

# ケミルミネッセンス測定を用いた樹脂の劣化予測

企画情報連携部 経営戦略課 清水 芳 忠  
東京大学 環境安全研究センター 石 見 沙 織  
化学技術部 環境安全グループ 竹 内 茉莉子  
化学技術部 環境安全グループ 内 田 剛 史  
東京大学 環境安全研究センター 新 井 充

様々な場面で利用され、その需要が年々増加している樹脂材料は、屋外環境での利用における劣化が避けられない。特に熱や太陽光の影響を受けやすく酸化により劣化されやすい。その評価には、耐候性試験機を利用した促進劣化試験が行われているが、製品の機能性に有意差が出るまで劣化させる必要があり評価に時間がかかるという問題点を抱えている。そこで、当所では、初期酸化を高感度に検出可能な化学発光測定装置を用いて、短時間の促進劣化試験片から長期の劣化状態を予測する手法の検討を行っている。本研究では、樹脂の熱劣化を対象として、試料には、あらかじめ劣化調整を行ったポリプロピレン（PP）を選択し、酸化劣化により試料中に蓄積する過酸化物の蓄積速度を用いた劣化予測手法の検討と、酸化誘導時間（OIT）による劣化予測手法との比較検討を行った。本手法により、130-150℃における過酸化物蓄積速度から60℃における劣化の進行度合いを予測したところ、OITによる評価と比較して精度が向上することがわかった。

キーワード：化学発光，ケミルミネッセンス，ポリプロピレン，過酸化物，劣化予測，酸化誘導時間，酸化劣化，熱劣化

## 1 はじめに

近年、様々な場面で利用されている樹脂材料は、使用環境における温度や紫外線等の影響を受けやすく容易に劣化が進行する。その際、環境中の酸素との接触が避けられないため、製品の安全性や信頼性、寿命という観点から、製品の抗酸化性や寿命評価が樹脂材料の重要な課題となっている。抗酸化性評価や劣化による寿命評価については、促進劣化を利用した耐候性試験が利用される場合が多いが、製品の機能特性に有意差が出るまで劣化させる必要があるため、評価試験が長期間にわたる場合も少なくない<sup>1)</sup>。促進劣化を利用したこれらの試験・評価は検討数に比例して評価期間が長期化するため、より正確で迅速な評価方法の開発が求められている。そのため、劣化による機能低下の前段階として現れる材料中の構造変化を赤外線吸収スペクトル（IR）測定等により計測し、早期に劣化を検出し、その後の寿命を予測する手法も利用されている<sup>2)</sup>。しかし、樹脂材料の需要が拡大するなか、これまで以上に高い抗酸化性材料の開発が要求されており、樹脂の耐久性の上昇に比して促進劣化時間も長期化するため、さらなる劣化評価期間の短縮が望まれている。この劣化評価期間の短縮には、精度の高い劣化予測手法が必要となる。そこで本研究では、

初期劣化を高感度に検出可能な化学発光測定<sup>3)4)</sup>を利用し、樹脂の劣化により蓄積する過酸化物量を劣化度の指標とし、その過酸化物蓄積速度を用いた劣化予測手法の検討を行った。また、劣化予測手法として従来から利用されているOITによる評価との比較を行った。

## 2 目的

寿命推定等の劣化評価には、耐候性試験機等を用いて、製品が利用される環境よりも過酷な条件で試料の劣化を促進させ（促進劣化）、製品の寿命、すなわちその試料の機能が低下する時間を評価することにより実環境での寿命を推定する手法が用いられている。しかし、樹脂材料の抗酸化性向上に比して、この寿命評価における評価期間が長期化しており、さらなる評価期間の短縮が求められている。そこで、機能が低下する期間まで促進劣化を行わず、その前段階である初期の酸化劣化から機能低下を引き起こす促進劣化期間を予測することで促進劣化期間を短縮する手法の提案を目指し、劣化予測手法の検討を行った。本研究では、評価対象物と劣化条件を絞り、樹脂の初期劣化により蓄積した微量な過酸化物を高感度に検出し評価することで、その後の劣化傾向を予測する簡易的な手法の確立を目的とした。具体的には、実際に熱劣化させたPPを試料と

して、化学発光測定による PP 中に蓄積した過酸化物量の評価を利用した樹脂の劣化予測手法の検討を行った。また、従来から簡易的な劣化予測手法として利用されている OIT を指標とした劣化予測手法を化学発光法により行い、両者の予測手法の比較を行った。

### 3 実験装置及び試料

#### 3.1 装置

化学発光測定には、主に東北電子産業株式会社製 CLD-100FC (測定波長域 300-650 nm) を使用し、試料調整には、島津社製恒温槽 STAC-P50M を使用した。

