

# 化学発光測定によるポリプロピレンの寿命推定方法の検討

## A Study on Lifetime Estimation Method of Polypropylene by Chemiluminescence Measurement

田中菜穂子  
Nahoko TANAKA

藤田道朝  
Michitomo FUJITA

西岡 淳一  
Jun-ichi NISHIOKA

電線被覆材料には塩化ビニル樹脂やポリエチレンなど様々な材料が使用されている。製品設計において、要求性能に応じて使用材料の長期劣化評価を行い、その製品の寿命を推定している。特に熱老化による寿命推定の場合、これまで機械的特性である伸びを劣化指標とした方法を用いてきたが、今回、化学発光を指標とした代替方法による残存寿命の推定方法について検討した。

Various materials such as polyvinyl chloride resin and polyethylene are used as sheathing and insulation materials for electrical wire. In product design, according to the required performance, the lifetime of the product is estimated by evaluating the long-term degradation test. For the case of lifetime estimation by thermal aging, elongation or other mechanical properties have been conventionally used, as a degradation index.

In this study, we have investigated an alternative method for of estimation test the residual lifetime using chemiluminescence as an index.

### 1. はじめに

寿命推定等の劣化評価には、熱老化試験や耐候性試験など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、その試料の機能性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。特に、電線の被覆に使用する絶縁材料は、製品使用温度の上限値を決定する試験方法に準じた評価方法を用いて、伸びの変化が終点に至る時間から温度-寿命特性（アレニウスプロット）を求めることにより耐熱性能を評価し、材料の配合設計及び材料選定の判断基準の一つとしている。

従来から用いられてきた寿命評価方法の課題の一つとして、熱劣化期間を予測しにくく、データ取得が予想通りに進まず長期の評価期間を費やしてしまうことが挙げられる。特にポリプロピレンやポリエチレン等の場合、伸び変化が徐々に低下するのではなく、ある時点で急変することから、所望のデータが得られず評価の出戻りが生じる場合もある。また、これら材料の抗酸化性向上を図った場合には評価期間の更なる長期化も考えられる。

これまでの劣化評価における課題を解決するために化学発光（ケミルミネッセンス）法による酸化誘導時間（OIT: Oxidative Induction Time）から材料の残存寿命を求めて余寿命を推定する方法について検討を行ったので本稿で報告する。

### 2. 化学発光法（ケミルミネッセンス法）

#### 2.1 自動酸化機構と酸化防止剤の役割

高分子材料は様々な環境下に曝される間に、光、熱、放射線、電気的作用、機械的作用、微生物、薬品、大気汚染物質、水分、金属、塩素、酸素などが劣化因子となり、劣化を受ける。なかでも酸素は上記のほとんどの劣化因子に関与しており、その役割は大きく、図1に示す自動酸化反応により連鎖的に高分子の劣化は進行する。<sup>1)</sup>

高分子材料（RH）は、光や熱などの刺激によりラジカル（R・）を生成して酸素と反応しペルオキシラジカル（ROO・）を生じ、ROO・はRHから水素を引き抜いてR・を再生し自身は過酸化物（ROOH）となる。この繰り返しにより高分子材料の酸化劣化が進行する。ROOHは不安定でその分解により新たなラジカル（RO・など）を生成する。これらの新たなラジカルはRHからH・を引き抜きR・を増加させるため酸化劣化が加速される。このように連鎖的に劣化が進行し、徐々に加速していくことから自動酸化と呼ばれる。

