

●ケミルミネッセンスによる高分子材料の酸化劣化評価

TN324

Evaluation of the oxidative degradation for polymer materials by the measurement of chemiluminescence

[概要]

高分子材料は、長時間の使用に伴い性能の低下、破壊等の不具合を生じ、正常かつ安全に使用できなくなります。このような高分子材料の劣化解析は、高分子材料開発における耐候性、耐久性向上のために重要です。また、材料の評価や寿命予測の観点からも必要不可欠となります。高分子材料の劣化の症状と評価法は多種有り、高分子材料の種類、使用環境、劣化現象により、適切な分析を組み合わせることで評価します（図1）。

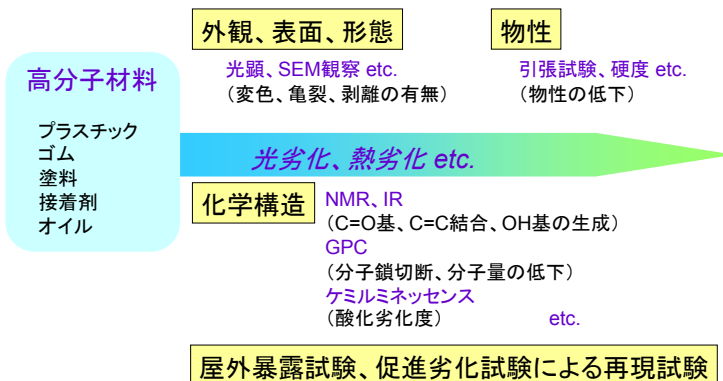


図1 高分子材料の劣化解析

高分子材料の劣化の中でも、特に酸化劣化は重要です。酸化劣化は、高分子材料の重合、製造の過程から開始し、使用環境で更に進行します。このような高分子材料の酸化劣化に対して、安定性、耐候性評価、また安定剤の性能評価は、屋外暴露試験、促進劣化試験等を始めとして通常長時間要します。一方、各種製造、使用環境での最適な高分子材料開発には迅速な劣化評価が必要です。ケミルミネッセンス(CL)法では、酸化劣化を高感度に検出することができ、他の方法で捉えられないごく初期段階の酸化劣化の履歴を鋭敏に検出することができるため短時間評価が可能となります（図2）。ここでは、ケミルミネッセンス測定による混練条件、安定剤処方の異なるポリプロピレンの酸化劣化評価結果を示します。

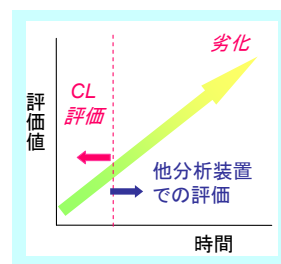


図2 ケミルミネッセンスによる劣化評価

[試料]

ポリプロピレン（安定剤なし、安定剤通常処方、安定剤3倍処方）

[調製及び測定]

安定剤処方を変化させた3試料について、ロール混練機を用いて混練時間を変化させ（混練時間：1分、3分、5分、10分、30分）180℃にて混練を行った後、発光の経時変化を測定しました。

[結果及び考察]

1. ケミルミネッセンス(CL)測定結果

安定剤を通常の処方とし混練条件（時間）を変化させたポリプロピレン、混練条件は同一で安定剤処方を変化させたポリプロピレンのCL強度の時間変化を図3、4に示します。混練時間が長いほど発光が強く、安定剤量が多いほど発光が弱い傾向を示しました。発光の経時変化のピーク強度及び面積（積算発光強度）は、高分子材料に常温で存在していた過酸化ラジカル（ROO \cdot ）濃度を反映します。測定の結果から、混練条件が厳しいほど積算発光強度が高く過酸化ラジカル濃度が増大する、一方、安定剤量が高いほど積算発光強度が低く過酸化ラジカルの発生が抑制されていることが示唆されました。混練では、酸素存在下、熱およびせん

