

熱可塑性樹脂の耐候性

Weather Resistance of Thermoplastics

及 川 シ ズ 子*
Shizuko Oikawa第1表 屋外暴露した試料
Table 1. Outdoor exposed samples

材 料 名	銘柄数	備 考
ポリエチレン	1	低密度
ポリプロピレン	1	一般工業用
強化ポリプロピレン	3	3種のメーカーのもの
A B S 樹脂	2	一般用と耐熱用
アクリル樹脂	5	3種のメーカーのもの
A S 樹脂	1	
ポリカーボネート	1	
ポリ塩化ビニル	2	透明、不透明(グレー)の硬質
ポリアセタール	1	共重合体

I. ま え が き

プラスチックを屋外で使用すると変色、ひび割れなどの現象が現われるが、どの程度のものであるかをあらかじめ知ることは適用上非常に重要である。屋外暴露によりプラスチックの性質が変化するのはおもに光、空気中の酸素、太陽熱、雨などの作用によるものであることが知られているが、これらの要素は地域、季節により異なるため、普遍的な耐用年数を求めることは困難である。また同じ樹脂でも混入している不純物とか添加物によって耐候性が異なるが、樹脂メーカーの違いや着色の有無、無機質充填により、どの程度耐候性が変るかを知ることが大切なことである。

今回は三浦半島中央部西海岸にある当社の中央研究所構内で実施した8種類の熱可塑性樹脂、17銘柄の試料についての1年間の屋外暴露結果を中心に報告する。

II. 屋外暴露方法と試験方法

屋外暴露された試料を第1表に示す。ポリ塩化ビニルを除いて他の材料はすべて特に着色していないが、強化ポリプロピレン(アスベスト、タルクなどが入っている)、ABS樹脂などは材料本来の色がついている。ポリ塩化ビニルの試験板として市販の2mm厚さの押出成形板を切断して使用したが、他の材料の試験板は当研究室でペレットから射出成形した2mm厚さの板を使用した。板の大きさは100×120×2mmで板の長さ方向に平行に樹脂の流れがある。

試験板は南面45°の傾斜で取り付けて暴露した。暴露開始時期は試料により異なるので各測定結果のグラフに記入してある。暴露による劣化度の判定として三協精機工業製 Dynstat の衝撃試験機と、それに付属の曲げ試験装置を用いて衝撃試験と曲げ試験を行ない、透明な材料については黄化度の測定も行なった。衝撃試験および曲げ試験用の試験片の大きさはともに10×25mmであり、衝撃試験用のものにノッチは入っていない。衝撃試験と曲げ試験において樹脂の流れ方向に平行方向(//)と垂直方向(⊥)に試験片をとって測定した。黄化度は可視領域の光の透過スペクトルから次式を用いて計算した。

$$\text{黄化度} = \frac{\left(\frac{\text{波長 } 420 \text{ m}\mu \text{ に おける黄化後の透過率の低下}}{\text{黄化前の波長 } 560 \text{ m}\mu \text{ における透過率}} \right) - \left(\frac{\text{波長 } 680 \text{ m}\mu \text{ に おける黄化後の透過率の低下}}{\text{黄化前の波長 } 560 \text{ m}\mu \text{ における透過率}} \right)}{\text{黄化前の波長 } 560 \text{ m}\mu \text{ における透過率}} \times 100$$

III. 暴露結果

1. ポリエチレンの耐候性

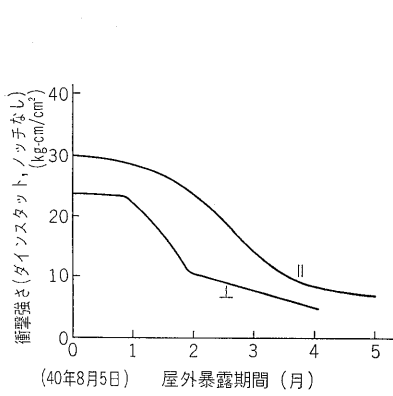
第1図～第3図に低密度ポリエチレンの5ヶ月間屋外暴露による衝撃強さ、曲げ試験における破断時の曲げ角度と曲げ応力の変化を示す。これらの図から衝撃強さと破断時の曲げ角度の低下が速く、2～3ヶ月の暴露で初期値のほぼ1/2になるが破断時の曲げ応力は5ヶ月の暴露後もほとんど変化がないことがわかる。なお、外観的にはまったく変化が認められない。

