

最近の研究から

高分子材料の劣化研究における陽電子消滅寿命測定法の活用
Application of positron annihilation lifetime spectroscopy to the degradation analysis of polymeric materials

産業技術総合研究所 材料・化学領域機能化学研究部門

萩原 英昭

Abstract: For the characterization of the degradation processes of polymeric materials, their amorphous structure should be analyzed in addition to the molecular structure and the crystalline structure. Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) is a promising method to explore the amorphous region in terms of nanoscopic free-volume holes. In this work, energy-variable PALS is applied to the analysis of degraded polymeric materials of photovoltaic modules, and the change in the amorphous structure is discussed based on the free-volume hole size evaluated by PALS.

Keywords: polymer, degradation, free volume, positron annihilation lifetime

1. 緒言

高分子を利用した製品が我々の生活で広く使われるようになって数十年が経過し、高分子の構造変化に起因する劣化（製品性能の低下）が危惧され始めている。そのため、それら製品の寿命予測と耐久化を目的として、高分子構造と劣化の関係を評価する技術の重要性が増している。そのような評価においては、種々の環境下における高分子構造の変化を解析し、外的因子と構造変化の因果関係を解明することが必要である。さらに、高分子は分子サイズのミクロ領域からマクロ領域の空間スケールにおける多様な高次構造により構成されるため、対象とする局所構造に応じた分析手法を適切に組み合わせた解析が求められる。

従来の劣化研究においては、赤外分光 (IR)、核磁気共鳴、クロマトグラフィー、X線回折などによる高分子構造解析がよく用いられており、それら構造データと引張試験や熱分析の物性測定法により得られたデータとの関係を評価して、劣化指標を設定するケースが一般的である。例えば、ポリエチレンの規格試験品を使った酸化劣化法では、酸化で生じたカルボニル基を IR 法で定量した値（カルボニルインデックス, C.I.）を劣化度の指標としている¹⁾。また、結晶化の進行とともにポリ塩化ビニルが脆くなる場合には、X線回折で解析した結晶化度を劣化指標にすることができる^{2,3)}。

一方、高分子材料の非晶構造変化は、ガラス転移や粘

弾性といった特性に影響を与えるが、無定形な分子の集合体である非晶構造を解析するための測定技術は少ない。陽電子消滅法は、非晶部にある分子鎖の隙間（自由体積空隙と呼ばれる）を評価できることから、非晶構造変化を捉えるユニークなツールとして期待されている。本稿では、オルト-ポジトロニウム (*o*-Ps) の寿命から自由体積空隙サイズを解析できる陽電子消滅寿命測定法 (PALS) を高分子劣化研究に活用した例について紹介する。

2. 太陽電池用高分子包装シートの耐候性評価

2.1 背景

ポリエチレンテレフタレート (PET) は、飲料容器や包装に用いられるほか、近年では太陽電池裏面の保護部材（バックシート）用途で需要が増している。飲料容器のマテリアルリサイクル時には熱劣化による機械強度の低下が問題になるが^{4,5)}、太陽電池の部材として屋外で使用する場合は光や湿気が主要因となって劣化が進むと考えられる⁶⁻¹⁰⁾。そこで、湿度と温度を調整したチャンバー内で疑似太陽光を照射する耐候性試験機（ウェザーメーター）を用いて、引張強度を指標とした加速劣化試験を行った。得られた劣化試験片の自由体積空隙サイズを PALS により解析し、PET の非晶構造変化と劣化の関係について考察した¹¹⁾。

2.2 実験

あらかじめダンベル型 (JIS 2 号万能試験片規格) にカットした PET (東レ製ルミラー S10, 50 μm 厚) をキセノンウェザーメーター (スガ試験機 SX75) にセットし、照射光強度 180 W m^{-2} 、ブラックパネル温度計による設定温度 63 $^{\circ}\text{C}$ の条件で耐候性試験を実施した。照射時間が 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 144 h, 192 h の各時点において