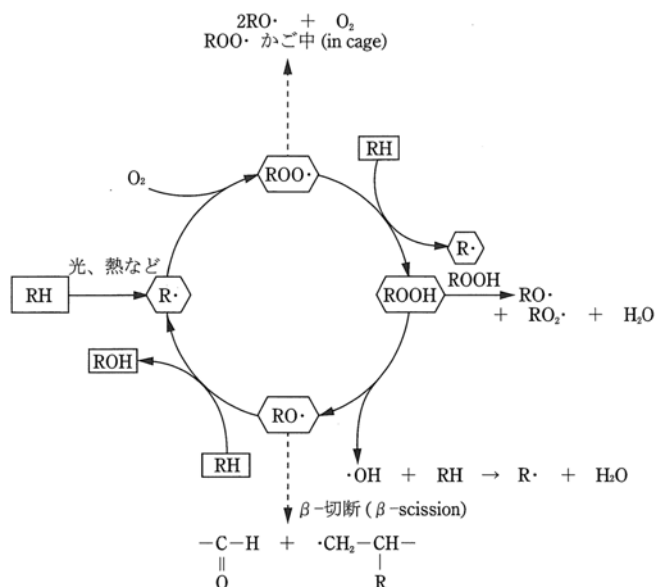


図1 自動酸化機構

高分子の劣化によって特性が失われて様々な不具合を生じることから、通常高分子材料には劣化を防止するために酸化防止剤などの添加剤が用いられている。酸化防止剤の役割としては、フェノール系酸化防止剤はROO・にH・を供与しROOHとし、自らはより安定なラジカルであるフェノキシラジカルとなりROO・の安定化を図る。また、リン系酸化防止剤はROOHをより安定なROHに分解し、自らは酸化されることでROOHの安定化を図ることが一般的に知られている。高分子材料の種類によって酸化防止剤を複数組み合わせることで効果を高めている。

### 2.2 化学発光による劣化評価

高分子材料の解析には様々な分析装置、分析方法が用いられるが、代表的な劣化分析法としてフーリエ変換赤外分光光度法(FT-IR)での成分分析及び構造変化、示差走査熱量測定(DSC)によるエンタルピー(熱量)の変化、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法による劣化前後での分子量変化を調べる方法などがある。これらの劣化分析では目的に応じて適切な化学的アプローチで分析する必要がある。

本検討で用いた化学発光法(ケミルミネッセンス法)では、先述した自動酸化反応で生成するペルオキシラジカル(ROO・)、アルコキシラジカル(RO・)や過氧化物(ROOH)などが励起状態のカルボニルや活性酸素の1つである一重項酸素を生成しながら安定な基底状態の化合物に変化し、その際に過剰なエネルギーが熱や光として放出された微弱な光、つまり化学発光(ケミルミネッセンス)を検出する方法である。<sup>2)</sup> 発光メカニズムの一例を図2に示す。<sup>3)</sup>

この原理を用いた装置(ケミルミネッセンスアナライザー)は、人の眼には見えない非常に微弱な光(例えば、蛍の光の10000分の1程度)を測定する高感度な微弱発光検出装置であり、高分子の酸化劣化由来のケミルミネッセ

スを捉えて材料の酸化劣化度を測定することができる。物性試験のような機械的特性の変化や他の劣化分析法ではある程度酸化反応が進まないと変化が見られないが、ケミルミネッセンス法は、酸化の中間生成物であるROOHを高感度に直接検出するため、強度の低下、色の変化などが現れる前の酸化の極初期の変化を捉えることが可能である。

この化学発光測定の活用により長期促進試験や暴露試験の時間を削減、開発時間の短縮、不良や故障の原因解明、原料のチェック、製造工程時の酸化劣化の管理による品質向上などが期待できる。<sup>4)</sup>

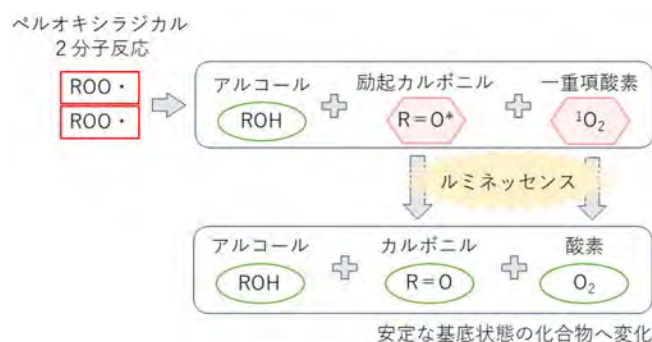


図2 発光メカニズム(例)