ポリエチレンの耐候性に関しては多くの報告があるが、松田らの報告によると結晶化度の高いものほど劣化をうけやすく⁽¹⁾、また短波長紫外線により高圧法ポリエチレンでは橋かけ反応が、中圧法、低圧法⁽²⁾ポリエチレンでは切断反応が優先するという。また鈴木らの報告では低圧法ポリエチレンは2～4ヶ月の暴露で衝撃値や伸びの大きな低下がみられるが、高圧法ポリエチレンでは6ヶ月の暴露で変化がない。

2. ポリプロピレンと強化ポリプロピレンの耐候性

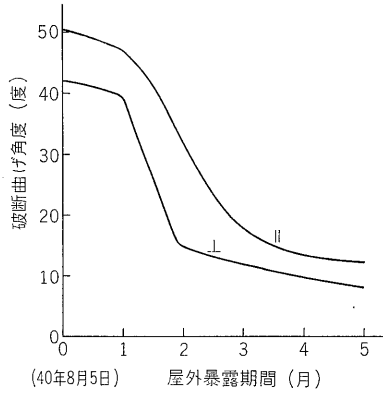
第4図～第6図にポリプロピレンと強化ポリプロピレンの5ヶ月間の屋外暴露による衝撃強さ、破断時の曲げ角度と曲げ応力の変化を示す。これらの図から衝撃強さと破断時の曲げ角度は1～2ヶ月の屋外暴露により初期値の1/2以下に低下するが、破断時の曲げ応力はあまり低

* 中央研究所



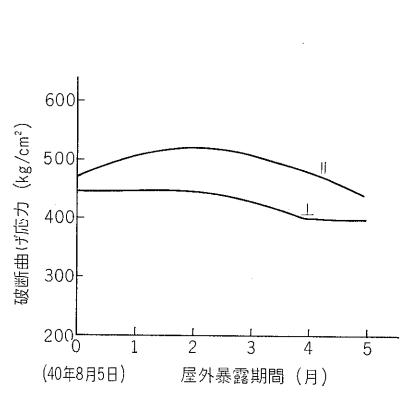
第 1 図 ポリエチレンの屋外暴露による曲げ衝撃強さの変化

Fig. 1. Change of impact strength of polyethylene by outdoor exposure



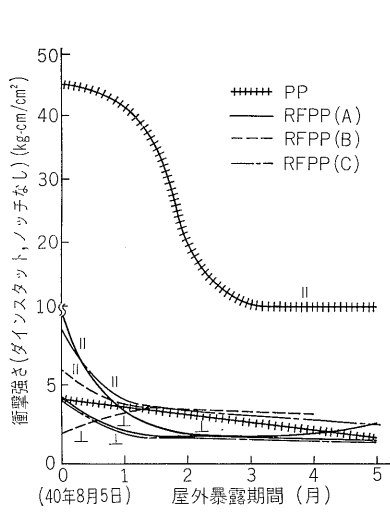
第 2 図 ポリエチレンの屋外暴露による破断曲げ角度の変化

Fig. 2. Change of bending angle at break point of polyethylene by outdoor exposure



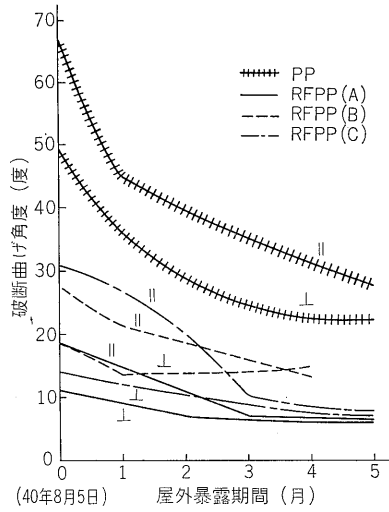
第 3 図 ポリエチレンの屋外暴露による破断曲げ応力の変化

Fig. 3. Change of bending stress at break point of polyethylene by outdoor exposure



