

# 紫外線照射昇温加熱放出ガス質量分析による耐候性加速試験

高貴 智久

車のヘッドライトに使われているポリカーボネートやテールランプの亚克力樹脂などの樹脂製品は、紫外線や熱などにより劣化が起こる。樹脂製品の劣化の程度は屋外環境に依存するため、各自動車メーカーはサプライヤーに対し、製品要件に耐候性試験を課していることが多い。また、製品の設計段階でも耐用年数を考慮した材料の選定が必要となる。

耐候性試験とは、JISやISOなどで決められた規格試験の一つで、屋外環境を模した状態を再現した環境に長時間放置し、試験対象の劣化の度合いを評価する試験である。本稿では、従来の対候性試験の課題を補う新たな試験方法を紹介する。

## 従来の対候性試験方法

従来の代表的な試験方法の一つに、写真1に示すサンシャインウェザーメーターを使用した試験方法がある。



写真1 サンシャインウェザーメーター

光源にカーボンアークランプ（炭素電極間のアーク放電によって発光する発光管を持たない放電ランプ）を使用して生成した紫外線が照射される恒温恒湿槽に試験対象の試料を投入し、劣化の度合いを確認する試験方法である。

また別の試験方法として、写真2に示す劣化速度を促

進させるために紫外線強度の高いキセノンアークランプを光源に使用したスーパーキセノンウェザーメーターを使用した試験方法などがある。



写真2 スーパーキセノンウェザーメーター

上記の試験方法は、JISやISOなど公的な試験規格であるが、いずれも目視、色調、機械的特性など物理量の変化で劣化の度合いを確認する試験である。また本規格に準じた耐候性試験を行うには、数週間から数カ月の試験期間が必要であり、樹脂メーカーや装置開発メーカーなどでは、樹脂製品の開発や選定をより効率的に行うために試験期間の短縮が課題となっていた。

この課題の解決を目的に、紫外線照射昇温加熱放出ガス質量分析による耐候性加速試験方法を新規に開発し、試験期間を数千時間から数時間に短縮させると共に、劣化状況分析を物理量の変化による分析から化学的情報からの詳細分析ができるようにした。

## 紫外線照射昇温加熱放出ガス質量分析

紫外線照射昇温加熱放出ガス質量分析（以下UV-EGA-MSという）による耐候性試験は、1mg程度のごく微量の樹脂試料に従来試験方法よりも強力な紫外線（以下マイクロUVという）を短時間照射して、擬似的に耐候性劣化

させた分析試料の熱分解量を分析することにより、劣化の度合いを評価する加速試験である。

図1にUV-EGA-MSでの試験手順フロー、写真3に当該装置の写真を示す。

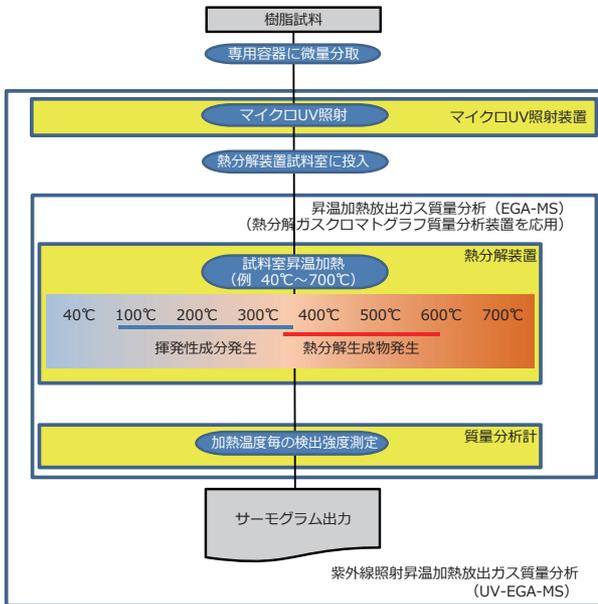


図1 UV-EGA-MS 試験手順フロー



写真3 UV-EGA-MS 装置

UV-EGA-MSは、マイクロUV照射装置と、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置 (以下、Py-GC/MSという) の一部の機能 (熱分解装置と質量分析計) を応用した昇温加熱放出ガス質量分析 (以下EGA-MSという) で構成される。