試験片を取り出し、島津 Autograph AG01000B を用いて 2 mm min^{-1} の引張速度で引張強度試験を行った。

分子量および分子量分布はサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) で測定した。ガラス転移を評価するための動的粘弾性解析 (DMA) は、昇温速度 $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 、周波数 1 Hz 、歪 0.1% の条件で DMA 測定器 (TA instruments Q800) を用いて行った。測定した貯蔵弾性率 (E') と損失弾性率 (E'') から損失正接 ($\tan \delta = E''/E'$) を算出した。本系におけるガラス転移温度 (T_g) は、既報の方法¹²⁾ に従い、 $\tan \delta$ の温度分散データの極大値における温度 (=ピーク温度) で定義した。

PALS は、小型エネルギー可変陽電子ビーム装置 (Fujimvac PALS200A) を用い、陽電子打ち込みエネルギー (E [keV]) が 1 keV 、 5 keV 、および 10 keV の条件で測定した。なお、PET の密度 (ρ) を 1.40 g cm^{-3} とすると、平均打ち込み深さ (Z [nm]) は、

$$Z = \frac{40}{\rho} E^{1.6} \quad (1)$$

の関係¹³⁾ より、それぞれ、 29 nm 、 375 nm 、 995 nm である。各測定における計数率は 700 cps 以上、時間分解能は 350 ps 以下であった。各サンプルの測定データの統計数は 2×10^6 カウントとした。

測定データに対し、(Ps を形成しない) 陽電子、パラポジトロニウム (p -Ps)、および o -Ps、それぞれの消滅過程に対応する 3 成分の指数関数で構成される消滅モデル式¹⁴⁾ を仮定し、PALS200A 付属の解析プログラムを用いた非線形最小自乗フィッティングによりそれぞれの消滅過程における平均寿命 (τ) と相対強度 (I) を算出した。なお、測定データにはパルス化システムに由来する装置固有の時間構造を持つ消滅成分が含まれるため¹⁵⁾、カプトンの測定データをリファレンスとして解析時に補正した。最長寿命成分である o -Ps の寿命 (τ_3 [ns]) から自由体積空隙半径 (R [nm]) を Tao-Eldrup 式¹⁶⁻¹⁹⁾、

$$\tau_3 = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R+0.166} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi}{R+0.166} \right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

に基づき見積もった。

2.3 結果と考察

図 1 および図 2 には、引張強度試験の結果を示す。試験片の破断点強度および破断点伸びが耐候性試験時間とともに減少して靱性が低下し、 192 h 後では初期値に対し破断点強度は約 $1/6$ 、破断点伸びは $1/20$ となった。これら試験片で得られた寿命スペクトルの例を図 3 に示す。寿命測定の結果から o -Ps に由来する長寿命成分が試験時間によって変化することがわかった。図 4 に τ_3 および R の試験時間に対するプロットを示した。これより、試験時間の経過とともに τ_3 が短縮、すなわち自由体積空隙サイ

