2018 OEGセミナー

樹脂材料の劣化迅速評価
～ 簡易耐光性試験システム（紫外線照射・熱分解GC/MS） ～

2018年10月25日

沖エンジニアリング株式会社
環境事業部
征矢　健司

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

目次

1　樹脂材料劣化評価の背景
1.1　NITEデータベースに登録された事故情報
1.2　樹脂添加剤の用途、種類、成分、および特徴
1.3　一般的な耐光性試験について
1.4　マイクロUV照射試験機について
1.5　紫外線1年分に相当する時間

2　解析手法について
2.1　熱分解GC/MS、マイクロUV照射装置の仕組み
2.2　マイクロUV照射装置を用いた熱分解GC/MSの解析手法

3　解析事例
3.1　紫外線照射時発生ガス分析(UV-熱分解GC/MS分析)
3.1.1　事例１：ポリスチレン
3.1.2　事例２：ポリ塩化ビニル（PVC樹脂）
3.2　発生ガス分析(EGA-MS分析)
3.2.1　事例１：ポリスチレン
3.2.2　事例２：ポリ塩化ビニル（PVC樹脂）
3.2.3　事例３：ポリカーボネート
3.3　発生ガス詳細分析(EGA-MS分析＋熱分解GC/MS分析)
3.3.1　事例：ポリエチレン
4　まとめ

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

目次

1　樹脂材料劣化評価の背景
1.1　NITEデータベースに登録された事故情報
1.2　樹脂添加剤の用途、種類、成分、および特徴
1.3　一般的な耐光性試験について
1.4　マイクロUV照射試験機について
1.5　紫外線1年分に相当する時間

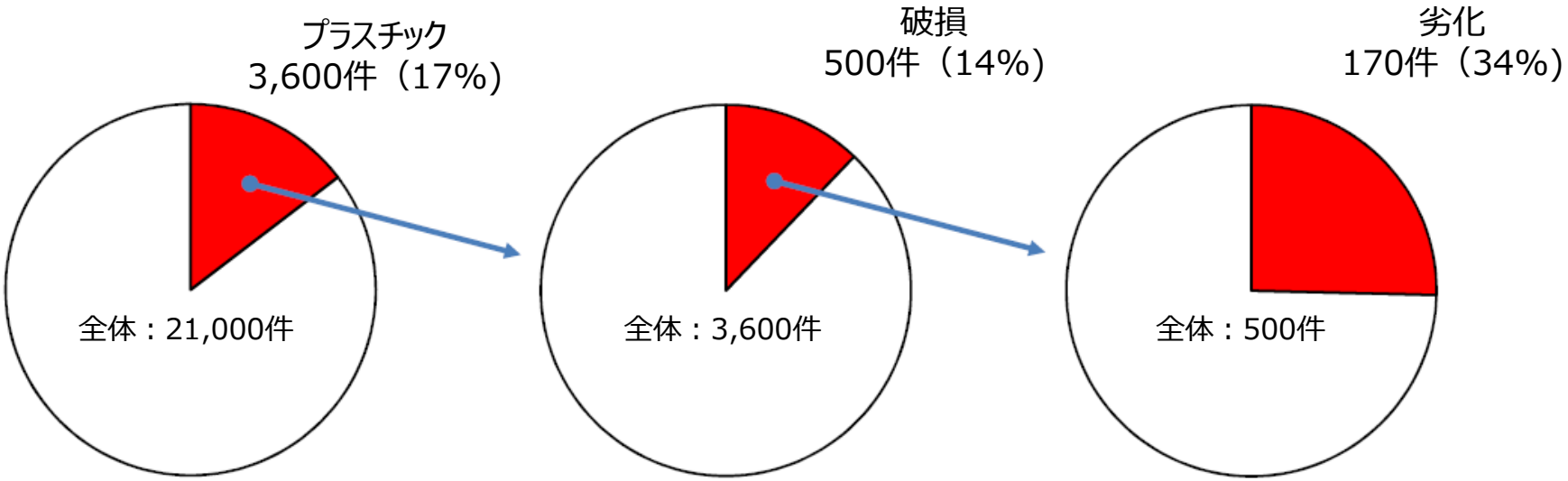
2　解析手法について
2.1　熱分解GC/MS、マイクロUV照射装置の仕組み
2.2　マイクロUV照射装置を用いた熱分解GC/MSの解析手法

3　解析事例
3.1　紫外線照射時発生ガス分析(UV-熱分解GC/MS分析)
3.1.1　事例１：ポリスチレン
3.1.2　事例２：ポリ塩化ビニル（PVC樹脂）
3.2　発生ガス分析(EGA-MS分析)
3.2.1　事例１：ポリスチレン
3.2.2　事例２：ポリ塩化ビニル（PVC樹脂）
3.2.3　事例３：ポリカーボネート
3.3　発生ガス詳細分析(EGA-MS分析＋熱分解GC/MS分析)
3.3.1　事例：ポリエチレン
4　まとめ

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

1.1 NITEデータベースに登録された製品事故情報

過去5年間にNITEデータベースに登録された製品事故情報（約21,000件）中、樹脂材料製品が関係した事故は約3,600件あり、そのうち約500件が、破損事故さらに、170件は樹脂材料の経年劣化が原因と推定されている。



NITEデータベースに登録された製品事故情報

出典：NITE　製品安全センター(2013年)

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

1.2 樹脂添加剤の用途、種類、成分、および特徴

樹脂添加剤は、物性の改善や特性の付与など種々の目的で使用されている。

樹脂添加剤の用途、種類、成分、および特徴）

用途	添加剤の種類	成分名	特徴
可塑剤	エポキシ化植物油	エポキシ化大豆油（ESBO） エポキシ化アマニ油（ELSO）	可塑剤兼安定剤として使用。
	フタル酸エステル類	ジオクチルフタレート（DOP） ジブチルフタレート（DBP）	汎用的な可塑剤として主にPVCに使用。
	ポリエステル系可塑剤	二塩基酸（アジピン酸、セバチン酸、フタル酸など） グリコール類（1、2-プロパンジオール、ブタンジオールなど）	保留性良好、低揮発性、非移行性、耐熱性に優れるがＤＯＰと比較すると相溶性、耐寒性に劣る。
核剤・透明化剤	カルボン酸金属塩系	パラ第三ブチル安息香酸AI塩、安息香酸Na	比較的古くから使用されている造核剤で物性向上、結晶化温度向上で効果あり。透明性では効果なし。
	ソルビトール系	ジベンジリデンソルビトール、 ジ―アルキル―ベンジリデンソルビトール	物性改良効果は小さいが透明化剤としては効果的。 熱安定性が悪く、成形加工中に分解し、原料のベンズアルデヒド類の臭気を発する。
	リン酸エステル金属塩	リン酸エステルナトリウム塩	物性改良、加工性改良効果で最も優れる。 透明化剤としての効果あり、耐熱性、耐加水分解性良好。
滑剤	炭化水素系滑剤	パラフィンワックス、合成ポリエチレン、流動パラフィン	代表的な外部滑剤で化学的に安定。
	脂肪酸、高級アルコール系	ステアリン酸、ベヘニン酸、12ヒドロキシステアリン酸、ステアリルアルコール	外部滑剤として作用するがアルコール系は内部滑剤として作用。
	脂肪酸アミド系	ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド	酸アミド類はポリプロピレン、ポリエチレン用。 アルキレンアミド類はポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ABS用。
	エステル系	グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレート、ブチルステアレートなど	内部滑性と外部滑性の両方の性質を持つ。

出典：ADECA様　HPより

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

1.3 一般的な耐光性試験について

・樹脂材料の試験は、屋外暴露試験では数年、試験機による耐光性試験は数週間～数カ月を要する。
・規格での合否が主体で実施される試験であり、得られる情報も限定的である。
（劣化度合いは目視、色調、機械的な評価などの物理的評価）

