極初期の酸化劣化を捉える —微弱発光法によるプラスチック劣化評価—

山 田 理 恵^{*1}・佐 藤 勲 征^{*2}

1. はじめに

材料や評価技術の進歩と共にプラスチックの品質は飛躍的に向上し製品寿命も延びている。しかし、材料の製造工程や製品の成形加工において、材料は大気に曝され加熱されることによりわずかに酸化される。それが製品として市場投入後、時間経過とともに酸化が進行し劣化となり不具合やクレームとなることがある。図1にプラスチック成形加工現場における酸化劣化に関するニーズをまとめた。

上記ニーズに応えるためには簡便かつ高感度な酸化劣化評価方法が不可欠である。従来の技術による酸化、ならびに酸化に伴う劣化の評価方法として(1)間接的(劣化に伴って起こる変化を捉える)評価である機械的強度、色差、メルトフローレート(MFR)等、(2)直接的評価であるFT-IRによる構造変化、分子量、示差走査熱量測定(DSC)による酸化開始温度(OOT)や酸化誘導時間(OIT)等が挙げられる。しかしこれらの方法では、ごく初期の微少酸化劣化は捉えられないこと、酸化により生成される過酸

化物の直接検出は不可能なこと、化学的評価は測定手法が煩雑で時間を要すること、機械的強度は劣化検出の感度が低いことなどの問題点がある。

微弱発光(CL:chemiluminescence)法はプラスチック内部に生成した極微量の過酸化物が壊れる際に発する光を高感度に捉えることで微少酸化劣化を検出する方法である^{1)~3)}。

本報告ではフォトン(光子)レベルの微弱な発光検出装置を用いてプラスチックの極初期および極わずかな酸化劣化を捉える方法および応用例について述べる。

2. 装置および発光メカニズム

図2に微弱発光検出装置および最近開発したプラスチック材料の酸化劣化評価向けの試料室を示した。本試料室は350℃まで加熱可能であり、かつ昇温機能(1分間に何℃と昇温スピードをコントロールできる機能)を持つ。微弱発光検出装置はフォトン検出用光電子増倍管を用い、数十フォトンレベルの超高感度検出が可能である。他の発光検出器と異なり、試薬を用いず、試料そのもののからの極微弱な光を高感度に捉えることができる。

図3には自動酸化および微弱発光メカニズムを示した。「酸化すると光る」メカニズムは古くから自動酸化機構の一部として知られている¹⁾。プラスチック内部に蓄積された過酸化物(ROOH)は加熱により分解しペルオキシラジ

図1 プラスチック成形加工現場におけるニーズ

^{*1} Yamada, Rie
東北電子産業㈱
仙台市太白区向山 2-14-1 (〒982-0841)
rie@tei-c.com

^{*2} Sato, Noriyuki
宮城県産業技術総合センター
仙台市泉区明通 2-2 (〒981-3206)
2015.2.26 受理

図2 微弱発光検出装置および試料室

図3 自動酸化と発光のメカニズム

図4 一般的な微弱発光の経時変化挙動（酸素雰囲気下）

カル（ $\text{ROO}\cdot$ ）を生じ、2分子反応で励起カルボニルを経由し、基底状態に戻る際に極微弱な光を生じる。従って試料を加熱しその微弱な光を検出することにより、サンプル内部の過酸化物量（ ROOH ）を推定することができる。初期ピークは試料内の過酸化物（ ROOH ）の分解由来発光であり、その時の酸化度に相関する。

図4に代表的な微弱発光の経時変化挙動（酸素存在下）を示した。窒素下測定では酸化反応は進まないが、酸素存在下では酸化反応が徐々に進み、内在の抗酸化物質が消費され自動酸化が作動すると一気に発光増加が見られる(④)。この時間を酸化誘導時間（OIT）と言い、試料の酸化しやすさの指標となる。

3. 評価事例

3.1 ポリプロピレンの測定例

3.1.1 試料

ポリプロピレン（以下PPと略す）として日本ポリプロ製 NOVATEC PP MA3 を使用し、単軸押出機を使用し各温度で押出を5回行い、熱負荷を与えたサンプルを作製した。原料は通常のホッパー供給としているため、供給材料は大気を巻き込み押出機に投入されている。上記材料に添加剤としてフェノール系酸化防止剤（BASF 社製 IRGANOX 1010：2000 ppm）、リン系酸化防止剤（BASF 社製 IRGAFOS 168：4000 ppm）をそれぞれ単独および併合（mix）で使用したサンプルも作製した（表1）。

3.1.2 発光測定例

図5にPPを230℃で押出したサンプルの窒素雰囲気での昇温測定における発光挙動を示した。図5の横軸は測定時間、縦軸は化学発光量を示す。押出回数を増す毎に発光量が増えているのが定性的にわかる。図6に一定測定時間

