

# 化学発光分析法による高分子の劣化評価

キーワード：化学発光、高分子、劣化、ラジカル、ルミノール

## 概要

高分子劣化の問題は製品の寿命、価格、設計などに大きな影響を与えます。このように工業的に重要度の高い高分子の劣化を、今回ルミノール発光試薬を用いた分析法により評価することができました。本方法は従来法に比べ簡便かつ迅速に行えることがわかりました。

## 高分子の劣化

高分子の劣化は図1に示されるように連鎖的なラジカル生成に基づく、自動酸化反応によって起こることが知られています。すなわち、いったんラジカルが生成されるとアルキルラジカル( $R\cdot$ )、ペルオキシラジカル( $RO_2\cdot$ )、アルコキシラジカル( $RO\cdot$ )及びヒドロペルオキシド( $ROOH$ )などの活性種が徐々に増加し、劣化反応が促進されます。この反応は高温では容易に進みますが、室温のような温和な条件下でも様々な要因により起こることが知られています。また、劣化速度は試料の安定性やその履歴に関係し、同じ条件下でも大きな違いが生ずることもあります。このような劣化の原因となるラジカルは光、温度、湿度、熱履歴など様々な要因により生成します。

一般的な高分子材料ではこのような自動酸化反応の進行を防ぐためヒンダードフェ

ノール(BHT)などの安定剤を添加しています。また、紫外線によるラジカル生成を防ぐため紫外線吸収剤などを加えています。

## 高分子劣化の評価方法

従来、高分子の劣化評価には物性試験や化学構造の測定などいろいろな手法が用いられてきました。しかし、これらはかなりの労力を必要とし、また目的に応じた的確な方法を選択するために経験と技術を要します。

一方、劣化を早期に発見することは、前述の高分子の自動酸化反応を考えますと、非常に重要です。しかし、劣化の初期段階(ラジカルの生成)を的確に評価する方法はこれまでほとんど知られていませんでした。近年、高性能の化学発光測定装置を用い、高分子中のラジカルから放射される極微弱光を直接測定すれば、劣化評価に応用が可能であるという報告[1]がなされました。しかし、この装置は高性能の光電子増倍管を備え、さらに温度制御を必要とするなど複雑でかつ高価なものです。

当研究所ではこのような従来法の欠点を解決するため、ごく一般的なルミノール化学発光を用いた高分子表面の活性種(ラジカル)測定を検討し、一定の成果を得ました。この結果に基づき、化学発光分析法を高分子劣化の評価に応用することを試みました。

## 高分子劣化の評価

試験法の概要を図2に示します。このように、化学発光分析装置内部の試料室(暗室)におかれた高分子試料にルミノール溶液を滴下し、そのときに放射される光を検出器で検出します。実際の試験においてはルミノール溶液滴下後、すぐに高分子表面から光が放射されます。発光量とラジカル量(劣化度合い)との間には相関関係があるため、この光の強度を測定することにより、高分子の劣化度評価を行うことができます。また、測定時間は数分で、従来の強度試験等比べてかなり迅速に評価することができます。

実際の高分子に応用した例を図3に示し

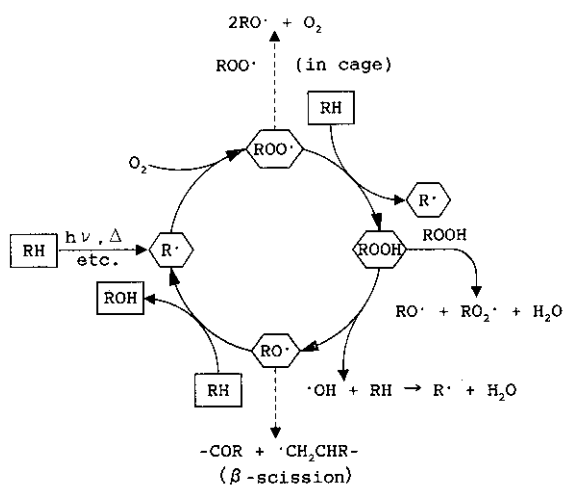


図1 高分子の自動酸化機構

ます。この図はポリエチレンペレットを熱間圧延してフィルムを作製し、それを室温で放置した場合の化学発光強度の変化を示したものです。図からよくわかるように添加剤（安定剤）を添加した一般のポリエチレン（UPPE S681）ではフィルム作製後から徐々に発光量が増加しますがその割合はわずかです。一方、安定剤を添加していない特殊なグレードのポリエチレン（SHOLEX F5012M）では、試料作製直後は一般グレードのものと、その発光量には違いがありませんが、時間経過とともに発光量が大幅に増加していることがわかります。しかし、この保存期間（20日間）において、この2つのサンプルは両者とも外見上変化がありませんでした。このように、本方法では比較的容易に目では判断できないような高分子劣化の初期段階（ラジカルの生成）を評価することができます。さらに、測定を長期にわたり行うことにより、高分子の劣化を的確に捉えることが可能です。

### 用途

本方法は現在のところ装置の制約があり、板状もしくは粉末状のものしか測定できませんが、高分子（チップ、フィルムなど）、各種保護被膜、塗料などの劣化度の評価に応用が可能です。さらに、劣化促進試験と組み合わせることによりポリマーの添加剤（安定剤）などの評価も可能です。また、プラスチックに限らず繊維製品の光劣化などにも応

用できるものと思われます。

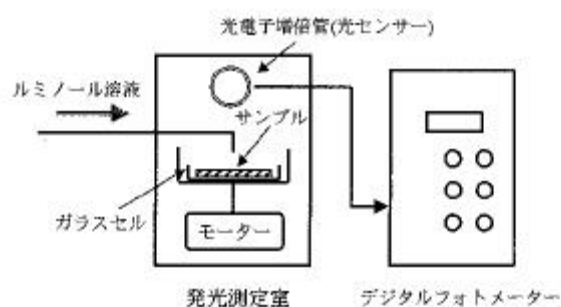


図 2 化学発光測定装置

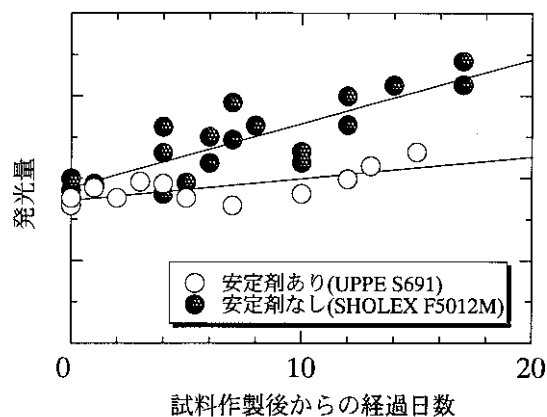


図 3 ポリエチレンの劣化挙動

### 参考文献

[ 1 ] 大津善次郎, 防錆管理, 33, 78 (1989)

作成者 生産技術部 高分子表面加工グループ 中島陽一 Phone:0725-51-2582  
発行日 平成10年7月31日