

自主研究

「電線被覆材の耐候劣化メカニズムの調査研究」

(研究期間：2020年4月～2021年3月)

報 告 書

2021年3月



一般社団法人 電線総合技術センター

目次

1. はじめに.....	1
2.試験内容.....	2
2.1 試験試料.....	2
2.1.1 電線被覆材模擬試料の配合.....	2
2.1.2 試料作製方法.....	3
2.2 促進劣化試験.....	3
2.3 試験項目.....	7
2.3.1 評価項目一覧.....	7
2.3.2 重量変化.....	7
2.3.3 引張試験.....	7
2.3.4 耐寒性.....	8
2.3.5 体積抵抗率.....	9
2.4 分析項目.....	10
2.4.1 分析項目一覧.....	10
2.4.2 表面観察（SEM）.....	10
2.4.3 酸化誘導時間（OIT）.....	11
2.4.4 構造解析（FTIR）.....	12
2.4.5 劣化深さ分析（FTIR）.....	13
3.試験結果.....	14
3.1 重量測定.....	14
3.2 引張特性.....	18
3.2.1 引張強さ.....	18
3.2.2 引張伸び.....	22
3.2.3 応力-ひずみ曲線.....	26
3.3 耐寒性.....	27
3.4 体積抵抗率測定.....	29
3.5 試験結果のまとめ.....	31
4 分析結果.....	33
4.1 表面観察.....	33
4.2 酸化誘導時間.....	40
4.3 FTIR による構造解析.....	44
4.4 FTIR による劣化深さ分析.....	47
4.5 劣化層の引張特性への影響.....	48
5 紫外線放射照度による促進性の比較.....	50

5.1	引張試験結果の比較	50
5.2	酸化誘導時間の比較	51
6	劣化のメカニズム	52
7	まとめ	53

1. はじめに

社会インフラのひとつである電線・ケーブルの長期間に渡る信頼性確保が望まれており、電線の寿命予測と被覆材の劣化防止技術確立の重要性が増している。一般社団法人電線総合技術センター（以下、センターという。）では、昨年度は電線被覆材として最も多く使用されている軟質 PVC の耐候劣化メカニズムの解明を行った。そこで、本研究では、軟質 PVC に次いで電線被覆材として多用されているポリエチレンを評価対象とし、耐候劣化メカニズムを明らかにすることを目的に研究を実施した。

電線被覆材の耐候性評価方法として、一般的にキセノン促進耐候性試験（以下、キセノン試験という。）が用いられている。耐候劣化に及ぼす主な因子は、紫外線、熱、水と言われれており、キセノン試験ではこれらを複合したサイクルにより、試験片を促進劣化させることができる。しかし、キセノン試験は紫外線、熱、水が複合した試験であることから、劣化要因とその影響度を特定することができない。そこで、本研究では、ポリエチレン樹脂の劣化メカニズムを明らかにするために、劣化因子を分解するための実験を行った。具体的には、キセノン試験の他、ギャオープン試験と温水浸漬試験により、紫外線、熱、水の影響の分離を試みた。

合わせて、キセノン試験については、紫外線放射照度の違いによる促進性の違いを評価するために、一般的な紫外線放射照度である $60\text{W}/\text{m}^2$ の条件に加えて、スーパーキセノン促進耐候性試験機による $180\text{W}/\text{m}^2$ での試験も実施した。また、電線被覆材として重要な特性に対する耐候劣化の影響を知るために、各劣化試験後の試験片に対して、引張特性に加えて各種評価試験及び分析を実施した。

2.試験内容

2.1 試験試料

2.1.1 電線被覆材模擬試料の配合

本研究で用いた材料の配合組成を表 2.1 に示す。光安定剤と紫外線吸収剤の添加効果を確認するため、4種類の配合とした。ベース樹脂は、屋外電線向けの高圧法低密度ポリエチレン (LDPE) で、MFR は 0.25g/10min、密度は 0.921g/cm³ (代表値) である。ベース樹脂は、添加剤の影響を排除するため、酸化防止剤や耐候剤等が配合されていない無添加のポリエチレンを用いた。酸化防止剤の Irganox 1010 は、フェノール系酸化防止剤であり、成形、加工時の熱酸化劣化を防止する目的で添加した。光安定剤 (HALS) は、一般的に紫外線吸収剤と併用することで相乗効果を示し、優れた耐候性を付与する。用いた光安定剤の Tinuvin 783FDL は、高分子量ヒンダードアミン系光安定剤であり、Chimassorb 944 と Tinuvin 622 をブレンドした製品であるが、配合の詳細はメーカー非公開である。Chimassorb 944 と Tinuvin 622 はいずれも、耐候性と耐熱性の向上効果がある。¹⁾

紫外線吸収剤であるカーボンブラック (以下、CB という。) は、紫外線を吸収し、無害な熱エネルギーとして放出することで、ベース樹脂の劣化を抑える効果がある。なお、本研究は劣化メカニズムの解明を主眼としているため、難燃剤を添加しないシンプルな配合とした。

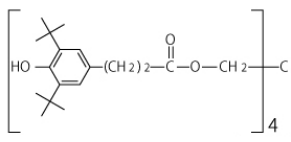
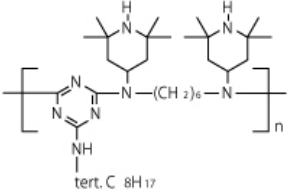
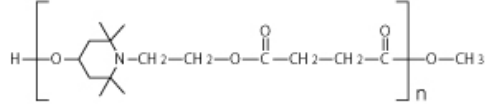
表 2.1 配合組成表

材 料	製品名 (メーカー)	配 合 部 数			
		配合①	配合②	配合③	配合④
ベース樹脂	屋外電線向け LDPE (宇部丸善ポリエチレン)	100	100	100	100
酸化防止剤	Irganox 1010 (BASF)	0.4	0.4	0.4	0.4
光安定剤	Tinuvin 783FDL (BASF)	0	0.5	0	0.5
紫外線吸収剤	バルカン 9A32 (CABOT)	0	0	0.5	0.5

¹⁾ 添加剤ドットコム, “BASF ジャパン株式会社 機能性添加剤”

<https://www.tenkazai.com/product-basf.html>,

表 2.2 評価に使用した添加剤の詳細

	Irganox 1010	Tinuvin 783FDL の主成分	
		Chimassorb 944	Tinuvin 622
化学式			
分子量	1178	2000~3100	3100~4000

出典：添加剤ドットコム「<https://www.tenkazai.com/>」

2.1.2 試料作製方法

試験用試料は LDPE ベース樹脂と各種添加剤を表 2.1 に記載の 4 種類の配合となるよう計量し、同方向回転二軸混練押出機を用いてコンパウンドを作製した。次に得られたコンパウンドを、T ダイ押出成形機により、厚さ 2mm のシート形状に加工した。いずれの工程も株式会社 DJK へ委託して実施した。

2.2 促進劣化試験

紫外線、熱、水といった劣化要因を分離して評価するための実験として、キセノン耐候性試験、ギャオープン試験及び温水浸漬試験を行った。また、キセノン耐候性試験については、紫外線放射照度の違いによる促進性の違いを評価するために、一般的な紫外線放射照度である 60W/m² の条件に加えて、スーパーキセノン促進耐候性試験機による 180W/m² での試験も実施した。表 2.3 に各促進劣化試験の条件を示す。キセノン試験温度は、JCS 7391 に従いブラックパネル温度を 63°C の設定とした。また、ギャオープン試験については、温度の違いによる影響を確認するため、ポリエチレンの許容温度である 75°C に加えて 100°C でも実施した。

促進劣化試験時の試験片形状は、キセノン試験の試料取り付けホルダ形状の制約から、150mm×70mm のシート形状とした。これに合わせて、ギャオープン試験及び温水浸漬試験も試験片は同様の寸法とした。

表 2.3 促進劣化試験の条件

試験条件	キセノン試験	スーパー キセノン試験	ギヤオープン 試験	温水浸漬試験
試験機 (製造元)	X75 (スガ試験機)	SX75 (スガ試験機)	TG-100Z (スガ試験機)	HPAC-120-20 (いすゞ製作所)
試験規格	JCS 7391※	—	—	—
加熱温度	63°C (ブラックパネル温度)		75、100°C (雰囲気温度)	75°C (温水温度)
紫外線放射 照度	60W/m ² (300~400nm)	180W/m ² (300~400nm)	—	—
水の状態	水噴霧 (60分中12分)		—	水中浸漬

※JCS 7391：日本電線工業会規格 電線・ケーブルの促進暴露試験方法（2015年版）

①キセノン及びスーパーキセノン試験

水噴霧サイクルは、60分中12分とし、その間は湿度制御を行っていない。以下に試験条件を示す。

- 紫外線放射照度：60W/m²（キセノン）、180W/m²（スーパーキセノン）
- 相対湿度：50%
- 温度計の種類：ブラックパネル
- 試験時間：最長 4,000 時間（キセノン）、最長 3,000 時間（スーパーキセノン）
- 試料枠回転速度：1rpm（キセノン）、2rpm（スーパーキセノン）

当初、試験時間は最長 3,000 時間として試験を開始したが、試料の劣化状況を加味して、配合②、③、④のキセノン耐候性試験を 4,000 時間まで延長した。

定期的な装置メンテナンス、照度校正等による中断や試験片の取り外しを適宜行っているため連続した試験とはなっていないが、本研究ではその影響を特に考慮していない。また、キセノン試験におけるパネルの位置（上段、中段、下段）により、劣化状況の違いが生じる可能性があるが、本研究ではその影響も特に考慮していない。



図 2.1 キセノン促進耐候性試験機 X75（左）と
スーパーキセノン促進耐候性試験機 SX75（右）の外観

②ギヤオープン試験

試験機は、JIS C 3005:2014 4.17.1 項に規定されたギヤオープンを使用した。以下に試験条件を示す。

- 換気率：10 回/時間
- 試料回転速度：7rpm
- 試験時間：
 - 75℃：最長 1,000 時間（約 200 時間毎に試験片を取り出し）
 - 100℃：最長 3,000 時間（1,000 時間までは約 200 時間毎に試験片を取り出し、その後は 3,000 時間に試験片を取り出し）

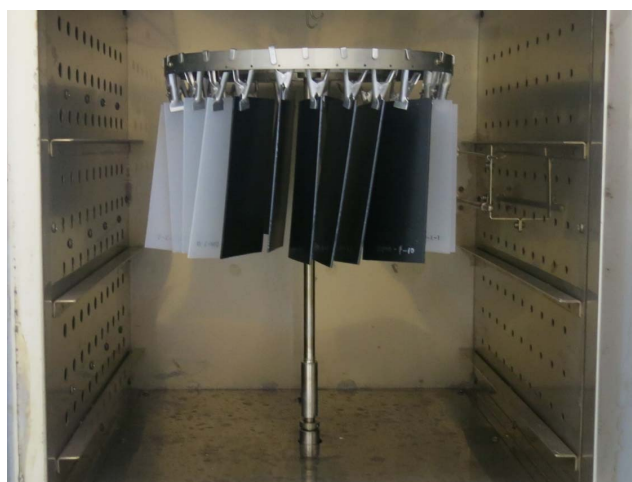


図 2.2 試験時のギヤオープン内部の様子

③温水浸漬試験

70mm×150mm の試験片が完全に水中に浸かるよう、十分な量の純水で満たしたプラスチック容器内に、試験片同士の接触や容器への接触が起こらないよう試験片を水中に吊るした。また、水の蒸発を抑えるため、ポリエチレンフィルムでプラスチック容器開口部を覆い、恒温槽内に設置した。以下に試験条件を示す。

- 温水温度：75℃
- 浸漬水：純水（徐々に蒸発するため、適宜補充）
- 試験時間：最長 3,000 時間（1,000 時間までは約 200 時間毎に試験片を取り出し、その後は 3,000 時間に試験片を取り出し）



図 2.3 温水浸漬試験時の恒温槽内（上）及び容器内の（下）様子

2.3 試験項目

2.3.1 評価項目一覧

各促進劣化試験後の試験片の試験項目を表 2.4 に示す。

表 2.4 試験項目

試験項目	重量変化	引張試験	耐寒性	体積抵抗率
キセノン/スーパーキセノン試験	○	○	○	○
ギヤオープン試験	○	○	○	
温水浸漬試験	○	○	○	

2.3.2 重量変化

重量測定は、促進劣化試験前後に行い、いずれも 23°C、50%の雰囲気中に 12 時間以上保持した後に電子天秤を用いて測定した。促進劣化試験後の試験片の重量残率は、以下の式から求めた。

$$\text{重量残率}[\%] = \frac{\text{劣化後重量}[\text{g}]}{\text{劣化前重量}[\text{g}]} \times 100$$



図 2.4 電子天秤

2.3.3 引張試験

促進劣化試験後の機械的特性の変化の度合いを評価するため、引張試験を実施した。引張試験用試験片は、促進劣化試験後のシートからダンベル形状に打ち抜いた。なお、ダンベル標線間の断面積算出用の厚さ測定は、促進劣化試験後にダンベル形状に打ち抜いた後に実施した。以下に試験条件を示す。

- 試験装置：島津オートグラフ AGS-500NJ（株式会社島津製作所製）
- 引張試験形状：JIS K 6251:2017 6.2 項 ダンベル状 3 号形（厚さ 2mm）
- 試験規格：JIS C 3005:2014 4.16 項
- 試験数：4 回（明らかに異常な切れ方をしたデータは除外し、3 個のデータを使用）
- 標線間距離：20mm
- 引張速度：200mm/min

- 評価項目：
 - 引張強さ（試験片が切断するまで引っ張った時の最大応力）
 - 引張伸び（試験片が切断した時の標線間の引張ひずみ）



図 2.5 引張試験機の外観

2.3.4 耐寒性

JIS C 3005:2014 の 4.22 項の耐寒試験に準拠し、初期及び促進劣化試験後の耐寒性を評価した。耐寒性試験は低温条件下で試料に衝撃を与え、脆性破壊の発生の有無を評価する試験である。以下に試験条件を記す。

- 試験装置：低温脆化試験機 TM-401（株式会社上島製作所製）
- 試験片数：3 本
- 試験温度：-50°C
- 伝熱媒体：エタノール
- 浸漬時間：2 分 30 秒



図 2.6 耐寒性試験機の外観

2.3.5 体積抵抗率

JIS C 2139-3-1 : 2018 に規定の体積抵抗率の測定法を参考に、初期及びキセノン試験後の体積抵抗率を評価した。キセノン試験用シートの寸法は 70mm×150mm であり、体積抵抗率の試験規格で推奨される 100mm 以上の幅及び長さを満たしていないため、幅及び長さが 40mm 以上あれば測定可能な小型の専用電極を用いて体積抵抗率を測定した。以下に試験条件を記す。

- 試験装置：
 - 超絶縁計 SM-8220（日置電機株式会社製）
 - 平板試料用電極 SME-8311（日置電機株式会社製）
 - 恒温恒温槽 SH641（エスベック株式会社製）
- 測定電圧：直流 1,000V（印加 1 分後の値を読み取り）
- 試験数：1 回
- 試料寸法：約 50mm×50mm
- 試験温湿度：23°C、50%（恒温恒温槽内で測定）
- 算出方法：

以下の式から求めた。

$$\rho = \frac{\pi d^2}{4t} \times R_v$$

ここで、 ρ ：体積抵抗率（ Ωcm ）

d ：主電極の直径（cm） ※本装置では 1.96cm

t ：試験片の厚さ（cm）

R_v ：体積抵抗（ Ω ）

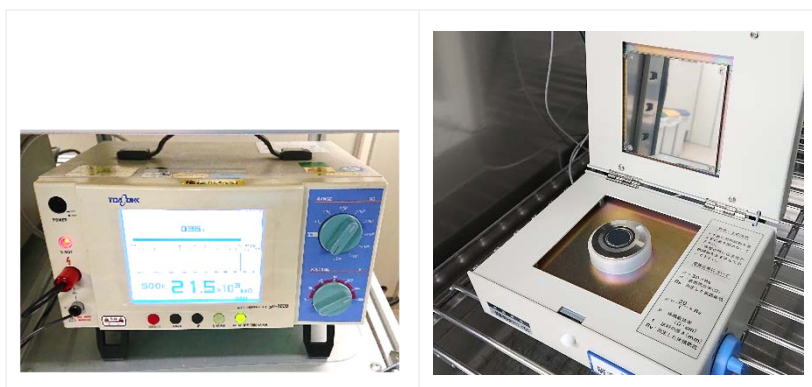


図 2.7 体積抵抗率測定時の超絶縁計（左）と測定用電極（右）

2.4 分析項目

2.4.1 分析項目一覧

各促進劣化試験後の試験片の分析項目を表 2.5 に示す。

表 2.5 分析項目

分析項目	表面観察 (SEM)	OIT (酸化誘導 時間)	FTIR (構造解析)	FTIR (劣化深さ 評価)
キセノン/スーパーキセノン試験	○	○	○	○
ギヤオープン試験	○	○		
温水浸漬試験	○	○		

2.4.2 表面観察 (SEM)

キセノン試験により紫外線劣化させた試料の表面状態を確認するため、走査型電子顕微鏡 (SEM) により、表面観察を行った。測定は外部機関の装置を設備使用して実施した。以下に測定条件を示す。

- 試験機関：静岡県工業技術研究所 浜松工業技術支援センター
- 測定装置：卓上電子顕微鏡 TM4000PlusII (株式会社日立ハイテク製)
- 前処理：金蒸着
- 加速電圧：5kV
- 画像信号：反射電子像 (BSE)

2.4.3 酸化誘導時間 (OIT)

促進試験により劣化させた試料の酸化防止剤の残存量を評価するため、示差走査熱量計 (DSC) を用いて酸化誘導時間を算出した。測定は、図 2.9 に示すように、窒素雰囲気中で 20°C/分で 220°Cまで昇温し、その温度で 5 分間保持した後、雰囲気ガスを酸素に切り替えることで実施した。酸化誘導時間は、雰囲気ガスを酸素に切り替えてから、酸化発熱が起きるまでの時間として算出した。試料は 10mg と非常に小さく、暴露面から一定の厚さだけを取り出すことが難しいため、暴露面、内部、非暴露面が入るように、暴露面に対して垂直にカットすることで試料を作製した。以下に測定条件を記す。

- 測定装置：DSC8230 (株式会社リガク製)
- 試料重量：10mg
- 使用ガス：窒素で昇温後、酸素へ切り替え
- ガス流量：50mL/min
- 温度範囲：30~220°C
- 昇温速度：20°C/分



図 2.8 DSC の外観

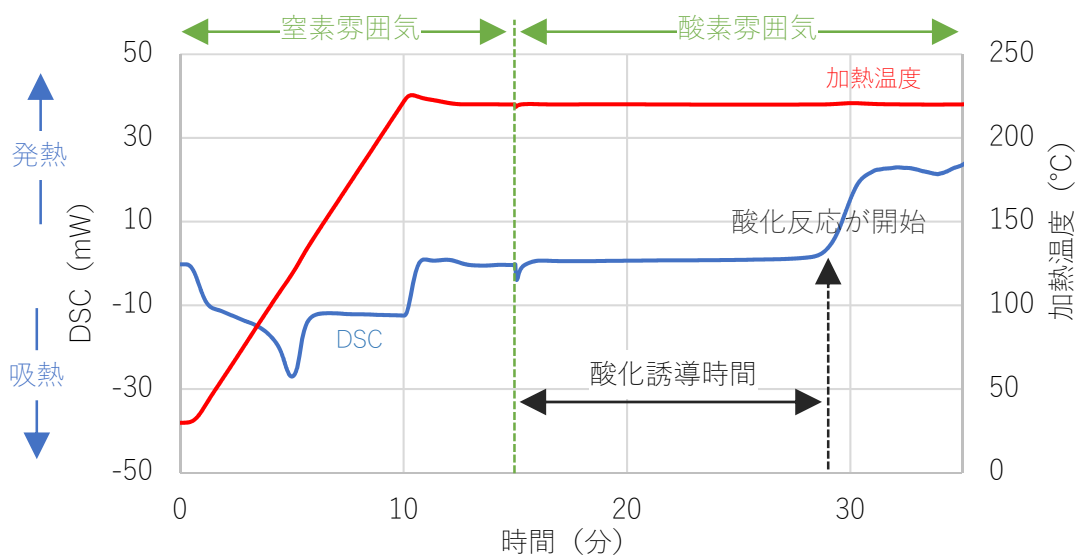


図 2.9 酸化誘導時間の算出方法 (試料：配合①、未劣化品)