#### 3.2 試料

本研究に使用した樹脂は、三井化学株式会社より提供を受けた添加剤未添加の PP 粉末であり、平均分子量 (GPC 法, PS 換算値) は、 $M_n=8.4 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n$  比=4.5 であった。

### 4 OIT による劣化予測

#### 4.1 実験方法

OIT 測定は従来から熱分析機器を用いて行われている評価方法であるが<sup>5),6)</sup>、本研究においては化学発光測定装置を利用して OIT 測定を行った。化学発光測定装置による OIT 測定は、窒素気流中 (150 mL/min) で試料を所定の温度まで昇温したのち、空気気流 (150 mL/min) に切り替えて、この時点を開始点として測定を行った。測定温度は、130, 140, 150 °C とし、予測する温度は 60 °C とした。なお、通常の OIT 測定では、発光強度曲線の傾きが最大となる点から引いた接線とベースラインの交点を OIT とするが<sup>7)</sup>、本研究では、過酸化物蓄積量による評価との比較のため、化学発光強度が最大となる時点として評価を行った。また、酸化雰囲気は酸素ではなく空気を用いた。

#### 4.2 結果

130 °C における OIT の測定結果の解析例として図 1 に示した。図 1 中に示したように、通常は発光強度曲線の傾きが最大となる点から引いた接線とベースラインの交点を OIT とすることが多いが、本研究では、発光強度曲線が最大となる時間を  $OIT_{peak}$  と定義した。140, 150 °C の測定結果は図 2 に併せて示した。それぞれの測定温度における  $OIT_{peak}$  の対数を温度の逆数に対してプロット<sup>7)</sup>した結果を図 3 に示した。近似直線から 60 °C の時の  $OIT_{peak}$  を予測すると約 7 日という結果となった。60 °C における OIT の実測値は、25 日であり、予測結果と大きく異なる結果となった。別途行った 100, 110, 120, 140, 160 °C の OIT 結果より、同様に 90 °C の OIT を予測した場合には予測値 17.6 時間、実測値 17.7 時間であった。OIT による劣化予

測は、予測に使用する点数の増加や測定温度近傍の OIT を予測する場合には精度よく予測ができるものの、条件によっては精度が保証できず、その適用範囲には十分注意が必要であることがわかった。

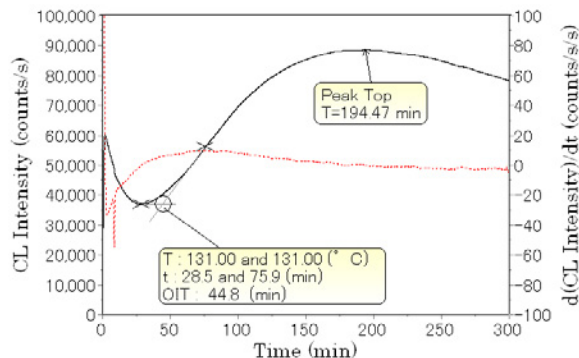


図 1 OIT 測定結果 (130 °C) と解析例

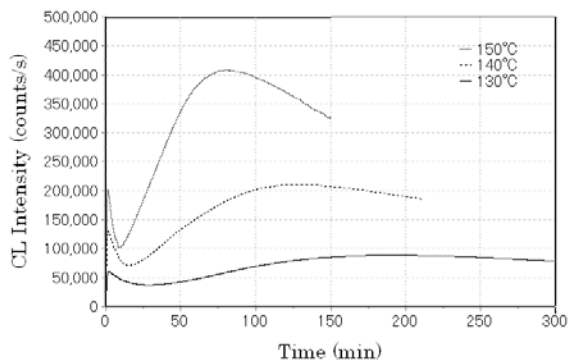


図 2 OIT 測定結果 (130-150 °C)

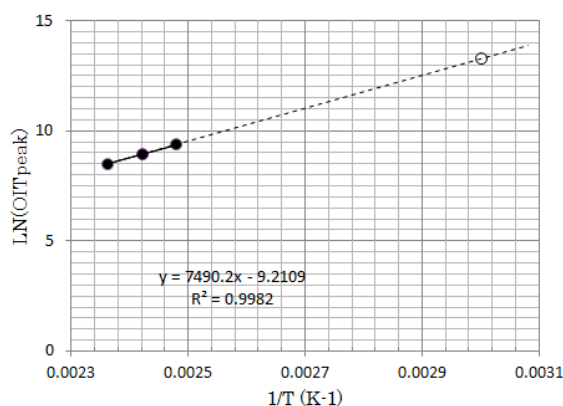


図 3 OIT の対数と温度の逆数の関係

### 5 過酸化物蓄積量による劣化予測

#### 5.1 実験方法

予め熱劣化させた調整試料について、劣化樹脂中に蓄積した過酸化物量を、化学発光測定装置により測定を行った。測定条件は、窒素流通下 (150 mL/min) の昇温測定 (30-150 °C) とした。試料容器は少量試料用の 20 mm φ のものを利用し、試料量は約 50 mg とした。劣化試料の