## 3. 試料及び測定装置

### 3.1 試料

本検討では、酸化防止剤を所定量添加したPP樹脂(ブロックPP)をφ0.4mm単線導体に厚さ0.23mmで被覆したものを試料とした。なお、酸化防止剤はフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、金属不活性剤の3種類を一定の比率で添加した。表1に試料概要を示す。

表1 試料

試料	酸化防止剤総量 [wt%]
No.1	0.15
No.2	0.45
No.3	0.75

### 3.2 装置及び測定条件

東北電子産業(株)製ケミルミネッセンスアナライザーCLA-FS5を用いて、所定温度の試料室に試料を入れ、酸素流通下(50 ml/min)で加熱し発光強度を測定した。試料容器は20mmφのアルミシャーレを使用した。

試料No.2を試料室温度160℃で測定した例を図3に示す。試験開始後、発光は一定時間平衡を保つが、樹脂の劣化が始まると発光が観測される。樹脂の劣化の進行とともに発光強度は急激に大きくなり、劣化のピークを迎えたのち発光強度は減少に転じる。

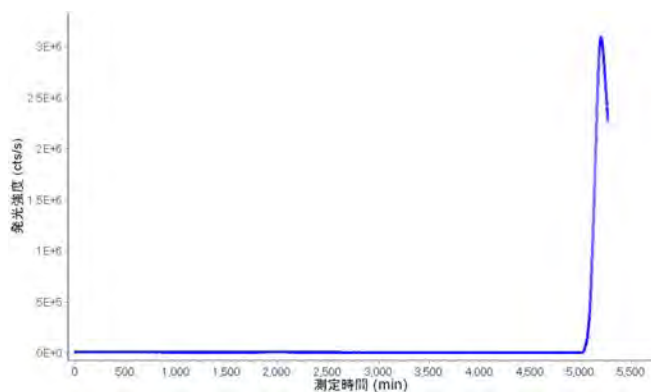


図3 化学発光測定例

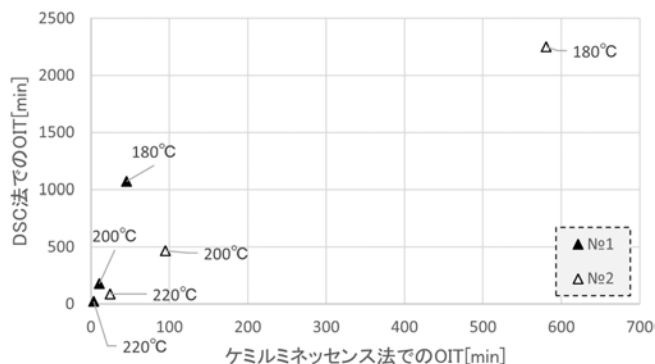


図4 測定方法の違いによる OIT の関係性

## 4. 検討結果と考察

### 4.1 酸化誘導時間の測定

酸化誘導時間とは、酸化反応により発熱や発光が生じる時間（酸化誘導時間：Oxidative Induction Time）であり、材料劣化の指標の一つである。従来より酸化特性を評価する方法として示差走査熱量計（DSC）を用いた OIT 測定方法が用いられている。DSC 法はケミルミネッセンス法と同様、自動酸化反応を捉えることができる装置でありこれまでも比較検証が報告されている。<sup>5)</sup> 両者の同時測定においては PP 樹脂の融点以下の温度範囲では OIT がよく一致した結果が報告されている。また、300℃ 近くまでの高温領域までの昇温条件での比較実験では、DSC 法では結晶融解等の影響が顕著に出ており、融点以上の高温領域では DSC 法は酸化挙動のみをとらえることはできないとし、酸化反応を捉えるのはケミルミネッセンス法の方が感度が高いと結論付けている。