2.4.4 構造解析 (FTIR)

促進劣化試験後試料の酸化（カルボニル基の生成）度合いを評価するために、FTIR 測定を全反射（ATR）法により実施した。得られた FTIR のスペクトルから、カルボニル基の生成量を定量化するため、カルボニルインデックス（CI）を以下の式より算出した。

$$CI = \frac{\text{カルボニル基のピーク高さ}}{\text{メチレン基のピーク高さ}}$$

CI は、劣化後もピーク強度が変化しないと考えられるポリエチレンのメチレン基のピーク高さを基準として、酸化により生成するカルボニル基のピーク高さとの比として算出した。以下に測定条件を記す。また、図 2.11 にメチレン基とカルボニル基のスペクトル位置の例を示す。

- 測定装置：
 - FTIR 本体：FT-720（株式会社島津製作所製）
 - ATR 装置：DuraSampl IR II（SensIR Technologies 製）
- CI 算出用のピーク位置：
 - メチレン基（基準ピーク）・・・2913.9cm⁻¹（ベース位置：2726.8、3021.9cm⁻¹）
 - カルボニル基・・・1714.4cm⁻¹（ベース位置：1583.2、1835.9cm⁻¹）
- 分解能：4cm⁻¹
- 測定波数：500～4000cm⁻¹
- 積算回数：10 回
- 測定箇所：2 ヶ所以上（試料上の測定位置を変えながら測定）



図 2.10 FTIR の外観

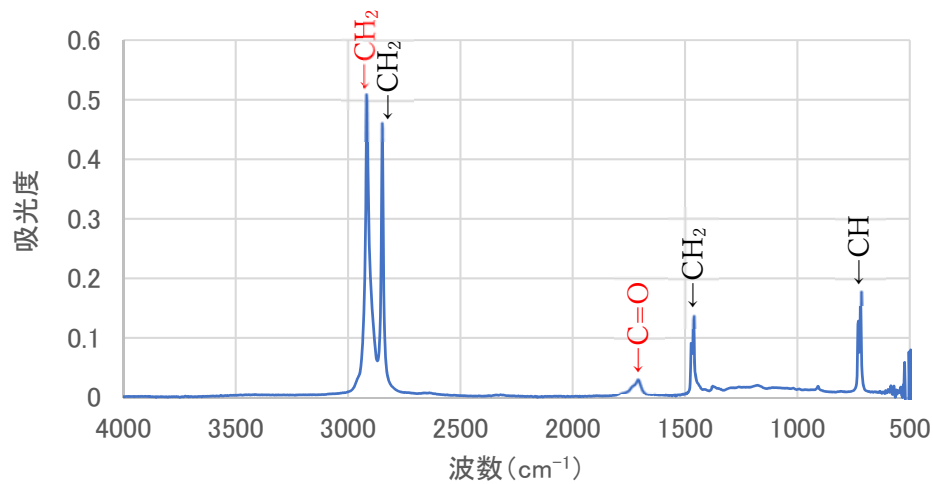


図 2.11 FTIR の測定スペクトルの例 (配合①キセノン 1,000 時間品)

2.4.5 劣化深さ分析 (FTIR)

促進劣化試験後試料の板厚方向の劣化深さを評価するために、赤外顕微鏡を用いたマッピング測定を実施した。マッピング測定は、1 測定点あたり、 $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ の面積の測定を、試験片の断面に対して、表面（暴露面）から裏面（非暴露面）までの 2mm にわたって連続的に測定することで行った。測定は外部委託により実施し、以下に測定条件を示す。

- 試験機関：静岡県工業技術研究所 浜松工業技術支援センター
- 測定装置 (FTIR 本体)：FT/IR-4700 (日本分光株式会社製)
- 測定装置 (赤外顕微鏡)：IRT-5200 (日本分光株式会社製)
- 分解能： 4cm^{-1}
- 測定波数： $600 \sim 4,000\text{cm}^{-1}$
- 積算回数：8 回
- 測定面積： $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ /測定点
- 測定方法：透過法によるマッピング測定

3.試験結果

3.1 重量測定

キセノン試験前後の重量変化を表 3.1、図 3.1 に、スーパーキセノン試験前後の重量変化を表 3.2、図 3.2 に、ギヤオープン試験前後の重量変化を表 3.3、図 3.3、3.4 に、温水浸漬試験前後の重量変化を表 3.4、図 3.5 に示す。

表 3.1、図 3.1 より、キセノン試験では、耐候剤を添加している配合②、③、④は、キセノン 4,000 時間後においても重量変化は非常に小さく、99.7%以上の重量残率であった。一方、耐候剤無添加の配合①は、やや減少し、キセノン 3,000 時間後において 98.8%であった。

表 3.2、図 3.2 より、スーパーキセノン試験では、キセノン試験と同様の結果となり、耐候剤を添加している配合②、③、④は、スーパーキセノン 3,000 時間後においても重量変化は非常に小さく、99.7%以上の重量残率であった。一方、耐候剤無添加の配合①は、やや減少し、スーパーキセノン 3,000 時間後において 98.5%となった。

表 3.3、図 3.3、3.4 より、ギヤオープン試験では、いずれの配合材も重量変化は非常に小さく、100℃、3,000 時間後においても 99.9%以上の重量残率であった。

表 3.4、図 3.5 より、温水浸漬試験でもギヤオープン試験と同様に、いずれの配合材も重量変化は非常に小さく、3,000 時間後においても 99.7%以上の重量残率であった。

各種劣化試験の 3,000 時間後の重量変化の比較を図 3.6 に示す。配合①のキセノン及びスーパーキセノン試験品のみ重量がやや減少したが、それ以外の条件では、重量変化は非常に小さい。電線の被覆材として多用されている軟質 PVC では、ギヤオープン試験の熱による可塑剤の揮発に起因する重量減少や温水浸漬試験の水の吸収による重量増加が起こるが、今回用いたポリエチレン材料では、そのような構成材料の揮発や吸水といった現象は認められなかった。²⁾

²⁾ 一般社団法人電線総合技術センター、自主研究「電線被覆材の耐候性評価技術の調査研究」、Page14 2020 年 3 月

表 3.1 キセノン試験後の重量変化

試験時間 (時間)	重量残率 (%)								
	0	250	500	750	1000	1500	2000	3000	4000
配合①	100.0	100.0	100.0	99.9	99.8	99.7	99.5	98.8	
配合②	100.0	100.0	99.9	99.9	99.9		99.8	99.8	99.7
配合③	100.0	100.0	99.9	99.9	99.9		99.9	99.8	99.8
配合④	100.0	100.0	99.9	99.9	99.9		99.9	99.8	99.8

表 3.2 スーパーキセノン試験後の重量変化

試験時間 (時間)	重量残率 (%)							
	0	250	500	750	1000	1500	2000	3000
配合①	100.0	100.0	99.9	99.8	99.7	99.4	99.2	98.5
配合②	100.0	100.0	99.9	99.9	99.8		99.8	99.7
配合③	100.0	99.9	99.9	99.9	99.8		99.8	99.7
配合④	100.0	99.9	99.9	99.9	99.8		99.8	99.8

表 3.3 ギャオープン試験後の重量変化 (75°C及び 100°C)

試験時間 (時間)		重量残率 (%)					
		0	250	500	750	1000	3000
配合①	75°C	100.0	99.9	99.9	99.8	99.8	
	100°C	100.0	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
配合②	75°C	100.0	100.0	99.9	99.8	99.8	
	100°C	100.0	99.9	100.0	99.9	99.9	99.9
配合③	75°C	100.0	99.8	99.8	99.8	99.8	
	100°C	100.0	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
配合④	75°C	100.0	99.9	99.9	99.8	99.7	
	100°C	100.0	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9

表 3.4 温水浸漬試験後の重量変化 (75°C)

試験時間 (時間)		重量残率 (%)					
		0	250	500	750	1000	3000
配合①	75°C	100.0	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8
配合②	75°C	100.0	99.9	100.0	99.9	99.9	100.0
配合③	75°C	100.0	99.9	99.9	99.9	99.9	99.7
配合④	75°C	100.0	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9

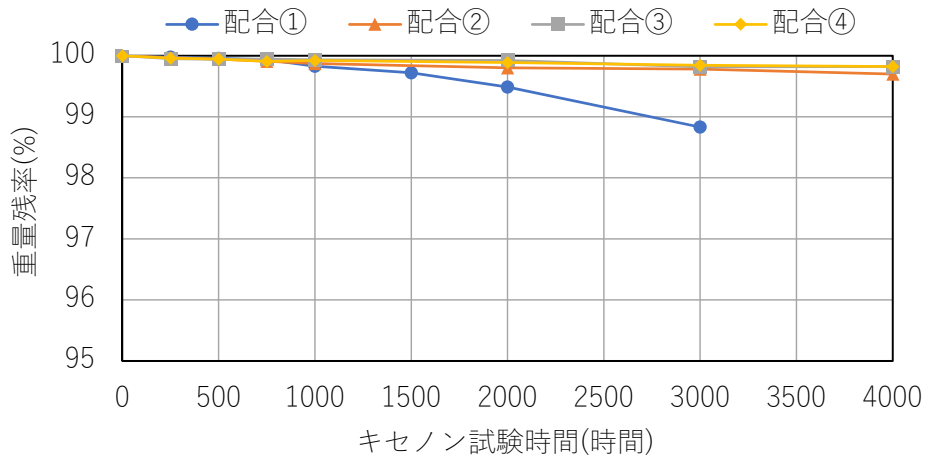


図 3.1 キセノン試験後の重量変化

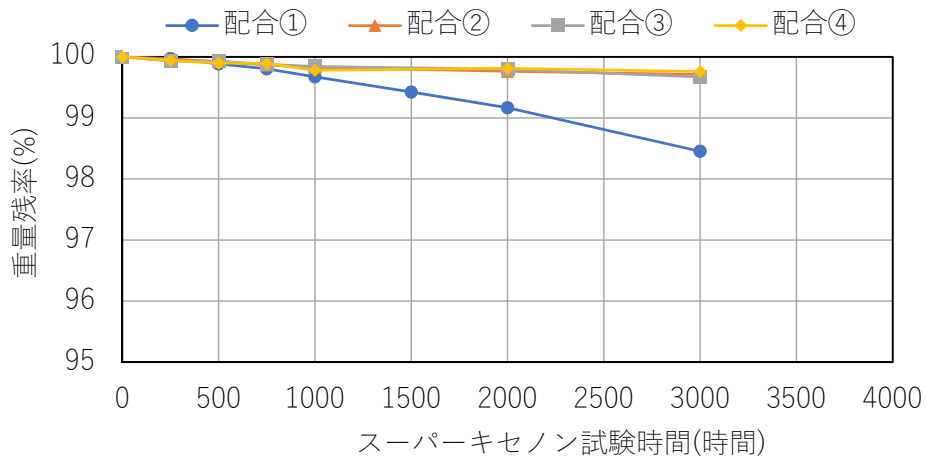


図 3.2 スーパーキセノン試験後の重量変化

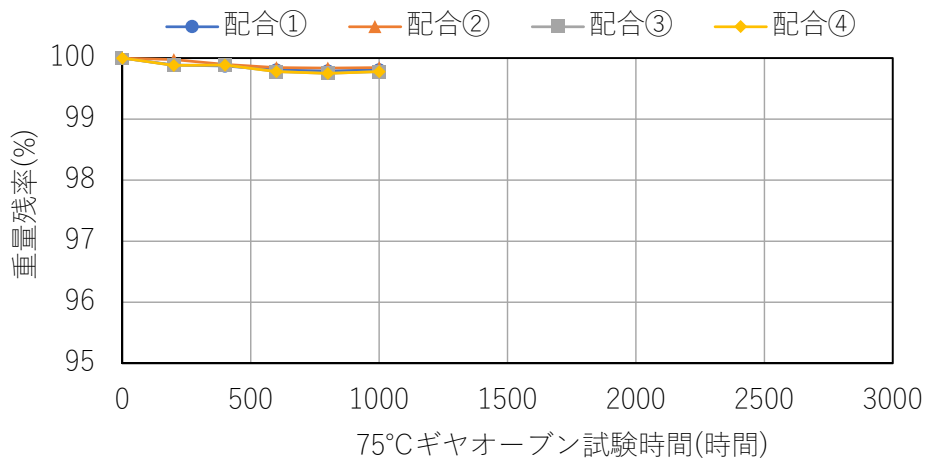


図 3.3 ギヤオープン試験後の重量変化 (75°C)

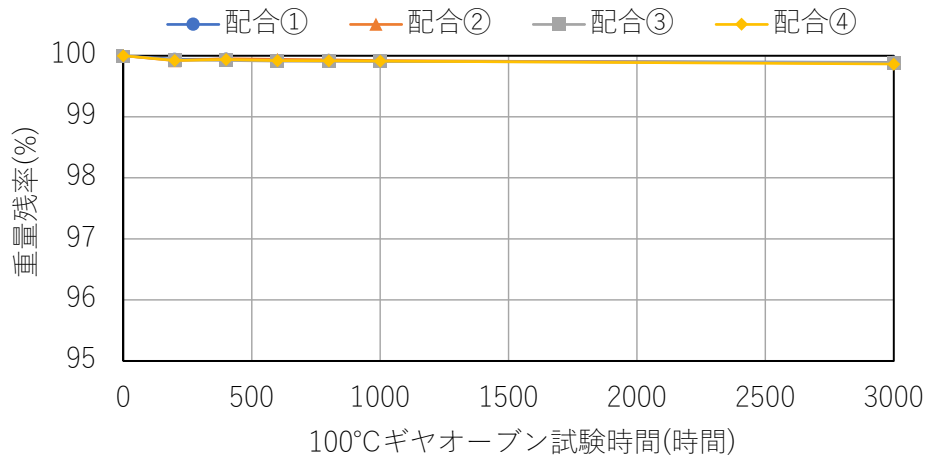


図 3.4 ギャオープン試験後の重量変化 (100°C)

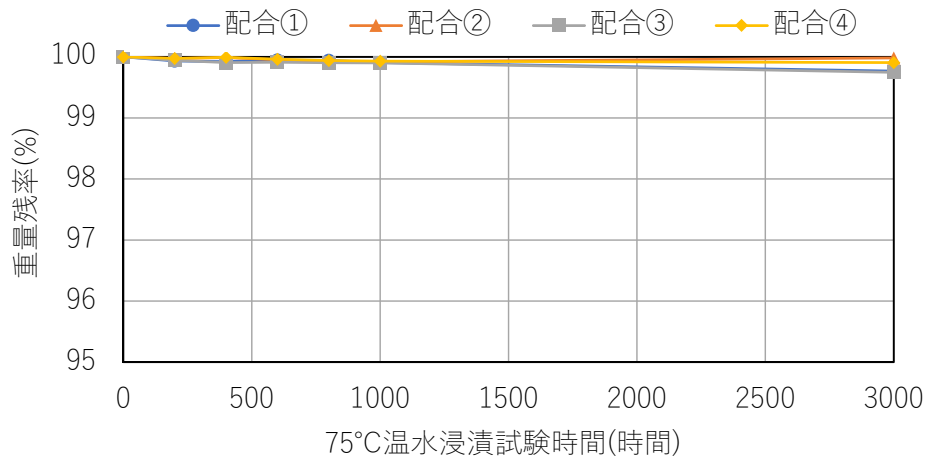


図 3.5 温水浸漬試験後の重量変化 (75°C)

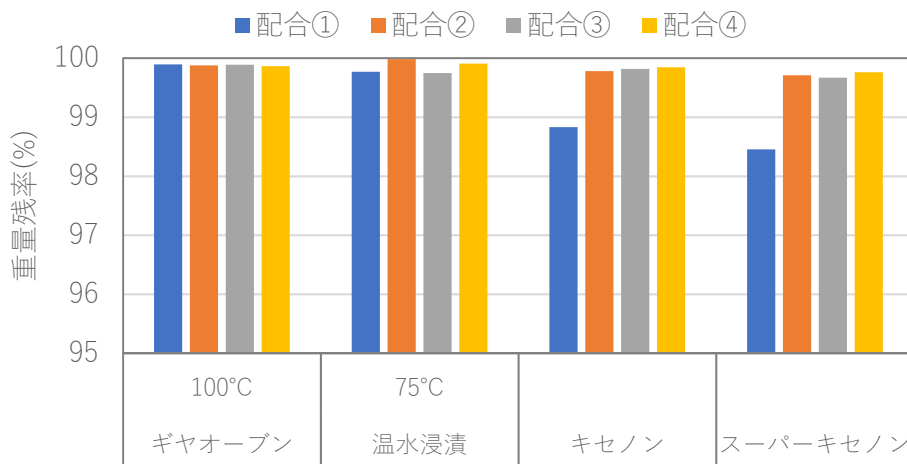


図 3.6 各種劣化試験後の重量変化 (3,000 時間)

3.2 引張特性

3.2.1 引張強さ

キセノン試験前後の引張強さの測定結果を表 3.5、図 3.7 に、スーパーキセノン試験前後の引張強さの測定結果を表 3.6、図 3.8 に、ギャオープン試験前後の引張強さの測定結果を表 3.7、図 3.9、3.10 に、温水浸漬試験前後の引張強さの測定結果を表 3.8、図 3.11 に示す。

表 3.5、図 3.7 より、キセノン試験では、耐候剤を添加している配合②、③、④は、キセノン 4,000 時間後においても引張強さの低下はほとんど見られなかった。一方、耐候剤無添加の配合①は、引張強さがキセノン 250 時間後に低下し始め、試験時間と共に低下した。

表 3.6、図 3.8 より、スーパーキセノン試験では、キセノン試験と同様の結果となり、耐候剤を添加している配合②、③、④は、スーパーキセノン 3,000 時間後においても引張強さの変化は小さく、ほとんど低下しなかった。耐候剤無添加の配合①も、キセノン試験と同様に引張強さがスーパーキセノン 250 時間後に低下し始め、試験時間と共に低下した。以上の結果より、耐候剤として添加した光安定剤と紫外線吸収剤が有効に働いていることが確認できた。また、今回の試験時間の範囲内では、光安定剤と紫外線吸収剤の効果の違いは見られなかった。

表 3.7、図 3.9、3.10 より、ギャオープン試験では、いずれの配合材も引張強さの低下はほとんど見られなかった。

表 3.8、図 3.11 より、温水浸漬試験でも、ギャオープン試験と同様に、いずれの配合材も引張強さの低下はほとんど見られなかった。

各種劣化試験の 3,000 時間後の引張強さ残率の比較を図 3.12 に示す。ギャオープン試験と温水浸漬試験はほとんど変化がなく、キセノン試験とスーパーキセノン試験のみ低下したことから、引張強さに対する劣化要因はキセノン及びスーパーキセノン試験による紫外線であると考えられる。

表 3.5 キセノン試験後の引張強さ

試験時間 (時間)	上段：引張強さ (MPa)、下段：残率 (%)								
	0	250	500	750	1000	1500	2000	3000	4000
配合①	17.0 100.0	17.1 100.7	13.2 77.6	12.2 72.0	12.5 73.3	9.9 58.4	7.3 43.0	4.8 28.5	
配合②	18.1 100.0	18.0 99.6	18.1 100.4	17.9 99.3	18.0 99.4		17.8 98.7	17.7 97.8	16.5 91.5
配合③	15.3 100.0	15.9 104.1	16.4 107.7	16.4 107.2	16.4 107.7		15.0 98.4	14.9 97.4	13.2 86.7
配合④	15.2 100.0	16.6 109.1	16.5 108.6	16.3 107.1	16.4 108.3		16.6 109.2	16.5 108.4	15.1 99.3