最初に、樹脂試料にマイクロUV照射装置から発生させたマイクロUVを照射し劣化させる。その後、EGA-MS分析の過程で、熱分解装置で樹脂試料を一定の昇温速度で熱分解温度以上まで加熱し (例40℃~700℃)、加熱時に発生したガス成分を質量分析計で計測することで、試料加熱温度-検出強度の2次元グラフを作成する。得られたグラフはサーモグラムと呼ばれる。

図2に、EGA-MS分析の結果得られたサーモグラムの例を示す。図2の横軸は分析試料の加熱温度 (熱分解装置の試料室温度)、縦軸は質量分析計の検出強度である。

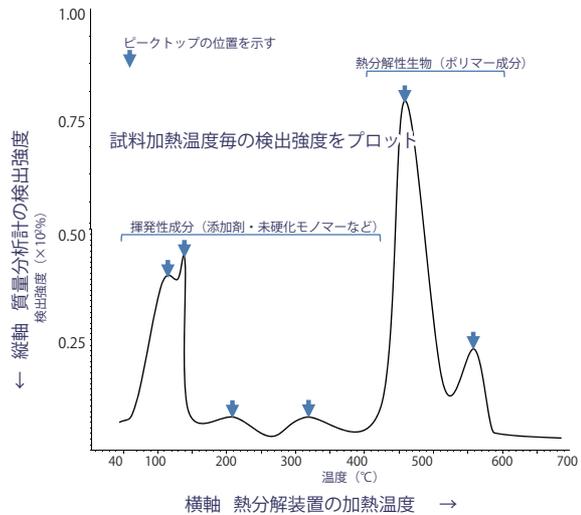


図2 サーモグラム例

図2から、加熱温度範囲40℃~400℃で4つのピークが観察され、樹脂試料に含まれる添加剤や未硬化の樹脂モノマーなど4種類以上の成分がガス化していることが分かる。樹脂の熱分解温度は概ね400℃以上であることから、400℃以上の温度範囲では、樹脂の熱分解物がガス化して検出され、400℃以上では2つのピークが確認できることから、2種類の樹脂の混合物であると考えられる。

### 試験事例

ポリスチレンを対象に、従来の耐候性試験方法であるスーパーキセノンウェザーメーター試験と、マイクロUV照射装置による劣化試験を行った。

スーパーキセノンウェザーメーター試験では4つの試験時間条件 (0h・500h・1000h・2000h) で、マイクロUV照射装置でも4つの照射時間条件 (0h・2h・4h・16h) で分析試料を作成した。それらの外観写真を写真4に示す。

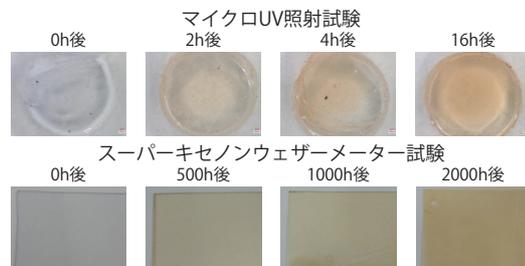


写真4 耐候性試験後の外観写真

写真4より、スーパーキセノンウェザーメーター試験、マイクロUV照射試験ともに試験時間が経過するにつれて黄変の度合いが大きくなり、マイクロUV照射試験で16h後の試料の黄変の度合いは、スーパーキセノンウェザーメーター試験の1000h~2000hの間に相当することが分かる。しかし、外観写真の比較では劣化度合いの数値化が難しいため、マイクロUV照射試験16h後の試料が、具体的にスーパーキセノンウェザーメーター試験の何時間に相当するかは不明であった。

そこで、スーパーキセノンウェザーメーター試験を行った0h後、500h後、1000h後及び2000h後の分析試料をそれぞれEGA-MS分析し、得られたサーモグラムを重ね書きしたものを図3に示す。