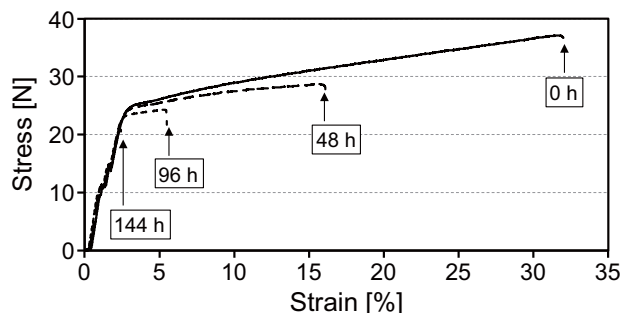


図 1 耐候性試験前後の PET シートの引張試験における応力-ひずみ曲線の典型例 (未発表データ)。図中の数値は耐候性試験時間を示す。

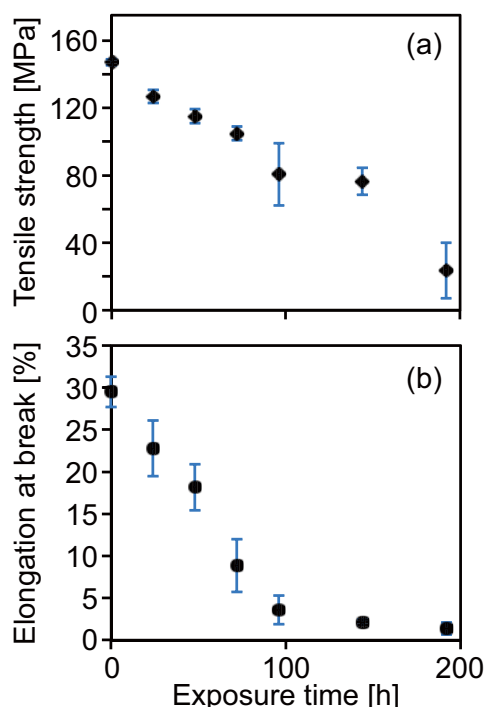


図 2 耐候性試験前後の PET シートの (a) 破断点応力および (b) 破断点伸び。エラーバーは各データ (繰返し 3 回) の標準偏差の範囲を示す。Reprinted with permission from Ref. 11). Copyright (2014) Elsevier.

ズが減少することが明らかとなった。試験片の SEC 分析 (図 5) からは、試験時間が経過すると平均分子量が低下することがわかった。これは加水分解による分子鎖の切断が進行していることを示している。別途行った IR 測定により水酸基およびカルボキシル基の増加が確認されていることから、加水分解によって切断鎖末端に親水基が生成することが示唆された。非晶部においてこれら親水基による水素結合が形成され、その近傍の自由体積空隙が

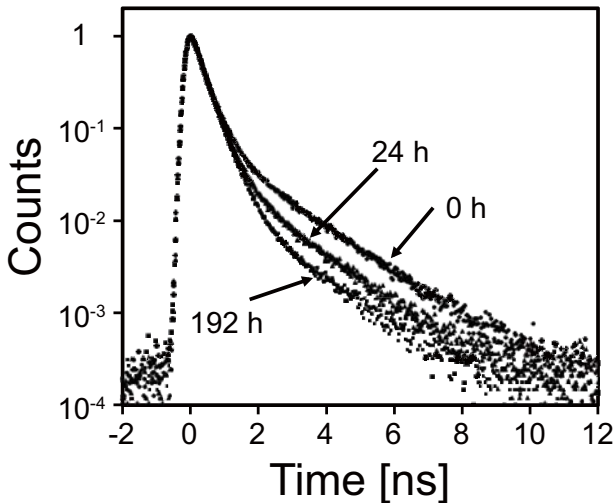


図3 耐候性試験時間を変えた PET シートの PALS スペクトル．長寿命成分に変化がみられる．Reprinted with permission from Ref. 11). Copyright (2014) Elsevier.

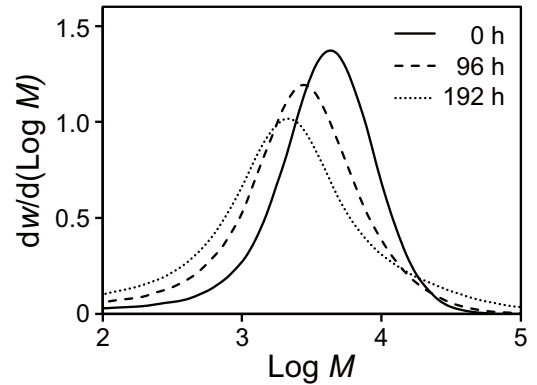


図5 耐候性試験時間を変えた PET シートの SEC 溶出曲線 (M はポリスチレン換算の分子量)．試験時間の増加に伴い溶出曲線が低分子量側にシフトする．Reprinted with permission from Ref. 11). Copyright (2014) Elsevier.

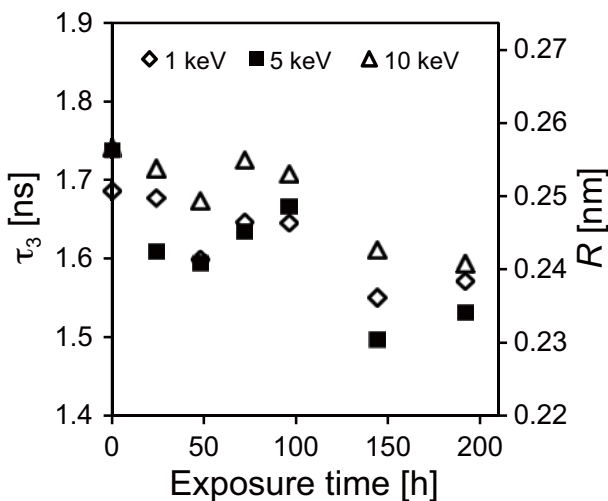


図4 PET シートの o -Ps 寿命 (τ_3) および自由体積空隙半径 (R) の耐候性試験時間依存性．Reprinted with permission from Ref. 11). Copyright (2014) Elsevier.