表 3.6 スーパーキセノン試験後の引張強さ

		上段：引張強さ (MPa)、下段：残率 (%)							
試験時間 (時間)		0	250	500	750	1000	1500	2000	3000
配合①		17.0	17.2	13.0	12.8	11.3	10.0	7.6	5.5
		100.0	101.2	76.4	75.1	66.7	58.8	45.0	32.6
配合②		18.1	18.9	18.1	18.2	17.9		17.2	16.4
		100.0	104.3	100.1	100.7	99.2		95.3	90.8
配合③		15.3	15.7	15.0	14.7	13.1		12.7	13.0
		100.0	103.1	98.0	96.2	86.0		82.9	84.9
配合④		15.2	16.6	16.4	15.4	16.1		13.3	14.5
		100.0	109.4	107.8	101.7	105.9		87.4	95.7

表 3.7 ギャオープン試験後の引張強さ (75°C及び 100°C)

		上段：引張強さ (MPa)、下段：残率 (%)							
試験時間 (時間)		0	200	400	600	800	1000	3000	
配合①	75°C		17.0	16.6	16.7	15.6	16.1	16.4	
			100.0	97.9	98.2	91.9	94.7	96.5	
	100°C		17.0	16.8	16.5	16.5	16.1	16.2	17.2
			100.0	98.9	97.0	97.1	95.1	95.4	101.5
配合②	75°C		18.1	17.4	17.2	17.1	17.1	16.9	
			100.0	96.1	95.3	94.5	94.5	93.6	
	100°C		18.1	16.8	16.8	16.4	16.8	16.2	18.3
			100.0	93.1	93.0	91.0	93.1	89.8	101.3
配合③	75°C		15.3	15.9	15.4	15.6	15.2	15.9	
			100.0	104.2	100.5	102.3	99.7	104.2	
	100°C		15.3	15.8	15.1	15.5	14.9	15.2	15.3
			100.0	103.3	98.8	101.3	97.4	99.5	99.9
配合④	75°C		15.2	16.3	16.3	15.8	16.0	16.4	
			100.0	107.5	107.4	104.2	105.5	108.3	
	100°C		15.2	16.2	16.2	16.4	17.3	16.6	15.5
			100.0	107.0	106.5	108.0	113.7	109.2	102.3

表 3.8 温水浸漬試験後の引張強さ (75°C)

		上段：引張強さ (MPa)、下段：残率 (%)							
試験時間 (時間)		0	200	400	600	800	1000	3000	
配合①	75°C		17.0	16.4	16.7	16.9	15.7	16.4	17.7
			100.0	96.5	98.4	99.5	92.5	96.5	104.2
配合②	75°C		18.1	16.9	17.7	17.3	16.2	16.8	17.4
			100.0	93.6	98.0	95.6	89.7	92.9	96.2
配合③	75°C		15.3	14.7	14.9	15.4	15.0	15.2	16.2
			100.0	96.1	97.6	100.6	97.9	99.4	105.8
配合④	75°C		15.2	16.0	16.0	16.4	15.4	15.9	17.0
			100.0	105.2	105.1	107.9	101.7	104.9	111.9

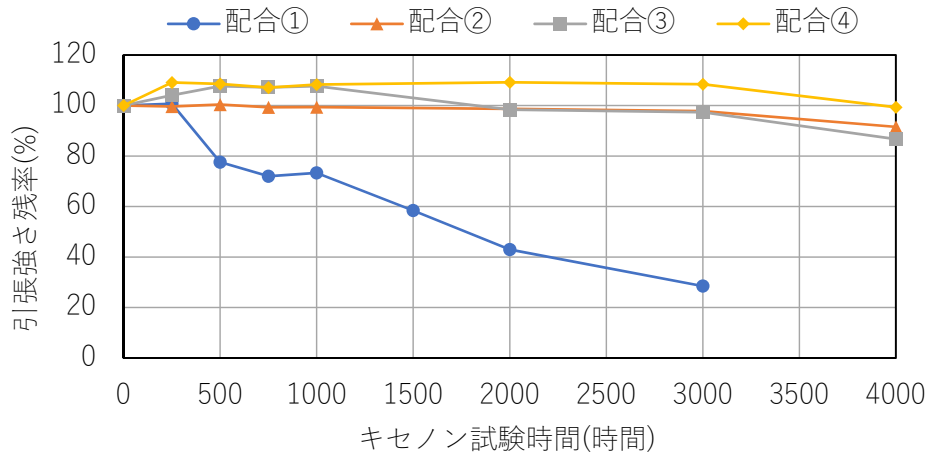


図 3.7 キセノン試験後の引張強さ残率

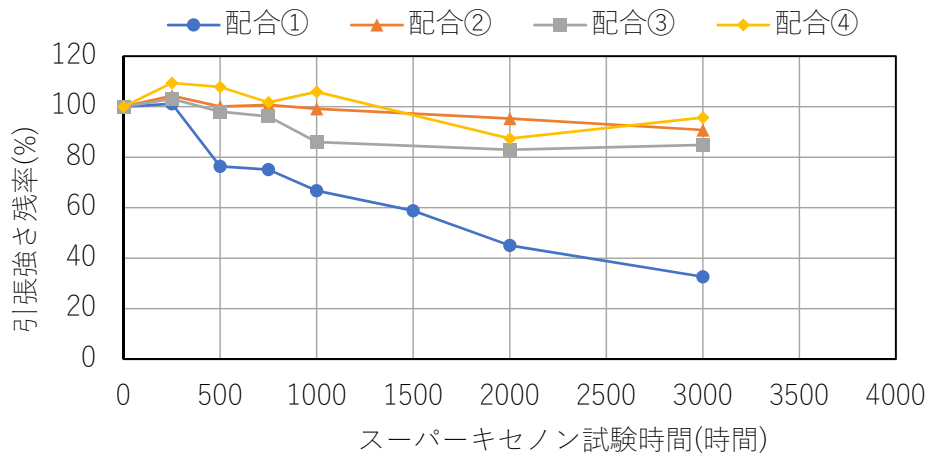


図 3.8 スーパーキセノン試験後の引張強さ残率

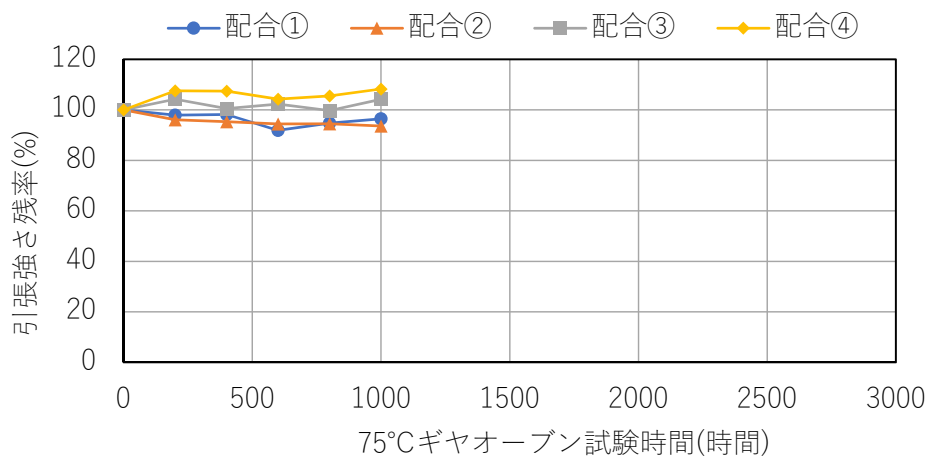


図 3.9 ギヤオープン試験後の引張強さ残率 (75°C)

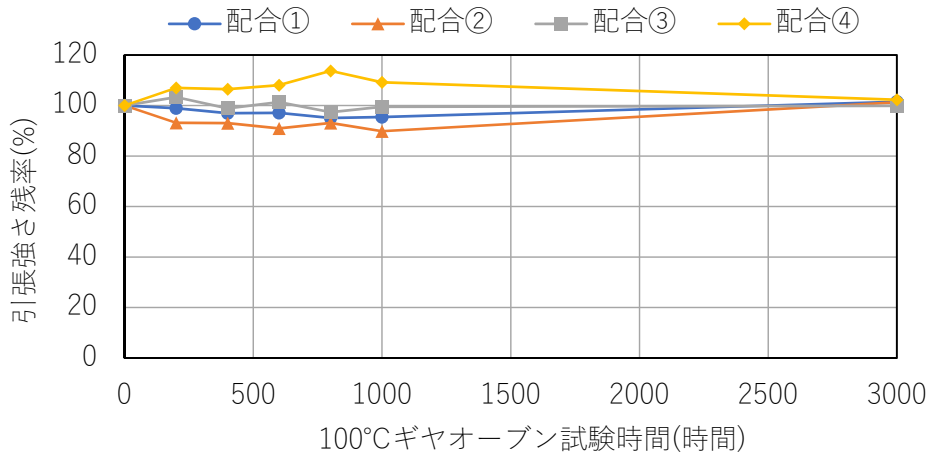


図 3.10 ギャオープン試験後の引張強さ残率 (100°C)

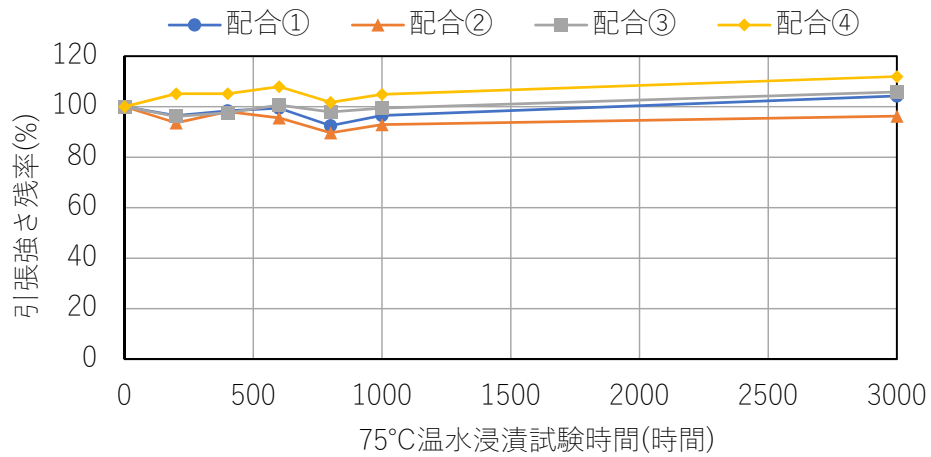


図 3.11 温水浸漬試験後の引張強さ残率 (75°C)

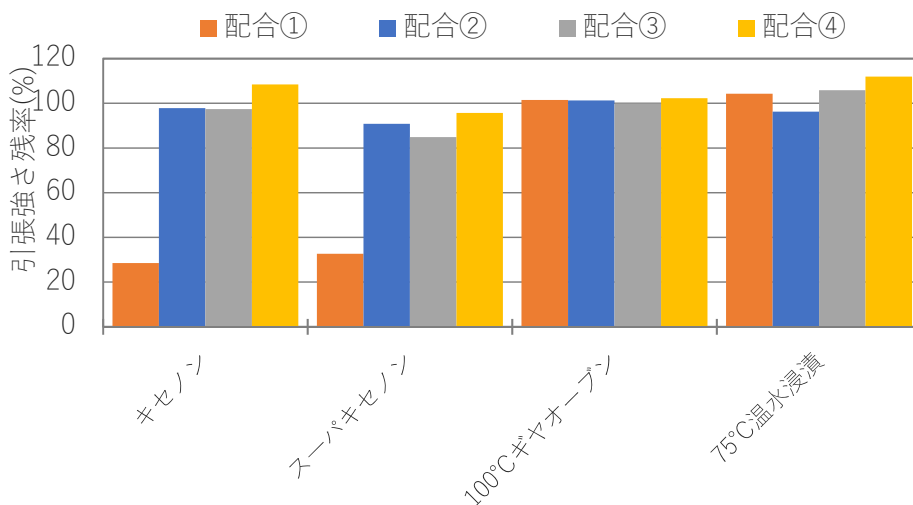


図 3.12 各種劣化試験後の引張強さ残率 (3,000 時間の比較)

3.2.2 引張伸び

キセノン試験前後の引張伸びの測定結果を表 3.9、図 3.13 に、スーパーキセノン試験前後の引張伸びの測定結果を表 3.10、図 3.14 に、ギャオープン試験前後の引張伸びの測定結果を表 3.11、図 3.15、3.16 に、温水浸漬試験前後の引張伸びの測定結果を表 3.12、図 3.17 に示す。

表 3.9、図 3.13 より、キセノン試験では、耐候剤を添加している配合②、③、④は、キセノン 4,000 時間後においても引張伸びはほとんど低下しなかった。一方、耐候剤無添加の配合①は、キセノン 250 時間以降に低下し始め、試験時間と共に低下した。

表 3.10、図 3.14 より、スーパーキセノン試験では、キセノン試験と同様に、耐候剤を添加している配合②、③、④は、スーパーキセノン 3,000 時間後においても引張伸びは、ほとんど低下しなかった。耐候剤無添加の配合①も、キセノン試験と同様にスーパーキセノン 250 時間以降に低下し始め、試験時間と共に低下した。以上のことから、耐候剤として添加した光安定剤と紫外線吸収剤が有効に働いていることが確認できた。また、今回の試験時間の範囲内では、光安定剤と紫外線吸収剤の効果の違いは見られなかった。

表 3.11、図 3.15、3.16 より、ギャオープン試験では、いずれの配合材も引張伸びの変化はほとんど見られなかった。

表 3.12、図 3.17 より、温水浸漬試験でも、ギャオープン試験と同様に、いずれの配合材も引張伸びの変化はほとんど見られなかった。

各種劣化試験の 3,000 時間後の引張伸び残率の比較を図 3.18 に示す。ギャオープン試験と温水浸漬試験はほとんど変化がなく、キセノン試験とスーパーキセノン試験のみ低下したことから、引張伸びに対する劣化要因はキセノン及びスーパーキセノン試験による紫外線であると考えられる。

表 3.9 キセノン試験後の引張伸び

試験時間 (時間)	上段：引張伸び (%)、下段：残率 (%)								
	0	250	500	750	1000	1500	2000	3000	4000
配合①	654 100.0	670 102.4	538 82.3	124 19.0	83 12.7	24 3.6	20 3.1	20 3.1	20 3.1
配合②	693 100.0	677 97.6	677 97.6	684 98.6	687 99.1	687 99.1	681 98.2	669 96.5	660 95.2
配合③	602 100.0	586 97.3	597 99.2	558 92.8	548 91.1	548 91.1	553 91.9	535 88.9	522 86.8
配合④	592 100.0	629 106.2	623 105.2	621 104.9	638 107.7	638 107.7	637 107.5	645 109.0	568 95.9

表 3.10 スーパーキセノン試験後の引張伸び

		上段：引張伸び (%)、下段：残率 (%)							
試験時間 (時間)		0	250	500	750	1000	1500	2000	3000
配合①		654	645	509	97	25	27	26	22
		100.0	98.7	77.9	14.8	3.8	4.2	4.0	3.4
配合②		693	702	675	695	690		682	629
		100.0	101.3	97.4	100.2	99.6		98.4	90.8
配合③		602	600	576	581	526		512	500
		100.0	99.7	95.8	96.6	87.4		85.0	83.0
配合④		592	638	629	578	616		523	518
		100.0	107.7	106.1	97.6	104.0		88.2	87.4

表 3.11 ギャオープン試験後の引張伸び (75°C及び100°C)

		上段：引張伸び (%)、下段：残率 (%)						
試験時間 (時間)		0	200	400	600	800	1000	3000
配合①	75°C	654	654	663	622	584	600	
		100.0	100.1	101.3	95.1	89.3	91.8	
配合①	100°C	654	622	627	647	628	609	617
		100.0	95.1	95.8	99.0	96.1	93.2	94.4
配合②	75°C	693	653	653	666	653	669	
		100.0	94.2	94.2	96.1	94.3	96.5	
配合②	100°C	693	658	654	638	634	626	626
		100.0	95.0	94.4	92.1	91.5	90.3	90.3
配合③	75°C	602	603	581	587	575	580	
		100.0	100.3	96.6	97.6	95.6	96.3	
配合③	100°C	602	579	579	593	594	577	571
		100.0	96.3	96.2	98.6	98.8	95.9	94.9
配合④	75°C	592	620	624	618	625	636	
		100.0	104.7	105.3	104.3	105.6	107.3	
配合④	100°C	592	618	599	604	614	610	605
		100.0	104.3	101.1	102.1	103.7	103.0	102.1

表 3.12 温水浸漬試験後の引張伸び (75°C)

		上段：引張伸び (%)、下段：残率 (%)						
試験時間 (時間)		0	200	400	600	800	1000	3000
配合①	75°C	654	648	623	671	611	620	644
		100.0	99.2	95.3	102.7	93.4	94.8	98.5
配合②	75°C	693	663	689	681	629	648	645
		100.0	95.6	99.4	98.3	90.8	93.5	93.0
配合③	75°C	602	574	578	575	542	569	582
		100.0	95.4	96.1	95.5	90.1	94.6	96.8
配合④	75°C	592	590	609	641	581	620	628
		100.0	99.6	102.8	108.2	98.1	104.7	106.1

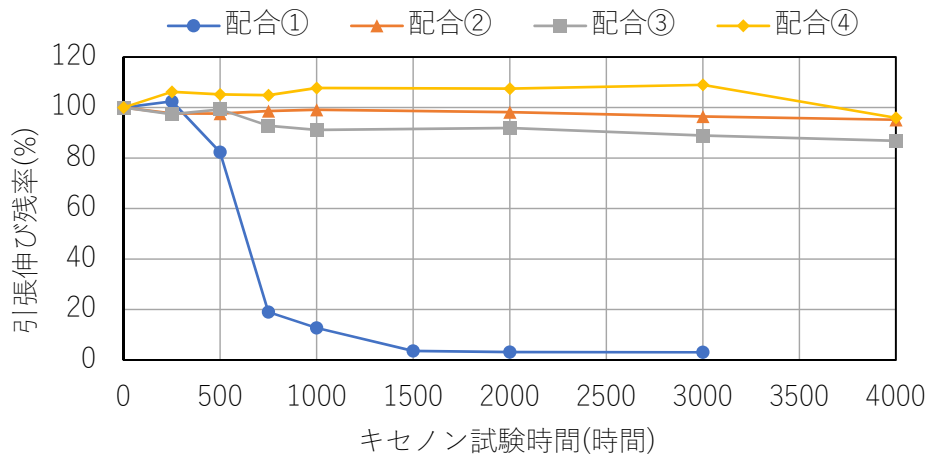


図 3.13 キセノン試験後の引張伸び残率

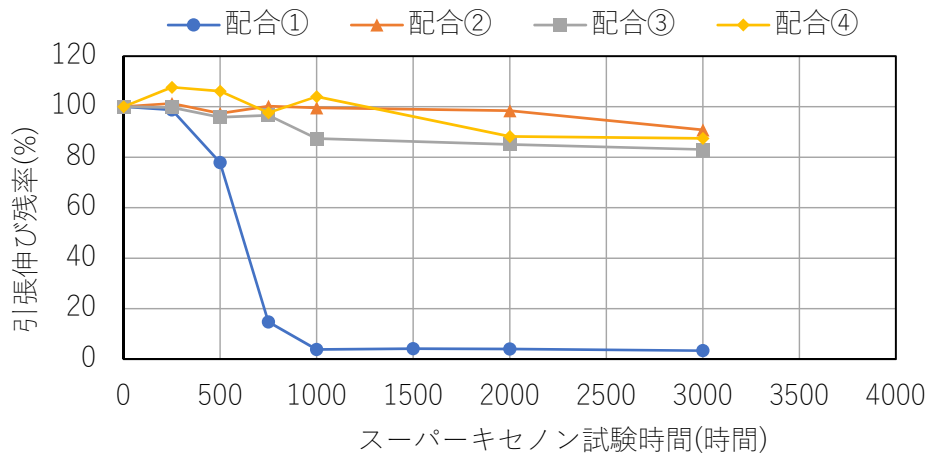


図 3.14 スーパーキセノン試験後の引張伸び残率

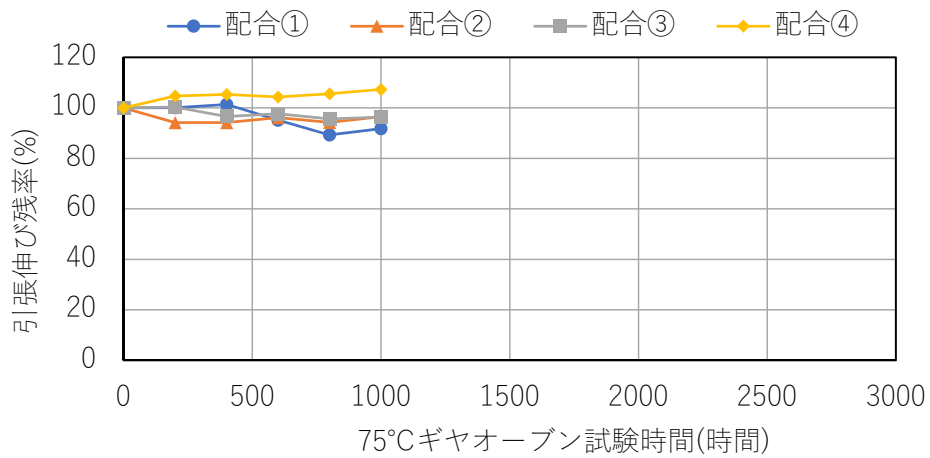


図 3.15 ギヤオープン試験後の引張伸び残率 (75°C)

