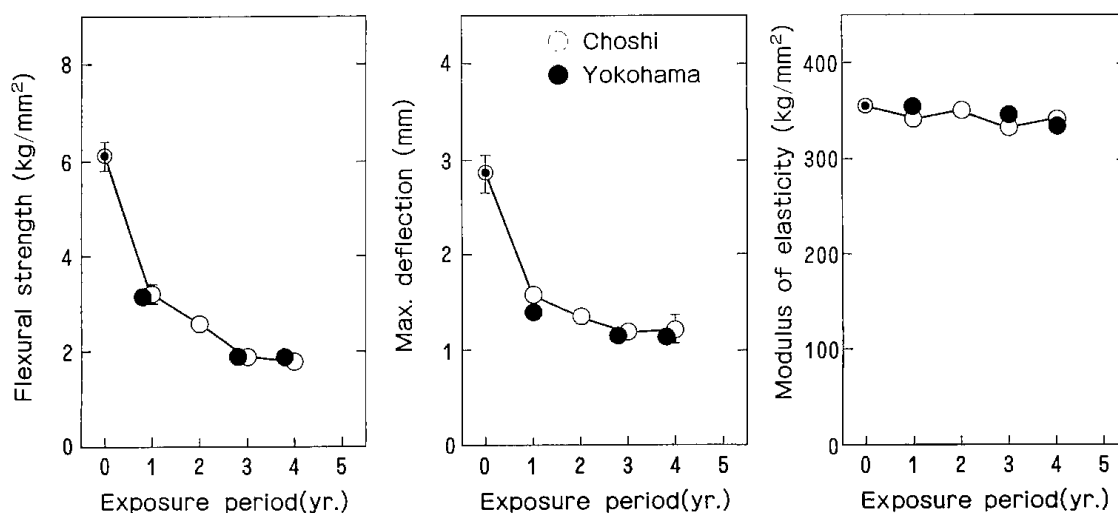


Fig. 6. Effects of environmental conditions on flexural properties of PS.

2.2 屋外暴露による分子量、分子量分布の経年変化と地域差

GPC 法 (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法) によって測定した数平均分子量 (M_n), 重量平均分子量 (M_w), 及び M_w と M_n の比で表わした分子量分布の経年変化傾向と地域差を比較して Fig. 7 に示す。

数平均分子量、重量平均分子量は共に低下しているが、数平均分子量の方が低下が大きい。一方、

分子量分布は増加している。このことから、クロマトグラムは分布全体が低分子側にシフトしていると同時に低分子側のすそが伸びていることがわかる。なお共同研究者の一人服部は、暴露した試験体の表面を 0.1mm づつ順次スライスしてその分子量と分子量分布を測定して報告しているが、例えば、銚子で 3 年暴露した場合、暴露面最外層 0.1mm の値として $M_n \approx 1.6$ 万, $M_w \approx 8$ 万, $M_w/M_n \approx 5$ という値を得ており初期値にくらべ

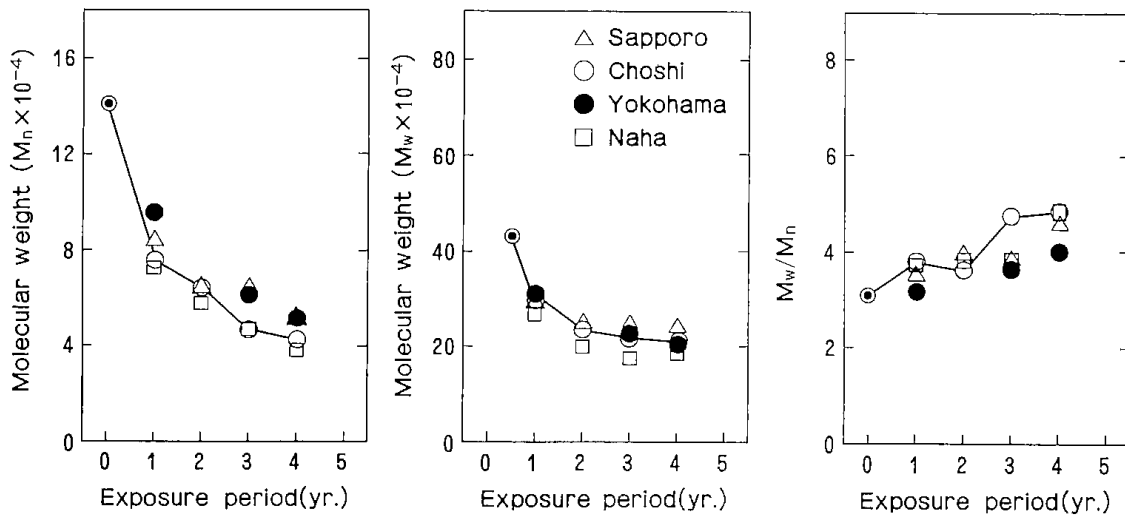


Fig. 7. Changes of Mn, Mw, Mw/Mn by exposure of PS.

て Mn で約 9 分の 1, Mw で約 6 分の 1 にまで低下していることを示している。

Fig. 7 で Mn において地域差が顕著であり, 那覇 > 銚子 > 横浜 = 札幌 の順で低下率が大きい。これは年間紫外線量の順序と一致する。紫外線量との関係については後節において詳述する。

2.3 特性値間の相関

いま, 特性値間の相関が明らかになっていれば, ある特性値の変化から, 他の特性値の変化を推定できる。本節では, 暴露によるある特性の変化傾向と別の特性の変化傾向を比較検討し, 両者の関係を示す実験式を導く。

引張強さと破断伸びの関係は Fig. 8 に示すよう

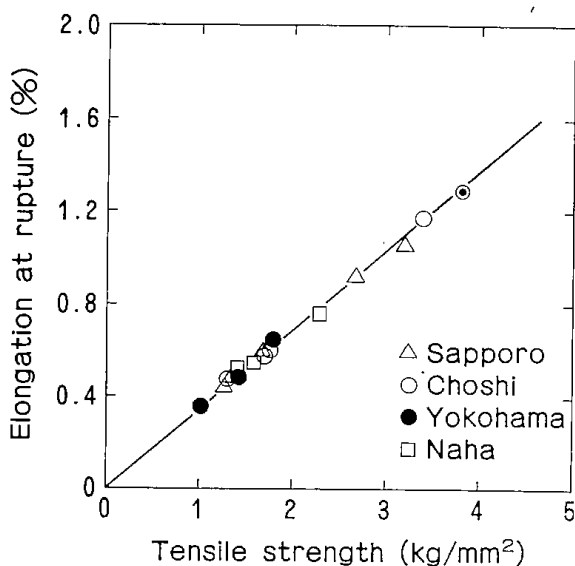


Fig. 8. Correlation of tensile strength to elongation at rupture.

に直線関係が認められた。そこで一次の回帰分析を行い, 次の実験式を得た。

$$d_t = 0.344 \cdot \sigma_t \quad (r=0.999) \quad \dots\dots(1)$$

ここで, d_t は引張破断時の伸び (%), σ_t は引張強さ (kg/mm^2), r は相関係数である。

引張破断伸びと破断エネルギー W ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{mm}^2$) の関係について Fig. 9 に示す。二次の回帰分析をして次の実験式を得た。

$$W = 0.169 d_t^2 = 0.0200 \sigma_t^2 \quad \dots\dots(2)$$

この二次の関係は Fig. 1 に示した応力-ひずみ曲線の形から考えても当然の結果である。

引張強さと曲げ強さ σ_f (kg/mm^2) に関して次の実験式が得られた。

$$\sigma_f = 0.102 \cdot \sigma_t^2 + 1.21 \sigma_t \quad \dots\dots(3)$$

この式は, 暴露による曲げ強さの低下が, 引張強さの低下よりも大きいことを示す。これは試験時の応力分布の相違から容易に説明できる。即ち, 曲げ試験では劣化した暴露面に最大引張応力が働く為である。

暴露した試験体の数平均分子量と引張強さの関係を, Fig. 10 に示す。次に示す一次の実験式が得られた。

$$\sigma_t = 0.344 \cdot 10^{-4} \cdot M_n \quad \dots\dots(4)$$

この関係は次の二点から説明できる。第一に, 数平均分子量は低い分子量の変化に強く影響を受ける。暴露によってクロマトグラムの低分子側が伸びること, 表面層の低分子化が顕著であることはすでに述べた。第二に引張試験において, 応力の低い水準では劣化層, 内部とも均一の応力を受けもつが, 応力の上昇に従って架橋しかつ脆化が

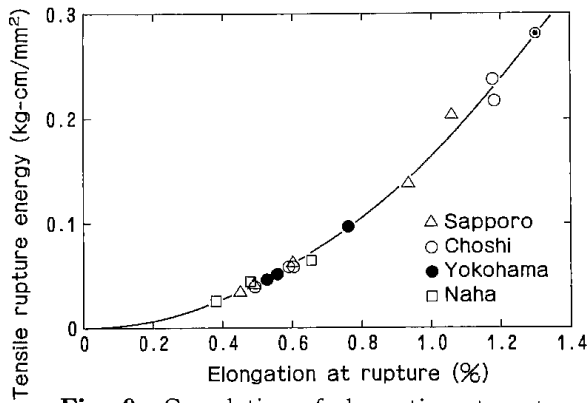


Fig. 9. Correlation of elongation at rupture to tensile rupture energy.

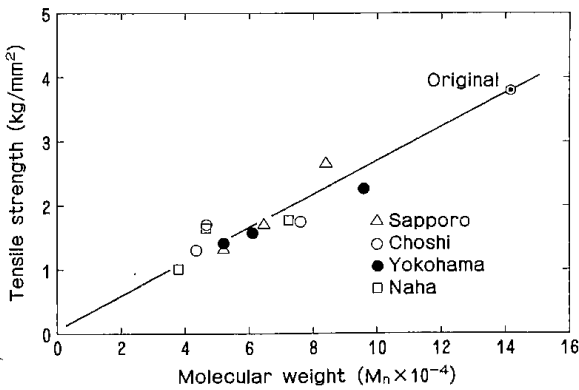


Fig. 10. Correlation of molecular weight to tensile strength.

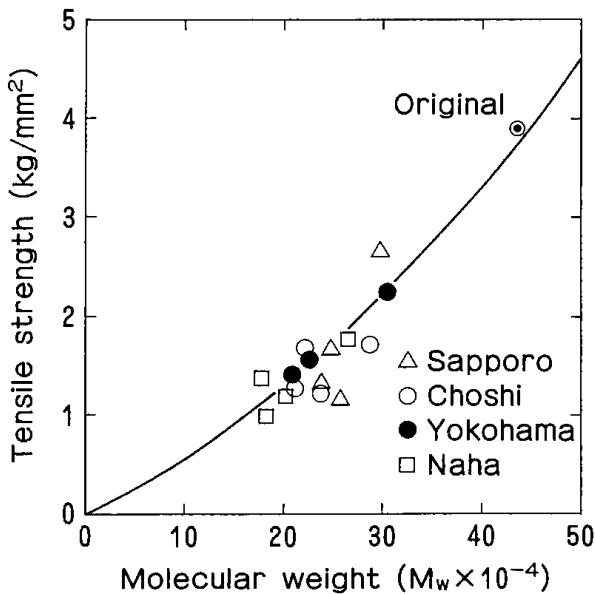


Fig. 11. Correlation of molecular weight to tensile strength.

進んでいる部分にクラックが入り、ノッチ効果の為その部分に応力が集中して、内部の未劣化層にノッチがなければ本来耐え得たであろう応力よりは低い応力で破断するに至る。

一方、重量平均分子量と引張強さの関係を Fig. 11 と次式で示す。

$$\sigma_t = 9.36 \cdot 10^{-10} \cdot M_w^2 + 4.60 \cdot 10^{-6} \cdot M_w \quad \dots\dots\dots(5)$$

この式は、重量平均分子量（これは高分子量側の変化傾向をよく反映する性質がある）の低下よりも引張強さの低下の方が大きいことを意味する。例えば、重量平均分子量が2分の1に低下すれば引張強さは3分の1まで低下する。重量平均の特性から言っても、重量平均の変化は、試料内部の層の特性変化の傾向を示すとみることができよう。

2.4 紫外線照射量と特性値の相関

気象条件、特に紫外線照射量と特性値の間関係を明らかにするために幾つかの検討を行った。

数平均分子量と紫外線量の関係を Fig. 12 に示す。非常に高い相関関係があり、地域差は全く認

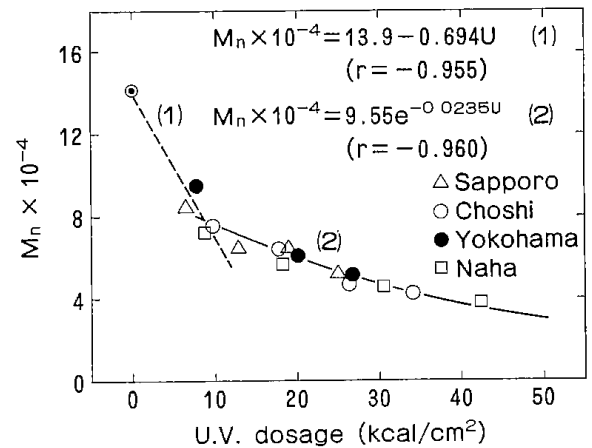


Fig. 12. Correlation of U.V. dosage to molecular weight M_n . (PS)

められない。この結果とすでに述べた関係から PS の表面の劣化は紫外線量が律速していることがわかる。図中の(1)式は暴露の初期過程（紫外線量が0~10kcal/cm²の範囲）それ以降は図中の(2)式のように指数関係を示すようになる。表面劣化層がしゃへい効果を示すためもあって緩慢な変化をたどるようになる。

(1)式と(5)式に示した関係から引張強さと引張破断伸びについても Fig. 12 と同じ関係が成立することがわかる。データの一次または指数の回帰分析の結果、次の実験式が得られた。

$$\sigma_t = 3.80 - 0.215 \cdot U \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$(r = -0.993, U = 0 \sim 10 \text{ kcal/cm}^2)$$

$$= 2.46 \cdot e^{-0.0202U} \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$(r = -0.902, U > 10 \text{ kcal/cm}^2)$$

$$d_t = 1.30 - 0.0722 \cdot U \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$(r = -0.999, U = 0 \sim 10 \text{ kcal/cm}^2)$$

$$= 0.957 \cdot e^{-0.0233U} \dots\dots\dots(9)$$

$$(r = -0.896, U > 10 \text{ kcal/cm}^2)$$

ここでUは紫外線照射量 (kcal/cm²) である。これ以外の力学的特性に関しても、これまでに述べた実験式の関係を利用することによって、紫外線照射量との関係を求めることができる。

次に、重量平均分子量と紫外線照射量との関係を Fig. 13 に示す。数平均分子量と同じような傾向、

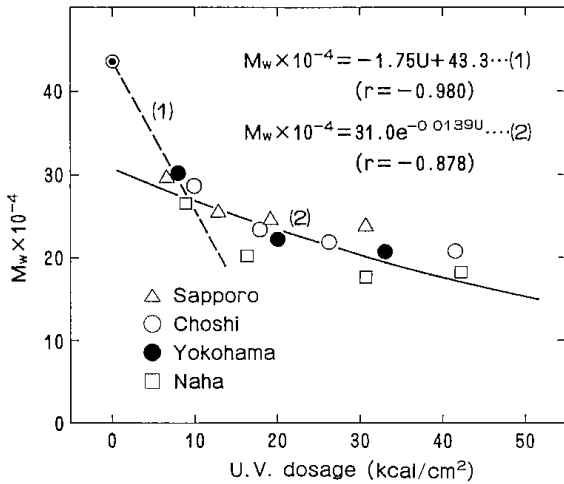


Fig.13. Correlation of U.V. dosage to molecular weight Mw. (PS)

即ち、紫外線量に依存し、かつ初期において直線的に低下し、その後緩慢な変化に変わるという傾向が認められた。

しかし、プロットに明らかに暴露地域別のかたよりが認められた。即ち、札幌のデータは高めに、銚子のデータは低目に推移した。この差が、大気温度の差によるものではないかと考え、Marechal と Eurin²⁴⁾ の式によって見掛けの活性化エネルギーEを求めてみた。

$$E(\text{kcal/mol}) = \frac{4.6 \cdot \log \frac{t_a \cdot U_a}{t_b \cdot U_b}}{\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b}} \dots\dots\dots(10)$$

Table 1. Estimation of activation energy of Mw.

	T (°K)	t (yr)	U (kcal/cm ²)	E (kcal/mol)
Sapporo	281	8.00	6.13	} 16
Choshi	288	3.06	8.31	
Naha	295	1.32	10.6	} 14

* 窪田 大；本報12頁

ここで、tは特性値(ここではMw)が半分までに低下するための暴露期間(yr), Uはその期間に照射された紫外線量(kcal/cm²), Tはその期間の平均気温(°K), 添字a, bは地域をあらわす。別報のTable 2*とFig. 12のデータを使って計算した結果をTable 1に示す。約15kcal/molという値が得られた。参考までに引張強さと引張破断エネルギーについて活性化エネルギーを求めてみたが、約1kcal/molという値が得られた。

以上の結果, PSの力学的特性と分子量のうち, 大部分の特性の変化は紫外線が律速し, 僅かに重量平均分子量の変化のみが紫外線量と平均気温の影響を受けることが明らかになった。

2.5 劣化速度の比較

地域差に基づく特性変化を定量的に比較するために, 引張強さを暴露期間に対してプロットし, 各暴露地毎に経年変化のデータを指数回帰分析した結果をFig. 14に示す。また, 回帰式を図中に併せ示す。暴露期間が数か月程度の短期間の場合には誤差が多くて使えないが, 暴露1年以上の場合には,

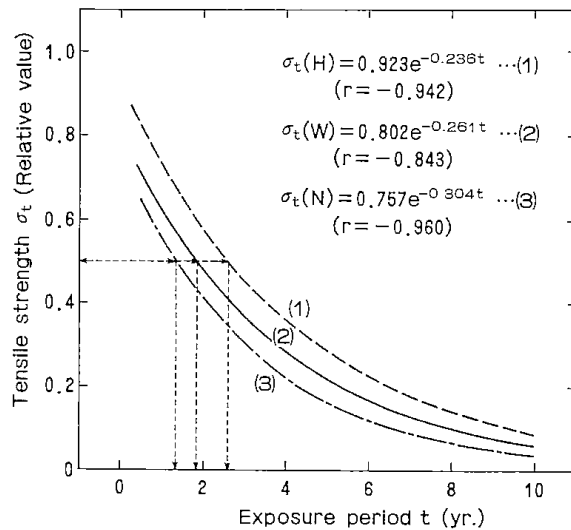


Fig.14. Comparison of degradation speed of tensile strength. (PS)

札幌に対して図中の(1)式、銚子、那覇に対してはそれぞれ(2)式、(3)式で表わされる曲線にしたがって引張強さが低下するものとする事ができる。

Adamirova ら²³⁾と同じように強度が50%にまで低下する点で比較すると、

$$\begin{aligned} \text{銚子の1.8年} &\approx \text{札幌の2.6年} \\ &\approx \text{那覇の1.3年} \dots \dots \dots (11) \end{aligned}$$

引張強さと破断伸び、数平均分子量は(1)式、(4)式に示したように直線関係にあるから(11)式に示した関係が成立するはずである。

引張破断エネルギーについても、上と同じように指数回帰分析をした結果、次の実験式が得られた。

$$W_H = 0.706 \cdot e^{-0.785 t} \dots \dots \dots (12)$$

$$W_W = 0.566 \cdot e^{-0.756 t} \dots \dots \dots (13)$$

$$W_N = 0.603 \cdot e^{-0.880 t} \dots \dots \dots (14)$$

ここで、W は引張破断エネルギーの保持率であり、t は暴露期間 (年)、添字 H, W, N はそれぞれ札幌、銚子、那覇を表わす。

引張破断エネルギーが、初期値の4分の1に低下するまでの暴露期間を上の上三式から求めると、

$$\begin{aligned} \text{銚子の1.1年} &\approx \text{札幌の1.3年} \\ &\approx \text{那覇の1.0年} \dots \dots \dots (15) \end{aligned}$$

という結果が得られた。

3. 促進劣化試験

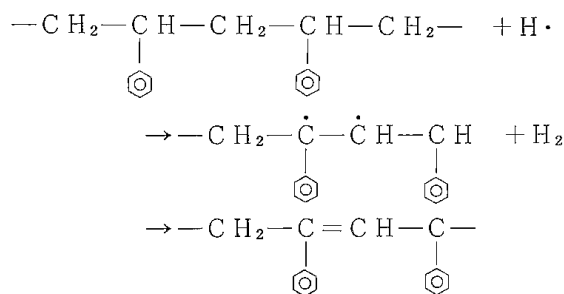
3.1 各種ウェザーメータによる特性の変化傾向の比較

X-W, UV-W 及び S-W の3種のウェザーメータによる力学的特性の経時変化傾向を比較して Fig. 15 と Fig. 16 に示す。曲げ弾性率を除く全ての引張、曲げ特性に機差が認められた。試験の第一水準を除いておおむね UV-W が劣化が大きく、S-W がこれに次ぎ、X-W が最も小さかった。S-W と X-W の劣化傾向の差は、光源の紫外域の光量の差から説明できる。

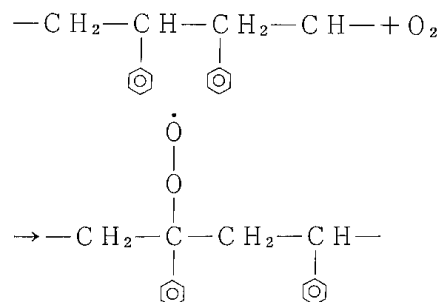
一方、劣化傾向を比較すると、S-W と X-W は劣化の初期に急減したあと漸減傾向をたどるのに対し、UV-W は照射の初期に変化の少ない誘導期を経たあと急激に低下している。この点に関しては、光源の分光分布の差から説明できると考える。

即ち、ATRAS 社のカタログなどに示されているように、特に紫外線カーボンの分光組成が特異であり、350nm 以下の紫外線をもたず、360, 370 及び380nm の点に鋭いピークをもつ。村山

ら^{19,20)}は PS が長波長側の紫外線を照射される場合、光は内部深くまで侵入し、誘導期を経たあと自動酸化を開始し、その時期に急激に機械的性質が低下すると述べているが、本研究の場合も、現象的に完全に一致する。また、Ranby ら²⁵⁾は PS の分解のメカニズムに定説はないとしながらいくつかの分解機構の説を紹介している。それらを総合すると、次式のような反応になる。H の解離、または⊙の解離、またはベンゼン環の開環。



あるいは、280nm 以下の紫外線によって C-H, C-C 結合の解離によるラジカル生成後、次式のような進展反応に続く、としているものもあるという。



村山はまた、280nm 付近の光による反応では、長波長の紫外線では起これら架橋反応が起こり、かつ、波長が短いため光の侵入は極く表面層に限られ、しかも反応生成物による遮へい効果のため、反応は飽和する傾向にある、と述べているが、S-W, X-W による劣化は、まさにこの反応によるものであろう。

3.2 各種フェードメータによる力学的特性の経時変化傾向の比較

X-F, UV-F 及び S-F の3種のフェードメータによる力学的特性の経時変化傾向を比較して Fig. 17 及び Fig. 18 に示す。装置の大きさが異なるものがあるため、紫外線の光量比はウェザーメータの場合と異なったものになるが、劣化の序列と劣化傾向は、おおむねウェザーメータの場合と一致した。

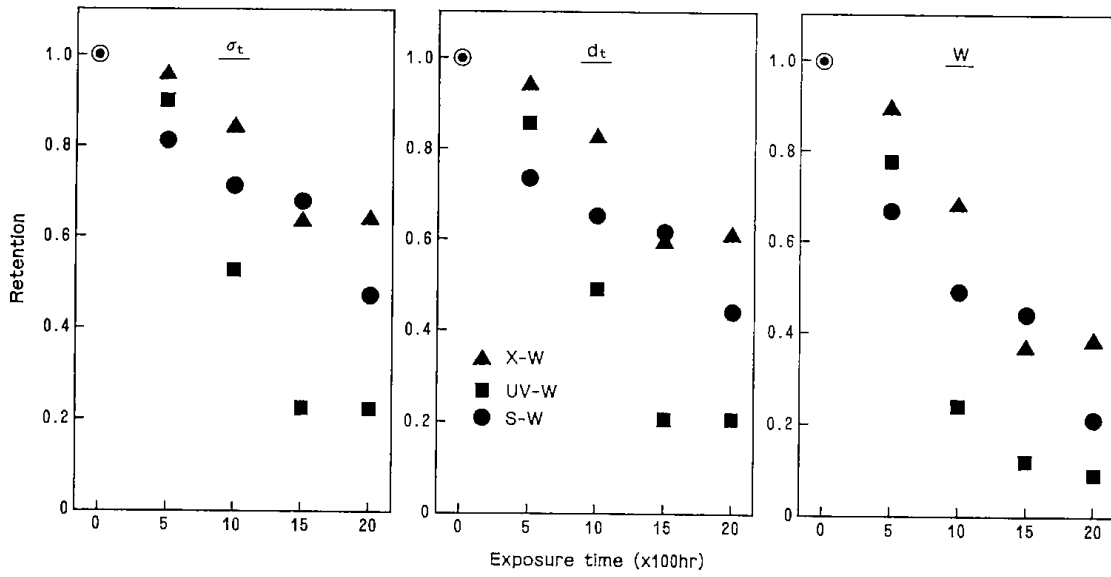


Fig.15. Differences of change in tensile properties by Weathermeter tests.

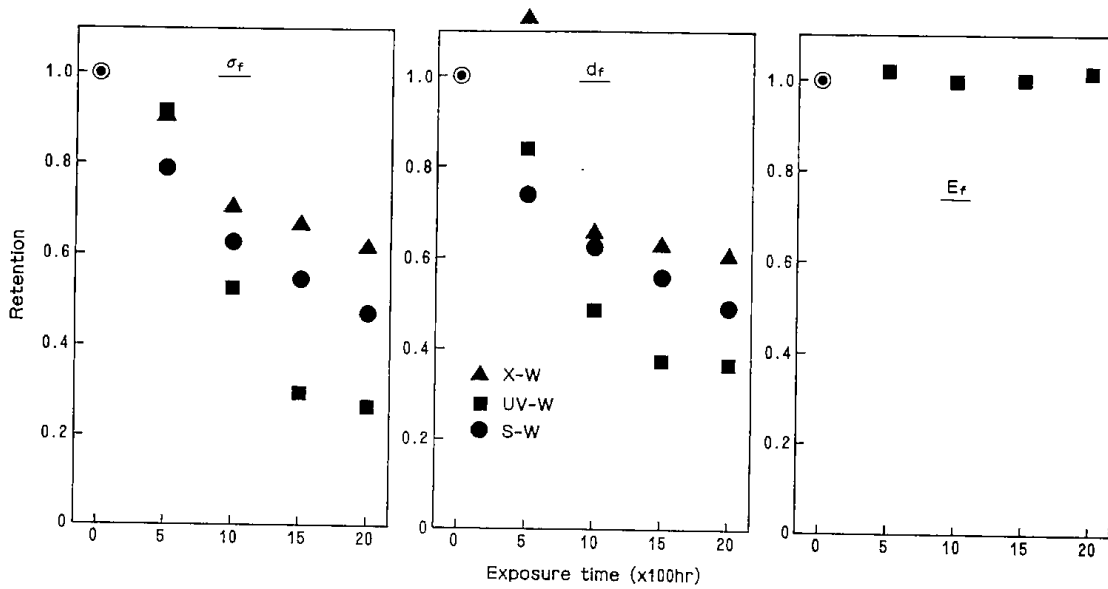


Fig.16. Differences of change in flexural properties by Weathermeter tests.

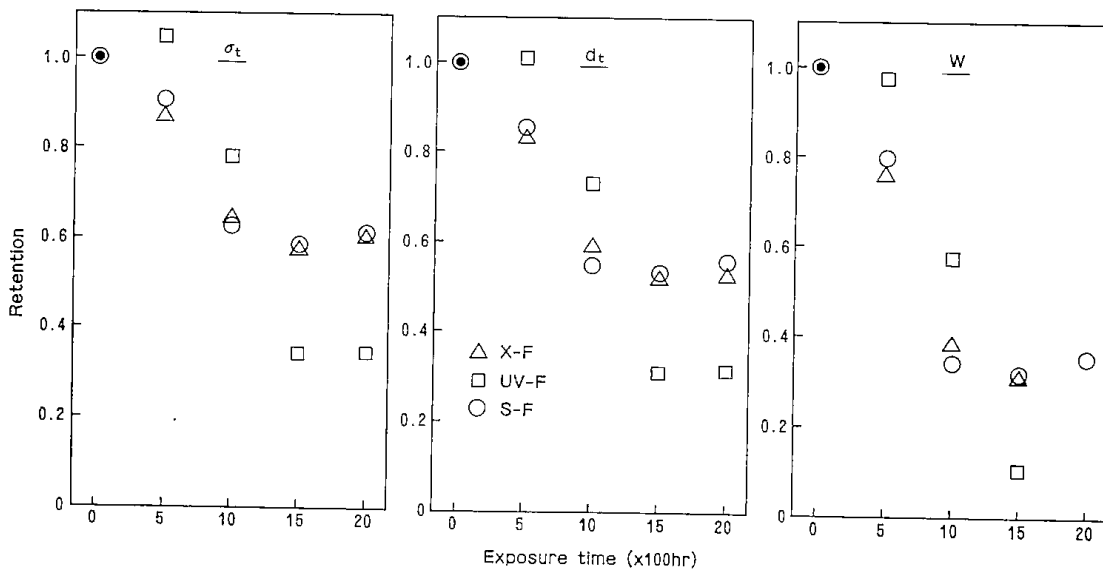


Fig.17. Differences of change in tensile properties by Fadometer tests.

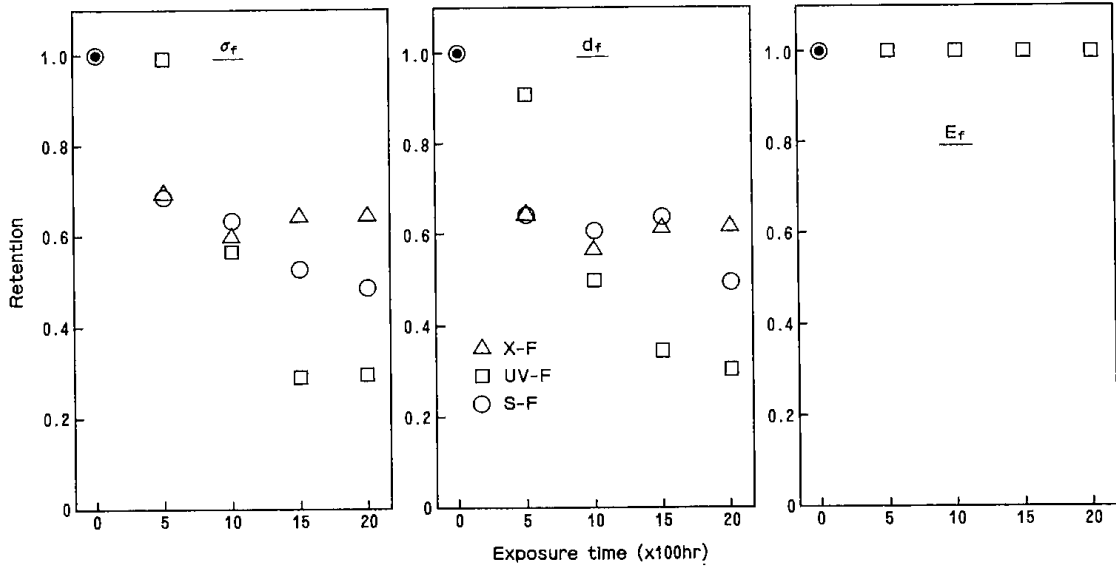


Fig.18. Differences of change in flexural properties by Fadometer tests.

データのバラツキ, 変化の途中で序列の入れかわりは装置が小型で, ホルダーに一枚しか試料が見つからないため, 照射の均一化ができなかったためである。この傾向は特に X-F と UV-F の曲げ強さに顕著にあらわれている。

3.3 同じ種類の光源をもつ装置間の比較

キセノンタイプの光源について, 引張強さを比較して Fig. 19 に示す。同じ図の左側の図に示したように, 同じ照射時間水準で比較すると, X-F の方が劣化が速い。

しかし, 紫外線の光量化でプロットし直すと右側の図のようになり, 差はほとんど認められなくなる。このことは, 著者ら²⁶⁾が光量を試算するにあたって用いた前提に誤りがなかったことを示すと共に, PS の劣化に関して, X-W の照射

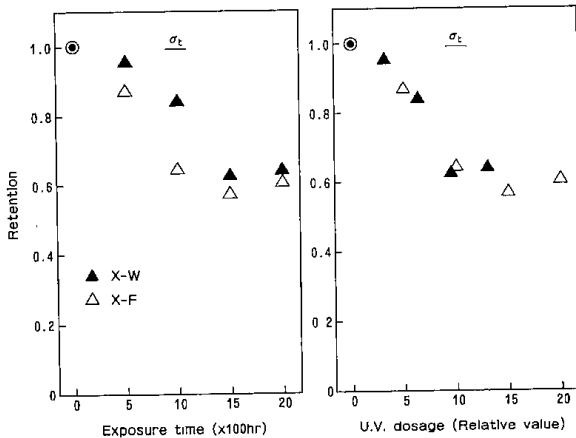


Fig.19. Comparison of Xenon Weathermeter and Xenon Fadometer in tensile strength.

時に行われた定期的スプレーが劣化傾向に大きな影響を与えていないとみることができよう。

次に, UV-W と UV-F について, 同じ観点から比較を試みる。同じく, 引張強さについて比較した結果を Fig. 20 に示す。キセノンタイプの場合とは逆に, UV-W の方が劣化が速い。紫外線量に対してプロットする (右側の図) と差は更に拡大する。

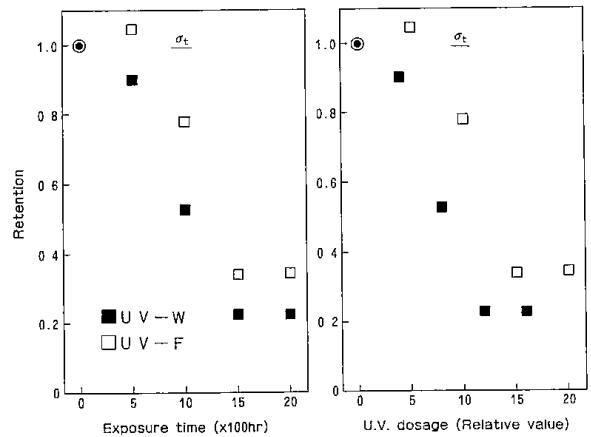


Fig.20. Comparison of U.V. Carbon Weathermeter and U.V. Carbon Fadometer in tensile strength.

このような差が生じた原因としては, X-W の結果からみて, 試料面へのスプレーの効果と考えることはできないから, この場合は装置の機構的な差異に帰結すべきだと考える。即ち, まず第一に考えられる要因は, UV-W の二つの光源の配置に基づく光量の定期的変動があげられよう。即ち, UV-W の場合, 二つの光源が, 試料枠の回転軸から約13cm 離れた点に配置されているため試料が

光源のまわりを1回転する間にサインカーブに似た光量の変動を受ける。その変動率は試料枠の中位の点で、最高値/最低値で示す比で約1.6倍、試料の中心点で約1.5倍である。このような光量の変動が劣化を促進しているのかもしれない。試料への輻射熱も当然変動する。

小池ら²⁷⁾はゴムとプラスチックシートを0°C~80°C, 0°C~100°C, 0°C~120°Cの範囲で6時間を1サイクルとする熱変動を与え、破断伸びを測定することによって、“Equivalent Temperature”を求めた結果、温度差の中央値ではなく、約80%の点、例えば、0°C~100°Cの場合、80~81°Cという値を得ており、UV-Wのように変動する光量や熱が与えられる場合は単なる平均的な量の平坦な光や熱が与えられる場合よりも、劣化が促進されることは充分考え得る。

UV-Wの方が劣化が速くなる原因として試料の取り付け方法が考えられる。本実験に用いたウェザーメータ、フェードメータのうちで、UV-Wだけがオープンラック方式(簡単な上下二本のフレームに試料ホルダを取りつける方式)でなく、ステンレス製の板で囲まれたドラムの前面に試料を取りつける方式をとっている。このため、試料背面の冷却ができず蓄熱するためとも考えられる。

サンシャインカーボンアークを光源とする装置としてS-W, S-F及びD-Wが用いられた。この装置は光源ならびに光源と試料間の距離が全く同じであり、運転条件のみを変えて運転された。したがって、光量に関してはキセノンタイプや紫外線カーボンアークタイプで行ったような特別な配慮はS-WとS-Fに関しては不要である。ただし、D-Wはフィルタを外して運転されているので、355nm以下の紫外域の光量はS-WやS-Fの場合よりかなり多い。ただ、1時間照射、1時間消灯・結露という方式をとっているため、実際の照射時間は他機の半分である。

S-W, S-F, D-Wによる引張、曲げ特性の変化を比較してFig. 21とFig. 22に示す。照射の初期の劣化傾向には有意な差が認められるが、中期以降はデータのばらつきやX-W, X-Fでの結果からみて、差はないとして良いものとする。D-Wにおいて、実際に光が照射されている時間が半分であることを考慮して、実照射時間に対して引張強さ、曲げ強さの変化を比較してFig. 23に

掲げる。D-Wは、劣化作用の強い270nmの光がS-WやS-Fより多いので一概に比較するのは危険であるが、引張と曲げの強さに関してはその影響があまり出ていないとみて良さそうである。このことは逆に言えば、暴露(運転)時間で比較した場合、D-Wの低下はS-WやS-Fより遅いということであって、PSに関しては、D-Wは一部の樹脂について仏性²⁸⁾が指摘しているような高い促進性は認められなかった。

3.4 促進劣化による分子量の変化

3種のウェザーメータで促進劣化させた場合を例にとり、分子量の経時変化傾向を比較してFig. 24に示す。

引張強さ、曲げ強さとほとんど同じ低下傾向が認められた。即ちX-W, S-W, UV-Wの順で分子量の低下が認められた。またUV-Wの分子量分布の増加が顕著である。

X-WとX-Fの分子量と分布の変化を比較してFig. 25に示す。光量の差を加味してプロットしてある。表面劣化層の分子量の変化傾向を良く反映するMnがほぼ一本の曲線に乗っていることから、数平均分子量は屋外暴露の場合と同じく、紫外線量に依存して変化していることがわかった。一方、試料内部の物性変化傾向を強く反映するMwに差が見られたことから、試料全体の温度がスプレーによる冷却のないX-Fにおいて幾分高めに推移したものと考えられる。屋外暴露試験において計算されたMwの活性化エネルギーの値を利用してフェードメータの見掛けの試料温度を計算した結果、X-Wより14°C高い値が得られた。キセノンランプは特に赤外部の光量が豊富であることからこのような結果が生じたと考えられる。

UV-WとUV-Fの分子量と分布の変化を比較してFig. 26に示す。計算によって求めた光量比に基づいてプロットしてある。X-Wの場合とは逆にMnに差が認められた。

この結果は、UV-WとUV-Fの力学的特性に差が出た原因として考えた二つの要因のうち、第二番目の要因、即ち、試料枠の構造に基づく蓄熱の影響ではなく、第一番目の要因、即ち、光量と熱の変動が劣化を促進している要因であることを示している。

S-WとS-Fについて、分子量と分布の変化を比較してFig. 27に示す。Mnにほとんど差がな

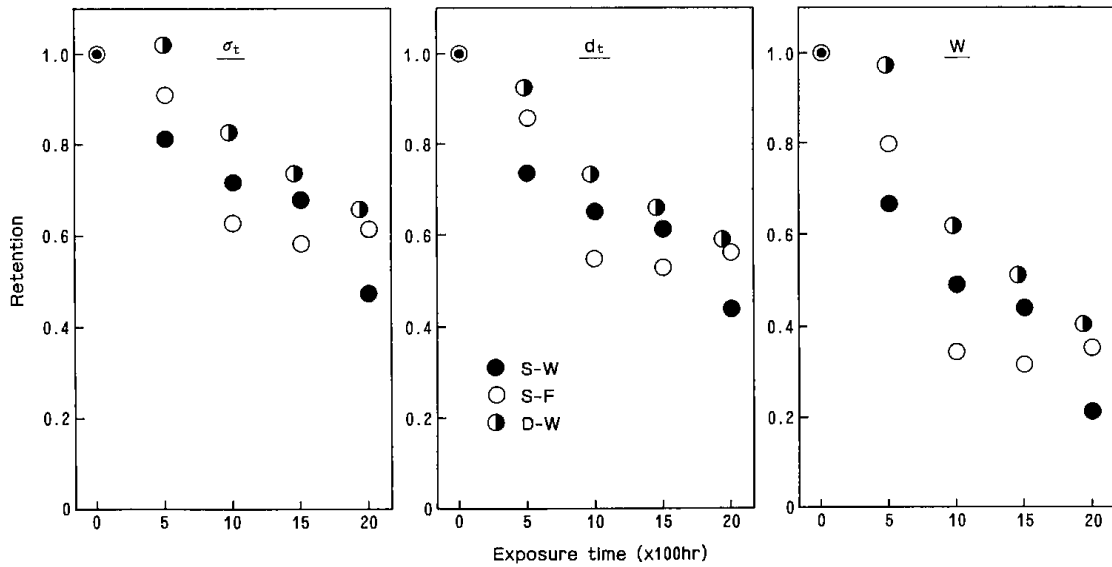


Fig.21. Comparison of Sunshine Weathermeter, Sunshine Fadometer and Dew-cycle Weathermeter in tensile properties.

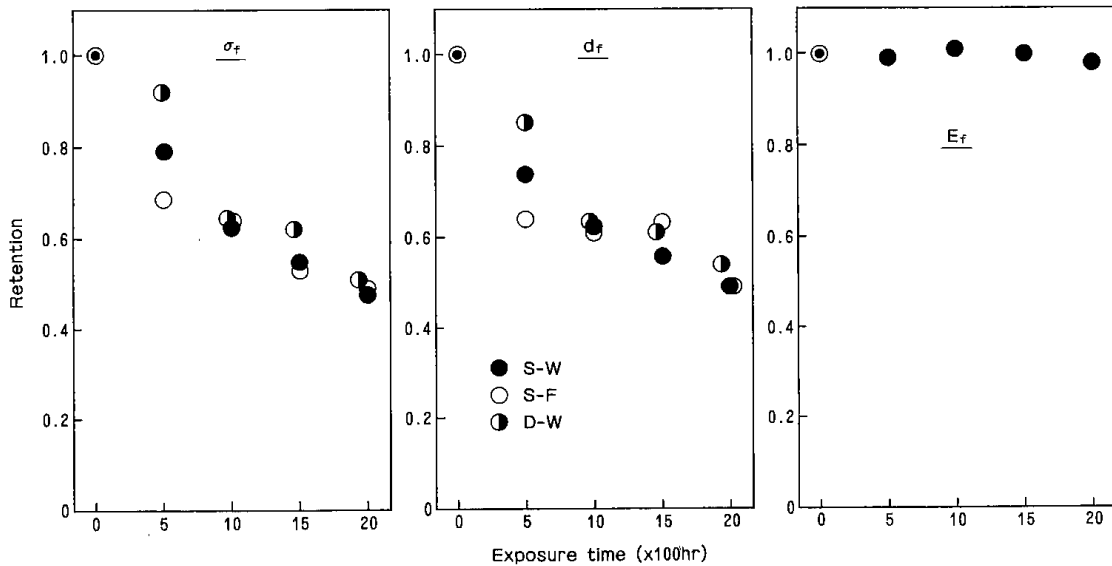


Fig.22. Comparison of Sunshine Weathermeter, Sunshine Fadometer and Dew-cycle Weathermeter in flexural properties.

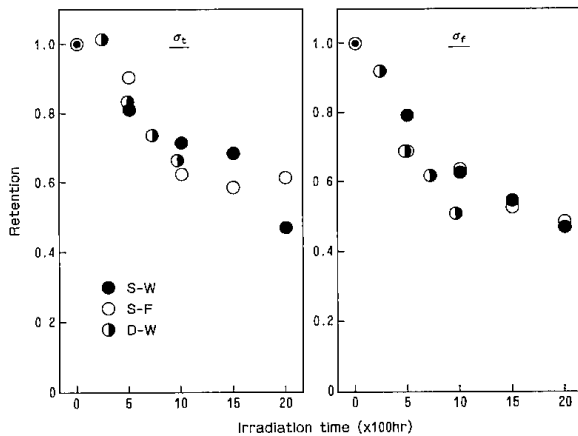


Fig.23. Changes of retention versus irradiation time.

く、Mwにおいて僅かにS-Fの値が低目に出ており、ここでもスプレーが劣化を促進しているのではなく、試料温度を下げて、試料内部の熱劣化を抑制する働きをしているものとする考えが妥当であることが示されている。

3.5 特性値関の相関

促進劣化された場合の特性値の間の相関関係を検討した結果、多少係数は異なるが、ほぼ同様な関係が認められた。一部のものについて求めた実験式を次に示す。

$$d_t = 0.330 \cdot \sigma_t \dots\dots\dots(16)$$

$$W = 0.149 \cdot d_t^2 + 0.0410 \cdot d_t \dots\dots(17)$$

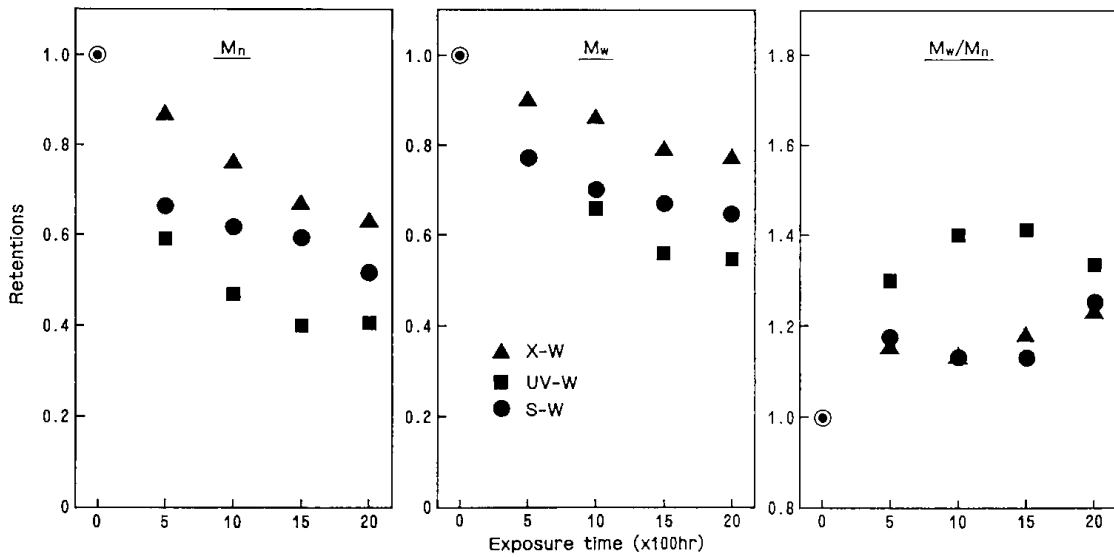


Fig.24. Differences of change in molecular weights and distributions by Weathermeter tests.

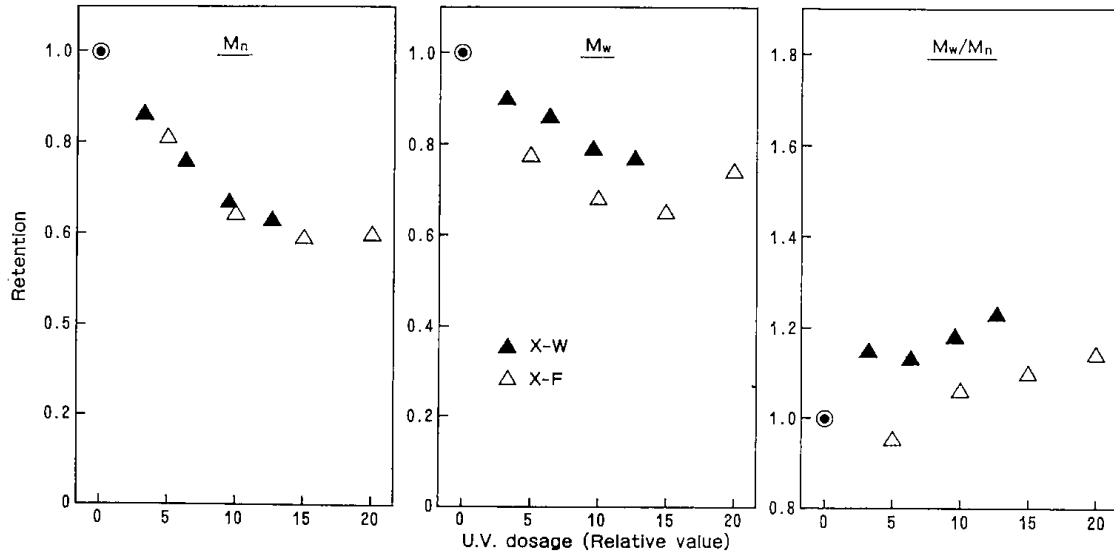


Fig.25. Comparison of Xenon Weathermeter and Xenon Fadometer in molecular weights and their distributions.

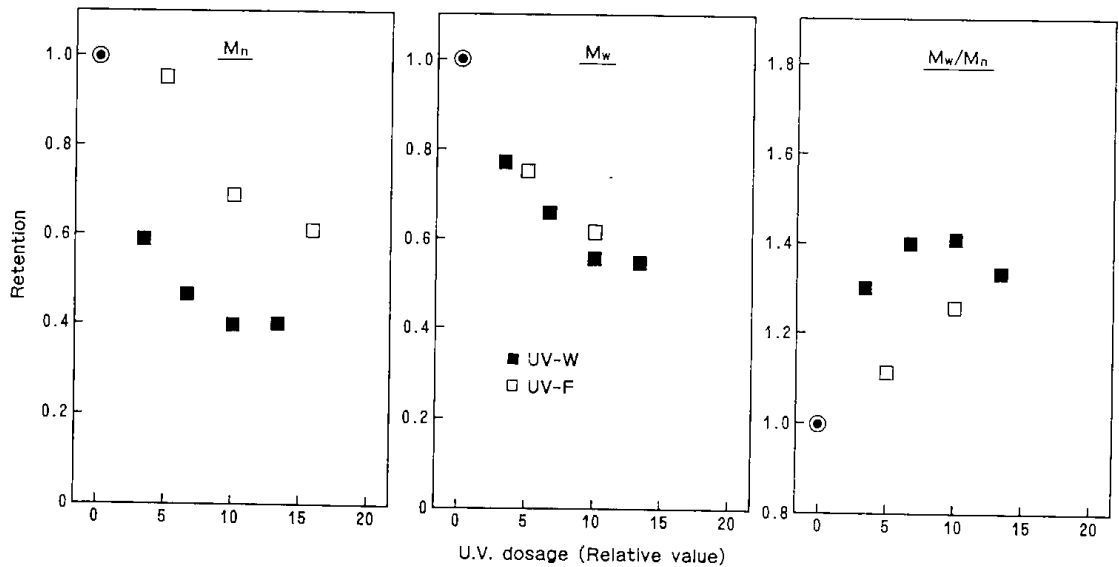


Fig.26. Comparison of U.V. Carbon Weathermeter and U.V. Carbon Fadometer in molecular weights and their distributions.

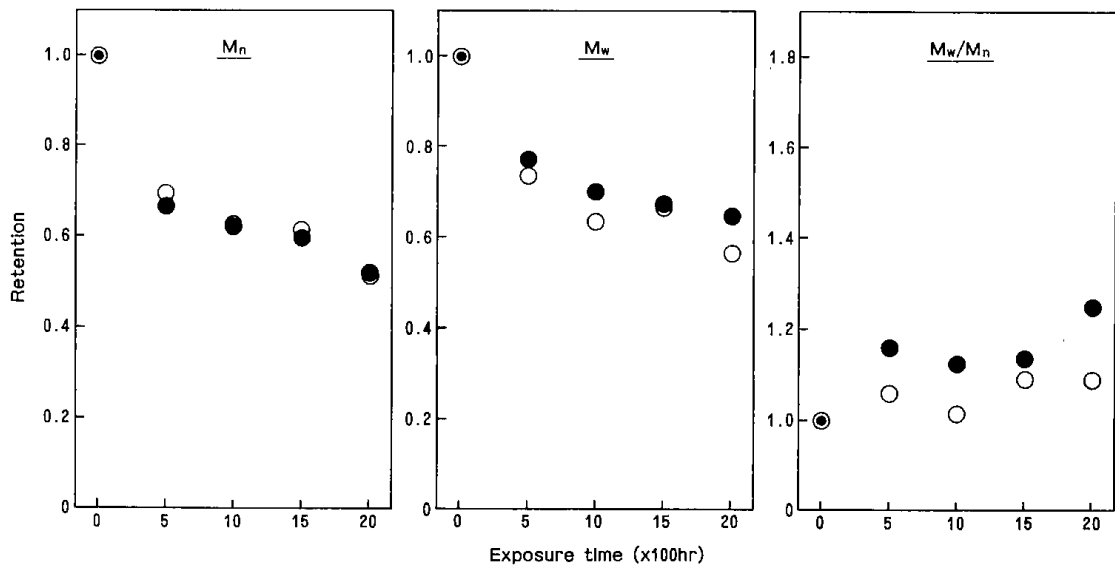


Fig.27. Influences of operating method on changes of molecular weights (Mn, Mw) and molecular distribution (Mw/Mn) by Sunshine type irradiation source.

(● Sunshine Weathermeter, ○ Sunshine Fadometer)

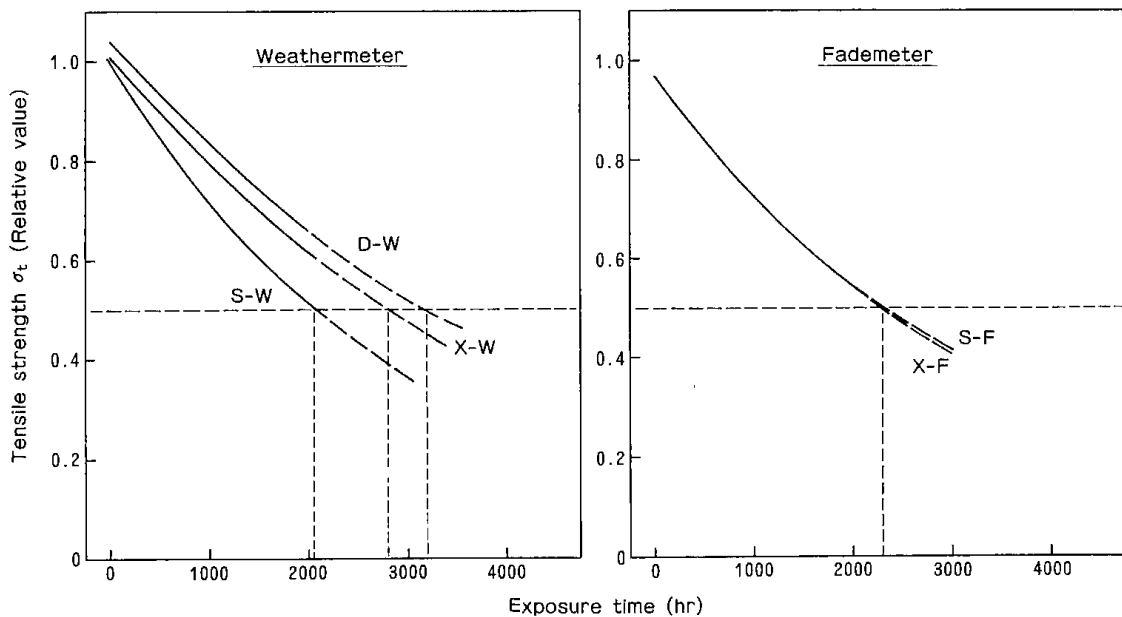


Fig.28. Comparison of degradation speed of tensile strength.

$$=0.0217 \cdot \sigma_t^2 \dots\dots\dots(18)$$

$$\sigma_f = 0.0403 \cdot \sigma_t^2 + 1.29 \sigma_t \dots\dots(19)$$

3.6 劣化速度の比較

劣化性状が異なる紫外線カーボンタイプを除き、引張強さ、数平均分子量、引張破断エネルギーについて、機種別に回帰分析をした結果を Fig. 28, Fig. 29 及び Fig. 30 に、また、指数回帰式

$$Y = Ae^{-B \cdot t} \dots\dots\dots(20)$$

の係数A, B及び相関係数Yを Table 2 に示す。ここでYは特性値, tは促進試験機の運転時間(hr)である。また、回帰線が保持率の2分の1(引

張強さ、数平均分子量)または4分の1(引張破断エネルギー)に低下するまでの各装置の運転時間を求めて Table 3 に示す。右欄には促進性の高さを示す序列を示した。S-Wが最も促進性が高く、X-F, S-Fがこれに次ぐ。また、それぞれの装置について、引張強さが2分の1、引張破断エネルギーが4分の1に低下するに要する運転時間はほぼ一致する。これは引張強さと数平均分子量は一次の、引張強さと引張破断エネルギーは二次の関係にあることから当然のことと言える。

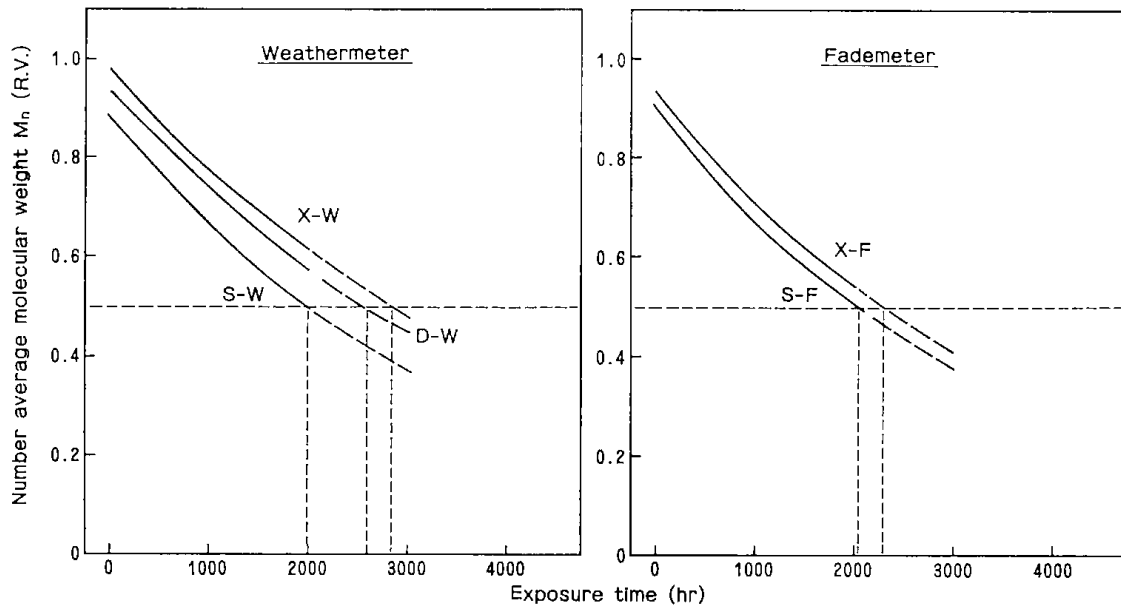


Fig.29. Comparison of degradation speed of number average molecular weight.

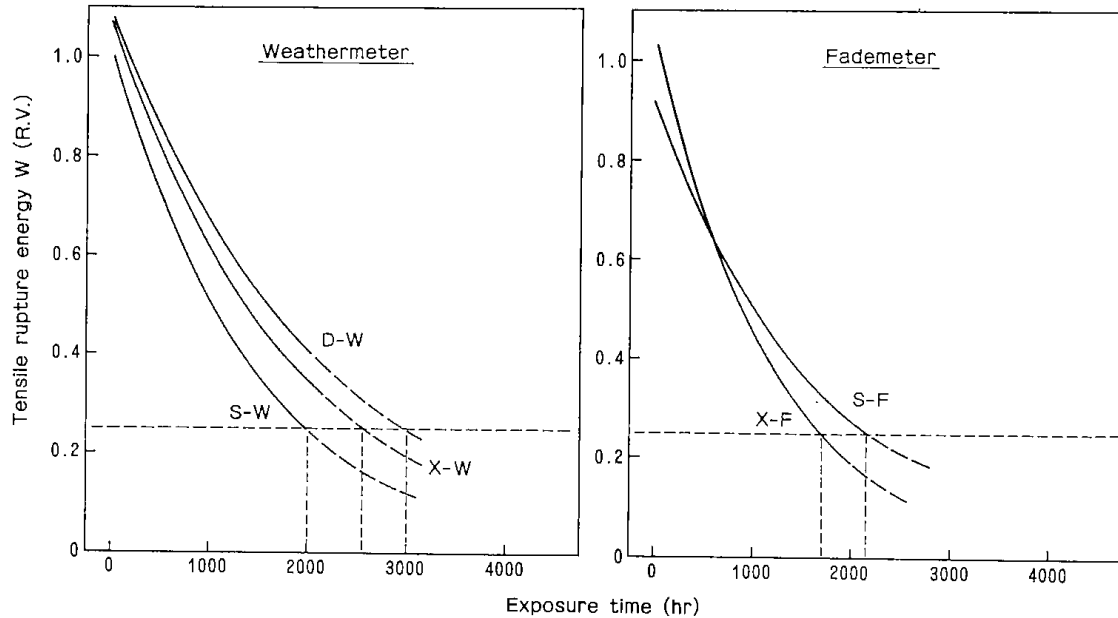


Fig.30. Comparison of degradation speed of tensile rupture energy.

Table 2. Exposure hour when characters go down by half or one fourth.

	Tensile strength	Molecular weight M_n	Tensile rupture energy*	Order
Xenon Weathermeter	2800 hrs.	2850 hrs.	2550 hrs.	4
Sunshine Weathermeter	2050 hrs.	2000 hrs.	2000 hrs.	1
Dew-cycle Weathermeter	3200 hrs.	2550 hrs.	3000 hrs.	5
Xenon Fademeter	2300 hrs.	2300 hrs.	1700 hrs.	2
Sunshine Fademeter	2300 hrs.	2050 hrs.	2150 hrs.	2

* The values for character goes down by one fourth.

Table 3. Table 3. Results of exponential regression analysis(PS).

	Tensile strength			Molecular weight Mn			Tensile rupture energy		
	r	A	B	r	A	B	r	A	B
X-W	-0.950	1.04	-0.000260	-0.991	0.98	-0.000237	-0.949	1.07	-0.000536
S-W	-0.964	1.00	-0.000335	-0.910	0.88	-0.000285	-0.970	1.01	-0.000705
D-W	-0.965	1.05	-0.000234	-0.945	0.94	-0.000241	-0.975	1.08	-0.000488
X-F	-0.928	0.97	-0.000289	-0.931	0.93	-0.000271	-0.978	1.03	-0.000846
S-F	-0.922	0.95	-0.000283	-0.929	0.90	-0.000289	-0.880	0.91	-0.000603

4. 屋外暴露と促進暴露の相関

屋外暴露による劣化傾向の地域差，促進試験における機差を評価するために，経時変化傾向を指数回帰分析し得られた実験式から特性値の2分の1または4分の1に低下する時間を求めて相関を見出してきた。

本節では劣化傾向をより正しく把握するためと，長期の暴露における特性変化をより正しく予想するために，Dakin²⁹⁾や小池²⁷⁾らの方法に従って反応速度論的な検討を試みる。

暴露t時間後の特性値 Y を保持率で表わし，反応速度定数を K，見掛けの反応次数を n，この反応が不可逆反応であるとする次式で表わすことができる。

$$\frac{dY}{dt} = -KY^n \dots\dots\dots(21)$$

また，積分速度式は Table 4 のように表わされる。

計算した積分値と屋外暴露期間または促進劣化試験時間の関係の一例を Fig. 31 に示す。見掛けの反応次数として，引張強さ (σ_t)，引張破断時の伸び (d_t)，数平均分子量(Mn)に対して2.5，引張破断エネルギー(W)に対して2.0という値が得られた。積分値と時間の関係について，一次の回帰分析をすることによって直線の勾配を求め，それを暴露時間 t (hr) に係わる反応速度定数とした。

屋外暴露試験の結果に対して求めた反応次数，反応速度定数等をまとめて Table 5 に，また，促進劣化試験に対する結果の一部を Table 6 に示す。特性値が2分の1に低下するまでの時間を，この関係を用いて計算した結果もこれらの表に併せて示す。実験データを指数回帰分析して得られた結果とほぼ一致した。また，標準暴露場である銚子の反応速度定数を基準にして，各特性値について比を求めて，地域差，機差についての促進係数と

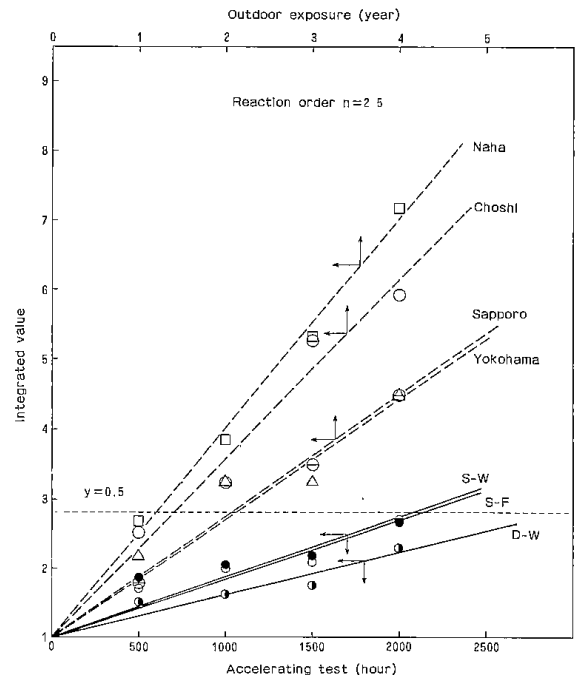


Fig.31. Relations between integrated values and exposure period.

Table 4. Reaction order and integrated rate equation.

Reaction order	Rate equation $-\frac{dy}{dt} = K \cdot f(y)$	Integrated rate equation
0	$f(y) = 1$	$1 - y = Kt$
1	$f(y) = y$	$\ln \frac{1}{y} = Kt$
$n (\neq 1)$	$f(y) = y^n$	$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{y^{n-1}} - 1 \right) = Kt$

Table 5. Apparent reaction order and accelerating factor. (Outdoor exposure)

Character	Exposure site	Reaction order n	Integrated rate equation	Reaction rate K	Exposure period yr	Accelerating factor A*
σ_t	Sapporo	2.5	$\frac{1}{1.5}(\frac{1}{y^{1.5}} - 1) = Kt$	6.59×10^{-5}	2.1	0.91
	Choshi			7.21 "	1.9	1.00
	Yokohama			6.78 "	2.1	0.94
	Naha			11.0 "	1.3	1.53
d_t	Sapporo	2.5	"	5.52 "	2.5	0.84
	Choshi			6.60 "	2.1	1.00
	Yokohama			5.53 "	2.5	0.84
	Naha			9.80 "	1.4	1.48
M_n	Sapporo	2.5	"	6.56 "	2.1	0.67
	Choshi			9.73 "	1.4	1.00
	Yokohama			6.53 "	2.1	0.67
	Naha			11.4 "	1.2	1.17
W	Sapporo	2.0	$\frac{1}{y} - 1 = Kt$	16.1 "	0.71	0.98
	Choshi			16.4 "	0.69	1.00
	Yokohama			15.4 "	0.74	0.94
	Naha			26.5 "	0.43	1.63

* The values from Choshi are selected as the standard.

Table 6. Apparent reaction order, reaction rate and accelerating factor.

Character	Accelerating tester	Reaction order n	Reaction rate K	Exposure time hour	Accelerating factor A*
σ_t	S-W	2.5	55.3×10^{-5}	2200	7.67
	S-F		45.1	2700	6.26
	D-W		26.9	4530	3.73
d_t	S-W	2.5	69.3	1760	10.5
	S-F		59.7	2040	9.04
	D-W		40.7	3000	6.16
M_n	S-W	2.5	57.9	2110	5.95
	S-F		56.4	2160	5.80
	D-W		41.0	2970	4.21
W	S-W	2.0	143	700	8.72
	S-F		119	840	7.26
	D-W		66.4	1510	4.05

* The values from Choshi are selected as the standard.

した。その値 A をそれらの表の右欄に示す。

例えば、PS の引張破断伸びの低下について屋外暴露試験による地域差に関して、銚子を 1 とした場合、札幌、横浜が 0.85 倍、那覇が 1.45 倍という結果が、また引張破断エネルギーの低下に関して、銚子を 1 とした場合、S-W が 8.72 倍、S-F が 7.26 倍、D-W が 4.05 倍という結果が得られた。

5. ま と め

GP タイプの PS について、屋外暴露試験と促進劣化試験を行い、次のような結果を得た。

- (1) 弾性率を除く引張、曲げ特性と分子量は暴露によって、指数関数的に低下した。
- (2) 特性値の低下はおおむね緯度順であり、緯度が低いほど低下率は大きかった。

- (3) ほぼ同じ緯度にあるが、大気環境の異なる銚子と横浜を比較したが、大気汚染による劣化の促進現象は認められなかった。
- (4) 暴露による特性値の変化傾向を比較して、物性値間の相関を検討した結果、引張強さ、引張破断伸び、数平均分子量の間に一次の関数が、また、引張破断エネルギー、曲げ強さ、重量平均分子量が引張強さに対して二次の関係を示すことがわかった。
- (5) 暴露による特性値の変化は、重量平均分子量を除いて、主として紫外線量が律速していることがわかった。重量平均分子量だけが紫外線量のほかに、大気温度の影響を受けていることがわかった。
- (6) 各特性値の地域別低下傾向について一次または指数の回帰分析を行い、得られた曲(直)線から、特性値が初期値の2分の1または4分の1にまで低下する暴露期間でもって地域差を定量的に評価することができた。
- (7) 紫外線カーボンタイプの促進試験機による劣化は屋外暴露とは異質な挙動を示す。それ以外の促進試験機ではサンシャインタイプが、促進性、屋外暴露との類似性の面で優れている。
- (8) サンシャインタイプ、キセノンタイプの促進試験による特性値の変化を指数回帰分析することにより、劣化速度に関する機差を求めることができた。
- (9) 屋外暴露、促進劣化による特性変化を、反応速度の面から検討し、特性値毎に見掛け反応次数と反応速度定数を求め、それを用いて地域差、機差を定量的に表示した。また、この結果と屋外暴露、促進試験による特性変化を指数回帰分析して得られた結果とを比較した結果、ほぼ一致する結果が得られた。

参 考 文 献

- 1) N.A.Weir, J.Polym. Sci. Polm. Chem. Ed., **16**, 13 (1968)
- 2) C.David and D.Baeyens-Volant, Eur. Polym. J., **14**, 29 (1978)
- 3) G.Geuskens, D.Baeyens-Volant, G.Delaunois, Q. Lu. Vinh, W.Piret and C.David, Eur. Polym. J., **14**, 291 (1978)
- 4) G.Geuskens, D.Baeyens-Volant, G.Delaunois, Q. Lu. Vinh, W.Piret and C.David, Eur. Polym. J., **14**, 299 (1978)
- 5) M.Nowakowska, J.Kowal and B.Waligora, Polymer, **19**, 1317 (1978)
- 6) C.David, W.Piret, M.Sakaguchi and G.Geuskens, Makromol. Chem, **179**, 181 (1978)
- 7) J.Kubuka and B.Gora, Eur. Polym. J., **13**, 325 (1977)
- 8) G.A.George and D.K.C.Hodgeman, J.Polym. Sci., Polym. Sump., **55**, 195 (1976)
- 9) P.Smith and L.B.Gilman, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., **17**, 714 (1976)
- 10) D.Weichert and K.Bühler, Plaste. Kautschuk, **12**, 664 (1965)
- 11) P.H.Massey, Materis Plastiche, **32**, 317 (1966)
- 12) B.Dolezel and L.Adamirova, Int. Polym. Sci. Technol., **4**, 113 (1977)
- 13) A.H.Merkymov, V.P.Pritkin, I.F.Avezov and T.A.Merlinik, Mekh. Polim., No.5, 915(1978)
- 14) H.Kuroda, H.Kondo, K.Komaki and T.Tanaka, Report of the Government Ind. Res. Inst. Osaka, No.335, 1 (1970)
- 15) S.Suzuki, H.Kubota, O.Nishimura and T.Tsurue, Report of the Government Ind. Develop. Labo. Hokkaido, No.6, 1 (1971)
- 16) S.Suzuki, H.Kubota, O.Nishimura and T.Tsurue, Proc. Int. Conf. Mech. Behav. Mater., 1st, **3**, 657 (1972)
- 17) S.Yamaguchi and N.Amano, Japan Plastics, **23** {5}, 31 (1972)
- 18) S.Suzuki and T.Tsurue, Proc. Int. Conf. Mech. Behav. Mater., 2nd, 706 (1976)
- 19) M.Murayama and Y.Murakoshi, Bulletin of Industrial Arts Institute, No.66, 1 (1963)
- 20) M.Murayama and Y.Murakoshi, Bull. Ind. Arts Inst., No.72, 1 (1963)
- 21) M.May, B.Jonach and U.Rufke, Plaste. Kautsch., **22**, 797 (1975)
- 22) M.R.Kamal, Polymer Eng. Sci., **6**, 333 (1966)
- 23) M.Adamirova, B.Dolezel, Plaste. Kautsch., **15**, 179 (1968)
- 24) J-ch. Marechal and Ph. Eurin, Int. Symp. Weathering Plast. Rubber, p. D7. 1 (1976)
- 25) B.Ranby, J.F.Rabek; Photodegradation, Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers, p.165, Jhon Wiley and Sons (1975)
- 26) 鈴木智, 窪田大; 第12回材料研究連合講演会前刷, p. 103 (1968)

Mechanical Properties of Weathered Polystyrene

Satoru SUZUKI, Hiroshi KUBOTA, Okio NISHIMURA,
Shigeru HATTORI*, Kiyoji YOSHIKAWA** and Tadashi SHIROTA**

SYNOPSIS

A GP type's polystyrene was exposed to the natural weathering conditions at four exposure sites, and accelerating tests which used seven types of Weather-tester have been carried out simultaneously. And the influences on the mechanical properties and polymer characteristics have been examined.

As for the outdoor exposure tests, following results were obtained.

- (1) Changing rate of nearly all properties were in order of the latitude (the lower the latitude, the lower the retention), however, the acceleration by urban and industrial atmosphere was not recognized.
- (2) All characters of tensile, flexural tests (except the Modulus of Elasticity) and molecular weights changed exponentially by the outdoor exposure. Accordingly, exponential regression analysis was applied to those data, and experimental equations of the degradation were obtained. The exposure periods when tensile strength goes down to half were obtained from the equations. The results are as follows :

1.8 year exposure at Choshi
=2.6 year exposure at Sapporo
=1.3 year exposure at Naha

As for the accelerating tests, following results were obtained.

- (1) The UV type tester showed a different nature from other testers in the degradation tendency. The Sunshine type testers showed excellent results in acceleration performance and in the similarity to the outdoor exposure.
- (2) Changes of the characters obtained in accelerating test using Sunshine type and Xenon type testers, were analyzed by the exponential regression method, and the differences among testers in regard to the degradation rate were obtained.

As for the correlations between the outdoor exposure tests and the accelerating tests, following results were obtained.

- (1) Changes in properties obtained by the outdoor exposure and the accelerating tests, were investigated from the angle of reaction rate ; and the apparent reaction orders and reaction rate constants were obtained for each property. By using these results, the differences depending on the exposure site and the accelerating testers were expressed quantitatively.
- (2) An Approximate coincidence was recognized between the data obtained from the analysis using the reaction rate theory and the data obtained from the exponential regression analysis.

* National Chemical Laboratory for Industry.

** Research Institute for Polymers and Textiles.

塩化ビニル樹脂の耐候性

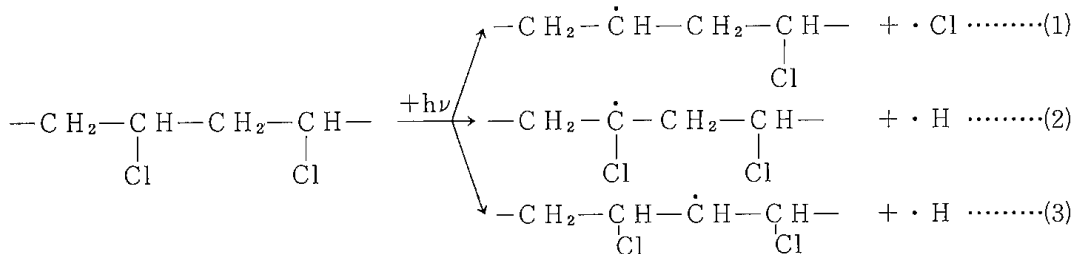
窪田 大・鈴木 智・西村興男
服部 滋*・吉川喜治**・代田 忠**

1. 結 言

塩化ビニル樹脂(以下PVCと略記する)の光劣化の機構に関する文献は枚挙にいとまがないが、前報のPSの場合と異なって、劣化機構については異説がなく紫外線の照射によって、主鎖の切断

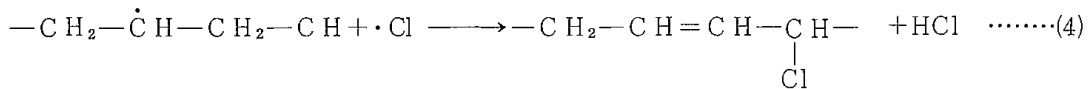
による分子量の低下と架橋反応による不溶化が起こるとともに脱塩酸反応に基づくポリエン構造が生成し、それが着色の原因になる¹⁻³⁾としている。

Ranbyら¹⁾によれば、ポリエン構造生成の第一段階の反応は次式による。



この場合のHまたはClの解離エネルギーはそれぞれ82, 78kcal/molであり、375nm以下の紫外

線を必要とする。ところが第2段目は次の反応による。



この脱塩酸反応に最も有効なエネルギーは25~35kcal/molといわれる。従って、光劣化の初期には、反応速度は紫外線量と温度に依存するが、のちには長波長の光を吸収して反応が進行するようになる。

さて、PVCの耐候性に関する研究のうち、主として力学的特性に関連するものの現況について以下で述べることにする。

PVCを工業材料や建設材料として用いる場合の耐候性試験データの現状と問題点を指摘したものに野中⁴⁾の総説がある。安定剤と耐候性に関しては、Bussing⁵⁾, Levyら⁶⁾, Dunnら^{7,8)}, 井上ら⁹⁾の報告が、添加剤の添加による耐候性の改善に関しては、Moritz¹⁰⁾, Carr¹¹⁾, Scottら¹²⁾, Gormleyら¹³⁾, Dziolakら¹⁴⁾, Blaga¹⁵⁾, Lutz¹⁶⁾の報告がある。

屋外暴露による力学的特性の変化に関しては、

Summers^{17,19)}, Rouxら¹⁸⁾の報告が、屋外暴露と促進試験の相関に関しては、Baxmannらの報告²⁰⁾ほか数報^{21~25)}がある。PVCの屋外暴露による地域差に関してはSimonの報告²⁶⁾ほか数報^{27~31)}がある。

耐候性を予測する手法とそれによって得られた結果を述べたものとしては、赤外法³²⁾, 脱塩酸化度³³⁾, 劣化層深さの変化³⁴⁾などがあるが、促進試験での予測は困難とした報告³⁵⁾もある。

PVCの劣化を起こす波長については冒頭において述べたが、そのほか、370nm付近の光で最大光酸化速度が得られるとするもの³⁶⁾, 310nmとするもの³⁷⁾, 320~325nmとするもの²⁴⁾, 全分解過程の41%は295~340nm領域の光で、450nm以上の光は5%以下の寄与率しかないとしたもの³⁸⁾, 暴露1年目では393nmと420nmに弱い吸収が、4年目では340~370nmに幅広く強い吸収が生ずるとしたもの³⁹⁾などさまざまである。何れにしろC-H結合の解離(98.8kcal/mol, 290nm), C-C結合の

* 化学技術研究所

** 繊維高分子材料研究所

切断 (83.1kcal/mol, 342nm), C-Cl 結合の解離 (78.5kcal/mol, 364nm) による吸収と, ポリエン構造の生成による吸収域の変動が上記のような多彩な結果を生むのであろう。

以上, 各種要因がPVCの耐候性, その中でも特に力学的挙動に与える影響について述べた文献をあげたが, 屋外暴露における地域差の問題, 促進試験の機差の問題, それらの相関関係を総合的に評価した報告は全くないので, 以下において, そのような観点からの総合的評価を試みる。

2. 屋外暴露試験

2.1 屋外暴露による引張, 曲げ特性の経年変化傾向と地域差

未暴露試料の引張, 曲げ試験時の応力-ひずみ曲線を Fig. 1 に示す。引張りでは, 約3.3%伸びた点でネッキングを生じ, 平均20数%伸びた点で破断する。破断伸び, 破断エネルギーのばらつきが大きく, 変動係数で50%以上に達し, 曲げ試験においても, 限界たわみ ($1.5 \cdot t \approx 4.5\text{mm}$) を越え約6mm たわんだ点の前後で最大値を示す。

屋外暴露によって引張, 曲げの応力-ひずみ曲線が変わる様子を, 銚子で暴露した場合を例にとって Fig. 2 に示す。

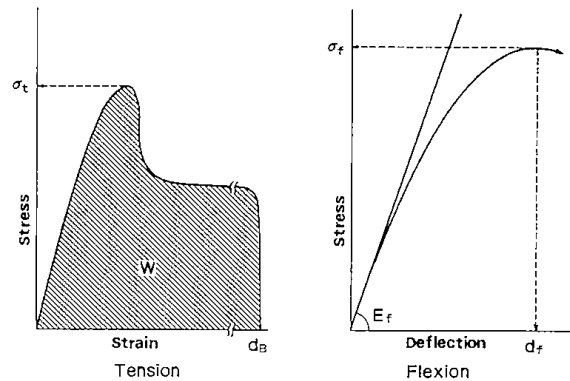


Fig. 1. Stress-strain diagram of PVC.

引張試験では, 2年目まで延性的挙動を示すが, 破断伸びは大きく低下しつづけており3年目以降は降伏点以前で脆性的に破断するようになる。

曲げ試験では, 3年目までは最大値を示すが, 5年目になると最大値を示す前に破断するようになる。

引張特性の経年変化傾向を比較して Fig. 3 に示す。暴露1年目は部分架橋に起因する降伏強度の増加³⁾が認められ, 緯度が低い地方ほど高い増加率を示す。しかし, 2年目以降は減少傾向に転じ, 3年目では差がなくなる。5年目では逆に緯度が低い地方ほど低下率が大きくなる。引張破断伸び, 破断時のひずみエネルギーは, 延性破

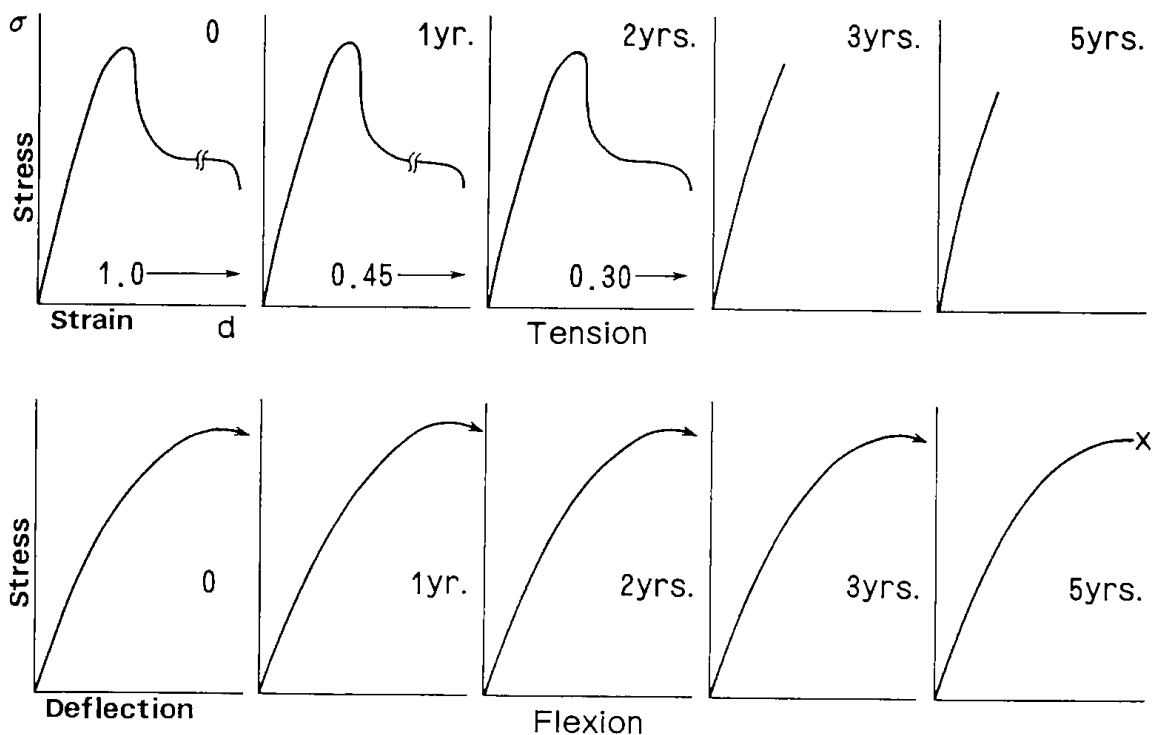


Fig. 2. Changes of the stress-strain diagram of PVC by weathering. (Choshi)

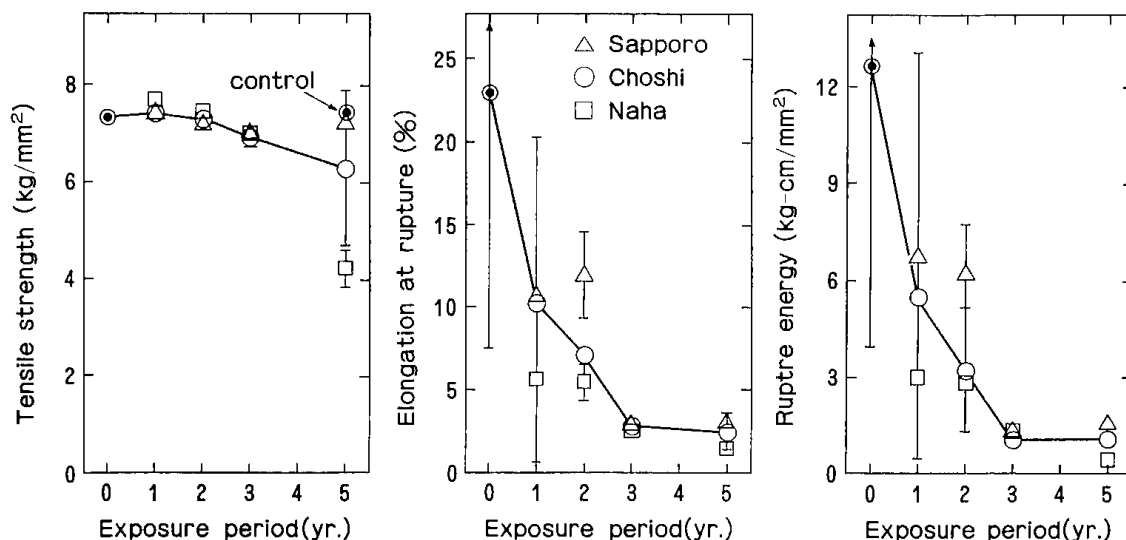


Fig. 3. Effects of exposure sites on tensile properties of PVC.

壊を示す間は未暴露試料に見られた通りばらつきが大きく、分散分析をしても有意差は出ないが、降伏点以前で脆性的に破壊するようになると、ばらつきが少なくなるため緯度順の地域差が明らかになってくる。

曲げ特性について、同じ観点から比較したのが Fig. 4 である。暴露 2 年目までは、試験片の全数が最大値を示すが、3 年目以降、最大値に達する以前に破断するものが出はじめる。また、3 年目以降地域差が出てくる。曲げ弾性率についても、暴露の初期にわずかに増加する傾向が認められるが、分散分析の結果、経年変化、地域差の何れにも有意差は認められなかった。

銚子と横浜の引張特性、曲げ特性を比較して

Fig. 5 及び Fig. 6 に示す。暴露後次第に大気汚染度の高い横浜での特性低下が大きくなり、Szabo ら²⁹⁾が述べていると同じ傾向を示した。Szabo らは、汚染物質が劣化を促進すると同時に安定剤等の溶出をも促進すると述べているが、汚染物質のうちのどれが、どのような反応機構で劣化を促進しているかは不明である。

2.2 屋外暴露による分子量、分子量分布の経年変化と地域差

暴露による分子量と分子量分布の経年変化傾向と地域差を Fig. 7 に示す。暴露の初期に僅かに低下し、その低下率は緯度が低いほど大きい。しかし、それ以降は地域に関わりなくほとんど変化しない。これは、暴露によって架橋が進行し、劣化

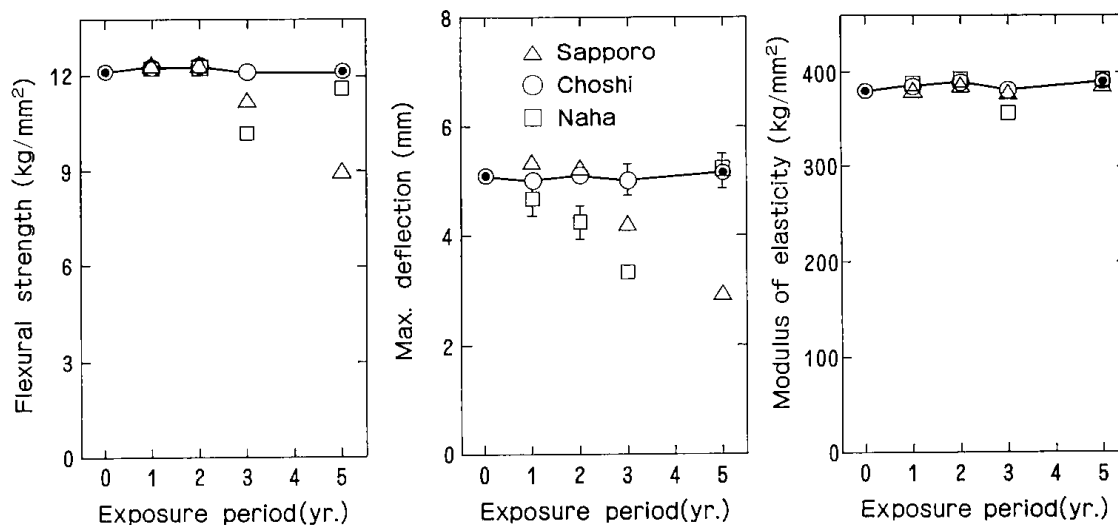


Fig. 4. Effects of exposure sites on flexural properties of PVC.

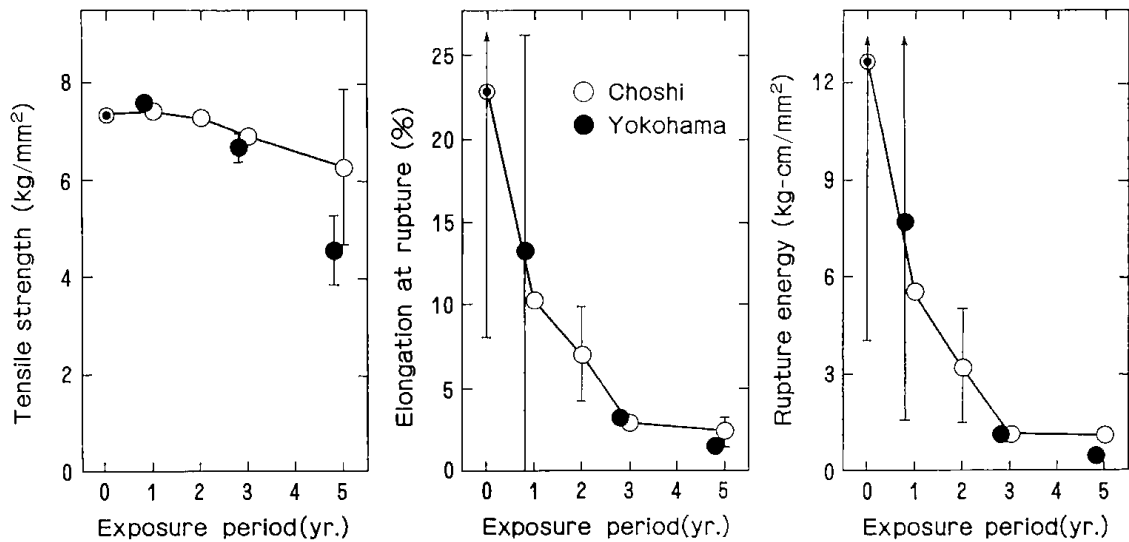


Fig. 5. Effects of environmental conditions on tensile properties of PVC.

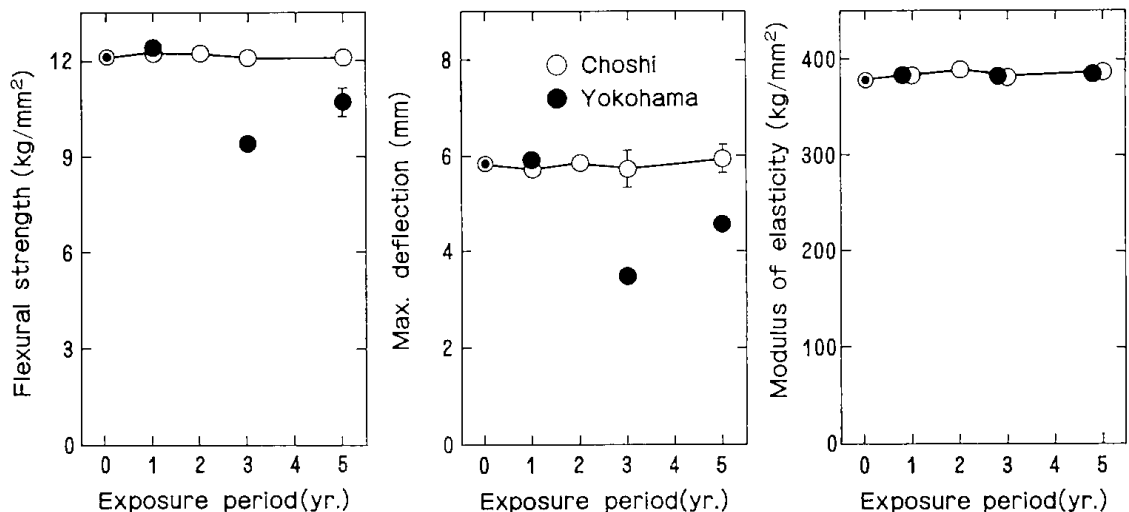


Fig. 6. Effects of environmental conditions on flexural properties of PVC.

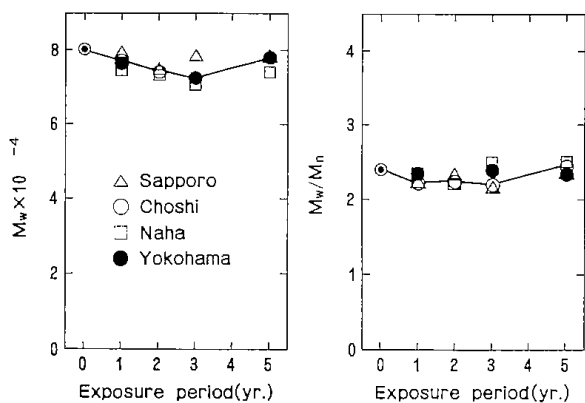


Fig. 7. Changes of Mw, Mw/Mn by outdoor exposure. (PVC)

層の大部分が不溶化し、GPCによる測定の前処理の過程でそれが取り除かれてしまうのが原因であ

ることがわかった。

2.3 特性値間の相関

PVCの場合、Fig. 1に示した応力-ひずみ曲線の形からいっても、また、Fig. 7に示した分子量変化の特性値から考えても、PSにみられたように多くの特性値間に簡単な関係が成立することはない。ただ、引張破断伸びと破断エネルギーは Fig. 8に示すように直線関係にあり、これらの特性は、別報⁴⁰⁾で述べたように衝撃特性と密接な関係にあり重要な特性値である。両者の関係を一次の回帰分析をし次の関係式を得た。

$$W = 0.566 \cdot d_t^2 \dots\dots\dots(5)$$

ここで、Wは引張破断エネルギー (kg-cm/mm²), d_tは引張破断伸び (%)である。

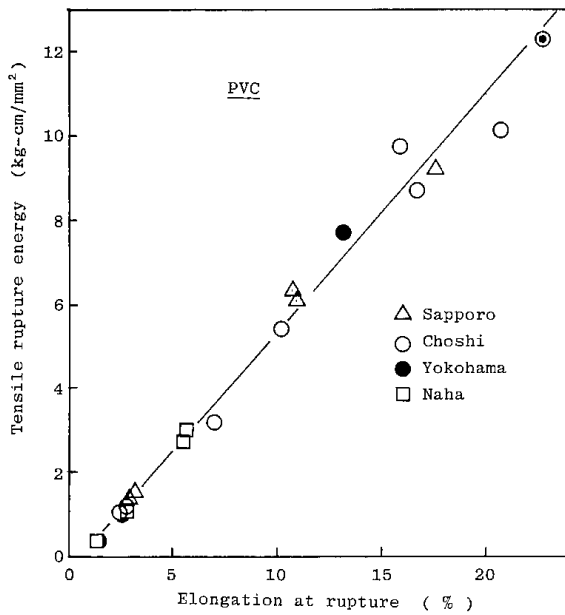


Fig. 8. Correlation of elongation at rupture to tensile rupture energy.

2.4 屋外暴露における劣化速度の比較

引張強さ、曲げ強さも5か年を経過した時点での低下率は50%に達しなかった。また、引張強さは、暴露3年目と5年目の間で急変するが、4年目のデータが実験計画上の理由でとれなかったため、ここでは、PVCの特性変化上最も重要である引張破断伸びについて地域差を比較する。

引張破断伸びの経年変化を地域別に指数回帰分析した結果得られた回帰式は次の通りである。

$$d_B(H) = 0.854e^{-0.419 \cdot t} \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$(r = -0.839)$$

$$d_B(W) = 0.770e^{-0.456 \cdot t} \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$(r = -0.940)$$

$$d_B(P) = 0.928e^{-0.565 \cdot t} \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$(r = -0.979)$$

$$d_B(N) = 0.651e^{-0.506 \cdot t} \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$(r = -0.943)$$

ここで d_B は引張破断伸び保持率を、かっこ内のH, W, P, Nはそれぞれ暴露地域(札幌, 銚子, 横浜, 那覇)を、 t は暴露期間(yr)を表わす。

上の回帰式によって求めた回帰曲線を Fig. 9 に示す。これらの回帰曲線から、伸びが半減するまでの期間を求めた結果、

銚子0.9年 ≡ 札幌1.3年

≡ 横浜1年

≡ 那覇0.5年

伸びが4分の1にまで低下する期間として

銚子2.5年 ≡ 札幌2.9年

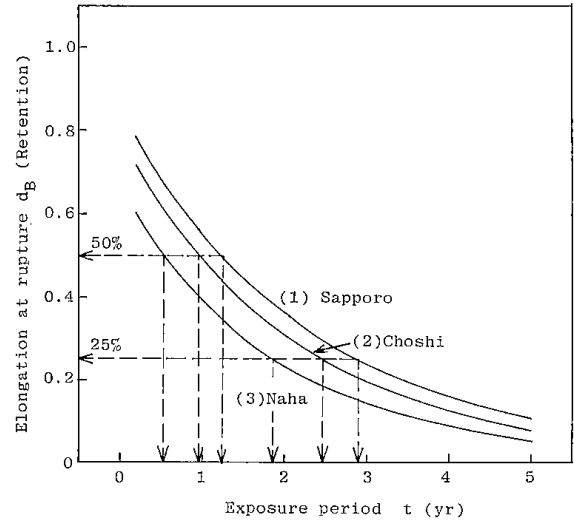


Fig. 9. Comparison of degradation rate of elongation at rupture of PVC.

