

ケミルミネッセンス法による極初期酸化度の検出と OIT（酸化誘導時間）の測定および分子量、残存添加剤量との相関

ケミルミネッセンス法による初期発光ピークは過酸化物量と相関し、その材料の“その時点”での酸化度を表す。一方、酸素、加熱下で測定を行う OIT（酸化誘導時間）測定では“その後”の酸化のしやすさを表す。そこで初期発光ピークと OIT との相関を見た。

初期酸化及び酸化誘導時間測定試験の内容

市販のポリプロピレン（PP）と、これに 2 種類の酸化防止剤をそれぞれ 0.2 質量分率配合した PP を 200℃でそれぞれ 1 回、3 回及び 5 回押出成形して酸化劣化度の異なる押出品 6 種を作製し、購入 PP（PP 単体という。）とあわせて 7 種を供試料とした。試料及び測定項目を表 1 に示す。

表 1－初期酸化及び酸化誘導時間測定試験の内容

供試料（7 種）				測定項目（2 種）
1	PP 単体（購入品）；Vir			1 初期酸化 2 酸化誘導時間
2	劣化度 1（酸化防止剤無・押出 1 回）；R1	5	劣化度 1（酸化防止剤有・押出 1 回）；AOR1	
3	劣化度 2（酸化防止剤無・押出 3 回）；R3	6	劣化度 2（酸化防止剤有・押出 3 回）；AOR3	
4	劣化度 3（酸化防止剤無・押出 5 回）；R5	7	劣化度 3（酸化防止剤有・押出 5 回）；AOR5	
PP 単体：一般グレード購入 押出回数を変えて劣化度調製		PP 単体に酸化防止剤を所定量添加 押出回数を変えて劣化度調製		初期酸化：N ₂ , 150℃ OIT：O ₂ , 200℃

測定結果

a) 窒素雰囲気での初期酸化測定結果（酸化防止剤無及び酸化防止剤有）

購入品の PP 単体試料 Vir と酸化防止剤無添加で押出成形回数を 1 回、3 回及び 5 回変えて強制的に酸化劣化度を調製した試料 R1、R3 及び R5 の窒素中での発光強度と測定時間との関係を図 1 に示す。また、酸化防止剤を 0.4 質量分率添加して同様に押出成形した試料 AOR1、AOR3 及び AOR5 の発光強度を図 2 に示す。図 2 には、比較のため図 1 の酸化防止剤無の試料の発光強度も併せて記載した。押出回数を増やして強制的に劣化させた AOR1、AOR3 及び AOR5 の発光強度は、無添加品 R1、R3 及び R5 に比べて非常に低く酸化防止剤の効果が顕著に現れている。

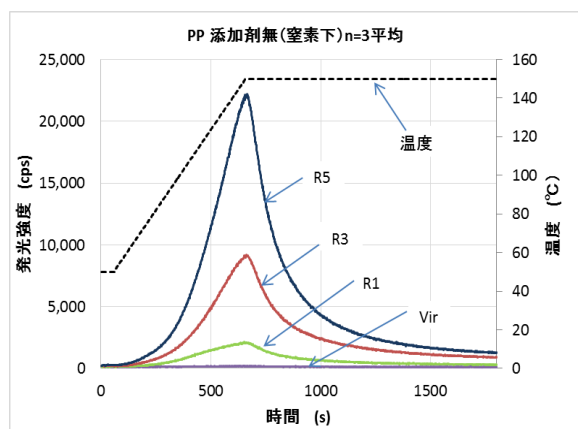


図 1－初期酸化測定結果（酸化防止剤無）

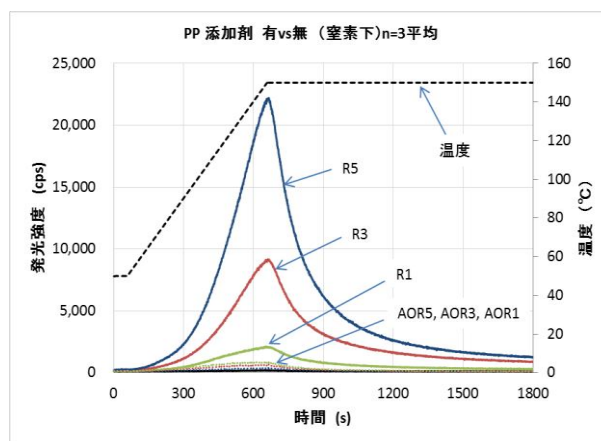


図 2－初期酸化測定結果（酸化防止剤無 & 有）重ね書き

ケミルミネッセンスアナライザーへのお問い合わせは

東京支店：044-411-1263
本社：022-266-1611
利府事業所：022-356-6111

TEIHOKE 東北電子産業株式会社

本社：仙台市太白区向山 2-14-1 TEL022-266-1611
web <http://www.tei-c.com> mail sales@tei-c.com