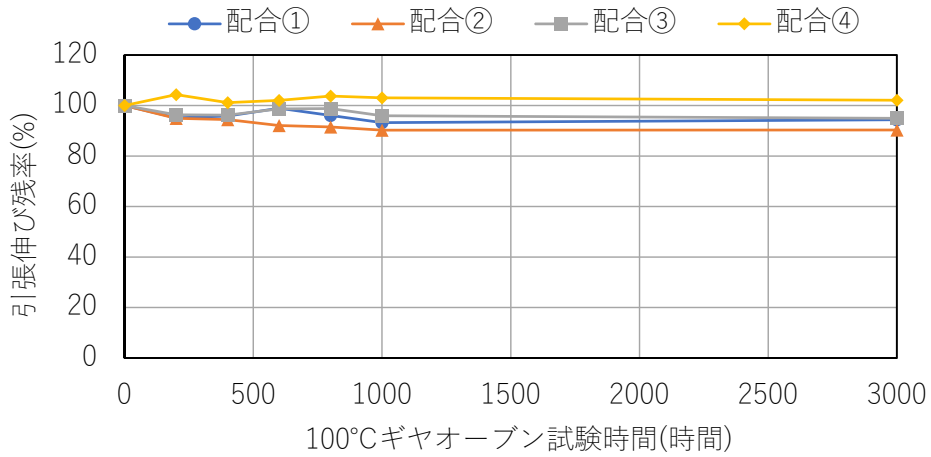


図 3.16 ギャオープン試験後の引張伸び残率 (100°C)

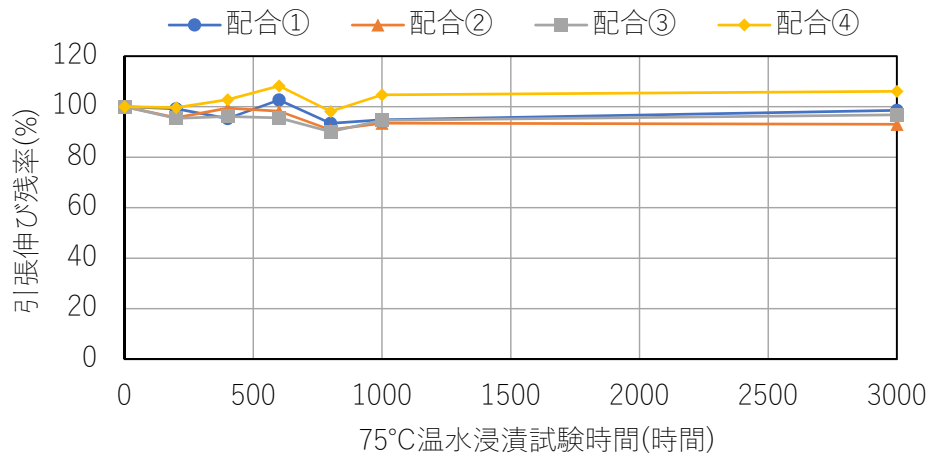


図 3.17 温水浸漬試験後の引張伸び残率 (75°C)

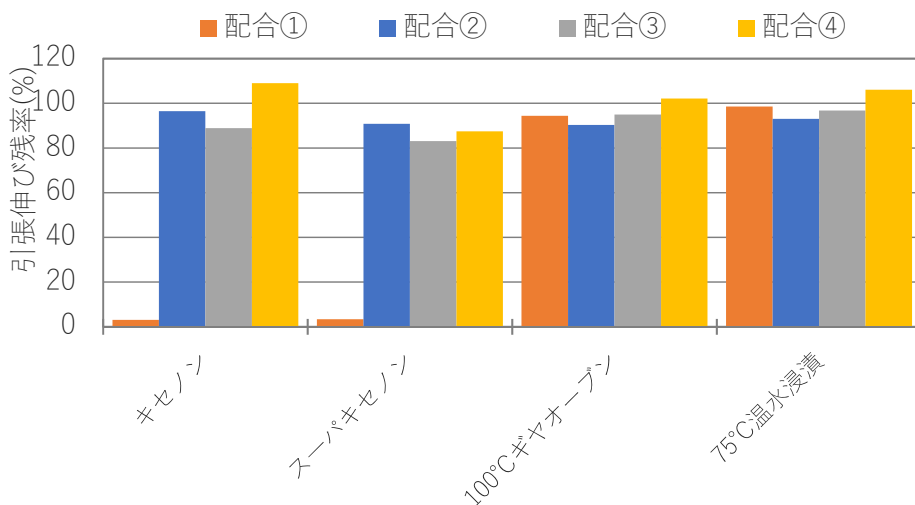


図 3.18 各種劣化試験後の引張伸び残率 (3,000 時間の比較)

3.2.3 応力-ひずみ曲線

配合②、③、④は、キセノン及びスーパーキセノン試験後においても、引張強さ、伸びともにほとんど低下しなかったが、耐候剤を添加していない配合①は、引張強さ、伸びともに低下し、特に引張伸びの大きな低下がみられた。配合①のキセノン試験後試料の引張試験時の応力-ひずみ曲線を図 3.19 に示す。未劣化品とキセノン 250 時間品はほぼ同じ曲線であり、500 時間以降は、暴露時間が長くなるにつれて、引張伸びが大幅に低下した。また、未劣化品とキセノン 250 時間品の最大引張強さは上降伏点よりも大きな値となった。一方、キセノン 500 時間品、750 時間品、1,000 時間品では、いずれも上降伏点が最大引張強さとなったため、これらの最大応力はほぼ同じ値になった。

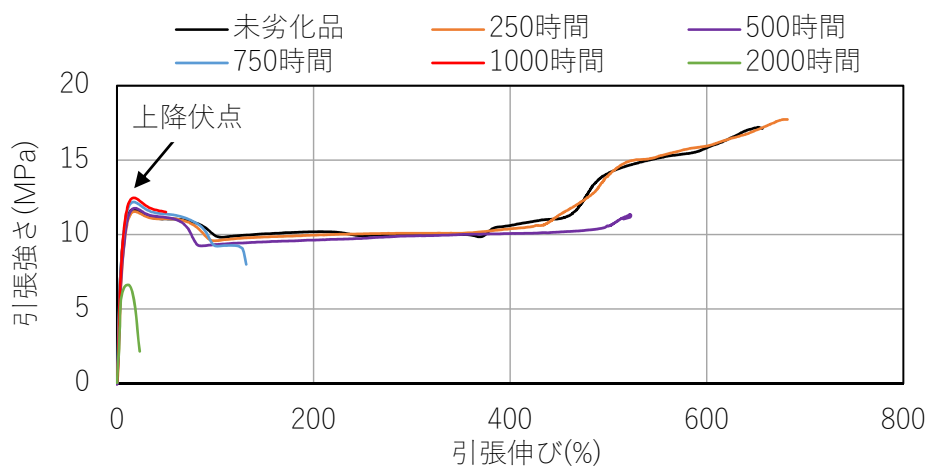


図 3.19 キセノン試験後試料の引張試験時の応力-ひずみ曲線 (配合①)

3.3 耐寒性

キセノン試験後の耐寒性測定試験結果を表 3.13 に示す。また、劣化試験 1,000 時間後の耐寒性試験結果を図 3.20 に、劣化試験 3,000 時間後の耐寒性試験結果を図 3.21 に示す。

表 3.13 より、配合①は、キセノン及びスーパーキセノン試験ともに 250 時間では破壊しなかったが、500 時間では、いずれも破壊し、耐寒性の低下がみられた。引張強さと伸びもキセノン及びスーパーキセノン試験 250 時間では低下せず、500 時間から低下し始めており、耐寒性試験の結果は引張特性と一致した傾向である。

キセノンとスーパーキセノン試験を比較すると、配合②はキセノン 4,000 時間、スーパーキセノン 3,000 時間のいずれも破壊しなかった。配合③はキセノン 4,000 時間で 3 試料中 1 試料が破壊し、スーパーキセノン試験では、2,000 時間で 3 試料とも破壊しており、差がみられた。また、配合④は、キセノン 4,000 時間では破壊しなかったが、スーパーキセノン 3,000 時間では破壊し、キセノンとスーパーキセノン試験で差がみられた。配合③と④は、スーパーキセノンの方が短時間で破壊しており、紫外線放射照度の差だと考えられる。

スーパーキセノン 3,000 時間品を比較すると、配合②のみ破壊せず、他は破壊した。後述する 4.1 項の SEM による表面観察の結果より、配合③と④の表面には微細なクラックが発生しており、これにより耐寒性が低下したと考えられる。

また、1,000 時間と 3,000 時間の各種劣化試験結果を比較すると、ギヤオープンと温水浸漬試験品は、いずれも破壊しておらず耐寒性は低下していないことから、耐寒性に対する劣化要因はキセノン試験による紫外線であるといえる。

表 3.13 耐寒性試験結果

劣化方法	劣化時間	配合①	配合②	配合③	配合④
未劣化品	0 時間	○	○	○	○
キセノン	250 時間	○	/	/	/
	500 時間	×	/	/	/
	1000 時間	×	○	○	○
	2,000 時間	×	○	○	○
	3,000 時間	×	○	○	○
	4,000 時間	/	○	△	○
スーパーキセノン	250 時間	○	/	/	/
	500 時間	×	/	/	/
	1,000 時間	×	○	○	○
	2,000 時間	×	○	×	○
	3,000 時間	×	○	×	×
ギヤオープン 100°C	1,000 時間	○	○	○	○
	3,000 時間	○	○	○	○
温水浸漬 75°C	1,000 時間	○	○	○	○
	3,000 時間	○	○	○	○

※ ○：3 試料とも合格、△：1 試料破壊、×：3 試料とも破壊

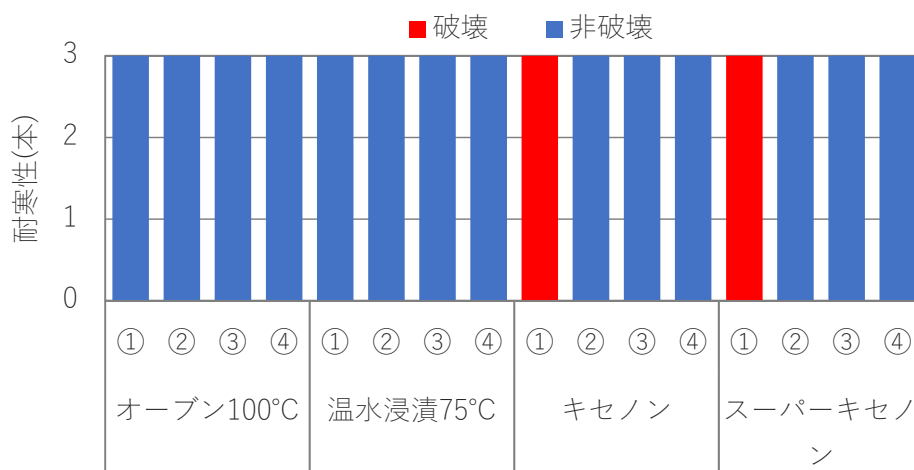


図 3.20 耐寒性試験結果 (1,000 時間の比較)

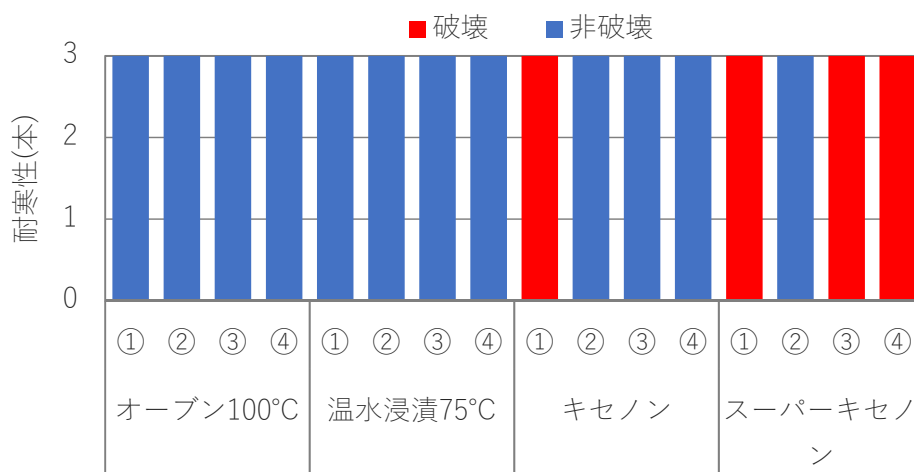


図 3.21 耐寒性試験結果 (3,000 時間の比較)

3.4 体積抵抗率測定

キセノン試験後の体積抵抗率の測定結果を表 3.14、図 3.22 に、スーパーキセノン試験後の体積抵抗率の測定結果を表 3.15、図 3.23 に示す。キセノン及びスーパーキセノン試験後試料の体積抵抗率は類似の傾向を示しており、試験時間と共にわずかに低下した。配合で比較すると、配合①の低下度合いが他の配合に比べてやや大きいものの、3,000 時間後においても $1.84 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗率を有していた。電気設備の技術基準の解釈³⁾の別表第 7「絶縁体を使用する材料の絶縁抵抗」では、ポリエチレン混合物の体積抵抗率の基準値を $2.5 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と定めており、低下した配合①でもこの基準値を満たした。

表 3.14 体積抵抗率測定結果 (キセノン試験後)

暴露時間 (時間)	上段：体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)、下段：試料厚さ (mm)			
	0	1,000	2,000	3,000
配合①	1.82×10^{17}	1.22×10^{17}	1.16×10^{17}	1.84×10^{16}
	2.05	2.05	2.02	2.01
配合②	2.03×10^{17}	8.86×10^{16}	9.40×10^{16}	7.81×10^{16}
	2.00	2.02	2.00	2.01
配合③	2.13×10^{17}	1.62×10^{17}	7.37×10^{16}	6.99×10^{16}
	2.03	2.08	2.09	2.09
配合④	2.56×10^{17}	1.19×10^{17}	1.09×10^{17}	3.51×10^{16}
	2.01	2.01	2.06	2.03

³⁾ 経済産業省大臣官房技術総括・保安審議官、電気設備の技術基準の解釈、改正 20200220 保局第 1 号 令和 2 年 2 月 25 日付け

表 3.15 体積抵抗率測定結果（スーパーキセノン試験後）

	上段：体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)、下段：試料厚さ (mm)			
暴露時間 (時間)	0	1,000	2,000	3,000
配合①	1.82×10^{17}	2.02×10^{17}	9.98×10^{16}	3.40×10^{16}
	2.05	2.03	2.01	2.03
配合②	2.03×10^{17}	1.21×10^{17}	1.34×10^{17}	1.28×10^{17}
	2.00	2.03	2.00	2.02
配合③	2.13×10^{17}	1.25×10^{17}	1.66×10^{17}	7.01×10^{16}
	2.03	2.02	2.04	2.03
配合④	2.56×10^{17}	1.45×10^{17}	1.70×10^{17}	3.48×10^{16}
	2.01	2.02	2.03	2.01

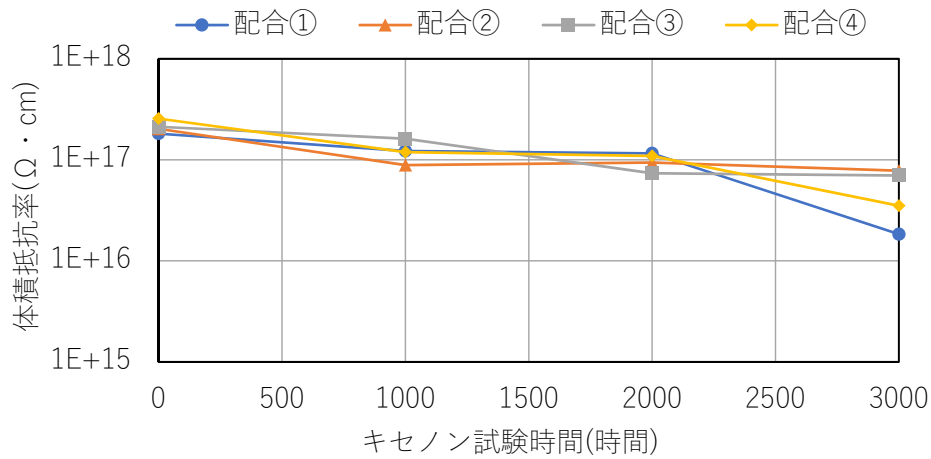


図 3.22 キセノン試験後の体積抵抗率

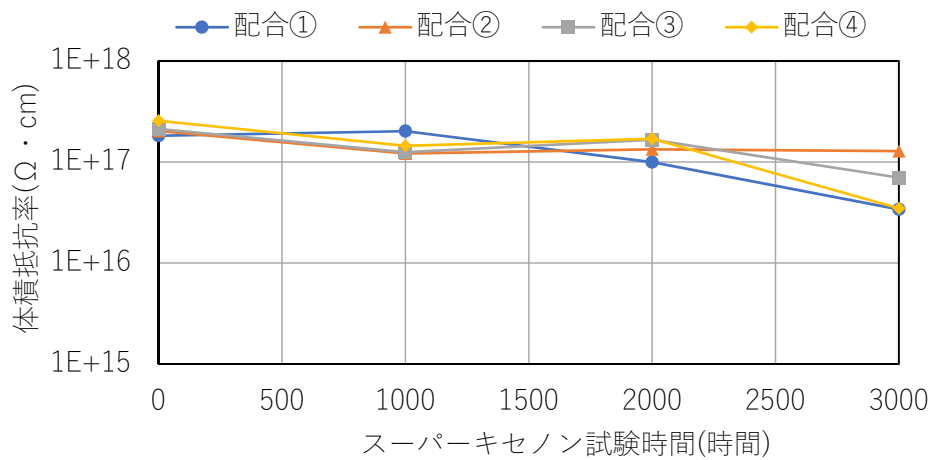


図 3.23 スーパーキセノン試験後の体積抵抗率

3.5 試験結果のまとめ

配合毎の各種劣化試験 3,000 時間後試料の重量残率、引張強さ残率、引張伸び残率の比較を図 3.24～3.27 に示す。

図 3.24 より、機械的特性の低下は、キセノン試験のみに見られ、ギヤオープン試験と温水浸漬試験では、低下しないことが分かった。また、3.3 項の耐寒性でも、キセノン試験後試料の特性の低下が顕著であった。以上のことから、ポリエチレン樹脂の耐候劣化に影響を及ぼすと考えられる紫外線、熱、水の劣化因子のうち、熱と水の影響は限定的であり、紫外線が劣化因子として支配的であることが分かった。