サンシャインウェザーメーター

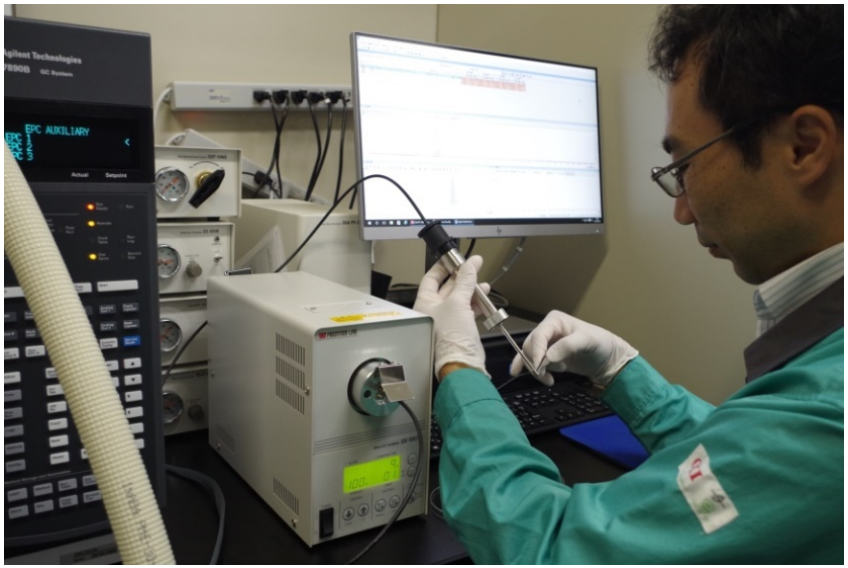
スーパーキセノンウェザーメーター

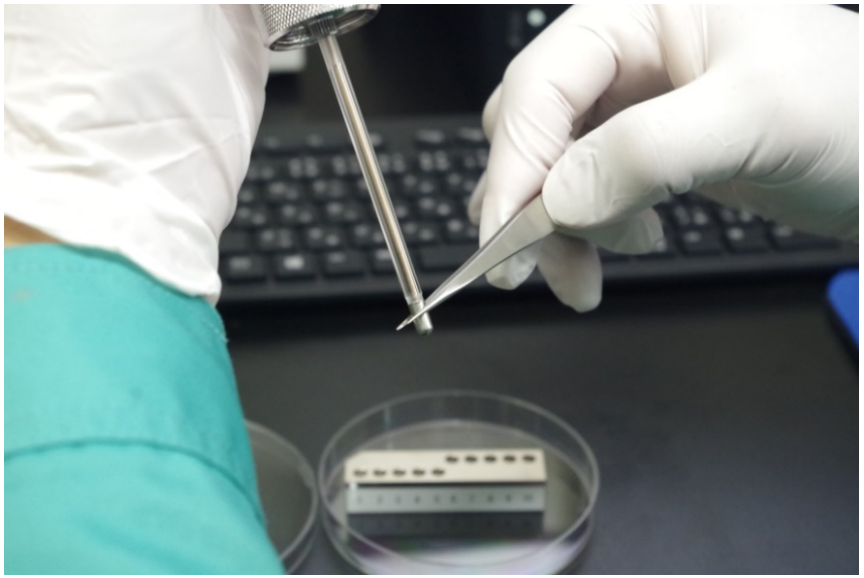
⇒樹脂材料の劣化評価の要求事項
・試験期間の短縮
・揮発性劣化生成物の化学情報、劣化樹脂の化学構造変化等の化学的な評価

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

1.4 マイクロUV照射試験機について

マイクロUV照射試験機を使用した紫外線照射試験は、樹脂の一部を切り取り、
UV照射装置を使用して、耐光性試験と同様の劣化促進が可能となる。





導入装置：マイクロUV照射装置UV-1047Xe（フロンティアラボ製）

放射照度：700mW/cm^{2}以上（波長範囲　280～450nm　Xeアークランプ使用）

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

1.5 紫外線1年分に相当する時間

マイクロUV照射試験機の野外暴露1年間に相当する時間は、サンシャイン試験機の約1／90　スーパーキセノン試験機の約1／40である。

日本の平均年間放射露光量（水平面）

波長域[nm]	構成比[%]	放射露光量[MJ/m²]
300～400（紫外線）	6.8	306
400～700（可視光）	44.6	2,007
700～3000（赤外線）	48.6	2,187

試験時間の決定方法として、物質の劣化に関係する波長域である300～400nmの放射照度から計算する方法を示す（JIS　E4037）

$$T=\frac{E}{3600\times G}$$

T：時間（h）
E：放射露光量（$J/m^2=Ws/m^2$）
G：放射照度（$W/m^2=J/s/m^2$）

マイクロUV照射装置を使用した場合の、1年間暴露に対する時間

$$T=\frac{E}{3600\times G}=\frac{306\times10^6}{3{,}600\times7{,}000}\fallingdotseq12.1$$

試験機の光源別放射照度と太陽光の紫外線1年相当時間

光源	サンシャイン試験機	紫外線試験機	キセノン試験機	スーパーキセノン試験機	**マイクロUV照射装置**
波長域300～400nmの放射照度（W/m^2）	78.5	366	60	180	**7,000**（注1）
1年間の野外暴露に対する時間（h）	1,083	232	1,417	472	**12.1**

注1：波長域が280～450nmの数値

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

目次

1 樹脂材料劣化評価の背景
1.1 NITEデータベースに登録された事故情報
1.2 樹脂添加剤の用途、種類、成分、および特徴
1.3 一般的な耐光性試験について
1.4 マイクロUV照射試験機について
1.5 紫外線1年分に相当する時間

2 解析手法について
2.1 熱分解GC/MS、マイクロUV照射装置の仕組み
2.2 マイクロUV照射装置を用いた熱分解GC/MSの解析手法

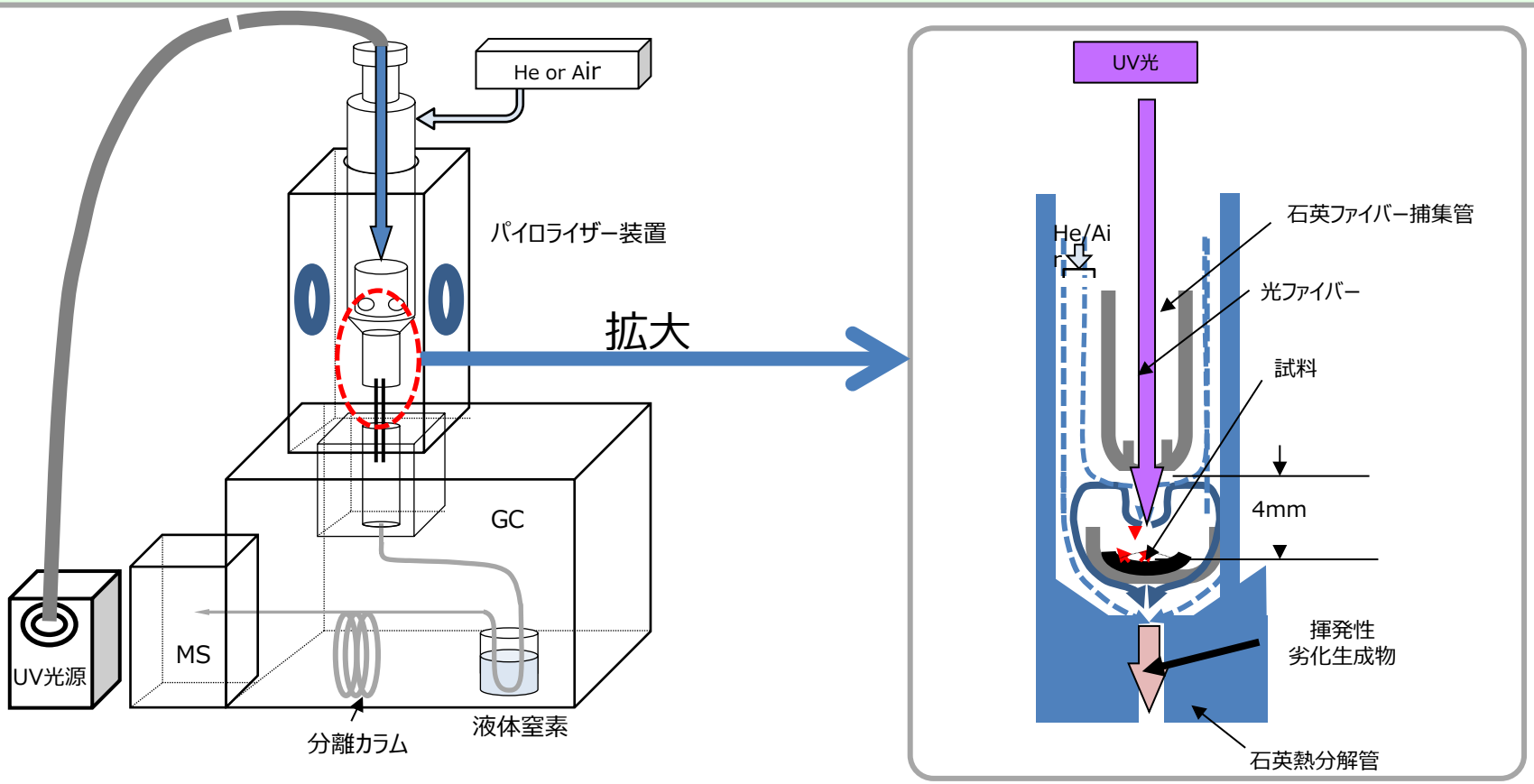
3 解析事例
3.1 紫外線照射時発生ガス分析(UV-熱分解GC/MS分析)
3.1.1 事例１：ポリスチレン
3.1.2 事例２：ポリ塩化ビニル（PVC樹脂）
3.2 発生ガス分析(EGA-MS分析)
3.2.1 事例１：ポリスチレン
3.2.2 事例２：ポリ塩化ビニル（PVC樹脂）
3.2.3 事例３：ポリカーボネート
3.3 発生ガス詳細分析(EGA-MS分析＋熱分解GC/MS分析)
3.3.1 事例：ポリエチレン
4 まとめ