調整は恒温槽を使用し、劣化温度は 130, 140, 150 °C とした。各劣化温度において、熱劣化時間の違いにより、劣化度の異なる劣化試料を複数点用意した。なお、劣化 PP における過酸化物蓄積量の評価において、示差走査熱量計 (DSC) を用いた加熱時の過酸化物分解熱量と、化学発光測定装置を用いた加熱時の過酸化物分解による化学発光量との間に、相関関係があることは確認済みである<sup>8)</sup>。また、化学発光装置内で熱劣化試料と恒温槽内で熱劣化させた試料において、劣化時間が同じであれば劣化度が同じであることも確認済みである<sup>9)</sup>。

### 5. 2 結果

各設定温度における過酸化物蓄積量の変化を図 4 に示した。劣化試料の過酸化物蓄積量のうち、劣化時間 30 分以下の初期の値と過酸化物蓄積量最大となり、減少傾向になる値 (白抜きプロット) を除いた部分を過酸化物蓄積量による劣化度の評価可能範囲として、この範囲内のプロットを用いて求めた近似直線の傾きを各温度の過酸化物蓄積速度とした。この温度における過酸化物蓄積速度の逆数を温度の逆数に対してプロットしたものを図 5 に示した。この近似直線より、60 °C における蓄積速度を予測すると、蓄積速度は 0.58 counts/mg/sec であった。

ここで、劣化による過酸化物蓄積量の最大値が温度に寄らず一定であると仮定すると、図 4 における各温度の最大蓄積量の平均値である  $8.1 \times 10^5$  counts/mg に到達する時間は約 16 日と予測できた (図 6)。60 °C における過酸化物蓄積量の実測値は図 6 中にプロットで示したように、17 日 (24660 分) ~ 21 日 (30240 分) の間で最大値をとり、予測値と実測値の差は大きくなかった。OIT による予測手法と比較して、過酸化物蓄積量による予測手法は、劣化期間の予測に関して大幅に精度が向上することが示された。しかし、図 6 にあるように、過酸化物の最大蓄積量の実測値については、仮定で用いた最大値の約 3 倍の値であった。これは、劣化時における過酸化物の最大蓄積量は温度に依らず同等であると仮定して予測を行ったためであり、この仮定が誤っていたことを示している。また、蓄積速度についても、実測値は 1.1 counts/mg/sec であり、予測値の倍程度の値を示した。蓄積速度は、簡易的に過酸化物の生成速度と分解速度の差で表すことができるが、それぞれ温度依存をもった反応速度であり、また、生成する過酸化物の種類や分解温度等、考慮すべき様々なパラメータが考えられる。今回の簡易予測では、到達最大蓄積量を仮定して予測を行ったため、蓄積速度や最大蓄積量を精度良く予測することが出来なかった。今後、過酸化物の生成・分解速度を考慮に入れた劣化予測手法の検討を行えば、過酸化物最大蓄積量や蓄積速度の予測精度向上が行えると考えている。