今回、DSC（NETZSCH 株製 DSC3500）を用いて、ケミルミネッセンス法と OIT の比較を行った。試料は No.1 と No.2 を用いた。

ケミルミネッセンスアナライザーによる OIT 測定では、測定温度 180～220℃ の試験室に試料を入れて密閉、酸素流通下（50 ml/min）で加熱した。発光強度の立ち上がり時間（酸化が始まる際に急激に発光が増加するまでの時間、ベースラインと立ち上がりの傾き）から OIT を算出した。また、DSC による OIT 測定では、発熱反応の立ち上がり時間から OIT を算出した。測定温度における両者測定法での OIT 値の関係性を図 4 に示す。ケミルミネッセンス法の方が立ち上がり時間は早く、その違いは測定温度が低くなるほど顕著に現れることが分かった。このことは、酸化による発熱反応より早く化学発光が生じていることを示唆している。したがって、OIT を指標とした劣化評価においては、ケミルミネッセンス法の方がより短時間で測定できることから効率的な寿命推定評価に活用できると考える。

### 4.2 長期熱老化試験における伸び変化

試料 No.2 及び No.3 での熱老化後の引張試験における破断時伸びの変化を図 5 および図 6 に示す。島津製作所製オートグラフを用いて管状試験片での引張試験を行った。熱老化温度は 120、135、150℃ とした。どの温度条件においても伸びの変化は、ある時点で急変することがわかる。熱老化試験においては、より低い温度条件では伸び変化まで長時間を要する。また、酸化防止剤添加量が多いほど伸び変化に至るまでの時間は延びる。

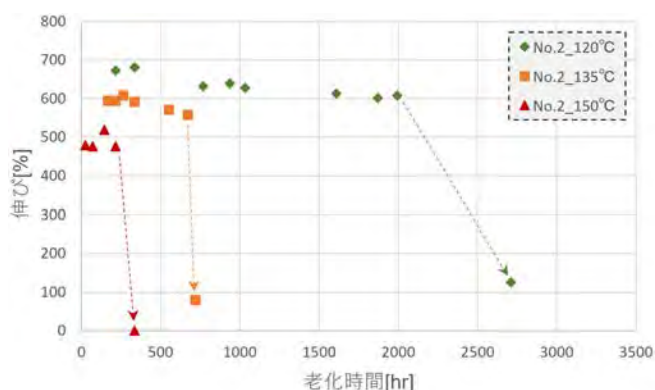


図5 熱老化3条件での伸びと時間の関係

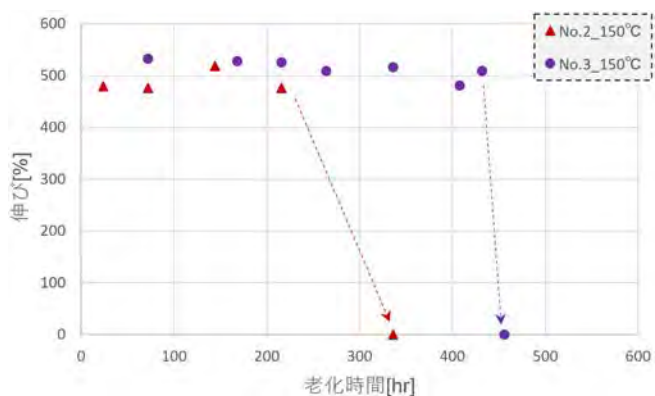


図6 添加量異なる試料での伸びと時間の関係



### 4.3 酸化防止剤量の変化

材料の劣化の進行を防止するために酸化防止剤を添加しているが、熱老化試験における酸化防止剤含有量の変化を把握するために高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて定量分析を行った。試料No.2の熱老化した被覆部分を採取して凍結粉碎した後にソックスレー抽出を行い、添加剤成分を抽出した溶液で測定を行った。熱老化時間に対する酸化防止剤の初期からの残存割合を図7に示す。