銚子2.5 ≡ 横浜2.3年
≡ 那覇1.9年

という結果が得られた。

3. 促進暴露試験

3.1 各種の促進試験機による力学的特性の変化傾向の比較

X-W, UV-W 及び S-W の3種のウェザーメータによる引張特性の経時変化傾向を比較して Fig. 10 に示す。曲げ特性の図は省略したが、曲げ弾性率を除く全ての引張、曲げ特性に機差が認められた。屋外暴露の場合と同じように、促進試験の第一水準において架橋に基づく引張強度の微増(降伏点応力)が認められた。その後は主鎖の切断が優勢になり強度は低下した。引張特性全体にわたってX-Wの低下が最も大きかったが、これはキセノン光源が持つ赤外域の光量の豊富さに起因すると考えられ、UV-WよりX-Wの方が力学的特性の低下に関し促進性が高いとした、Cuistら²⁴⁾の結果と一致した。なお、S-Wによる照射初期の劣化特性はX-W, UV-Wより優ると考えられるが、本実験からその点を確認することはできなかった。

PVCに対するウェザーメータ等における熱の影響を調べるために鈴木⁴¹⁾が行った、ウェザーメータ等におけるブラックパネル温度と同じ63°Cで熱劣化させた場合の引張破断伸びが500時間の熱劣化で初期値の4分の1近くまで低下している。もちろん、ウェザーメータ等における劣化は表面層に限定されるのに対し、熱劣化では、表面

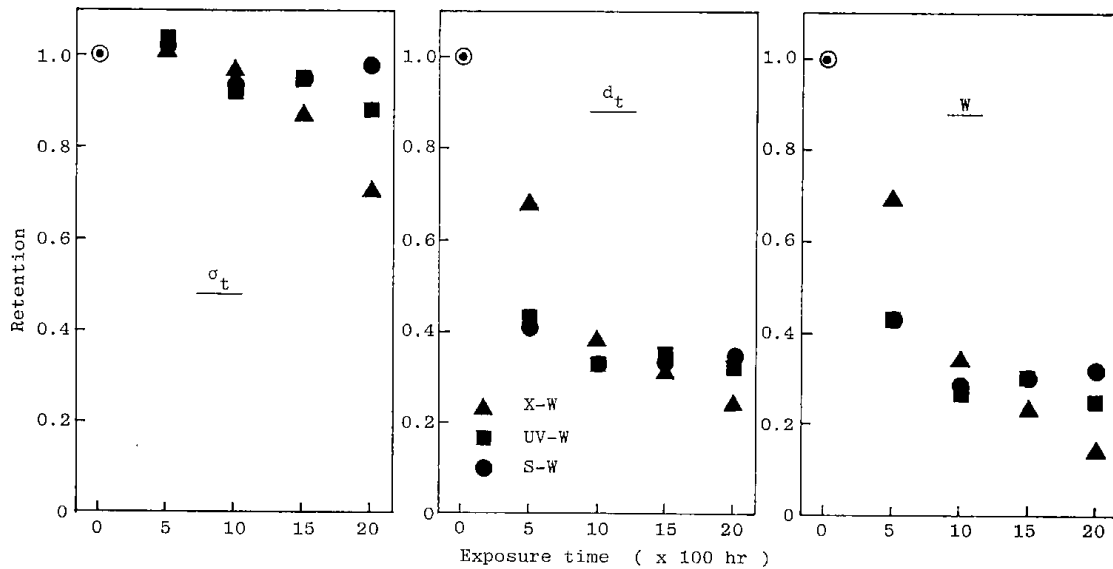


Fig.10. Differences of change in tensile properties by Weathermeter tests of PVC.

層と内部とでは、酸素の拡散に差があり、また試料のほぼ全体が劣化するという違いはあるが、PVCの場合、紫外線による劣化より熱による劣化が優勢であることを示している。

X-F, UV-F 及び S-F の3種のフェードメータによる引張特性の経時変化傾向を比較して Fig. 11 に示す。劣化傾向及び機種別の劣化の序列は、ウェザーメータの場合とはほとんど変わらない。

3.2 促進試験機における劣化速度の比較

引張破断エネルギーの変化を機種別に回帰分析した結果を Fig. 12 に、また、指数回帰式の係数 A, B 及び相関係数 r を Table 1 に示す。また、回帰線上の保持率の2分の1または4分の1に低下するまでの各装置の運転時間を同じ表の右欄に示す。なお、前述したように、サンシャインタイプによる初期の変化過程が本実験では明らかにできなかったため破断伸びが2分の1に低下するまでの照射時間の欄は記入しなかった。

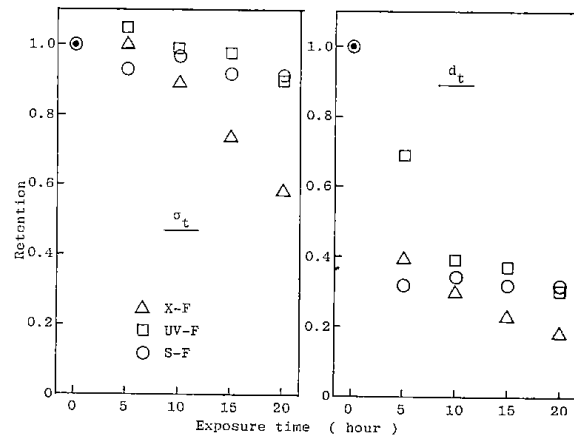


Fig.11. Differences of change in tensile properties by Fadometer tests of PVC.

3.3 屋外暴露と促進暴露の結果の相関

前節 (PS) の場合と同じような方法で、PVC の暴露による引張破断伸びの変化について劣化速度式を求めた結果を Table 2 に示す。見掛けの反応次数として $n=1.8$ という値が得られたが、これは

Table 1. Results of exponential regression analysis for accelerating tests.

	r	A	B	$d_t \rightarrow 1/2$	$d_t \rightarrow 1/4$
X-W	-0.983	0.939	-0.000732	870 hr	1800 hr
UV-W	-0.825	0.719	-0.000498	730 hr	2100 hr
S-W	-0.772	0.688	-0.000465	-	(2200 hr)
D-W	-0.750	0.694	-0.000417	-	-
X-F	-0.946	0.763	-0.000790	530 hr	1400 hr
UV-F	-0.956	0.904	-0.000593	1000 hr	2200 hr
S-F	-0.723	0.645	-0.000459	-	(2100 hr)

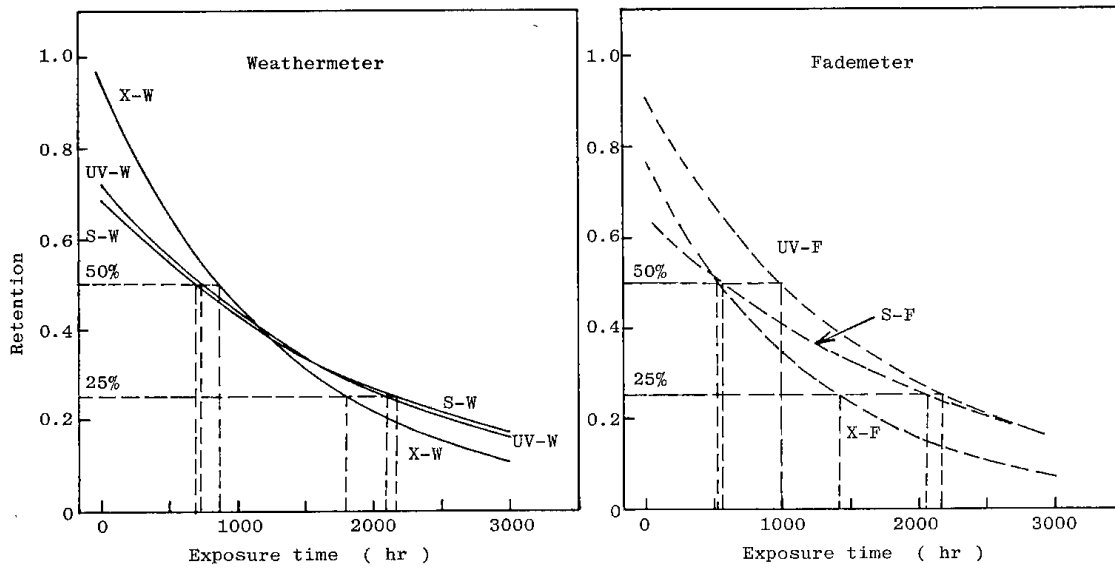


Fig.12. Comparison of degradation speed of elongation at rupture of PVC.

Table 2. Apparent reaction order, reaction rate and accelerating rate.

Character	Exposure	Reaction order n	Integrated rate equation	Reaction rate K	Accelerating factor A*
d_t	Sapporo	1.8	$\frac{1}{0.8}(\frac{1}{y^{0.8}} - 1) = Kt$	1.26×10^{-4}	0.81
	Choshi	"	"	1.55 "	1.00
	Yokohama	"	"	2.42 "	1.56
	Naha	"	"	2.22 "	1.43
	X-W	"	"	13.4 "	8.6
	UV-W	"	"	11.1 "	7.2
	S-W	"	"	-	-
	D-W	"	"	-	-
	X-F	"	"	18.8 "	12.1
	UV-F	"	"	10.3 "	6.6
S-F	"	"	-	-	

* The value from Choshi is selected as the standard.

小池ら⁴²⁾が熱劣化試験における引張破断伸びの変化について得た値 ($n=2$) とほぼ一致する。サンシャインタイプの試験機については、初期の特性値の変化が急激なため劣化速度式を求めることができなかったが、もっと短い時間での促進試験を行うことによって、この表に示した機種よりは早い劣化速度を示す式が得られるはずである。

Table 2 の結果に基づいて、引張破断伸びが初期値の2分の1または4分の1に低下するに要する暴露期間を求めて Table 3 に示す。破断伸びが非常に短い期間内に半減する様子が示されている。

Table 3. Comparison of exposure period.

	$d_t \rightarrow 1/2$		$d_t \rightarrow 1/4$	
	year	hour	year	hour
Sapporo	0.8	7350	2.3	20000
Choshi	0.7	6000	1.9	16500
Yokohama	0.4	3800	1.2	10500
Naha	0.5	4200	1.3	11500
X-W		690		1900
UV-W		830		2300
S-W				
D-W				
X-F		490		1350
UV-F		900		2500

なお、屋外暴露、促進試験とも、引張破断伸びの保持率を指数回帰分析して得られた回帰線の結果と一致した。

4. 結 言

透明な汎用硬質塩化ビニル板について屋外暴露と促進劣化試験を行い、力学的特性の変化を中心に検討した結果、次のようなことがわかった。

- (1) 引張特性は2年目までは延性的挙動を示したが、3年目以降脆性的に破断するようになった。
- (2) 弾性率を除いた引張及び曲げ特性は暴露期間が長くなると地域差が顕著になり、その序列は緯度順であった。
- (3) 暴露期間が長くなるにしたがい、大気環境の悪い横浜での特性低下が大きくなった。
- (4) 分子量と分子量分布は暴露期間を通じて変化が少なかったが、それは劣化層が架橋して不溶化するためである。
- (5) 引張破断伸びの経年変化傾向を指数回帰分析し、その回帰式から特性値が初期値の2分の1または4分の1にまで低下する暴露期間によって地域差を定量的に評価することができた。
- (6) PVCの場合、現用されている促進試験条件では熱劣化の要因が過大すぎるということがわかった。
- (7) サンシャイン型試験機が促進性、屋外暴露との類似性の両面で優れていることがわかった。しかし、実験計画の都合で劣化傾向を定量的に求めることはできなかった。
- (8) 屋外暴露と促進暴露による特性変化を、反応速度の面から検討し、見掛けの反応次数、反応速度定数を求め、それを用いて地域差、促進機差について、銧子を基準にした促進係数で表示することができた。また、この結果、特性値の変化を指数回帰分析して得られた結果とを比較した結果、ほぼ一致する値が得られた。

参 考 文 献

- 1) B.Ranby, J.F.Rabek; Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, p.192, Jhon Wiley and Sons (1975)
- 2) P.Vink, F.I.Von Bloois; *Plastica*, **28**, (5) 167 (1975)
- 3) D.Braun; *Chem. Kunstst. Aktuell.*, **32**, (5) 217 (1978)
- 4) 野中矩仁; *工業材料*, **16**, (3) 26 (1968)
- 5) J.Bussing; *Kunstst. Plast.*, **22**, (4) 43 (1975)
- 6) G.L.Levy, M.H.Heffner, R.C.Gross; *SPE Tech. Pap. Annu. Tech. Conf.*, **21**, 46 (1975)
- 7) J.L.Dunn, M.H.Heffner; *SPE Tech. Pap. Annu. Tech. Conf.*, **19**, 483 (1973)
- 8) P.Dunn, D.Oldfield, R.H.Stacewicz; *J. Aal. Polymer Sci*, **14**, 2107 (1970)
- 9) 井上 郁, 小原 実; *プラスチックスエージ*, p.65 (May, 1969)
- 10) U.Moritz; *Plastverarbeiter*, **28**, 638 (1977)
- 11) D.S.Carr; *Rlatsomerics*, **110**, (2) 15 (1978)
- 12) G.Scott, M.Tahan; *Eur. Polym. J.*, **13**, 997 (1977)
- 13) J.J.Gormley, C.F.Ryan; *SPE Tech. Pap. Annu. Tech. Conf.*, **16**, 63 (1970)
- 14) S.Dziolak, W.Laskawski, M.Trelinsca; *Int. Polym. Sci. Technol.*, **4**, (6) 25 (1977)
- 15) A.Blaga; *SPE J.*, **28**, July, 25 (1972)
- 16) J.T.Lutz Jr.; *SPE Tech. Pap. Annu. Tech. Conf.*, **23**, 146 (1977)
- 17) J.W.Summers; *SPE Tech. Pap. Annu. Tech. Conf.*, **22**, 333 (1976)
- 18) G.Roux, P.Eurin; *J.Macromol. Sci. B.*, **14**, 545 (1977)
- 19) J.W.Summers, J.D.Isner, E.B.Ravinovitch; *SPE Tech. Pap. Annu. Tech. Conf.*, **24**, 757 (1978)
- 20) F.Baxmann, K.Kopetx; *Kunststoffe*, **52**, 465 (1962)
- 21) J-ch Marechal, Ph Eurin; *Int. Symp. Weathering Plast. Rubber. D. 7.1*(1975)
- 22) C.H.Cuist, L.D.Maxim; *Soc. Plastics Engrs J.*, **24**, (7)46(1968)
- 23) G.R.Riser, W.E.Palm; *SPE Tech. Pap. Annu. Tech. Conf.*, **14**, 220(1968)
- 24) C.H.Cuist, L.D.Maxim; *Poliplasti. Plastici. Reinforzati.*, **17**, (139)22(1969)
- 25) H.F.Stedman; *SPE Tech. Pap. Annu. Tech. Conf.*, **20**, 711(1974)
- 26) G.Simon; *Kunststoffe*, **55**, 470(1965)
- 27) G.Ocskay, J.Nyitrai; *Int. Polym. Sci. Technol*, **2**, (10)93(1975)
- 28) G.A.Thacker, L.I.Nass, L.B.Weisfeld; *SPE Tech. Pap. Annu. Tech. Conf.*, **11**, 1.1(1965)
- 29) E.Szabo, R.E.Lally; *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 277(1975)
- 30) Kuroda, Kondo, Kornaki, Tanaka; *大阪工業技術試験所報告*, No.335(March, 1970)
- 31) R.J.Mayer; *Fabre Lack.*, **77**, 325(1971)
- 32) G.Butters, G.C.Marks; *Int. Sympo. Weathering Plast. Rubber.*, D.6.1(1975)

- 33) E.K.H.Wulkan ; *Plastica*, **26**, 350(1973) (1974)
- 34) M.Stangl, K.Binder, H.Tschammlar ; *Chem. Kunstst. Aktuell.*, **31**, 221(1977) 39) 岡田ら; ポリ塩化ビニル討論会要旨集, 34(Dec.1968.)
- 35) Chr. Hildebrand, T.Muth ; *Plaste. Kautschuk.*, **20**, 363(1973) 40) O.Nishimura, H.Kubota, S.Suzuki ; Proceedings of the 24th Japan Congress on Materials Research., p.288(March,1981)
- 36) K.G.Martin, R.I.Tiley., *Brit. Polymer J.*, **3**, (1)36 (1971) 41) 鈴木 智, 窪田 大, 鶴江 孝, 西村興男; 第22回材料研究連合講演会前刷, p.222 (Sep, 1978)
- 37) *Modern Plastics Ency*; issue 1968, p. 408(1968) 42) M.Koike, K.Tanaka ; Report of Res. Labo. Eng. Mater. Tokyo Inst. Tecnnol., (1)177(1972)
- 38) A.Davis, D.Gordon ; *J.Appl.Polymer Sci.*, **18**, 1173

Mechanical Properties of Weathered Polyvinylchloride

Hiroshi KUBOTA, Satoru SUZUKI, Okio NISHIMURA, Shigeru HATTORI*
Kiyoji YOSHIKAWA** and Tadashi SHIROTA**

SYNOPSIS

A polyvinylchloride was exposed to the natural weathering conditions at four exposure sites, and accelerating tests which used seven types of Weather-tester have been carried out simultaneously. And the influences on the mechanical properties and polymer characteristics have been examined.

As for the outdoor exposure tests, following results were obtained.

- (1) The tensile properties maintained ductile behavior after two year exposure, however, they showed brittle fracture after three year exposure.
- (2) In all characters of tensile and flexural properties (in the exception of modulus of elasticity), the differences depending on the exposure site became obviously for a long term exposure and were in the order of the latitude (the lower the latitude, the lower the retention). The acceleration by urban and industrial atmosphere was recognized also.
- (3) Though the molecular weight and the distribution changed slightly in all exposure levels, the reason was explained by the phenomena that the degradation layer became insoluble because of the occurrence of the crosslinking.
- (4) The elongation at rupture changed exponentially by the outdoor exposure. Accordingly, exponential regression analysis was applied to those data, and the experimental equations of the degradation were obtained. The exposure periods when the elongation at rupture goes down to half or one fourth to the original values were quantitatively evaluated for each exposure site.

The results are as follows:

0.9 year exposure at Choshi
= 1.3 year exposure at Sapporo
= 1 year exposure at Yokohama
= 0.5 year exposure at Naha

As for the accelerating tests, following results were obtained.

- (1) In the case of PVC, the black panel temperature (63°C) adopted in JIS Standard and others, was proved too high.
- (2) The Sunshine type testers showed good result in the acceleration and the similarity to the outdoor exposure, however, the experimental equations were not obtained because of the exposure schedule.

As for the correlations between the outdoor exposure tests and the accelerating tests, following results were obtained.

- (1) Changes in properties obtained by the outdoor exposure and the accelerating tests, were investigated from the angle of reaction rate; and the apparent reaction orders and reaction rate constants were obtained for each property. By using these results, the differences depending on the exposure site and the accelerating testers were expressed quantitatively.
- (2) An approximate coincidence was recognized between the data obtained from the analysis using the reaction rate theory and the data obtained from the exponential regression analysis.

* National Chemical Laboratory for Industry.

** Research Institute for Polymers and Textiles.

メタクリル樹脂の耐候性

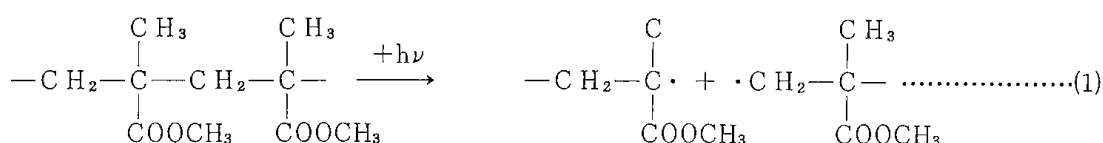
鈴木 智・窪田 大・西村興男
服部 滋*・吉川喜治**・代田 忠**

1. はじめに

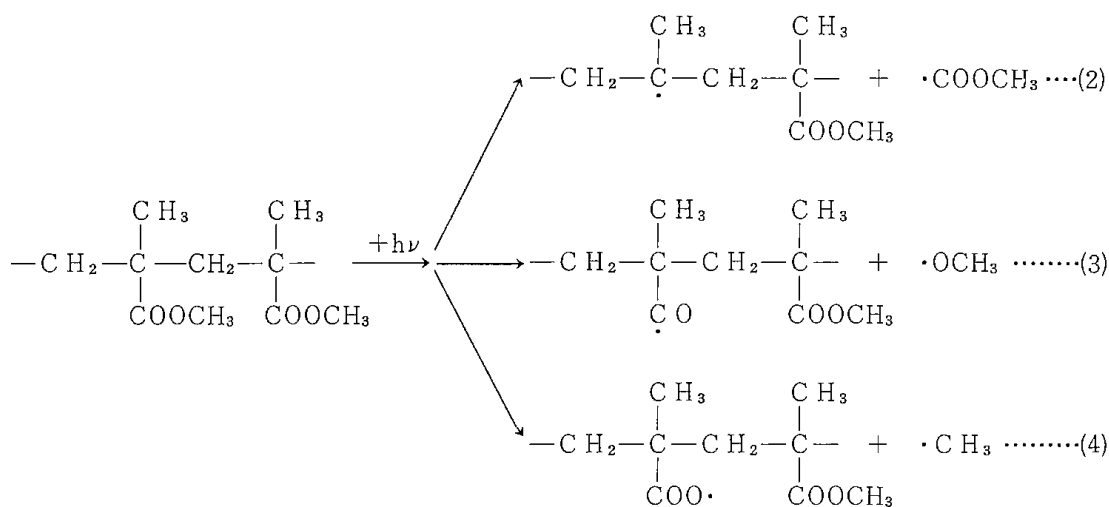
メタクリル樹脂(以下 PMMA と略記する)の劣化反応について Ranby ら¹⁾は次のように述べている。

PMMA は253.7nm において低い吸収を有し、その光は内部に深く侵入し光劣化反応を起こす。その場合、次の三つの反応が報告されている。

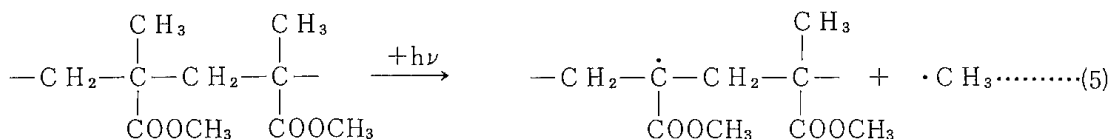
(i) 主鎖のランダム切断



(ii) エステル側鎖の光分解



(iii) メチル基側鎖の離脱



光酸化によりメチルフォルメート、メタノール、メチルメタクリレート、メタン、水素、一酸化炭素、二酸化炭素が生成するといわれる。メチルメ

タクリレートモノマは次の三つのソースから生成する。

- (i) 主鎖の末端(連鎖反応は生じない)
- (ii) 重合の過程でトラップされていたモノマ
- (iii) ランダム熱劣化

光照射中に生成するモノマは主として(i)の反応

* 化学技術研究所

** 繊維高分子材料研究所

による。PMMA の光劣化は温度依存性があり、低温では主鎖の切断が、高温では解重合が起こる。

武者ら²⁾は PMMA についてウェザーテストによる促進劣化を行い劣化機構を検討し、劣化の経時変化を極限粘度および IR スペクトルで追跡し、分子鎖のランダムな切断のみで、モノマ単位の離脱は観察されなかったとしている。Abouelezzら³⁾は 253.7nm と 300nm の光でも劣化を起こすが、その場合、ランダムな主鎖切断以外の劣化が起こることを認めたと報告している。

PMMA の耐候性に関して仏性⁴⁾、鈴木ら⁵⁾の総説がある。

PMMA に対する紫外線吸収剤の効果を論じたものとして、Gunder ら⁶⁾及び Lukac ら⁷⁾の報告がある。

ポリマブレンドによって PMMA の耐衝撃性の改善をはかろうとする試みの典型が ABS 樹脂であるが、ABS 樹脂の耐候性に関しては次節で詳述するのでそれ以外の系について述べると、Henning⁸⁾はポリアクリル酸ブチルを添加して屋外暴露、促進劣化による耐衝撃性の経時変化を測定し、ABS、ASA (アクリルエステル・スチレン・アクリルニトリル) より低下が少ないことを示した。Priede ら⁹⁾は ASA と ABS を比較し、ASA の方が機械的性質の低下が少なかったとし、Boyle ら¹⁰⁾も同じような結果を報告している。

染料が PMMA の耐候性に与える影響を報告したものに Mizerovskii ら¹¹⁾及び Paikachev ら¹²⁾の報告があるが、何れも光量子の一部が染料に吸収されるため PMMA の光分解は抑制されるとしている。

PMMA の屋外暴露による機械的性質に関しては、黒田ら¹³⁾、著者ら^{14,15)}のものがある。このほか、2.5年の暴露で衝撃特性の低下はわずかだったとする Frolova ら¹⁶⁾の報告、同じく Frolova ら¹⁷⁾による10年余にわたる屋外暴露の結果 (引張、曲げ衝撃の各特性の低下は10年後で20%だったとしている)、4年暴露後も、分子量、機械的特性は十分な性能をもち、5～6年後にはじめて部分的に偏在するき裂が認められ、その深さは0.2～0.7mmに達したとする Weichert¹⁸⁾の報告などがある。

屋外暴露と促進試験の相関を論じたものとして、ASAについて屋外暴露と71℃の加熱劣化を比較し、前者の特性低下が1年で飽和に達するのに対し、後者は2年後も変化が続くとした Boyle ら¹⁹⁾の

報告、屋外暴露3年で引張強さ、伸びが50～70%に低下したが保温庫の中では伸びが60%、引張強さが80～90%の低下に止まるとした Safonova ら²⁰⁾の報告、PMMA と α -メチルスチレンとの共重合体をアリゾナ、ニュージャージーでの屋外暴露、2灯式紫外線カーボンアークウェザーメータの促進試験で劣化させ、この促進試験機は耐候性良否の判定には有効だが、長期屋外暴露による変化の絶対値を予知することは不可とした Jordan ら²¹⁾の報告などがある。

PMMA の光分解反応が昇温によって促進されることは冒頭において述べたが、光増感剤存在下での PMMA の光劣化による分子鎖切断反応が、温度上昇により促進されるとした Zinkouskaya ら²²⁾の報告、ウェザーメータ内のブラックパネル温度の影響を受けるとした須賀²³⁾の報告がある。

PMMA は一般に耐湿性があまり良くないが、湿度の増加と共に耐久限度がわずかに減少するとした Gorelov ら²⁴⁾の報告、水中でのクリープ挙動を報じた Putz ら²⁵⁾の報告がある。

PMMA に負荷をかけた状態での耐候性に関しては、Popravko ら²⁶⁾、Boboev ら²⁷⁾の報告があるが、何れも影響は認められなかったとしている。

Lohr ら²⁸⁾は PMMA の降伏応力に及ぼす紫外線照射の影響を検討し、照射後の降伏応力挙動を予知する式を示している。

以上、PMMA の耐候性に関する研究を概説したが、屋外暴露における地域差の問題を関連づけて報告したものはない。よって以下において PMMA について総合的評価を試みる。

2. 屋外暴露試験

2.1 屋外暴露による表面変化

PMMA は屋外暴露してもほとんど着色しない。本研究に用いた試料も5か年の暴露を通じて大きな変化は認められなかった。暴露による試料表面の光沢の変化を保持率で表示して Fig. 1 に示す。各地のデータともほぼ直線的に低下し、かつ、札幌、銚子、那覇については緯度順の地域差が明瞭に認められた。一方、横浜の低下が非常に少なかった。空気中の汚染物質によって低波長部分の紫外線が吸収される、試料表面に堆積した塵埃によって光線がカットされるなどの原因が考えられるが、いずれも推定の域を出ない。文献にもその点を検討したものは見当たらない。

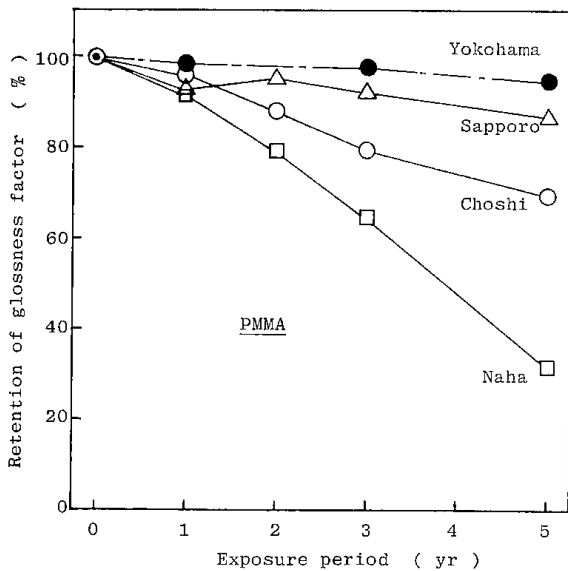


Fig. 1. Changes of glossiness factor by outdoor exposure of PMMA.

表面を光学顕微鏡で観察して粗度を調べたが、光沢と同じ順序の変化が観察された。なお、表面上にミクロなボイド状のへこみが観察されたが、これは、断面を観察して劣化状態が一様でなかったとした Weichert¹⁸⁾の結果と一致する。

表面劣化層の測定結果を Fig. 2 に示す。5年暴露後でもその厚さはたかだか10~15 μm であり、ポリスチレン、塩化ビニル樹脂の20分の1以下である。なお、この場合は光沢の場合とは異なって銚子と横浜の劣化層に差はなく、年間平均気温に応じた劣化序列とみることができよう。

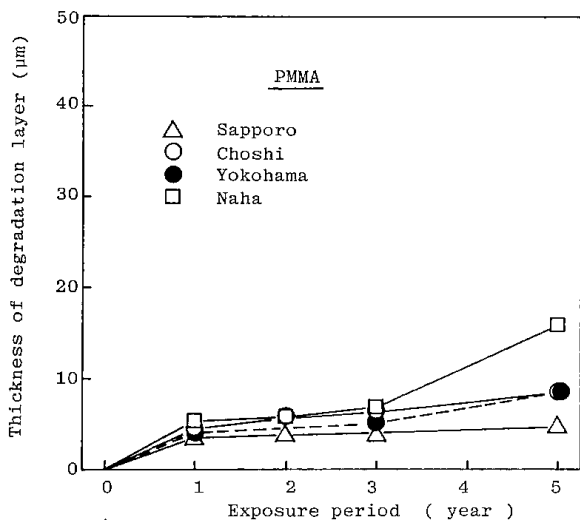


Fig. 2. Changes of thickness of degradation layer by outdoor exposure.

2.2 屋外暴露による引張、曲げ特性の経年変化傾向と地域差

用いた試料の引張、曲げ試験時の応力-ひずみ

曲線を Fig. 3 に示す。引張試験においては、約4.8%伸びた時点で脆性的に破断する。曲げ試験においては、厚さの1.5倍の限界たわみをこえて厚さの3倍近くあわんだ時点で破断するが、一部の試験片はこの付近で最大値を示すこともある。屋外暴露によって引張、曲げの応力-ひずみ曲線に大きな変化は認められない。

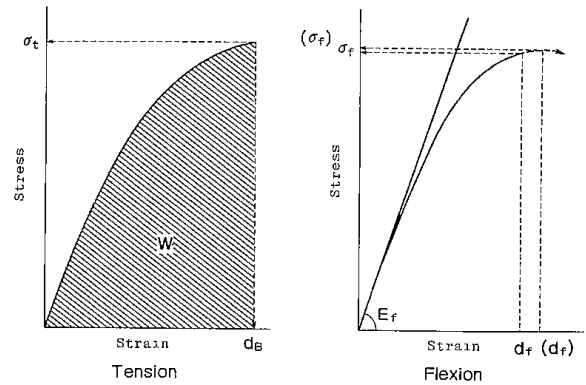


Fig. 3. Stress-strain diagram of PMMA.

横浜を除いた3か所について引張特性の経年変化傾向を比較して、Fig. 4 に示す。破断伸び、引張破断エネルギーに低下傾向が認められるが、暴露によってばらつきが大きくなるため地域差に、有意な傾向を見出すことはできなかった。分散分析の結果、引張強さについては5か年間を通じて有意差を見出すことはできなかった。

曲げ特性の経年変化傾向を比較して Fig. 5 に示す。曲げ強さと曲げ弾性率に微増が認められた。大気中での暴露によって架橋が生じたとする報告がないことからみて架橋によるものとは考えられず、一方、今井ら²⁹⁾は室内に3年間保存したPMMAに0.2~0.3%の寸法収縮が認められたと報告していることから、加工時に不安定化された分子が時間と共に安定化したと考えられる。曲げ特性にも地域差は認められない。

大気環境の異なる銚子と横浜の引張特性と曲げ特性の経年変化を比較して Fig. 6 と Fig. 7 に示す。大気環境による差は認められない。

2.3 屋外暴露による分子量、分子量分布の経年変化と地域差

暴露による重量平均分子量と分子量分布の経年変化傾向を Fig. 8 に示す。重量平均分子量は暴露の初期から急激に低下し、かつ地域差も暴露の初期から顕著に認められる。分子量分布の比が増加していることから、数平均分子量の低下は重量平均分子量の低下よりも激しいことがわかる。ま

たこのことはポリスチレンの場合と同じように表面劣化層の分子量の低下が顕著であることを示

ている。暴露地に基づく差は重量平均、数平均のい。両分子量とも同程度で緯度が低いほど低下が激しい。

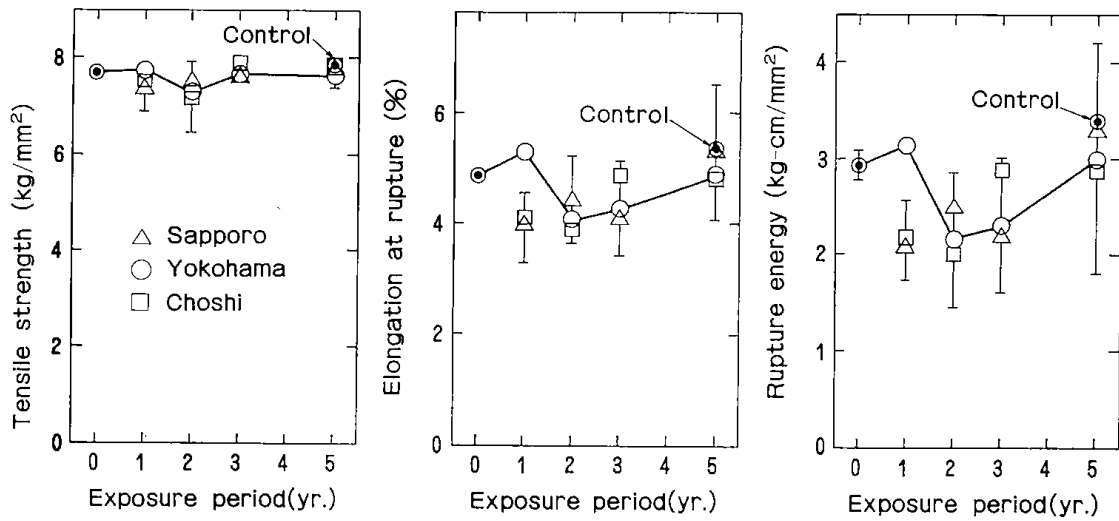


Fig. 4. Effects of exposure sites on tensile properties of PMMA.

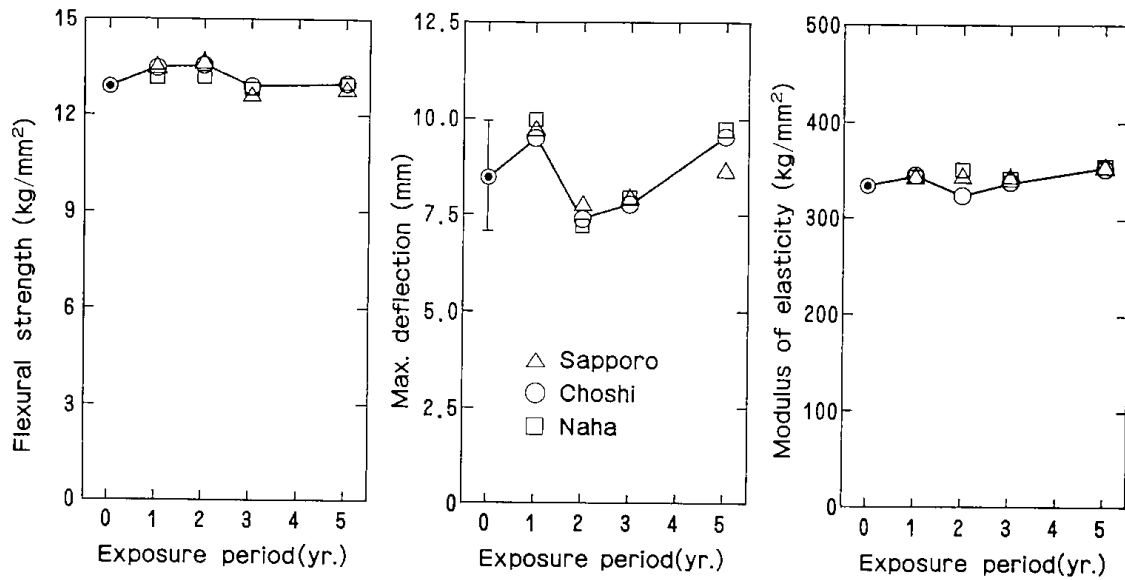


Fig. 5. Effects of exposure sites on flexural properties of PMMA.

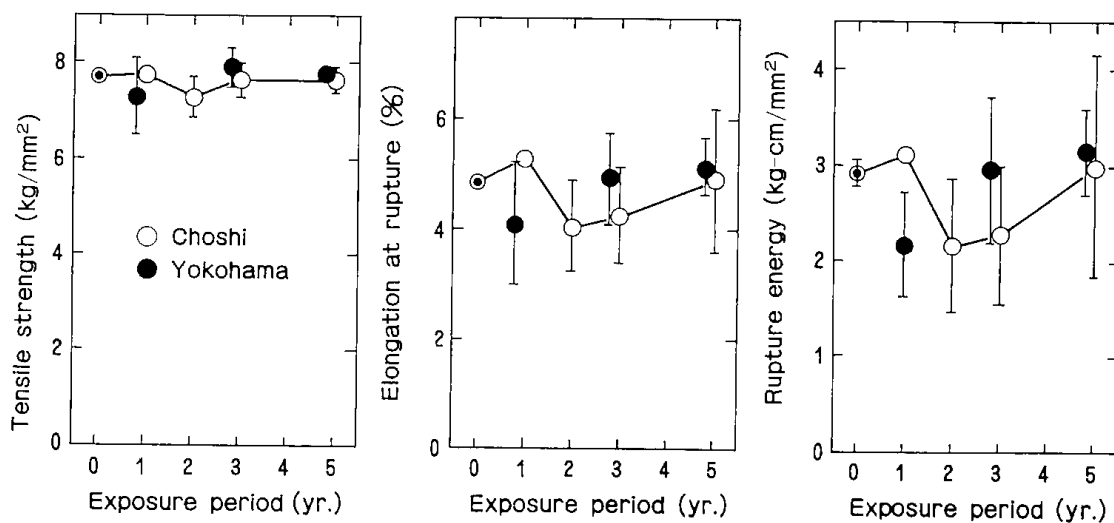


Fig. 6. Effects of environmental conditions on tensile properties of PMMA.

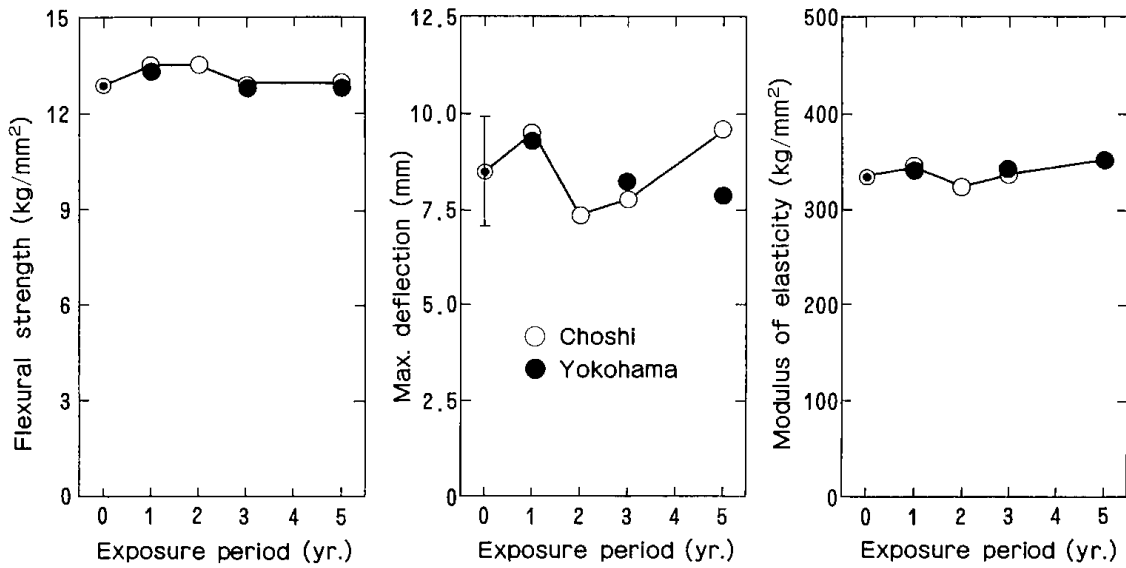


Fig. 7. Effects of environmental conditions on flexural properties of PMMA.

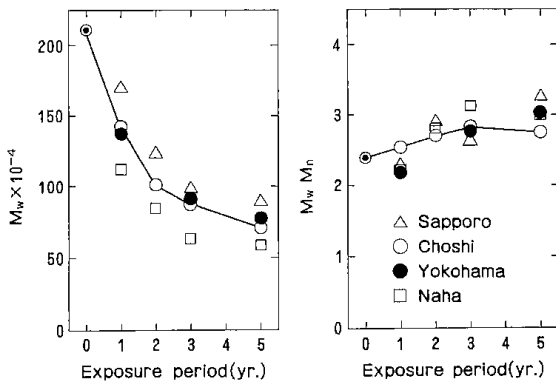


Fig. 8. Changes of Mw, Mw/Mn by exposure. (PMMA)

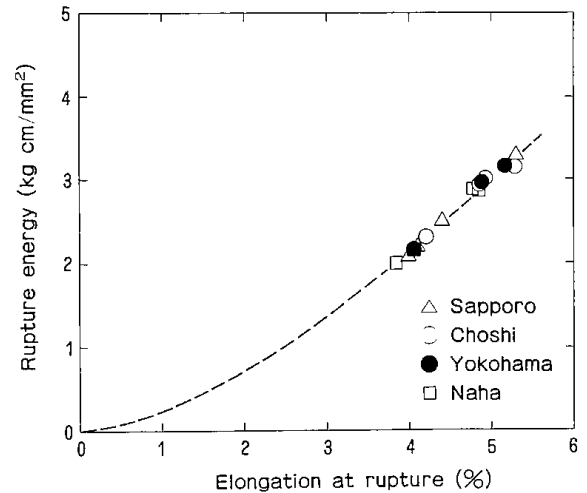


Fig. 9. Correlation of elongation at rupture to rupture energy: (PMMA)

2.4 特性値間の相関

特性値間の相関について検討した結果、有意の相関があったのは引張破断伸びと引張破断エネルギーのみであった。回帰分析の結果次の実験式を得た。

$$W = 0.0729 \cdot d_t^2 + 0.241 \cdot d_t \dots\dots\dots(6)$$

両者の関係と得られた回帰曲線を Fig. 9 に示す。

重量平均分子量と引張強さ、引張破断伸びの関係を、Fig. 10 及び Fig. 11 に示す。分子量は初期値の4分の1近くにまで低下しているにもかかわらず、強さ伸びには影響があらわれていない。分子量が巨大であり、かつ劣化層が薄いのでこの程度の劣化は力学的特性に影響を与えないものと考ええる。

2.5 紫外線照射量と特性値の変化

紫外線照射量と引張強さの関係を Fig. 12 に示す。この材料の場合、50kcal/cm² 程度の紫外線量

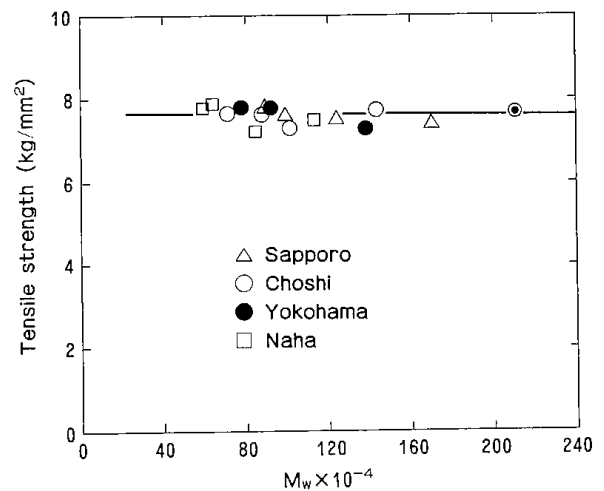


Fig.10. Correlation of molecular weight to tensile strength. (PMMA)

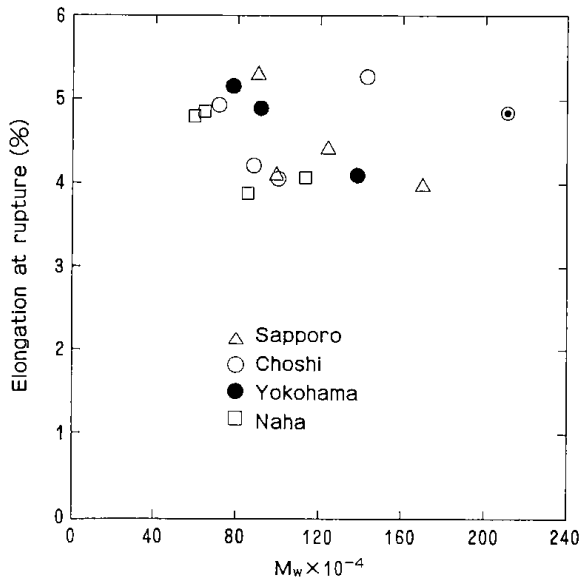


Fig.11. Correlation of molecular weight to elongation at rupture. (PMMA)

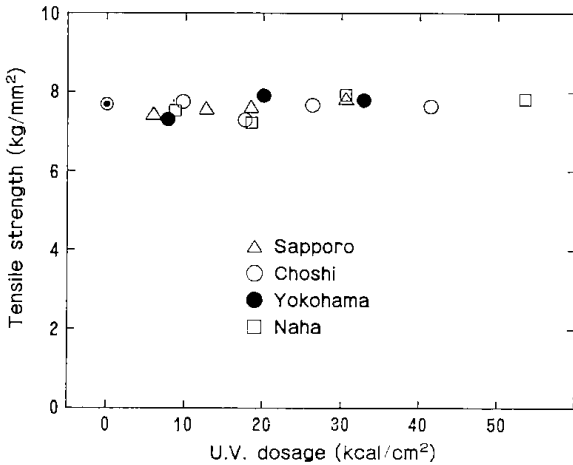


Fig.12. Correlation of U.V. dosage to tensile strength. (PMMA)

では、大気温度の非常に高い那覇においてさえも強度の低下をみるには至らない。

紫外線照射量と数平均分子量の関係を Fig. 13 に示す紫外線照射量とともに指数関数的に低下している。なお、札幌、銚子、横浜のデータにはほとんど差が認められないが、那覇のデータがやや低目に推移する。

また、紫外線照射量と重量平均分子量の関係を Fig. 14 に示す。地域差は一層明瞭になり、PMMA の劣化が、温度の影響を受けるとした Zinkouskaya ら²²⁾の結果と一致する。

なお、那覇のデータが特に低目にできることと、粘弾性挙動を測定した場合、損失弾性率 E'' に 45 °C 付近にピークがみられるということと関連があるのかも知れない。

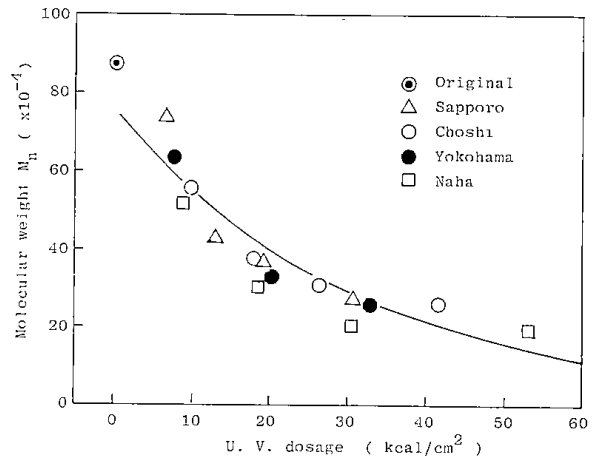


Fig.13. Correlation of U.V. dosage to molecular weight M_n of PMMA.

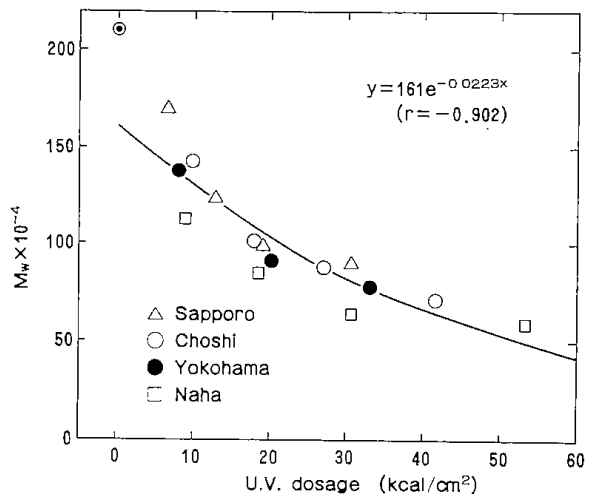


Fig.14. Correlation of U.V. dosage to molecular weight M_w . (PMMA)

2.6 屋外暴露による劣化速度の比較

紫外線照射量と平均気温を含めて暴露地域差に基づく特性変化を定量的に評価するために、暴露期間に対する各地の分子量の変化の保持率を指数で回帰分析した結果及び回帰式から特性値が2分の1、4分の1にまで低下する期間を求めて Table 1 に示す。例えば、数平均分子量が2分の1にまで低下する期間として

銚子の2.1年 ≒ 札幌の2.6年 ≒ 那覇の1.5年という結果が得られた。

3. 促進劣化試験

3.1 促進劣化試験による表面変化

促進試験による着色は全く認められず、D-W による試験体を除いて表面の顕著な変化は認められなかった。D-W で劣化させた試験体の表面は溶解して流出したような著しい変化が認められた。し

Table 1. Results of exponential regression analysis and accelerating factor.

Character	Exposure site	Factor			M → 1/2	M → 1/4	Accelerating factor*
		r	A	B			
M _n	Sapporo	-0.963	0.956	-0.245	2.6 yr	5.5 yr	0.81
	Choshi	-0.939	0.831	-0.240	2.1	5.0	1.00
	Yokohama	-0.980	0.934	-0.251	2.5	5.25	0.84
	Naha	-0.914	0.786	-0.305	1.5	3.75	1.40
M _w	Sapporo	-0.949	0.923	-0.182	3.4	7.3	0.76
	Chishi	-0.949	0.860	-0.212	2.6	5.8	1.00
	Yokohama	-0.954	0.876	-0.194	2.9	6.5	0.90
	Naha	-0.905	0.765	-0.243	1.7	4.6	1.53

* The values for molecular weight reduce by half.

かしPMMAは相当長期間屋外暴露しても微細なクレーズが発生する¹⁸⁾程度であることから、これはD-Wによる特異な劣化現象と考える。このような特異な現象を生じた原因はD-Wの分光分布特性(350nm以下に比較的豊富な紫外線エネルギーをもち、かつ250nm付近にピークをもつ)である。一方、PMMAはRanbyら¹⁾が言うように、250nm付近の光の吸収にピークがあり両者の相互作用の結果、劣化が急激に進行したものと考える。一般に地上に到達する天空光には280nm以下の紫外線が含まれておらず^{30,31)}、これ以外の試

験機はその点を考慮して、280nm以下はカットするよう工夫されている。

各種促進試験機による光沢の保持率の変化をFig. 15に示す。D-Wの場合、照射の第1水準(500時間)よりはるか以前に光沢の保持率が零になるため図から除外してある。フェードメータでは光沢はほとんど変化していないのに対し、ウェザーメータでは何れも低下が認められ、そのなかでもS-Wの低下が大きい。したがって、促進試験機における光沢の低下は、光のみによる場合は非常に少なく、水との相互作用があって初めて促進されるものとする。

促進試験による表面劣化層の変化をFig. 16に示す。D-Wによる異常な劣化がここでも認められる。それ以外の装置による劣化は、たかだか30 μ m

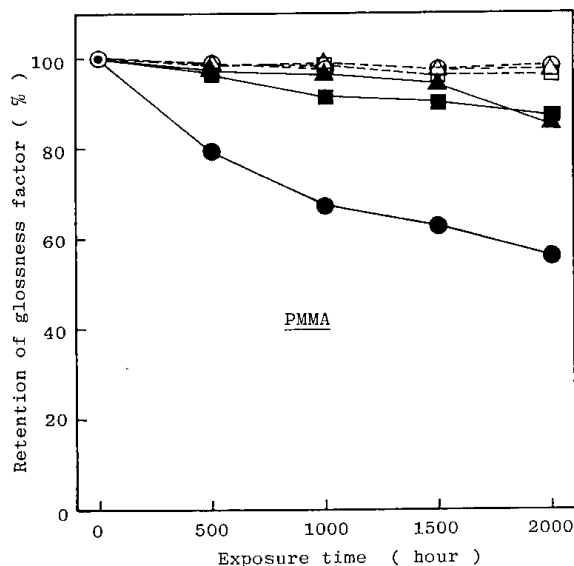


Fig.15. Changes of glossiness factor by accelerated weathering tests of PMMA.

Key; \blacktriangle —Xenon Weathermeter
 \blacksquare —U.V. Carbon Weathermeter
 \bullet —Sunshine Carbon Weathermeter
 \circ —Dew-cycle Weathermeter
 \triangle —Xenon Fadometer
 \square —U.V. Carbon Fadometer
 \circ —Sunshine Carbon Weathermeter

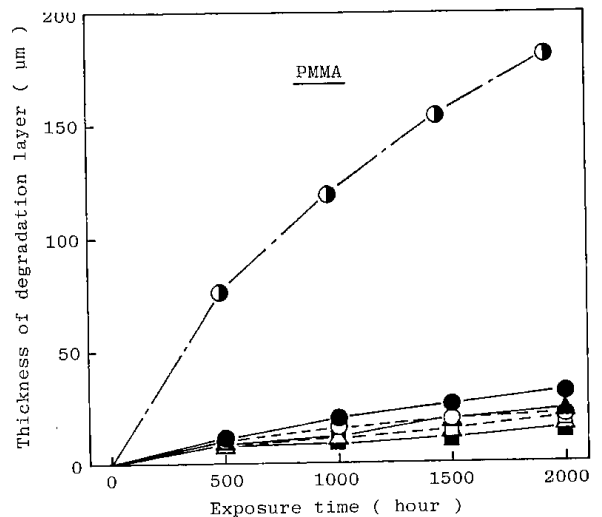


Fig.16. Changes of thickness of degradation layer by accelerated weathering test. (Same keys as Fig. 15 are used.)

程度であり、このなかではサンシャインタイプの劣化が早い傾向が認められる。

3.2 各種促進試験機による特性の変化傾向の比較

X-W, UV-W 及び S-W の3種のウェザーメータによる力学的特性の経時変化傾向を比較して Fig. 17 及び Fig. 18 に示す。曲げ弾性率に微増が認められた。屋外暴露においても述べたように、PMMA の場合、光による架橋の生成は報告されていないからそれ以外に原因を求めなければならないが、永井ら³²⁾は本研究に用いたのと同じ材料について UV-W による照射後の寸法変化を測定し、0.03%程度の寸法減少を報告しており、分子

の安定化が原因の一つとして考えられる。それ以外の特性値に関し、X-W, UV-W に顕著な特性低下は認められなかったのに対し S-W に大きな低下が認められた。Ranby ら³¹⁾は照射によって、285 nm の吸収が増加することを報告しており、X-W と UV-W にはその付近の光がほとんどないことから、このような差が生じたものと考えられる。

X-F, UV-F 及び S-F の3種のフェードメータによる力学的特性のうち、曲げ特性の経時変化傾向を比較して Fig. 19 に示す。ウェザーメータにおけるのと同様傾向が認められた。

同じ光源をもつ装置間の特性変化を検討するために、サンシャインタイプの曲げ特性の変化を比

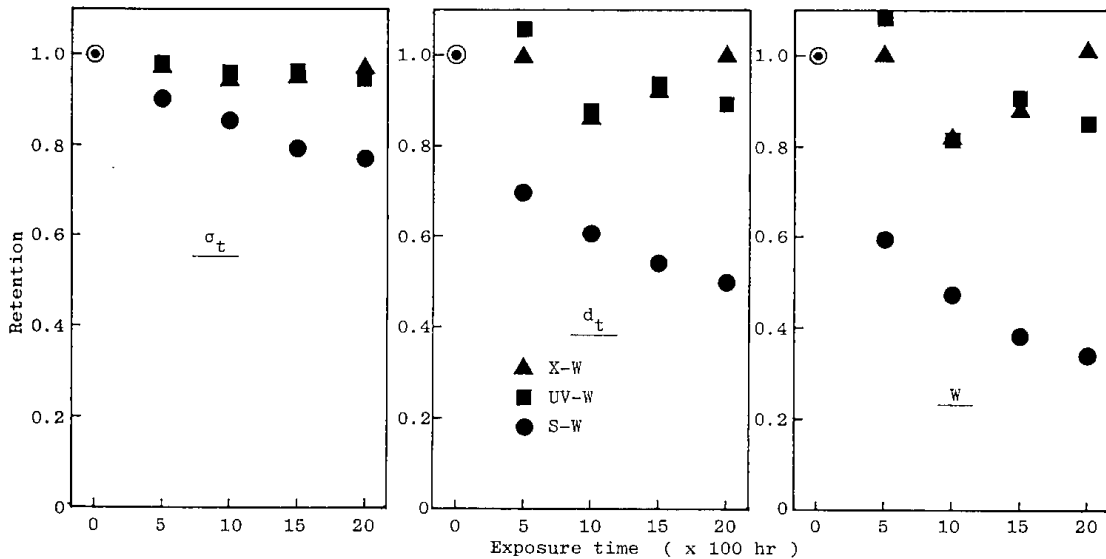


Fig.17. Differences of change in tensile properties by Weathermeter tests.

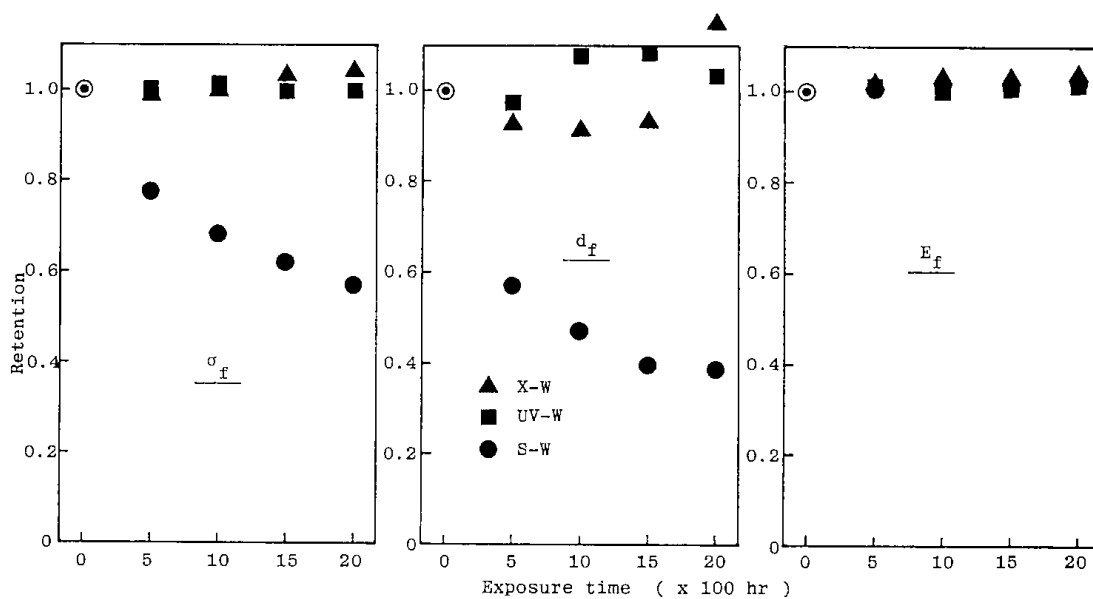


Fig.18. Differences of change in flexural properties by Weathermeter tests.

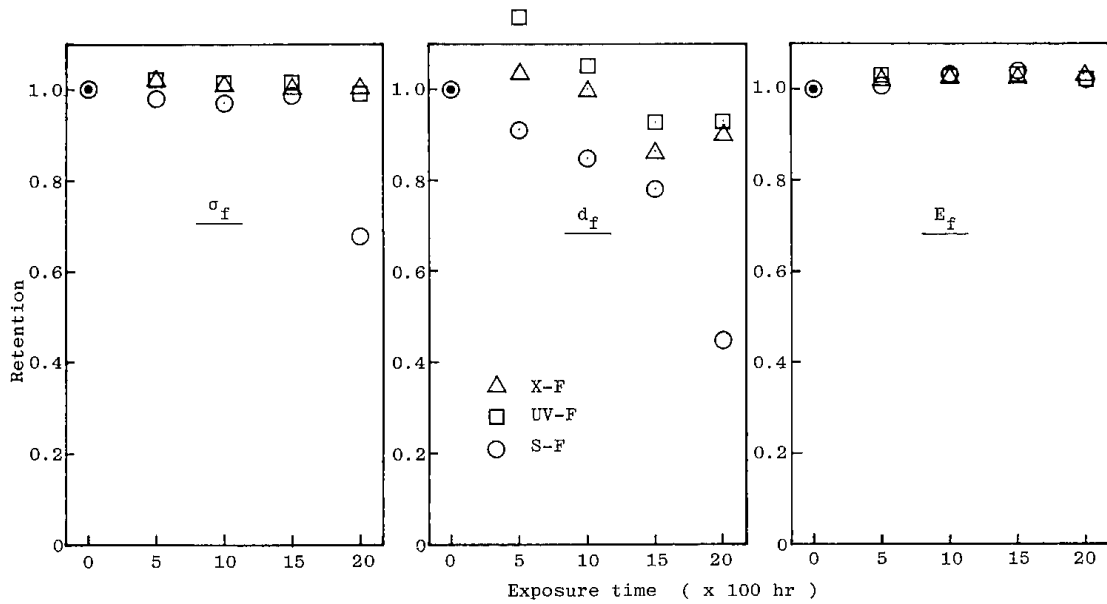


Fig.19. Differences of change in flexural properties by Fademeter tests.

較して Fig. 20 に示す。異常な劣化を示す D-W は検討の対象から除外するが、S-W と S-F では明らかに S-W の劣化が激しく、光沢または表面劣化層と同じ傾向を示した。

3種のウェザーメータによる分子量と分子量分布の変化を比較して Fig. 21 に示す。3機種とも分子量の低下が認められ、 $X-W < UV-W < S-W$ の順に大きくなる。350nm 以下の紫外線量が少ない UV-W による分子量の低下が中位であることから、285nm 以外の紫外線も劣化に寄与していることがわかる。なお、この序列は著者らが試算した 400nm 以下の光量比の序列³³⁾ と一致する。なお、熱劣化のみによる分子量の低下は、75°C, 2,000

時間で10%程度であるから、ブラックパネルと同じ 63°C における低下はこれより少ないものと考えられる。

3.3 特性値間の相関

屋外暴露した試験体の場合、引張破断伸びと引張破断エネルギーの変化の間にのみ相関があることを述べた。ここでは主として分子量と力学的特性値の相関について述べる。

数平均分子量と引張強さの相関が暴露によって変わっていく様子を屋外暴露の場合と比較して Fig. 22 に示す。図がふくそう(輻輳)するので屋外暴露の場合は、札幌と那覇のデータを、促進試験はサンシャインタイプのもののみを掲げたが、

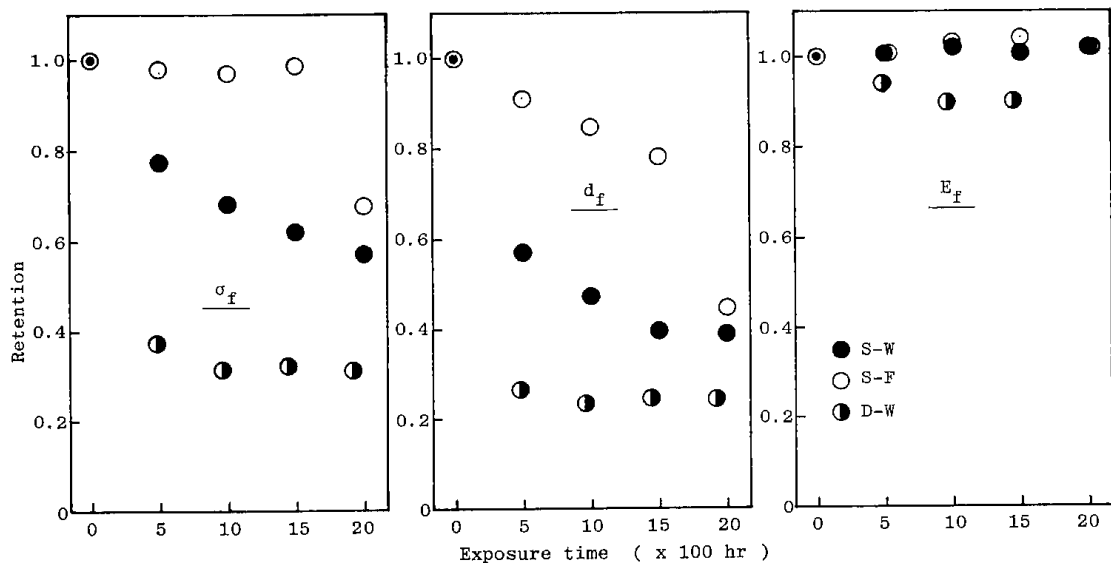


Fig.20. Comparison of Sunshine Weathermeter and Sunshine Fademeter in flexural propertiet.

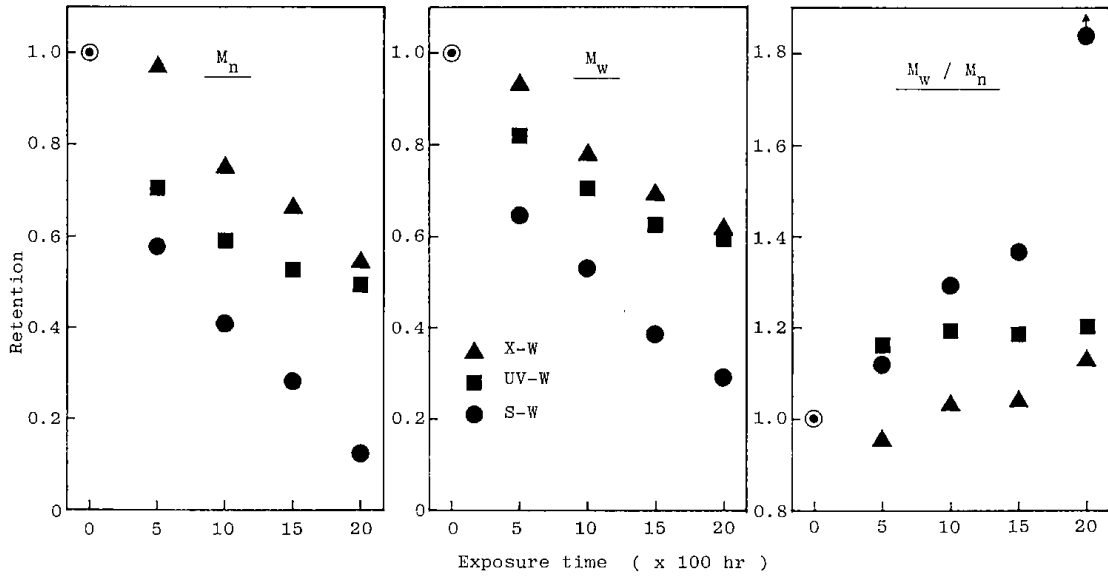


Fig.21. Differences of change in molecular weights and distribution by Weathermeter tests.

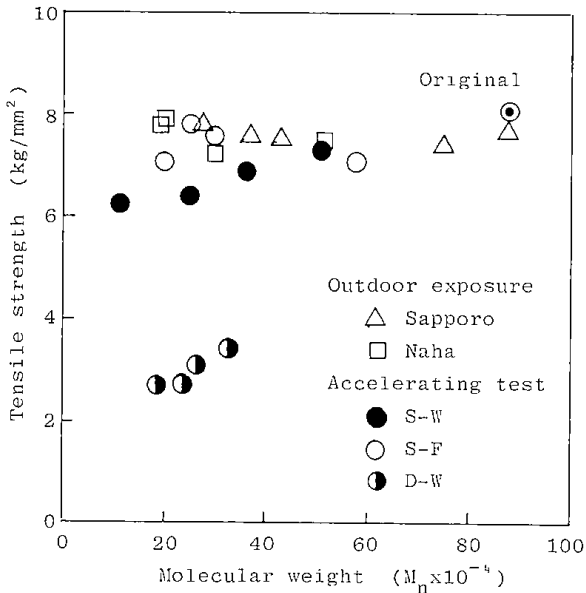


Fig.22. Comparison of relation of molecular weight and tensile strength.

屋外暴露では5か年の暴露によって数平均分子量が4分の1及び5分の1まで低下するのに引張強さはほとんど変わらない。一方、S-WとD-Wで劣化させたものは約2,000時間の照射で数平均分子量は5分の1及び10分の1まで低下するとともに照射の初期から引張強さが直線的に低下し、かつそれぞれが全く異なった変化傾向をたどる。数平均分子量と曲げ強さの関係を Fig. 23 に、また、重量平均分子量と引張強さの関係を Fig. 24 に示す。何れも同じような傾向が認められる。

このことから、S-WとD-W (Fig. 23 の結果から S-F を含めて考えるべきかもしれない) は促進

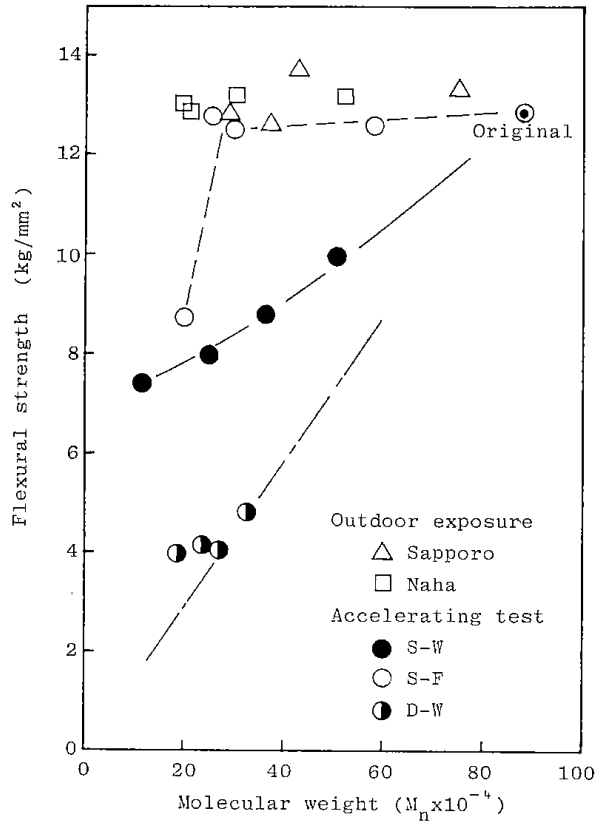


Fig.23. Comparison of molecular weight and flexural strength.

性は高いが、屋外暴露との類似性に欠けるので使用してはならないと考える。

屋外暴露 (図に使用する記号の関係で銚子と横浜をえらんだ) とキセノンタイプ、紫外線カーボンタイプを比較して Fig. 25 に示す。両促進機とも分子量が低下しても引張強さは変わらないから、促進性、類似性の点で満足できる結果が得られて

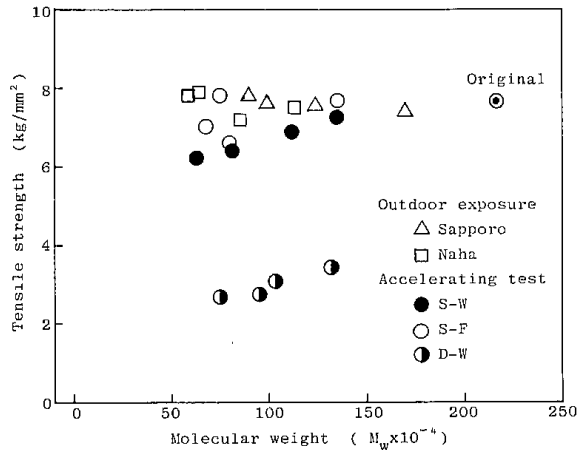


Fig. 24. Comparison of relation of molecular weight and tensile strength.

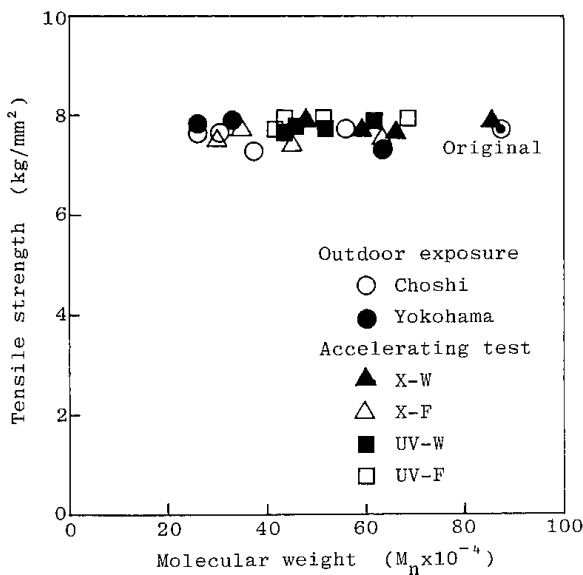


Fig. 25. Comparison of relation of molecular weight and tensile strength.

いる。

なお、サンシャインタイプの特異な力学的特性の低下に関し、曲げ強さを例にして Fig. 26 に示す。S-W の場合およそ 2,300 時間で、D-W の場合はわずか 100~300 時間で強さが半減するものとする。

3.4 促進試験における劣化速度の比較

光沢保持率、劣化層厚さが照射時間とともに直線的に変化するものとして、各機種毎の劣化速度（この場合は直線の勾配で比較することになる）と比較して Table 2 に示す。r は相関係数、A は回帰直線の勾配、Rate は UV-W を基準にしたときの促進係数を示す。光沢と劣化層の序列が必ずしも一致しないが、これは光源の分光分布や有効エネルギーの相違に依存するものとする。

一方、分子量は紫外線の照射とともに指数関数

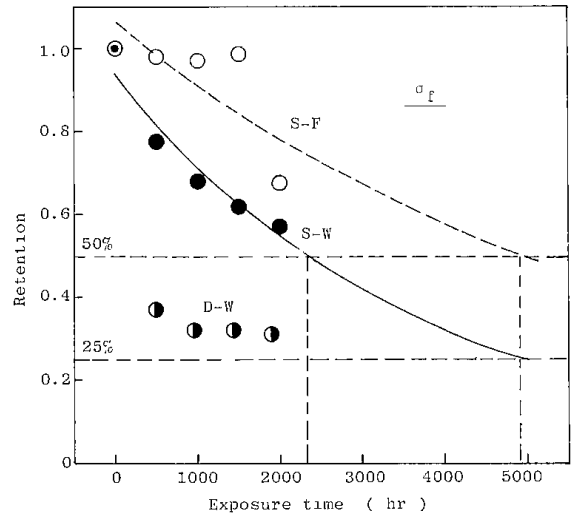


Fig. 26. Changes of flexural strength by Sunshine Weathermeter and Sunshine Fademeter.

的に低下する。数平均分子量、重量平均分子量の変化を指数回帰分析した結果を Fig. 27 及び Fig. 28 に示す。また、得られた指数回帰式の係数等を Table 3 に示す。相関係数が相当高いので回帰線が初期値の 2 分の 1 を切る点および 4 分の 1 を切る点での照射時間を併せて示した。なお、Fig. 28 の右図に 75°C における熱劣化による重量平均分子量の変化を示す。5,000 時間経過後での保持率は 83% 程度であり、劣化に占める紫外線の影響の大きなことがわかる。

なお、上の表で、サンシャインタイプは促進性は高いが、力学的特性変化の面で類似性に欠けるので除外して考えるべきと考え括弧を付した。また、それ以外の機種についても、本研究による試験時間から大きくずれの外挿値にも括弧を付して示した。

以上の結果、例えば数平均分子量の場合、UV-W では 1,800 時間で 2 分の 1 に、X-F の場合約 2,200 時間で 4 分の 1 に低下することがわかった。

4 屋外暴露と促進試験の相関

PMMA の場合、5 か年間にわたる屋外暴露においても、また、各々 2,000 時間にわたる促進試験においても、力学的特性に有意かつ系統的な変化傾向を見出すことはできなかった（促進性はあるが類似性に欠けるサンシャインタイプを除く）。そこで光沢、劣化層厚さ及び数平均分子量について屋外暴露と促進試験の相関を求めることにする。

光沢、劣化層厚さに関しては何れも一次回帰で

Table 2. Changing rate of gloss and degradation layer.

	Retention of Gloss			Degradation layer		
	r	A	Rate	r	A	Rate
X-W	-0.953	-0.0000560	0.85	0.990	0.0120	1.64
UV-W	-0.993	-0.0000661	1.00	0.971	0.0073	1.00
S-W	-0.978	-0.000241	(3.65)	0.994	0.0167	(2.29)
D-W				0.989	0.0991	(13.6)
X-F	-0.951	-0.0000117	0.18	0.985	0.0092	1.27
UV-F	-0.973	-0.0000201	0.30	0.991	0.0098	1.34
S-F	-0.916	-0.0000116	(0.18)	0.979	0.0121	(1.66)

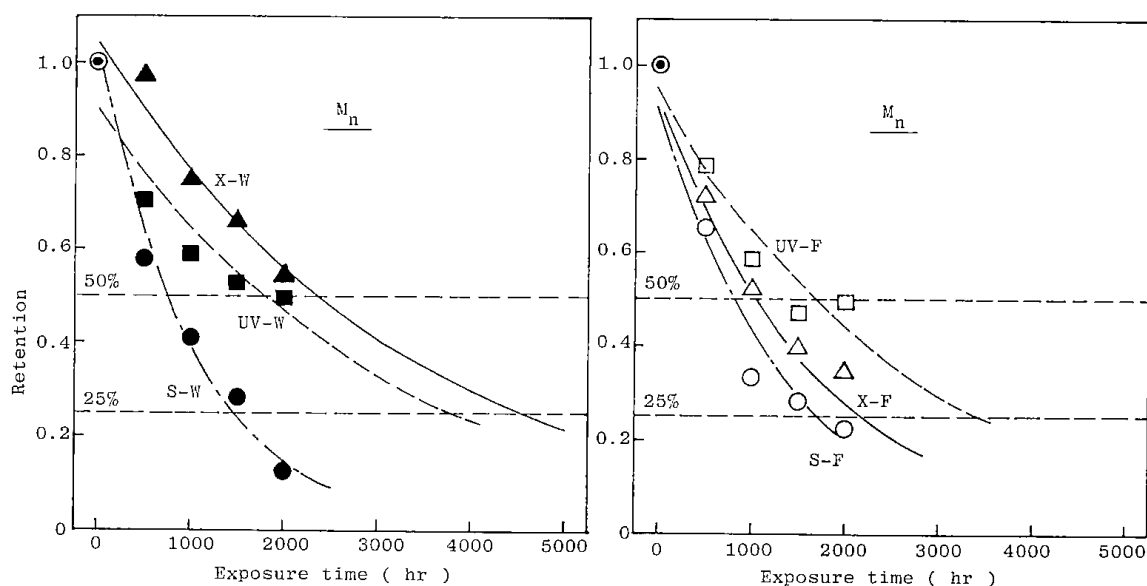


Fig.27. Changes of number average molecular weight by Weathermeter or Fademeter test.

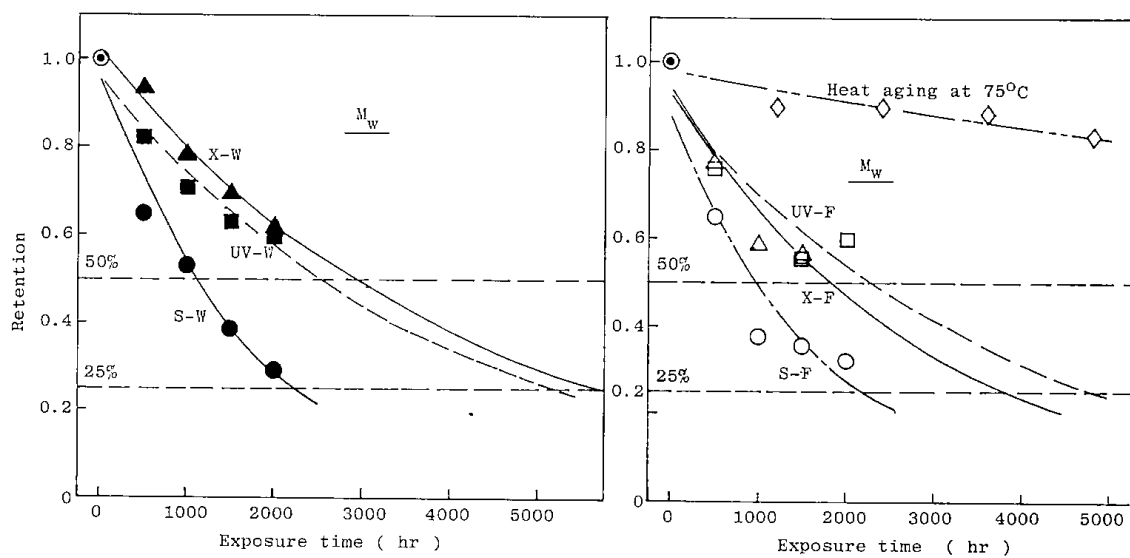


Fig.28. Changes of weight average molecular weight by Weathermeter or Fademeter test.

Table 3. Results of exponential regression analysis and accelerating factor.

Character	Tester	Factor			M →1/2 hr	M →1/4 hr	Accelerating factor*
		r	A	B			
M _n	X-W	-0.980	1.05	-0.000317	2350	(4600)	0.77
	UV-W	-0.951	0.901	-0.000339	1800	(3800)	1.00
	S-W	-0.987	1.02	-0.000972	(750)	(1450)	(2.4)
	D-W	-0.904	0.723	-0.000717	(500)	(1400)	(3.6)
	X-F	-0.984	0.953	-0.000620	1050	2200	1.71
	UV-F	-0.950	0.941	-0.000385	1700	(3400)	1.06
	S-F	-0.973	0.914	-0.000764	(800)	(1700)	(2.3)
M _w	X-W	-0.994	1.02	-0.000249	2900		0.86
	UV-W	-0.977	0.955	-0.000261	2500		1.00
	S-W	-0.995	0.949	-0.000598	(1100)		(2.3)
	D-W	-0.964	0.880	-0.000501	-		-
	X-F	-0.962	0.932	-0.000344	1800		1.4
	UV-F	-0.921	0.914	-0.000271	2250		1.1
	S-F	-0.939	0.869	-0.000574	(950)		(2.6)

* The values for molecular weight reduce by half.

Table 4. Results of linear regression analysis and accelerating factor of gloss and degradation layer.

Exposure	Gloss		Degradation layer	
	A ($\times 10^{-5}$)	Accelerating factor	A' ($\times 10^{-3}$)	Accelerating factor
Sapporo	0.303	0.42	0.131	0.59
Choshi	0.719	1.00	0.221	1.00
Yokohama	0.115	0.16	0.201	0.91
Naha	1.50	2.1	0.343	1.6
X-W	5.60	7.8	12.0	54
UV-W	6.61	9.2	7.30	33
S-W	(24.1)	(34)	(16.7)	(76)
D-W	-	-	-	-
X-F	1.17	1.6	9.20	42
UV-F	2.01	2.8	9.80	44
S-F	(1.16)	(1.6)	(12.1)	(55)

近似できることはすでに述べた。そこで、それぞれの直線の勾配を同じ時間スケールに統一して比較することにする。結果を **Table 4** に示す。銚子を基準にして比較してあるが、光沢に関しては各促進試験機の促進係数は10倍以下であるのに対し、劣化層厚さに関しては何れも数10倍と促進性が高い。

分子量分布について屋外暴露、促進試験とも暴露時間 t (hr) に対し、反応次数、反応速度定数、反応速度式から求めた特性値の半減期間、それを基に比較した促進係数を一括して **Table 5** に示す。屋外暴露及びフェードメータによる促進試験について見掛けの反応次数 n=2 が得られたが、ウェザーメータによる促進試験では、n=1 ある

Table 5. Apparent reaction order, reaction rate and accelerating factor.

Character	Exposure	Reaction order n	Integrated rate equation	Reaction rate K	Exposure period		Accelerating factor A*
					hour	year	
M _n	Sapporo	2	$(\frac{1}{y}-1)=Kt$	0.513×10^{-4}	19500	2.2	0.86
	Choshi	2	"	0.597 "	16700	1.9	1.00
	Yokohama	2	"	0.568 "	17600	2.0	0.95
	Naha	2	"	0.924 "	10800	1.2	1.55
	X-W	1	$\ln \frac{1}{y}=Kt$	2.87 "	2400		7.0
	UV-W	4.5	$\frac{1}{3.5}(\frac{1}{y^{3.5}}-1)=Kt$	15.5 "	1900		8.8
	S-W	1		9.63 "	(720)		(23)
	D-W	-	-	-	-		-
	X-F	2		9.54 "	1050		16
	UV-F	2		6.03 "	1650		10
S-F	2		17.5 "	570		(29)	

* The value from Choshi is selected as the standard.

いは4.5とばらついている。

以上のことからPMMAについてはフェードメータの促進性が高く、反応次数の面でも一致しているのでこの装置により長期の耐久性を推知するのが適当と考える。

なお、反応速度式から求めた特性値の半減期間は、特性値の指数回帰曲線から求めた値と一致した。

5. ま と め

PMMA 注型板の5か年間にわたる屋外暴露試験の結果、分子量は大きく低下し初期値の4分の1近くにまで達し、かつ低下傾向に緯度順の地域差が認められた。しかし、力学的特性に関しては、引張破断伸びと引張破断エネルギーがわずかに低下した程度で、それ以外の特性値に関しては変化が認められなかった。また、変化が生じた引張破断伸び等においてもばらつきが大きいため有意な変化傾向、地域差を認めることができなかった。

促進劣化試験を行った結果次のことが明らかになった。

- (1) サンシャインタイプ、その中でもD-Wが特に高い促進性を示したが、外観ならびに分子量変化と力学的特性の変化の面で屋外暴露との類似性が全く認められなかった。したがってPMMAの耐候性の予知にこのタイプの促進試験機は用いてならないと考える。
- (2) 表面光沢に関してはX-W、UV-Wが促進性が高い。
- (3) 表面劣化層厚さ、数平均分子量に関しては

X-FとUV-Fが促進性、類似性の面で優れている。

- (4) 表面変化、力学的特性の変化を敏感に反映する数平均分子量の屋外暴露、促進劣化による特性変化を反応速度の面から検討し、地域差、機差を定量的に表示することができた。

参 考 文 献

- 1) B.Ranby, J.F.Rabeck; Photodegradation, Photo-oxidation and Photo-stabilization of Polymers, p.156, Jhon Wiley & Sons (1975)
- 2) 武者義彦, 片山将道, 秋山芳郎; 日本大工紀, **12**, 131 (1971)
- 3) M.Abouelezz, P.F.Waters; PB. Rep., (PB281828) p.63 (1978)
- 4) 仏性尚道; 工業材料, **16**, (3) 43 (1968)
- 5) 鈴木健一, 高橋武光; プラスチックス, **17**, (3) 55 (1967)
- 6) O.A.Gunder, V.G.Vlasov, L.N.Kovali, B.M.Krasovitskii; Plast. Massy, (6) 3 (1968)
- 7) I.Lukac, P.Hrdlovic, Z.Manasec, D.Bellus; Europ Polymer J., (Suppl.) 523 (1969)
- 8) J.Hennig; Kunststoffe, **65**, (7) 401 (1975)
- 9) E.Priebe, P.Simak, K.Stange; Kunststoffe, **62**, (2) 105 (1972)
- 10) D.J.Boyle, B.D.Gesner; J.Appl. Polymer Sci., **12**, 1193 (1968)
- 11) L.N.Mizerovskii, J.S.Paikachev; Plasticheskie Massy, (1) 65 (1969)
- 12) J.S.Paikachev, A.N.Bykov, V.F.Borodkin; Plast. Massy, (2) 17 (1968)
- 13) 黒田, 近藤, 小牧, 田中; 大阪工業技術試験所報

- 告, No.335, p.1 (March 1970)
- 14) 鈴木, 窪田, 西村, 鶴江, 北海道工業開発試験所報告, No.6, p.1 (May 1971)
- 15) S.Suzuki, H.Kubota, O.Nishimura, T.Tsurue; Proc. Intern. Conf. Mech. Behav. Mater. 1st Kyoto, vol.3, 657 (1972)
- 16) M.I.Frolova, V.I.Lebedeva, N.N.Safonova; Plast. Massy., **15**, (12) 43 (1973)
- 17) M.I.Frolova, N.M.Lebedeva; Plast. Massy., (6) 10 (1968)
- 18) D.Weichert, E.Israel; Plaste Kautschuk., **16**, (5) 337 (1969)
- 19) D.J.boyle, B.D.Gesner; SPE Tech. Papers RETEC, 166 (1968)
- 20) N.N.Safonova, V.I.Lebedeva, R.Y.Xvilivitskii, V.Y.Malischeva; Plast. Massy., (11) 53 (1975)
- 21) J.M.Jordan, R.E.McIlloy, E.M.Pearce; Appl. Polymer Symp., (4) 205 (1967)
- 22) O.V.Zinkovskaya, V.K.Fuki, M.Ya. Melnikov, N.V.Fock; J.Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., **16**, (1) 41 (1978)
- 23) 須賀 蒼; プラスチックス, **23**, (5) 36 (1972)
- 24) L.K.Gorelov, V.P.Sdobirev; Izmeritelnaya Tech., (7) 39 (1972)
- 25) D.Putz, G.Menges; Br. Polym. J., **10**, (1) 69 (1978)
- 26) T.S.Popravko, A.F.Mixeev, D.Ya.Toptigin, L.S.Zaikina; Vys. Soedin. Ser. A., **18**, (3) 679 (1976)
- 27) T.B.Boboev, V.R.Regeli, T.P.Sanfirova, N.N.Chernii; Mexan. Polimerov., (4) 661 (1968)
- 28) J.J.lohr, J.A.Parker; **3**, (4) 666 (1965)
- 29) 今井, 永井, 飯塚, 沢辺, 藤井; 計量研究所報告, **27**, (2) 182 (1978)
- 30) H.R.Condit, F.Grum; J.Optical Soc. Am., **54**, (7) 937 (1964)
- 31) N.Z.Searle, R.C.Hirt, J.Optical Soc. Am., **55**, (11) 1413 (1965)
- 32) 永井, 今井, 飯塚, 藤井; 計量研究所報告, **27**, (1) 27 (1978)
- 33) 鈴木 智; 未発表

Mechanical Properties of Weathered Polymethylmethacrylate

Satoru SUZUKI, Hiroshi KUBOTA, Okio NISHIMURA
Shigeru HATTORI*, Kiyoji YOSHIKAWA** and Tadashi SHIROTA**

SYNOPSIS

A cast type Polymethylmethacrylate (PMMA) was exposed to outdoor conditions for five years. The molecular weights decreased to one-fourth in Naha and the changing degrees were in the order of the latitude. As for the mechanical properties, though the small changes were recognized in the elongation at rupture and tensile rupture energy, the significant changing tendency and the difference depending on the exposure site were not obtained because of the large scattering of the data.

As for the accelerating tests, following results were obtained:

- (1) High acceleration in S-W and S-F, extraordinary high acceleration in D-W were observed, respectively. However, as for the changing of the surface state, the molecular weights and the mechanical properties, no similarity to the outdoor exposure tests were observed. So, we concluded that the Sunshine type testers should not have been used to the prediction of the weatherability of PMMA.
- (2) As for the changing of the gloss, the X-W and UV-W showed high acceleration.
- (3) As for the thickness of the degradation layer and the molecular weights, the X-F and the UV-F showed the high acceleration and the good similarity.

To obtain the correlation between the outdoor exposure tests and the accelerating tests, the data of the number molecular weight which reflect sharply the change of the surface state and the mechanical properties, were examined from the view point of the reaction rate, and the differences depending on the site and tester were evaluated quantitatively.

* National Chemical Laboratory for Industry.

** Research Institute for Polymers and Textiles.

ABS 樹脂の耐候性

窪田 大・鈴木 智・西村興男
吉川喜治**・代田 忠**

1. 緒 言

ABS樹脂（以下ABSと略記する）はスチレンの成形性、アクリルニトリルの耐候性、ブタジェンの耐衝撃性をあわせ持った樹脂である。その中でも特に耐衝性の優れた樹脂として多用されている。しかし、耐衝性を高める働きをするブタジェンの耐候性が劣るためにその用途を著しくせばめている。

さて、ABSの耐候性に関する研究のうち、主として力学的特性に関連するものの現況について簡単に述べる。

ABSの耐候性に関して鈴木¹⁾の総説がある。このほか、劣化機構と力学的挙動を関連づけて説いたものとしてはFarkasら²⁾、Scottら³⁾および島田ら⁴⁾の報告がある。

紫外線吸収剤によるABSの安定化に関しては、大村ら⁵⁾、Ooら⁶⁾の報告がある。

顔料に関し小野ら⁷⁾、大村ら⁸⁾およびKelleherら⁹⁾の、また耐炎剤の影響に関してはBradleyら¹⁰⁾の報告がある。

ABSのウェザリングによる力学的挙動に関し、Kirillovaら^{11,12)}、Priebeら¹³⁾、Binder¹⁴⁾、他^{15,16)}がある。

促進試験に関してはMenges¹⁷⁾の報告がある。

屋外暴露と促進試験に関し、小野ら⁷⁾、永井ら¹⁸⁾、Ruhnkeら¹⁹⁾、Huff²⁰⁾、Ruhnkeら²¹⁾及びCasaleら²²⁾の報告がある。

ABSの耐候性の予測に関し、Kelleherら²³⁾及びBoyceら²⁴⁾の報告がある。

ABSの劣化の波長依存性について、Davisら²⁵⁾、島田ら²⁶⁾の報告がある。

以上、ABSの耐候性のうち力学的特性に関連する文献を列挙したが、屋外暴露における地域差、促進試験における機差について総合的に評価したものはないので、以下において検討する。

2. 屋外暴露試験

2.1 屋外暴露による引張、曲げ特性の経年変化傾向と地域差

未暴露試料の引張、曲げ試験時の応力—ひずみ曲線をFig. 1に示す。引張試験では約3%伸びた点で降伏し、それ以降は見かけの応力を漸減しながら約7%伸びた点で破断する。曲げ試験では限界たわみを越えて、厚さの約2倍たわんだ点で最大値を示す。破断伸びと破断時のひずみエネルギーの変動係数がそれぞれ20%、25%と大きいのが特徴である。

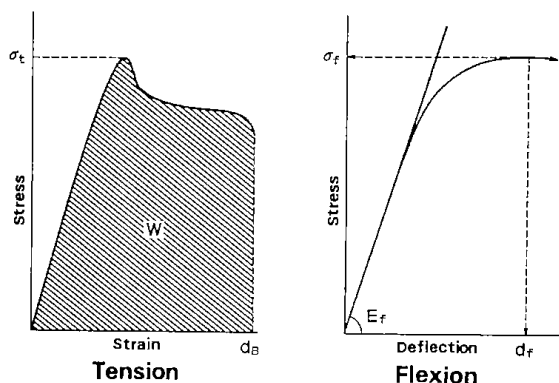


Fig. 1. Stress-strain diagram of ABS.

屋外暴露によって引張、曲げの応力—ひずみ曲線の変わる様子を銚子で暴露した場合を例にとってFig. 2に示す。引張試験においては、暴露1年目ですでに降伏点に達する前に脆性的に破断するようになるが、それ以後の変化は比較的少ない。曲げ試験においては、何れも最大値を示すが、2年目以降は最大値の約80~90%の応力で引張側の劣化層に亀裂が発生するようになる。亀裂発生応力/最大応力は暴露の経過とともに低下する。

引張特性について緯度別の地域差を見るために、地域別の経年変化傾向をFig. 3に示す。引張強さ、破断伸び、破断エネルギーの三特性値とも緯度順の地域差が明瞭に認められる。引張強さの低下は3地域とも比較的ゆるやかで、暴露5年後

* 繊維高分子材料研究所

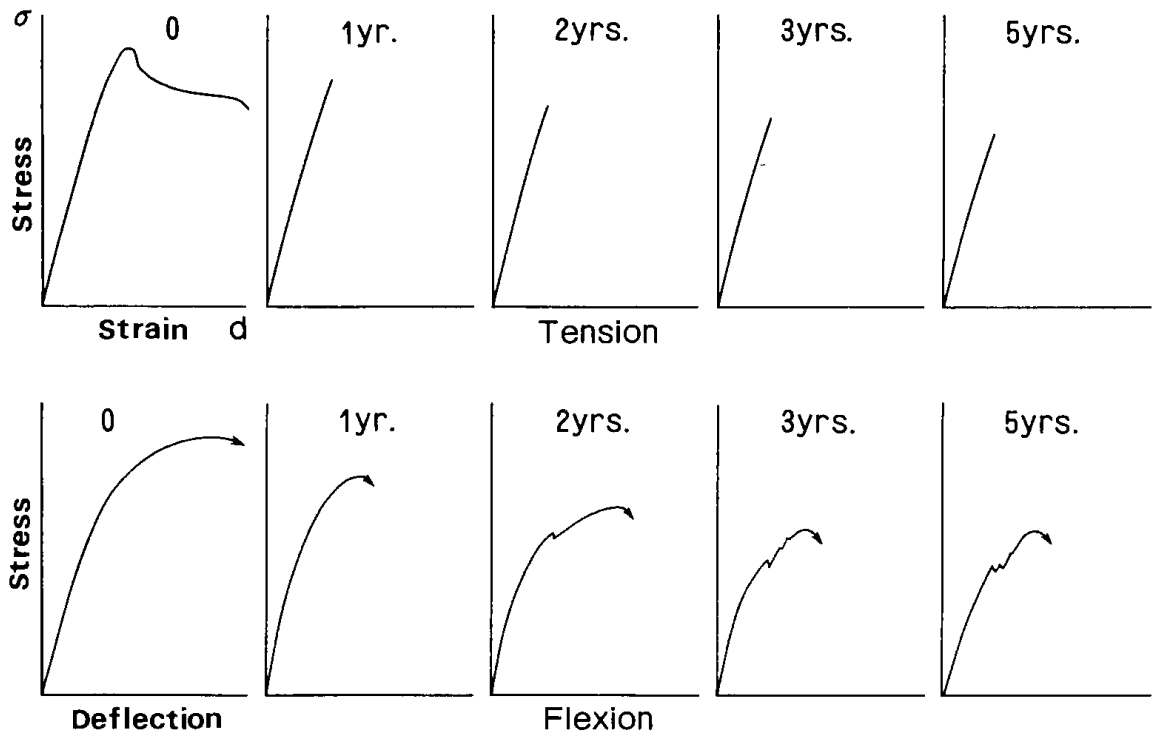


Fig. 2. Changes of the stress-strain diagram of ABS by weathering. (Choshi)

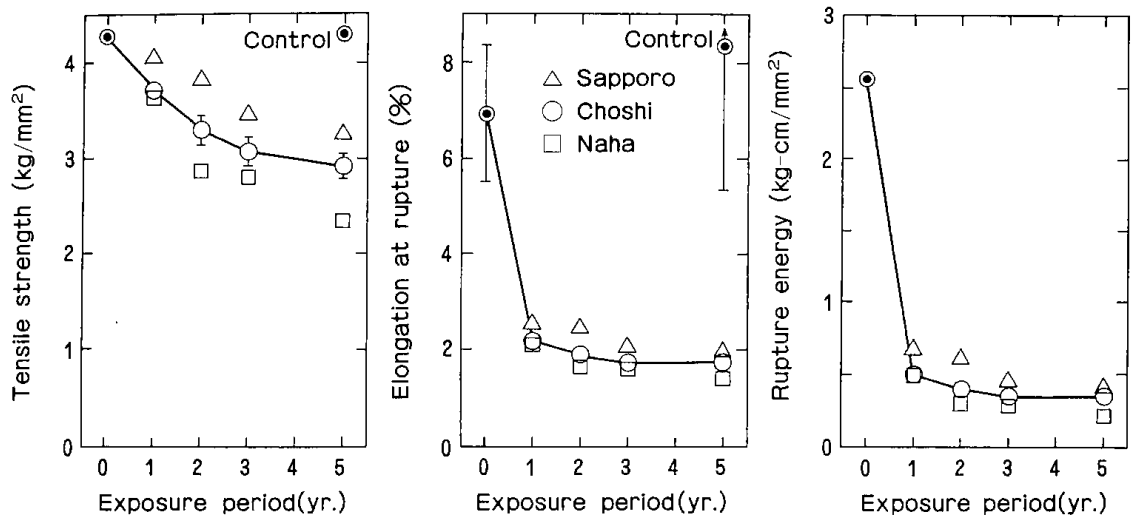


Fig. 3. Effect of exposure sites on tensile properties of ABS.

で、最も劣化の激しい那覇の場合でも50%以上の保持率を示した。曲げ特性について、同じく緯度別の地域差を比較して Fig. 4 に示す。暴露後は限界たわみよりかなり低い点で最大値を示すようになる。曲げ試験では、暴露後に最大応力より低い応力で最外層に亀裂が発生することはすでに述べたが、亀裂発生応力は緯度が低いほど低く、那覇では5年後には50%近くにまでなる。曲げ弾性率は暴露によるマトリックスの架橋、分散ゴム相の酸化硬化によって10%程度高めに推移する。

緯度がほぼ同じ銚子と横浜における大気環境の差を引張り、曲げの各特性について比較して Fig. 5 および Fig. 6 に示す。力学的特性においては差は認められなかった。

2.2 屋外暴露における劣化速度の比較

地域差に基づくABSの特性変化を定量的に比較するために引張強さをとり、各暴露地毎に経年変化のデータを指数回帰分析した結果を Fig. 7 に示す。また回帰式を図中に併せて示す。札幌に対しては(1)式、銚子、那覇に対してはそれぞれ

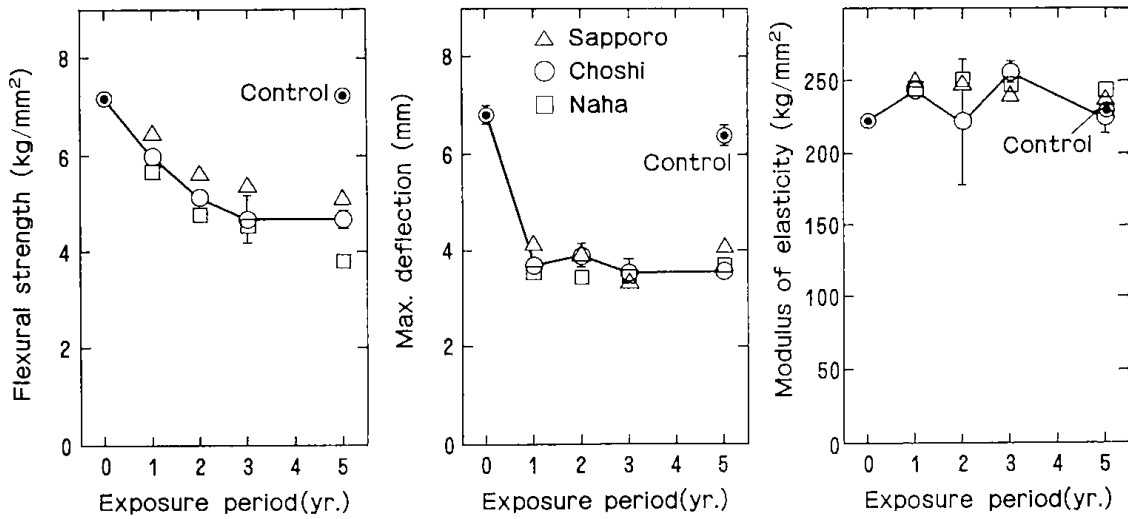


Fig. 4. Effect of exposure sites on flexural properties of ABS.

