

## 熱分析装置を用いた 紫外線劣化高分子材料の測定

加藤 治彦

### ユーザーベネフィット

- ◆ 代表的な高分子材料であるポリプロピレン・ポリエチレンの紫外線劣化による変化を測定しました。熱分析では、融解や分解温度等の熱物性的変化として評価することが可能です。
- ◆ 紫外線照射による劣化部位は試料極表面層ですが、極表面のみのサンプリングをしなくても違いを確認できます。

### はじめに

一般に樹脂・高分子材料は熱や紫外線などによって劣化することが知られています。特に屋外で使用される樹脂製品には、紫外線に対する耐性が求められます。

今回は、代表的な高分子材料であるポリプロピレン (PP) とポリエチレン (PE) の紫外線照射 (UV照射) による影響について、熱分析装置である示差走査熱量計 (DSC) と示差熱・熱重量同時測定装置 (DTG)、およびフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) で測定したデータをご紹介します。

### 高分子材料の紫外線による劣化

高分子材料において、紫外線や熱による劣化が発生すると、化学構造や分子量、融点や分解温度等が変化します。その結果、材料の強度や伸び、耐衝撃性など材料の様々な特性に影響が生じます。

FTIRでは、上記のうち化学構造の変化を赤外スペクトルの変化として測定することが可能です。

一方、熱分析装置では、これらの特性のうち融点や分解温度等の熱物性を評価することが可能です。本稿ではテスト的に紫外線劣化させた試料を用い、化学的な構造変化をFTIRのデータで示した上で、熱物性的変化を熱分析装置 (DSC、DTG) で測定したデータを示し、それぞれの機種で測定したデータの違いをご紹介します。

### ポリプロピレンの測定

測定試料として、約1mm厚の板状PPを3cm角に切断し、紫外線を0時間、50時間、100時間、550時間照射したものを用意しました (FTIRでは50時間照射した試料を使用していません)。

図1には、PPをFTIRで測定した結果を示します。紫外線照射時間が長くなると、酸化劣化により水酸基 (O-H) やカルボニル基 (C=O)、エーテル結合 (C-O-C) による吸収に顕著な違いが見られます。

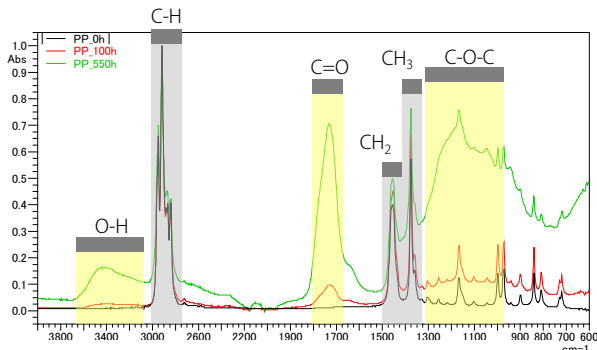


図1 UV照射時間の異なるPPの赤外スペクトル

図2には、DSCの測定データ、表1にその条件を示します。DSCに用いた試料は前出の試料を更に1mm³以下に細かく切断したものを使用しました。

1st及び2nd-Heatingでは、劣化により150°C~170°C付近に検出される融解ピークが低温側にシフトしており、1st-Heatingより2nd-Heatingのデータの方が、ピーク形状がよりブロードになっていることがわかります。

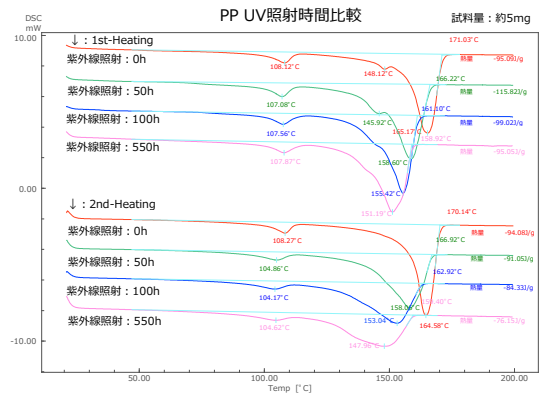


図2 UV照射時間の異なるPPのDSC測定結果

表1 照射時間の異なるPPのDSC測定条件

装置	示差走査熱量計 DSC-60Plus 電気冷却装置 TAC-60i
測定温度範囲	20°C→200°C→20°C→200°C
昇降温速度	10°C/min
試料量	約5mg
雰囲気ガス	N <sub>2</sub>

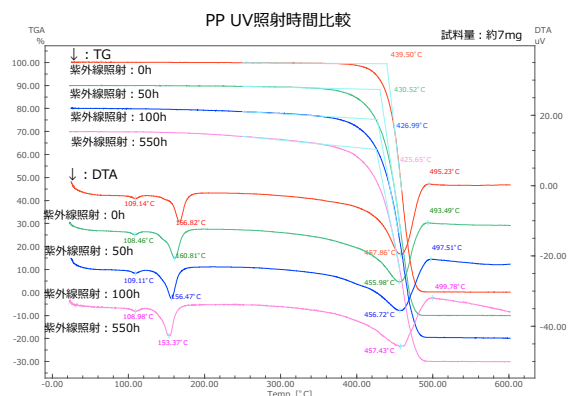


図3 UV照射時間の異なるPPのDTG測定結果

図3には、同様のサンプルをDTG (TG-DTA) で測定した結果を、表2にその条件を示します。

DTA曲線の150~170℃付近に見られる融解ピークにおいて、DSCの1st-Heatingデータと同様に融解温度の低下が見られます。また、TG曲線においても、420℃~440℃付近に見られる分解開始温度が低温側にシフトしている様子が確認できます。

