

フォトンカウンティング法による促進曝露および 屋外曝露プラスチックの劣化解析

神奈川大学理学部 大石不二夫
神奈川大学理学部 三宅 智之

1. 緒言

高分子材料に光や熱、放射線、機械的な外力が加わると、高分子鎖の切断、プロトンの引き抜き、二重結合の解裂などが起き、アルキルラジカルなどが生成する。一般にアルキルラジカルは、不安定であり大気中であれば酸素分子と反応し、より安定なペルオキシラジカルとなる。ペルオキシラジカルは、他の高分子鎖からプロトンを引き抜き、新たにアルキルラジカルを生成する。このようにして高分子材料の自動酸化反応が進む。このペルオキシラジカルの二分子停止反応は、大きな発熱を伴い、励起状態のカルボニル基を生成する。この励起カルボニル基が、励起状態から基底状態に遷移するときフォトンエミッションを生じる。高分子の一般的な化学発光スキームをFig.1に示す。¹⁾ 物質中の酸化反応にあずかる部分が多いほど発光量も多くなるため、発光量の計数によってその物質内での劣化の激しさを知ることができる。

地球環境の変化は年々厳しくなっているため、劣化要因は環境の複雑な相互作用が考えられる。したがって、高分子材料が使用環境下で有効な使命を発揮するためにも、劣化要因を追及し劣化機構を明確に評価しなければならないと同時に耐久性を評価する必要がある。本研究では、耐久性評価の一つとして、促進曝露および屋外曝露試料の劣化の程度を先に述べた発光量の計数により分析するため、フォトンカウンティング法を用いた。そこから促進曝露と屋外曝露についての相関性が得られれば、信頼性や耐久性という観点から寿命を予測することが可能になる。そこで、屋外曝露による自然劣化と過酷な促進曝露の相関関係を比較することを本研究の目的とした。また、劣化評価手法として短時間で実施でき、相関性の高い手法であるかを検討した。

地球環境の変化は年々厳しくなっているため、劣化要因は環境の複雑な相互作用が考えられる。したがって、高分子材料が使用環境下で有効な使命を発揮するためにも、劣化要因を追及し劣化機構を明確に評価しなければならないと同時に耐久性を評価する必要がある。本研究では、耐久性評価の一つとして、促進曝露および屋外曝露試料の劣化の程度を先に述べた発光量の計数により分析するため、フォトンカウンティング法を用いた。そこから促進曝露と屋外曝露についての相関性が得られれば、信頼性や耐久性という観点から寿命を予測することが可能になる。そこで、屋外曝露による自然劣化と過酷な促進曝露の相関関係を比較することを本研究の目的とした。また、劣化評価手法として短時間で実施でき、相関性の高い手法であるかを検討した。

試料にはABS樹脂 (ABS resin ; ABS) とポリプロピレン (Polypropylene ; PP) を用いた。両試料を福島県ハイテクプラザのいわき技術支援センターに設置した架台に仰角 27° で置き、平成14年7月1日から屋外曝露を開始した。今回は屋外曝露を3ヶ月間および6ヶ月間行ったものについて。また、促進曝露はキセノンウェザーメーターを用いて、50

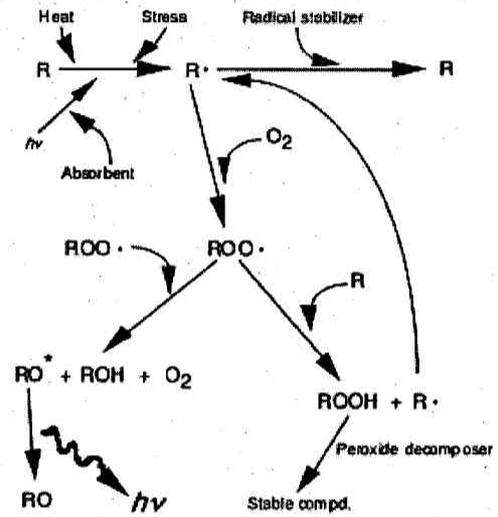


Fig.1 Simple scheme of oxidation and luminescence process for polymers.

0、1000、1500時間行った。本研究室のフォトンカウンティング装置により解析を行い、そこから屋外曝露による自然劣化と過酷な促進曝露の相関関係を比較することを本研究の目的とした。また、劣化評価手法として短時間で実施でき、相関性の高い手法であるかを検討した。

2. フォトンカウンティング装置

本研究で用いたユニバーサルフォトンカウンティング（浜松ホトニクス株式会社）は、全てがパーソナルコンピューターで制御され、微小単位時間毎の光量をフォトンカウンティング法により測定し、経過時間に対する光量変化のプログラムを表示する。また、ノイズカットフィルターを使用することで、外部からのシステム内に浸入するノイズを低減させた。測定装置の構成では、測定時に試料に対してデッドウェイト方式によって応力を与えることが可能である。また、測定時に試料を一定時間窒素流気下で加熱し、試料の温度の上昇・安定を図り、その後すぐに酸素置換し測定を開始した。測定装置のブロックダイアグラムをFig.2に、測定装置をFig.3に示した。

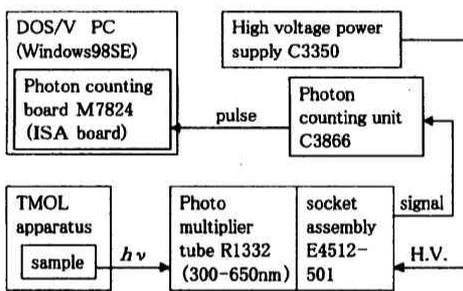


Fig. 2 Block diagram of a photon counting system.