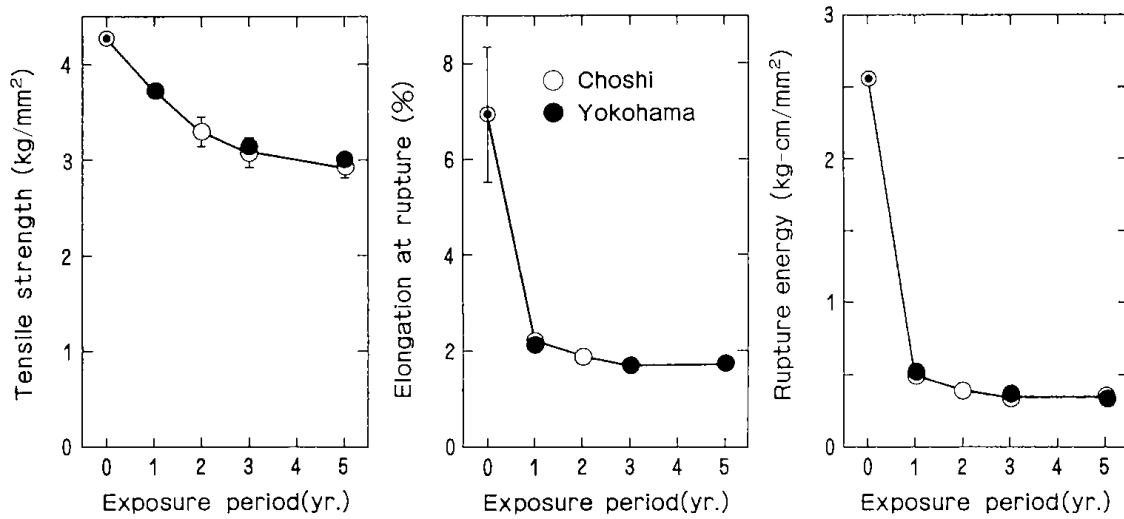


Fig. 5. Effect of environmental conditions on tensile properties of ABS.

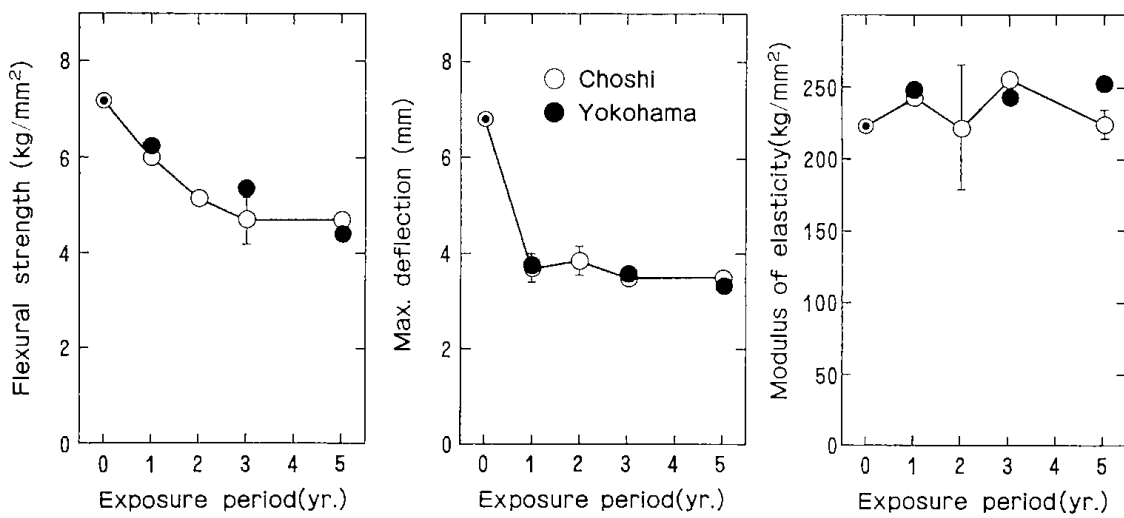


Fig. 6. Effect of environmental conditions on flexural properties of ABS.

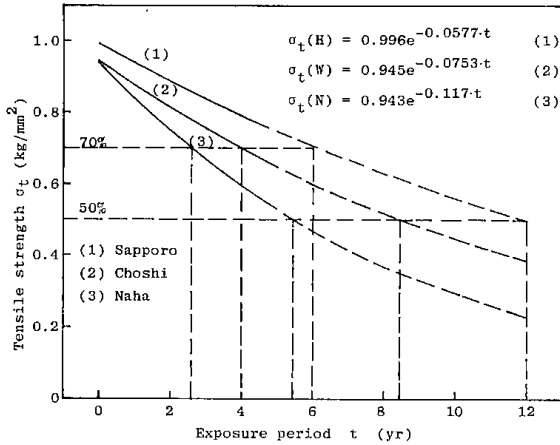


Fig. 7. Comparison of degradation rate of tensile strength of ABS.

(2)式, (3)式で表わされる回帰曲線にしたがって引張強さが低下する。

データのばらつきが少なく相関関係も相当高いので、長期間の外挿推定が可能であるが、暴露期間内に強度が保持率50%にまで低下しなかったため、保持率70%の点で比較した結果

銚子の4年 ≡ 那覇の2.6年
≡ 札幌の6年

という結果が得られた。なお、参考までに回帰線を延長した線が保持率50%を示す線と交わる点で比較すると

銚子の8.5年 ≡ 那覇の5.5年
≡ 札幌の12年

という結果が得られ、那覇では札幌の半分以下の

期間で特性値が同じ量だけ低下することがわかった。これは紫外線量の多少の他に平均気温の高低が劣化度を左右しているためである。

曲げ最大強さ (σ_{fmax}) について同じように指数回帰分析をした結果、次の回帰式が得られた。

$$\sigma_{fmax}(H) = 0.953e^{-0.0676t} \dots\dots\dots (4)$$

$$(r = -0.934)$$

$$\sigma_{fmax}(W) = 0.916e^{-0.0839t} \dots\dots\dots (5)$$

$$(r = -0.887)$$

$$\sigma_{fmax}(N) = 0.921e^{-0.122t} \dots\dots\dots (6)$$

$$(r = -0.963)$$

ここで、 t は暴露期間 (yr), H, W, Nはそれぞれ札幌、銚子、那覇を表わす。

この回帰式から求められる最大曲げ強さの半減期間は次の通りである。

銚子の7年 ≡ 那覇の5年
≡ (札幌の9.5年)

なお、曲げ試験において最大値より低い応力で表面劣化層にクラックが入ることはすでに述べた。設計上はこの特性値の方が重要なので、クラック発生応力をとり入れて曲げ強さの経年変化を指数回帰分析した。

この回帰式から求めた曲げ強さの半減期間は次の通りである。

銚子の4.3年 ≡ 那覇の2.5年
≡ (札幌の6.5年)

引張強さが保持率70%のラインと交わる点で比較した場合とほとんど同じ相関関係が得られる。

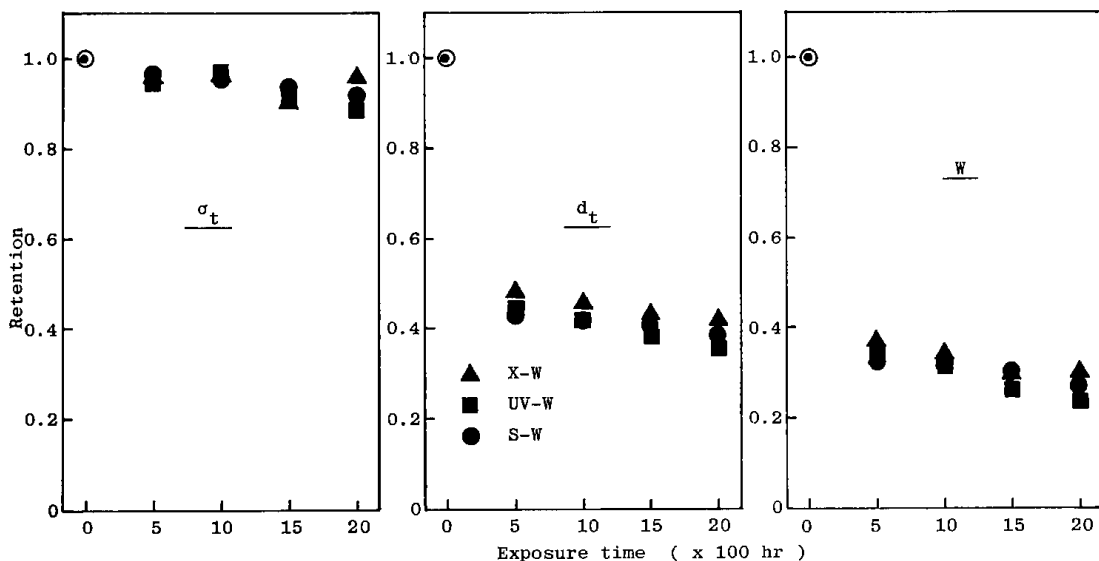


Fig. 8. Differences of change in tensile properties by Weathermeter tests.

3. 促進暴露試験

3.1 各種の促進試験機による力学的特性の変化傾向の比較

X-W, UV-W および S-W の3種のウェザーメータによる力学的特性の経時変化傾向を比較して Fig. 8 に示す。引張強さは2,000時間照射後も10%前後の低下にとどまった。一方、破断時の伸び、破断エネルギーは照射の第一水準で50%以下となり、その後漸減傾向をたどった。試験機差は3つの特性値とも非常に少ないが、その中でX-Wの変化が少なかった。S-WとUV-Wの差はあまりないが、これはS-Wの劣化がUV-Wより極くわずか速いとした永井¹⁸⁾の結果と一致する。

各種ウェザーメータによる曲げ特性の経時変化

傾向を比較して Fig. 9 に示す。曲げ強さはマトリックスの架橋、ゴム相の酸化による硬化などのために¹¹⁾一旦上昇したあと減少傾向に転じた。曲げ弾性率は屋外暴露の場合と同じように、照射によって約10%増加した。

ウェザーメータとフェードメータの比較を紫外線カーボン型促進試験機を例にとり Fig. 10 に示す。左側の図は照射時間に対する引張強さの変化を示すがウェザーメータの方が低下が大きい。右側の図は紫外線照射量に対する引張強さの変化を示すが差は大きくなる。これは、ABS中のゴム相（ブタジエン部）の劣化によるマトリックスとの結合の低下がスプレー効果により一層促進されたためと考えられる。同じような傾向はキセノン型、サンシャイン型にも認められた。

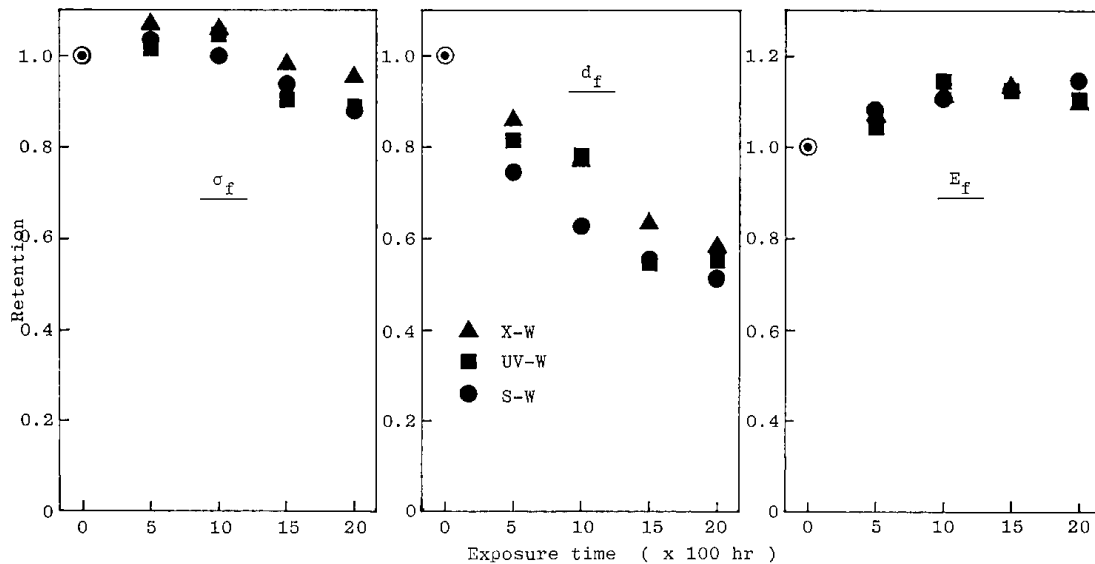


Fig. 9. Differences of change in flexural properties by Weathermeter tests.

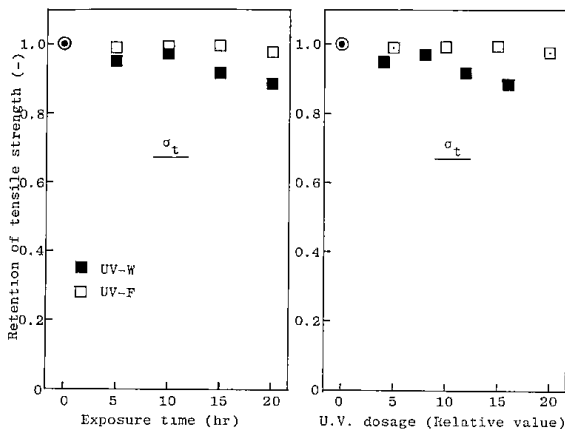


Fig.10. Comparison of U.V. carbon Weathermeter and Fadometer in change of tensile strength.

3.2 促進暴露試験における劣化速度の比較

ABSの場合、本実験で行った試験時間の範囲では強さの変化が少なく、今まで他の樹脂において行ってきた方法で機差を定量的に標示することはできなかった。また、変化の大きい引張破断伸びについても暴露の極く初期に大きく変化してしまい、短期試験を中心にした追加実験によっても初期の傾向を把握することができなかった。

そこで、比較的变化が大きく、機差による影響も明瞭な曲げたわみ(d_f)について比較することにする。指数回帰分析の結果を Fig. 11 に示す。表面微細構造の変化が屋外暴露と類似していたUV-W, UV-Fについて保持率が50%に低下する

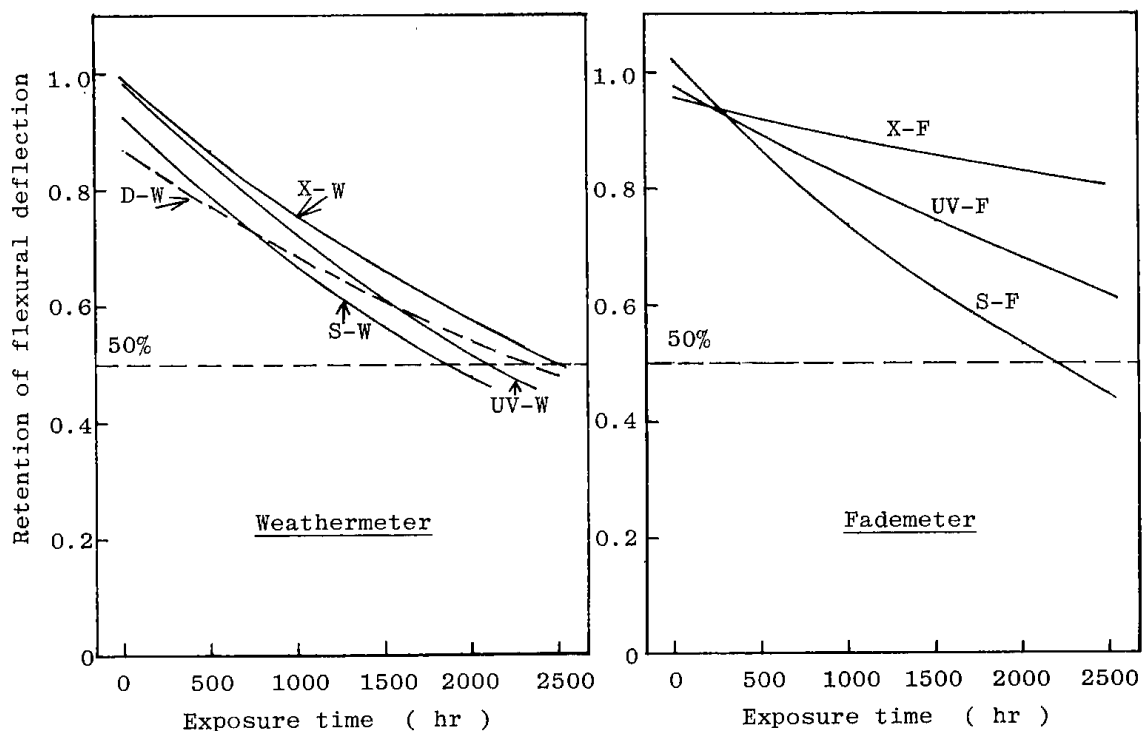


Fig.11. Results of exponential regression analysis of flexural deflection.

時間を求めた結果、それぞれ2,150時間、3,600時間が得られた。

3.3 屋外暴露と促進暴露試験の結果の相関

本実験における促進試験時間の範囲では引張り、曲げ強さについて試験時間が短かすぎ、また、引張破断伸びや破断エネルギーに関しては試験時間が長すぎ、十分な変化傾向を把握することができなかった。そこで曲げたわみについて、札幌、銚子で行った短期の屋外暴露追加実験の結果を合

めて屋外暴露と促進試験との相関を求めた。

曲げたわみの変化を指数回帰分析をして求めた係数と回帰式から曲げたわみが半減するに要する屋外暴露、促進試験の時間 **Table 1** に示す。銚子を基準にした場合の各促進試験の促進係数は3倍程度である。

4. 結 言

高耐衝撃性 ABS 樹脂について屋外暴露と促進

Table 1. Results of exponential regression analysis of flexural deflection of ABS.

Character	Exposure	Factor			$d_f \rightarrow 1/2$ hr	Accelerating factor*
		r	A	B		
d_f	Sapporo	-0.926	0.901	-0.95×10^{-4}	6200	1.1
	Choshi	-0.939	0.898	-0.87 "	6750	1.0
	X-W	-0.994	0.996	-2.74 "	2500	2.7
	UV-W	-0.957	0.987	-3.17 "	2150	3.1
	S-W	-0.969	0.925	-3.29 "	1900	3.6
	D-W	-0.861	0.867	-2.39 "	2300	2.9
	X-F	-0.800	0.954	-0.69 "	-	-
	UV-F	-0.981	0.988	-1.88 "	(3600)	(1.9)
	S-F	-0.997	1.03	-3.30 "	2200	3.1

* The value from Choshi is selected as the standard.

暴露試験を行い、力学的特性の変化に関して、次のような結果を得た。

- (1) 引張強さは5か年を経過しても50%以上の保持率を示したが、引張破断伸び、引張破断エネルギーは盛夏の1か月の暴露でそれぞれ3分の1またはそれ以下に低下した。
- (2) 曲げ強さは引張強さよりも低下が大きく那覇では2.5年の暴露で半減した。一方弾性率は約10%に増加した。
- (3) 引張、曲げの各特性に緯度順の地域差が認められた。
- (4) 大気環境の異なる銚子と横浜を比較したが、力学的特性に差は認められなかった。
- (5) 力学的特性の低下は紫外線と平均気温に依存することがわかった。
- (6) 引張強さ、曲げ強さの低下傾向の地域差を定量的に表示することができた。
- (7) 引張強さ、曲げ強さに関しては本実験の促進試験の照射時間が短かすぎて十分な変化傾向をつかむことができなかつた。従って強さが保持率50%に低下する時間での機差、または屋外暴露との相関を導くことができなかつた。しかし極く大まなか比較をすると、引張強さに関しては銚子の1年と各種ウェザーメータの1,500~2,000時間がほぼ等しいと言えよう。この場合の促進係数は約5倍前後である。
- (8) 引張破断伸び、引張破断エネルギーに関しては屋外暴露、促進試験の第一水準（屋外暴露では1年、促進試験では500時間）で初期値の3分の1にまで低下した。
そのため、短期の屋外暴露と促進試験を実施したが、その第一水準（屋外暴露で1か月、促進試験で80時間）でやはり初期値の3分の1にまで低下してしまい、初期の変化傾向を把握することができなかつた。
- (9) 屋外暴露と促進試験の類似性の良い機種が少ないこと、力学的特性に関してはウェザーメータ群が促進性が高いなど他の樹脂には見られない劣化の多様性が認められたが、これはこの樹脂が多相系のターポリマであることに起因すると考える。

参 考 文 献

1) 鈴木健一；日本ゴム協会誌，42，(2) 132 (1969)

- 2) G.Farkas, A.Anton; Mater. Plast, 14, (2) 104 (1977)
- 3) G.Scott, M.Tahan; Eur. Polym. J., 13, (12) 981 (1977)
- 4) J.Shimada, K.Kabuki; J.Appl. Polymer Sci., 12, 655 (1968)
- 5) 大村幸雄, 松本頼明; 静岡工試報, 15, 109 (1971)
- 6) K.M.Oo, M.Tahan; Eur. Polym. J., 13, (11) 915 (1977)
- 7) 小野和夫, 新家道敏; 合成樹脂, 11, (9) 36 (1965)
- 8) 大村幸雄, 中塚 宏, 松本頼明, 高田勝己; 静岡工試報, 15, 103 (1971)
- 9) P.G.Kelleher, D.J.Boyle, B.D.Gesner; J.Appl. Polymer Sci., 11, (9) 1731 (1967)
- 10) R.Bradley, J.Farber, L.Testa; Polym. Eng. Sci., 17, (11) 782 (1977)
- 11) E.I.Kirilova, G.P.Fratkina; Mater. Plast. Elastomeri, 6, 469 (1976)
- 12) E.I.Kirilova; Prasticheskie Massy., 15, (3) 49 (1973)
- 13) E.Priebe, J.Stabenow; Kunststoffe, 64, (9) 497 (1974)
- 14) K.Binder; Mitt. Chem. Forschungsinst Wirtsch Oesterr., 25, (1) 31 (1971)
- 15) J.Zelinger, E.Wolfova; Kunststoffe, 63, (5) 319 (1973)
- 16) Rev. Gen. Caoutch Plast., 53, (565) 89 (1976)
- 17) G.Menges, W.Schneider; SPE Tech. Pap. Ann. Tech. Conf., 19, 700 (1973)
- 18) 永井 聰, 北野伸一, 落合謙次; プラスチックエージ, p.41 (May 1969)
- 19) G.M.Ruhnke, L.F.Biritz; Kunststoffe, 62, (4) 250 (1972)
- 20) T.Huff; J.Appl. Polymer Sci., 20, (2) 393 (1976)
- 21) G.M.Ruhnke, L.F.Biritz; Plastics Polymers, 40, (147) 118 (1972)
- 22) A.Casale, O.Salvatore, G.Pizzigoni; Polym. Eng. Sci., 15, (4) 286 (1975)
- 23) P.G.Kelleher, D.J.Boyle, R.J.Miner; Mod. Plastics, 46, (9) 188, 190, 192 (1969)
- 24) G.E.Boyce, N.M.Jones; Brit. Plastics, 43, (10) 122 (1970)
- 25) A.Davis, D.Gordon; J.Appl. Polymer Sci., 18, (4) 1173 (1974)
- 26) J.Shimada, K.Kabuki; J.Appl. Polymer Sci., 12, 671 (1968)

Mechanical Properties of Weathered ABS Resin

Hiroshi KUBOTA, Satoru SUZUKI, Okio NISHIMURA
Kiyoji YOSHIKAWA* and Tadashi SHIROTA*

SYNOPSIS

A high impact type ABS resin sheet was exposed to the outdoor conditions and seven types of the accelerating testers. The mechanical properties were examined, and following results were obtained.

- (1) The tensile strength showed over 50 percent of retention after five year exposure, however, the elongation at rupture and the tensile rupture energy decreased to one-third or less by only one month exposure period in summer.
- (2) The flexural strength decreased more than the tensile strength and decreased to the half by the 2.5 year exposure at Naha. On the other hand, the modulus of elasticity increased about 10 percent.
- (3) Changing of the characters in tensile, flexural tests were in the order of the latitude (the lower the latitude, the lower the retention), however, the acceleration by the urban and industrial atmosphere was not recognized.
- (4) Decreasing of mechanical properties were proved to depend on the ultraviolet dosage and the mean air temperature.
- (5) The tendencies of yearly change of the tensile and the flexural strength were expressed quantitatively for each exposure site by using the method of the exponential regression analysis.
- (6) As regard to the tensile and flexural strength, the changing tendencies could not evaluated because of the shortage of the whole exposure period. Accordingly, the exposure period when each strength goes down to the half were not obtained. However, in a overall evaluation, it can be expressed that a result of one year exposure at Choshi equals to the results of 1500—2000 hour irradiation by each Weathermeter. The acceleration factor by Weathermeter is nearly 5.
- (7) On the other hand, the elongation at rupture and rupture energy decreased to one-third at first exposure stage (one year exposure for the outdoor, 500 hours irradiation for the accelerated tests). Accordingly, a short term outdoor exposure and accelerated weathering tests were carried out. However, nearly same results were obtained, namely, the elongation at rupture and rupture energy decreased to one-third at first exposure stage (one month exposure for the outdoor test, 80 hours irradiation for the accelerated weathering test). Finally, we could not obtain the changing tendency in the initial stage.
- (8) The accelerated weathering tester is little similarity to the outdoor exposure test. As regard to mechanical properties, high acceleration were recognized in Weathermeter groups, and the diversity in degradation behavior which were not recognized in another resins were observed in ABS resin.

* Research Institute for Polymers and Textiles.

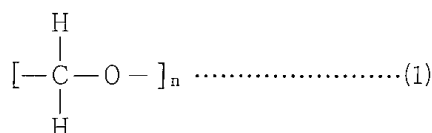
ポリアセタールの耐候性

西村興男・鈴木 智・窪田 大
吉川喜治*・代田 忠*

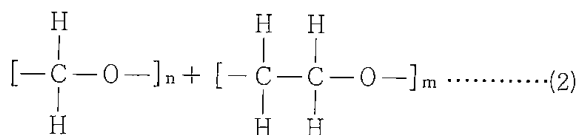
1. はじめに

ポリアセタールはアセタール樹脂またはポリオキシメチレンともよばれる直鎖状樹脂で、ホモポリマーとコポリマーがある。強度特性がよく、寸法安定性、耐摩耗性などすぐれた特徴をもつので、ポリアミド、ポリカーボネートとともに3大エンジニアリングプラスチックのひとつとされている。

ホモポリマーは、



で表わされる構造をもつ単純・均一な直鎖状であり、結晶化度、分子量の高い樹脂である¹⁾。しかし、主鎖に C-O 結合をもち、それが側鎖の解離エネルギーより低いエネルギーで解離するため主鎖の切断が起きやすく、非ジッパー反応により連続的に解重合をおこす。そこで、この点を改善するためにコポリマー化され主鎖に C-C 結合を導入したのが、商品名ジュラコンでよばれるものである。その構造は、



で表わされる。しかし、このポリマーも分子鎖末端の熱安定性が悪いためエステル化などの安定化処理をしている¹⁾。本実験では、このポリマーを使用した（以下 POM と略記する）。

POM は耐候性がよくないので、一般には直接屋外にさらされる用途にもちいられることはないが、上述したようにバランスのとれた物性を有するため多用されており、特別な場合、屋外で使用されることもあり得ないことはないので本材料をとりあげた。

POM の光分解の機構に関しては、Kelleher²⁾は大気中での分解は酸化反応であるとしている。Grassie³⁾は POM の光分解生成物を質量分析法で調べ、アルデヒド、メタノール、CO を確認している。同じく Grassie⁴⁾は真空中で光劣化の波長依存性を調べ、253.7nm の照射は365nm の照射の100 倍の効果があったと述べている。栗原⁵⁾はホモポリマーを紫外線ランプ、2 灯式紫外線カーボンウェザーメータなど4 種の光源での劣化を比較し、短波長の光の方が劣化が激しいこと、低分子量のものほど劣化が激しいこと、分解は主鎖末端の切断およびこれにともなう解重合反応であることなどを述べている。このほか、光劣化は自動酸化反応であるとした鈴木⁶⁾、Hughes⁷⁾の報告がある。

最近では著者ら^{8,9)}が照射光と雰囲気を変えた光劣化を行い、POM の光劣化は光照射条件に著しく影響され、特に照射光の波長と空気の影響が大きく、また、照射光の波長の影響の方が雰囲気の影響より大きいと報告した。また赤外、紫外吸収スペクトルで測定して重合体中にアルデヒドカルボニル基と α 、 β -不飽和カルボニル基を認めたとする Allen¹⁰⁾の報告がある。

安定剤、紫外線吸収剤、カーボンブラックの影響に関しては、Schmidt¹¹⁾の報告がある。

顔料の影響について高橋¹²⁾は市販のほとんどのものが POM の劣化を促進し、顔料中の金属の促進性は、銅>鉛=亜鉛=コバルト=カドミウム>バリウムの順であること、顔料と安定剤には相互作用がありすべての顔料に共通してよい安定剤はないと述べている。

屋外暴露に関して、山口¹³⁾は POM を東京で南面垂直で暴露し保持率50% 低下に要する期間として、引張強さで約1,000日、伸びで300日と報告している。鈴木¹⁴⁾は2 か月の暴露で衝撃強度が4分の1、4 か月で伸びが2分の1に低下するの

* 繊維高分子材料研究所

に対し、強度は2か月目に微増し、4か月目にはほぼ初期値まで戻ったあと急減すると報告している。峰松ら¹⁵⁾は引張強さがフロリダの6か月、東京の12か月で65%に低下、伸びは東京の1か月で15%に低下と報告している。峰松は同じ報告で3種のウェザーメータで促進劣化させ、引張強さに大きな機差は認めなかったが、伸びは100時間照射後にX-WとUV-Wが32%の保持率だったのに対しS-Wの低下はさらに大きく18%の保持率だったと報告している。Veselyら¹⁶⁾はPOMの分解に関する文献を紹介しその中で熱分解の活性化エネルギーがホルムアルデヒドの加熱重合のときの活性化エネルギーとほぼ同じ13~17 kcal/molであることを紹介したあと表面劣化と力学特性変化についての研究結果を報告し、暴露によって一定の方向に向いた平行なクレーズが発生すること、試験片厚さが2年後で0.2mm減少したこと、伸びは3か月で半減したこと、強さは2年後65%まで低下したと報告している。山口ら¹³⁾はPOMの屋外暴露による重量減少を300日で0.1%、500日で3.1%、1,515日で14.3%と報告している。

Schmidtら¹⁷⁾はフランクフルト付近で3か年の屋外暴露試験を行うとともにUV-F、X-Fで促進劣化させ、安定剤の効果を検討したが、屋外暴露と促進試験との間に一定の関係をみちびくのはむずかしかったと述べている。

暴露したPOMの疲労特性については鈴木ら¹⁸⁾の報告がある。

以上、POMの劣化機構と力学的特性変化を中心に概説したが、いずれも数か月以内に伸びが半減している点、1~2か年で強度が2分の1近くまで低下すると述べている点で共通している。しかし、力学的特性に関して、屋外暴露における地域差と促進試験における機差の問題を系統的に検討した例はない。

そこで、POMについて5か年にわたる屋外暴露試験を札幌、銚子、横浜および那覇の4か所で行い、力学的特性に与える地域差、環境差の影響を検討した。また、屋外暴露と並行して4種のウェザーメータ、3種のフェードメータによる促進試験を行い、機種別の劣化特性を比較検討したのでその結果を報告する。

2. 屋外暴露試験

2.1 屋外暴露による引張、曲げ特性の経年変化傾向と地域差

未暴露試料の引張、曲げ試験時の応力-ひずみ曲線をFig. 1に示す。引張において約6%伸びた点で最大応力を示すが他の延性材料のようなネッキングを生じないので高い応力水準のまま移行し15~25%伸びた点で破断する。曲げ試験においても、限界たわみ(1.5t≒4.5mm)をこえて板厚の3倍以上たわんだ点で最大値を示す。

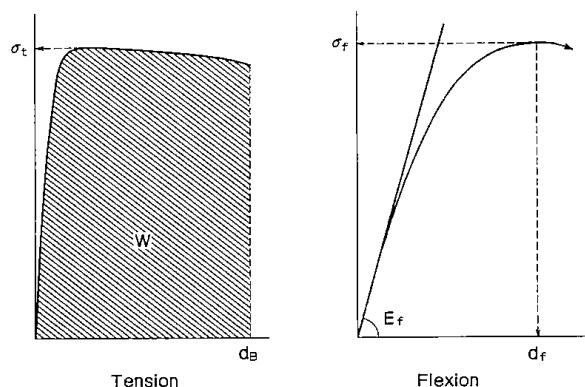


Fig. 1. Stress-strain diagram of POM.

屋外暴露によって引張、曲げの応力-ひずみ曲線の変わる様子を銚子で暴露した場合を例にとってFig. 2に示す。引張試験においては暴露1年目では最大値を僅かにすぎた点で破断するが、2年目以降は脆性的に破断するようになる。曲げ試験においては最大値は暴露経過とともに減少するが、最大曲げたわみは試料の厚さと弾性率が低下するため変化は少ない。しかし、暴露5年目では低い応力で暴露面にクラックが生じたり、あるいは低い応力で脆性的に破断したりするようになる。

引張特性の経年変化傾向の緯度別の地域差を比較してFig. 3に示す。暴露1年目では3地域の試験体とも最大値点を過ぎた直後に破断するが、2年目では札幌を除いた2地域で脆性的に破断するようになり、3年目以降は3地域のものすべてが脆性的に破断するようになる。引張強さは暴露2~3年後に脆性的に破断するようになってから急減するが、引張破断伸びと破断エネルギーは暴露初年度で緯度順の地域差が認められた。

曲げ特性について同じ観点から比較したのがFig. 4である。3年目、5年目のデータに、試料のバラツキに起因すると考えられる特性値の順序の逆転がみられるが、おおむね緯度順の低下傾向が

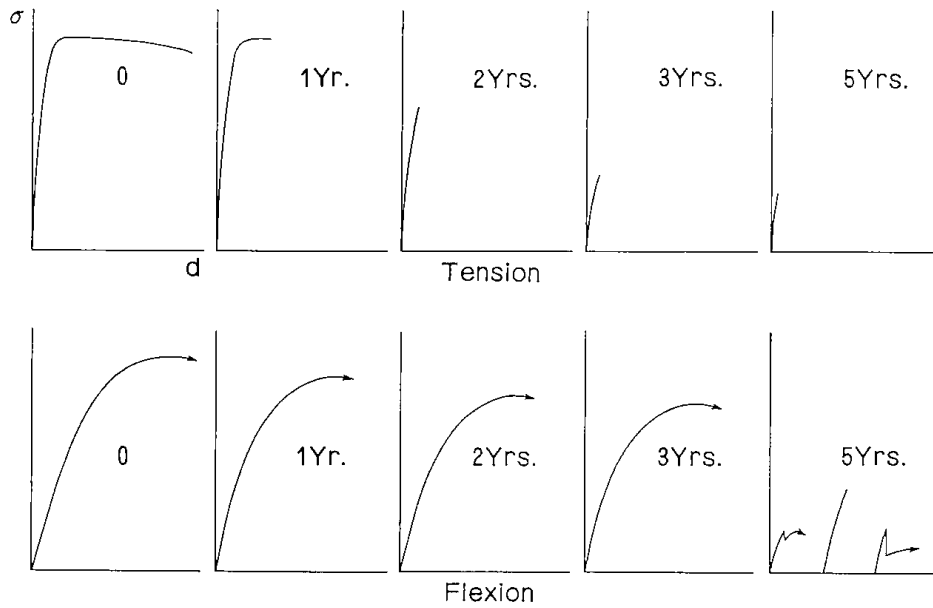


Fig. 2. Changes of the stress-strain diagram of POM by weathering. (Choshi)

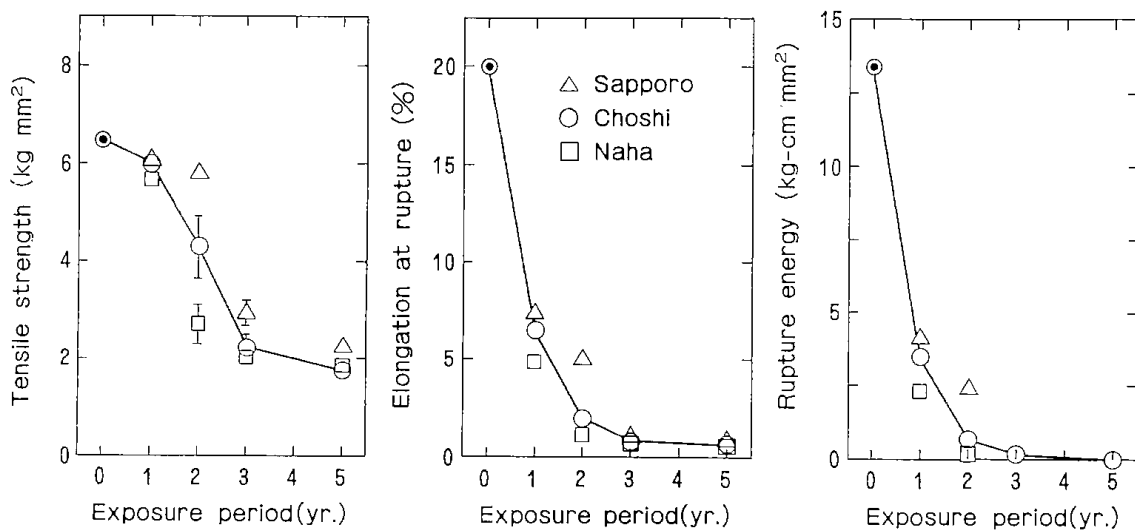


Fig. 3. Effect of exposure sites on tensile properties of POM.

認められた。また、構造の変化に比較的鈍感な弾性率に低下が認められたが、その原因として分子量の低下と表面のクレーズの発生があると考えられる。

緯度がほぼ同じで周囲の大気条件が大きく異なる銚子と横浜の引張特性を比較して Fig. 5 に示す。有意な差は認められなかった。

2.2 押出成形品と射出成形品の耐候性の比較

本研究においては他の5種の試料との関係上板状試験体が得られる押し出し法によって試験体を作成したが、POMの場合、用途の面で射出成形によって作られるものが量的には圧倒的に多い。そ

こで、射出成形によって120×120cmの試験体を別に作り、さらにその一部を140°Cで3時間アニーリングしたものを、札幌と横浜において1年間の短期の屋外暴露試験を行い、劣化傾向を比較検討した。

引張強さについて比較した結果を Fig. 6 に示す。射出成形の場合、フィルムゲートを使用したのが、流しこむ方向をX方向とし、暴露にあたってはX方向が左右方向にくるようセットした。未暴露のものはX方向、Y方向とも引張強さに差がほとんどなく、かつ、成形法、熱処理の有無による差はない。

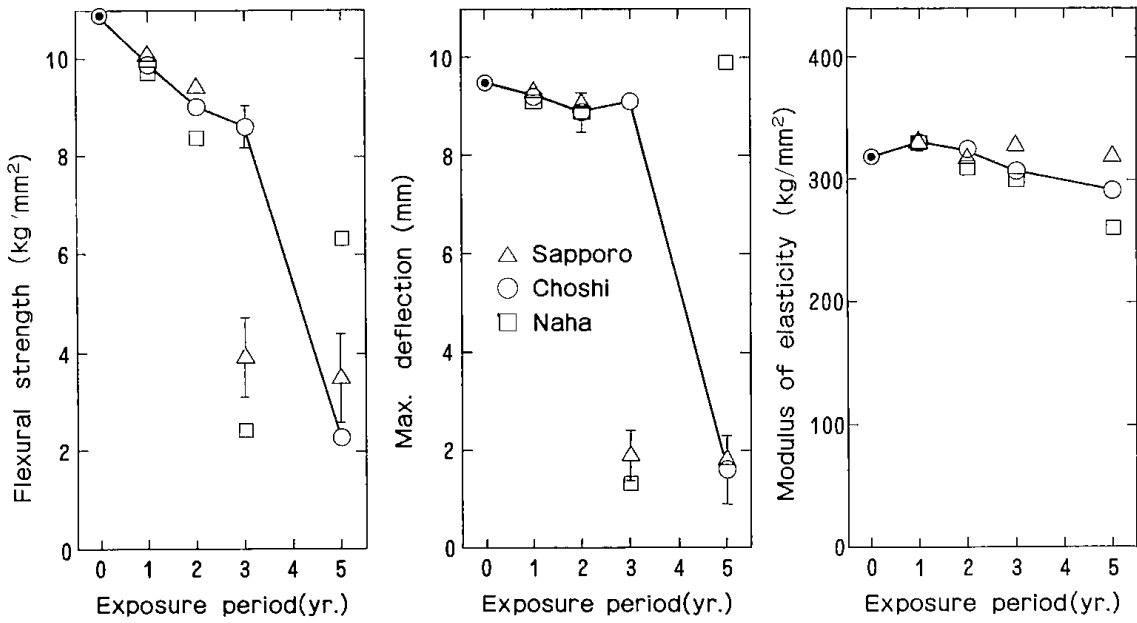


Fig. 4. Effect of exposure sites on flexural properties of POM.

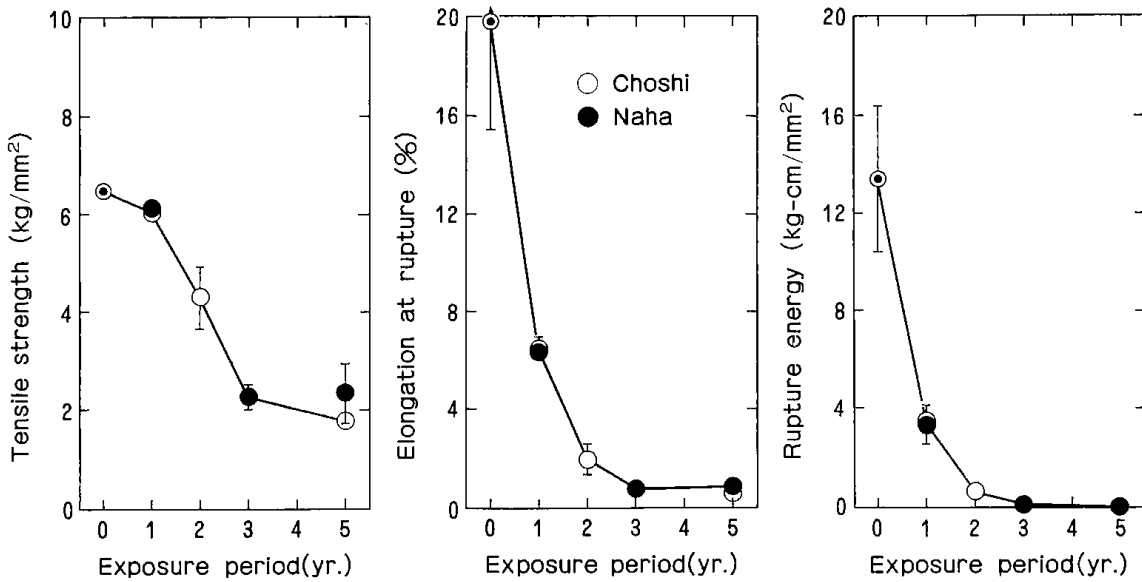


Fig. 5. Effect of environmental conditions on tensile properties of POM.

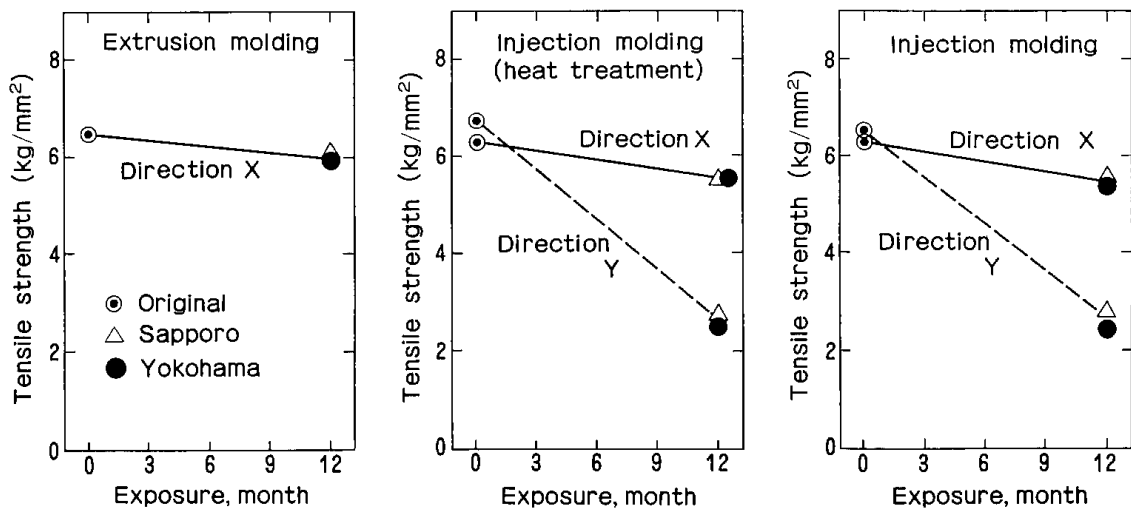


Fig. 6. Influence of molding method on the Tensile strength. (POM)

暴露によってY方向の強さの低下が大きくあらわれる。すなわち、X方向の強さの低下はたかだか10%程度であるがY方向の強さの低下は60%近くにもおよぶ。いずれにしろ、成形方法、熱処理の有無にもとづく差はまったく認められない。また、札幌と横浜のデータにはほとんど差が認められなかった。

引張破断伸びについて同じ観点から比較した結果を Fig. 7 に示す。射出成形品の場合、未暴露試験体の引張破断伸びに関して試験片の切り出し方向、熱処理の有無による差が顕著であった。すなわち、X方向の伸びはY方向の伸びの2倍以上の値を示し、熱処理することによってX方向の伸びは低下、Y方向の伸びが向上した。

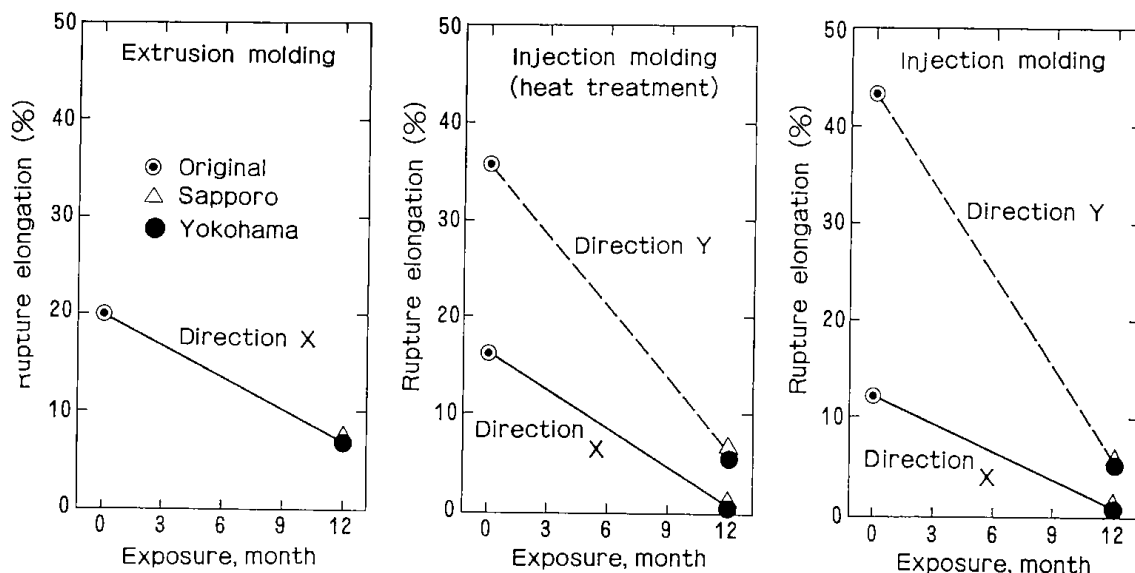


Fig. 7. Influence of molding method on the rupture elongation. (POM)

暴露によって、XY 両方向の伸びは大幅に低下するが、低下後の伸びには熱処理による差は認められなくなる。

結局、熱処理はソリ (warping) などの寸法変化の除去には有効であるが、耐候性に関しては影響をおよぼさないと考えられる。

2.3 紫外線照射量と特性値の関係

紫外線照射量に対する引張強さの変化を Fig. 8 に示す。照射量が15kcal/cm²をこす近傍から試料

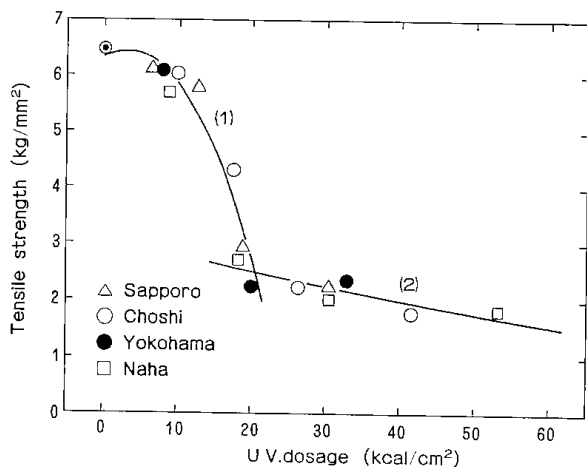


Fig. 8. Correlation of U.V. dosage to tensile strength. (POM)

が脆性的に破壊する領域に入るため引張強さが急減するが、紫外線量が20kcal/cm²をこす点以降は漸減傾向をたどる。なお、試験体の表面から劣化生成物が脱落して厚さが減少しているから、初期断面積で考えた強さはこれよりも小さいものと考えなければならない。この図からは地域差が認められないことから、引張強さの低下は紫外線が律速していることがわかる。

紫外線量に対し引張破断伸びをプロットして

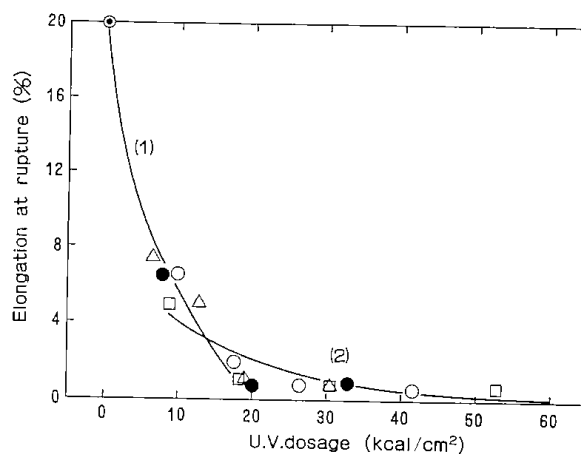


Fig. 9. Correlation of U.V. dosage to elongation at rupture. (POM)

Fig. 9 に示す。暴露の初期から分子量の低下による伸びの急激な低下が認められる。しかし、紫外線量が20kcal/cm²をこえる付近から伸びの低下は鈍くなる。これは、暴露の初期には酸素の入りこみやすい非晶部分が優先的に劣化されるが、暴露の中期以降、反応が結晶部分に移るため劣化速度は緩慢になるものとする。

引張破断エネルギーについて、同じ観点から比較して Fig. 10 に示す。エンジニアリングプラスチックの特色である強靱性はわずか数kcal/cm²の紫外線の照射で失われてしまうので、自動車部品など用途によっては耐候性ふ(賦)与のための配合が不可欠の要因となろう。

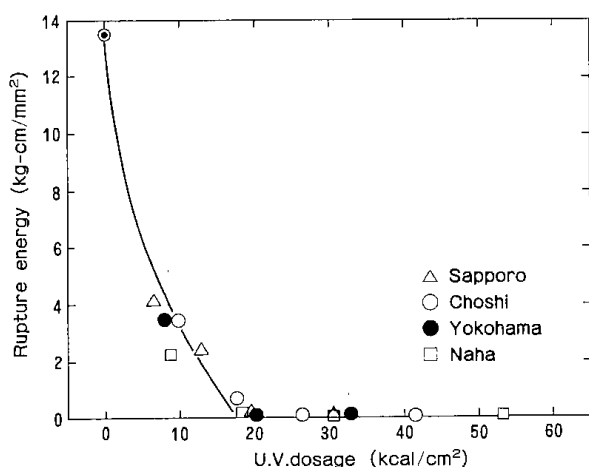


Fig.10. Correlation of U.V. dosage to rupture energy. (POM)

2.4 屋外暴露における劣化速度の比較

前節でも述べたように POM の劣化速度は初期過程とそれに続く過程ではまったく異なるので二つにわけて考えなければならない。Fig. 8 から引張強さと紫外線量の関係について、初期過程に関しては次のような二次の関係が、

$$\sigma_t = -0.0140U^2 + 0.083U + 6.43 \quad \dots\dots(3)$$

(U=0~20kcal/cm²)

また、紫外線量が20kcal/cm²以上の二次過程に関しては次のような指数の関係が得られる。

$$\sigma_t = 3.19e^{-0.00119U} \quad \dots\dots(4)$$

(U>20kcal/cm²)

ここで、 σ_t は引張強さ (kg/mm²) である。

破断伸びと紫外線量に関しては次の関係が得られた。

$$d_t = 0.0570U^2 - 2.05U + 19.7 \quad \dots\dots(5)$$

(U=0~20kcal/cm²)

$$d_t = 8.00e^{-0.0676U} \quad \dots\dots(6)$$

(U>20kcal/cm²)

さらに、引張破断エネルギーに関しては次の関係が得られた。

$$W = 0.0459U^2 - 1.55U + 13.3 \quad \dots\dots(7)$$

(U=0~20kcal/cm²)

なお、引張破断エネルギーは紫外線照射量が20kcal/cm²をこすとほとんど零になることはすでに述べた。

以上の関係から、特性値が2分の1または4分の1になるための地域別暴露期間と、銚子を基準にした地域別促進係数を Table 1 に示す。たとえば、那覇の引張特性が2分の1になる期間として1.7年が、また促進係数として1.28という値が得られた。また、引張破断伸びが半減する暴露期間として0.92~0.53年という値が得られた。これらはいずれも文献値^{14,16)}とほぼ一致する。

3. 促進劣化試験

3.1 各種の促進試験機による力学的特性の変化傾向の比較

X-W, UV-W および S-W の3種のウェザーメータにより促進劣化した試験体の引張特性の経時変化傾向を比較して Fig. 11 に示す。500時間目, 1,000時間目のデータに異常に低い値が認められた。試験片の全数が同じ破壊形態をしており、

Table 1. Exposure periods when characters go down by half or one fourth. (Unit; year)

Exposure site	Tensile strength		Elongation at rupture		Rupture energy		Accelerating factor*
	1/2	1/4	1/2	1/4	1/2	1/4	
Sapporo	3.0	(9.3)	0.92	1.6	0.81	1.4	0.74
Choshi	2.2	(6.9)	0.68	1.2	0.60	1.0	1.00
Yokohama	2.8	(8.7)	0.86	1.5	0.76	1.3	0.80
Naha	1.7	5.4	0.53	0.93	0.46	0.8	1.28

* The value from Choshi is selected as the standard.

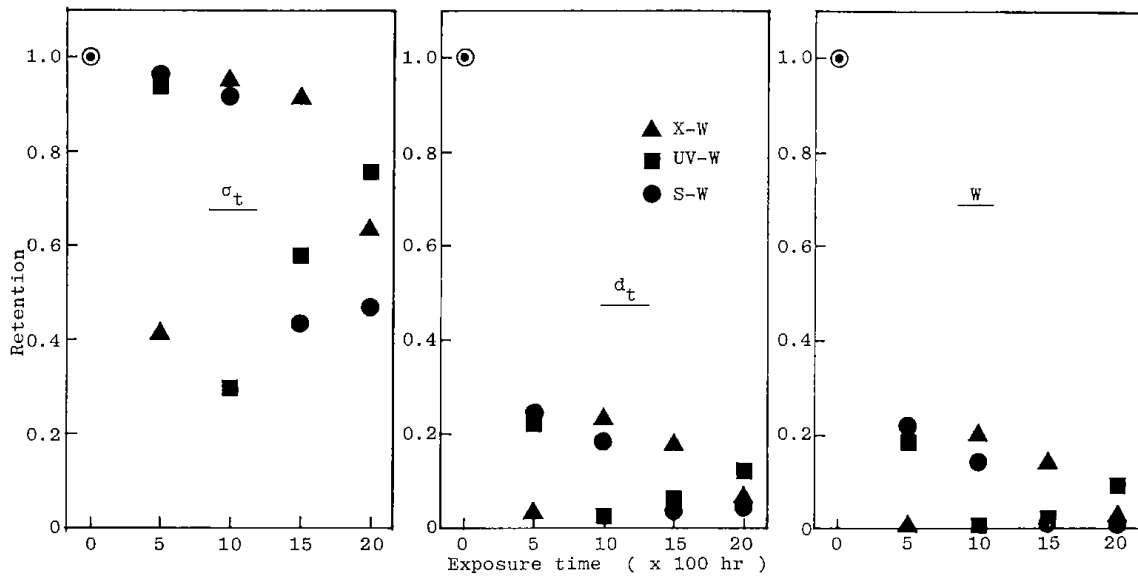


Fig.11. Differences of change in tensile properties by Weathermeter tests of POM.

変動係数も6~10%程度であること、表面の劣化傾向からみて試料の取りちがえでないこと、UV-WとX-Wの両方に同じような傾向がみられることなどからPOMの劣化過程における特異現象と考える。なお、このような現象が生ずるメカニズムについては今後の検討課題としたい。

なお、引張破断伸び、破断エネルギーは照射の第1水準(500時間)で大きく低下し初期の変化傾

向を把握することができなかった。

各ウェザーメータにより促進劣化した試験体の曲げ試験結果をFig. 12に示す。表面にクレーズが生成しているにもかかわらず曲げ特性の低下は少ない。試験機差もわずかであるが、劣化の序列はS-W>UV-W>X-Wの順である。なお、曲げ試験においては、引張試験においてみられたような大きなデータの昇降はみられない。

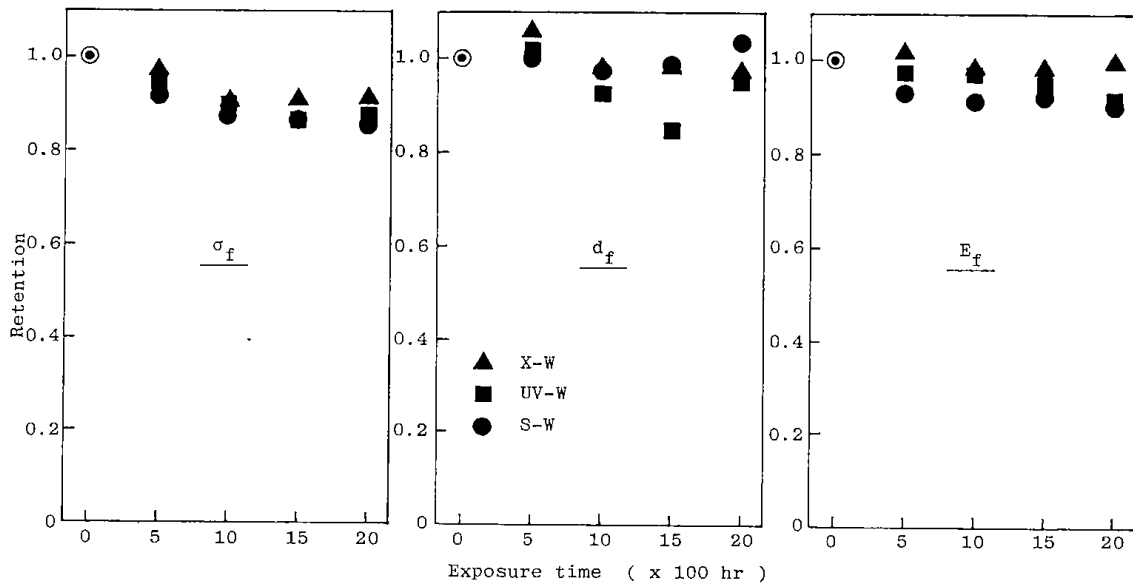


Fig.12. Differences of change in flexural properties by Weathermeter tests.

各種フェードメータにより促進劣化した試験体の引張特性の経時変化傾向を比較してFig. 13に示す。UV-Fの第3水準目、X-Fの第4水準目に特性値の急減する傾向が認められるが、これが

ウェザーメータにみられた一時的な低下かどうかは判然としない。

同じく、各フェードメータにより促進劣化した試験体の曲げ特性の変化をFig. 14に示す。ウェ

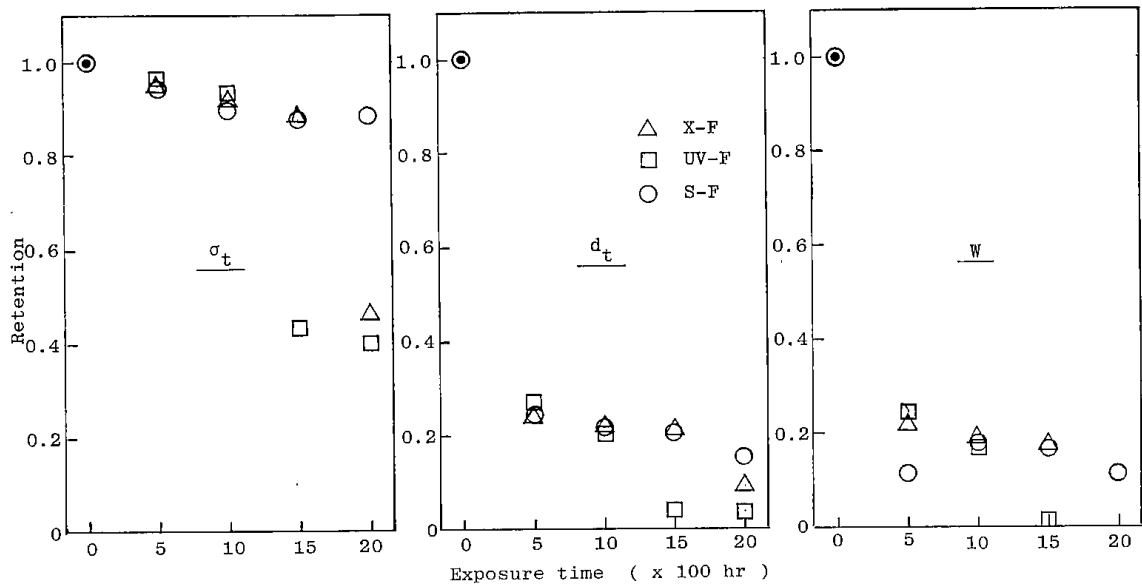


Fig.13. Differences of change in tensile properties by Fadometer tests.

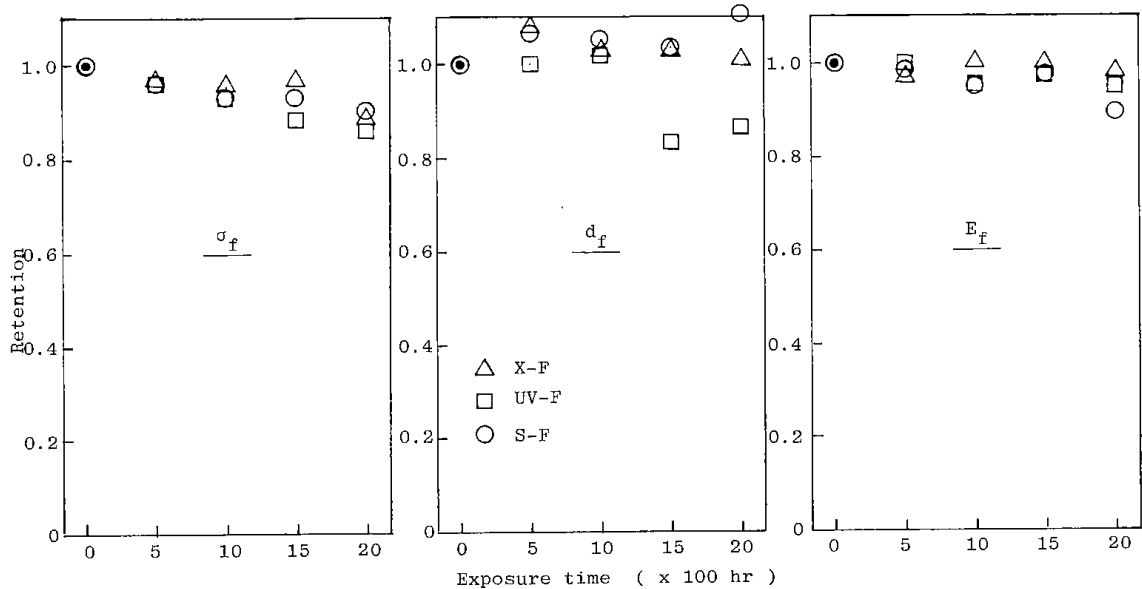


Fig.14. Differences of change in flexural properties by Fadometer tests.

ザーメータの場合と同じく特性値の低下は極く僅かである。

ウェザーメータとフェードメータの劣化傾向を比較するために X-W と X-F で促進劣化した試験体の引張強さを例にとり Fig. 15 に示す。左側の図は照射時間に対する引張強さ保持率の変化、右側は紫外線量に対する引張強さ保持率の変化を示してある。紫外線量に関して比較すると、ウェザーメータの方が劣化が速いが、これはスプレーによる膨潤、乾燥によるクレーズの膨潤・収縮、水と分解生成物の反応などが劣化を促進しているため、強度特性の低下を助長していることが示されている。

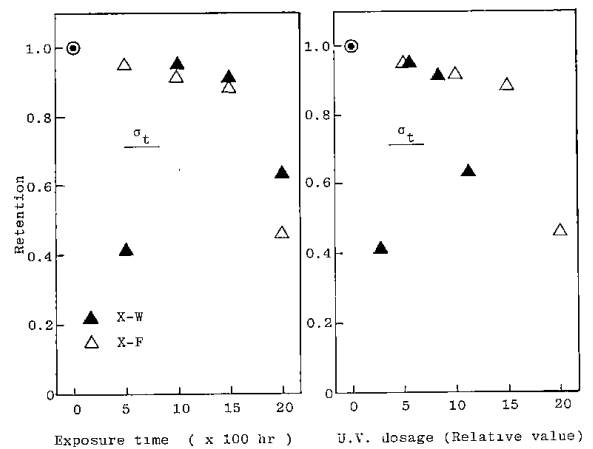


Fig.15. Comparison of Xenon Weathermeter and Xenon Fadometer in tensile strength.

3.2 促進劣化試験における劣化速度の比較

引張試験において一部の水準に特性値の急減現象が現われ、再度高い水準の特性値が現われる現象がみられた。本実験の結果からその原因ないしはメカニズムを説明することができなかつたので、劣化速度を比較することはひかえることにする。

曲げ特性は、本実験の範囲では変化が少なく、かつ機差もないことから、やはり劣化速度を比較することはできなかつた。

4. 屋外暴露と促進試験の相関

前節で述べたように促進試験において力学的特性について劣化傾向を定量的に表示できなかつたので、力学的特性に代えて表面劣化層のデータ¹⁹⁾を使用して屋外暴露と促進試験の相関を

求めることにする。

それぞれ地域別、機種別の表面劣化層厚さの変化を二次回帰分析し、次の回帰式、

$$t_{d1} = At^2 + Bt \dots\dots\dots(8)$$

の係数A, Bを求めるとともに、その回帰線が100 μ mのラインに達する暴露期間を求めて **Table 2**に示す。(8)式で t_{d1} は表面劣化層厚さ(μ m)、 t は暴露期間(hr)である。また、銦子を基準に促進係数を求めあわせて示す。暴露の初期の部分で比較することになるので、長期データの傾向と一部一致しない部分もあるが、たとえば銦子の0.74年とUV-Wの790時間がほぼ等価という結果が得られた。なお、表面劣化層200 μ mの点で比較すると、銦子、那覇の1.6年とS-W, D-Wの約1,500時間とが等価であるという結果が得られる。

Table 2. Correlations of outdoor exposure to accelerated weathering test on thickness of degradation layer (at the point of 100 μ m).

Character	Exposure	Factor**		Exposure period		Accelerating factor*
		A	B	year	hour	
Thickness of degradation layer	Sapporo	-1.98x10 ⁻⁷	1.46	0.86	7500	0.87
	Choshi	-1.87 "	1.66	0.74	6500	1.00
	Yokohama	-1.22 "	1.18	1.05	9200	0.71
	Naha	-1.66 "	1.64	0.74	6500	1.00
	X-W	-2.08x10 ⁻⁵	0.102		1350	4.8
	UV-W	-2.50 "	0.144		790	8.3
	S-W	-5.15 "	0.211		530	12.3
	D-W	4.03 "	0.082		860	7.6
	X-F	-4.74 "	0.137		1300	5.0
	UV-F	-4.59 "	0.160		820	7.9
	S-F	-4.39 "	0.157		810	8.0

* The value from Choshi is selected as the standard.

** Factors of formula of quadratic regression analysis.

5. ま と め

押し成形法によるポリアセタールのコポリマーについて、5か年の屋外暴露と2,000時間の促進劣化試験を行い、力学的特性の変化を調べた。その結果次のことがわかつた。

- (1) 引張、曲げ特性のいずれにも緯度順の地域差が認められ、緯度が低いほど劣化が大きかつた。
- (2) 劣化を律速しているのは紫外線量であり、しかも劣化に二つの過程が認められた。すなわち、紫外線照射量が0~20 kcal/cm²の範囲に現わ

れる初期過程とそれ以後に現れる二次過程である。

初期過程は主として酸素の侵入しやすい非晶部分が侵されかつ安定剤が消費される過程で、二次曲線に沿って急激に特性が低下する。一方、二次過程は酸素の入りにくい結晶部分が主として侵される過程で、特性低下は指数曲線に乗ってゆるやかに変化する。

- (3) 銦子と横浜の特性変化を比較して環境を調べたが、都会、工業的環境が劣化を促進している徴候は認められなかつた。

- (4) 押し出し成形と射出成形の両成形法による試料について1年間の屋外暴露試験をしたが、成形法(原料もすこし異なる)にもとづく劣化傾向の差は認められなかった。
- (5) 射出成形品について熱処理の有無による劣化傾向の比較を試みたが、有意な差は認められなかった。
- (6) ウェザーメータまたはフェードメータで劣化させて、試験体の引張特性がある照射水準で急減し、その後ふたたび高い値を示すという現象が現われたが、その原因とメカニズムをつきとめることができなかった。また、促進試験による曲げ特性の変化がわずかであったため、曲げ特性についても照射時間に関する劣化傾向を求めるにいたらなかった。
- (7) 一方、表面劣化層厚さの変化について回帰分析し、その回帰式を用いて屋外暴露と促進試験との相関を得ることができた。

参 考 文 献

- 1) 日野春記, ファインポリマー & エンジニアリング・プラスチック p.278 (1978) 化学工業日報社
- 2) P.G.Kelleher, L.B.Jassie; J.Appl. Polymer Sci., **9**, 2501 (1965)
- 3) N.Grassie, R.S.Roche; Macromol. Chemie, **112**, 16 (1968)
- 4) N.Grassie, R.S.Roche; Macromol. Chemie; **112**, 34 (1968)
- 5) 栗原福次; 高分子化学, **22**, 539 (1965)
- 6) 鈴木 肇, 小野 浩; 工業化学雑誌, **71**, 1931 (1968)
- 7) O.R.Hughes, L.C.Coard; J.Polymer Sci. A-1, **7**, 1861 (1969)
- 8) 西村興男, 大沢善次郎; Polymer Preprints, Japan, **28**, (1) 154 (1979)
- 9) 西村興男, 大沢善次郎; Polymer Preprints, Japan, **28**, (6) 982 (1979)
- 10) N.S.Allen, J.F.McKeller; Polymer degradation Stab., **1**, (1) 47 (1979)
- 11) H.Schmidt, E.Wolters; Inform. Chim., (112) 215 (1972)
- 12) 高橋武光, 鈴木健一, 新井一夫; 高分子化学, **21**, (232) 498 (1964)
- 13) 山口章三郎, 天野晋武; プラスチックス, **23** (5) 31 (1972)
- 14) 鈴木健一; 工業材料, **16**, (3) 10 (1968)
- 15) 峰松陽一, 村山三樹男, 久留宮弘幸; プラスチックス, **23**, (5) 13 (1975)
- 16) R.Vesely, M.Karenda; Kunststoffe, **59**, (2) 107 (1969)
- 17) H.Schmidt, E.Wolters, Kunststoffe, **61**, (4) 261 (1971)
- 18) S.Suzuki, T.Tsurue; Int Conf. Mech. Behav. Mater. vol. 2nd, 706 (1976)
- 19) 窪田 大, 鈴木 智, 西村興男, 吉川喜治, 代田忠; 第15回高分子研究成果発表会資料 p.147 (1979) 日本産業技術振興協会

Mechanical Properties of Weathered Polyacetal (POM)

Okio NISHIMURA, Satoru SUZUKI, Hiroshi KUBOTA
Kiyoji YOSHIKAWA* and Tadashi SHIROTA*

SYNOPSIS

Polyacetal (POM) made by the molded using extrusion and injection molding method were exposed to the natural weathering conditions at four exposure sites, and accelerating tests which used seven types of weather-tester have been carried out simultaneously. And the influences on the mechanical properties and surface characteristics were examined.

As for the outdoor exposure tests and accelerating tests, following results were obtained.

- (1) All characters of tensile and flexural tests changed by the outdoor exposure. Changing rate of nearly all properties were in order of the latitude, however, the acceleration by urban and industrial atmosphere was not recognized.
- (2) The degradation rate of POM was determined mainly by U.V. dosage. Moreover, the degradation process was separated into two stages:
 - i) The primary process which was appeared in the range of U.V. dosage of about 0~20 kcal/cm². In this process, the amorphous region of the sample was invaded by oxygene, moreover, the stabilizers of polymer were consumed, and the characteristics were decreased rapidly along a quadratic curve.
 - ii) The secondary process which was appeared in the range of U.V. dosage greater than 20 kcal/cm². In this process, crystalline region of sample was invaded by oxygene and characteristics were decreased slowly along an exponential curve.
- (3) The difference by the molding method was examined, however, no difference was recognized.
- (4) In the injection samples, the influence of thermal treatment in regared to the degradation tendencies was checked, however, no difference was recognized.
- (5) In accelerating test, the tensile properties showed rapid decrease in an exposure level, then showed high values again. But the cause and the mechanism with respect to this phenomena were not revealed.

The changing of the flexural properties in accelerating tests were very slight, therefore, the degradation tendencies depending on the exposure period were not obtained also.

- (6) On the other hand, the thickness of the surface degradation layer in weathered samples, which observed using an optical microscope, were examined by the regression analysis. Using these results, the correlation between the outdoor exposure tests and the accelerating tests were obtained quantitatively.

* Research Institute for Polymers and Textiles.

ポリエチレンの耐候性

西村興男・窪田 大・鈴木 智
伊与田 惇*・吉川喜治***・代田 忠***

1. はじめに

ポリエチレン(以下PEと略記する)の光劣化の機構に関する文献は多く、この3年間に限っても20報に近い報告^{1~19)}がある。たとえば、Frayerら⁴⁾は高密度ポリエチレン(以下HDPEと略記する)の劣化における分子メカニズムを実験的に解明し、特に環境応力亀裂について検討し、動的粘弾性、赤外吸収スペクトルおよび引張試験によって、結晶領域の間を結ぶ分子が関与する内部応力の緩和機構説を再確認したと報じている。Zamorskyら⁸⁾は分岐PEシートを1年間大気中に暴露し、酸化、主鎖の切断、架橋などの化学構造変化と、引張強度、破断伸びなどの力学的特性変化を関連づけて報告している。海老沢ら¹⁹⁾はフーリエ変換赤外分光光度計を用いて劣化PE中に生成する各種極性基を定量的に求め、機械的性質の変化との関連から劣化機構を検討し、紫外線吸収剤を含む場合は主に架橋構造の生成により劣化が進行し、紫外線吸収剤を含まない場合は主に分子鎖の切断により劣化が進行すると推論している。

PEに対する安定剤の効果に関しても多くの報告^{20~32)}があるが、たとえばその中でTozzi²⁸⁾は安定化の機構として360nm以下の光エネルギーを吸収して熱に変化させるものと、重合体の励起状態をエネルギートランスファによって安定化するものがあるとし、8種の光安定剤を濃度を変えてキセノンフェードメータで劣化させ、引張破断伸びの低下を測定することによって評価して、0.3~0.5%の安定剤によって2~4倍の寿命改善ができたとしている。Usilton³²⁾はHDPEに顔料(TiO₂)、紫外線吸収剤、アミン系安定剤を加えたものをフロリダで屋外暴露し、未添加のものが5か

月で伸びが零になったのに対し、この配合系は25か月でも90%以上の保持率を示したと報じている。

紫外線吸収剤の効果に関する報告^{33~36)}のなかで辻ら³³⁾は紫外線照射によって生ずるラジカルにおよぼす紫外線吸収剤の効果をESRを用いて研究し、紫外線吸収剤分子のしゃへい効果と励起発色団から吸収剤分子へのエネルギー移動によって、ラジカルの収率および形成速度が減少すると述べている。Chakrabortyら³⁵⁾は低密度PE(以下LDPEと略記)の光酸化過程における紫外線吸収剤、ペルオキシド分解酸化防止剤および鎖破壊酸化防止剤の協同作用を調べ光酸化の場合と熱酸化の場合では効果が異なると報告している。

添加剤がPEの耐候性に与える影響に関する報告^{37~53)}も多いが、その中ではカーボンブラックに関するもの^{37~40,42,46,47)}が最も多い。いずれも耐候性改善に著効があると述べているが、この中でArnaudら⁴⁶⁾は分岐PEに1%のカーボンブラックを配合したものは70°C以上の温度で光熱分解を起こすと述べている。いずれにしろ、カーボンブラックは紫外線をしゃへいするとともにペルオキシド分解剤としての両作用をもつ⁴⁷⁾のが特徴である。フタロシアニンプールなど顔料を入れることによって劣化を抑制できるとしたAnkudinovaら⁴¹⁾の報告。顔料の種類によっては促進作用があるので選択に注意すべきとするBaumら⁴³⁾の報告のほか、金属酸化物、金属塩などの充てん剤はZnOを除いてPEの場合は分解を促進するとするBelokonevaら⁴⁵⁾、Demchenkoら⁵⁰⁾の報告、TiO₂、ZnO単独または併用しても効果がないがZn有機誘導体と三者混合することによって最大の効果があったとするManasso⁵³⁾の報告などがある。

PEの劣化挙動と各要因を総説したものもいくつかある^{54~60)}。Quackenbosら⁵⁵⁾は、未処理PEは

* 大阪工業技術試験所

*** 繊維高分子材料研究所

屋外で長期的な用途には使えないが、紫外線吸収剤や顔料の適度な使用によってHDPEに5年以上の寿命をもたせるのは容易で、LDPEではそれ以上の寿命を保持できるとし、寿命のクライテリオンとして、伸びが3分の1になるまでの期間を提唱。温和な気候の地方で3年の寿命を保証するのであれば0.5%の紫外線吸収剤と1~2%の適当な顔料を含む1.52mm(0.06インチ)厚さの材質が適当で、厚さを2倍にすれば4年は保証できると具体的な指針を述べている。また、寿命は厚さの依存性があること、アリゾナ、フロリダは一般地域の2倍の促進性をもつことから、これら地域で厚さを変えた暴露をすることによって10倍の促進性のある試験ができるとしている。Patelら⁵⁹⁾はHDPE、LDPEなどに酸化亜鉛、亜鉛誘導体、紫外線吸収剤を入れて屋外暴露後の引張衝撃特性が2分の1に達するまでの期間を比較して“改善係数”を求めている。それによると、無添加のものはヒューストンの0.5か月であったものが、0.3%のZ-ヒドロキシ-4-n-ベンゾフェノンの添加によって4倍、酸化亜鉛+亜鉛ジメチルジチオカーバネートを加えたものは16倍(以上HDPE)、一方、LDPEについて上と同じ無添加、ベンゾフェノン系、酸化亜鉛系のもをアフリカで屋外暴露し、無添加の7か月に対し、添加系はいずれも15か月後の特性低下は僅かであったと報じている。Winslowら⁶⁰⁾はPEの劣化は紫外線量と温度に依存することを述べたあと文献値として、温度依存性は10°Cから50°Cに上昇することによって4倍、光+50°Cと光なしの50°Cでは10⁴倍、厚さ依存性について、分岐PEで2mil*から5milになることによって2倍、オゾン依存性は低く10%程度、湿度依存性は湿度範囲0~100%で零などの値を紹介している。

屋外暴露による力学的挙動に関する報告として数報^{61~65)}あるが、Kaufman⁶¹⁾は長期耐候性を推定する方法としてBent strip法を提唱し、最大応力部にクラックができて破断する期間で評価し、配合、顔料、紫外線吸収剤その他添加物の効果を短期間で評価できるとしている。

促進試験に関しては、蛍光サンランプとブラックライトランプを併用することにより、促進性、屋外暴露との類似性の面で満足する結果を得たと

するCiprianiら⁶⁶⁾の報告、キセノンアークによる劣化特性を調べたLukovenkoら⁶⁷⁾の報告がある。

屋外暴露と促進試験との相関については、すでに述べたQuackenbosら⁵⁵⁾の報告では伸びの半減点で比較して、

ウェザオメータ(アトラス社、X1A型)の
500時間=夏を含むニュージャージーの6か月

と述べている。このほか数報^{68~76)}がある。その一部をあげると、Simon⁶⁹⁾は伸びの半減点で比較して、

2灯式紫外線カーボンウェザーメータの9日=シンガポールの9日=ザウエルランド(独)の30日

Martinovich⁷⁰⁾は引張強さが3分の2に達する点で比較してTable 1のような結果を示している

Table 1. Equivalent exposure period.⁷²⁾

Weather-Ometer (hour)	Outdoor exposure (month)		
	Arizona	Oklahoma	Ohio
1000-2000	12-24	24-42	42
3000-4000	24-36	42	42
5000	42	42	42

ほか、地域差に関して南面の45度暴露で次の結果を得ている。

フェニックス・アリゾナの1年

=バートルズヴィル・オクラホマの2年

=アーコン・オハイオの3.5年

一般に応力は耐候性を低下させるが、Newlandら⁷⁷⁾は曲げ荷重下の耐候性を屋外暴露とウェザーメータ試験で比較し、屋外寿命、添加剤などの効果判定法として有効であると述べている。このほか、LDPEに屋外で引張応力を加えてクリープ特性の変化を比較したもの⁷⁸⁾、予負荷の影響を調べ、ネッキング以前の子負荷では劣化を促進するがそれ以上では劣化を遅らせるとしたもの⁷⁹⁾、引張応力を加えて紫外線を照射しCO基の変化を赤外吸収スペクトルで追跡したもの⁸⁰⁾、動的負荷を与えてケトン基、アルデヒド基量の変化を比較したもの⁸¹⁾などがある。

温度の影響に関しては、光化学反応(第一次過程)で影響は少ないが自動酸化など第二次過程では温度の依存性が高く、10°Cの上昇によって反応速度は2倍になるといわれる⁵⁶⁾すでに述べたWinslowら⁶⁰⁾の報告のほか、気象条件の影響の面

* 1 mil=1/1000inch (0.0254mm)

から論じたもの⁸²⁻⁸⁷⁾などがある。

分岐の有無と耐候性の関連を論じたもの⁸⁸⁾、劣化による分子量の変化と機械的特性の相関を論じたもの⁸⁹⁻⁹²⁾、結晶化度と劣化の関係をカルボニル基の形成と関連づけて論じたもの⁹³⁾もある。

劣化によるクレーズの発生状態に関する報告はいくつかある⁹⁴⁻⁹⁹⁾が力学的特性と関連づけて述べたものはない。

劣化の波長依存性については総説で述べたもの⁵⁷⁾のほか数報¹⁰⁰⁻¹⁰⁴⁾があるが、いずれも350nm以下の光で劣化するとしている。ただしPinker-ton¹⁰⁴⁾は照射することによって370nm以下の光を強く吸収するようになると述べている。

実製品の耐候性に関してはケーブルに関するもの¹⁰⁵⁻¹⁰⁸⁾、回転成形法で作った容器に関するCarrowの報告¹⁰⁹⁾があるだけである。Carrowは架橋PEを用いた燃料、薬液タンク(容量1~6,000ガロン)が長期にわたり実用されていること、アリゾナでの5年暴露後も耐衝撃性を失っていないことなどを述べている。

しかし、PEの力学的特性に関して、天然暴露試験における地域差および促進劣化試験における機差を含めて総括的に比較検討したものはない。

本研究は比重約0.96のHDPEについて4か年にわたる屋外暴露試験を4か所で行い、力学的特性に与える地域差、環境差の影響を検討した。また、並行して4種のウェザーメータ、3種のフェードメータにより最高2,000時間の促進試験を行い、機

種別の劣化特性を比較検討した。

2. 屋外暴露試験

2.1 屋外暴露による力学的特性の経年変化傾向と地域差

未暴露試験体の引張、曲げ試験時の応力-ひずみ曲線をFig. 1に示す。引張においては約6.7%伸びた点でネッキングを生じたあと約800%伸びた点で破断する。破断伸びの変動系数はPVC、ABSなどの延性材料にくらべて8%程度少ない。

曲げ試験では厚さの3倍以上たわんだ点で最大値を示す。

屋外暴露によって引張、曲げの応力-ひずみ曲線が変化の様子を、銚子で暴露した場合を例にとってFig. 2に示す。僅か1年の暴露によってPEの特質である延性を完全に失い、未暴露試験体の降伏点応力の半分以下の点で脆性的に破断するようになる。曲げにおいても同じような傾向が

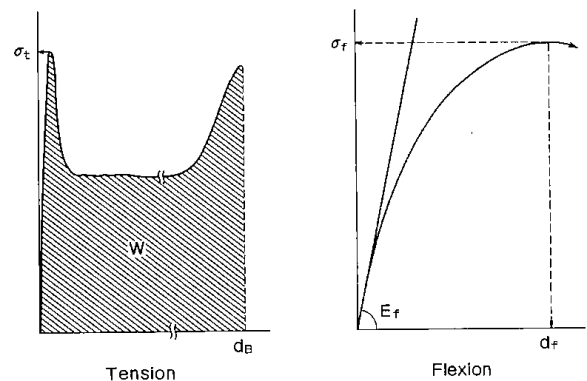


Fig. 1. Stress-strain diagram of PE.

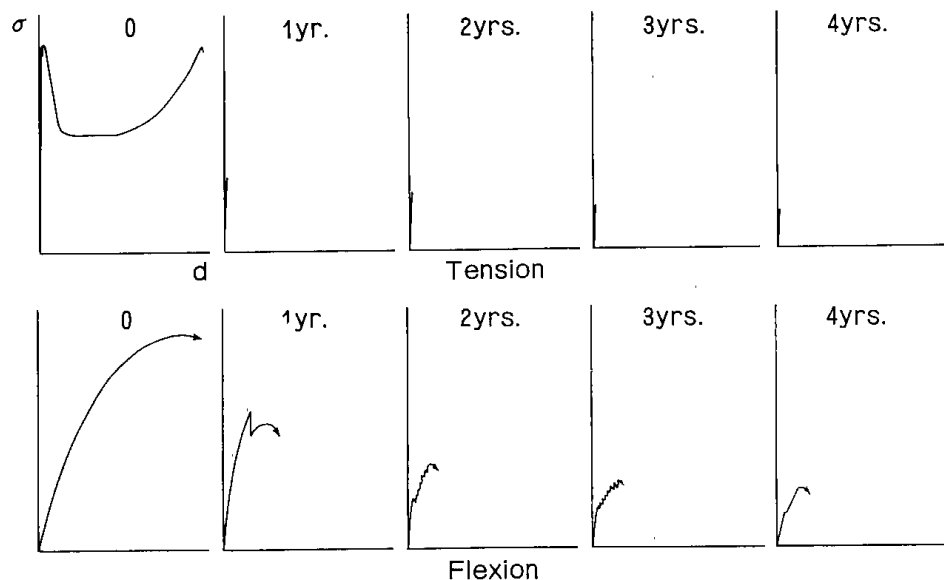


Fig. 2. Changes of the stress-strain diagram of PE by weathering. (Choshi)

あらわれ、負荷の過程でPSやABSの曲げ試験でみられたのと同じように、最外層に亀裂を生ずる。

引張特性の経年変化傾向を比較して Fig. 3 に示す。おおむね緯度順の地域差が認められるが、暴露期間が長くなるにしたがってその差はちぢまる傾向にある。暴露の第一水準で引張破断伸びと

引張破断エネルギーが急減したので、札幌と銚子において短期の屋外暴露試験を実施した。その結果、両地域とも暴露1か月後には変化がなかったが、3か月後には伸びがほとんど零になり脆性的に破断した。千野の結果⁵⁸⁾などから考えて1~2か月の誘導期を経たあと急減するものとする。

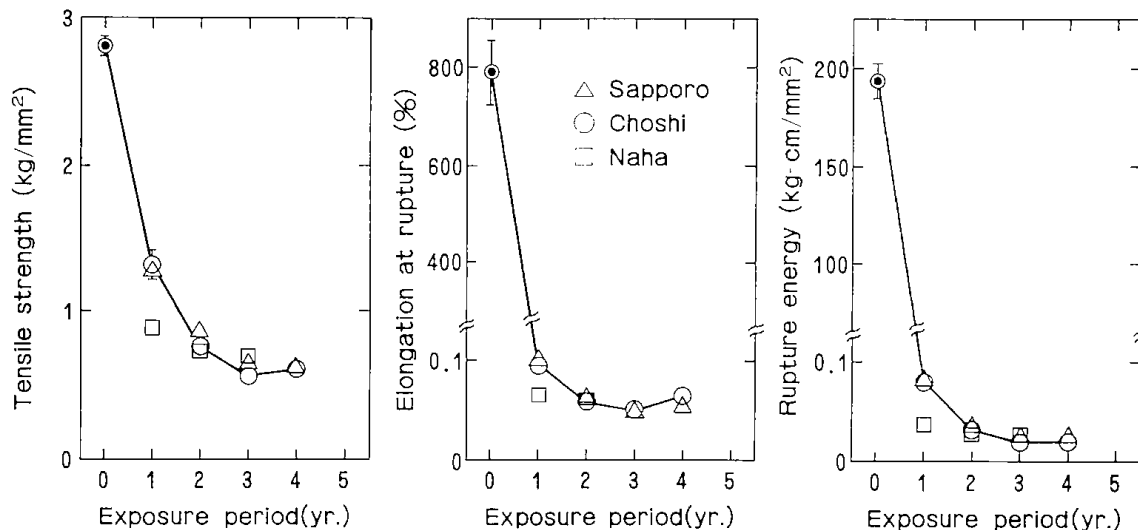


Fig. 3. Effect of exposure sites on tensile properties of PE.

曲げ特性の経年変化傾向を比較して Fig. 4 に示す。曲げ強さの低下は引張強さの低下に比べてゆるやかである。PVCにおいても同じような傾向がみられたことから、本来延性的挙動をする材料に特有な傾向と考える。曲げ弾性率は他の特性と異なって大幅な増加を示し、その増加率は最大

30%近くに達する。これは酸化による架橋反応によるものであるが、札幌では2年、那覇では1年、銚子ではその中間で最大値に達したあと低下傾向に転ずるが、これは主鎖の切断が架橋に優先することのほか、表面に内部応力に起因するクラックが生成し、有効厚さを減ずるからでもある。

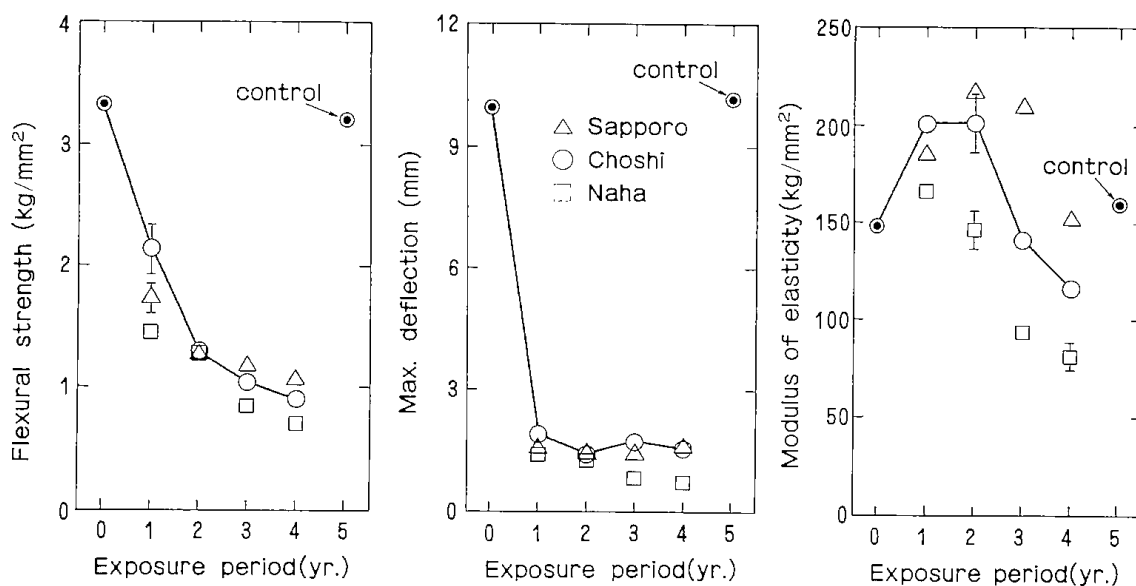


Fig. 4. Effect of exposure sites on flexural properties of PE.

緯度がほぼ同じで、大気環境の異なる銚子と横浜の引張特性を比較して Fig. 5 に示す。紫外線量が少ないが空気汚染度の高い横浜での低下が大きい。PE の劣化は紫外線量と温度に大きく依存する⁵⁶⁾ことから考えて(平均気温はあまり変わらない

い) その分を補正すると差はもっとひろがるはずである。一般に PE は耐薬品性、耐溶剤性のよい樹脂として知られていることから考えて、大気中のオゾンが劣化を促進⁶⁰⁾しているものとする。曲げ特性においても同じような傾向が認められた。

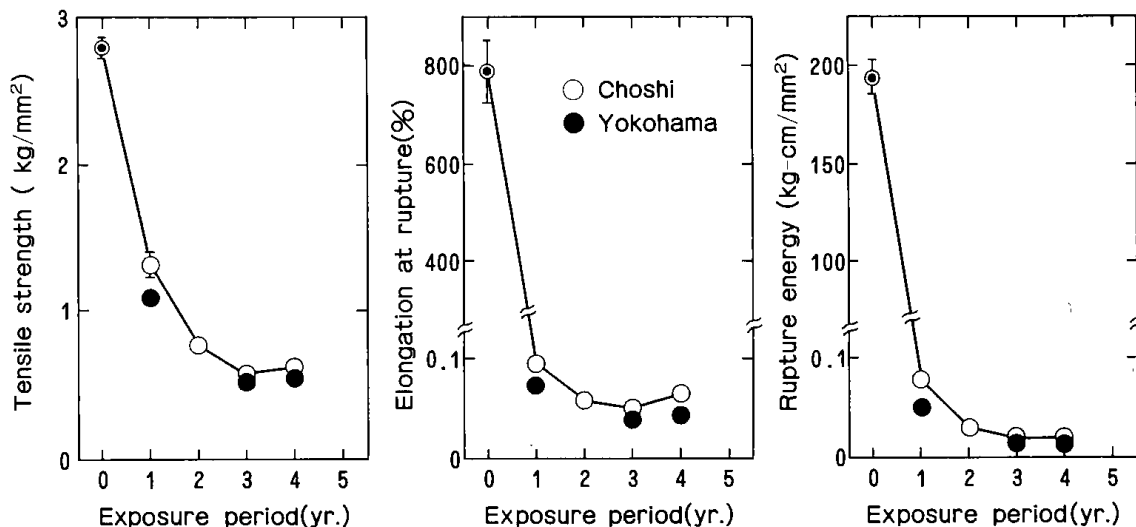


Fig. 5. Effect of environmental conditions on tensile properties of PE.

分子量と分子量分布の経年変化傾向を比較して Fig. 6 に示す。Mw/Mn が低下しており、重量平均分子量(Mw)の方が数平均分子量(Mn)より低下が大きいことを示す。これは表面劣化層が架橋して、分子量測定時に不溶分として残ってしまうからで、GPC による測定値は可溶分のみを示すからである。不溶分は暴露初年度に15~25%、2年後に25~40%、3年後には20~55%にも達した⁹²⁾。したがって PE の場合、暴露による分子量の変化と他の特性値の変化との相関を論ずることはできない。

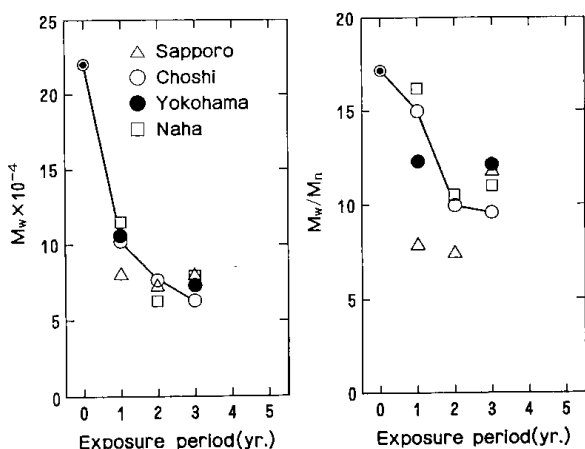


Fig. 6. Changes of Mw, Mw/Mn by exposure of PE.

2.2 特性値間の相関

暴露による引張強さ、曲げ強さの変化の相関関係を Fig. 7 に示す。引張強さの低下の方が曲げ強さの低下より大きいことはすでに述べたが、この図に示したように二次の関係になる。回帰式は次式で表わされる。

$$\sigma_f = -0.213\sigma_t^2 + 1.79\sigma_t \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 σ_f は曲げ強さ (kg/mm²)、 σ_t は引張強さ (kg/mm²) である。このような関係になるのは曲げ最大応力をとったためで、曲げ試験における

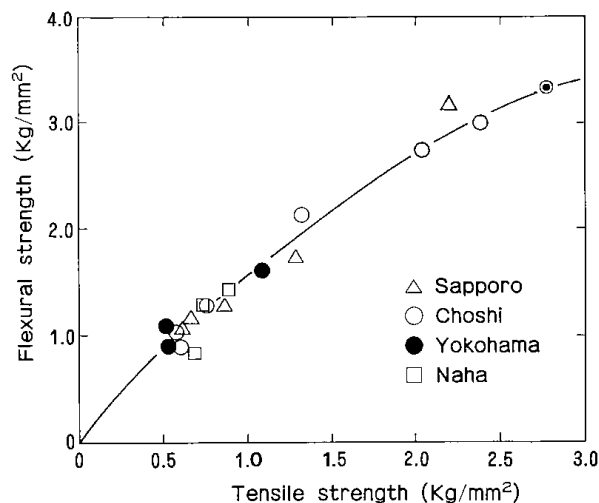


Fig. 7. Correlation of tensile strength to flexural strength. (PE)

クラック生成応力をとると Fig. 8 のようになり、引張強さの低下率と曲げ強さの低下率がほぼ等しくなる。ただし、クラック生成応力といっても応力-ひずみ曲線は必ずしも同じでない。

クラック生成のパターンは大まかにいって三つに分けられる。第1のパターンは応力約 1 kg/mm² でクラックが生成するもので、クラック生成直後の応力低下が大きく、そのクラックが内部にゆるやかに伝わり破断する。この領域では架橋のためオリジナルよりかなり高い弾性率を示す。

第2のパターンは応力0.5~1 kg/mm² の範囲で生成し暴露中に生じたクラックを押し抜けるような形で微小なクラックが生成し、その後最大値を示したあと破断する。この段階での曲げ弾性率は初期値の水準までもどっている。

第3のパターンは応力0.5 kg/mm² 以下で生成し、テンションサイドに多数のクラックを生成しながらたわみ、最後は破断する。この領域では試料表面に発達した大きなクラックのため、有効厚さは減少しており、見かけの弾性率は初期値の3分の2~2分の1にまで低下する。架橋、分子量低下、クラックなどによる劣化層の特性変化、熱その他による内層の酸化現象にもとづく特性変化、これらのバランスの相異が、前述したような破壊パターンの変化を招くものと考えられる。

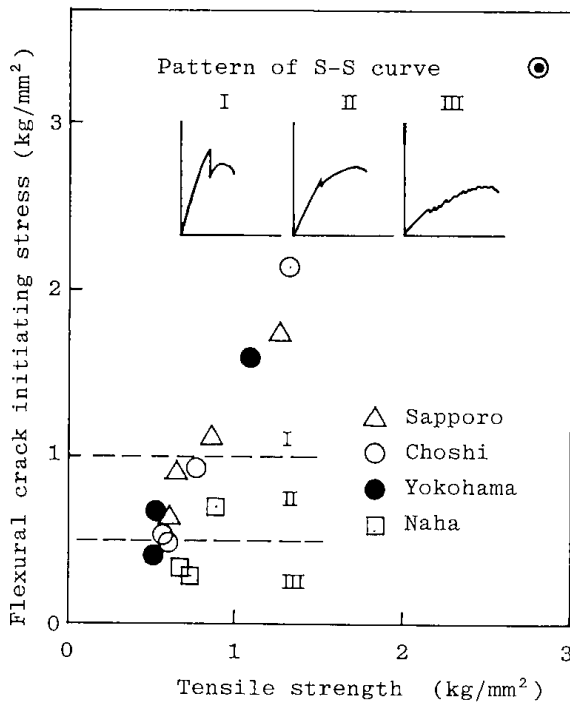


Fig. 8. Correlation of tensile strength flexural crack initiating stress.