表2 照射時間の異なるPPのDTG測定条件

装置	: 示差熱・熱重量同時測定装置 DTG-60
測定温度範囲	: 室温~600℃
昇温速度	: 10℃/min
試料量	: 約7mg
雰囲気ガス	: N <sub>2</sub>

## ■ ポリエチレンの測定

PEもPPと同様に厚み約1mmの板状の試料を3cm角に切断し、PP同様に紫外線を0時間、50時間、100時間、550時間照射したものを用意しました。(FTIRでは50時間照射した試料、熱分析では100時間照射した試料を使用しています。)

図4には、PEをFTIRで測定した結果を示します。PPと同様に、紫外線照射時間が長くなると、酸化によりO-H基やC=O基、C-O-C結合における吸収に顕著な違いが見られます。ただし、PPと比較すると違いの度合いは小さく、未照射と100時間照射のサンプルではほとんど違いは見られません。

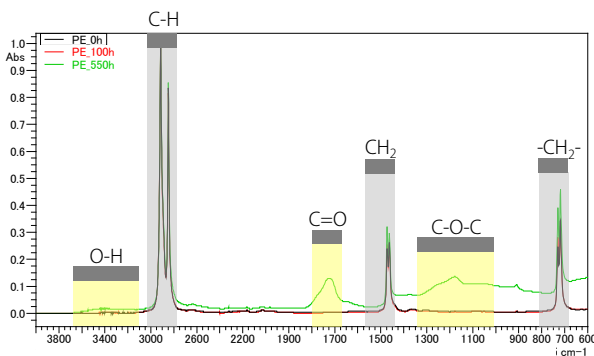


図4 UV照射時間の異なるPEの赤外スペクトル

図5にはDSCで測定した結果を、表3にその測定条件を示します。使用した試料はPPと同様に、3cm角の試料を1mm³以下に細かく切断したものを使用しています。

PEでは、前出のPPのデータとは異なり、1st-Heatingに検出される融解ピークには、ほとんど差が見られません。対して、2nd-Heatingに見られる融解の吸熱ピークには違いが確認されています。

同じPEをDTG (TG-DTA) で測定した結果を図6に、その条件を表4に示します。DTGの測定結果は、変化量が小さいため、減量開始温度付近を拡大したものです。

DSCと同様に、1st-Heatingに相当するDTA曲線の融解ピークには照射時間の違いによる差は確認されませんが、TG曲線では、照射時間が長くなるにつれて分解開始温度が低くなっている事がわかります。

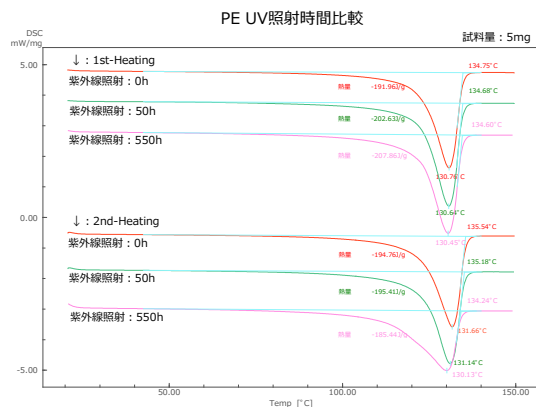


図5 UV照射時間の異なるPEのDSC測定結果

表3 照射時間の異なるPEのDSC測定条件

装置	: 示差走査熱量計 DSC-60Plus 電気冷却装置 TAC-60i
測定温度範囲	: 20℃→150℃→20℃→150℃
昇降温速度	: 10℃/min
試料量	: 約5mg
雰囲気ガス	: N <sub>2</sub>

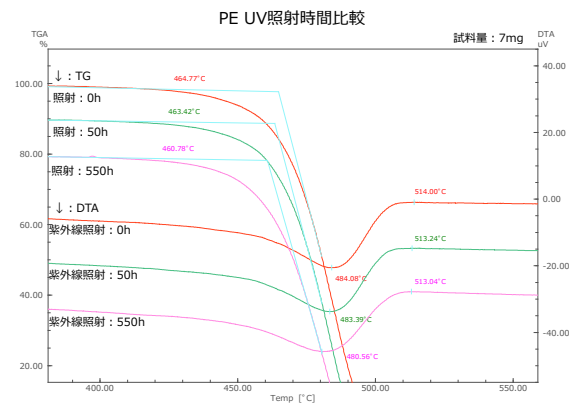


図6 UV照射時間の異なるPEのDTG測定結果 (拡大図)

表4 照射時間の異なるPEのDSC測定条件

装置	: 示差熱・熱重量同時測定装置 DTG-60
測定温度範囲	: 室温~600℃
昇温速度	: 10℃/min
試料量	: 約7mg
雰囲気ガス	: N <sub>2</sub>

## ■ まとめ

紫外線劣化した高分子材料について、熱分析を用いて融点、分解温度の変化などを測定しました。劣化の評価を詳細に行うためには種々の手法による多角的な評価が求められますが、目的に応じて、適切な手法を選択することが必要です。化学的な構造変化の評価にはFTIR等が有効であり、物性評価では熱分析が有効な選択肢の一つと考えられます。

今回ご紹介した赤外スペクトルデータは、島津独自の紫外線劣化プラスチックライブラリから引用しています。分子構造解析に非常に有用なライブラリとなっており、熱分析のデータと総合的に解析することで、より有用な情報が得られます。