図3より、照射時間の経過にともない、ピーク高さが低下し、ブロード（横軸方向に膨らむ）になる傾向が確認された。

試験時間が長くなるとピークがブロードになるということは、熱分解温度が低い樹脂が多くなっているということである。熱分解温度が低いということは、分子量が小さいということであり、これは耐候性試験により樹脂の分子鎖が切れ、樹脂が劣化（分子量が小さいものの量が増加）したと考えられる。そのため、ピークのブロードの度合いから、樹脂の劣化の度合いが推定できるものと考えられる。

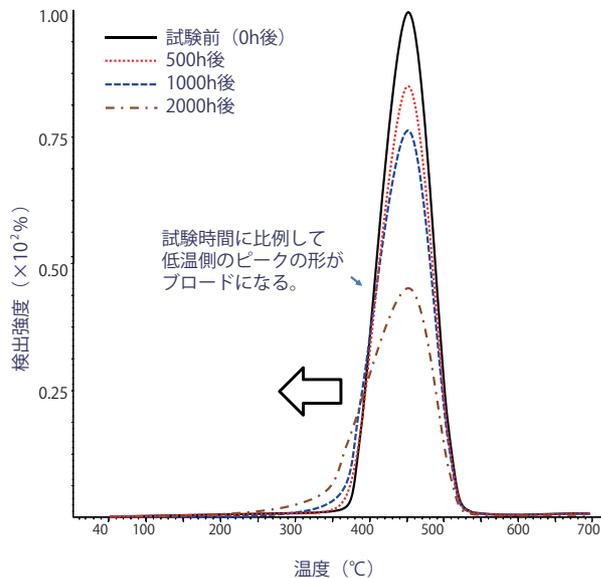


図3 スーパーキセノンウェザーメーター試験 EGA-MS 分析結果 (試験時間 0h / 500h / 1000h / 2000h)

得られた各試験時間毎のサーモグラムより、ピークのブロードの度合いを劣化量として半値幅などを使って数値化し、横軸に試験時間、縦軸に劣化量をプロットしたグラフを作成した。その結果、図4で示す二次曲線を描く相関を持ったグラフが得られた。

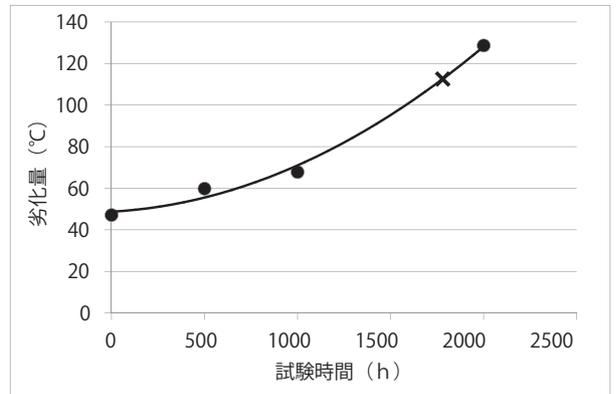


図4 劣化量-試験時間 グラフ (スーパーキセノンウェザーメーター試験)

次に、マイクロUV照射試験で得られた分析試料を同様にEGA-MS分析した。その結果図5に示すように、スーパーキセノンウェザーメーター試験と同様に照射時間（≒試験時間）の増加に対してブロード化が確認され、ポリスチレンが劣化しているものと考えられる。

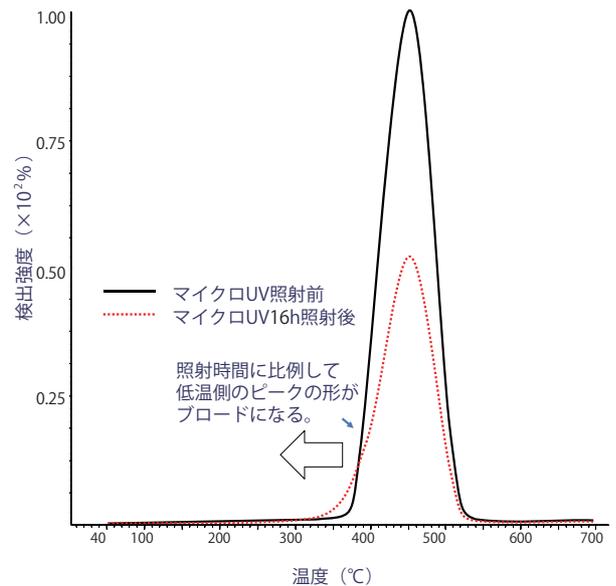


図5 マイクロUV照射試験 EGA-MS 分析結果 (試験時間 0h / 16h)