引張強さと引張破断伸びの関係の変化を Fig. 9 に示す。延性破壊する領域 (I) と脆性破壊をする領域 (II) ではまったく異なった相関を示す。延性破壊領域では架橋による強度上昇と分子鎖切断によるゆるやかな強度低下が生ずるが、この間伸びは急激に低下する。一方、脆性的に破断する領域に入ると伸びと強度の相関は一次の関係を示すようになる。この領域における両特性の相関は次の回帰式で示される。

$$d_t = 0.760 \sigma_t \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 d_t は引張破断伸び (%), σ_t は引張強さ (kg/mm²) である。

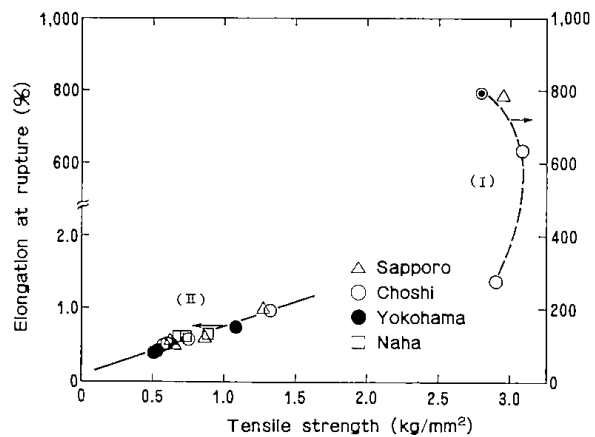


Fig. 9. Correlation of tensile strength to elongation at rupture. (PE)

引張破断伸びと引張破断エネルギーの相関を Fig. 10 に示す。この場合も、延性破壊領域と脆性破壊領域では異なった相関を示す。それぞれの領域について次の回帰式を得た。

$$W = 0.253 d_t - 144 \dots\dots\dots(3)$$

$$W = 0.0783 d_t + 0.00460 d_t \dots\dots\dots(4)$$

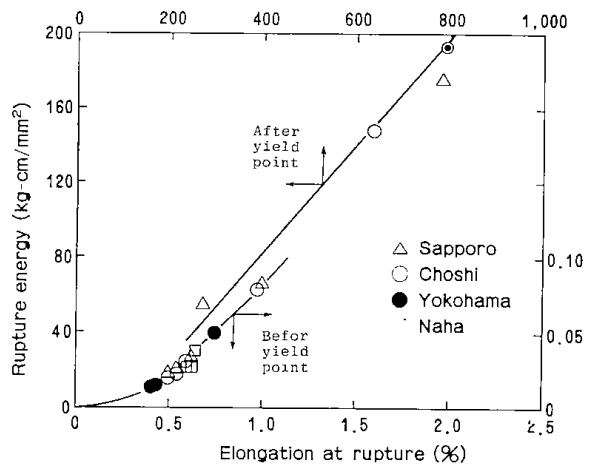


Fig. 10. Correlation of elongation at rupture to rupture energy. (PE)

ここで、Wは引張破断エネルギー (kg-cm/mm²) である。なお、二つの式の適用範囲として、オリジナル試験体の降伏点近傍の伸びが6.7%であるから、(3)式は伸び8%以上、(4)式は伸び6%以下と考えたい。

以上、特性値間の相関について述べたが、千野⁵⁸⁾は平均分子量、メルトインデックス、C=O基、衝撃強度、引張特性の間に相関があり、劣化の目安として、これらのいずれかを測定すればよいとしているが、前述した理由によって分子量は除外すべきだと考える。

2.3 紫外線照射量と特性値の関係

PEの暴露による力学的特性の紫外線量依存性について簡単に述べる。

紫外線照射量に対する引張強さの関係を Fig. 11 に示す。極く僅かの誘導期を経たあと自動酸化現象により主として非晶部分の劣化により急激に特性が低下する第一段階と、劣化が酸素の侵入しにくい部分に移るため緩慢に劣化する第二段階にわけられる。

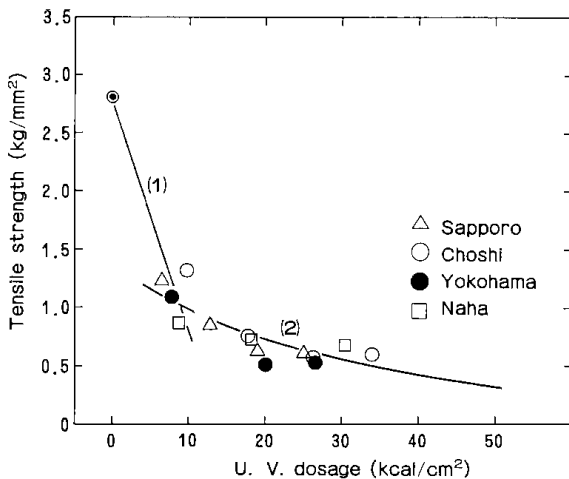


Fig.11. Correlation of U.V. dosage to tensile strength. (PE)

第一段階における引張強さに関する回帰式は、

$$\sigma_t = -0.197U + 2.76 \quad \dots\dots\dots(5)$$

(U=0~10 kcal/cm²)

で表わされる。ここで、Uは紫外線エネルギー (kcal/cm²) である。引張強さが初期値の3分の2まで低下する紫外線量はこの回帰式から4.7 kcal/cm² という値が求められた。

なお、第二段階の引張強さの変化に関しては次の回帰式が得られた。

$$\sigma_t = 1.29e^{-0.0285U} \quad \dots\dots\dots(6)$$

(U>10kcal/cm²)

引張破断伸びと紫外線量の関係を Fig. 12 に示す。暴露の第一水準で初期値の8,000分の1近くまで低下した。

短期の屋外暴露でも正確な変化傾向をとらえることができなかったが、おおまかにいって2kcal/cm²で伸びが半減し、3kcal/cm²で脆性的に破断するようになるものと推定する。脆化域に入ってから伸びの変化に関し次の回帰式が得られた。

$$d_t = 0.883e^{-0.0210U} \quad \dots\dots\dots(7)$$

なお、鈴木⁵⁶⁾の結果から気温差に基づくデータの系統のかたよりが Fig. 11 および Fig. 12 に出るものと予想したが、有意な差は認められなかった。横浜のデータが低目に推移していることから、本実験の場合は平均気温より大気汚染の影響が大きいたことが明らかになった。

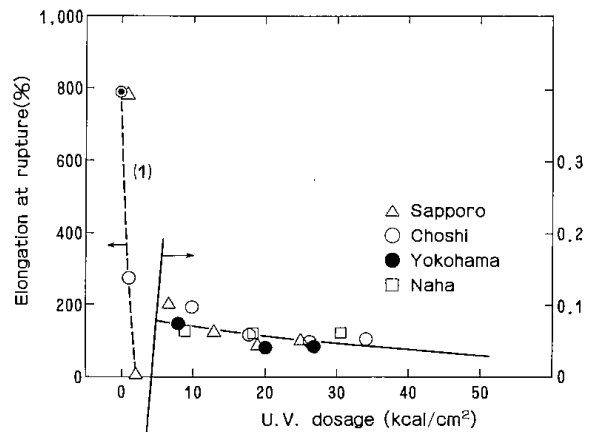


Fig.12. Correlation of U.V. dosage to elongation at rupture. (PE)

2.4 屋外暴露における劣化速度の比較

地域差にもとづく特性変化を定量的に比較するために、引張強さ、曲げ強さの保持率の経年変化のデータを指数回帰分析した結果を Table 2 に示す。ここで、rは相関係数、A、Bは回帰式の係数部、指数部を示す。また、特性値が2分の1または4分の1に低下するまでの暴露期間、および特性値が4分の1に低下するデータについて銚子を基準にした促進係数も併せ示した。引張強さ、曲げ強さとも2.5年~3.1年で初期値の4分の1まで低下することがわかった。

3. 促進劣化試験

3.1 各種の促進試験機による力学的特性の変化傾向の比較

X-W、UV-W および S-W の3種のウェザーメータによる引張特性の経時変化傾向を比較して

Table 2. Results of exponential regression analysis.

Character	Exposure site	Factor			Exposure period		Accelerating Factor
		r	A	B	$\sigma \rightarrow 1/2$	$\sigma \rightarrow 1/4$	
σ_t	Sapporo	-0.959	0.542	-0.249	0.32yr	3.1yr	0.91
	Choshi	-0.887	0.528	-0.264	0.20	2.8	1.00
	Yokohama	-0.934	0.469	-0.257	-	2.5	1.2
	Naha	-0.969	0.351	-0.128	-	2.7	1.1
σ_f	Sapporo	-0.989	0.706	-0.339	1.0	3.1	0.82
	Choshi	-0.956	0.895	-0.498	1.2	2.5	1.00
	Yokohama	-0.709	0.554	-0.320	-	2.5	1.0
	Naha	-0.836	0.231	-0.310	-	-	-

Fig. 13に示す。引張強さに関して機差が認められ、劣化の順位は光沢、劣化層の場合¹¹⁰⁾と一致した。引張破断伸びと引張破断エネルギーが暴露の第一水準で大きく低下し、初期の変化傾向を把握することができなかった。

そこで、屋外暴露の場合と同じようにS-WとS-Fの2機種について短期(80, 160, 240, 320

および400時間)の促進試験を実施した。しかし、S-Wの場合80時間と160時間の間で、S-Fの場合は80時間近傍で急減し、正確な半減時間を求めることができなかった。引張破断エネルギーに関してはS-Fにおいて80時間で4分の1に低下することが測定された。

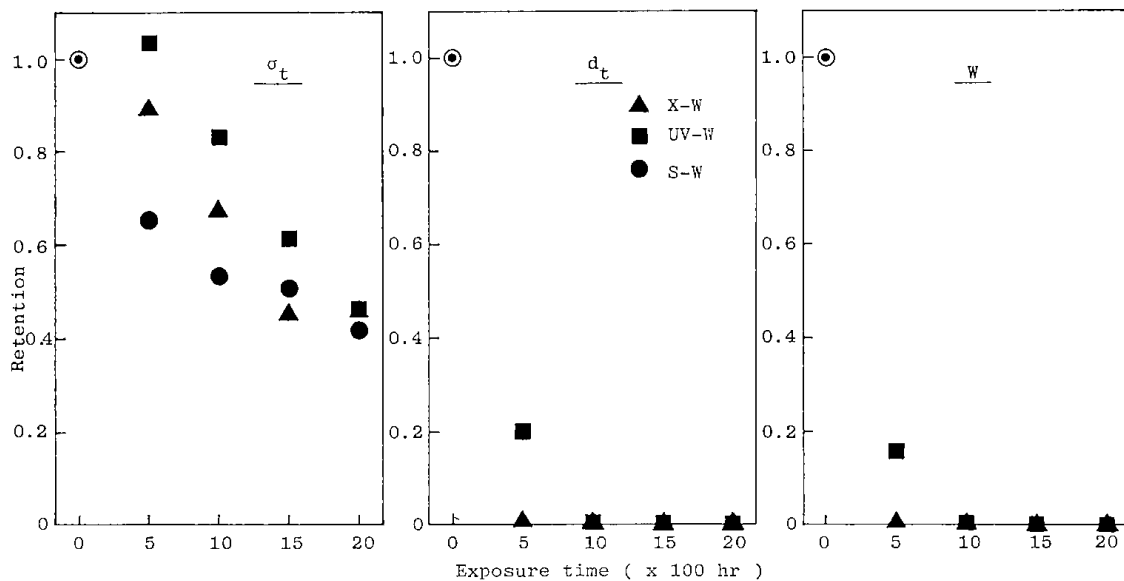


Fig.13. Differences of change in tensile properties by Weathermeter tests of PE.

同じく、ウェザーメータによる曲げ特性の変化をFig. 14に示す。試料ホルダの制約により照射の均一化ができなかったため、データのばらつきが大きいが、曲げ強さに関しては引張強さと同じような傾向が認められた。曲げ最大たわみに順位の逆転が見られるが、これは破壊パターンの相異にもとづく。まず、領域0では照射試験体は延性を示し、未暴露試験体と同じように最大値を示す。

劣化が進むとFig. 8の中に示したI型の応力-ひずみ曲線を描いて破断する。その後、II型の破壊に進み、最後にはIII型の応力-ひずみ曲線を描くようになるため再度曲げたわみは増加するのである。

曲げ弾性率は酸化による表面部の架橋によって照射量とともに増加し、最高40%近くの増加を示す。しかし、劣化が進むと表面に亀裂が入り、有

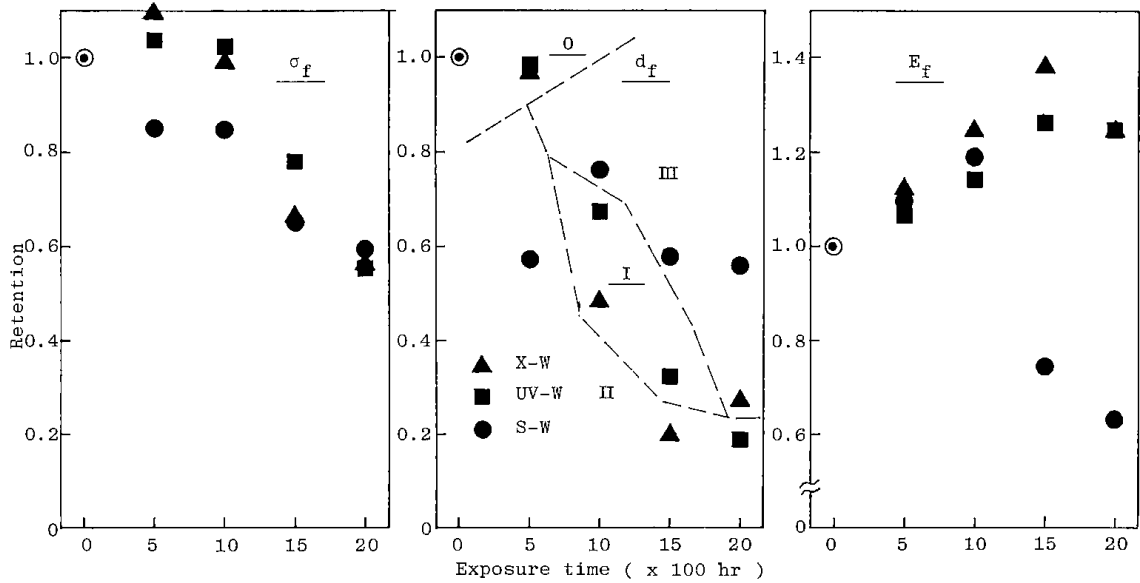


Fig.14. Differences of change in flexural properties by Weathermeter tests of PE.

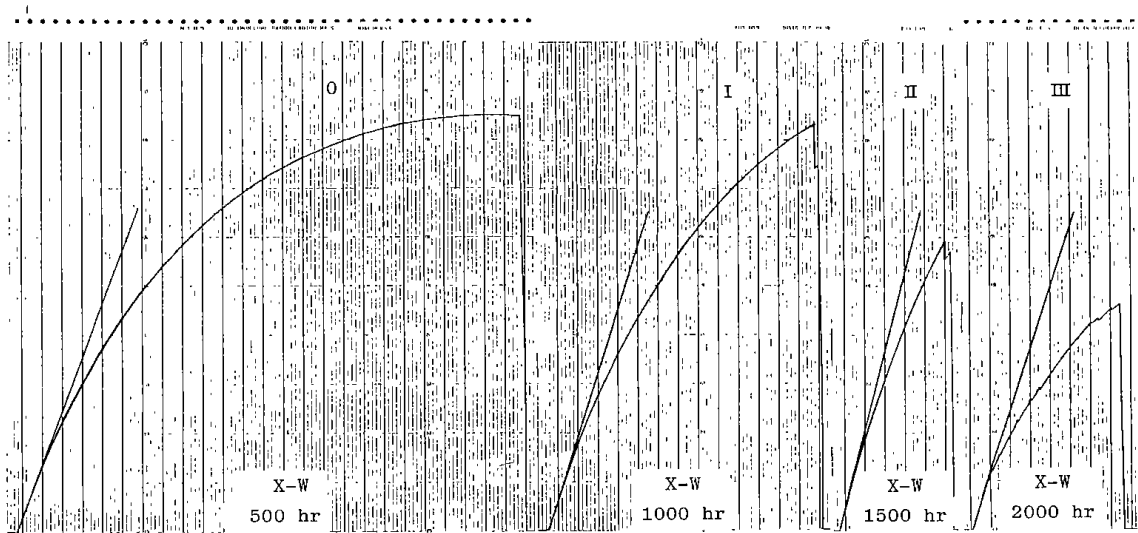


Fig.15. Changes of flexural stress-strain curve by Xenon Weathermeter test.

効厚さを減ずるため低下傾向に転ずる。

X-W を例にとり、曲げ試験時の応力-ひずみ曲線が変化の様子を Fig. 15 に示す。それぞれ典型的な破壊形式が各暴露水準に現われている。

フェードメータの場合の引張、曲げ特性の変化を Fig. 16 および Fig. 17 に示す。装置の寸法が異なることに起因する光量比がウェザーメータの場合とは異なるので X-F と S-F の変化に差が少なくなるが、それ以外はウェザーメータにおける変化傾向とあまり変わらない。

ウェザーメータとフェードメータの特性変化傾向を比較して Fig. 18 に示す。キセノンタイプについて引張強さを比較したものである。左側の図は

暴露時間に対する引張強さの変化、右側の図は光量に対する引張強さの変化をプロットしたものである。表面光沢、表面劣化層の場合¹¹⁰⁾とは逆に照射後期にはウェザーメータの方が低下が大きい。他の光源にも同じような傾向が見られるが、水の影響を受けないこと⁶⁰⁾、温度が低い(ウェザーメータではスプレー水によって定期的に冷却される)と劣化反応が遅くなること⁵⁶⁾から考えて、63°C に熱せられていた試料に14°Cの水がスプレーされることによる thermal shock が累積されて照射の後期に特性低下が大きくなるものと推定している。

なお、ウェザーメータ等で試験中の試料温度と

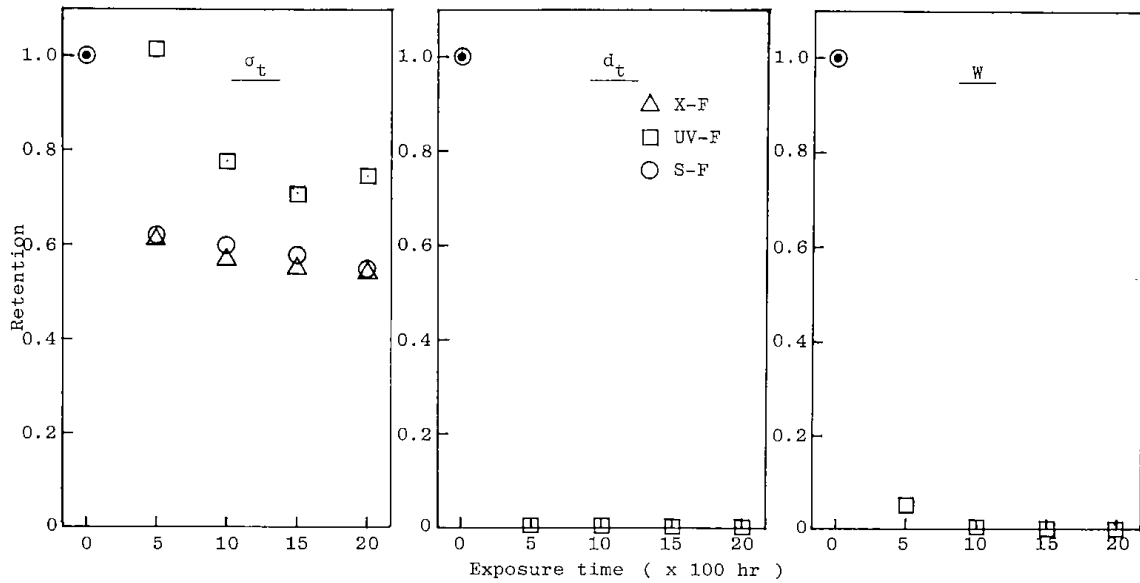


Fig.16. Differences of change in tensile properties by Fademeter tests of PE.

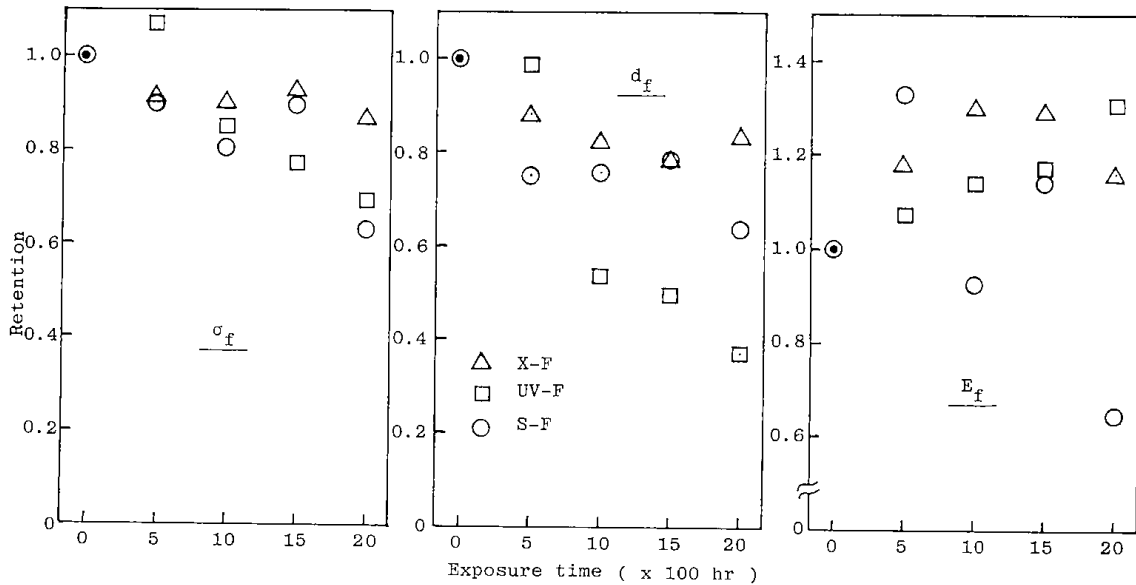


Fig.17. Differences of change in flexural properties by Fademeter tests of PE.

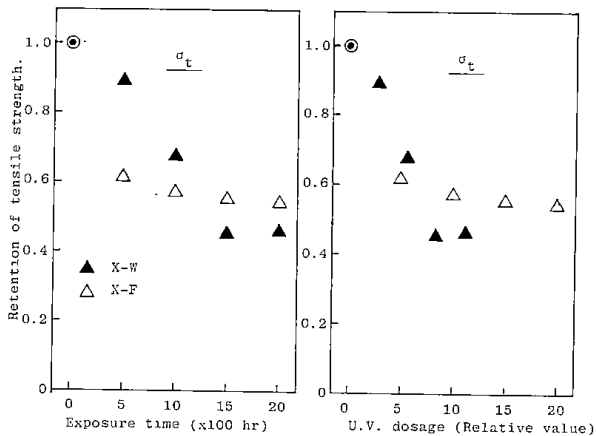


Fig.18. Comparison of Weathermeter and Fademeter in tensile strength (Xenon type).

同じ63°Cで2,000時間におよぶ熱劣化試験を行い引張、曲げ特性の変化を調べた¹¹¹⁾。引張破断伸びに低下傾向が認められたが、ばらつきが大きく、分散分析の結果有意差は出なかった。曲げ強さ、曲げ最大たわみに高度の有意差が認められたが、何れも特性値は増加側に変化した。

3.2 促進試験による劣化速度の比較

引張強さと曲げ強さについて、機種毎に指数回帰分析をした結果をFig. 19とFig. 20に示す。Patel⁵⁹⁾、Quackenbosら⁵⁵⁾の提唱する保持率2分の1および、Martinovichら⁷⁰⁾の提唱する保持率3分の2の点で機差を比較することができたが、フェードメータについては回帰式の精度の悪い部

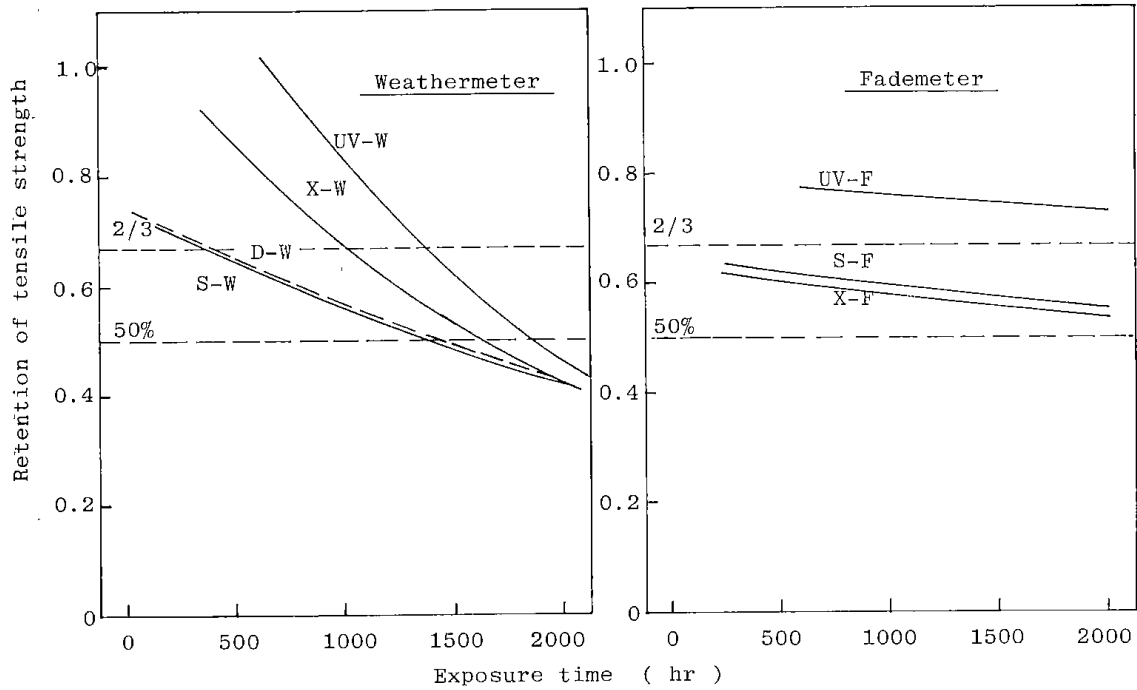


Fig.19. Comparison of degradation speed of tensile strength.

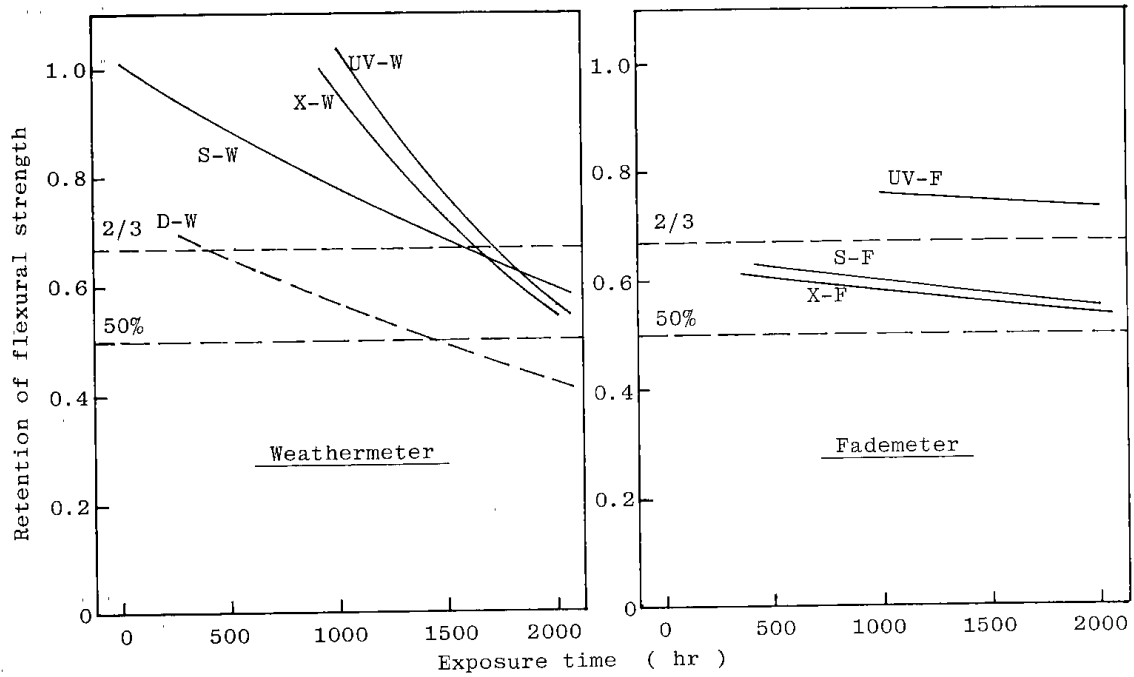


Fig.20. Comparison of degradation speed of flexural strength.

分にあたることや、一部大きく外挿する必要があるので満すべき結果は得られなかった。

また、指数回帰式、

$$y = Ae^{-Bt} \dots \dots \dots (8)$$

の係数A、Bおよび相関係数rと回帰式から求めた特性値が保持率3分の2または2分の1に達するまでの照射時間をTable 3に示す。(8)式のyは特性値、tは促進試験機の運転時間(hr)である。また、S-Wを基準とした促進係数を併せて示

す。なお、大きく外挿して求めた数値には括弧を付して表示した。

特性値が保持率の3分の2に達するまでの時間における機差は大きく、特にS-W、D-Wの促進性が高いが、保持率2分の1に達する点での機差は非常に小さい。引張強さと曲げ強さでは異なった促進係数を示しているが、データのばらつき等から考えて、引張強さの方の信頼性が高い。

Table 3. Results of exponential regression analysis.

Character	Tester	Factor			Exposure period		Accelerating factor
		r	A	B	$\sigma \rightarrow 2/3$	$\sigma \rightarrow 1/2$	
σ_t	X-W	-0.942	1.08	-0.000477	1000	1620	0.86
	UV-W	-1.00	1.49	-0.000588	1360	1860	0.75
	S-W	-0.977	0.738	-0.000281	360	1390	1.00
	D-W	-0.898	0.750	-0.000284	390	1430	0.97
	X-F	-0.950	0.633	-0.000083	-	(2800)	(0.50)
	UV-F	-0.459	0.791	-0.000042	-	-	-
	S-F	-0.996	0.648	-0.000080	-	(3250)	(0.43)
σ_f	X-W	-0.973	1.68	-0.000565	1630	2150	(1.2)
	UV-W	-0.998	1.92	-0.000616	1700	2180	(1.2)
	S-W	-0.943	1.01	-0.000266	1560	(2650)	(1.0)
	D-W	-0.979	1.04	-0.000159	400	(4600)	(0.58)
	X-F	-0.554	0.933	-0.000024	-	-	-
	UV-F	-0.976	1.18	-0.000278	-	(3100)	(0.86)
	S-F	-1.00	1.01	-0.000236	-	(3000)	(0.88)

4. 屋外暴露と促進試験の相関

当初計画した屋外暴露試験と促進試験の暴露の第一水準で引張破断伸びと引張破断エネルギーが大きく低下した。そこで、短期の実験を追加して実施したが、短時間の間に伸びが急減し、正確な伸びの変化挙動をとらえることができなかった。しかし、短期試験の結果から、引張破断伸びについての半減期間として、札幌と銚子の1~3か月と、S-W, S-Fの80~160時間という値が得られた。

引張強さ、曲げ強さに関しても、Fig. 21に示すように屋外暴露においては暴露の第一水準で強さが半分以下に低下するのに対し、最も劣化が速い促進試験機でも照射の最長期間の低下率が50%程度を示すなど、PEに関しては、結果的に暴露水準の設定が適当でなかったため、回帰式を用いて両者の相関を出すことはできなかった。ただ、たとえばこの図から、引張強さに関して、

銚子の1年 \approx S-Wの約1,700時間程度の相関は得ることができる。

また、曲げ強さについてはTable 2とTable 3とをつき合わせることもよまかな相関を得ることができるが、引張強さについてはTable 2の保持率2分の1の点の値は精度があまりよくないので比較することはさけるべきと考える。

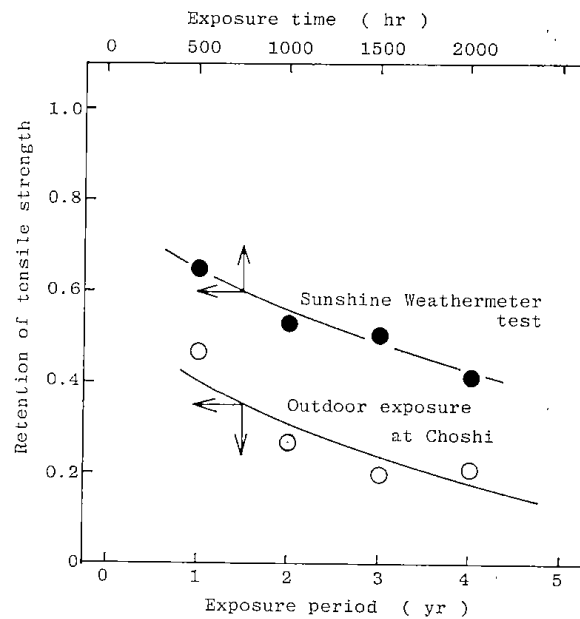


Fig.21. Comparison of outdoor exposure and accelerated weathering test.

そこで、表面劣化層の経時変化がおおむね暴露時間に比例する¹¹⁰⁾ところから、力学的特性に代って、表面劣化層について屋外暴露と促進試験のデータを一次回帰分析し、経過時間に対する直線の勾配をもって比較した結果をTable 4に示す。銚子における値を基準に、地域別、機種別促進係数を求めたのが右側の欄の値である。D-Wの促進係数が最も高いが、表面微細構造の変化に類似性がない

Table 4. Comparison of outdoor exposure and accelerated weathering test on thickness of degradation layer.

Character	Exposure	Changing rate	Accelerating factor
Thickness of degradation layer	Sapporo	0.0122	1.04
	Choshi	0.0117	1.00
	Yokohama	0.0134	1.15
	Naha	0.0216	1.85
	X-W	0.0518	4.4
	UV-W	0.0414	(3.5)
	S-W	0.0854	7.3
	D-W	0.162	(13.8)
	X-F	0.0443	3.8
	UV-F	0.0418	(3.6)
S-F	0.0948	8.1	

ことから除外すると S-F, S-W の促進性が最も高いという結果が得られた。この促進性の序列は力学的特性の序列とも一致するから、力学的特性に関してもこの程度の促進性が期待できるものと考ええる。UV-W, UV-F については、2,000時間経過後もクラックの生成が見られなかったことから促進係数はさして高くないが、類似性の面で問題があると考え促進係数に括弧を付して表示した。

5. ま と め

紫外線吸収剤を含まない高密度押出成形板について屋外暴露試験と促進劣化試験を行い、力学的特性を中心に変化傾向を比較した。その結果、次のことがわかった。

- (1) 当初5か年の暴露を予定したが、紫外線吸収剤を含まぬため劣化が激しく、4年で打ち切った。
- (2) 引張強さは暴露の第一水準で初期値の2分の1以下まで低下し、また、引張破断伸びも初期値の数千分の1まで低下し、PEの特質である粘り強さを完全に失った。
- (3) 暴露初期の引張特性の挙動を知るべく、札幌、銚子において短期(1, 3, 6および9か月)の暴露試験を行ったが、特性値は暴露1か月と3か月の間で急減し、正確な変化挙動を知ることができなかった。
- (4) 引張、曲げの両特性とも緯度順の地域差がみられた。
- (5) 銚子と横浜の引張、曲げ特性値を比較したが、紫外線量の少ない横浜の低下が顕著であった。
- (6) GPC法によって分子量、分子量分布の変化を

測定したが、不溶分が多く(15~55%)、劣化挙動を知る手がかりとしては不適當であることがわかった。

- (7) 暴露時間水準の設定が適切でなかったため、力学的挙動に関し屋外暴露と促進試験の厳密な相関関係を得ることができなかった。
- (8) しかし、表面劣化層の変化と対比させて検討した結果、大まかな促進係数を得ることができた。
- (9) 促進試験機としては S-W, S-F が促進性、屋外暴露との類似性の面ですぐれていることがわかった。

参 考 文 献

- 1) V.E.Skurat, I.G.Gorodetskii E.A.Grigoryn; A.Khim. Vys. Ehnerg., **10**, (4) 381 (1976)
- 2) G.Y.Boyrskii, L.N.Scharovoliskaya, V.A.Schrubovich, A.A.Degtyareva, A.A.Kachan; Khim. Vys. Ehnerg., **10**, (5) 432 (1976)
- 3) F.Sitek, J.E.Guillet, M.Heskins; J.Polym. Sci. Polym. Symp., (57) 343 (1976)
- 4) P.D.Frayer, P.P-L. Tong, W.W.Dreher; SPE Tech. Pap. Annu. Tech. Conf., **22**, 61(1976)
- 5) 大沢善次郎; 化学と工業, **29**, (9) 779 (1976)
- 6) 大沢善次郎; 化学と工業, **29**, (10) 866 (1976)
- 7) K.Tsuji, H.Nagata; Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., **19**, 507 (1976)
- 8) Z.Zamorsky, F.Erben, R.Vesely, A.Braven-cova, J.Adamcova; Int. Polymer Sci. Technol., **4**, (3) 29 (1977)
- 9) C.H.Chew, L.M.Gan, G.Scott; Eur. Polym. J., **13**, (5) 361 (1977)
- 10) Y.Ogiwara, Y.Kimura, Z.Osawa; J.Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **15**, (7) 1667 (1977)
- 11) F.H.Winslow; Pure Appl. Chem., **49**, (4) 495 (1977)
- 12) E.Mantovani, M.Mazzei, A.Robertiello, A.Zanobi; J.Appl. Polym. Sci., **21**, (3) 589 (1977)
- 13) K.Tsuji, H.Nagata; Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., **20**, 563 (1977)
- 14) N.S.Allen, J.F.Mackellar; Br. Polym. J., **9**, (4) 302 (1977)
- 15) J.I.Dorofeev, V.E.Skurat, N.A.Slovotova, F.F.Suxov, R.R.Shifrina; Khim. Vys. Ehnerg., **12**, (4) 354 (1978)
- 16) P.Laurenson, R.Arnaud, J.Lemaire, J.Quem-

- ner, G.Roche ; Eur. Polym. J., **14**, (2) 129 (1978)
- 17) V.V.Vasilenko, E.R.Klinshpont, V.K.Milinchuk ; Vysokomol. Soedin Ser. A., **20**, (2) 444 (1978)
- 18) A.Havet, J.Philippe, J.Verdu ; Eur. Polym. J., **14**, (9) 709 (1978)
- 19) 海老沢文博, 星野光利, 佐藤行彦 ; 高分子論文集, **35**, (7) 429 (1978)
- 20) J.A.Melchore ; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **1**, (4) 232 (1962)
- 21) C.A.Clark, C.B.Havens ; Plastics Technol., **5**, (12) (1959)
- 22) A.Tozzi ; Polym. age, **5**, (10) 272 (1974)
- 23) N.S.Allen, J.F.McKellar ; Chem Soc. Rev., **4**, (4) 533 (1975)
- 24) A.A.Degtyareva, A.A.Kachan, L.N.S-harovoli-skaya, V.A.Schrubovich ; Vysokomol. Soedin. Ser. A., **17**, (10) 2114 (1975)
- 25) N.S.Allen, J.F.Mckellar, G.M.Wood ; J.Polym. Sci. Chem. Ed., **13**, (10) 2319 (1975)
- 26) M.Fedtke ; Plaste Kautsch., **24**, (6) 392 (1977)
- 27) L.J.Taylor, J.W.Tobias ; J.Appl. Polym. Sci., **21**, (5) 1273 (1977)
- 28) A.Tozzi ; Plast. South Afr., **8**, (2) 53 (1978)
- 29) K.Tsuji ; Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., **21**, 499 (1978)
- 30) N.S.Allen, D.J.Bullen, J.F.Mckellar ; J.Mater. Sci., **13**, (12) (1978)
- 31) J.J.Usilton ; SPE Tech. Pap. Annu. Tech Conf., Vol. South Texas, 201 (1978)
- 32) J.J.Usilton ; Plast. Des. Process, **18**, (10) 27 (1978)
- 33) K.Tsuji, T.Seiki, T.Inoue ; Rep Prog. Polym. Phys. Jpn, **18**, 475 (1975)
- 34) J.Miltz, M.Narkis ; J.Appl. Polym. Sci., **20**, (6) 1627 (1976)
- 35) K.B.Chakraborty, G.Scott ; Eur. Polym. J., **13**, (12) 1007 (1977)
- 36) K.B.Chakraborty, G.Scott ; Chem. Ind. (London), (7) 237 (1978)
- 37) R.M.Schulken Jr., G.C.Newland, J.W.Tamblyn ; Mod. Plast., **35**, (12) 125 (1958)
- 38) C.W.Hamilton, A.P.Metzger, M.L.Leslie ; Rubber Age, **90**, (1) 102 (1961)
- 39) I.Drogin ; Gummi Asbest Kunststoffe, **19**, (11) 1386 (1966)
- 40) R.M.Schulken Jr., G.C.Newland, J.W.Tamblyn ; Mod. Plast., **44**, (10) 164 (1967)
- 41) R.K.Ankundinova, J.A.Erschov ; Prasticheskie Massy., (10) 56 (1969)
- 42) M.M.Revyako, A.N.Sokolov, V.I.Razvenkov ; Prasticheskie Massy., **15**, (8) 57 (1973)
- 43) B.Baum, R.A.White ; Proc. Symp. Polymers Ecol. Probl. N.Y.City 45 (1973)
- 44) S.F.Radke, B.Baum, S.A.Margosiak ; Inf. Chim., (135) 237 (1974)
- 45) G.I.Belokoneva, S.S.Demchenko, L.A.Rediko, A.A.Kachai, L.L.Chervychova ; Plast. Massy., (1) 57 (1975)
- 46) R.Arnaud, J.Lemaire, J.Quemner, G.Roche ; Eur. Polym. J., **12**, (8) 499 (1976)
- 47) E.Kovacs, Z.Wolkober ; J.Polym. Sci. Polym. Symp., (57) 171 (1976)
- 48) G.Kampf, W.Papenroth ; Dtsch. Farben, **30**, (6/7) 283 (1976)
- 49) N.S.Allen, D.J.Bullen, J.F.Mckellar ; J.Mater. Sci, **12**, (7) 1320 (1977)
- 50) S.S.Demchenko ; Plast. Massy., (1) 65 (1977)
- 51) B.Baum, S.A.Margosiak, S.F.Radtke ; **109**, (3) 31 (1977)
- 52) L.J.Taylor, J.W.Tobias ; J.Appl. Polym. Sci., **21**, (5) 1273 (1977)
- 53) J.A.Manasso, W.S.Castor Jr. ; Org. Coatings Plast Chem., **38**, 107 (1978)
- 54) 高橋武光, 鈴木健一 ; プラスチックス, **16**, (6) 16 (1965)
- 55) H.M.Quackenbos, H.Samuels ; Appl. Polymer Symp., (4) 155 (1967)
- 56) 鈴木健一 ; 工業材料, **16**, (3) 10 (1968)
- 57) 宮本金三 ; 工業材料, **16**, (3) 32 (1968)
- 58) 千野武司 ; プラスチックエージ, 51 (May 1969)
- 59) J.Patel, H.G.Troth ; Int. Symp. Weathering Plast. Rubber, E3.1 (1976)
- 60) F.H.Winslow, W.Matreyek, A.M.Trozzolo, SPE J., **28**, 19 (July 1972)
- 61) F.S.Kaufman Jr., Appl. Polymer Symp., (4) 131 (1967)
- 62) B.Dolezel ; Plaste Kautschuk, **12**, (1) 16 (1965)
- 63) D.H.Latham, J.A.H.Leashon ; Plastics and Polymers, **39**, (143) 351 (1971)
- 64) E.G.Tatevochen, I.S.Figatov, N.N.Pavlov, E.N.Matveev ; Plast. Massy., (3) 64 (1972)
- 65) J.P.Chidzov, T.N.Kornilova, V.V.Abramov ; Plast. Massy., (2) 56 (1974)
- 66) L.P.Cipriani, P.Giesecke, R.Kinmonth ; Plas-

- tics Technol., **11**, (5) 34 (1965)
- 67) B.A.Lukovenko, G.I.Kutyandin; Soviet Plastics, (4) 70 (1967)
- 68) E.Banai, S.Orban, L.Bezur; Int. Polym. Sci. Technol., **4**, (5) 38 (1977)
- 69) G.Simon; Kunststoffe, **55**, (6) 470 (1965)
- 70) R.J.Martinovich, G.R.Hill; Appl. Polymer Symp., (4) 141 (1967)
- 71) J.B.Howard, H.M.Gitroy; Polymer Eng. Sci., **9**, (4) 286 (1969)
- 72) L.R.Weiner; Sci. Advan. Mater. Process Eng. Proc, **16**, 85 (1971)
- 73) S.Goldfein; SPE Tech. Pap. Annu. Tech. Conf., **18**, (2) 779 (1972)
- 74) E.Pirlgras, R.Kemeny; Plastiques Mod. Elastomeres, **26**, (4) 235 (1974)
- 75) P.Caucik, J.Durmis, M.Karvas, M.Povazankova; Int. Polym. Sci. Technol., **3**, (9) 12 (1976)
- 76) A.Davis, B.C.Head; Int Symp. Weathering Plast. Rubber, Cl. 1 (1976)
- 77) G.C.Newland, T.W.Tamblyn; Polymer Eng. Sci., **5**, (3) 148 (1965)
- 78) K.Binder, H.Tschamler; Mitt. Chem. Forschungsinst Wirtsch Oesterr **23**, (4) 175 (1969)
- 79) A.N.Melkumov, V.P.Prutkii, V.E.Bronovitskii, L.I.Tavshunskaya Mekh. Polim., (2) 353 (1975)
- 80) K.Binder, M.Stangl; Chem. Kunstst. Aktuell., **29**, (5/6) 223 (1975)
- 81) A.M.Leksovskii, B.Gaffarov, S.S.Xinikis; (10) 34 (1978)
- 82) F.H.Winslow, W.L.Hawkins; Appl. Polymer Symp., (4) 29 (1967)
- 83) G.V.Hutson, G.Scott; Chem. Ind., **16**, 725 (Sept. 1972)
- 84) V.A.Levshstein, N.I.Chaplanova, E.I.Tsirenova, G.G.Belova; Plast. Massy., (7) 67 (1975)
- 85) L.S.Astaxova, M.P.Shashalrvich, I.S.Filatov, E.L.Tatevosyan, A.N.Melkumov, V.E.Bronovitskii, G.P.Akilbekova, G.A.Melinik, K.E. Boboxidze; Plast. Massy, (5) 50 (1976)
- 86) I.G.Gorodetskii, V.E.Skyrat, V.L.Taliroze; Dokl. Akad. Nauk. SSSR., **227**, (3) 652 (1976)
- 87) K.B.Chakraborty, G.Scott; Eur. Polym. J., **13**, (9) 731 (1977)
- 88) G.W.Akimow; Plaste Kautschuk, **12**(1) 16 (1965)
- 89) R.S.Yamasaki, A.Blaga; DBR Paper, (741) 11 (1978)
- 90) A.Y.Golidman, V.V.Scherbak, I.N.Andreeva; Vysokomol. Soedin. Ser. A., **19**, (11) 2563 (1977)
- 91) A.Y.Golidman, V.V.Matveev; Vysokomol. Soedin Ser. B., **19**, (2) (1977)
- 92) 伊与田 惇; 大阪工業技術試験所季報, **29**, (1) 7 (1978)
- 93) K.Tsuji, H.Nagata; Rep Prog. Polym. Phys. Jpn., **18**, 517 (1975)
- 94) K.Thinius, M.Helmstedt; Plaste Kautschuk, **16**, (1) 28 (1969)
- 95) M.Helmstedt, E.Schroer, K.Thinius; Plast Kautschuk, **16**, (2) 103 (1969)
- 96) 長坂秀雄, 川村和広; 茨城大工研集報, **18**, 49 (1970)
- 97) B.I.Ryazanchev, A.A.Kondratiev, M.F.Sisin, Z.A.Sankina, T.A.Doldzenkova; Vysokomol. Soedin Ser B., **13**, (2) 152 (1971)
- 98) M.Y.Zabara; Plast. Massy., (7) 37 (1972)
- 99) S.Bandyopadhyay, H.R.Brown; B.Polymer, **19**, (5) 589 (1978)
- 100) 松田種光, 栗原福次; 高分子化学, **22**, (246) 610 (1965)
- 101) R.C.Hirt, N.C.Zearle; Appl. Polymer Symp, (4) 61 (1967)
- 102) F.H.Winslow, W.Matreyek, A.M.Trozzoro; ACS Polymer Preprint, **10**, (2) 1271 (1969)
- 103) 村山三樹男, 矢野彰一郎; 製品科学研究所報告, (77) 27 (2976)
- 104) D.M.Pinkerton; Int. Symp. Weathering Plast. Rubber, P.E4. 1 (1976)
- 105) K.Ipolyi; Plaste Kautschuk, **12**, (1) 8 (1965)
- 106) W.F.Jensen, J.N.Jones; Int. Wire Cable Symp., **25**, 257 (1976)
- 107) L.M.Mollenda, E.Used; Int. Wire Cable Symp., **25**, 158 (1976)
- 108) 福田暉夫他; 古河電気技報, (64) 45 (1978)
- 109) G.E.Carrow; SPE. Tech. Pap. Annu. Tech. Conf., (78) Feb. 14/15 Page. 177 (1977)
- 110) 窪田 大, 鈴木 智, 西村興男, 吉川喜治, 代田 忠; 第15回高分子研究成果発表会資料, p.147 (1979) 日本産業技術振興協会
- 111) 鈴木 智, 窪田 大, 鶴江 孝, 西村興男; 第22回材料研究連合講演会前刷集, p.222 (1978)

Mechanical Properties of Weathered Polyethylene (HDPE)

Okio NISHIMURA, Hiroshi KUBOTA, Satoru SUZUKI
Jun IYODA*, Kiyoji YOSHIKAWA** and Tadashi SHIROTA**

SYNOPSIS

A high density polyethylene (HDPE) which had no U.V. absorber and is molded by extrusion method, were degraded by the outdoor exposure test and the accelerated weathering methods, then, the degradation tendencies were examined about the mechanical and molecular properties. The results obtained are as follows.

- (1) All properties of samples exposed to outdoor conditions, decreased violently, therefore, the outdoor exposure was stopped within the four years periods.
- (2) In the first exposure level, the tensile strength decreased to half, the elongation at rupture decreased to more than a-hundreds, and the sample lost the ductile property completely.
- (3) To obtain the changing behavior of the tensile in the early exposure level, short term exposure tests (1, 3, 6 and 9 months) were carried out, however, we failed to obtain the behavior because of the rapid degradation phenomena.
- (4) The changing rate of nearly all mechanical properties in the exception of the modulus of elasticity, were in the order of the latitude (the lower the latitude, the lower the retention).
- (5) The influence of the air pollution were check, and the acceleration by the pollution were recognized.
- (6) The molecular weight and its distribution were analyzed by the GPC. However, it was proved that the data had not been used for evaluation of degradation tendencies because of the formation of insoluble structure (Which reached about 14-55%).
- (7) The correlation between the outdoor exposure tests and the accelerating tests in regard to the mechanical properties, were not obtained because of the unsuitable planning for exposure level. However, by using the data of the thickness of degradation layer, the correlations were obtained qualitatively.
- (8) The S-W and S-F testers showed excellent results in the rate of the acceleration and the similarity to the outdoor exposure test result.

* Government Industrial Research Institute, Osaka.

** Research Institute for Polymers and Textiles.

屋外暴露, 促進暴露した熱可塑性プラスチックシート の表面変化, (第一報)

変退色および光沢度変化

窪田 大・鈴木 智・西村興男・田村 勇
吉川喜治*・代田 忠*

1. 緒 言

6種の熱可塑性プラスチックシートを国内の4か所における5か年間の屋外暴露, 7機種による最長2,000時間の促進暴露を行った各試験体について, 色差, 黄変度および光沢度の各特性値の測定を行い, 地域差, 促進試験機差を各樹脂毎に評価するとともに, 暴露期間, 照射時間に対する各特性値の変化傾向について回帰分析を行い, あわせて屋外暴露試験と促進暴露試験の結果の相関についても検討した。なお, 一部の特性値については暴露の第1水準(屋外暴露では1年目, 促進暴露では500時間目)において大幅な変化をし, その後緩慢な変化をするものがあり, 特性値間の比較という面に不都合が生じたので, それらについては短期の試験を行い, それらの結果を含めて検討した。

2. 試料および暴露試験方法

変退色(色差および黄変度)測定用として, 6種の熱可塑性樹脂(PS, PVC, PMMA, ABS, POM, PE)を用意し, 屋外暴露の場合は150×300mm(ただしABSは65×170mm), 促進暴露では65×(150~170mm)の試験体を用いた。屋外暴露の要因と水準としては前報¹⁾で述べたもののほか, 短期の屋外暴露は1, 3, 6, 9か月の4水準の試験(昭和52年7月開始)を札幌と銚子で, また促進暴露は前報¹⁾で述べた要因と水準のほか, S-WとS-Fの2機種について80, 160, 240, 320, 400時間の5水準の短期促進暴露試験を長期暴露試験と同条件で実施した。

3. 測定方法

変退色の測定には測色色差計(スガ試験機製

AU-CH-1型)を使用し, **Table 1**に示す測色条件で三刺激値(X, Y, Z)を直接測定した。各水準毎の測定点の数は屋外暴露では5点, 促進暴露では6点である。以下, 図表の数値はすべて各水準毎の平均値で示す。

Table 1. Measuring conditions of color difference.

Optical conditions	Reflection method, JIS Z-8722, (45-0) P method.
Luther conditions	A light illumination. C light measurement by photo-cell with luter filter.
Light source	Halogen lamp, 12V, 50W.
Standard white plate	Y=83.7, X=81.7, Z=93.4.
Conditioning	48hr. over in the room of JIS 2nd class.

測定は透明な試料(PS, PVC, PMMA)については暴露試料裏面に標準白色板を乗せた反射法(以下, 白色板反射法と略称する)で, 不透明な試料(ABS, POM, PE)については反射法で行った。上記の方法で求めた未暴露試料の三刺激値を**Table 2**に示す。その数値を基準として, 各暴露水準毎の三刺激値から, JIS Z-8730のU*V*W*系の色差式で色差(ΔE)を, またJIS K-7103から黄変度(ΔYI)を求めた。

Table 2. Tristimulus values of test sample.

	W-P. Reflection			Reflection		
	P S	PVC	PMMA	ABS	POM	P E
Y	72.3	62.9	75.6	46.9	52.1	49.8
X	70.6	61.1	73.8	46.0	50.9	48.6
Z	80.7	65.5	83.7	36.0	62.2	63.6

Tristimulus values of standard white plate:
Y=83.7, X=81.7, Z=93.4

光沢度の測定は色差計の計測部に変角光沢用ヘッド(スガ試験機製UGV-4D型)を取り付けJIS Z-8741の光沢度測定方法に従い45度での鏡面光沢度(Gs 45)を測定した。測定点の数は変退色の場合と同じである。

* 繊維高分子材料研究所

4. 実験結果と考察

4.1 変退色 (色差および黄変度)

4.1.1 屋外暴露試料の変退色

屋外暴露による各樹脂 (変化が小さい PMMA を除く) の外観写真を **Photo. 1** に示す。いま、銚子で最高 5 年間暴露 (PS と PE は試料表面のクラックの生成が著しいため 4 年目で打ち切った) した場合を例にとり、各樹脂の色差の経年変化を **Fig. 1** に示す。PS が最大の色差を示し、PMMA が最小であった。また、それらの変色傾向は大まかにいて二つのパターンに分けられる。一つは暴露の初年度に大きく変化し、その後緩慢な増加を示すものであり、もう一つは暴露期間に比例して直線的に増加するものである。前者に属するものが PS、ABS、POM および PE であり、後者に属するのが PVC と PMMA である。

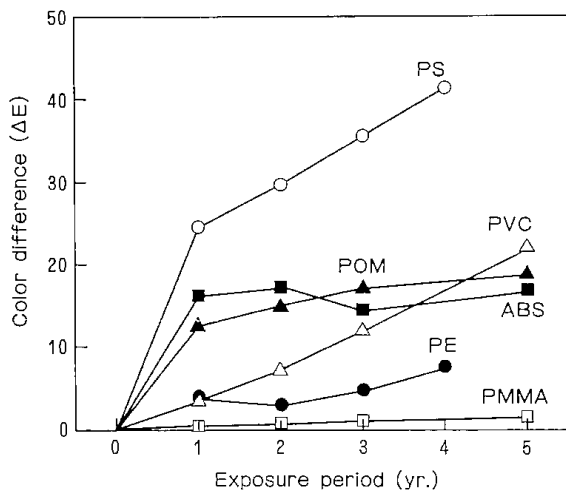


Fig. 1. Color differences by outdoor exposure at Choshi.

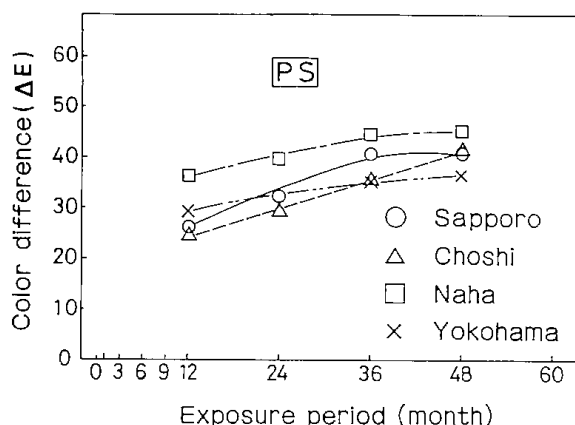


Fig. 2. Effects of exposure site in changes of color difference by outdoor exposure (White panel, reflection method).

り、後者に属するのが PVC と PMMA である。

次に各樹脂の色差の経年変化を暴露地に関して比較した結果を **Fig. 2~Fig. 6** に示す。

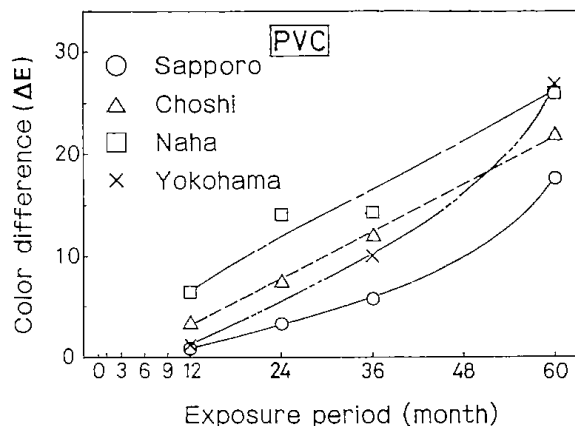


Fig. 3. Effects of exposure site in changes of color difference by outdoor exposure (White panel reflection method).

PS の色差を **Fig. 2** に示す。各地域とも暴露初年度で大きく黄変するために色差の増加が見られたが、暴露 2 年目以降はゆるやかに変化する。特に緯度の低い那覇での変化が大きい。大気環境の影響をほぼ同緯度の横浜と銚子と比較すると、暴露初年度では横浜の変化が大きいのにに対し、暴露後期では逆に銚子の変化が大きくなり影響が認められた。

PVC の色差を **Fig. 3** に示す。暴露初年度の変化は緯度順の地域差が見られた。しかし、暴露の経過とともに樹脂表面が淡黄褐色を呈するようになると直線的に色差が増加するようになる。大気汚染などの影響は PS とは逆に暴露初年度は空気の清浄な銚子が大きいのにに対し、暴露の後期では横浜の色差が銚子よりも大きくなった。なお暴露 5 年目の那覇、横浜、銚子の試料に白い斑点の発生が認められた (**Photo. 1** 参照)。

PMMA の色差は暴露 5 年目の那覇で、色差が 3 以下と小さいが、緯度順の地域差が認められた。また大気汚染の著しい横浜よりは空気の清浄な銚子の方が大きかった。

ABS の色差を **Fig. 4** に示す。暴露初年度に大きく黄変したあとは極く僅かである。また、札幌は他の地域より幾分低目に推移した。なお、大気環境の悪い横浜で色差の増加が見られるが、銚子と那覇の色差に大きな差は認められなかった。

POM の色差を **Fig. 5** に示す。札幌、銚子、那覇に関しては緯度順の地域差が認められる。暴露初

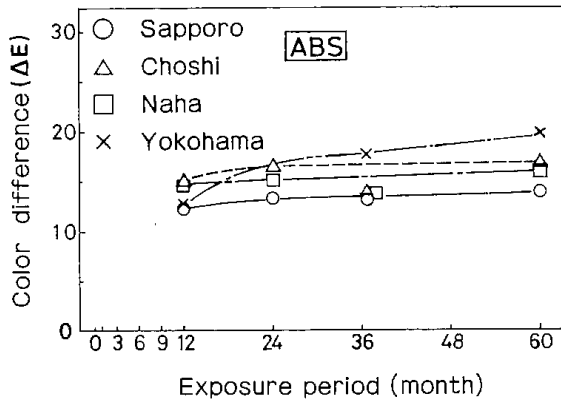


Fig. 4. Effects of exposure site in changes of color difference by outdoor exposure (Reflection method).

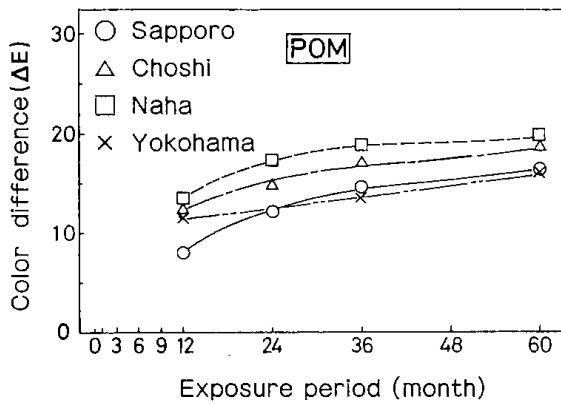


Fig. 5. Effects of exposure site in changes of color difference by outdoor exposure (Reflection method).

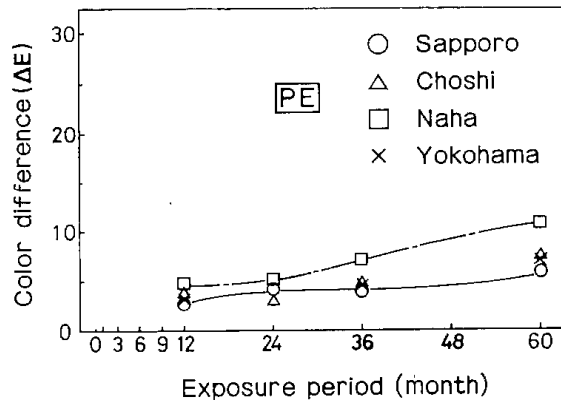


Fig. 6. Effects of exposure site in changes of color difference by outdoor exposure (Reflection method).

年度ですでに白亜化（チョーキング）が認められる地域がある。銚子と横浜では紫外線量の多い銚子の色差が横浜より次第に大きくなり大気環境の影響が見られた。

PEの色差を Fig. 6 に示す。暴露初年度に色差

の増加が見られるものの全地域とも変化が小さい。しかし暴露の経過とともに樹脂表面にクラックが発生し、その後クラック部分に汚れが入り込むために評価が複雑になった。なお、クラックの生成と成長は緯度が低いほど速い。

次に PS, PVC, ABS, PE の各地域における黄変度の経年変化を Fig. 7~Fig. 10 に示す。ほぼ色差と同じ傾向を示すことから、PS を例にとり、色差と黄変度との相関を検討した。その結果 Fig. 11 に示すような直線関係が得られ、色差と黄変度の

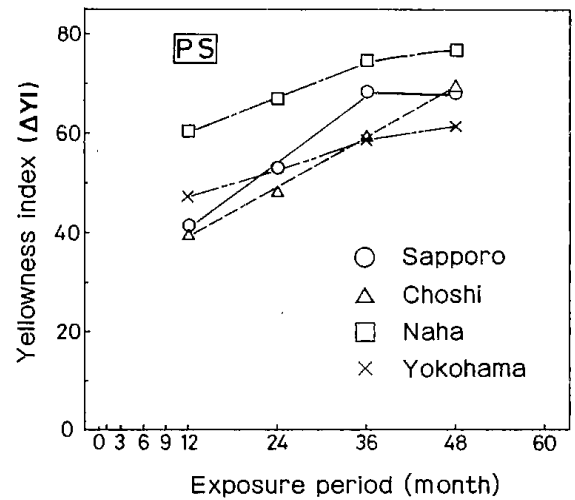


Fig. 7. Effects of exposure site in changes of yellowness index by outdoor exposure (White panel reflection method).

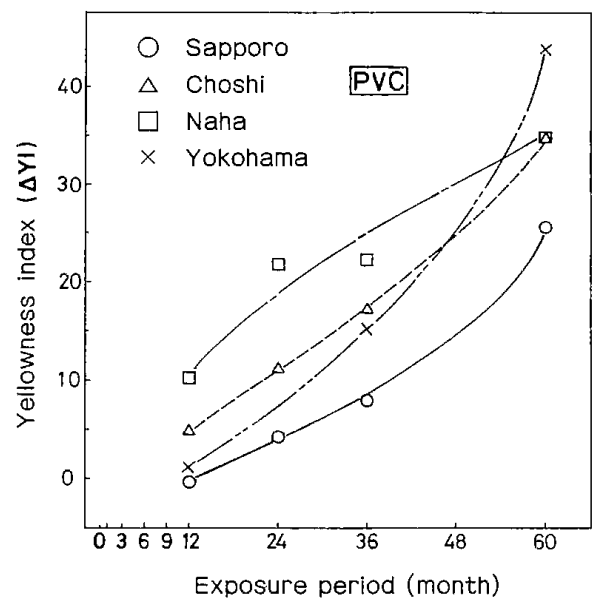


Fig. 8. Effects of exposure site in changes of yellowness index by outdoor exposure (White panel reflection method).

変化はよく対応していることがわかった。この関係は樹脂の種類が変わっても、屋外暴露、促進暴露にかかわらず成立するので必要に応じて色差の結果から黄変度を換算することができる。

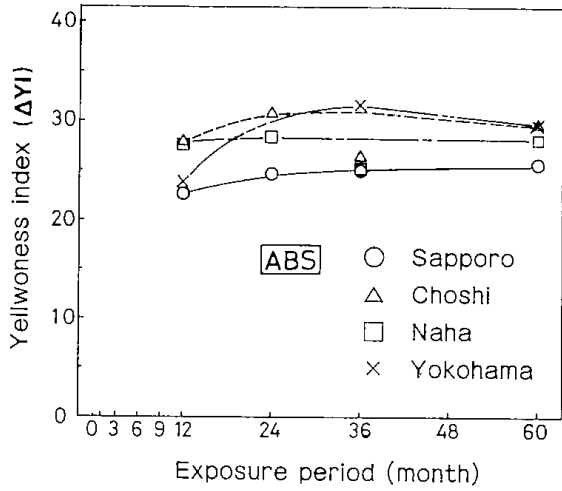


Fig. 9. Effects of exposure site in changes of yellowness index by outdoor exposure (Reflection method).

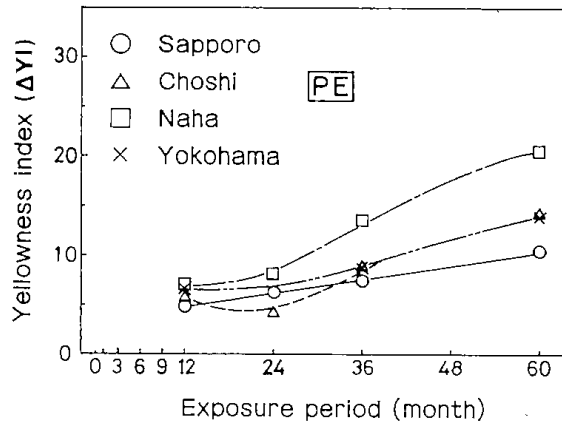


Fig. 10. Effects of exposure site in changes of yellowness index outdoor exposure (Reflection method).

4.1.2 短期屋外暴露試料の変退色

長期屋外暴露において暴露1年目の変化が大きく、初期の変化の経緯を十分に把握出来ないもの(P S, PVC, ABS および POM)があったので、短期の暴露を札幌と銚子の2か所で長期屋外暴露と同じ条件で行った。その期間中の札幌と銚子の累積紫外線量を Fig. 12 に示す。暴露経過とともに銚子での値が大きくなっていることがわかる。

PSの結果を色差で表示して Fig. 13 に示す。なお、図中の記号と地名の間の数字は暴露開始時期

を示す。長期屋外暴露と同じく、暴露とともに黄変し、銚子での色差が札幌よりも次第に大きくなっている。なお長期暴露の1年目の結果と短期のデータが繋がらないのは紫外線量の差によるものと考えられる。

PVCの黄変度を Fig. 14 に示す。わずかに青味を

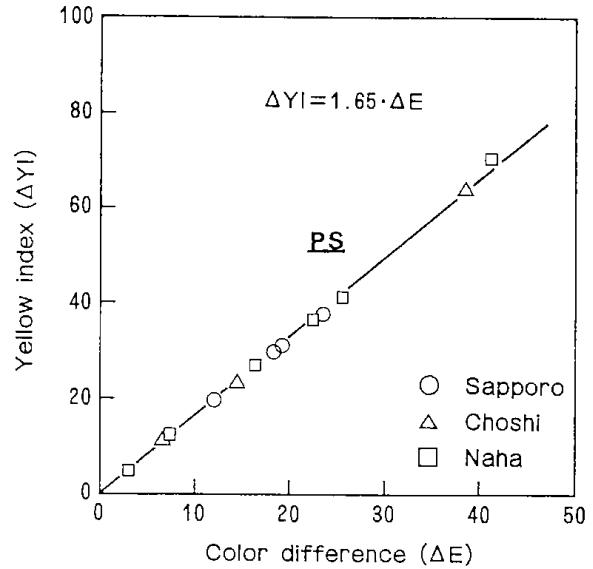


Fig. 11. Correlations of color difference and yellow index.

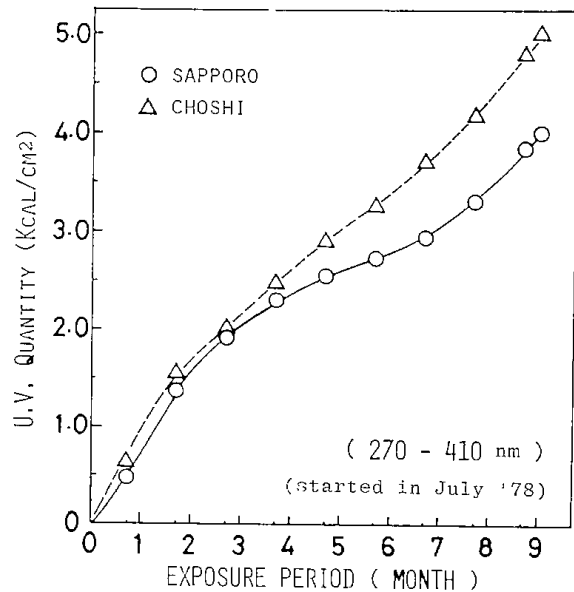


Fig. 12. U.V. quantity vs exposure period.

帯びたのち黄変化するようになる。色差で表示した場合、一旦増加したのち減少し再度増加する傾向を示すが、黄変度で表示すると、この図に見られるようにこの間の変化傾向を明確に表示することができる。

ABSの黄変度を Fig. 15 に示す。札幌では暴露初期に一旦オリジナル(色表示で2.7Y7.3/2.8)よ

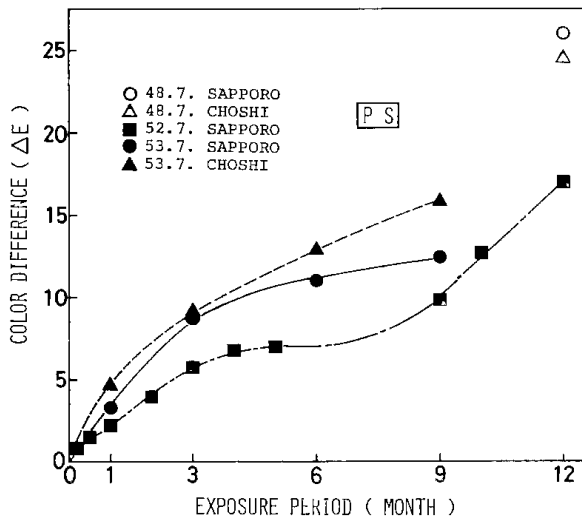


Fig.13. Color difference vs exposure period.

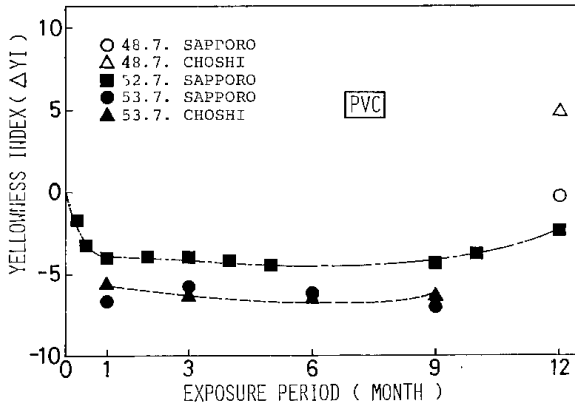


Fig.14. Yellowness index vs exposure period.

り白味を帯びた淡黄色（暴露1か月目の札幌で4.2 Y 7.5/2.4，銚子では黄変化4.3 Y 7.4/2.9）を呈し，ある期間その値を保持した後，増加傾向をたどる。銚子での増加が札幌より早めに起こり地域差が出ているが，これは主に紫外線量の差によるものである。

POMの黄変度をFig.16に示す。暴露開始初期（暴露後数日間）に急激な黄変化（ $\Delta YI = 12 \sim 15$ ）が見られたのち，暴露経過とともに，札幌では黄変度が低下するとともに白化がゆるやかに進むのに対し，銚子では直線的に急激に進むなどの地域差が見られた。

次に短期暴露での色差と紫外線量との関係について，PSを例にとり Fig. 17 に示す。多少バラツキはあるが，PSの暴露初期における色差の変化は紫外線量に比例するものとしてよさそうである。なおPVC，ABSおよびPOMにおいては上述

したような複雑な変化傾向があり，このような関係は成立しない。

以上，短期暴露での変退色は暴露初期に大きく変化したのち，ゆるやかな変化の時期を経て，再

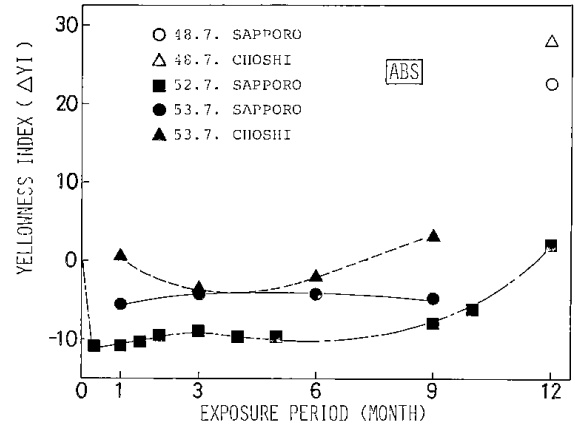


Fig.15. Yellowness index vs exposure period.

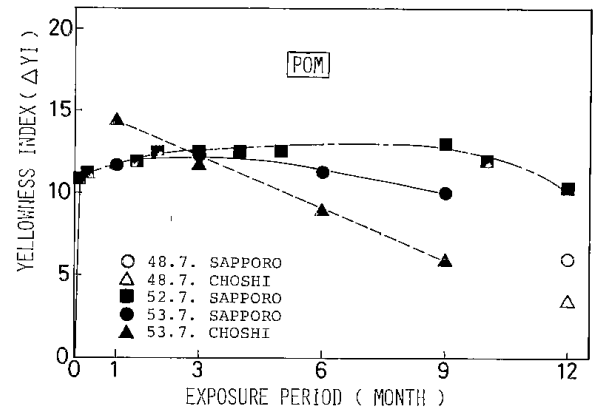


Fig.16. Yellowness index vs exposure period.

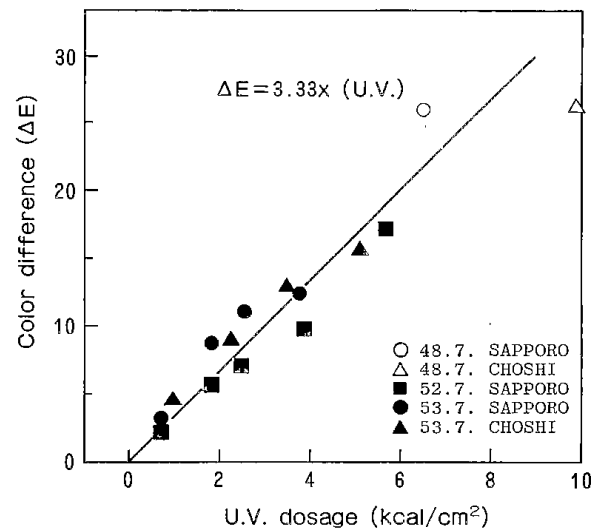


Fig.17. Relations of U.V. dosage to color differences for short term outdoor exposure (PS).

度増加あるいは減少をたどる点で各樹脂とも共通しているが、暴露開始年度や暴露場所の気象状況に相違があったことから、前述の長期暴露試験のデータとスムーズにつながらなかった。

4.1.3 長期および短期屋外暴露試料の色差の変化傾向

地域別の変化傾向を（定量的に）比較するために、長期および短期暴露試料の色差（ ΔE ）が暴露期間（T）と1次または対数の関係にあるものと近似して回帰分析を行い、相関の高い方の回帰式の係数を求めたのが Table 3 と Table 4 である。これらの表から、長期暴露と短期暴露とでは、樹脂によって回帰式の形が異なるものがあった。

たとえば、PS の短期暴露では色差が暴露期間に対し1次回帰式が高い相関を示したのに対し、長期暴露では対数回帰式の方が高い相関を示した。また PVC, PMMA, ABS および POM の短期暴露では対数回帰式が高い相関を示すのに対し、長期暴露では PVC と PMMA が一次回帰式と高い相関を示すようになるなど、色差が暴露期間によって複雑な変化傾向を示すことがこの表からもわかる。

また、この表を利用して、ある樹脂の色差がある値に達するのに要する暴露期間を地域別に求めることもできる。いま、4～5年間暴露した各樹脂の色差を地域別に比較して順位を付した結果を Table 5 に示す。札幌、銚子、那覇に関しては低緯度ほど色差が大きいことがわかる。銚子と横浜を比較すると、PVC を除いて、空気汚染度の高い横浜の色差が小さい。

4.1.4 促進暴露試料の変退色

促進暴露した各樹脂の外観写真を Photo. 2 に示す。また、S-W で2,000時間照射した場合を例にとり、各樹脂の色差の経時変化を Fig. 18 に示す。PVC が最大の色差を示し、PS, POM がこれに次ぐ、いずれも最初の1,000時間までの変化に比べて、それ以降の変化は緩慢である。これ以外の3種の変化は僅かである。

次に7種の促進試験機による各樹脂の変退色をそれぞれ Fig. 19～Fig. 27 に示す。なお、図中に短期暴露結果もあわせて示した。

PS の色差を Fig. 19 に示す。500時間照射までは、色差はほぼ照射時間とともに直線的に黄変し増加した。特に紫外線カーボンタイプと X-W を

Table 3. Factors of linear, logarithmic regression analyses in changes of color difference by outdoor exposure.

		PS* k2	PVC k1	PMMA k1	ABS k2	POM k2	PE* k1
SAPPORO	r	0.97	0.96	-	1.0	0.94	0.94
	A	31.5	-2.24	-	11.8	11.5	0.78
	B	4.57	3.54	-	1.64	1.71	1.27
CHOSHI	r	0.97	1.0	1.0	0.98	0.99	0.92
	A	29.7	-0.71	0.05	14.0	14.1	0.66
	B	4.34	4.41	0.31	1.94	2.04	1.59
YOKOHAMA	r	1.0	0.97	0.95	0.99	0.99	0.95
	A	30.0	-2.60	0.08	15.0	12.3	0.68
	B	4.29	5.42	0.11	2.17	1.75	1.56
NAHA	r	1.0	0.98	0.97	0.99	0.99	0.97
	A	37.3	1.24	0.13	13.4	15.6	0.78
	B	5.29	4.97	0.47	1.86	2.24	2.42

k1: $\Delta E=A+BT$, k2: $\Delta E=A+B \ln T$, T: Exposure year.

r: Coefficient of Correlation, *: Four Years Exposure.

Table 4. Factors of linear, logarithmic regression analyses in changes of color difference by short term outdoor exposure.

		PS* k1	PVC k2	PMMA k2	ABS k2	POM k2	PE* k2
SAPPORO	r	0.93	0.95	0.86	0.90	0.94	0.93
	A	2.06	4.61	0.31	4.25	7.45	1.08
	B	16.0	0.61	0.05	0.54	0.98	0.15
CHOSHI	r	0.96	0.98	0.98	0.97	0.89	0.97 ^{k1}
	A	2.29	4.52	0.38	3.64	7.95	0.23
	B	19.9	0.61	0.05	0.51	1.01	1.98

k1: $\Delta E=A+BT$, k2: $\Delta E=A+B \ln T$, T: Exposure Year.

r: Coefficient of Correlation, *: Four Years Exposure.

Table 5. Rank on exposure sites of color difference by outdoor exposure for four or five years.

	SAPPORO	CHOSHI	YOKOHAMA	NAHA
P S*	3	2	4	1
PVC	4	3	1	2
PMMA	3.5	2	3.5	1
ABS	4	2	3	1
POM	3	2	4	1
P E*	4	2	3	1
OVER ALL	4	2	3	1

*: After four years exposure

Note: High rank shows large change.

除くフェードメータの色差が大きいのが特徴的である。その後の照射では多くの機種で色差が緩慢な変化を示したのに対し、紫外線カーボンタイプは500時間照射後から次第に大きくなり、特にUV-W の変化が顕著であった。このようにPSでは500時間照射まではスプレー効果よりも光源の種類による影響が大きい、照射時間が長期になるにつれ、試料表面にクラックが生じてくるとスプレー効果も大きくなって機種による差が次第に小さくなっている。なお、UV-W の変化が他機種

と異なっているのは光源の分光分布が違うほか、試料ホルダーの背面をステンレスのドラムで閉じているために他機種より光の吸収、乱反射や槽内の温度分布などに差が見られるためと考えられる。

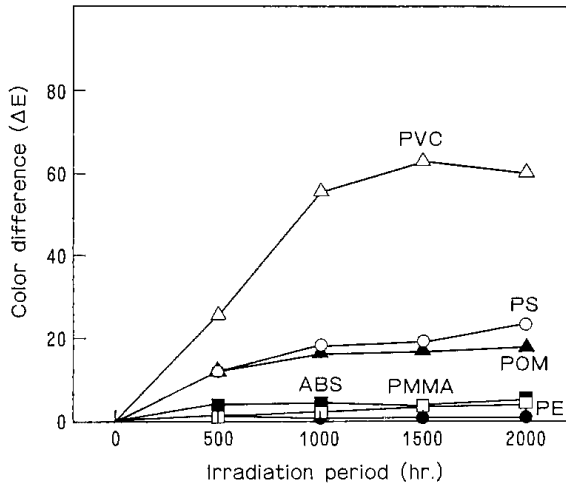


Fig.18. Color differences by Sunshine Weathermeter test.

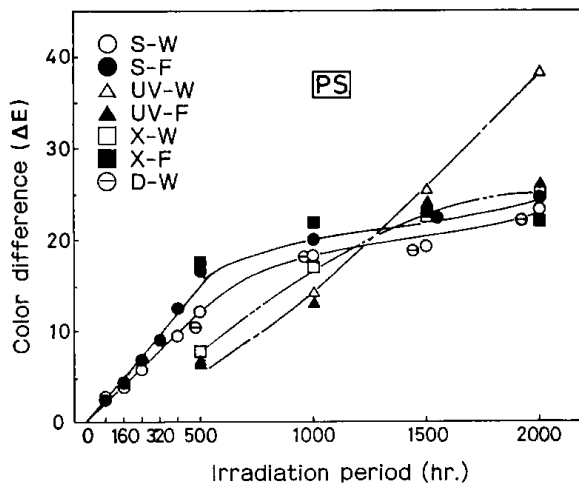


Fig.19. Effects of irradiation hour in changes of color difference by weathermeters and fadometers (White panel Reflection Method).

PVCの色差を Fig. 20 に示す。機種による影響が大きく、特にサンシャインタイプの色差が大きい。他の機種では500時間照射まではX-W, UV-Wの色差が小さいが、その後の照射で変色し始めると急激な増加傾向を示し、黒褐色を呈するようになった。変色傾向を見るとフェードメータタイプの方がウェザーメータタイプ(UV-Wを除いて)よりもかなり大きいことがわかる。この場合も、スプレーが試料を冷却し、変色を抑制する働きをする。

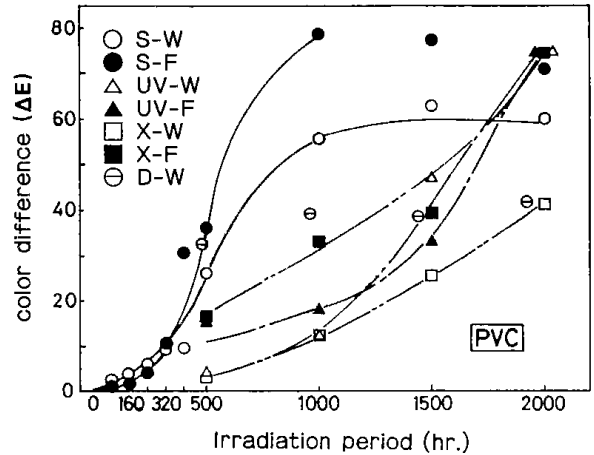


Fig.20. Effects of irradiation hour in changes of color difference by weathermeters and fadometers (White panel reflection method).

PMMAの色差を Fig. 21 に示す。D-Wを除いて、S-Wに若干の変色が見られるのは試料表面の劣化層に水滴が付着し、その汚れの影響が大きく作用しているため、実際の変色はこれよりも小さいと考えられる。なお、D-Wの変色はPhoto. 2に示すように溶解したような表面形態から見て、他機種と著しく異なるので評価から除外した。

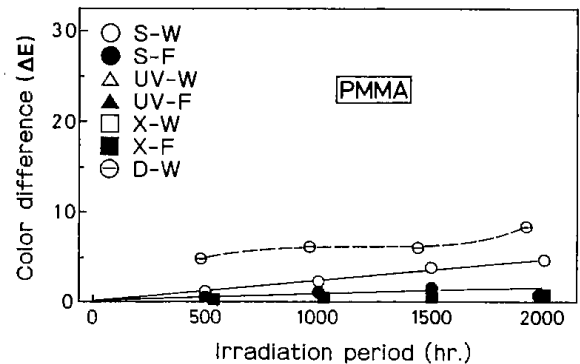


Fig.21. Effects of irradiation hour in changes of color difference by weathermeters and fadometers (White panel reflection method).

ABSの色差と黄変度を Fig. 22, Fig. 23 に示す。機種による影響が大きく、特にフェードメータタイプの変化がウェザーメータタイプよりかなり大きい値を示した。これはスプレーのないフェードメータで照射した方が黄変化が進むのに対し、ウェザーメータは照射初期に一旦オリジナル白味を呈したのち黄変化が起こるが、照射時間とともに表面劣化層が保護層として働くようにな

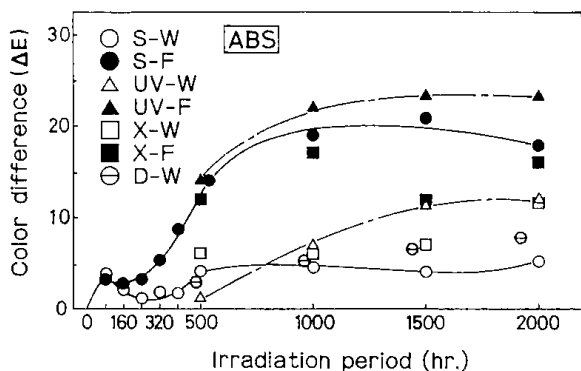


Fig. 22. Effects of irradiation hour in changes of color difference by weathermeters and fadometers (Reflection method).

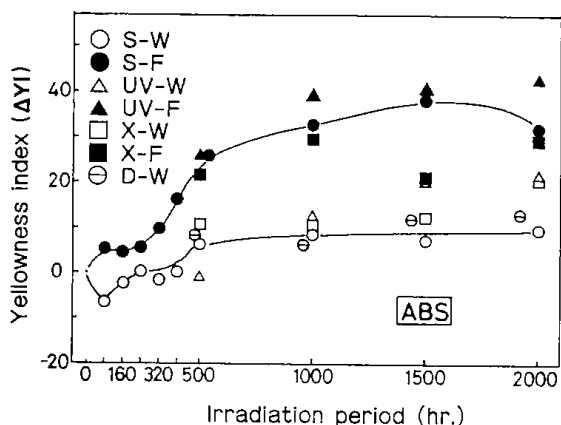


Fig. 23. Effects of irradiation hour in changes of yellowness index by weathermeters and fadometers (Reflection method).

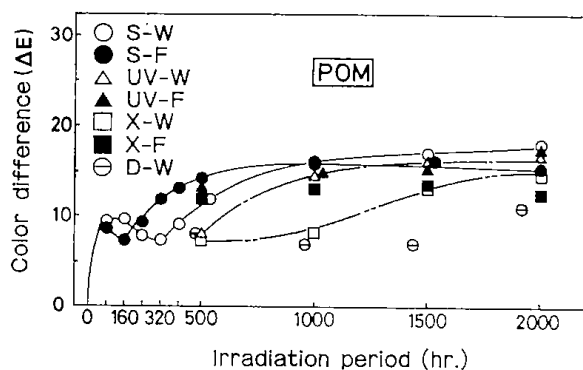


Fig. 24. Effects of irradiation hour in changes of color difference by weathermeters and fadometers (Reflection method).

るため変色が緩慢になる。

POMの色差と黄変度を Fig. 24, Fig. 25 に示す。Fig. 25 の黄変度の経時変化から見て、100時間照射前後で樹脂が一旦黄変したのち、その後の照射で次第に白化していく過程で機差による影響が見られるものの、照射時間の経過とともにチョーキングが進み劣化層が脱落するため機種による差が小さくなっている。

PEの色差と黄変度を Fig. 26, Fig. 27 に示す。D-Wが大きく変色したのがPMMAと同じ理由によって評価から除外した。フェードメータタイプの機種では照射経過と共に樹脂にわずかに黄変が見られるが値は小さい。キセノンタイプとサンシャインタイプで長期促進暴露した試料表面にクラックとソリが見られた。

次に機種別の変色傾向を定量的に比較するために、色差 (ΔE) が照射時間 (T) に対し一次、対数および指数の関係にあるものと近似して、長期および短期の促進暴露した試験体について回帰分析を行い、そのうち最も高い相関のある回帰式をえらびその係数を示したのが Table 6, Table 7 である。

この表から、屋外暴露で述べた手順によって一定の色差に達する機種別の所要時間を求めることができる。

また、この表から色差の変化傾向が樹脂、照射時間、機種によってかなり違うことがわかる。

たとえば、PSの場合はサンシャインタイプの短期促進暴露ではS-W, S-Fともに一次回帰式が高い相関を示すのに対し、長期促進暴露ではS-Fが対数回帰式の方が相関が高くなっている。またABSの場合は短期促進暴露ではS-Wが対数回帰式、S-Fが一次回帰式の相関が高く、長期促進暴露では両機種とも対数回帰式の相関が高くなっている。

また、この表を利用して、1,000時間照射した時点での色差の大小を比較して機種別の促進性に順位をつけたのが Table 8 である。樹脂の種類によって最大の色差を示す機種が異なるものが多いことがわかる。なお6種の樹脂に共通した促進性を見るために順位相関分析をした結果をこの表の下欄に示す。S-Fが最も促進性が高く、X-F, UV-Fがこれに次ぐ。色の変化に関してはフェードメータタイプの方が促進性が高いことがわかった。

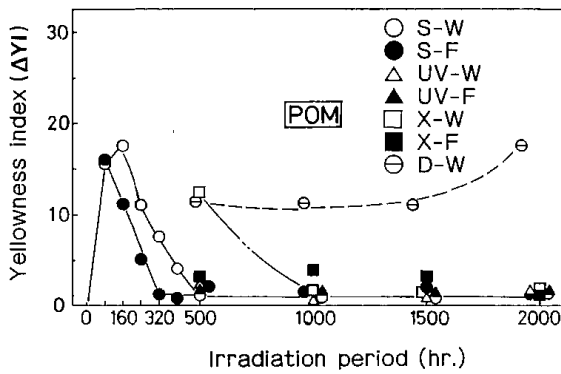


Fig. 25. Effects of irradiation hour in changes of yellowness index by weathermeters and fadometers (Reflection method).

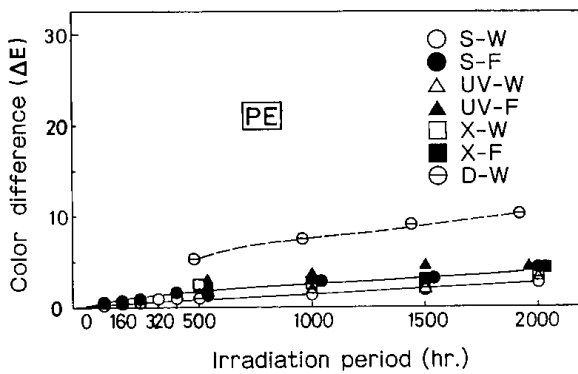


Fig. 26. Effects of irradiation hour in changes of color difference by weathermeters and fadometers (Reflection method).

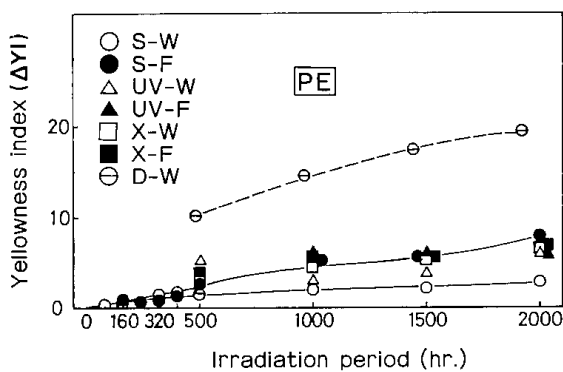


Fig. 27. Effects of irradiation hour in changes of yellowness index by weathermeters and fadometers (Reflection method).

Table 6. Factors of linear, logarithmic regression analyses in changes of color difference by long term accelerating tests.

		PS	PVC	PMMA	ABS	POM	PE
		k1	k1	k2	k2	k2	k1
S-W	r	0.94	0.91	1.0 ^{k1}	0.98	0.97	0.98
	A	3.8	9.5	0.02	1.77	6.09	0.14
	B	0.01	0.03	0.002	0.39	1.38	0.001
S-F	r	0.98 ^{k2}	0.90 ^{k2}	-	0.98	1.0	0.99
	A	8.12	25.1	-	6.94	6.13	0.24
	B	1.84	5.87	-	1.55	1.33	0.27
X-W	r	0.98	0.97	0.91 ^{k1}	0.92	0.96 ^{k1}	0.98 ^{k2}
	A	1.42	-4.52	0	1.36	1.68	1.10
	B	0.01	0.02	0	0.005	0.01	0.24
X-F	r	0.99 ^{k2}	0.97	0.86	0.95	1.0	0.95
	A	8.29	-1.58	0.14	5.65	5.05	0.56
	B	1.84	0.03	0.03	1.24	1.09	0.002
UV-W	r	0.99	0.94	0.97	0.97	0.93	0.97
	A	-2.08	-10.9	0.13	-0.48	2.8	0.26
	B	0.02	0.04	0.03	0.01	0.01	0.002
UV-F	r	0.99	0.93	0.89	0.96 ^{k1}	0.99	0.97 ^{k2}
	A	0.04	-5.06	0.17	7.98	5.89	1.51
	B	0.01	0.03	0.03	1.83	1.31	0.34
D-W	r	0.94	0.99 ^{k2}	0.94	0.98 ^{k1}	0.93	0.95
	A	3.4	15.1	2.45	0.7	3.28	1.6
	B	0.01	3.32	0.56	0.004	0.72	0.005

k1: $\Delta E = A + BT$, k2: $\Delta E = A + B \cdot nT$, T: Irradiation hour.

r: Coefficient of Correlation,

Table 7. Factors of linear, logarithmic regression analyses in changes of color difference by short term accelerating tests.

		PS	PVC	PMMA	ABS	POM	PE
		k1	k1	k1	k1	k2	k1
S-W	r	0.99	0.93	0.94	0.60 ^{k2}	0.94	0.97
	A	0.13	-1.0	0.08	1.13	4.15	0.06
	B	0.02	0.03	0.001	0.18	0.84	0.002
S-F	r	1.0	0.84	0.97 ^{k2}	0.92	0.93	0.94
	A	-0.09	-5.0	0.16	0.29	4.42	0.12
	B	0.03	0.07	0.03	0.02	1.04	0.004

k1: $\Delta E = A + BT$, k2: $\Delta E = A + B \cdot nT$, T: Irradiation hour.

r: Coefficient of Correlation,

Table 8. Comparisons of degradation rates of color difference by accelerating tests. (At the point of 1000 hours.)

	S-W	UV-W	X-W	D-W	S-F	UV-F	X-F
PS	3.5	5	7	3.5	2	6	1
PVC	2	6.5	6.5	3	1	5	4
PMMA	-	-	-	-	-	-	-
ABS	7	4	5	6	2	1	3
POM	1.5	3.5	6	7	1.5	3.5	5
PE	7	6	5	1	3.5	2	3.5
Over all	5	6	7	4	1	3	2

Note: High rank shows large change.

4.1.5 屋外暴露と促進暴露との色差結果の相関

前述の Table 3 ~ 4, Table 6 ~ 7 の結果を利用して、屋外暴露と同じ色差を生じさせるために要する促進暴露の照射時間を求めた結果を Table 9

YEAR	SITE	Sapporo	Choshi	Yokohama	Naha
PS	0				
	1				
	2				
	3				
	4				
PVC	0				
	1				
	2				
	3				
	5				
ABS	0				
	1				
	2				
	3				
	5				
POM	0				
	1				
	2				
	3				
	5				
PE	0				
	1				
	2				
	3				
	4				

Photo. 1 Color changes of test samples by various outdoor exposure sites.

TIMER (H)	TESTER	S-W	S-F	X-W	X-F	UV-W	UV-F	D-W*
PS	0							
	500							
	1000							
	1500							
	2000							
PVC	0							
	500							
	1000							
	1500							
	2000							
PMMA	0							
	500							
	1000							
	1500							
	2000							
ABS	0							
	500							
	1000							
	1500							
	2000							
POM	0							
	500							
	1000							
	1500							
	2000							
PE	0							
	500							
	1000							
	1500							
	2000							

Photo. 2 Color changes of test samples by various accelerated weathermeters.

(*Total time, 480, 960, 1440, 1960 hours respectively.)

Table 9. Correlations of color difference in outdoor exposure and accelerating tests.

	Exposure year	ΔE	Irradiation hour					
	Choshi		S-W	UV-W	Xe-W	S-F	UV-F	Xe-F
PS	0.4	12	500	900	700	400	900	(400)
PVC	3.5	15	400	1000	1100	400	500	500
PMMA	-	-	-	-	-	-	-	-
ABS	1.0	15	-	-	-	500	500	600
POM	1.0	12	500	700	1400	300	(400)	500
PE	1.0	4	-	-	-	2000	1000	2000

() : Presumed values.

に示す。多くの促進試験機を含めた相関関係を求めるために、屋外暴露試験の比較的低い劣化レベルの値でしか比較できなかったが、それぞれの屋外暴露の期間に対応する照射時間を求めることができる。

たとえば、PSの場合は銚子の0.4年の色差($\Delta E=12$)に達するに要する照射時間はS-Wで500時間、S-Fで400時間必要な事を示している。これは吉川ら²⁾が横浜の0.75年とS-Fの600時間が対応するとした値よりも促進性が幾分高めにしている。この結果は色差の値のとりかた、暴露場所や暴露開始年度などの相違があるためと考えられる。S-WとUV-Wを比較すると後者が前者の1.8倍の照射時間が必要となり、S-WはUV-Wの2倍の促進性があるとする従来の説とほぼ一致する。なお、この関係は全ての樹脂の場合に成立するものでないことを指摘しておく。

PVCの場合は銚子の3.5年とS-Wの400時間照射が等しい色差を与えており、高い促進性が得られるように見える。しかし、現在促進暴露試験で採用されているブラックパネル温度の63°CはPVCの場合、高すぎる事がISOで指摘されており、鈴木ら³⁾の報告でも熱劣化の要素が強いことが実証されていることから、ブラックパネル温度が低く規定されるようになれば、他の樹脂なみの促進性に落ちつくものと考えられる。

以上、屋外暴露と促進暴露の結果の相関について述べたが、前述したように、屋外暴露においては暴露場所、暴露開始年度によって各樹脂の色差および黄変度がかなり大きく変化することを十分考慮して評価すべきであると考え。また、屋外暴露に比べて促進暴露の色変化がPVCと

ABS(フェードメータ)を除いて低い値となり、促進暴露試験の促進性があまり高くないことがわかった。

4.2 光沢度変化

4.2.1 屋外暴露試料の光沢度変化

以下に述べる数値はすべてTable 10に示す末暴露試料の鏡面光沢度(Gs45)を基準とした光沢度保持率(%)で表示する。

いま、銚子で5か年間暴露した場合を例にとり、各樹脂の光沢度の経年変化をFig. 28に示す。ただし、図中の暴露期間1, 3, 6, 9か月は短期暴露した時の値で、長期暴露の値との差が小さかったのであわせて示した。

Table 10. Gloss of the original samples.

