

自主研究

「屋外暴露試験」

(研究期間：平成30年4月～平成31年3月)

報告書

平成31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

2. 試験内容

2.1 試験試料

2.2 屋外暴露試験

2.3 促進耐候試験

2.4 評価項目

3. 試験結果

3.1 初期特性

3.2 キセノン促進耐候試験

3.3 メタルハライド促進耐候試験

4. まとめと今後の予定

1. はじめに

現在屋外暴露試験を実施している PVC 電線被覆材料（15 年目）には RoHS 指令対象の可塑剤が使用されている。そこで、将来の環境規制に対応する電線被覆材料探索の一環として、環境規制対象可塑剤の代替候補と考えられる 2 種類の可塑剤（DINP、DINCH）を配合した PVC 電線被覆材料の耐候性を評価するために気象条件の異なる国内 3 カ所（旭川、銚子、宮古島）での 20 年間の屋外暴露試験を開始すると共に、2 種類（キセノン、メタルハライド）の促進耐候性試験を行った。

2. 試験内容

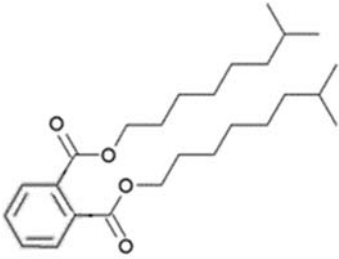
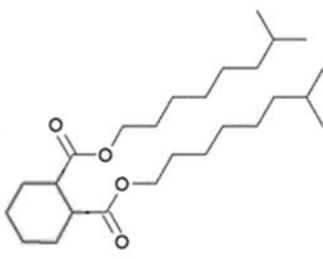
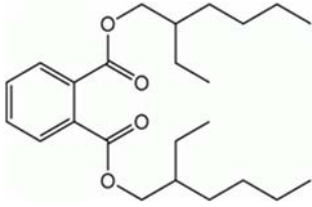
2.1 試験試料

屋外暴露試験及び促進耐候性試験に用いた材料の配合を表 1 に示す。可塑剤は RoHS 指令で規制対象となる DEHP（以降 DOP と表記）とその代替候補と考えられる DINP、DINCH の 3 種類（表 2）を使用し、カーボンブラック（以降、CB と表記する場合有り）の添加量を振った配合とした。なお、可塑剤 DOP を使用した配合は現在、継続実施しているマルチクライアント研究「電線被覆材の屋外暴露・耐候性データベースの整備」にて 2001 年に作成したシートを用いた。

表 1. 配合表

材 料	製品名 (メーカー)	配 合 部 数								
		DINP 系				DINCH 系				DOP
PVC	TH-1300 (大洋塩ビ)	100				100				-
	MT1300 (ヴィテック)	-				-				100
可塑剤	DINP -	50				-				-
	DINCH (BASF)	-				50				-
	DOP (ジェイプラス)	-				-				50
Ca/Zn 系 安定剤	RUP-103 (ADEKA)	4				4				-
	OW3150R (堺化学工業)	-				-				5
充填剤 CaCO ₃	ホワイトン SB 赤 (白石カルシウム)	30				30				-
	ソフトン 1500 (備北粉化工業)	-				-				35
CB	バルカン 9A32 (CABOT)	0	0.25	0.5	0.75	0	0.25	0.5	0.75	0.5

表 2. 評価に使用した可塑剤

	DINP	DINCH	DOP
化学式			
分子量	418	424	391

なお、バンバリーミキサー又は同方向二軸押出機を用いて表 1 に記載した 9 種類の配合のコンパウンドを作製した後に、単軸押出機の T ダイにより厚さ 2mm のシート形状に加工を行った。

2.2 屋外暴露試験

気象条件の異なる国内 3 ヲ所での屋外暴露試験を 2018 年 10 月 17 日から開始した。表 3 に各屋外暴露試験場の気象データと屋外暴露の条件を示す。暴露角度は各地域の標準的な角度としたが、北海道・旭川については冬季積雪時に雪の重さで試料が損傷を受ける危険性が指摘された為、冬季（10 月～4 月）は落雪を促すために暴露角度を大きくした。

表 3. 屋外暴露試験場の気象データと屋外暴露の条件

試験場	北海道・旭川	千葉県・銚子	沖縄県・宮古島
試験場			
試験場の所属先	一般財団法人 日本ウエザリングテストセンター		
試験場の位置	北緯 43 度 52 分 東経 142 度 16 分	北緯 35 度 43 分 東経 140 度 45 分	北緯 24 度 44 分 東経 125 度 19 分
海拔	137m	53.6m	50m
年平均気温 ()	7.3	16.1	23.9
年平均相対湿度 (%)	76	76	78
年間日照時間 (hr)	1561	2110	1749
年間降水量 (mm)	1211	1746	2061
(屋外暴露の条件) 暴露の方位、角度	南面 30° (4~10 月) 南面 60° (10~4 月)	南面 30°	南面 20°

年平均気温、年平均相対湿度、年間日射時間、年間降水量は気象庁データ(2009~2018 年)の平均値

2.3 促進耐候性試験

促進耐候性試験はキセノン促進耐候性試験及びメタルハライド促進耐候性試験を実施した。表4に各促進耐候性試験条件を示す。

表4. 促進耐候試験条件

	キセノン	メタルハライド
試験機名 (試験実施機関)	X75 (スガ試験機) (JECTEC)	SUV-W161 (岩崎電気) (大阪産業技術研究所)
試験方法規格	JCS7391	なし
試験片表面の放射照度 (W/m ²)(300~400nm)	60	800
ブラックパネル温度()	63	63
相対湿度(%)	50	50
水噴霧サイクル(分)	水噴霧 12 : 停止 48	水噴霧 2 : 停止 118

JCS7391 (日本電線工業会規格：電線・ケーブルの促進暴露試験方法)

2.4 評価項目

各促進耐候性試験における評価項目を表5、試験条件を表6に示す。

表5. 評価項目

		試料サイズ	評価項目
初期		150×100×2mmt	引張、耐寒性、熱安定性、 体積抵抗率、外観
促進耐候性 試験後	キセノン	150×70×2mmt	引張、耐寒性、熱安定性、外観
	メタルハライド	JIS K 6251 3号試験片	引張、熱安定性、外観
屋外暴露後		150×100×2mmt	引張、耐寒性、熱安定性、 体積抵抗率、外観

表6. 試験条件

	試験規格	試験条件
引張	JIS K 6723	JIS K 6251 3号試験片(厚さ2mm)、引張速度:200mm/min 初期(N=5 又は 4)、キセノン(N=4)、メタルハライドと屋外暴露 (N=3)
耐寒性	JIS K 6723	試験温度:-15°C
熱安定性	JIS K 6723	試験温度:180°C
体積抵抗率	JIS K 6723	試料厚さ:2mm 試験温度30°Cで直流500V印加1分後の値を読み取り
外観	—	SEM、顕微鏡拡大写真撮影

3. 試験結果

3.1 初期特性

3.1.1 引張試験

屋外暴露試験及び促進耐候性試験開始前試料の引張試験結果を表 7~9、図 1~3 に示す。
可塑剤の種類やCB添加部数の違いによる差は機械的特性への影響は小さい。

表 7. 引張試験結果 (引張強度)

可塑剤	CB 添加部数	引張強度 (MPa)					
		平均	1	2	3	4	5
DINP 系	0	20.0	20.0	19.7	20.2	19.8	20.5
	0.25	19.6	19.2	19.1	19.6	20.0	20.0
	0.5	19.4	19.1	19.1	19.9	19.2	19.8
	0.75	19.2	18.7	19.7	18.6	19.4	19.7
DINCH 系	0	19.0	19.3	19.0	18.5	19.0	19.1
	0.25	18.9	18.9	19.0	19.1	18.8	18.9
	0.5	18.8	19.1	18.3	19.0	18.7	18.9
	0.75	18.9	18.7	19.1	19.0	19.1	18.7
DOP	0.5	19.9	20.4	19.9	19.7	19.4	—

表 8. 引張試験結果 (伸び)

可塑剤	CB 添加部数	伸び (%)					
		平均	1	2	3	4	5
DINP 系	0	309	299	310	305	317	313
	0.25	317	312	319	319	318	318
	0.5	316	317	299	323	318	320
	0.75	312	320	321	297	305	318
DINCH 系	0	297	278	280	298	320	309
	0.25	297	292	302	301	302	288
	0.5	298	302	298	300	298	294
	0.75	301	292	307	303	313	288
DOP	0.5	348	367	350	338	336	-

表 9. 引張試験結果 (100%モジュラス)

可塑剤	CB 添加部数	100%モジュラス (MPa)					
		平均	1	2	3	4	5
DINP 系	0	11.6	11.6	11.4	11.8	11.4	11.7
	0.25	11.3	11.4	11.1	11.2	11.4	11.4
	0.5	11.0	11.1	11.0	11.1	10.9	11.1
	0.75	10.8	10.5	10.7	10.8	11.0	11.2
DINCH 系	0	11.6	12.4	11.8	11.4	10.9	11.3
	0.25	11.5	11.5	11.4	11.4	11.4	11.7
	0.5	11.4	11.5	11.3	11.4	11.3	11.5
	0.75	11.2	11.2	11.0	11.3	11.2	11.5
DOP	0.5	12.3	12.4	12.3	12.3	12.1	—

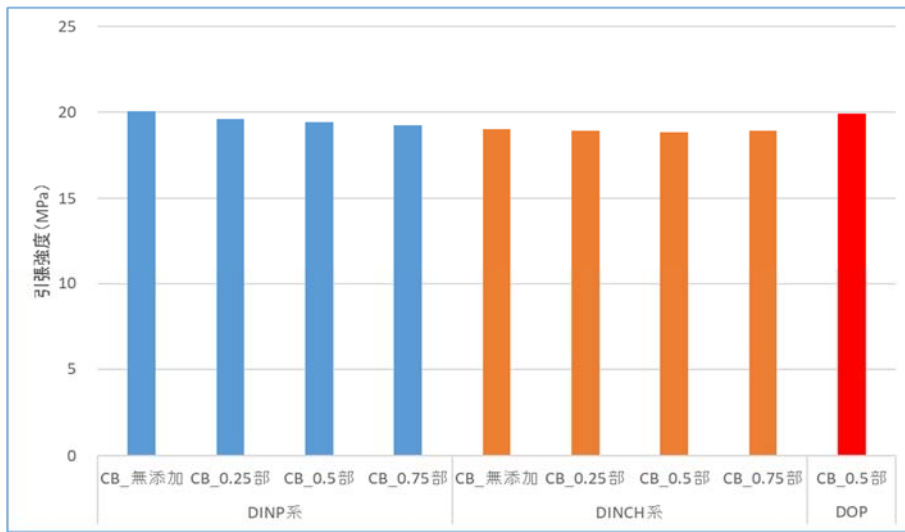


図 1. 引張試験結果 (引張強度)

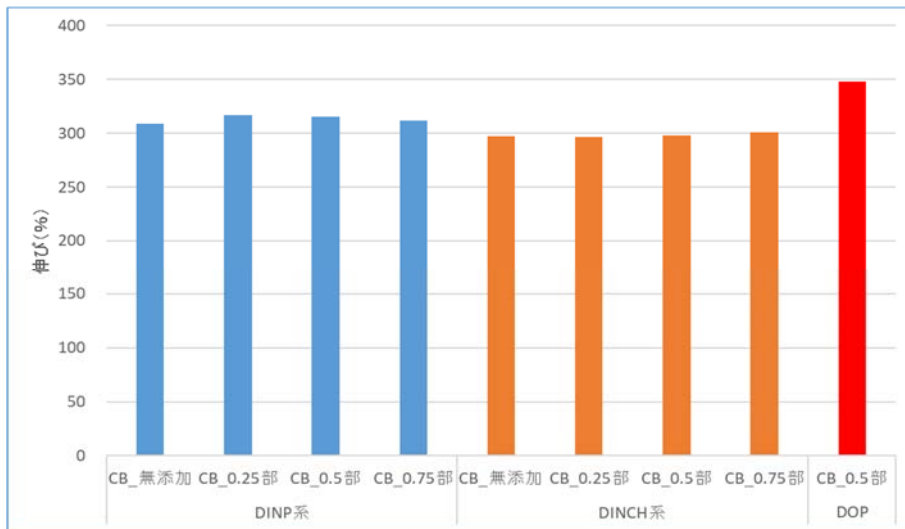


図 2. 引張試験結果 (伸び)

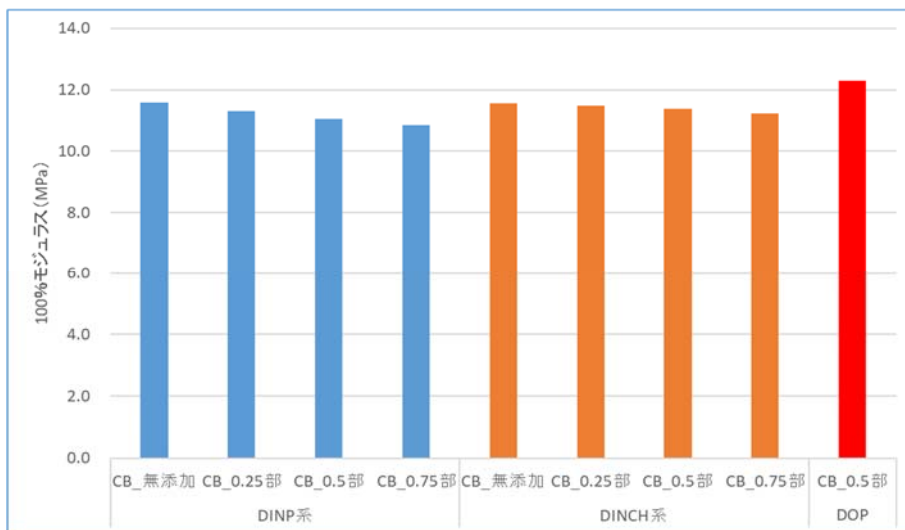


図 3. 引張試験結果 (100%モジュラス)

3.1.2 耐寒性

屋外暴露試験及び促進耐候性試験開始前試料の耐寒性試験結果を表 10 に示す。

-15 ではいずれの試料も破壊しなかった。

表 10 . 耐寒性試験結果

可塑剤	CB 添加部数	N=5 の内の破壊本数 (本)
DINP 系	0	0
	0.25	0
	0.5	0
	0.75	0
DINCH 系	0	0
	0.25	0
	0.5	0
	0.75	0
DOP	0.5	0

3.1.3 熱安定性

屋外暴露試験及び促進耐候性試験開始前試料の熱安定性試験結果を表 11、図 4 に示す。
DOP と比較して DINP、DINCH 配合材は熱安定性が優れていた。

表 11. 熱安定性試験結果

可塑剤	CB 添加部数	試験結果 (時間)
DINP 系	0	8.8
	0.25	9.1
	0.5	8.1
	0.75	7.5
DINCH 系	0	8.8
	0.25	9.8
	0.5	9.2
	0.75	10.0
DOP	0.5	6.1

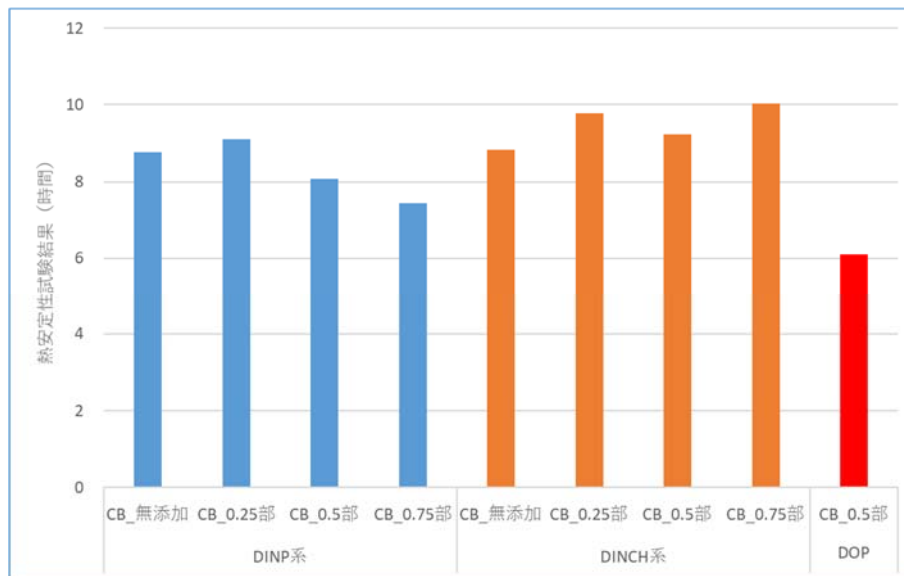


図 4 . 熱安定性試験結果

3.1.4 体積抵抗率

屋外暴露試験及び促進耐候性試験開始前試料の体積抵抗率測定結果を表 12、図 5 に示す。なお、可塑剤 DOP を配合したシートはサイズが小さい為、体積抵抗率の測定は実施しなかった。CB 添加部数に依らず、DINP の体積抵抗率は DINCH よりも若干高かった。

表 12 . 体積抵抗率測定結果

可塑剤	CB 添加部数	体積抵抗率 (Ω / cm)			
		平均	1	2	3
DINP 系	0	2.49×10^{13}	2.39×10^{13}	2.57×10^{13}	2.50×10^{13}
	0.25	2.22×10^{13}	2.09×10^{13}	2.25×10^{13}	2.33×10^{13}
	0.5	2.05×10^{13}	2.03×10^{13}	2.03×10^{13}	2.09×10^{13}
	0.75	1.71×10^{13}	1.65×10^{13}	1.77×10^{13}	1.72×10^{13}
DINCH 系	0	6.22×10^{12}	6.24×10^{12}	6.78×10^{12}	5.64×10^{12}
	0.25	6.46×10^{12}	5.53×10^{12}	6.83×10^{12}	7.02×10^{13}
	0.5	6.15×10^{12}	6.02×10^{12}	5.81×10^{12}	6.61×10^{12}
	0.75	5.72×10^{12}	4.82×10^{12}	6.59×10^{13}	5.74×10^{12}

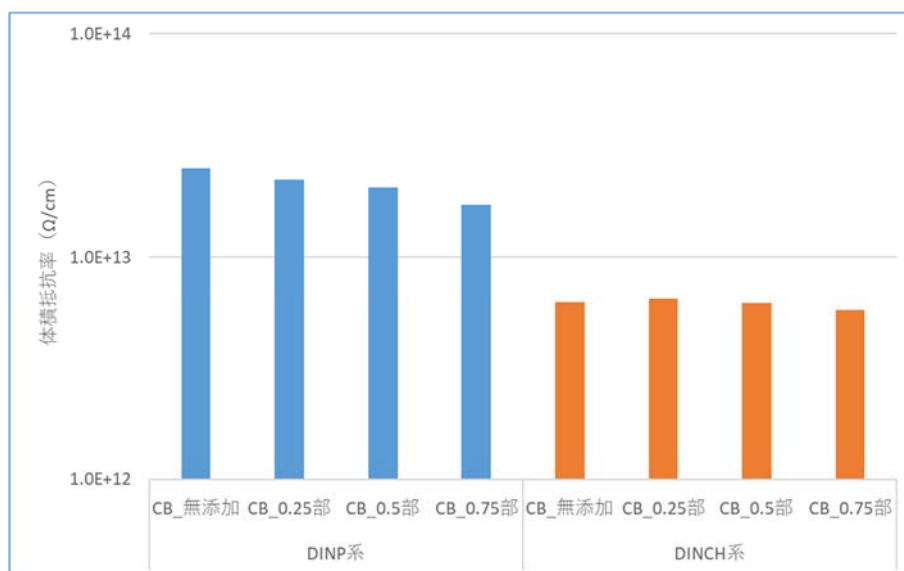


図 5 . 体積抵抗率測定結果

3.2 キセノン促進耐候性試験

キセノン促進耐候性試験のスケジュールを表 13 に示す。

最長暴露時間は日本ウエザリングテストセンター銚子暴露試験場における 1 年間の紫外線量を元に、屋外暴露 10 年間相当の紫外線量となる時間を設定した。

なお、表内を青く塗り潰した試料については 2018 年 3 月の時点で暴露試験が終了しており、劣化状況の調査を行った。

表 13. キセノン促進耐候試験スケジュール

暴露時間(hr)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1250
紫外線(300~400nm)量(MJ/m ²)	21.6	43.2	64.8	86.4	108	129.6	151.2	172.8	194.4	216	270
CB 無添加 DINP,DINCH	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
CB 0.25 部 DINP,DINCH					○					○	
DINP,DINCH										○	
DOP										○	
CB 0.75 部 DINP,DINCH										○	

暴露時間(hr)	1500	2000	3000	4000	5000	6000	8000	10000	12000	14000
紫外線(300~400nm)量(MJ/m ²)	324	432	648	864	1080	1296	1728	2160	2592	3024
CB 無添加 DINP,DINCH	○	○								
CB 0.25 部 DINP,DINCH	○	○	○	○	○	○	○	○		
DINP,DINCH		○	○	○	○	○	○	○	○	○
DOP		○	○							
CB 0.75 部 DINP,DINCH		○	○	○	○	○	○	○	○	○

3.2.1 引張試験

促進耐候性試験後の引張試験結果を表 14～16、図 6～11 に示す。

図 6、7、11、12 に示すように、暴露時間 1,000 時間までは可塑剤の種類を問わずカーボンブラック添加による引張強度低下の抑制効果が確認された。ただし、0.5 部と 0.75 部では顕著な違いは見られなかった。また図 16、17 に示すように、100%モジュラスはカーボンブラック添加の有無や添加量による顕著な違いは見られなかった。

引張強度に対する可塑剤の種類の影響は、図 8～10 に示すように DINP 配合材の方がやや低下が大きかった。伸びは図 13～15 に示すように CB 無添加材では DINP 配合材の方がやや低下が大きいが、CB 添加材では逆に DINCH 配合材の方がやや低下が大きくなった。100%モジュラスは図 18～20 に示すように、CB 添加の有無や添加量に依らず DINCH 配合材の方がやや上昇が大きい結果であった。

表 14 . 引張試験結果 (引張強度)

暴露時間 (hr)		上段: 引張強度 (MPa) 下段: 残率 (%)																			
		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000									
DINP 系	CB 無添加	20.0	19.7	19.6	19.7	18.8	18.8	17.7	16.2	16.0	15.1	14.7									
		100	98.4	97.8	98.1	94.0	93.7	88.3	80.6	80.0	75.3	73.3									
	CB 0.5 部	19.4	/									18.8									
		100										97.0									
	CB 0.75 部	19.2										18.9									
		100										98.1									
DINCH 系	CB 無添加	19.0										19.2	19.0	19.5	18.8	18.4	17.9	17.4	17.0	16.8	16.1
		100										101.4	99.9	102.6	99.0	97.0	94.2	92.0	89.6	88.4	85.1
	CB 0.5 部	18.8	/									18.9									
		100										100.7									
	CB 0.75 部	18.9										18.6									
		100										98.1									

表 15 . 引張試験結果 (伸び)

		上段:伸び(%) 下段:残率(%)																			
暴露時間(hr)		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000									
DINP 系	CB 無添加	309	305	299	302	289	283	260	213	204	195	168									
		100	98.8	96.9	97.8	93.5	91.7	84.0	69.0	66.0	63.2	54.4									
	CB 0.5 部	316	\									275									
		100										87.1									
	CB 0.75 部	312										275									
		100										88.1									
DINCH 系	CB 無添加	297										286	284	289	281	277	240	241	219	210	191
		100										97.3	96.5	98.5	95.7	94.2	81.5	82.0	74.6	71.5	65.1
	CB 0.5 部	298	\									250									
		100										83.7									
	CB 0.75 部	301										255									
		100										84.0									

表 16 . 引張試験結果 (100%モジュラス)

		上段:100%モジュラス(MPa) 下段:残率(%)																			
暴露時間(hr)		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000									
DINP 系	CB 無添加	11.6	12.3	12.5	12.9	13.0	13.1	13.0	13.1	13.6	13.0	13.5									
		100	106.2	107.8	111.2	112.0	112.7	111.8	113.3	117.3	112.5	116.4									
	CB 0.5 部	11.0	\									12.9									
		100										116.8									
	CB 0.75 部	10.8										12.7									
		100										117.3									
DINCH 系	CB 無添加	11.6										12.5	12.4	13.2	13.0	13.0	13.6	13.4	13.9	13.9	14.0
		100										107.7	107.2	113.7	112.5	112.5	117.1	115.8	119.8	120.1	120.7
	CB 0.5 部	11.4	\									13.7									
		100										120.7									
	CB 0.75 部	11.2										13.5									
		100										120.6									

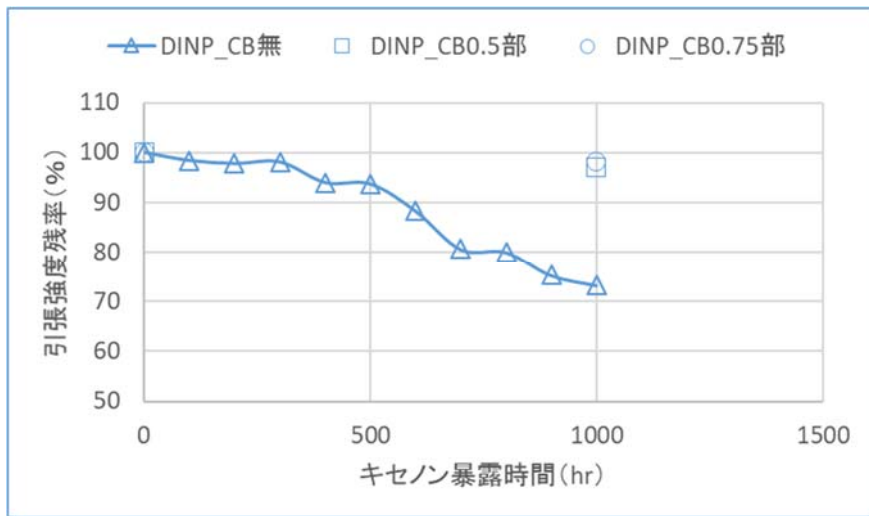


図 6. 引張試験結果 (可塑剤 DINP_引張強度残率)

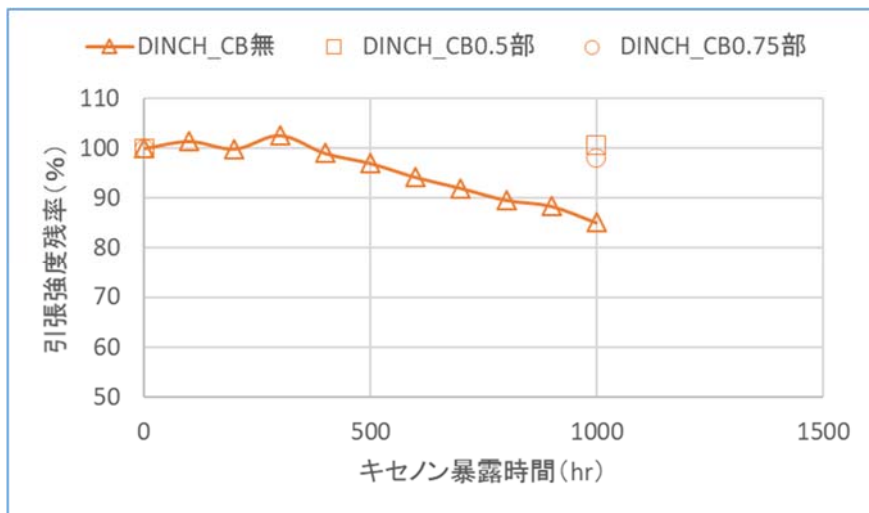


図 7. 引張試験結果 (可塑剤 DINCH_引張強度残率)

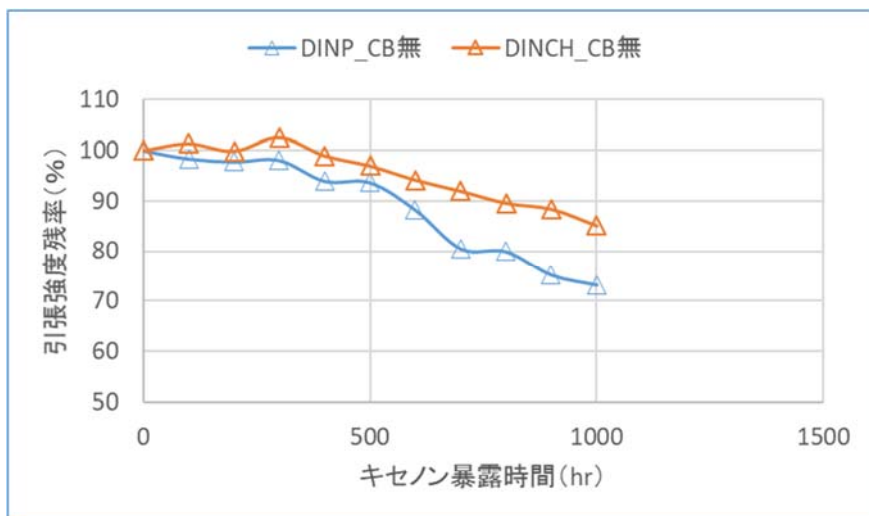


図 8 . 引張試験結果 (CB 無添加_引張強度残率)

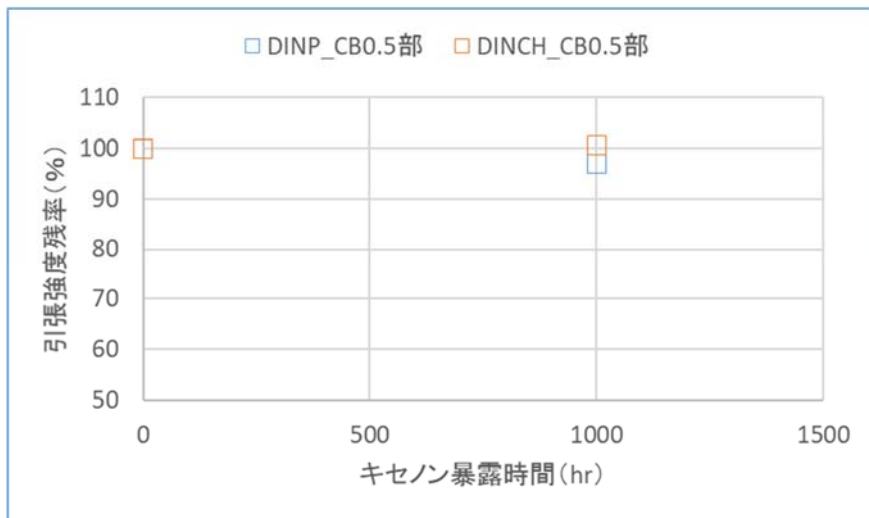


図 9 . 引張試験結果 (CB 0.5 部_引張強度残率)

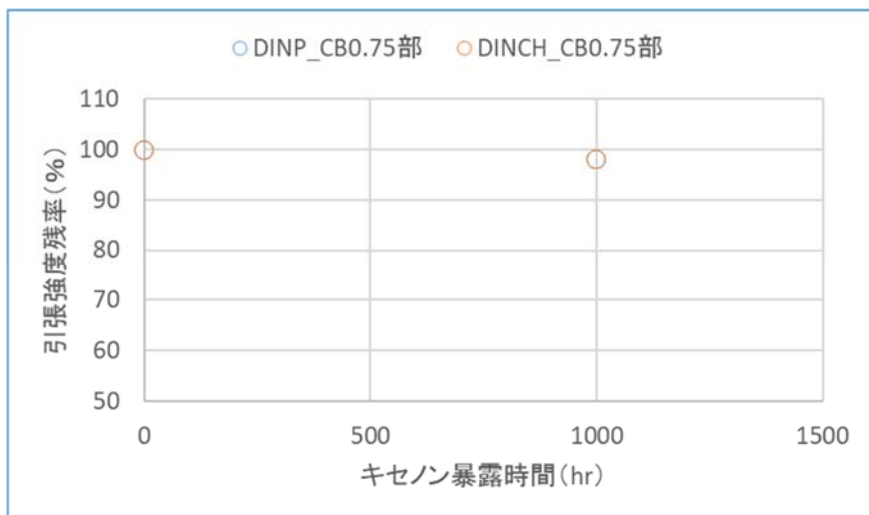


図 10 . 引張試験結果 (CB 0.75 部_引張強度残率)

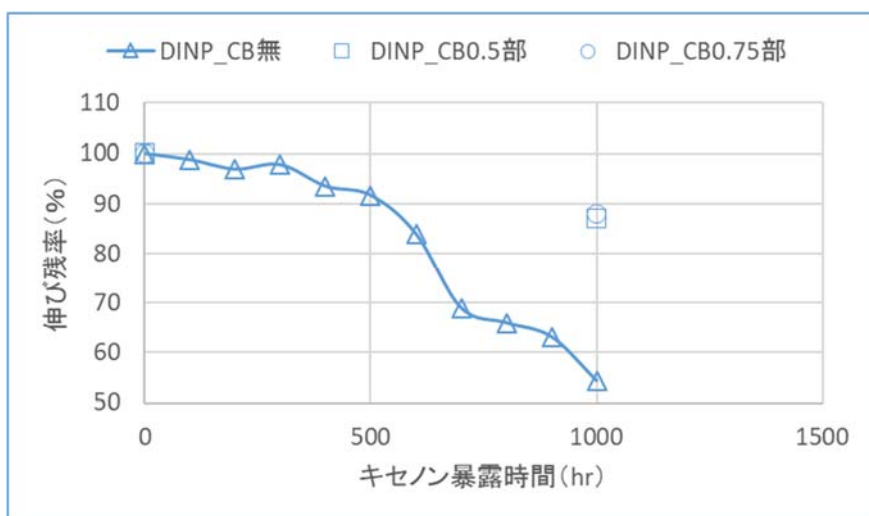


図 11.引張試験結果 (可塑剤 DINP_伸び残率)

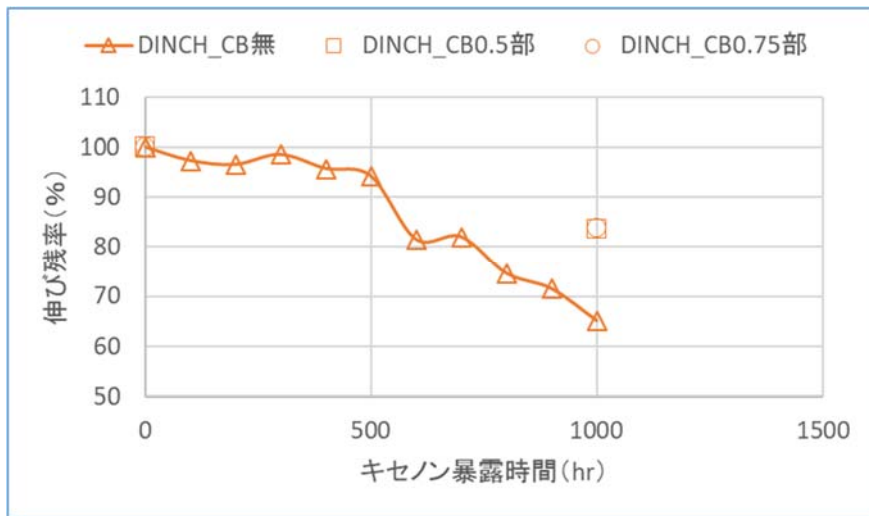


図 12. 引張試験結果 (可塑剤 DINCH_伸び残率)

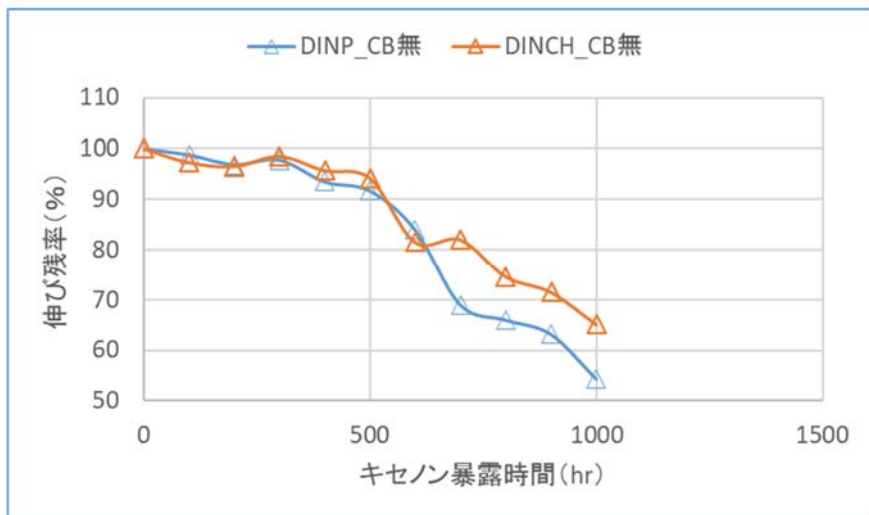


図 13. 引張試験結果 (CB 無添加_伸び残率)

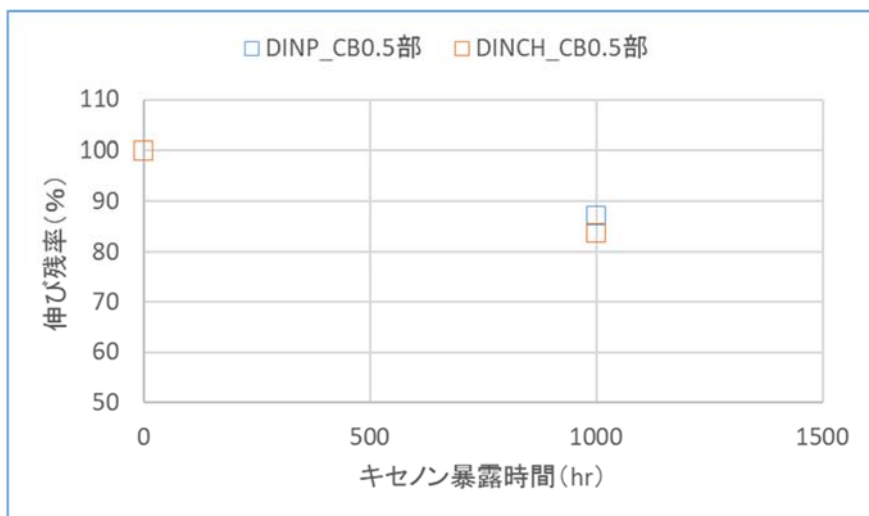


図 14. 引張試験結果 (CB 0.5 部_伸び残率)

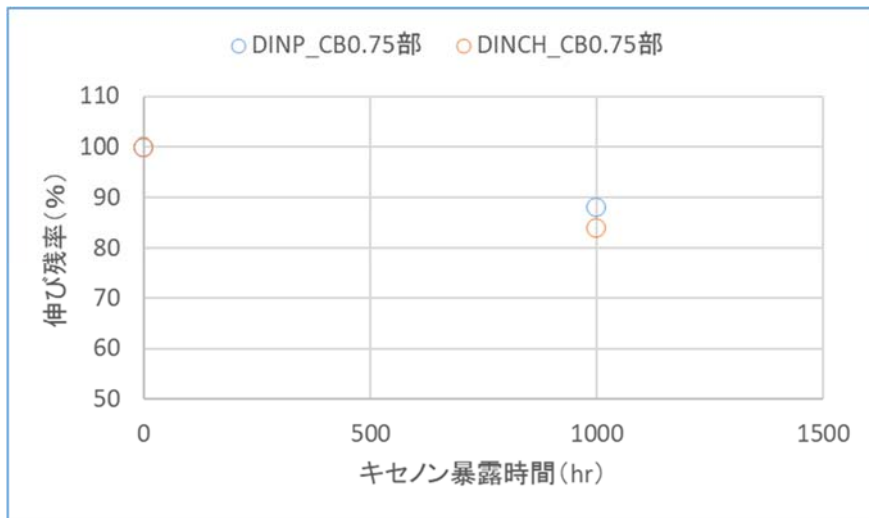


図 15. 引張試験結果 (CB 0.75 部_伸び残率)

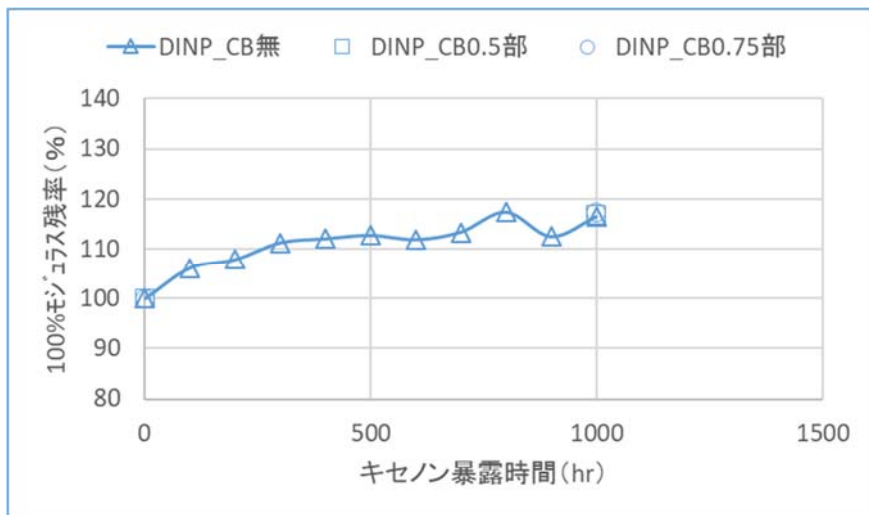


図 16 . 引張試験結果 (可塑剤 DINP_100%モジュラス残率)

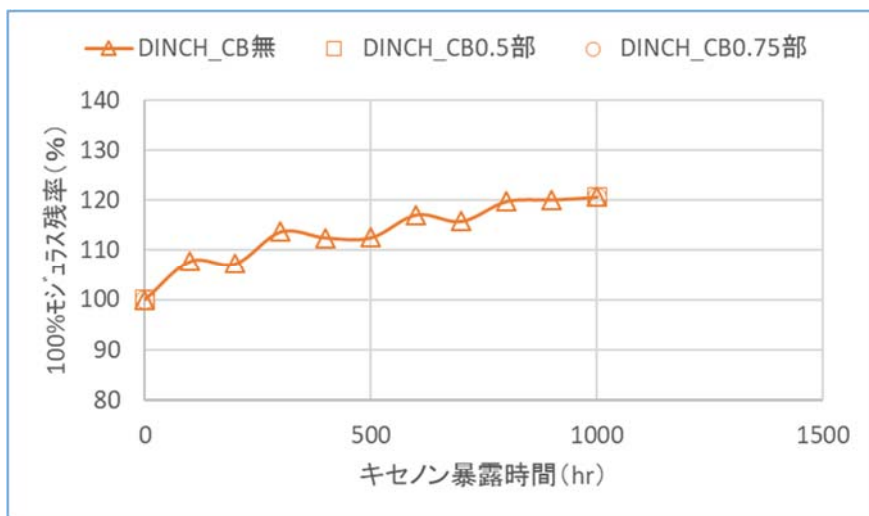


図 17. 引張試験結果 (可塑剤 DINCH_100%モジュラス残率)

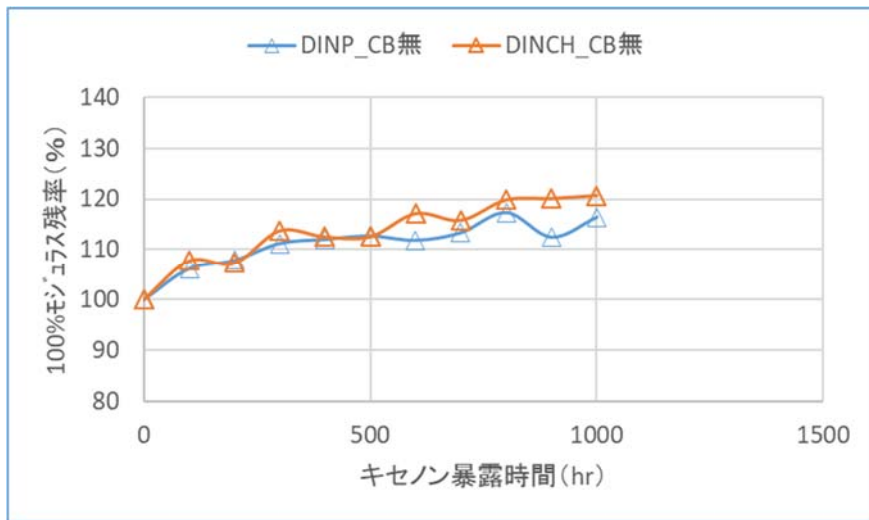


図 18 . 引張試験結果 (CB 無添加_100%モジュラス残率)

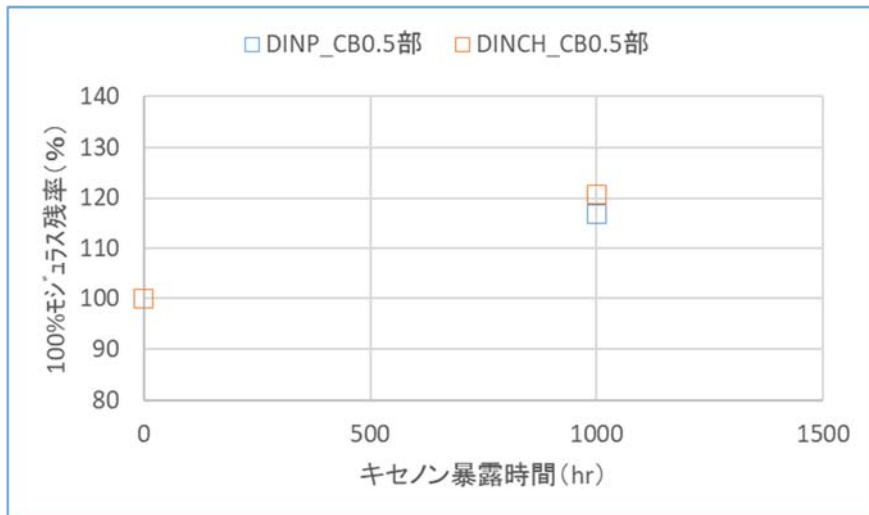


図 19.引張試験結果 (CB 0.5 部_100%モジュラス残率)

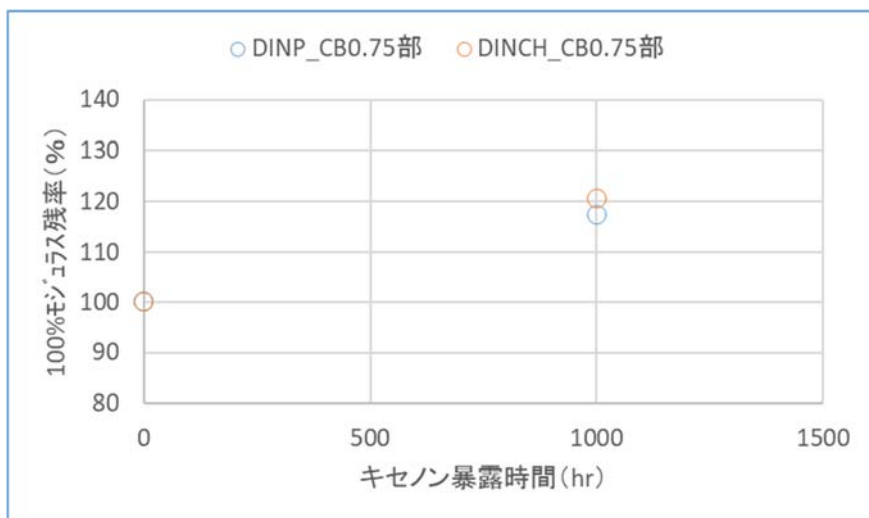


図 20.引張試験結果 (CB 0.75 部_100%モジュラス残率)

3.2.2 耐寒性

促進耐候性試験後の耐寒性試験結果を表 17、図 21 に示す。CB 無添加材の可塑剤 DINP 配合材は暴露時間 500 時間から破壊し始めたが多くても 5 本の内 1 本程度であった。可塑剤 DINCH 配合材は暴露時間 700 時間から破壊し始め 800 時間以降は全て破壊する結果となった。

CB 配合材は可塑剤の種類に依らず暴露時間 1,000 時間では破壊せず、カーボンブラック添加による紫外線遮蔽の効果であると考えられる。

表 17. 耐寒性試験結果

暴露時間(hr)		N=5 の内の破壊本数										
		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
DINP 系	CB 無添加	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0	0
	CB 0.5 部	0	/									0
	CB 0.75 部	0										0
DINCH 系	CB 無添加	0	0	0	0	0	0	0	1	5	5	5
	CB 0.5 部	0	/									0
	CB 0.75 部	0										0

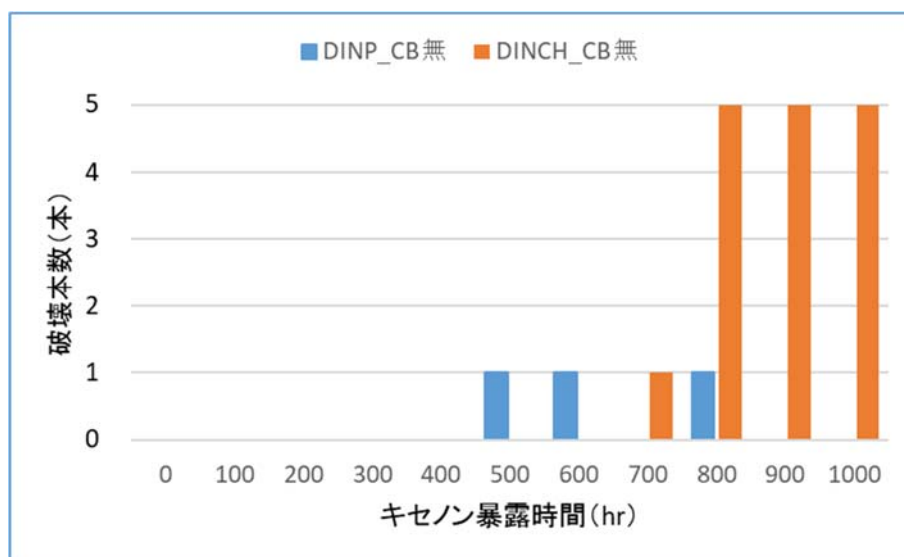


図 21 . 耐寒性試験結果

3.2.3 熱安定性

促進耐候性試験後の熱安定性試験結果を表 18、図 22～23 に示す。可塑剤 DINCH 配合材と比較して DINCH 配合材の方が熱安定性の低下が早い結果であった。またカーボンブラックの添加量が多いほど可塑剤の種類を問わず熱安定性の低下が小さい結果であった。

表 18 . 熱安定性試験結果

暴露時間(hr)		上段:試験結果(hr) 下段:残率(%)											
		0	100	200	300	400	700	1000					
DINP 系	CB 無添加	8.75	3.05	1.12	0.77	0.50	0.25	0.09					
		100	34.9	12.8	8.8	5.7	2.9	1.1					
	CB 0.5 部	8.08	/					5.25					
		100						65.0					
	CB 0.75 部	7.45						6.53					
		100						87.7					
DINCH 系	CB 無添加	8.82						0.68	0.53	0.48	0.43	0.37	0.23
		100						7.8	6.1	5.5	4.9	4.2	2.7
	CB 0.5 部	9.22	/					1.78					
		100						19.3					
	CB 0.75 部	10.02						3.90					
		100						38.9					

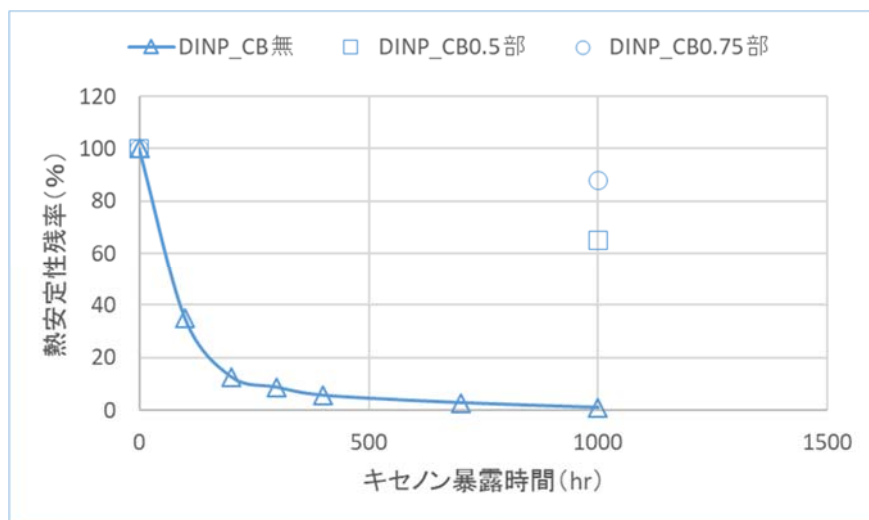


図 22 . 熱安定性試験結果 (可塑剤 DINP)

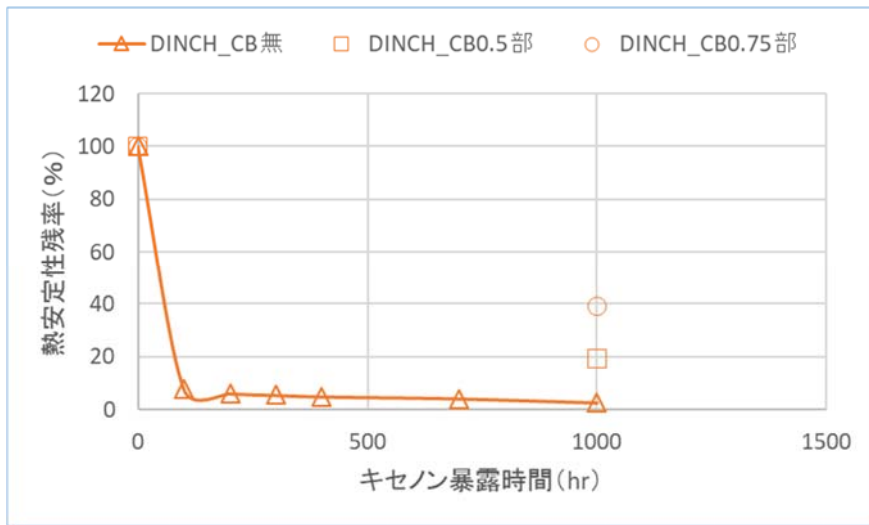


図 23. 熱安定性試験結果 (可塑剤 DINCH)

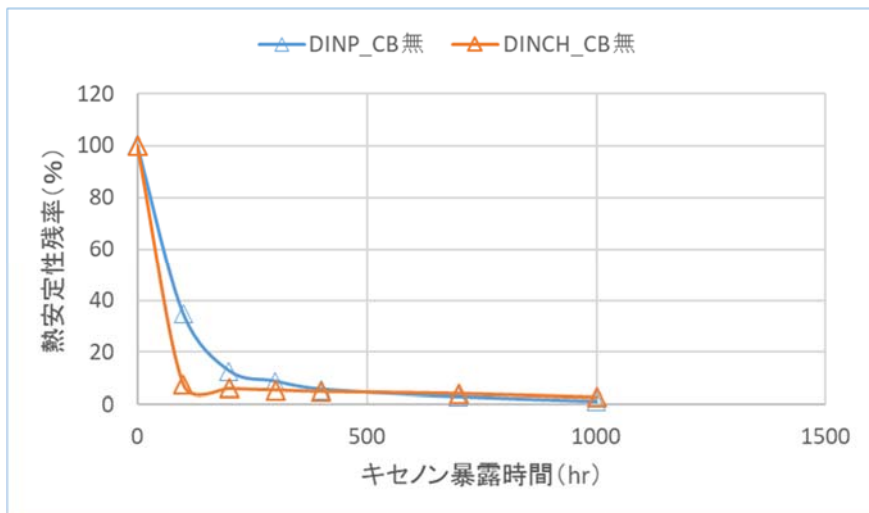


図 24. 熱安定性試験結果 (CB 無添加)

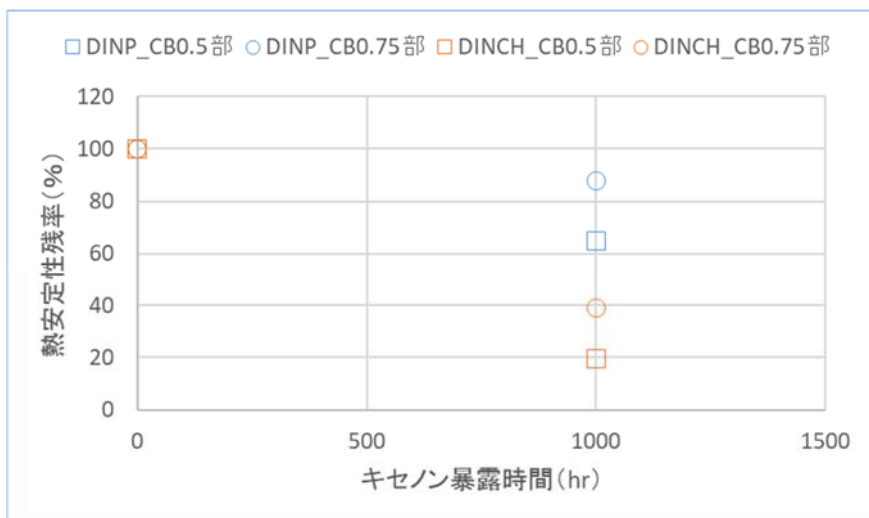
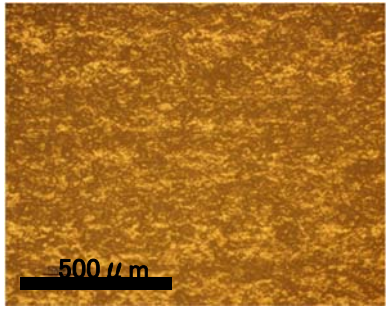
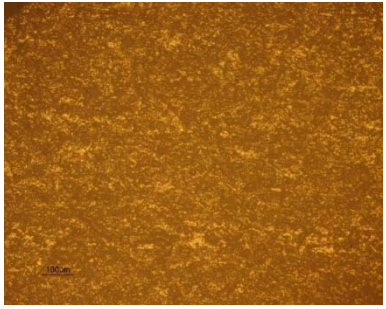
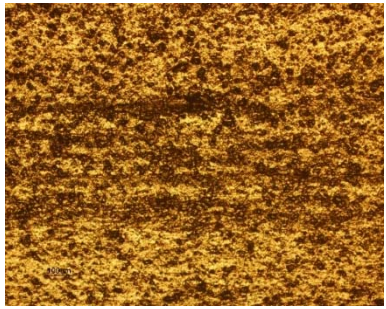
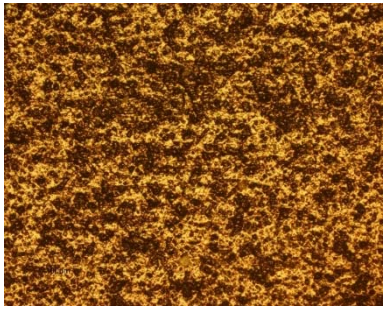
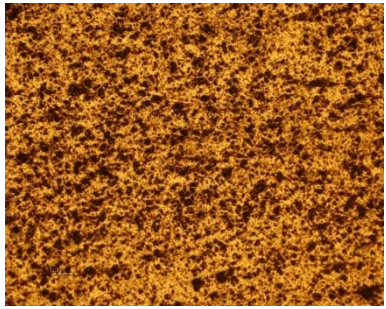
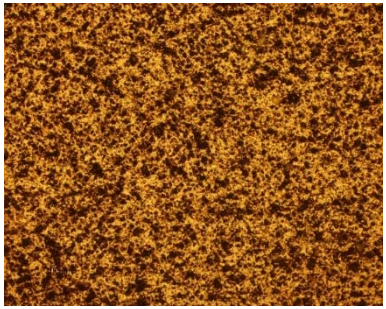
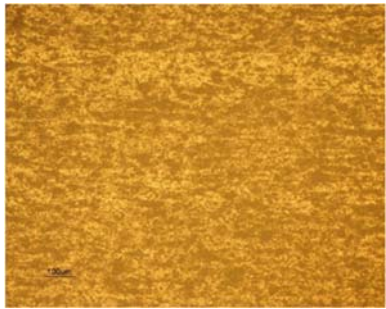
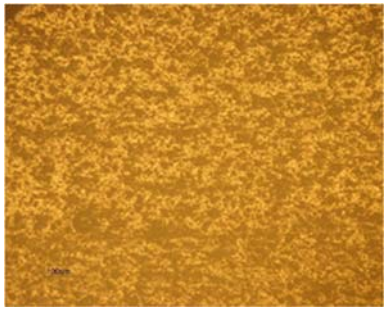


図 25. 熱安定性試験結果 (CB 0.5 部、CB 0.75 部)

3.2.4 外観

光学顕微鏡による暴露面観察結果を表 19～20 に示す。可塑剤の種類、カーボンブラック添加量問わず、暴露時間 1,000 時間後の表面状態に顕著な違いは見られなかった。

表 19. 光学顕微鏡による外観観察結果（暴露面）

		0 時間	1,000 時間後
DINP 系	CB 無添加		
	CB 0.5 部		
	CB 0.75 部		
DINCH 系	CB 無添加		


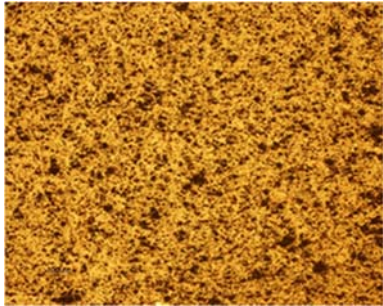


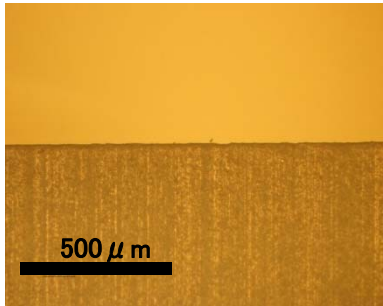
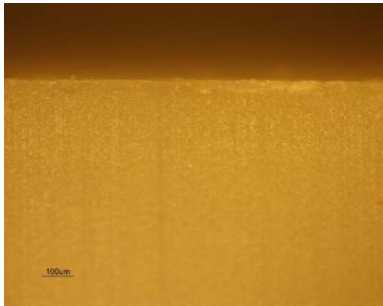
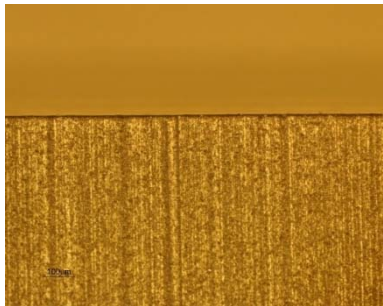
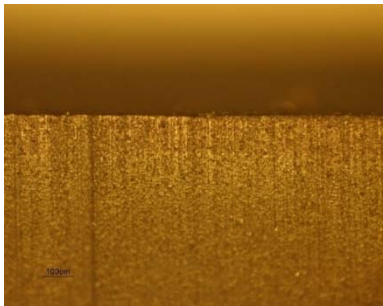
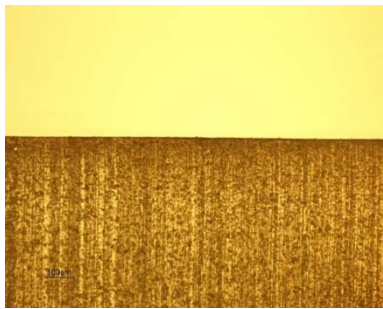
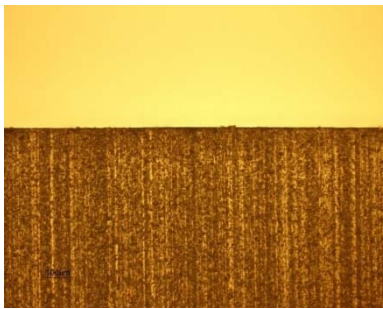

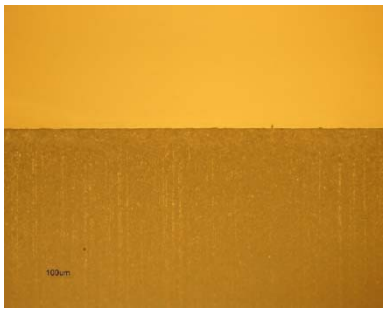

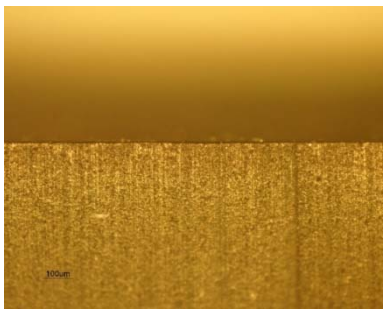

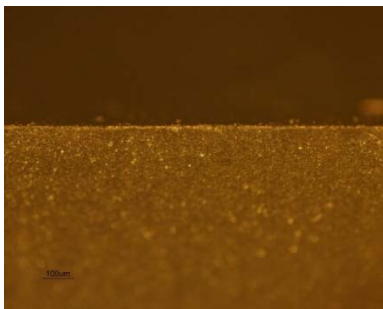
	CB 0.5 部		
	CB 0.75 部		

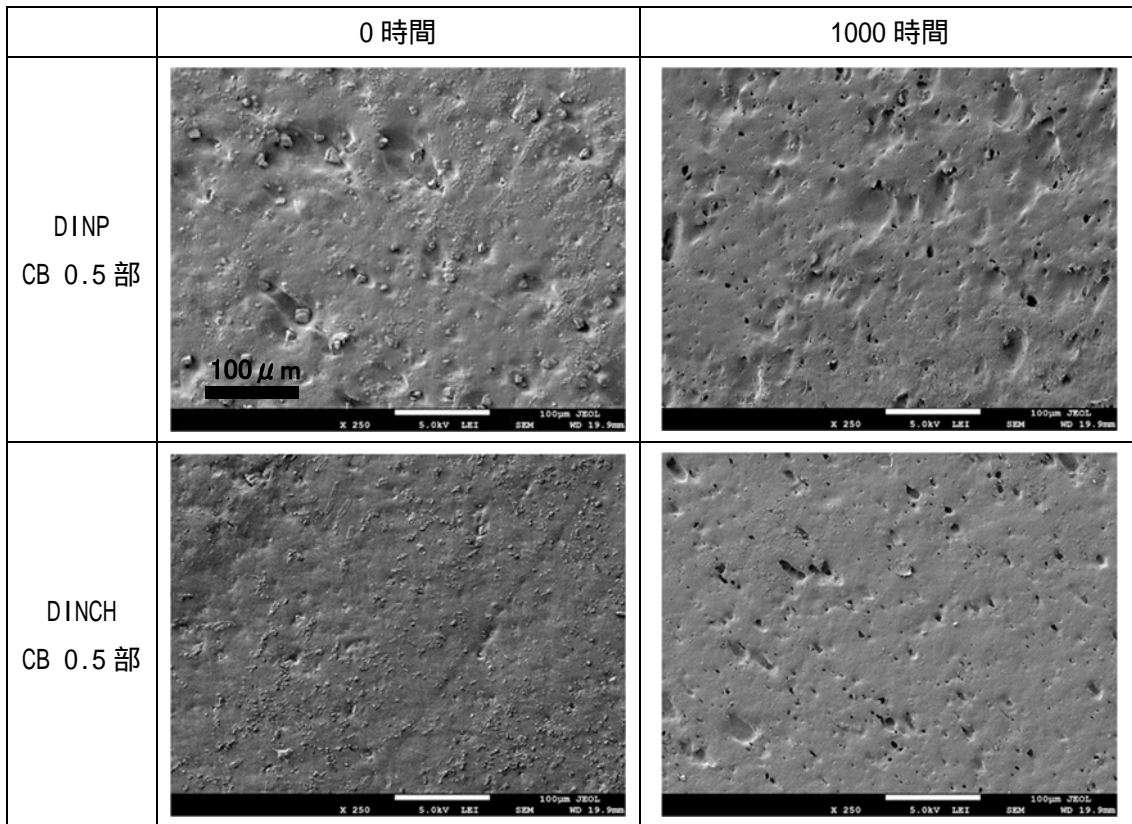
表 20. 光学顕微鏡による外観観察結果（暴露側断面）

		0 時間	1000 時間後
DINP 系	CB 無添加	 500 μ m	 100 μ m
	CB 0.5 部	 100 μ m	 100 μ m

	CB 0.75 部		
DINCH 系	CB 無添加		
	CB 0.5 部		
	CB 0.75 部		

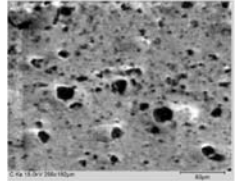
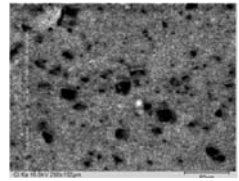
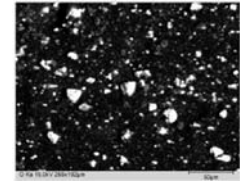
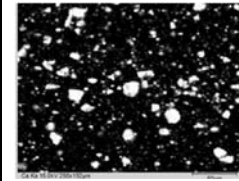

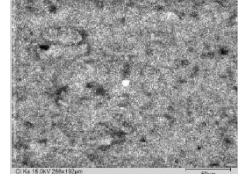
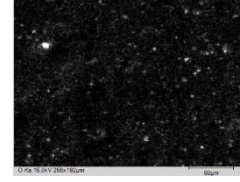
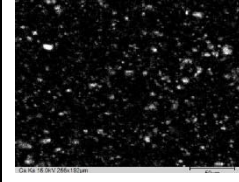
促進耐候性試験後の走査型電子顕微鏡による試料暴露面観察結果を表 21 に示す。可塑剤種類によらず、暴露時間 1,000 時間後の暴露面に微小な穴が開いていることを確認した。

表 21. 走査型電子顕微鏡による外観観察結果 (暴露面)



EPMA による可塑剤 DINCH, CB 無添加材暴露面の定性分析結果を表 22 に示す。暴露時間 0 時間の表層に見られた C a や O が 500 時間では減少しており C や C l が増えている。これは表層にあった炭酸カルシウム (C a C O₃) や C a / Z n 系安定剤の一部が促進耐候性試験中に脱落したと考えられ、走査型電子顕微鏡で確認された微小な穴はその痕跡であると考えられる。

表 22. EPMA-EDX による元素マッピング結果

	C	C l	O	C a
0 時間	 60.90%	 14.43%	 17.12%	 6.38%
500 時間	 66.55%	 17.58%	 10.91%	 3.74%

3.2.5 重量変化

表 23、図 26 にキセノン促進耐候性試験における暴露時間と重量減少の関係を示す。カーボンブラック添加部数に依らず、可塑剤 DINCH 配合材の方が重量減少率は若干高かった。また、暴露時間 1,000 時間後では、可塑剤 DINP、DINCH 配合材ともにカーボンブラック添加部数が多い方が重量減少率は僅かに低い結果であった。

この重量減少は可塑剤の揮発と表層の炭酸カルシウム(CaCO₃)やCa/Zn系安定剤の脱落によるものと考えられる。

表 23. キセノン促進耐候試験における重量残率

暴露時間(hr)		重量残率(%)											
		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	
DINP系	CB 無添加	100	99.85	99.72	99.63	99.52	99.43	99.34	99.31	99.24	99.14	99.03	
	CB 0.5部	100	[Line graph showing weight residue percentage over time for DINP system with 0.5 parts CB]										99.11
	CB 0.75部	100											99.16
DINCH系	CB 無添加	100	99.80	99.67	99.52	99.39	99.17	99.05	99.00	98.76	98.64	98.49	
	CB 0.5部	100	[Line graph showing weight residue percentage over time for DINCH system with 0.5 parts CB]										98.56
	CB 0.75部	100											98.61

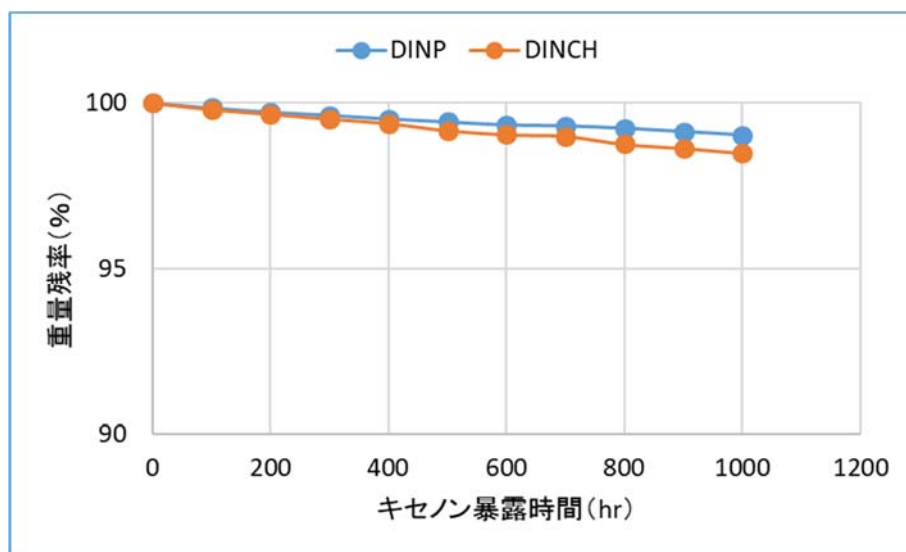


図 26 . キセノン促進耐候試験における重量減少 (CB 無添加)

3.3 メタルハライド促進耐候性試験

メタルハライド促進耐候性試験のスケジュールを表 24 に示す。最長暴露時間はキセノン促進耐候性試験と同様に屋外暴露 1 年間の紫外線量を元に 10 年間相当の紫外線量となる時間を設定した。

表 24. メタルハライド促進耐候性試験スケジュール

暴露時間(hr)		250	500	1250
DINP 系	CB 無添加	○		
	CB 0.25 部	○		
	C B0.5 部	○	○	○
DINCH 系	CB 無添加	○		
	CB 0.25 部	○	○	
	CB 0.5 部	○	○	○
	CB 0.75 部	○		○
DOP	CB 0.5 部	○	○	○

3.3.1 引張試験

促進耐候性試験後の引張試験結果を表 25 ~ 27、図 27 ~ 35 に示す。

表 25 . 引張試験結果 (引張強度)

暴露時間 (hr)		上段：引張強度 (MPa)		下段：残率 (%)			
		0	250	500	1250		
DINP 系	CB 無添加	20.0	15.0				
		100	74.9				
	CB 0.25 部	19.6	14.8				
		100	75.4				
CB 0.5 部	19.4	15.6	14.6	13.1			
	100	80.2	75.2	67.7			
DINCH 系	CB 無添加	19.0	14.4				
		100	75.7				
	CB 0.25 部	18.9	16.3			14.2	
		100	86.3			74.9	
	CB 0.5 部	18.8	18.3			16.7	13.3
		100	97.0			88.6	70.7
CB 0.75 部	18.9	18.5		15.7			
	100	97.7		83.0			
DOP	CB 0.5 部	19.9	16.1	15.2	12.8		
		100	81.3	76.4	64.5		

表 26. 引張試験結果 (伸び)

暴露時間 (hr)		上段：伸び (%)		下段：残率 (%)	
		0	250	500	1250
DINP 系	CB	309	161		
	無添加	100	52.1		
	CB	317	181		
	0.25 部	100	57.2		
	CB	316	191	165	137
	0.5 部	100	60.5	52.2	43.5
DINCH 系	CB	297	162		
	無添加	100	54.2		
	CB	297	220	133	
	0.25 部	100	74.2	44.8	
	CB	298	263	206	139
		0.5 部	100	88.3	69.2
	CB	301	293		
	0.75 部	100	97.5		
					72.9
DOP	CB	348	234	202	183
	0.5 部	100	67.4	58.0	52.7

表 27. 引張試験結果 (100%モジュラス)

暴露時間 (hr)		上段：100%モジュラス (MPa)		下段：残率 (%)	
		0	250	500	1250
DINP 系	CB	11.6	13.9		
	無添加	100	119.7		
	CB	11.3	13.2		
	0.25 部	100	116.5		
	CB	11.3	13.6	13.7	12.9
	0.5 部	100	120.5	121.5	113.8
DINCH 系	CB	11.6	13.4		
	無添加	100	115.7		
	CB	11.5	13.0	13.9	
	0.25 部	100	113.7	120.8	
	CB	11.4	13.4	14.2	13.2
		0.5 部	100	117.3	124.7
	CB	11.2	12.9		
	0.75 部	100	114.7		
					118.5
DOP	CB	12.3	12.9	13.3	12.0
	0.5 部	100	104.9	108.3	97.6

図 29、32、35 に示すように、暴露時間 250～500 時間では、DINP 配合材の引張特性の変化は DOP とほぼ同程度であったが、可塑剤 DINCH 配合材の引張強度及び伸びは DOP や DINP

配合材より残率が大きかった。しかし、暴露時間 1,250 時間ではいずれの可塑剤配合材も引張特性は同程度となった。また、100%モジュラスは可塑剤 DOP 配合材が DINP や DINCH 配合材より上昇が少なかった。

図 27、28、30、31、33、34 に示すように、いずれの可塑剤でもカーボンブラックの添加量が多い方が引張強度及び伸びの残率は大きく、図 28、31 に示すように、暴露時間 250 時間においてはカーボンブラック添加量が特性に与える影響は可塑剤 DINCH 配合材の方が DINP 配合材より大きかった。

ただし図 33、34 に示すように、100%モジュラスに対するカーボンブラック添加量の影響は小さかった。

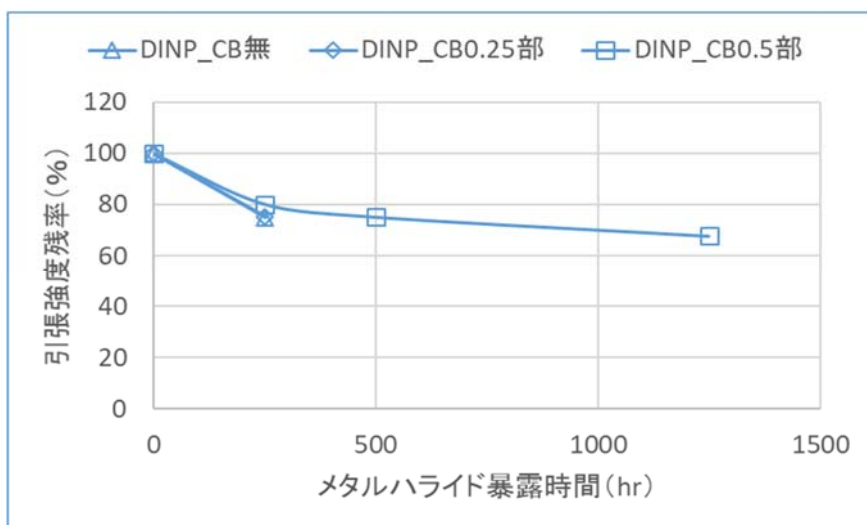


図 27. 引張試験結果 (可塑剤 DINP_引張強度)

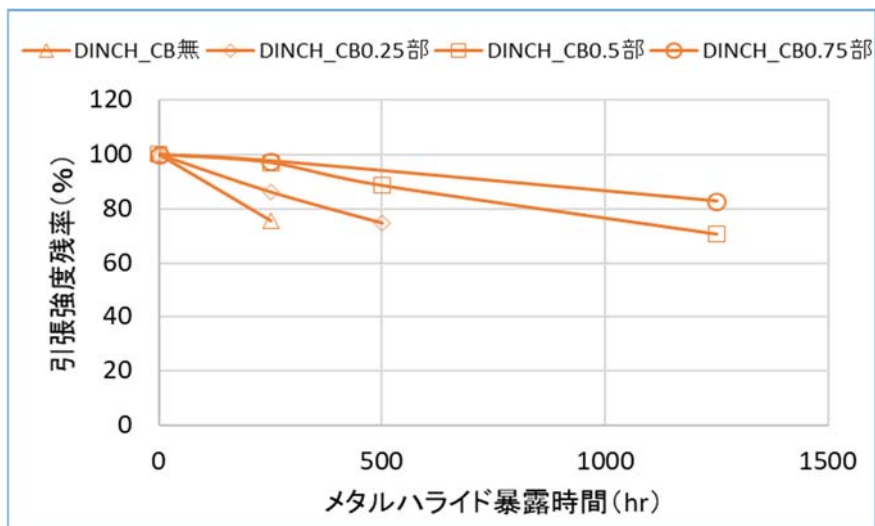


図 28. 引張試験結果 (可塑剤 DINCH_引張強度)

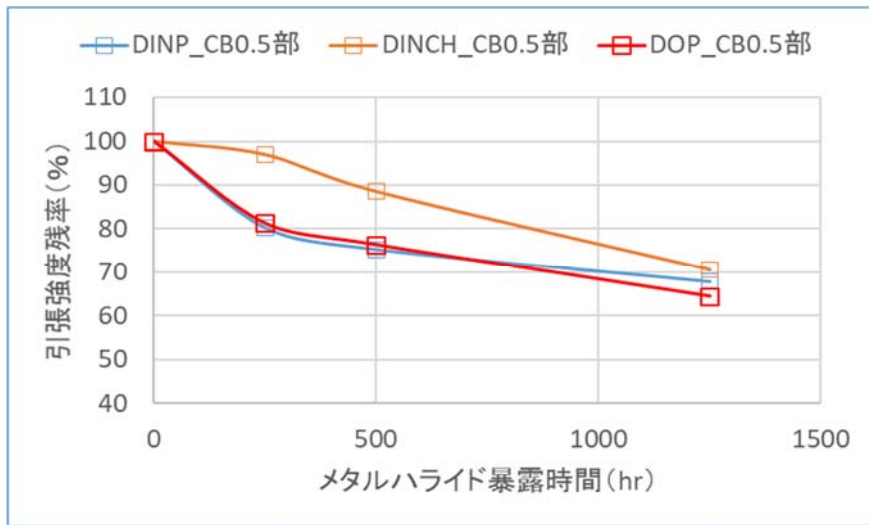


図 29. 引張試験結果 (CB 0.5 部_引張強度)

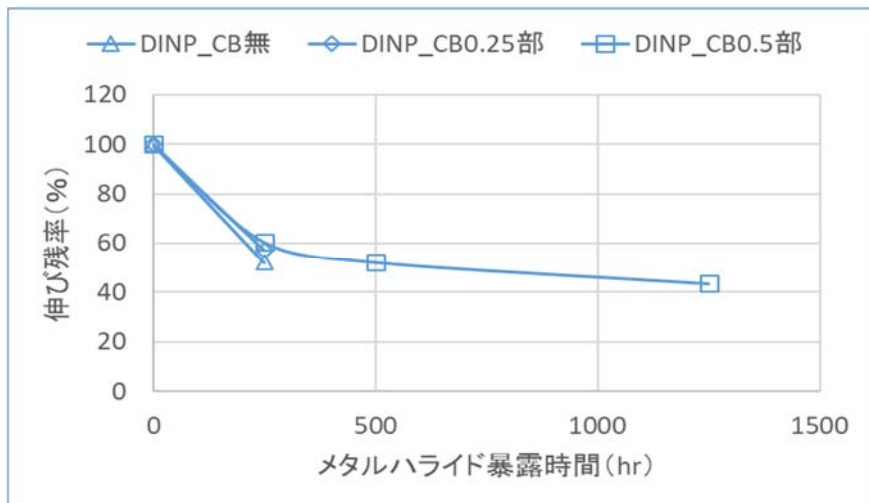


図 30. 引張試験結果 (可塑剤 DINP_伸び)

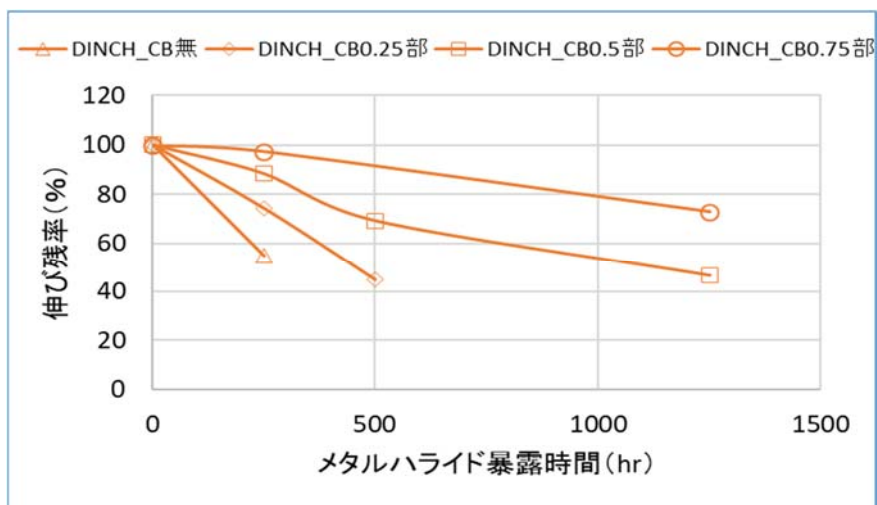


図 31. 引張試験結果 (可塑剤 DINCH_伸び)

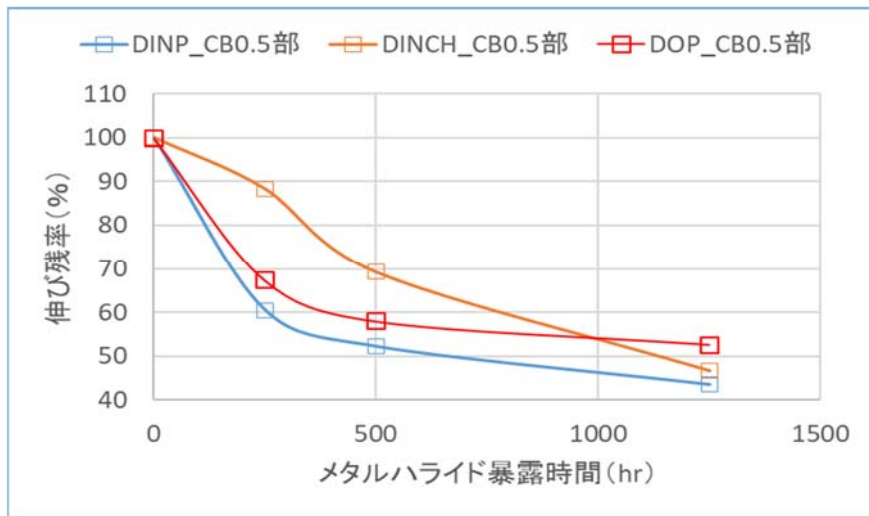


図 32. 引張試験結果 (CB 0.5 部_伸び)

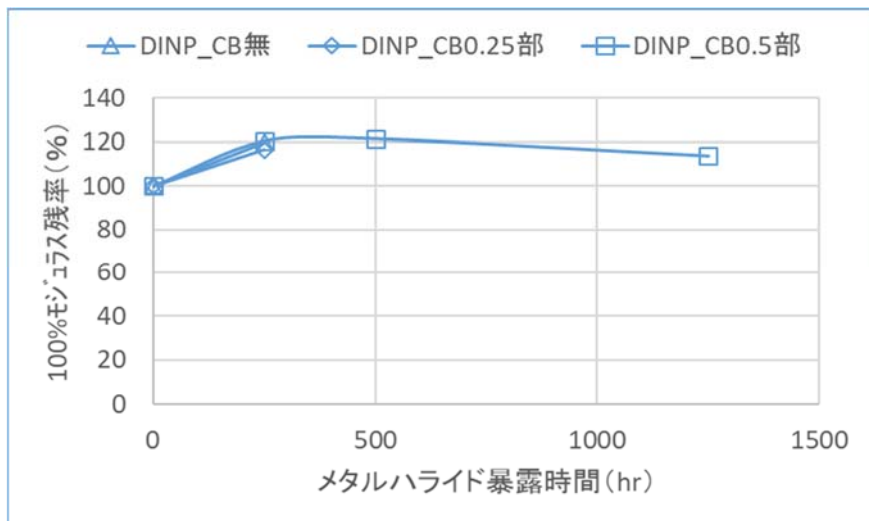


図 33. 引張試験結果 (可塑剤 DINP_100%モジュラス)

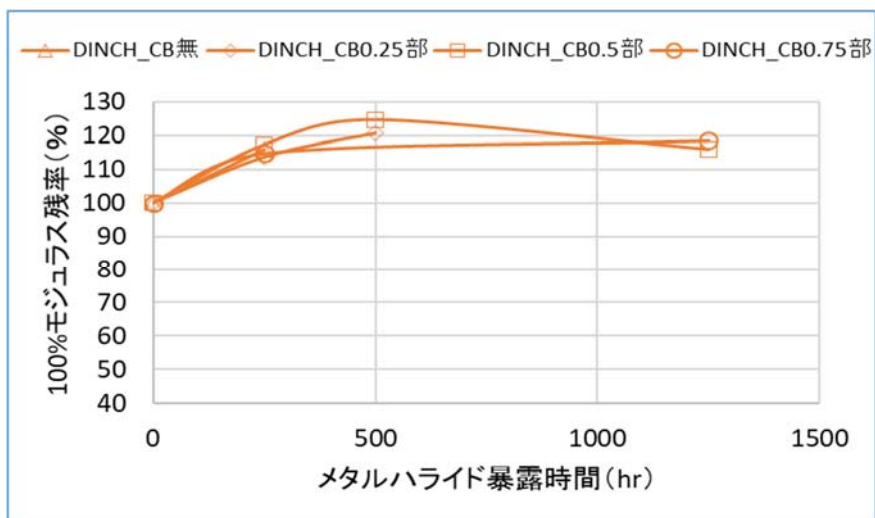


図 34. 引張試験結果 (可塑剤 DINCH_100%モジュラス)

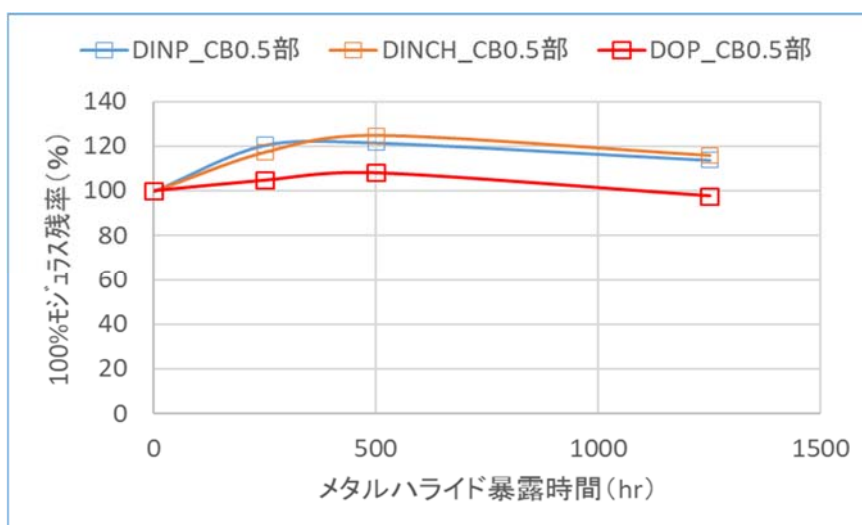


図 35. 引張試験結果 (CB 0.5 部_100%モジュラス)

3.3.2 熱安定性

促進耐候性試験後の熱安定性試験結果を表 28、図 36～38 に示す。

暴露時間 250 時間では可塑剤 DINCH 配合材より DINP や DOP 配合材の方が低下は大きかったが、500 時間以上では違いは見られなかった。

表 28. 熱安定性試験結果

暴露時間 (hr)		上段：試験結果 (hr)		下段：残率 (%)	
		0	250	500	1250
DINP 系	CB 無添加	8.75	0.03		
		100	0.34		
	CB 0.25 部	9.10	0.03		
		100	0.33		
	CB 0.5 部	8.08	0.03	0.03	-
	100	0.37	0.37	-	
DINCH 系	CB 無添加	8.82	0.03		
		100	0.34		
	CB 0.25 部	9.77	0.10	0.03	
		100	1.00	0.31	
	CB 0.5 部	9.22	0.27	0.04	-
		100	2.93	0.43	-
CB 0.75 部	10.02	0.75			
	100	7.49			0.03
DOP	CB 0.5 部	6.10	0.03	0.03	-
		100	0.49	0.49	-

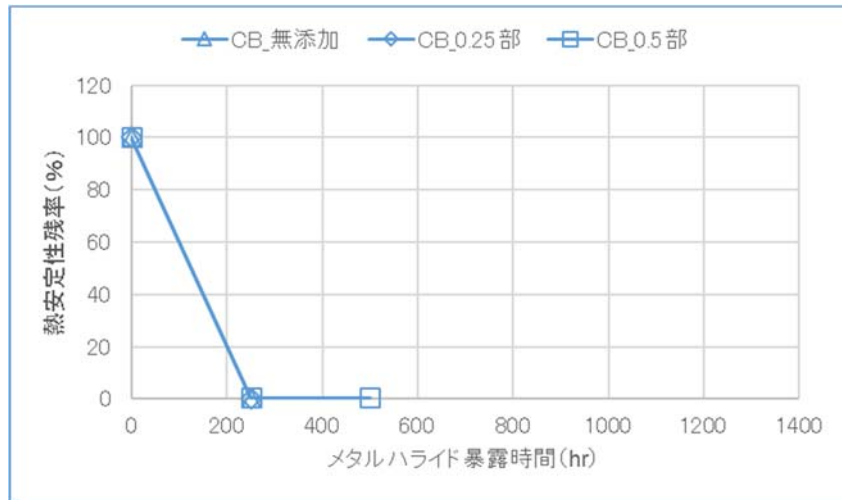


図 36. 熱安定性試験結果 (可塑剤 DINP)

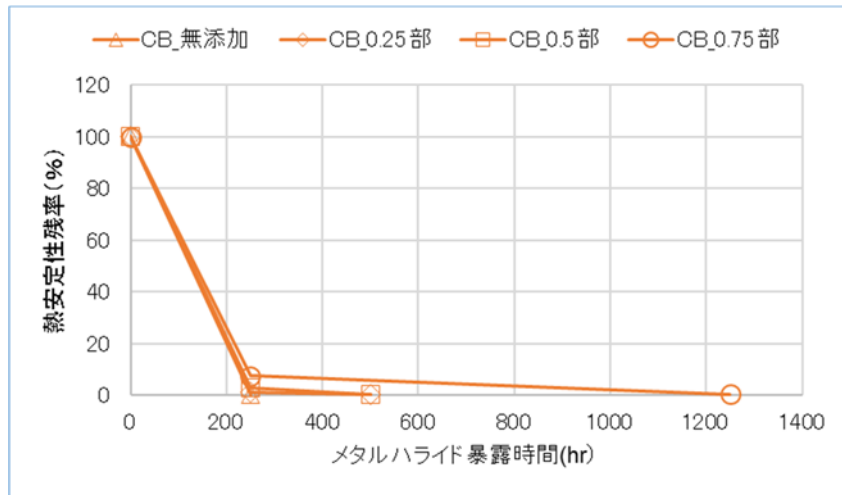


図 37. 熱安定性試験結果 (可塑剤 DINCH)

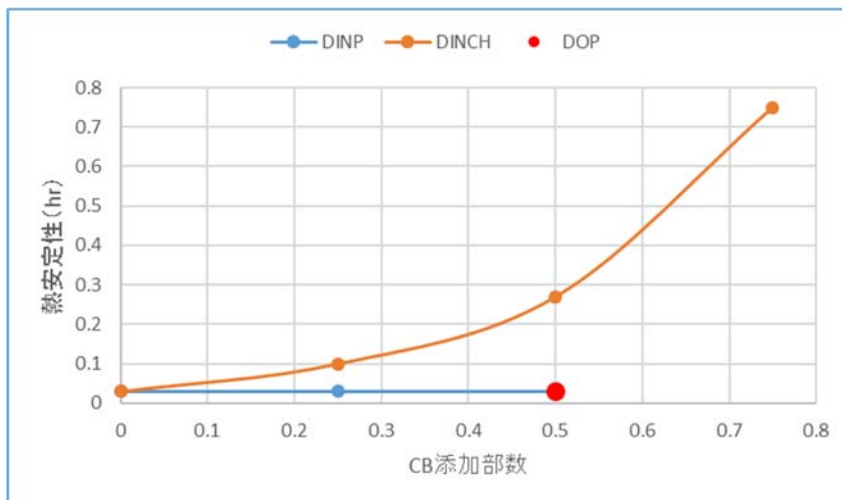


図 38 . 熱安定性試験結果 (CB_0.5部 暴露時間 250 時間)

3.3.3 外観

促進耐候性試験後の光学顕微鏡による暴露面観察結果を表 29～35 に示す。また、カーボンブラック 0.5 部添加材の走査型電子顕微鏡による暴露面観察結果を表 36 に示す。

可塑剤 DINP と DOP 配合材の試験後の暴露面はいずれもひび割れた様な形態であったが、可塑剤 DINCH 配合材は表面の肌荒れが軽微であった。これらの形態は図 21 に示したキセノン促進耐候性試験後の暴露面とは異なっていた。

また、可塑剤 DINP 配合材は暴露時間 250 時間ではカーボンブラック添加量による肌荒れ状況に顕著な違いは見られなかったが、可塑剤 DINCH 配合材は可塑剤 DINP 配合材より肌荒れが小さい傾向にある為か暴露時間 250 時間でカーボンブラック添加部数による肌荒れ抑制の効果が見られた。

表 29. 光学顕微鏡による外観観察結果（暴露面）

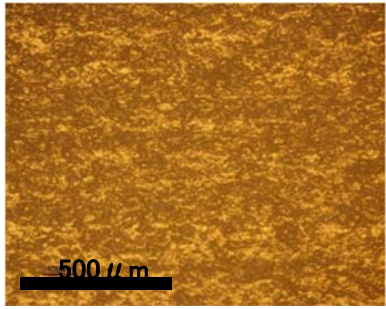
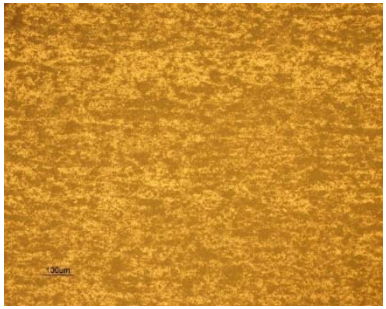
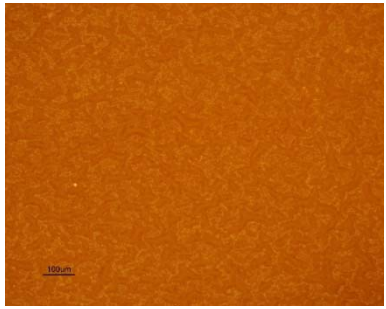
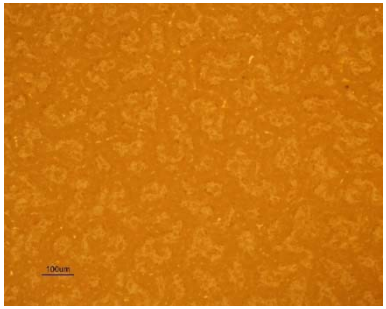
	DINP 系	DINCH 系
	CB 無添加	CB 無添加
0 時間		
250 時間後		

表 30. 光学顕微鏡による外観観察結果（暴露側断面）

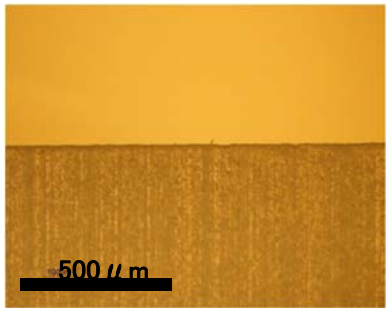
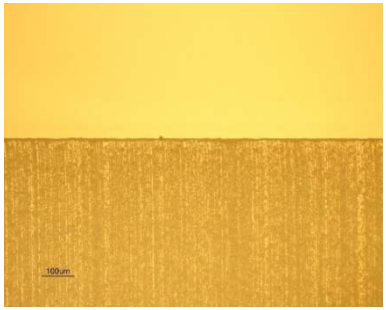
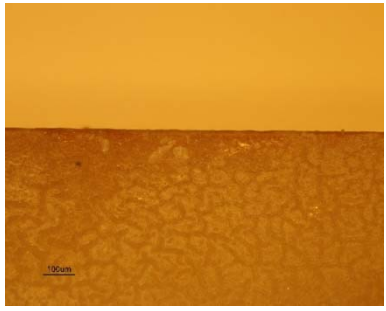
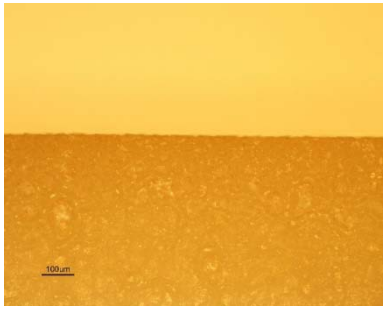
	DINP 系	DINCH 系
	CB 無添加	CB 無添加
0 時間		
250 時間後		

表 31. 光学顕微鏡による外観観察結果（暴露面）

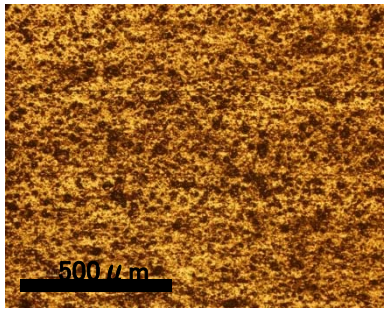
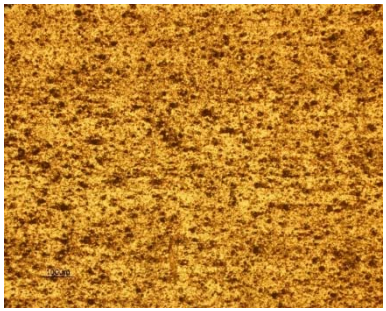
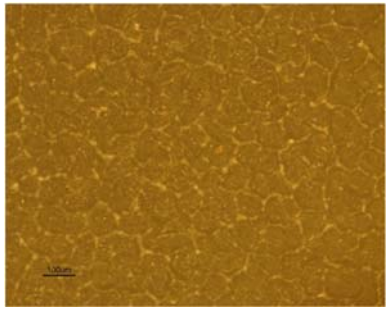
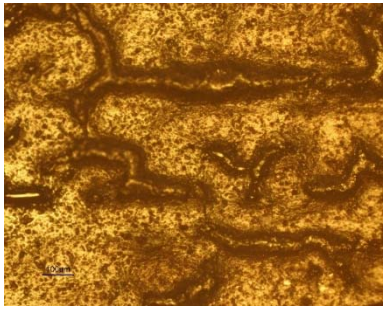
	DINP 系	DINCH 系
	CB 0.25 部	CB 0.25 部
0 時間		
250 時間後		



表 32. 光学顕微鏡による外観観察結果（暴露側断面）

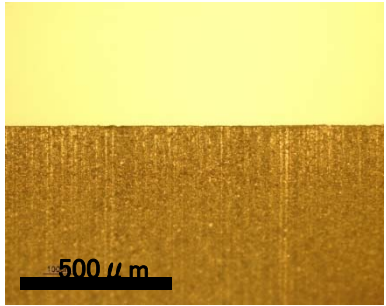
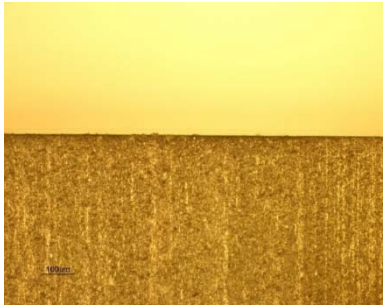
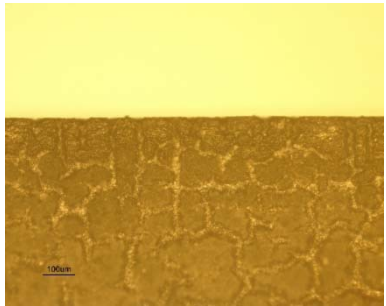
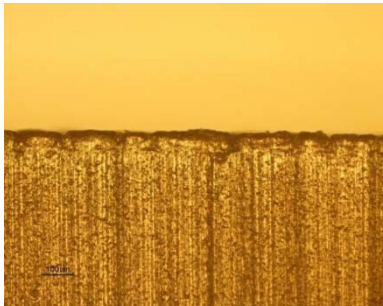
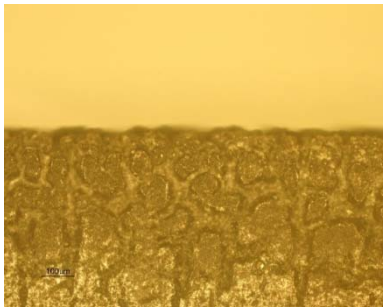
	DINP 系 CB 0.25 部	DINCH 系 CB 0.25 部
0 時間		
250 時間後		
500 時間後		

表 33. 光学顕微鏡による外観観察（暴露面）

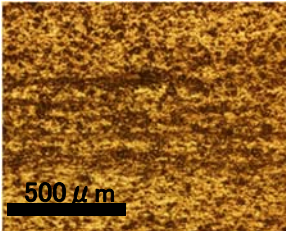
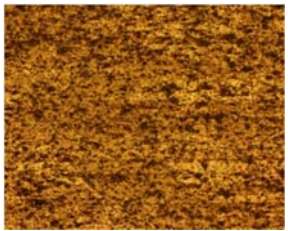

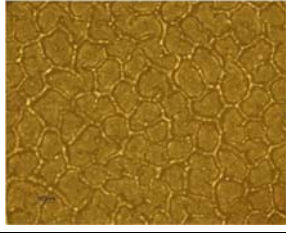

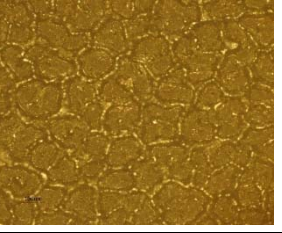
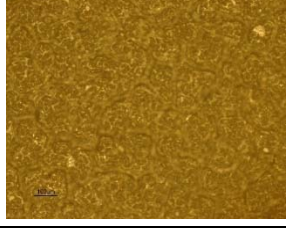
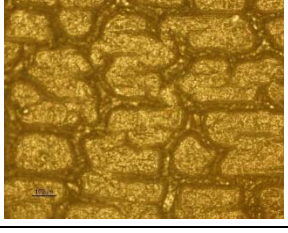
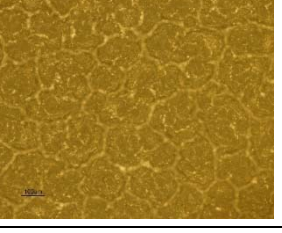
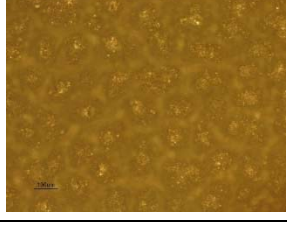
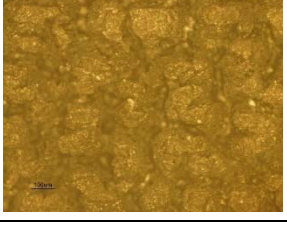

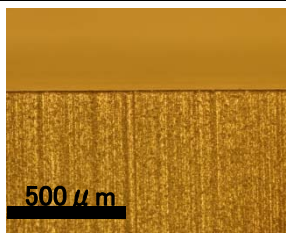


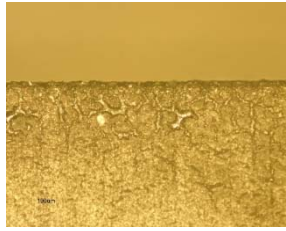
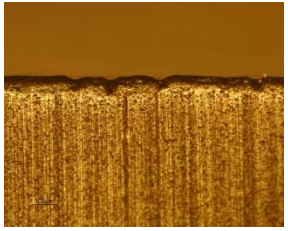
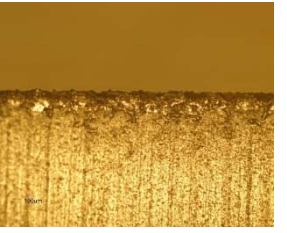
	DINP系	DINCH系	DOP
	CB 0.5部	CB 0.5部	CB 0.5部
0 時間			
250 時間後			
500 時間後			
1250 時間後			

表 34. 光学顕微鏡による外観観察（暴露側断面）

	DINP系	DINCH系	DOP
	CB 0.5部	CB 0.5部	CB 0.5部
0 時間			
250 時間後			

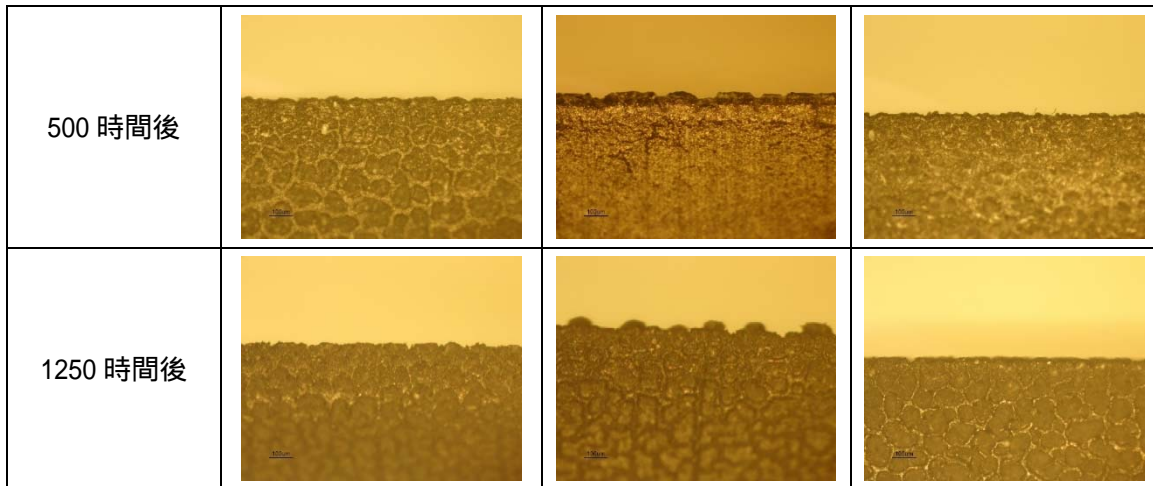


表 35. 光学顕微鏡による外観観察

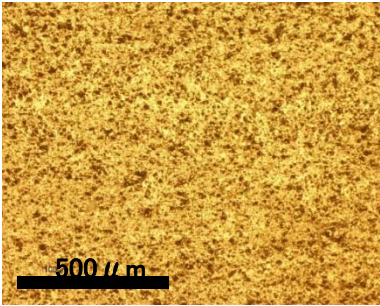

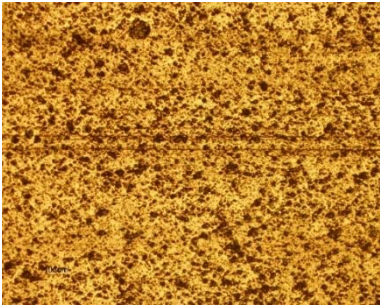
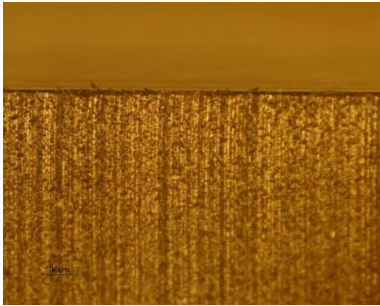
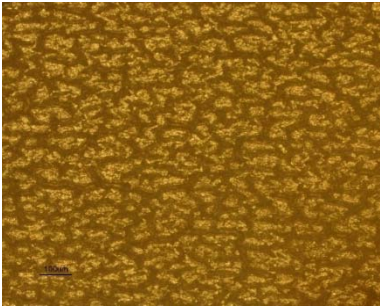
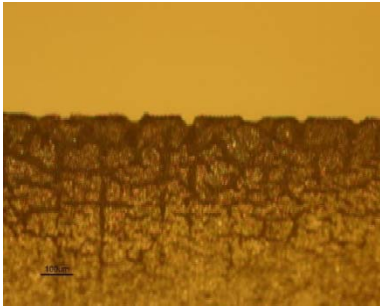
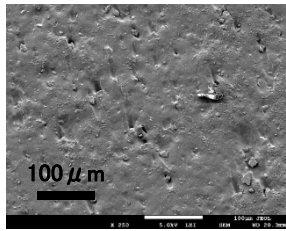
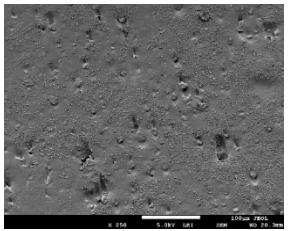
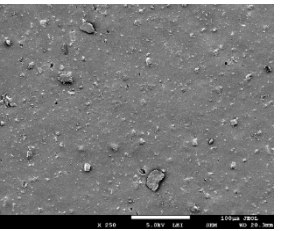
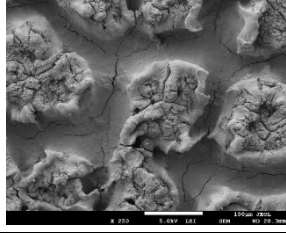
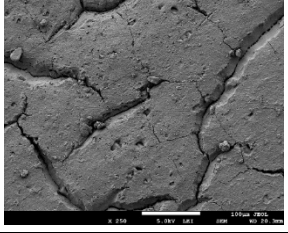
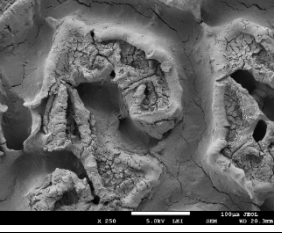
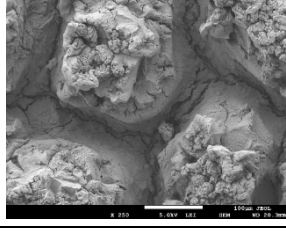
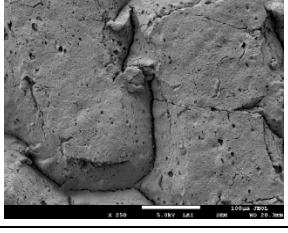
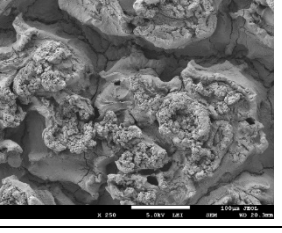
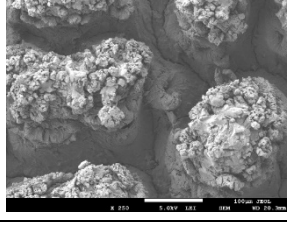
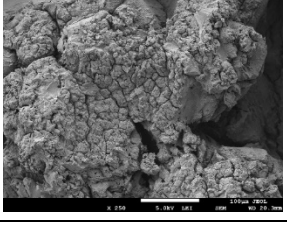
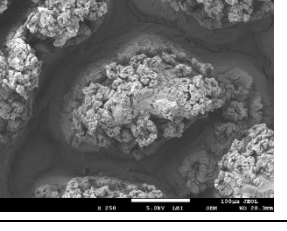
	DINCH 系	
	CB 0.75 部 暴露面	CB 0.75 部 暴露側断面
0 時間	 500 μm	 100μm
250 時間後		
1250 時間後	 100μm	 100μm

表 36 . 走査型電子顕微鏡による外観観察結果（暴露面）

	DINP系	DINCH系	DOP
	CB 0.5部	CB 0.5部	CB 0.5部
0 時間			
250 時間後			
500 時間後			
1250 時間後			

3.3.4 重量変化

表 37、図 39～41 に促進耐候性試験における暴露時間と重量減少の関係を示す。

可塑剤 DINP や DOP 配合材の方が可塑剤 DINCH 配合材より重量減少率が大きく、カーボンブラック添加部数が多い方が重量減少率は小さかった。

また表 23 に示したように、キセノン促進耐候性試験における重量変化は暴露時間 1,000hr 後に 0.9～1.5%であったが、メタルハライド促進耐候性試験では 1,250hr 後に 7～10%であり両者に大きな違いが見られた。表 36 の SEM 写真から、メタルハライド促進耐候性試験後の暴露面にはひび割れによる凹凸が生じていることから可塑剤やカルシウムなどだけでなく表層のベース樹脂も試験中に脱落した可能性が考えられる。

表 37 . メタルハライド促進耐候試験における重量減少

暴露時間 (hr)		重量残率 (%)			
		0	250	500	1250
DINP 系	CB 無添加	100	97.0		
	CB 0.25 部	100	97.4		
	CB 0.5 部	100	97.8	95.4	89.8
DINCH 系	CB 無添加	100	97.4		
	CB 0.25 部	100	98.5	96.1	
	CB 0.5 部	100	98.9	96.7	91.3
	CB 0.75 部	100	99.3		93.2
DOP	CB 0.5 部	100	97.7	95.0	87.6

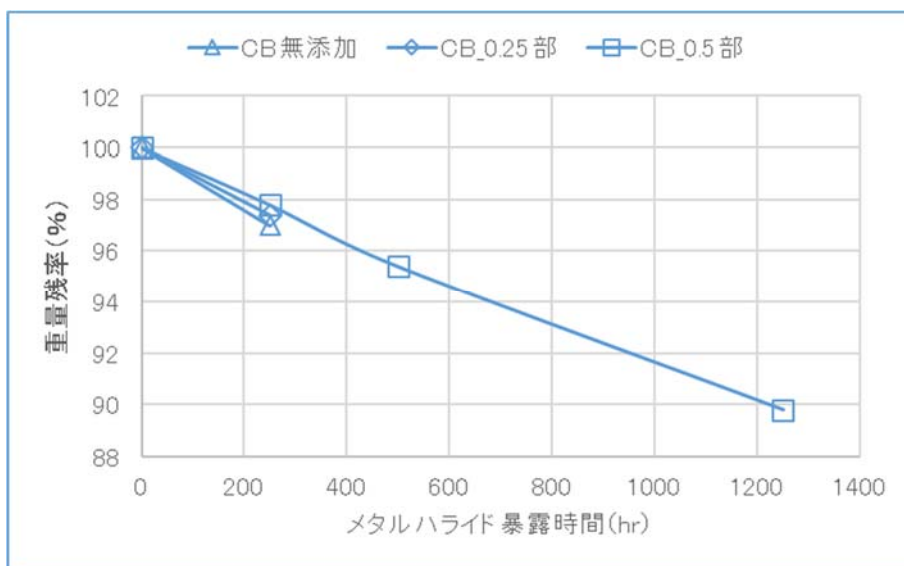


図 39 . メタルハライド促進耐候試験における重量減少 (可塑剤 DINP)

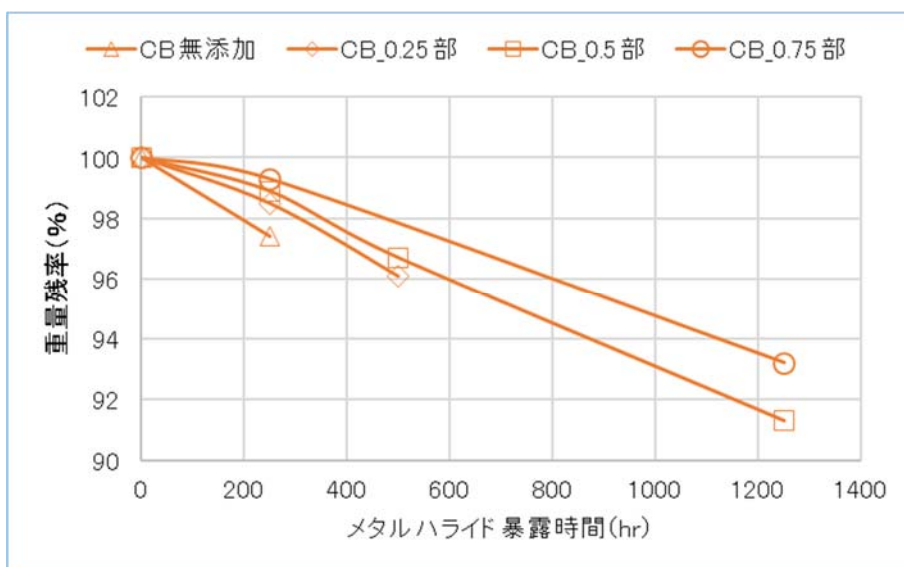


図 40 . メタルハライド促進耐候試験における重量減少 (可塑剤 DINCH)

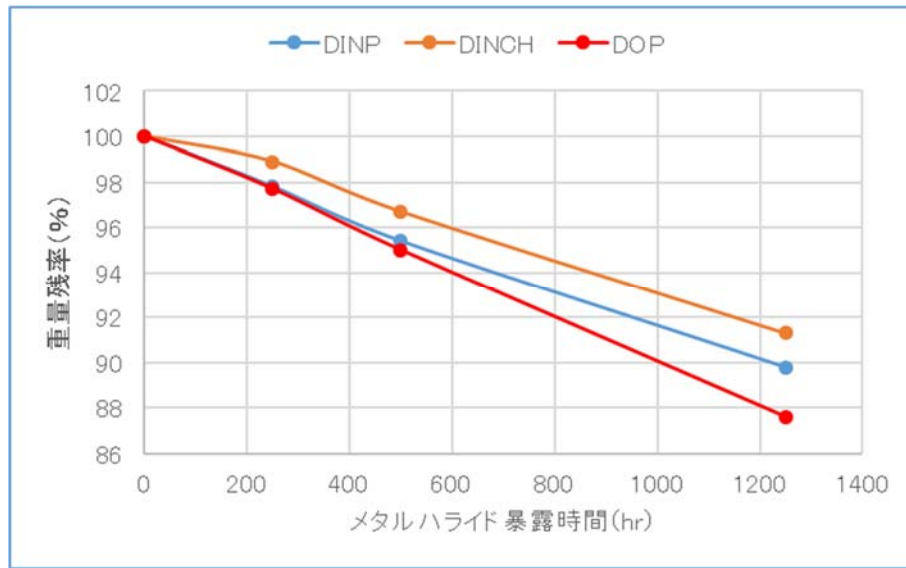


図 41.メタルハライド促進耐候試験における重量減少 (CB_0.5 部)

4.キセノン促進耐候性試験とメタルハライド促進耐候性試験の比較

両促進耐候性試験結果の比較を表 38 に示す。

表 38. 促進耐候性試験結果の比較

	CB無し	試験時間1,000 h r 後残率		試験時間当たりの変化率		放射照量当りの変化率		重量変化率当りの変化率		重量変化量当りの変化率	
		DINP	DINCH	DINP	DINCH	DINP	DINCH	DINP	DINCH	DINP	DINCH
キセノン 60W/m ²	T S	73.0	86.0	2.7	1.4	12.5	6.5	27.0	9.3	100.7	32.9
	E L	53.0	66.0	4.7	3.4	21.8	15.7	47.0	22.7	175.4	80.0
	重量	99.0	98.5	0.1	0.2	0.5	0.7			3.7	3.5
放射照量		216			(%/hr)		(%/MJ)		(%/%)		(%/g)

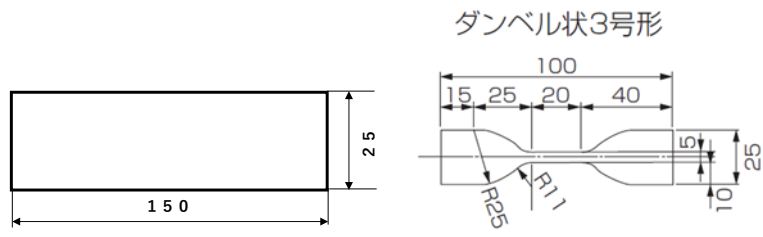
	CB0.5部	試験時間1,000 h r 後残率		試験時間当たりの変化率		放射照量当りの変化率		重量変化率当りの変化率		重量変化量当りの変化率	
		DINP	DINCH	DINP	DINCH	DINP	DINCH	DINP	DINCH	DINP	DINCH
キセノン 60W/m ²	T S	97.0	100.7	0.3	-0.1	1.4	-0.3	3.4	-0.5	11.8	-1.7
	E L	87.1	83.7	1.3	1.6	6.0	7.5	14.5	11.3	50.6	40.4
	重量	99.1	98.6	0.1	0.1	0.4	0.7			3.5	3.6
放射照量		216			(%/hr)		(%/MJ)		(%/%)		(%/g)

	CB0.5部	試験時間1,250 h r 後残率		試験時間当たりの変化率		放射照量当りの変化率		重量変化率当りの変化率		重量変化量当りの変化率	
		DINP	DINCH	DINP	DINCH	DINP	DINCH	DINP	DINCH	DINP	DINCH
メタルハライド 800W/m ²	T S	67.7	70.7	2.6	2.3	0.9	0.8	3.2	3.4	63.2	72.2
	E L	43.5	46.7	4.5	4.3	1.6	1.5	5.5	6.1	110.6	131.3
	重量	89.8	91.3	0.8	0.7	0.3	0.2			20.0	21.4
放射照量		3,600			(%/hr)		(%/MJ)		(%/%)		(%/g)

キセノン試験の場合、可塑剤の種類やC B添加の有無に依らず重量変化率(%/hr、%/MJ、%/g)はほぼ同等であったが、引張強度残率と伸び残率の変化はCB添加によって大幅に低減している。両者の重量変化率は同等であったことから、これはC B添加による紫外線劣化抑制効果によるものと考えられる。

C B添加：0.5部のキセノン試験とメタルハライド試験結果を比較すると、可塑剤の種類に依らず単位試験時間当たりの重量変化(%/hr)はメタルハライド試験の方が大きかったが、放射照射量当たりの重量変化(%/MJ)には大きな違いは見られなかった。メタルハライド試験の単位試験時間当たりの重量変化が大きかった理由としては、光源波長の違いなどによって試験中の試料実体温度が高く可塑剤の揮発が多かったことや、単位試験時間当たりの紫外線照射量が多かったためにベース樹脂などの変質及び脱落が多かったことなどが考えられ、来年度以降に検証したいと考えている。

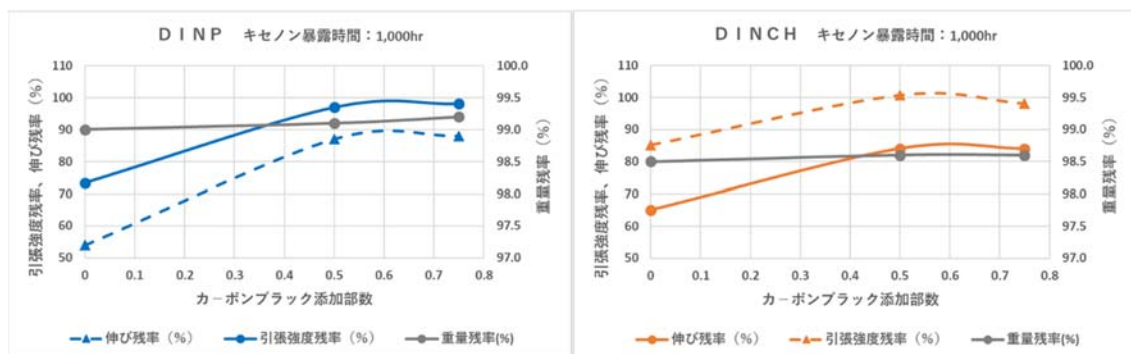
キセノン試験と比較してメタルハライド試験の重量変化量当たりの変化率(%/g)が大きかった原因は、下図に示す様にキセノン試験の試験片の方が大きかったことと、耐候試験によって生じる重量変化を伴う樹脂の変質(劣化)が主に試験片表層付近の現象であるためと考えられ、この点についても来年度以降に検証したいと考えている。

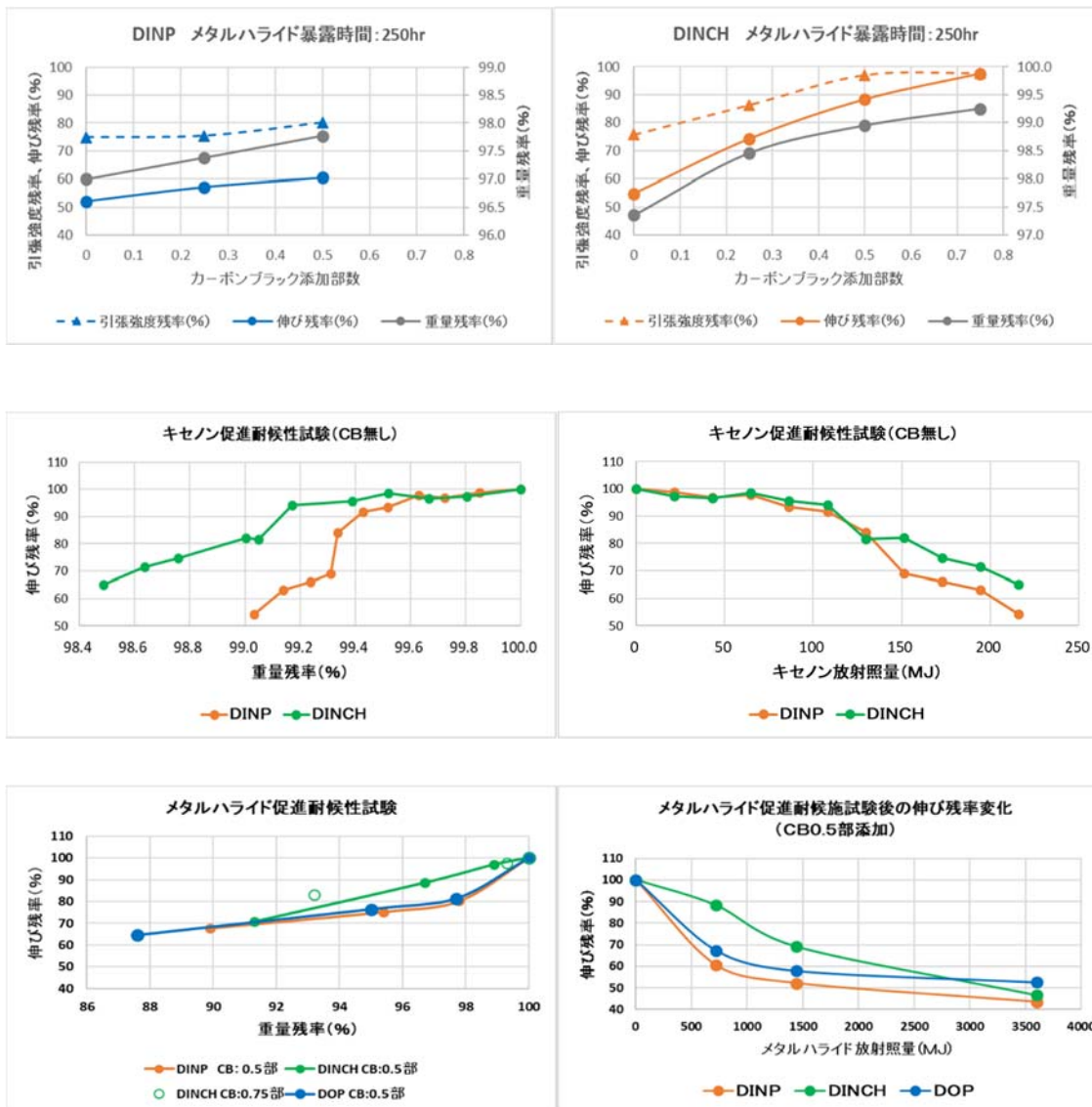


キセノン試験に用いた試験片

メタルハライド試験に用いた試験片

(付図)





5.まとめと今後の予定

RoHS 規制対象となる可塑剤の代替と考えられる 2 種類の可塑剤 (DINP、DINCH) を使用した PVC 電線被覆材料の最長 20 年間の屋外暴露試験 (旭川、銚子、宮古島) を開始した。

合わせて規制対象となる可塑剤 DOP とその代替と考えられる 2 種類の可塑剤 (DINP、DINCH) を使用した PVC 電線被覆材料の 2 種類の促進耐候性試験 (キセノン、メタルハライド) を実施し、促進耐候性試験後の特性 (引張、熱安定性、耐寒性、外観) の評価を行い、カーボンブラック配合部数及び可塑剤種類による特性低下の違いを確認した。

今後、屋外暴露試験及びキセノン促進耐候性試験を継続評価すると共に、各暴露試験材の詳細な調査を行う予定である。

禁無断転載

自主研究

「屋外暴露試験」

(研究期間:平成30年4月~平成31年3月)

報告書

平成31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:053-489-4250

(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。