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

2.1 熱分解GC/MS、マイクロUV照射装置の仕組み

- UV光源から光ファイバーケーブルを介してパイロライザー装置に接続
- 試料に直接照射
- 試料から発生する揮発性生成物を冷却捕集
- 熱分解GC/MSで解析
- UV照射後のサンプルをEGA-MS解析

・GC/MS[Gas Chromatography-Mass Spectrography] ：
　ガスクロマトグラフィー質量分析
・EGA-MS[Evolved Gas Analysis-Mass Spectrography]：
　揮発性生成物の発生ガス分析



© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

2.2 マイクロUV照射装置を用いた熱分解GC/MSの解析手法

マイクロUV照射装置を用いた熱分解GC/MSの解析手法

解析手法		実施方法	解析結果
紫外線照射時	紫外線照射時発生ガス分析 [UV-熱分解GC/MS分析]	樹脂材料に紫外線照射時に発生するガス成分の定性分析を実施	劣化過程時に生成する揮発性劣化生成物の把握が可能
紫外線照射後	発生ガス分析 [EGA-MS分析]	樹脂材料を昇温加熱し、発生ガス成分の発生温度、発生分布の測定実施	劣化による樹脂材料の質量の低下、構造変化の把握が可能
	発生ガス詳細分析 [EGA-MS分析]＋ [熱分解GC/MS分析]	樹脂材料を温度帯に分けて、成分の定性分析を実施	樹脂材料の化学構造解析 添加剤の定量可能

・GC/MS[Gas Chromatography-Mass Spectrography]　：ガスクロマトグラフィー質量分析
・EGA-MS[Evolved Gas Analysis-Mass Spectrography]：揮発性生成物の発生ガス分析

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

目次

1 樹脂材料劣化評価の背景
1.1 NITEデータベースに登録された事故情報
1.2 樹脂添加剤の用途、種類、成分、および特徴
1.3 一般的な耐光性試験について
1.4 マイクロUV照射試験機について
1.5 紫外線1年分に相当する時間

2 解析手法について
2.1 熱分解GC/MS、マイクロUV照射装置の仕組み
2.2 マイクロUV照射装置を用いた熱分解GC/MSの解析手法

3 解析事例
3.1 紫外線照射時発生ガス分析(UV-熱分解GC/MS分析)
3.1.1 事例１：ポリスチレン
3.1.2 事例２：ポリ塩化ビニル（PVC樹脂）
3.2 発生ガス分析(EGA-MS分析)
3.2.1 事例１：ポリスチレン
3.2.2 事例２：ポリ塩化ビニル（PVC樹脂）
3.2.3 事例３：ポリカーボネート
3.3 発生ガス詳細分析(EGA-MS分析＋熱分解GC/MS分析)
3.3.1 事例：ポリエチレン
4 まとめ

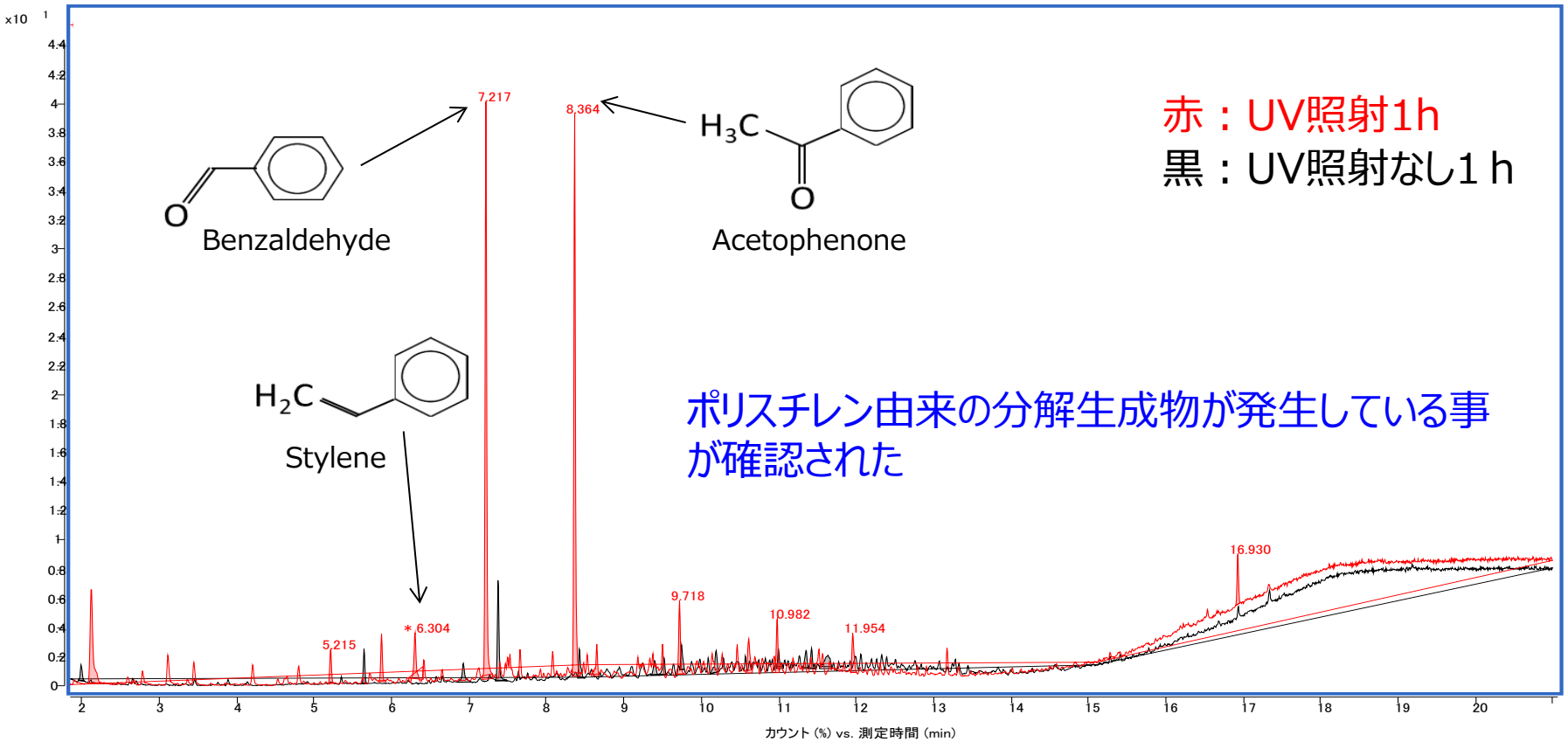
© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

3.1 紫外線照射時発生ガス分析(UV-熱分解GC/MS分析)