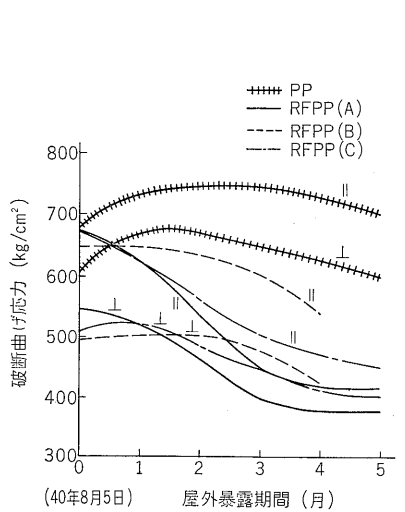
第 4 図 ポリプロピレン (PP) および強化ポリプロピレン (RFPP) の屋外暴露による曲げ衝撃強さの変化

Fig. 4. Change of impact strength of polypropylene (PP) and inorganics-filled polypropylene compounds (RFPP) by outdoor exposure



第 5 図 ポリプロピレン (PP) および強化ポリプロピレン (RFPP) の屋外暴露による破断曲げ角度の変化

Fig. 5. Change of bending angle at break point of polypropylene (PP) and inorganics-filled polypropylene compounds (RFPP) by outdoor exposure



第 6 図 ポリプロピレン (PP) および強化ポリプロピレン (RFPP) の屋外暴露による破断曲げ応力の変化

Fig. 6. Change of bending stress at break point of polypropylene (PP) and inorganics-filled polypropylene compounds (RFPP) by outdoor exposure

下しないことがわかる。また暴露前には樹脂の流れ方向の違いや材料メーカーの違いにより機械的強度が少し異なっているが、劣化によりその差は小さくなっている。この傾向はポリプロピレンについての他の報告⁽³⁾にも現われている。なお、外観的には5ヶ月間暴露後でもポリプロピレンではまったく変化が認められないが、強化ポリプロピレンでは表面にチョーキングがみられる。

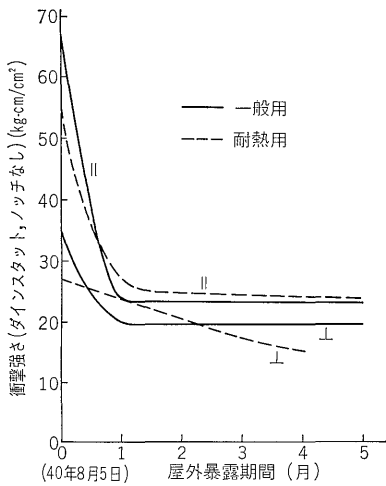
3. ABS樹脂の耐候性

第7図～第9図に一般用ABS樹脂と耐熱用ABS樹脂の5ヶ月間の屋外暴露による衝撃強さ、曲げ試験における破断時の曲げ角度と曲げ応力の変化を示す。これらの図から衝撃値と破断時の曲げ角度は1ヶ月の暴露で初期値の1/2かそれ以下にまで低下するが、破断時の曲げ応力はあまり大きな変化がないことがわかる。AS樹脂が

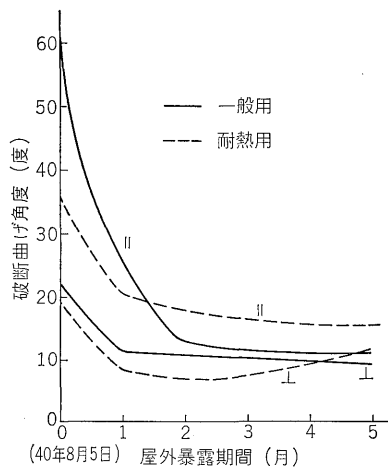
第14図に示すように6ヶ月の暴露まで衝撃値の低下はほとんどないので、ABS樹脂の劣化はブタジエン成分の劣化によるものと推定される。耐衝撃性の異なる多くの銘柄のABS樹脂を屋外暴露衝撃強さの測定を行なった結果によると2ヶ月の屋外暴露で大きく低下し銘柄の違いによる差はほとんどなくなる。なお外観的には変色して赤味が増すことがわかった。

4. アクリル樹脂の耐候性

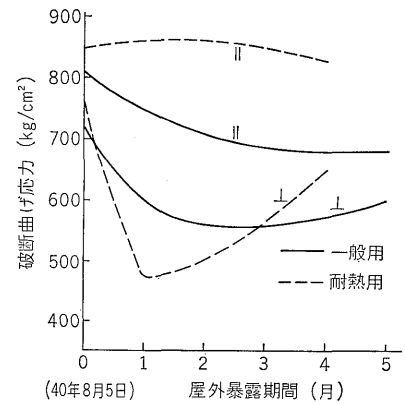
第10図～第12図に5銘柄のアクリル樹脂の1年間屋外暴露による衝撃強さ、曲げ試験における破断時の曲げ角度と曲げ応力の変化を示す。アクリル樹脂の衝撃強さは測定値のばらつきが大きく劣化前では平均値の±27～±63%、劣化後では±38～55%の範囲でばらつきがあるが、第10図中の数値は10～20個の測定の平均値を示