b) 酸化誘導時間（OIT）測定結果（酸化防止剤無及び酸化防止剤有）

酸化防止剤を添加していない試料 R1, R3, R5 及び Vir の酸化誘導時間を示す発光強度と測定時間との関係を図 3 に示す。また、酸化防止剤を 0.4 質量分率添加した試料 AOR1, AOR3 及び AOR5 の酸化誘導までの発光強度推移を図 4 に示す。図 3 に示すように、酸化防止剤無添加の試料 R1, R3 及び R5 ではいずれも酸化促進ガス（O₂）を供給後、約 10 分以内に急激な酸化が始まるが、押出回数変更による強制酸化劣化度が大きい程、酸化開始時間が早いことが分かる。一方、酸化防止剤を添加した試料 AOR1, AOR3 及び AOR5 は、酸化開始まで約 125 分を要したが、押出回数による強制劣化の影響は顕著には現れなかった。押出回数及び酸化防止剤が OIT に及ぼす影響を明らかにするために図 4 及び図 4 のデータを同尺度で図示した（図 5 参照）。0.4 質量分率添加した酸化防止剤が OIT 延長に及ぼす影響が大きいことがわかる。

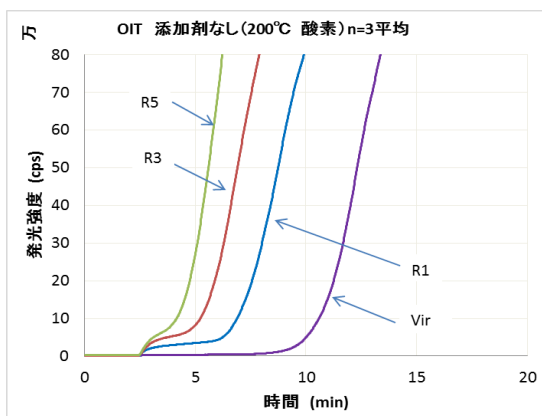


図 3—酸化誘導時間測定結果（酸化防止剤無）

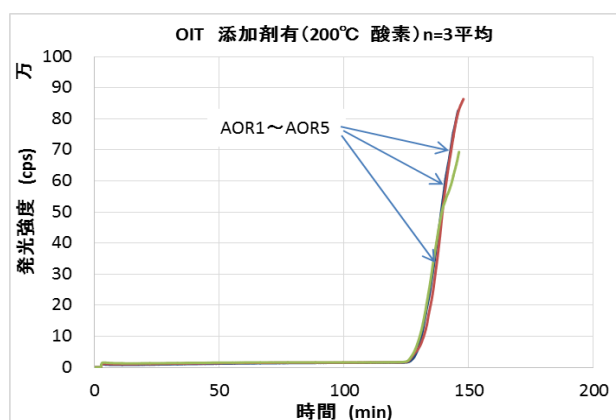


図 4—酸化誘導時間測定結果（酸化防止剤有）

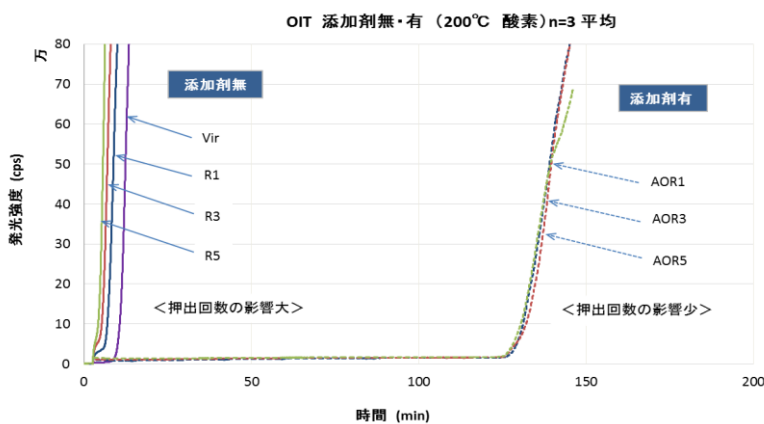


図 5—押出回数及び酸化防止剤が酸化誘導時間に及ぼす影響

c) 初期酸化と酸化防止剤との関係

図 2 に示したように、押出回数の増加と共に初期酸化による発光強度が大きくなり（R1 < R3 < R5），酸化防止剤を添加してもこの傾向は同じである（AOR1 < AOR3 < AOR5）。ただし、酸化防止剤の添加有無によって初期酸化の発光強度は大きく異なる（AORi < Ri）。このことを定量的に把握するために測定開始から 1800 秒までのカウント数の積算値[図 2 のピーク面積 1)（CL 面積）に相当]を試料の分子量と関連付けて図 6 及び図 7 に示す。

ケミルミネッセンスアナライザーへのお問い合わせは

東京支店：044-411-1263
本社：022-266-1611
利府事業所：022-356-6111

TEI HOKU 東北電子産業株式会社

本社：仙台市太白区向山 2-14-1 TEL022-266-1611
web <http://www.tei-c.com> mail sales@tei-c.com