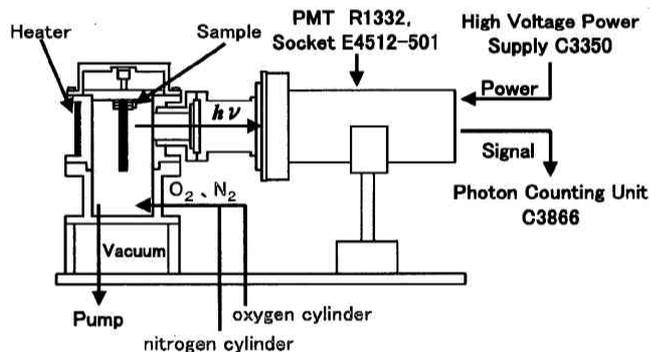


Fig. 3 Schematic drawing of the PMT.

3. 結果

ABSの屋外曝露および促進曝露によるフォトンカウントをそれぞれFig.4、Fig.5に示した。同様にPPのそれもFig.6、Fig.7にそれぞれ示した。ABSは曝露により光子数は増加する傾向が見られた。しかし、促進曝露に関しては光子数の増加は曝露期間に比例しておらず、500時間照射した試料が最も多かった。さらに、経過時間による光子数の変化が類似の傾向を示した。PPでは、未曝露試料は光子数がほとんど観測できなかったが、曝露期間が増加するにつれて、発光量が著しく増加することが確認できた。経過時間による光子数の変化の傾向が異なることから劣化による発光過程の差異が推察された。両試料とも曝露に伴う発光量の増加より、劣化による構造変化が示唆された。

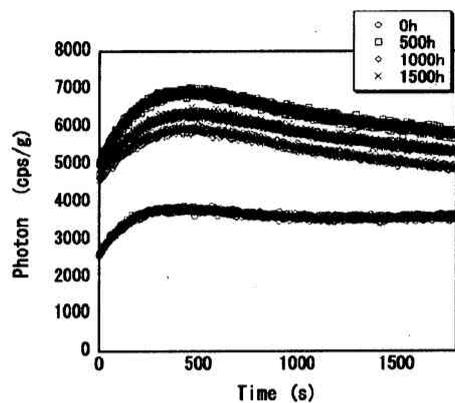


Fig. 4 Photon counting of ABS resin with accelerated exposure.

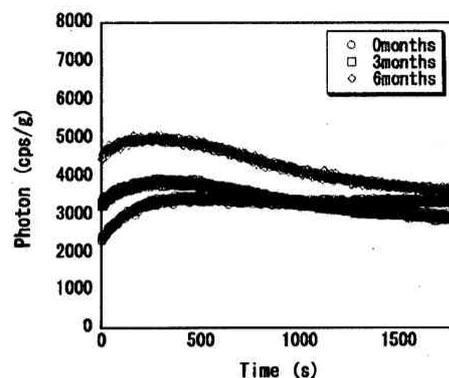


Fig. 5 Photon counting of ABS resin with outdoor exposure.

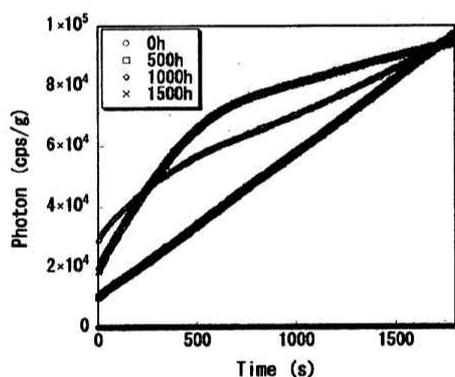


Fig. 6 Photon counting of polypropylene with accelerated exposure.

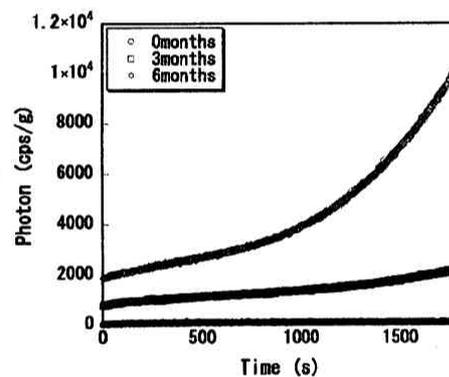


Fig. 7 Photon counting of polypropylene with outdoor exposure.

4. 結論

促進曝露1500時間および屋外曝露6ヶ月までではABS,PP両試料ともに光子数の増加が見られた。PPに関してはその増加が著しいため、劣化による構造変化が示唆された。促進曝露と屋外曝露の相関は、今回行った期間では得られなかったために、今後のさらに屋外曝露を行った試料と比較検討することが必要である。