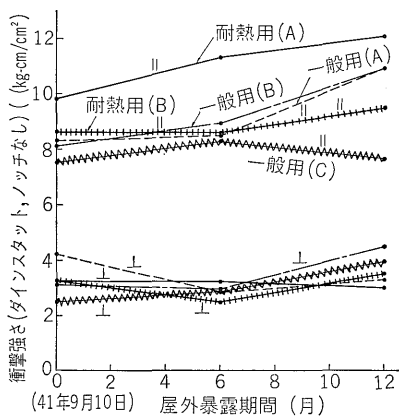
第7図 ABS樹脂の屋外暴露による曲げ衝撃強さの変化
Fig. 7. Change of impact strength of ABS polymers by outdoor exposure



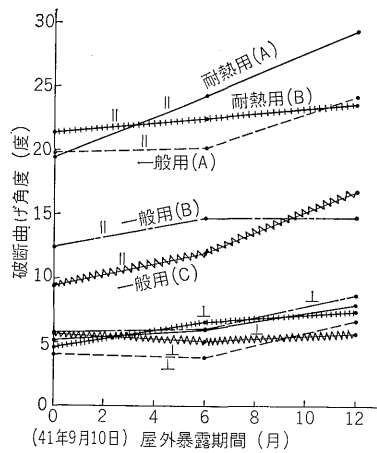
第8図 ABS樹脂の屋外暴露による破断曲げ角度の変化
Fig. 8. Change of bending angle at break point of ABS polymers by outdoor exposure



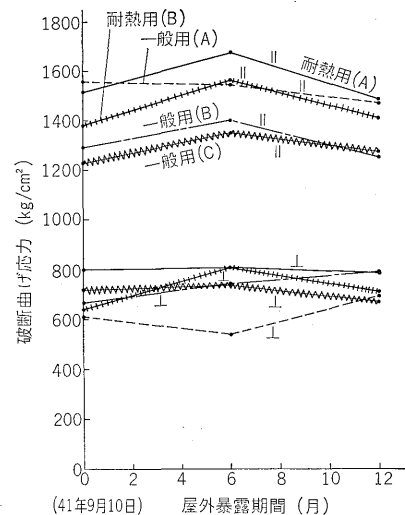
第9図 ABS樹脂の屋外暴露による破断曲げ応力の変化
Fig. 9. Change of bending stress at break point of ABS polymers by outdoor exposure



第10図 アクリル樹脂の屋外暴露による曲げ衝撃強さの変化
Fig. 10. Change of impact strength of acrylic polymers by outdoor exposure



第11図 アクリル樹脂の屋外暴露による破断曲げ角度の変化
Fig. 11. Change of bending angle at break point of acrylic polymers by outdoor exposure



第12図 アクリル樹脂の屋外暴露による破断曲げ応力の変化
Fig. 12. Change of bending stress at break point of acrylic polymers by outdoor exposure

す。破断時の曲げ角度と曲げ応力の値はあまりばらつきがないので測定数5個の平均値である。いずれの機械的強度も1個年の暴露では低下がみられない。

第13図にアクリル樹脂, AS樹脂, 硬質ポリ塩化ビニル, ポリカーボネートなどの透明樹脂の1年間屋外暴露による黄化度の変化を示す。この図からもわかるようにアクリル樹脂は他の透明樹脂に比べ透明であり, また1年間の屋外暴露後もほとんど変化がないことがわかる。

5. AS樹脂の耐候性

第14図～第16図にAS樹脂の1年間屋外暴露による衝撃強さ, 曲げ試験における破断曲げ角度と破断曲げ応力の変化を示す。衝撃強さは6ヶ月～1年目で大きな低下がみられるが, 破断曲げ角度と曲げ応力はあまり変化がないことがわかる。また第13図において黄化度が暴

