

●ケミルミネッセンスアナライザーによる材料の劣化評価事例

Evaluation example of materials degradation by Chemiluminescence Analyzer

鷹 篤
Atsushi Takanohashi

Key Word : Chemiluminescence, Polymer Degradation, Autoxidation, Antioxidant, Weather Resistance Test

1 はじめに

ルミネッセンス（発光）とは、物質がエネルギーを吸収して励起状態となり基底状態に戻るときに、そのエネルギーの一部または全部を光として放出する現象の総称である。特にルミネッセンスの中でも、エネルギー源が化学反応によるものである場合は、ケミルミネッセンス（化学発光）と呼ばれている。

ケミルミネッセンスの身近な例としては、コンサート会場で電気を使わずに光るスティックがある。これは、スティックの中で蛍光液と酸化液が混ざり、化学反応によってエネルギーを得て励起状態の分子が生成することで光を発している。その他には、犯罪捜査で血痕を光らせて検出するルミノール反応がある。この反応ではアルカリ性水溶液中の過酸化水素によるルミノールの酸化によって発光するが、赤血球中のヘモグロビンに含まれる鉄が発光反応を促進する触媒となることを血痕の検出に利用している。

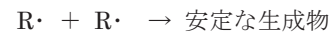
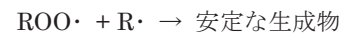
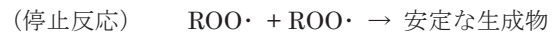
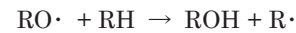
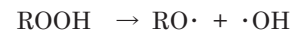
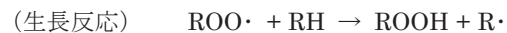
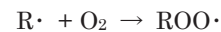
一方、日常で利用しているプラスチックやゴム等の高分子材料でも、空气中で熱や光によって酸化劣化すると、目に見えない極微弱な発光が観測されることがわかっている。高分子材料のケミルミネッセンスについては、1960年代から論文等が公開され始め¹⁾、材料の劣化評価、熱安定性試験及び添加剤の効果等、様々な酸化反応と関連付けられるようになったことで関心が寄せられるようになった。

特に近年、極微弱な発光を高感度で検出する分析方法は、ケミルミネッセンス法（化学発光法）として知られ、高分子分野のみならず、食品分野、生化学分野等でも品質を評価する方法として多く利用され、報告されている。また、2018年には JIS K 7351:2018「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」が発行されている。弊社では2020年に超高感度発光計測装置・ケミルミネッセンスアナライザー（東北電子産業株式会社製 CLA-FS 4）を導入し、材料の劣化評価等に活用している。本報では、高分子材料の評価に関して、ケミルミネッセンスアナライザーの分析原理と特徴、および実際の測定事例を紹介する。

2 分析の原理と特徴

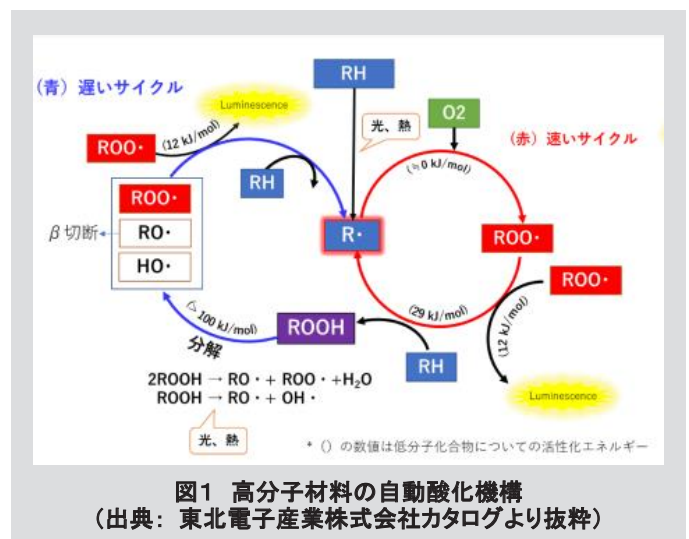
2.1 高分子材料の化学発光の原理

高分子材料の酸化過程は、一般に、開始反応→成長反応→停止反応からなる。まず、熱や光によって水素が引き抜かれて活性ラジカルが生成する（開始反応）。生成した活性ラジカルは速やかに酸化されてペルオキシラジカルとなり、さらに水素を引き抜き、新たな活性ラジカルを生成する（成長反応）。一方、活性ラジカル同士の反応によって、安定な生成物になると活性ラジカルは無くなる（停止反応）。



いったんラジカルが生成する開始反応が起こると、酸素を介して連鎖的に酸化反応が進み、ラジカル生成が加速される反応が繰り返されることから自動酸化と呼ばれている^{2) 3)}

(図1)。



東亜合成株式会社 R&D総合センター 基盤技術研究所

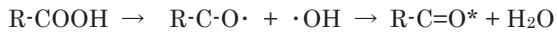
Base Technology Laboratory, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD.

