

促進耐候性試験と発光計測による劣化評価

杉森 博和*¹⁾

Evaluation of detecting material degradation by accelerated weathering test and luminescence measurement

Hirokazu Sugimori*¹⁾

キーワード：促進耐候性試験, レーザー誘起発光計測

Keywords : Accelerated weathering test, Laser-induced luminescence measurement

1. はじめに

屋外で使用する工業材料, 工業製品のライフサイクルを見積もる上で, 耐候性の評価は欠かせないものとなっている。光や熱などで劣化するプラスチックやゴムなどの耐候性は, 屋外暴露試験や促進耐候性試験と, 各種劣化解析を組み合わせることで評価されている。劣化解析手法としては, 強度試験, 色彩測定などが実施されているが, これらはある程度劣化が進んだ試料に適用できる手法であり, 劣化初期の変化を検出することが課題となっている。

この初期劣化を検出することを目的に, 近年試料からの発光現象を利用した研究が進められている。発光を誘起する手段としては加熱によるもの⁽¹⁾⁽²⁾が主流であるが, ArF エキシマレーザーを利用した研究⁽³⁾も実施されている。熱誘起の手法については発光の原理が詳しく検討されているが, 測定時間が光誘起の手法より長い傾向にある。一方, 光による誘起は測定時間は短いものの装置が高価である。また発光のメカニズムが複雑であり, 不明な点が多い。

本研究では, 安価な装置を使用し, 短時間の測定で高分子材料の初期劣化を検出することを目的に, 半導体レーザーの紫外光を高分子材料の表面に照射したときに誘起される発光の量とスペクトルを測定し, 材料による違いと耐候性評価への適用性を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料 促進耐候性試験用の試料として, ペレット状のポリプロピレン (PP) 2種 (PP-A, PP-B) を選定した。2種の違いは, 劣化防止剤などの添加剤をほとんど含まないもの (PP-A) と添加剤が含まれているもの (PP-B) である。

2.2 促進耐候性試験 光源としてブラックライト (東芝ライテック株式会社製, FL15BLB) を使用して, 促進耐候 (光) 性試験を実施した。ブラックライトのピーク波長は 352 nm で, 300 nm 付近までの紫外線を照射可能である。試

験は, ステンレスシャーレに入れた試料に時間を変えて光を照射し, 劣化進行度の異なる測定試料を作製した。

2.3 紫外線レーザー光誘起による発光計測 発光計測には化学発光スペクトル測定装置 (東北電子産業株式会社製, CLA-FS3L) を使用した (図1)。発光の励起源である半導体レーザー光は, 中心波長が 375 nm で, 2枚のバンドパスフィルターを通して試料室に照射される。照射したレーザー光の反射光, 散乱光が検出器に入らないようにするために, 紫外線カットフィルターを試料室上部に挿入した。光検出量の測定は, 促進耐候性試験前後の試料を試料室に入れ, 空気流通下で実施した。光電子増倍管による光検出開始5秒後に紫外線レーザー光の照射を開始し, 測定終了まで照射を継続した。測定時間は180秒とした。また, 紫外線レーザー光を試料に照射した状態で, 試料室と検出器の間に設置された複数のハイパスフィルターを切り替えることにより, 光スペクトルを測定した。

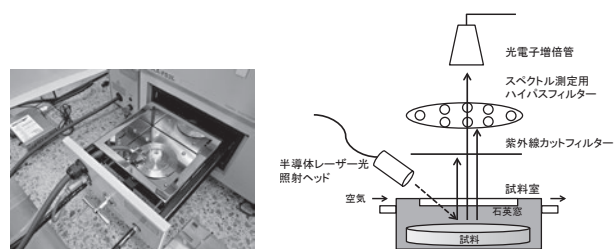


図1. 化学発光スペクトル測定装置

3. 結果と考察

3.1 光誘起によるポリプロピレンの発光 光未照射のPPに紫外線レーザー光を照射したときの光検出量の時間変化と光スペクトルを図2および図3に示す。Blankは, 試料を入れずに紫外線レーザー光を照射したときの結果である。検出された光には, フィルターでカットしきれなかった紫外線レーザー光の反射光や散乱光が含まれていると考えられるが, 得られたスペクトルが照射光のものとは異なること, 高分子材料の光吸収によるスペクトル変化では説明で

きないことから、紫外線レーザー照射時に試料表面で発光現象が起きていると考えられる。

PP-A, PP-Bとも、測定中光検出量が徐々に減少しているが、この現象は試料表面に存在する発光種の、紫外線レーザー光による化学変化が原因であると考えられる。発光種は特定できていないが、純粋なPPは375 nmの光を吸収しないので、PP表面に存在する共役二重結合などの異種構造が発光している可能性が考えられる。2種のPPの結果を比較すると、光検出量および光スペクトルの形状に差が見られた。PP-Aの400 nm - 600 nmのブロードな発光は、上述した異種構造に起因している可能性が考えられる。PP-Bの500 nm - 600 nm付近の発光はPP-Aでは確認されないため、添加剤が発光種になっていると考えられる。

