

高分解能質量分析法を用いたEVAの劣化解析

佐藤浩昭^a, Thierry Fouquet^a, 城内紗千子^b, 増田淳^b

^a産総研 環境管理研究部門、^b産総研 太陽光発電研究センター

研究の目的

太陽光発電(PV)モジュールでは、発電素子(セル)の固定用封止材として主にエチレン/酢酸ビニル共重合体(EVA)が用いられており、その劣化評価が重要である。EVAの劣化は、酢酸ビニル(VA)単位の加水分解による脱酢酸や、VA単位からのアセチル基の脱離による二重結合の生成と酸化によるケテンの生成などが考えられており、PVモジュールの環境によってEVAの劣化機構が左右されると考えられる。これまでの劣化機構解析は、主に赤外吸収分光(IR)法及び熱分析法によるバルクレベルでの解析に留まっている。個々のポリマー分子を構造解析する手法として、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析(MALDI-MS)法が挙げられるが、EVAはエチレン(E)単位とVA単位の組み合わせに加え、末端基の違いや劣化により新たに生じた構造の組み合わせによって、整数質量レベルではピークが重複する可能性がきわめて高くなる。本研究では、らせん型のイオン軌道をもつ飛行時間型質量分析装置(Spiral TOFMS)を用いた高分解能質量分析[1,2]により、EVAの詳細な化学構造解析[3]を行い、劣化時のEVAの分子構造変化の解析を試みた。

実験

■研究展開のステップ

- Step-1: 試薬グレードのEVA純品を用いた解析技術の確立
- Step-2: 架橋後のEVAシートの分析
- Step-3: EVA純品を用いた各種劣化試験による構造変化の解析 [加水分解/熱劣化/UV劣化]
- Step-4: PVモジュール内のEVAで実際に起こっている劣化の解析

■測定手順

- 1) EVA試料の可溶性 (クロロホルムに溶解、架橋樹脂の場合はソックスレー抽出)
- 2) サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)による分子量分別/分取
- 3) マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析(MALDI-TOFMS)法による高分解能マススペクトルの観測
- 4) 核磁気共鳴分光(NMR)法や赤外吸収分光(IR)法などによるクロスチェック

■試料

- EVA純品 Sigma-Aldrich製未架橋EVA (VA含量 18 wt%, 20 wt%, 40 wt%)
- EVAシート(未架橋および架橋)
- PVモジュールより回収したEVA

■測定装置

- 高分解能質量分析装置: S-3000 Spiral-TOFMS (日本電子)
- サイズ排除クロマトグラフ: HLC-8220(東ソー)

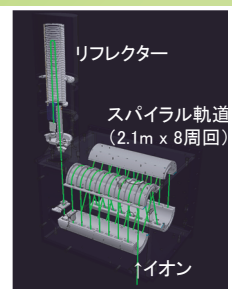


図1. 高分解能質量分析装置の構成

結果と考察

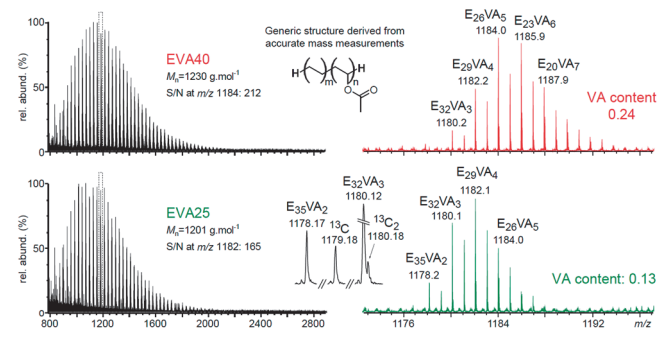


図2. EVA純品の高分解能マススペクトル

- 精密質量から、各ポリマー鎖のエチレン(E)および酢酸ビニル(VA)単位の数を求めた。
- 末端基は飽和炭化水素であることが分かった(NMRでクロスチェック)。