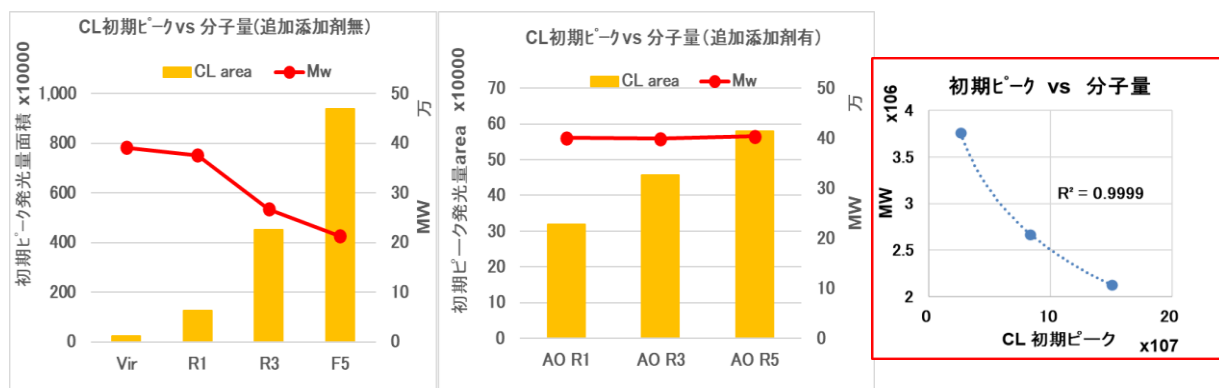


図6—酸化防止剤無(左)、有(中)の初期ピークと分子量変化、右図：添加剤無試料の初期ピークと分子量の相関

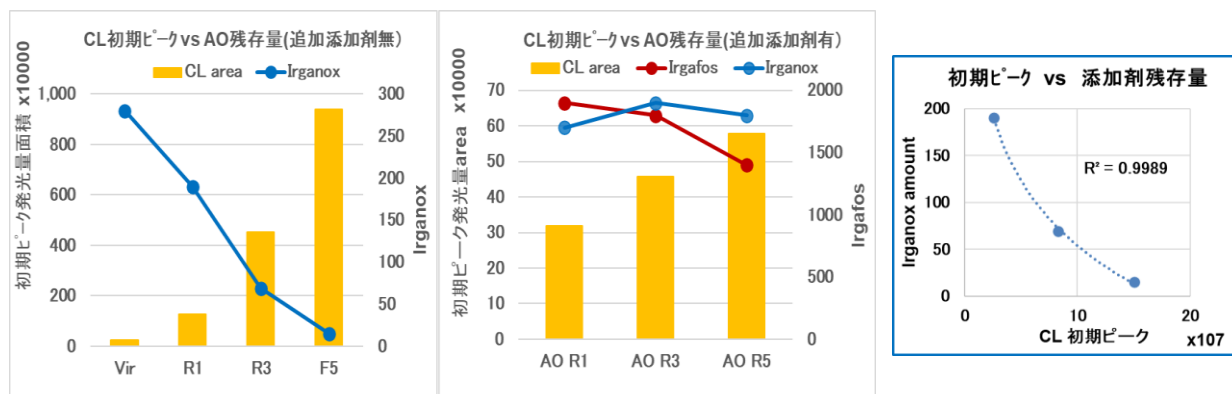


図7—酸化防止剤無(左)、有(中)の初期ピークと残存添加剤量の変化、右図：添加剤無試料の初期ピークと添加剤残存量の相関

図6及び図7によれば、酸化防止剤を添加した試料の初期酸化のピーク面積は酸化防止剤を添加していない試料に比べて約1桁低い発光量となっている。このうち、酸化防止剤無試料のピーク面積は同試料の分子量にほぼ逆比例している。分子量の低下は、成形時のせん断劣化及び酸化劣化の両方の影響によると考えられる。それに対して、酸化防止剤を添加した試料の分子量の変化は見られず、酸化防止剤が、ポリマーの分子量低下を伴うような酸化劣化を効果的に抑制している。酸化防止剤を追加添加していない試料では分子量低下と同様に元々含まれていたヒンダードフェノール系酸化防止剤(Irganox)の残存量の低下が明確に認められた。一方、酸化防止剤添加試料では、ピーク面積が $AOR1 < AOR3 < AOR5$ の順に増加しているが、Irganoxの低下はほとんど認められず(0.17-0.19-0.18 質量分率)、二次酸化防止剤として作用するリン系酸化防止剤(Irgafos)の残存量(0.19 > 0.18 > 0.14 質量分率)は発光強度と反比例で相関が認められた。

注 初期発光ピーク：過酸化物が分解し、発光が終了するまでの発光量の積算値。発光測定開始からピークが現れ、減衰して一定レベルへ戻る。

d)酸化誘導時間(OIT)と酸化防止剤との関係