UV-熱分解GC/MS分析では、UV照射中に発生するガス成分の定性が可能

3.1.1 事例1：ポリスチレン

試験条件： UV照射 有／無 加熱温度 60℃

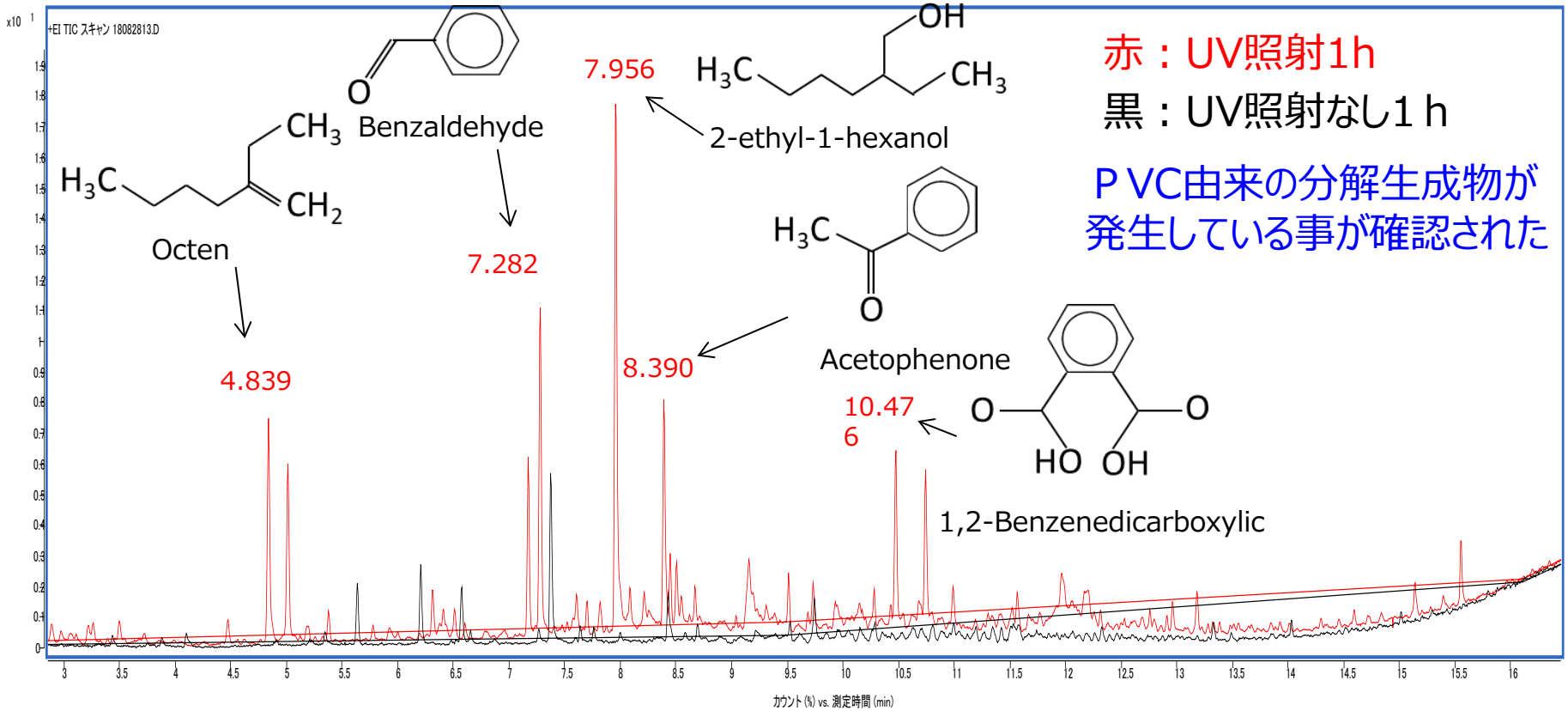


© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

3.1 紫外線照射時発生ガス分析

3.1.2 事例2：ポリ塩化ビニル（PVC樹脂）

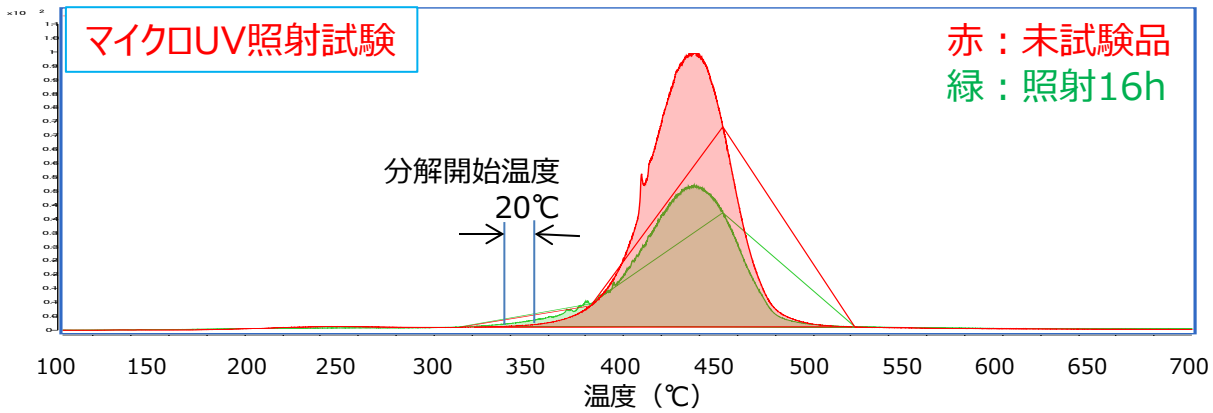
試験条件： UV照射 有／無 加熱温度 100℃

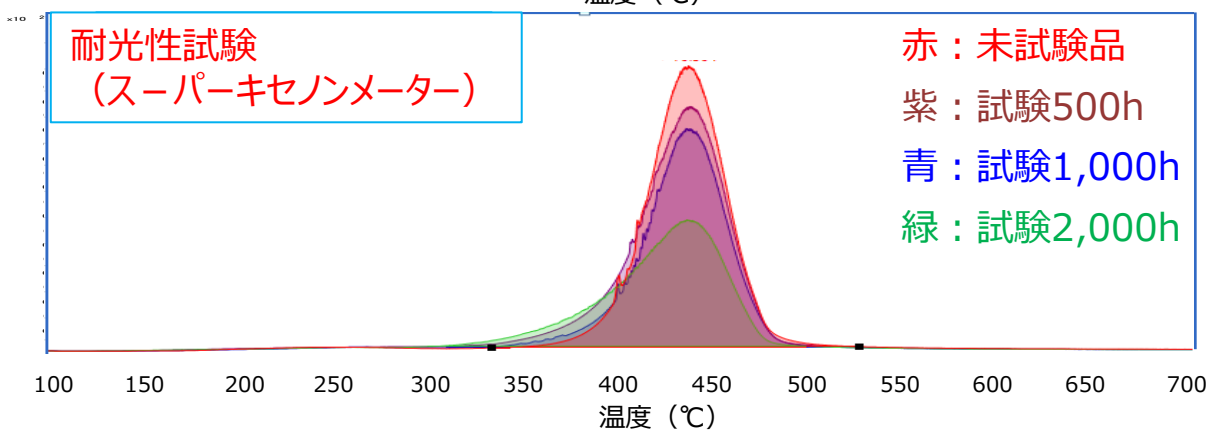


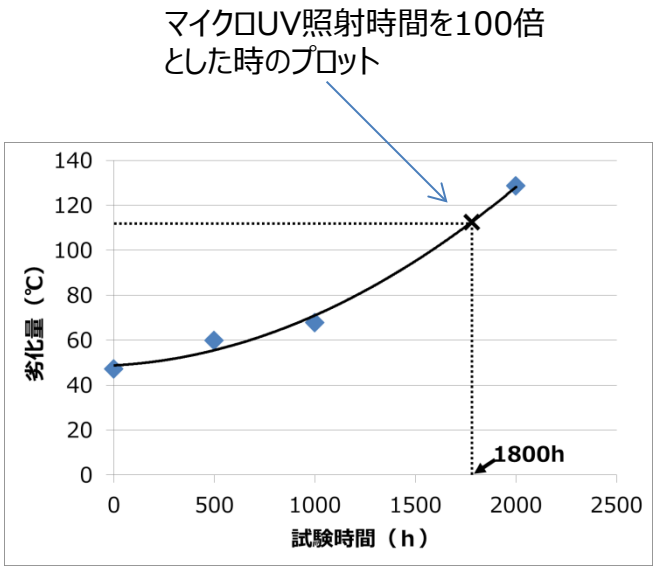
3.2 発生ガス分析(EGA-MS分析)

3.2. 1 (1) 事例１ ：ポリスチレン

耐光性試験時間と劣化量の関係から、耐光性試験より約100倍の劣化促進を確認。
試験前後で分解開始温度の減少が確認され、耐熱性の低下を確認。
マイクロUV照射装置と耐光性試験の劣化状況に相関関係がみられる。







耐光性試験時間と劣化量の関係

マイクロUV照射装置試験、および耐光性試験前後のEGA-MS分析によるサーモグラフ

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

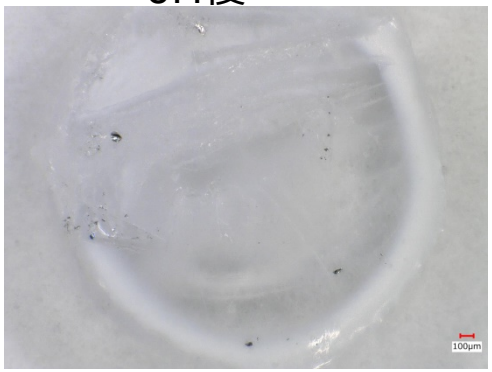
3.2 発生ガス分析(EGA-MS分析)

