

透明フィルムの黄変原因解析

Advanced Analysis of Yellowing Transparent Film

海野 晶浩 Akihiro Unno 須藤 朋子 Hoko Suto 岩本 浩介 Kosuke Iwamoto
新事業本部 筑波総合研究所

1 概要

近年、スマートフォンやタブレットPCの普及に伴って、電子機器やタッチパネルに使用される透明フィルムの市場は拡大している。今後も、運転者に情報を与える車載用ヘッドアップディスプレイ等の普及によって、市場はさらに拡大すると予想されるため、高機能な透明フィルムの技術開発が進んでいる^{1), 2)}。透明フィルムの重要課題の一つに黄変抑制がある。多くの有機材料は経時で黄変するため、透明フィルムを長期間、黄変抑制する技術の難易度は高い。これは、黄変を引き起こす化合物は微量であることが多く、原因を究明できないことが多いので、根本的な黄変抑制技術を確立できていないことが要因の一つである。そこで、本研究では、黄変した透明フィルムを対象に溶媒抽出できる場合とできない場合に分けた原因物質の分析・解析法を新たに開発した。

The market for transparent films for electronic devices and touch panels is expanding every year. To maintain transparency of the film over a long period, inhibition of yellowing is one of the most important problems. In order to develop an advanced transparent film, the yellowing mechanism has to be elucidated. However, the analysis of yellowing compounds in the film is difficult owing to the small amount. So, we developed a new analytical method to clarify the structure of yellow compounds in this study. Our method uses one of two different techniques based on whether the yellow compounds can be extracted by a solvent or not. In both cases we succeeded to clarify the structure of yellow compounds using the established methods.

2 解析技術の特徴

- ・分析試料に適した黄変成分の分析技術
- ・黄変成分と共存する成分との識別可能性が高い分析技術
- ・黄変成分が微量(100 ppm程度)でも構造解析可能な分析技術

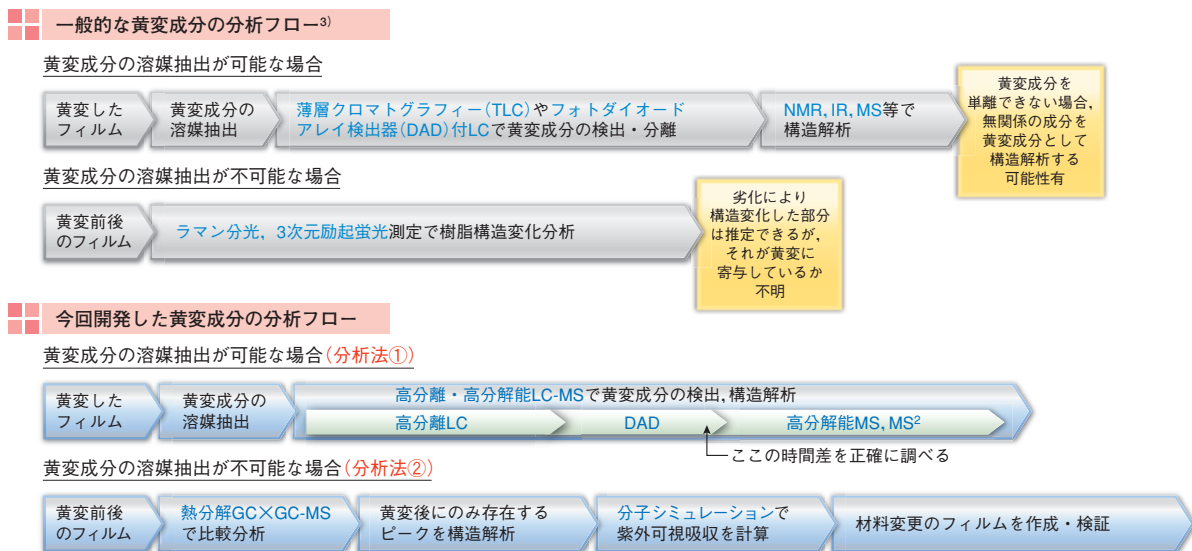


図1 一般的な黄変成分分析手法と今回開発した分析手法の比較

Figure 1 Comparison of a general analytical method of yellow compounds in yellowed film and the developed method

3 開発の経緯

本研究で分析対象にした黄変フィルムはタッチパネル用透明フィルムと車載ディスプレイモジュール用透明フィルムである。タッチパネル用透明フィルムは露光後に黄変するため、添加剤を十分に使用できなかった。添加剤を十分な量使用したフィルムを開発するために、黄変の機構を解明したいとの要望があった。また、車載用ディスプレイモジュール用透明フィルムは、耐候性試験後にフィルムが黄変するため、組成改良の方針を決めるにあたって黄変機構を明らかにする必要がある。そこで、それぞれのフィルムの黄変成分の構造解析を目的に、各フィルムに適した分析手法の開発を試みた。