酸化誘導時間(OIT)とは酸化が始まるまでの時間、すなわち試料の酸化しやすさを表す。内在過酸化物量を示す初期ピークとOITは図8に示すように相関する場合が多い。酸化しているものは、より酸化しやすくなっていることを示す。

図5に示すように、酸化防止剤無添加で押出回数を増やして強制的に酸化劣化させた試料(R1, R3及びR5)と、これに酸化防止剤を添加した試料(AOR1, AOR3及びAOR5)では酸化誘導時間に大きな差がある。図9に示すように、酸化防止剤無添加の試料は押出回数が増えるにつれて酸化誘導時間が短くなっており、これは試料の分子量の低下と比例している。

ケミルミネッセンスアナライザーへのお問い合わせは

東京支店：044-411-1263
本社：022-266-1611
利府事業所：022-356-6111

TEI HOKU 東北電子産業株式会社

本社：仙台市太白区向山2-14-1 TEL022-266-1611
web <http://www.tei-c.com> mail sales@tei-c.com

一方、酸化防止剤を添加した試料は、分子量の変化もなく、また押出回数に関係なく酸化誘導時間は非常に長く、差は見られなかった。このことから酸化防止剤が初期酸化を抑える効果だけでなく、酸化開始時期を遅くする（酸化劣化を遅くする）効果があることが確認できた。無添加の試料では初期発光ピークと同様に OIT は元々含まれていたヒンダードフェノール系酸化防止剤（Irganox）の残存量の低下と高い相関が認められ、残存量が少ないほど OIT は短くなった。一方、酸化防止剤添加試料では、OIT にはほとんど差は見られず、Irganox の低下もほとんど認められなかった。リン系酸化防止剤（Irgafos）の残存量は減少したが OIT は十分に長く、酸化安定性には影響しない減少率であると推測された。