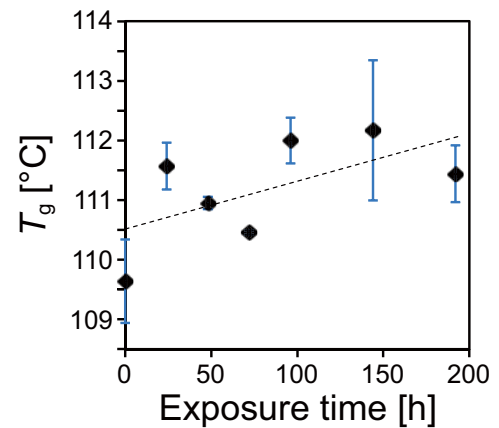


図6 DMA 測定における $\tan \delta$ ピーク温度から求めた PET シートのガラス転移温度 (T_g) の耐候性試験時間依存性．エラーバーは各データ (繰り返し 3 回) の標準偏差の範囲を示す． T_g は耐候性試験時間とともに上昇する傾向を示した．Reprinted with permission from Ref. 11). Copyright (2014) Elsevier.

小さくなった²⁰⁾と考えられる．

自由体積空隙サイズを減少させる水素結合の形成は非晶部の分子運動性を抑制すると推測できる．非晶部の分子運動性の変化は高分子熱物性の一つであるガラス転移に関連する．図6に示すように，DMA 測定で決定した T_g は耐候性試験時間の経過とともに上昇した．自由体積空隙サイズの減少と T_g の上昇が，ともに試験時間の経過と相関する結果が得られたことで，耐候性試験による劣化

進行とともに PET 非晶部の分子運動性の低下が進むことが実験的に示唆された．

結晶部と非晶部から構成される PET では，結晶構造だけでなく非晶構造 (本系における非晶度は 70%–80%¹¹⁾) も機械強度に影響すると考えられる．非晶部の分子運動性低下は再結晶化の抑制に寄与するため，分子量の低下と相まって材料の靱性低下の要因になると考えられる．他方，高分子非晶中の水素結合が絡み合い点として作用する場合には強度向上に寄与する場合もあるが²⁰⁾，本系では，PET 分子量の低下により元々あった主鎖の絡み合

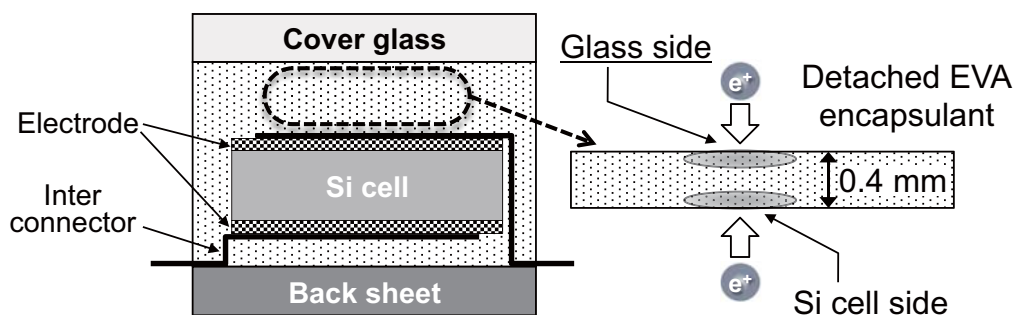


図7 本研究で用いた結晶シリコン系太陽電池モジュールの構成概略(断面図)。

い点数が減少しているため、絡み合い点効果は相殺されていると思われる。上記の結果より、PALSによる自由体積空隙サイズ解析と、SECによる分子量解析およびDMAによる T_g 解析を組み合わせるとPETの機械強度低下に寄与する非晶構造変化を考察できた。さらに結晶構造解析と組み合わせることで、機械強度低下を引き起こす劣化機構全体像の理解に役立つと期待できる。