また、図 3.25～3.27 より、耐候剤を添加すると耐候性が飛躍的に向上し、光安定剤だけを添加した場合でも、紫外線吸収剤だけを添加した場合でも、耐候性が大きく改善されることが確認できた。

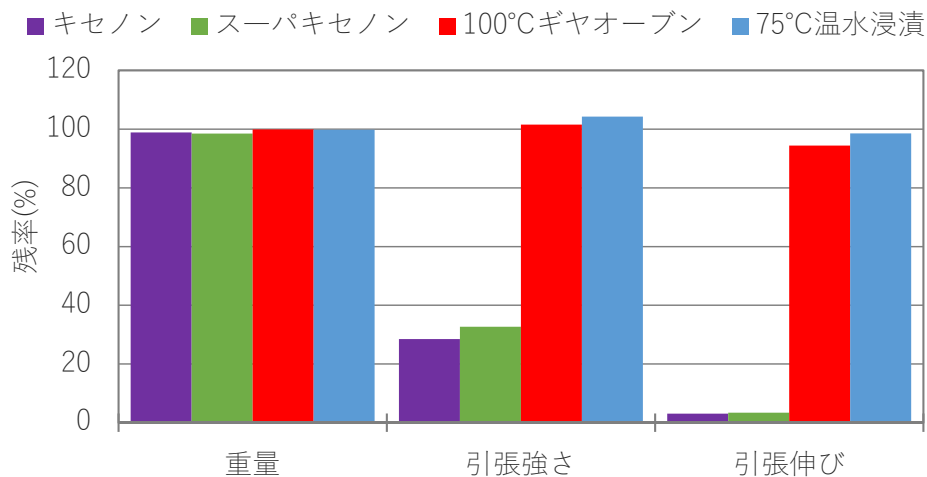


図 3.24 3,000 時間試験後の各特性の残率 (配合①)

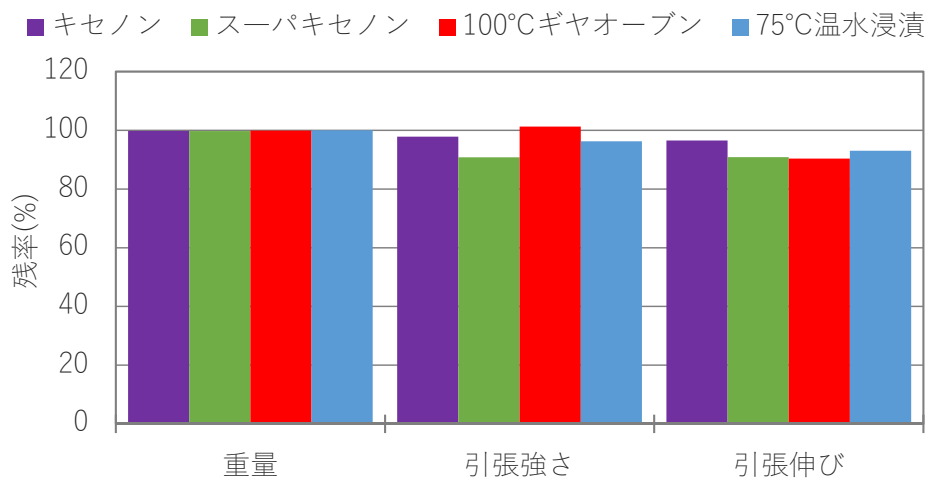


図 3.25 3,000 時間試験後の各特性の残率 (配合②)

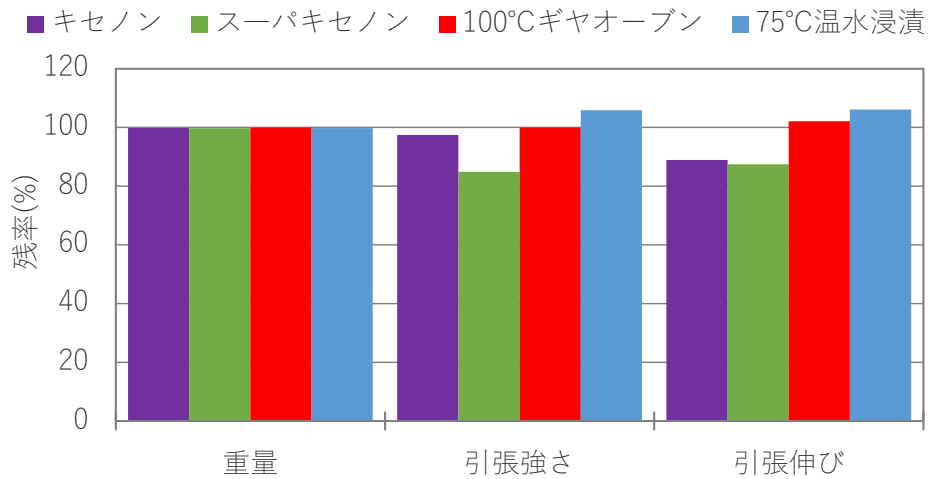


図 3.26 3,000 時間試験後の各特性の残率 (配合③)

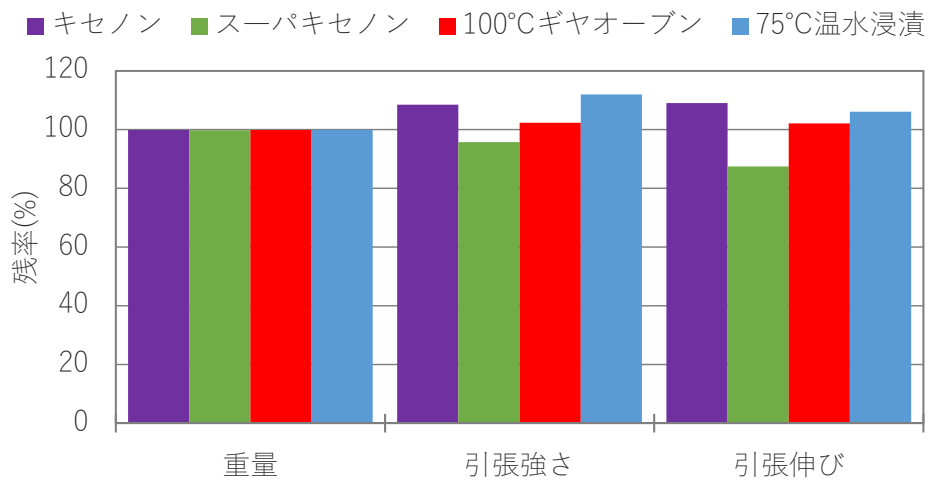


図 3.27 3,000 時間試験後の各特性の残率 (配合④)

4 分析結果

4.1 表面観察

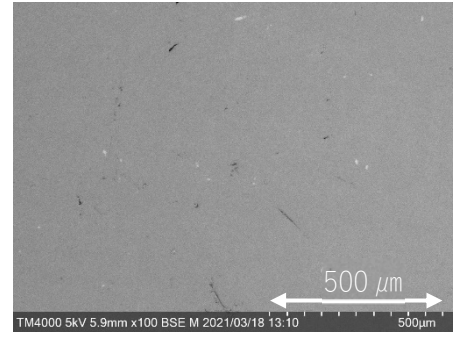
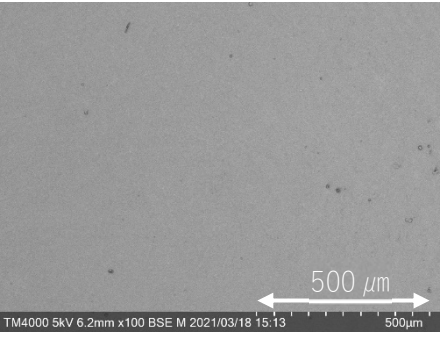
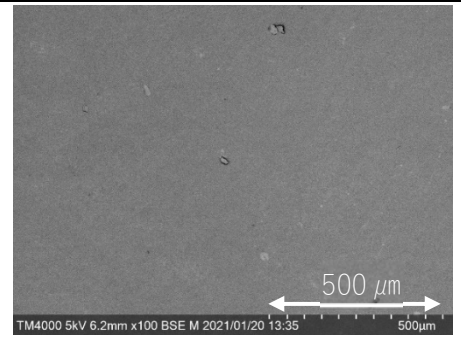
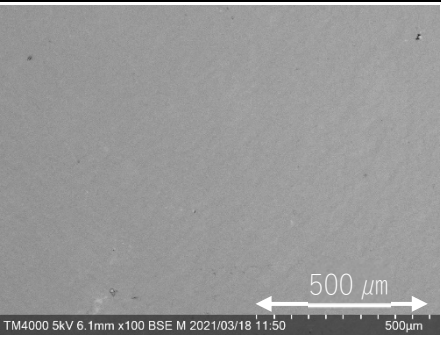
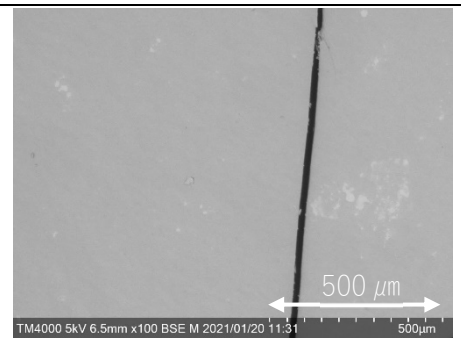
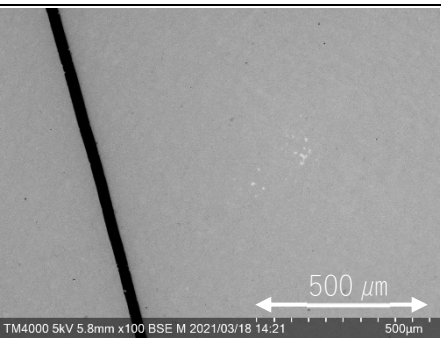
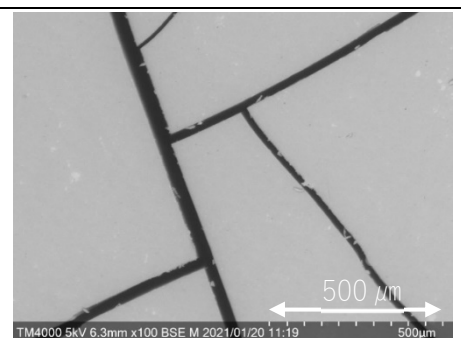
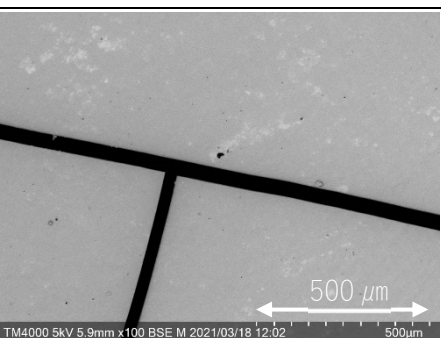
キセノン及びスーパーキセノン試験前後の配合①の SEM 写真を表 4.1 に、配合②の SEM 写真を表 4.2 に、配合③の SEM 写真を表 4.3 に、配合④の SEM 写真を表 4.4 に示す。

表 4.1 より、配合①は、キセノン 1,000 時間後では表面に変化はみられないが、2,000 時間以降は暴露面だけでなく非暴露面にもクラックが確認された。スーパーキセノン試験も同様に、1,000 時間後には変化はみられないが、2,000 時間以降には暴露面だけでなく非暴露面にもクラックが多数見られた。ただし、クラックはみられたもののクラック以外の面は平滑で、凹凸はみられなかった。また、配合①のキセノン 500 時間後試料は、引張強さ、伸び及び耐寒性が低下していたが、SEM 観察では、1,000 時間品でも表面に異常はみられなかったため、配合①の場合には、機械的特性と表面状態は直接結びつかないといえる。

配合②では、表 4.2 に示すように、キセノン及びスーパーキセノン試験 3,000 時間品においても表面に異常はみられなかった。

ただし、配合③と④には、表 4.3 と表 4.4 が示すようにスーパーキセノン 3,000 時間品の暴露面に微細なクラックがみられた。

表 4.1 配合①のキセノン及びスーパーキセノン試験前後の SEM 写真

	暴露面	非暴露面
配合① 未劣化	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 5.9mm x100 BSE M 2021/03/18 13:10 500μm</p> <p>未劣化</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.2mm x100 BSE M 2021/03/18 15:13 500μm</p> <p>未劣化</p>
配合① キセノン	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.2mm x100 BSE M 2021/01/20 13:35 500μm</p> <p>キセノン 1,000 時間</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.1mm x100 BSE M 2021/03/18 11:50 500μm</p> <p>キセノン 1,000 時間</p>
	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.5mm x100 BSE M 2021/01/20 11:31 500μm</p> <p>キセノン 2,000 時間</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 5.8mm x100 BSE M 2021/03/18 14:21 500μm</p> <p>キセノン 2,000 時間</p>
	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.3mm x100 BSE M 2021/01/20 11:19 500μm</p> <p>キセノン 3,000 時間</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 5.9mm x100 BSE M 2021/03/18 12:02 500μm</p> <p>キセノン 3,000 時間</p>

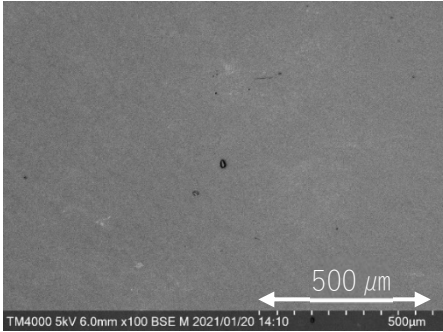
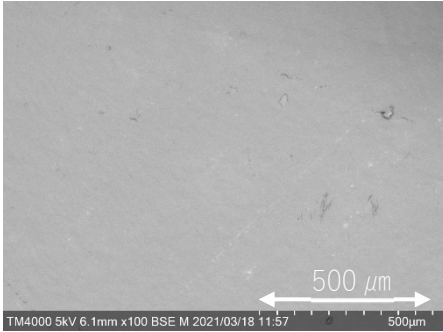
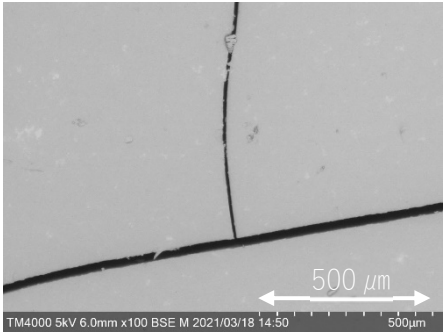
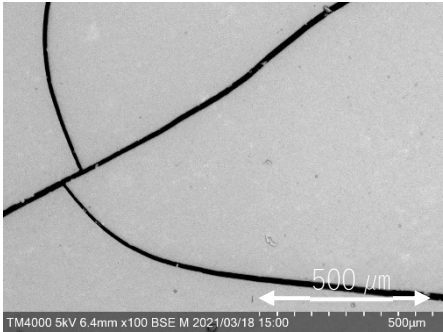
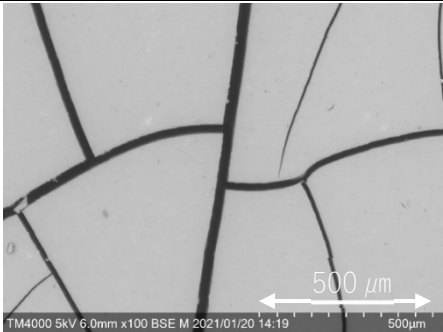
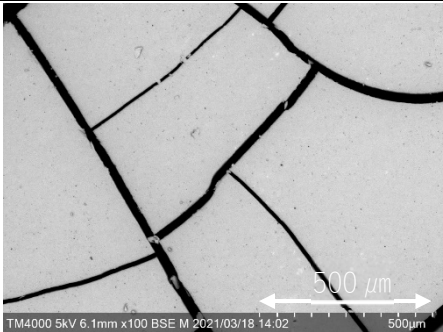
	暴露面	非暴露面
配合① スーパー キセノン	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.0mm x100 BSE M 2021/01/20 14:10 500μm</p> <p>スーパーキセノン 1,000 時間</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.1mm x100 BSE M 2021/03/18 11:57 500μm</p> <p>スーパーキセノン 1,000 時間</p>
	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.0mm x100 BSE M 2021/03/18 14:50 500μm</p> <p>スーパーキセノン 2,000 時間</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.4mm x100 BSE M 2021/03/18 15:00 500μm</p> <p>スーパーキセノン 2,000 時間</p>
	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.0mm x100 BSE M 2021/01/20 14:19 500μm</p> <p>スーパーキセノン 3,000 時間</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.1mm x100 BSE M 2021/03/18 14:02 500μm</p> <p>スーパーキセノン 3,000 時間</p>

表 4.2 配合②のキセノン及びスーパーキセノン試験前後の SEM 写真

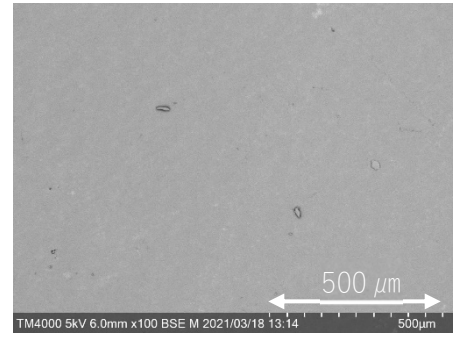
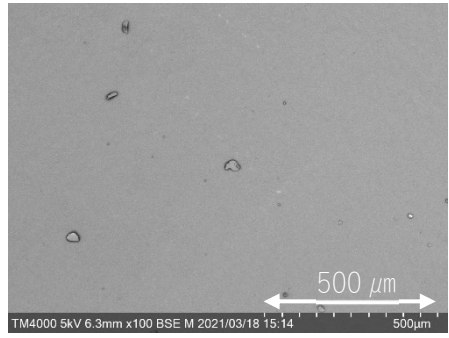
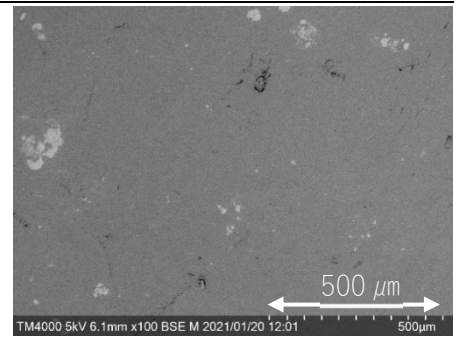
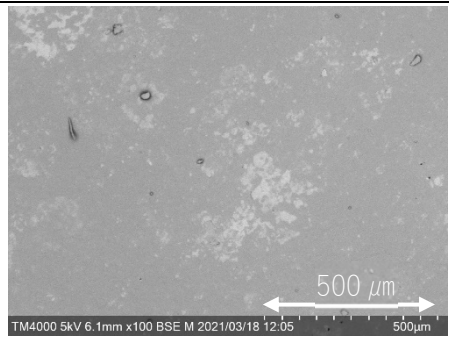
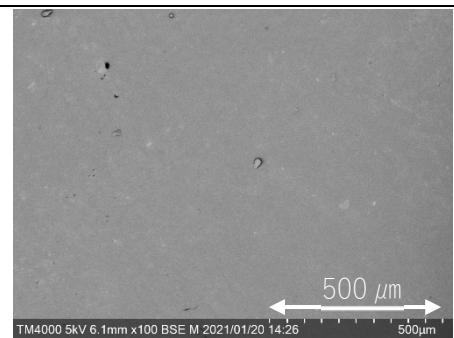
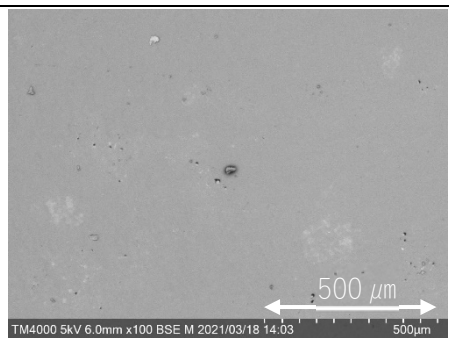
	暴露面	非暴露面
配合② 未劣化	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.0mm x100 BSE M 2021/03/18 13.14 500μm</p> <p>未劣化</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.3mm x100 BSE M 2021/03/18 15.14 500μm</p> <p>未劣化</p>
配合② キセノン	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.1mm x100 BSE M 2021/01/20 12.01 500μm</p> <p>キセノン 3,000 時間</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.1mm x100 BSE M 2021/03/18 12.05 500μm</p> <p>キセノン 3,000 時間</p>
配合② スーパー キセノン	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.1mm x100 BSE M 2021/01/20 14.26 500μm</p> <p>スーパーキセノン 3,000 時間</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.0mm x100 BSE M 2021/03/18 14.03 500μm</p> <p>スーパーキセノン 3,000 時間</p>