		P S	PVC	PMMA	ABS	POM	P E
Gs(45)	\bar{x}	144.1	146.3	145.9	85.8	62.9	41.2
	σ	6.1	1.4	0.4	4.5	7.5	3.6

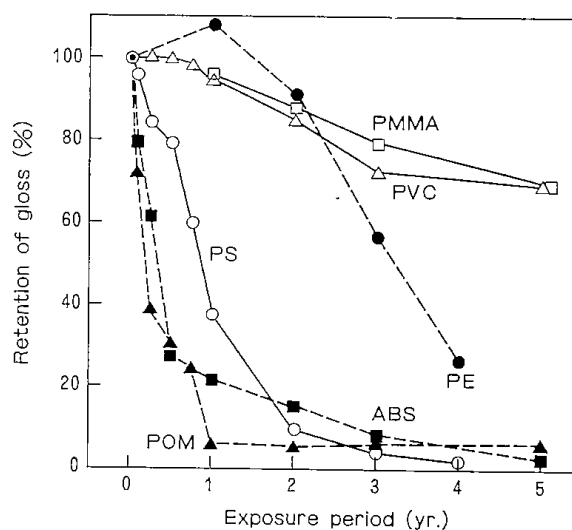


Fig.28. Changes of gloss by outdoor exposure (Choshi).

PVCとPMMAの場合は暴露経過とともにほぼ直線的に漸減する。PS、ABSおよびPOMは暴露1年目に急減するが、それ以降の変化は緩慢である。中でもターポリマーであるABSの光沢度低下が最も早く、結晶性ポリマーであるPOMがこれに次ぐ。PEは特異な挙動を示し、暴露の初期に光沢が一旦上昇し、その後直線的に低下する。

各樹脂の地域別光沢度保持率の経年変化をFig. 29~Fig. 34に示す。

PSの光沢度をFig. 29に示す。前述したように暴露1年目で光沢度が急減するが、その低下率は横浜を除いて低緯度ほど大きく地域差が認められた。また、緯度のほぼ等しい銚子と横浜を比較すると、日射量(紫外線量)の少ない横浜の低下が激しい。これは横浜における大気環境(大都市、工場地帯隣接など)の影響を受け、大気汚染物質が表面の劣化を助長しているものと考えられる。

PVCの光沢度をFig. 30に示す。地域差は暴露初期において小さいが、暴露経過とともに大きくなっていく。なかでも大気環境の悪い横浜での低下が暴露5年目で急激に大きくなり、那覇での低下をしのぐほどの値を示すようになるのが特徴的である。

PMMAの光沢度をFig. 31に示す。横浜を除く各地域に地域差が認められる。横浜の低下率が4地域中一番小さい。これはFig. 32に示す光沢度変化と紫外線量との関係において、横浜を除く3地域の光沢度の低下がおおむね紫外線量に依存するのに対し、横浜だけは異なった傾向を示す。この

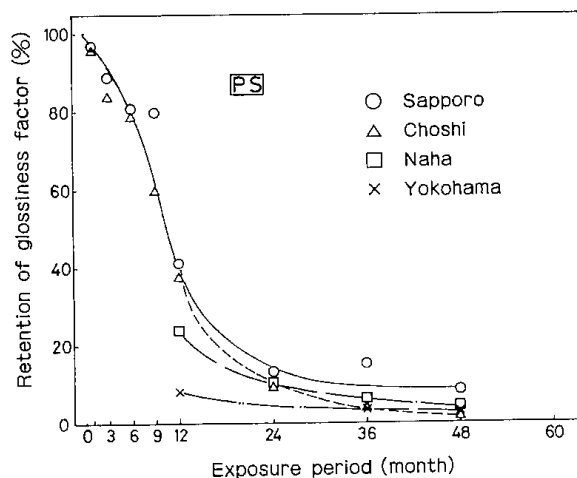


Fig. 29. Differences of the exposure site in changes of retention of glossiness factor.

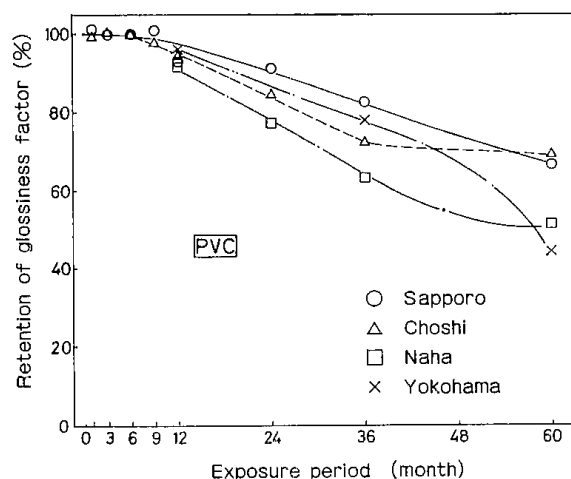


Fig. 30. Differences of the exposure site in changes of retention of glossiness factor.

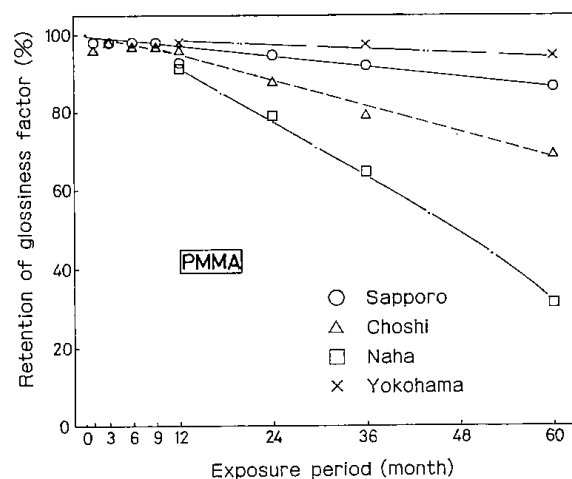


Fig. 31. Differences of the exposure site in changes of retention of glossiness factor.

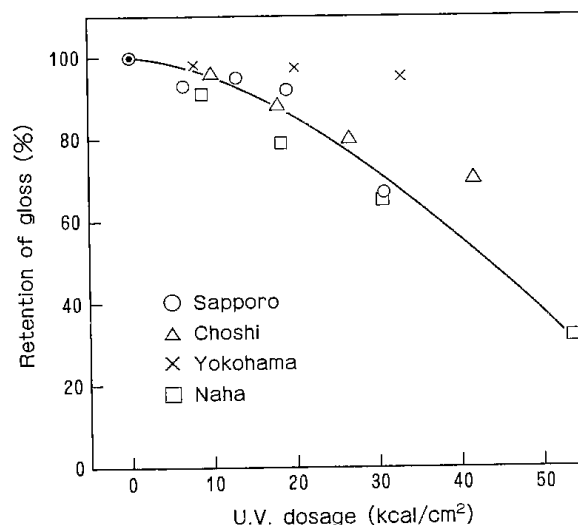


Fig. 32. Relation of U.V. dosage to gloss changing (PMMA).

原因として、大気中の汚染物質や試料表面に堆積した塵埃による低波長領域の紫外線の吸収をあげることができよう。

ABS と POM の光沢度を Fig. 33, Fig. 34 に示す。暴露1年目で光沢度保持率がそれぞれ30%, 10%以下にまで急減した。しかしその後の低下は僅かである。また地域差が小さいのが特徴である。

PE の光沢度を Fig. 35 に示す。前述のように暴露1年目は地域によって増加するものや減少するものがあるなど複雑な挙動を示した。これは樹脂の極く表面に架橋反応に基づく膜状の層が生成したり、内部応力によるクラックが発生したり、更にはそのクラックに汚染物質に入り込むなどのために測定値が大きく変動を示したものと考えられる。しかしその後は暴露経過とともに各地域とも大きく低下した。暴露2, 3年目の銚子の光沢度の低下が他地域より小さいのは大気環境が清浄であり、クラックへの汚染物質の入り込みが少なく、見掛上光沢度低下が少なかったものと考ええる。

光沢度が暴露1年目以前に大きい低下を示した PS, ABS および POM について、札幌と銚子の短期屋外暴露のデータから紫外線量と光沢度保持率との関係を示したのが Fig. 36 である。PS は紫外線量にはほぼ比例して低下するものとして良さそうであるが、ABS や POM の場合は札幌での低下が次第に大きくなる傾向が見られる。これは紫外線量以外の因子、すなわち、クラック (ABS の場合) やチョーキング部 (POM の場合) への汚染物質の入り込み、気温変動の幅や積雪量の差などが大きく作用していることが考えられる。

次に光沢度の地域別の劣化傾向を定量的に比較するために、光沢度 (Gs) の実測値が暴露期間 (T) の一次、対数および指数の各回帰線に沿って変化すると近似して回帰分析を行い、そのなかで最も相関の高い回帰式をえらび、その係数を求めたのが Table 11, Table 12 である。

その結果、短期と長期暴露試験では異なる回帰式に従って変化する樹脂があることがわかった。

たとえば、札幌と銚子で比較した場合、PS と ABS について短期暴露では一次回帰式が高い相関を示すのに対し、長期暴露では対数回帰式の方が高い相関を示した。また POM の場合は短期暴露で指数回帰式が、長期暴露で両地域とも対数回帰式が高い相関を示した。一方、PVC, PMMA および PE は長期暴露において一次回帰式が高い相

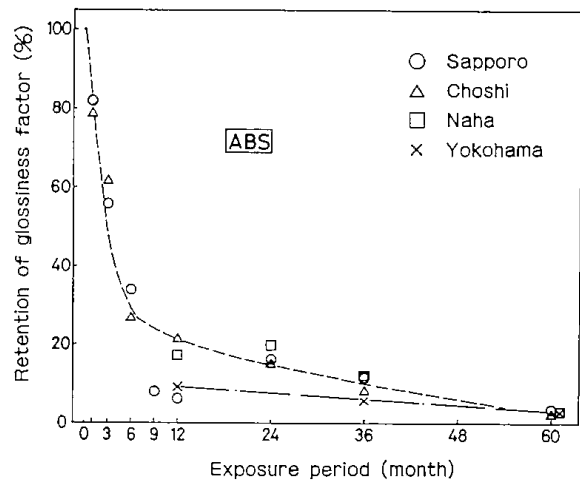


Fig.33. Differences of the exposure site in changes of retention of glossiness factor.

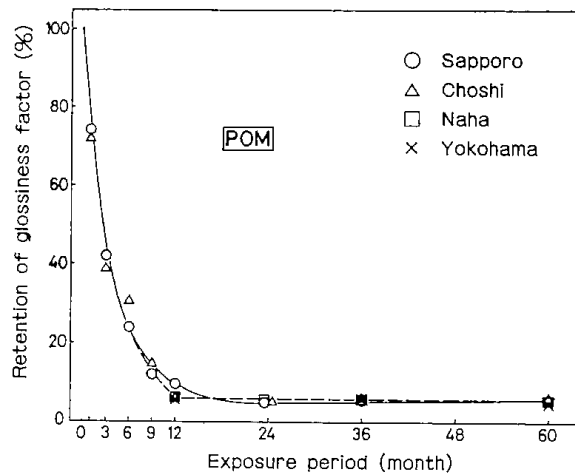


Fig.34. Differences of the exposure site in changes of retention of glossiness factor.

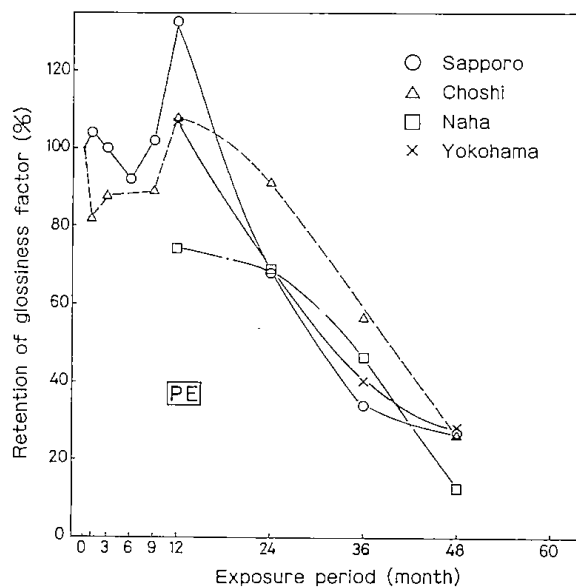


Fig.35. Differences of the exposure site in changes of retention of glossiness factor.

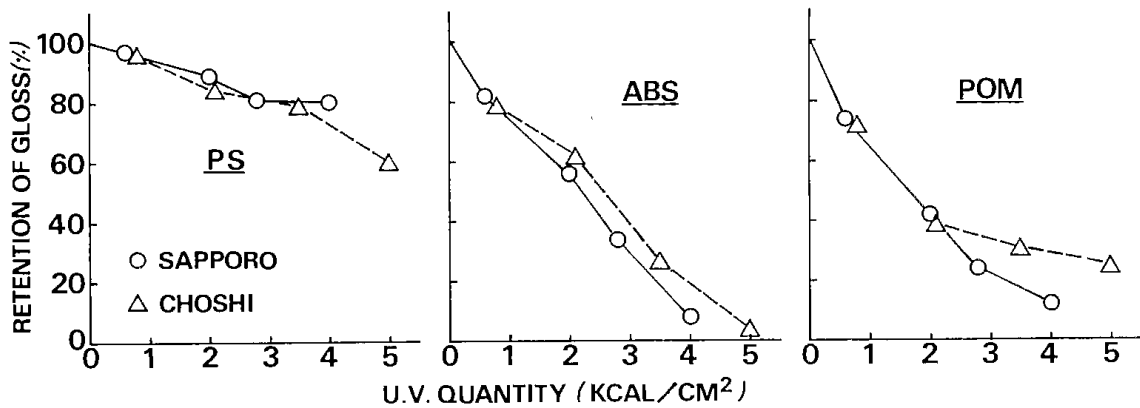


Fig.36. Retention of gloss vs U.V. quantity.

Table 11. Factors of linear, logarithmic regression analyses in changes of glossiness factor by long term outdoor exposure.

		PS*	PVC	PMMA	ABS	POM	PE*
		k2	k1	k1	k2	k2	k1
SAPPORO	r	-0.99	-0.99	-0.92	-0.97	-0.98	-0.87
	A	44.6	148.0	143.5	20.0	13.1	49.9
	B	-21.2	-9.60	-3.39	-13.1	-9.98	-10.1
CHOSHI	r	-0.99	-0.96	-0.99	-1.0	-0.97	-0.92
	A	36.7	144.7	146.9	21.7	12.9	47.9
	B	-23.0	-9.76	-9.40	-13.2	-9.93	-8.17
YOKOHAMA	r	-0.99	-0.97	-0.97	-0.98	-0.97	-0.95
	A	27.9	153.2	145.6	18.2	13.4	45.7
	B	-23.6	-16.3	-1.42	-13.6	-9.85	-8.66
NAHA	r	-1.0	-0.98	-0.99	-0.99	-0.97	-0.98
	A	34.6	145.1	151.5	22.6	12.9	41.6
	B	-22.8	-15.0	-20.3	-12.9	-9.94	-8.32

k1: $G_s = A + BT$, k2: $G_s = A + B \ln T$, T: Exposure Year.

r: Coefficient of Correlation, *: Four Years Exposure.

Table 12. Factors of linear, exponential regression analyses in changes of gloss by short term outdoor exposure.

		PS	ABS	POM
		k1	k1	k3
SAPPORO	r	-0.96	-0.99	-1.0
	A	141.9	79.8	58.6
	B	-41.4	-100.5	-2.74
CHOSHI	r	-0.98	-0.99	-0.94
	A	143.8	80.7	51.6
	B	-72.5	-107.4	-1.80

k1: $G_s = A + B \cdot T$, k3: $G_s = Ae^{B \cdot T}$, T: Exposure year.
r: Coefficient of correlation.

関を示すなど、光沢度の変化が樹脂や暴露期間によって異なる変化傾向をたどることが認められた。しかし、各樹脂における光沢度の地域別の劣化傾向をみると光沢度低下に差こそあれ、各暴露地域とも高い相関を示す回帰式が同じであるなど劣化

傾向に類似性が見られた。

次に、4～5年間暴露した各樹脂の光沢度を上述の各回帰式から求め、地域別に比較し順位を付して Table 13 に示す。表中に示した数字が小さくなるほど光沢度の変化が大きい。全体に低緯度ほど光沢度変化が大きい。PS, PMMA, ABS および POM のように複雑な大気環境の影響を受けて序列が乱れる樹脂もある。

4.2.2 促進暴露試料の光沢度変化

S-W で2,000時間照射した場合を例にとり、樹脂別の光沢度保持率の経時変化を Fig. 37 に示す。なお、図中に短期促進暴露結果をあわせて示した。

屋外暴露の場合と定性的に類似した低下傾向を示すが、PVC の光沢度の低下が大きいこと、逆に PE の低下が少ないのが大きな相違点である。

Table 13. Rank on exposure sites of gloss change by outdoor exposure for four or five years.

	SAPPORO	CHOSHI	YOKOHAMA	NAHA
P S *	4	1	2	3
PVC	3	4	1	2
PMMA	3	2	4	1
ABS	2.5	2.5	2.5	2.5
POM	2.5	2.5	2.5	2.5
P E *	3	3	3	1
OVER ALL	4	2.5	2.5	1

*: After four years exposure

Note: High rank shows large change.

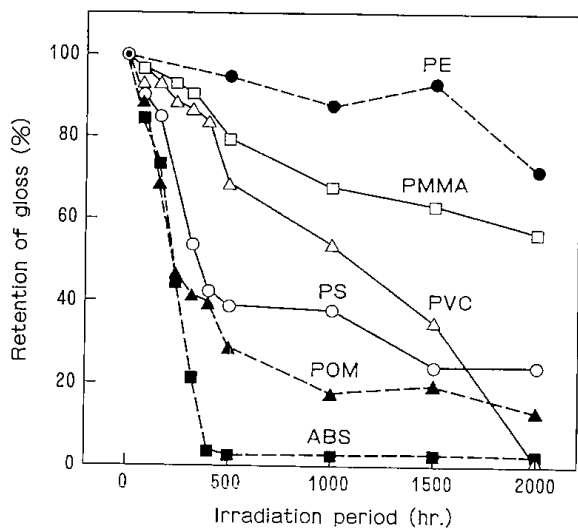


Fig. 37. Changes of gloss by Sunshine Weathermeter test.

PVCの低下が大きいのは色変化のところでも述べたように、PVCに対して、促進試験における熱の条件が厳しすぎるのが原因と考える。

次に各樹脂による機種別の光沢保持率の経時変化を Fig. 38~Fig. 43 に示す。以下、図中に短期促進暴露結果をあわせて示す。

PSの光沢度を Fig. 38 に示す。短期促進暴露、長期促進暴露とも光沢度の低下はウェザーメータの方がフェードメータより早期に起こっている。これはウェザーメータの照射とともに樹脂表面が次第に劣化し、クラックが生じてくるがスプレアの繰返し効果によって、樹脂表面の膨張、収縮が促進されるとともに、それに加水分解が加わって劣化が拡大するために光沢度の低下が早められたものとする。促進暴露の末期には機種による差が少なくなるのは屋外暴露試験と共通した傾向である。なお D-W については屋外暴露や他の促進

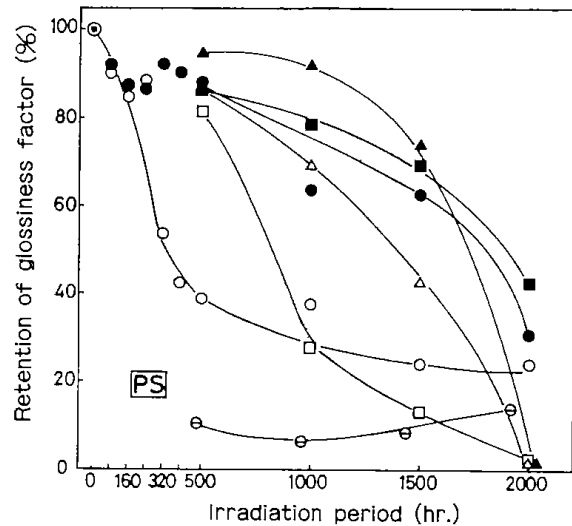


Fig. 38. Differences of the accelerated weathering in changes of retention of glossiness factor.

(OS-W, ●S-F, △UV-W, ▲UV-F, □X-W, ■X-F, ⊖D-W)

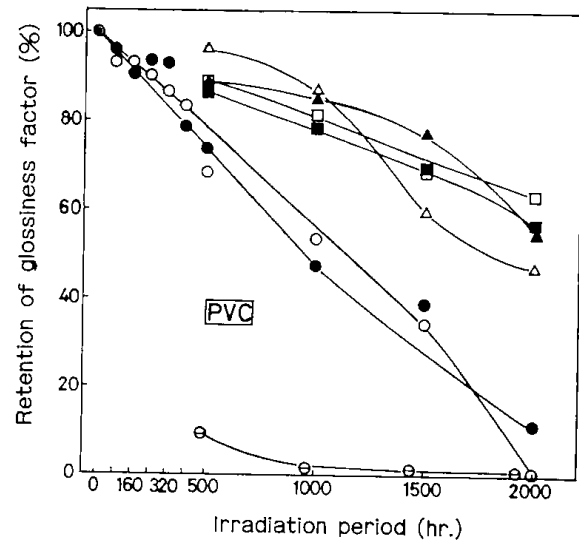


Fig. 39. Differences of the accelerated weathering in changes of retention of glossiness factor.

(OS-W, ●S-F, △UV-W, ▲UV-F, □X-W, ■X-F, ⊖D-W)

暴露試験との劣化性状の類似性から見て、著しく差異が認められたので全ての樹脂について光沢度の評価から除外した。

PVCの光沢度を Fig. 39 に示す。全機種ともほぼ照射時間に比例して低下した。特に、サンシャインタイプでの低下が大きいのに比べ、他の機種では僅かである。同じ光源を使用する機種ではフェードメータの低下が早いのは、ウェザーメータではスプレーが表面の劣化の促進よりは、試料冷却の効果の方に強く作用しているために、光沢度の低下が抑制されたと考える。

PMMAの光沢度を Fig. 40 に示す。D-Wを除いて、全機種とも光沢度の低下は小さい。その中で比較的大きな低下が見られたS-Wにおいては樹脂表面に附着した水滴による汚れの影響のために2,000時間照射では40%の低下を示した。

ABSの光沢度を Fig. 41 に示す。サンシャインタイプについて比較すると、短期促進暴露ではS-Wが直線的に低下したのに対し、S-Fではわずかな低下にとどまるなど、その差が大きいのが特徴である。長期促進暴露ではフェードメータのデータにバラツキが見られるが、光源の相異に関係なく、ウェザーメータの低下が著しい傾向がみられる。したがって、この樹脂は照射による劣化とスプレーによる相乗作用を最も強く受けることがわかった。

POMの光沢度を Fig. 42 に示す。サンシャインタイプの短期促進暴露ではABSとは逆にS-Fの低下がS-Wより大きかった。このことから、POMの場合は、PVCの場合と同じようにスプレーが試料の冷却の役割りをはたしているともみて良い。しかし、照射時間の経過とともに機種による差は小さくなった。

PEの光沢度を Fig. 43 に示す。短期促進暴露ではS-W、S-Fとも一旦増加傾向を示すなど屋外暴露の初期と同様に複雑な挙動を示した。長期促進暴露ではバラツキも見られるものの、同じ光源の機種ではフェードメータの低下がウェザーメータよりも大きいようである。

機種別の光沢度の変化傾向を定量的に比較するために、屋外暴露の場合と同じように、光沢度(Gs)の実測値が照射時間(T)に対し、一次、対数および指数の関係にあるものと近似して回帰分析を行い、特に、そのうち相関の高い回帰式をえらび、その係数を求めたのが Table 14 および Table 15 である。

短期促進暴露ではS-Wが多くの樹脂で一次回帰式と高い相関を示すのに対し、S-Fは対数回帰式との相関が高い。またPOMでは両機種とも指数回帰式と高い相関を示した。長期促進暴露ではD-Wを除いて、ABS(特にウェザーメータタイプ)とPOMが対数回帰式と高い相関を示すようになるなど、光沢度の変化傾向が樹脂や機種によって差が見られた。

それぞれの樹脂について、各回帰式のうち最も相関の高いものをえらび、光沢度保持率が50%

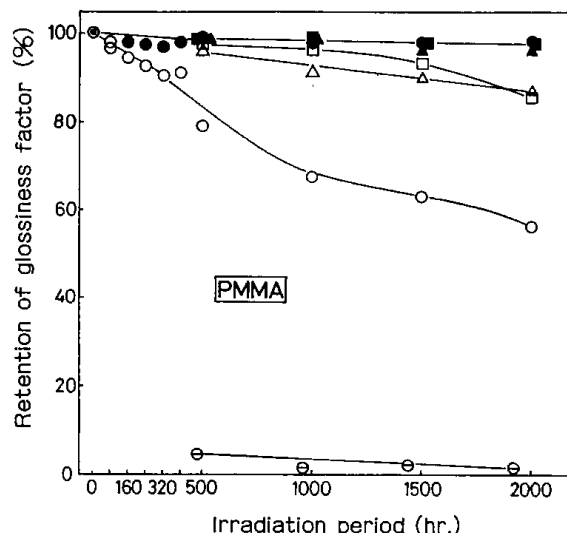


Fig.40. Differences of the accelerated weathering in changes of retention of glossiness factor.

(○S-W, ●S-F, △UV-W, ▲UV-F, □X-W, ■X-F, ⊖D-W)

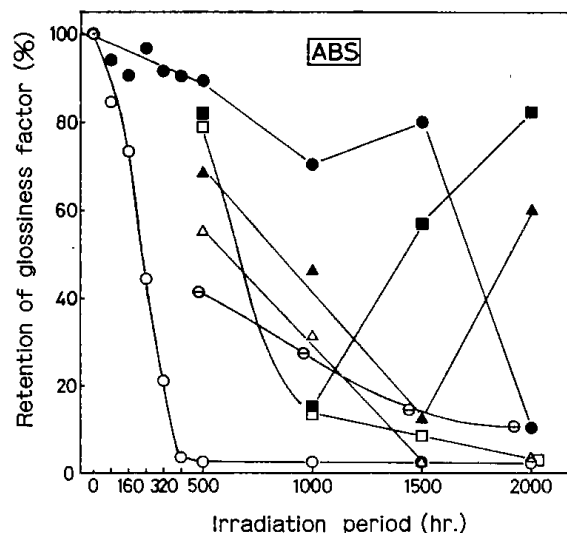


Fig.41. Differences of the accelerated weathering in changes of retention glossiness factor.

(○S-W, ●S-F, △UV-W, ▲UV-F, □X-W, ■X-F, ⊖D-W)

(PS, ABS, POM および PE) または80% (PVC, PMMA) を切る点で比較して、各機種の促進性の高い順(低下率の大きい)に順位をつけた結果を Table 16 に示す。D-W が大部分の樹脂において第1位の促進性を示したが、前述した理由により除外して順位をつけた。

6樹脂ともS-WまたはS-Fが第1位を占めた。順位相関分析の結果も有意で、光沢に関してはS-Wが最も促進性が高く、S-Fがそれに次ぐことがわかった。

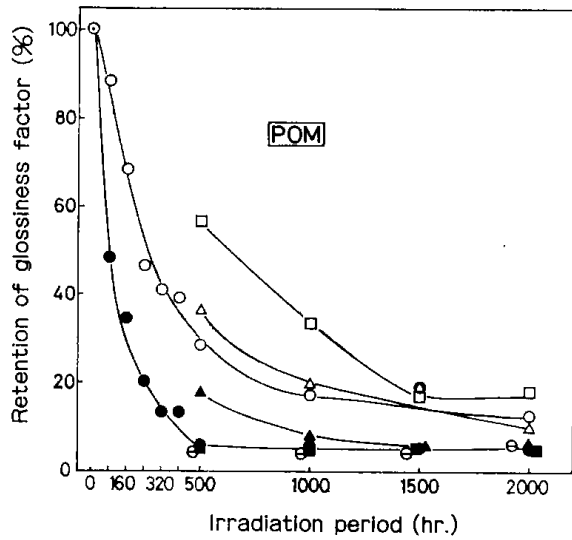


Fig.42. Differences of the accelerated weathering in changes of retention of glossiness factor.

(OS-W, ●S-F, △UV-W, ▲UV-F, □X-W, ■X-F, ⊖D-W)

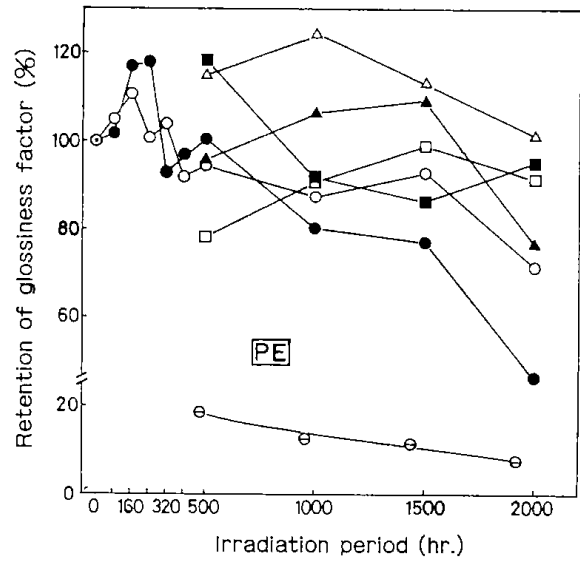


Fig.43. Differences of the accelerated weathering in changes of retention of glossiness factor.

(OS-W, ●S-F, △UV-W, ▲UV-F, □X-W, ■X-F, ⊖D-W)

Table 14. Factors of linear, exponential and logarithmic regression analyses in changes of gloss by long term accelerating tests.

		PS k1	PVC k1	PMMA k1	ABS k2	POM k2	PE k1
S-W	r	-0.96 ^{k2}	-0.99	-0.96	-1.0	-1.0	-0.85
	A	103.2	143.2	137.1	52.3	42.9	41.6
	B	-9.33	-0.07	-0.03	-7.13	-4.37	-0.005
S-F	r	-0.97	-0.99	-0.88 ^{k2}	-0.62	-1.0	-0.94
	A	146.7	141.7	145.0	67.4	39.2	44.0
	B	-0.05	-0.06	-0.21	-3.88	-5.05	-0.01
X-W	r	-0.97 ^{k3}	-1.0	-0.91	-0.98	-0.93	-
	A	211.5	145.2	147.5	104.9	46.5	-
	B	-0.002	-0.03	-0.01	-0.002	-3.86	-
X-F	r	-0.97	-0.99	-0.90	-	-1.0	-
	A	146.7	144.4	145.4	-	39.0	-
	B	-0.04	-0.03	-0.001	-	-5.08	-
UV-W	r	-0.97	-0.96	-0.99	-0.93	-0.99	-
	A	156.1	156.0	144.9	103.9	43.7	-
	B	-0.07	-0.04	-0.01	-0.002	-4.32	-
UV-F	r	-0.84	-0.95	-0.94	-	-1.0	-
	A	167.1	148.7	146.0	-	40.4	-
	B	-0.06	-0.03	-0.003	-	-4.89	-
D-W	r	-1.0 ^{k2}	-1.0 ^{k2}	-1.0 ^{k2}	-0.97	-0.99	-1.0 ^{k2}
	A	91.9	89.7	89.9	60.4	38.8	26.9
	B	-11.1	-12.2	-12.2	-5.81	-5.11	-3.11

k1: $G_s = A + BT$, k2: $G_s = A + B \ln T$, k3: $G_s = A \cdot e^{B \cdot T}$,

r: Coefficient of Correlation, T: Irradiation Hour.

Table 15. Factors of linear, exponential and logarithmic regression analyses in changes of glossiness by short term accelerating tests.

		PS k1	PVC k1	PMMA k1	ABS k1	POM k3
S-W	r	-0.92	-0.97	-0.96	-0.99	-0.97
	A	150.9	144.2	144.2	89.7	74.9
	B	-0.20	-0.05	-0.03	-0.21	-0.003
S-F	r	-0.87 ^{k2}	-0.83	-0.94 ^{k2}	-0.79 ^{k2}	-0.97
	A	137.1	146.4	144.3	82.9	51.2
	B	-1.47	-0.06	-0.35	-0.64	-0.005

k1:Gs=A+BT, k2:Gs=A+BlnT, k3: Y=Ae^{BT}

T: Irradiation hour, r: Coefficient of Correlation

Table 16. Comparisons of degradation rates of gloss change by accelerating tests.

	S-W	UV-W	Xe-W	D-W	S-F	UV-F	Xe-F
PS	1	3	2	-	4.5	4.5	6
PVC*	2	5	4	-	1	6	3
PMMA*	1	-	-	-	-	-	-
ABS	1	2	3.5	-	6	5	3.5
POM	4	5	6	-	1.5	3	1.5
PE	-	-	-	-	1	-	-

(At the point of 50 % retention)

(*At the point of 80 % retention)

4.2.3 光沢度に関する屋外暴露と促進暴露試験結果の相関

前述の Table 11 ~ 12, Table 14 ~ 15 を利用して、屋外暴露と同じ光沢度変化を生じさせるために要する促進暴露の照射時間を求めた結果を Table 17 に示す。

この表より、PS の場合は銚子の0.9年の光沢度保持率 (50%) と同じだけ低下させるためには、S-W で約300時間、S-F で約1,800時間の照射が必

要なことを示す。PS と同じように、同じ光源をもつ機種ではスプレーを有するウェザーメータタイプの方が促進性が高く、低下が早期に見られるもの (ABS), POM のようにウェザーメータ、フェードメータとも、かなり早期に低下を示し、屋外暴露との類似性がかなり良いものがあった。一方、屋外暴露で光沢の変化が比較的小さいPVCが比較的短時間の促進暴露で低下していることから、色差などの項で述べた熱的影響がかなり大きく、促進試験方法に問題があることがわかった。またPEのように、長期の屋外暴露では光沢度の低下が大きいのに対し、促進暴露では、比較的促進性が高いS-Fで2,000時間照射が屋外暴露の3.3年(保持率50%)に相当するなど、促進性が低かった。このように、樹脂によって促進暴露試験と屋外暴露試験との間にかなり大きい差異があった。

5. 結 言

6種の熱可塑性樹脂について、短期および長期の屋外暴露試験と促進暴露試験を行った試験体の色差、黄変度および光沢度を求めた。これらの特性値について種々の回帰分析を行い、樹脂差、地域差、大気環境差、機差、照射時間や暴露期間の影響等について検討した結果、次のことがわかった。

変退色 (色差および黄変度) に関しては、

- (1) 変退色の暴露初年度 (1年目) の変化は多くの樹脂で低緯度ほど大きい緯度順の地域差が認められたが、暴露経過とともにその差は小さくなった。
- (2) 変退色の暴露初期 (1年以前) の変化は暴露

Table 17. Correlations of outdoor exposure and accelerating tests about the gloss change.

	Exposure year	Irradiation hour							
	Choshi	S-W	UV-W	Xe-W	D-W	S-F	UV-F	Xe-F	
PS	0.9	300	1400	800	-	1800	1800	1900	
PVC*	2.3	500	1200	1000	-	400	1400	900	
PMMA*	3.3	600	-	-	-	-	-	-	
ABS	0.3	200	600	700	-	1700	(800)	(700)	
POM	0.3	300	400	600	-	100	200	100	
PE	3.3	-	-	-	-	2000	-	-	

(At the point of 50 % retention.)

(*At the point of 80 % retention.)

開始年度や暴露場所の気象因子の影響が大きいことがわかった。

- (3) 汚染された大気環境での変退色への影響が暴露初年度で認められるもの(PS, PVC, ABS)と暴露後期に認められるもの(PVC, PMMA, POM)があった。
- (4) 促進暴露試験の変退色は樹脂, 照射時間によって機差が認められたが, 全般にフェードメータタイプの方が変退色が大きく, なかでもS-Fの促進性が高いことがわかった。
- (5) 7種の促進試験機のなかでD-Wは多くの樹脂で変退色(光沢度を含めて)が最も促進性が高かったが, 屋外暴露や他の促進試験機に見られない試料表面の溶融が起こるなど特異な挙動を示した。
- (6) 屋外暴露試験の変退色の方が促進試験した場合よりもかなり大きい値を示し, 本計画での最大2,000時間という促進試験時間では不十分なことがわかった。ただし, PVCでは促進試験の方が変化が大きかったが, これは熱的影響を強く受けていることがわかった。
光沢度に関しては,
 - (1) 屋外暴露初期の光沢度では低緯度ほど低下が大きい傾向が認められるが, 暴露経過とともにその差が小さくなるもの(PS, ABS, POM)と暴露後期に次第に差が大きくなるもの(PVC, PMMA, PE)があった。
 - (2) 汚染された大気環境の光沢度への影響はPS, PVCおよびPMMAに認められるものの, 変退色ほど大きな影響ではなかった。
 - (3) 促進暴露試験での光沢度変化は樹脂や機種によって, また照射時間によって変化のパターンに差が認められたが, 一般にサンシャインタイプが促進性が高く, なかでも, S-Wが第1位で, S-Fがこれに次いだ。

(4) PS, ABS(特にウェザーメータタイプ), POMの光沢度の劣化傾向は促進暴露試験と屋外暴露試験との間に類似性が認められた。

- (5) 屋外暴露試験の光沢度低下が, 変退色同様, 促進暴露試験より大きかった。
- (6) 屋外暴露試験および促進暴露試験の結果を種々の回帰分析を行い, それぞれ最も高い相関を示した回帰式を求めた。また, それらの回帰式を用いて地域差, 機差を定量的に求めるとともに, ある特性値(色差, 光沢度保持率)に達するのに要する照射時間や暴露時間を求めることができた。

本報告は各種学会等において報告^{4~9)}したものをまとめたものである。

参 考 文 献

- 1) 本報告「第2章1節, 熱可塑性プラスチックシート」p.10参照
- 2) 吉川喜治, 平佐興彦, 須田昌男, 代田 忠; 繊維高分子材料研究所報告., **121** (11) 171 (1978)
- 3) 鈴木 智, 窪田 大, 鶴江 孝, 西村興男; 第22回材料研究連合講演会前刷., 122 (1978)
- 4) 窪田 大, 鈴木 智; 日本材料学会第25期講演会前刷., 113 (1976)
- 5) 窪田 大, 鈴木 智, 吉川喜治, 代田 忠; 第21回材料研究連合講演会前刷., 171 (1977)
- 6) 西村興男, 窪田 大, 鈴木 智; *ibid.*, **21** 175 (1977)
- 7) 窪田 大, 西村興男, 鈴木 智; *ibid.*, **22**, 224 (1978)
- 8) 窪田 大, 鈴木 智, 西村興男, 吉川喜治, 代田 忠; 工技院試験機関第15回高分子研究成果発表会資料., **106**, 147 (1979)
- 9) 窪田 大, 西村興男, 鈴木 智; 第24回材料研究連合会講演前刷., 159 (1980)

Surface Changes of Weathered Thermoplastic Sheets (I)

Color Change and Glossiness Factor

Hiroshi KUBOTA, Satoru SUZUKI, Okio NISHIMURA
Isamu TAMURA, Kiyoji YOSHIKAWA* and Tadashi SHIROTA *

SYNOPSIS

Six species of thermoplastic sheets were put under outdoor exposure for five years (partially for four years) at four different sites and were exposed to the accelerating testers using four types of Weathermeter and three types of Fademeter, and the changing tendencies in color difference, yellowness index and glossiness factor were compared. From the data of the color changes or glossiness factors in surface with the elapse of time, differences depending on exposure site localities, environmental conditions, accelerating testers were quantitatively evaluated. Recommendable accelerating testers were selected, and accelerating factors were obtained from the comparison of the exposure periods in Choshi.

As for the color change, following results were obtained.

- (1) The differences depending on the exposure site were recognized clearly in early exposure stage, and were in the order of the latitude.
- (2) The influence of the air pollution was recognized in early exposure stage about PS, PVC and ABS, was recognized also in later exposure stage about PVC, PMMA and POM.
- (3) The differences depending on the accelerating tester were recognized in nearly all plastics. Fademeters showed the high acceleration, especially the Sunshine Fademeter showed the highest acceleration.
- (4) Dewcycle Weathermeter showed the highest acceleration in all surface characters, however, was omitted from the evaluation because of the lack of the similarity to the outdoor exposure.
- (5) Color changes by the outdoor exposure for five years were larger than the accelerating tests for 2000 hours (in the exception of PVC).

As for the glossiness factor, following results were obtained.

- (1) Large difference depending on the exposure site were recognized in early exposure stage about PS, ABS and POM, however, the difference became small in later exposure stages. On the contrary, large difference was recognized in later stages about PVC, PMMA and PE.
- (2) The differences depending on the air pollution were recognized in PS, PVC and PMMA.
- (3) The differences of the changing pattern were recognized in each resin, tester and exposure stage. In generally, Sunshine types showed the high acceleration, the highest in S-W and the second in S-F.
- (4) Good similarity of the changing pattern to the outdoor exposure tests was recognized in PS, ABS and POM.
- (5) Changing degrees of the gloss by the outdoor exposure for five years were larger than the accelerating tests for 2000 hours.
- (6) Some regression analyses were applied to the data, and the regression formular which showed the highest correlation factor were selected. Using these formulae, the differences depending on site or tester were obtained quantitatively, and the exposure period when the character goes down to a fixed value were obtained.

* Research Institute for Polymers and Textiles.

屋外暴露・促進暴露した熱可塑性プラスチックシート の表面変化(第二報)

表面形態および表面劣化層の変化

西村興男・窪田 大・鈴木 智

1. はじめに

光暴露下において、プラスチックの表面に照射する光のエネルギーは、温度、雰囲気などの副次的な作用を伴って、物性低下、構造変化、分子量の変化などをもたらし、また変退色、失透などの外観変化として現われることをしばしば経験する。この場合、光の直接関与する試験体表面の変化が最も顕著であり、試験体内部への影響はベールの法則(Beer's law)に従い試験体表面からの深度に応じて連続的かつ急激に低下するという。したがって、試験体表面の変化を観察し知見を得ることは、プラスチックの耐久性評価のために重要である。

そこで、6種の熱可塑性プラスチックシートを屋外暴露および促進暴露した試験体について、光学顕微鏡により試験体の表面形態の変化と暴露の過程で生成した表面劣化層の変化を観察した。

その結果をもとに樹脂毎の変化傾向を明らかにし、さらに屋外暴露における地域差の問題と促進試験における機差の問題を検討した。

2. 試料および実験方法

観察に供した試験体は、共通試料として作成された代表的な組成をもったPS, PVC, PMMA, ABS, POMおよびPEの6種のシートである。これらを、札幌、銚子、横浜および那覇の4か所で最長5年間屋外暴露、また4種のウェザーメータおよび3種のフェードメータで最長2,000時間促進暴露した。

表面形態は、オリンパスPMF型倒立顕微鏡を用い、倍率70倍で観察した。観察にあたっては肉眼における視観の実感に近づけることを心掛け、染色、エッチングはほどこさなかった。

表面劣化層は、暴露試験体の側面を光学顕微鏡で観察測定した。表面劣化層については、試料表

面から一定間隔で切り出した試料を、赤外吸収スペクトル法(化学構造)やGPC法(分子量)で測定した報告があるが、その操作はかなり難かしい¹⁾。そこで、簡便な方法で表面劣化層を測定するため試験体の側面を光学顕微鏡で観察することを試みた。その結果、Photo. 1に示すように、暴露試験体の表面には内部とはコントラストの異なる部分が認められたので、その部分を表面劣化層と見なし、倍率100倍で各暴露水準毎に5点ずつ測定して平均値をとった。

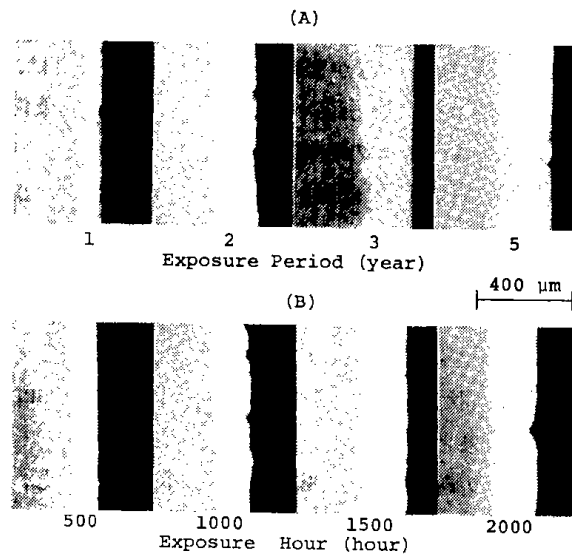


Photo. 1. Typical Surface Degradation Layer formed by Accelerated Weathering Test and Outdoor Exposure; POM.

(A): Outdoor Exposure (Sapporo)

(B): Accelerated Weathering Test (S-W)

3. 表面形態の変化

3.1 屋外暴露による表面形態の変化

銚子で最長5年間屋外暴露した各樹脂の表面形態の経年変化傾向をPhoto. 2に、また地域差を見るために各地で4~5年間屋外暴露した試験体の表面形態の変化をPhoto. 3に示す。なお、地

Table 1. Meteorological Data.

	Average temp. °C	Average humid. % R.H.	Annual rain fall mm	Annual solar radi. cal/cm ²	Annual* U.V. radi. cal/cm ²
Sapporo	8.0	71.9	1207	101052	6127
Choshi	14.7	73.4	1504	105215	8303
Yokohama	15.1	68.5	1613	-	6554
Naha	21.9	76.2	2123	113263	10645

Note 1. Values for July 1973 to June 1978.

Note 2. by Monthly Report of the Meteorological Agency.

* U.V. quantities in 270 to 410 nm range.

域差の検討は Table 1 に示した各暴露地の気象因子を参考に行った。また、銚子と緯度の等しい横浜については、暴露環境の影響を比較検討するため選定した。

PS の場合、ランダムな方向にクラックが生成し、暴露期間の経過とともに成長し相互に連結して、あたかも鋼のオーステナイト結晶粒に似た微細構造になる。これらの傾向は、低緯度ほど顕著である。また、緯度のほぼ等しい銚子と横浜を比較すると、横浜の方が変化が著しかった。これは、横浜における大気汚染、排気ガスなどの暴露条件の悪化に基づくものと推定される。

PVC と PMMA では、暴露面の汚れと粗化が進むがクラックの生成は認められなかった。これらの試験体においても緯度順の地域差が認められた。なお、PMMA の場合、暴露面にボイド状のミクロなへこみが観察された。これは、断面を観察して劣化状態が一樣でなかったとした Weichert ら²⁾の結果と一致している。

ABS の場合は PS と似た傾向を示す。しかし、クラックの深さと幅は ABS の方が大きく、暴露 5 年目にはクラック幅は 20~30 μ m に達する。また、暴露の初期には僅かながら緯度順の地域差が認められるが、5 年後には差がなくなる。

POM では、暴露の初期では Vesely ら³⁾が観察したと同じ一定方向に並んだクラックが観察できた。しかし、暴露期間の経過とともに表面が粉状劣化生成物（チョーキング層）に覆われるためクラックは観察できなくなった。

PE の場合、暴露による架橋と結晶化度の増加による内部応力を解放するため一定方向にクラックが生成する。また、暴露期間の経過とともにクラックを横断する方向にもクラックが生成するが、PS などにみられたような表面の細粒化はみ

られず深さ方向への成長が顕著で、なかには 1,000 μ m に達するものも観察された。これらの傾向は低緯度ほど顕著であった。

3.2 促進暴露による表面形態の変化

サンシャインウェザメータで最高 2,000 時間照射した場合を例にとり各樹脂の経時変化傾向を Photo. 4 に示す。

PS の場合、1,000 時間経過したものにランダムな方向にクラックの生成が認められ、これらは生長する傾向を示した。PVC と PMMA では、クラックの生成は認められないが、PVC では分解生成物が脱離したと考えられる表面の荒れを生じた。ABS では、1,500 時間経過したものにランダムな方向のクラックが生成した。POM では、500 時間経過で樹皮状のクラックが生成し、また PE では 1,000 時間経過で方向性を持つクラックが生成した。

次に、機差を見るために各促進暴露試験機で 2,000 時間照射した試験体の表面形態の変化を Photo. 5 に示す。試験機の種類によって劣化性状が全く異なるのが特徴的である。PMMA の場合、大部分の機種でほとんど変化が認められないのに対し、D-W では表面溶出による凹凸とクラックの生成が認められた。しかし、PMMA は 4~5 年間屋外暴露しても微細なクレーズが生成する程度²⁾であることから、これは D-W による特異な劣化現象と考える。このような特異な現象を生じた原因は光源の分光分布特性にあり、D-W は 350 nm 以下に比較的豊富な紫外線エネルギーをもち、かつ 250 nm 付近にピークをもつ。一方、Ranby ら⁴⁾が指摘しているように、PMMA は 250 nm 付近に光の吸収ピークをもつ材料である。したがって、D-W の 250 nm 付近の光を吸収して急激に劣化が進行したものと考える。一般に、地上に達する天空光には 280 nm 以下の紫外線が含まれていな

EXP. YEAR	P S	PVC	PMMA	ABS	POM	P E
ORIGINAL						
1						
2						
3						
4						
5						

0.2mm

Photo. 2. Surface Changes by Outdoor Exposure (at Choshi).

EXP. SITE	P S *	PVC	PMMA	ABS	POM	P E *
SAPPORO						
CHOSHI						
YOKOHAMA						
NAHA						

Photo. 3. Differences in Surface Change Depend on the Exposure Sites.
 (Outdoor exposure, five yrs. lapse, four yrs. lapse for * mark)

0.2mm

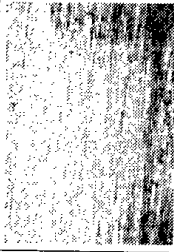
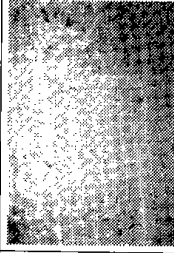
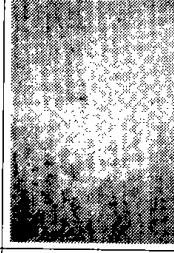
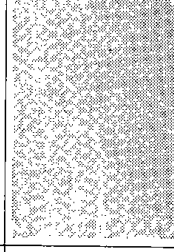

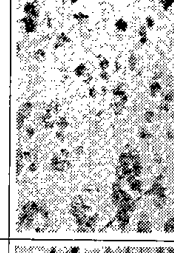

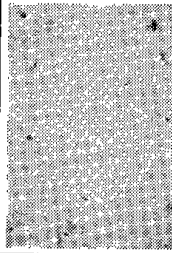
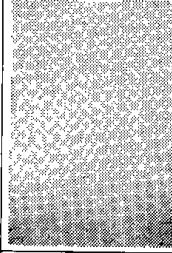
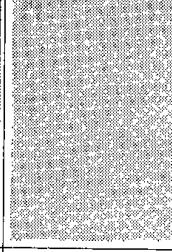
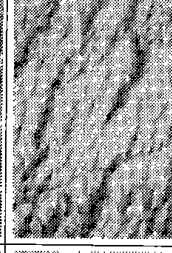

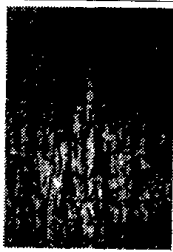
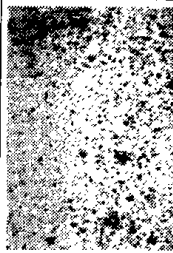
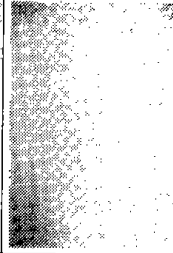

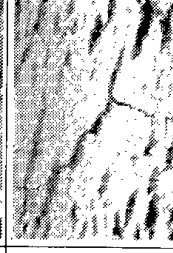


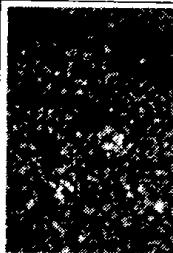
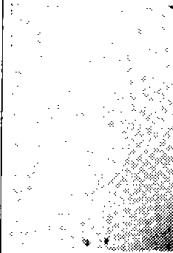
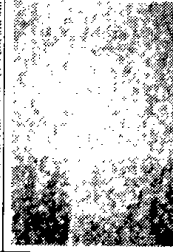

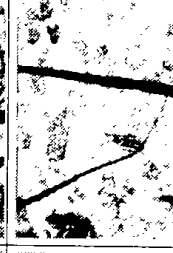
Exp. Hour	P S	PVC	PMMA	ABS	POM	P E
500						
1000						
1500						
2000						

Photo. 4. Surface Changes by Accelerated Weathering Test (S-W)

0.2mm

SAMPLE	WEATHERMETER					FADENMETER		
	S-W	X-W	UV-W	D-W	S-F	X-F	UV-F	
P S								
PVC								
PMMA								
ABS								
POM								
P E								

0.2 mm

Photo. 5. Differences in Surface Change by the Apparatus.
 (1920 hrs. lapse for D-W, 2000 hrs. lapse for other apparatus)

い^{5,6)}。D-W 以外の試験機は、その点を考慮して 280nm 以下はカットするように工夫されている。D-W の特異な現象は、PS, PVC および PE でも認められた。

また、光源が同じ場合、ウェザータイプのものの劣化程度がフェードタイプより大きい傾向が認められた。

3.3 屋外暴露と促進暴露との比較

促進暴露による劣化性状が屋外暴露と一致する機種はあまり多くない。促進性、類似性の両面から見て優れているのは PS, PMMA および PE に対しては S-W。PVC と POM に対しては D-W。ABS に対しては S-F で、いずれもサンシャインカーボン光源とするものであるのが特徴的である。

4. 表面劣化層の変化

4.1 屋外暴露による表面劣化層の変化

最長 5 か年間屋外暴露した各樹脂の表面劣化層の厚さの経年変化傾向を暴露地に関して比較した。

PS の表面劣化層の厚さの変化を Fig. 1 に示す。札幌、銚子および那覇のデータに関し、緯度順の地域差が認められ、那覇の 4 年目で 500 μm を超す値が認められた。これらの値は Weichert

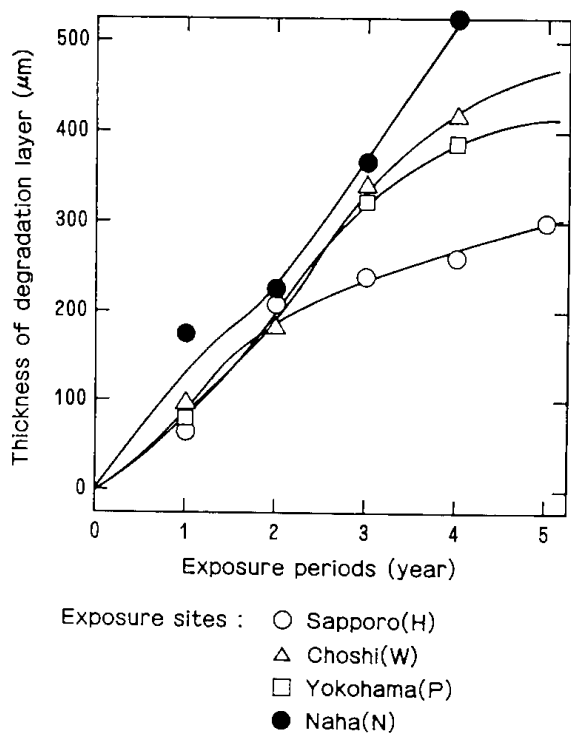


Fig. 1. Thickness of the degradation layer with outdoor exposure periods, material: PS.

ら²⁾が示した 300~500 μm と一致した。なお、表面形態とは異なり銚子と横浜のデータに有意差は認められなかった。したがって、表面劣化層の厚さに関して環境条件の影響はないとしてよさそうである。

PVC の場合 (Fig. 2 参照), 暴露初年度で大きな変化を示し、2 年目以降はほぼ直線的に増加する傾向を示した。また、緯度順の地域差と、横浜と銚子に関して環境条件の影響が認められた。Stangl ら⁷⁾はオーストリアで 5 か年間屋外暴露した試験体の表面劣化層厚さとして約 100 μm という値を報告しており、本報告の 220~324 μm という値と一致しないが、これは測定方法 (Stangl らは試験体断面の超薄切片の走査型電顕による観察から決定), 暴露地の緯度 (Wein; 北緯 48 度) および試験体の組成などの差異によるものと考えられる。しかし、変化傾向に関しては Stangl らの報告と一致している。

PMMA は、Fig. 3 に示すように 5 か年暴露後でも表面劣化層の厚さは (緯度順の地域差が認められるものの) 約 10~15 μm と他の樹脂の数 10 分の 1 であった。また、銚子と横浜の表面劣化層に差は認められなかった。

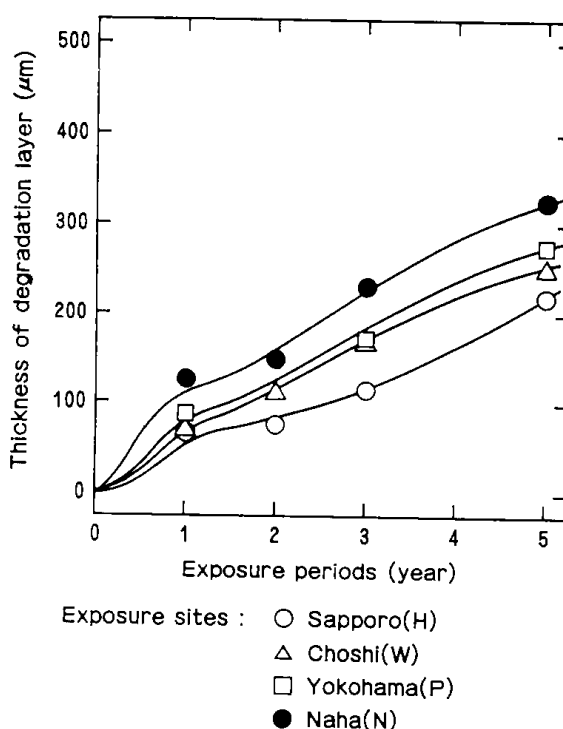


Fig. 2. Thickness of the degradation layer with outdoor exposure periods, material: PVC.

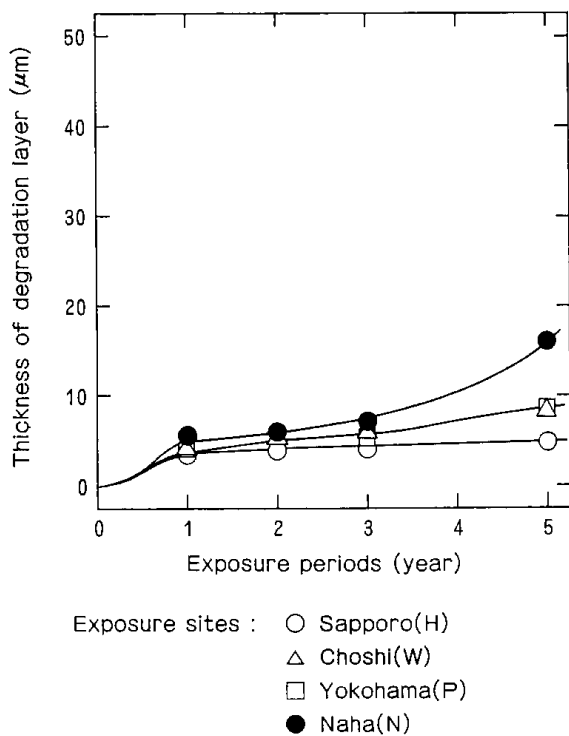


Fig. 3. Thickness of the degradation layer with outdoor exposure periods, material: PMMA.

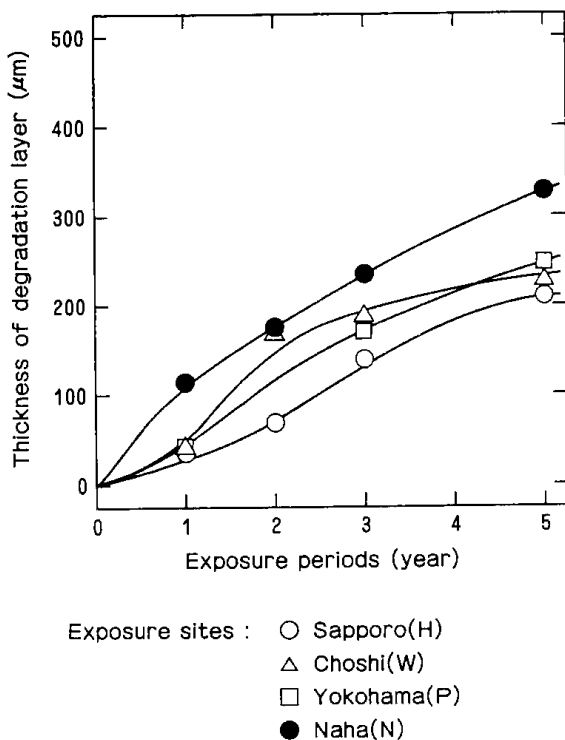


Fig. 4. Thickness of the degradation layer with outdoor exposure periods, material: ABS.

ABS の場合 (Fig. 4 参照), 表面劣化層の厚さはおおむね直線的に増加し, かつ緯度順の地域差が認められた。また, 銚子と横浜にほとんど差が認められなかった。

Stangl ら⁷⁾は, 白色 (ブタジェン・アクリルエステルゴムを一部含有) と黒色 (カーボンブラック含有) の ABS をオーストリアで 5 か年間屋外暴露し, PVC で述べたと同じ方法で表面劣化層の厚さを測定した。その結果, 白色の試験体で $350\mu\text{m}$, 黒色の試験体で $50\mu\text{m}$ という値を報告しており, 本報告との差異は, PVC で述べたと同じ理由にもとづくと考えられる。

POM は, Fig. 5 に示すように緯度順の地域差が認められる。また, 銚子と横浜を比較した場合, 紫外線量の多い銚子の方が表面劣化層の厚さが大きくなった。山口ら⁸⁾は, 暴露によって試験体の厚さと重量が著しく減少する傾向があることを報告している。このことは, 3.1 項で述べたチョーキング層の脱落を示唆しているものと考えられる。したがって, 真の表面劣化層の厚さは, 図で示した値より大きく見込む必要がある。

PE では, Fig. 6 に示すように札幌と銚子との間に差はほとんど認められないが, 那覇の変化が大きく, 4 か年間暴露後には他の地域の 2 倍の表面劣化層厚さに達した。これは, 紫外線量の多さと平均気温の高さの相乗作用によるものと考えられる。また, 銚子と横浜を比較した場合, 暴露初期に差がないが, 暴露期間の経過とともに横浜の表面劣化層の厚さが大きくなる傾向がみられた。

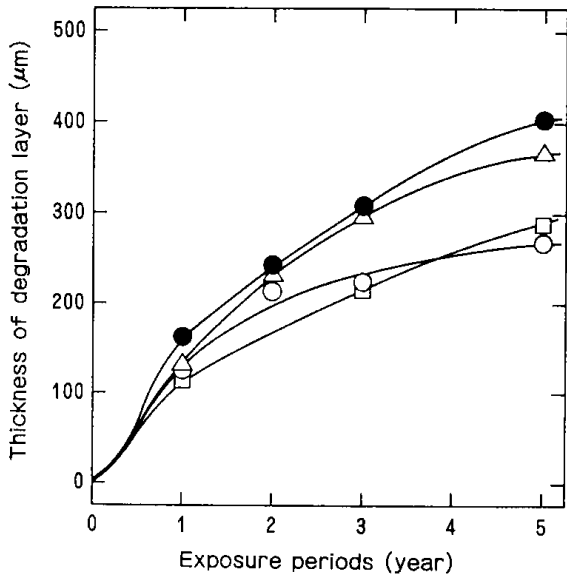
4.2 促進暴露による表面劣化層の変化

最長 2,000 時間促進暴露した各樹脂の表面劣化層の厚さの経時変化傾向を促進試験機に関して比較した。

各促進試験機で照射した PS の表面劣化層の厚さを照射時間に対してプロットしたものを Fig. 7 に示す。紫外線カーボンタイプ光源を持つ装置の表面劣化層の厚さがずばぬけて大きく, かつ照射後期において急増する傾向を示した。

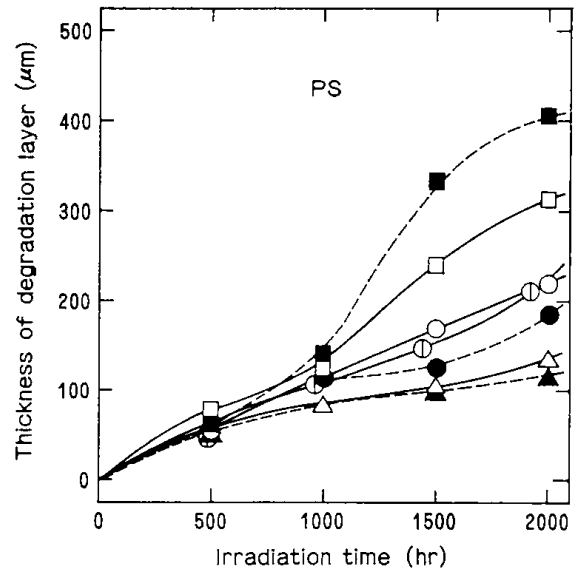
PVC は, Fig. 8 に示すように D-W がずばぬけた結果を示しているが, 他の装置ではキセノンタイプ光源の変化傾向がやや遅いほかは差は認められなかった。

PMMA でも Fig. 9 に示すように, D-W の特異な傾向が認められた。他の装置の中ではサンシャインタイプ光源の表面劣化層の厚さが最も大きい



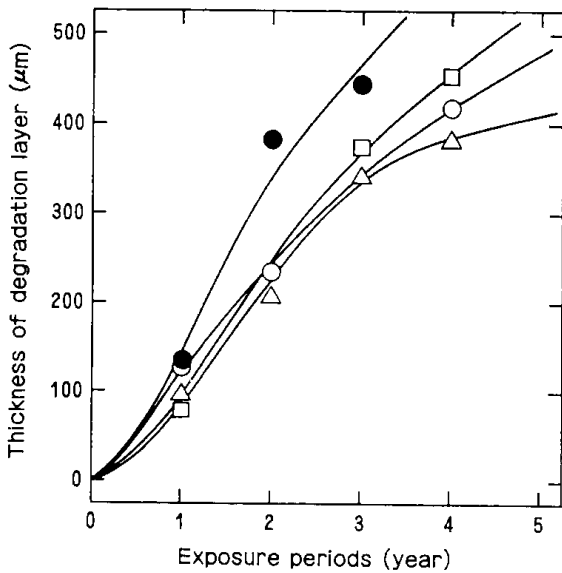
Exposure sites : ○ Sapporo(H)
 △ Choshi(W)
 □ Yokohama(P)
 ● Naha(N)

Fig. 5. Thickness of the degradation layer with outdoor exposure periods, material: POM.



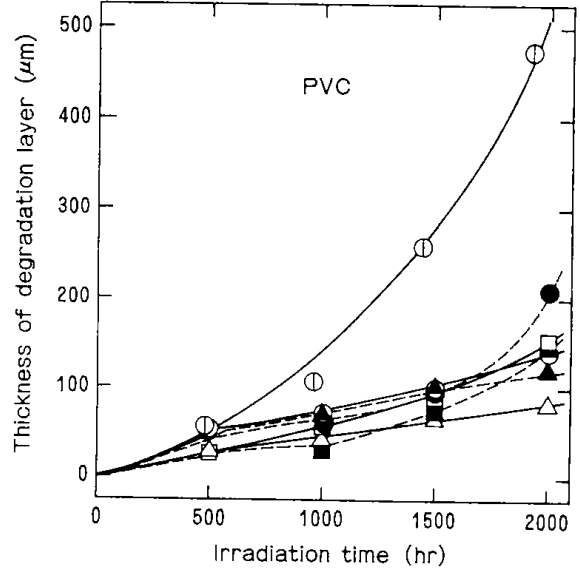
Apparatus: ○ Sunshine weathermeter (S-W)
 △ Xenon weathermeter (X-W)
 □ U.V.-Carbon weathermeter (U.V.-W)
 ⊙ Dewcycle weathermeter (D-W)
 ● Sunshine fadometer (S-F)
 ▲ Xenon fadometer (X-F)
 ■ U.V.-Carbon fadometer (U.V.-F)

Fig. 7. Thickness of the degradation layer with irradiation time by accelerated weathering test.



Exposure sites : ○ Sapporo(H)
 △ Choshi(W)
 □ Yokohama(P)
 ● Naha(N)

Fig. 6. Thickness of the degradation layer with outdoor exposure periods, material: PE.



Apparatus: ○ Sunshine weathermeter (S-W)
 △ Xenon weathermeter (X-W)
 □ U.V.-Carbon weathermeter (U.V.-W)
 ⊙ Dewcycle weathermeter (D-W)
 ● Sunshine fadometer (S-F)
 ▲ Xenon fadometer (X-F)
 ■ U.V.-Carbon fadometer (U.V.-F)

Fig. 8. Thickness of the degradation layer with irradiation time by accelerated weathering test.

が、その場合でも $30\mu\text{m}$ 程度と非常に小さい値を示した。

ABSの場合も Fig. 10 に示すように PVC や PMMA と同じ傾向がみられた。他の装置では、ほとんど機差がないとみてよさそうである。D-W の促進性の高さは 350nm 以下の光量の豊富さにもよるが、ABS 中のアクリル部分が D-W 光源に含まれている 250nm 付近の光によって劣化されるためと考える。

POM の表面劣化層の厚さの変化を Fig. 11 に示す。D-W と S-W の促進性が高い。また、装置全般を通じて同じ光源を持つ場合は、ウェザーメータの方が劣化が速い。これは、スプレーによる膨潤、乾燥によるクラックの膨張・収縮、水と分解生成物の反応などが劣化を促進していると考ええる（スプレー効果）。なお、 $2,000$ 時間照射後の表面劣化層の厚さは、D-W を除いて $80\sim 200\mu\text{m}$ 程度であるが、これは屋外暴露の $1\sim 1.5$ 年に相当する。D-W では、 $1,920$ 時間照射後に $310\mu\text{m}$ 以上の表面劣化層の厚さを生じているが、これは、銚子および那覇における 3 か年間の屋外暴露に相当する。

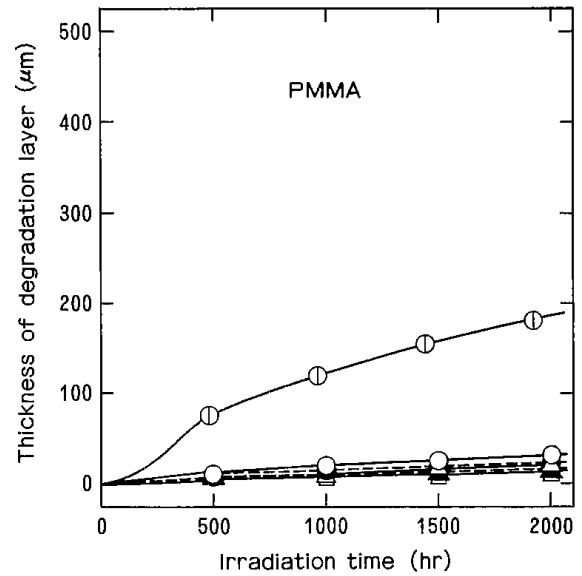
表面劣化層に関して、POM で得られた促進暴露の結果は、屋外暴露との類似性が非常によく、かつ促進性も認められた。したがって、POM は耐候性を推知しやすい樹脂といえる。

PE の場合 (Fig. 12 参照)、特異な傾向を示す D-W を除き、表面劣化層の厚さは各装置とも照射時間の経過とともに直線的に増加する傾向を示した。また、光源の差異で比較すると、サンシャインタイプが最も劣化が速く、次いでキセノンタイプそして紫外線カーボンタイプの順となった。

4.3 屋外暴露と促進暴露との比較

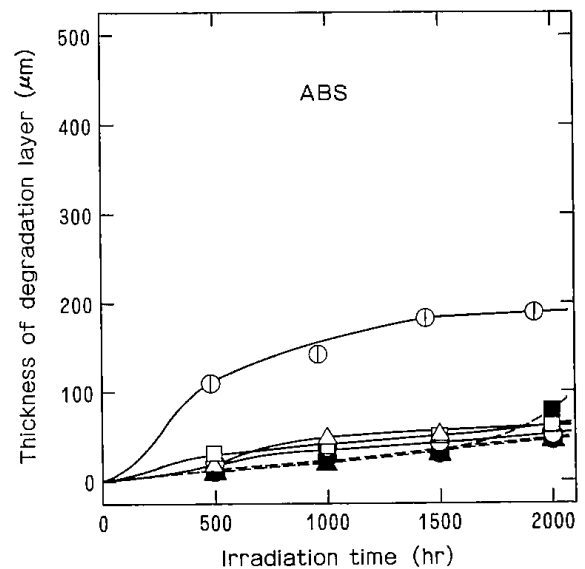
屋外暴露および促進暴露試験における表面劣化層の厚さは、前述したように暴露期間（照射時間）に対しほぼ直線的に増加する傾向が認められたので、地域差および機差を定量的に比較するために、それぞれのデータについて一次の回帰分析を行った。求めた回帰直線の勾配をもって表面劣化層形成速度と定義した。これらの計算結果を Table 2 に示す。この表から地域差、機差を明瞭にくみとれる。

次に、屋外暴露と促進暴露の相関を定量的に比較するために、Table 2 の回帰分析結果から、日本



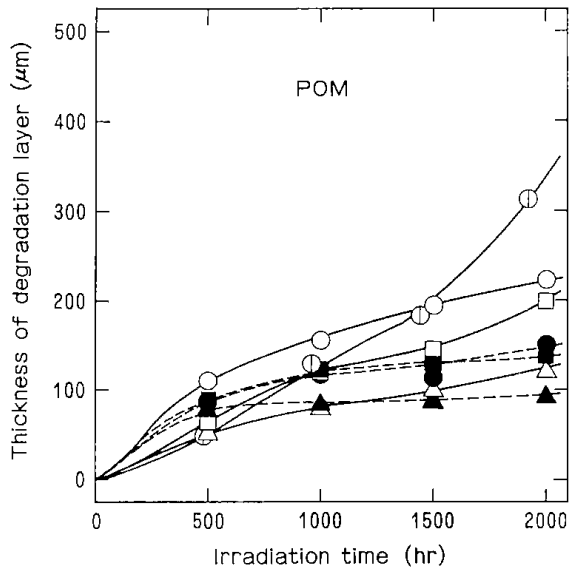
Apparatus: ○ Sunshine weathermeter (S-W)
 △ Xenon weathermeter (X-W)
 □ U.V.-Carbon weathermeter (U.V.-W)
 ⊕ Dewcycle weathermeter (D-W)
 ● Sunshine fadometer (S-F)
 ▲ Xenon fadometer (X-F)
 ■ U.V.-Carbon fadometer (U.V.-F)

Fig. 9. Thickness of the degradation layer with irradiation time by accelerated weathering test.



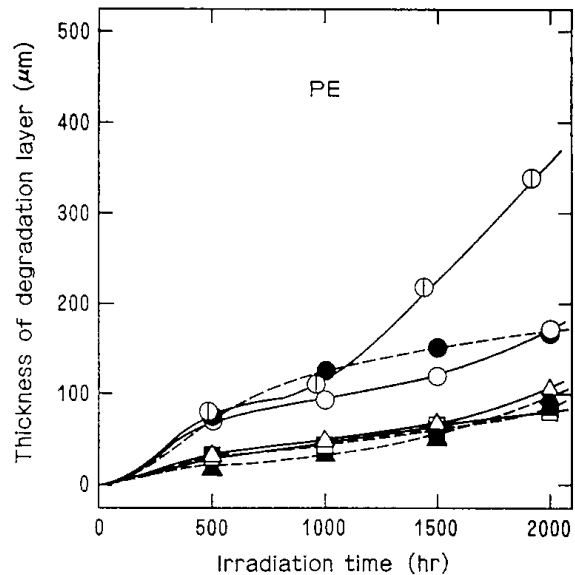
Apparatus: ○ Sunshine weathermeter (S-W)
 △ Xenon weathermeter (X-W)
 □ U.V.-Carbon weathermeter (U.V.-W)
 ⊕ Dewcycle weathermeter (D-W)
 ● Sunshine fadometer (S-F)
 ▲ Xenon fadometer (X-F)
 ■ U.V.-Carbon fadometer (U.V.-F)

Fig. 10. Thickness of the degradation layer with irradiation time by accelerated weathering test.



Apparatus: ○ Sunshine weathermeter (S-W)
 △ Xenon weathermeter (X-W)
 □ U.V.-Carbon weathermeter (U.V.-W)
 ⊙ Dewcycle weathermeter (D-W)
 ● Sunshine fadometer (S-F)
 ▲ Xenon fadometer (X-F)
 ■ U.V.-Carbon fadometer (U.V.-F)

Fig.11. Thickness of the degradation layer with irradiation time by accelerated weathering test.



Apparatus: ○ Sunshine weathermeter (S-W)
 △ Xenon weathermeter (X-W)
 □ U.V.-Carbon weathermeter (U.V.-W)
 ⊙ Dewcycle weathermeter (D-W)
 ● Sunshine fadometer (S-F)
 ▲ Xenon fadometer (X-F)
 ■ U.V.-Carbon fadometer (U.V.-F)

Fig.12. Thickness of the degradation layer with irradiation time by accelerated weathering test.

Table 2. Formation Rates of Surface Degradation Layer.

	P S	PVC	PMMA	ABS	POM	P E
Sapporo	25	40	0.3	46	32	96
Choshi	113	46	1.0	41	56	100
Yokohama	105	48	1.2	51	44	129
Naha	120	52	2.7	53	59	220
S-W	0.119	0.059	0.013	0.017	0.075	0.067
X-W	0.054	0.037	0.010	0.023	0.047	0.049
UV-W	0.165	0.080	0.004	0.021	0.073	0.033
D-W	0.112	0.293	0.073	0.075	0.177	0.185
S-F	0.075	0.102	0.007	0.025	0.038	0.062
X-F	0.036	0.048	0.006	0.024	0.009	0.051
UV-F	0.238	0.085	0.007	0.038	0.046	0.034

における標準暴露場として銚子のデータ、これに対して屋外暴露の劣化傾向との類似性をもつ S-W と S-F のデータを比較した結果を **Table 3** に示す。この表から、たとえば PS の場合、S-W の 2,000 時間と銚子の 2.5 年が等価であることがわかった。

5. 表面変化にかかわる各特性値間の相関関係

第一報で検討した色差、黄変度および光沢、また本報告で検討した表面形態と表面劣化層形成速

度など表面変化にかかわる諸特性に引張強さと引張破断伸びの力学的特性を加えて地域差を評価した結果を **Table 4** に示す。すべての特性値に関して那覇、銚子、札幌の緯度順に変化が小さくなっている。銚子と横浜に関しては特性値によって順位が入れ変わっている。

促進暴露試験機について、機差を評価した結果を **Table 5** に示す。各特性値にわたってサンシャインタイプの光源をもつ促進暴露試験機の変化が大きいことがわかる。

また、これらの劣化順位の有意性を確かめるため、Table 5について、スパーマンの順位相関分析⁹⁾を行った結果をTable 6に示す。この表から次の特性値間に有意な相関が認められた。

色 差 : 黄変度
引張強さ : 破断伸び

表面劣化層 : 破断伸び

黄変度 : 光沢 (G_s45°)

これは、たとえば色差の変化に関する促進試験機の順位と黄変度の変化に関する促進試験機の順位がほぼ一致することを示す。

Table 3. Exposure Periods to form Equivalent Degradation Layer.

	P S	PVC	PMMA	ABS	POM	P E
Choshi (Year)	2.5	2.5	(14)	1.0	1.0	1.4
S-W (hr)	2000	2000	1000	(4000)	1000	2000
S-F (hr)	(2500)	1600	1500	(3200)	2000	1800

Parenthesised Values were obtained by extrapolation.

Table 4. Ranks of Degradation in Outdoor Exposure.

Characteristics	Sites			
	Sapporo	Choshi	Yokohama	Naha
Degradation Layer	4	2.5	2.5	1
Color Difference	4	2	3	1
Yellowness Index	4	2	3	1
Glossiness	4	3	2	1
Tensile Strength	4	3	2	1
Break Elongation	4	2	3	1

Table 5. Ranks of Degradation in Accelerated Weathering Test.

Characteristics	Apparatus					
	S-W	X-W	UV-W	S-F	X-F	UV-F
Degradation Layer	1	5	4	3	6	3
Color Difference	4	5	6	1	2	3
Yellowness Index	3	5	6	1	2	4
Glossiness	1	4	5	2	3	6
Tensile Strength	1	6	2	5	3	4
Break Elongation	1	6	2	4	4	4

Table 6. Correlations of several characteristics by the method of Spearman's rank correlation coefficient ; Accelerated weathering test.

		D L	ΔE	ΔYI	ΔGs (45)	σ _t	ε _b
D L	Σd ²	—	33	29	21	19	11
	rs	—	0.057	0.171	0.400	0.457	0.686
	α	—	—	—	—	—	0.1
ΔE	Σd ²	33	—	2	22	35	40
	rs	0.057	—	0.943	0.371	-0	-0.143
	α	—	—	0.01	—	—	—
ΔYI	Σd ²	29	2	—	12	31	27
	rs	0.171	0.943	—	0.657	0.114	0.229
	α	—	0.01	—	0.1	—	—
ΔGs (45)	Σd ²	21	22	12	—	26	22
	rs	0.400	0.371	0.657	—	0.257	0.229
	α	—	—	—	—	—	—
σ _t	Σd ²	19	44	38	26	—	2
	rs	0.457	-0.257	-0.086	0.257	—	0.943
	α	—	—	—	—	—	0.01
ε _b	Σd ²	11	40	34	22	2	—
	rs	0.686	-0.143	0.029	0.371	0.943	—
	α	0.1	—	—	—	0.01	—

D L : Degradation Layer
Δ E : Color Difference

ΔYI : Yellowness Index
ΔGs (45) : Glossiness

σ_t : Tensile Strength
ε_b : Break Elongation

6. ま と め

屋外暴露および促進暴露した試験体について、光学顕微鏡を用いて表面形態と表面劣化層を検討した。さらに暴露地と促進試験機の影響を比較した。

表面形態および表面劣化層に関して次のような結果が得られた。

- (1) PS と ABS に鋼のオーステナイト構造に似たクラックが観察された。
- (2) 変化の度合は暴露初期の段階でほぼ緯度の順位となり、そして都市および工業的な環境による促進性もまた認められた。
- (3) 促進暴露した試料について屋外暴露との類似性を検討した。その結果、類似性と促進性の点で、サンシャインタイプの試験機がおおむね良い結果が得られた。
- (4) 表面にかかわる特性（色差、黄変度、光沢および表面劣化層）および力学的特性について屋外暴露試験と促進暴露試験との相関を検討した。その結果、屋外暴露期間に対する等価な促進暴露時間が定量的に得られた。

参 考 文 献

- 1) 渡辺 寧, 北島福三郎, 服部 滋; 第15回高分子研究成果発表会資料, p.177 (1979) 日本産業技術振興協会
- 2) D.Weichert, E.Israel; Plaste Kautschuk., **16**, (5) 337 (1969)
- 3) R.Vesely M.Karenda; Kunststoffe, **59**, (2) 107 (1969)
- 4) B.Ranby, J.F.Rabec; Photodegradation, Photo-oxidation and Photo-stabilization of Polymers, p.156, (1975) John Wiley & Sons.
- 5) H.R.Condit, F.Grurn; J.Optical Soc. Am., **54**, (7) 937 (1964)
- 6) N.Z.Searle, R.C.Hirt; *ibid.*, **55**, (11) 1414 (1965)
- 7) M.Stangl, K.Binder, H.Tschamler; Chem. Kunstst. Aktuell., **31**, 221 (1977)
- 8) 山口章三郎, 天野普武; プラスチック, **23**, (5) 31 (1972)
- 9) 「新しい統計手法集—17」, p.21 (1965), 日科技連

Surface Changes of Weathered Thermoplastic Sheets (II)

Changes in Surface Micro-structure and Surface Degradation Layer

Okio NISHIMURA, Hiroshi KUBOTA and Satoru SUZUKI

SYNOPSIS

As a part of the previously reported study, the micro-structure of the surface and the thickness of the surface degradation layer using an optical-microscope were examined about the outdoor exposed and the accelerating weathered samples. And the influences of the exposure sites and the accelerating testers were compared.

As for the micro-structure of the surface and the thickness of the degradation layer of surface, following results were obtained.

- (1) The micro-cracks as like as the Austenite structure of steel were observed in PS and ABS.
- (2) Changing degrees were nearly in order of the latitude at the early exposure stage, and acceleration by urban and industrial atmosphere was recognized also.
- (3) The similarity to the outdoor exposure were checked in the accelerating weathered samples, and the D-W was omitted from the evaluation.
- (4) The nearly excellent results were obtained in the Sunshine type testers in view point of the similarity and the acceleration.

The correlation between the outdoor exposure tests and accelerating tests were examined about the surface characters and the mechanical properties and the equivalent accelerating test periods to the outdoor exposure periods were obtained quantitatively.

暴露試験によるかたさの変化

鈴木 智・窪田 大
鶴江 孝・西村興男

1. はじめに

かたさは一般に「変形に対する抵抗」を意味している¹⁾。変形には弾性変形と塑性変形及びそれらの中間の弾塑性変形があり、それぞれの性質を利用して Fig. 1 に分類したような測定方法が用いられている。一般にかたさを測定する目的として二つある。一つはかたさそのものの測定を目的とする場合で、例えば、引っ掻きかたさなどでプラ

スチックの表面のきずのつき易さを評価する場合がこれにあたる。もう一つはある特性の代用特性の簡便評価法として用いる場合で、FRP の硬化度の測定に用いられているのがその一例である。

さて、本研究で暴露試験体のかたさを測定する目的は二つある。一つは暴露によって表面のきずのつき易さがどう変わるかを知ることであり、もう一つは材料の劣化度そのものを知るためである。前者の測定方法としては引っ掻きかたさが最

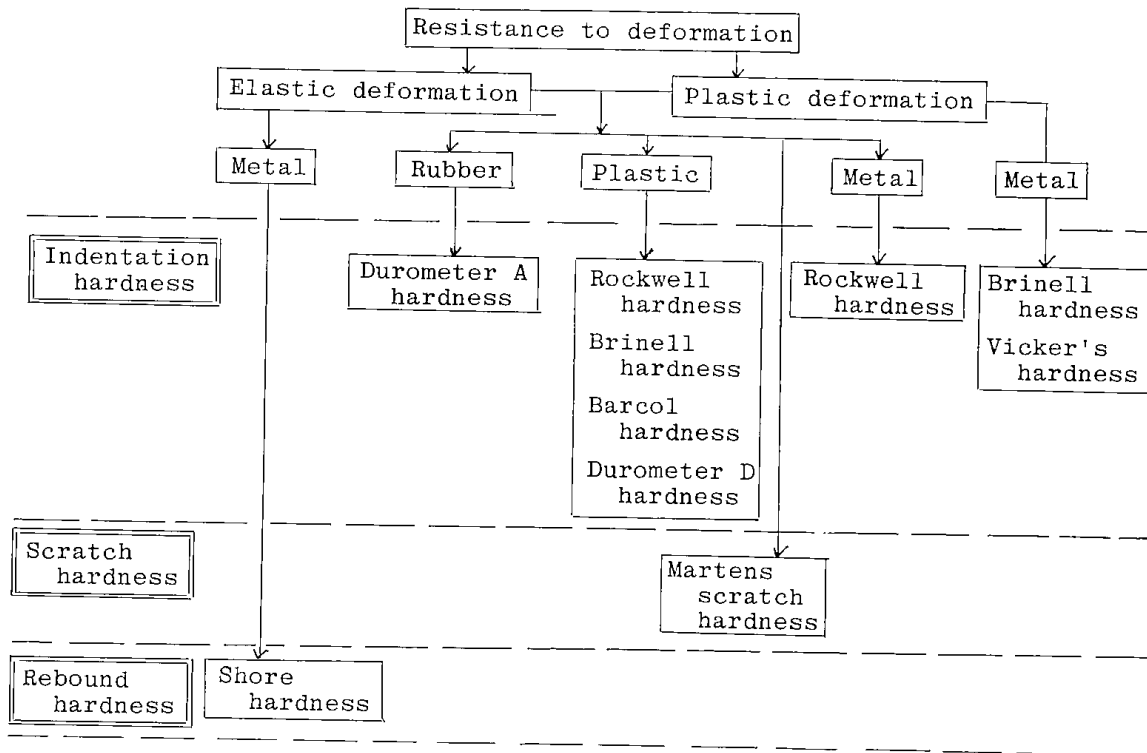


Fig. 1. Schematic classification of hardness.

* MIL	P-17549	艦船構造用ガラス繊維強化プラスチック積層板
ASTM	D-2583	バーコル硬度計によるプラスチック押込かたさ試験法
** JIS	A-5704	ガラス繊維強化ポリエステル浴槽
JIS	A-4101	プラスチックし尿浄化槽構成部品
JIS	K-6919	強化プラスチック用液状不飽和ポリエステル樹脂

も適当と考えられるが、この種の試験法はあまりポピュラーでない。後者の目的に関しては図に示したようにプラスチックの分野では主として4つの測定方法が用いられており、このうちロックウェルかたさが最も多用されており、文献も多い¹⁻³⁾。一方、バーコル硬度計は戦後使われ始め、測定法が簡便なこと、米国の規格*に採用されたこ

ともあってわが国で一部の材料規格、製品規格**にもとり入れ始めている。

本研究において、当初ロックウエル硬度計の採用を検討したが、暴露試験体の測定時一部の試験片が破断してしまう現象が認められたのでバーコル硬度計を採用した。かたさの変化を力学的特性の変化に対応させ、かたさ測定によって、ある特性の変化を推定することが可能かどうかを中心に検討した。

2. 未暴露試験体のかたさ

未暴露試験体について、ロックウエルかたさを測定した結果、ならびに関連する樹脂についての文献値¹⁾を併せてTable 1に示す。比較的硬質のPS, PVC, PMMAについてはMスケールで、比較的軟質のABS, POM, PEについてはRスケールで測定した方が樹脂間のかたさの差が顕著であった。

Table 1. Rockwell hardness of original sample.

		PS	PVC	PMMA	ABS	POM	PE
M scale	\bar{x}	82	77	101	-	84	-
	R	1.6	2.6	1.4		1.8	
	*	81	75	104			
R scale	\bar{x}	125	125	125	106	121	58
	R	0.7	0.7	0.6	0.5	0.7	3.1
	*	124	122	125	111	-	80

* Plastic testing handbook¹⁾ P. 165.

未暴露試験体のバーコルかたさの測定結果をTable 2に示す。935型で全試料の測定が可能ながわかった。

未暴露試験体のバーコルかたさとロックウエルかたさの相関をFig. 2に示す。直線の上側はRスケール、下側はMスケールでの測定値を示す。935型バーコルかたさとRスケールのロックウエルかたさとの間に図中に破線で示した相関が認められた。935型バーコルかたさ80以下のものについては相当高い精度でロックウエルRスケールかたさを推定できることがわかった。

未暴露試験体の力学的特性とバーコルかたさの相関をFig. 3及びFig. 4に示す。PSの引張、曲げ強さを除いて、各樹脂の引張強さ、曲げ強さ、曲げ弾性率と935型バーコルかたさの間に高い相関（一次の関係、相関係数、0.990~0.996）が認められた。

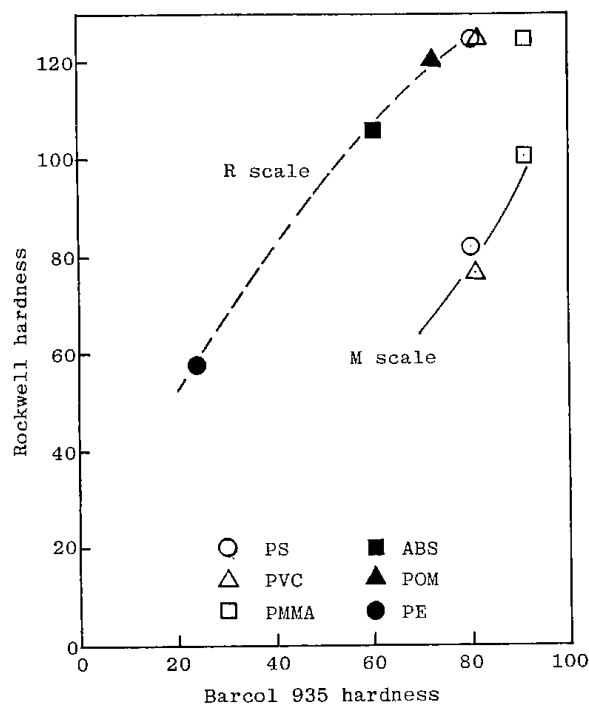


Fig. 2. Correlation of Barcol 935 hardness to Rockwell M, R hardness.

Table 2. Barcol hardness of original samples.

		PS	PVC	PMMA	ABS	POM	PE
934-1	\bar{x}	25	25	50	-	-	-
	R	1	1	1			
935	\bar{x}	80	81	91	60	72	24
	R	0.8	0.9	0.6	1.3	1.6	1.9

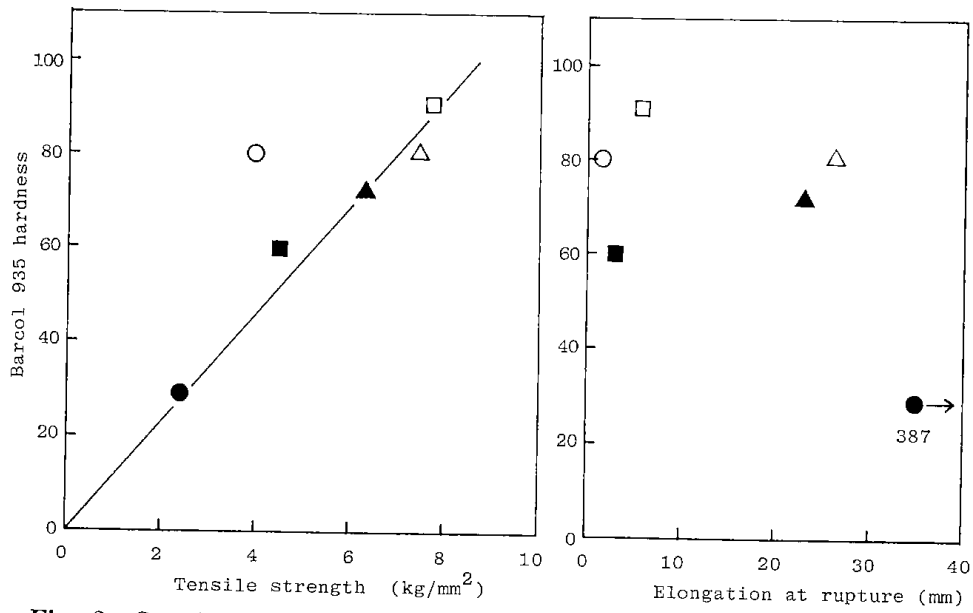


Fig. 3. Correlations of tensile properties to Barcol 935 hardness on original samples. (○ PS △ PVC □ PMMA ■ ABS ▲ POM ● PE)

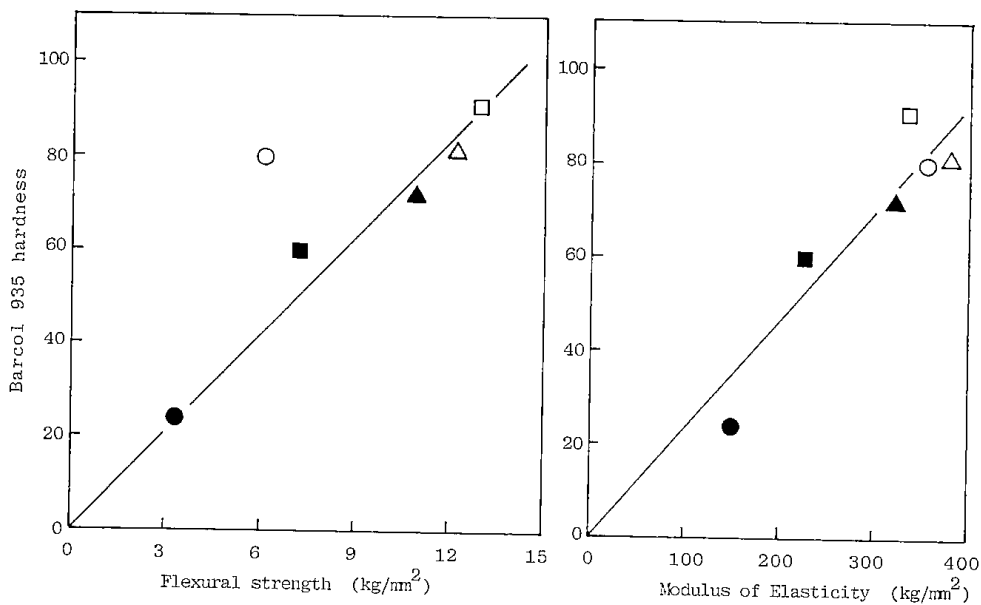


Fig. 4. Correlation of flexural properties to Barcol 935 hardness on original samples. (○ PS △ PVC □ PMMA ■ ABS ▲ POM ● PE)

3. 暴露試験体のバーコルかたさの変化

暴露試験体のバーコルかたさの変化を Fig. 5 に示す, PMMA と POM を除いて, 光酸化反応に

基づく硬度の増加, その後に劣化反応の進行に基づく硬度の低下傾向が認められ, かつ, その低下度は緯度が低いほど大きい傾向が認められた。したがって, バーコルかたさは, 耐引っ掻き性を含

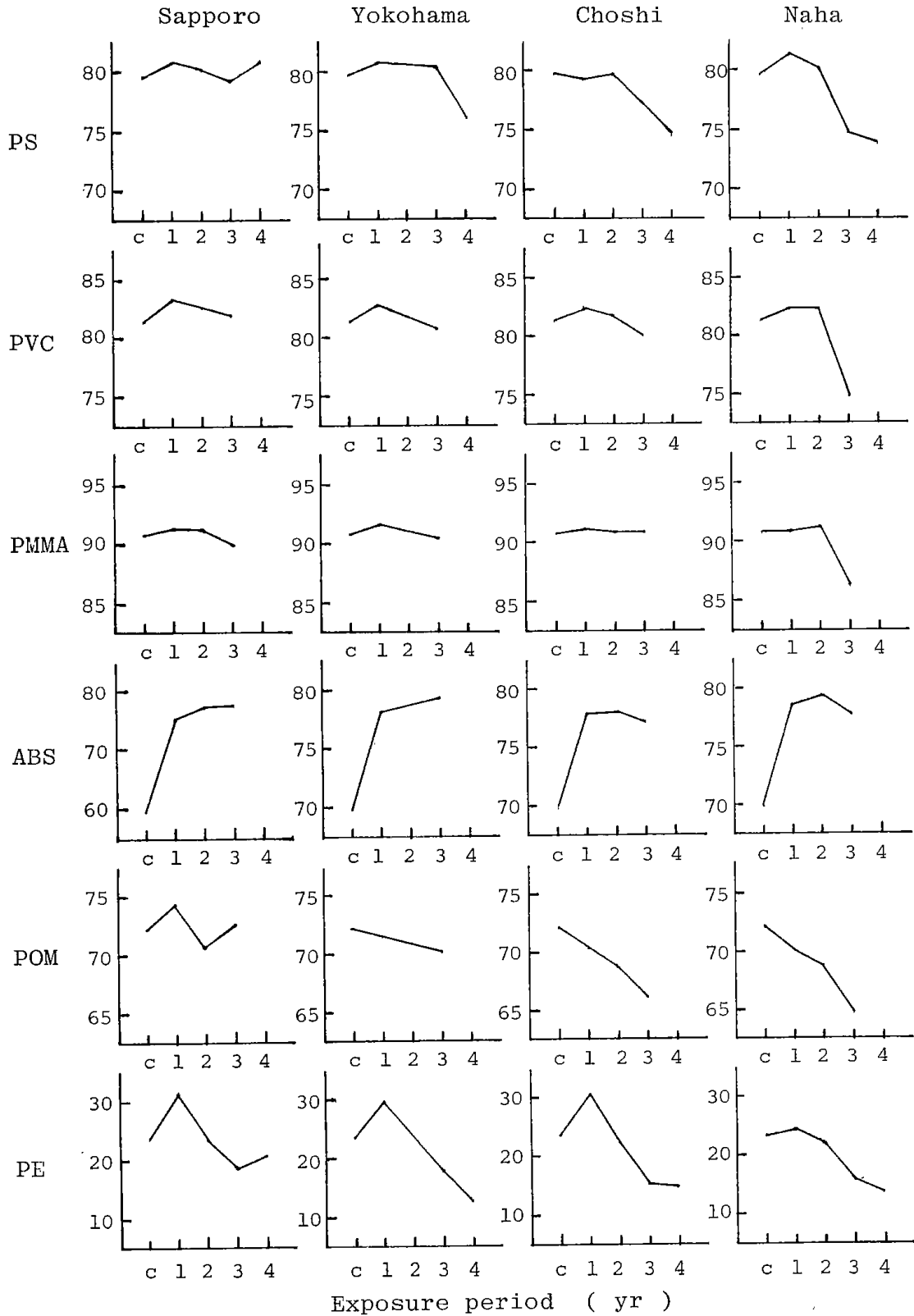


Fig. 5. Changes of Barcol 935 hardness by outdoor exposure.