断応力がかかるため過酸化ラジカルが生成しこれが酸化劣化、安定性に大きく影響しますが、CL 積算発光強度は混練条件、安定剤処方最適化の指標となると考えられます。

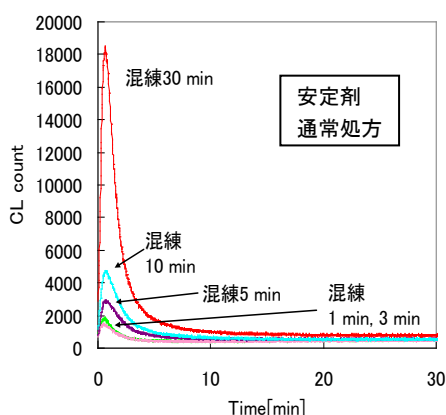


図3 混練時間違いによるケミルミネッセンス変化

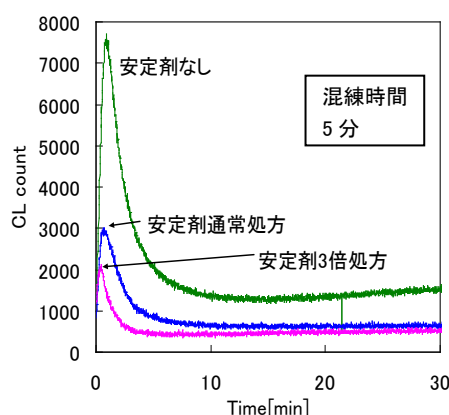


図4 安定剤処方違いによるケミルミネッセンス変化

2. 赤外分光法、極限粘度、酸化誘導時間との比較

CL 法では混練時間、安定剤処方違いで顕著な差が観測されましたが、赤外分光法(IR)においては、酸化劣化により生成するカルボニル基が、安定剤なし混練 30 分の試料以外不検出でした(図 5 vs 図 3,4)。また、分子量と関係のある極限粘度測定を行いました。極限粘度変化が顕著でない試料においても CL 測定では明確に差異が認められました(図 6 vs 図 3,4)。更に、安定性、安定剤の性能と関係する酸化誘導時間を DSC にて測定した結果、混練時間が長いほど誘導時間が短く発光の傾向と一致しました(図 7 vs 図 3,4)。

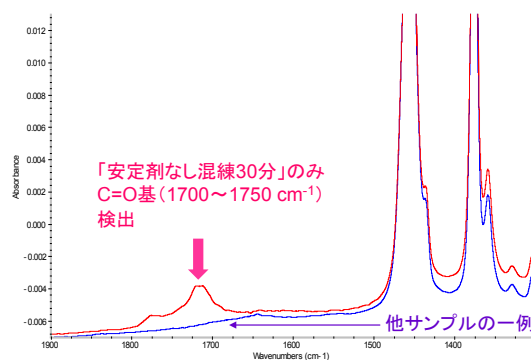


図5 IR 測定結果

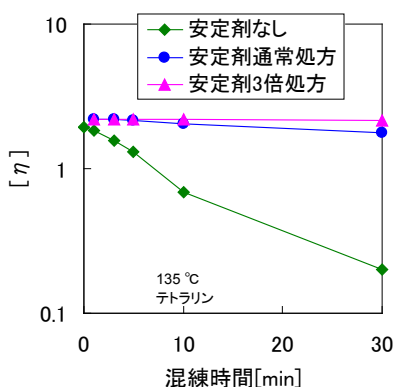


図6 安定剤処方及び混練時間と極限粘度の関係

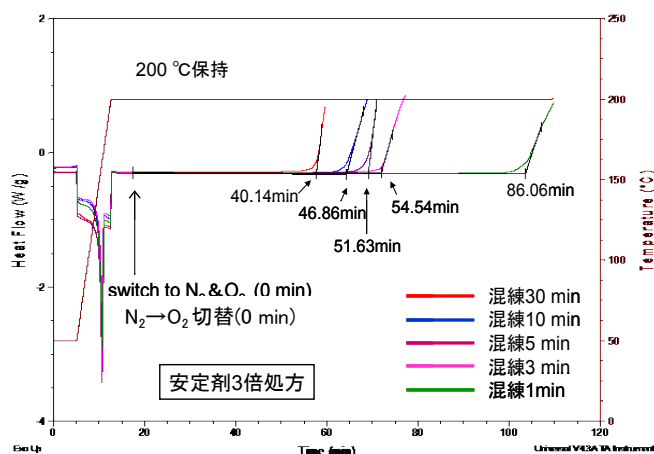


図7 混練時間と酸化誘導時間の関係

[まとめ]

以上の結果から、CL 測定では、酸化劣化に関する変化が高感度に検出できていることが確認され、高分子材料の安定性評価、安定剤の性能評価が迅速に行える可能性が示唆されました。

[関連資料]

ケミルミネッセンスによる有機化合物の酸化劣化評価：

<https://www.scas.co.jp/technical-informations/technical-news/pdf/tn323.pdf>