3.2.1 (2) 事例１ ：ポリスチレン

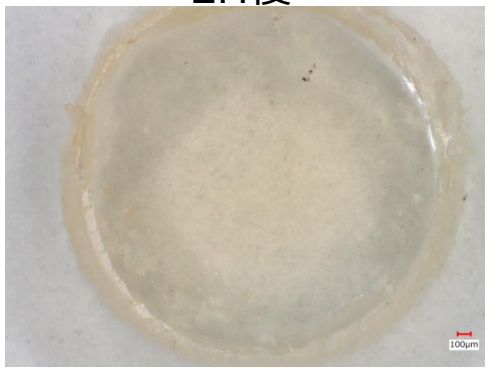
マイクロUV照射装置と耐光性試験の劣化状況に同様の傾向がみられる。

マイクロUV照射試験

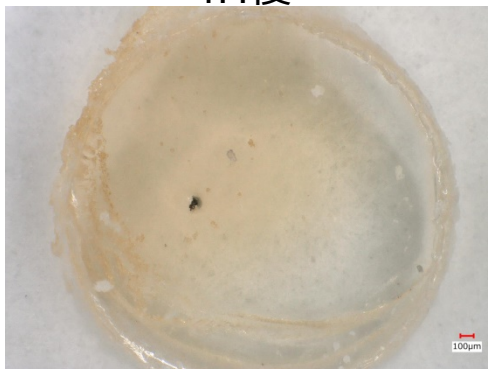
0H後



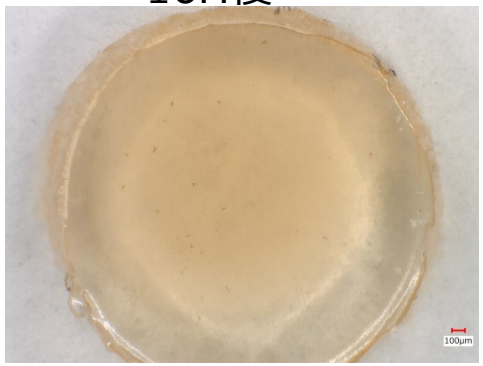
2H後



4H後

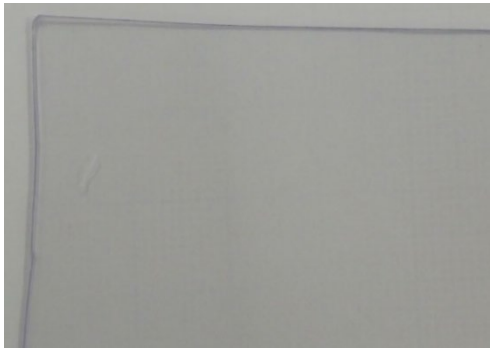


16H後



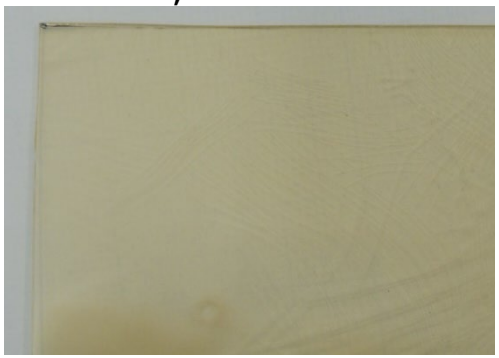
スーパーキセノンメーター試験

0H後

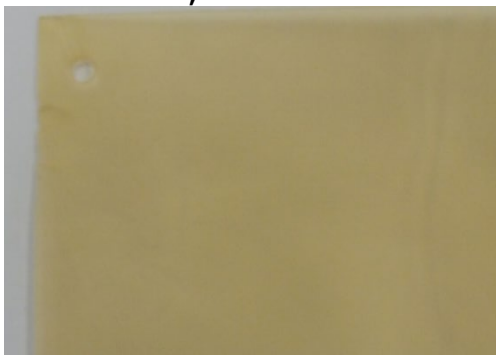


500H後

1,000H後



2,000H後



EGA-MS分析をおこなった試料の外観について

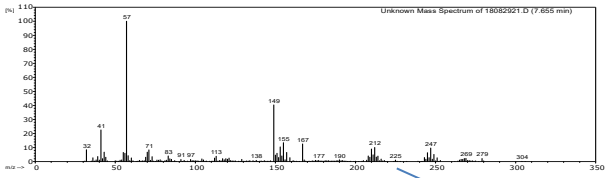
© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

3.2 発生ガス分析(EGA-MS分析)

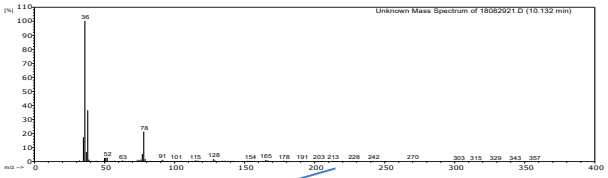
3.2.2 (1) 事例２：ポリ塩化ビニル（PVC樹脂）

新品と劣化品では、発生するガス成分に違いがみられ、劣化品では安定剤が欠如し、マイクロUV照射試験にて同様の変化が起こることが確認された。

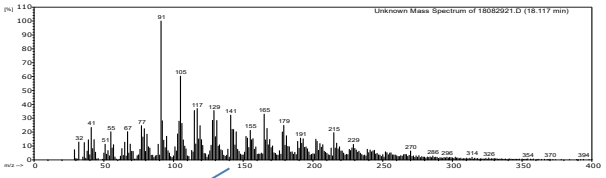
エポキシ化大豆油：安定剤

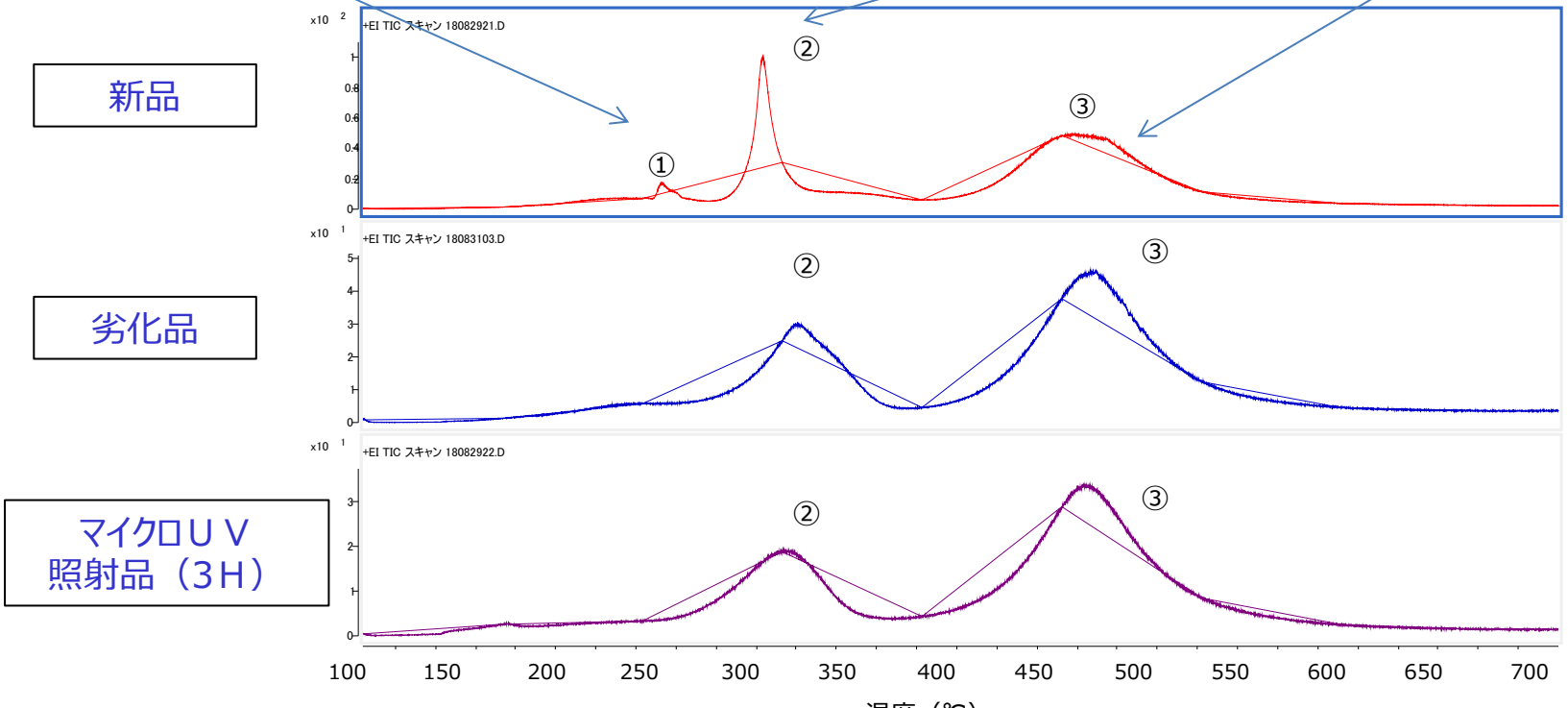


塩化水素



PVC主材分解生成物





© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

3.2 発生ガス分析(EGA-MS分析)

