

示差走査熱量計 DSC-60Plus

## 示差走査熱量計DSCによる劣化させた ポリプロピレンの酸化誘導時間(OIT)測定

川口 惇史

### ユーザーベネフィット

- ◆ DSCでは酸化誘導時間測定により、ゴム、プラスチックなどの劣化度合や酸化防止剤の効果を評価できます。
- ◆ 「OIT自動終了ソフトウェア」を用いることで、測定の自動終了と酸化誘導時間の自動解析を行うことができます。

### ■はじめに

ゴム、プラスチックなどの高分子材料は、成形加工時や使用時に空気中の酸素を吸収することで酸化反応が進行し、様々な劣化現象が引き起こされます。その為、一般的に高分子材料には、酸化劣化を防ぐ為に酸化防止剤などの添加剤が加えられています。酸化防止剤の効果や、熱や光などに対する耐性や劣化度合の評価は、開発、製造段階において非常に重要です。この添加剤効果や劣化度合は示差走査熱量計DSCにより、酸化誘導時間(OIT)を測定することによって評価することができます。本稿では、異なる時間熱処理を行い劣化させたポリプロピレンと、紫外線照射を行い劣化させたポリプロピレンについて、酸化誘導時間測定を行った結果をご紹介します。

### ■酸化誘導時間測定

酸化誘導時間とは、酸化反応による発熱が生じる時間のことを言います。測定方法としては、不活性雰囲気中である温度まで昇温し、目的の温度に達してから温度保持し、雰囲気ガスを不活性雰囲気から酸素や空気に切り替えます。そして、切り替えた時間から酸素吸収による発熱ピークの立ち上がりまでの時間を酸化誘導時間(OIT)として評価します。例として図1にポリプロピレンの酸化誘導時間測定の結果を示します。

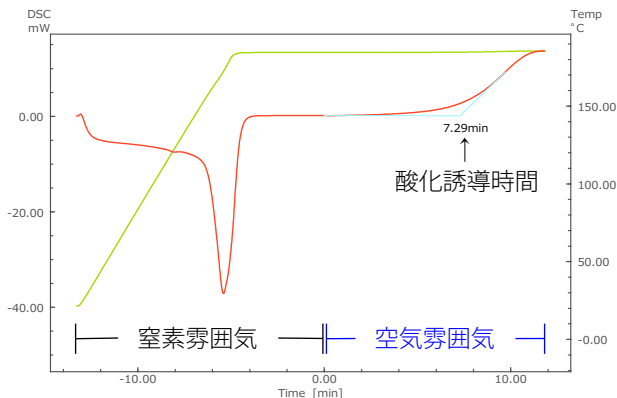


図1 酸化誘導時間測定の例(ポリプロピレン)

この測定では、窒素雰囲気中で185℃まで昇温して温度保持し、その後空気雰囲気に切り替えた後に、7.29分で酸化が生じていることがわかります。熱分析装置用ワークステーションLabSolutions™ TAの応用プログラム「OIT自動終了ソフトウェア」を用いることで、酸化によるピークを検出して測定を自動で終了し、ピークの立ち上がり開始時間により酸化誘導時間を自動で解析することができます。

### ■測定試料

熱処理を行ったポリプロピレンの測定では、150℃で456時間、624時間、744時間、1080時間の熱処理を行ったポリプロピレンと、熱処理を行っていないポリプロピレンの合計5点を用いました。紫外線照射を行ったポリプロピレンの測定では、5時間の紫外線照射を行ったポリプロピレンと紫外線未照射のポリプロピレンの合計2点を用いました。この内、熱処理を行っていないポリプロピレンの試料外観を図2に示します。



図2 試料外観

### ■サンプリングと測定条件

試料は全て約0.5～1 mmほどに細かくカットし、図3のようにアルミニウムセルに入れて測定に用いました。測定条件を表1に、装置外観を図4に示します。



図3 サンプリングの様子

表1 測定条件

示差走査熱量計	: DSC-60 Plus
加熱速度	: 20 °C/min
温度条件	: 室温から215℃まで昇温後に温度保持
試料量	: 10～20 mg
雰囲気	: 切り替え前 - 窒素50 ml/min 切り替え後 - 空気50 ml/min



図4 装置外観

## ■ 熱処理を行ったポリプロピレンの測定結果

図5、6に熱処理を行っていないポリプロピレンと、456時間の熱処理を行ったポリプロピレンの測定結果を示します。また、図7に、各試料の熱処理時間と酸化誘導時間の関係のグラフを示します。