めた試料表面の劣化傾向をおおまかに知る手段として有効なことがわかった。

4. 暴露試験体のバーコルかたさと力学的特性の相関

暴露試験体のバーコルかたさと力学的特性の関係が暴露期間とともに変化する傾向をまとめて Fig. 6 及び Fig. 7 に示す。曲げ強さが大幅に変化しているにも拘らず、バーコルかたさがほとんど変化しない場合 (POM, PS) や、バーコルかたさが変化しているのに曲げ弾性率が変わらない (ABS, PE の一部) などの例が見られる。暴露による相関の変化直線が水平または垂直に変化するということは、一方の特性値が変化しているにも拘らず、他方の特性値に反映されないことを意味する。

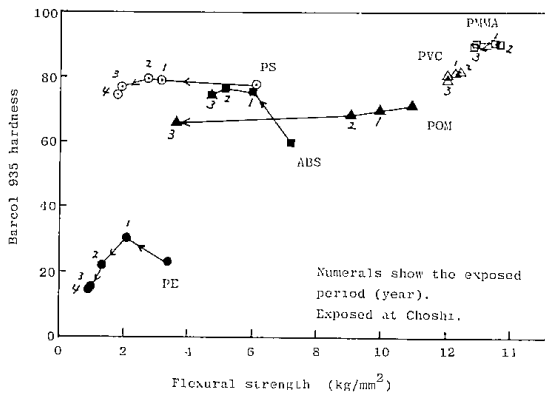


Fig. 6. Changes of relation of flexural strength to Barcol 935 hardness by outdoor exposure.

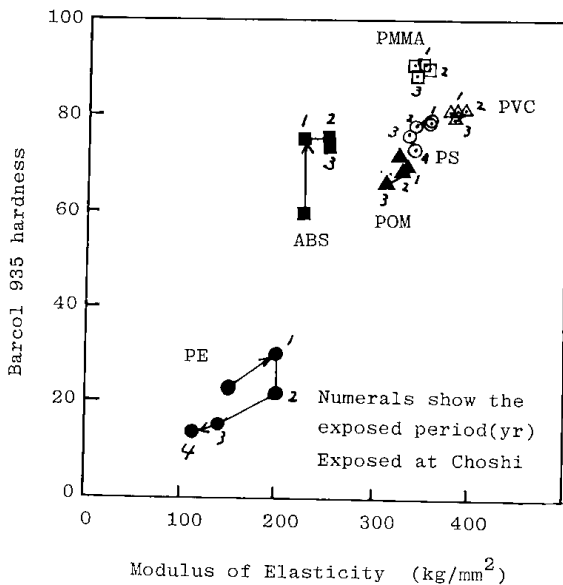


Fig. 7. Changes of relation of flexural Modulus of Elasticity to Barcol 935 hardness by outdoor exposure.

これらの結果から、暴露による力学的特性が大きく変わるものについては、バーコルかたさによって特性値の変化を推定することは困難であることがわかった。

一方、PMMA, PVC などの場合、かたさ、強さ、弾性率とも変化していない。このデータは、見方によっては、強さ、弾性率が変わっていないかどうかをバーコルかたさによってチェックできる可能性を示唆しているものとするのもできよう。

未暴露および最も変化が激しいと考えられる那覇で一年、二年間暴露した試験体の935型バーコルかたさ測定後の圧こんの光学顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。脆化した PS, ABS および PE では圧こん付近の組織の細片化と脱落が認められる。それ以外の試料ではかたさと圧こん径がほぼ比例する。

5. ま と め

未暴露の PS, PVC, PMMA, ABS, POM, PE について、ロックウェルかたさとバコルかたさの相関を調べた結果、935型バコルかたさ (かたさ値80以下) とロックウェルRスケールかたさの間に一定の関係があることがわかった。

未暴露の上記試験体について、935型バコルかたさと引張、曲げ特性の相関を調べた結果、引張強さ (PSを除く)、曲げ強さ (PSを除く) 及び曲げ弾性率との間に一次の相関があることがわかった (PSのみがこの関係から外れる理由については現在検討中である)。

暴露試験体で特性値が大きく変化するものについては、かたさと力学的特性の相関が失われること、すなわち、ある特定の力学的特性の変化をバーコルかたさで推定することはできないことが明らかにになった。

参 考 文 献

- 1) プラスチック標準試験方法研究会編；プラスチック試験ハンドブック，p.149-176 (1969) 日刊工業新聞社
- 2) 植村幸生；強化プラスチック，14 (2) 81 (1968)
- 3) 山城貞雄；日本機械学会論文集，41, (348) 2302 (1975)

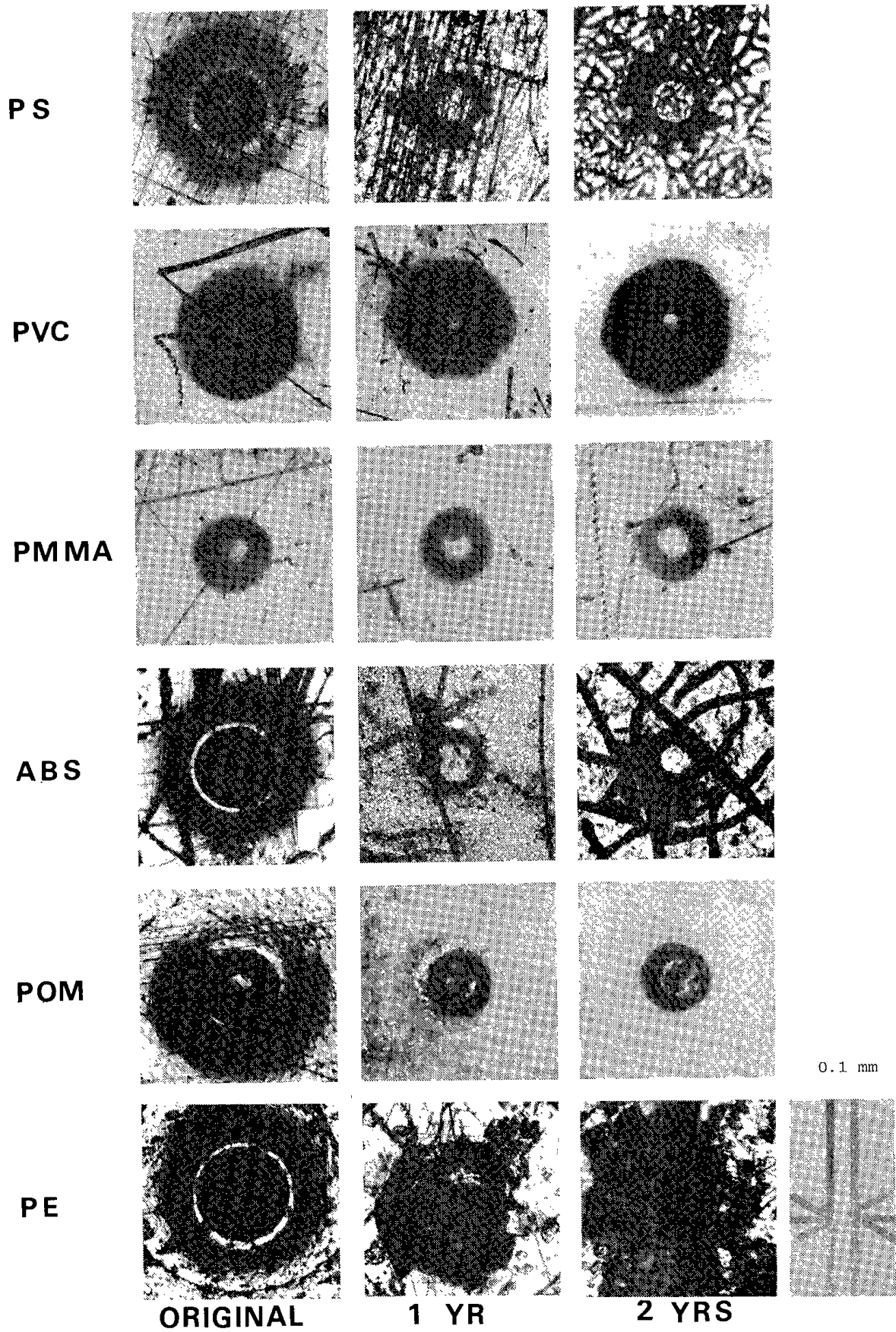


Photo.1 バーコルかたさ測定後の圧こんの形状

Changing of Hardness by Outdoor Exposure

Satoru SUZUKI, Hiroshi KUBOTA
Takashi TSURUE and Okio NISHIMURA

SYNOPSIS

Correlation between the Rockwell hardness and the Barcol hardness was examined about the unexposed PS, PVC, PMMA, ABS, POM and PE. A relation was recognized between the type 935 Barcol hardness (in the range of over 80 hardness value) and the R-scale hardness of the Rockwell tester.

A relation was recognized also between the Type 935 Barcol hardness and tensile strength, flexural properties (in the exception of PS).

It was clarified that the above mentioned correlations between the Type 935 Barcol hardness and the mechanical properties were lost in the samples which changed the characters largely by the outdoor exposure.

屋外暴露した熱可塑性プラスチックの疲労特性

鶴江 孝・鈴木 智

1. 緒 言

高分子材料が屋外で変動荷重を受ける用途に使用される場合、雨水、紫外線、温度などの気象因子による材料の劣化が動的荷重によって促進されると推定され、材料の耐久性、劣化の促進性、静的強度と動的強度の関連を明らかにすることが設計資料として必要である。しかしこのような屋外条件をシミュレートした実験を実験室で再現することは難かしく、この条件下で耐久性を述べた報告はほとんどない。そこでわれわれは汎用熱可塑性プラスチックシートおよび強化プラスチックシートを最長3年間屋外暴露し、一定期間暴露を終えた材料の静的強度、動的強度を測定することによって、その条件へのアプローチを試みた。本報告は5種類の熱可塑性プラスチックシートの結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 供試材料

6種類の共通試料中、弾性率の低いポリエチレン(PE)を除いたポリスチレン(PS)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ABSポリマ(ABS)およびポリアセタール(POM)の5種類の熱可塑性プラスチックシートを使用した。

2.2 屋外暴露

300×150×3mm(PS, PMMA)および165×70×3mm(PVC, ABS, POM)の試験体を当試験所屋外暴露台(北緯45°1′, 南面向, 45度傾斜, 2階建実験棟屋上)に取り付け、昭和48年9月6日屋外暴露を開始し、1年間、2年間および3年間の屋外暴露試験を行った。さらに疲労試験の結果から、昭和53年7月1日疲労用試験体(170×65×3mm)の屋外暴露を開始し、1か月、3か月および6か月の短期暴露試験を行った。

2.3 強度試験

未暴露試験体および暴露試験体について次の試験条件で引張試験、曲げ試験、疲労試験を行った。

(1) 試験片：未暴露および暴露試験体のゴミ等を水洗、自然乾燥後、Fig. 1に示す形状寸法の試験

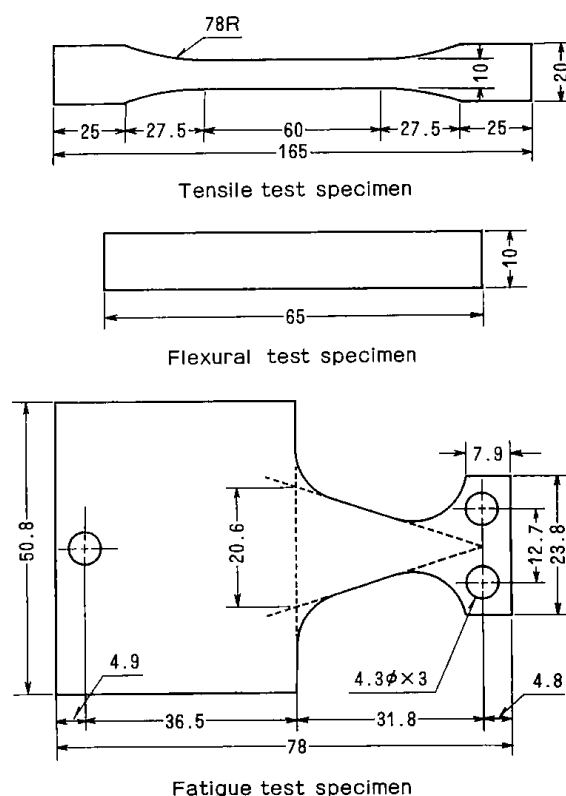


Fig. 1. Dimensions of test specimen.

片を機械加工し、端面をエメリー紙で研磨して、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、 $65 \pm 5\% \text{RH}$ の恒温室で48時間以上状態調節後、引張試験、曲げ試験、疲労試験に供した。

- (2) 試験温度・湿度： $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、 $65 \pm 5\% \text{RH}$ 。
- (3) 試験速度：引張試験(5 mm/min)、曲げ試験(2 mm/min)、疲労試験(1,800rpm)。
- (4) 試験機：引張試験および曲げ試験；インストロン材料試験機(容量10トン)、疲労試験；東洋

精機製振動疲労試験機 B-20 (繰返し荷重±20 kg, ASTM D-671B, JIS K-7119 タイプ, 荷重一定平面曲げ試験機)。疲労試験片のつかみ部からの破壊を防ぐため、つかみ部のエッジを若干まるめ、つかみと試験片の間にポリエステルフィルム (厚さ100μm) を各々2枚はさんで実験を行った。

- (5) 疲労強さ：疲労強さは通常、試験機の不平衡重錘に設定した荷重 P で計算するが、本試験機では設定荷重と実際の応力 σ に差があるため、試験開始時の荷重点における試験片のたわみ y (ひずみ振幅) によって(1)式の $\sigma = E_b \cdot t \cdot y / \ell^2$ から計算した (E_b : 曲げ弾性率, t : 試験片厚さ, b : 試験片幅, ℓ : 曲げスパン)。

$$y = \frac{P\ell^3}{2E_b I} = \frac{6P\ell^3}{bE_b t^3} = \frac{\ell^2 \sigma}{E_b t} \dots \dots (1)$$

- (6) 表面形態の観察：暴露前後の表面変化を観察するためオリンパス製光学顕微鏡によって観察撮影した。

3. 実験結果および考察

3.1 気象データ

札幌市における気象データを **Table 1** に示す。暴露1年目, 2年目に対応する。日射量, 紫外線量は日本ウェザリングテストセンター (銚子市, 北緯35° 43' 37") の約90%であった。

3.2 引張特性の経年変化

各樹脂の暴露前後の引張試験結果を **Table 2** に示す。表中の測定値 \bar{x} は5個の試験片による平均値, S は標準偏差である。また, 引張破壊伸び (Elongation at rupture: mm) は引張試験片のつかみ間隔115mm に対する伸び量 (mm) を示す。引張破壊エネルギーは引張試験における荷重-伸び量曲線によって囲まれた面積を試験片の断面積で除した値であるが, 試験片が破壊に至るまで吸収されたエネルギー量を示す。引張強さ, 伸び量, 引張破壊エネルギーの保持率 (暴露後の引張強さ/暴露前の引張強さ) の経年変化を **Fig. 2, 3, 4** に示す。PMMA は3年間の屋外暴露によっても引張強さはほとんど低下せず, 5種類の樹脂中最大の耐候性を持つのに対して, PS は暴露1年目で60%, 暴露2年目で50%以下の保持率となり, 5種類の樹脂中最大の低下率を示したが, 暴露2年目以降3年目までの低下は少なかった。PVC では

暴露2年目まで低下が認められなかったが, 暴露3年目で保持率85%に低下した。ABS は低下率5%/年で比較的良好な耐候性を示すが, 暴露3年目まで直線的に低下した。POM は暴露2年目まで ABS と類似の傾向を示すが, 暴露3年目での低下が著しい (保持率55%)。

伸び量は未暴露の樹脂では PVC (26.2mm), POM (23.0mm) は中程度の延性を示し, PS (1.21mm) は脆性材料, PMMA (5.59mm), ABS (2.98mm) はこれらの中間領域に入る。PVC, POM は暴露1年目で65%以上, 暴露3年目で約90%と延性が著しく低下し, PS は暴露2年目で約50%低下したが, それ以降3年目までは顕著な低下は認められなかった。また, PMMA, ABS は暴露2年目まで約10%の低下で変化は少なかったが, 暴露3年目で ABS が保持率40%に低下した。なお, PMMA は暴露3年目では未暴露値に比較して伸び量の増加 (保持率110%) が認められるが, 試験片のばらつきに起因するものと推定される。

引張破壊エネルギーは PS, PVC, POM はほぼ類似の傾向を示し, 暴露1年目ですでに50%以下, 暴露2年目で約20%の保持率となり低下が著しい。かつ, PVC, POM は暴露3年目で90%以上の低下が認められた。ABS は5種類の樹脂中では中間的傾向で, 暴露3年目まで直線的に低下し, 暴露3年目の保持率は約60%であった。PMMA は暴露2年目まで ABS と類似の傾向である。暴露3年目で未暴露値より高い値が認められるのは前述した伸び量の増加に起因している。

なお, 試験片採取方向による引張特性値に差は認められなかった。

3.3 曲げ特性の経年変化

各樹脂の暴露前後の曲げ試験結果を **Table 3** に, 曲げ強さ, 曲げたわみ, 曲げ弾性率の保持率の経年変化を **Fig. 5, 6, 7** に示す。曲げ強さの経年変化傾向は引張強さと類似の傾向が認められ, PMMA が暴露3年目までほとんど変化しないのに対して, PS は暴露1年目60%, 暴露2年目40%, 暴露3年目35%の保持率までに低下し, 5種類の樹脂では最大の低下率を示した。また, POM, ABS, PVC は暴露3年目で20~30%の低下率であった。

曲げたわみは POM が暴露3年目までほとんど変化せず, PMMA は暴露2年目で約10%の低下であった。

Table 1. Meteorological data.

	Average temp. °C	Average humid. %RH	Annual rain fall mm	Annual solar rad. cal/cm ²	Annual U.V. rad. cal/cm ²
1st year	8.1	75	1,205	100,015	6,548
2nd year	8.0	73	1,275	96,902	6,153

* In the 270 to 410 nm range.

Table 2. Tensile properties of thermoplastics.

Material	Exposure period year	Maximum strength kg/mm ²		Rupture strength kg/mm ²		Elongation at rupture mm		Rupture energy kg-cm/mm ²	
		\bar{X}	S	\bar{X}	S	\bar{X}	S	\bar{X}	S
PS	0			3.79	0.25	1.51	0.04	0.28	0.03
	1			2.26	0.31	1.00	0.14	0.13	0.04
	2			1.76	0.12	0.78	0.08	0.07	0.01
	3			1.65	0.08	0.72	0.04	0.06	0.01
PVC	0	7.36	0.04	4.42	0.06	26.2	12.7	12.6	6.18
	1	7.35	0.10	5.71	1.48	6.06	3.08	2.81	1.14
	2	7.24	0.01	6.15	1.49	6.61	5.06	2.89	2.25
	3			6.13	0.64	2.84	0.72	1.02	0.46
PMMA	0			7.70	0.06	5.59	0.34	2.92	0.16
	1			7.50	0.27	5.23	0.81	2.71	0.39
	2			7.59	0.13	5.14	0.26	2.38	0.19
	3			7.83	0.09	6.12	0.54	3.34	0.43
ABS	0			4.12	0.07	2.98	0.07	0.77	0.05
	1			4.05	0.08	2.85	0.13	0.67	0.06
	2			3.78	0.16	2.59	0.14	0.55	0.06
	3			3.46	0.03	1.15	0.12	0.44	0.08
POM	0	6.48	0.02	6.08	0.10	23.0	5.10	13.4	3.07
	1	6.08	0.02	5.91	0.08	8.03	1.19	4.11	0.61
	2	5.83	0.04	5.70	0.05	5.38	0.40	2.28	0.21
	3			3.57	0.53	1.75	0.43	0.71	0.31

曲げ弾性率は ABS が暴露によってやや増加傾向 (約10%) が認められたが、他の樹脂は変化しなかった。

なお、試験片採取方向による曲げ特性値に差は認められなかった。

3.4 疲労特性の経年変化

各樹脂の S-N 曲線を Fig. 8~12、疲労限 σ_{wp} (繰返し数 $N=10^7$ サイクルでの疲労強さ) を Table 4、疲労限の保持率の経年変化を Fig. 13 に示す。疲労限は PMMA と PVC は類似の傾向を示し、暴露1年目で20%、暴露3年目で30%の低下を示したが、他の3種に比べて低下は少なかった。これに対して、PS は暴露1年で60%、暴露2年目で85%の低下で、5種の樹脂中最大の低

下を示したが、暴露2年目以降での低下は認められなかった。また、ABS、POM は PMMA、PVC と PS の中間の傾向を示し、暴露1年目で約50%、暴露3年目で約60%低下した。

PS、ABS、POM は暴露1年目ですでに50%前後の疲労限に低下するため、1か月 (PVC、PMMA は暴露1年目での低下率が低いため除く)、3か月、6か月の短期試験を行った。その結果を Fig. 14~18 に示す。PS、ABS、POM は暴露1か月で各々20%、20%、30%とすでに強度低下が大きく、暴露3か月で30%、暴露6か月で各々35%、35%、40%といずれも劣化が著しい。これに対して、PVC は暴露3か月で5%、暴露6か月で10%低下する程度である。また、PMMA は暴

Table 3. Flexural properties of thermoplastics.

Material	Exposure period year	Maximum strength kg/mm ²		Rupture strength kg/mm ²		Deflection mm		Modulus of elasticity kg/mm ²	
		\bar{X}	S	\bar{X}	S	\bar{X}	S	\bar{X}	S
		PS	0			5.85	0.20	2.61	0.13
	1			3.43	0.11	1.53	0.05	345	
	2			2.32	0.02	1.23	0.02	355	
	3			2.05	0.04	1.16	0.04	341	
PVC	0	12.1	0.04			5.83	0.04	379	
	1			10.0	0.41	3.44	0.26	381	
	2			11.2	1.28	4.54	0.81	381	
	3			8.18	0.72	3.20	0.34	374	
PMMA	0			13.0	0.26	9.61	1.63	336	
	1			12.5	0.68	9.15	2.02	339	
	2			13.1	0.45	8.38	1.12	343	
	3			12.9	0.33	8.35	0.94	340	
ABS	0	7.18	0.05			6.83	0.15	224	
	1	6.30	0.16			3.84	0.07	244	
	2	5.71	0.20			3.60	0.14	252	
	3	5.25	0.46			3.81	0.53	242	
POM	0	10.9	0.07			9.49	0.11	319	
	1	10.1	0.07			9.21	0.16	319	
	2	9.72	0.09			9.60	0.41	317	
	3	9.01	0.11			9.24	0.12	310	

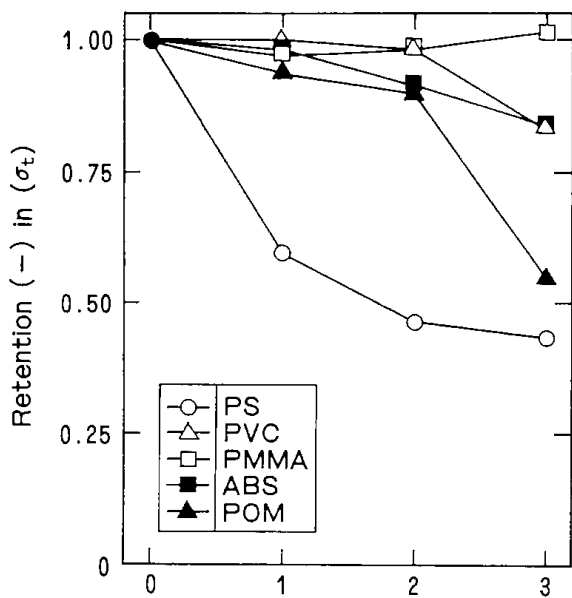


Fig. 2. Retentions in tensile strength(σ_t) of weathered thermoplastics.

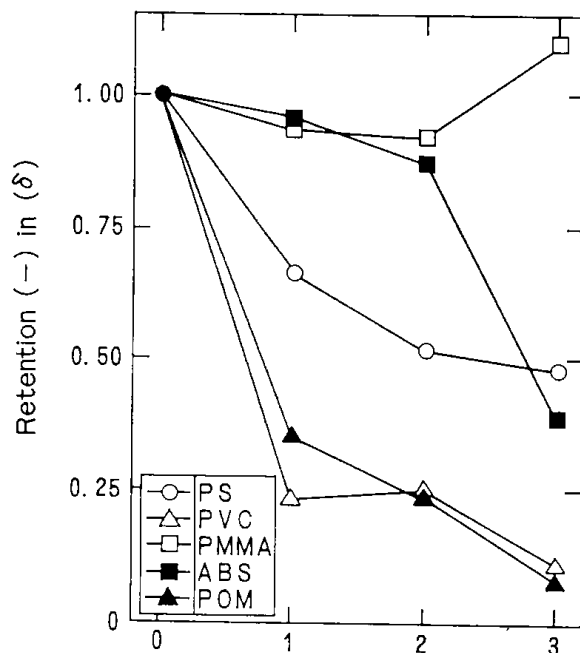


Fig. 3. Retentions in tensile elongation (δ) of weathered thermoplastics.

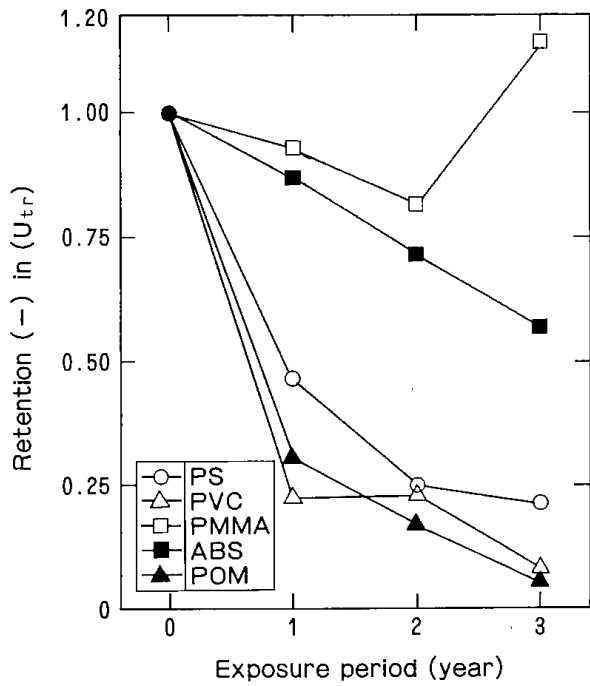


Fig. 4. Retentions in tensile rupture energy (U_{tr}) of weathered thermoplastics.

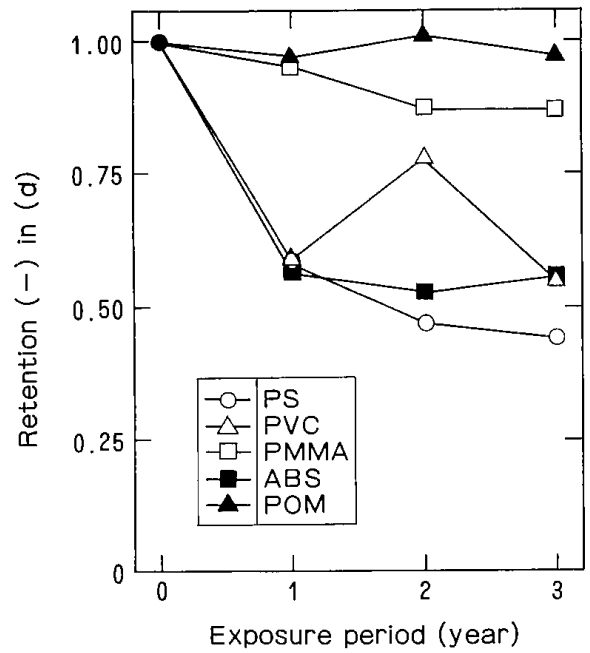


Fig. 6. Retentions in flexural deflection (d) of weathered thermoplastics.

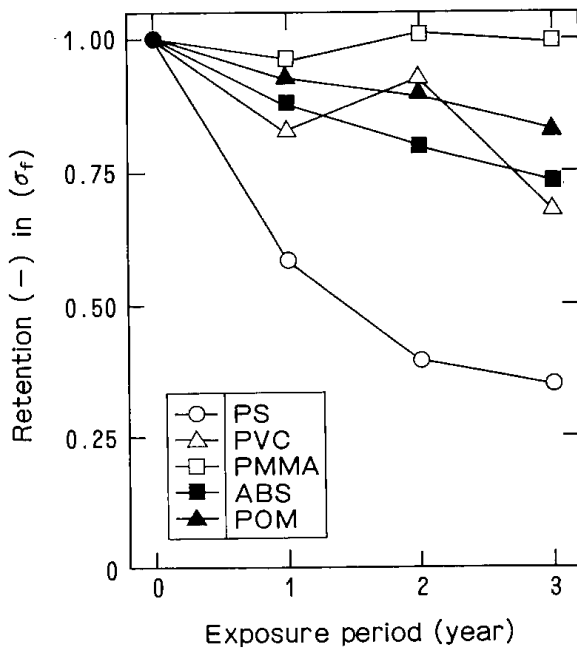


Fig. 5. Retentions in flexural strength (σ_f) of weathered thermoplastics.

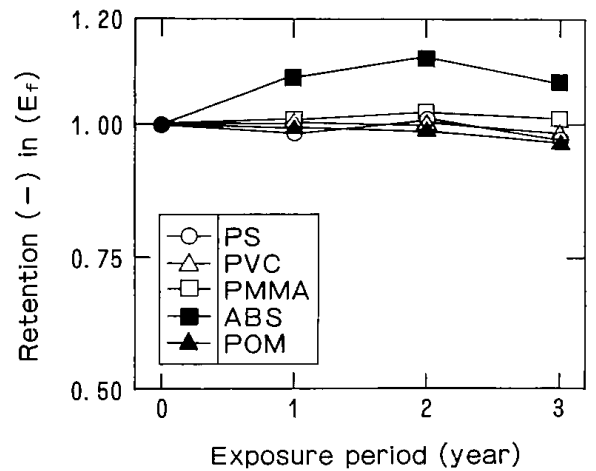


Fig. 7. Retentions in flexural modulus of elasticity (E_f) of weathered thermoplastics.

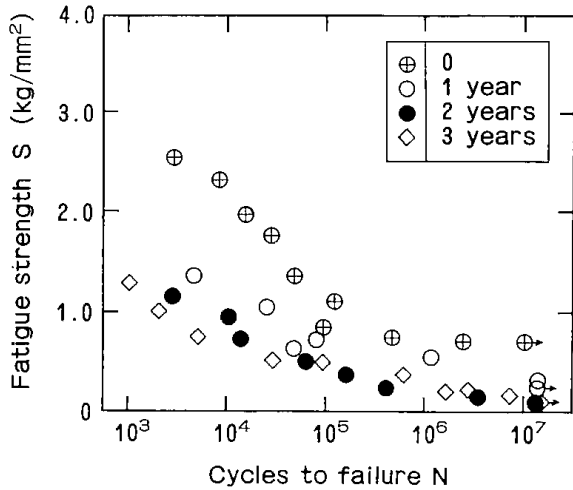


Fig. 8. S-N diagrams of weathered PS.

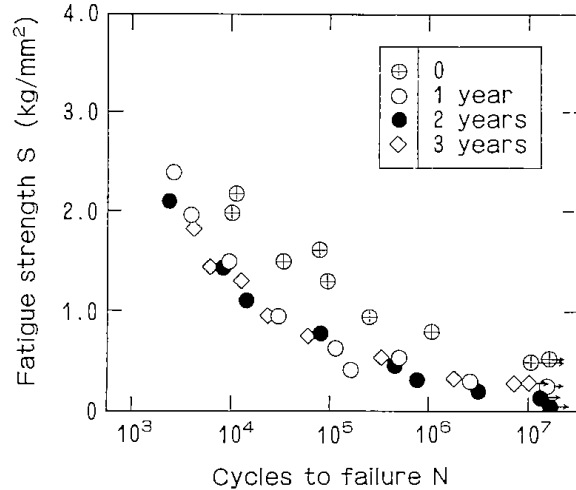


Fig.11. S-N diagrams of weathered ABS.

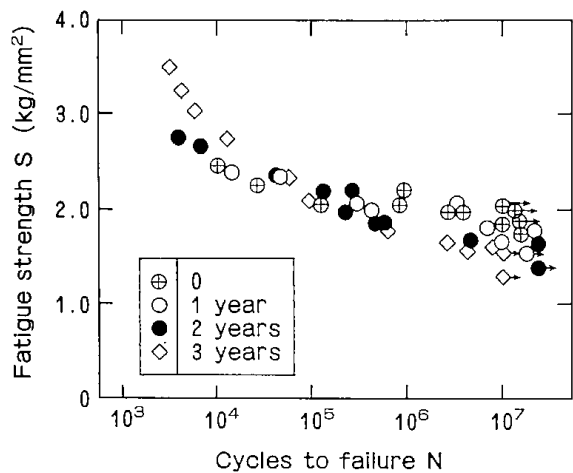


Fig.10. S-N diagrams of weathered PMMA.

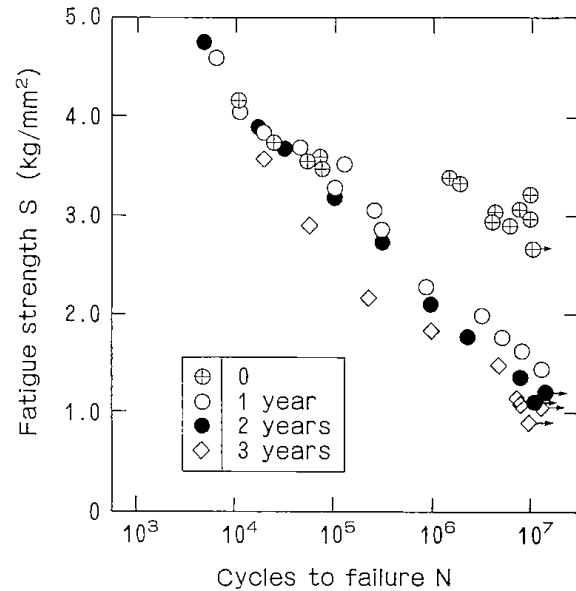


Fig.12. S-N diagrams of weathered POM.

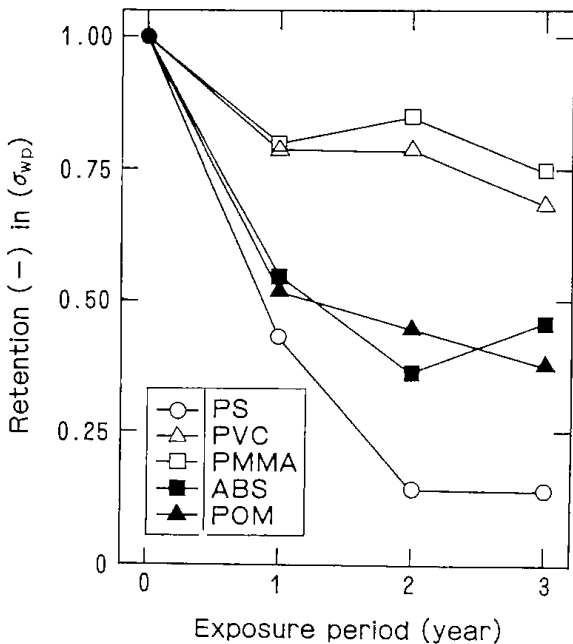


Fig.13. Retentions in fatigue limit strength (σ_{wp}) of weathered thermoplastics.

Table 4. Fatigue properties of thermo-plastics.

Property	Exposure period year	Material				
		PS	PVC	PMMA	ABS	POM
Fatigue limit σ_{wp} kg/mm ²	0	0.70	0.95	2.0	0.55	2.9
	1	0.30	0.75	1.6	0.30	1.5
	2	0.10	0.75	1.7	0.20	1.3
	3	0.10	0.65	1.5	0.25	1.1
Relative fatigue limit σ_{wpi}/σ_{fi}	0	0.18	0.13	0.26	0.13	0.45
	1	0.13	0.10	0.21	0.07	0.25
	2	0.06	0.10	0.22	0.05	0.22
	3	0.06	0.10	0.19	0.07	0.31
Relative fatigue limit σ_{wpi}/σ_{fi}	0	0.12	0.08	0.15	0.08	0.27
	1	0.09	0.07	0.13	0.05	0.15
	2	0.04	0.07	0.13	0.04	0.13
	3	0.05	0.08	0.12	0.05	0.12

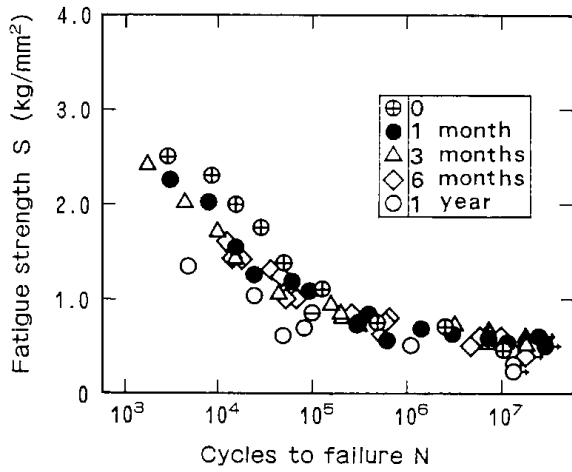


Fig.14. S-N diagrams of weathered PS.

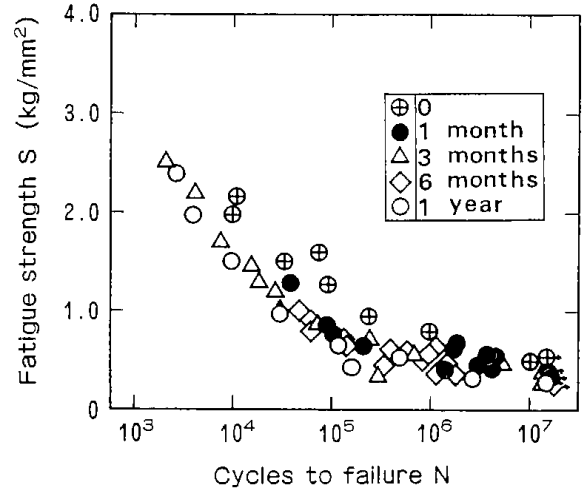


Fig.17. S-N diagrams of weathered ABS.

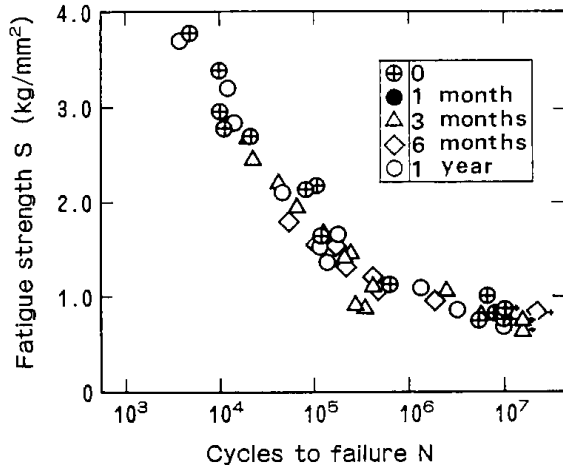


Fig.15. S-N diagrams of weathered PVC.

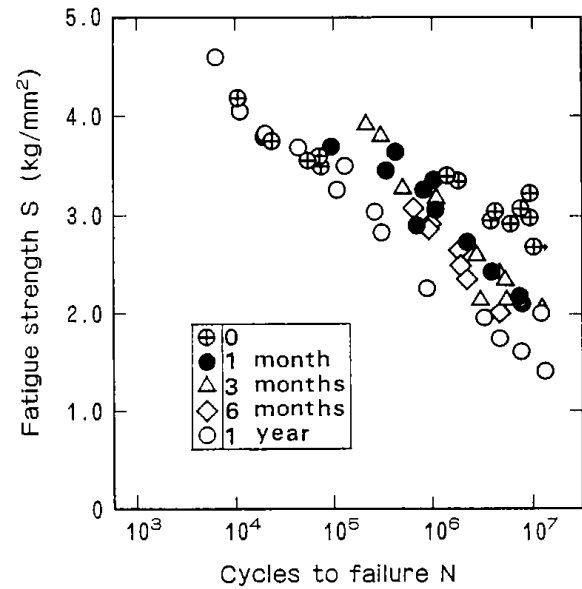


Fig.18. S-N diagrams of weathered POM.

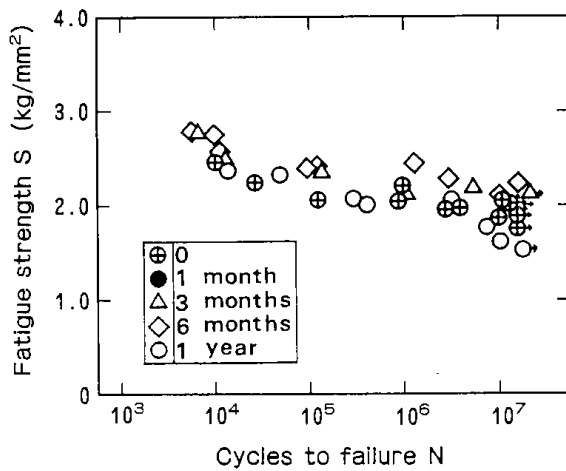


Fig.16. S-N diagrams of weathered PMMA.

露3か月，6か月では未暴露値より高めになる傾向で暴露による劣化は認められない。

次に，熱可塑性高分子材料の疲労破壊においても金属材料と同じく，き裂伝ばによる疲労破壊と内部発熱に伴う軟化による熱的破壊の破壊形式があり，朝原¹⁾はPMMAのS-N曲線に二様性が認められ，この不連続点以上の応力ではすべて熱的破壊，それ以下の応力ではすべてき裂伝ば破壊が観察されたことを報告しているが，本実験においてもPMMAの未暴露，暴露2年目，暴露3年目，POMの未暴露の高応力域で熱的破壊（軟化によって強度が低下し，試験機のリミットスイッチにより試験機停止）が観察された。

3.5 静的力学特性と疲労特性の相関

$\sigma_{wp}/\sigma_t, \sigma_{wp}/\sigma_f$ を Table 4 $\sigma_{wp}/\sigma_t, \sigma_{wp}/\sigma_f$ の保持率の経年変化を Fig. 19, 20 に示す。Table 4 は各暴露期間における疲れ強さ比 ($\sigma_{wpi}/\sigma_{ti}, \sigma_{wpi}/\sigma_{fi}$) である。引張強さ（または曲げ強さ）の劣化傾向と疲労強さの劣化傾向が等しければ，疲れ強さ比の保持率はすべての期間で [1.0] となるが，これらの図ではいずれの樹脂も未暴露値より低下しており，静的強さの低下よりも疲労強さの低下が大きく，この傾向はPS, ABS, POMでは暴露2年目まで特に顕著である。

未暴露の熱可塑性樹脂について島村²⁾，Lazen³⁾ はそれぞれ0.15~0.44，0.2~0.3を報告しているが，本報告もほぼその範囲に入っている。しかし屋外暴露した樹脂についてはその範囲から大きく低下しており，疲労強さに及ぼす屋外暴露の影響が大きく，設計の際留意しなければならない。

なお，暴露3年ではPMMAを除いて暴露2年目の保持率を上まわっているが，詳細に論ずるためには暴露4年目以降の試験が必要である。

3.6 表面形態の経年変化

上述した強度特性の変化傾向が，屋外暴露による表面形態の経年変化とどのように関連しているかを検討するために，光学顕微鏡によって表面形態の観察を行った。

宮入⁴⁾は歯科用プラスチックの疲労強度が材料の表面状態に影響されることを報告している。本実験ではPS, ABSは暴露1年目で微小なクラックが発生し，暴露期間が長くなるにしたがってそれが増大，伸展，連結し，暴露3年目には葉脈状を呈した。また，POMは暴露1年目で暴露表面全体にチョーキングが認められ，暴露につれて

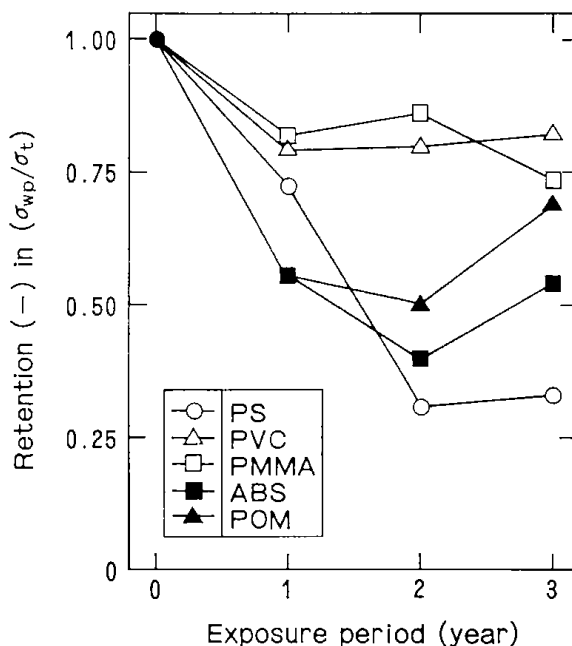


Fig.19. Retentions in relative fatigue limit strength (σ_{wp}/σ_t) of weathered thermoplastics.

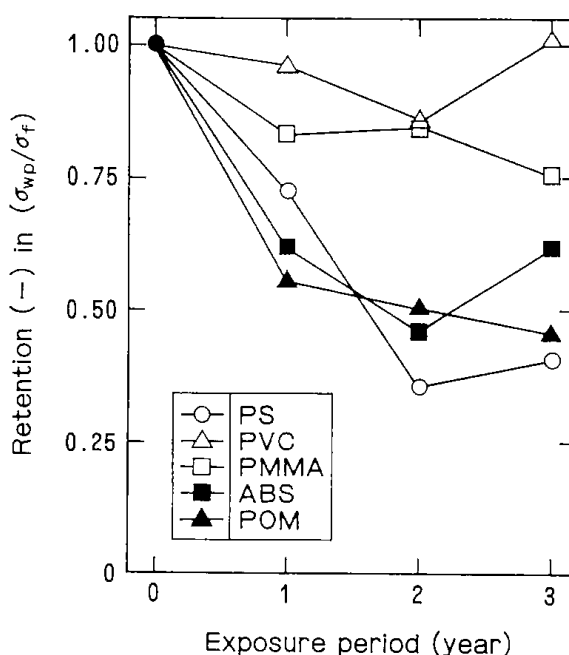


Fig.20. Retentions in relative fatigue limit strength (σ_{wp}/σ_f) of weathered thermoplastics.

Table 5. Weatherabilities of thermo-plastics.

Property	Material																	
	PS			PVC			PMMA			ABS			POM					
	Exposure period (year)																	
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
Surface	crack						-						crack			chalking		
σ_t	D	E	E	A	A	B	A	A	A	A	B	B	B	B	D			
σ_f	D	E	E	B	B	D	A	A	A	B	C	C	B	B	B			
σ_{wp}	E	E	E	C	C	D	B	B	C	D	E	E	D	E	E			
σ_{wp}/σ_t	C	E	E	C	C	B	B	B	C	D	E	D	D	D	D			
σ_{wp}/σ_f	C	E	E	B	B	A	B	B	C	D	E	D	D	D	E			
d	D	E	E	D	C	D	B	B	B	D	D	D	A	A	A			
δ	D	D	E	E	E	E	B	B	A	A	B	E	E	E	E			
U_{tr}	E	E	E	E	E	E	B	B	A	B	C	D	E	E	E			
E_f	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			

Note) Retention (%)

A: above 95, B: 95-80, C: 80-70, D: 70-50, E: under 50.

増大し、かつ、その下の母材に波状のクラックが認められた。しかしクラック等がある量以上増加してもその深さがあまり変化しなくなる傾向が認められた。これに対して、PVC、PMMAは微小な斑点の増加は認められたが、前述したクラック発生等の表面形態の変化は観察されなかった。

3.7 強度劣化と表面形態の関連

3.1~3.6に述べた結果を段階的に分類してTable 5に示した。屋外暴露による表面形態の変化は、屋外暴露による強度低下と比較的良好に対応し、かつ、静的強度の低下よりも疲労強度の低下により強く寄与すると推定される。しかしクラック等がある量以上増加してもその深さがあまり変化しなくなるため、それ以上の疲労強度の低下には結びつかないと考えられる。

4. 結 言

5種類の熱可塑性プラスチックシート (PS, PVC, PMMA, ABS, POM) を対象として最長3年間の屋外暴露を行い、引張特性、曲げ特性、疲労特性の相関について検討した。得られた結果を要約すると次の通りである。

- (1) PMMA, PVCはクラック、チョーキングの発生などの表面形態の変化はほとんど認められない。これに対してPS, ABSはクラックの発生、伸展、増大、連結、POMは暴露表面全体にチョーキングが観察された。
- (2) 疲れ強さ比(疲労限/静強度)は屋外暴露によって低下し、PS, ABS, POMの低下が著しい。
- (3) 疲れ強さ比の保持率の経年変化傾向と暴露表面形態の経年変化傾向が良い対応を示した。
- (4) PMMAは引張強さ、曲げ強さの低下がほとんど認められず、疲労限の低下も約25%で5種の樹脂中最大の耐候性を示す。これに対してPSは引張強さ、曲げ強さの低下が50%と大きく、疲労限の低下も85%で5種の樹脂中最小の耐候性を示した。
- (5) PVC, POMは延性低下が著しく、暴露2年目で約75%、暴露3年目で約90%低下した。
- (6) PVC, POMは引張破壊エネルギーの低下が著しく、暴露3年目で90%以上低下した。
- (7) 曲げ弾性率は5種の樹脂ともほとんど低下しない。

参 考 文 献

- 1) 朝原 力, 安藤善司, 庄司秀夫「材料」, VOL.23, No.245, p.122 (1974)
- 2) 島村昭治, et al, 「材料」, VOL.23, No.255, p.1045 (1974)
- 3) B.J.Lazen, A.J.Yorgiades, Special Technical Report, No.59, ASTM, 1944, p.66
- 4) 宮入裕夫, 村松篤良, 「材料」, VOL.20, No.211, p.513 (1971)

Fatigue Properties of Weathered Thermoplastics

Takashi TSURUE and Satoru SUZUKI

SYNOPSIS

Five types of thermo-plastic sheets (PS, PVC, PMMA, ABS, POM) were exposed to outdoor elements for one, two and three years. Changes in tensile, flexural and fatigue properties were measured and correlated. After three years exposure, tensile strength and flexural strength of PMMA unchanged almost, while above 50% decreases were observed in PS, and tensile rupture energy of PVC and POM decreased to 10%. Fatigue limit for $N=10^7$ cycles of PMMA and PS decreased 25% and 85%, respectively, and relative fatigue limit (σ_{wp}/σ_t , σ_{wp}/σ_f) of PS, ABS and POM decreased remarkably and the phenomena corresponded to their surface changes.

屋外暴露した熱可塑性プラスチックシートの シャルピー衝撃値

西村興男・窪田 大・鈴木 智

1. はじめに

一般に、プラスチックは弾性率と耐クリープ性能が低い。したがって、それを原料とする製品は耐変形能を重視して設計されることが多いため、静的強さの面から見ると過剰品質であることが多い。けれども、プラスチック製品を実際に使用した場合、静的、衝撃的な負荷によって破損することが多いことを我々はよく経験する。また、長く使用していると“脆く”なって耐衝撃性が低くなることも経験している。そういった意味で、プラスチックの耐衝撃値とその経年変化特性を知ることが重要である。

プラスチックの衝撃特性は、一般にシャルピー衝撃法やアイゾット衝撃法で測定され、それに関する報告やデータは豊富である^{1,2)}。しかし、暴露した試験体の衝撃特性に関してはABSについて数報^{3~9)}があるにすぎない。

一方、衝撃特性と静的力学特性の相関を論じたものとして数報^{10~12)}ある。一般に、衝撃特性と静的特性の相関を論ずることは、負荷速度や破壊機構の相違から見て問題が多い。しかし、屋外暴露試験や促進劣化試験を行って耐候性を調べる場合、十分な試料を確保することは難かしく、特に多数の試験片を要する衝撃試験を行うことが困難なことが多い。そのような場合、衝撃特性と静的力学特性の間に簡単な関係が存在することがわかれば実用的な面でメリットは大きい。

本報告では、3か年間にわたって屋外暴露した6種の熱可塑性プラスチックシートのシャルピー衝撃値を測定し、それらの経年変化を求め、さらにシャルピー衝撃値と静的力学特性との相関についても検討を加えたので、その結果を報告する。

2. 実 験

本研究に用いた試料は別報¹³⁾と同じものであ

る。これらの試験体を札幌において1, 2, 3か年間屋外暴露した。屋外暴露方法は既報¹⁴⁾と同じ方法を採用した。暴露前、または、暴露後の試験体から Fig. 1 に示す衝撃試験片を切り出し、状態調節¹⁴⁾したのち、シャルピー衝撃専用機(米倉製作所製、秤量:10, 40 kg-cm、打撃速度:2.9m/sec)で衝撃試験を行った。衝撃試験片は、暴露試験体の都合で規格(JIS K-7111)¹⁵⁾を満足する寸法のもものが得られなかったが、測定はおおむね規格を準用して行った。また、測定は表面劣化層の影響を見るため、原則としてノッチを入れず、秤量40 kg-cmで行った。これで破壊しない場合にのみVノッチ(TYPE1ノッチ)を入れた。暴露した試験体などで、衝撃値の特に小さい試験片では秤量を10 kg-cmに変更した。

さらに、打撃方向の影響をみるために、Fig. 1 に示したような2方向(エッジワイズとフラットワイズ)から打撃して特性値を求めた。

シャルピー衝撃値は、各暴露水準毎に5個の試験片を用いて求めた。静的力学特性は別報¹⁴⁾と同じ方法で測定した。

3. 結果と考察

3.1 シャルピー衝撃値の経年変化

未暴露および暴露後の試験体をエッジワイズに打撃した場合の破断エネルギー(E)とシャルピー衝撃値(以下 a_{kc} と略記)を Table 1 に示す。上段は平均値、下段は標準偏差を示す。

PSの場合、脆性材料なので、未暴露、暴露の各試験体ともノッチなしで、かつ秤量10kg-cmで破断した。衝撃特性は暴露1年目で急減したあと、ゆるやかな低下をたどり、暴露1年目で a_{kc} は約3分の1、2年目には5分の1にまで低下した。

PVCの場合、ノッチなしの試験では、何れの暴露水準のものも破断しなかったため、全てノッ

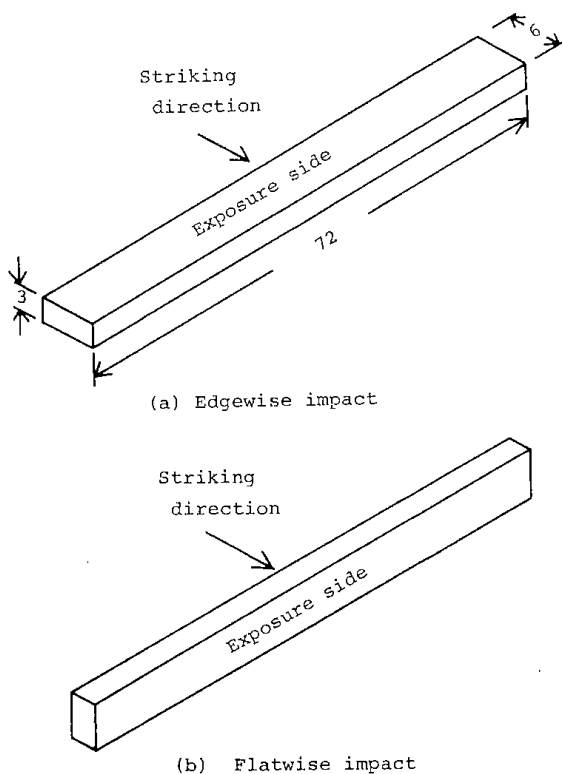


Fig. 1. Charpy impact method for exposed specimen.

チつきで試験した。暴露の第一水準において α_{kc} は10%程度向上し、その後、ゆるやかな減少傾向に転じたが、暴露3年目においても初期値より高い値を示した。これは暴露によって試料表面が架橋したためと考える。

PMMAは、PSと同じように脆性的な材料なので、全てノッチなしで破断したが、PSにくらべて2.5倍高い値を示した。しかし、暴露期間を通じて有意な変化は示さなかった。

未暴露のABSは耐衝撃性の高い材料なので、ノッチなしでは破断しなかった。しかし、暴露1年目以降はノッチなしでも破断するようになり、かつ、PMMAより低い衝撃値を示すようになった。ただし、暴露1年目以降の特性値の低下は緩慢である。

POMは定性的にはABSと同じような変化傾向を示した。すなわち、未暴露試験体はノッチなしでは破断しなかったが、暴露1年目以降ノッチなしでも破断するようになった。ただ、暴露後の α_{kc} の値は小さく、脆性材料であるPSと同じレベルの値にまで低下した。

未暴露のPEは、典型的な延性材料であるため、当然ノッチなしでは破断しなかった。しかし、暴露1年目以降は激しい劣化のためのノッチなしで

PSと同程度の値で脆性的に破壊するようになった。

以上の結果を総括的に評価すると、3か年の暴露後のエッジワイズの衝撃特性に関してはPVCが最良の特性を示し、3か年暴露後でもノッチなしでは破断しなかった。他の5種は全てノッチなしで破断した。このうち、PMMAが最大の値を示し、これに次ぐのがABSであった。PS、POM、PEは何れも $1\text{ kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ という非常に低いエネルギーレベルで破断するようになった。

フラットワイズで試験した結果をまとめてTable 2に示す。何れもノッチのない試験片を用いて試験した。

PSは何れも脆性的に破断した。PVCとPMMAは暴露の有無に拘わらず破断しなかった。ABS、POM、PEは未暴露の場合、破断しなかったが、暴露後は何れも脆性的に破断するようになった。

暴露による衝撃特性の変化に与える打撃方向の影響をみると、フラットワイズ打撃の方がエッジワイズ打撃に比べて衝撃値の低下が著しかった。これは、Fig. 1から明らかのように、フラットワイズ打撃において発生する最大引張応力が、暴露面（表面の最大劣化層）に現われるためと考える。

3.2 シャルピー衝撃値と静的力学特性との相関

冒頭にのべたように、もし、一般的な装置と方法で得られる静的力学特性とシャルピーなど高速で負荷が与えられた場合の特性との相関関係が明らかになれば、十分な試験体を得ることが困難なことが多い屋外暴露試験等での衝撃特性を推知し得るという点でのメリットは大きい。

衝撃的な負荷速度としては、いろいろな場合が考えられるが、例えば手を滑べらせてプラスチック製品を落とす、または、手に持っていた何かをプラスチック製品の上に落とすというような場合、打撃速度は高々 $3\text{ m}/\text{sec}$ （高さ 1 m として）で、シャルピー衝撃速度（ $2.9\text{ m}/\text{sec}$ ）とあまり変わらない。

したがって、静的力学特性とシャルピー衝撃特性に一定の関係が認められるとすれば、上に述べたような衝撃挙動においても同じような関係が成立すると考えることは不可能でない。

一般に、静的力学特性のうちで、シャルピー衝撃値と相関を論じ得る特性として引張破断エネルギーが考えられるが、別報¹⁴⁾でも述べたように引張破断エネルギーと引張強さ、引張破断伸び、曲

Table 1. Results of Charpy Impact Test. (Edgewise)

			Exposure period (year)							
			0		1		2		3	
			E	a _{KC}	E	a _{KC}	E	a _{KC}	E	a _{KC}
P S*	H	\bar{x}	1.07	6.39	0.38	2.31	0.20	1.20	0.15	0.92
		σ	0.41	2.43	0.03	0.20	0.03	0.24	0	0.07
PVC**	H	\bar{x}	0.48	2.88	0.54	3.27	0.53	3.11	0.49	3.03
		σ	0.01	0.09	0.01	0.07	0.01	0.07	0.04	0.19
PMMA	H	\bar{x}	2.65	15.8	3.10	16.8	2.74	16.3	2.84	16.8
		σ	0.13	1.05	0.14	0.60	0.20	1.07	0.11	0.64
ABS	H	\bar{x}	3.57**	18.7**	2.95	15.3	2.60	13.1	2.35	11.4
		σ	0.29	0.79	0.72	3.25	0.45	2.12	0.24	1.19
POM	H	\bar{x}	1.00**	6.13**	0.46	2.59	0.34	1.94	0.28	1.65
		σ	0.03	0.19	0.08	0.46	0.05	0.29	0.05	0.27
P E	H	\bar{x}	4.12**	23.8**	0.44*	2.37*	0.24*	1.33*	0.22*	1.23*
		σ	0.29	1.34	0.06	0.27	0.05	0.21	0.03	0.20

H ; Site (Sapporo)
 Fullscale ; 40kg (Tested at 10kg in * mark)
 ** ; Notched samples were used.
 \bar{x} ; Average
 σ ; Standard deviation
 E ; Rupture Energy (kg·cm)
 a_{KC} ; Charpy Impact Strength (kg-cm/cm²)

Table 2. Results of Charpy Impact Test. (Flatwise)

			Exposure period (year)							
			0		1		2		3	
			E	a _{KC}	E	a _{KC}	E	a _{KC}	E	a _{KC}
P S*	H	\bar{x}	1.03	6.10	0.23	1.41	0.14	0.81	0.13	0.78
		σ	0.03	0.27	0.05	0.27	0.03	0.07	0.03	0.03
PVC	H	\bar{x}	21.1	112	21.1	116	21.1	114	21.1	120
		σ	-	-	-	-	-	-	-	-
PMMA	H	\bar{x}	21.0	127	21.0	116	21.0	125	21.0	123
		σ	-	-	-	-	-	-	-	-
ABS	H	\bar{x}	21.1	99.5	2.06	10.3	2.11	10.3	1.84	9.19
		σ	-	-	0.22	0.67	0.13	0.25	0.20	0.58
POM	H	\bar{x}	21.1	119	0.39	2.16	0.23	1.31	0.16	0.92
		σ	-	-	0	0.05	0.08	0.43	0	0.09
P E	H	\bar{x}	21.1	113	0.28*	1.49*	0.18*	0.96*	0.15*	0.81*
		σ	-	-	0.03	0.09	0.05	0.27	0	0.13

H ; Site (Sapporo)
 Fullscale ; 40kg (Tested at 10kg in * mark)
 \bar{x} ; Average
 σ ; Standard deviation
 E ; Rupture Energy (kg·cm)
 a_{KC} ; Charpy Impact Strength (kg-cm/cm²)

げ強さおよび曲げたわみとは簡単な相関 (PS の場合) を持つ場合があるので、以下においてはそれらを含めて相関を論ずることとする。

PS について、 a_{KC} と引張特性および曲げ特性の関係を対数目盛で表わし Fig. 2 に示す。引張特性と曲げ特性との間に一次の相関関係を持つことがわかった。これは、別報¹⁴⁾の Fig. 1 に示すように、PS は暴露の有無に関わらず応力-ひずみ曲線の弾性変形領域で破壊する脆性的材料であるため、弾性率を除く各静的特性が暴露によってお互いに比例関係を保ちながら一様に低下する傾向にあり、 a_{KC} も同じような変化を示すものと考えられる。

PVC においては、Fig. 3 に示すように、 a_{KC} とこれに対する引張強さ (σ_t) と曲げの各特性値の何れも大きな変化を示さなかった。また、引張破断伸び (d_t) と引張破断エネルギー (W_t) が変化した場合でも a_{KC} には変化は生じなかった。

なお、鶴江ら¹⁶⁾は、PVC パイプの静的力学試験、高速引張試験における引張破断伸び、引張破断エネルギーがそれぞれ比例関係にあり、かつ、それらと落錘衝撃試験結果とが高い相関をもつことを実証した。したがって、本研究の場合も、PVC の実用衝撃特性は低下していると考えなければならない。この事実は、PVC の静的引張試験における破壊が、Fig. 4 に示すように、降伏点以降で起こる限りにおいては、実用的衝撃特性を a_{KC} で推知することが不可能であることを示している。

(Fig. 4 は銚子において 5 か年間暴露した場合の応力-ひずみ曲線の変化を示しているが、札幌で暴露した試験体は暴露 3 年後でも引張試験においては延性的に破壊した。)

PMMA は、Fig. 5 に示すように、 a_{KC} 、引張り、曲げ特性の何れにおいても変化は示さなかった。別報¹³⁾にも示したように、この PMMA は、5 か年間屋外暴露した後でも力学的特性が安定的に推移しており、 a_{KC} についても同様な傾向を示したものと考えられる。

ABS の a_{KC} と引張りおよび曲げ特性との相関を Fig. 6 に、また、ABS の暴露による応力-ひずみ曲線の変化を Fig. 7 に示す。 d_t と W_t は暴露とともに急減するが、 σ_t に変化が現われない段階では a_{KC} に変化は認められない。この傾向は PVC で指摘したと同じ理由によるものと考えられ、したがって、 a_{KC} 側から見て“誘導期”と見ることができ、この領域においては実用的衝撃特性に関して

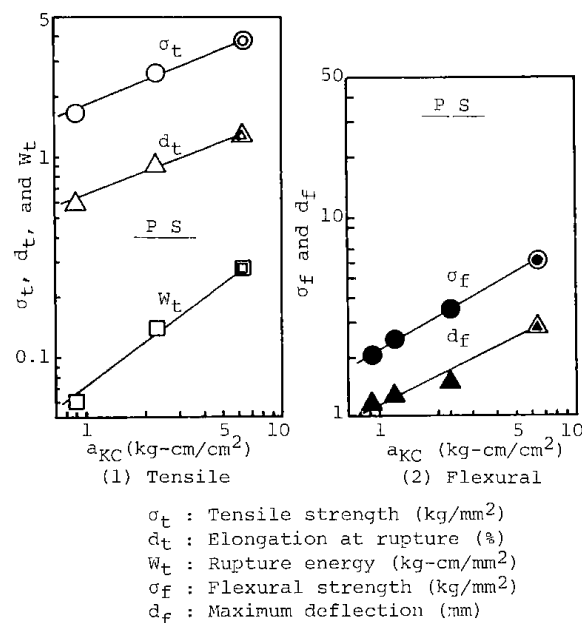


Fig. 2. Correlations of Charpy impact strength (a_{KC}) to Tensile and Flexural properties.

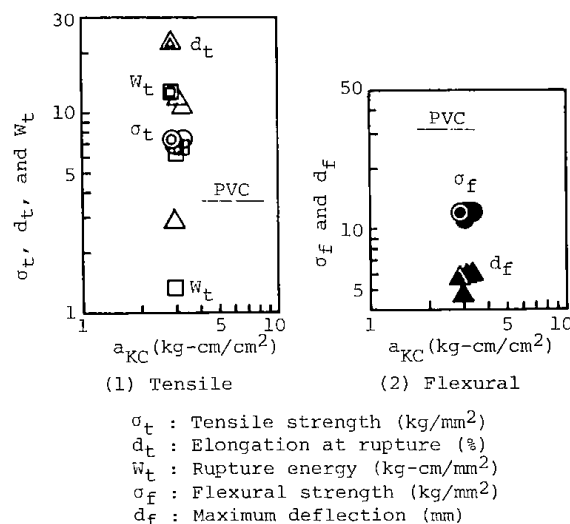


Fig. 3. Correlations of Charpy impact strength (a_{KC}) to Tensile and Flexural properties.

は PVC で指摘したのと同じ注意が必要である。劣化の進行により ABS の引張特性が脆性破壊の領域に入ると、 σ_t 、 d_t 、 W_t と a_{KC} は高度の相関をもつようになり、これらの関係は Fig. 6 に示すように二次曲線に沿って変化することがわかった。曲げ強さ (σ_f)、最大たわみ (d_f) と a_{KC} は引張特性とはほぼ同じ相関を示した。

POM においては Fig. 8 に示すように、 a_{KC} は引張特性と曲げ特性に対して、明らかに勾配の異なった 2 本の直線で示される関係をもつことがわかった。すなわち、初期の段階では緩慢に変化するが、第 2 段階では急激に変化するのが共通した特徴で

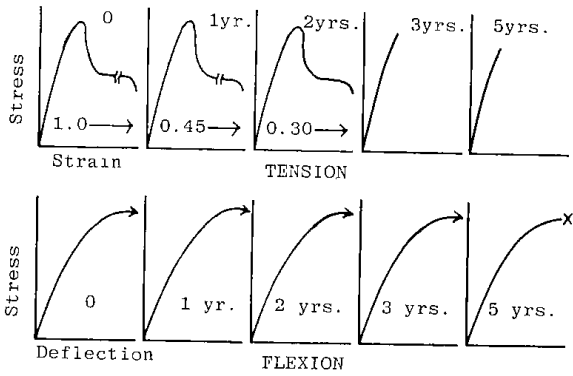


Fig. 4. Changes of the stress-strain diagram of PVC by weathering. (Choshi)

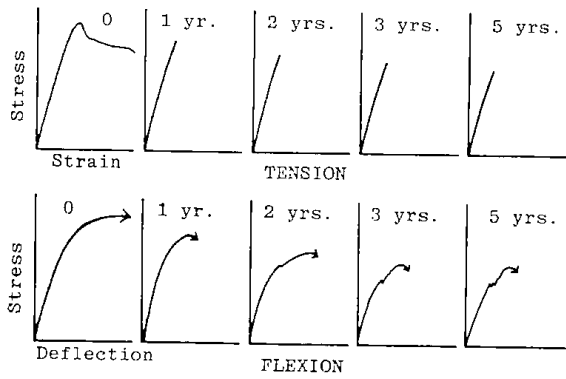


Fig. 7. Changes of the stress-strain diagram of ABS by weathering. (Choshi)

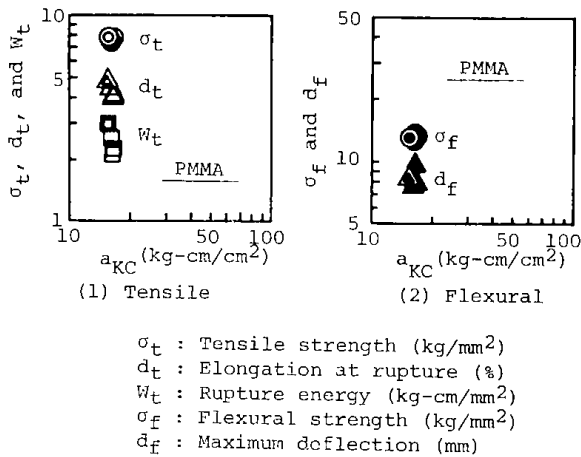


Fig. 5. Correlations of Charpy impact strength (a_{KC}) to Tensile and Flexural properties.

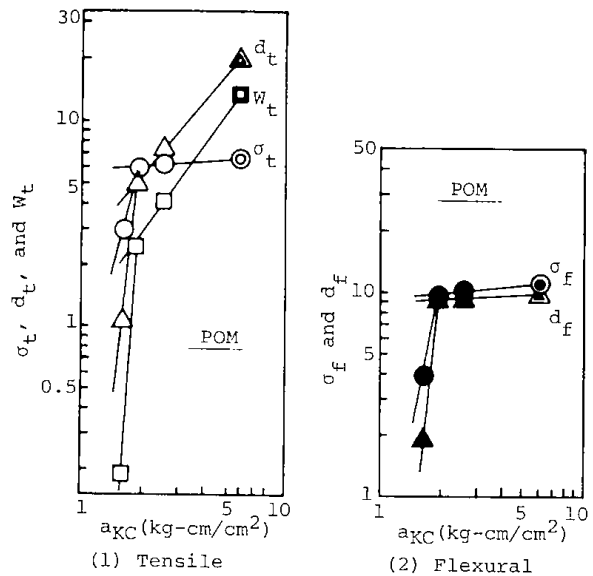


Fig. 8. Correlations of Charpy impact strength (a_{KC}) to Tensile and Flexural properties.

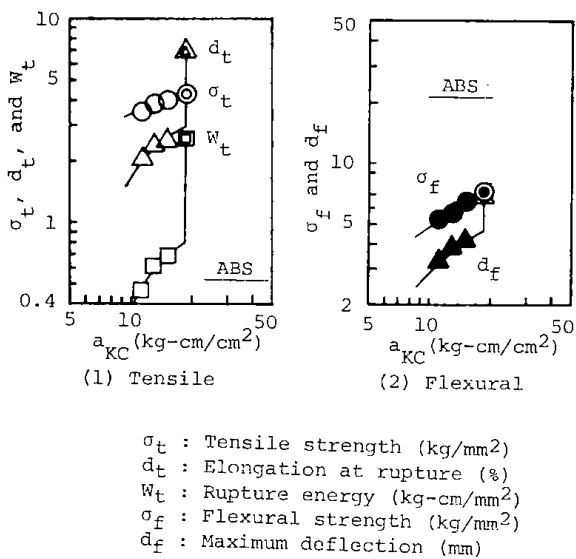


Fig. 6. Correlations of Charpy impact strength (a_{KC}) to Tensile and Flexural properties.

ある。POMはFig. 9に示すように明確な降伏点をもたずに比較的高い強度を保持したあとで塑性変形領域で破壊する材料である。したがって、初期の段階における相関は、塑性変形領域でPOMの破壊が起こる形で劣化が進行する過程を示し、第2段階では、弾性変形領域で破壊が起こる形で劣化が進行する過程を示す。これは、Fig. 9の応力-ひずみ曲線の形状の変化から十分予測される結果である。

PEの引張特性と曲げ特性に対する a_{KC} の関係をFig. 10に示す。ABSにみられたと同じような

関係, 即ち d_t , W_t が変化するにも拘わらず a_{KC} が変わらない領域を経て(この領域を Fig.11 に示すように極く僅かの暴露期で通過する), 二次曲線に沿った相関を示すようになる。

以上において得られた関数をまとめて Table 3 に示す。この表から, 一般に, 暴露によって引張り, 曲げの応力-ひずみ曲線が変化しても, 破断が, 塑性変形領域で起こる範囲にある場合は a_{KC} に大きな影響は見られない。しかし破断が脆性的な形で起こる場合, a_{KC} と引張り, 曲げ特性は一次または二次の関係を示す, などの結果が得られた。

4. まとめ

最長3年間屋外暴露した6種の熱可塑性プラスチックシートについて2方向(エッジワイズとフラットワイズ)のシャルピー衝撃試験を行い, 経年変化傾向を求めるとともに, 静的力学特性の変化との関係についても検討を加えた。得られた結果は次のとおりである。

- (1) 暴露によってPS, ABS, POM, PEのシャルピー衝撃値は大きく低下した。この低下率は暴露の初年度で最も大きく, その後はゆるやかに低下した。暴露1年目以降, エッジワイズ打撃ではPVCを除く全てが, フラットワイズ打撃ではPVC, PMMAを除く全てがノッチなしで破壊した。この場合, エッジワイズ打撃よりもフラットワイズに打撃した方の低下率が大きかった。
- (2) PS, ABS, POM, PEにおいて, 暴露によるシャルピー衝撃値の変化と, 引張り, 曲げ特性の変化との間に相関が認められたが, 引張試験において降伏点または最大応力点の前で破壊するかによって両者の関係を示す直線の勾配は大きく変わった。
- (3) PVCでは暴露によって引張破断伸びや引張破断エネルギーが大きく低下したにも拘わらず, 延性的な領域で破壊したため衝撃値に変化は認められなかった。
- (4) 一般に, プラスチックが暴露によって劣化した場合でも, 静的引張試験において延性的に破壊する場合, 引張破断伸びや引張破断エネルギー(これらと実用的衝撃特性は高い相関を持つ)が低下しても, シャルピー衝撃値に大きな変化が認められないことが多いので注意しなければならない。

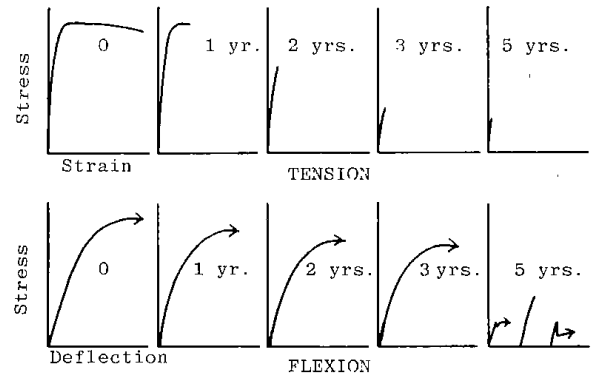


Fig. 9. Changes of the stress-strain diagram of POM by weathering. (Choshi)

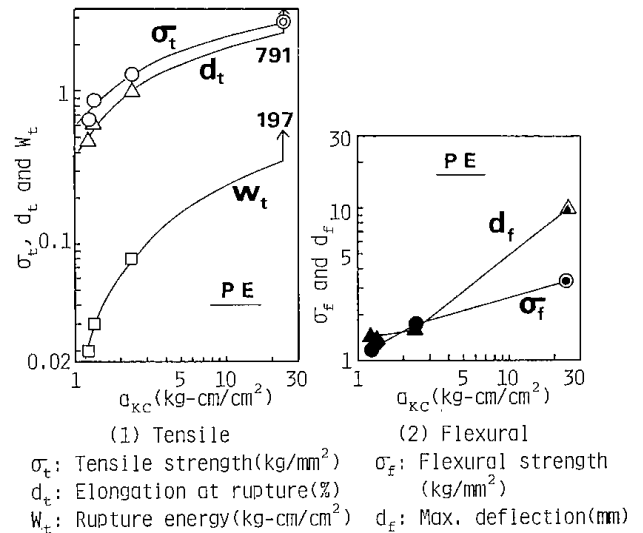


Fig.10. Correlations of Charpy impact strength (a_{KC}) to Tensile and Flexural properties.

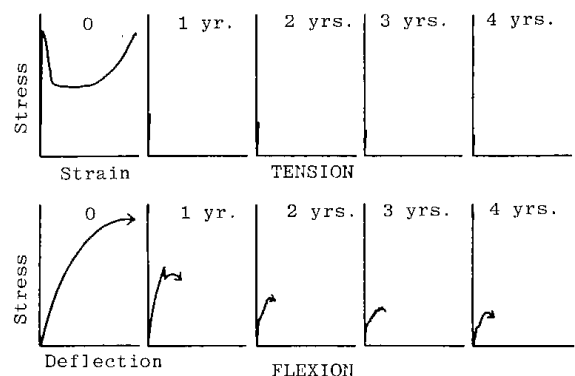


Fig.11. Changes of the stress-strain diagram of PE by weathering. (Choshi)

Table 3. Correlations of the Charpy impact strength (α_{kc}) to tensile and flexural properties. (Samples were exposed at Sapporo for three years.)

	Tensile strength σ_t (kg/mm ²)	Elongation at rupture d_t (%)	Rupture energy W_t (kg-cm/mm ²)	Flexural strength σ_t (kg/mm ²)	Maximum deflection d_f (mm)
P S	Linear	Linear	Linear	Linear	Linear
PVC	No change	Non correlation	Non correlation	No change	No change
PMMA	No change	Non correlation	Non correlation	No change	Non correlation
ABS	Quadratic*	Quadratic*	Quadratic*	Quadratic*	Quadratic*
POM	Linear (Broken line)	Linear (Broken line)	Linear (Broken line)	Linear (Broken line)	Linear (Broken line)
P E	Quadratic*	Quadratic*	Quadratic*	Linear (Broken line)	Linear (Broken line)

* after some induction period.

参 考 文 献

- 1) A.T.Dibendetto and K.L.Trachte; J. Appl. Polym. Sci., **14**, 2249 (1970)
- 2) 植村幸生; 熱可塑性プラスチックのシャルピー衝撃試験 (1979) プラスチック標準試験方法研究会
- 3) E. I. Kirillova and G. P. Fratkina; Mater. Plast. Elastmeri., **6**, 469 (1976)
- 4) E. I. Kirillova; Plastischskie Massy., **15**, (3) 49 (1973)
- 5) E. Priebe and J. Stabenow; Kunststoffe, **64**, (9) 497 (1974)
- 6) K. Binder; Mitt. Chem. Forschungsinst Wirtsch Oesterr., **25**, (1) 31 (1971)
- 7) J. Zelinger and E. Wolfova; Kunststoffe, **63**, (5) 319 (1973)
- 8) Rev. Gen. Caoutch Plast., **53**, (565) 89 (1976)
- 9) G. Menges and W. Schneider; SPE Tech. Pap. Ann. Tech. Conf., **19**, 700 (1973)
- 10) 植村幸生, 山城貞男, 中塚宏; 材料, **16**, 903 (1967)
- 11) 鈴木 智; 第16回材料研究連合会講演会前刷集, p.16 (1973)
- 12) 鈴木 智; 日本材料強度学会学術講演会前刷集, p.45 (1973)
- 13) H. Kubota, O. Nishimura and S. Suzuki; "Comparison of Degradation Tendencies of Weathered Thermoplastics", Proceedings of the 24th Japan Congress on Materials Research, **24**, p.282, (March, 1981)
- 14) S. Suzuki, O. Nishimura, H. Kubota, S. Hattori, K. Yoshikawa and T. Shirota, "Mechanical Properties of Weathered Polystyrene, I. Outdoor Exposure, ibid., p.268 (March, 1981)
- 15) 「硬質プラスチック板のシャルピー衝撃試験方法」 JIS K-7111 (1971)
- 16) T. Tsurue, H. Kubota, O. Nishimura and S. Suzuki; "Falling Dart Impact Resistance of Weathered PVC Pipe," Proceedings of the 24th Japan Congress on Materials Research, **24**, p.295 (March, 1981)

Charpy Impact Resistance of Weathered Thermoplastics

Okio NISHIMURA, Hiroshi KUBOTA and Satoru SUZUKI

SYNOPSIS

The flatwise and edgewise Charpy impact test were carried out on the six kinds of thermoplastic sheets which were exposed at Sapporo for three years. The yearly changes in Charpy impact strength were evaluated, and the correlations with mechanical properties were investigated. The results are as follows :

- (1) In the case of PS, ABS, POM and PE, the Charpy impact strength sharply decreased by the outdoor exposure. The decreasing degree was largest at the first exposure level, and became gradual at the following exposure levels. After the one year exposure, all (in the exception of PVC) broke in the edgewise striking, and four kinds in the exception of PVC and PMMA broke in the flatwise striking unnotched state. Lower values were obtained in the flatwise test than the edgewise test.
- (2) For PS, ABS, POM and PE, the correlation between the Charpy impact strength and each σ_b , d_t , W_b , σ_f and d_f were obtained. In the case of the tensile test, the gradient of the line, which shows the correlation between them, changed widely by whether the breaking occurred before the yield point or after it.
- (3) The d_t and W_f of PVC decreased by exposure, but changes in Charpy impact strength were not recognized because the breaking took place in the ductile area.
- (4) Generally speaking, in many cases where a plastic breaks ductility-wise in a statical tensile test in spite of the actual degradation by exposure. The Charpy impact strength does not show such changes as to correctly indicate the practical impact performance. Attentions have to pay when it is evaluated or test system is designed for it.

熱可塑性プラスチックシートの暴露による 引張、曲げ特性値の分布の変化

鈴木 智・窪田 大
西村興男・鶴江 孝

1. 緒 言

一般にプラスチック材料の力学的特性のばらつきは、鉄鋼などにくらべると非常に大きい。例えば **Table 1** に棒鋼の引張試験結果を示す。製造後幾日か経って少し錆の出始めた市販品を切断し、そのまま試験機にチャッキングして強さを測定したものであるが、特別の工夫をしなくてもほぼ中央部で破断し、強さ、伸びともあまりばらつかない。

また **Table 2** に屋外で使用された金属線 (3.5 ~ 4.5 mm, 使用期間は長短いりまじっている) の引張試験結果である。適当な長さに切断し、そのままチャッキングして引張ったものである。アル

Table 1. Strength of deformed steel bar.

Noninal size	Rupture load kg	Sectional area mm ²	Strength kg/mm ²
D 10	4050	71.33	56.8
	4030		56.5
	3890		54.5
D 13	4900	126.7	57.6
	4880		57.5
	4680		54.6
D 16	7500	198.6	58.3
	7575		58.2
	7600		58.1
D 19	14900	286.5	52.1
	14930		52.1

Table 2. Strength and elongation of weathered metal wire.

Sample	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Sample	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Sample	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %
A	17.0	-	B	137	-	C	151	6.2
	16.8	2.5		135	1.3		151	6.1
	18.8	-		134	1.4		153	6.7
	17.2	2.4		139	-		153	6.4
	17.1	-		140	-		155	6.1
	17.7	2.0		135	-		152	6.1
	17.5	2.2		140	-		147	6.2
	16.5	2.0		135	1.6		151	6.7
	17.5	-		140	-		153	6.7
	17.3	2.4		137	-		153	6.8
	17.0	2.2		134	1.3	154	6.8	
	17.7	-		133	1.4	D	144	6.0
	17.2	-		133	1.4		142	6.0
	16.5	2.3		137	1.4		142	5.5
	17.4	-		139	1.1		143	6.2
	16.9	1.8		134	1.3		142	6.0
	17.3	2.2					140	6.0
	17.8	-					143	6.2
	17.9	-					141	5.7
	17.1	-					142	6.5
17.3	-			142	6.1			
17.2	-			141	6.4			
17.3	-			142	6.6			
17.3	1.8			141	6.1			
17.3	1.8							
17.4	-							
17.3	1.7							
17.4	2.0							
17.3	-							
17.4	1.9							

A ; Heat resistant type aluminum wire.

B ; Steel wire covered by aluminum.

C ; Zn plating steel wire.

D ; Zn plating steel wire B.

ミ線またはアルミ被覆したものの一部にチャック部分の切断がみられるが、鋼線は全数ほぼ中央で切断し、ばらつきも少ない。

一方プラスチックの場合は、たとえ棒状のものであってもそのまま引張ったのではチャック切れをおこし、正確な強度、伸びの測定は望めない。引張特性の測定にあたっては、別報(本報告の2章1節)で述べたように専門の加工業者で試験片を切削したものであるが相当経験をつんだ測定者によっても Table 1 に示した程度のばらつきが生ずる。

近藤ら^{1,2)}は硬質塩化ビニル樹脂板(1×2 m, 厚さ3 mm, グレー), フェノール樹脂積層板(1×1 m, 厚さ3 mm, 綿布入り)について JIS K-7113 の1号型試験片により Table 3 のような結果を報告しており硬質ビニル樹脂板の破断強度及び両樹脂板の引張破断伸びに大きなばらつきがあることを報告している。

また本報告書の各論文において、暴露試験後の特性値の変化に Saw tooth pattern がみられ、そ

れが経年変化傾向の推定精度を下けていることはすでに示した。そこで本節では劣化(熱および屋外暴露)させた試験体の力学特性のばらつきがどのように変化するかについて検討する。

2. 熱劣化による特性値分布の変化

ウェザーメータ等で試験するときのブラックパネル温度に等しい63°Cで最高2,000時間熱劣化させた試験体の引張、曲げ特性について検討を加える。用いた試料は本報告書の別報等において使用した6種の熱可塑性プラスチックシートである。熱劣化の方法は別報³⁾において述べた通りである。未劣化および各劣化水準の試験を終えた試験体からISO-1型の4分の1の大きさの引張試験片と幅3.5~4 mm, 長さ75 mmの曲げ試験片を切削し試験に供した。

未暴露の試験体について、それぞれ36個の試験片を作り引張試験を行った結果を Table 4 に示す。強さに関しては、POM が最も変動係数が小さ

Table 3. Variation of tensile properties of plastic^{1,2)}.

Material	Character	Yield strength kg/mm ²	Rupture strength kg/mm ²	Elongation at rupture mm
PVC sheet	Number of test piece	(370)	(370)	(369)
	Max.	6.36	6.47	155
	Min.	6.03	4.61	31.6
	Range	0.33	1.86	123.4
	\bar{x}	6.168	5.708	125.7
	σ	0.0504	0.4761	20.87
	C.V. (%)	(0.818)	(8.342)	(16.58)
Phenol laminating sheet	Number of test piece		(182)	(182)
	Max.		8.45	5.04
	Min.		7.42	3.80
	Range		1.03	1.24
	\bar{x}		7.906	4.465
	σ		0.209	0.252
	C.V. (%)		(0.24)	(5.66)

Table 4. Tensile properties of original sample.

Material	Character	σ_y kg/mm ²	σ_B kg/mm ²	d_B mm
PS	n		(36)	(36)
	\bar{x}		4.22	0.606
	σ		0.120	0.0395
	C.V.(%)		2.84	6.52
PVC	n	(36)		(36)
	\bar{x}	7.35		23.01
	σ	0.0800		11.97
	C.V.(%)	1.09		52.0
PMMA	n	(33)	(3)	(36)
	\bar{x}	8.00	7.91	2.44
	σ	0.0414	0.0804	0.275
	C.V.(%)	0.523	1.02	11.3
ABS	n	(36)		(36)
	\bar{x}	4.13		5.86
	σ	0.177		3.03
	C.V.(%)	4.29		51.7
POM	n	(36)		(36)
	\bar{x}	6.34		18.5
	σ	0.0308		4.66
	C.V.(%)	0.468		25.1
PE	n	(36)		(36)
	\bar{x}	2.89		254
	σ	0.0342		37.8
	C.V.(%)	1.18		14.9

くて0.468%, ABSが最も大きく4.29%である。一方、引張破断伸びの変動係数は強さにくらべて非常に大きく、その中でもPVCとABSは50%を越す。

熱劣化によって引張特性値とその変動係数が変化する様子を Fig. 1 ~ 6 に示す。これらの図から平均値または変動係数が熱劣化によって変化したものをえらびだしたのが Table 5 である。PS, PVC 及び ABS の引張強さと, PS, PVC, PMMA 及び POM に引張破断伸びの変化が認められた。そこでこれらの特性値について逐次度数分布図を比較する。その結果を Fig. 7 ~ 13 に示す。なお図中の記号は次の通りである。n: 試料数, \bar{x} : 平均値, σ : 試料標準偏差, σ/\bar{x} : 変動係数, M_0 : モー

Table 5. Significant changes in mean of character or coefficient of variation by heat aging test.

Material	Character	Mean	C.V.
PS	σ_t	○	○
	d_t	○	○
PVC	σ_t	○	○
	d_t	○	○
PMMA	σ_t	○	○
	d_t	○	○
ABS	σ_t	-	○
POM	d_t	○	○

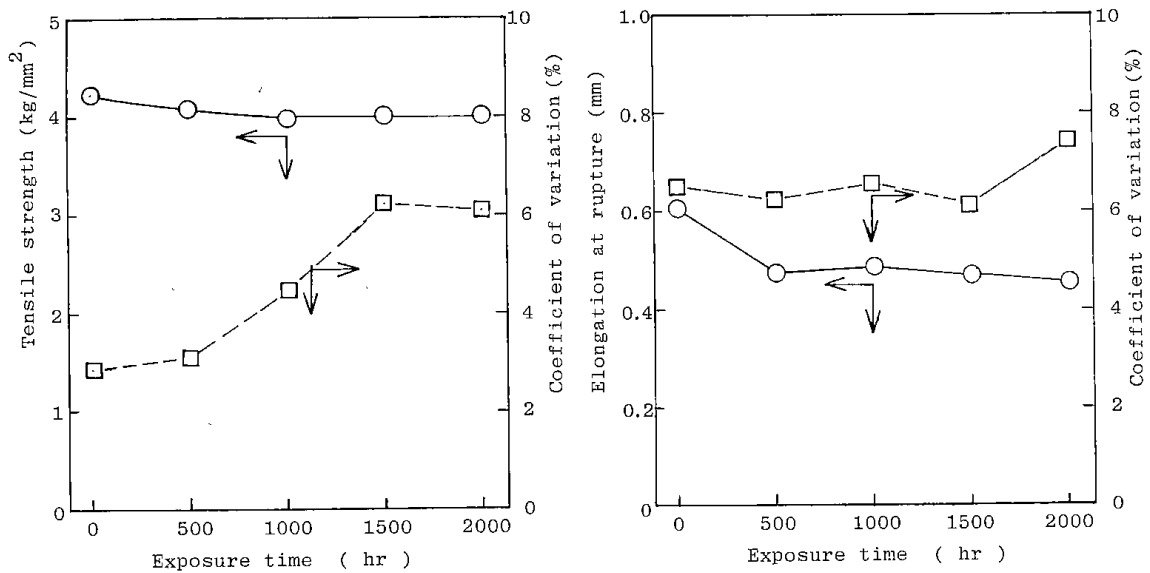


Fig. 1. Changes of tensile properties and their coefficient of variation of PS.

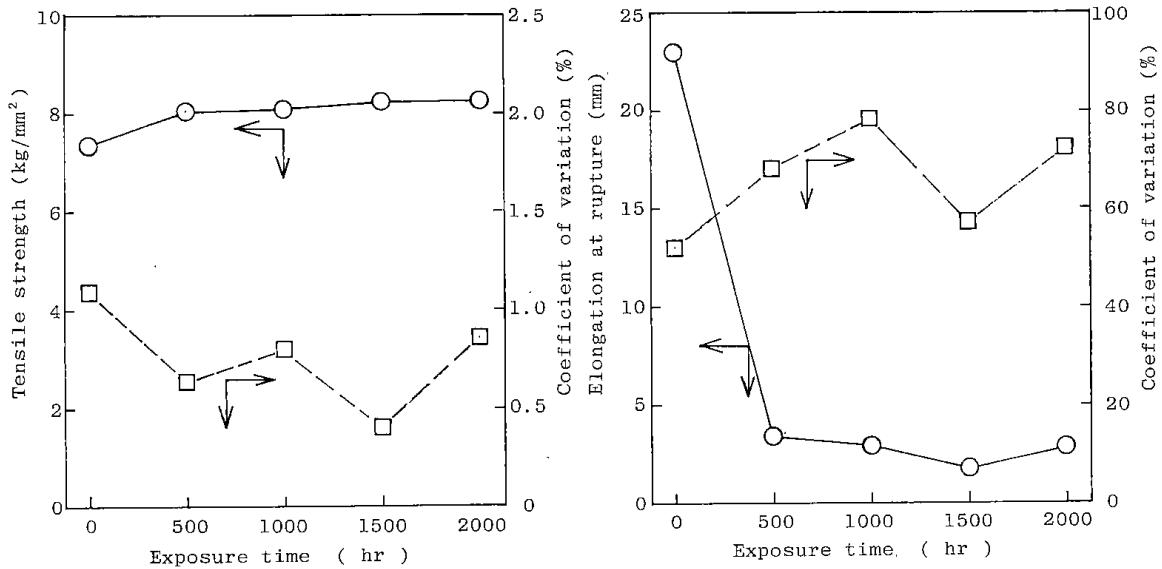


Fig. 2. Changes of tensile properties and their coefficient of variation of PVC.

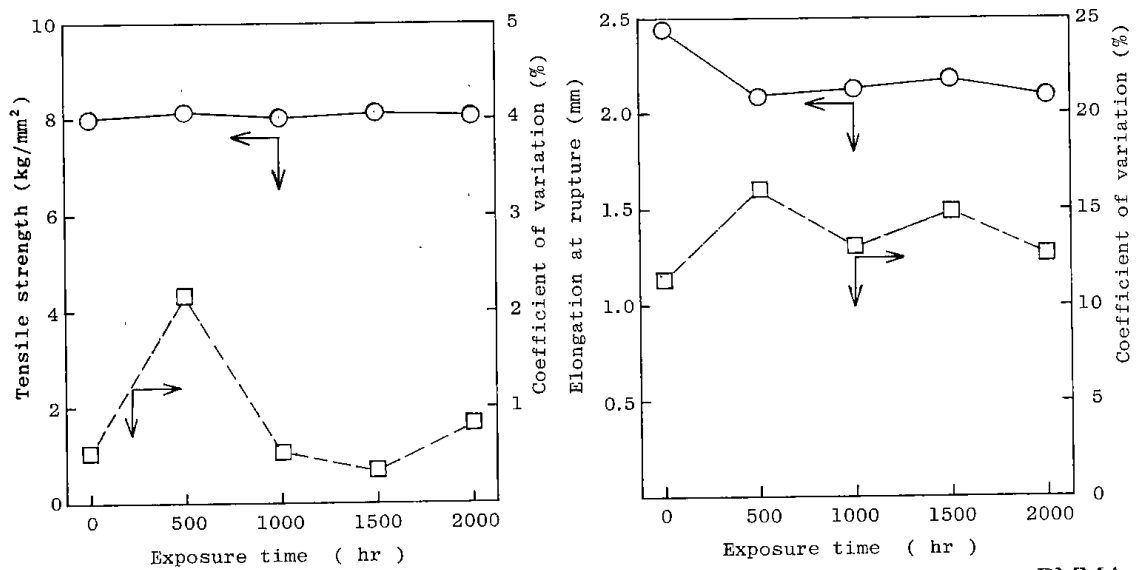


Fig. 3. Changes of tensile properties and their coefficient of variation of PMMA.

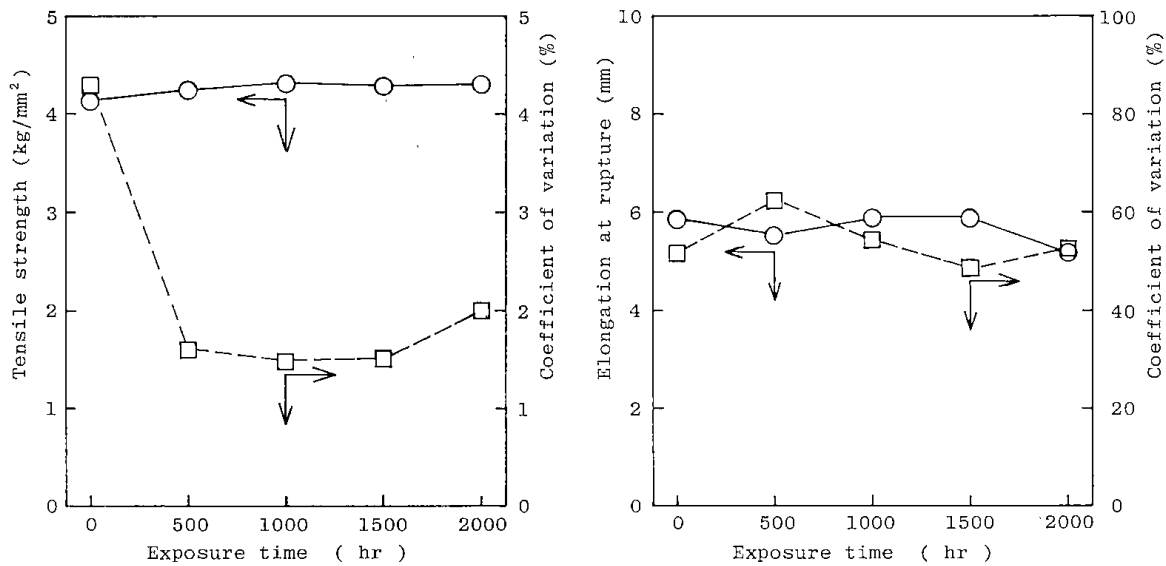


Fig. 4. Changes of tensile properties and their coefficient of variation of ABS.

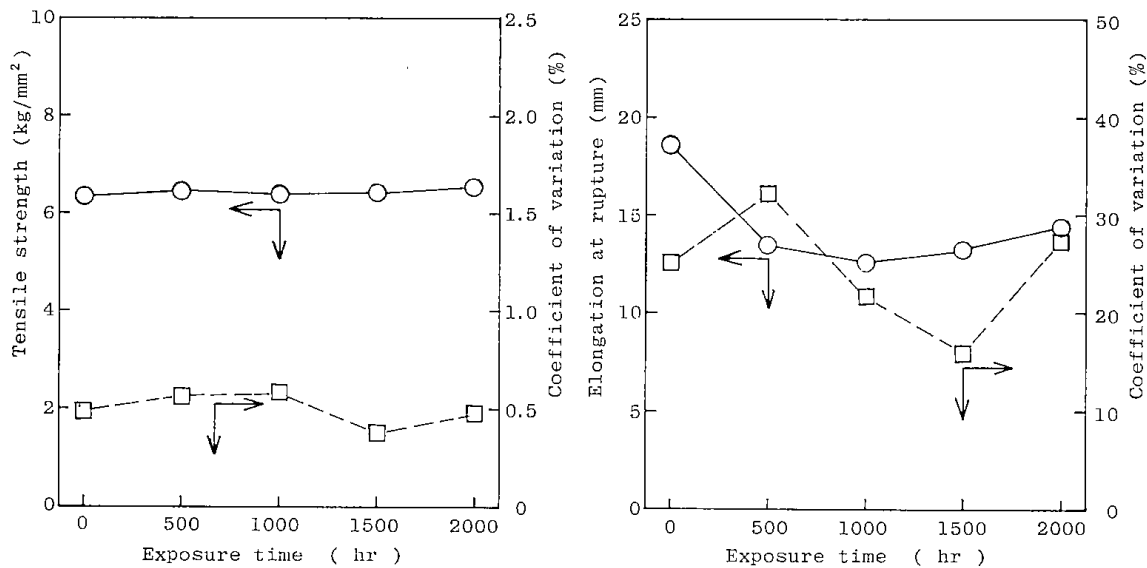


Fig. 5. Changes of tensile properties and their coefficient of variation of POM.

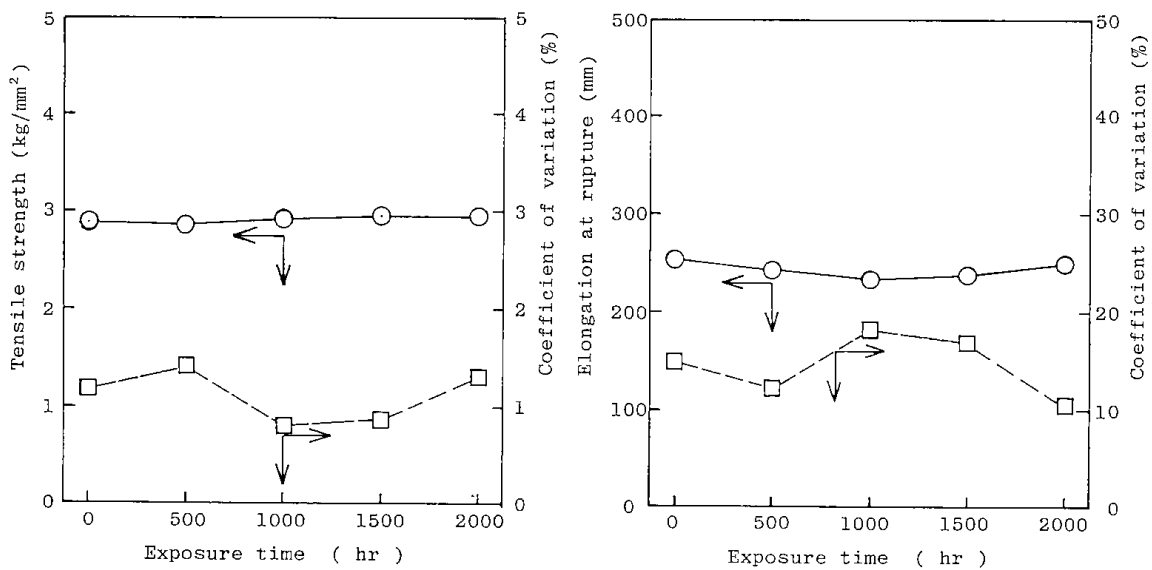


Fig. 6. Changes of tensile properties and their coefficient of variation of PE.