3. 太陽電池用高分子封止材の劣化評価

3.1 背景

結晶シリコン系太陽電池について、長期屋外曝露試験やラボでの加速試験による劣化(発電性能の低下)の研究が進められている。代表的な劣化加速試験としては、太陽電池モジュールを高温高湿条件下(例えば、 85°C 、 $85\%RH$)に保持するダンプヒート(DH)試験法がある。本手法で得られたデータを説明する劣化機構の一つとして、モジュール内へ浸入した水分子が起因となる加水分解によってモジュール封止材のエチレンビニルアセテート(EVA)から脱離し、その場に残留した酢酸が、電極を腐食させることが指摘されている²¹⁻²³。これまでに、イオンクロマトグラフィー(IC)法により、EVA樹脂に残留する脱離酢酸量を定量する手法が提案されている²⁴。

一方で、脱離した酢酸のうち一部はモジュール外へ放出されると考えられており、様々なモジュール構成や試験条件での劣化評価において、脱酢酸の進行度と残留脱離酢酸量の関係を明らかにすることが試みられている。このため樹脂構造の変化から脱酢酸の進行を評価する手法が求められている。EVAおよびEVOHを完全に脱酢酸させて得られたエチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)のPALS解析の結果から、両者の自由体積空隙サイズの大きな違いが明らかとなっている(例えば酢酸ビニル含有率が $25\text{ mol}\%$ の場合で、半径:約 0.35 nm (EVA)、約 0.30 nm (EVOH))^{25,26}。つまり、EVAから酢酸が脱離するとともに自由体積空隙サイズも小さくなり、最終的にEVOHの値に近づくと予想される。そこで、DH試験法に

よる劣化モジュールから取り出したEVAをPALSで解析し、得られた自由体積サイズの変化を指標とした太陽電池劣化評価の可能性を検討した。

3.2 実験

結晶シリコン系太陽電池モジュール(図7)のSiセル/ガラス間からシート状EVA封止材(約 0.4 mm 厚)を取り出し、サンプルとした。未処理および 4000 時間のDH試験後のEVA中における残留脱離酢酸量(IC法による重量分率)は、未処理試料(initial)で 0.1 mg g^{-1} 以下、DH試験 4000 時間後の試料(DH4000)で約 1.5 mg g^{-1} であり、DH試験中における脱酢酸の進行が確認されている²⁴。シートの中央付近から 15 mm 角の試験片を切り出し、カバーガラス側およびSiセル側の表面近傍について、それぞれPALS測定対象とした。PALS測定は、 E を 1 keV から 10 keV の範囲とし、2.2項と同様の条件で行った。

3.3 結果と考察

図8(a)には、EVA試料(initialおよびDH4000)のガラス接触表面近傍で測定した τ_3 の E 依存性を示す。これより、initialの τ_3 に比べてDH4000では、観測した全 E 領域で τ_3 が約 0.07 ns 短縮した。また、図8(b)には、Siセル接触表面近傍で測定した τ_3 の E 依存性を示す。initialに対するDH4000の τ_3 短縮幅($\Delta\tau_3$)は、 $E > 6\text{ keV}$ の領域では約 0.05 ns であったが、 E の低下に伴って徐々に増大し、 $E = 1\text{ keV}$ では $\Delta\tau_3$ は約 0.2 ns となった。DH試験後では τ_3 が短縮した(自由体積空隙サイズが減少した)ことから、EVAの脱酢酸に関連すると予想される微細構造変化をPALSで評価できることが示された。さらに、全残留脱離酢酸を検出するIC法ではバルクの平均情報しか得られないが、エネルギー可変PALSを適用した表面解析によりガラス側と比較してSi側界面近傍では τ_3 が小さい(自由体積空隙サイズが小さい)ことがわかった。よって、接触表面に依存した、劣化に伴う自由体積空隙構造の変化を明らかにできた。