これらの酸化過程の中で、次の3つの反応によって励起カルボニル (C=O*) が生成し、ケミルミネッセンスを生じるといわれている^{2) 3)}。

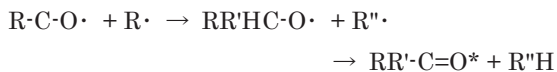
1) アルキルペルオキシラジカル同士の反応 (Russell 機構)



2) ヒドロペルオキシドのカルボニルと水への分解



3) ペルオキシラジカルのメタセシス反応



ケミルミネッセンスアナライザーでは、これらから放出された発光を検出している。実際の測定では、試料を加熱することによって、試料中のヒドロペルオキシドおよびペルオキシラジカルを分解し、ケミルミネッセンスを生じさせている。その際、測定雰囲気を変化させることで、過酸化物量や酸化劣化のしやすさを評価することができる。

2.2 ケミルミネッセンスアナライザーの装置構成

弊社所有のケミルミネッセンスアナライザーの装置構成の概念図を図2に示す。試料室は、ガス流通による測定雰囲気置換、ヒーターによる試料の温度制御が可能である。検出器は、試料室の真上にあり、高感度の光電子増倍管 (PMT) が用いられている。試料から発せられた光は、UV-IR カットフィルタを付けた石英窓を通過して検出される (単一光子計数法、検出波長 300 nm~850 nm)。試料室にセット可能な試料は、最大サイズ 5 cm φ × 高さ約 1 cm で、固体でも液体でも良い。試料量は 0.1 g~数 g 程度あれば十分であるが、本装置では高感度に検出できる検出器を備えているため、数ミリグラム程度でも十分に測定可能なこともある。試料間で測定結果を比較する場合、試料サイズは可能な限り合わせる必要がある。なぜなら、検出器までの距離、試料面積 (発光面積) は、発光強度に影響するためである。

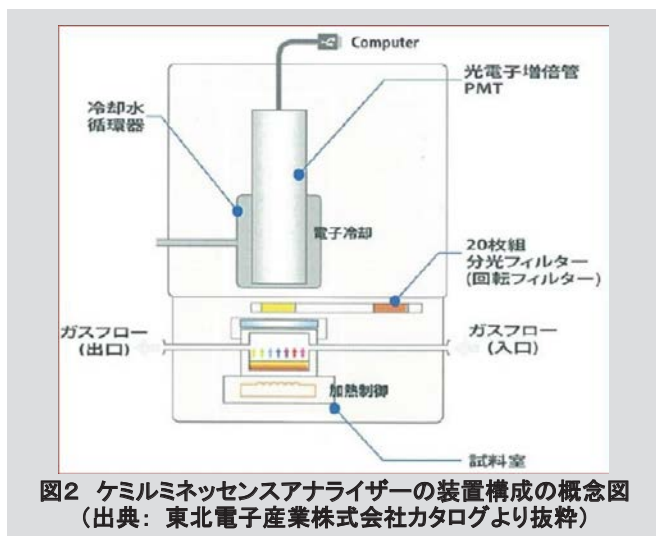


図2 ケミルミネッセンスアナライザーの装置構成の概念図 (出典: 東北電子産業株式会社カタログより抜粋)

2.3 ケミルミネッセンス測定で得られる情報

一般に、ケミルミネッセンス測定では、不活性ガス流通下あるいは酸素ガス (または空気) 流通下で試料を加熱して発光を検出する。

不活性ガス流通下での測定は、試料中に蓄積した過酸化物量の多少を評価することができる。窒素流通下でケミルミネッセンス測定した場合の一般的な発光挙動を図3に示す。化学発光の原理で述べたように、高分子材料は大気中では自動酸化機構により、試料中に過酸化物が蓄積している。この状態の試料を加熱すると、試料中に蓄積された過酸化物が分解し、ペルオキシラジカルとなってケミルミネッセンスを生じる。やがて過酸化物の分解およびペルオキシラジカルの生成はほとんどなくなり、ケミルミネッセンス強度 (以下、CL 強度) は弱くなる。CL 強度のピーク高さ、および CL 強度の累積 (積算 CL 強度) は、過酸化物量に応じるため、高分子材料等の酸化劣化度合いを評価することができる。