ド (最頻値), K : 分布のゆがみ $= (\bar{x} - M_0) / \sigma$

PSの引張強さの場合 (Fig. 7), 平均値またはモードの変化はわずかであるが, 変動係数が増加するとともに分布のゆがみが増加し, 強度の低い値の出現頻度が多くなる。分布の形の変化は屋外暴露等による分子量分布の変化との類似性が認められた。

PSの引張破断伸び (Fig. 8) についても引張強さとはほぼ同じ変化傾向が認められた。

PVCの引張強さの場合 (Fig. 9) 変動係数はあまり変わらないが, 酸化反応によって架橋が起こるため強さが増加する。分布の形もあまり変わらない。

PVCの破断伸び (Fig. 10) は近藤ら¹⁾の指摘と同じように分布に二様性がみられ, かつ非常に大きなばらつきを示す。しかし熱劣化にもとづく架橋構造生成のため伸びは急減する。なお, 分布のゆがみは正方向に増加し, PSの場合とは逆に高い

値を示すもの (ただし, モードと比較した場合で, 初期値と比較すればそれらの最も低い値の領域に属する) の側に分布のすそが伸びる傾向を示す。

PMMAの破断伸び (Fig. 11) は熱によって10%低下するが, 変動係数はほとんど変わらず, 分布のゆがみは減少する傾向を示す。

ABSのオリジナル引張強さの分布 (Fig. 12) に大きな幅があり, しかも二つの分離したピークが認められた。熱劣化後のデータにはそのような現象が全く見られず高い方のピークだけになることから, 熱処理による加工ひずみの除去が原因で, 強さのばらつきが減少したとも考えられるが, 厚さと強さを対応比較したところ

A群	厚さ	$\bar{x} = 3.20$,	$\sigma = 0.0007$
	強さ	$\bar{x} = 4.24$,	$\sigma = 0.106$
B群	厚さ	$\bar{x} = 3.30$,	$\sigma = 0.0005$
	強さ	$\bar{x} = 4.02$,	$\sigma = 0.166$

の結果が得られた。他の水準の試験体にも厚さの二様性が全て認められたが, それらの強さには差がなく, かつそれらの強さが全てオリジナルのA群の強さと同じであることから, たまたま強さの

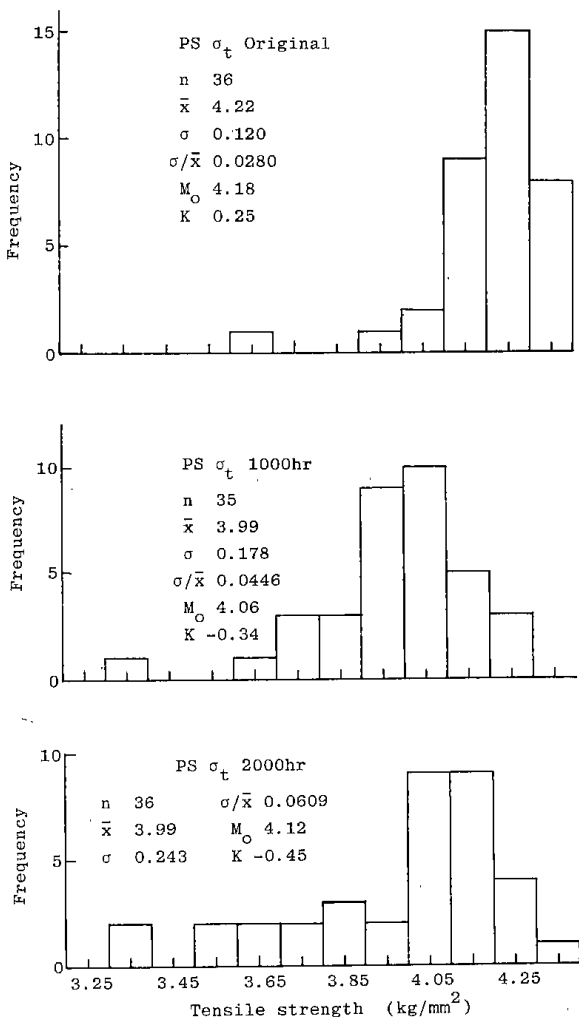


Fig. 7. Changes of distribution on tensile strength by heat aging test (63°C).

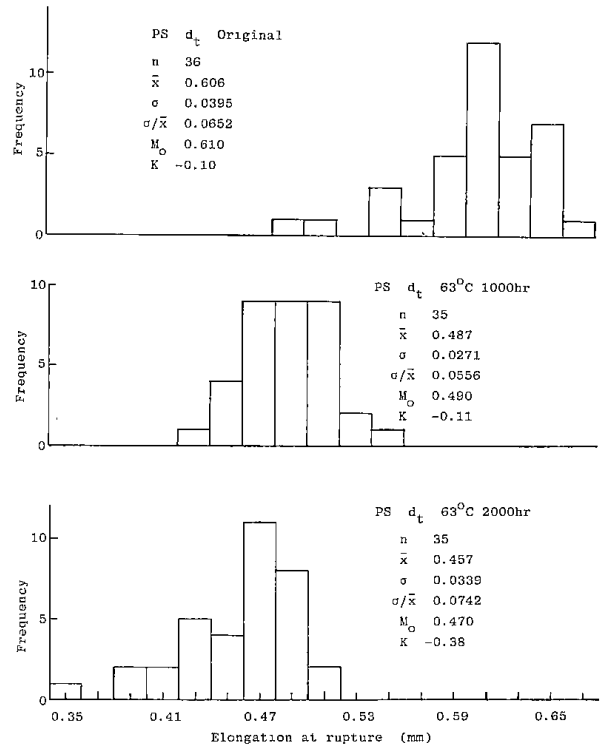


Fig. 8. Changes of distribution on elongation at rupture by heat aging test of PS.

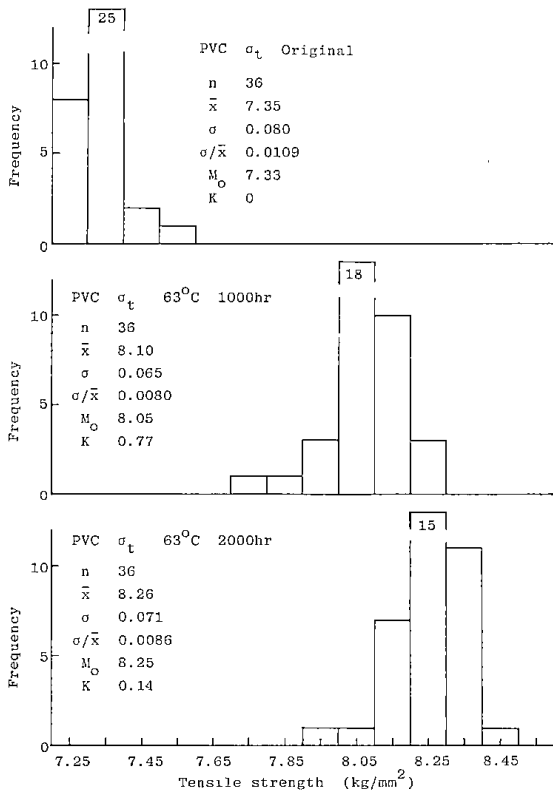


Fig. 9. Changes of distribution on tensile strength by heat aging test of PVC.

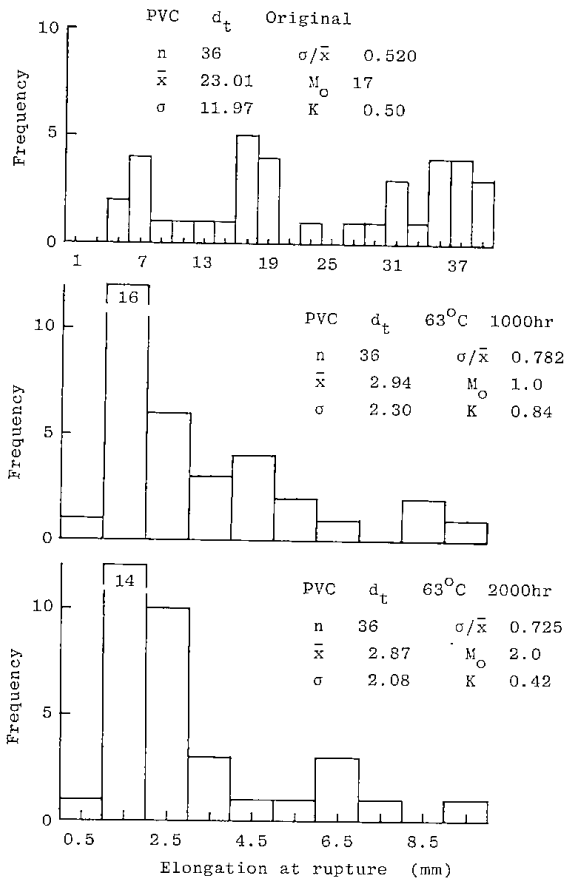


Fig. 10. Changes of distribution on elongation at rupture by heat aging test of PVC.

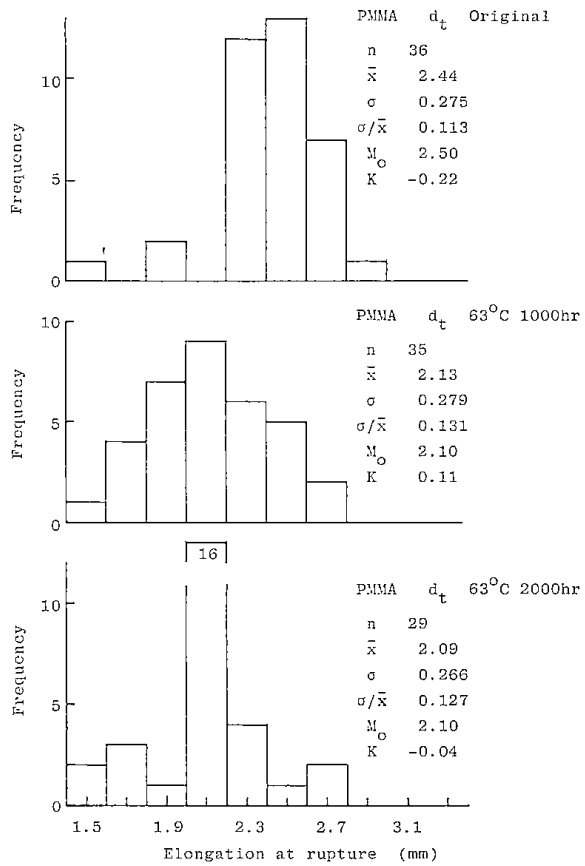


Fig. 11. Changes of distribution on elongation at rupture by heat aging test of PMMA.

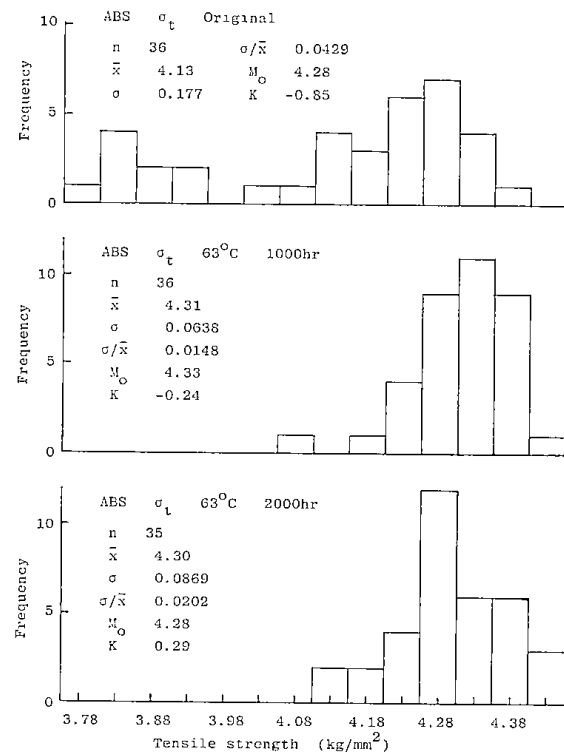


Fig. 12. Changes of distribution on tensile strength by heat aging test of ABS.

低いシートがオリジナルにB群として混在したため、図に示したような強さのばらつきが生じたものとする。

POMの引張破断伸びの分布 (Fig. 13) は熱劣化することによって幾分低下し、かつ、ばらつきも幾分小さくなる。ポリアセタールの耐候性を論じた際に、射出成形品について熱処理の有無が耐候性に与える影響について検討した。データのうち伸びに関する部分を Table 6 に示す。方向によって伸びそのものの変化傾向は異なるが、標準偏差はいずれも減少している。この図のデータはX方向 (流しこむ方向) のデータに対応しているので、この場合は熱処理によって伸びは幾分低下するが、成形ひずみが除去されるので、ばらつきも小さくなる (変動係数は変わらないが) ものとする。

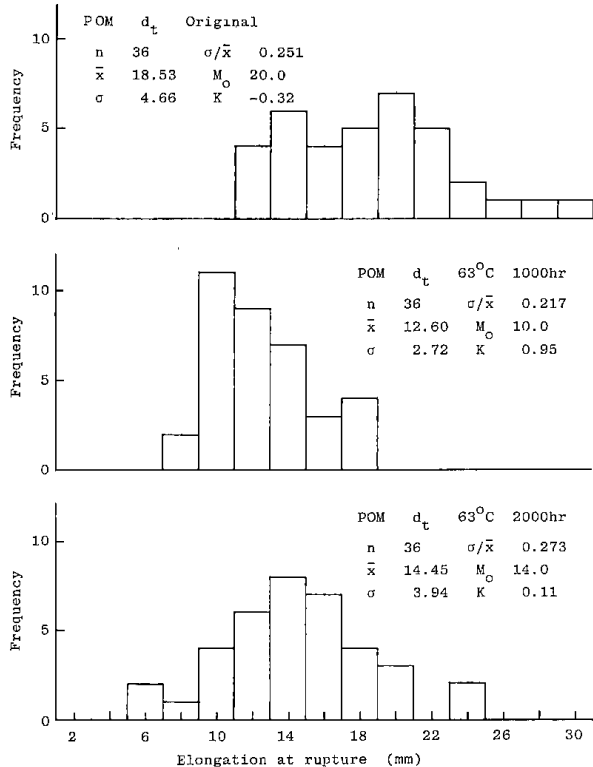


Fig.13. Changes of distribution on elongation at rupture by heat aging test of POM.

63°Cで熱劣化させた試験体の曲げ特性と変動係数の推移を Table 7 に示す。試験片個数が平均16程度しか準備できなかったため、分布形まで調べなかったが、PVCの曲げ特性にばらつきが認められ、最大値以前で破損するグループの強さとたわみの変動係数は最大値を示すものより数倍大きい値を示したのが特徴的である。それ以外について

Table 6. Changes of elongation by heat treatment of POM.

Heat treatment	Direction	Elongation	
		\bar{x}	σ
No	X	12.3	4.05
	Y	43.2	8.31
140°C 3 hrs.	X	16.2	1.75
	Y	35.7	5.05

(n=5)

は大きな変化は認められなかった。

以上の熱劣化の結果を要約すると

PSの引張強さ、伸びとも熱劣化によって低下し、それとともに変動係数、分布のゆがみはマイナス側に増加した。

PVCは熱劣化して架橋が起ったため、強さが向上した。変動係数は変わらなかったが、分布のゆがみはプラス側に増加した。一方、伸びは大きく低下し、変動係数、分布のゆがみとも増加した。

PMMAは伸びがわずかに減少したが、変動係数、分布の形はあまり変わらなかった。

ABSは強さに大きな変化が認められたが、これはオリジナル強度の低い材料がたまたま混在したため、伸びが変化しないことを考慮すると、強さ、変動係数、分布の形は変わらないものとする。

POMの引張破断伸びが減少したが、ばらつきもそれに依じて減少した。

これらの結果、63°Cの領域で熱酸化反応が起こるものは特性値の低下 (例外的なPVCの強さの増加を除く) とともに変動係数が増加し、分布のゆがみも増大する傾向にあると考える。

3. 屋外暴露による特性値の分布の変化

屋外暴露によって特性値の分布がどのように変わるかを調べるために、PS、PVC、PMMA及びPEの4種をえらび、札幌で1年間屋外暴露を行い、引張、曲げ特性の分布の変化を調べた。PS、PMMA及びPEは前節まで述べたのと同じ組成の試験体を用いたがPVCは同じものが得られなかったため、別の組成の市販透明硬質塩化ビニルシート (厚さ3mm) を用いた。試験片の個数は、引張試験で63個、曲げ試験で72個を標準とした。試験片の寸法形状は熱劣化の場合と同じである。度数分布については級数が6になるように級の中

Table 7. Changes of flexural properties by heat aging.

(63°C n=16)

Material	Aging time	σ_f		d_f		E_f	
		\bar{x}	C.V.	\bar{x}	C.V.	\bar{x}	C.V.
	hr	kg/mm ²	-	mm	-	kg/mm ²	-
PS	0	* 6.34	0.042	* 2.88	0.073	355	0.012
	500	* 6.13	0.041	* 2.69	0.066	361	0.012
	1000	* 6.05	0.053	* 2.64	0.087	360	0.013
	1500	* 6.35	0.043	* 2.81	0.064	362	0.009
	2000	* 6.04	0.048	* 2.69	0.078	363	0.014
PVC	0	11.4	0.007	5.74	0.019	371	0.011
	500	*12.0	0.052	* 5.06	0.113	381	0.010
	1000	12.6	0.013	6.34	0.022	384	0.019
	1500	12.7	0.004	6.08	0.016	382	0.009
	2000	*12.0	0.047	* 5.05	0.104	380	0.009
PMMA	0	12.9	0.011	10.2	0.031	345	0.018
	500	12.2	0.006	10.3	0.010	342	0.011
	1000	12.4	0.004	10.1	0.042	333	0.013
	1500	12.3	0.006	9.88	0.044	335	0.010
	2000	12.3	0.005	10.0	0.043	337	0.012
ABS	0	7.11	0.009	6.46	0.064	229	0.025
	500	7.10	0.010	6.06	0.011	227	0.008
	1000	7.08	0.009	6.23	0.017	224	0.014
	1500	7.17	0.010	6.82	0.052	229	0.010
	2000	7.10	0.008	6.35	0.041	224	0.014
POM	0	10.3	0.006	9.62	0.020	320	0.013
	500	10.4	0.019	10.3	0.015	312	0.024
	1000	10.5	0.008	10.3	0.026	313	0.011
	1500	10.6	0.005	10.1	0.043	311	0.014
	2000	10.7	0.006	9.70	0.013	307	0.012
PE	0	3.10	0.009	10.0	0.027	154	0.028
	500	3.00	0.007	10.4	0.009	147	0.053
	1000	3.09	0.015	10.4	0.014	143	0.046
	1500	3.14	0.009	10.3	0.009	145	0.045
	2000	3.10	0.007	10.6	0.007	143	0.043

* Rupture strength.

心と境界値を設定した。PSの結果を Table 8 に示す。暴露によって解重合反応が起こるため、引張強さ、伸びともに低下する。変動係数も増加し、分布も低強度側のすそが伸びるためゆがみも増大する。

PVCの結果を Table 9 に示す。未暴露の試験片66個のうち57個が降伏点を示したが、残りの9個は降伏点以前で破断した。1年間暴露することにより降伏点以前で破壊するものが12個に増加し、破断伸びも30%近く減少した。引張破断強度の分布に、暴露前、暴露後とも完全に分離した2つのピークが認められた。低い値を示すグループは引

張りによって試料にネッキングを起こして破断したもの、高い値を示すグループは降伏点の前後で破断したものである。未暴露試験体の引張破断伸びの分布を、級の幅をせまくってヒストグラム化した結果を Fig. 14 に示す。熱劣化に用いた試料の分布 (Fig. 10) と細部において異なるが、分布の幅が広いこと、ピークが二つある点では共通している。暴露によって伸びは全体に低い値に寄るが、ピークを二つもつ点は変わらない。

PMMAの結果を Table 10 に示す。暴露によって主鎖のランダム切断が起こるが、耐候性が良い材料なので、特性値、変動係数、分布に大きな変化

Table 8. Changes of distribution by outdoor exposure (PS).

Character	Exposure	Class	Check	Frequency	
σ_t	0	3.63	/	1	
		3.73	///	3	
		3.83	////// //	10	
		3.93	////// // /	11	
		4.03	////// // // // // // /	21	
		4.13	////// // // //	15	
	1 yr	1.96	//	2	
		2.12	//	2	
		2.28	////// //	8	
		2.44	////// // // // // //	17	
		2.60	////// // // // // // // // // // //	31	
		2.76	//	2	
	d_t	0	1.59	////	4
			1.69	////// // // // // //	19
1.79			////// // // // // // // // //	28	
1.89			//////	5	
1.99			////	3	
2.09			//	2	
1 yr		0.75	//	2	
		0.86	//	2	
		0.97	////// // // //	12	
		1.08	////// // // // // // // //	25	
		1.19	////// // // // // //	18	
		1.30	////	3	

Table 9. Changes of distribution by outdoor exposure (PVC).

Character	Exposure	Class	Check	Frequency
σ_y	0	7.38	/	1
		7.56	/	1
		7.74	////// // // // // // // // //	33
		7.92	////// // // // // //	20
		8.10		0
		8.28	//	2
	1 yr	7.33	/	1
		7.40	//	2
		7.47	//	2
		7.54	////// // // //	15
7.61	////// // // // // // //	24		
7.68	////	4		
σ_B	0	1.97	//	2
		3.05	////// // //	12
		4.13	////// // // // // // //	23
		5.21	/	1
		6.29	/	1
		7.37	////// // // // // // // //	26
	1 yr	2.71	////	5
		3.61	////// // // // // // //	22
		4.51	//	2
		5.41		0
6.31	//	2		
7.21	////// // // // // // // //	29		
d_t	0	5.45	////// // // // // // // // //	34
		9.05	////// // // //	13
		12.65	////// // // //	13
		13.25	/	1
		19.85	///	3
		23.45	//	2
	1 yr	4.25	////// // // // // // // // //	35
		5.88	////	5
		7.51	////// //	9
		9.14	////// /	6
10.77	/	1		
12.40	////	4		

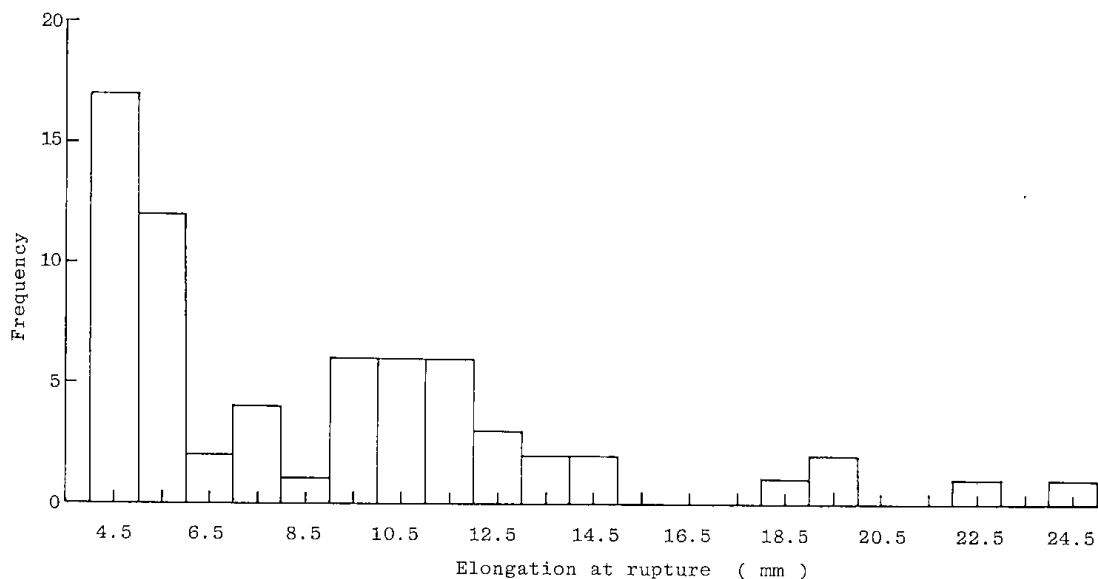


Fig.14. Histogram on elongation at rupture of PVC (Original).

は認められない。

PEの結果をTable 11に示す。暴露によりランダムな主鎖の切断と架橋が起こるため、特性値が大きく変化する。すなわち、暴露前は降伏点を経て大きく伸びて破断するのに対し、1年暴露後は全数が脆性的に破断する。破壊様式が大きく変わるの

に対し、変動係数、分布の形に大幅な変化は認められない。

以上の屋外暴露による結果を要約してTable 12に示す。解重合型の劣化をするPSの変動係数と分布のゆがみは暴露によって増加するが、これ以外の3種の樹脂には、変動係数、分布の大きな

Table 10 Changes of distribution by outdoor exposure (PMMA).

Character	Exposure	Class	Check	Frequency
σ_{max}	0	7.89	//	2
		7.93	//	2
		7.97	//// //	10
		8.01	//// //	17
		8.05	//// //	12
		8.09	/	1
	1 yr	7.93	//// //	12
		8.01	//// //	38
		8.09	/	1
		8.17	/	0
		8.25	/	0
		8.33	/	1
σ_B	0	7.52	////	4
		7.62	/	1
		7.72	//	2
		7.82	//// //	10
		7.92	//// //	28
		8.02	//// //	21
	1 yr	7.46	////	3
		7.57	/	1
		7.68	//// //	6
		7.79	//// //	10
		7.90	//// //	25
		8.01	//// //	19
d_t	0	5.27	////	5
		6.27	//// //	11
		7.27	//// //	25
		8.27	//// //	18
		9.27	////	5
		10.27	//	2
	1 yr	5.53	////	4
		6.40	//// //	9
		7.27	//// //	18
		8.14	//// //	20
		9.01	//// //	9
		9.88	////	4

Table 11. Changes of distribution by outdoor exposure (PE).

Character	Exposure	Class	Check	Frequency
σ_y	0	2.93	//	2
		2.99	//// /	6
		3.04	//// // // // // // // // // // //	38
		3.09	//// // // //	15
		3.14	/	1
		3.19	/	1
σ_B	0	2.44	//	2
		2.71	//	2
		2.98	//	2
		3.25	//// //	10
		3.52	//// // // // // // /	21
		3.79	//// // // // // // // // // /	26
	1 yr	1.99	///	3
		2.06	//// /	6
		2.13	//// // // // // // //	20
		2.20	//// // // // //	15
		2.27	//// // // //	15
		2.34	///	3
d_t	0	638	//	2
		715	/	1
		792	///	3
		869	//// // // /	11
		946	//// // // // // // // // //	27
		1023	//// // // // // //	19
	1 yr	1.32	//	2
		1.46	//// /	6
		1.60	//// // // //	15
		1.74	//// // // // // // //	25
		1.88	//// // //	10
		2.02	///	4

Table 12. Evaluation of changing tendency of mean, coefficient of variation and distortion of distribution.

Material	Type of degradation	Character	Tendency
PS	Depolymerization	\bar{x}	↓
		C.V.	↑
		K	↑
PVC	Side chain scission and crosslinking	\bar{x}	→
		C.V.	→
		K	→
PMMA	Random scission	\bar{x}	→
		C.V.	→
		K	→
PE	Random scission and crasslinking	\bar{x}	↓
		C.V.	→
		K	→

↓ Decreasing, ↑ Increasing, → No change.

Table 13. Changes of flexural properties and their distribution by outdoor exposure.

Material	Character	Exposure yr	n	\bar{x}	σ	C.V.	M_o	K
PS	σ_B	0	72	5.81	0.221	0.038	5.78	0.1
		1	67	3.11	0.145	0.047	3.07	0.3
	d_B	0	72	2.66	0.165	0.062	2.52	0.9
		1	67	1.47	0.099	0.068	1.45	0.2
	E_f	0	72	351	2.76	0.008	352	-0.4
		1	67	353	3.43	0.010	355	-0.6
PVC	σ_{max}	0	56	11.8	0.143	0.012	11.9	-0.7
		1	15	11.6	0.106	0.009	11.5	0.9
	d_{max}	0	56	5.90	0.066	0.011	5.89	0.2
		1	15	5.87	0.070	0.012	5.81	0.9
	σ_B	0	16	11.5	0.212	0.018	11.7	-0.9
		1	57	11.3	0.294	0.026	11.6	-1.0
	d_B	0	16	5.25	0.321	0.061	5.34	-0.3
		1	57	5.23	0.399	0.065	5.10	0.5
	E_f	0	72	366	6.2	0.017	368	-0.3
		1	72	359	4.9	0.014	357	0.4
PMMA	σ_{max}	0	42	13.4	0.184	0.014	13.5	-0.5
		1	41	13.5	0.147	0.011	13.6	-0.7
	d_{max}	0	42	10.3	0.179	0.017	10.3	0
		1	41	10.5	0.145	0.014	10.4	0.7
	σ_B	0	29	13.3	0.281	0.021	13.2	0.4
		1	31	13.1	0.514	0.039	13.5	-0.8
	d_B	0	29	9.31	0.939	0.101	9.62	-0.3
		1	31	9.05	1.23	0.136	9.58	-0.4
	E_f	0	71	340	4.1	0.012	340	0
		1	72	339	3.4	0.010	340	0.3
PE	σ_{max}	0	72	3.49	0.035	0.010	3.50	-0.3
		1	72	2.66	0.125	0.047	2.64	0.2
	d_{max}	0	72	10.2	0.523	0.051	10.3	0.2
		1	72	2.79	0.214	0.077	2.91	-0.6
	E_f	0	72	168	6.0	0.036	172	-0.7
		1	72	205	5.1	0.025	206	-0.1

変化は認められなかった。

なお、暴露による曲げ特性、変動係数、分布のゆがみの結果を要約して **Table 13** に示す。引張特性とほとんど同じ結果が得られた。

4. 結 言

63°Cで熱劣化させた6種の試験体(PS, PVC, PMMA, ABS, POM, PE)と、札幌で1年間屋外暴露した4種の試験体(PS, PVC, PMMA, PE)について特性値、変動係数、分布のゆがみを中心に変化を検討した。得られた結果を要約すると

- (1) 未暴露のPVCの強さ、伸びに2つのピークが認められた。また、伸びの変動係数は50%をこえた。
- (2) 熱劣化と屋外暴露に共通した変化傾向として、解重合型劣化をするPSにおいて、変動係数が増加し、分布のゆがみは低い特性側に増大する傾向が認められた。

参 考 文 献

- 1) 近藤春樹, 小牧和夫; 第20回材料研究連合講演会前刷 p.63 (1976)
- 2) 近藤春樹, 第22回材料研究連合講演会前刷 p.64 (1978)
- 3) 鈴木智, 窪田大, 鶴江孝, 西村興男; 第22回材料研究連合講演会前刷 p.222 (1978)

Changes in Distributions of Tensile and Flexural Properties of Degraded Thermo-Plastic's Sheets

Satoru SUZUKI Hiroshi KUBOTA, Okio NISHIMURA
and Takashi TSURUE

SYNOPSIS

Six species of thermo-plastic's sheets (PS, PVC, PMMA, ABS, POM, PE) were degraded in a heat box of 63°C for 2000 hours and four species of thermo-plastic's sheets (PS, PVC, PMMA, PE) were exposed to outdoor conditions for one year at Sapporo. Their tensile and flexural properties were measured and the influence of the coefficient of variation and distortion of distribution were examined.

Two peaks were recognized in results of the tensile strength and the elongation at rupture of original PVC, and the coefficient of variation of PVC was above 50%. As regards a common phenomenon in the heat degradation and the outdoor exposure of depolymerizing degraded PS, the coefficient of variance increased and the distortion of distribution spread to the low strength side.

暴露した熱可塑性プラスチックシートの劣化挙動についての総括

鈴木 智・窪田 大
鶴江 孝・西村興男

1. はじめに

6種の熱可塑性プラスチックシートを最長5年間屋外暴露した試験体と、7種の促進試験機により最長2,000時間促進暴露した試験体について力学的特性、分子量、変退色（色差及び黄変度）、光沢度、表面形態及び表面劣化層厚さの各特性について総合的に検討した^{1,2)}

すなわち、屋外暴露及び促進暴露試験によって求めた各樹脂毎、各特性値毎の経年、経時変化のデータから代表的な特性値について地域差、環境差、促進試験機々差を定量的に評価すると共に、銚子で暴露した試料の特性値を基準にして地域別、機種別に促進係数を求めた。

また、屋外暴露した試験体のかたさ、疲労および衝撃の諸特性を求め静的力学特性の劣化挙動とを比較検討した。

2. 屋外暴露試験

札幌、銚子、那覇の3か所のデータについて緯度別の地域差を、また、ほぼ同じ緯度にある銚子と横浜については大気汚染度などの環境の影響を調べた。

引張、曲げ特性（ただし弾性率を除く）に関してはTable 1に示すように、PMMAを除く5種に緯度順の地域差が認められ、緯度が低いほど劣化が大きかった。

一方、大気汚染などの環境条件の影響についてはPVC, PEにのみ有意差が認められた。その結果の一部をFig. 1に示す。

外観について総括した結果をTable 2に示す。

変退色（色差及び黄変度）については、PVC, PMMA, POM及びPEの4種に緯度順の地域差が認められ、力学的特性の場合と同様に緯度が低いほど変化が大きかった。表面に微細なクラックが縦横に生成するPSとABSについては地域差が

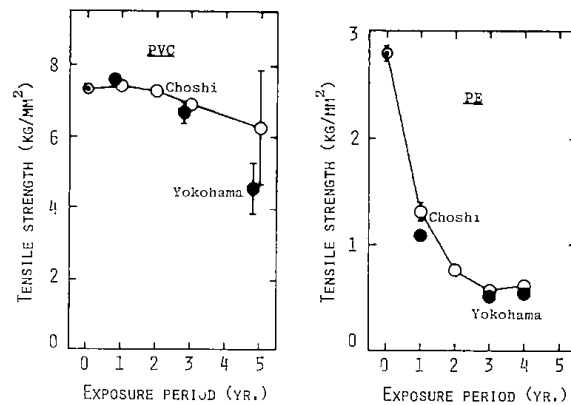


Fig. 1. Effects of environmental conditions on tensile strength.

認められたが、暴露初年度では緯度順にならずPSでは那覇>札幌>銚子の順に、またABSでは銚子>那覇>札幌の順に変退色が大きかった。これは一般の気象因子のほか煤じんなどの影響を強く受けているためであることがわかった。一方、大気

Table 1. Differences depending on exposure site of mechanical properties.

	PS	PVC	PMMA	ABS	POM	PE
Difference of latitudinal order depending on exposure site	○	○	×	○	○	○
Difference depending on atmospheric conditions	×	○	×	×	×	○

○; Yes, ×; No.

Table 2. Difference depending on exposure site of color difference, gloss and thickness of degradation layer.

	Character	PS	PVC	PMMA	ABS	POM	PE
Difference of latitudinal order depending on exposure site	ΔE	Δ	o	o	Δ	o	o
	Gs	o \rightarrow x	o	o	x	x	x
	t_d	o	o	o	o	o	Δ
Difference depending on atmospheric conditions	ΔE	o	o	o	o	o	Δ
	Gs	o	x \rightarrow o	o	x	x	x
	t_d	x	o	x	x	x	o

o: Yes, x: No, Δ : Partially yes.

ΔE : Color difference, Gs: Gloss, t_d : Thickness of degradation layer.

環境の影響についてはPEを除く5種に有意差が認められたが暴露期間の経過とともに環境差の順位が逆転する樹脂があった。例えば、PVCのように大気汚染度の高い横浜の変退色が暴露後期で急激に増大するもの、PSのように銚子の方が変退色が大きくなるものなど複雑である。また、PMMAは横浜において変化が特に少なかったがこれは、汚染物質による化学的な影響を受けにくいこと、紫外線のうち特に低波長側が汚染大気中で吸収されるためと考える。また暴露初期の変退色は暴露年度、暴露場所等での気象状況の影響を強く受けることがわかった。

光沢に関しては、表面状態の変化の特に少ないPVC、PMMAに緯度順の地域差が認められた。PMMAを例にとり結果をFig. 2に示す。PSとPVCでは大気汚染の影響で横浜の低下が大きかったのに対し、PMMAは逆に銚子よりも低下が少なく、変退色同様大気汚染が光沢の低下を抑制しているものと考ええる。それ以外の3種については、クラックへの汚れの浸入などの要素がからみ合い有意差を見出すことが出来なかった。

表面劣化層については、PEを除いた5種に緯度順の地域差が認められた。PVCを例にとり結果をFig. 3に示す。またPEの場合もFig. 4に示すように札幌と銚子のデータに差は認められなかったが那覇の変化が特に大きかった。大気汚染の影響はPVCとPEにみられた。この劣化層に関する地域差、環境差の有無の傾向は、力学的挙動における動向とほぼ一致した。

かたさについては、未暴露試験体についてロックウェルRスケールかたさと935型バーコルかたさの間に一定の関係が認められた。また935型バー

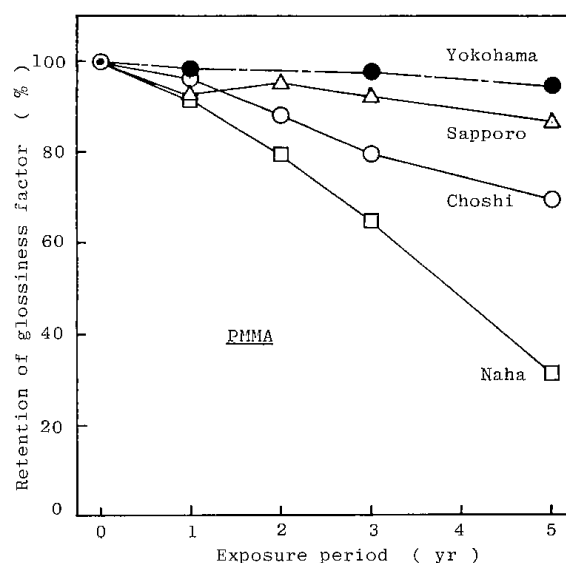


Fig. 2. Changes of glossiness factor by outdoor exposure of PMMA.

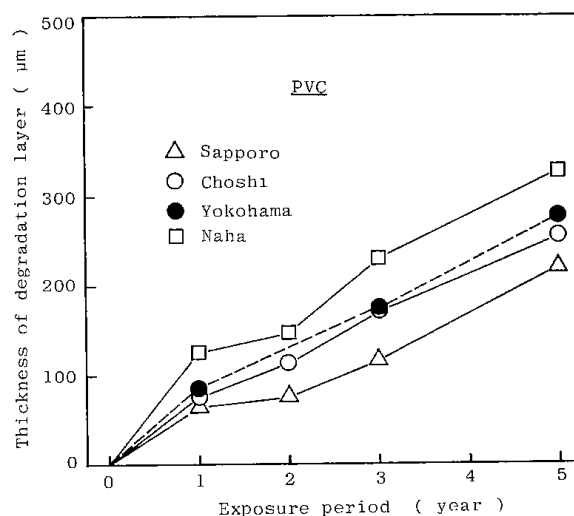


Fig. 3. Changes of thickness of degradation layer by outdoor exposure.

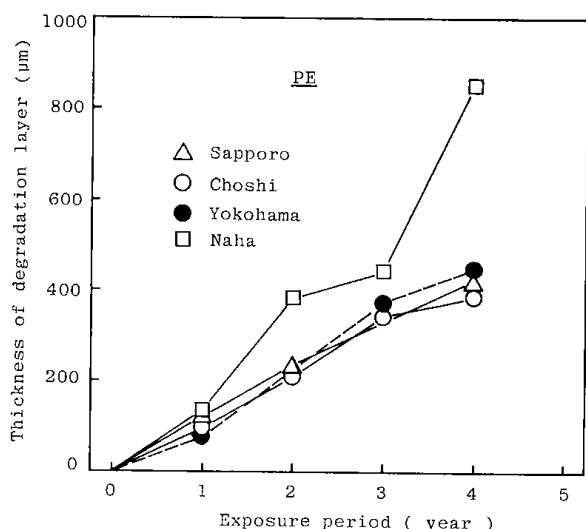


Fig. 4. Changes of thickness of degradation layer by outdoor exposure.

コルカタさと引張強さ(PSを除く), 曲げ強さ(PSを除く)及び曲げ弾性率との間に一次の相関があることを見出した。ただし, 暴露試験体では, 特性値が大きく変化する場合, 相関が失われる部分があり, ある特性の変化をバーコルカタさの結果だけで推定するのは危険であることを見出した。

衝撃性については, 暴露によってPS, ABS, POM及びPEのシャルピー衝撃値は低下した。打撃方法によって衝撃値は変わり, 暴露面を引張応力側に置いて打撃した(フラットワイズ)ときの方がエッジワイズ打撃したときよりも衝撃値が小さかった。暴露によって衝撃値が低下した4種(PS, ABS, POM, PE)については暴露期間に対し一次または二次の相関が得られた。

疲労特性については, いわゆる疲労強さ比(疲労限/静強度)が暴露によって大きく低下する場合があります, それが, 暴露による表面のクラック生成に起因することをあきらかにした。

3. 促進暴露試験

前記の屋外暴露試験と並行して, 4種のウェザーメータ(X-W, UV-W, S-W, D-W, いずれも別報で使用した記号を使用, 以下同じ)と3種のフェードメータ(X-F, UV-F, S-F)によって促進暴露試験を行い, 劣化性状と劣化速度を比較検討した。

その結果, 樹脂毎, 特性毎に最も大きい劣化速度を示す機種が異なり, ある特定の機種(例えばS-W)が多くの特性値について最大の劣化促進性を持つとした従来の考えが必ずしも妥当なものではないことがわかった。

すなわち, 力学的特性のうち, 引張強さや引張破断伸び(この伸び特性がプラスチックの実用的衝撃特性と高い相関をもつことは別報^{3,4)}において実証された)に関してはTable 3とTable 4に示すような結果が得られた。なお, この序列は促進性のみならず屋外暴露試験との類似性(劣化傾向曲線のパターン, 表面微細構造などの面からチェックした)も考慮して決めた。例えば, PSの引張特性については, 促進劣化の後期にUV-Wが最大の特性低下を示したが, 劣化のパターンが屋外暴露の結果と異なることから除外した。PMMAの場合, 全ての特性に関してD-Wが驚異的な促進性を示したが, 屋外暴露では起らないような表面の溶融が生じたので序列から除外した。結局, 引張破断伸びの場合, PSとPEに関してはS-Wが, ABSとPOMに関してはUV-Wが, PVCとPMMAに関してはX-FとX-Wがそれぞれ最大の劣化促進性を持ち, かつ類似性の面でも満足できることがわかった。ただし, PVCに関しては現在採用されているブラックパネル温度(63

Table 3. Order of acceleration of tensile strength.

		PS	PVC	PMMA	ABS	POM	PE
Weathermeter	Xenon Lamp		2	1	3	3	3
	U.V. Carbon			2	1	2	2
	Sunshine Carbon	1			2	1	1
	Dew-cycle						
Fademeter	Xenon Lamp	2	1				
	U.V. Carbon	2	3				
	Sunshine Carbon						

Table 4. Order of acceleration of elongation at rupture.

		PS	PVC	PMMA	ABS	POM	PE
Weathermeter	Xenon Lamp			1	3	3	3
	U.V. Carbon			2	1	1	2
	Sunshine Carbon	1	2		2	2	1
	Dew-cycle						
Fademeter	Xenon Lamp	2	1	2			
	U.V. Carbon						
	Sunshine Carbon	2	3				

℃)では高すぎて熱劣化の占めるウエイトが大きすぎるため現在ISO等で考慮されている45~55℃で再試験する必要がある。その場合は、これらの表に掲げた序列は当然変わるものとする。

外観等の変化については、測定項目によって機差が明確でないものがあったので、顕著な機差のあった項目をえらび順位を付した結果をTable 5に示す。変退色に関してはPVCにおいてはS-Fが、ABSにおいてはUV-Fが最大の促進性を示

すなどフェードメータタイプの変退色が大きかった。光沢度に関してはPSにおいてはUV-Fが、PEにおいてはS-Fが最大の促進性を示したが、POMとPEを除いてウエザーメータタイプの光沢度の低下が大きいようである。劣化層に関してはPMMAとPOMに関してはS-Wが最大の促進性を示すなど、外観の変化に関して最も促進性の高い機種が樹脂によって異なっていることがわかった。

Table 5. Order of acceleration of surface change.

		PS Gs	PVC ΔE	PMMA t _d	ABS ΔE	POM t _d	PE Gs
Weathermeter	Xenon Lamp			2			
	U.V. Carbon	2				2	
	Sunshine Carbon	3	2	1		1	2
	Dew-cycle						
Fademeter	Xenon Lamp		3		3		
	U.V. Carbon	1			1		3
	Sunshine Carbon		1	3	2	3	1

Gs: Gloss, ΔE: Color difference, t_d: Thickness of degradation layer.

4. 屋外暴露と促進暴露試験結果における相関

プラスチックの耐候性を評価する上で、引張破断時の伸びを用いるのが適当であることは別報^{5,6)}で述べた。力学的特性に関して、屋外暴露と促進暴露の相関を論ずる場合でも、引張破断時の伸びを手掛りに両者の相関を求めるのが適当であるとする。

しかし、本実験においては、耐候性に差がある6種のプラスチックを全て同一の暴露水準で評価したため、引張破断伸びに関して、PMMAについ

ては変化が小さく、かつ、ばらつきが大きいため、またABSとPEに関しては暴露の第一水準で伸びが大きくなり低下してしまったため相関を求めることができなかった。そこで、そのような試料については、代りの力学的特性または力学的特性と密接な相関を有していることがわかっている特性について相関を求めた。その結果をTable 6に示す。何れも特性値の経年変化データを回帰分析して回帰式を求め、その式から特性値が半減するに要する暴露時間t_{1/2}を求め、次式によって促進係数A_iを求めた。

Table 6. Accelerating factor of outdoor exposure site and accelerated weathering tester.

Exposure	PS	PVC	PMMA	ABS	POM	PE
	d_t	d_t	M_n	d_f	t_d	t_d
Sapporo	0.91	0.81	0.86	1.1	0.87	1.04
Choshi	1.00	1.00	1.00	1.0	1.00	1.00
Yokohama	0.94	1.56	0.95		0.71	1.15
Naha	1.53	1.43	1.55		1.00	1.85
X-W		8.6				4.4
UV-W		7.2	8.8	3.1	8.3	
S-W	11			3.6	12	7.3
D-W						
X-F		12	16			
UV-F			10			
S-F	9.0			3.1	8.0	8.1

The values from Choshi were selected as the standard.

d_t : Elongation at rupture, t_d : Thickness of degradation layer

M_n : Number-average molecular weight, d_f : Max. deflection.

$$A_i = \frac{t_{\frac{1}{2}}(\text{Choshi})}{t_{\frac{1}{2}}(i)} \dots \dots \dots (1)$$

ここで $t_{\frac{1}{2}}$ (Choshi) はある特性値が銚子において半減するに要する暴露期間 (年), $t_{\frac{1}{2}}(i)$ はある暴露地またはある促進試験機において特性値が半減するに要する暴露期間 (年) である。

屋外暴露に関しては、銚子を基準にして、札幌は0.8~0.9, 那覇は1.4~1.9という促進係数が、また、促進暴露試験に関しても、銚子における屋外暴露を基準にして、3~12倍(まれに16倍)という促進係数が得られた。なお、この促進係数は樹脂の種類によって、また同じ樹脂でも、特性値によって異なるものであることを重ねて記しておく。

5. まとめ

- 1) 6種の熱可塑性プラスチックシートを屋外暴露し、外観、力学的特性、分子特性の面から変化傾向を調べた。その結果、おおむね6種とも緯度順の地域差が、PVCとPEに大気汚染による劣化の促進傾向が認められた。
- 2) 7種の促進試験機を用いて促進暴露試験を行い、樹脂別、特性別に最大の劣化速度をもつ機種を選択した。
- 3) 主として引張破断時の伸びについて、屋外暴

露と促進暴露との結果を比較し、銚子における値を基準にして地域別、機種別の促進係数を求めることができた。

- 4) 変退色は促進暴露試料のPVCとABSを除いて、屋外暴露試料の変化が大きく、促進試験機の促進性があまり高くないことがわかった。光沢度はPS, ABS, POMの促進試験の一部と屋外暴露結果との間に類似性が認められた。
- 5) 変退色、光沢度及び表面劣化層厚さの変化が、照射時間あるいは暴露期間に近似するものとして回帰分析を行い、最も相関の高い回帰式から、その特性値の変化傾向を知り、地域差、促進試験機々差、促進倍率を求めることができた。
- 6) 屋外暴露した試験体のかたさ、疲労、衝撃などの特性値の変化と静的力学特性の変化との間の関連を見出すことができた。

参考文献

- 1) S. Suzuki, O. Nishimura, H. Kubota, S. Hattori, K. Yoshikawa, T. Shiota; "Mechanical properties of Weathered Polystyrene, I, Outdoor exposure", Proceedings of the 24th Japan Congress on Material Research, 24, 268 (March, 1981)
- 2) O. Nishimura, S. Suzuki, H. Kubota, S. Hattori, K.

- Yoshikawa, T. Shirota; "Mechanical properties of Weathered Polystyrene. II, Artificial weathering", *ibid.*, **24**, 274 (March, 1981)
- 3) O. Nishimura, H. Kubota, S. Suzuki; Charpy impact resistance of Weathered Thermoplastics", *ibid.*, **24**, 288 (March, 1981)
- 4) T. Tsurue, H. Kubota, O. Nishimura, S. Suzuki; "Falling dart impact resistance of weathered PVC pipe", *ibid.*, **24**, 295 (March, 1981)
- 5) S. Suzuki, O. Nishimura, H. Kubota, K. Yoshikawa, T. Shirota; "Weatherability of plastics films, I, Mechanical properties of outdoor exposed films", *ibid.*, **23**, 293 (March, 1980)
- 6) S. Suzuki, O. Nishimura, H. Kubota, K. Yoshikawa, T. Shirota; "Weatherability of plastics films, II, Mechanical properties of accelerated weathered films", *ibid.*, **23**, 301 (March, 1980)

Comparison of Degradation Tendencies of Weathered Thermoplastics sheets

Satoru SUZUKI, Hiroshi KUBOTA
Takashi TSURUE, and Okio NISHIMURA

SYNOPSIS

As a part of previously reported studies, six kinds of thermoplastic sheets were put under outdoor exposure for five years (partially for four years) at four different sites and artificially exposed using four types of weathermeter and three types of fademter, and the degradation tendencies in mechanical, surface and molecular properties were compared inclusively.

The results obtained are as follows :

- (1) Difference depending on site locality in order of the latitude were recognized for nearly all plastics and characters, and the acceleration by air pollution was recognized in regard to PVC and PE.
- (2) The tester having the maximum acceleration was selected for each plastic and for each character under the consideration of the similarity to the outdoor exposure.
- (3) The results of the outdoor exposure and the accelerating tests were compared among test site localities and tester types in terms of the elongation at rupture, and the accelerating factors based on the values at Choshi were obtained for each exposure site and for each tester.

第3章 プラスチックフィルムの耐候性

屋外暴露したフィルムの引張特性

窪田 大・西村興男・鈴木 智
吉川喜治*・代田 忠*

1. はじめに

プラスチックフィルムの耐候性に関する報告は数多くあるが、大部分は、一部のフィルムについて、それぞれの専門的立場から劣化要因と考えられる二、三の要因について、光化学反応や劣化機構、安定化機構ないしは、特定の物性変化を追求したものである。

即ち、反応機構などの面から検討したものに、各種プラスチックについて述べたもの^{1~7)}、ポリスチレン^{8,9)}、塩化ビニル樹脂^{10~12)}、テフロン¹³⁾、ナイロン¹⁴⁾、ポリビニールアルコール¹⁵⁾、ポリカーボネート^{16,17)}、エチルセルローズ^{18,19)}、ポリプロピレン^{20~27)}、ポリエチレン^{28~31)}、ポリフェニレンオキシド³²⁾などがある。また、農業用ポリエチレンとして易分解性の問題を取扱ったものもある^{33~36)}。

屋外暴露による力学的特性の変化を扱ったものとしてはポリオレフィン系樹脂に関するものが多く^{37~40)}、それに対して促進劣化試験を行って数種のフィルムの物性変化を論じたもの^{41~44)}、ポリスチレンフィルムに中圧水銀灯の光を照射して酸化生成物を調べたもの⁴⁵⁾、石英ランプでポリエチレンを照射して透光率、物性の変化を調べたもの⁴⁶⁾、ポリエチレンテレフタレートを真空中と空气中で紫外線を照射して強度を比較したもの⁴⁷⁾などがある。

添加剤、増感剤を加えてフィルムの構造、物性の変化を調べたものとしては、ポリエチレン^{48~50)}、ポリプロピレン⁵¹⁾、ポリエチレンテレフタレート⁵²⁾、ポリカーボネート⁵³⁾、ポリアミド⁵⁴⁾、ポリウレタン⁵⁵⁾、セルロースアセテート⁵⁶⁾、ABS⁵⁷⁾などの例がある。

フィルムの劣化に及ぼす光源の種類、波長の依存性を検討したものとしては、ポリオレフィン系樹脂^{58~60)}、ポリカーボネート^{61,62)}、ナイロン6⁶³⁾、ポリイミド⁶⁴⁾などについての報告がある。

フィルムの劣化に及ぼす試験開始時期の影響を検討したものとしては、塩化ビニル樹脂など7種のフィルムについて検討したもの⁶⁵⁾、ポリオレフィン系樹脂^{66,67)}、ブチルゴム⁶⁸⁾、などがあり、7月の劣化は4月の倍になること、開始時期としては春が望ましいこと、18か月以上の長期暴露では開始時期の影響はなくなることなどの結果が報告されている。

ポリマーフィルムの光酸化に及ぼす温度の影響を調べたものとしては、塩化ビニル樹脂など数種のフィルムについて検討したもの^{69,70)}、ポリオレフィン系樹脂^{71,72)}、ポリアミド⁷³⁾などの例がある。光酸化の速さは、照射の強さ、温度、光源の分光分布に依存すると述べている。

水分、湿度の影響を論じたものは少ない。Rysavy⁷⁴⁾はポリプロピレンに対する降雨の影響をみるために水抽出性との関連を報告している。Weichert⁷⁵⁾はポリカーボネートフィルムについて、加水分解による劣化過程が存在し、平均湿度の高い場所での劣化速度の大きいことを示している。

フィルムの光劣化による分子量の変化、または分子量の変化と物性との相関を論じたものとしては、Jellinek⁷⁶⁾、Allen⁷⁷⁾などの報告がある。Kato⁷⁸⁾はポリスチレンフィルムの表面層に生じた劣化層の分子量の変化から、架橋反応は2537 Åの光が侵入する深さの範囲内だけで起こり、溶媒への不溶解生成物は高分子量のものほど多量に生成すると述べている。Zaks⁷⁹⁾は、ポリカーボネートは光または熱による老化によって透過率が向上する場合があります(低分子量のもの)、引張強さ、

* 繊維高分子材料研究所

伸びの低下は高分子量のものほど顕著であり、耐老化性という点で分子量 32×10^3 のものが最良であり、かつ、老化の原因は分子量の低下よりは、むしろ主鎖構造の変化によるとしている。Carlssonら⁸⁰⁾はアラミドを空气中で光分解し、主生成物はカルボン酸であり、その生成に伴って分子量、機械的性質が共に低下すると述べている。

屋外暴露と促進試験については、着色ビニルフィルムについてのClark⁸¹⁾の報告、ポリエチレンテレフタレートについての松田ら⁸²⁾の報告があるにすぎない。

以上、フィルムの耐候性に関する研究を概観し、各種要因がフィルムの特性変化に与える影響を概説した。しかし、各種フィルムについて、屋外暴露と促進試験を行い、力学的特性の変化について総合的に比較検討した例はない。

そこで、汎用プラスチックフィルムの中から7種のフィルムを選び、札幌、銚子の2か所で屋外暴露試験を行い、暴露開始時期、暴露期間、フィルムの厚さの各要因について、2～3水準の試験条件を選び、力学的特性に与える影響について検討を加え、さらに、サンシャインウエザーメータ、サンシャインフェードメータによる促進試験を行い、機差の影響を調べると共に、屋外暴露との相関関係についても検討を加えた。そのうち、本報では屋外暴露の結果について述べる。

2. 実験方法

屋外暴露に用いたフィルムの種類と厚さをTable 1に示す。プラスチックの種類は7種(厚さ: $100 \mu\text{m}$ (一部 $150 \mu\text{m}$) および $50 \mu\text{m}$ の2種)のフィルムを用いた。なお、札幌においてこれよりも薄手のフィルムの屋外暴露を一部実施した。これらのフィルムの組成としてできるだけ単純でしかも汎用性のあるものを選んだ。

んだ。

試験体の寸法は、 $170 \times 65 \text{ mm}$ とし、Fig. 1に示すように上下を布粘着テープで補強した試験体を、各水準毎に3枚ずつ南面 45° の暴露台にとりつけた。

暴露地として札幌と銚子を選んだ。銚子はわが国のほぼ中心に位置し、標準暴露場のあるところである。札幌は研究所の所在地であるが、「気象庁月報」によれば、気温についての平均値として札幌 8°C 、銚子 15°C 、那覇 22°C となっており、銚子

Table 1. Species and thickness of film specimens for outdoor exposure.

	Thickness (μm)		Note
PETP	100	50	Nyron 6
PA	100	50	
LDPE	100	50	
HDPE	100	50	
PVC	100	50	
PC	100	-	
POM	150	-	

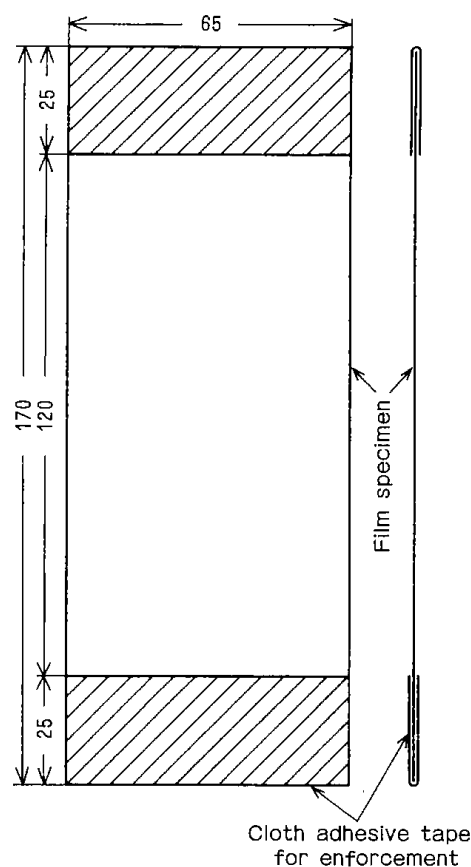


Fig. 1. Make up of specimen for outdoor and accelerating exposure.

を中心に南北の温度差がそれぞれ 7°C であり、札幌と銚子における気温の影響がわかれば、那覇の劣化傾向も推定できると考えた。暴露期間中の両所の気象データをTable 2に示す。

暴露開始時期の影響を見るために秋、春、夏に対応する開始時期として、それぞれ次の3水準を選んだ。

昭和49年11月11日開始

昭和50年3月11日開始

昭和50年7月11日開始

Table 2. Meteorological data.

	Average temp. °C	Average humid. % R.H.	Annual rain fall mm	Annual solar radi. cal/cm ²	Annual* U.V. radi. cal/cm ²
Sapporo	8.1	72.3	1201	100482	6240
Choshi	14.7	74.9	1693	103703	8220

Note 1. Values for July 1974 to June 1976.

Note 2. by The Monthly Report of The Meteorological Agency.

* U.V. quantities in 270 to 400 mμ range.

暴露期間は各開始時期について4, 8, 12か月の3水準とした。力学的特性の測定項目としては、フィルムの長手方向の引張特性（降伏強さ、破断伸び、及び引張破断時のひずみエネルギー）と幅方向の引張特性を測定した。

フィルムの引張特性の測定にあたっては、農業用フィルムを中心に二、三のJIS規格があり、それぞれ試験片形状、寸法、試験速度を定めているが、本実験では暴露試験体の形状の面からの制約があるため、Fig. 1に示した試験体の補強部を除いた120×65 mmの部分から、Fig. 2に示したように幅10 mm、長さ60~65 mmの短冊型試験片を縦横2方向から各5枚ずつ切り出した。なお、試験片の縦方向はフィルム成形時の幅方向に、横方向はフィルム成形時の長手方向に対応する。この短冊

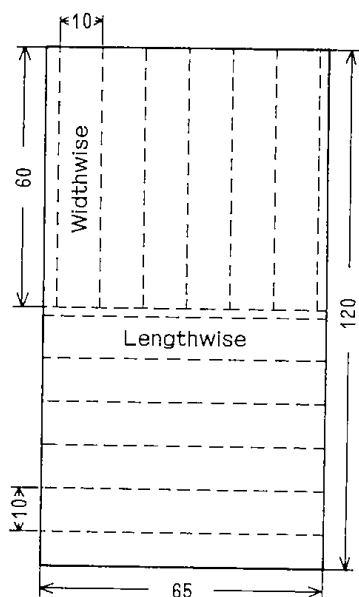


Fig. 2. Layout of tensile specimens and their cutting out direction.

を Fig. 3 に示すように、つかみ間隔43 mmの試験片に仕上げた。引張試験時にそのままつかみ具にチャッキングし、試験直前にバックアップの紙の中央部をハサミで切断してから引張った。この方法により、腰の弱いフィルムでも容易にかつ正確にチャッキングすることができ、またつかみ部での破断をまぬがれた。フィルムの引張試験方法を定めるにあたって次の諸規格を参考にした。

- I S O R-1181(1970)
Determination of Tensile Properties of Films.
- A S T M D-882(64 T)
Tentative method of Test for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.
- J I S K-6732 (1967)
農業用塩化ビニルフィルム
- J I S K-6734 (1968)

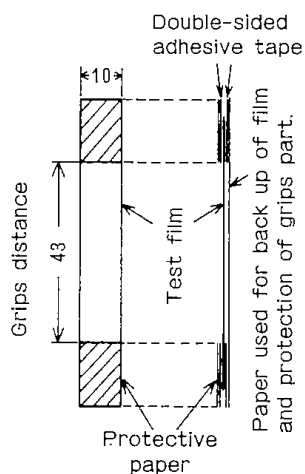


Fig. 3. Make up of tensile specimen.

硬質塩化ビニルフィルム

○ J I S K-6781 (1965)

農業用ポリエチレンフィルム

試験速度の決定にあたっては、暴露試験体の形状、寸法、枚数の制約上規格そのままの実験が困難であったので、塩化ビニル樹脂フィルムについては JIS K-6732 の農業用塩化ビニルフィルムのひずみ速度に対応する速度として 100mm/min を、ポリエチレンについては、JIS K-6781 の農業用ポリエチレンフィルムのひずみ速度に対応する速度として、200mm/min をそれぞれ定め、それ以外のフィルムについては上記 2 種類のフィルムと同じ程度の時間 (1~2 分) 内で破断するようひずみ速度を選んだ。そして Fig. 3 の形状、寸法の試験片に適用する速度として Table 3 のように決定した。

Table 3. Tensile test speed of films.

	Test speed (mm/min.)
PETP	30
PA	100
LDPE	200
HDPE	200
PVC	100
PC	30
POM	20

プラスチックフィルムは樹脂の種類、延伸度などに応じてそれぞれ特有の応力-ひずみ線図を示す。本実験に用いた 7 種のフィルムの応力-ひずみ線図をまとめて、Fig. 4 に示す。ポリアミド、高圧法ポリエチレン、低圧法ポリエチレン、ポリカーボネート (以下それぞれ PA, LDPE, HDPE, PC と略記) は明瞭な降伏点を示すが、ポリエチレンテレフタレート (以下 PETP と略記) はやや不明瞭な降伏点を経て最大値に達し破断する。ポリアセタール (以下 POM と略記) は共通試料のシートとほぼ同じ応力-ひずみ線図を示し、最大値に達したのち、ゆるやかな荷重の減少を経て破断に至る。一方、塩化ビニル樹脂フィルム (以下 PVC と略記) については降伏点が現われず最大値に達するので、降伏点に代る値として 5% オフセット応力をとった。

未暴露フィルムの引張特性を総括して Table 4 に示す。樹脂の種類に応じて強さ、伸び率は大幅に相違するが、破断時のひずみエネルギーは POM を除いて、強さ、伸びにみられるほどの大きな差が無いのが特徴的である。

3. 実験結果

3.1 劣化傾向の尺度としての引張破断伸び

屋外暴露によってフィルムは劣化するが、その場合伸びの低下が顕著に現われる。一方、引張強さは Fig. 4 に示した応力-ひずみ線図に応じて、破断時の応力であったり降伏点応力だったりする。また HDPE のような場合、暴露によって破断伸びが

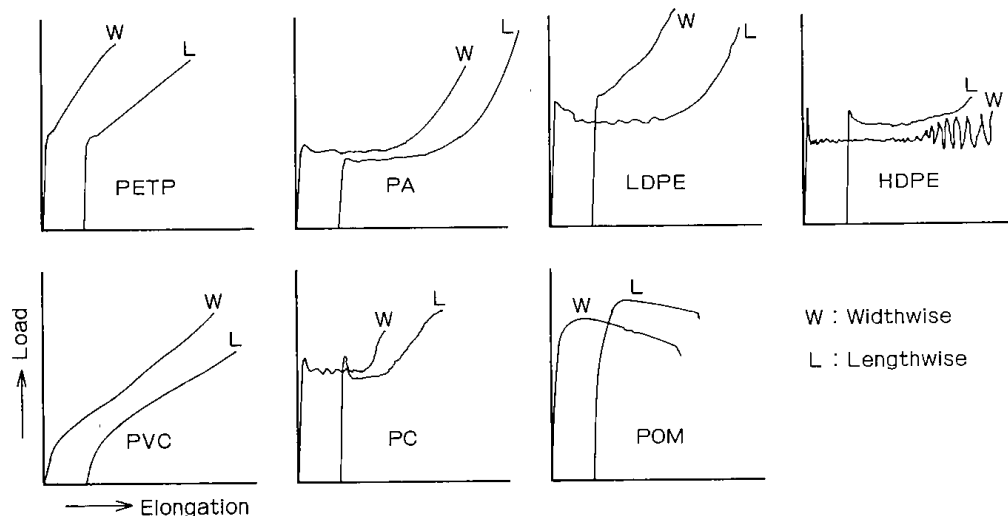


Fig. 4. Load-elongation diagrams of 100μm thick films. (150μm for POM)

Table 4. Tensile properties of original films.

	Nominal thickness μm	Widthwise					Lengthwise				
		Thickness μm	Yield strength kg/mm ²	Rupture strength kg/mm ²	Rupture elongation %	Rupture energy kg-cm/mm ²	Thickness μm	Yield strength kg/mm ²	Rupture strength kg/mm ²	Rupture elongation %	Rupture energy kg-cm/mm ²
PETP	100	103	10.8	22.2	110	79	102	11.4	18.3	148	87
		σ	1.0	0.38	1.04	9.9	9	1.6	0.47	0.69	8.0
PA	100	105	3.76	7.38	373	71	97.6	3.76	8.36	433	88
		σ	2.8	0.068	1.23	66	18	5.8	0.17	0.30	22
LDPE	100	81.2	1.09	1.43	512	23	88.8	1.15	1.83	250	17
		σ	1.1	0.022	0.17	70	4	3.0	0.022	0.088	38
HDPE	100	95.3	2.84	2.48	916	68	91.0	2.68	2.79	762	65
		σ	0.5	0.025	0.12	45	7	2.2	0.039	0.28	87
PVC	100	88.8	*0.664	3.63	325	31	89.4	*0.625	2.81	342	28
		σ	2.1	0.038	0.24	31	4	1.6	0.025	0.20	29
PC	100	97.5	6.11	8.91	153	39	98.2	6.13	8.41	161	42
		σ	0.5	0.059	0.66	18	6	0.4	0.069	0.69	18
POM	150	134	5.99	5.21	30.5	6.8	143	6.21	5.53	49.2	12
		σ	2.0	0.14	0.12	2.7	0.6	4.6	0.077	0.25	14.9
PETP	50	48.0	11.3	19.7	90	63	48.0	12.0	20.4	112	74
		σ	0.6	0.29	1.4	16	14	0.6	0.19	1.7	19
PA	50	49.2	3.65	8.74	395	81	51.0	3.69	7.53	352	69
		σ	0.7	0.078	1.55	57	19	0.9	0.078	2.17	77
LDPE	50	42.7	1.07	1.32	484	22	43.6	1.09	1.72	387	21
		σ	0.5	0.040	0.14	57	3	0.8	0.036	0.049	24
HDPE	50	47.2	2.87	2.32	752	64	43.4	2.60	2.88	554	53
		σ	0.4	0.080	0.030	27	3	1.9	0.030	0.18	37
PVC	50	40.2	*1.20	3.93	259	29	40.2	*1.09	2.84	261	23
		σ	2.0	0.033	0.42	33	6	0.7	0.036	0.29	40

* Values for 5% offset.

低下してもそれが降伏点近傍をこえて脆性的に破断するまでの間は破断強さは降伏強さより小さいので、見かけ上、強さは変わらないことになる。従って劣化の尺度として強さ（最大応力）を採ると、ある点までは破断応力の方が大きいが途中から降伏応力の方が大きくなるような場合、最大応力は破断応力から降伏応力に変わるなど特性値の連続性がないことになる。その点、破断伸びや最大ひずみエネルギーは連続した量なので、劣化の尺度として適当であると考えられる。この二つの特性値のうち、

一般に伸びの方が変動係数が小さい傾向がある。また引張破断伸びと最大ひずみエネルギーは Fig. 5 に示すように大略比例関係にあるので、以下においては破断伸びを尺度として劣化傾向の比較を試みることにする。

3.2 フィルムの長手方向と幅方向の特性値の経時変化傾向の比較

札幌で7月に暴露を開始した試験体を例にとり、長手方向と幅方向の引張特性の経時変化傾向を比較して Fig. 6 及び Fig. 7 に示す。

PETP の場合、100μm、50μm の両フィルムとも初期値に多少の差はあるが、長手方向、幅方向とも伸びは暴露によってほぼ直線的に低下し、12 か月で保持率はほとんど零になる。PA の場合、長手方向、幅方向の初期値はわずかに有意差がある程度であるが、暴露によっても拡大せず、どちらも直線的に低下し、100μm では12 か月すぎに、50 μm では約 4 か月で保持率が零となる。LDPE の場合も、長手方向、幅方向の初期値に大きな差があるが両方向ともほぼ同じ劣化傾向を示し1 か月目に一旦伸びの向上を示したあと漸減する。これは暴露の全期間を通じて破断伸びは均一に低下したとする Kozrov⁴⁰⁾ の結果と異なる傾向を示し

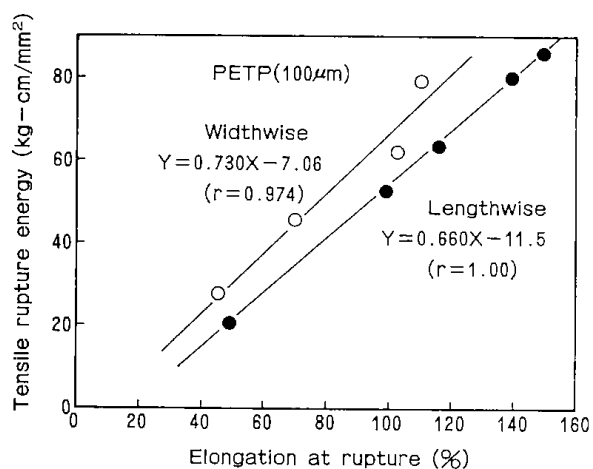


Fig. 5. Correlation of elongation at rupture to tensile rupture energy.

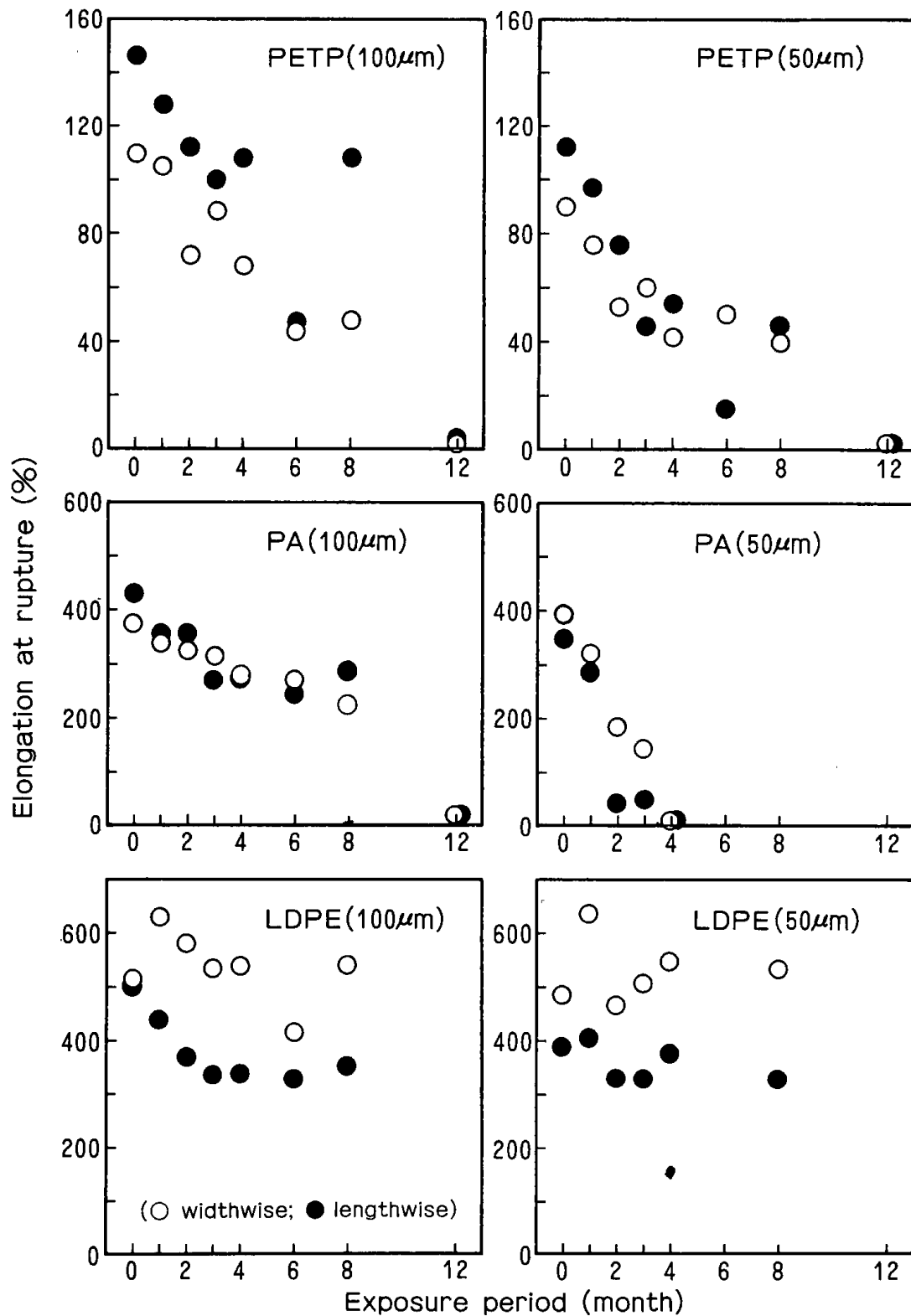


Fig. 6. Differences of widthwise and lengthwise in changes of elongation at rupture by outdoor exposure (Part I).

た。このほか、HDPE、PVC、PC及びPOMとも初期値、変化の傾向の何れも、方向の相違による劣化傾向に差は認められない。

3.3 フィルムの厚さによる引張特性の経時変化傾向の比較

フィルムの引張特性の経時変化傾向がフィルム

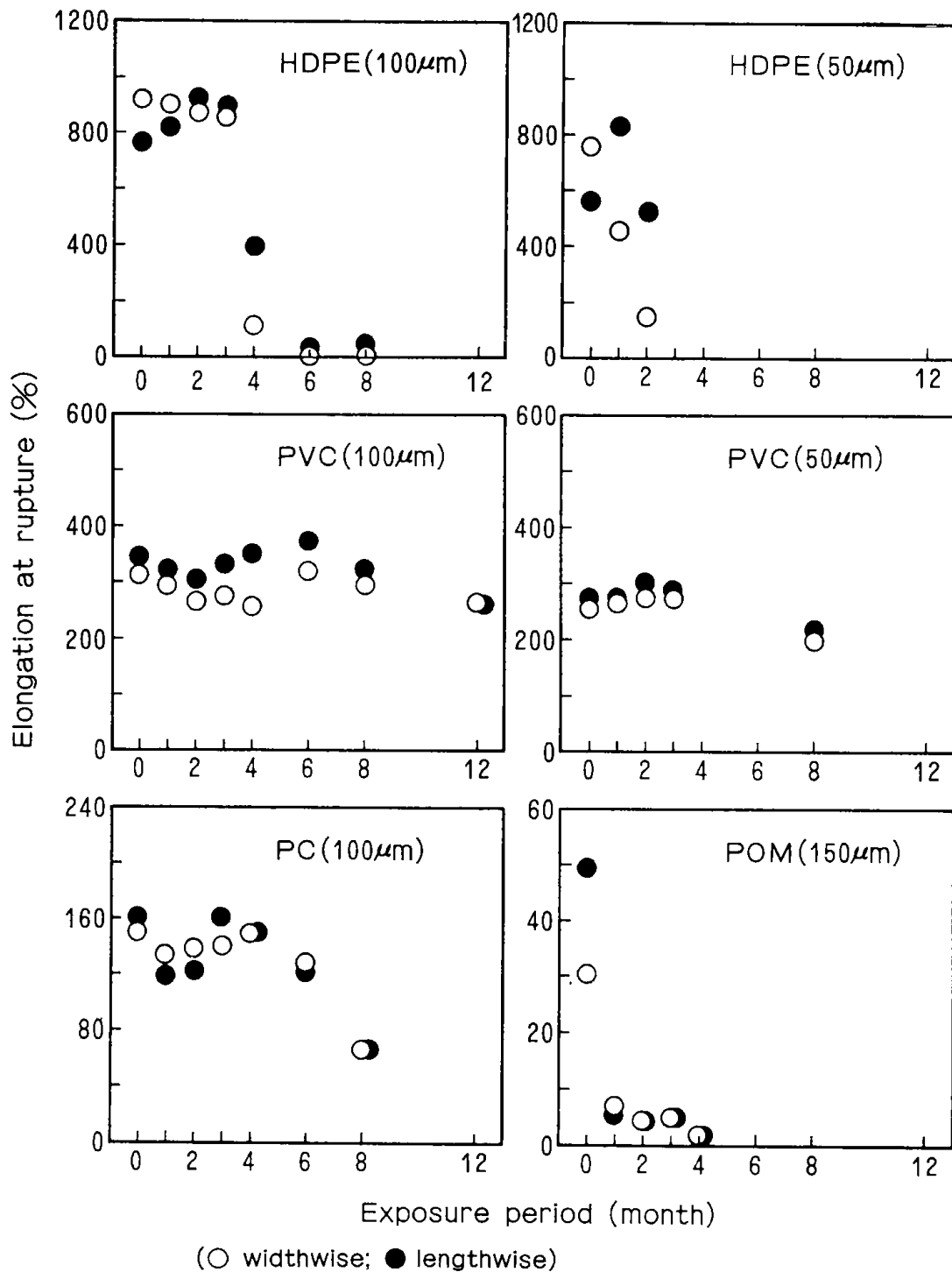


Fig. 7. Differences of widthwise and lengthwise in changes of elongation at rupture by outdoor exposure (Part II).

の厚さによってどのような影響を受けるかを検討するために、札幌で7月に暴露を開始した試験体の幅方向の引張破断時の伸びを例にとり Fig. 8 に示す。何れも薄いものほど劣化は速くなる。劣化の速さを定量的に比較するために、樹脂別、厚さ別に引張破断時の伸びが初期値の2分の1になるまでの期間、同じく最大ひずみエネルギーが2

分の1になるまでの期間、破断時の伸びがほぼ零になる（脆性的に破断するようになる）までの期間を図から求め Table 5 に示す。破断伸びが初期値の半分まで低下する期間で見ると、フィルムの種類に関わりなく厚さが減ることによって指数関数的に低下する傾向が認められる。また衝撃特性と相関が高い最大ひずみエネルギーが初期値の半

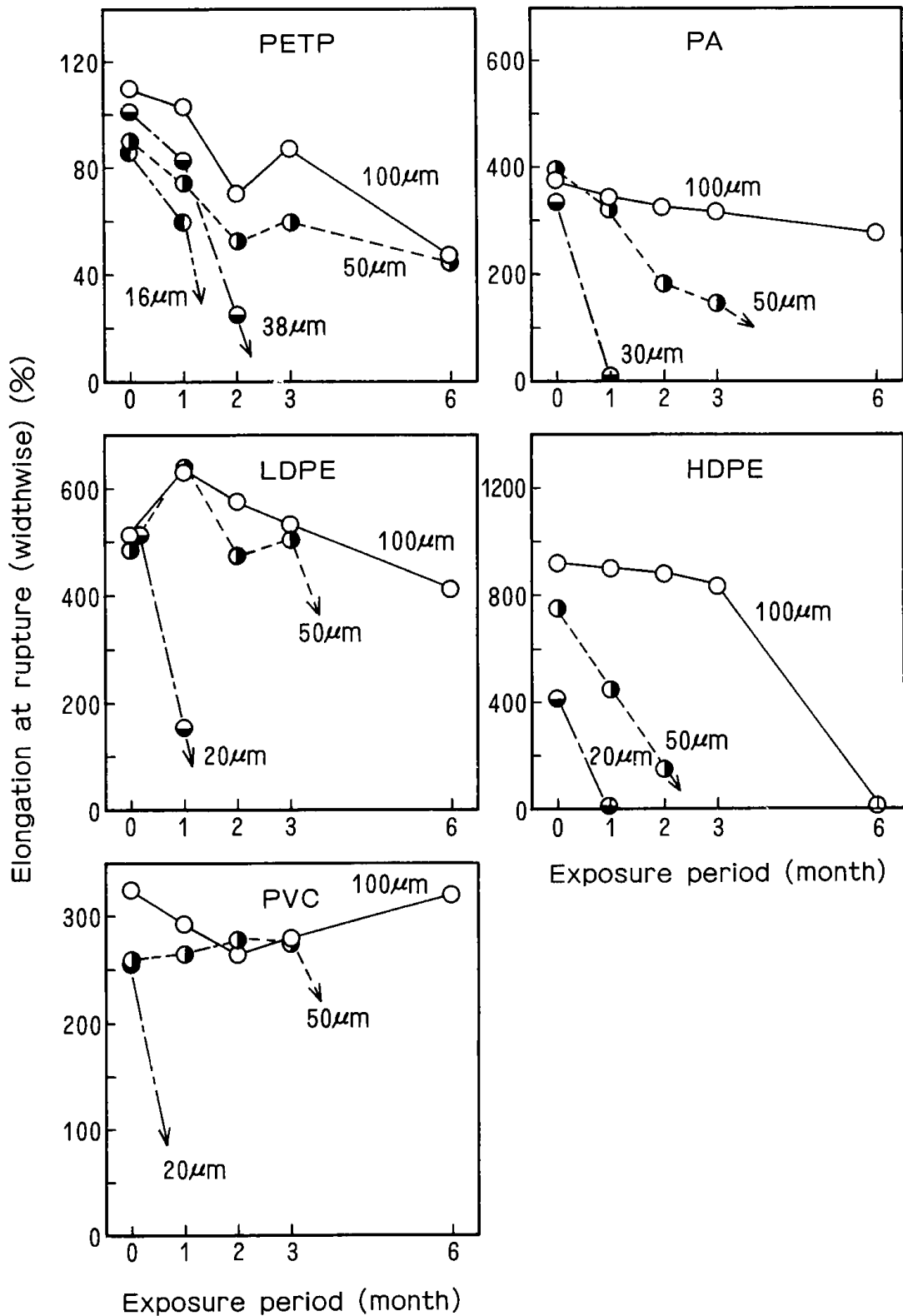


Fig. 8. Dependences of thickness in changes of elongation at rupture by outdoor exposure. (Sapporo ; started in July)

分まで低下する期間は、伸びが半分以下になる期間より幾分短かめになる傾向も認められた。

3.4 地域差

暴露地の相違による差を見るために、7月に暴露を開始した試験体を例にとり幅方向の引張破断

Table 5. Degradation rates of outdoor exposure films.
(Sapporo, Started in July, widthwise)

	Nominal thickness μm	* ¹ $d_t \geq 1/2$ month	* ² $U_0 \geq 1/2$ month	* ³ $d_t, U_0 \geq 0$ month
PETP	100	5.5	4.5	12
	50	5.5 - 6		12
	38	1.5 - 2		
	16	1.2 - 1.5		
PA	100	8	8	12
	50	2		4
	30	0.5		
LDPE	100	12	9 - 12	
	50	4 - 5		
	20	0.7		
HDPE	100	4.5	4.5	6
	50	1.5		(2.5)
	20	0.5		
PVC	100	(12)		
	50	(4)		
	20	(0.3)		
PC	100	8	(7)	10
POM	100	0.5	0.5	4

*¹ Period when elongation at rupture reduces by half.

*² Period when rupture energy reduces by half.

*³ Period when elongation and energy become zero.

伸びの経時変化傾向を比較したのが Fig. 9 及び Fig. 10 である。7種のフィルムのうち PETP(100 μm 及び50 μm), PA (100 μm), LDPE (100 μm 及び50 μm) に有意差が認められ、かつ、緯度の低い銚子の方の劣化が速かった。これは、平均気温や日射量(紫外線量)の影響によるものと考えられる。他の4種のフィルムについては大きな差は認められなかった。

3.5 暴露開始時期による劣化傾向の比較

暴露開始時期によってフィルムの劣化傾向にどのような差が生ずるかを見るために、銚子で暴露した厚さ100 μm の6種のフィルムの幅方向の破断伸びを例にとって比較したのが Fig. 11 である。

7月に暴露を開始したものの劣化が最も早く(PCを除く)3月開始がそれに次ぎ、11月に開始したものの劣化が最も緩慢である点、また、12か月経過後の特性値にほとんど差がないことなどほぼ共通した傾向が認められた。

次に暴露開始時期によって差が生ずる原因の一つとして日射量(紫外線量)が考えられるので、各暴露期間に照射される紫外線量を調べたのが Table 6 である。開始初期(4~8か月間)における紫外線量は3月、7月、11月の順に多く、季節差が生ずる要因の一つとして、紫外線の与える影響が大きいとみることができる。

この点をさらに確かめるために、引張破断伸びと紫外線量の関係を図示したのが Fig. 12 及び Fig.

Table 6. U.V. energy irradiated on film surface.
(In the range of 270-410 nm, kcal/cm²)

	Starting season at Sapporo				Starting season at Choshi		
	March	July	Nov.		March	July	Nov.
4 months elapsed	2.72	2.24	1.24	4 months elapsed	3.14	3.51	1.86
8 months elapsed	4.96	3.41	3.96	8 months elapsed	6.65	5.44	4.99
12 months elapsed	6.13	6.09	6.20	12 months elapsed	8.58	8.42	8.50

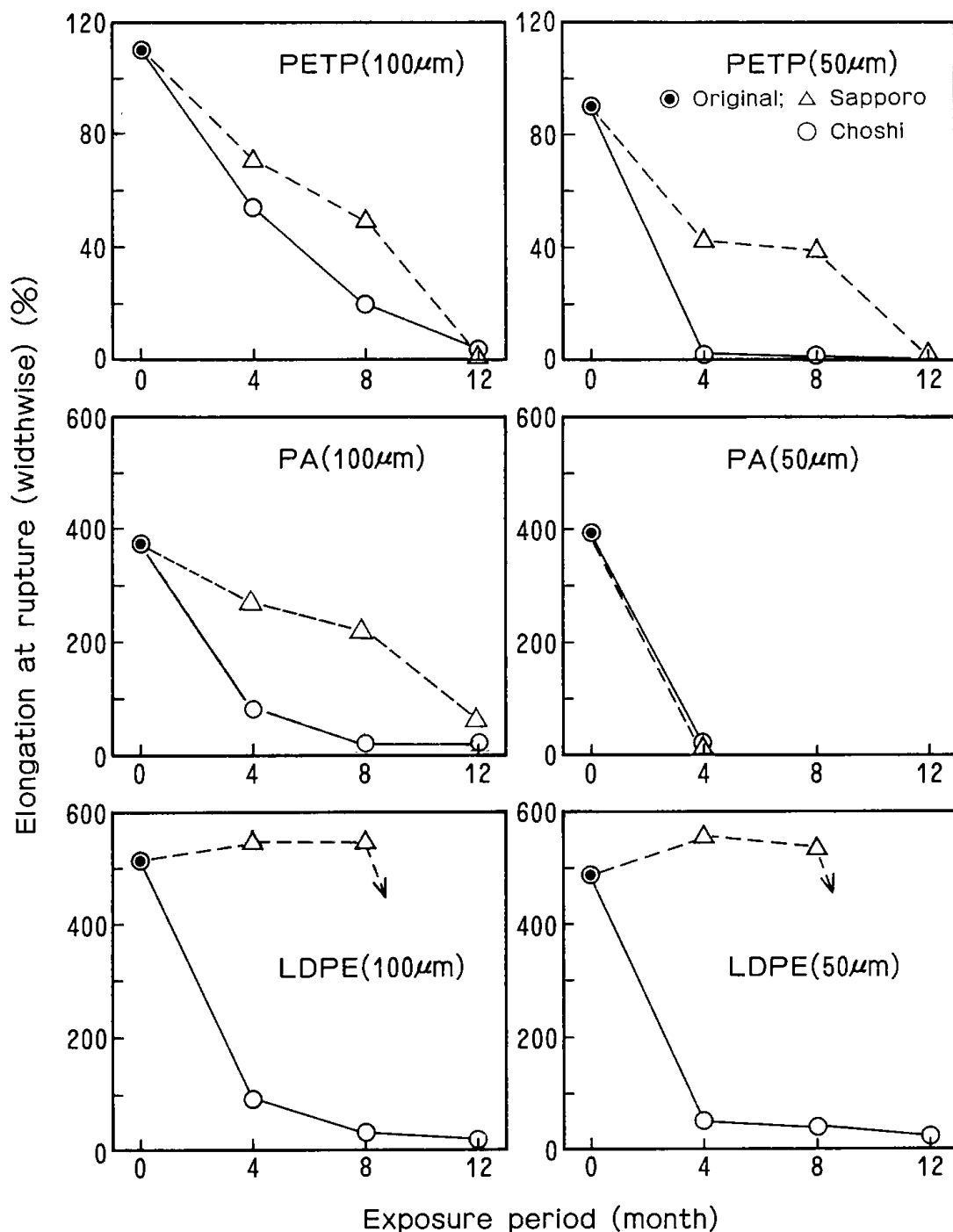
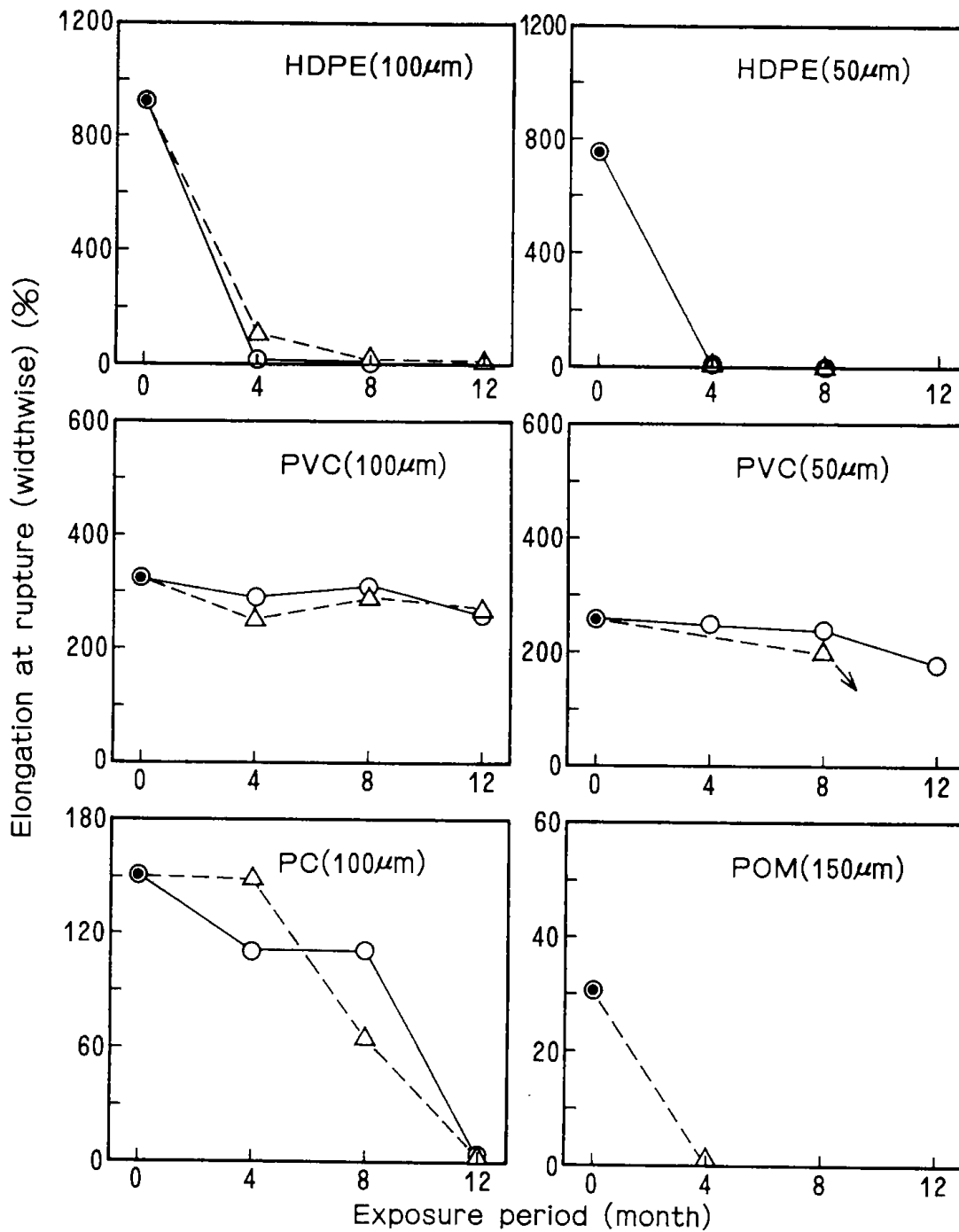


Fig. 9. Differences of exposure site in changes of elongation at rupture by outdoor exposure (started in July) (Part I).

13 である。おおむね 2 次曲線に乗って伸びが低下する傾向がみられる。しかしこの場合も、例えば PETP (100μm) の 3 月開始、4 か月経過時の伸びと、11 月開始、8 か月経過時の伸びがほとんど同じであるなどの例にみられるように、プロットに相当な幅が見られる。これは、平均気温を中心とする大気環境の差によるものとみられるので、その点を確かめるために、11 月と 7 月に開始した場

合について地域差を比較したのが Fig. 14 である。伸びが初期値の半分まで低下する期間の両地域の気温差が、11 月開始、7 月開始とも約 7℃ であるのに対し、ほとんど地域差が認められない。Marechal ら⁸³⁾の式によって見かけの活性化エネルギーを計算した結果を Table 7 に示す。約 1 kcal/mol という値が得られた。なお、この表で、t は伸びが初期値の半分まで低下するための暴露期



(● Original; Δ Sapporo; \circ Choshi)

Fig.10. Differences of exposure site in changes of elongation at rupture by outdoor exposure (started in July) (Part II).

Table 7. Estimation of activation energy. (PETP, 100 μ m)

Site	Start	T ($^{\circ}$ K)	t (month)	U (kcal/cm 2)	E (kcal/mol)
Sapporo	November	276.3	9	4.4	} 0.9
Choshi	November	283.6	6.3	4.1	
Sapporo	July	290.1	7.5	3.2	} 1.3
Choshi	July	297.1	4	3.5	

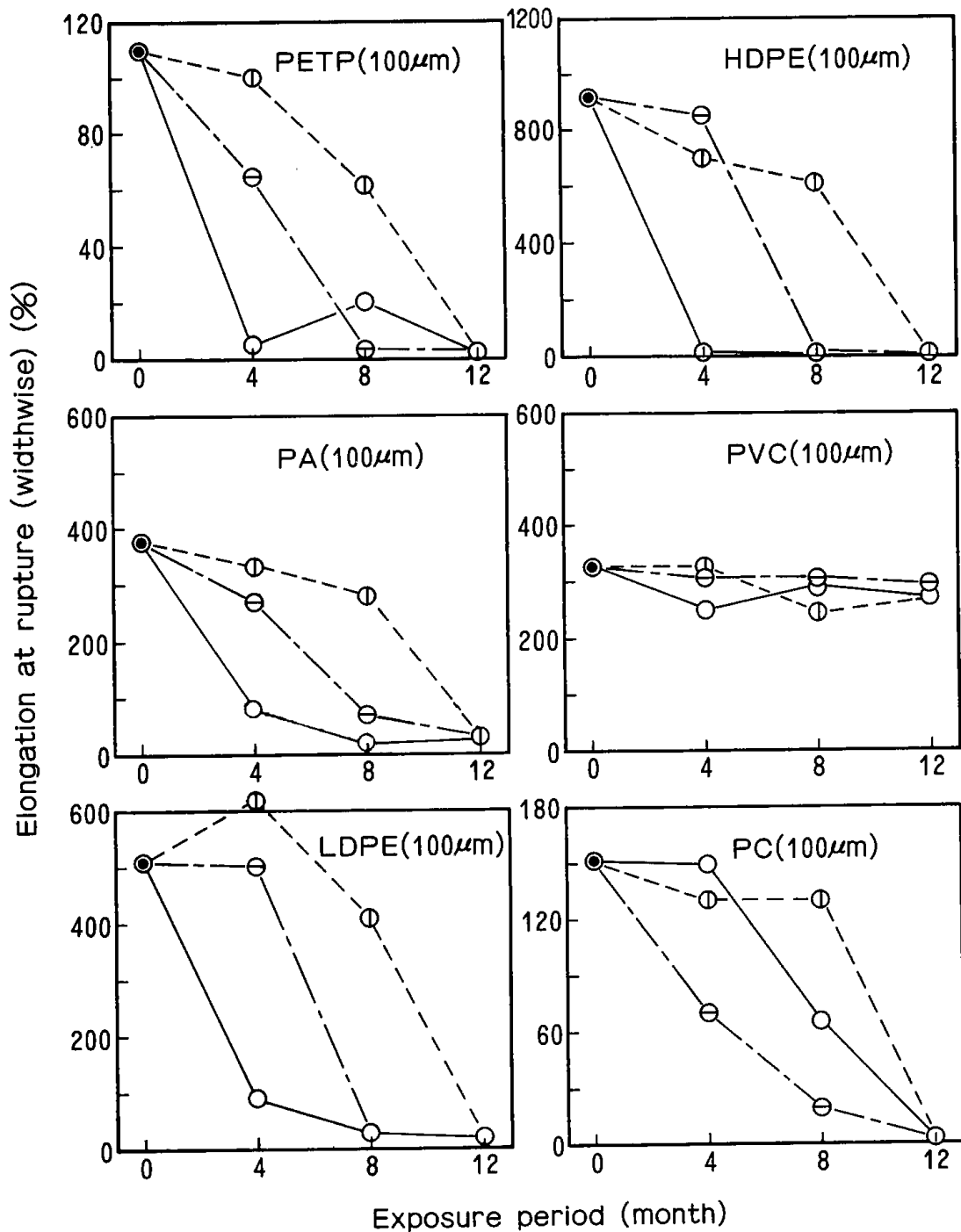


Fig.11. Influences of starting season in changes of elongation at rupture.(Choshi)
 (⊖ Started in March ○ Started in July ⓪ Started in Nov.)