4 技術内容

本研究では、黄変成分の溶媒抽出が可能な場合と、不可能な場合に分けて図1に示した複合的な分析・解析法を新たに開発した。以下に開発した分析法の適用例を示す。

1) 黄変成分を抽出可能な場合の分析例として、タッチパネル用透明フィルムの黄変成分を分析した例を示す。黄変成分の抽出液を図1の分析法①で分析すると、フォトダイオードアレイ検出器で440 nmに吸収を持つピークを確認できる(図2)。これが黄変成分と考えられ、解析すべきMSスペクトルは、システム上のフォトダイオードアレイ検出器と質量分析計の時間差(ここでは0.02 min)と同じだけ保持時間がずれた位置のMSスペクトルである。しかし、MSスペクトルを見て分かるように、LCで分離していてもその保持時間に溶出している化合物は多く、どのm/zが黄変成分のものか分からない。これを見分けるために、各m/zで選択イオンクロマトを描き、選択イオンクロマトと440 nmのピークトップの時間差が0.02 minであるm/zを黄変成分と判断した。解析すべきm/zが明らかになったら、そのピークのMS²スペクトルを測定し、そのフラグメントから黄変成分の構造を決定した。このように黄変成分の構造を間違いなく決めることで、その化合物を生成しない添加剤の構造や配合を考察することが可能になった。

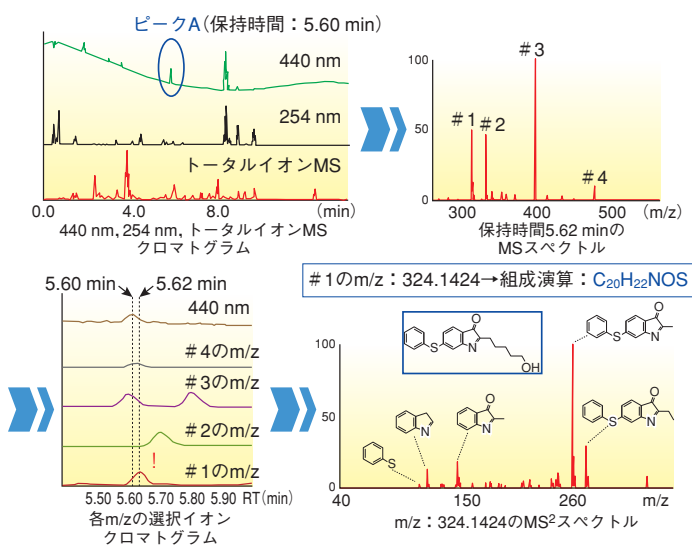


図2 タッチパネル用透明フィルムの黄変成分分析例

Figure 2 An analysis example of yellow compounds in yellowing transparent film for touch panels

2) 黄変成分の抽出が不可能な場合の例として、車載ディスプレイモジュール用透明フィルムの黄変成分を同定した例を示す。黄変前後のフィルムをそれぞれ熱分解GC×GC-MS測定して、黄変後のフィルムにのみ存在するピークを抽出した(図3)。次いで、黄変後にのみ存在するピークをMSスペクトルから構造解析して熱分解物の構造を決定した。ここで決定した構造は、耐候性試験によって生成した構造であると考えられる。この中のどの構造が黄色を発するか推定するために、分子シミュレーションによって各化合物の吸収波長と振動子強度を計算した(図3)。その結果、図3のような構造の熱分解物が黄色く見える可能性を見だし、その構造から、耐候性試験前の化合物を予想した。検証実験として、黄変成分を生成すると推定した材料を配合しないフィルムを作製して、耐候性試験により黄変が低減していること、さらにそのフィルムの熱分解GC×GC-MS測定で、黄変成分が検出されないことを確認した。このように黄変成分を抽出できない場合でも、熱分解物の構造から黄色を発する構造を決め、黄変成分を生成する元の材料を推定でき、その化合物を生成しない添加剤の構造や配合を考察することが可能になった。

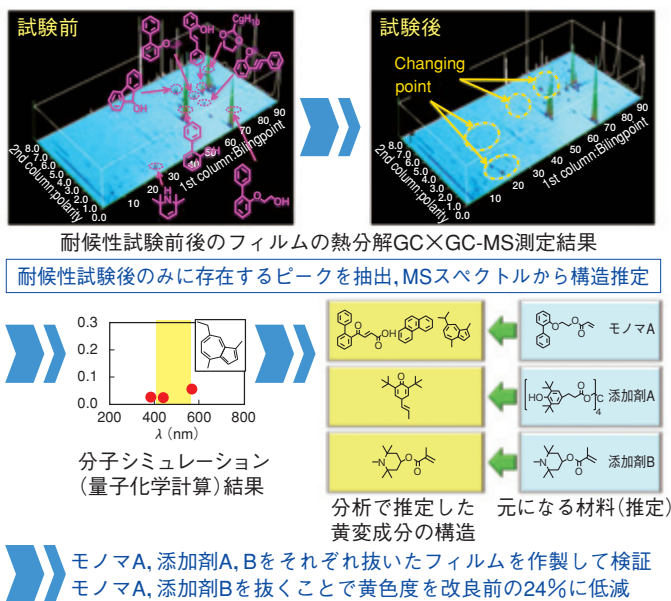


図3 車載ディスプレイモジュール用透明フィルムの黄変成分分析例
Figure 3 An analysis example of yellow compounds in yellowing transparent film for in-vehicle display modules

5 今後の展開

- ・本手法による各種透明フィルムの黄変解析への技術展開
- ・本手法と多変量解析を組み合わせた劣化機構解析技術確立

【参考文献】

- 1) 狩集 浩志, 田中 直樹: 車のあちこちにディスプレイ「安全」が採用拡大後押し, 日本経済新聞 電子版, 12月2日号, pp.1-10(2013)
- 2) 越石健司, 黒沢理 共編: タッチパネルがわかる本, 東京, 株式会社オーム社, p127(2011)
- 3) (公社)日本分析化学会高分子分析研究懇談会編: 高分子分析ハンドブック, 東京, 株式会社朝倉書店, pp.110-114(2008)