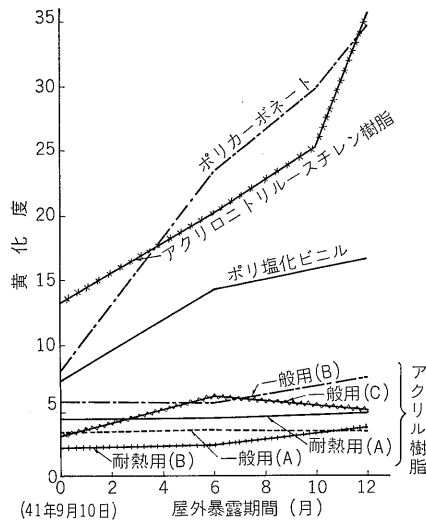
露月数にほぼ比例して増大しているが12ヶ月暴露のもので薄黄色である。

6. ポリカーボネートの耐候性

第17図～第19図にポリカーボネートの1年間屋外暴露による衝撃強さ, 曲げ試験における破断曲げ角度と曲げ応力の変化を示す。これらの図から衝撃強さが6～12ヶ月の暴露で大きく低下し初期値の1/2以下になるが, 破断曲げ角度と破断曲げ応力は12ヶ月暴露でもほとんど変化がないことがわかる。また第13図から黄化の程度がAS樹脂とほぼ同じであることがわかる。

7. ポリ塩化ビニルの耐候性

第20～22図にポリ塩化ビニル(PVC)の1年間屋外暴露による衝撃強さ, 曲げ試験における破断曲げ角度と破断曲げ応力の変化を示す。第20図に示す衝撃強さの値



第 13 図 各種透明樹脂の屋外暴露による黄化度の変化
 Fig. 13. Change of yellowness factor of transparent polymers by outdoor exposure

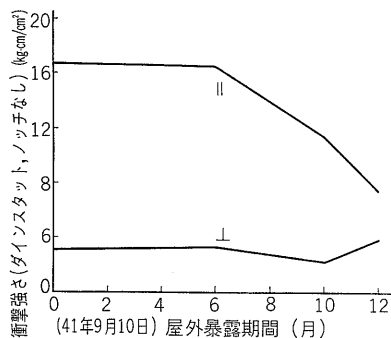
は 10~20 個の測定の平均値であるが暴露前後ともに非常にばらつきが大きく、たとえば透明 PVC の暴露前の // 方向の測定値は 15~64 kg-cm/cm² の範囲でばらつきがあるので、劣化の程度を衝撃強さでみるには不正確である。それに比べ曲げ試験では破断曲げ角度も破断曲げ応力もあまりばらつきがなく、第21図と22図からわかるように1年間の暴露であまり変化がないことがわかる。

8. ポリアセタールの耐索性

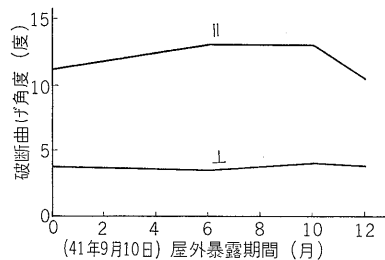
第 23~25 図にポリアセタール共重合体 (ジュラコン) の 7 個月間屋外暴露による衝撃強さ、曲げ試験における破断曲げ角度と破断曲げ応力の変化を示す。1~3 個月目の試験片は42年6月から暴露したもので、7 個月目の試験片は41年9月から暴露したものである。これらの図が示すように屋外暴露によるいずれの機械的性質の劣化も非常に速い。1 個月の暴露で肉眼でもよくわかるほどのクラックが片面に入り、3 個月の暴露では裏面にもクラックが入り7 個月暴露でチョーキングができています。クラックは樹脂の流れ方向に垂直な方向にある。ポリアセタールホモ重合体 (デルリン) については今回実験をしていないが、フロリダ、アリゾナで暴露した Du Pont 社の報告とか、東京で暴露した鈴木らの報告によると 2~3 個月暴露で伸び、衝撃値などが初期値の 1/2~1/3 にまで低下している。また紫外線吸収剤とか顔料を入れると耐候性が非常によくなる事が報告されている。