表1 使用PPおよび添加剤

素材	メーカー	製品名	添加量
ポリプロピレン	日本ポリプロ	NOVATEC PP MA3	
フェノール系酸化防止剤	BASF	IRGANOX 1010	2,000 ppm
リン系酸化防止剤	BASF	IRGAFOS 168	4,000 ppm

図5 300℃で1,3,5回押出を行ったPPの微弱発光挙動

図6 PPのCLと押出回数(左図)および押出温度(右図)との相関

図7 PPのCLと添加剤の抑制効果

での化学発光量の積算値と押出回数（図6左）および温度（図6右）との関係を示した。押出回数および温度の増加に伴い、発光量が増加する傾向が認められた。また同様の条件で酸化防止剤添加サンプルの化学発光測定を行った結果を図7に示した。無添加品（左）に比較して Irganox, Irgafos 添加品はどれも発光量が低く酸化が抑えられていることがわかった。

今回の実験結果から、昇温測定をすることで試料セットを室温で行えるため初期ピークを逃さず確実に捉えること

図8 PP (virgin, 劣化品, および各種添加剤を含む) の OIT 測定

図9 PP の CL と DSC による OOT および MFR との相関

図10 PP の CL と引張り, 曲げ, シャルピー衝撃試験との相関

図11 PC の CL と DSC による OOT および色差との相関

ができ、昇温速度の最適値を設定することでより再現性の良好なデータが取得できる、ことがわかった。また様々な測定温度条件を試した結果、融点以下の低温で十分発光測定が可能であり、熱分解の影響を受けずに測定ができることがわかった。

また酸素下で測定することで図8に示したように誘導時間 (OIT) の測定も可能であった。

3.1.3 他の測定手法との比較

3.1.1のサンプルを従来劣化の評価に用いられるDSCによるOOTの測定と成形現場で流れ性評価に用いられるMFRの測定を行った。それらの結果と化学発光量との関係を見たのが、図9である。図9より、PPではOOTとMFRともに化学発光量と高い相関がみられた。同様のサンプルについて、引張強度、曲げ強度、衝撃強度も測定し

たが、劣化による変化は顕著に見られなかった (図10)。化学発光法は、物理的試験による酸化劣化指標では見えない初期劣化を捉えていることが分かった。DSCによるOOTの測定には高温測定が必要で、熱分解などの副反応の影響がある。融点と酸化開始温度が重なり計測が困難な場合もある。

化学発光測定の場合以下の利点が挙げられる。

- ・過酸化物 (ROOH) の分解による発光計測であるため、生成した過酸化物を直接検出することが可能。
- ・簡便な測定方法。
- ・低温 (融点以下) での測定が可能であるため熱分解による影響がない。

これはポリカーボネート (以下PCと略す)、ポリアミドについても同様の結果が得られており、低温で高感度に初期酸化劣化を検出することが可能である。PP同様、熱劣化させたPCを用いて測定した化学発光量とDSCによるOOTの測定結果と色差 (Yellow Index) との関係を見たのが、図11である。図11より、PCではOOTと色差ともに化学発光量と高い相関がみられた。PP同様、機械的特性の変化も調べたが、劣化による変化は顕著に見られなかった (図12)。

3.2 発光画像測定

高感度CCDカメラを用いたケミルミネッセンス画像測定装置ではPMT (光電子増倍管) タイプと共通の試料室を用い、発光画像を測定することができる。

PPにIrganox 1010を0.5%, 1.0%添加したシートを

図 12 PC の CL と引張り，曲げ，シャルピー衝撃試験との相関

図 13 PP（添加剤無（上），0.5%（右下），1.0%（左下）の実像（左図）と微弱発光画像（右図）。160℃酸素下測定

とで物性の変化にあらわれない極初期段階の酸化劣化を再現性良く，熱分解が起こりにくい低い温度で計測が可能になった。また温度による混合成分の分離，酸化開始温度の測定，反応温度を検索なども可能になり，微弱発光検出により得られる知見の幅が広がったことで今後，更なる活用が期待される。

謝 辞

本測定データの一部は平成 25 年度戦略的基盤技術高度化支援事業において取得されたものです。宮城県産業技術総合センター，株式会社相田商会，（独）産業技術総合研究所のメンバー各位に御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 大澤善次郎，ケミルミネッセンス化学発光の基礎・応用事例，丸善株式会社，（2003）
- 2) 山田理恵：Polyfile（ポリファイル）vol.51，No.602（2014）
- 3) 山田理恵，佐藤 哲，熊谷俊彦，佐藤勲征，今野奈穂，推野敦子，守和彦：科学と工業 88(7)，250－259(2014)

4. ま と め

従来の高感度微弱発光検出装置に昇温機能を組み込むこ