3.2.2 (2) 事例２：ポリ塩化ビニル（PVC樹脂）

マイクロUV照射装置と耐光性試験の劣化状況に同様の傾向がみられる。

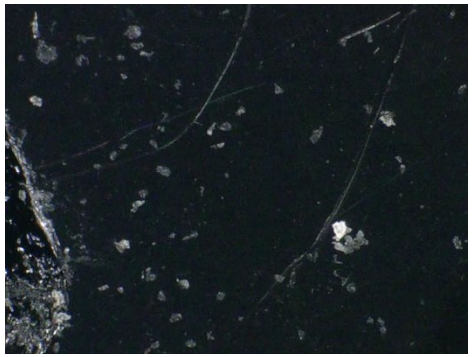
EGA-MS分析をおこなった試料の外観について

新品

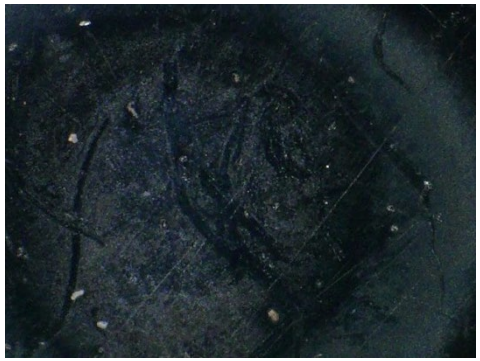
市場変色品

マイクロUV照射試験

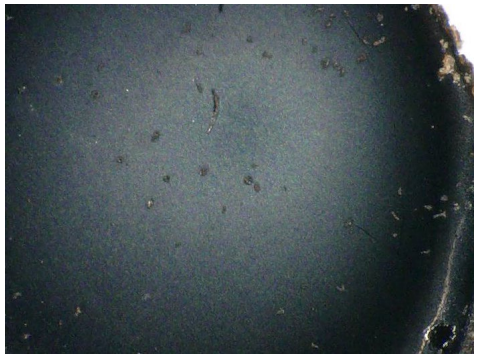
0H後



1H後



3H後



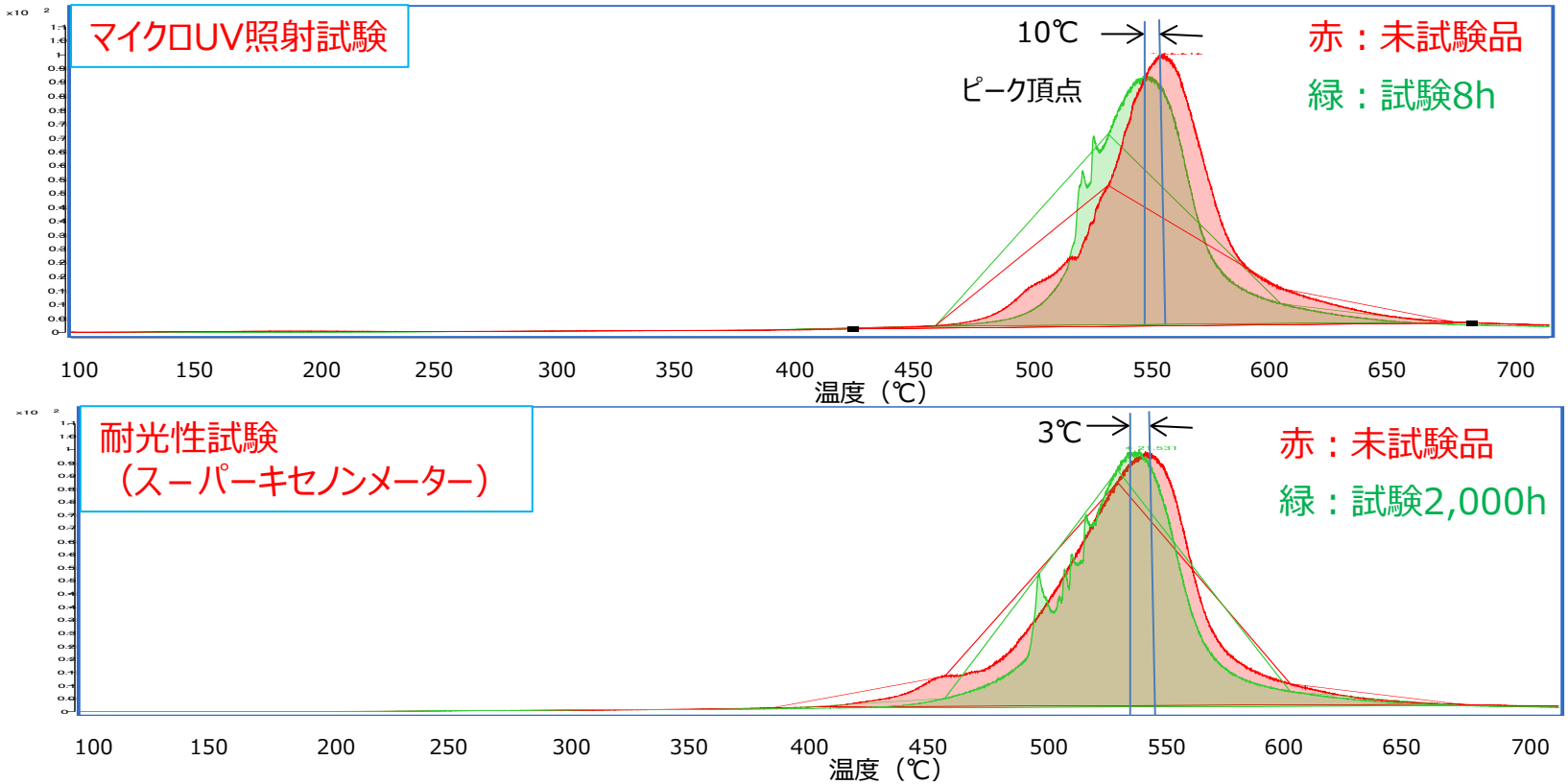
4H後

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

3.2 発生ガス分析(EGA-MS分析)

3.2.3 (1) 事例3：ポリカーボネート

ピーク面積低下が確認される事から、劣化に伴う質量低下を確認。
ピーク頂点位置に低下がみられる事から、酸化生成物の形成などのポリマー構造の変化が確認される。
マイクロUV照射装置と耐光性試験の劣化状況に相関関係がみられる。



マイクロUV照射装置試験、および耐光性試験前後のEGA-MS分析によるサーモグラフ

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

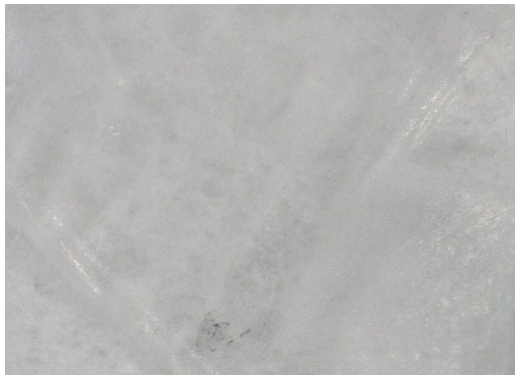
3.2 発生ガス分析(EGA-MS分析)