材料中の酸化防止剤の残存割合は時間の経過とともに徐々に減少していることから、材料の加熱時間とともに酸化防止剤が消費され、酸化防止効果が低下していると考えられる。また、図6の伸びが急変する時点を照らし合わせると酸化防止剤の残存割合が小さいことから、酸化防止剤が消費されて初めて伸びが低下することも分かった。つまり、酸化防止剤の効果がなくなると一気に樹脂自体の劣化が進行し、伸びの変化が現れると考えられる。

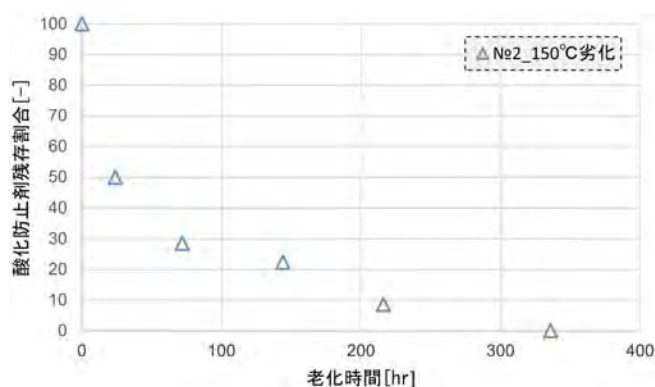


図7 試料No.2 150°C劣化品での酸化防止剤残存割合

### 4.4 ケミルミネッセンス法による酸化誘導時間

試料No.2を用いて150°C熱老化試験を行い所定の時間に取り出した試料毎にケミルミネッセンス法によりOITを測定した。

試料の熱老化時間とOITとの関係を図8に示す。OITは熱老化時間の経過とともに徐々に短くなり、酸化しやすくなっていることを示した。4.2項で示した伸びのような

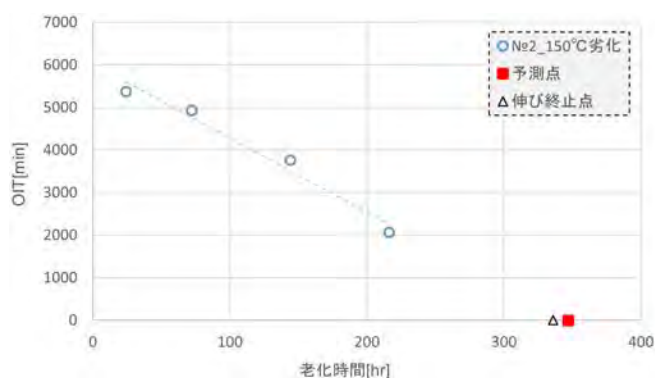


図8 試料No.2 150°C劣化のOIT変化

劣化直前の急な変化ではなく時間の経過とともに徐々にOITが減少し、OITは直線的な変化を示した。その近似式から伸びの終止点を予測したところ、伸びの実測終止点と概ね一致していることが分かった。

### 4.5 予測法の妥当性検証

ケミルミネッセンス法から得られたOITを劣化指標とし、その変化から伸びの終止点を予測する寿命推定方法を見出したが、その妥当性を確認するために熱老化温度条件および酸化防止剤添加量の違いにおけるOITの終止点予測と伸び終止点との比較を行った。

まず、熱老化温度条件では試料No.2での135°C熱老化試験を用いてOITを測定した。135°C熱老化試験でのOIT変化を図9に示す。加熱条件違いでも同様に伸び変化が見られない時間からOITは変化し、その近似式から予測した終止点時間は伸び実測値と概ね一致することが分かった。

さらに、酸化防止剤添加量の異なる試料No.3での150°C熱劣化試験を用いてOITを測定した結果を図10に示す。温度条件の違いと同様の傾向を示し、そのOIT変化の近似式から予測した終止点は伸び終止時間と概ね一致した。これらの結果から、ケミルミネッセンス法でのOITの変化を用いた伸び終止点予測は精度が得られると考えられる。