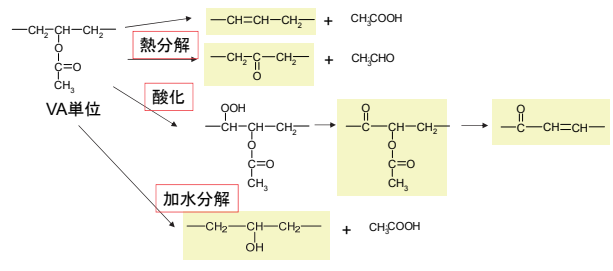


図3. 提案されているEVAの劣化機構の例

- 分解/劣化反応は、主に酢酸ビニル(VA)単位で起こる。
- 分解/劣化反応の違いにより、生成物の分子構造が異なる。⇒高分解能質量分析であれば識別可能

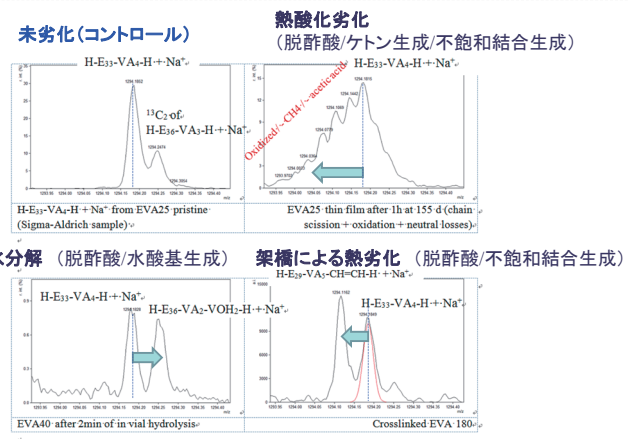


図4. EVAの劣化によるマススペクトルの変化パターン

- EVA純品を熱酸化および加水分解させ、マススペクトルのピークパターンの変化を把握した。
- 架橋後のEVAシートから可溶成分を抽出し、質量分析したところ、脱酢酸が起こっていることが分かった。

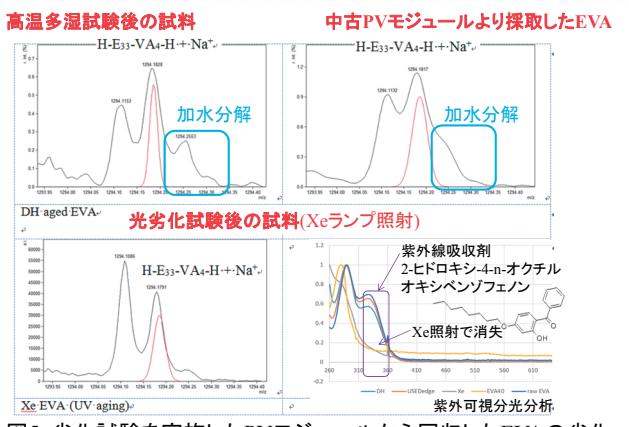


図5. 劣化試験を実施したPVモジュールから回収したEVAの劣化

- 高温多湿試験試料および中古PVモジュール試料では、加水分解の影響を受けた成分が生じた。ただし、脱酢酸は1ポリマー鎖あたり、1-2か所程度であると思われる。
- 劣化試験では顕著なマススペクトルの劣化は認められなかったが、紫外可視分光分析により紫外線吸収剤が失われていることが分かった。

結論

- 高分解能質量分析法により、EVAの化学構造を解析できた。
- 劣化生成物のマススペクトルパターンから、劣化反応のタイプの推測が可能であった。
- PVモジュールから回収したEVAを解析し、架橋反応時の熱劣化や加水分解劣化による影響を分子構造レベルで解析できた。

参考文献

- [1] H. Sato, Y. Ishii, H. Momose, T. Sato, K. Teramoto. Application of High-Resolution MALDI-TOFMS with a Spiral Ion Trajectory for the Structural Characterization of Free Radical Polymerized Methacrylate Ester Copolymers. *Mass Spectrom.* 2: A0014, (2013).
- [2] H. Sato, S. Nakamura, K. Teramoto, T. Sato. Structural characterization of polymers by MALDI spiral-TOF mass spectrometry combined with Kendrick mass defect analysis. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 25: 1346-1355, (2014).
- [3] T. Fouquet, S. Nakamura, H. Sato. MALDI SpiralTOF high-resolution mass spectrometry and Kendrick mass defect analysis applied to the characterization of poly(ethylene-co-vinyl acetate) copolymers. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 30: 973-981, (2016).

謝辞: 本成果は、JSPS科研費 15F15344の支援およびNEDOの委託を受けて得られたものである。