

樹脂等の光劣化の評価方法に関する検討

竹内 茉莉子（化学技術部 環境安全グループ）

内田 剛史（化学技術部 新エネルギーグループ）

清水 芳忠（企画部 経営戦略課 経営戦略グループ）

齋藤 英純（川崎技術支援部 太陽電池評価グループ）

鈴木 操（川崎技術支援部 材料解析グループ）

1. はじめに

樹脂材料は、熱や光などの因子によって自動酸化反応が引き起こされ、徐々に劣化が進行する。樹脂材料の劣化による寿命予測には、耐候性試験などの促進劣化試験が利用されているが、高耐久性材料の評価期間は長期化する傾向がある。このため、高精度かつ短時間に劣化評価できる方法が望まれている。

化学発光測定法は、有機物の初期劣化段階に生成する過酸化合物からの微弱発光を高感度に検出でき、短時間で樹脂の劣化を評価する手法として注目されている。これまでに、熱劣化させたポリプロピレン (PP) について、化学発光測定法による簡易劣化予測が可能であることを報告した¹⁾。しかし光劣化については、光源や照射波長等の違いによる劣化速度など未解明な部分が多い。

本研究では、熱劣化試料の劣化予測に有効であった化学発光測定法を用いて、光照射した試料の劣化について検討した。

2. 実験

2.1. 試料

三井化学(株)から提供された添加剤を含まない PP 粉末を窒素雰囲気中で 170 °C に加熱して溶融させ、シート状に加工したものを試料とした。試料の厚みは約 0.2 mm 厚であった。

光劣化試料の光源には、恒温槽一体型ソーラーシミュレータ (山下電装(株)製 YSS-150A、光源: Xe ランプ 1 灯式、照射強度: AM1.5G) ならびに紫外線照射装置 (アトー(株)製 ドナフィクス、光源: 紫外線照射用ランプ 365 nm) を使用した。照射温度は、ソーラーシミュレータでは、30、60、80 °C、紫外線照射装置では室温とした。

2.2. 評価方法

2.2.1. 化学発光測定を用いた劣化度の評価

光照射による化学発光挙動を比較するため、東北電子産業(株)製 CLA-FS4 を使用し、窒素流通下 (150 mL/min)、30 °C から 2 °C/min で昇温測定を実施した。また、東北電子産業(株)製 CLD-100FC を使用し、窒素流通下 (150 mL/min) の 30 °C から 150 °C まで毎分約 10 °C で昇温し、その後 50 分間保持した。このときの発光強度曲線におけるピーク面

積を試料重量で換算した値から、見かけの過酸化合物蓄積量を定義した。なお、本研究で評価を行う化学発光の由来となる過酸化合物は、主にヒドロペルオキシドに代表される自動酸化反応の中間生成物である。自動酸化反応の極めて初期の段階では過酸化合物の生成が主体のため蓄積量が増加するが、反応の進行に伴い、分解が主体になり、蓄積量は減少する。前報¹⁾に従い、見かけの過酸化合物蓄積量が増加傾向にある範囲 (最大蓄積量まで) を、劣化評価の対象とした。

2.2.2. DSC を用いた融解開始温度の測定

示差走査熱量計 (DSC) はメトラー・トレド(株)製 DSC823e を使用した。試料から約 2 mg を切り出し、窒素雰囲気中で密閉容器に封入した。窒素流通下 (50 mL/min) で昇降温 (昇温速度 10 °C/min で 30 °C から 250 °C まで加熱後、装置最高降温速度にて冷却) を繰り返し測定した。ここで、2nd Run で 2 つ現れる融解ピークのうち高温側のピークの融解開始温度を未劣化品 (熱処理あるいは光照射処理を行っていない試料) と比較した。

3. 結果および考察

3.1. 照射光源に関する検討

2 種類の光源を用いて光劣化させた PP と 80 °C で熱劣化させた PP を昇温測定し、発光挙動を比較した。結果を図 1 に示す。ソーラーシミュレータで光劣化させた PP と熱劣化させた PP の化学発光挙動は類似しており、発光開始温度は約 80 °C であった。化学発光挙動は、自動酸化反応により生じた過酸化合物の種類に影響を受ける。これより、ソーラーシミュレータで光劣化させた PP において生成する過酸化合物は、熱劣化により生成する過酸化合物と類似すると推察される。一方、紫外線照射装置で劣化させた試料では、発光開始温度が約 50 °C とソーラーシミュレータによる光劣化試料や熱劣化試料より低く、プロファイルにショルダーが観測された。紫外線照射装置で劣化させた試料では発光開始温度が異なる過酸化合物が生成していることがわかった。光源によって PP の劣化反応機構が異なると考えられる。

各処理条件での見かけの過酸化合物蓄積量と低分子化の指標となる DSC による融解開始温度との相関について検討した。結果を図 2 に示す。熱劣化ならびにソーラーシミュレータにより光劣化させた試料では処理時間とともに、

見かけの過酸化物蓄積量が増大し、融解開始温度が低下した。一方、紫外線照射装置により光劣化させた試料では処理時間とともに見かけの過酸化物蓄積量が増大したものの、融解開始温度は未劣化品とほぼ変わらない結果となった。化学発光測定法によって、DSC の融解開始温度では検出できない試料の劣化を評価できることがわかった。