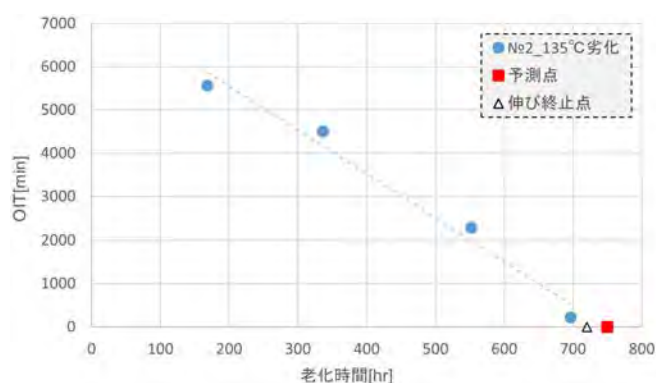


図9 試料No.2 135°C劣化品での予測

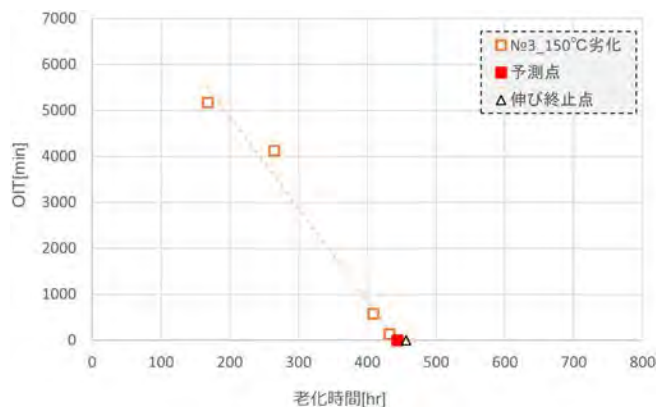


図10 試料No.3 150°C劣化品での予測

## 5. ま と め

今回、ケミルミネッセンス法を用いて、OIT を劣化指標とした寿命推定方法の妥当性を確認した。

- ・酸化防止剤の効果がなくなると一気に樹脂自体の劣化が進行して伸びの変化が現れる。
- ・ケミルミネッセンス法での OIT は酸化防止剤の減少とともに徐々に短くなる。
- ・伸びの変化が見られない段階であっても、ケミルミネッセンス法での OIT を用いて伸びの劣化終止点を予測可能である。

今回は、PP 樹脂を被覆した電線を用いて劣化の終止点を予測する方法について報告したが、次の段階として、ケミルミネッセンス法による OIT を劣化指標としたアレニウスプロットからの活性化エネルギーを用いた寿命推定方法について検討を行っている。引き続き、短時間で効率的な評価方法の一つとしてケミルミネッセンス法の活用、実用化に向けた検討を進める。

## 参 考 文 献

- 1) 大澤善次郎, “ケミルミネッセンス”, 丸善, 78-80
- 2) 大澤善次郎, “ケミルミネッセンス”, 丸善, 43-45
- 3) 東北電子産業(株), カタログ, Oct. 2020, Vol.02.2
- 4) 山田理恵ら, マテリアル学会誌, 19[4]173-178
- 5) P. K. Fearon, et. al., DSC combined with chemiluminescence for studying polymer oxidation, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.76 (2004) 75-83

SWCC (株)

田中 菜穂子 (たなか なほこ)  
技術開発本部 評価センター  
製品 / 開発品および材料の評価業務に従事

SWCC (株)

藤田 道朝 (ふじた みちとも)  
技術開発本部 評価センター長  
製品 / 開発品および材料の評価業務に従事

SWCC (株)

西岡 淳一 (にしおか じゅんいち)  
技術開発本部 新領域開発センター 基盤技術開発課長  
先行技術開発・新製品開発に従事