Siセル接触表面近傍の $\Delta\tau_3$ 増大の原因の一つとして、この領域では脱酢酸を起こす加水分解反応が加速されて

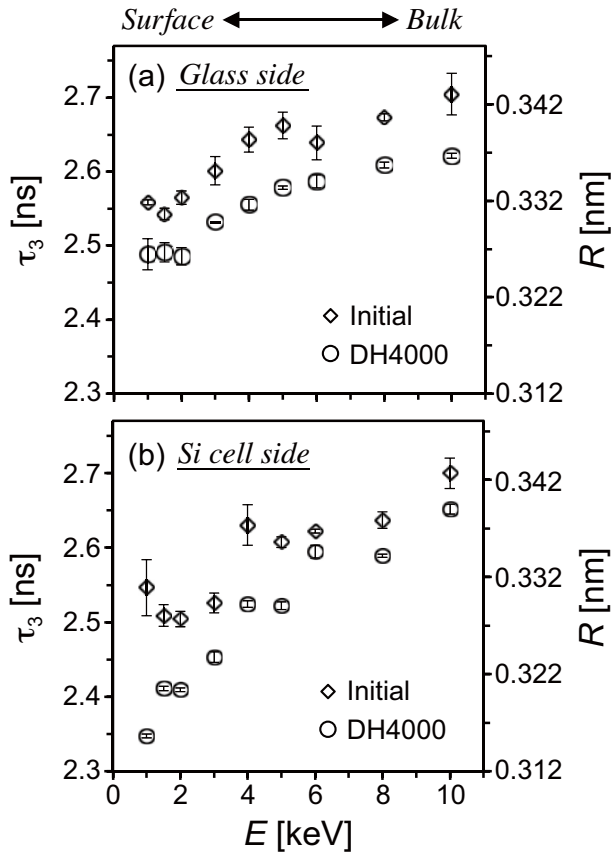


図8 太陽電池から取り出した、(a) EVA シートカバーガラス側表面、及び (b) EVA シート Si セル側表面の o -Ps 寿命 (τ_3) および自由体積空隙半径 (R) の陽電子打ち込みエネルギー E 依存性 (未発表データ)。Initial で測定された各データのエラーバーは繰り返し数 3 回の標準偏差の範囲を、また、DH4000 で測定された各データのエラーバーは 2 回測定した値の範囲を示す。

いることが考えられる。DH 試験においては太陽電池モジュールのバックシートから水分子が浸入して内部に拡散することがわかっている²⁴⁾。Si セル接触表面近傍とガラス接触表面近傍における自由体積空隙サイズ変化量の違いは、加水分解を誘起するモジュール内部の水分子の拡散性が両界面において異なることを示唆している。これらの予測は今後の太陽電池劣化研究の課題設定に役立つと期待できる。

太陽電池モジュールに組み込まれた封止材を構成する EVA は架橋構造をもつため、試料の溶解が必要な解析手法を適用するのは困難である。また、柔軟なシートである EVA 部材に対し、切削などにより観察面の露出が必要な手法を適用させることも困難である。エネルギー可変 PALS により溶解や切削などの前処理なしで深さ方向の微視的構造を解析した結果、EVA シートの脱酢酸進行度の

違いについて考察することができた。

4. まとめ

本稿では、PALS を複雑な高分子材料劣化の評価に活用した事例を紹介した。製品の劣化につながる高分子の構造変化は広範な空間スケールにおいて解析することが重要である。よって、非晶構造変化の指標の一つとなる自由体積空隙の評価技術は、他の分析結果と合わせて劣化を包括的に理解するための強力なツールとなる。なお、これまでに陽電子消滅ガンマ線ドップラー広がり (DBAR) を利用した高分子の劣化に関する研究も行われている。例えば、伊藤らによると²⁷⁾、ポリエチレンなどの非極性高分子は酸化によって酸素を含有するようになるため、 S パラメータの変化から酸化の進行度を評価できる。今後、PALS や DBAR に加えて、陽電子消滅寿命・運動量相関測定 (AMOC) や陽電子プローブマイクロアナライザー (PPMA) を適用することで、高分子材料の劣化研究が加速され、様々な産業における材料の耐久性評価に役立つと期待される。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ご指導・ご協力いただいた産総研の伊藤 賢志氏、大島 永康氏、須田 洋幸氏、大石 晃弘氏、国岡 正雄氏、原 由希子氏、増田 淳氏に感謝いたします。SEC は (財) 化学物質評価研究機構にて測定していただきました。本研究の一部は、NEDO 高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発 PJ の一環として行われました。