酸化反応は、樹脂内部への酸素の拡散が律速となる。紫外線照射装置で光劣化させた場合は、紫外線の強いエネルギーにより酸素を介在とした自動酸化反応が樹脂表面において短時間で容易に進行する。このため、短い処理時間で過酸化物蓄積量が増大するものの、反応は表面に限られるため、全体として低分子化は進行せず、融解開始温度に低下がみられなかったものと推察される。一方、ソーラーシミュレータでは、試料に照射される紫外線の強度は紫外線照射装置よりも低い。このため自動酸化反応の進行に時間を要するものの、酸素は樹脂内部まで拡散するため、劣化は内部まで進行する。このため過酸化物蓄積量の増大に伴う融解開始温度の低下が観測されたと推察される。

3. 2 . 光が熱劣化に及ぼす影響に関する検討

図3に30、60、80℃のソーラーシミュレータを用いて劣化させたPPと80℃熱劣化単独のPPとの見かけの過酸化物蓄積量を示す。

まず、80℃のソーラーシミュレータで劣化させたPPと80℃熱劣化単独のPPについて見かけの過酸化物蓄積量の処理時間依存性を比較し、光照射が熱劣化に及ぼす影響を検討した。80℃のソーラーシミュレータで劣化させた試料は、80℃熱劣化処理のみの試料と比較して、短い期間で見かけの過酸化物蓄積量のピークが最大となった。光照射を併用することで熱劣化が促進されることがわかった。

次に、ソーラーシミュレータを用いて、温度30、60、80℃で劣化させた試料の見かけの過酸化物蓄積量の時間変化を確認した。処理温度の上昇につれて、見かけの過酸化物蓄積量が最大に達する時間が短くなる傾向がみられた。現在、これらの結果を用い、光照射下でのPPの熱劣化について、われわれが提案した熱劣化試料の劣化予測と同様の方法により、劣化予測ができるかを検討している。

4 . まとめ

ソーラーシミュレータ（キセノンランプ）ならびに365nmの紫外ランプを用いて光照射したPPの劣化を化学発光測定法により評価した。照射光源により化学発光挙動に違いがみられた。また光照射により熱劣化が促進されることがわかった。

化学発光測定法は、熱劣化だけでなく、光劣化の評価手段として有用であることが確認できた。今後、劣化予測についても検討を進め、企業支援へ活用を図りたい。

【参考文献】

1. 清水芳忠, 石見沙織, 内田剛史, 新井充, マテリアルライフ学会誌, 29[1], 6-11(2017).

【外部発表】口頭発表1件

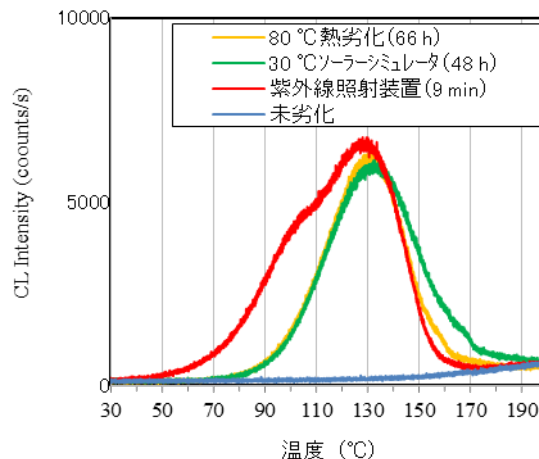


図1 昇温測定 (2 °C/min) における各試料の化学発光挙動

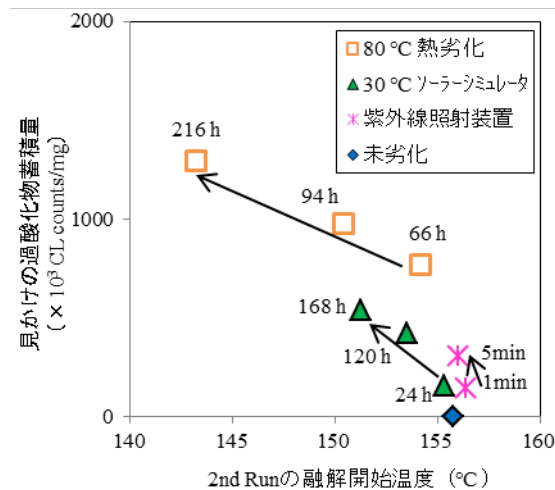


図2 見かけの過酸化物蓄積量と融解開始温度の関係 (時間は試料を劣化させた処理時間を示す.)

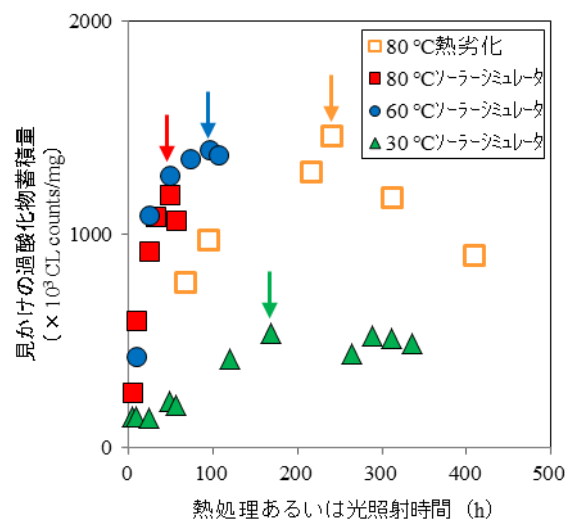


図3 各試料の見かけの過酸化物蓄積量の時間変化 (矢印は最大値になる処理時間を示す.)