3.2.3 (2) 事例3：ポリカーボネート

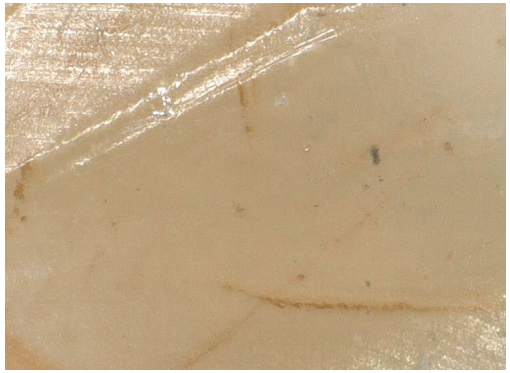
マイクロUV照射装置と耐光性試験の劣化状況に同様の傾向がみられる

マイクロUV照射試験

0H後

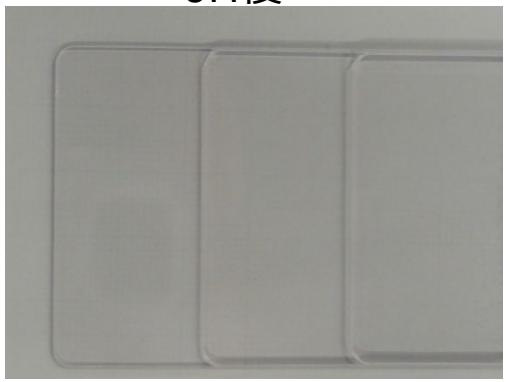


8H後

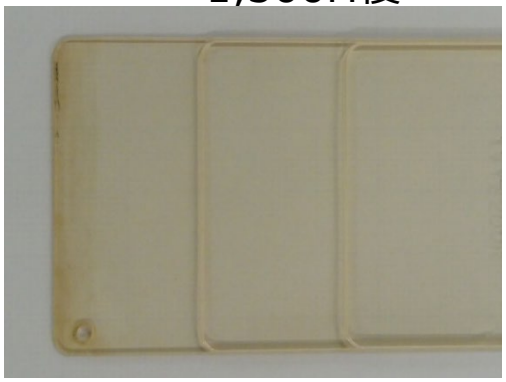


スーパーキセノンメーター試験

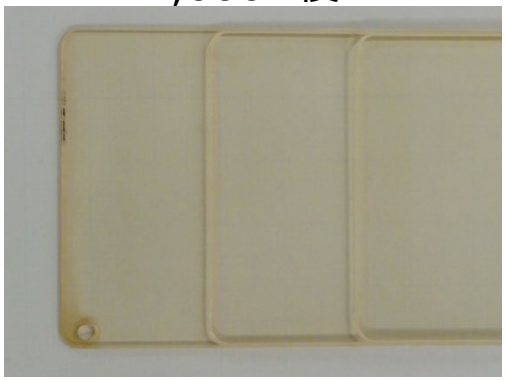
0H後



1,500H後



2,000H後



EGA-MS分析をおこなった試料の外観について

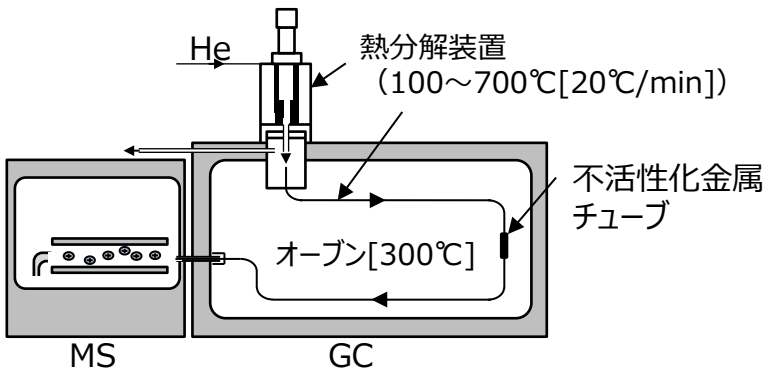
© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

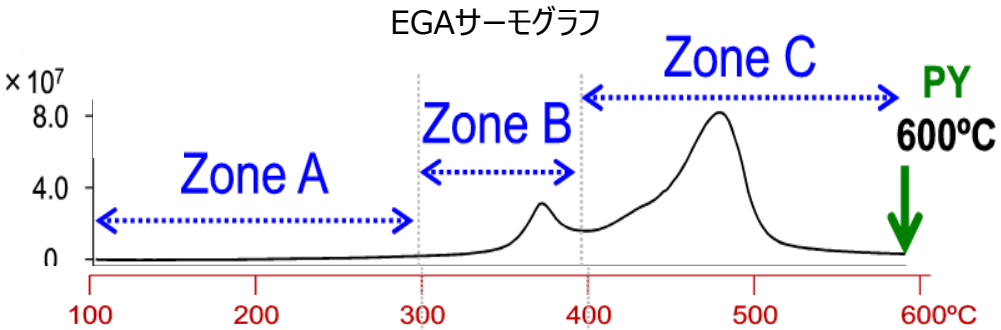
3.3 発生ガス詳細分析(EGA-MS分析＋熱分解GC/MS分析)

3.3.1(1) 事例：ポリエチレン

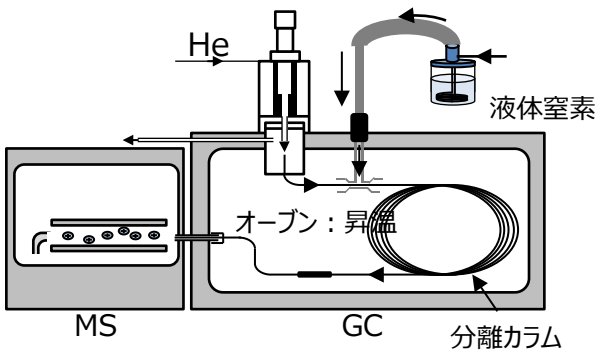
EGA-MS分析による発生ガスの分布を確認後、温度帯ごとに成分の定性を行う事が可能。
熱分解GC/MS分析では、試料の昇温加熱による発生ガスのピークごとに選択的に分離カラムに導入し、GC/MSによる定性分析を行う。

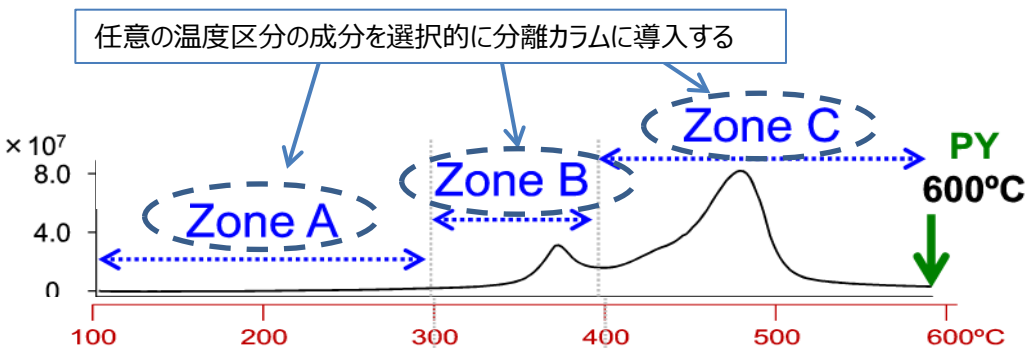
操作1：EGA-MS分析





操作2：熱分解GC/MS分析





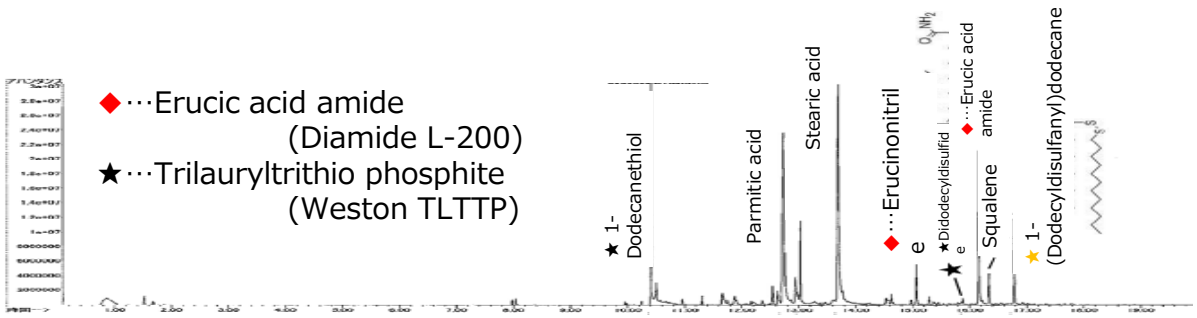
© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

3.3 発生ガス詳細分析(EGA-MS分析＋熱分解GC/MS分析)