9. 着色の影響

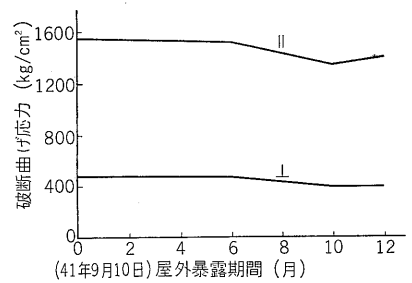
着色の影響については今回特に実験を行っていないが、着色により耐候性がかなり異なることはよく知られていることである。たとえばカーボンブラックはほとんどすべてのポリマーの耐候性をよくするが、カーボンブラックの粒子の大きさとか、樹脂中への分散の仕方、濃度、樹脂中安定剤との相互作用などによりその効果が異なる。山田らの報告によれば、ポリエチレンの紫外線劣



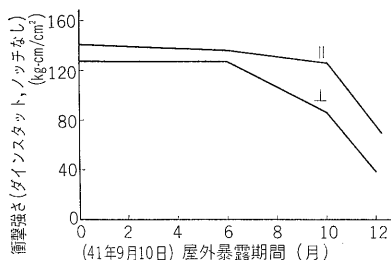
第 14 図 AS 樹脂の屋外暴露による曲げ衝撃強さの変化
 Fig. 14. Change of impact strength of AS polymer by outdoor exposure



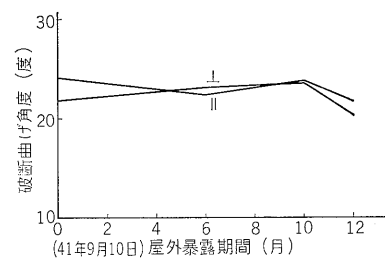
第 15 図 AS 樹脂の屋外暴露による破断曲げ角度の変化
 Fig. 15. Change of bending angle at break point of AS polymer by outdoor exposure



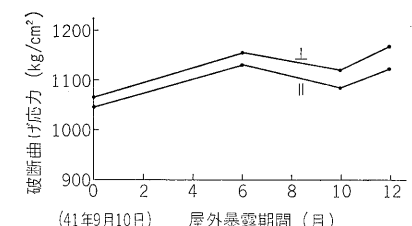
第 16 図 AS 樹脂の屋外暴露による破断曲げ応力の変化
 Fig. 16. Change of bending stress at break point of AS polymer by outdoor exposure



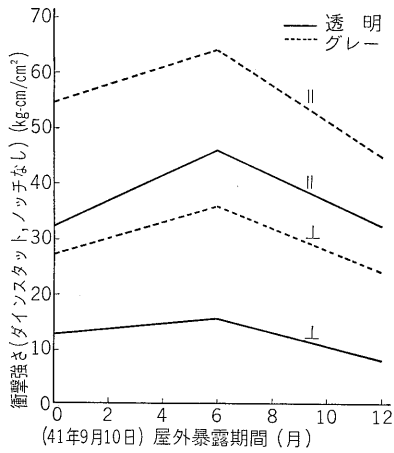
第 17 図 ポリカーボネートの屋外暴露による曲げ衝撃強さの変化
 Fig. 17. Change of impact strength of polycarbonate by outdoor exposure



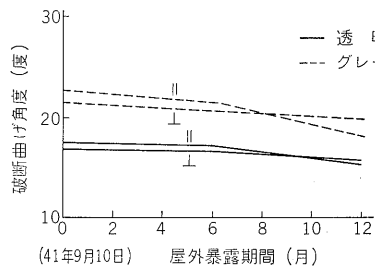
第 18 図 ポリカーボネートの屋外暴露による破断曲げ角度の変化
 Fig. 18. Change of bending angle at break point of polycarbonate by outdoor exposure



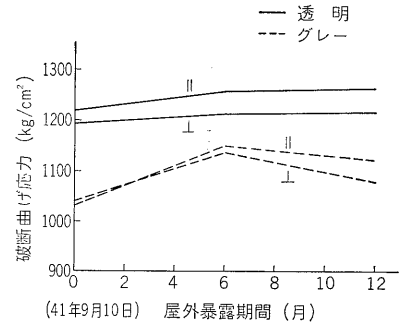
第 19 図 ポリカーボネートの屋外暴露による破断曲げ応力の変化
 Fig. 19. Change of bending stress at break point of polycarbonate by outdoor exposure