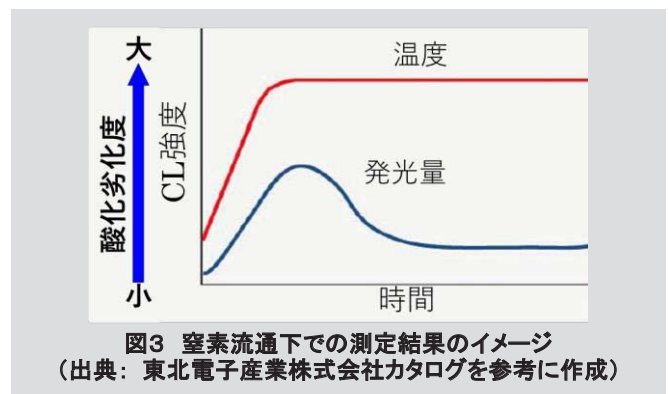


図3 窒素流通下での測定結果のイメージ (出典: 東北電子産業株式会社カタログを参考に作成)

また、空気あるいは酸素ガス流通下での測定では、試料室内で酸化を促進させることで、高分子材料等の耐酸化性を評価することができる。一般に、安定剤の効果、熱劣化による寿命予測の指標として用いられている^{4) 5)}。

3 測定事例

3.1 成形による樹脂ペレットの劣化評価

酸化防止剤含有量と成形時の酸化劣化度の関係を探るため、酸化防止剤Aおよび酸化防止剤Bをそれぞれ添加し、加熱押出成形で酸変性 PP 樹脂ペレット3種類を作製した (表1)。以前から酸化劣化度の評価は、過酸化物量の測定が知られているが、初期の酸化では蓄積量がわずかで検出できないことが予想された。一方、ケミルミネッセンスアナライザーは酸化劣化で生じた過酸化物を高感度で検出できる。そこで、各樹脂ペレットについて、次のとおり窒素雰囲気下でケミルミネッセンス測定をおこない、CL 強度による、酸化防

止剤量と劣化度合いの評価を検討した。

1. ステンレス製シャーレ 50 mm φ に試料 3.0 g をのせる。
2. 窒素流通下 (50 mL/min) で 160°C 保持し、シャーレを試料室にセットする。
3. 測定を開始し、10 分後に測定を停止する。

実験の結果、酸化防止剤量の違いで CL 強度は大きく異なった (図 4)。試料①は、試料②、③に比べて著しく高い CL 強度を示した。これは、酸化防止剤 A が少ないこと、酸化防止剤 B が含まれなかったことにより、押出成形中に酸化が進行し過酸化物の蓄積がより多かったためと考えられる。

表 1 酸変性 PP ペレット中の酸化防止剤濃度 [wtppm]

No.	酸化防止剤 A	酸化防止剤 B
①	210	0
②	360	380
③	380	550

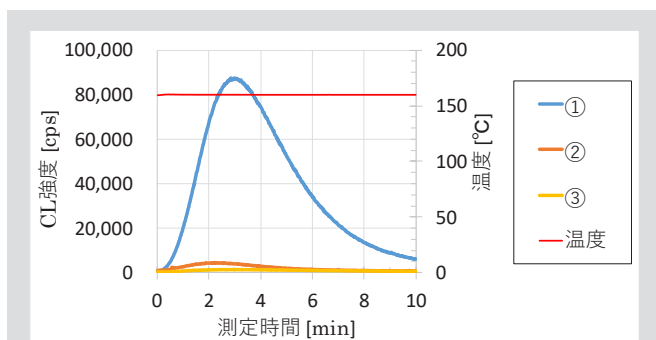


図 4 酸化防止剤含有量の異なる酸変性 PP のケミルミネッセンス

測定開始から終了までの CL 強度を累積した積算 CL 強度とペレット中の酸化防止剤濃度との間には負の相関が見られた (図 5)。試料②に比べて試料③の積算 CL 強度が低いのは、酸化防止剤 B の効果による差であると考えられる。