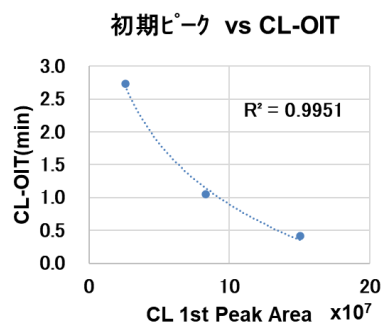


図8 CL 初期ピークと OIT の相関（添加剤無）

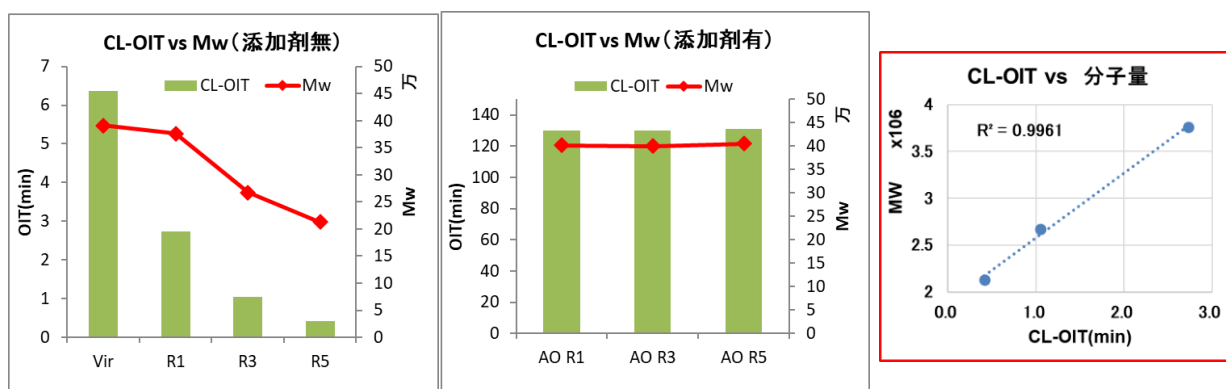


図9 酸化防止剤無（左）、有（中）の酸化誘導時間(OIT)と分子量変化、右図：添加剤無試料の OIT と分子量の相関

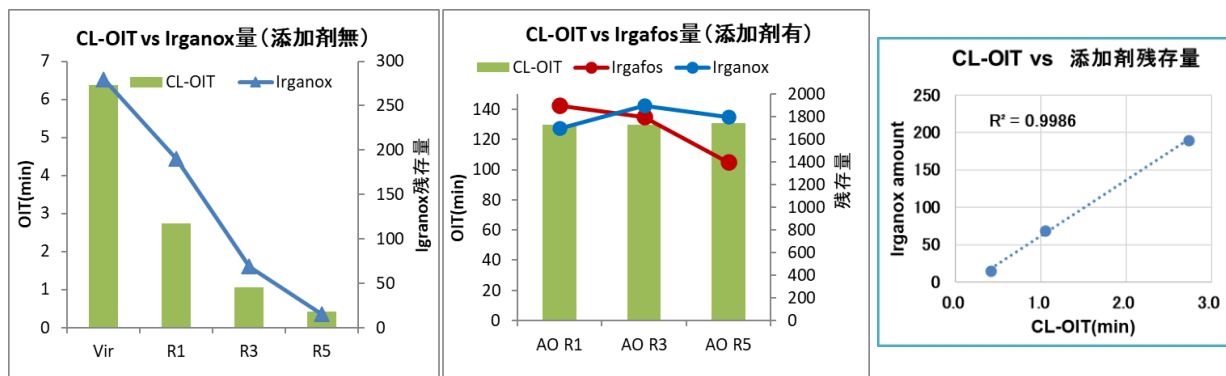


図10 酸化防止剤無（左）、有（中）の酸化誘導時間(OIT)と残存添加剤量の変化、右図：添加剤無試料の OIT と添加剤残存量の相関

この方法を用いた微少な酸化物の高感度検出法は 2018 年に JIS(日本工業規格) K7351「プラスチックに含まれる過酸化物の微弱発光の高感度測定方法」として公示され、プラスチック以外の有機材料に含まれる過酸化物も適用範囲に含まれている。2022 年 4 月には ISO4765:2022, “Chemically-induced ultra-weak photon emission (UPE)-Measurement as an analysis method of degradation of polymeric material”.としても採択された。

ケミルミネッセンスアナライザーへのお問い合わせは

東京支店：044-411-1263
本社：022-266-1611
利府事業所：022-356-6111

TEIHOKE 東北電子産業株式会社

本社：仙台市太白区向山 2-14-1 TEL022-266-1611
web <http://www.tei-c.com> mail sales@tei-c.com