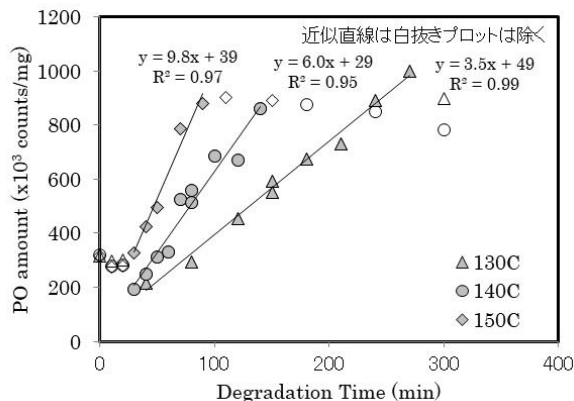


図 4 各温度における過酸化物蓄積量の変化

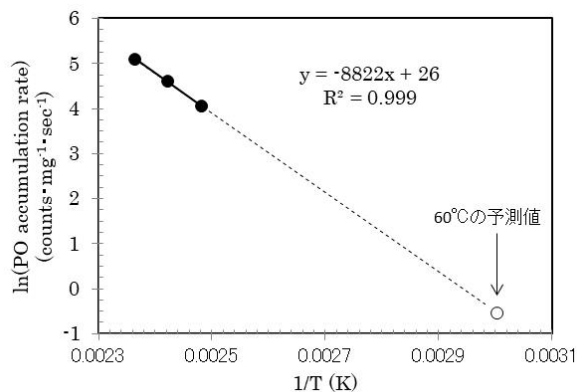


図 5 OIT の対数と温度の逆数の関係

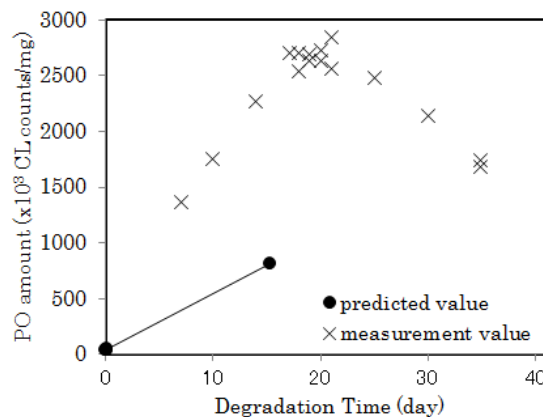


図 6 劣化予測値と実測値の比較

## 6 まとめ

本研究では、化学発光測定装置を用いて樹脂の初期酸化から、その後の劣化傾向を予測する簡易的な手法の確立を目指し、化学発光測定による PP 中に蓄積した過酸化物量の評価を利用した樹脂の劣化予測手法の検討、および OIT による予測手法との比較を行ったところ、以下のことがわかった。

(1) OIT による劣化予測は、予測に用いる測定点数や予測温度範囲を限って使用する場合には、迅速な予測手法として利用することが可能であるが、条件によっては予測

値と実測値の間に大きな開きが生じる可能性がある。

(2) 130～150℃の劣化進行度合いから 60℃の劣化度合いを予測するという本研究の温度条件では、迅速な劣化予測手法として従来から利用されている OIT を用いた予測よりも過酸化物質蓄積量評価による予測手法の方が精度の高い予測が行えた。

以上により、本研究で検討した過酸化物質蓄積量の評価による劣化予測手法は、熱劣化による劣化期間の予測という観点で、ある程度の精度を持った予測が可能であることがわかった。なお、OIT による予測手法は適用範囲に留意する必要がある。

過酸化物質蓄積速度等の予測を含め、予測精度を向上するためには、さらなる検討が必要であるが、劣化期間の簡易予測という観点では、今回の予測精度でも十分であると考えた。そこで、耐光性試験機による促進劣化の予測法の確立を行うために、今後は紫外線による光劣化の影響の検討と、劣化による過酸化物質生成・分解速度を考慮に入れた精度の向上を検討する予定である。

## 文献

- 1) 大石不二夫；“高分子材料の耐久性”，工業調査会，p.115 (1993).
- 2) 大沢善次郎；“高分子の劣化・長寿命化ハンドブック”，丸善，p.176 (2011).
- 3) 大沢善次郎；“ケミルミネッセンス”，丸善，p.48 (2003).
- 4) 佐藤恵美子，河野雅弘；マテリアルライフ学会誌，19[4]，P.155 (2007).
- 5) JISC 3660-4-2:2011.
- 6) ASTM D3895-14:2014.
- 7) 中谷久之；マテリアルライフ学会誌，19[4]，P.163 (2007).
- 8) 清水芳忠，内田剛史，新井充；マテリアルライフ学会誌，23[1]，P.16 (2011).
- 9) 清水芳忠，石見沙織，内田剛史，新井充；マテリアルライフ学会誌，29[1]，P.6 (2017).

## Prediction Method for Thermal Degradation of Plastics using Accumulated Hydroperoxides Estimation by Chemiluminescence

Yoshitada SHIMIZU, Saori ISHIMI, Mariko Takeuchi, Takashi UCHIDA and Mitsuru ARAI

The degradation of plastic materials is unavoidable especially by thermal and/or UV factors in use. In general, the weather resistance test by a fade meter is used to estimate the degradation period but the estimated term have been longer according to development of high durable plastics. The purpose of this study is to establish the prediction method for plastics for the contribution to the decreasing the term of those estimations for plastics.

In this study, chemiluminescence which can detect the initial oxidation of the samples with high sensitivity was applied for estimating the degradation degree of the samples, and polypropylene without oxidation inhibitor which degraded by oxidation in a thermostatic oven was used as the sample. The accumulate rates of peroxides amount on these samples caused by degradation were estimated by chemiluminescence measurements under a nitrogen atmosphere.

The degradation prediction of the samples at 60℃ was calculated by these rates at 130-150℃. This prediction value by this method showed good agreement with the actual measurement result, compared with the prediction method by oxidation induction time.