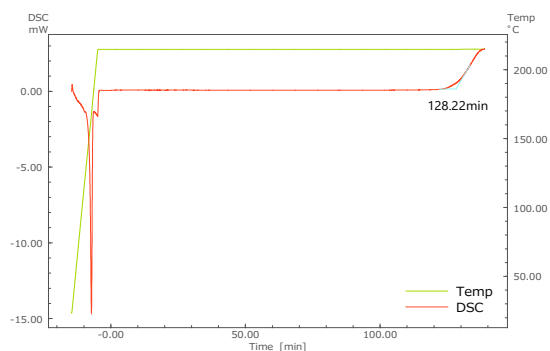


図5 熱処理を行っていないポリプロピレンの測定結果

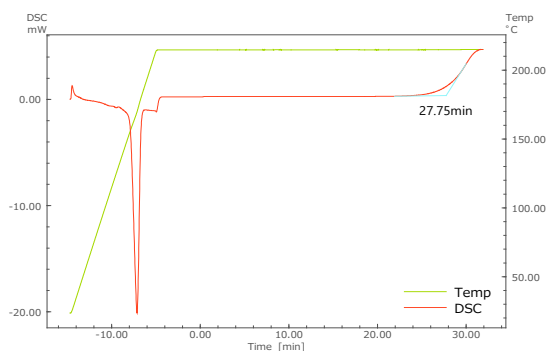


図6 456時間の熱処理を行ったポリプロピレンの測定結果

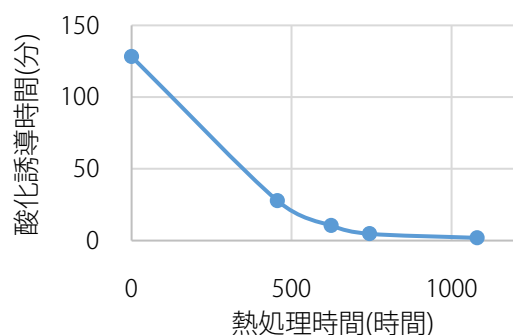


図7 各試料の熱処理時間と酸化誘導時間の関係

図7から、試料の熱処理時間が長くなるにつれて酸化誘導時間が短くなったことから、熱処理により試料の劣化が進み、酸化しやすくなっているということがわかりました。

LabSolutionsは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

## ■ 紫外線照射を行ったポリプロピレンの測定結果

図8に紫外線未照射のポリプロピレンの測定結果を、図9に紫外線を5時間照射したポリプロピレンの測定結果を示します。

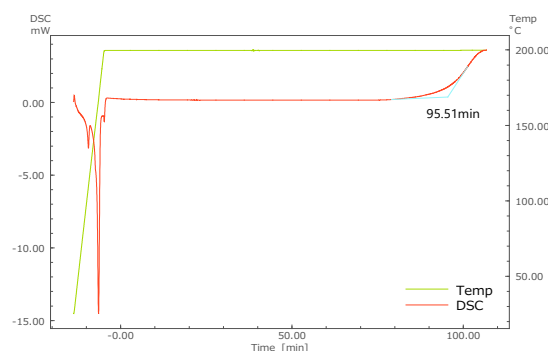


図8 紫外線未照射のポリプロピレンの測定結果

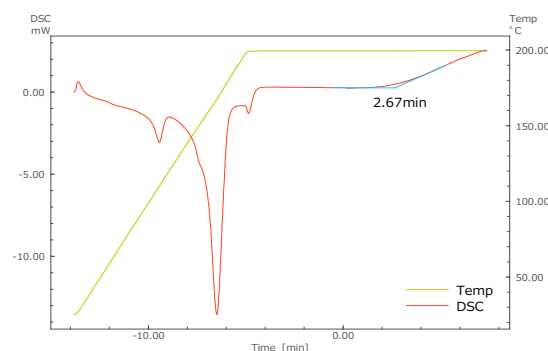


図9 紫外線を5時間照射したポリプロピレンの測定結果

図8、図9から、紫外線を照射していないポリプロピレンは酸化誘導時間が約95分でしたが、紫外線を5時間照射したポリプロピレンの酸化誘導時間は2.67分となっており、窒素雰囲気から空気雰囲気に切り替えた後にすぐに酸化が始まっていることがわかります。このことから、5時間の紫外線照射により試料の劣化が急激に進んだということがわかります。

## ■ まとめ

熱処理時間を変えたポリプロピレンと、紫外線照射を行ったポリプロピレンの酸化誘導時間を測定することで、試料の劣化度合の評価を行うことができました。本稿で紹介したように、DSCでは高分子材料の劣化度合や酸化防止剤の効果を、酸化誘導時間測定により確認することが可能です。