3.3.1(2) 事例：ポリエチレン

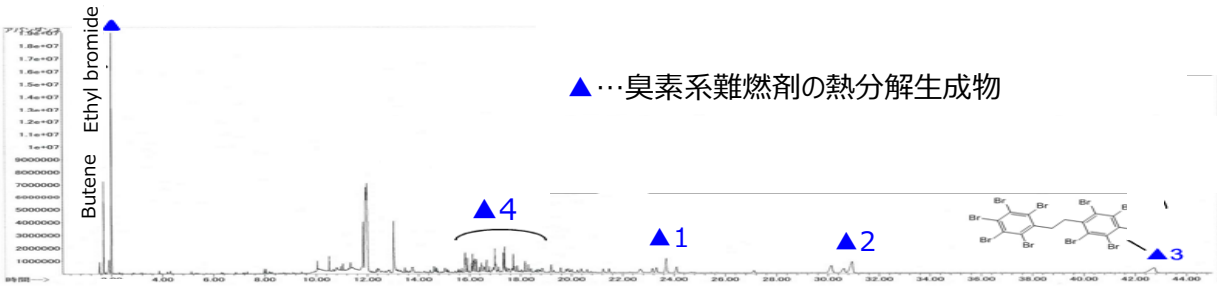
EGA-MS分析+熱分解GC/MS分析では、任意の温度区分で発生するガス成分の定性分析が可能。

Zone A



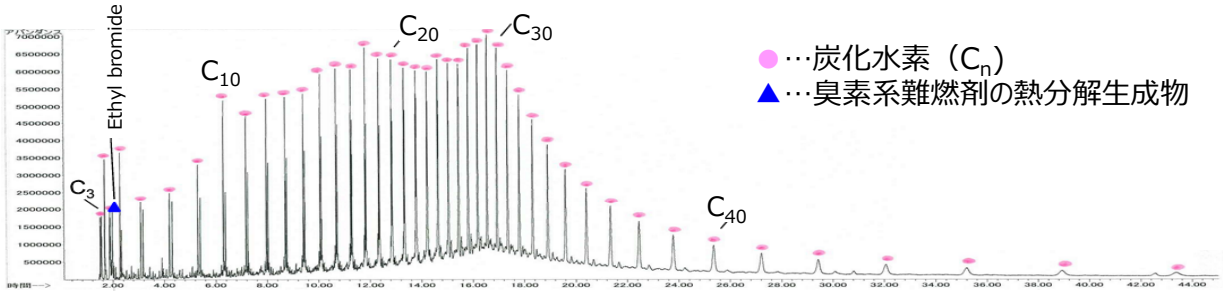
酸化防止剤など添加材

Zone B



臭素系難燃剤

Zone C



PEの分解性成分の炭化水素

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

目次

1　樹脂材料劣化評価の背景
1.1　NITEデータベースに登録された事故情報
1.2　樹脂添加剤の用途、種類、成分、および特徴
1.3　一般的な耐光性試験について
1.4　マイクロUV照射試験機について
1.5　紫外線1年分に相当する時間

2　解析手法について
2.1　熱分解GC/MS、マイクロUV照射装置の仕組み
2.2　マイクロUV照射装置を用いた熱分解GC/MSの解析手法

3　解析事例
3.1　紫外線照射時発生ガス分析(UV-熱分解GC/MS分析)
3.1.1　事例１：ポリスチレン
3.1.2　事例２：ポリ塩化ビニル（PVC樹脂）
3.2　発生ガス分析(EGA-MS分析)
3.2.1　事例１：ポリスチレン
3.2.2　事例２：ポリ塩化ビニル（PVC樹脂）
3.2.3　事例３：ポリカーボネート
3.3　発生ガス詳細分析(EGA-MS分析＋熱分解GC/MS分析)
3.3.1　事例：ポリエチレン
4　まとめ

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

まとめ

➢ 試験期間の短縮

一般的な耐光性試験は数週間～数カ月の長期の試験時間を要するが、紫外線照射・熱分解GC/MSを使用した解析では、試験時間は数時間での評価が可能である。

➢ 揮発性劣化生成物の化学情報、劣化樹脂の化学構造変化等の化学的な評価

下記のような化学的な評価が可能である。

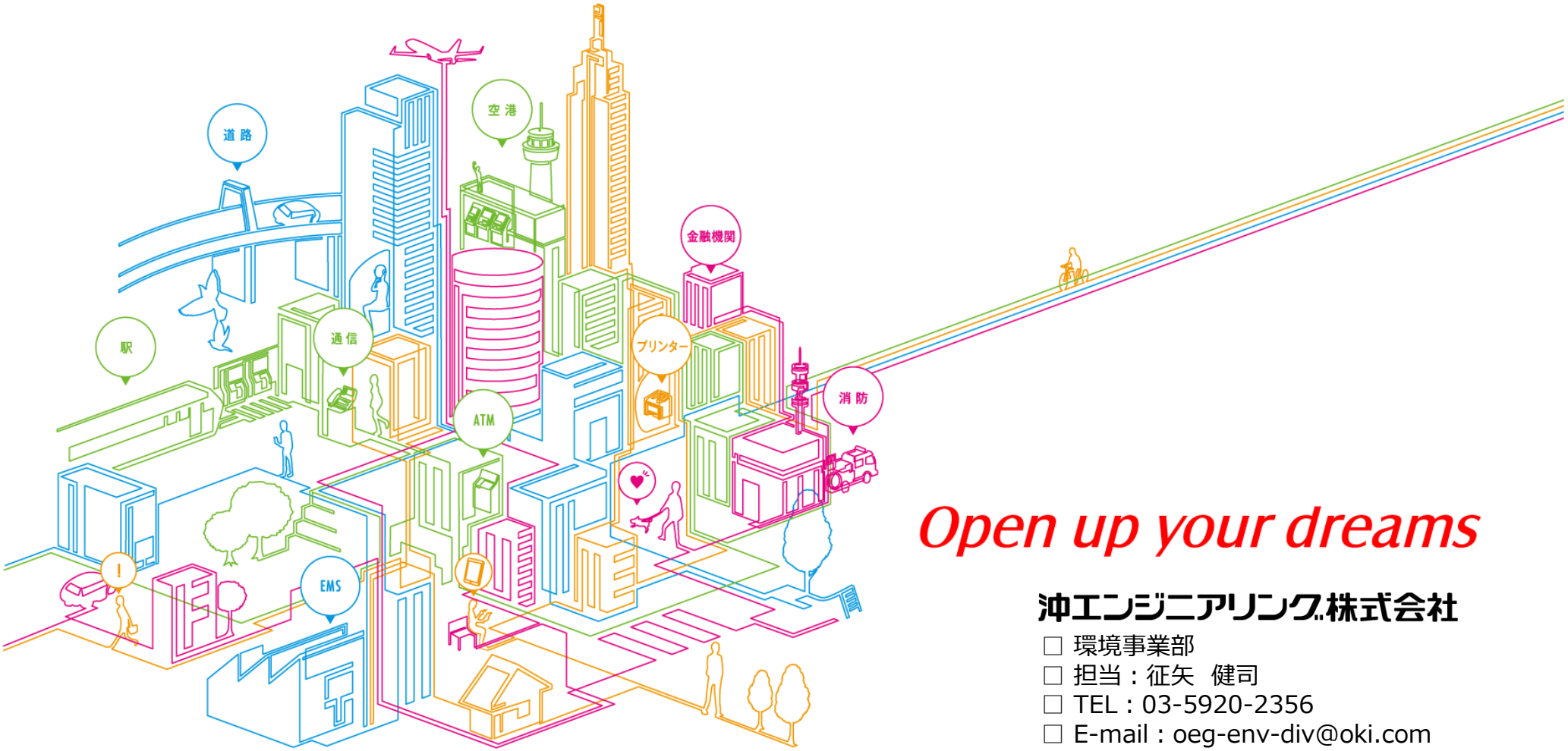
・紫外線照射の際に発生する揮発性劣化生成物の解析
・劣化変性した樹脂材料の化学構造変化の解析
・樹脂材料の化学構造解析
・樹脂材料の添加剤解析
・劣化、変色原因の調査解析

➢ 最終製品の評価

最終製品については、JIS規格による耐光性試験も必要となるが、最終製品開発時における解析には有効な手段と言える。

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.

ご清聴いただき、ありがとうございました



Open up your dreams

沖エンジニアリング株式会社
□ 環境事業部
□ 担当：征矢　健司
□ TEL：03-5920-2356
□ E-mail：oeg-env-div@oki.com
□ URL：http://www.oeg.co.jp/

© Copyright 2018 Oki Engineering Co., Ltd.