表 4.3 配合③のキセノン及びスーパーキセノン試験前後の SEM 写真

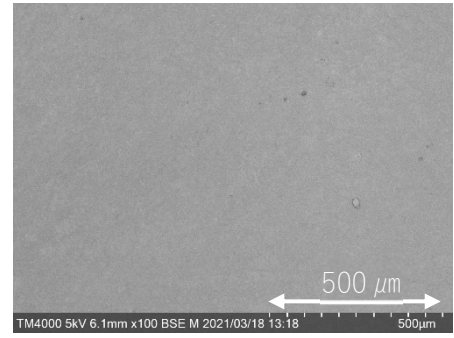
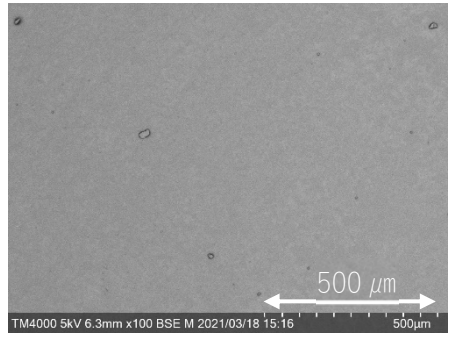
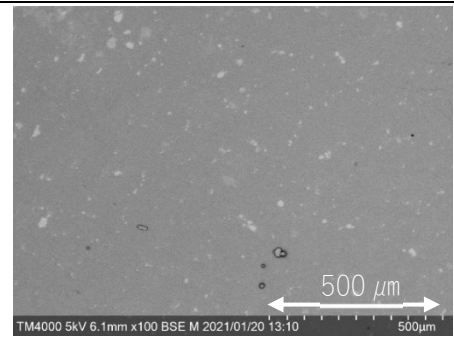
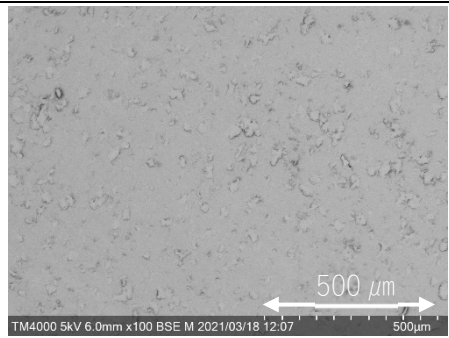
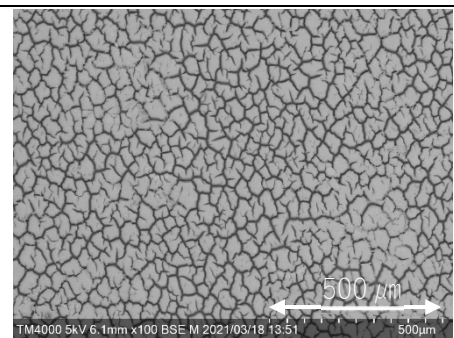
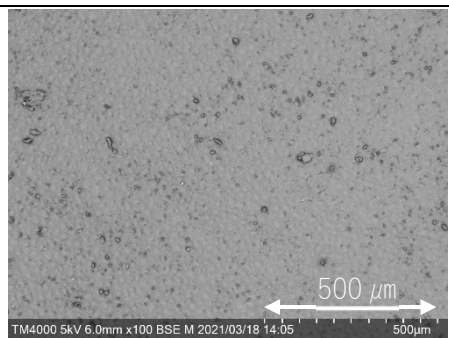
	暴露面	非暴露面
配合③ 未劣化	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.1mm x100 BSE M 2021/03/18 13:18 500μm</p> <p>未劣化</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.3mm x100 BSE M 2021/03/18 15:16 500μm</p> <p>未劣化</p>
配合③ キセノン	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.1mm x100 BSE M 2021/01/20 13:10 500μm</p> <p>キセノン 3,000 時間</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.0mm x100 BSE M 2021/03/18 12:07 500μm</p> <p>キセノン 3,000 時間</p>
配合③ スーパー キセノン	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.1mm x100 BSE M 2021/03/18 13:51 500μm</p> <p>スーパーキセノン 3,000 時間</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.0mm x100 BSE M 2021/03/18 14:05 500μm</p> <p>スーパーキセノン 3,000 時間</p>

表 4.4 配合④のキセノン及びスーパーキセノン試験前後の SEM 写真

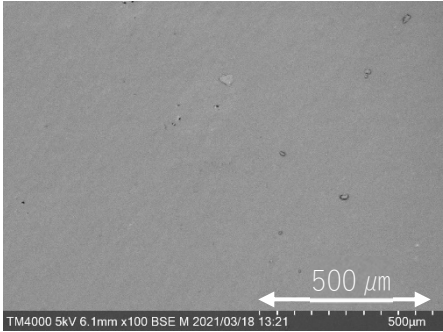
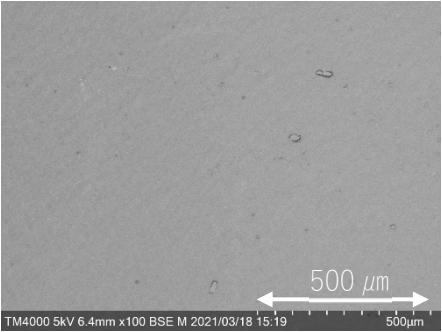
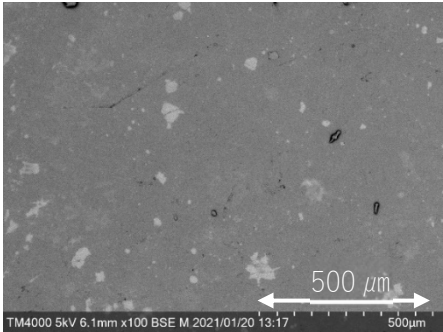
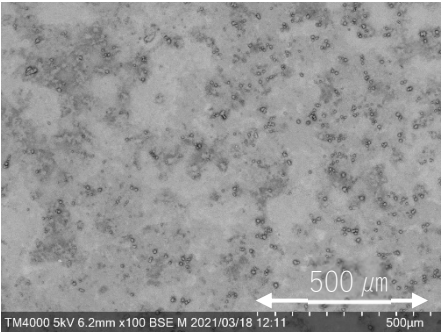
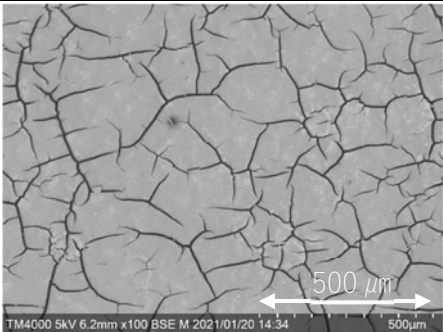
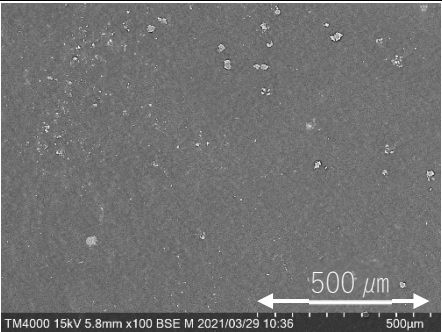
	暴露面	非暴露面
配合④ 未劣化	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.1mm x100 BSE M 2021/03/18 13:21 500μm</p> <p>未劣化</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.4mm x100 BSE M 2021/03/18 15:19 500μm</p> <p>未劣化</p>
配合④ キセノン	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.1mm x100 BSE M 2021/01/20 13:17 500μm</p> <p>キセノン 3,000 時間</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.2mm x100 BSE M 2021/03/18 12:11 500μm</p> <p>キセノン 3,000 時間</p>
配合④ スーパー キセノン	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 5kV 6.2mm x100 BSE M 2021/01/20 14:34 500μm</p> <p>スーパーキセノン 3,000 時間</p>	 <p>500 μm</p> <p>TM4000 15kV 5.8mm x100 BSE M 2021/03/29 10:36 500μm</p> <p>スーパーキセノン 3,000 時間</p>

表 4.5 100°Cギヤオープン試験後の SEM 写真

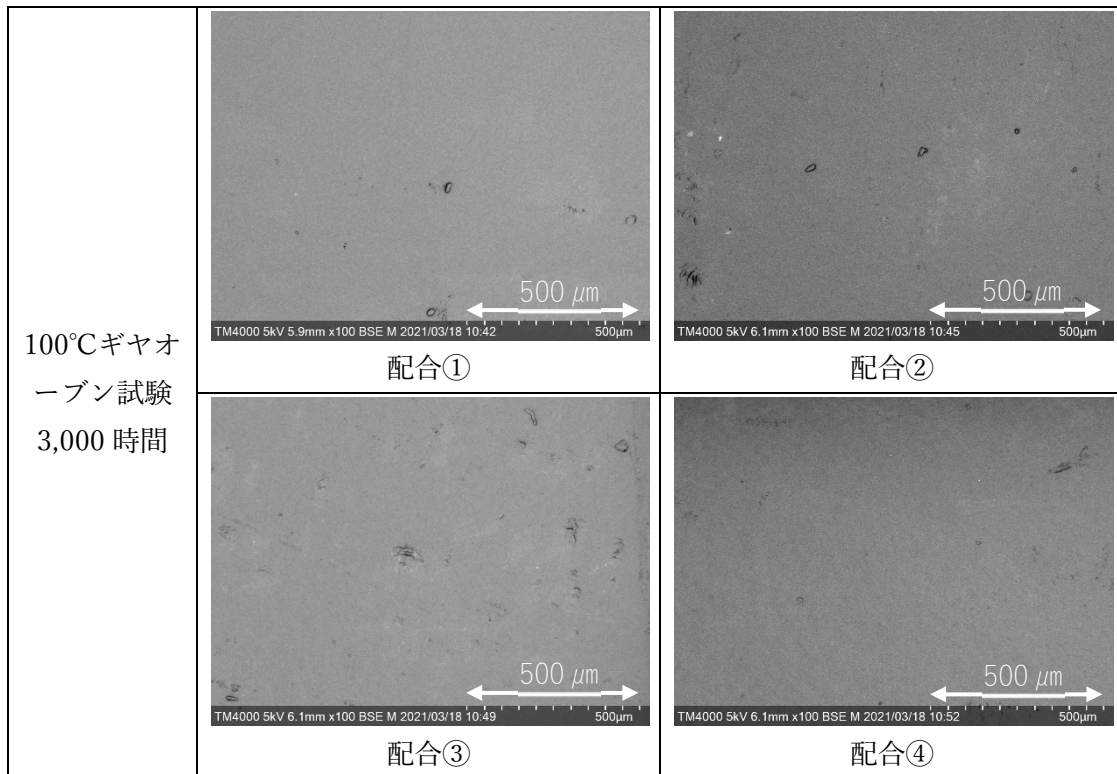
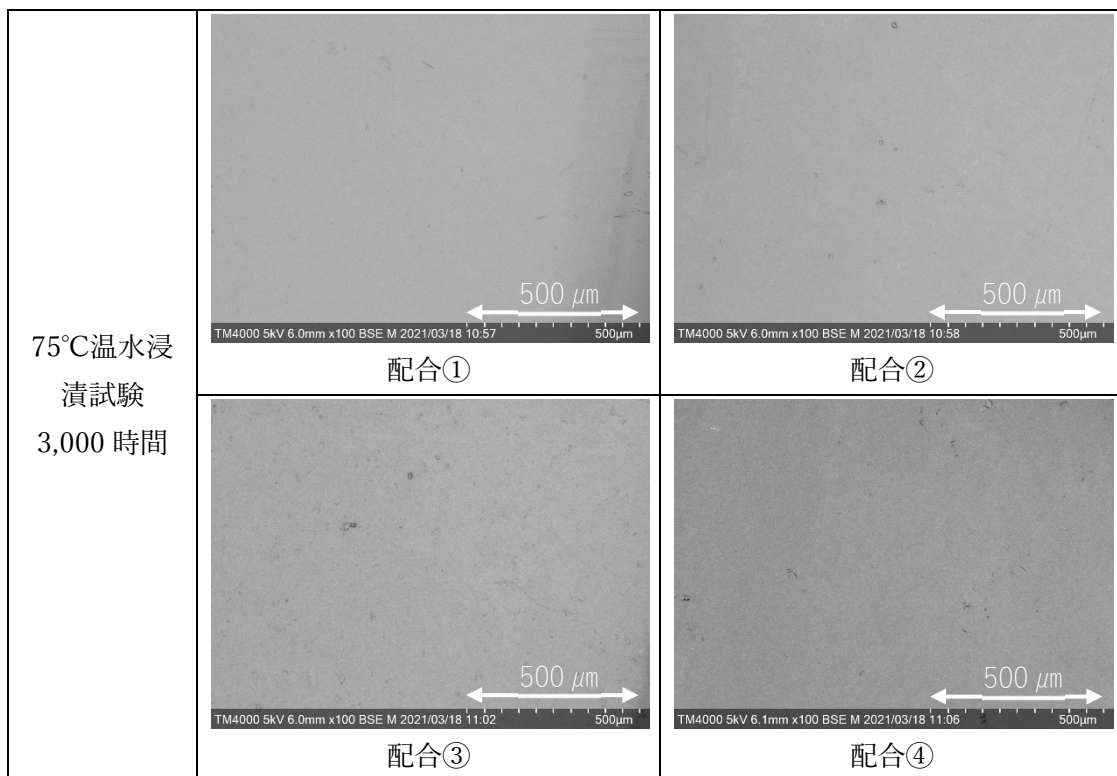


表 4.6 75°C温水浸漬試験後の SEM 写真



4.2 酸化誘導時間

今回用いた 4 種類の配合には、コンパウンドの作製時及びシートの成形時にベース樹脂であるポリエチレンが高温下で酸化劣化するのを防ぐために酸化防止剤を添加した。DSC による酸化誘導時間は、酸化防止剤の残量を示す指標であり、酸化誘導時間ゼロは、酸化防止剤がすべて消費されたことを意味している。ただし、酸化誘導時間は試験の性質上、試験片中の酸化が最も進んだ部分の結果が反映されるため、試料全体の特性を示すものではないことに留意する必要がある。したがって、たとえ紫外線劣化がごく表層のみであって、樹脂内部の特性が何ら低下していなくても、酸化誘導時間が短時間となる可能性がある。

各種劣化試験後試料の酸化誘導時間の測定結果を表 4.7 に、キセノン試験前後の酸化誘導時間の測定結果を図 4.1 に、スーパーキセノン試験前後の酸化誘導時間の測定結果を図 4.2 に、ギャオープン試験前後の酸化誘導時間の測定結果を図 4.3 に、温水浸漬試験前後の酸化誘導時間の測定結果を図 4.4 に示す。グラフ中の「ベース樹脂」は、酸化防止剤等の添加剤を一切含んでいないポリエチレン単体を測定した結果であり、その酸化誘導時間は 0.6 分と短い。表 4.7 に示すように配合①から④の初期値が異なっているが、これは、図 4.1 に示すように、配合①には酸化防止剤が添加されており、その効果によりベース樹脂に比べて酸化誘導時間が増加したと考えられる。配合②には、酸化防止剤に加えて光安定剤が添加されている。今回用いた光安定剤 Tinuvin 783FDL は、Chimassorb 944 と Tinuvin 622 を主成分とした製品であり、いずれも、耐候性の向上効果に加えて、耐熱性の向上効果もうたわれているため、配合①よりも酸化誘導時間が増加したと考えられる。配合③には、酸化防止剤に加えて、紫外線吸収剤であるカーボンブラックを添加している。カーボンブラックにはラジカルを捕捉する作用もあり、樹脂の耐熱性を向上させる効果があるとの報告がある⁴⁾ため、カーボンブラックの添加により、配合①よりも酸化誘導時間が増加したと考えられる。

図 4.1 より、配合①はキセノン 250 時間、配合②、③はキセノン 2,000 時間で酸化誘導時間 (OIT) が、ほぼゼロとなっているため、この時点でベース樹脂であるポリエチレン樹脂が酸化し始めているといえる。図 4.2 の通り、スーパーキセノン試験後も同様の傾向であるが、配合④ではキセノン試験と差がみられ、スーパーキセノン試験の方が酸化誘導時間の低下速度が早い。

図 4.3 より、100°C のギャオープン試験 3,000 時間後でも、酸化防止剤を添加した配合①の酸化誘導時間は低下していないことから、酸化防止剤はギャオープン 100°C の温度条件では、ほとんど減少しなかったと考えられる。また、紫外線吸収剤を添加した配合③も 3,000 時間後においても酸化誘導時間は低下しなかった。これは、カーボンブラックは、化学的に安定であり、ギャオープン試験後にも特性が変化しないためであると考えられる。一方、光安定剤を添加した配合②と④は、1,000 時間試験後に配合①と同じ水準まで低下し、その後、

⁴⁾ 渡部久、シリコンゴムの耐熱性向上にかかわるカーボンブラック品質特性の検証、日本化学会誌、2000 (No.3) 221-228

一定となったため、光安定剤に起因する酸化誘導時間の向上効果は失われたと考えられる。このことから、今回用いた光安定剤は、熱に弱く、100°Cの高温条件下では、酸化防止作用は失われると考えられる。

図 4.4 より、75°Cの温水浸漬試験 1,000 時間後では、100°Cのギヤオープン試験とは傾向が異なり、配合①、③の酸化誘導時間がやや低下したものの、光安定剤を添加した配合②、④は、ギヤオープン試験ほど酸化誘導時間は低下しなかった。温水浸漬試験の温度は 75°Cであり、ギヤオープン試験よりも温度が低いため、配合②、④の酸化誘導時間の低下速度が遅くなったと考えられる。また、配合①、③の温水浸漬試験後の試料表面には酸化防止剤と考えられる白色の粉末が少量析出しており、ブルームにより樹脂中の酸化防止剤の配合量が低下したために酸化したと考えられる。

図 4.5 に各種劣化試験 1,000 時間後の酸化誘導時間を示す。配合④の、100°Cのギヤオープン試験品の酸化誘導時間が低下したが、上述の通り、試験温度が 100°Cと高温のため、熱により光安定剤由来の酸化防止作用が失われたためだと考えられる。ただし、酸化防止剤 (Irganox 1010) 由来の酸化防止効果は十分残っており、一定時間の酸化誘導時間は維持していることから、ベース樹脂であるポリエチレン自体の熱酸化劣化は抑えられていると考えられる。以上の結果より、各種添加剤の酸化誘導時間への作用を表 4.8 にまとめる。