積算 CL 強度は過酸化物量に相当すると考えられ、酸化劣化度合いを定量的に議論できる。したがって、酸化防止剤の

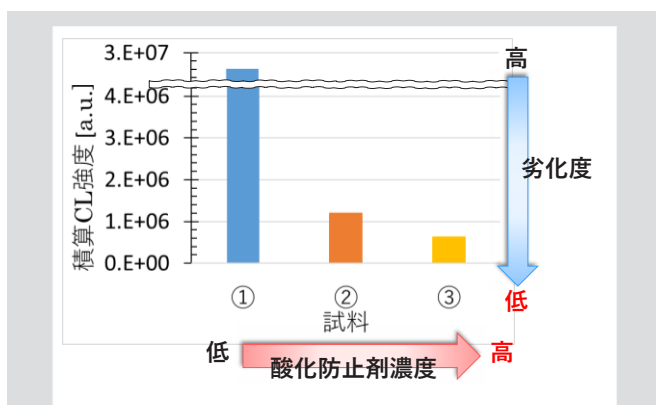


図 5 酸化防止剤濃度と積算 CL 強度の関係
積算 CL 強度は、測定開始から 10 分間の累積 CL 強度

添加量を変化させた酸化抑制効果、あるいは加速劣化試験後の酸化劣化度合いが比較的容易に評価できる方法といえる。

3.2 耐候性試験とケミルミネッセンスの関係

変成シリコン樹脂が主成分の試料 (ベース樹脂) に各種アクリル系樹脂を配合して耐候性の向上を検討した。促進耐候性試験によるクラック発生時間 (機能が損なわれた時間) を指標とした評価の結果は表 2 のとおりであった。今後さらなる耐候性の向上を検討するにあたり、ケミルミネッセンスアナライザーによる促進耐候性試験の期間短縮を試みた。

まず、表 2 の試料①~④について、促進耐候性試験を 150 時間実施し、酸化劣化で生じる過酸化物を蓄積させる。次に、窒素雰囲気下でケミルミネッセンス測定を次の手順 1~4 のとおり実施し、過酸化物の蓄積量に応じた CL 強度から、耐候性と CL 強度の関係を調査した。

1. アルミ製シャーレ 20 mm φ に試料 5 mm φ をのせる。
2. 窒素流通下 (50 mL/min)、試料室にセットする。
3. 試料室温度 40°C で測定を開始し、20°C/min で 150°C まで昇温後、保持する。
4. 測定開始から 20 分後に測定終了する。

実験の結果、試料間で CL 強度に差異が見られ、発光挙動が異なった (図 6)。発光挙動の差異については、測定開始から 150°C への昇温中にそれぞれ構造の異なる過酸化物が分解していると考えられるが、詳細は不明である。

表 2 試料構成と耐候性試験におけるクラック発生時間

No.	試料構成	クラック時間 [h]
①	ベース樹脂のみ	150
②	ベース樹脂/ アクリル系樹脂 A	200
③	ベース樹脂/ アクリル系樹脂 B	600
④	ベース樹脂/ アクリル系樹脂 C	1,000

ベース樹脂: 変成シリコン樹脂

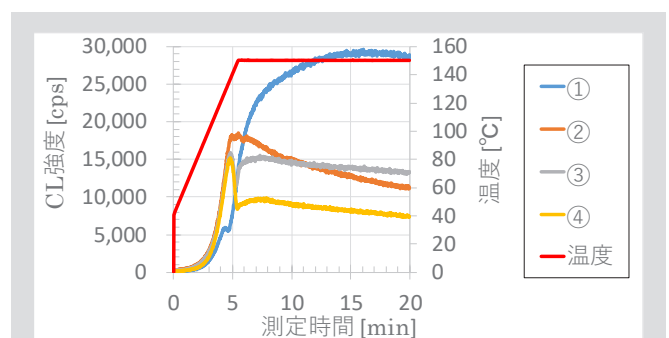


図 6 耐候性試験 150 時間後の変成シリコンのケミルミネッセンス

また、ケミルミネッセンス測定開始から 10 分間の CL 強

度を積算した値を縦軸とし、横軸に促進耐候性試験でのクラック発生時間をとると、強い負の相関を示した（図7）。

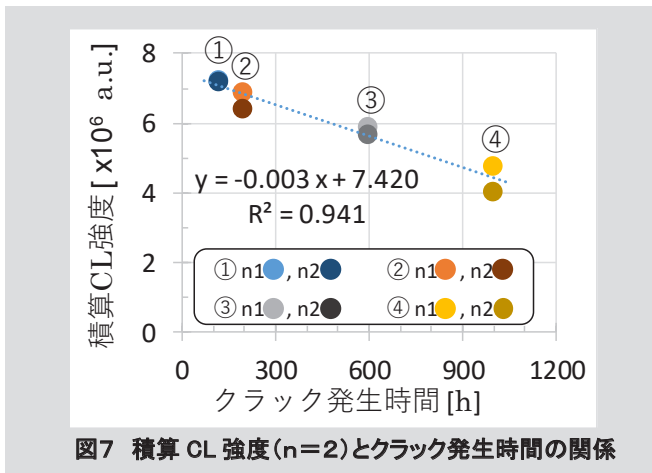


図7 積算 CL 強度 (n=2) とクラック発生時間の関係

図7より、同様の試料構成でアクリル系樹脂の配合を新たに検討する場合は、耐候性試験を150時間実施した試料を用意し、ケミルミネッセンス測定で10分間の積算CL強度を算出するのみで、クラック発生時間が予測できることが示唆された。従来クラック発生に至るまで1,000時間を超える耐候性試験時間を要して評価していたことを考えると、大幅な試験期間の短縮につながるものである。