図5からマイクロUV照射 (16h) で得られた分析試料の劣化量を求めたところ、約112°Cであった。その劣化量を図4 (スーパーキセノンウェザーメーター試験のグラフ) の二次曲線上にプロットしたものを図6に示す。図6より、マイクロUV照射 (16h) の劣化量は横軸の約1800hに相当することが分かり、写真4の外観写真の結果とも一致する結果となった。

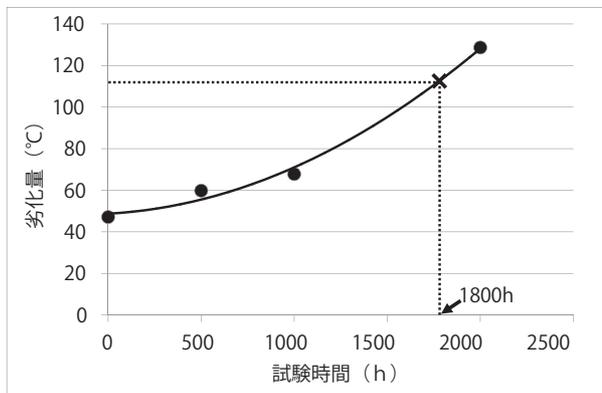


図6 劣化量—試験時間 グラフ  
(図4にマイクロUV照射(16h)結果を追加プロット)

### まとめ

以上述べたように、今回新たに開発したUV-EGA-MSによる耐候性加速試験方法は、規格試験であるサンシャインウェザーメーター試験やスーパーキセノンウェザーメーター試験では数週間～数ヶ月と非常に長い試験期間を要する試験と同等の解析が、数時間で完了できるのが特長である。短時間で劣化の傾向性を評価ができるため、開発や設計時の材料選定作業などの大幅な効率化に有効である。

またUV-EGA-MSでは、劣化の状態を化学的に解析するため、規格試験のように目視、色調及び物理特性の分析よりも、詳細な劣化のメカニズムを知ることができ、劣化の故障解析などにも適用が可能である。

劣化の度合いの指標を得るためには、実際の環境で劣化したものと試験を実施したものとを比較して試験期間を決める必要がある。規格試験は多くの予備試験のもとに試験時間が決められているが、UV-EGA-MSは、サーモグラムから推定される劣化量を規格試験の劣化量に当てはめて検証した分析法である。そのため、従来試験に完全に置き換わるものではなく、最終製品は本分析法による試験だけではなく、規格に則った試験を行う必要があることに注意する必要がある。

### おわりに

今回、試験期間の大幅な短縮を実現する新たな耐候性試験を提案した。当社では、サンシャインウェザーメーター試験やスーパーキセノンウェザーメーター試験などの環境試験を受託するとともに、化学分析も受託しているが、UV-EGA-MS分析などの化学分析の技術を保有して複合的に環境試験を提供している会社は少ない。

当社は、化学分析技術を応用し、シリコンガス試験や硫黄系ガス試験など規格外の試験を開発し提供もしている。これらの技術が「モノづくり」の一助になれば幸いである。 ◆◆

### ● 筆者紹介

高貴智久：Tomohisa Takanuki. OKIエンジニアリング環境事業部

## TIP 【基本用語解説】

#### 樹脂添加剤

樹脂に安定性や可塑性などの特性を付加するための添加剤の総称。

#### 樹脂モノマー

樹脂の原料のこと。単量体ともいう。

#### ポリスチレン

高分子材料でありプラスチックの一種。