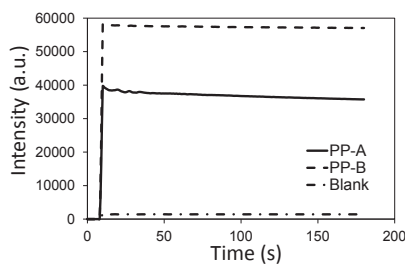


図2. ポリプロピレンに紫外線レーザー光を照射したときの光検出量

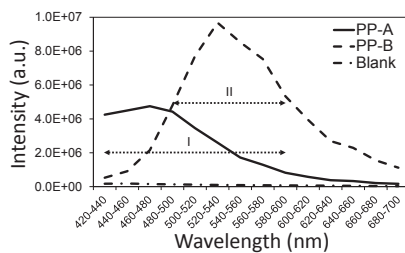


図3. ポリプロピレンに紫外線レーザー光を照射したときの光スペクトル
(I) 異種構造, (II) 添加剤による発光と考えられる領域

3. 2 促進耐候性試験後の発光挙動 時間を変えてブラックライトの光を照射したPPの光検出量および光スペクトルの変化を図4および図5に示す。図4の縦軸は、ブラックライトを照射していない試料の結果を1としたときの比で示した。ブラックライト光の照射時間が長くなるに従い、どちらのPPも光検出量の減少が見られた。これは、ブラックライトの光を照射したことにより、試料表面に存在していた異種構造や添加剤などの発光種の量が減少したことを反映していると考えられる。また、図5に示したPP-Bのスペクトルにおいて500 nm - 600 nmの光検出量が減少しているのは、添加剤が化学変化をしていることに起因していると考えられる。一方、PP-Bでは400 nm - 500 nmの光検出量がブラックライトの照射で増加しており、新たな発光種が生成していることが示唆された。

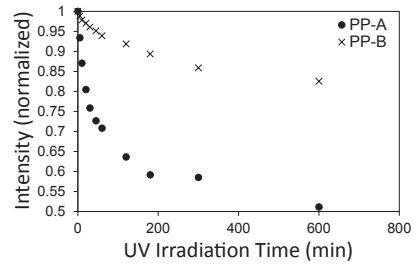


図4. ブラックライト光を照射したポリプロピレンに紫外線レーザー光を照射したときの光検出量

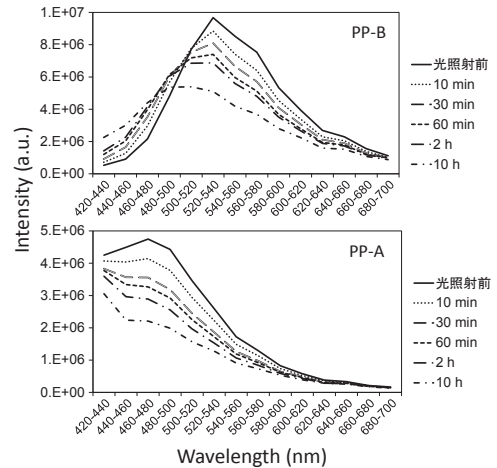


図5. ブラックライト光を照射したポリプロピレンに紫外線レーザー光を照射したときの光スペクトル

4. まとめ

PPに紫外線レーザー光を照射すると、試料からの発光と考えられる光が可視光領域に検出された。この光の検出量やスペクトルは、試料に含まれる添加剤の有無やブラックライトの照射時間で違いが見られた。本法は、ブラックライト照射前のPP材料が有する異種構造などの発光種や、ブラックライト照射による発光種の減少、生成を検出可能であると考えられる。今後は、本法で得られる結果と材料の劣化進行度との関連性を、他の分析法と比較しながら議論していく予定である。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人スガウエザリング技術振興財団の研究助成により実施した。

(平成27年7月14日受付, 平成27年8月12日再受付)

文 献

- (1)大澤善次郎:「化学発光法の原理と高分子劣化への応用」, マテリアルライフ, Vol.3, No.1, pp.32-39 (1991)
- (2)中谷久之:「化学発光によるポリプロピレン劣化の評価」, マテリアルライフ学会誌, Vol.19, No.4, pp.163-166 (2007)
- (3)T. Ito, N. Fuse, Y. Ohki: "Effects of Additives, Photodegradation, and Water-tree Degradation on the Photoluminescence in Polyethylene and Polypropylene", IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, Vol.124, No.7, pp.624-630 (2004)