3.3 樹脂フィルムの耐酸化性評価

現行の酸化性PP樹脂フィルム（試料①）の製品寿命を延ばすため、酸化防止剤処方を最適化した改良品（試料②）を作製した（表3）。従来の加速劣化試験による酸化防止剤濃度の経時変化追跡では評価に時間を要するため、酸素雰囲気下で試料の酸化劣化を促進しながらCL強度を測定する方法で、耐酸化性を評価した。なお、今回は、いったん窒素流通下で所定温度まで昇温させた後、酸素流通に切替え、CL強度が急激に増大し減衰するまでのケミルミネッセンスを測定した。また、耐酸化性の評価は、酸素流通に切替えた時点からCL強度が急激に増大するまでの時間（酸化誘導時間、OIT: Oxidation induction time）を指標とした。OITは、酸化防止剤が酸化反応の進行を抑制しCL強度がほぼ一定で推移している時間であり、酸化抑制効果が高いほど長くなる。また、CL強度の急激な増大は酸化抑制効果が失われたことを示す。OIT測定（評価）手順は次のとおりである。

1. アルミ製シャーレ 20 mm φ に試料 5 mm φ をのせ、窒素流通下（50 mL/min）、試料室にセットする。
2. 試料室 40℃ から 20℃/min で 200℃ まで昇温する。
3. 200℃ になったら酸素流通（50 mL/min）に切替え、この時点を開始点とする。
4. CL強度が急激に増大して減衰したら測定終了する。

5. ケミルミネッセンスの最も急激な勾配を外挿した直線とベースラインとの交点をOITとする。

実験の結果、酸化防止剤含有量の多い試料②は、試料①よりもOITが長く、耐酸化性が高いことが示された（図8）。なお、ケミルミネッセンス測定をn=2で実施すると、チャートはほぼ再現したため精度の高い測定方法といえる。

表3 酸化性PPの酸化防止剤配合量 [wtppm]

No.	酸化防止剤 a	酸化防止剤 b	酸化防止剤 c
①	600	1,500	400
②	600	2,500	1,400

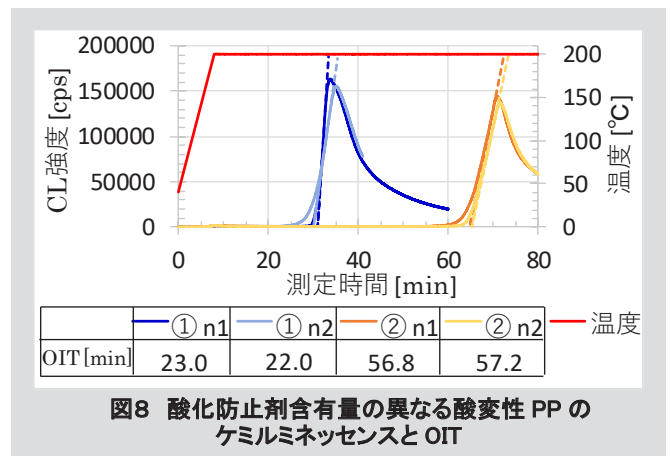


図8 酸化防止剤含有量の異なる酸化性PPのケミルミネッセンスとOIT

4 まとめ

ケミルミネッセンスアナライザの測定原理および実際の測定事例によって、高分子材料の劣化評価に有用であることを紹介した。特に、酸化防止剤の効果あるいは耐候性の評価期間は大幅に短縮できる可能性がある。

研究開発や品質保証において、評価期間の短縮が可能となることは非常に魅力的である。一方、樹脂の種類や配合組成が大きく異なる試料間の比較は、発光挙動が異なるため単純ではないなど課題もある。

今後、様々な試料の測定に取り組み、データを蓄積していくことでケミルミネッセンスアナライザの適用範囲を広げ、研究開発のスピードアップに貢献していきたい。

引用文献

- 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 (2003) p.82.
- 2) 同上, pp.43~45.
- 3) 大澤善次郎, マテリアルライフ, **3**, pp.32~39 (1991).
- 4) 山田理恵, ぶんせき, **2021**, 329.
- 5) 田中丈之, 日本ゴム協会誌, **71**, pp.109~113 (1998).