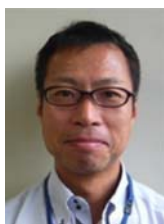
参 考 文 献

- 1) 促進暴露試験ハンドブック [1] 促進耐候性試験, 財団法人日本ウエザリングテストセンター, (2009) pp.15-16.
- 2) N. S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian, K. Jones: *Polym. Degrad. Stab.* **43** (1994) 229.
- 3) J. D. Badia, F. Vilaplana, S. Karlsson, A. Ribes-Greus: *Polym. Test.* **28** (2009) 169.
- 4) F. Awaja, D. Pavel: *Eur. Polym. J.* **41** (2005) 1453.
- 5) W. Romao, M. F. Franco, Y. E. Corilo, M. N. Eberlin, M. A. S. Spinacé, M.-A. De Paoli: *Polym. Degrad. Stab.* **94** (2009) 1849.
- 6) N. Ilišković, M. Bravar: *Polym. Degrad. Stab.* **15** (1986) 173.
- 7) N. S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian, K. Jones: *Polym. Degrad. Stab.* **41** (1993) 191.
- 8) G. J. M. Fechine, M. S. Rabello, R. M. Souto-Maior: *Polym. Degrad. Stab.* **75** (2002) 153.
- 9) G. J. M. Fechine, M. S. Rabello, R. M. Souto-Maior, L. H. Catalani: *Polymer* **45** (2004) 2303.
- 10) J.-L. Gardette, A. Colin, S. Trivis, S. German, S. Therias: *Polym. Degrad. Stab.* **103** (2014) 35.
- 11) H. Hagihara, A. Oishi, M. Funabashi, M. Kunioka, H. Suda:

- Polym. Degrad. Stab. **110** (2014) 389.
- 12) 高原 淳: 繊維と工業 **65** (2009) 472.
- 13) H. Chen, W.-S. Hung, C.-H. Lo, S.-H. Huang, M.-L. Cheng, G. Liu, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, Y.-M. Sun, C.-C. Hu, R. Suzuki, T. Ohdaira, N. Oshima, Y. C. Jean: *Macromolecules* **40** (2007) 7542.
- 14) 斎藤 晴雄: 陽電子科学 **2** (2014) 3.
- 15) W. Zhou, Z. Chen, N. Oshima, K. Ito, B. E. O'Rourke, R. Kuroda, R. Suzuki, H. Yanagishita, T. Tsutsui, A. Uedono, N. Hayashizaki: *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 014102.
- 16) S. J. Tao: *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 5499.
- 17) M. Eldrup, D. Lightbody, J. N. Sherwood: *Chem. Phys.* **63** (1981) 51.
- 18) N. Nakanishi, S. J. Wang, Y. C. Jean: *Positron Annihilation Studies of Fluids*. (S. C. Sharma Ed.) Singapore, World Scientific, 1988.
- 19) P. J. Schultz, K. G. Lynn: *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 701.
- 20) H. Hagihara, K. Ito, S. Kimata: *Macromolecules* **46** (2013) 4432.
- 21) M. Miyashita, A. Masuda: *Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conf. Exhib.* (2013) 2828.
- 22) M. D. Kempe, G. J. Jorgensen, K. M. Terwilliger, T. J. McMahon, C. E. Kennedy, T. T. Borek: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** (2007) 315.
- 23) T. Asaka, T. Itayama, H. Nagasaki, K. Iwami, C. Yamamoto, Y. Hara, A. Masuda, N. Umeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 08KG07.
- 24) A. Masuda, N. Uchiyama, Y. Hara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 04DR04.
- 25) G. Dlubek, Th. Lüpke, J. Stejny, M. A. Alam, M. Arnold: *Macromolecules*, **33** (2000) 990.
- 26) K. Ito, Y. Saito, T. Yamamoto, Y. Ujihira, K. Nomura: *Macromolecules* **34** (2001) 6153.
- 27) K. Ito, Y. Kobayashi, A. Nanasawa: *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 654.

(2015年12月9日受付)

著者紹介



萩原 英昭: 1998年東京工業大学総合理工学研究科博士課程修了(博士(工学)), 1999年物質工学工業技術研究所(現産総研)入所, 2015年より現職(主任研究員). 専門分野は高分子合成, 高分子構造解析. 趣味はサイクリング.