間、Uはその期間の紫外線量、Tはその期間の平均気温を示す。一方、札幌または銚子について、11月開始と7月開始のデータを使って、開始時期の差による活性化エネルギーを計算すると、平均気温の差は両地とも約14℃であるので、6~7 kcal/mol という値が得られた。この地域差と開始時期の二つの場合の活性化エネルギーが一致しな

いということは、平均気温差、紫外線量以外に劣化速度を律速している別の要素があることを意味する。その未知の要素としては日光の直射による試料の昇温、最高、最低の気温差などが考えられるが、それを評価するための手段をもたないので推定の域を出ない。

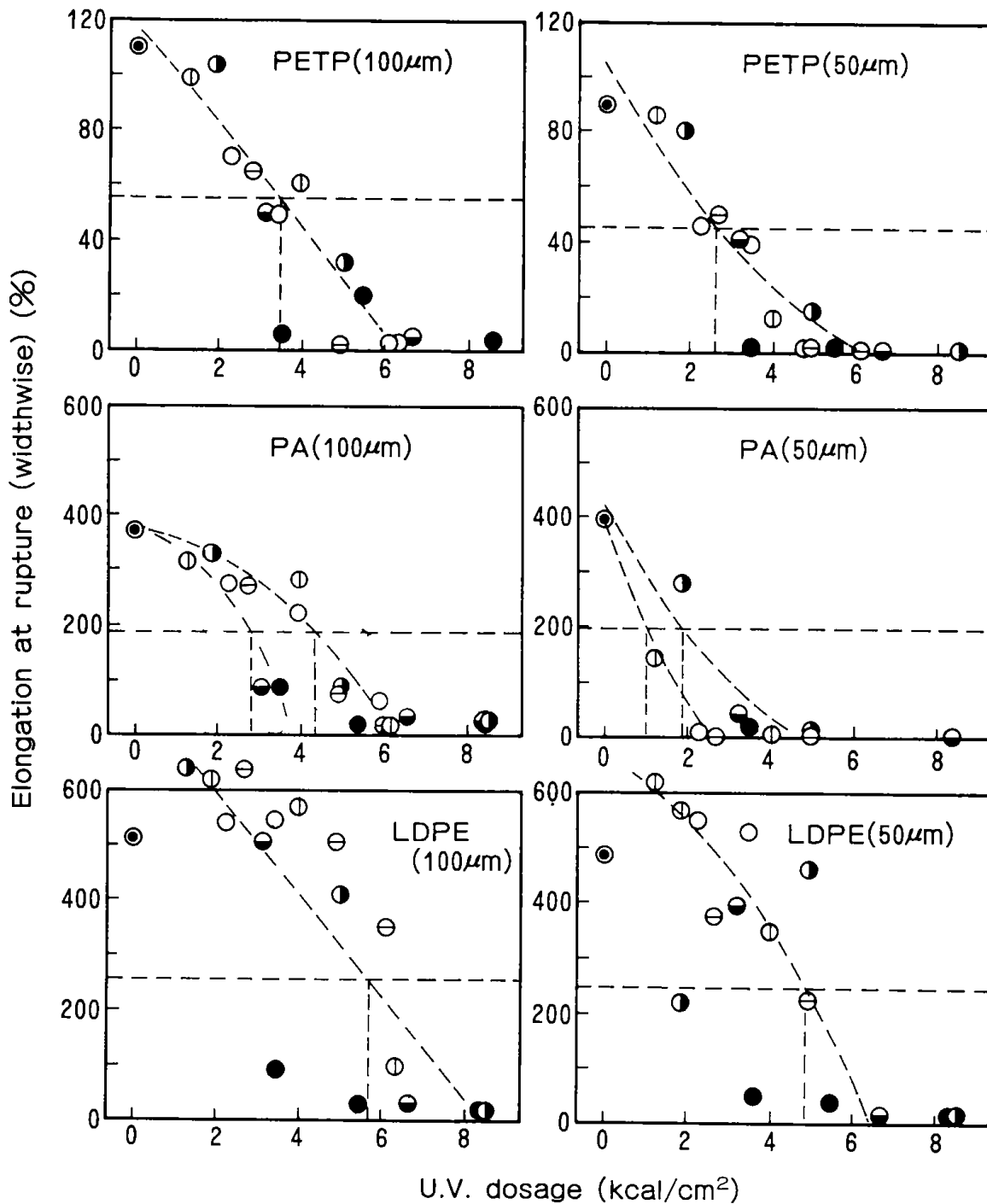


Fig.12. Correlations of U.V. dosage to changes in elongation at rupture (Part I).

- Original
- ⊖ Sapporo(started in March)
- Sapporo(started in July)
- ⊕ Sapporo(started in Nov.)
- Choshi(started in March)
- Choshi(started in July)
- Choshi(started in Nov.)

3.6 暴露による外観の変化

外観の変化の肉眼による観察結果を要約して Table 8 に示す。POM に顕著な差が認められた。即ち、暴露の初期に黄化したのちに白化に転じ、

さらに表面層のチョーキングと脱落へと進み、8 か月経過した試験体はもろくなって引張試験が不可能になった。

PVC においては、4 か月を経過した時点からカビによる小さな黄色の斑点が認められるように

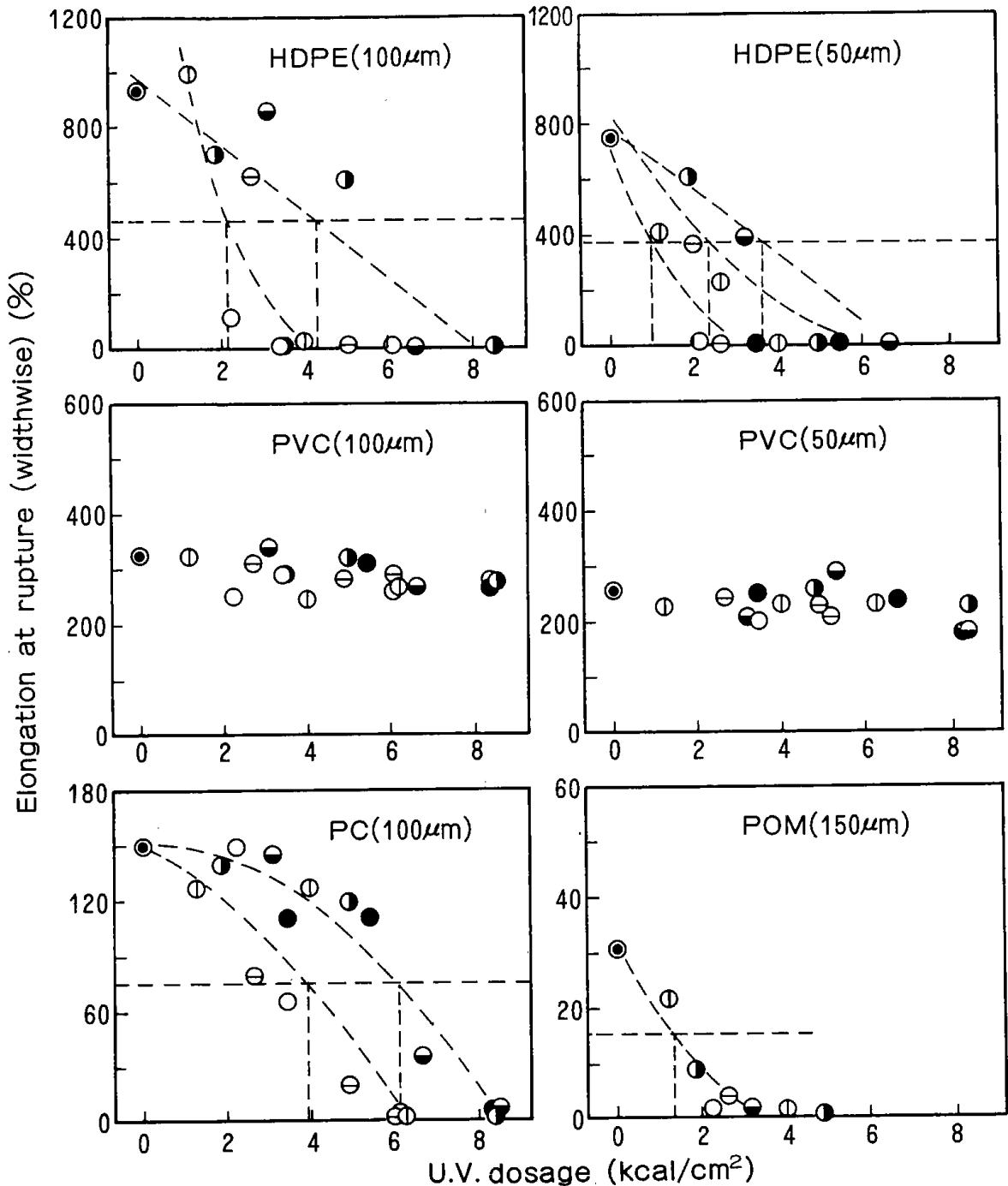


Fig.13. Correlations of U.V. dosage to changes in elongation at rupture (Part II).

- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| ●Original | ●Choshi(started in March) |
| ⊖Sapporo(started in March) | ●Choshi(started in July) |
| ○Sapporo(started in July) | ●Choshi(started in Nov.) |
| ⊕Sapporo(started in Nov.) | |

なり、暴露とともにその数と大きさは増大した。PCでは黄化が認められたが、その程度は銚子の方が激しかった。それ以外のフィルムではほとんど変化が認められなかった。この表の右欄に劣化度に応じて順位をつけた結果を示してある。数が少ないほど変化が顕著であったことを示す。

3.7 光学顕微鏡による表面観察結果

70倍の倍率でフィルム表面を観察した結果の一部をPhoto. 1~4に示す。暴露によって微細なクレーズの発生する様子が観察された。写真の上でクレーズの発生が認められた暴露期間をまとめて

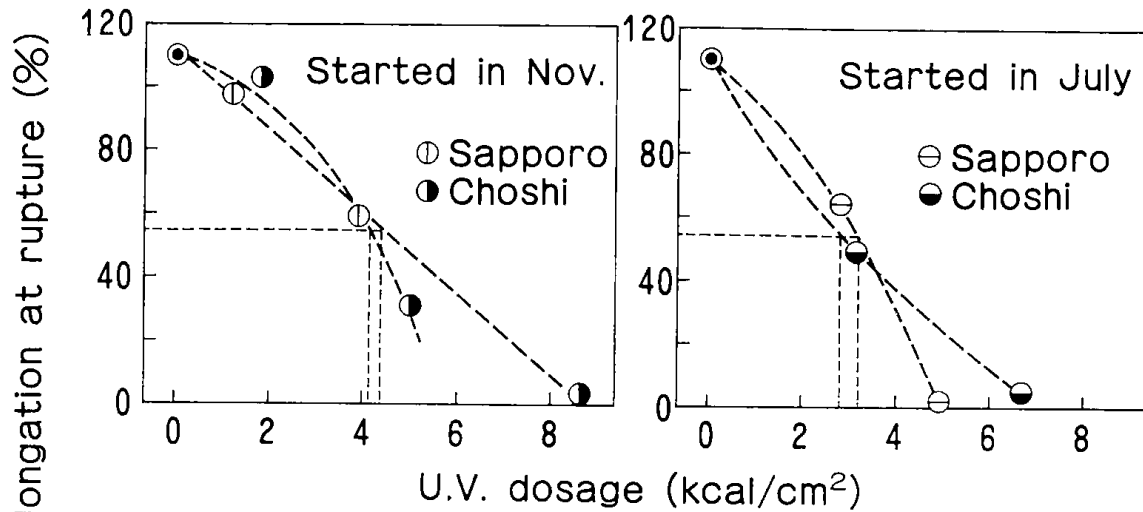


Fig.14. Influence of starting season. (PETP)

Table 8. Results of visual inspection.

		Results of visual inspection	Ranks of change
PETP	Color	Noticeable change after twelve months exposure.	7
	Gloss	No change.	
PA	Color	Noticeable change after four months exposure, slight yellowing after twelve months exposure.	4
	Gloss	Change gradually (more severe in Choshi).	
PE(LD)	Color	Noticeable yellowing.	6
	Gloss	No change.	
PE(HD)	Color	Noticeable yellowing.	5
	Gloss	No change.	
PVC	Color	Small specks by fungi were recognized after four months exposure, then spread widely and the specs became dark brown.	2
	Gloss	Change severely.	
PC	Color	Slight yellowing after four months exposure, become yellow after twelve months exposure.	3
	Gloss	Noticeable change.	
POM	Color	Yellowing after four months exposure, whitening after eight months exposure and become fragile.	1
	Gloss	No gloss after eight months exposure.	

Table 9 に示す。この表に示した暴露期間は、暴露によって引張破断伸びが零になる期間とほぼ一致した。なお、PVC においてクレーズが観察された

のは、カビによって侵された部分だけで他の部分には認められなかった。

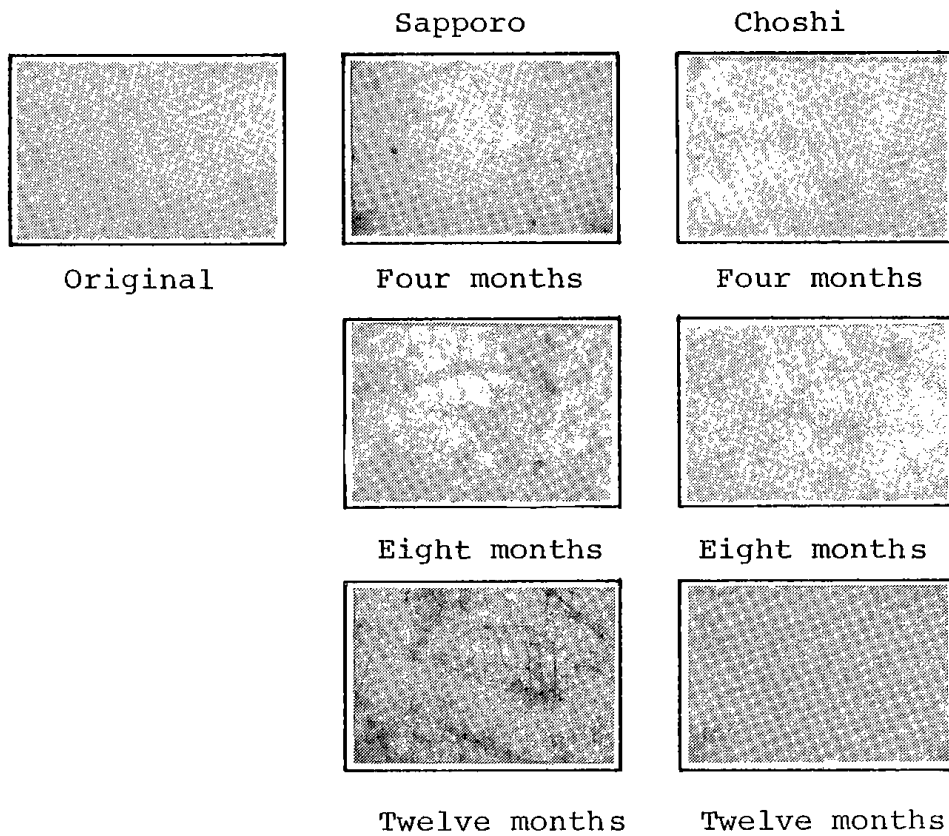


Photo. 1. The exposure was started in March. (PA)

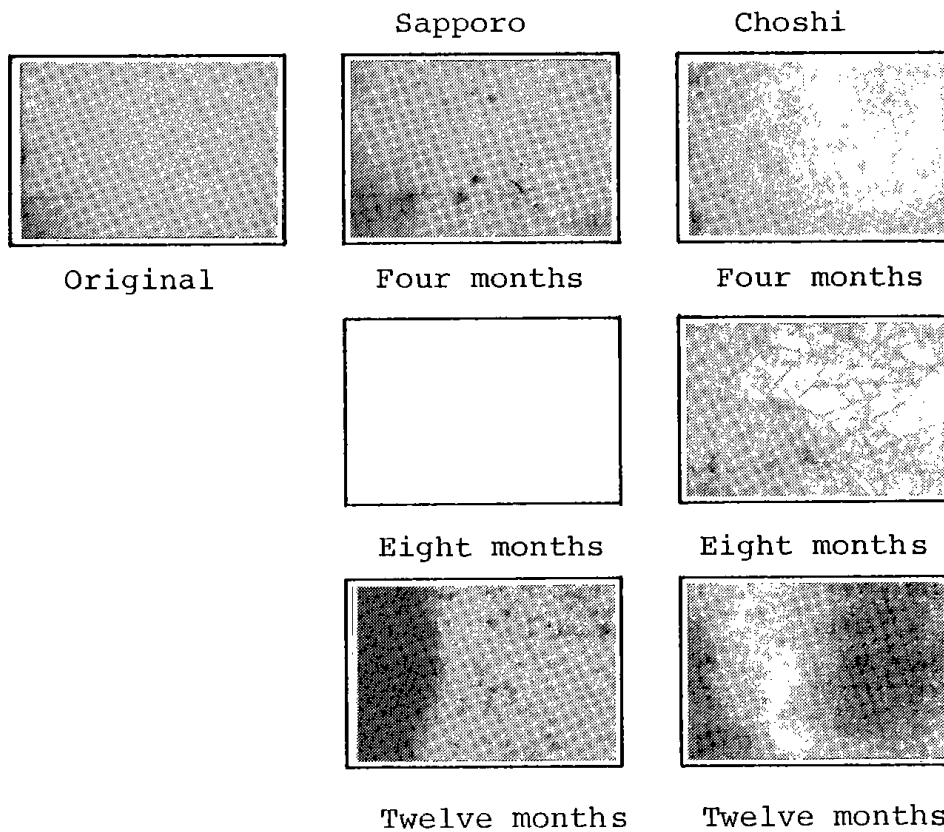


Photo. 2. The exposure was started in March. (PVC)

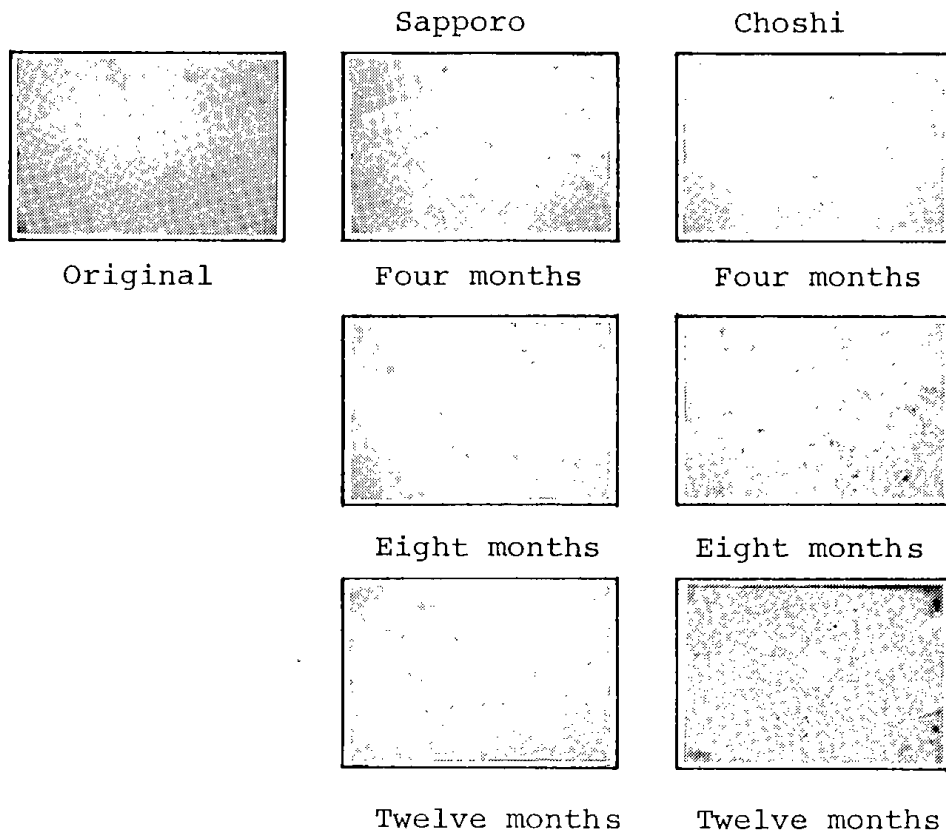


Photo. 3. The exposure was started in March. (PC)

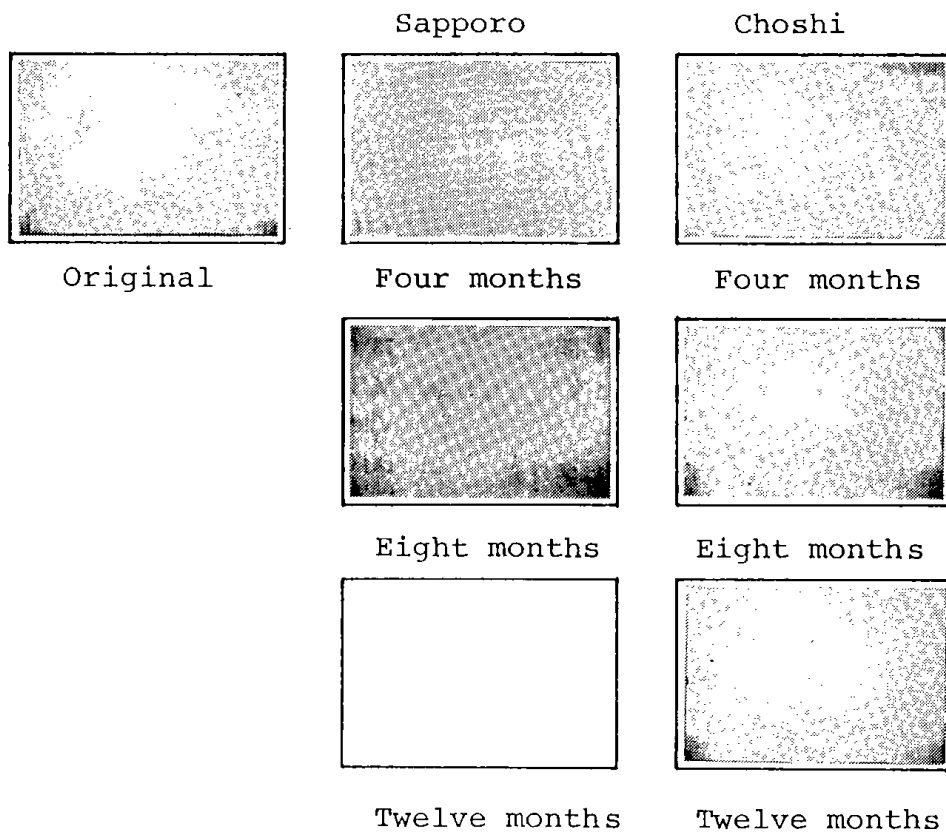


Photo. 4. The exposure was started in March. (POM)

4. まとめ

7種の熱可塑性プラスチックフィルムの屋外暴露試験を行い、劣化をはかる尺度として引張破断伸びをとりあげ劣化傾向を比較検討し、次のような結果を得た。

Table 9. Exposure periods for craze occurrence.

	Size μm	Lapse month	
		Sapporo	Choshi
PETP	100	12	12
PA	100	12	8
LDPE	100	-	12
HDPE	100	-	-
PVC	100	(12)	(8)
PC	100	-	12
POM	150	4	4

- (1) フィルムの長手方向と幅方向の耐候性を比較したが、初期値に差はあるものの劣化傾向に大きな差がないことがわかった。
- (2) フィルムの厚さが減少することによって、伸びが初期値の半分まで低下する期間は指数関数的に減少する。
- (3) 7樹脂のうちPETP, PA及びLDPEの3樹脂に地域差が認められ、緯度が低いほど劣化が速かった。しかし、他の4樹脂には有意な地域差は認められなかった。
- (4) 暴露開始時期が異なる場合、短期の劣化速度は夏に開始したものが最も大きく、春に開始したものの、秋に開始したものの順にそれに次ぐが、12か月を経過した点で差はなくなる。
- (5) 暴露開始時期による差が生ずる主因は紫外線量にあるが、一部のフィルムにはそれ以外の要因（気温など）によるものと考えられる差が認められたが、その要因と程度を確定することができなかった。

参考文献

- 1) G.O.Taterosyan, I.B.Kuznetsova; Soviet Plastics (3), 38 (March, 1962)
- 2) W.C.Warner, E.E.Gruber, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop, 5, (3), 219 (Sep, 1966)
- 3) F.J.Golemba, J.E.Guillet; J.Paint Tech. 41, (532), 315 (1969)
- 4) J.Patel, H.G.Troth; Int. Symp. Weathering Plast. Rubber, p.E3. 1 (1977)
- 5) M.Koike, K.Tanaka; Rep. Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Technol., (3), 179 (1978)
- 6) W.H.Kimball, Z.A.Munir; Polm. Eng. Sci., 18, (3), 230 (1978)
- 7) J.Usilton; Plast Des. Proces., 18, (10), 27 (1978)
- 8) R.B.Seymour, H.S.E.Tsang, D.Warren; Polymer Eng. Sci., 7, (1), 55 (1967)
- 9) J.Kubica; Macromol. Chem., 178, (11), 3017 (1977)
- 10) G.Coron, G.Lefevre; Ind. Plastiques. Mod., 13, (4), 69 (1961)
- 11) R.Sattelmeyer, K.H.Ercher; Farbe und Lack, 74, (2), 125 (1968)
- 12) R.Sattelmeyer, K.H.Reichert; Farbe und Lack, 74, (3), 228 (1968)
- 13) A.V.Voicytskii, P.E.Manumy, E.A.Roter, Y.S. Leedev, Dokl. Akad. Nauk., 233 (5), 896 (1977)
- 14) M.B.Neyman, B.M.Kovarskaya; I.I.Levantovskaya, G.V.Dralynk, M.P.Yazvikova, V.A.Sidorov, V.N.Kochetkov, C.M.Trossman; Soviet Plastics, (10), 7 (Oct. 1962)
- 15) M.Mori, M.Kumagai; Japan J. Appl. Phy, 3, (1), 11 (1964)
- 16) 佐藤行彦; 高分子化学, 21, (232) 513 (1964)
- 17) N.N.Pavlov, S.L.Galodnaya, L.P.Litvak; Soviet Plastics, (11), 54 (1966)
- 18) K.H.Reichert, R.Sattelmeyer; Farbe und Lack, 73, (6), 512 (1967)
- 19) K.H.Reichert, R.Sattelmeyer; Farbe und Lack, 73, (7) 619 (1967)
- 20) M.B.Neyman, V.Y.Eflemov, B.V.Rozynov, Y.E. Vilents; Soviet Plastics, (9), 4 (Sept. 1962)
- 21) D.J.Karlsson, Y.Kato, D.M.Wiles; Macromolecules, 1, (5) 459 (1968)
- 22) 両角栄一, 佐藤茂司, 小見山謙三; 合成樹脂, 14, 698 (1968)
- 23) Y.Kato, D.J.Karlsson, D.M.Wiles; J.Appl. Polymer Sci, 13 (7), 1447 (1969)
- 24) D.J.Karlsson, D.M.Wiles; Macromolecules, 2, (6) 597 (1969)
- 25) K.Binder, M.Stangl; Mitt. Chem. Forschunginst Wirtsch Oesterr., 27 (5) 261 (1974)
- 26) N.S.Aleen, J.Homer, J.F.McKellar, G.O.Phillips; Br. Polym. J., 7 (1) 11 (1975)

- 27) M.Yano, R.Onooka; Rep. Prog. Polym. Phys. Japan, 19, 495 (1976)
- 28) 水谷久一, 森沢 保; プラスチックス, 8, 19(1957)
- 29) F.D.Zhitetskaya, T.S.But, N.L.Sirotkina, M.A. Myagkova, B.S.Fridman, N.N.Vasileva; Soviet Plastics, (3) 19 (1968)
- 30) J.F.Kinstle, S.L.Watson Jr.; Polym. Prepr Am. Chem. Soc., 16 (2) 137 (1975)
- 31) J.J.Usilton; SPE Tech. Pap. Reg. Tech. Conf., Vol. South Texas, 201 (1978)
- 32) Z.Slama, J.Majer; Plaste. Keutsch., 24, 98 (1977)
- 33) G.Le.Brasseur; Inf. Chim., (149) 231 (1975)
- 34) J.Hanras; Int. Symp. Weathring Plast. Rubber, F4. 1 (1977)
- 35) G.Le.Brasseur; Off. Plast. Caoutch., 24, 779 (1977)
- 36) D.Girlead; Int J.Polym. Matr., 6, 185 (1978)
- 37) G.Englert; Kunststoffe, 64, 254 (1974)
- 38) B.Baum; Polymer Eng. Sci., 14, 206 (1974)
- 39) D.Weichert, A.Kraus; Plaste Kautschuk., 15, 96 (1968)
- 40) A.G.Koelov, A.I.Axremenko; Fiz. Khim. Mekh. Mater., 13, 26 (1977)
- 41) E.Anagnostou; NASA Tech. Mem., (X-1124) i, 1 (1965)
- 42) R.C.Wendt; Mod. Plastics, 44, 219 (1967)
- 43) C.F.Pratt; SPE Tech. Pap. Annu. Tech. Conf., 24, (1978)
- 44) 田中迪夫, 小池亨司; Repor of RLEM, (3) 179 (1978)
- 45) J.Kowal, M.Nowakowska, B.Waligora; Polymer, 19, 1313 (1978)
- 46) M.A.Leikina, G.O.Tatevoiyn V.V.Fridman; Prastitseskie Massy., (4) 71 (1969)
- 47) A.E.Karinnikov; Geliotexnika, (2) 23 (1967)
- 48) A.I.Tsvetkova, N.A.Sieiryakova, G.P.Makarova, D.A.Droedetskay, E.N.Matveeva; Prastitseskie Massy., (7) 35 (1972)
- 49) M.Mlinac, J.Rolich, M.Bravar; J.Polym. Symp., (57) 161 (1976)
- 50) T.N.Zelenkova, N.I.Kondratzina, A.A.Pendin, M.Z.Borodulina, E.A.Kalennikov; Zh. Prikl. Khim., 51, 165 (1978)
- 51) G.A.Ermilova, A.E.Kornev, P.I.levin, L.N.Lei-eveva, A.E.Griniezg, T.A.Fritzman; Fract. Massy., 1965, 46(1965)
- 52) I.A.Novikova, S.N.Vilikova, G.Y.Umarov; Gelio-
texnika, (5) 40 (1969)
- 53) T.J.Gednmer; Appl. Spectroscopy, 19, 141(1965)
- 54) N.N.Pavlov, S.L.Golodiaya, G.L.Kudryavetsva; Plast Massy., (1) 56 (1967)
- 55) L.G.Hole, A.R.Payne, R.J.W.Reynolds; J.Coated Fabr. 4, (July) 31 (1974)
- 56) A.A.Naiev, M.B.Raximova, A.J.Jldatzev; Plast Massy., (9) 44 (1975)
- 57) A.Davis, D.Gordon; J.Appl. Polymer Sci., 18, 1159 (1974)
- 58) K.Binder; Mitt. Chem. Forschungsinst Wirtsch Oester., 27, 255 (1974)
- 59) P.Vink, Th.J.Van Veen; Fur. Polym. J., 14, 533 (1978)
- 60) T.L.Nemzek, F.R.Mayo; Prepr. Am. Chem. Soc., 19, 679 (1978)
- 61) J.A.Mixeev, V.P.Pustotznii, D.Y.Toptigin; Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R., 219, 389 (1974)
- 62) P.G.Naidenova, V.B.Gladitzev, N.N.Pavrov, O.V. Rnova, J.B.Zaks; Vysokomol. Soedin. Ser. A., 20, 2442 (1978)
- 63) I.Narisawa, M.Ishikama, H.Ogawa; J.Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 15, 1055 (1955, 1977)
- 64) A.V.Petrov, R.M.Kessenix; (6) 1046 (1974)
- 65) J.Delorme; Off. Plast. Caoutchous, 21, 743 (1974)
- 66) F.H.McTigue, M.Blunberg; Appl. Polymer Symp., (4) 175 (1967)
- 67) A.E.Medzov, L.M.Sonina, L.M.Shteri; plast. Massy., (6) 25(1977)
- 68) A.R.Dedrick; trans. ASAE, 16, 769(1973)
- 69) P.Svoboda, F.Erben, L.Rektorikova, R.Vesely; Plast. Mod. Elastomeres, 28, 92 (1976)
- 70) N.N.Pavov, V.A.Sode, G.A.Kudriavtseva, K.J. Zisk, N.B.Bajutzkina; Plast Massy., (10) 12 (1977)
- 71) K.Binder, M.Stangl, H.Tschamler; Mitt. Chem. Forschungsinst Wirtsch Oesterr, 26, 234 (1972)
- 72) Z.P.Grozinskaya, A.T.Sanzharovskii; Intern. Chem. Eng., 4, 593 (1964)
- 73) W.M.Alvino; J.Appl. Polymer Sci., 15, 2123 (1971)
- 74) D.Rysavy; Int. Polym. Sci. Technol., 4, 53 (1977)
- 75) D.Weichert, K.Buhlar; Plaste u Kautschuk, 12, 4 (1965)
- 76) H.H.G.Jellinek; J.Polymer Sci, 62, 281 (1962)
- 77) A.R.Schultz, J.Appl. Polymer Sci., 10, 353 (1966)
- 78) K.Kato; J.Appl. Polymer Sci, 13, 599 (1969)

- 79) J.B.Zaks, T.D.Kostrjkova, V.N.Kotrelev, G.P. Haidenova, N.N.Pavlov; *Plast Massy*, (4) 54 (1976)
- 80) D.J.Carksson, L.H.Gan, D.M.Wiles; *J.Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2365 (1978)
- 81) F.G.Clark; *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2697 (1952)
- 82) 松田種光, 栗原福次; *高分子化学*, **22**, 435 (1965)
- 83) J-ch.Marechal and Ph.Eurin; *Int. Symp. Weathering Plast. Rubber*, p.D7. 1 (1976)

Weatherability of Plastic's Films (I) Mechanical Properties of Outdoor Exposed Films

Hiroshi KUBOTA, Okio NISHIMURA, Satoru SUZUKI
Kiyoji YOSHIKAWA** and Tadashi SHIROTA**

SYNOPSIS

Seven species of thermoplastic films (PETP, PA, LDPE, HDPE, PVC, PC and POM) were exposed to outdoor conditions for four, eight and twelve months at Sapporo and Choshi. Their tensile properties were measured and the influence of the exposure site, starting season, exposure period and thickness of films were examined.

As a measure of degradation, elongation at rupture were selected, and degradation tendencies were examined. The results are as follows :

- (1) In comparison of the widthwise and lengthwise directions of film, differences were recognized in original values, though no differences were recognized in the degradation tendencies.
- (2) The exposure period for elongation at rupture goes down to half, decreased exponentially according to the decreasing of film thickness.
- (3) In three species out of seven (PETP, PA and LDPE), differences depending on the exposure site were recognized, and PETP, PA and LDPE degraded rapidly in a lower latitude exposure site, though no differences were recognized in the residual species.
- (4) In the case of being different in starting season, the degradation rates in the early stage of exposure are largest in the case of starting in the summer, are middle in starting in the spring and are smallest in starting in the autumn. Though after a twelve month lapse, no differences are recognized. It is considered that the main reason causing such differences is in the difference of U. V. dosage.
- (5) Sharp plots against the U. V. dosage were not obtained in PA and LDPE so on. It was considered that the scatter was caused by the temperature, humidity and inner stress so on, however, we were not able to evaluate quantitatively the effects.

** Research Institute for Polymers and Textiles.

促進暴露したフィルムの引張特性

西村興男・鈴木 智・窪田 大
吉川喜治*・代田 忠*

1. はじめに

前報で報告した研究の一環として、前報と同じ種類のフィルムについて促進暴露試験を行った。劣化速度の速さ、屋外暴露試験との類似性という面を考慮して、試験機としてサンシャインタイプのウェザーメータとフェードメータを用いた。前報と同じように幅方向の引張破断伸びについて劣化傾向を比較した。

2. 実験方法ならびに結果

2.1 サンシャインウェザーメータによる促進試験

促進暴露試験に用いたフィルム試験体の種類と厚さを Table 1 に示す。屋外暴露試験に用いた試料のうち薄手の50 μ mを基準(PCとPOMは厚さが一種類しかないのをそれを用いた)とし、それより薄手のものを選んであわせて照射した。

促進試験機は、6種の熱可塑性プラスチックシートの促進暴露試験に用いたものと同じで、照

Table 1. Species and thickness of films used for accelerating weathering test.

	Nominal thickness(μ m)		Note
	50	16	
PETP	50	16	Nyron 6
PA	50	30	
LDPE	50	20	
HDPE	50	20	
PVC	50	20	
PC	100	-	
POM	150	-	

射時の運転条件もほぼ同じに設定した。照射時間として40, 80, 160, 240, 320時間の5水準を設定した。

試験体は屋外暴露試験に用いたもの(前報の Fig. 1)と同じものを一つの試料ホルダーに上下各1枚ずつ針金を用いてとりつけた。なお、フィルム面への照射を均一にするために、試料を20時間毎に上下反転させた。また、試料枠(ドラム)の位置によって劣化の不均一を生ずるとの報告^{1,2)}があるので、一定のスケジュールに従って試料ホルダーの取付位置を順次移動させた。

引張試験片の作成方法、引張試験方法は屋外暴露の場合と全く同じである。

サンシャインウェザーメータで最長320時間照

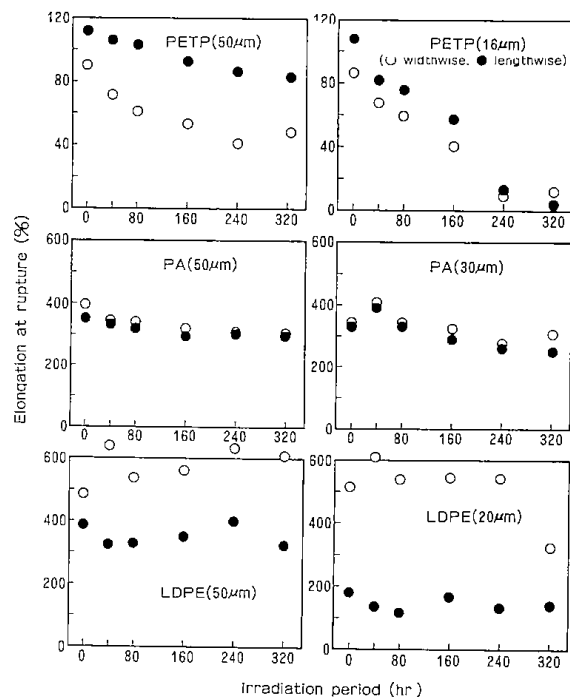


Fig. 1. Differences of widthwise and lengthwise in changes of elongation at rupture by Sunshine Weather-meter test (Part I).

* 繊維高分子材料研究所

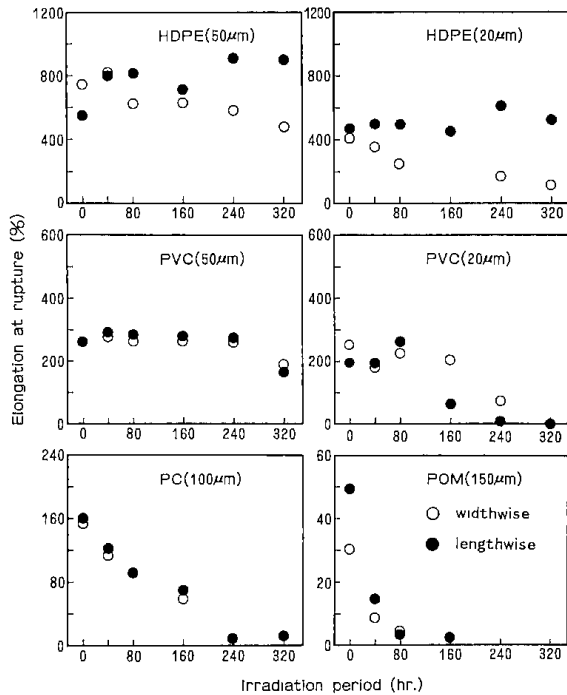


Fig. 2. Differences of widthwise and lengthwise in changes of elongation at rupture by Sunshine Weathermeter test (Part II).

射したフィルム試験体の引張特性のうち、引張破断伸びを例にとって Fig.1 および Fig.2 に示す。PA, LDPE, PVC の各フィルムの一部については、照射時間が短すぎて劣化傾向を十分に把握することができなかったが、それ以外の種類については、伸びが指数関数的に低下するもの (PETP, HDPE, PC, POM)、一旦上昇したのち指数関数的に低下するもの (PA, PVC) など屋外暴露と類似した劣化傾向を示すものも多かった。長手方向と幅方向の特性値を比較した場合、屋外暴露と同じように、劣化傾向に差はなかった。

幅方向の引張破断伸びを例にとり、フィルム厚さの影響を示したのが Fig. 3 である。PA 以外は屋外暴露と同じように厚さが薄いものほど速く劣化する傾向が見られた。PA も照射時間を長くすると同じような傾向を示すものと考えられる。

2.2 サンシャインフェードメータによる促進試験

用いたフィルム試験体の種類と厚さはサンシャインウェザーメータの場合と全く同じである。

用いた試験機は 6 種の熱可塑性プラスチックシートの促進劣化に用いたものと全く同じ装置

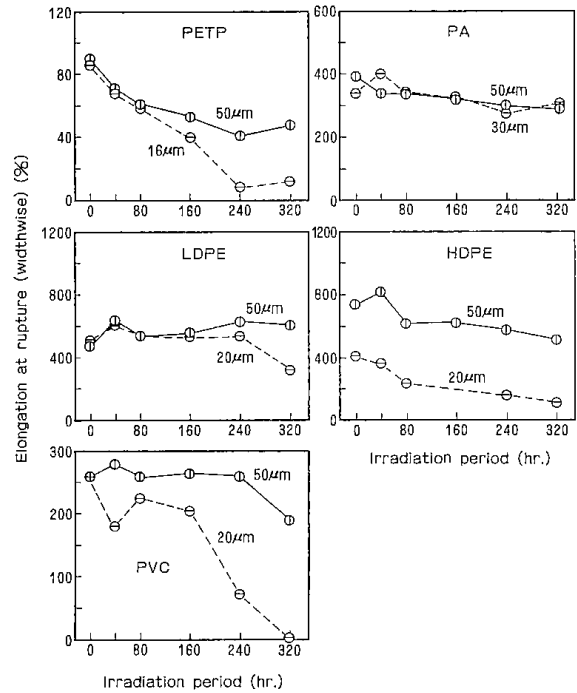


Fig. 3. Dependences of thickness in changes of elongation at rupture by Sunshine Weathermeter test.

で、試験機の運転方法もほぼ同じである。照射時間は 40, 80, 160, 320 時間の 4 水準とした。

サンシャインフェードメータで最長 320 時間照射したフィルム試験体の引張特性のうち、引張破断伸びを例にとって Fig. 4 および Fig. 5 に示す。サンシャインウェザーメータの劣化傾向と比較した場合、フェードメータの方が劣化度が大きい点を除いてほとんど同じ傾向が認められた。

サンシャインフェードメータによる引張破断伸びの低下の厚さ依存性も、定性的にはサンシャインウェザーメータの場合と同じ傾向が認められた。

2.3 サンシャインウェザーメータとサンシャインフェードメータとの劣化傾向の比較

幅方向の引張破断伸びを例にとり、種類別、厚さ別にウェザーメータとフェードメータとの劣化傾向を比較して Fig. 6 および Fig. 7 に示す。それぞれの劣化傾向に応じて、一次、二次および指数の各回帰直 (曲) 線を求め、最も相関係数の高い回帰線をあてはめ、ウェザーメータの場合は実線で、フェードメータの場合は破線で示した。

また、両機種の劣化特性を定量的に比較するた

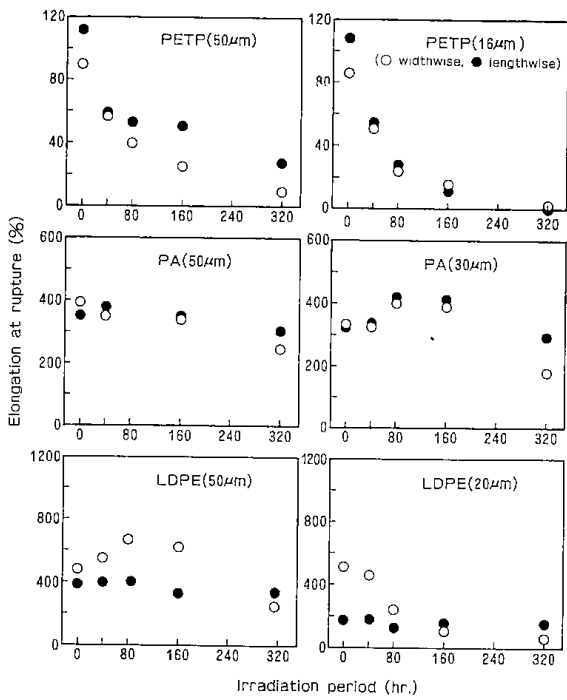


Fig. 4. Differences of widthwise and lengthwise in changes of elongation at rupture by Sunshine Fadometer test (Part I).

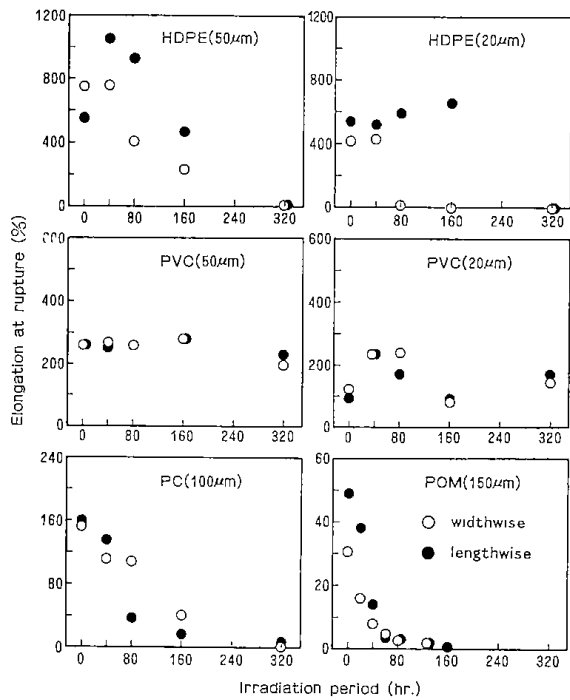


Fig. 5. Differences of widthwise and lengthwise in changes of elongation at rupture by Sunshine Fadometer test (Part II).

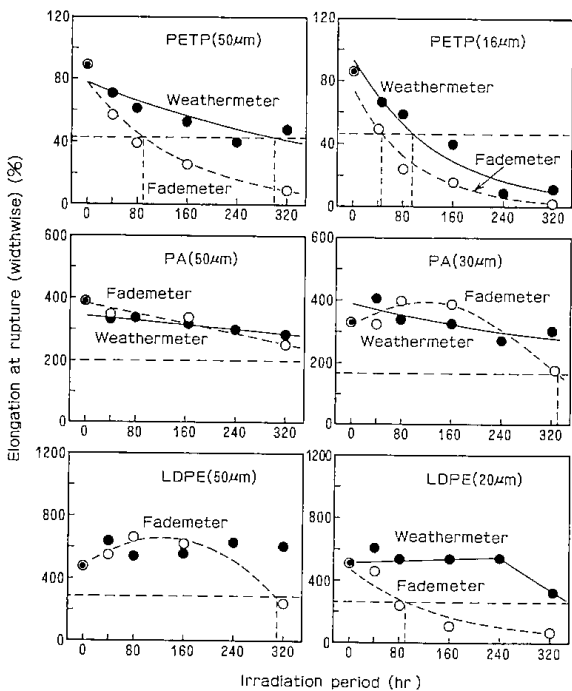


Fig. 6. Comparisons of degradation rate in Sunshine Weathermeter and Sunshine Fadometer (Part I).

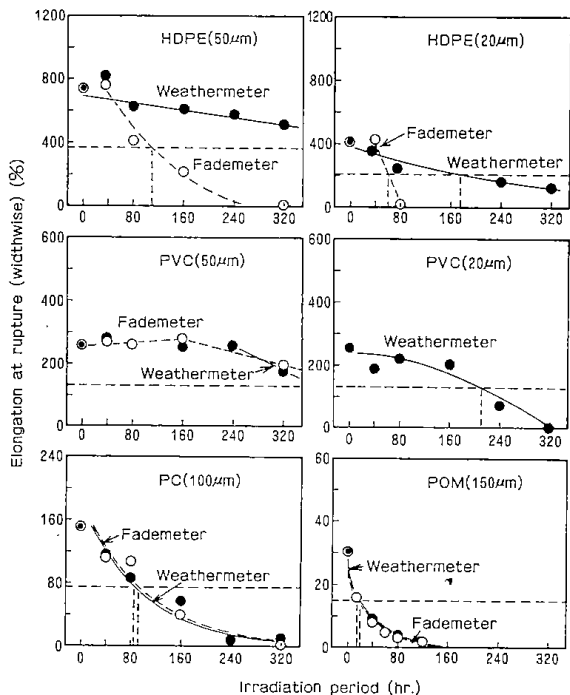


Fig. 7. Comparisons of degradation rate in Sunshine Weathermeter and Sunshine Fadometer (Part II).

めに、前記の劣化傾向を示す直(曲)線が、引張破断伸びの初期値の半分に達した点の時間を図か

ら求め、それをまとめたのが Table 2 である。PETP, LDPE, HDPE の 3 種のフィルムでは、

フェードメータの方が劣化が2~3倍近くも速く進行する。両機種の違いは降雨条件の有無だけであり、ウェザーメータの場合定期的なシャワリングによる試料の冷却が劣化の進行を抑制しているものとする。一方、PCとPOMではほとんど差が見られず、PCでは湿度によって加水分解が促進されるとしたWeichertら³⁾の結果よりは、むしろ

Table 2. Exposure period when elongation at rupture reduces by half (widthwise).

	Nominal thickness μm	Weather meter hr.	Fade meter hr.
PETP	50	300	90
	16	95	45
PA	50	(850)	(460)
	30	-	360
LDPE	50	-	310
	20	350	90
HDPE	50	(570)	110
	20	175	60
PVC	50	370	470
	20	215	-
PC	100	90	90
POM	150	20	15

(): Presumed values.

ろ、湿度の影響は少ないとした山崎ら⁴⁾の結果と一致した。

なお、Table 2の中でかっこで示した数値は、320時間の促進試験の結果得られた直線や曲線から外挿して推定した値であって、あまり確度は高くない。また、ブランクになっている欄は、この試験の範囲からは劣化傾向をつかめなかったことを示す。

2.4 屋外暴露と促進試験の相関関係

ウェザーメータ等で比較した方法と同じ方法で、幅方向の引張破断伸びが半分まで低下するに要する屋外暴露における紫外線量を前報の Fig. 12, 13のデータから求めたものを総括して Table 3に示す。LDPEが最も多い6.1kcal/cm²の紫外線量で伸びが半減するのに対して、POMはその数分の1の紫外線量で伸びが半分まで低下する。この表に示した紫外線量を照射するのに要する暴露月数は暴露開始時期によって大きく異なる

Table 3. U.V. dosage and elapsed months when widthwise elongation reduces by half. (Outdoor exposure in Choshi)

	Nominal thickness μm	U.V. dosage kcal/cm ²	Elapsed month*
PETP	100	3.8	5
	50	2.9	4
PA	100	2.8	3
	50	2.5	2.5
LDPE	100	6.1	7
	50	4.6	5.5
HDPE	100	4.9	6
	50	3.5	4.5
PVC	100	-	-
	50	-	-
PC	100	5.7	6.5
POM	150	1.1	1.5

* Elapsed months in the case of started in March.

Table 4. Correlation of outdoor exposure to Sunshine type accelerating testers. (As for the elongation at rupture of widthwise)

	Nominal thickness μm	Outdoor exposure month*	Weather meter hr.	Fade meter hr.
PETP	50	4	300	90
PA	50	3	(850)	(460)
LDPE	50	5.5	-	310
HDPE	50	4.5	(570)	110
PVC	50	-	(370)	(470)
PC	100	6.5	90	90
POM	150	1.5	20	15

* Elapsed months in the case of starting in March at Choshi.

(): Presumed values.

ので、銚子において3月初旬に暴露を開始した場合を例にとり所要暴露期間を表示したのがこの表の右欄である。POMは1.5か月、100μmのLDPEは約7か月暴露に耐えることがわかる。

屋外暴露とサンシャイン型の促進試験の劣化速度を比較するために、これまでに得られた結果を総括したのが Table 4である。たとえば、50μmのPETPでは、銚子で3月に暴露を開始して4か月経過した場合の劣化度と、サンシャインウェザー

メータで300時間, サンシャインフェードメータで90時間それぞれ照射した場合の劣化度が, ほぼ同じであるという結果が得られた。この場合, サンシャインフェードメータの促進係数は32となる。

3. ま と め

7種のプラスチックフィルム (PETP, PA, PVC, LDPE, HDPE, PC および POM) について, サンシャイン型のウェザメータとフェードメータによる促進暴露試験を行った。力学的特性に関するフィルム厚, 機差などの影響を検討し, さらに屋外暴露との相関関係を求めた。その結果, 次のことがわかった。

(1) 劣化はフィルム厚の影響を受け, フィルム厚

が薄いほど劣化が速いことがわかった。

- (2) S-W と S-F の劣化傾向はほとんど同じであった。しかし, 劣化度は S-F の方が大きい。
- (3) 屋外暴露と促進暴露を比較して, 劣化速度に関して定量的な相関関係を求めることができた。

参 考 文 献

- 1) R.A.Kinmonth, R.Saxon, R.M.King; Polym. Eng. Sci., 10, 309 (1970)
- 2) 峰松陽一, 村山三樹男, 久留宮弘幸; 耐候性分科会報告, プラスチック標準試験方法研究会技術資料, 44-1 (1970)
- 3) D. Weichert, K. Buhlar; Plaste u Kautschuk, 12, 4 (1965)
- 4) R.S.Yamasaki, A.Blaga; DBR Paper (Natl. Res. Counc. Can., Div. Build. Res) No.741, p.11

Weatherability of Plastic's Films (II) Mechanical Properties of Accelerated Weathered Films

Okio NISHIMURA, Satoru SUZUKI, Hiroshi KUBOTA
Kiyoji YOSHIKAWA* and Tadashi SHIROTA*

SYNOPSIS

As a part of the previously reported study, accelerating weathering tests using the Sunshin type Weathermeter and Fadometer were carried out about the seven species of films. The elongation at rupture were measured and the degradation tendencies were compared. And influence depending on the differences of the tester and thickness of film were examined. Then a correlation between accelerating weathering test and outdoor weathering test were obtained. The results are as follows:

- (1) Changing degrees of films were extremely susceptible to the thickness of films. Lower values were obtained. in lower thickness films.
- (2) The degradation tendencies of films obtained in accelerating tests using S-W and S-F showed similar, however, changing degrees of films are rather high in S-F than in S-W.
- (3) The correlation between the accelerating tests and the outdoor exposure tests were examined about the degradation rate were obtained quantitatively.

* Research Institute for Polymers and Textiles.

第4章 FRPの耐候性

屋外暴露したFRPの疲労特性

鶴江 孝・鈴木 智

1. 緒 言

第2章10節では熱可塑性プラスチックシートの疲労特性について述べたが、ここでは3種類のFRPの耐候性について述べる。

2. 実験方法

2.1 供試材料

用いた3種類のFRPは疲労タスクグループの共通試料として、主として機械技術研究所の島村、古江両氏の指示によりFRP専門工場において成形されたもので、その基材構成と成形条件は次の通りである。

(1) チョップドストランドマット基材不飽和ポリエステル樹脂積層板 (UP-CSM) ;

寸法：1,000×1,000×3mm

樹脂：157BQT 4kg (昭和高分子)

強化剤：EM450SS 3プライ (日本硝子)

硬化剤：メボックス 2wt% (川口薬品)

ガラス板の下にヒータを入れ面温度を25°Cに保った。所定寸法に裁断されたマットを1枚ずつガラス板上に置き、樹脂(硬化剤入り)を塗布した(塗布時間20分)。塗布終了後セロファンをのせ、全周にテープをはり、ローラで脱泡した(脱泡時間30分)。作業開始後4時間目にヒータを止め、14時間静置後脱型した。成形中の周囲温度は約10°Cである。

(2) 平織ガラスクロス基材不飽和ポリエステル樹脂積層板 (UP-PWC) ;

寸法：1,000×1,000×3mm

樹脂：1,557 3.5kg (昭和高分子)

強化材：WF-230-100N 14プライ

(日東紡)

硬化剤：メボックス 1wt% (川口薬品)

促進剤：ナフテン酸コバルト (Co=6%)

1wt% (大日本インキ)

セロファンを1枚置き、まわりをかるく固定し、その上にクロスを置いて樹脂を塗布した(塗布時

間20分)。塗布終了後セロファンをのせローラで脱泡した(脱泡時間20分)。終了後アルミ定盤にのせ、3mmのスペーサを全周に置き、その上にアルミ定盤をのせ、45°Cに保ったプレスに入れて100kg/cm²の圧力をかけ、30分後にとりだして80°C2時間のアフタキュアをした。成形中の周囲温度は約10°Cである。

(3) ロービングクロス・CSM基材不飽和ポリエステル樹脂積層板 (UP-(WR+CSM) ;

寸法：1,000×1,000×3.5mm

樹脂：157BQT 4.5kg (昭和高分子)

強化剤：EM450SS 2プライ (日本硝子)

EWR-55EC 2プライ (ユニチカ)

硬化剤：メボックス 2wt% (川口薬品)

成形方法はUP-CSMと同様である。

2.2 屋外暴露

上記の各シートから300×300mmの試験体を切りだして屋外暴露台に取り付け、昭和49年10月8日に屋外暴露を開始し、1年間、2年間および最長3年間の暴露を行った。

2.3 強度試験

引張試験、曲げ試験、疲労試験の試験条件は2章10節と同じである。

3. 実験結果および考察

3.1 未暴露試験体の静的力学特性

未暴露試験体の主な静的特性をTable 1に示す。UP-PWCの引張強さ、曲げ強さが最も高く、UP-(WR+CSM)がその約2分の1、UP-CSMがその約3分の1の値を示した。なお、本共同研究の大阪工業技術試験所の測定結果¹⁾をTable 1のB欄に示す。強度は当試験所のUP-CSMの結果が10%低く、また、UP-PWC、UP-(WR+CSM)にも有意差のあるものを認められるが、一方の試験所の測定値が全て低い値にはなっていないので、試験片によるばらつきと推定される。

3.2 暴露試験体の静的力学特性の経年変化

屋外暴露による各試験体の引張特性、曲げ特性

Table 1. Properties of original FRP.

Property	UP-CSM		UP-PWC		UP-(WR+CSM)	
	A	B	A	B	A	B
Glass content	25.0	-	51.6	-	41.9	-
Barcol hardness	48	-	62	-	52	-
(GYZJ934-1)	(8.6)		(3.4)		(6.4)	
Tensile strength	8.31	9.66	30.5	27.4	14.3	11.0
(kg/mm ²)	(3.1)	(5.9)	(3.3)	(3.3)	(8.3)	(10.5)
Tensile elongation	2.24	2.20	5.31	4.62	3.09	2.41
(mm)	(9.8)	(7.3)	(4.7)	(2.4)	(6.8)	(14.5)
Tensile rupture energy	1.03	-	8.77	-	2.78	-
(kg-cm/mm ²)	(10.7)		(3.5)		(14.0)	
Flexural strength	15.5	17.1	37.6	36.8	21.5	25.6
(kg/mm ²)	(10.3)	(9.9)	(2.3)	(3.8)	(7.2)	(7.8)
Flexural deflection	2.49	-	3.88	-	2.07	-
(mm)	(9.2)		(20.8)		(4.3)	
Flexural modulus of elasticity	760	853	1700	1662	1600	1374
(kg/mm ²)	(4.5)	(2.3)	(0.9)	(1.7)	(4.9)	(1.7)

A: Experimental value of our Laboratory.

B: Data of Government Industrial Research Institute, Osaka.

(): Value(%) of coefficient of variance.

の経年変化を Table 2, 3, 4 に示す。各供試材料とも試験片採取方向による系統的な差は認められない。各特性値の未暴露試験体に対する保持率を Fig. 1 に示す。FRP の暴露においてよく見られる鋸歯型 (Saw tooth pattern) が認められ、特にハンドレイアップ成形された UP-CSM, UP-(WR+CSM) において顕著であった。

各供試材料についての分散分析 (一元配置 4 水準, 因子: 暴露期間) の結果, UP-PWC の曲げ強さ, 引張破壊エネルギーを除く全ての特性値に有意差が認められたが, この結果から屋外暴露による経年変化傾向をよみとることはできない。

各特性値の変動係数を Table 5 に示す。UP-PWC が全特性とも 10% 以下で, 3 種類の供試材料中最小のばらつきであり, 比較的精度の高い材料である。これに対して UP-CSM, UP-(WR+CSM) は, 特に引張破壊伸び (δ), 曲げたわみ (d), 引張破壊エネルギー (U_{tr}) のばらつきが大きく, さらに全供試材料とも屋外暴露による系統的な傾向は認められなかった。

鋸歯型が起る原因と各供試材料の屋外暴露による真の劣化傾向を把握するため, 試験片厚さ, ガラス含量等を測定した。その結果この実験において鋸歯型を起す原因の一つは供試材料成形時の成形むらに起因する試験片厚さの不均一性であることがわかった。すなわちプレス成形された UP-PWC を除く 2 種は, 成形時の周囲温度が 10°C と低かったため樹脂のしぼりが不均一になり,

UP-CSM で 3.08~3.82mm, UP-(WR+CSM) で 2.91~4.56mm と厚さの不均一が認められた。これらの供試材料は各材料ともそれぞれのガラス基材の配列は等しいので, 板厚の増加はガラス含量の減少と同義である。Fig. 2 は各暴露期間にわりつけられた試験片の厚さを (未暴露試験片の板厚)/(各暴露期間にわりつけられた試験片の板厚) の比で示すが, Fig. 1 と比較すると板厚(したがってガラス含量)の影響を強く受けているのが認められる。したがって各暴露期間に対して板厚の等しい試験体がわりつけられるならば, 特に UP-(WR+CSM) の場合 Fig. 1 よりもなめらかな傾向を示すものと推測される。

引張強さは (最大引張荷重)/(試験片断面積) で求められるが, FRP の場合破断点近傍で引張荷重を受けもっているのはガラス繊維のみである²⁾ことを考慮すれば, 基材構成が同じで板厚に差があるとき, 試験片の断面積で除すことは必ずしも適当ではない。そこで厚さの寄与を簡単に除外できる引張強さ (σ_t) と引張破壊エネルギー (U_{tr}) の代りに引張荷重 (P_t) と比引張破断エネルギー (U_0) で表わしたのが Fig. 3 である。分散分析の結果, UP-PWC の U_0 を除く全てが有意であり, しかも従来の知見からみて適当な変化傾向と考えられるので, 次の結論を導いた。

引張強さについては,

- (1) 同一基材構成であるが成形厚さにある程度ばらつきの避けられないハンドレイアップ FRP

Table 2. Mechanical properties of weathered UP-CSM.

Sampling direction	Exposure period (year)	Tensile properties			Flexural properties		
		Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (mm)	Rupture energy (kg-cm/mm ²)	Flexural strength (kg/mm ²)	Deflection (mm)	Modulus of elasticity (kg/mm ²)
Longitudinal	0	8.31 (0.26)	2.24 (0.22)	1.03 (0.11)	15.5 (1.60)	2.49 (0.23)	760 (34)
	1	8.00 (1.09)	1.90 (0.32)	0.91 (0.28)	13.0 (0.77)	2.30 (0.19)	715 (24)
	2	7.15 (0.28)	1.97 (0.18)	0.80 (0.08)	13.4 (1.41)	2.23 (0.15)	830 (41)
	3	9.81 (0.24)	2.46 (0.21)	1.31 (0.19)	15.8 (1.34)	2.83 (0.12)	780 (43)
Transverse	0	7.62 (0.68)	2.19 (0.25)	0.94 (0.18)	15.2 (0.96)	2.74 (0.12)	715 (36)
	1	7.86 (0.76)	1.91 (0.30)	0.93 (0.27)	13.1 (1.26)	2.54 (0.31)	735 (21)
	2	7.68 (0.53)	2.28 (0.17)	1.02 (0.13)	12.5 (1.08)	2.50 (0.23)	620 (28)
	3	9.12 (0.91)	2.62 (0.28)	1.39 (0.28)	19.7 (2.28)	2.96 (0.25)	875 (30)

(): Standard deviation.

Table 3. Mechanical properties of weathered UP-PWC.

Sampling direction	Exposure period (year)	Tensile properties			Flexural properties		
		Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (mm)	Rupture energy (kg-cm/mm ²)	Flexural strength (kg/mm ²)	Deflection (mm)	Modulus of elasticity (kg/mm ²)
Lengthwise	0	30.5 (0.99)	5.31 (0.25)	8.77 (0.31)	37.6 (0.85)	3.88 (0.81)	1700 (15)
	1	30.7 (1.04)	5.57 (0.17)	9.16 (0.84)	37.2 (1.03)	3.58 (0.29)	1710 (35)
	2	29.7 (0.72)	5.16 (0.13)	8.51 (0.66)	37.1 (0.86)	3.45 (0.11)	1680 (18)
	3	28.6 (0.40)	5.27 (0.18)	8.35 (0.14)	36.5 (1.04)	3.57 (0.12)	1750 (36)
Widthwise	0	27.9 (0.62)	5.42 (0.19)	8.18 (0.36)	37.6 (0.64)	3.82 (0.19)	1620 (27)
	1	26.8 (1.07)	6.16 (0.26)	9.00 (0.76)	37.4 (0.66)	3.53 (0.11)	1710 (34)
	2	28.2 (0.86)	5.62 (0.28)	8.37 (0.71)	38.5 (0.47)	3.80 (0.09)	1600 (41)
	3	28.6 (0.59)	5.61 (0.07)	8.54 (0.32)	35.5 (2.48)	3.68 (0.27)	1690 (15)

(): Standard deviation.

Table 4. Mechanical properties of weathered UP- (WR+CSM).

Sampling direction	Exposure period (year)	Tensile properties			Flexural properties		
		Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (mm)	Rupture energy (kg-cm/mm ²)	Flexural strength (kg/mm ²)	Deflection (mm)	Modulus of elasticity (kg/mm ²)
Longitudinal	0	14.3 (1.19)	3.09 (0.21)	2.78 (0.39)	21.5 (1.54)	2.07 (0.09)	1600 (79)
	1	18.4 (0.57)	3.57 (0.19)	3.84 (0.38)	31.3 (1.69)	2.93 (0.18)	1690 (55)
	2	11.4 (1.40)	3.08 (0.31)	2.08 (0.46)	21.5 (2.61)	2.98 (0.49)	1200 (67)
	3	15.3 (0.66)	3.53 (0.20)	3.11 (0.28)	27.6 (1.31)	3.17 (0.89)	1400 (68)
Transverse	0	17.6 (1.45)	3.95 (0.36)	4.03 (0.60)	20.1 (1.64)	1.97 (0.22)	1640 (47)
	1	17.0 (0.76)	4.12 (0.17)	4.15 (0.12)	27.0 (1.79)	2.49 (0.24)	1670 (57)
	2	13.1 (0.50)	3.82 (0.26)	2.82 (0.29)	17.5 (1.36)	1.58 (0.11)	1270 (73)
	3	11.8 (0.69)	3.00 (0.25)	2.04 (0.22)	26.9 (0.83)	4.23 (0.12)	1430 (28)

(): Standard deviation.

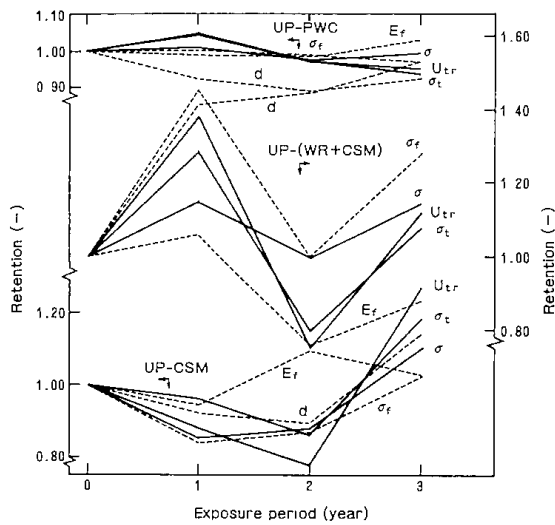


Fig. 1. Retentions in mechanical properties of weathered FRP. σ_t : tensile strength, σ_f : flexural strength, U_{tr} : relative tensile rupture energy, E_f : flexural modulus of elasticity, δ : elongation at tensile rupture, d : deflection at maximum flexural strength.

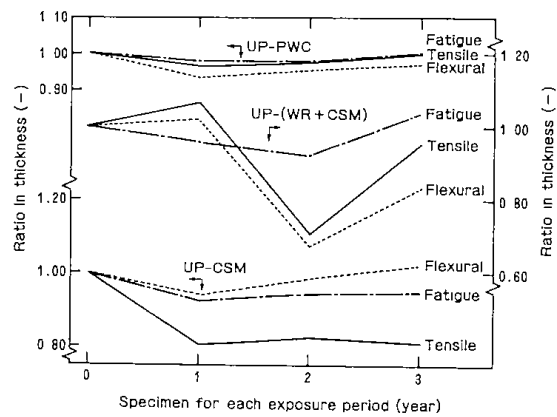


Fig. 2. Ratios in original specimen thickness divided by each exposure period specimen thickness.

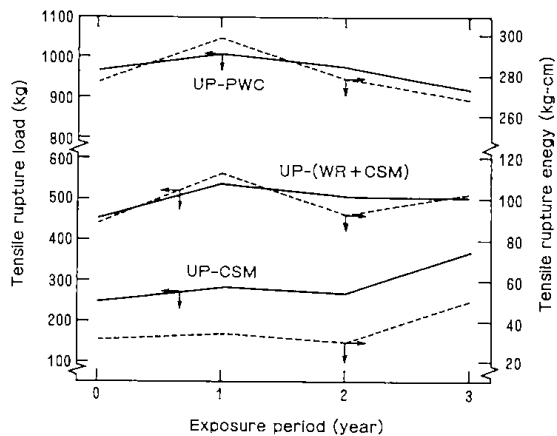


Fig. 3. Changes in tensile rupture load P_t and tensile rupture energy U_o of weathered FRP.

の耐候性を評価する場合、引張強さよりは同一形状の試験片による引張荷重で評価するのが適当である。

- (2) ハンドレイアップ成形したUP-CSM, UP-(WR+CSM)は各暴露期間を通して初期値より高い値を示した。これは後硬化による強度向上が、劣化による強度低下を上まわっていることを示す。
- (3) プレス成形硬化したUP-PWCは暴露1年目までは強度が増加し、その後低下するがその低下率は暴露3年間で約5%であった。

また、比引張破壊エネルギー (U_0) は引張試験において試験片が破断するまでに要したエネルギーを示すが、この値はFRPの衝撃特性を示す³⁾。したがって衝撃特性については、

- (1) UP-PWCの衝撃特性は各暴露期間を通して有意な差は認められなかった。
- (2) UP-CSM, UP-(WR+CSM)はわずかではあるが特性値の向上が認められた。

3.3 未暴露試験体の疲労特性

未暴露試験体の疲労限 (σ_{wp})、疲れ強さ比 (σ_{wp}/σ_t , σ_{wp}/σ_f) を Table 6 に示す。UP-PWCが最も高い値を示し、UP-(WR+CSM) がやや低く、UP-CSMはこれらの約3分の2の値を示した。なお、本共同研究の機械技術研究所の測定結果を Table 6 のB欄に、大阪工業技術試験所の測定結果をC欄に併せて示す⁴⁾。UP-PWCの結果は三者ともほぼ近似しているが、UP-CSM, UP-(WR+CSM)は当試験所と機械技術研究所の結果が近似し、大阪工業技術試験所の結果がやや高めである。しかし当試験所と大阪工業技術試験所の試験機メーカーの違い、機械技術研究所の試験片の違い、試験片厚さの差などを考慮するとあまり差のない結果と考えられる。

島村⁵⁾は未暴露のFRPの疲れ強さ比について $\sigma_{wp}/\sigma_t=0.217\sim 0.437$, $\sigma_{wp}/\sigma_f=0.145\sim 0.322$ を報告しているが、本実験結果もほぼその範囲に入っている (UP-CSMの結果がやや高くなっている)。

3.4 暴露試験体の疲労特性の経年変化

屋外暴露による供試材料のS-N線図を Fig. 4, Fig. 4 から求めた疲労特性を Table 7, それらの保持率の経年変化を Fig. 5 に示す。UP-CSMの疲労限は暴露1年目でやや増加し、UP-PWCは暴露1年目で約20%増加し、いずれもその後一定になった。UP-(WR+CSM)は暴露2年目で85%に

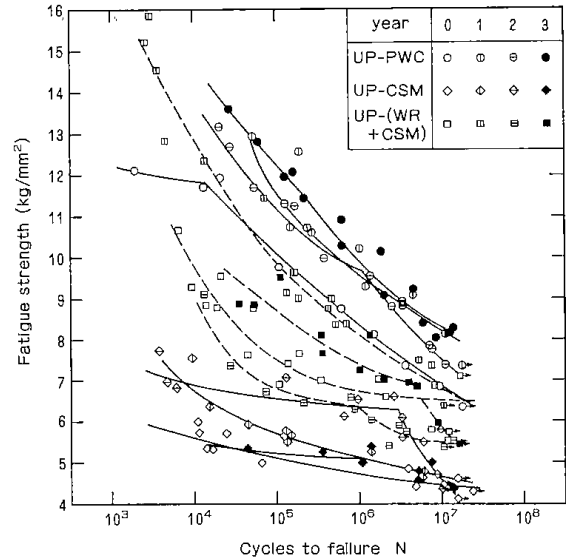


Fig. 4. S-N diagrams of weathered FRP.

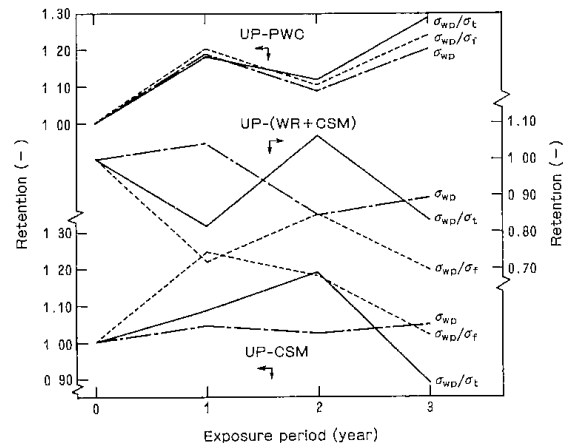


Fig. 5. Retentions in fatigue properties of weathered FRP.

低下した。疲れ強さ比は、各暴露期間にわりつけられた試験片の板厚を考慮すると、UP-CSM, UP-PWCは高めに变化するのに対して、UP-(WR+CSM)は低めに变化するものと推定される。

なお、未暴露のUP-CSMの疲れ強さ比は文献値⁵⁾より高いことを述べたが、暴露によってその傾向は変らなかった。Shinomy⁶⁾は疲れ強さ比は引張強さが高いものほど低くなると述べているが、本実験においても同じ結果を得た。

3.5 強度特性と表面形態の関連

長谷川⁷⁾は自動車材料としてのUP-matを2年間屋外暴露し、暴露後の表面状態とダイNSTATTによる強度を測定し、樹脂部の黄化、光沢の低下、ガラス繊維の浮きだしを認めたが、強度低下はほとんどないことを報告している。本実験においても屋外暴露につれて樹脂部の黄化、光沢の低

Table 5. Coefficient of variance (%) in mechanical properties of FRP.

		Tensile property						Flexural property					
		σ_t		δ		U_{tr}		σ_f		d		E_f	
		L	W	L	W	L	W	L	W	L	W	L	W
UP-CSM	0	3.1	8.9	10.0	11.4	10.7	18.9	10.3	6.3	9.1	4.3	4.5	5.1
	1	13.6	9.7	16.7	15.7	30.6	28.5	6.0	9.7	8.0	12.2	3.4	2.9
	2	3.9	6.9	9.0	7.3	10.4	12.5	10.5	8.6	6.7	9.2	5.0	4.5
	3	2.4	9.7	8.6	10.7	14.3	20.4	8.5	11.6	4.3	8.3	5.4	3.4
UP-PWC	0	3.3	2.2	4.7	3.5	3.6	4.4	2.3	1.7	4.7	4.9	0.9	1.6
	1	3.4	4.0	3.0	4.2	9.2	8.4	2.8	1.8	8.1	3.1	2.0	2.0
	2	2.4	3.1	2.6	5.0	7.7	8.5	2.3	1.2	3.1	2.4	1.1	2.6
	3	1.4	2.1	3.3	1.3	1.7	3.7	2.9	7.0	3.3	7.4	2.0	0.9
UP-(WR+CSM)	0	8.3	8.2	6.7	9.2	14.1	15.0	7.2	8.2	4.3	11.3	4.9	2.9
	1	3.1	4.5	5.3	4.2	9.8	2.8	5.4	6.6	6.0	9.6	3.3	3.4
	2	12.3	3.8	9.9	6.8	21.9	10.2	12.1	7.8	16.3	6.7	5.6	5.7
	3	4.3	5.8	5.8	8.2	8.9	10.5	4.8	3.1	28.0	2.7	4.9	1.9

L : Lengthwise, W : Widthwise.

Table 6. Fatigue properties of original FRP.

Property	Material								
	UP-CSM			UP-PWC			UP-(WR+CSM)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Fatigue limit ($N=10^7$, kg/mm^2)	4.4	4.5	3.9	6.9	7.2	6.8	6.5	6.6	5.0
Relative σ_{wp}/σ_f fatigue limit	0.29	0.26	0.23	0.18	0.20	0.18	0.30	0.26	0.20
σ_{wp}/σ_t	0.53	0.47	0.40	0.23	0.26	0.25	0.45	0.60	0.45

A: Experimental value of our Laboratory.
 B: Data of Mechanical Engineering Laboratory.
 C: Data of Government Industrial Research Institute, Osaka.

Table 7. Fatigue properties of FRP.

Material	Exposure period year	Fatigue limit kg/mm^2	Relative fatigue limit	
			σ_{wp}/σ_f	σ_{wp}/σ_t
UP-CSM	0	4.4	0.29	0.53
	1	4.6	0.36	0.58
	2	4.5	0.34	0.63
	3	4.6	0.29	0.47
UP-PWC	0	6.9	0.18	0.23
	1	8.2	0.22	0.27
	2	7.5	0.20	0.25
	3	8.3	0.23	0.29
UP-(WR+CSM)	0	6.5	0.30	0.45
	1	6.8	0.22	0.37
	2	5.5	0.26	0.48
	3	5.8	0.21	0.38

下、ガラス繊維の浮きだしを認めたが、強度低下との直接的な関連は見だされなかった。

第2章10節で、熱可塑性プラスチックは屋外暴露によるクラック、チョーキング等の表面形態変化が強度特性の低下に密接に関連し、特に疲労限および疲れ強さ比が文献値より大幅に低下することを述べたが、本実験におけるFRPは表面状態の変化と強度低下が結びつかず、熱可塑プラスチックの場合に得られた結果を考慮して設定した最長3年間の暴露期間が結果的に短かすぎたと考えられる。

4. 結 言

3種類のFRPを対象として、最長3年間の屋外暴露を行い、暴露前後の引張特性、曲げ特性、疲労特性を測定し、それらの関連について検討した。得られた結果を要約すると次の通りである。

- (1) 同一基材構成であるが、成形厚さにある程度

ばらつきの避けられないハンドレイアップ FRP について耐候性を評価する場合, 引張強さよりは同一形成試験片による引張破断荷重で評価するのが適当である。

- (2) ハンドレイアップ成形した UP-CSM, UP-(WR+CSM) の引張強さ, 衝撃強さは暴露 3 年間を経過しても初期値より低下することはなかった。プレス成形した UP-PWC の引張強さ, 衝撃強さは最初微増した後低下傾向を示すが, 暴露 3 年間で約 5% であった。
- (3) 疲労限, 疲れ強さ比は文献値とほぼ一致した。
- (4) UP-CSM, UP-PWC の疲労限は暴露 3 年後でも初期値より高い値を示したが, UP-(WR+CSM) は暴露 2~3 年間で約 15% 低下した。
- (5) 暴露によって UP-CSM と UP-PWC の疲れ強さ比はやや増加するのに対して, UP-(WR+CSM) はやや低下した。

- (6) 本実験の FRP は屋外暴露によって樹脂の黄化, ガラス繊維の浮きだしなどの表面変化が認められたが力学的特性変化との密接な関連はなかった。

参 考 文 献

- 1) 近藤春樹; 工技院共同研究「高分子材料の耐久性に関する研究」基準データ T G
- 2) プラスチック試験ハンドブック, 44 (1969) 日刊工業新聞社
- 3) Shinomy; プラスチックス, 22, 8, 73 (1972)
- 4) 古江治美, 島村昭治, 小牧和夫ら; 第13回高分子研究成果発表会資料, 27 (1977) 技振協
- 5) 島村昭治; 機械技術研究所報告第80号, 23 (1974)
- 6) Shinomy; プラスチックス, 23, 1, 135 (1973)
- 7) 長谷川準三; 強化プラスチック, 21, 7, 289 (1975)

Fatigue Properties of Weathered FRP

Takashi TSURUE and Satoru SUZUKI

SYNOPSIS

Three types of fiberglass reinforced plastics (FRP: UP-CSM, UP-PWC, UP-(WR+CSM)) were exposed to outdoor elements for one, two and three years. Changes in mechanical and fatigue properties were measured and correlated. After three years exposure, tensile strength and tensile rupture energy of hand lay-up FRP (UP-CSM, UP-(WR+CSM)) increased by 10 to 60%, while 5% decreases were observed in press molding FRP (UP-PWC). Fatigue limit for $N=10^7$ cycles in UP-PWC, UP-CSM and UP-(WR+CSM), on the other hand, increased 20%, did not change and decreased 15%, respectively.

第5章 結 論

本研究報告において得られた結果の概要と 耐候性未知のプラスチックの耐候性予知方 法についての指針

鈴木 智・窪田 大
鶴江 孝・西村興男

プラスチックはこの30年足らずの短期間に急成長を遂げた材料であるためその耐候性に関する信頼できる情報が非常に少ない。特に消費は美德とされた時代を経て、その多量の廃棄物を処理するという観点から易分解性プラスチックの研究の必要性が叫ばれ、それがあつた面でプラスチックの耐候性に関する研究の進展を阻害した面も否めない。しかし、近年は省資源、省エネルギー、消費者保護の観点から、高分子の耐候性の問題が再びクローズアップされて来ている。

本研究はそういったニーズに答えるべく、プラスチックのウェザリングによる力学的挙動の変化を中心に論述したものである。まず、汎用プラスチックの中から6種の熱可塑性プラスチックを選び、引張、曲げ特性を中心に、屋外暴露における地域差、環境差を劣化速度式で表示した。また、標準暴露場である銚子を基準にして求めた見かけの劣化速度定数の比から各暴露地の“促進係数”を求めた結果、その促進係数は、樹脂の種類、特性によって全く異なる値を示すことを見いだした。

また、各種の促進試験機についても、同じように劣化速度式を導き、見掛けの劣化速度定数の比から促進係数を求めた。その結果、促進試験においても、各促進試験機毎の促進係数は樹脂の種類、特性によって異なっており、JIS規格（前記JISA-1415やJIS D-0205「自動車部品の耐候性試験通則」など）において、“サンシャインウェザーメーターは紫外線カーボンウェザーメーターの2倍の促進性がある”とする規程があてはまらない例が多いことを見いだした。また、促進試験においては、促進係数の大小を論ずる前に屋外暴露における劣化状態との類似性を考慮する必要性があることを例にあげて実証した。

以上の結果をふまえ、6種の熱可塑性プラスチック

の各特性値毎に、屋外暴露をした場合の地域別促進係数を求めるとともに、屋外暴露との類似性を考慮した場合に、最も促進係数の高い促進試験機の機種と、その機種の促進性を求めることができた。例えば、

(1) 6種の熱可塑性プラスチックの屋外暴露による特性値の変化に関して地域差を調べたところ、メタクリル樹脂を除く5種に緯度順の地域差が、また塩化ビニル樹脂とポリエチレンに大気汚染に基づく地域差が認められた。また暴露地別の促進性を比較したところ、樹脂、特性値によって異なるが、大まかに言って、銚子を基準にした場合、札幌が0.8~0.9、那覇が1.4~1.9という促進係数が得られた。

(2) 屋外暴露と並行して行った促進劣化試験の結果、樹脂毎、特性値毎に最大の促進性を示す機種が異なることがわかったので屋外暴露との類似性を考慮しつつ検討した結果、例えば引張破断時の伸びに関しては次の機種が促進性、類似性の面で優れていることがわかった。

ポリスチレン；サンシャインカーボンウェザーメーター

塩化ビニル樹脂；キセノンフェードメーター

メタクリル樹脂；キセノンウェザーメーター

ABS樹脂；紫外線カーボンウェザーメーター

ポリエチレン；サンシャインカーボンウェザーメーター

(3) 屋外暴露と促進試験の相関に関して、銚子における屋外暴露による変化を基準にした促進係数を求めることができた。

なお、この促進係数は樹脂毎に、特性値毎に異なるが、おおむね銚子における屋外暴露の数倍程度、まれに10数倍程度である。

なお、このように、各種の樹脂の特性値別に、

屋外暴露，促進試験を含めて劣化性状を比較し，促進性を定量的に論じたものは今までに全くなかったため，今後のプラスチックの材料設計，製品設計における耐候性に関して，また，耐候性を含めた JIS 規格の制定に関して大きな指針を与えることができたと考えられる。

また，上記の 6 種の試料について，変退色，かたさ，衝撃，疲労などの諸特性が，屋外暴露によってどのように変化するかについて幅広く検討するとともに，引張，曲げ特性の変化との相関について検討した。その結果，次のことを明らかにした。

- (1) かたさに関して未暴露の試験体において，ロックウエルかたさ，バーコルかたさと，引張，曲げ強さ，弾性率に相関があること，しかし暴露によって特性変化の激しいものには一部相関が失われることがある。
- (2) 暴露によるシャルピー衝撃値の変化と，引張，曲げ特性の変化に（塩化ビニル樹脂とメタクリル樹脂を除いて）相関が認められた。
- (3) 熱可塑性プラスチックは暴露によって疲れ強さ比（疲労限／静強度）が大巾に低下するものがあり，その低下と表面クラックの発生とが密接に関連していることを明らかにした。

熱可塑性プラスチックの一部について，組成を変えた場合に力学的特性の経年変化傾向がどのように変わるかについて検討した。その結果，安定剤，紫外線吸収剤の種類と量によって，劣化速度式の係数は変わるが，劣化のパターンには大差がないことを明らかにした。（第 2 章）

熱可塑性プラスチックの製品の形態の一つであるフィルムについて，7 種のプラスチックフィルムを屋外暴露するとともに促進劣化試験も行い，地域差，機差，暴露開始時間が劣化に与える影響を検討した。その結果，劣化速度を律するのが主として紫外線量と温度であり，そのなかで紫外線量と引張特性の関係を明らかにすることができた。しかし，本実験の範囲内では光劣化反応に占める温度の影響を定量化することができなかった。（第 3 章）

第 4 章においては，代表的熱硬化性樹脂の一つである不飽和ポリエステル樹脂をマトリックスとする強化プラスチック（FRP）の耐候性を検討した。すなわち，3 種の FRP の板（プレス成形，手積成形）を試作し，3 か年にわたる屋外暴露を行い，暴露後に引張，曲げ，疲労の各特性の変化を

測定した。その結果，次の結論を得た。

- (1) 手積成形の場合，後硬化現象による特性向上と，暴露による特性低下とが起るが，前者の方が優勢なため静的強度の低下が認められないが，プレス成形の場合，後硬化現象の程度が低いため，3 年後で 5 % 程度の強度低下が認められた。
- (2) 暴露後の試験体の疲労特性に大きな変化は認められないが，ロービングクロスを用いた試験体では，暴露 3 年後に 15 % 程度の疲労特性の低下が認められた。

以上，標準的組成をもったもの，組成を変えたもの，成形法を変えたものなどについて，ウエザリングによる力学的特性の変化を中心に得られた結果の概要を述べた。これらの結果と，関連する部分で引用した各種文献の結果を参考にしながら，以下においては，耐候性未知のものの耐候性評価方法についての大まかな指針を述べる。

第 2 章において用いたポリスチレン，塩化ビニル樹脂，メタクリル樹脂，ABS 樹脂，ポリアセタール及びポリエチレン及び第 4 章で用いた FRP と原料，基材構成が類似しているものについては，本研究において使用した材料を作成または入手して，それと新しい製品を同時に屋外暴露するか，あるいは第 2 章で述べた最も促進性の高い機種を選んで促進劣化させれば良い。各特性値の変化傾向がわかっているから，比較的短期のデータの外挿によって長期暴露の特性が推定可能である。

この場合，その材料または製品の原料構成，基材構成を変えない範囲で，できるだけ薄いものを作って暴露することによって，更に短期の暴露期間で変化傾向を把握することが可能となる。

厚さを変えることができない時は，その材料または製品を負荷（治具で曲げ負荷を加える方法が比較的容易である）をかけ，最大応力部に最も光線が多くあたるよう暴露して，その部分のクラックの発生を点検することによっても，単に暴露するよりもはるかに短期間に劣化させることができる。

上記以外の材料については，できるだけ気温が高く紫外線量の多い場所で暴露をするのが望ましい。例えば日本ならば沖縄（県の工業試験場または伝統工芸指導所に暴露台がある），もし可能ならば米国のマイアミ（South Florida Test Service 社），フェニックス（Desert Sunshine Exposure

Tests, Inc.)などで暴露し、かつ厚さを薄くすることによって、現在の促進試験機で試験するよりも短期間で結果を得ることが可能である。

促進試験機で耐候性を推知したいときは、サンシャインカーボンタイプの試験機を用いるのが良い。ただし、この場合、デューサイクル型は非常に高い促進性を与えることがあるが、屋外暴露との類似性がないことがあるのでその面を十分に留意することが必要である。

以上、プラスチック類の耐候性を評価し、次の点で新しい知見を得た。

- 屋外暴露試験方法
- 促進劣化試験機の実態と選択基準
- 望ましい評価項目とその試験方法

- プラスチック別、特性別の屋外暴露による劣化の経年変化傾向と地域差の実態とその定量的評価

- プラスチック別、特性別の促進劣化試験機による劣化の経時変化傾向と機差の実態とその定量的評価

- 劣化速度式による屋外暴露と促進試験の定量的相関関係の確立

本研究の結果、プラスチックのウエザリングによる力学的挙動を中心に、地域差、機差を定量的に標示することができ、かつ、耐候性未知の試料の耐候性の推定方法についても具体的方策とその解析方法をも明らかにすることができた。

Summary of Results Obtained in This Issue and Guide Line for Predicting Methods of Weatherability of Plastics

Satoru SUZUKI, Hiroshi KUBOTA
Takashi TSURUE and Okio NISHIMURA

SYNOPSIS

The outline of the results obtained in this issue are summarized. And a guide line to predict the weatherability of plastics which have unknown weatherability is proposed based on mentioned results and informations from the listed literatures in each paper in this issue.

論 文 題 目	発 表 者	掲載誌名 年月
1) Fatigue Properties of Weathered Plastics	鈴木・鶴江	Proceedings of ICM- II p.706 (1976)
2) 耐候促進条件における熱劣化	鈴木・窪田・鶴江 西村	工技院共同研究報告書 (昭和54年7月)
3) フィルムの耐候性	鈴木・窪田・西村	同 上
4) 促進暴露した熱可塑性プラスチックの変退色	窪田・西村・鈴木	"
5) ウェザーメータで促進暴露したプラスチックの表面変化	西村・窪田・鈴木	"
6) 促進暴露した熱可塑性プラスチックの力学的特性	窪田・西村・鈴木	"
7) 屋外暴露した熱可塑性プラスチックの力学的特性	鈴木・窪田・西村	"
8) 天然暴露したFRPの疲労特性	鶴江・鈴木	"
9) 天然暴露した熱可塑性樹脂の疲労特性	鶴江・鈴木	"
10) 3 年天然暴露したFRPの引張、曲げ特性と疲労特性	鶴江・鈴木	強化プラスチックス vol. 26, No.5 222 (1980)
11) Fatigue Properties of Weathered FRP	鶴江・鈴木	Transaction of the Japan Society for Composite Materials; vol. 5 No.1 / 2 , 19(1979)
12) ポリオキシメチレンの光劣化に関する研究	西村・大沢 ³⁾	群馬大学研究生論文 (昭和55年6月)
13) Photo Degradation of Polyoxymethylene.	西村・大沢 ³⁾	Polymer Photochemistry (in contribution)
14) Weatherability of Plastics Films. (I) Mechanical Properties of Outdoor Exposed Films.	鈴木・西村・窪田 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	Proc. 23rd Japan Cong. Mat.Res., p.293 (1980)
15) Weatherability of Plastics Films. (II) Mechanical Properties of Accelerated Weathered Films.	同 上	ibid., p. 301(1980)
16) Mechanical Properties of Weathered Polystyrene. (I) Outdoor Exposure.	同 上	Proc. 24th Japan Cong. Mat. Res., p. 268(1981) 1981)
17) Mechanical Properties of Weathered Polystyrene. (II) Artificial Weathering.	西村・鈴木・窪田 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	ibid., p. 274(1981)
18) Comparison of Degradation Tendencies of Weathered Thermoplastics.	窪田・西村・鈴木	ibid., p. 282(1981)
19) Charpy Impact Resistance of Weathered Thermoplastics.	西村・窪田・鈴木	ibid., p. 288(1981)

口頭発表

論文題目	発表者	掲載誌名 年月
1) Fatigue Properties of Weathered Plastics.	鈴木・鶴江	Second International Conference on Mechanical Behavior of Materials; (1976)
2) キセノンウェザーメータで促進暴露したプラスチックの変退色	窪田・鈴木	日本材料学会 第25期 学術講演会前刷 p. 113(昭和51年5月)
3) プラスチックの耐候性 キセノンウェザーメータで促進暴露したプラスチックの力学的性質	鈴木・窪田	高分子学会予稿集25、(2), 425(1976) 第25回年次大会
4) キセノンウェザーメータで促進暴露したプラスチックの表面変化	西村・窪田・鈴木	第20回材料研究連合講演会前刷 p. 59(昭和51年9月)
5) 天然暴露したプラスチックの疲労特性	鶴江・鈴木	同上 p. 101
6) 天然暴露したプラスチックの疲労特性 —3か年暴露した熱可塑性樹脂について—	鶴江・鈴木	日本材料強度学会前刷 p. 71(昭和52年6月)
7) 熱可塑性プラスチックの耐候性 I. 紫外線カーボンウェザーメータで促進暴露したプラスチックの力学的特性	窪田・鈴木 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	第21回材料研究連合講演会前刷 p. 169(昭和52年10月)
8) 熱可塑性プラスチックの耐候性 II. 紫外線カーボンウェザーメータで促進暴露したプラスチックの変退色	窪田・鈴木	同上 p. 171
9) 熱可塑性プラスチックの耐候性 III. デューサイクルサンシャインウェザーメータで促進暴露したプラスチックの力学的特性	西村・窪田・鈴木 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	同上 p. 173
10) 熱可塑性プラスチックの耐候性 IV. デューサイクルサンシャインウェザーメータで促進暴露したプラスチックの表面変化	西村・窪田・鈴木	同上 p. 175
11) 熱可塑性プラスチックの耐候性 V. 紫外線カーボンフェードメータで促進暴露したプラスチックの力学的特性	鈴木・窪田 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	同上 p. 177
12) 天然暴露した熱可塑性樹脂の疲労特性	鶴江・鈴木	工技院研究機関第13回 高分子研究成果発表会 (昭和52年10月)No.93 p. 41
13) 熱可塑性プラスチックの耐候性 1. サンシャインカーボンウェザーメータで促進暴露したプラスチックの力学的特性	西村・窪田・鈴木	第22回材料研究連合講演会前刷 p. 216(昭和53年9月)
14) 熱可塑性プラスチックの耐候性 2. サンシャインカーボンウェザーメータで促進暴露したプラスチックの表面変化	窪田・西村・鈴木	同上 p. 224
15) 熱可塑性プラスチックの耐候性 3. サンシャインカーボンフェードメータで促進暴露したプラスチックの力学的特性	窪田・鈴木 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	同上 p. 218
16) 熱可塑性プラスチックの耐候性 4. キセノンフェードメータで促進暴露したプラスチックの力学的特性	鈴木・窪田 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	同上 p. 220
17) 熱可塑性プラスチックの耐候性 5. ウェザーメータ等のB.P.T.と同じ温度(63℃)における熱劣化	鈴木・窪田・鶴江 西村	同上 p. 222

口頭発表

講 演 題 目	発 表 者	発表会名 年月
18) 3 年天然暴露したFRPの引張り・曲げ特性と疲労特性	鶴江・鈴木	第23回FRP総合講演会 要旨集 p. 7-1~7.8(昭和53年11月)
19) 熱可塑性プラスチックの耐候性 [I] 天然暴露したPSの力学的特性	鈴木・窪田 服部 ²⁾ ・吉川 ¹⁾ 代田 ¹⁾	第28回高分子学会年次 大会高分子学会予稿集 28, (5)480(1979)
20) 熱可塑性プラスチックの耐候性 [II] 天然暴露したPVCの力学的特性	同 上	同 上 p. 481
21) 熱可塑性プラスチックの耐候性 [III] 天然暴露したPMMAの力学的特性	同 上	同 上 p. 482
22) 熱可塑性プラスチックの耐候性 [IV] 天然暴露したABSの力学的特性	鈴木・窪田 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	同 上 p. 483
23) 熱可塑性プラスチックの耐候性 [V] 天然暴露したPOMの力学的特性	同 上	同 上 p. 484
24) 熱可塑性プラスチックの耐候性 [VI] 天然暴露したPEの力学的特性	鈴木・窪田 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	第28回高分子学会年次 大会高分子学会予稿集 28, (2)485(1979)
25) ポリオキシメチレンの光劣化	西村・大沢 ³⁾	同 上 28, (1)154(1979)
26) 熱可塑性プラスチックの耐候性 [I] サンシャイン型促進試験機による短期の促進試験にお ける力学的特性	窪田・鈴木 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	第23回材料研究連合講 演会前刷 p. 147 (昭和54年10月)
27) 熱可塑性プラスチックの耐候性 [II] 短期の屋外暴露による力学的特性	同 上	同 上 p. 149
28) 熱可塑性プラスチックの耐候性 [III] 屋外暴露したフィルムの力学的特性	鈴木・西村・窪田 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	同 上 p. 151
29) 熱可塑性プラスチックの耐候性 [IV] 促進劣化させたフィルムの力学的特性	鈴木・西村・窪田 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	同 上 p. 153
30) 熱可塑性プラスチックフィルムの耐候性	鈴木・西村・窪田 代田 ¹⁾ ・吉川 ¹⁾ 矢野 ⁴⁾ ・村山 ⁴⁾ 服部 ²⁾ ・伊与田 ⁵⁾	第15回高分子研究成果 発表会 No.106p. 93(昭和54年11月)
31) 屋外暴露・促進暴露とした熱可塑性樹脂の力学的特性	鈴木・西村・窪田 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	同 上 p. 131
32) 屋外暴露・促進暴露した熱可塑性樹脂の表面変化	窪田・鈴木・西村 吉川 ¹⁾ ・代田 ¹⁾	同 上 p. 147
33) 屋外暴露した熱可塑性樹脂と強化プラスチックの疲労特性	鶴江・鈴木	同 上 p. 185
34) ポリオキシメチレンの光劣化	西村・大沢 ³⁾	第28回高分子討論会 高分子学会予稿集 28, (6)982(1979)
35) I. 屋外暴露したポリスチレンの力学的挙動における地域差	鈴木・西村・窪田 服部 ²⁾ ・吉川 ¹⁾ 代田 ¹⁾	第24回材料研究連合講 演会前刷 p. 155 (昭和55年9月)
36) II. 促進暴露したポリスチレンの力学的挙動と屋外暴露との 相関	同 上	同 上 p. 157

口頭発表

講演題目	発表者	発表会名	年月
37) III. 屋外暴露した熱可塑性プラスチックの劣化挙動の比較	窪田・西村・鈴木	同上	p. 159
38) IV. 屋外暴露した熱可塑性プラスチックシートのシャルピー衝撃特性	西村・窪田・鈴木	同上	p. 161
39) 熱可塑性プラスチックの耐候性	鈴木	熱可塑性プラスチックの諸特性と耐候性および分子量分布の測定に関する講習会 (昭和55年3月)	

口頭発表 (非公開分)

講演題目	発表者	発表会名	年月
1) 暴露試験体の寸法変化等の測定	鈴木	高分子研究者連絡懇談会・耐候性分科会 昭和48年11月	
2) キセノンウェザーメータの紫外線量について	窪田・鈴木	同上	
3) プラスチックフィルムの熱劣化とその化学構造の変化	西村	北海道高分子材料研究会 (昭和50年2月)	
4) 暴露試験体の測色法および表示法の問題点	窪田	高分子研究総合推進会議・高分子適正試験法分科会 (昭和51年5月)	
5) 天候劣化におけるプラスチックの力学的特性の評価	鈴木・窪田	住宅関連技術研究総合推進会議第7回内部討論会 (昭和51年6月)	
6) 第2回材料国際会議 (ICM-II) について	鈴木	耐候性分科会 (昭和51年9月)	
7) 米国における天然暴露場の現況	鈴木	第27回北海道高分子材料研究会 (昭和51年11月)	
8) 促進劣化 (キセノンタイプ) によるプラスチックの表面変化	西村	同上	
9) 促進劣化 (キセノンタイプ) によるプラスチックの変退色	窪田	同上	
10) プラスチックの静的動的強度におよぼす天然暴露の影響	鶴江	同上	
11) 暴露プラスチック試験体のカタサについて	鈴木	第3回耐候性分科会 (昭和52年1月)	
12) 熱可塑性プラスチックシートのシャルピー衝撃特性 - 屋外暴露による衝撃値の変化と静的力学特性との相関 -	西村	耐候性分科会 (昭和55年11月)	

脚注

- 1) 繊維高分子材料研究所
- 2) 化学技術研究所
- 3) 群馬大学
- 4) 製品科学研究所
- 5) 大阪工業技術試験所

北海道工業開発試験所報告
第 24 号

昭和56年 3月31日 印刷
昭和56年 3月31日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0 1 5 1
印刷所 正文舎印刷株式会社
札幌市白石区菊水2条1丁目4番27号
電話 011 (811) 7 1 5 1

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No. 24 March 1981

RESEARCH ON THE DURABILITY OF HIGH POLYMERIC MATERIALS.

Contents

Chapter 1. Introduction.	(5)
Chapter 2. Weatherability of Thermoplastic's Sheets.	(10)
Chapter 3. Weatherability of Plastic's Films.	(173)
Chapter 4. Weatherability of FRP.	(198)
Chapter 5. Conclusion.	(205)

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-Jô 17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan