

自主研究

# 「電線被覆材の耐候性評価技術の調査研究」

( 研究期間： 2019 年 4 月～2020 年 3 月 )

## 報 告 書

2020 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
2.1.3 可塑剤無配合試料.....	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 熱安定性.....	9
2.3.6 酸素指数 (OI).....	9
2.3.7 体積抵抗率.....	10
2.4 分析項目.....	11
2.4.1 可塑剤定量及び構造解析 (FTIR).....	11
2.4.2 可塑剤定量 (GC/MS).....	12
2.4.3 分子量分布測定 (GPC).....	12
2.4.4 熱重量分析 (TG).....	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.....	21
3.2.3 100%モジュラス.....	25
3.3 耐寒性.....	29
3.4 熱安定性.....	31
3.5 酸素指数.....	34
3.6 体積抵抗率測定.....	35
3.7 試験結果のまとめ.....	37
4 分析結果.....	39
4.1 可塑剤の定量.....	39
4.2 ノッチ効果の検証.....	41

4.3	劣化層の分子量分布測定.....	42
4.4	可塑剤無配合 PVC の構造解析.....	43
4.4.1	促進劣化試験.....	43
4.4.2	FTIR 測定結果.....	45
4.5	熱重量測定.....	47
5	まとめ.....	49
	付属資料.....	51
	付属資料 A 劣化試験前後の試料外観写真.....	52
	付属資料 B 劣化試験前後の試料外観 SEM 写真.....	57

## 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。そこで、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。）のコア技術のひとつである電線・ケーブルの特性評価技術の向上のために、今までにセンターで実施した電線被覆材の劣化に関連する調査・研究結果を踏まえて、PVC樹脂の耐候劣化評価技術を調査するとともに、各種特性変化(劣化)の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、PVC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。また、引張特性に加えて、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、各種評価試験及び分析を実施した。その際、試験片の板厚方向の特性評価も実施した。

## 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

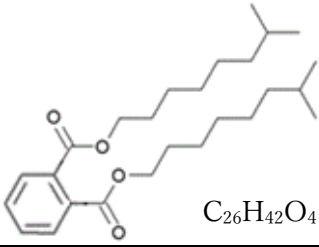
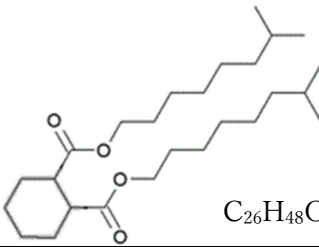
本研究で用いた材料の配合組成を表 2.1 に示す。欧州では改正 RoHS 指令 (RoHS2) によりフタル酸系可塑剤の DEHP (以下 DOP という。) が 2019 年 7 月より禁止物質に追加された。このために日本国内でも同環境規制に適合し、規制対象可塑剤の代替候補と考えられるフタル酸ジイソノニル (以下、DINP という。) やシクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニル (以下、DINCH という。) などへの切り替えが行われた。そこで本研究では、可塑剤として DINP あるいは DINCH を選定・評価した。

また、耐候性向上効果を持つ紫外線吸収剤であるカーボンブラック (以下、CB という。) は、CB 無添加試料を中心に各種評価を実施したが、一部の試験項目に対しては、その添加効果を定量的に把握するために、CB を添加した試料も用いた。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、難燃剤等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			
		DINP 系		DINCH 系	
PVC	TH-1300 (大洋塩ビ)	100		100	
可塑剤	DINP (-)	50		-	
	DINCH (BASF)	-		50	
Ca/Zn 系 安定剤	RUP-103 (ADEKA)	5		5	
充填剤 CaCO <sub>3</sub>	ホワイトソ SB 赤 (白石カルシウム)	30		30	
CB	バルカン 9A32 (CABOT)	0	0.5	0	0.5

表 2.2 評価に使用した可塑剤

	DINP	DINCH
化学式	 C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	 C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>
分子量	418	424
沸点	403°C	394°C

### 2.1.2 試料作製方法

試験用試料はまず、バンバリーミキサー又は同方向二軸押出機を用いて表 2.1 に記載した 4 種類の配合のコンパウンドを作製し、次に得られたコンパウンドを、株式会社 DJK へ委託して、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。

### 2.1.3 可塑剤無配合試料

可塑剤は広範囲に赤外線吸収ピークを持っており、特に一般的に樹脂の紫外線劣化で生成されるといわれる  $1720\text{cm}^{-1}$  付近のカルボニル基のピーク位置と可塑剤由来のピーク位置が重なるため、PVC ベース樹脂のカルボニル基の生成有無を評価できない。そこで、キセノン試験による PVC の化学構造の変化を確認すべく、可塑剤を無配合とした試料を作製した。配合組成を表 2.3 に示す。試料の作製は、株式会社 DJK へ委託し、二本ロール混練後、プレス成形して行った。条件を以下に記す。

#### ①二本ロール混練

- 混練温度：180°C

#### ②プレス成形

- 加熱条件：200°C、10MPa、5 分（予熱 4 分、加圧 1 分）
- 冷却条件：20MPa、10 分（冷却 10 分）
- 試料形状：150mm×150mm×2.0mm

※70mm×150mm に丸のこで加工して、実験に使用

表 2.3 可塑剤無配合試料の配合組成表

材 料	製品名 (メーカー)	配 合 部 数
PVC	TH-1300 (大洋塩ビ)	100
可塑剤	—	無配合
Ca/Zn 系 安定剤	RUP-103 (ADEKA)	5
充填剤 CaCO <sub>3</sub>	ホワイトン SB 赤 (白石カルシウム)	30
CB	—	無配合

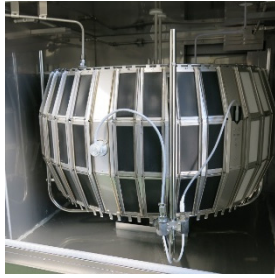

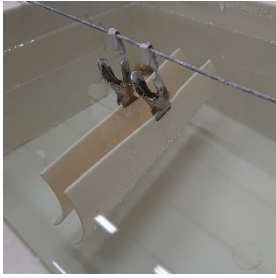
## 2.2 促進劣化試験

紫外線、熱、水といった劣化要因を分解するための実験として、キセノン試験、ギヤオープン試験及び温水浸漬試験を行った。表 2.4 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 の設定としたので、ギヤオープン試験

と温水浸漬試験も同温度とした。また、ギヤ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、100°Cと125°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の形状の制約から、150mm×70mmのシート形状とした。これに合わせて、ギヤ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 2.4 促進劣化試験の条件

試験条件	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 または 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)	63、100、125°C (雰囲気温度)	63°C (温水温度)
紫外線照度	60W/m <sup>2</sup> (300~400nm)	—	—
水の状態	水噴霧 (60分中12分)	—	水中浸漬
試料取付状況			

※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。

- 紫外線照度：60W/m<sup>2</sup>
- 相対湿度：50%
- 温度計の種類：ブラックパネル
- 試験時間：最長 3,000 時間
- 試料枠回転速度：1rpm (X75)、2rpm (SX75)

重量変化、引張特性、熱安定性、耐寒性試験用試料には、試験装置に X75（図 2.1 左図）

を用い、その他、酸素指数、体積抵抗率、熱重量分析用試料には、試験装置に SX75（図 2.1 右図）を用いた。

なお、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 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：
  - 63°C、100°C：最長 1,000 時間（約 200 時間毎に試験片を取り出し）
  - 125°C：最長 250 時間（約 50 時間毎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：63°C
- 浸漬水：純水（徐々に蒸発するため、適宜補充）
- 試験時間：最長 1,000 時間（約 200 時間毎に試験片を取り出し）



図 2.3 温水浸漬試験時の恒温槽内の様子

## 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 2.5 に示す。

表 2.5 評価項目

試験項目	重量変化	引張試験	耐寒性	熱安定性	酸素指数	体積抵抗率
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。

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

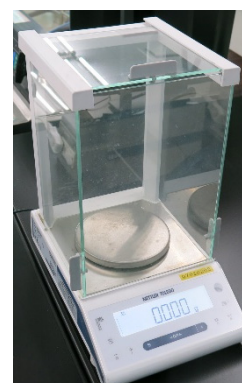


図 2.4 電子天秤

### 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
- 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）
  - 100%モジュラス（100%のひずみを与えた時の応力）

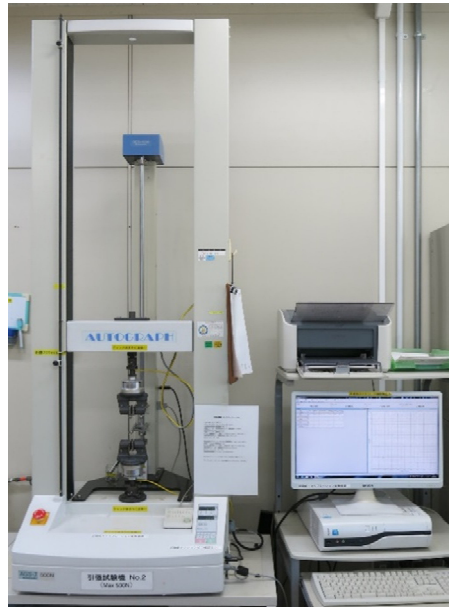


図 2.5 引張試験機の外観

### 2.3.4 耐寒性

JIS K 6723:1995 の 6.6 項の耐寒性試験に準拠し、初期及び促進劣化試験後の耐寒性を評価した。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：5 本
- 試験温度：-15°C
- 伝熱媒体：エタノール
- 浸漬時間：3 分間



図 2.6 耐寒性試験機の外観

### 2.3.5 熱安定性

JIS K 6723:1995 の 6.7 項の熱安定性試験に準拠し、初期及び促進劣化試験後の熱安定性を評価した。コンゴレッド試験紙の先端が青色に変色するまでの時間を 15 分以内の間隔で観察した。本試験は実験誤差が大きいため、1 時間程度のデータの差は議論の対象としないこととした。以下に試験条件を記す。

- 試験装置：EC オイルバススターラーEOS-200RD（アズワン株式会社製）
- 試験紙：ADVANTEC コンゴレッド紙（東洋濾紙株式会社）
- 試験数：1 回
- 油槽温度：180℃



図 2.7 熱安定性試験

### 2.3.6 酸素指数 (OI)

ISO 4589-2:2017 に準拠し、初期及びキセノン試験後の酸素指数を評価した。電線被覆材の酸素指数測定では、試料寸法が(70~150)mm×6.5mm×3mm のIV形試験片が一般的ではあるが、今回用いた試料のシート厚が 2mm であることから、規格に従いIII形試験片を採用した。以下に試験条件を記す。

- 試験装置：Oxygen Index（Fire Testing Technology 製）
- 試験片タイプ：III形
- 試料寸法：(80~150) mm×10mm×2mm
- 点火法：手順 A（上端点火）

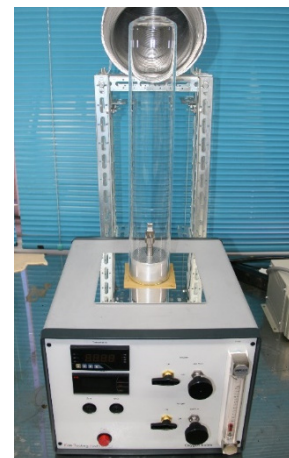


図 2.8 酸素指数測定機の外観

### 2.3.7 体積抵抗率

JIS K 6723:1995 の 6.8 項の体積抵抗率試験を参考に、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要求される 120mm 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）
  - 低温恒温槽 PU-3J（エスペック株式会社製）
- 測定電圧：直流 500V（印加 1 分後の値を読み取り）
- 試験数：1 回
- 試料寸法：70mm×150mm
- 試験温度：30℃（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、 $\rho$ ：体積抵抗率（ $\Omega\text{cm}$ ）

$d$ ：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（ $\Omega$ ）

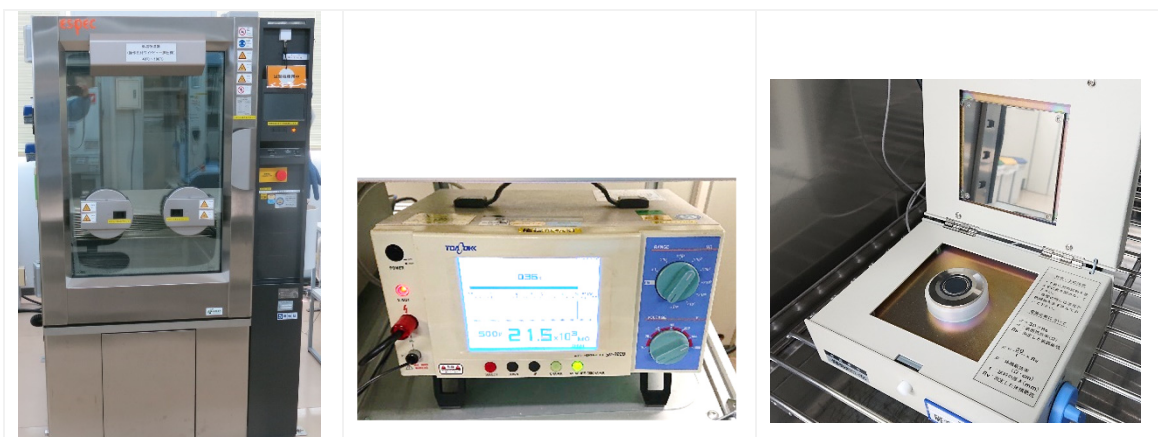


図 2.9 体積抵抗率測定時の恒温槽（左）、超絶縁計（中央）、測定用電極（右）

## 2.4 分析項目

### 2.4.1 可塑剤定量及び構造解析 (FTIR)

促進劣化試験後の試料中に含まれる可塑剤含有量を評価するため、FTIR 測定を ATR 法により実施した。可塑剤の定量は、劣化後もピーク強度が変化しないと考えられる炭酸カルシウムのピーク高さを基準として、可塑剤由来のカルボニル基のピーク高さとの比から推定した。以下に測定条件を記す。また、図 2.11 に可塑剤と炭酸カルシウム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)
- 定量ピーク位置：
  - 炭酸カルシウム (基準ピーク)・・・ $875.5\text{cm}^{-1}$  (ベース位置： $850.5$ 、 $892.9\text{cm}^{-1}$ )
  - DINP・・・ $1720.2\text{cm}^{-1}$  (ベース位置： $1704.8$ 、 $1764.6\text{cm}^{-1}$ )
  - DINCH・・・ $1729.8\text{cm}^{-1}$  (ベース位置： $1704.8$ 、 $1764.6\text{cm}^{-1}$ )
- 分解能： $4\text{cm}^{-1}$
- 測定波数： $500\sim 4000\text{cm}^{-1}$
- 積算回数：10 回
- 測定数：3 回以上 (試料上の測定位置を変えながら測定)



図 2.10 FTIR の外観

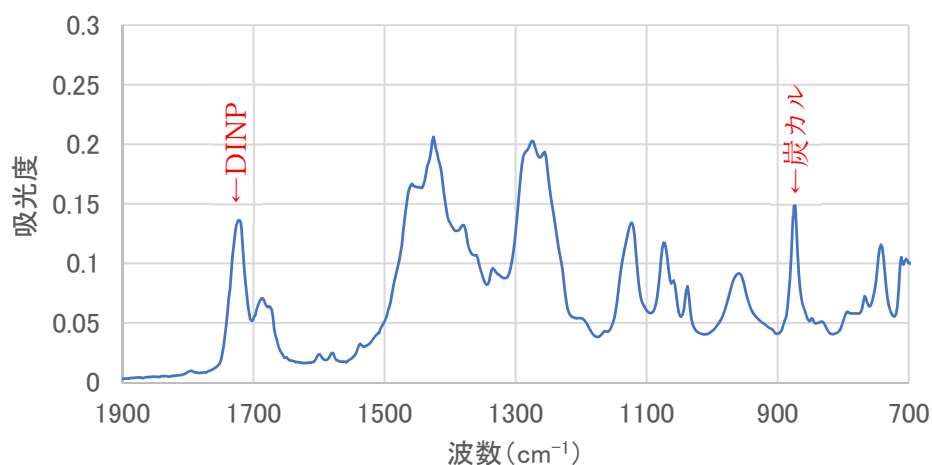


図 2.11 FTIR の測定スペクトルの例 (DINP、CB 無添加試料)

#### 2.4.2 可塑剤定量 (GC/MS)

センター所有の FTIR を用いた可塑剤の定量結果の妥当性を確認するため、可塑剤含有量の定量精度が高いと考えられるガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) 測定を外部委託により実施した。以下に測定条件を示す。

- 試験機関：株式会社 DJK
- 測定装置：GCMS-QP2020NX (株式会社島津製作所製)
- カラム：SH-RXi-5silMS (株式会社島津製作所製)
- 前処理：テトラヒドロフランへ溶解し、シクロヘキサンで再沈殿
- 内標準物質：4-メトキシトルエン
- カラム温度：50°C (5 分保持) → <30°C/分> → 280°C → <15°C/分> → 310°C (4 分保持)
- 注入量：1 μL
- キャリアガス：ヘリウム
- 流量：36.3cm/min (線速度一定)

#### 2.4.3 分子量分布測定 (GPC)

キセノン試験により紫外線劣化させた試料の分子量の変化の度合いを確認するため、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定を外部委託により実施した。以下に測定条件を示す。

- 試験機関：株式会社 DJK
- 測定装置：HLC-8420GPC (東ソー株式会社製)

- カラム：Shodex GPC KF-806L×3（昭和電気株式会社製）
- 標準物質：ポリスチレン
- カラム温度：40°C
- 注入量：100  $\mu$ L
- 溶離液：テトラヒドロフラン
- 流量：1.0mL/min

#### 2.4.4 熱重量分析（TG）

キセノン試験により紫外線劣化させた試料の難燃性の低下の度合いを確認するため、熱重量分析（TG）を実施した。以下に測定条件を記す。

- 測定装置：TG8120（株式会社リガク製）
- 試料重量：10mg
- 使用ガス：空気
- ガス流量：100mL/min
- 温度範囲：30～800°C
- 昇温速度：10°C/分



図 2.12 TG の外観



### 3.試験結果

#### 3.1 重量測定

キセノン試験前後の重量測定結果を表 3.1、図 3.1 に、ギヤオープン試験前後の測定結果を表 3.2、3.3、図 3.2 に、温水浸漬試験前後の測定結果を表 3.4、図 3.3 に示す。また、63°C 条件時の各劣化試験後の重量変化を図 3.4、3.5 に示す。

表 3.1、図 3.1 により、キセノン試験では、試験時間とともに緩やかに重量残率は低下した。可塑剤で比較すると、DINCH 配合材の方が、重量減少速度 (%/hr)はわずかに早かった。また、1,000 時間で比較すると、CB 添加の有無による重量残率の差は見られなかった。

表 3.2、3.3、図 3.2 より、ギヤオープン試験では、63°Cでは重量は変化しないが、100°Cと 125°Cでは試験時間とともに直線的に重量残率が低下し、125°Cの方が 100°Cよりも重量減少速度は早かった。また、100°Cと 125°Cでは、いずれも DINCH 配合材の方が、重量減少速度は早かった。ギヤオープン試験における重量減少の主たる要因は、試料に含まれる可塑剤の揮発であると考えている。可塑剤の定量分析結果については、後述する 4.1 項に示す。

DINP 配合材と DINCH 配合材の重量減少速度の違いの原因は、当センターの過去のマルチクライアント研究<sup>1)</sup>より、DINCH の方が DINP よりも蒸気圧が高く、揮発しやすいためだと考えられる。可塑剤の揮発性を比較するために、可塑剤単体をギヤオープン試験し、重量変化を測定した結果を図 3.6 に示す。この結果からも、100°Cでは DINCH の方が DINP よりも揮発しやすいことが確認できる。また、63°Cではいずれの可塑剤も揮発しない。

表 3.4、図 3.3 より、温水浸漬試験では、重量残率がわずかに増加した。これは、PVC シートが吸水したためだと考えられる。

図 3.4、3.5 より、63°Cでの各劣化試験後の重量変化を比較すると、ギヤオープン試験では重量は変化せず、キセノン試験ではわずかに減少し、温水浸漬試験ではわずかに増加した。

表 3.1 キセノン試験後の重量変化

可塑剤	試験時間 (時間)	重量残率 (%)						
		0	100	200	300	400	500	600
DINP	CB 無添加	100	99.9	99.7	99.6	99.5	99.4	99.3
	CB0.5 部	100						
DINCH	CB 無添加	100	99.8	99.7	99.5	99.4	99.2	99.1
	CB0.5 部	100						

1) 一般社団法人電線総合技術センター、マルチクライアント研究「フタル酸系可塑剤の代替」、Page24～27 2012 年 3 月

		重量残率 (%)						
可塑剤	試験時間 (時間)	700	800	900	1000	1500	2000	3000
DINP	CB 無添加	99.3	99.2	99.1	99.0	98.9	98.5	97.2
	CB0.5 部	/	/	/	99.1	/	/	/
DINCH	CB 無添加	99.0	98.8	98.6	98.5	98.0	97.6	96.1
	CB0.5 部	/	/	/	98.6	/	/	/

表 3.2 ギャオープン試験後の重量変化 (63°C及び 100°C、CB 無添加)

		重量残率 (%)					
可塑剤	試験時間 (時間)	0	200	400	600	800	1000
DINP	63°C	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8
	100°C	100	99.0	97.9	96.9	95.6	94.5
DINCH	63°C	100	99.9	99.9	99.8	99.7	99.7
	100°C	100	97.5	95.7	93.7	91.5	89.9

表 3.3 ギャオープン試験後の重量変化 (125°C、CB 無添加)

		重量残率 (%)					
可塑剤	試験時間 (時間)	0	50	100	150	200	250
DINP	125°C	100	97.6	95.5	93.7	91.4	89.3
DINCH	125°C	100	96.2	92.1	88.3	84.7	83.3

表 3.4 温水浸漬試験後の重量変化 (63°C、CB 無添加)

		重量残率 (%)					
可塑剤	試験時間 (時間)	0	200	400	600	800	1000
DINP	63°C	100	100.4	100.7	100.6	101.1	101.3
DINCH	63°C	100	100.4	100.6	100.5	101.1	101.1

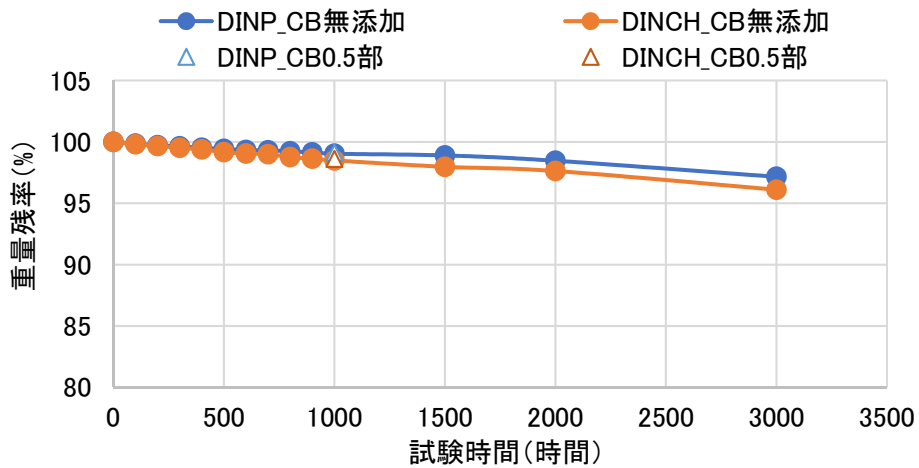


図 3.1 キセノン試験後の重量変化

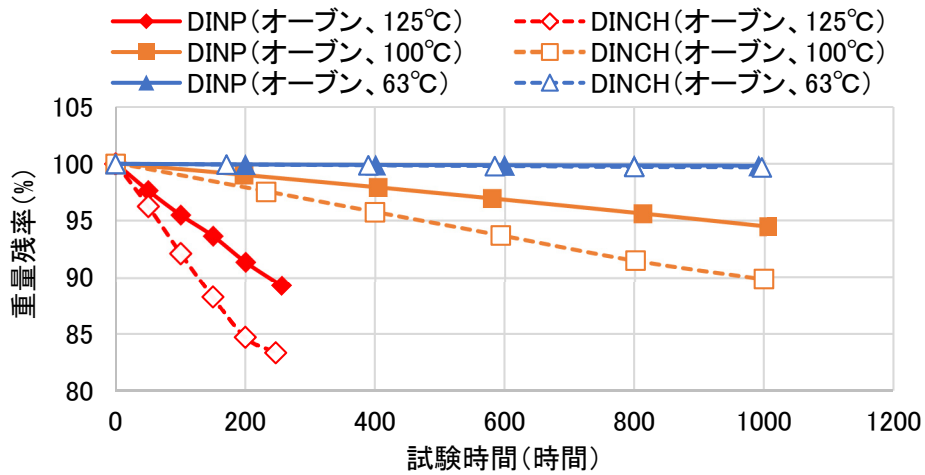


図 3.2 ギャオープン試験後の重量変化 (CB 無添加)

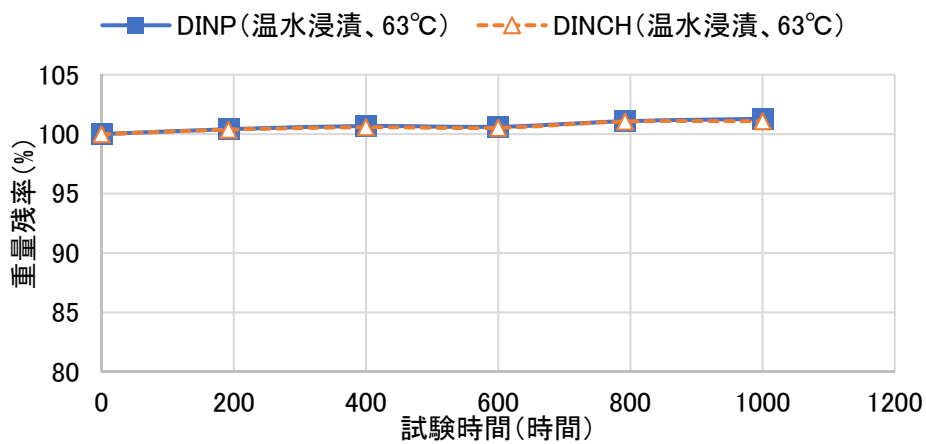


図 3.3 温水浸漬試験後の重量変化 (CB 無添加)

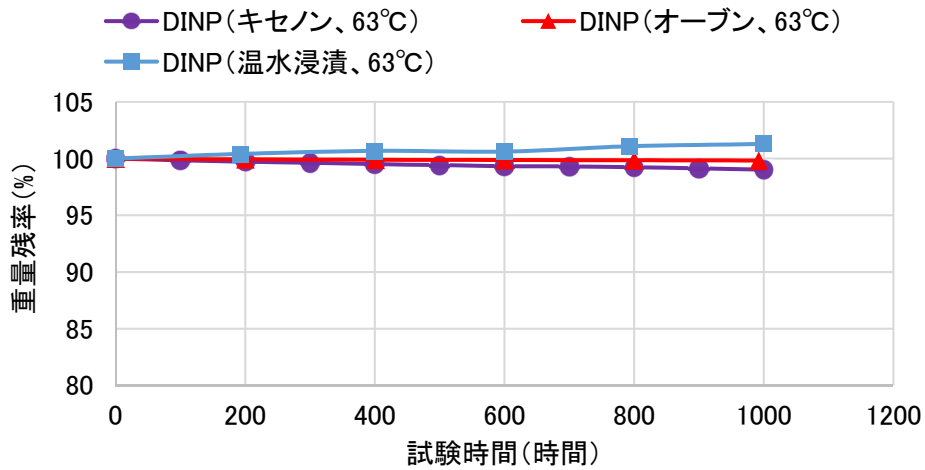


図 3.4 63°C条件時の劣化試験後の重量変化 (DINP 配合材、CB 無添加)

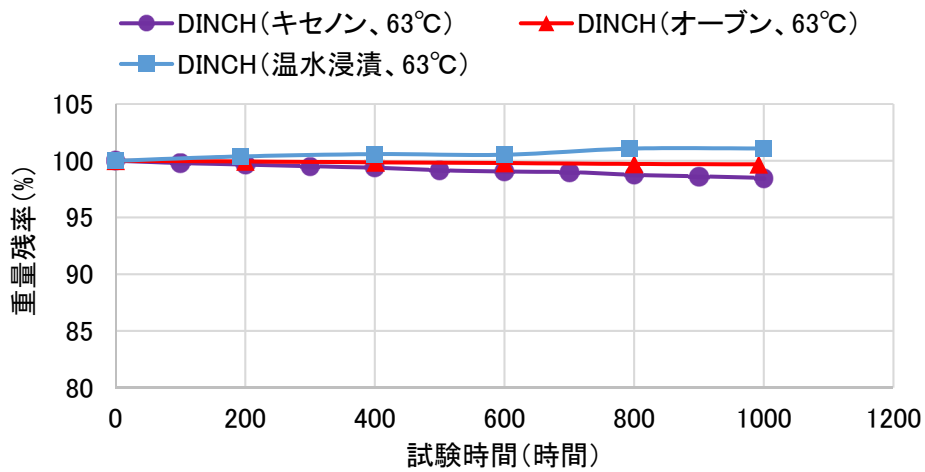


図 3.5 63°C条件時の劣化試験後の重量変化 (DINCH 配合材、CB 無添加)

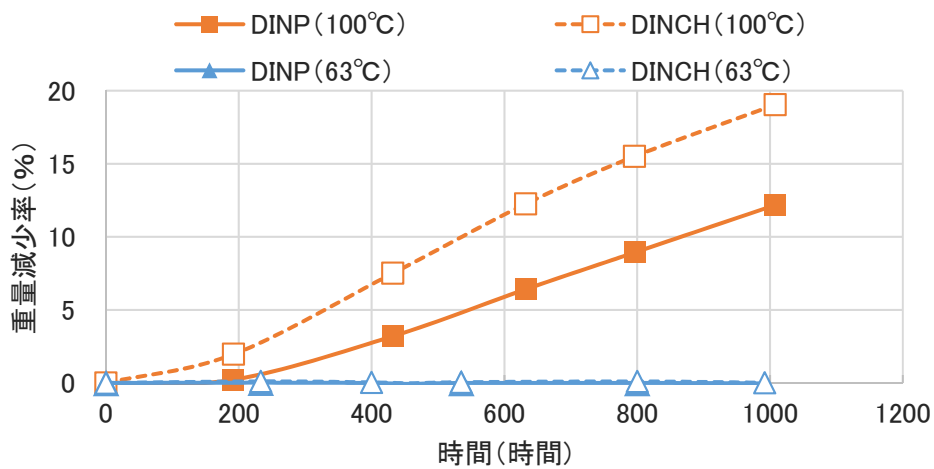


図 3.6 可塑剤単体のギヤオープン試験後の重量変化

## 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測定結果を表 3.5、図 3.7 に、ギヤオープン試験前後の測定結果を表 3.6、3.7、図 3.8 に、温水浸漬試験前後の測定結果を表 3.8、図 3.9 に示す。また、63°C条件時の各劣化試験後の引張強さ残率を図 3.10、3.11 に示す。

表 3.5、図 3.7 より、キセノン試験後試料の引張強さは、1,500 時間程度までは減少し、その後はほぼ一定となった。1,000 時間で比較すると、CB0.5 部添加品はいずれの可塑剤配合材も、CB 無添加品よりも低下の度合いは小さく、CB が紫外線吸収剤として有効に働いていることが確認できた。

表 3.6、3.7、図 3.8 より、ギヤオープン試験では、63°Cでは引張強さは変化しないが、100°Cでは試験時間と共にわずかに増加、125°Cでは大きく増加した。また、125°Cでは、DINCH 配合材の方が、引張強さの増加の程度は大きかった。

引張強さの増加は、可塑剤の一部が揮発したことにより PVC 試料が硬化したためだと考えられ、3.1 項に示したように、DINCH 配合材の方が DINP 配合材よりも重量減少速度が早い、つまり、可塑剤の揮発量が多かったことから、引張強さの増加の程度も DINCH 配合材の方が大きくなったと考えられる。

表 3.8、図 3.9 より、温水浸漬試験では、引張強さ残率の大きな変化は見られず、ばらつきの範囲内であった。

図 3.10、3.11 より、63°Cでの各劣化試験後の引張強さ残率を比較すると、ギヤオープン試験と温水浸漬試験はほとんど変化はなく、キセノン試験のみ低下したことから、63°Cでの引張強さ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考えられる。

表 3.5 キセノン試験後の引張強さ

		上段：引張強さ (MPa)、下段：残率 (%)						
可塑剤	試験時間 (時間)	0	100	200	300	400	500	600
DINP	CB 無添加	20.0 100	19.7 98.4	19.6 97.8	19.7 98.1	18.8 94.0	18.8 93.7	17.7 88.3
	CB0.5 部	19.4 100	/	/	/	/	/	/
DINCH	CB 無添加	19.0 100	19.2 101.4	19.0 99.9	19.5 102.6	18.8 99.0	18.4 97.0	17.9 94.2
	CB0.5 部	18.8 100	/	/	/	/	/	/

		上段：引張強さ (MPa)、下段：残率 (%)						
可塑剤	試験時間 (時間)	700	800	900	1000	1500	2000	3000
DINP	CB 無添加	16.2	16.0	15.1	14.7	14.4	13.9	14.5
		80.6	80.0	75.3	73.3	71.6	69.4	72.5
DINCH	CB 無添加	17.4	17.0	16.8	16.1	12.9	13.9	14.2
		92.0	89.6	88.4	85.1	67.7	73.2	75.0
DINP	CB0.5 部	/	/	/	18.8	/	/	/
		/	/	/	97.0	/	/	/
DINCH	CB0.5 部	/	/	/	18.9	/	/	/
		/	/	/	100.7	/	/	/

表 3.6 ギャオープン試験後の引張強さ (63°C及び 100°C、CB 無添加)

		上段：引張強さ (MPa)、下段：残率 (%)					
可塑剤	試験時間 (時間)	0	200	400	600	800	1000
DINP	63°C	17.6	17.3	17.6	17.3	17.1	18.0
		100	98.7	100.4	98.7	97.5	102.6
	100°C	17.6	19.2	19.4	19.6	20.1	20.2
		100	109.4	110.3	111.9	114.5	115.0
DINCH	63°C	17.7	17.7	17.7	17.7	17.5	17.4
		100	99.9	99.6	100.0	98.7	98.0
	100°C	17.7	17.8	18.5	18.3	19.3	20.0
		100	100.3	104.3	103.3	108.9	112.5

表 3.7 ギャオープン試験後の引張強さ (125°C、CB 無添加)

		上段：引張強さ (MPa)、下段：残率 (%)					
可塑剤	試験時間 (時間)	0	50	100	150	200	250
DINP	125°C	17.6	17.8	18.5	19.2	19.5	20.3
		100	101.7	105.6	109.4	111.2	115.6
DINCH	125°C	17.7	18.2	19.3	21.0	23.3	25.9
		100	102.6	108.6	118.5	131.4	146.0

表 3.8 温水浸漬試験後の引張強さ (63°C、CB 無添加)

		上段：引張強さ (MPa)、下段：残率 (%)					
可塑剤	試験時間 (時間)	0	200	400	600	800	1000
DINP	63°C	17.6	18.3	18.6	18.1	18.5	18.2
		100	104.4	105.7	103.3	105.3	103.8
DINCH	63°C	17.7	17.5	17.9	17.4	18.2	17.5
		100	98.5	100.9	98.2	102.4	98.5

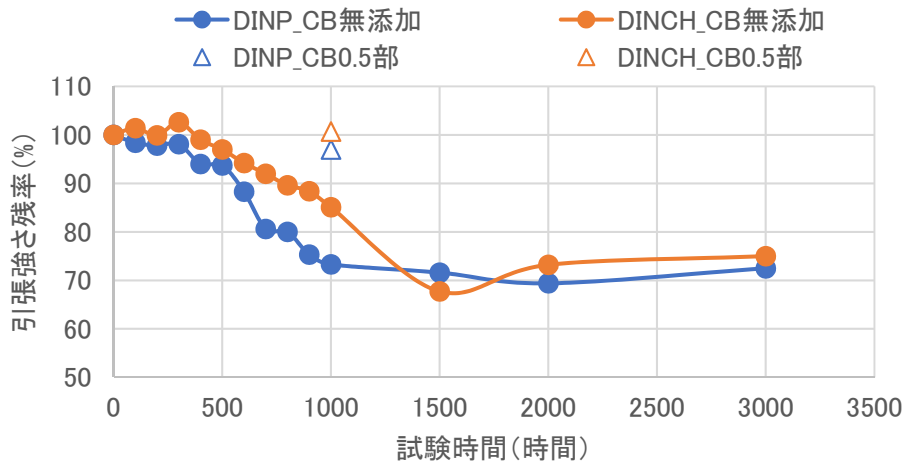


図 3.7 キセノン試験後の引張強さ

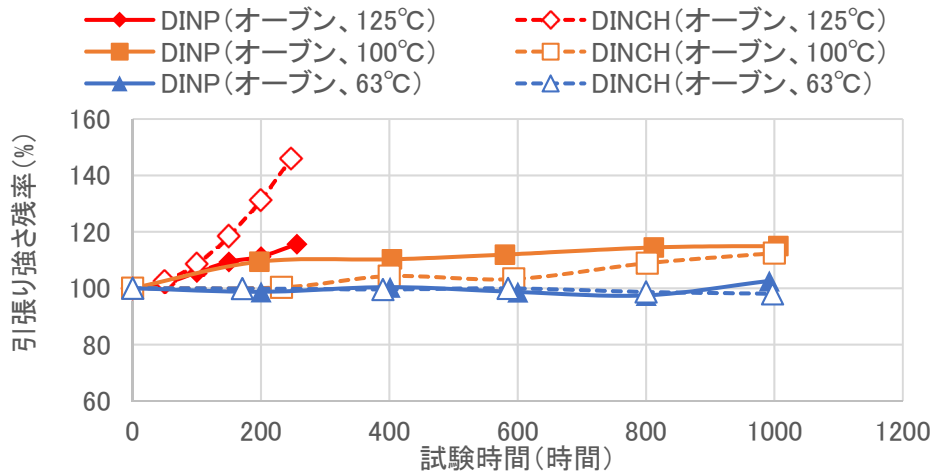


図 3.8 ギャオープン試験後の引張強さ残率 (CB無添加)

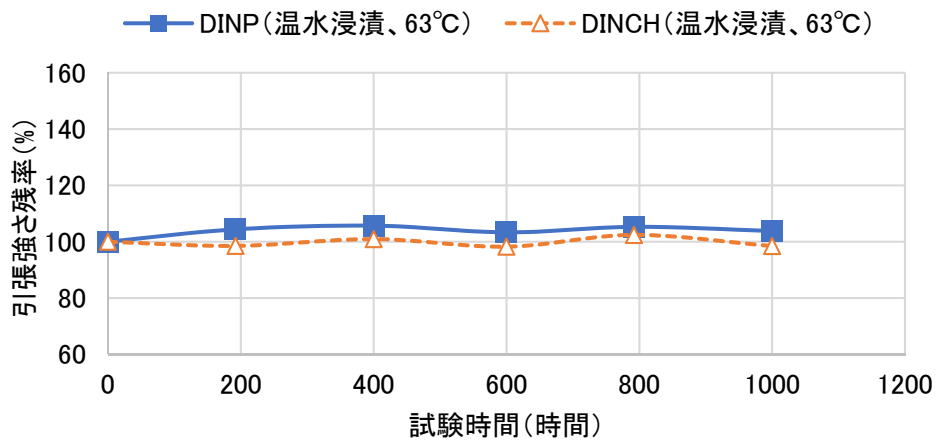


図 3.9 温水浸漬試験後の引張強さ残率

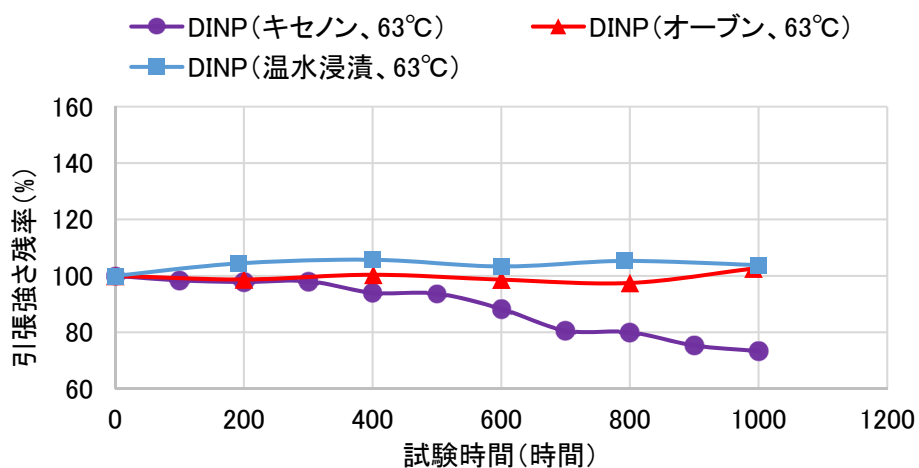


図 3.10 63°C条件時の劣化試験後の引張強さ残率 (DINP 配合材、CB 無添加)

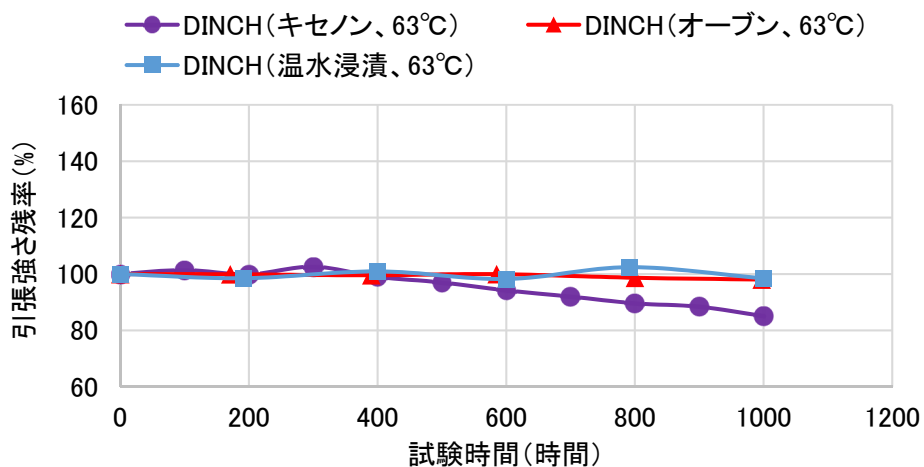


図 3.11 63°C条件時の劣化試験後の引張強さ残率 (DINCH 配合材、CB 無添加)

### 3.2.2 引張伸び

キセノン試験後の引張伸び測定結果を表 3.9、図 3.12 に、ギヤオープン試験後の測定結果を表 3.10、3.11、図 3.13 に、温水浸漬試験後の測定結果を表 3.12、図 3.14 に示す。また、63°C条件時の各劣化試験後の引張伸び残率を図 3.15、3.16 に示す。

表 3.9、図 3.12 より、キセノン試験後試料の引張伸びは、引張強さと同様、1,500 時間程度までは減少し、その後はほぼ一定となった。1,000 時間で比較すると、CB0.5 部添加品はいずれの可塑剤配合材も、CB 無添加品よりも低下の度合いは小さく、CB が紫外線吸収剤として有効に働いていることが確認できた。

表 3.10、3.11、図 3.13 より、ギヤオープン試験では、63°Cと 100°Cでは引張伸びは変化しないが、125°Cでは試験時間とともに大きく低下した。また、125°Cでは、DINCH 配合材の方が、引張伸びの低下の度合いは大きかった。3.2.1 項の引張強さの増加原因と同様、引張伸びの低下は、可塑剤の一部が揮発したことにより、PVC 試料が硬化したためだと考え



られる。

表 3.12、図 3.14 より、温水浸漬試験では、引張伸び残率のわずかに増加した。これは、PVC 樹脂の吸水により、水が分子間に入り込み、可塑化したためだと推測される。

図 3.15、3.16 より、63°Cでの各劣化試験後の引張伸び残率を比較すると、ギャオープン試験では引張伸びは変化せず、温水浸漬試験ではわずかに増加し、キセノン試験では大きく低下した。これらの結果から、63°Cでの引張伸び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考えられる。

表 3.9 キセノン試験後の引張伸び

		上段：引張伸び (%)、下段：残率 (%)						
可塑剤	試験時間 (時間)	0	100	200	300	400	500	600
DINP	CB 無添加	309 100	305 98.8	299 96.9	302 97.8	289 93.5	283 91.7	260 84.0
	CB0.5 部	316 100	/	/	/	/	/	/
DINCH	CB 無添加	297 100	286 97.3	284 96.5	289 98.5	281 95.7	277 94.2	240 81.5
	CB0.5 部	299 100	/	/	/	/	/	/

		上段：引張伸び (%)、下段：残率 (%)						
可塑剤	試験時間 (時間)	700	800	900	1000	1500	2000	3000
DINP	CB 無添加	213 69.0	204 66.0	195 63.2	168 54.4	191 62.0	186 60.3	179 57.9
	CB0.5 部	/	/	/	275 87.1	/	/	/
DINCH	CB 無添加	241 82.0	219 74.6	210 71.5	191 65.1	135 45.3	164 55.1	142 47.7
	CB0.5 部	/	/	/	250 83.7	/	/	/

表 3.10 ギャオープン試験後の引張伸び (63°C及び 100°C、CB 無添加)

		上段：引張伸び (%)、下段：残率 (%)					
可塑剤	試験時間 (時間)	0	200	400	600	800	1000
DINP	63°C	279	269	301	280	287	297
		100	96.7	108.0	100.3	103.1	106.4
	100°C	279	305	302	306	304	312
		100	109.3	108.4	109.8	109.1	112.0
DINCH	63°C	303	309	316	322	316	304
		100	102.1	104.3	106.4	104.5	100.3
	100°C	303	286	311	274	289	297
		100	94.6	102.8	90.6	95.6	98.2

表 3.11 ギャオープン試験後の引張伸び (125°C、CB 無添加)

		上段：引張伸び (%)、下段：残率 (%)					
可塑剤	試験時間 (時間)	0	50	100	150	200	250
DINP	125°C	279	274	272	258	251	227
		100	98.3	97.6	92.5	89.9	81.4
DINCH	125°C	303	285	263	261	207	165
		100	94.3	86.8	86.2	68.3	54.5

表 3.12 温水浸漬試験後の引張伸び (63°C、CB 無添加)

		上段：引張伸び (%)、下段：残率 (%)					
可塑剤	試験時間 (時間)	0	200	400	600	800	1000
DINP	63°C	279	297	298	309	335	337
		100	106.6	107.0	110.7	120.4	120.8
DINCH	63°C	303	289	320	330	331	342
		100	95.6	105.6	109.2	109.3	113.0

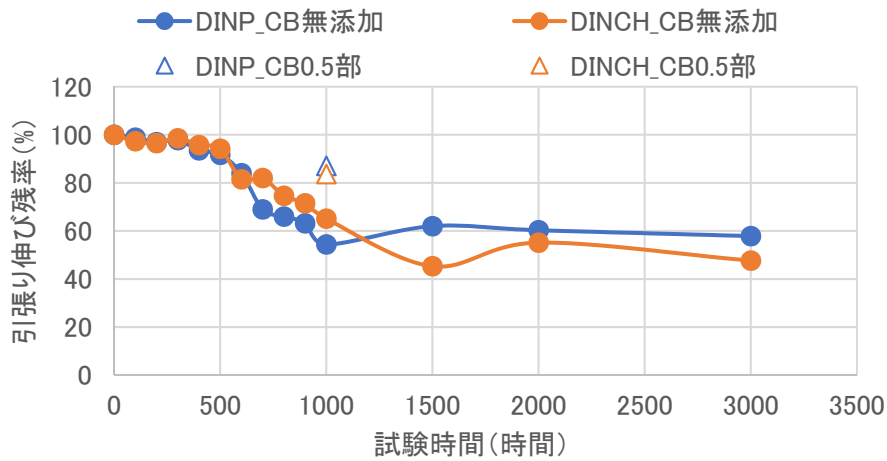


図 3.12 キセノン試験後の引張伸び残率

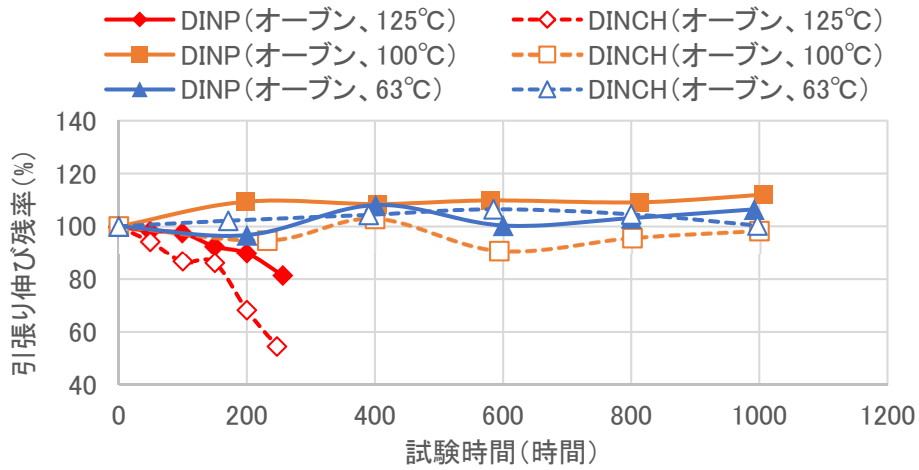


図 3.13 ギャオープン試験後の引張伸び残率 (CB 無添加)

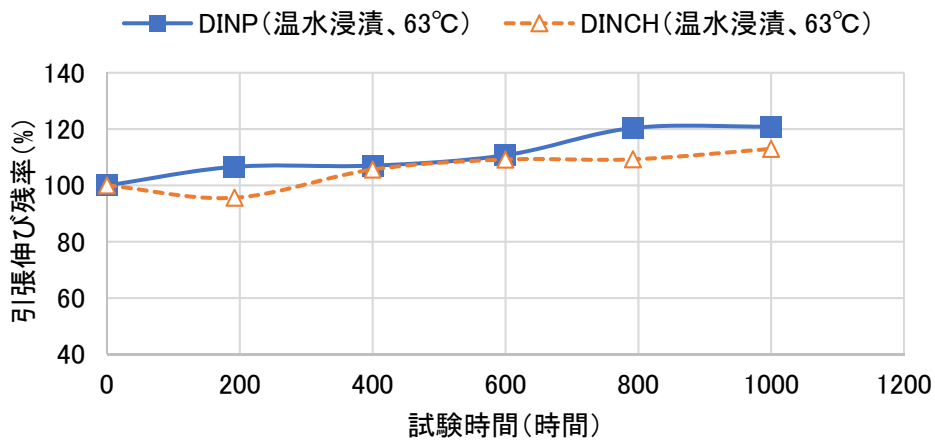


図 3.14 温水浸漬試験後の引張伸び残率 (CB 無添加)

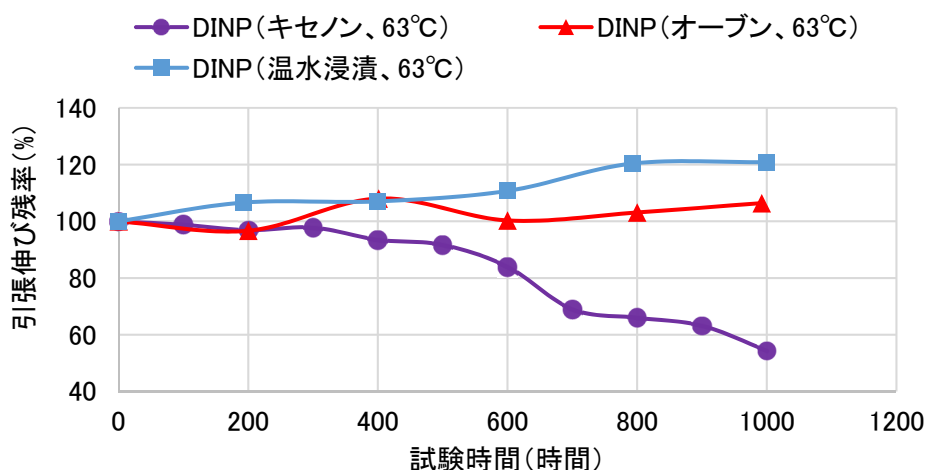


図 3.15 63°C条件時の劣化試験後の引張伸び残率 (DINP 配合材、CB 無添加)

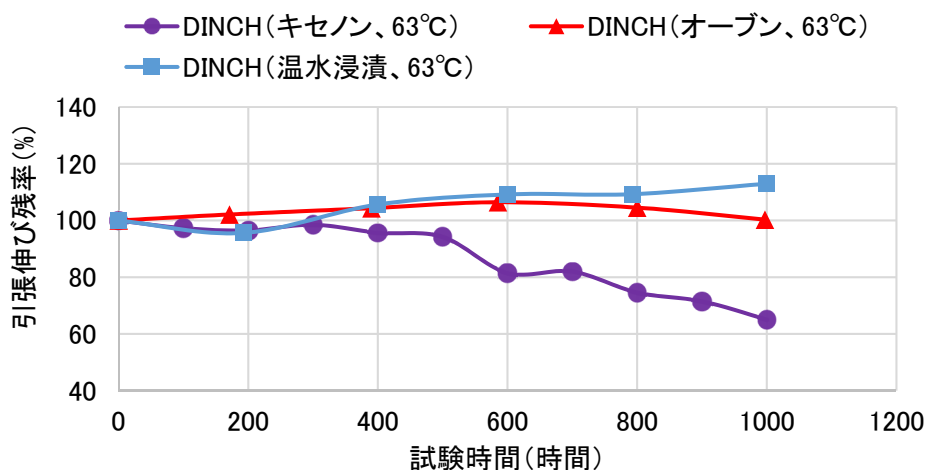


図 3.16 63°C条件時の劣化試験後の引張伸び残率 (DINCH 配合材、CB 無添加)

### 3.2.3 100%モジュラス

キセノン試験後の 100%モジュラス測定結果を表 3.13、図 3.17 に、ギヤオープン試験後の結果を表 3.14、3.15、図 3.18 に、温水浸漬試験後の結果を表 3.16、図 3.19 に示す。また、63°C条件時の各劣化試験後の 100%モジュラス残率を図 3.20、3.21 に示す。

表 3.14、3.15、図 3.18 より、ギヤオープン試験では、63°Cでは 100%モジュラスの変化は見られなかったが、100°C、125°Cと温度が高くなるにつれ、100%モジュラスは増加した。また、125°Cでは、DINCH 配合材の方が、100%モジュラスの増加の度合いは大きかった。一般に可塑剤の配合量が少ないほど 100%モジュラスは大きくなるため、100°C、125°Cのギヤオープン試験後の 100%モジュラスの増加も可塑剤の揮発が原因であると考えられる。

図 3.20、3.21 より、63°Cでの各劣化試験後の 100%モジュラスを比較すると、ギヤオープン試験と温水浸漬試験では変化がなく、キセノン試験のみやや増加した。

表 3.13 キセノン試験後の 100%モジュラス

		上段：100%モジュラス (MPa)、下段：残率 (%)						
可塑剤	試験時間 (時間)	0	100	200	300	400	500	600
DINP	CB 無添加	11.6 100	12.3 106.2	12.5 107.8	12.9 111.2	13.0 112.0	13.1 112.7	13.0 111.8
	CB0.5 部	11.0 100	/	/	/	/	/	/
DINCH	CB 無添加	11.6 100	12.5 107.7	12.4 107.2	13.2 113.7	13.0 112.5	13.0 112.5	13.6 117.1
	CB0.5 部	11.4 100	/	/	/	/	/	/

		上段：100%モジュラス (MPa)、下段：残率 (%)						
可塑剤	試験時間 (時間)	700	800	900	1000	1500	2000	3000
DINP	CB 無添加	13.1 113.3	13.6 117.3	13.0 112.5	13.5 116.4	12.6 109.1	12.5 107.4	13.4 116.0
	CB0.5 部	/	/	/	12.9 116.8	/	/	/
DINCH	CB 無添加	13.4 115.8	13.9 119.8	13.9 120.1	14.0 120.7	12.8 110.8	13.4 116.0	14.1 122.1
	CB0.5 部	/	/	/	13.7 120.7	/	/	/

表 3.14 ギャオープン試験後の 100%モジュラス (63°C及び 100°C、CB 無添加)

		上段：100%モジュラス (MPa)、下段：残率 (%)					
可塑剤	試験時間 (時間)	0	200	400	600	800	1000
DINP	63°C	11.2 100	11.7 104.1	11.4 101.4	11.6 103.5	11.3 100.7	11.9 106.4
	100°C	11.2 100	12.6 112.2	13.1 117.4	13.5 120.5	14.1 126.3	14.2 126.7
DINCH	63°C	11.2 100	11.5 102.7	11.5 101.9	11.4 101.3	11.4 101.2	12.0 107.3
	100°C	11.2 100	12.7 112.8	12.8 113.6	14.1 125.8	15.6 139.3	16.2 143.8

表 3.15 ギャオープン試験後の 100%モジュラス (125°C、CB 無添加)

		上段：100%モジュラス (MPa)、下段：残率 (%)					
可塑剤	試験時間 (時間)	0	50	100	150	200	250
DINP	125°C	11.2	12.0	13.1	14.6	15.7	17.3
		100	107.3	116.7	130.4	130.6	132.5
DINCH	125°C	11.2	12.9	15.4	18.2	20.9	21.5
		100	114.8	136.8	161.8	185.7	191.5

表 3.16 温水浸漬試験後の 100%モジュラス (63°C、CB 無添加)

		上段：100%モジュラス (MPa)、下段：残率 (%)					
可塑剤	試験時間 (時間)	0	200	400	600	800	1000
DINP	63°C	11.2	11.8	12.1	11.6	11.4	10.9
		100	105.8	108.4	104.1	96.5	90.2
DINCH	63°C	11.2	11.7	11.8	11.2	11.5	10.8
		100	104.6	104.7	99.4	102.5	96.2

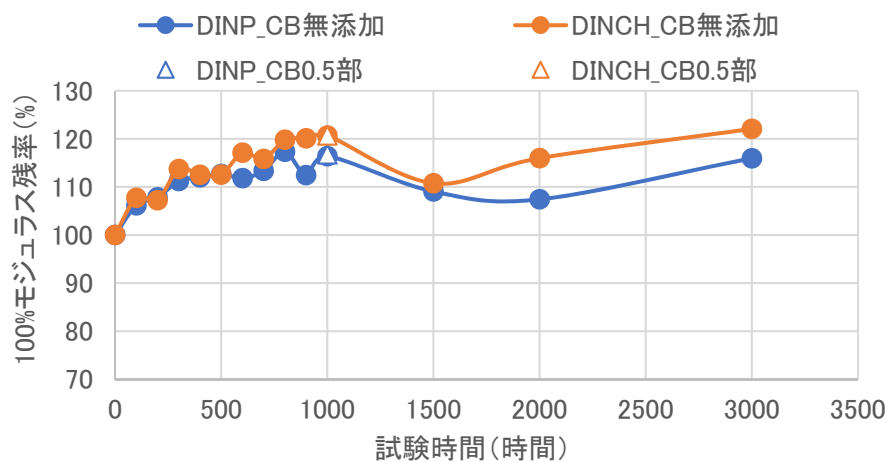


図 3.17 キセノン試験後の 100%モジュラス残率

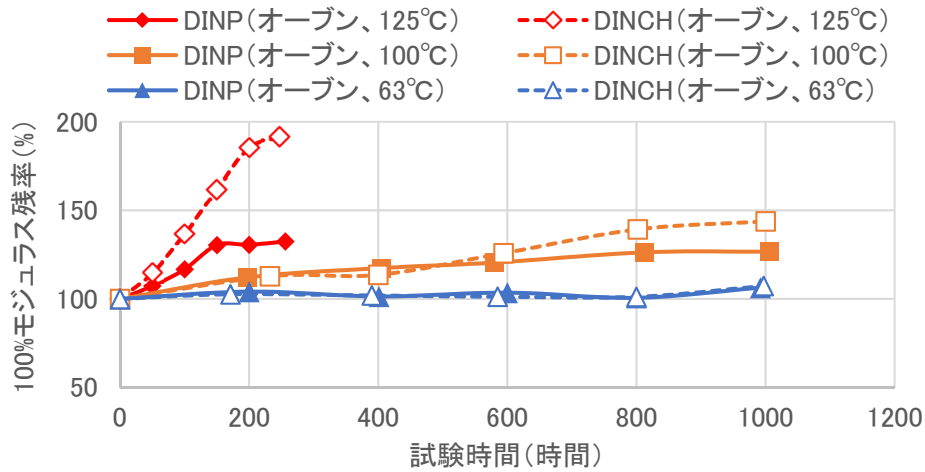


図 3.18 ギヤオープン試験後の 100%モジュラス残率

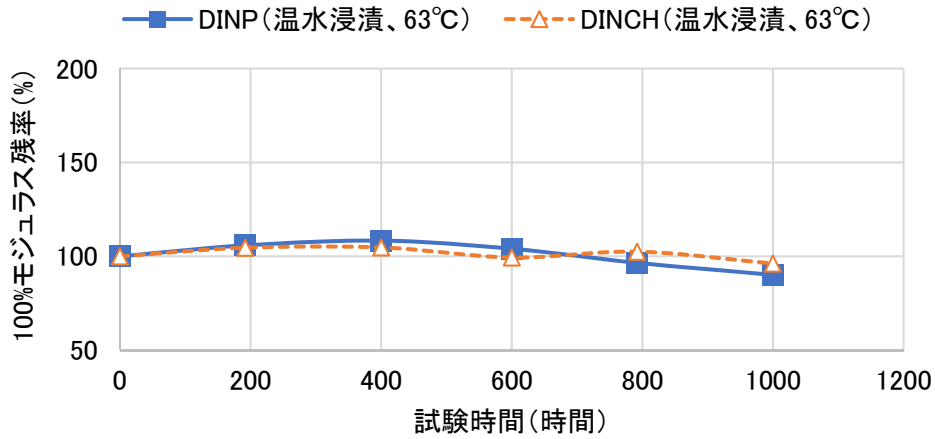


図 3.19 温水浸漬試験後の 100%モジュラス残率

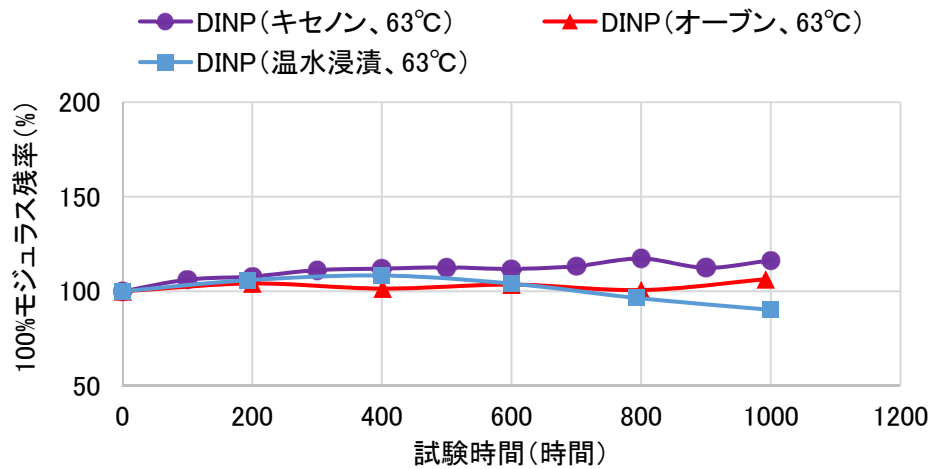


図 3.20 63°C条件時の劣化試験後の 100%モジュラス残率 (DINP 配合材、CB 無添加)

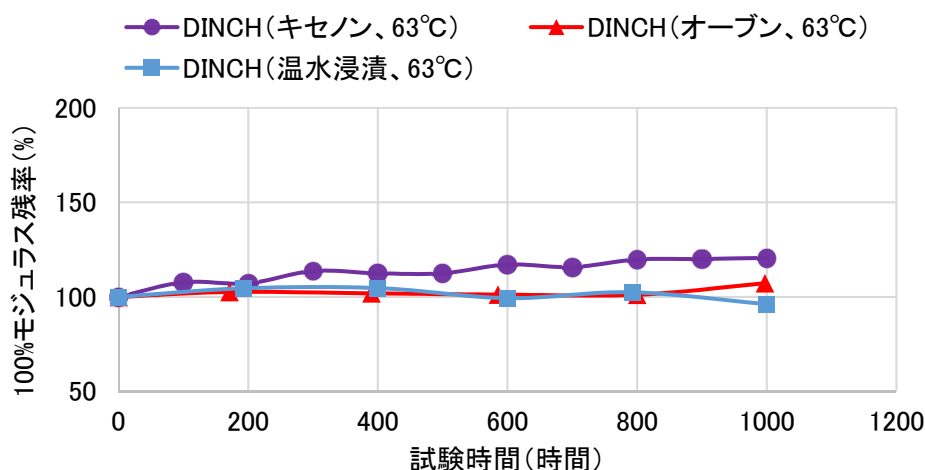


図 3.21 63°C条件時の劣化試験後の 100%モジュラス残率 (DINCH 配合材、CB 無添加)

### 3.3 耐寒性

キセノン試験後の耐寒性測定試験結果を表 3.17、図 3.22 に示す。また、1,000 時間劣化試験後 (オープン 125°Cのみ 250 時間劣化後) の耐寒性試験結果を表 3.18、図 3.23 に示す。

表 3.17、図 3.22 より、キセノン 1,000 時間試験後試料の耐寒性試験では、DINCH 配合材の CB 無添加品のみ試験片が破壊し、その他の試験片は破壊しなかった。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。DINCH 配合材のみが破壊したことから、キセノン試験後の耐寒性に対しては、DINP 配合材の方が DINCH 配合材よりも優れていると言える。

表 3.18、図 3.23 より、CB 無添加品の各劣化試験後の耐寒性を比較すると、125°Cのギヤオープン 250 時間後は、いずれの可塑剤配合材も破壊しているが、DINCH 配合材は、この条件に加えて、100°Cのギヤオープン 1,000 時間品も破壊している。そのため、ギヤオープン試験後の耐寒性に対しても、DINP 配合材の方が DINCH 配合材よりも優れていると言える。ギヤオープン試験後の耐寒性の低下は、可塑剤の揮発による PVC 樹脂の硬化によるものと考えられる。

また、63°Cで各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、63°Cでの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言える。

表 3.17 耐寒性試験結果 (キセノン 1,000 時間の比較)

可塑剤	CB	破壊	非破壊
DINP	CB0	0	5
	CB0.5	0	5
DINCH	CB0	5	0
	CB0.5	0	5



表 3.18 耐寒性試験結果（1,000 時間の比較、オープン 125°Cのみ 250 時間）

可塑剤	条件	破壊	非破壊
DINP (CB 無添加)	未劣化	0	5
	キセノン	0	5
	オープン 63°C	0	5
	オープン 100°C	0	5
	オープン 125°C	5	0
	温水浸漬	0	5
DINCH (CB 無添加)	未劣化	0	5
	キセノン	5	0
	オープン 63°C	0	5
	オープン 100°C	5	0
	オープン 125°C	5	0
	温水浸漬	0	5

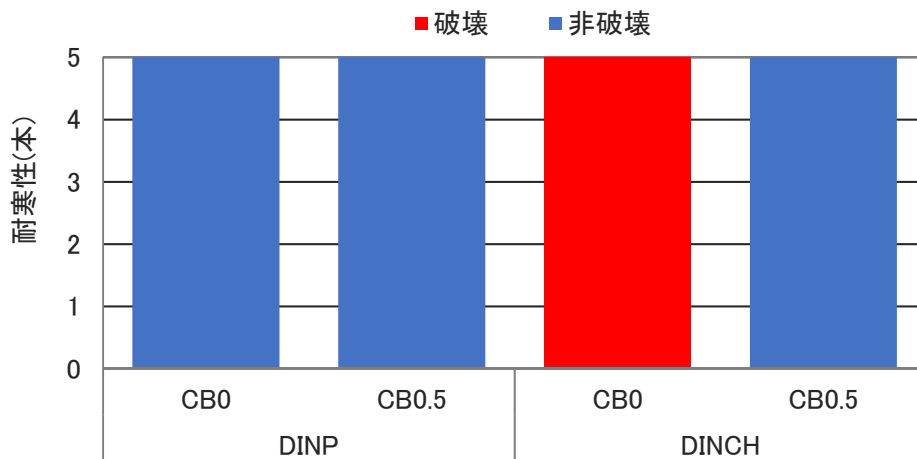


図 3.22 耐寒性試験結果 (キセノン試験 1,000 時間後)

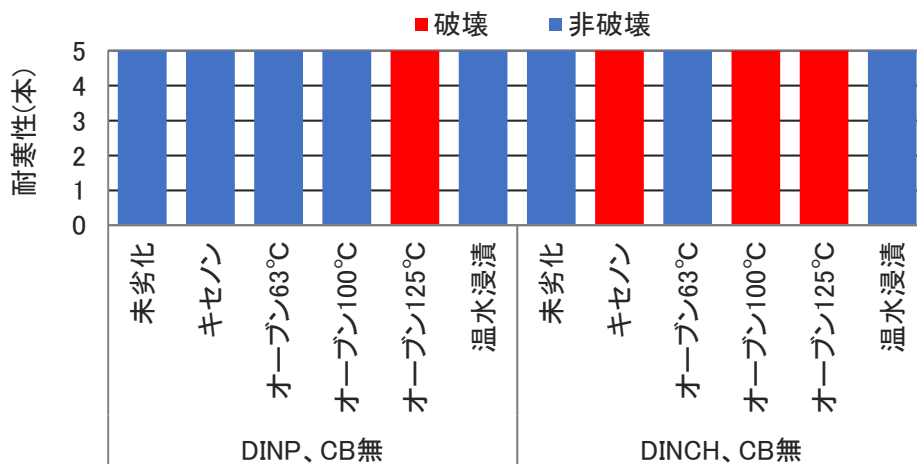


図 3.23 耐寒性試験結果 (1,000 時間の比較、オープン 125°Cのみ 250 時間)

### 3.4 熱安定性

キセノン試験後の熱安定性試験結果を図 3.24 に示す。また、1,000 時間劣化試験後（オープン 125°Cのみ 250 時間劣化後）の試験結果を表 3.19、図 3.25 に示す。

図 3.24 より、キセノン試験後試料の熱安定性時間は、CB 無添加試料では、キセノン 100 時間後で大幅に低下し、200 時間後では熱安定性が完全に失われている。各試料に添加している安定剤は、成形加工時の樹脂に加わる熱、あるいは使用段階における太陽光の紫外線等により PVC 樹脂から脱離する塩素をトラップし、塩素の連鎖的な脱離反応を防ぐ役割を持つ。熱安定性は、この安定剤の残量を示す指標であり、このような熱安定性の完全な喪失は、紫外線により安定剤がすべて消費されたことを意味している。ただし、熱安定性試験は試験の性質上、試験片中の熱安定性が最も低い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、熱安定性時間は短時間となる。

一方、CB0.5 部添加試料の熱安定性時間は、キセノン 1,000 時間試験後でも、DINP 配合材は 5.3 時間、DINCH 配合材は 1.8 時間であり、CB 無添加品よりも低下の度合いは小さく、CB が紫外線吸収剤として有効に働いていることが確認できた。

また、DINP 配合材と DINCH 配合材で比較すると、CB 無添加品、CB0.5 部添加品、いずれも DINP 配合材の方が同劣化時間における熱安定性時間は長く、キセノン試験後の熱安定性に対しては、DINP 配合材の方が DINCH 配合材よりも優れていると言える。

表 3.19、図 3.25 より、CB 無添加品の各劣化試験後の熱安定性を比較すると、キセノン試験 1,000 時間後では、熱安定性が完全に失われているが、その他の条件では、一定時間を維持している。ギャオープン試験後を比較すると、63°Cのギャオープン試験 1,000 時間品は、熱安定性時間は全く低下していないが、100°Cの 1,000 時間、125°Cの 250 時間と温度が高くなるにつれ、熱安定性は低下した。63°Cの温水浸漬試験 1,000 時間では、未劣化品と比べて熱安定性時間が半分程度に低下した。原因については調査中であるが、温水浸漬試験後は、配合している安定剤中のステアリン酸亜鉛の含有量の低下が確認されており、何らかの要因でステアリン酸亜鉛がステアリン酸と亜鉛化合物に分解し、安定剤としての機能が低下したと推測される。

これらの結果より、63°Cでの各劣化試験結果を比較すると、ギャオープン試験 1,000 時間では熱安定性は全く低下せず、温水浸漬試験 1,000 時間後ではやや低下し、キセノン試験では 100 から 200 時間程度の短時間で低下したことから、63°Cでの熱安定性に対する主たる劣化要因はキセノン試験による紫外線であると考えられる。

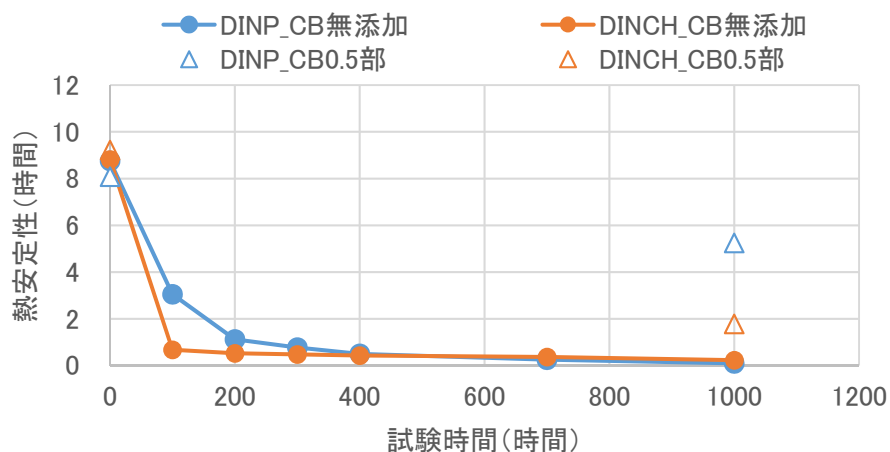


図 3.24 キセノン試験後の熱安定性試験結果

表 3.19 熱安定性試験結果

試料		劣化条件	劣化時間 (時間)	熱安定性 (時間)	残率 (%)
DINP CB 無添加	未劣化品	—	0	8.8	100
	キセノン	63°C	1000	0.1	1.0
	オープン	63°C	1000	8.6	97.7
		100°C	1000	5.8	66.1
		125°C	250	3.5	40.4
温水浸漬	63°C	1000	4.1	46.9	
DINP CB0.5 部	未劣化品	—	0	8.1	100
	キセノン	63°C	1000	5.3	65.0
DINCH CB 無添加	未劣化品	—	0	8.8	100
	キセノン	63°C	1000	0.2	2.6
	オープン	63°C	1000	9.9	112.1
		100°C	1000	5.9	66.7
		125°C	250	3.5	39.9
温水浸漬	63°C	1000	4.9	55.7	
DINCH CB0.5 部	未劣化品	—	0	9.2	100
	キセノン	63°C	1000	1.8	19.3

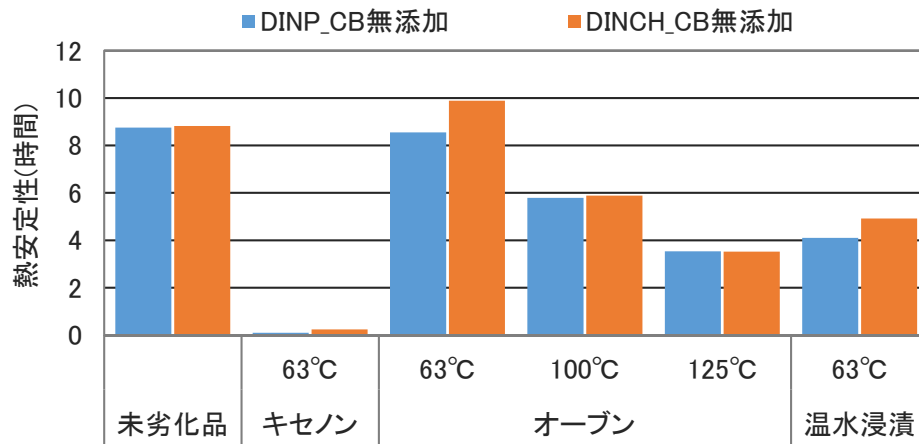


図 3.25 熱安定性試験結果 (CB 無添加、1,000 時間後、ただし 125°Cのみ 250 時間後)

### 3.5 酸素指数

酸素指数の測定結果を表 3.20、図 3.26 に示す。CB を 0.5 部添加した試料では、概ねキセノン試験の暴露時間と共に酸素指数が増加し、難燃性が向上した。これは、可燃性の可塑剤が微量揮発したためと考えられる<sup>2)</sup>。一方、CB 無添加試料では、いずれの可塑剤配合材もキセノン暴露 1,000 時間で一旦、酸素指数が低下するが、2,000 時間以降は増加に転じている。酸素指数の低下する要因として、後述する 4.3 項の分子量分布測定の結果が示すように、キセノン暴露面の PVC 樹脂の低分子化が挙げられる。1,000 時間では、PVC の暴露面表層の低分子化等による難燃性の低下が支配的であるのに対し、2,000 時間では、表層の劣化はサチレートし、可塑剤の揮発要因が支配的になったためだと考えられる。これらの結果より、電線被覆用 PVC を耐候劣化させても、長期的に見れば難燃性は低下しないことが明らかになった。なお、板厚方向の難燃性の分布の評価については、後述する 4.5 項に示す。

表 3.20 酸素指数測定結果（キセノン試験後）

可塑剤	暴露時間 (時間)	酸素指数 (%)			
		0	1000	2000	3000
DINP	CB 無添加	24.7	24.3	24.8	25.6
	CB0.5 部	25.0	25.2	25.5	26.5
DINCH	CB 無添加	23.7	23.0	24.0	25.0
	CB0.5 部	23.8	24.8	24.7	25.7

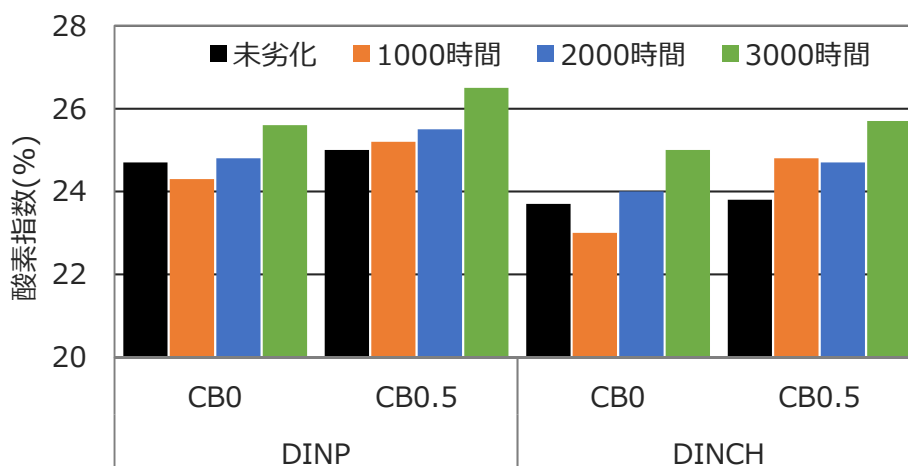


図 3.26 酸素指数測定結果（キセノン試験後）

2) 一般社団法人電線総合技術センター、自主研究「電線被覆材料の経年劣化と難燃特性に関する調査」、Page8 2018年3月

### 3.6 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 3.21 に示す。測定は、2mm 厚のシートに加え、板厚方向の体積抵抗率の違いを調査するため、2mm 厚のシートをスプリッティングマシンでおよそ 3 等分にスライスしたシートに対しても実施した。表中の「暴露面側」はキセノンに照射される面を含むシート試料、「非暴露面側」はキセノン照射面とは反対側となる面を含むシート試料、「中間層」は「暴露面側」試料と「非暴露面側」試料に挟まれた領域のシート試料を示す。図 3.27 に全厚の測定結果を、図 3.28 にスライスした試料の測定結果を示す。これらの結果より、キセノン試験 3,000 時間後の試料でも体積抵抗率の大きな低下はみられず、やや増加傾向であった。これは、キセノン試験時間の増加とともに可塑剤が微量揮発したためだと考えられる。また、厚さ方向に体積抵抗率の分布はみられず、キセノン劣化しても電気特性が低下しないことが明らかとなった。

表 3.21 体積抵抗率測定結果（キセノン試験後）

可塑剤	暴露時間 (時間)	測定試料 部位	上段：体積抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )、下段：試料厚さ (mm)			
			0	1000	2000	3000
DINP	CB 無添加	全厚	$1.89 \times 10^{13}$	$1.57 \times 10^{13}$	$1.48 \times 10^{13}$	$1.68 \times 10^{13}$
			1.97	2.00	2.00	2.09
		暴露面側	$2.63 \times 10^{13}$	$3.13 \times 10^{13}$	$1.67 \times 10^{13}$	
			0.67	0.69	0.70	
		中間層	$2.02 \times 10^{13}$	$2.01 \times 10^{13}$	$2.12 \times 10^{13}$	
			0.82	0.77	0.78	
		非暴露面側	$2.54 \times 10^{13}$	$2.40 \times 10^{13}$	$2.78 \times 10^{13}$	
			0.49	0.52	0.54	
	CB0.5 部	全厚	$1.72 \times 10^{13}$	$2.32 \times 10^{13}$	$2.33 \times 10^{13}$	$4.91 \times 10^{13}$
			2.05	2.00	2.01	2.03
暴露面側		$3.08 \times 10^{13}$	$3.73 \times 10^{13}$	$5.30 \times 10^{13}$		
		0.52	0.54	0.66		
中間層		$2.92 \times 10^{13}$	$3.25 \times 10^{13}$	$5.34 \times 10^{13}$		
		0.66	0.69	0.69		
非暴露面側		$2.97 \times 10^{13}$	$3.09 \times 10^{13}$	$6.63 \times 10^{13}$		
		0.78	0.72	0.65		
DINCH	CB 無添加	全厚	$4.50 \times 10^{12}$	$4.73 \times 10^{12}$	$6.46 \times 10^{12}$	$1.16 \times 10^{13}$
			1.98	1.98	2.02	2.00
		暴露面側	$6.12 \times 10^{12}$	$2.34 \times 10^{13}$	$1.18 \times 10^{13}$	
			0.64	0.55	0.60	
		中間層	$8.71 \times 10^{12}$	$1.31 \times 10^{13}$	$1.81 \times 10^{13}$	
			0.73	0.66	0.69	
		非暴露面側	$8.26 \times 10^{12}$	$8.44 \times 10^{12}$	$1.26 \times 10^{13}$	
			0.65	0.79	0.73	
	CB0.5 部	全厚	$4.15 \times 10^{12}$	$5.07 \times 10^{12}$	$6.63 \times 10^{12}$	$1.35 \times 10^{13}$
			2.06	2.06	1.98	2.02
		暴露面側	$1.18 \times 10^{13}$	$6.41 \times 10^{12}$	$1.13 \times 10^{13}$	
			0.63	0.59	0.59	
		中間層	$6.11 \times 10^{12}$	$9.63 \times 10^{12}$	$1.38 \times 10^{13}$	
			0.77	0.61	0.64	
非暴露面側	$8.19 \times 10^{12}$	$8.47 \times 10^{12}$	$1.41 \times 10^{13}$			
	0.60	0.84	0.82			

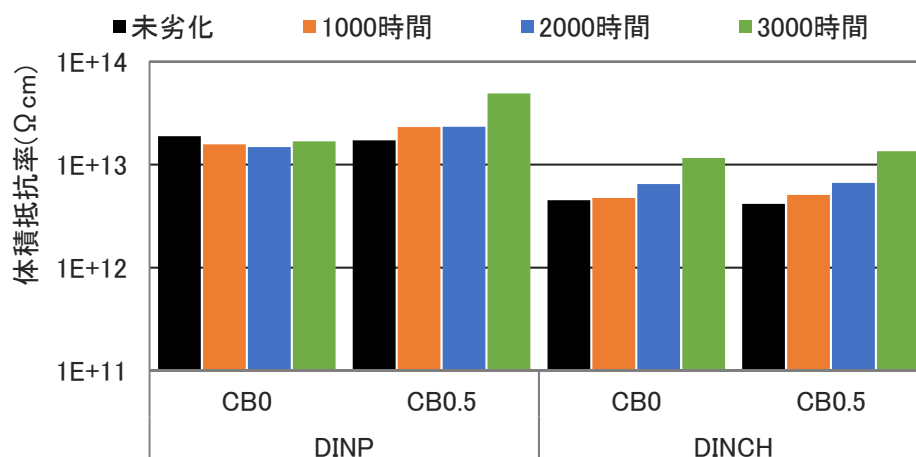


図 3.27 体積抵抗率測定結果（キセノン試験後、全厚）

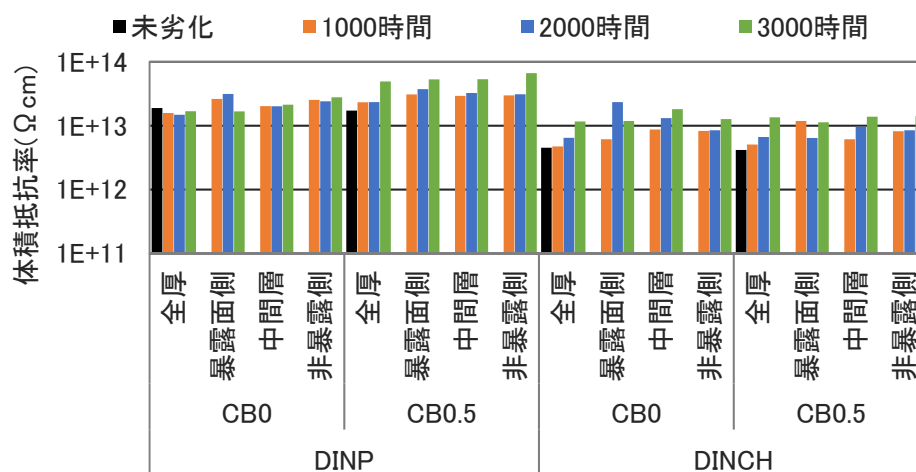


図 3.28 体積抵抗率測定結果（キセノン試験後、スライス試料）

### 3.7 試験結果のまとめ

63°C、1,000 時間の各劣化試験後の重量残率、引張強さ残率、引張伸び残率の比較結果を図 3.29、図 3.30 に示す。

これらの図と 3.2 項の引張試験の結果から、引張強さや引張伸びといった機械的特性の低下は、キセノン試験のみに見られ、同温度である 63°C のギャ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、3.4 項の耐寒性と熱安定性についても、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、耐候劣化に影響を及ぼす紫外線、熱、水のうち、熱と水の影響は限定的であり、紫外線が PVC 樹脂の劣化因子として支配的であると考えられる。

また、図 3.29、図 3.30 の結果から、キセノン 1,000 時間試験後の重量減少率は、いずれの可塑剤配合材も 1%程度とごく僅かであり、高温条件時のギャオープン試験のような可



塑剤の揮発は起きていないため、機械的特性の大幅な低下は、可塑剤の揮発によるものではない。この機械的特性の低下理由については、後述する 4.2 項に示す。

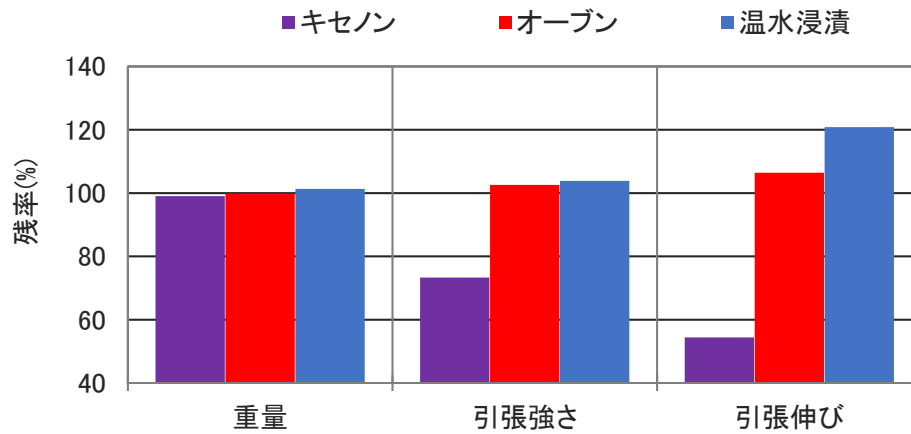


図 3.29 1,000 時間試験後の各特性の残率 (DINP 配合材、CB 無添加)

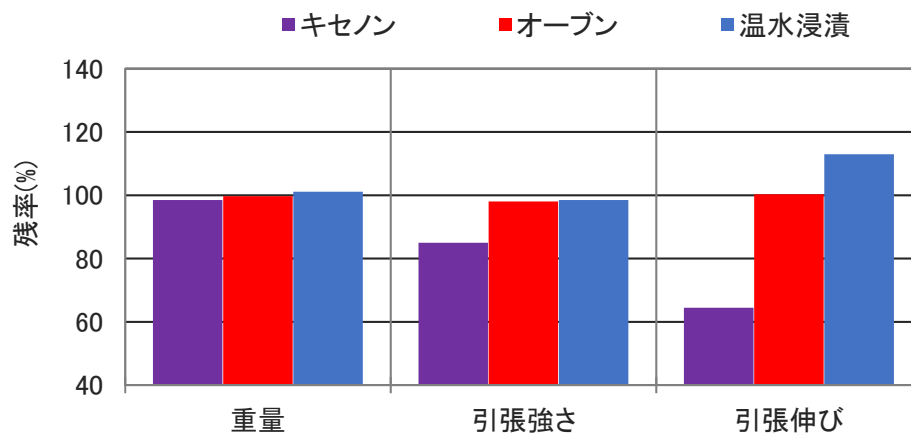


図 3.30 1,000 時間試験後の各特性の残率 (DINCH 配合材、CB 無添加)

## 4 分析結果

### 4.1 可塑剤の定量

FTIR 測定による可塑剤含有量の推定結果を図 4.1 から図 4.4 に示す。図 4.1、図 4.3 の結果より、ギヤオープン試験後試料は、可塑剤含有量が低下しており、PVC 樹脂中の可塑剤がギヤオープンにより揮発したことが裏付けられた。

また、試料の深さ方向に濃度分布は見られず、概ね一様である。一方、キセノン試験後試料は、可塑剤の揮発量はごく僅かであると言える。なお、キセノン試験後試料の表面（暴露面）も FTIR 測定を試みたが、炭酸カルシウムのピークが極端に小さくなっており、炭酸カルシウムのピーク高さを基準とした可塑剤の定量法を適用することができなかった。これは、キセノン試験中の水スプレーにより、試料表層の炭酸カルシウムの一部が物理的に流出したためだと考えられる。

図 4.2、図 4.4 に記載の「重量減少基準」は、重量減少量がすべて可塑剤である仮定して算出した可塑剤の残存率である。また、図 4.2 に記載の「GC/MS 定量」は、外部委託により GC/MS で 100℃、1,000 時間と 125℃、250 時間のギヤオープン試験後の試料の可塑剤含有量を定量分析した結果である。GC/MS の結果と FTIR の測定値は概ね一致しており、今回用いた配合の試料であれば、FTIR を用いて簡便におおよその可塑剤含有量の推定ができることが分かった。また、重量減少基準とも大きな差はなく、重量減少の主因は可塑剤の揮発であるといえる。

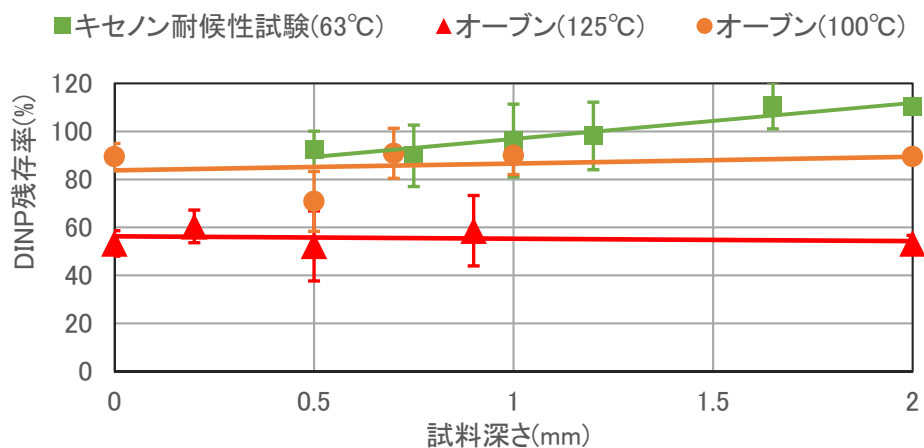


図 4.1 可塑剤の FTIR による定量結果の比較 (DINP、CB 無添加)

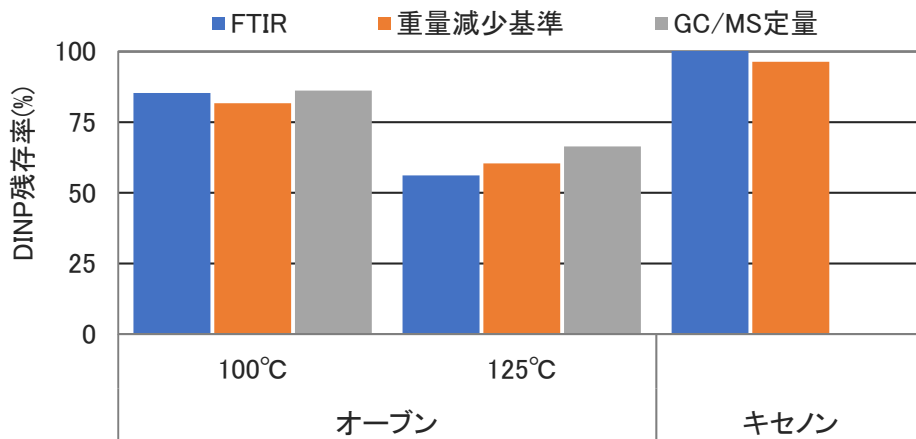


図 4.2 可塑剤の FTIR による定量結果の比較 (DINP、CB 無添加)

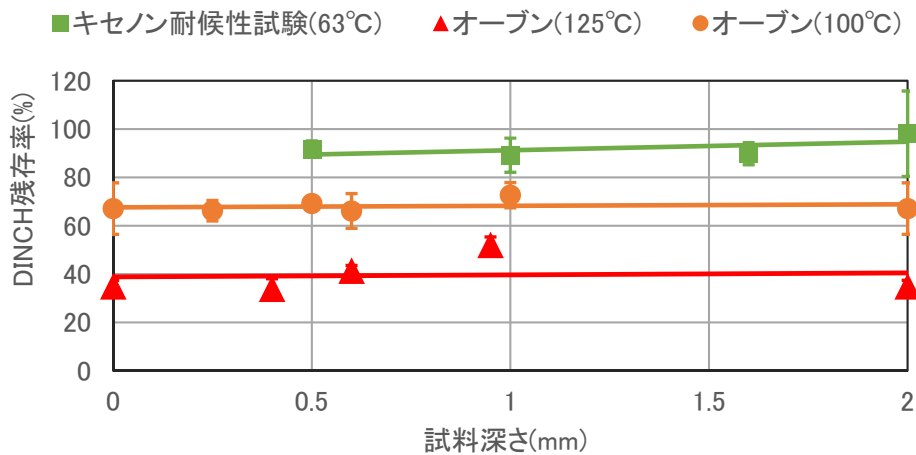


図 4.3 可塑剤の FTIR による定量結果の比較 (DINCH、CB 無添加)

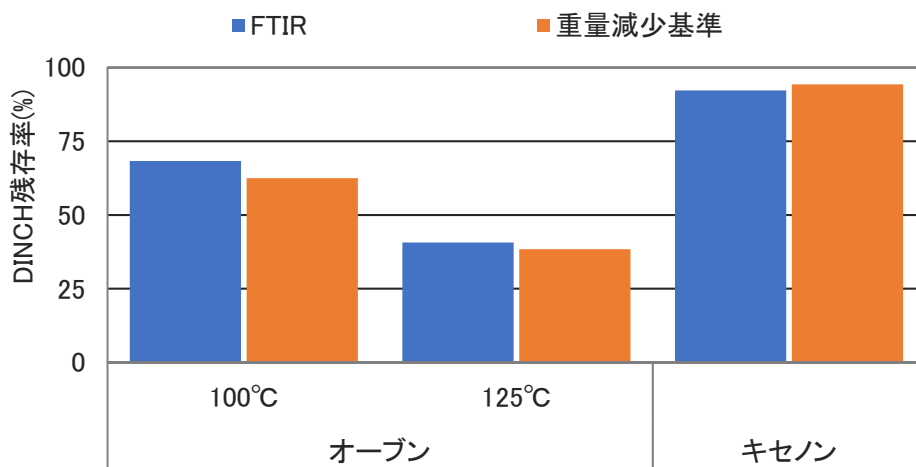


図 4.4 可塑剤の FTIR による定量結果の比較 (DINCH、CB 無添加)

## 4.2 ノッチ効果の検証

キセノン試験後試料の引張特性は顕著に低下したが、キセノン試験後の可塑剤揮発量は1%程度と僅かであり、また、可塑剤揮発の影響とは異なる傾向を示していることなどから、機械的特性の低下の主因は可塑剤の揮発ではないと考えられる。

キセノン試験後試料の引張試験では、試験中の暴露面に図 4.5 のような表面の亀裂が確認でき、試料表層の劣化層によるノッチ効果が疑われるため、検証実験を実施した。ノッチ効果とは、小さな切り欠き(ノッチ)がある材料に応力が加わると、応力集中によって強度が低下する現象である。検証として、図 4.6 のように、キセノン試験 1,000 時間後の試料をスプリッティングマシンでスライスし、暴露面側を除去後、引張試験を実施した。その際、試料は、表層 300  $\mu\text{m}$  除去、400  $\mu\text{m}$  除去、600  $\mu\text{m}$  除去及び未加工品と比較した。その結果を図 4.7 に示す。この結果から、400~600  $\mu\text{m}$  除去すると未劣化品とほぼ同等の引張特性が得られたため、キセノン劣化試験材の機械的特性の低下は、引張歪を加えた際に暴露面のごく表層に亀裂が生じ、ノッチ効果により早期に破断したと考えられる。なお、劣化層の化学構造の変化の調査については、後述する 4.3 項、4.4 項に示す。

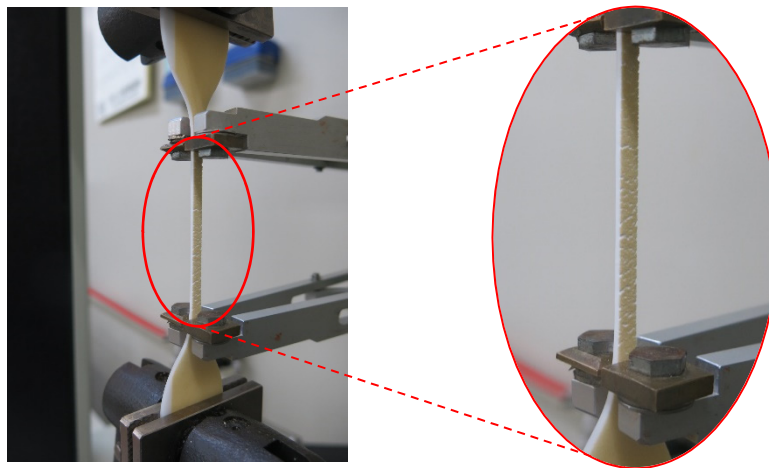


図 4.5 キセノン劣化試料の引張試験中の試料暴露面側の様子

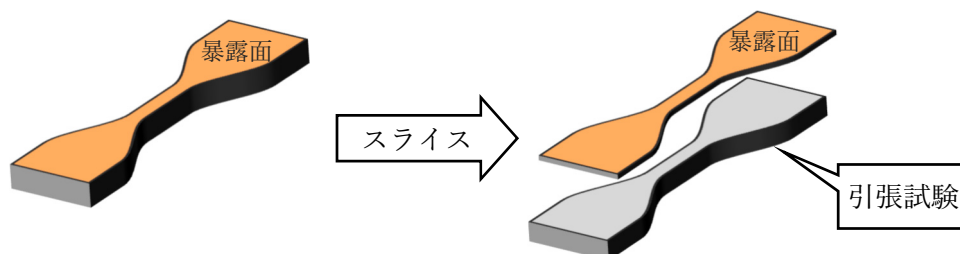


図 4.6 検証用ダンベルのスライスのイメージ図

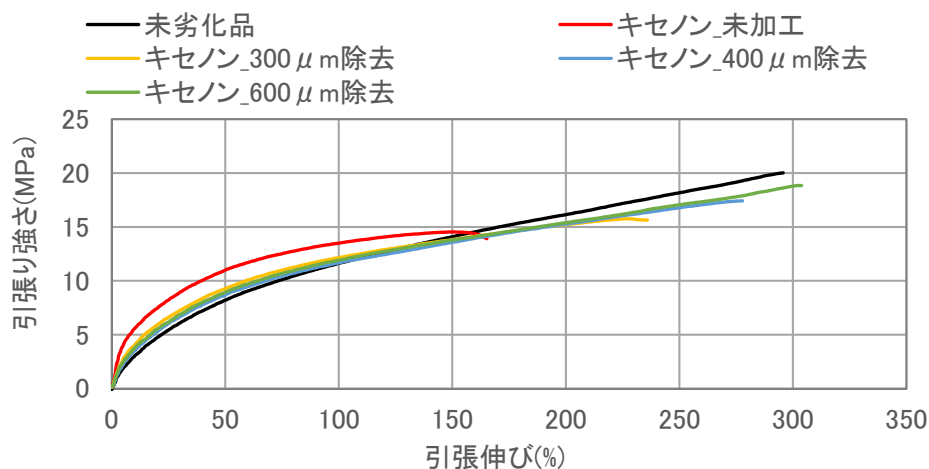


図 4.7 暴露面除去試料の引張特性 (DINP 配合材、CB 無添加)

### 4.3 劣化層の分子量分布測定

キセノン劣化 1,000 時間後試料 (DINP 配合材、CB 無添加) をスプリッティングマシンでスライスし、暴露面側 0.3mm の試料と非暴露面側 1.4mm の試料を用意した。これらの試料及び未劣化品試料について、GPC による分子量分布測定を実施した。その結果を表 4.1、図 4.8 に示す。測定結果より、キセノン試験後試料の暴露面側は、PVC のピークが大きく低分子側にシフトしており、紫外線照射により低分子化していることが確認できた。また、非暴露面側試料は未劣化品とほぼ同等の結果が得られたため、紫外線により表層のみが低分子化していることも確認できた。

表 4.1 GPC による分子量分布測定結果 (DINP 配合材、CB 無添加)

試料	数平均分子量 Mn ( $\times 10^4$ )	重量平均分子量 Mw ( $\times 10^4$ )	分散度 Mw/Mn
未劣化品	7.5	17	2.2
暴露面側	3.0	7.9	2.7
非暴露面側	6.9	16	2.3

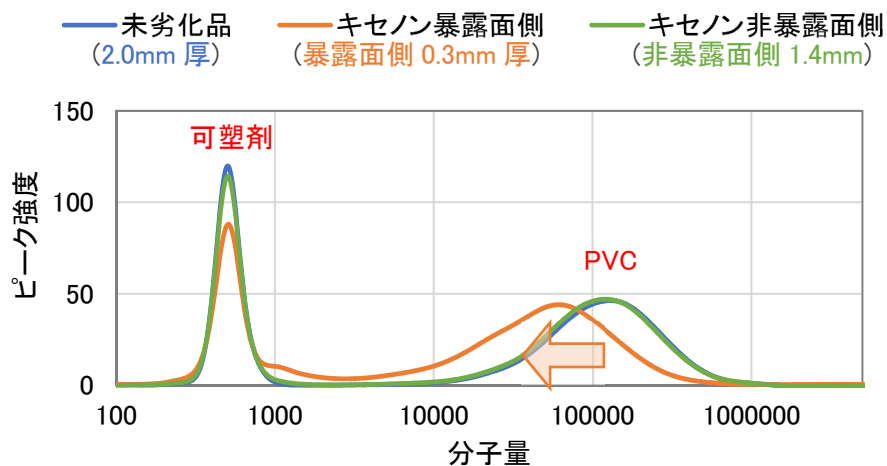


図 4.8 GPC による分子量分布測定結果 (DINP 配合材、CB 無添加)

#### 4.4 可塑剤無配合 PVC の構造解析

##### 4.4.1 促進劣化試験

可塑剤無配合 PVC を促進劣化させるため、キセノン耐候性試験及びギヤオープン試験を実施した。その条件を以下に記す。

- キセノン試験：
  - 2.2 項①と同条件で、500、1,000、1,500 時間試験を行った。
- ギヤオープン試験：
  - 2.2 項②と同条件で、試験温度は 100°C、試験時間は 500 と 1,000 時間とした。

図 4.9 に各劣化試験 1,000 時間の劣化試験前後の外観写真を示す。また、表 4.2、図 4.10 に促進劣化試験後の重量変化の結果を示す。可塑剤無配合 PVC では、キセノン試験後、オープン試験後いずれも重量減少率は非常に小さい。この結果からも、3.1 項におけるギヤオープン試験後の重量減少は、可塑剤の揮発に起因した現象であると言える。

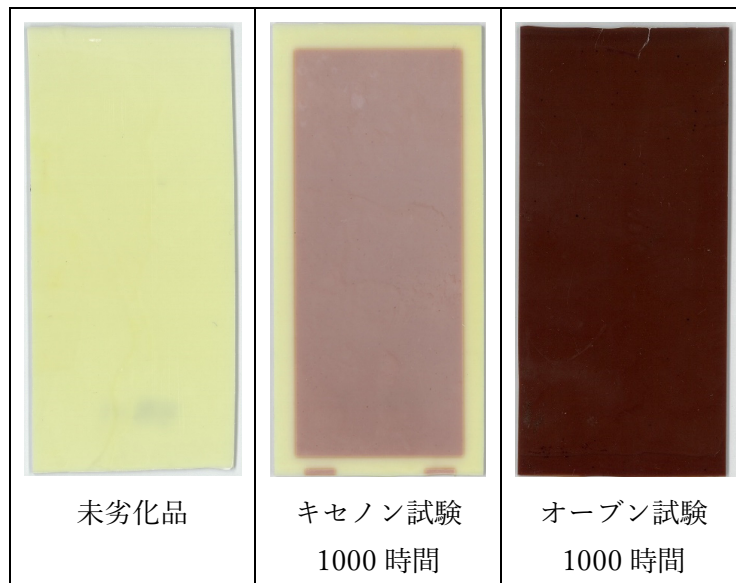


図 4.9 劣化試験前後の外観写真

表 4.2 劣化試験後の重量変化

劣化試験法	暴露時間 (時間)	重量残率 (%)
キセノン	500	100.0
	1000	99.9
	1500	99.7
ギヤオープン 100°C	500	99.9
	1000	99.9

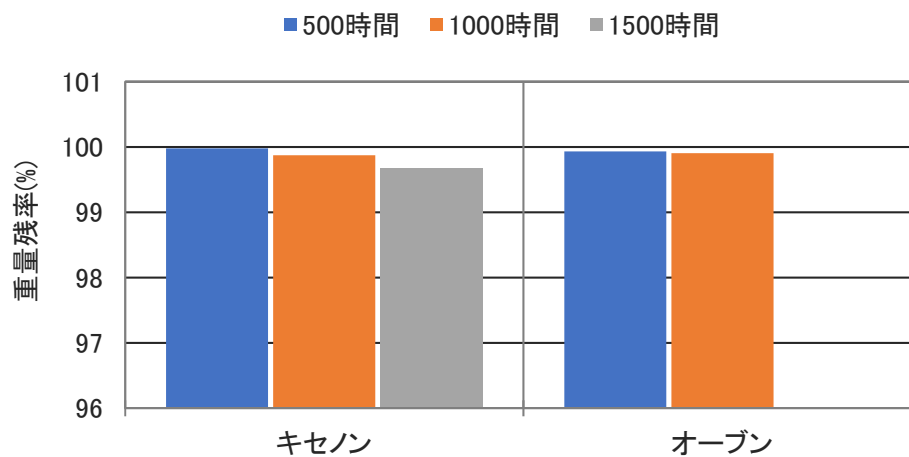


図 4.10 劣化試験後の重量変化

#### 4.4.2 FTIR 測定結果

可塑剤無配合 PVC のキセノン試験後の暴露面側 FTIR 測定結果を図 4.11、図 4.12 に、ギヤオープン試験後の FTIR 測定結果を図 4.13、図 4.14 に示す。また、キセノン試験とギヤオープン試験 1,000 時間後試料の FTIR 測定結果を図 4.15 に示す。

図 4.11、図 4.12 より、キセノン試験後試料では、カルボニル基（ピーク位置：1720 $\text{cm}^{-1}$  付近）の生成に加え、炭素の二重結合（ピーク位置：1620 $\text{cm}^{-1}$  付近）の生成も認められた。また、キセノン試験時間とともにそれらのピーク高さも増加している。一方、図 4.13、図 4.14 より、ギヤオープン試験については、炭素の二重結合は確認できないが、カルボニル基がわずかではあるが生成しており、PVC ベース樹脂の酸化が起きている。

図 4.15 より、未劣化品と比較すると、キセノン 1,000 時間後試料では、カルボニル基の生成に加え、炭素の二重結合の生成も認められる。一方、ギヤオープン 1,000 時間後試料では、カルボニル基の生成がわずかに確認できるが、キセノン試験後試料と比べるとカルボニル基のピーク高さは非常に小さい。

これらの結果より、キセノン試験時の紫外線により、PVC の酸化(カルボニル基の生成)及び PVC の脱塩酸(二重結合の生成)が起きたことが確認でき、これらは PVC 主鎖の低分子化の主たる要因であると考えられる。

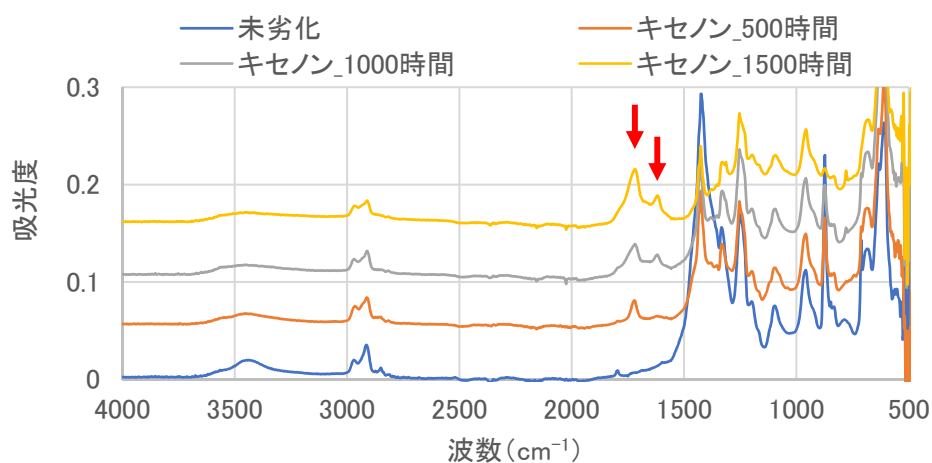


図 4.11 キセノン試験後試料の FTIR 測定結果 (500~4000 $\text{cm}^{-1}$ )

※比較しやすくするため、縦軸方向に各結果を 0.05 ずつシフトして表示



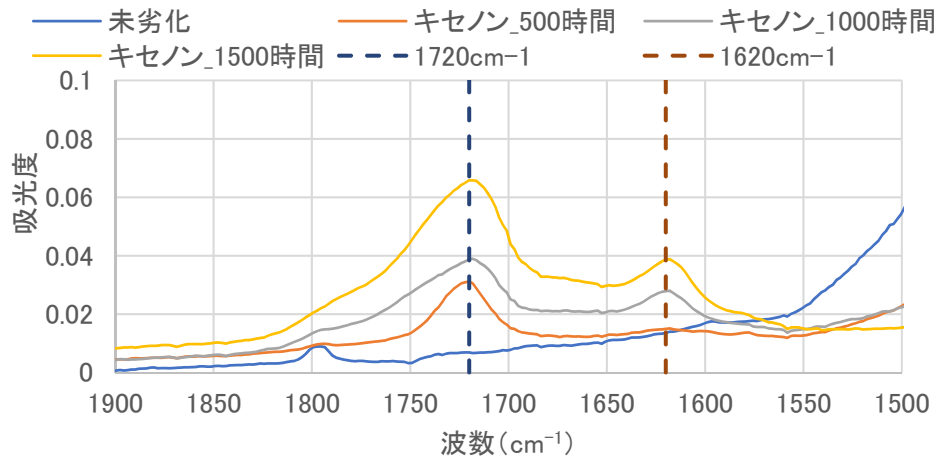


図 4.12 キセノン試験後試料の FTIR 測定結果 (1500~1900cm<sup>-1</sup>)

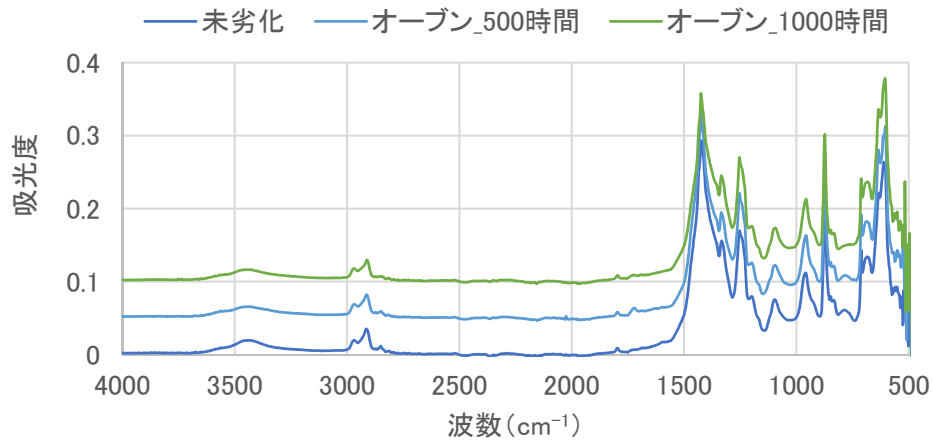


図 4.13 ギャオープン試験後の FTIR 測定結果 (500~4000cm<sup>-1</sup>)

※比較しやすくするため、縦軸方向に各結果を 0.05 づつシフトして表示

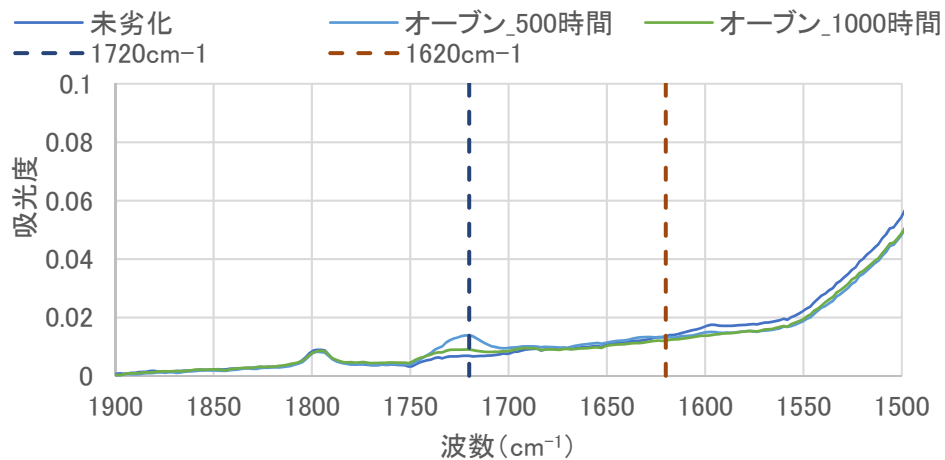


図 4.14 ギャオープン試験後の FTIR 測定結果 (1500~1900cm<sup>-1</sup>)

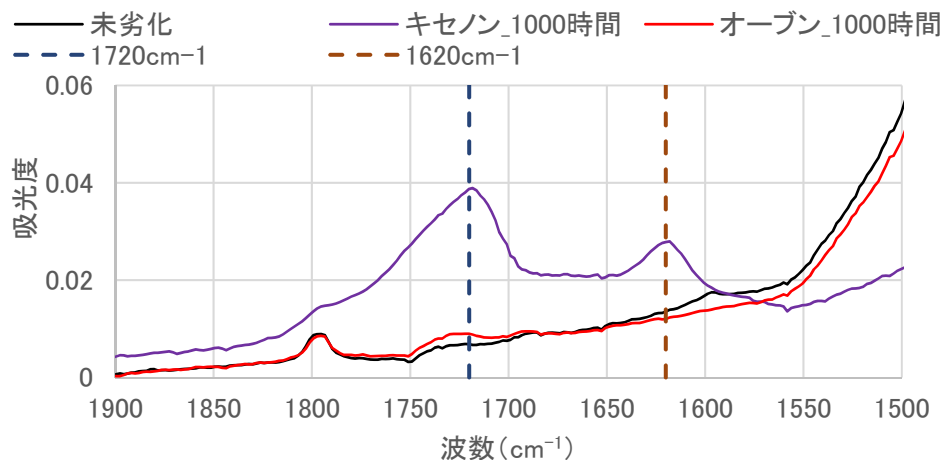


図 4.15 劣化試験 1,000 時間後試料の FTIR 測定結果 (1500~1900cm<sup>-1</sup>)

#### 4.5 熱重量測定

2mm 厚のキセノン 2000 時間後試料をスプリッティングマシンで 3 枚にスライスし、それらの内、暴露面側及び中間層の TG 測定を行った。測定に用いた試料は、3.6 項の体積抵抗率測定用試料と同一であり、暴露面側と中間層の試料厚さは、表 3.21 に記載の通りである。また、比較のため未劣化品の TG 測定も実施した。その結果を図 4.16、4.17 に示す。これらの結果より、CB0.5 部添加(図 4.16 右図、図 4.17 右図)では、暴露面試料と中間層試料は、未劣化品と同様の挙動で熱重量測定では差がみられなかった。一方、CB 無添加(図 4.16 左図、図 4.17 左図)では、暴露面試料が 200°C 付近において、中間層試料や未劣化品よりも低温度から重量減少が始まっていることから、PVC の低分子化等で難燃性が低下していると考えられる。

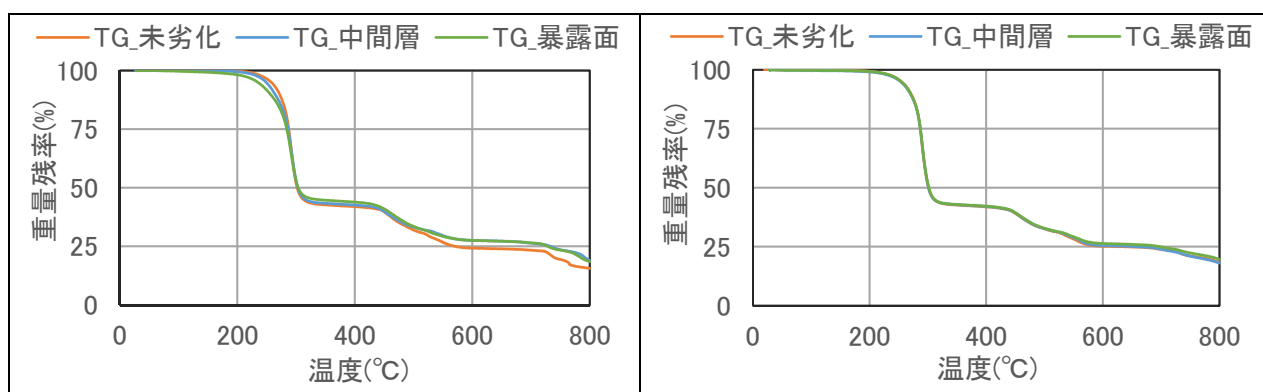


図 4.16 DINP 配合材のキセノン 2000 時間劣化後試料の TG 測定結果  
(左図：CB 無添加、右図：CB0.5 部)

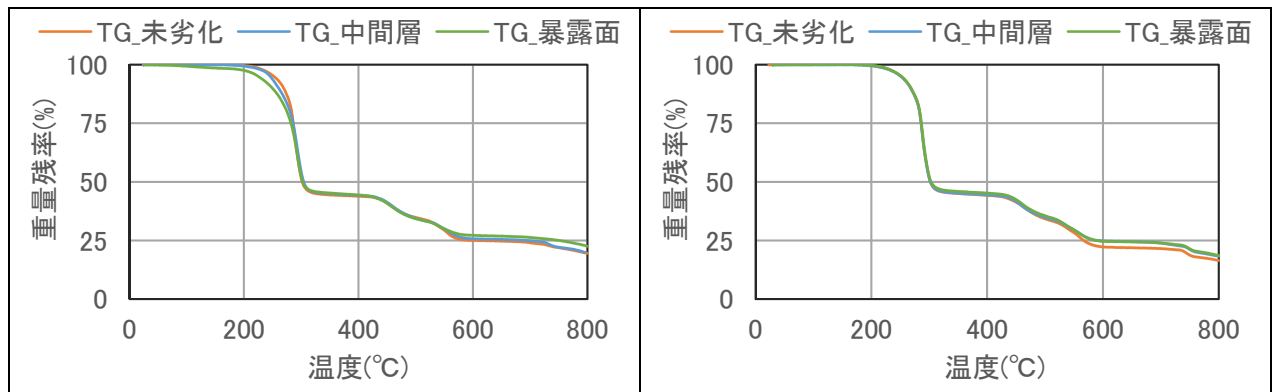


図 4.17 DINCH 配合材のキセノン 2000 時間劣化後試料の TG 測定結果  
(左図：CB 無添加、右図：CB0.5 部)

## 5 まとめ

本研究では、改正 RoHS 指令に適合し、規制対象可塑剤の代替候補と考えられる DINP と DINCH を配合した PVC 被覆電線を模擬した PVC 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、ギャ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。

その結果、表 5.1 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試験（紫外線+水+熱）のみで起こり、ギャオープン試験（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表層 300~400 $\mu$ m が酸化及び脱塩素化することで低分子化し、この表層の劣化層を起点としてノッチ効果により、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、CB 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。

電気特性については、樹脂の表層、内部ともに特性の低下は見られず、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。

また、難燃特性については、紫外線による低分子量化による暴露面の極表のみに難燃性の低下が見られた。ただし、紫外線による劣化は試料内部にまでは進展せず、キセノン試験時間 1,000hr 程度（屋外に於ける約 7.7 ヶ月分の紫外線量）で変化はサチレートし、その後は、可燃性の可塑剤の継続的な微量揮発による難燃性の増加が支配的となり、長期的に見れば難燃特性は低下しないことも明らかとなった。

以上のことから、規制対象可塑剤の代替候補と考えられる DINP や DINCH を可塑剤として用いた場合、今回の配合においては、特性の低下は表層のみであり、ノッチ効果に注意すれば、電線として求められる性能を長期間維持できる可能性が示された。

表 5.1 評価結果のまとめ

試験法	部位	機械的特性	電気特性	難燃特性
キセノン (63°C)	表層	↓	→	↓
	内部	→	→	→
ギャオープン (63°C)	表層	→	-	-
	内部	→	-	-
温水浸漬 (63°C)	表層	→	-	-
	内部	→	-	-

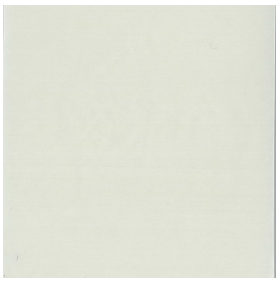
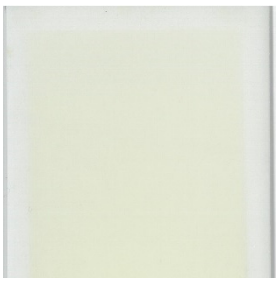

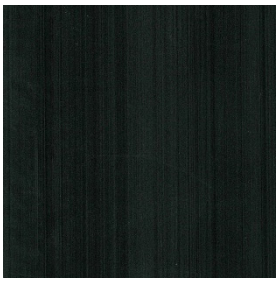


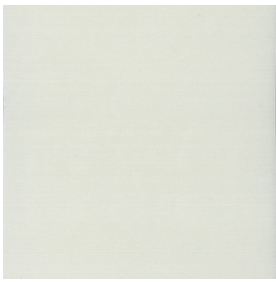
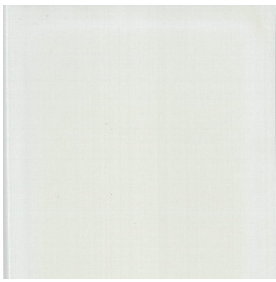

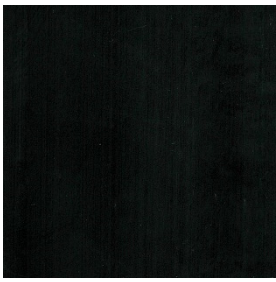
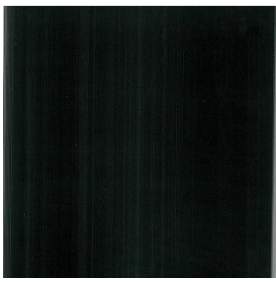
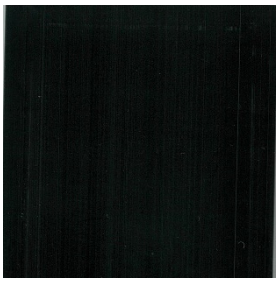
ただし、キセノン試験は、広く一般に使用されている促進耐候性試験ではあるものの、そ

の劣化状況が、実際の屋外での使用環境と異なる可能性もある。そのため、今後の課題として、実際に屋外で長期間敷設された電線を用いて、劣化の度合いを評価することが必要であると考えられる。

# 付属資料

付属資料 A 劣化試験前後の試料外観写真

A.1 キセノン試験

試料	劣化前	1000 時間	2000 時間
DINP 配合 CB 無添加			
DINP 配合 CB0.5 部			
DINCH 配合 CB 無添加			
DINCH 配合 CB0.5 部			

CB 無添加試料では、キセノン試験時間とともに変色が顕著となり、暴露表面にざらつきが生じているが、CB0.5 部添加試料では、変色等の変化は見られない。

## A.2 ギャオープン試験 (63°C)

試料	劣化前	200 時間	400 時間
DINP 配合 CB 無添加			
DINCH 配合 CB 無添加			
試料	600 時間	800 時間	1000 時間
DINP 配合 CB 無添加			
DINCH 配合 CB 無添加			

63°Cのギャオープン試験では、1,000 時間後でも変色等の変化は生じていない。



A.3 ギャオーブン試験 (100°C)

試料	劣化前	200 時間	400 時間
DINP 配合 CB 無添加			
DINCH 配合 CB 無添加			
試料	600 時間	800 時間	1000 時間
DINP 配合 CB 無添加			
DINCH 配合 CB 無添加			

100°Cのギャオーブン試験では、試験時間とともに変色が進み、また、変色の度合いは、DINCH 配合材の方が大きい。

A.4 ギャオーブン試験 (125°C)

試料	劣化前	50 時間	100 時間
DINP 配合 CB 無添加			
DINCH 配合 CB 無添加			
試料	150 時間	200 時間	250 時間
DINP 配合 CB 無添加			
DINCH 配合 CB 無添加			

125°Cのギャオーブン試験では、100°Cよりも短時間で変色が進み、また、変色の度合いは、DINCH 配合材の方が大きい。

## A.5 温水浸漬試験 (63°C)

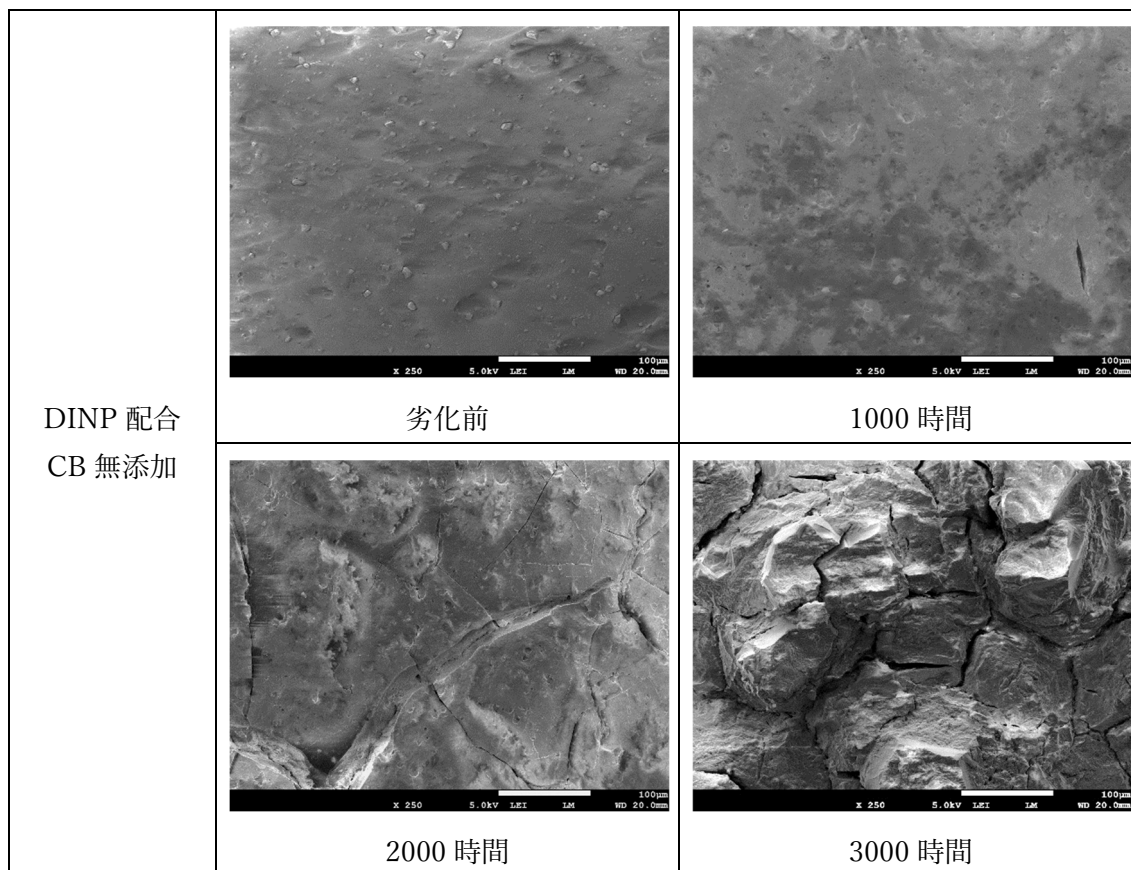
試料	劣化前	200 時間	400 時間
DINP 配合 CB 無添加			
DINCH 配合 CB 無添加			
試料	600 時間	800 時間	1000 時間
DINP 配合 CB 無添加			
DINCH 配合 CB 無添加			

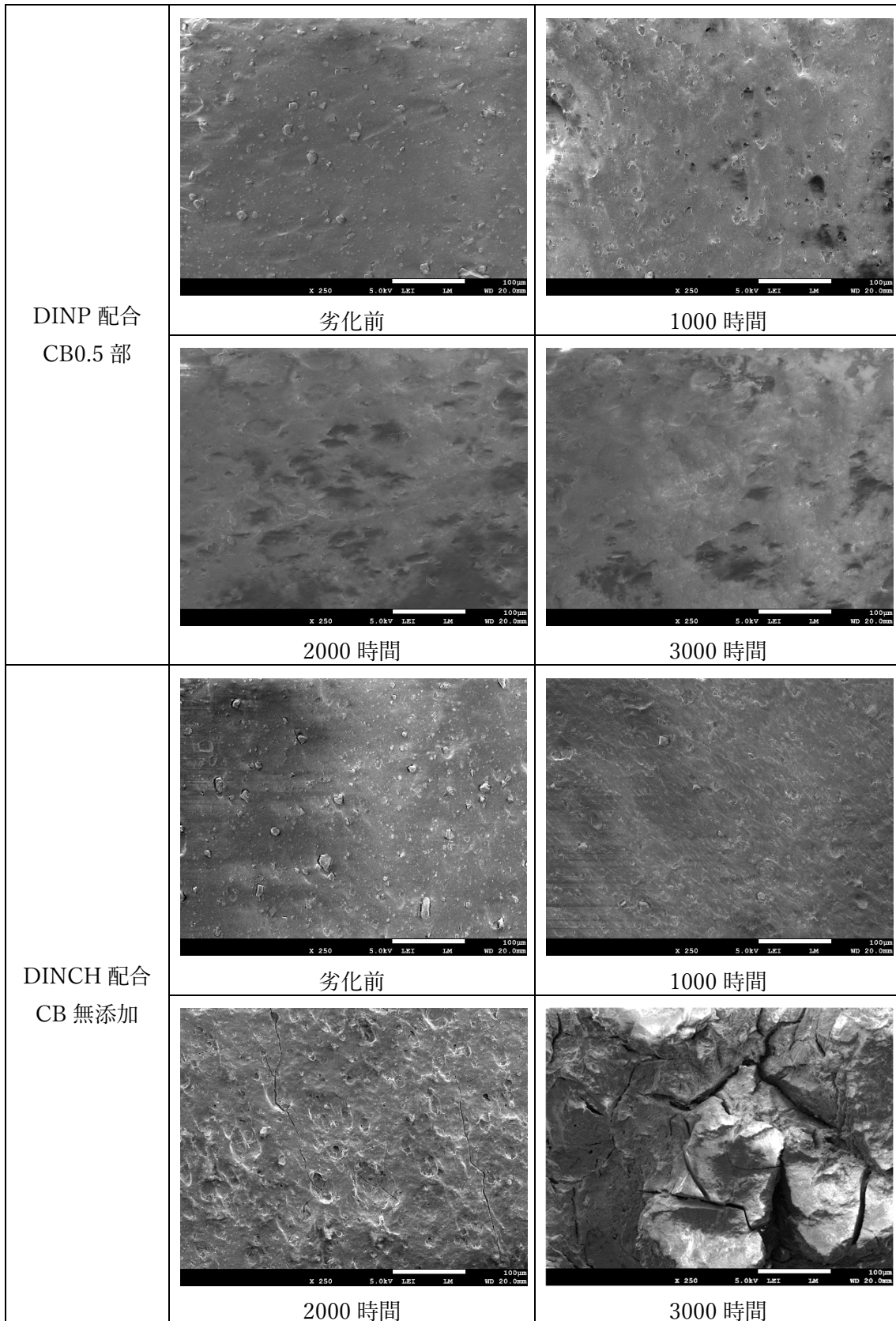
63°Cの温水浸漬試験では、1,000 時間後でも明確な変色は生じていないが、やや明るさが増しているように見える。

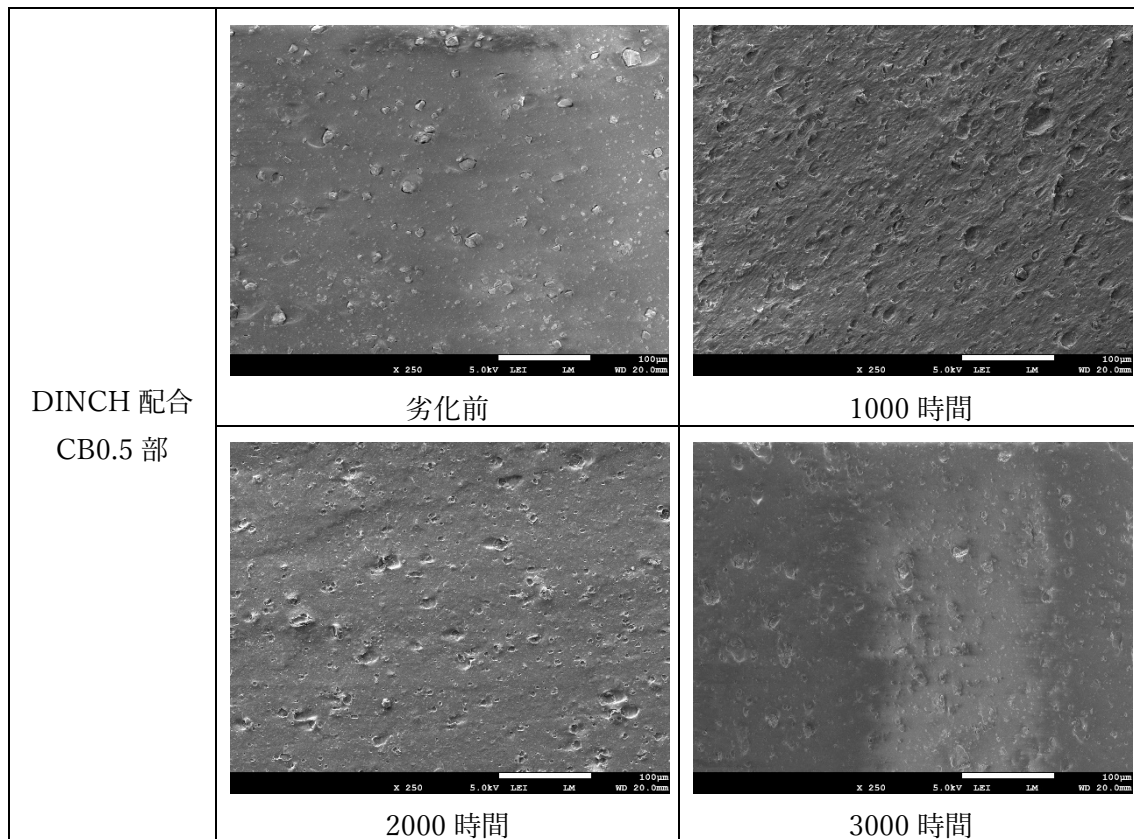
## 付属資料 B 劣化試験前後の試料外観 SEM 写真

走査型電子顕微鏡 (SEM) により、250 倍の倍率で表面観察した写真を以下に記す。

### B.1 キセノン試験





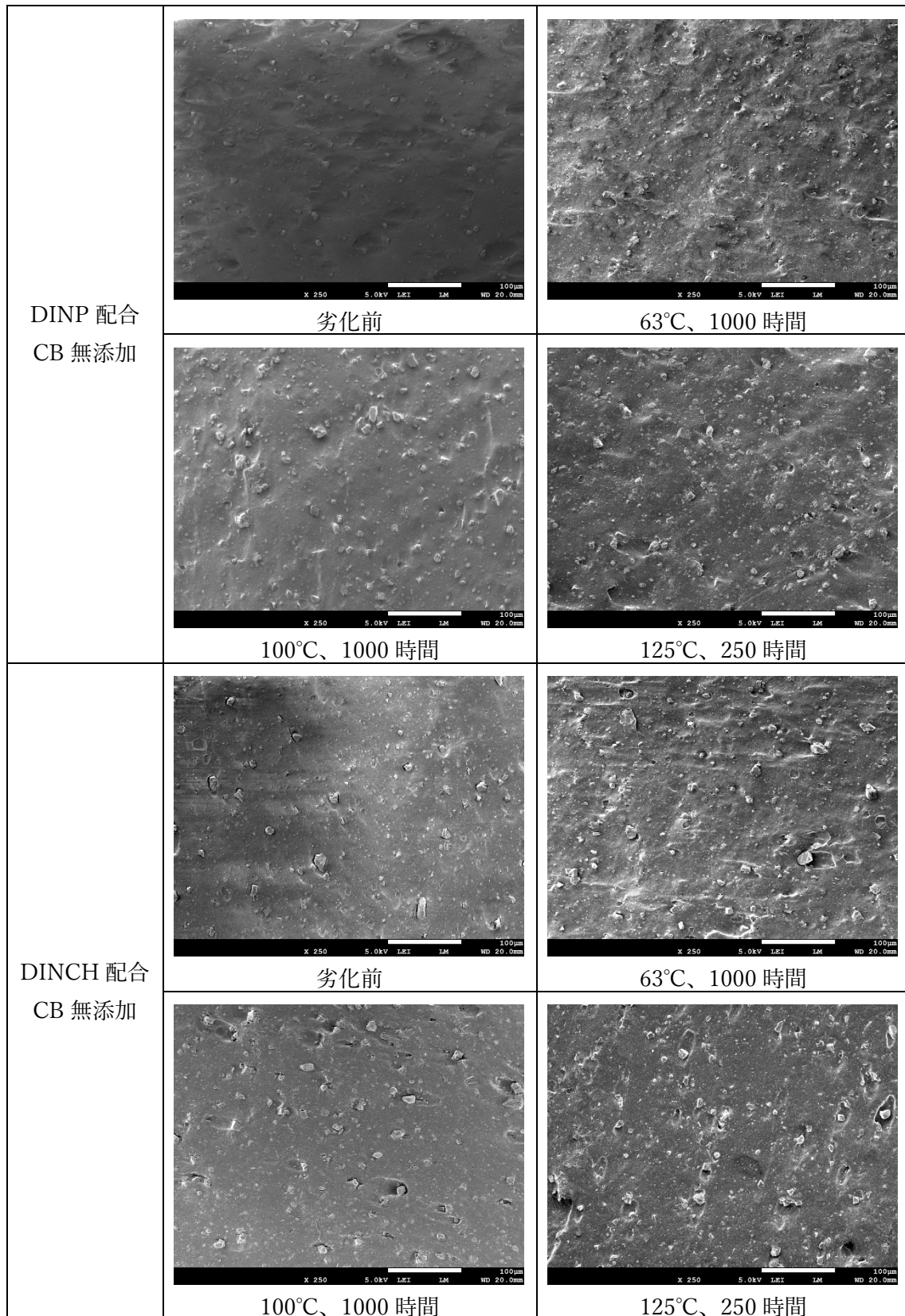


いずれの試料も、キセノン試験 1,000 時間で、表面上に微小な穴を確認した。これはキセノン試験中の水スプレーにより、炭酸カルシウムが脱落したためだと考えられる。

CB 無添加試料では、試験時間とともに表面のクラックが顕著になり、3,000 時間では表面の凹凸もみられる。

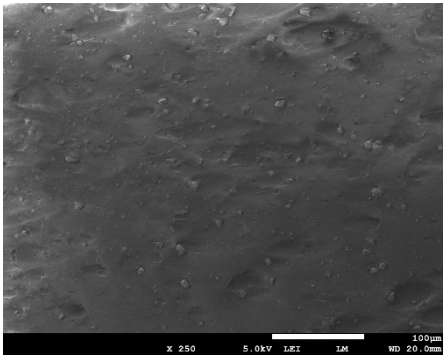
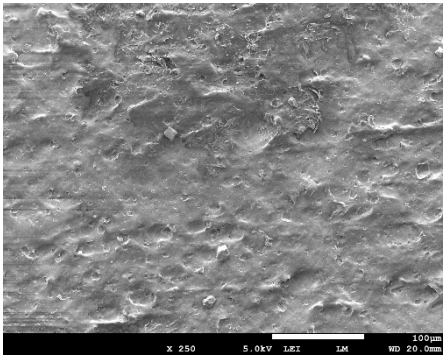
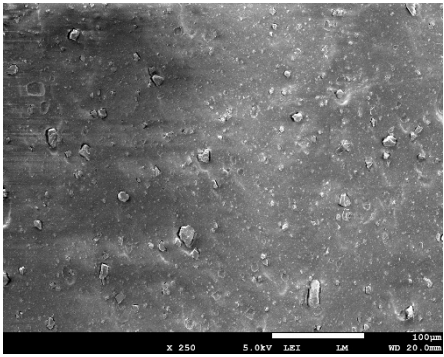
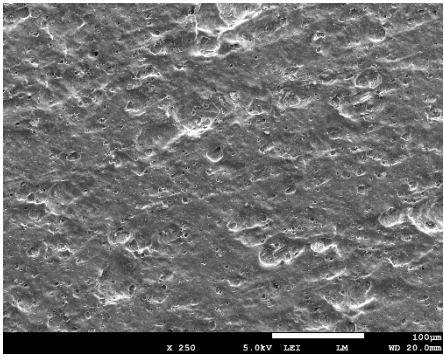
CB0.5 部添加試料では、CB 無添加試料とは異なり、3,000 時間においてもクラック等は発生していない。

B.2 ギャオープン試験



いずれの試料も、ギャオープン試験前後で表面上の変化は見られない。

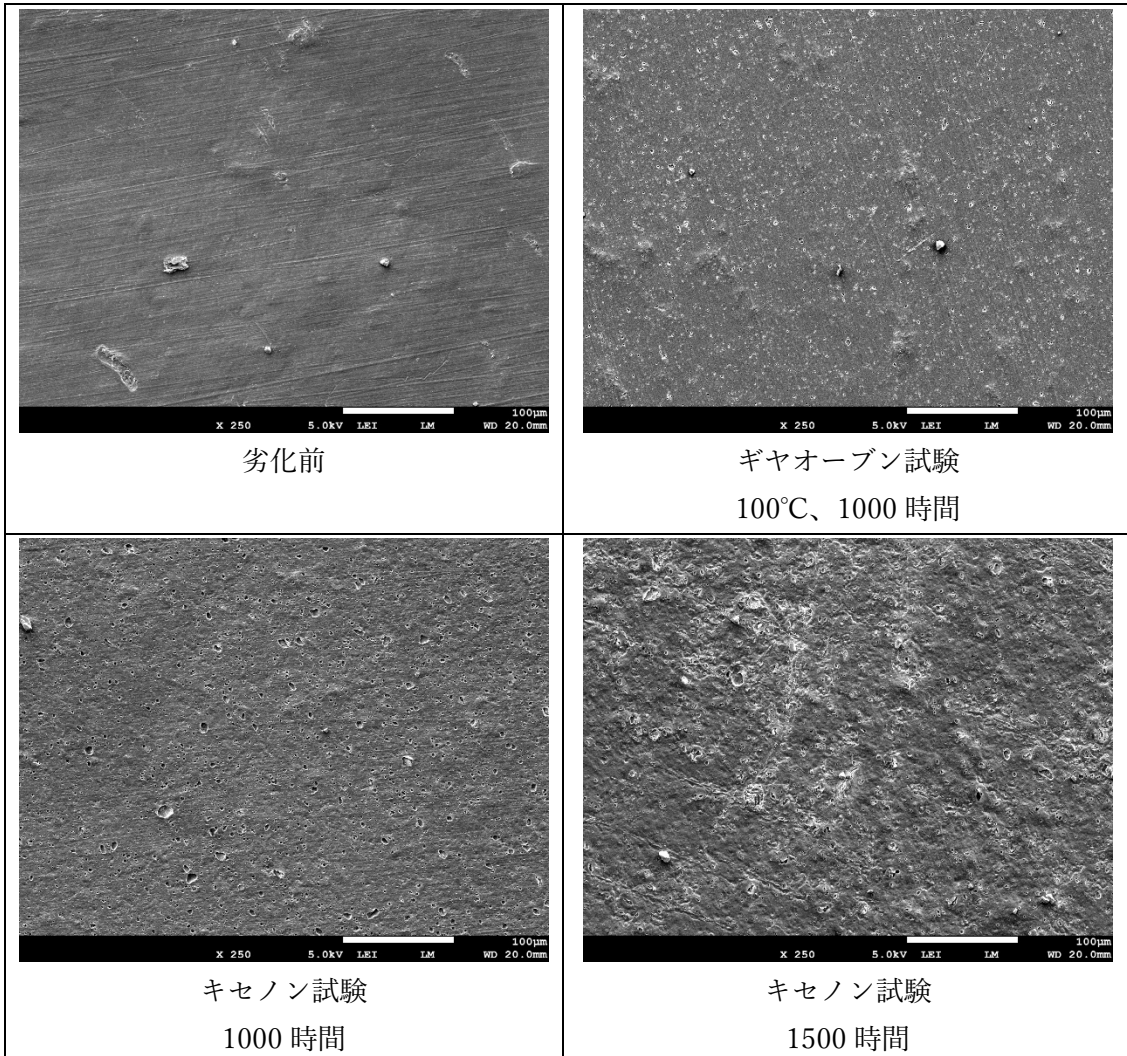
B.3 温水浸漬試験

試料	劣化前	63°C、1000 時間
DINP 配合 CB 無添加	 Scanning electron micrograph (SEM) of the surface of a DINP sample with no CB added, before degradation. The surface appears relatively smooth with some small, scattered particles. Technical data at the bottom: X 250, 5.0kV, 1.81mm, 1M, 100µm, WD 20.0mm.	 Scanning electron micrograph (SEM) of the surface of a DINP sample with no CB added, after 1000 hours of degradation at 63°C. The surface is significantly more textured and porous, showing signs of material loss and the formation of small pits. Technical data at the bottom: X 250, 5.0kV, 1.81mm, 1M, 100µm, WD 20.0mm.
DINCH 配合 CB 無添加	 Scanning electron micrograph (SEM) of the surface of a DINCH sample with no CB added, before degradation. The surface is smoother than the DINP sample, with some larger, irregularly shaped particles. Technical data at the bottom: X 250, 5.0kV, 1.81mm, 1M, 100µm, WD 20.0mm.	 Scanning electron micrograph (SEM) of the surface of a DINCH sample with no CB added, after 1000 hours of degradation at 63°C. The surface is highly porous and shows extensive material loss, with many small, interconnected voids. Technical data at the bottom: X 250, 5.0kV, 1.81mm, 1M, 100µm, WD 20.0mm.

いずれの試料も、温水浸漬試験 1,000 時間で、表面上に微小な穴を確認した。これは炭酸カルシウムが温水中へ流出したためだと考えられる。



B.4 可塑剤無配合 PVC



ギャオープン試験後、キセノン試験後、いずれも、表面上に微小な穴を確認した。これらは炭酸カルシウムが脱落したためだと考えられる。また、キセノン試験後は、表面の肌荒れが見られ、1,500 時間では顕著となっている。



## 禁無断転載

自主研究

「電線被覆材の耐候性評価技術の調査研究」

( 研究期間: 2019 年 4 月 ~ 2020 年 3 月 )

報 告 書

2020 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。