表 4.7 酸化誘導時間

配合	劣化時間 (時間)	酸化誘導時間 (分)					
		0	250	1,000	2,000	3,000	4,000
ベース樹脂	未劣化	0.6					
配合①	キセノン	14.0	0.8	0.6			
	スーパーキセノン	14.0	0.9	0.7			
	100°Cギヤオープン	14.0		13.4		13.4	
	75°C温水浸漬	14.0		6.2		5.1	
配合②	キセノン	50.0		14.3	4.9	4.9	
	スーパーキセノン	50.0		5.6	5.9	4.6	
	100°Cギヤオープン	50.0		11.0		10.9	
	75°C温水浸漬	50.0		23.7		10.0	
配合③	キセノン	25.5		11.5	2.7	2.0	
	スーパーキセノン	25.5		8.0	0.6	0.9	
	100°Cギヤオープン	25.5		24.4		20.4	
	75°C温水浸漬	25.5		15.2		12.1	
配合④	キセノン	63.9		55.0	47.7	44.1	28.9
	スーパーキセノン	63.9		44.2	19.9	11.1	
	100°Cギヤオープン	63.9		15.5		14.2	
	75°C温水浸漬	63.9		49.4		23.1	

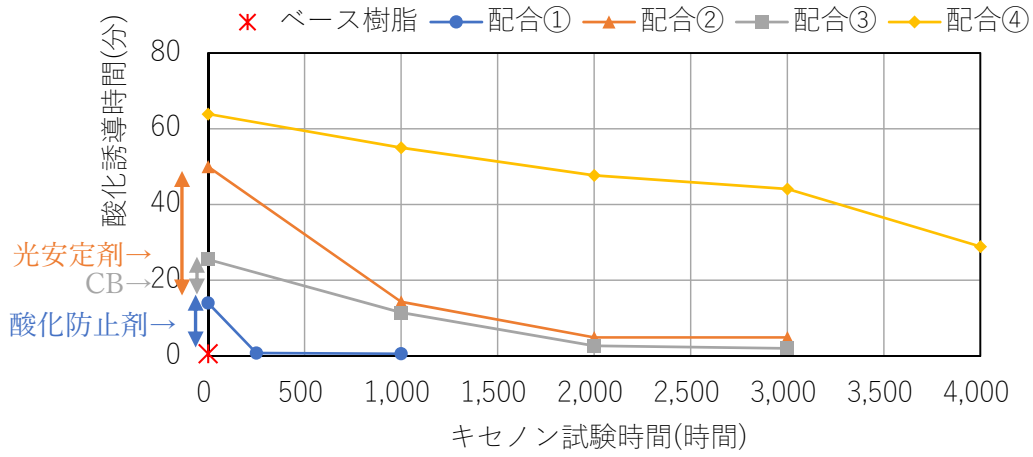


図 4.1 キセノン試験後の酸化誘導時間

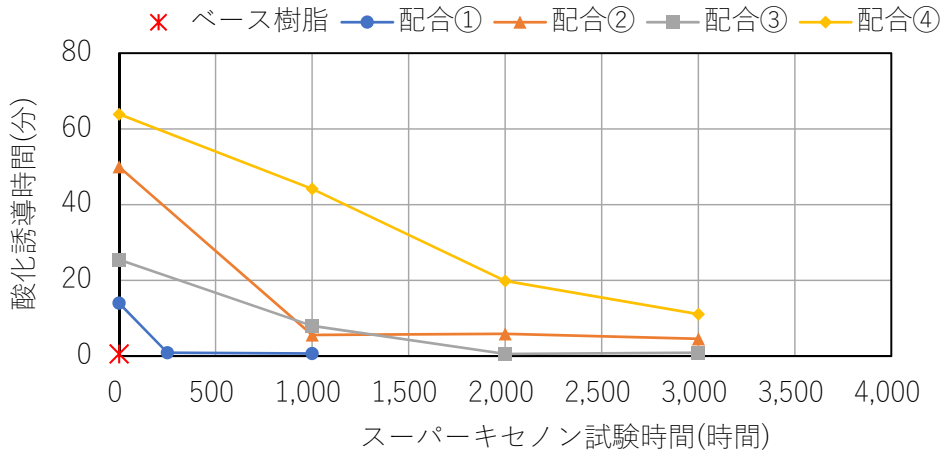


図 4.2 スーパーキセノン試験後の酸化誘導時間

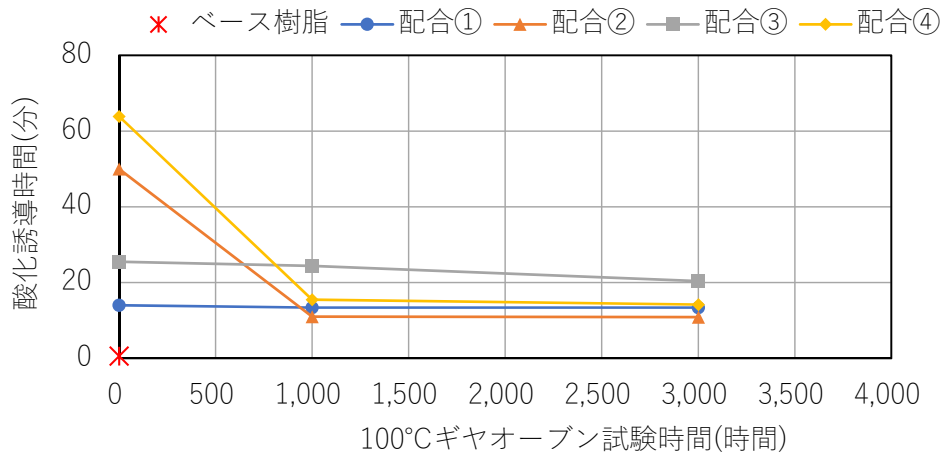


図 4.3 100°Cギヤオープン試験後の酸化誘導時間

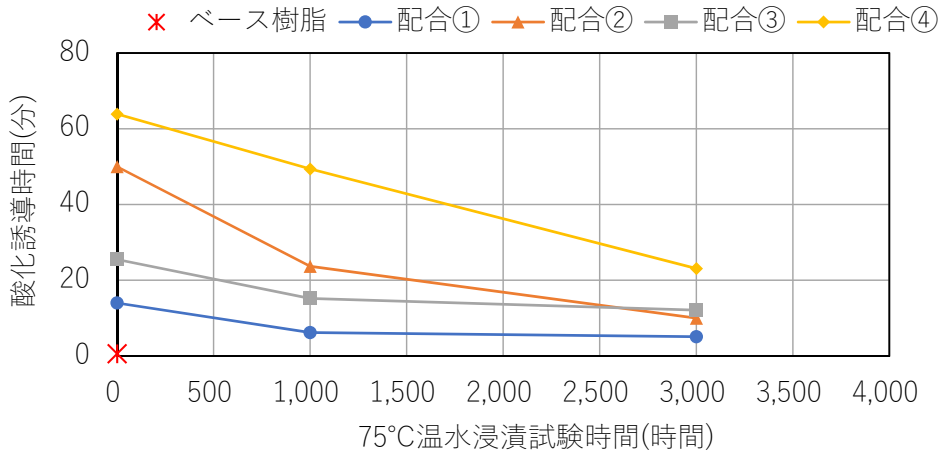


図 4.4 75°C温水浸漬試験後の酸化誘導時間

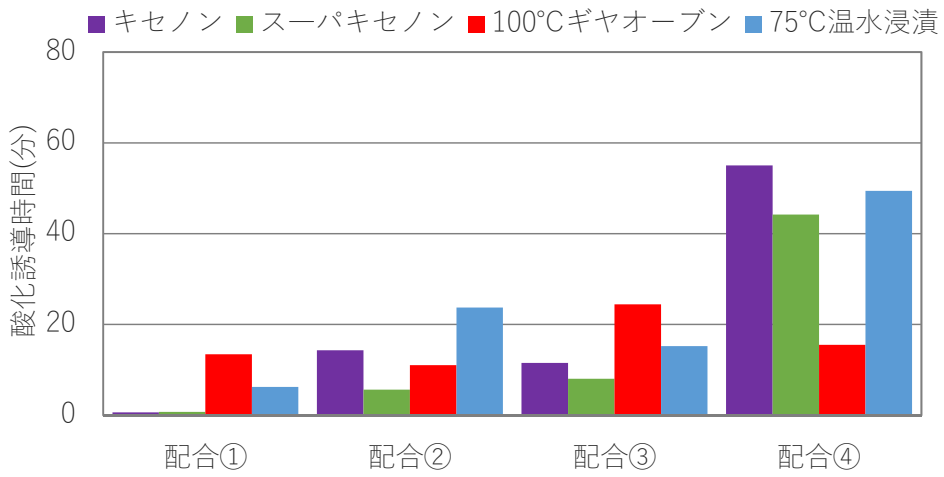


図 4.5 各種劣化試験後の酸化誘導時間 (1,000 時間の比較)

表 4.8 各添加剤の酸化防止効果

促進試験方法	キセノン試験	100°Cギャオープン	75°C温水浸漬
酸化防止剤	×	○	○(一部析出)
光安定剤	○	×	○
紫外線吸収剤	×	○	○

備考 添加効果 ○：大きい ×：小さい

4.3 FTIR による構造解析

キセノン及びスーパーキセノン試験後の暴露面を FTIR の ATR 法により測定し、樹脂の酸化度合いを示すカルボニルインデックス (CI) を算出した。ATR 法では、試料表面から深さ数 μm 程度の極浅い領域の情報が得られる。キセノン試験後の CI の算出結果を図 4.6 に、スーパーキセノン試験前後の CI の算出結果を図 4.7 に示す。

図 4.6 より、光安定剤を添加した配合②と④は、3,000 時間後においても CI は小さく、カルボニル基はほとんど生成していなかった。光安定剤は、紫外線により発生するラジカルを捕捉し、無害化することで連鎖的な酸化反応を抑制する効果があるため、その作用が有効に働いたと考えられる。配合①は、キセノン試験時間と共に CI は増加しており、カルボニル基が生成されていることを確認した。

配合③の CI は他の配合とは異なる傾向を示し、250 時間で急激に増加した後、ほぼ一定となった。250 時間において、配合①よりも CI が高い理由として、配合③は紫外線吸収剤であるカーボンブラックを配合しているために試料が黒色であることから、無色半透明の配合①よりも試料の温度が高くなり、酸化反応が促進されたと考えられる。図 4.8 にスーパーキセノン試験時のブラックパネル温度と試料の表面温度の測定値を示す。試験時は、ブラックパネル温度が 63°C になるように、槽内温度を制御しているが、試料の温度は試料の色の影響を受けるため、配合③の黒色試料では約 59°C 、配合①の無色半透明試料では約 52°C と差がみられる。この温度の違いが 250 時間における配合③と①の CI の差として表れていると推測される。

配合③の CI が 250 時間以降にほぼ一定となった理由は、紫外線吸収剤であるカーボンブラックによる紫外線の遮光効果によるものと考えられる。図 4.9 に、配合③のキセノン 1,000 時間品の深さ方向の CI の測定結果を示す。暴露面から深さ方向に 0.05mm 内部の位置では、配合③の CI はゼロであり、カルボニル基は生成していない。このことから、カーボンブラックの紫外線を遮る作用により、ベース樹脂であるポリエチレンの劣化は暴露面の極表層に限られて内部までは劣化せず、紫外線による表層の劣化はサチレートし、CI がほぼ一定となったと考えられる。配合③の機械的特性が低下しなかったのは、このように劣化層が非常に浅いためだと考えられる。

図 4.7 に示すスーパーキセノン試験の結果より、キセノンとスーパーキセノン試験の CI は、配合④の 3,000 時間品を除いては同様の結果となった。配合④の 3,000 時間品の CI は、キセノン試験ではほぼゼロであるのに対し、スーパーキセノン試験では CI が増加した。これは紫外線放射照度の違いだと考えられる。また、上記配合③と同様に、カーボンブラックの紫外線遮蔽効果により、ベース樹脂であるポリエチレンの劣化は暴露面の極表層に限られると考えられる。

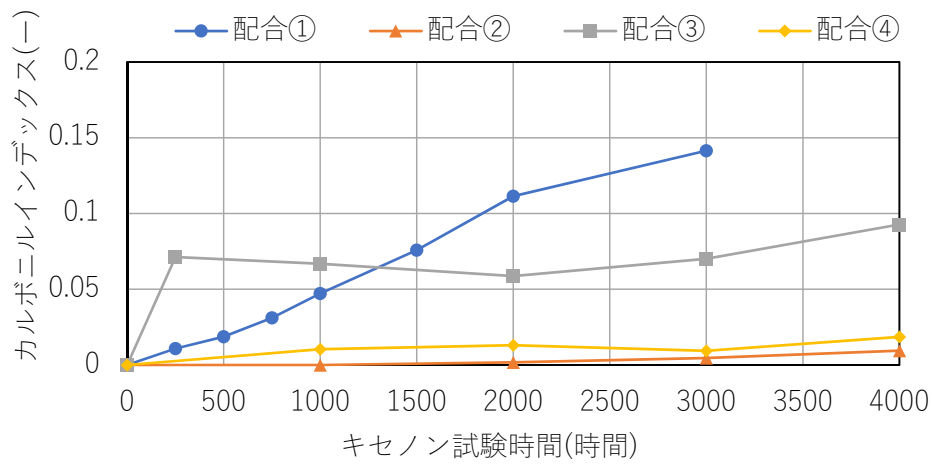


図 4.6 キセノン試験後のカルボニルインデックス

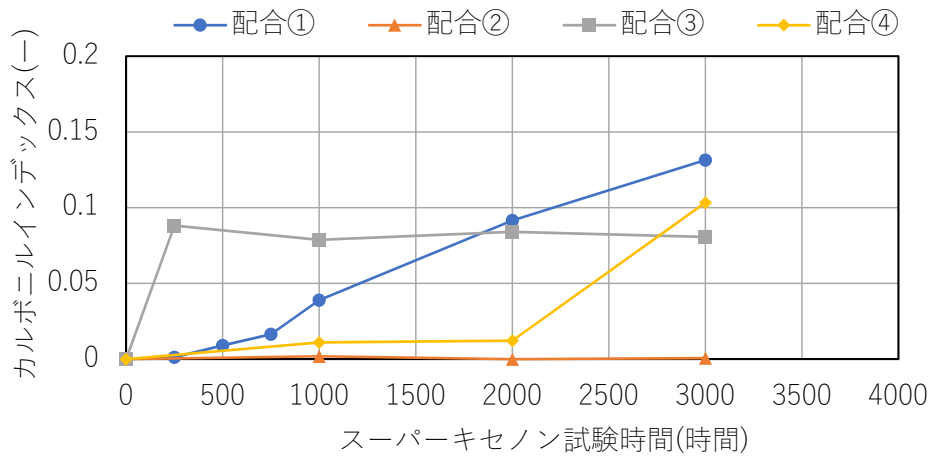


図 4.7 スーパーキセノン試験後のカルボニルインデックス

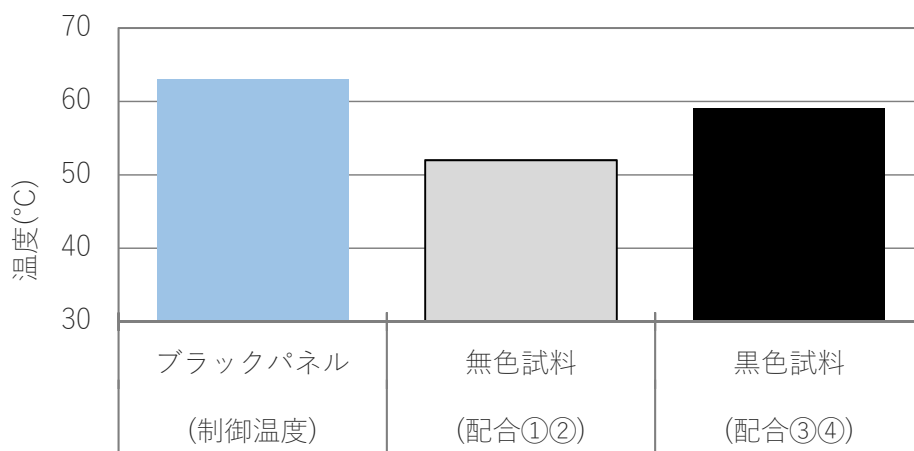


図 4.8 スーパーキセノン試験時のブラックパネル温度と試料の表面温度

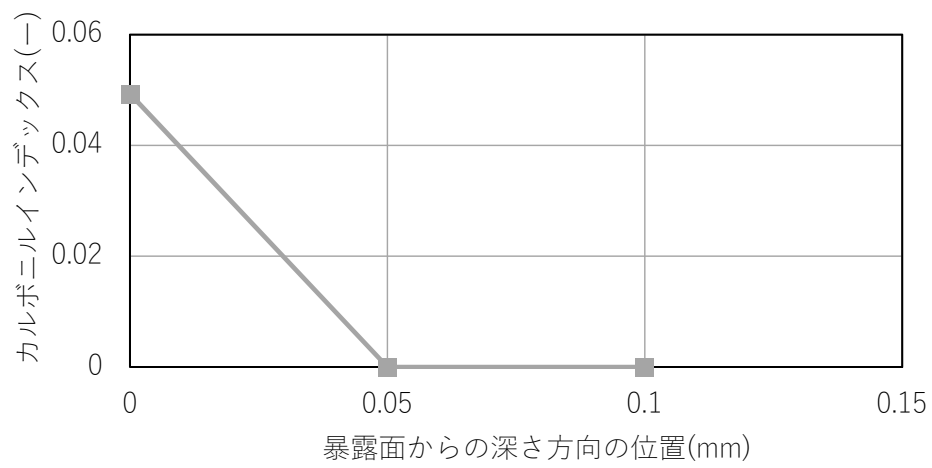


図 4.9 配合③のキセノン 1,000 時間品の深さ方向のカルボニルインデックス

4.4 FTIR による劣化深さ分析

キセノン及びスーパーキセノン試験後試料の板厚方向の劣化深さを評価するために、赤外顕微鏡を用いたマッピング測定を実施した。透過法により測定するため、赤外線が測定試料を透過するように、 $100\mu\text{m}$ 以下の厚さに薄片化した。図 4.10 にキセノン及びスーパーキセノン 1,000 時間試験試料のマッピング測定の結果を示す。図中の「暴露面側」は、暴露面を基準に深さ位置をプロットしたもので、「非暴露面側」は、非暴露面を基準に深さ位置をプロットしたことを表している。縦軸の CI は、4.3 項と同様の手順で算出したが、計算に用いたポリエチレンのピーク位置が異なることと、測定手法が異なる（4.3 項は透過法ではなく ATR 法）ことから、4.3 項の CI の数値とは直接比較することはできない。なお、ポリエチレンのピーク位置を変更したのは、ポリエチレンのピーク高さが飽和するのを避けるためである。

図 4.10 より、キセノン試験試料では、暴露面側も非暴露面側も類似の傾向を示し、表面から深さ 0.3mm 程度までは CI が高く、その後、徐々に減少し、0.5mm から 0.6mm 内部では CI はほぼゼロであった。試料の全厚は約 2mm であるため、この結果より、中心部の 1mm 程度は劣化していない健全な層が残っていると考えられる。暴露面だけでなく非暴露面も CI が高くなったのは、キセノン促進耐候性試験機の槽内で、試料の暴露面へ向けて照射されたキセノン光が乱反射し、その一部が試料の非暴露面へも到達したためだと推測される。

スーパーキセノン試験試料もキセノン試験試料と同様の傾向であったが、暴露面表層の CI の値はスーパーキセノン試験試料の方がやや高い値であり、また、CI が高い部分が板厚方向の深くまで及んでいる。