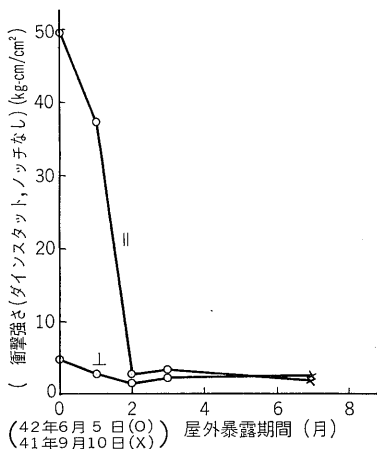
第 20 図 ポリ塩化ビニルの屋外暴露による曲げ衝撃強さの変化
Fig. 20. Change of impact strength of polyvinylchloride by outdoor exposure



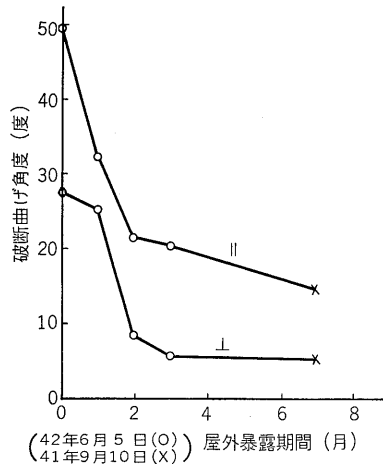
第 21 図 ポリ塩化ビニルの屋外暴露による破断曲げ角度の変化
Fig. 21. Change of bending angle at break point of polyvinylchloride by outdoor exposure



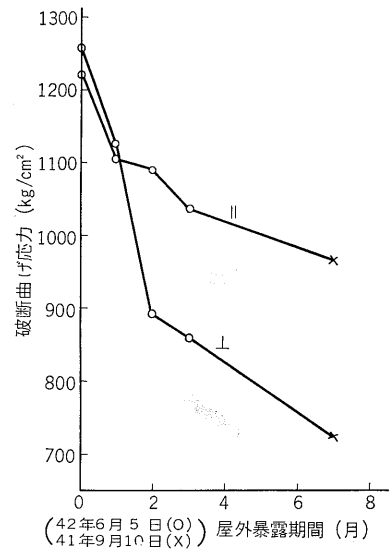
第 22 図 ポリ塩化ビニルの屋外暴露による破断曲げ応力の変化
Fig. 22. Change of bending stress at break point of polyvinylchloride by outdoor exposure



第 23 図 ポリアセタールの屋外暴露による曲げ衝撃強さの変化
Fig. 23. Change of impact strength of polyacetal by outdoor exposure



第 24 図 ポリアセタールの屋外暴露による破断曲げ角度の変化
Fig. 24. Change of bending angle at break point of polyacetal by outdoor exposure



第 25 図 ポリアセタールの屋外暴露による破断曲げ応力の変化
Fig. 25. Change of bending stress at break point of polyacetal by outdoor exposure

化に対してカーボンブラックの粒子は小さいほど効果的であり、添加量 2% までは比較的效果があるが、それ以上では変わらない。また一般に硫黄系の安定剤との間に相乗効果が認められ反面その他の安定剤では打消す働きがあるものが多い。ポリエチレンの場合には多くの顔料が紫外線しゃ光効果によって劣化を抑制するが、ポリプロピレンの場合には金属の入った顔料が樹脂の劣化に対して触媒作用があるので、劣化を促進する。またゴム、ポリ塩化ビニルの場合チタン白は劣化抑制効果があるが、PP やポリアミドに対してはむしろ劣化を促進する。ポリエチレンは着色によりあまり影響されない。ポリアセタールの場合には紫外線劣化に対してはほとんどの顔料が紫外線しゃ光効果で保護作用をするが、成形時の加熱による熱劣化に対して酸性の顔料が大きく分解を促進する

ので実際の使用の場合にはこの点を考慮しなければならない。以上のように顔料が樹脂の屋外暴露劣化に対して抑制作用をするものも促進するものもあるので、屋外耐候性が問題となる用途での着色に対してはよく調べて使用しなければならない。

参考文献

- (1) 松田種光, 栗原福次, 高分子 **11**, 458 (1962)
- (2) 松田種光, 栗原福次, 高分子化学 **22**, 610 (1965)
- (3) 高橋, 鈴木, 松本, 40年度日本化学会第18年会発表
- (4) 鈴木健一, プラスチック **15**, No.8, 65 (1964)
- (5) 山田義幸, 鈴木健一, Plastic Age **10**, 47 (1964)
- (6) 鈴木健一, プラスチック **15**, No.6, 32 (1964)
- (7) G.E. Popp, L. Horbison: Ind. Eng. Chem. **44**, 837 (1952)



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。