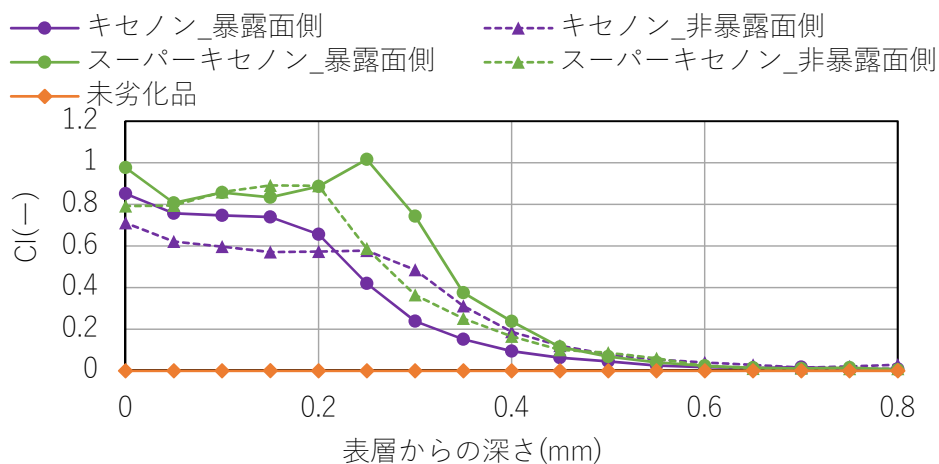


図 4.10 マッピング測定結果

(配合①、未劣化品及びキセノン/スーパーキセノン 1,000 時間試験品)

4.5 劣化層の引張特性への影響

4.4 項より、キセノン及びスーパーキセノン試験 1,000 時間後試料は、全厚約 2mm に対して内部には 1mm 程度の健全層が残っていることを確認した。しかし、3.2 項の結果より、これらの試料の引張特性は顕著に低下したため、試料表層の劣化層が起点となって引張特性の低下を引き起こした可能性があることから、検証実験を実施した。検証として、図 4.11 のように、キセノン試験 1,000 時間後試料をスプリットングマシンでスライスし、暴露面側と非暴露面側の両面を除去後、引張試験を実施した。その際、試料は、両表面約 0.2mm、0.4mm、0.5mm、0.6mm 除去した試料及び未加工品で比較した。両表面除去試料の引張強さ及び伸び残率の結果を図 4.12 に、応力-ひずみ曲線を図 4.13 に示す。これらの結果から、約 0.6mm 除去すると残率は 100%に近い値となり、未劣化品とほぼ同等の引張特性が得られたため、キセノン試験後試料の機械的特性の低下は、図 4.14 の模式図で示すように、引張歪を加えた際に表層の劣化層に亀裂が生じ、この劣化層が起点となって早期に破断したと考えられる。

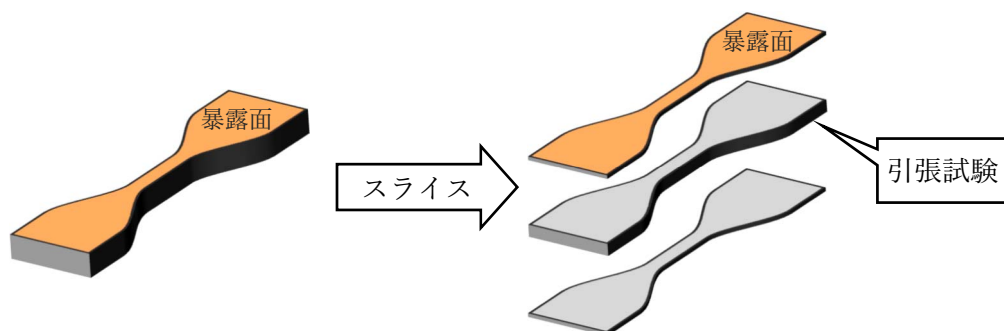


図 4.11 検証用ダンベルのスライスのイメージ図

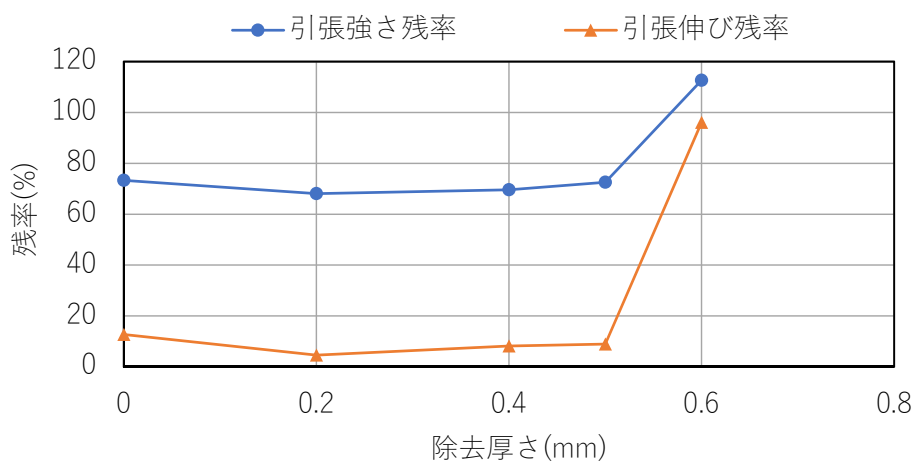


図 4.12 両表面除去試料の引張強さ及び伸び残率（配合①、キセノン 1,000 時間品）

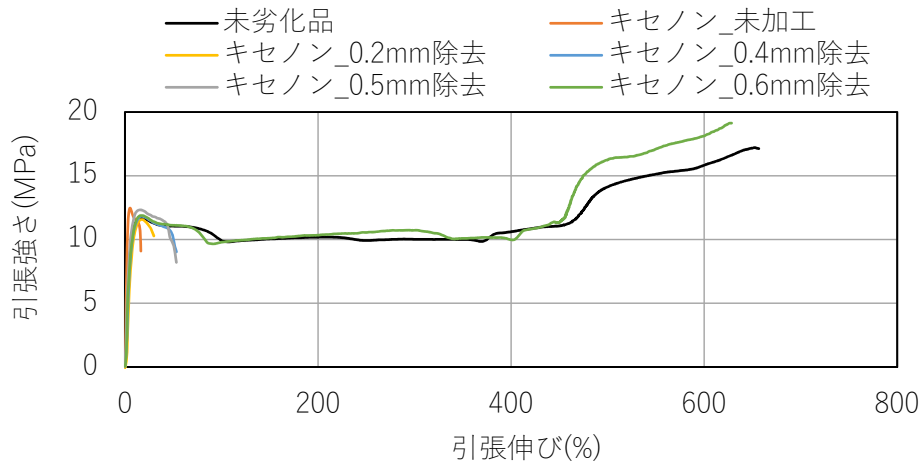


図 4.13 表面除去試料の応力-ひずみ曲線（配合①、キセノン 1,000 時間品）

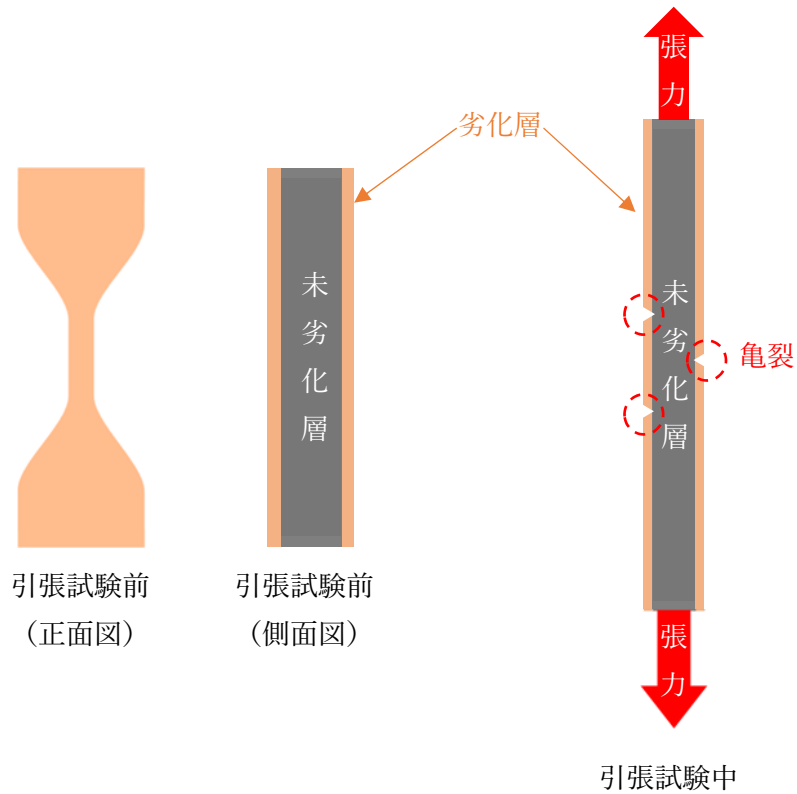


図 4.14 キセノン劣化試料の引張試験時のダンベルの模式図

5 紫外線放射照度による促進性の比較

5.1 引張試験結果の比較

耐候剤を添加した配合②、③、④では、キセノン試験による引張強さと引張伸びの明確な特性の低下はみられなかったが、耐候剤無添加の配合①では、引張強さと引張伸びが低下した。そこで、配合①の引張強さと引張伸びについて、紫外線放射照度の違いによる促進性の違いを比較した。

キセノン試験後とスーパーキセノン試験後の引張強さの比較を図 5.1 に、引張伸びの比較を図 5.2 に示す。紫外線放射照度は 3 倍異なるものの、引張強さ、伸びともにキセノン試験とスーパーキセノン試験で差は見られなかった。

キセノン試験とスーパーキセノン試験の機械的特性の残率が 50%となる試験時間を算出し、その時間の比を促進倍率とした。残率が 50%という水準は、一般に樹脂の寿命として想定される値である。図 5.1 より、キセノン試験後に引張強さ残率が 50%となる時間は約 1,770 時間、スーパーキセノン試験後の時間は約 1,820 時間であり、ほぼ同じ値であり、促進性はみられなかった。また、図 5.2 より、キセノン試験後に引張伸び残率が 50%となる時間は約 630 時間、スーパーキセノン試験後の時間は約 610 時間であり、こちらもほぼ同じ値であり、促進性はみられなかった。

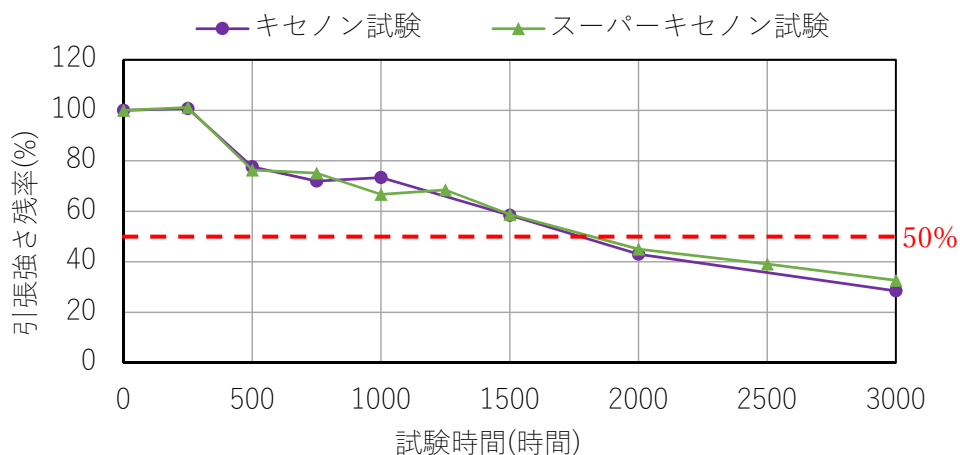


図 5.1 キセノン及びスーパーキセノン試験後の引張強さ残率 (配合①)

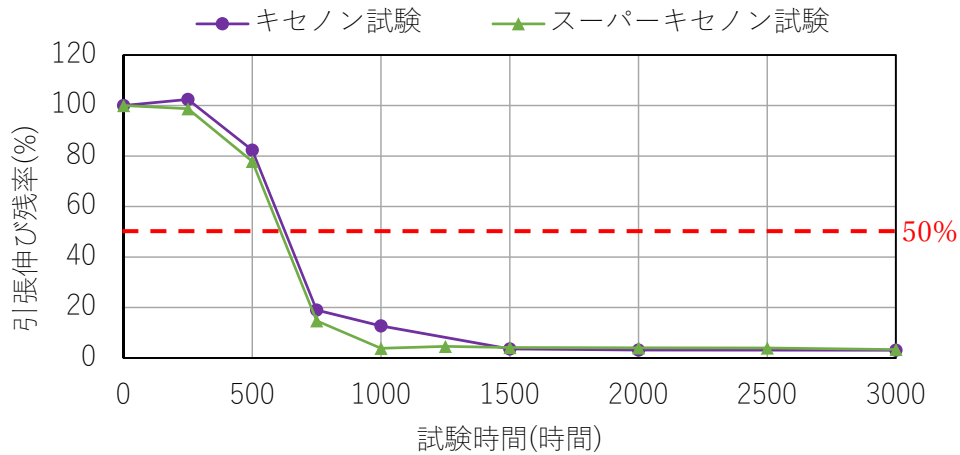


図 5.2 キセノン及びスーパーキセノン試験後の引張伸び残率 (配合①)

5.2 酸化誘導時間の比較

キセノンとスーパーキセノン試験を比較すると、配合①、②、③は、酸化誘導時間に差はみられなかったが、配合④の酸化誘導時間の低下速度に差がみられた。配合④のキセノンとスーパーキセノン試験の酸化誘導時間の比較を図 5.3 に示す。キセノン 4,000 時間後の酸化誘導時間は 29 分であるが、同じ値となるスーパーキセノン試験の試験時間は、1,630 時間であった。この時間の比を促進倍率とすると、スーパーキセノン試験の促進倍率は 2.5 倍となり、促進性がみられた。

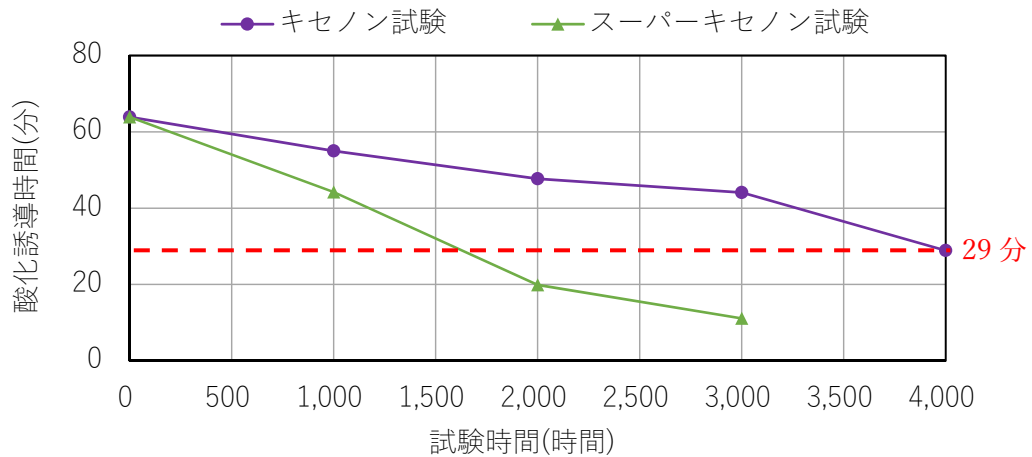


図 5.3 キセノン及びスーパーキセノン試験後の酸化誘導時間 (配合④)

6 劣化のメカニズム

今回用いた配合の内、耐候剤を添加した配合②、③、④は、今回実施したキセノン及びスーパーキセノンによる試験時間では機械的特性が低下するに至らなかった。そのため、機械的特性が低下した耐候剤無添加の配合①の各種評価結果より、劣化メカニズムを推定する。

配合①は、キセノン試験では、機械的特性の低下が顕著であったが、100°Cのギャオープン試験と75°Cの温水浸漬試験では、機械的特性の低下は確認できなかった。そのため、配合①の劣化要因は、キセノン試験による紫外線が支配的であるといえる。キセノン試験後試料の評価結果を表6.1に示す。

酸化誘導時間の結果より、キセノン試験250時間品は酸化誘導時間がゼロになっていることから、紫外線により酸化防止剤が消失したと考えられる。次に、キセノン試験250時間品のCIの結果より、250時間でカルボニル基の生成が確認できたことから、表層でポリエチレンの酸化分解反応が開始したと考えられる。また、FTIRによる深さ方向のマッピング測定の結果より、表層の酸化が徐々に深さ方向に進行し、それに伴う分子鎖の切断が進行したと考えられる。そして、試料内部は劣化していない健全層が残っているものの、表層の劣化層が起点となって応力集中が起こり、機械的特性が低下したと考えられる。

表 6.1 キセノン試験後試料の評価結果

キセノン試験	250 時間	500 時間
酸化誘導時間	× (ゼロ)	× (ゼロ)
カルボニルインデックス	↗ (酸化有)	↗ (更に増加)
引張特性	○	×
耐寒性	○	×
SEM	○	○

7 まとめ

本研究では、軟質 PVC に次いで電線被覆材として多用されているポリエチレンを評価対象とし、屋外用ポリエチレン絶縁電線の被覆材を模擬したポリエチレンシートを作製し、劣化に及ぼす主な因子である紫外線、熱、水の影響を分離するために、キセノン試験、ギヤオープン試験と温水浸漬試験を実施して、各種特性の評価と劣化メカニズムを調査した。また、キセノン試験については、紫外線放射照度の違いによる促進性の違いを評価するために、一般的な紫外線放射照度である $60\text{W}/\text{m}^2$ の条件に加えて、スーパーキセノン促進耐候性試験機による $180\text{W}/\text{m}^2$ の紫外線放射照度の条件でも実施した。

その結果、表 7.1 で示すように、本研究条件の範囲では、機械的特性の低下はキセノン及びスーパーキセノン試験（紫外線+水+熱）のみで起こり、ギヤオープン試験（熱）と温水浸漬試験（水+熱）では起こらなかった。また、キセノン試験による劣化は、紫外線によって暴露面及び非暴露面の表層が酸化分解し、表層の劣化層が起点となって、機械的特性の大幅な低下を引き起こすことが明らかとなった。また、耐候剤を少量添加することで、これらの機械的特性の低下を大きく改善できることも確認した。

紫外線放射照度の違いによる促進性の違いを評価するために実施したスーパーキセノン試験の結果より、今回用いた配合では、紫外線放射照度が 3 倍異なっても、機械的特性に差はみられなかったが、カルボニルインデックス (CI) には約 2.5 倍の促進性が見られた。

キセノン及びスーパーキセノン試験（紫外線+水+熱）後の電気特性に若干の低下傾向がみられたが、十分な体積抵抗率を維持しており、屋外で長期間使用しても、電気的な性能を維持できると考えられる。

表 7.1 機械的特性の評価結果のまとめ

配合	配合①	配合②	配合③	配合④
光安定剤	無	有	無	有
紫外線吸収剤	無	無	有	有
キセノン試験	↓	→	→	→
スーパーキセノン試験	↓	→	→	→
ギヤオープン試験 (100°C)	→	→	→	→
温水浸漬試験 (75°C)	→	→	→	→

禁無断転載

自主研究

「電線被覆材の耐候劣化メカニズムの調査研究」

(研究期間: 2020 年 4 月 ~ 2021 年 3 月)

報 告 書

2021 年 3 月

一般社団法人電線総合技術センター

〒431-2103

静岡県浜松市北区新都田一丁目 4 番 4 号

TEL:053-428-4684

(免責事項)

記載している情報もしくは内容に関連して直接・間接的に生じた
いかなる損失に関し、当センターは一切責任を負いません。