

Technical Note テクニカルノート ACL-05

‘11-04-30

Title: ポリオレフィン・ポリマー、ポリイソプレンの酸化挙動

ACL Instrumentsのケミルミネッセンス(CL)を使ってさまざまな特性を評価することができます、とくにCLはペルオキシラジカルの検証には本質的に向いています。安定性評価やプロセス開発やモニタあるいは品質管理や安全評価に効果的にお使いになれます。測定原理を一口に説明すれば、測定サンプルのラジカルが再結合する時に励起状態が発生し、励起状態の緩和過程で光子を放出し発光します。この化学発光を検出する手法です。

ポリオレフィンは容易に酸化します。そのためにこのプラスチックがいつも酸化防止剤や他の添加物によって処理される理由です。非晶質部分は原理的に酸化による影響を受け易い。一方の結晶部分は酸素分子がその中に拡散することができないくらいの充填密度により、酸化崩壊機構に対して耐久力があります。このようにポリマーのモルフォロジーは一般に酸化挙動に主要な影響を及ぼし、ポリマーを配向させることにより酸化を防止することができます。そのため商業的には延伸処理によりファイバーやフィルムにすることが行われています。こうした延伸処理は構造的、物質的な安定性に関与しています。電子分布にわずかな不均衡を生成するようなMesomeric効果を持つポリプロピレンでは、最終的に、ペルオキシ基を含むラジカル基によって水素を引き離し、酸化に対する感度が高くなります。

ケミルミ(CL)法が得意とする応用測定は

■酸化反応の動的解析

■酸化状態の解析

■加熱分解

■改質

■架橋結合

などです。

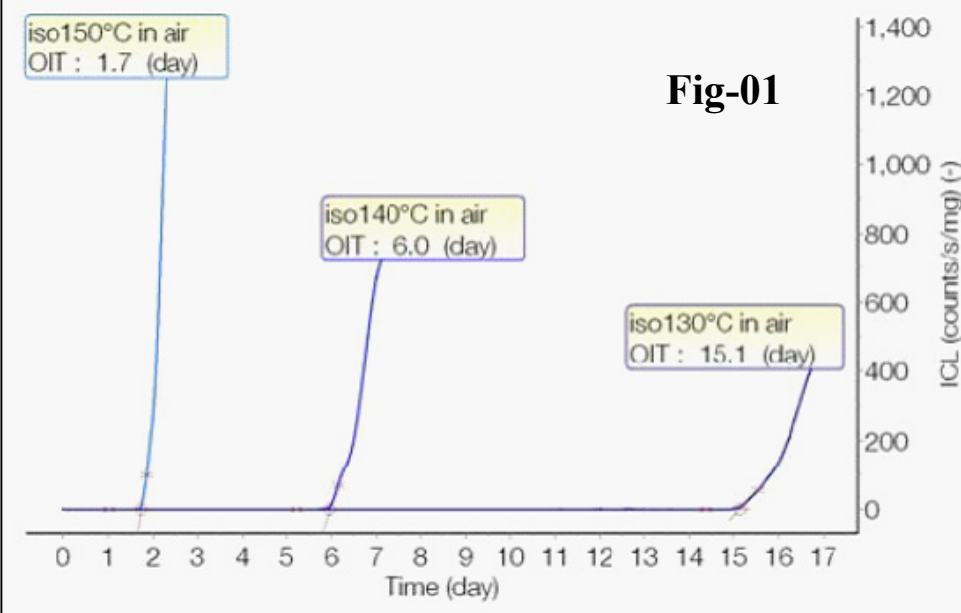


Fig-01はポリエチレンを測定サンプルとし、空気雰囲気30ml/minにて左から等温条件150°C、140°C、130°Cに設定したものです。縦軸は測定サンプル重量(mg) 当りのCL強度 (カウント数) です。それぞれの酸化誘導時間 (OIT) は1.7日、6.0日、15.1日となっています。

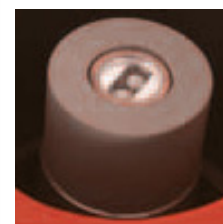
ACL・CL装置は熱分析装置DSCのように

- 昇温測定モード
- 等温測定モード

があります。



写真はACL/CLの電気炉部と試料保持部 (中央) 測定容器は20mmφ



DSC (熱分析装置) の電気炉と熱流検出部

ACL/CLは検出感度が非常に高いので等温測定モードだけでなく、昇温モードでは昇温速度0.02K/minから測定することができます。

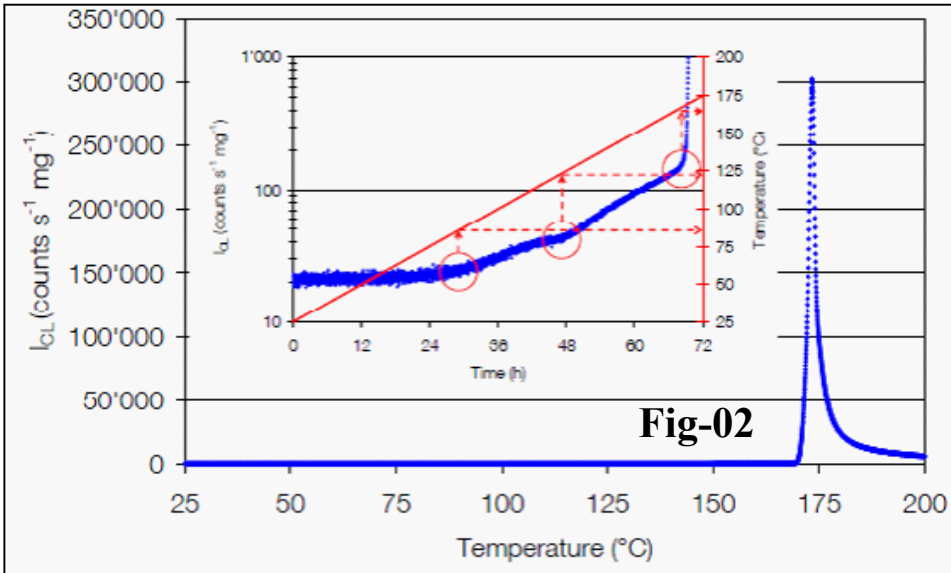
PalMetrics

〒350-1328 埼玉県狭山市広瀬台2-16-15 さやまIC21
電話 04-2941-3090 FAX 04-2941-3095

Technical Note テクニカルノート ACL-05

'11-04-30

Title: ポリオレフィン・ポリマー、ポリイソプレンの酸化挙動

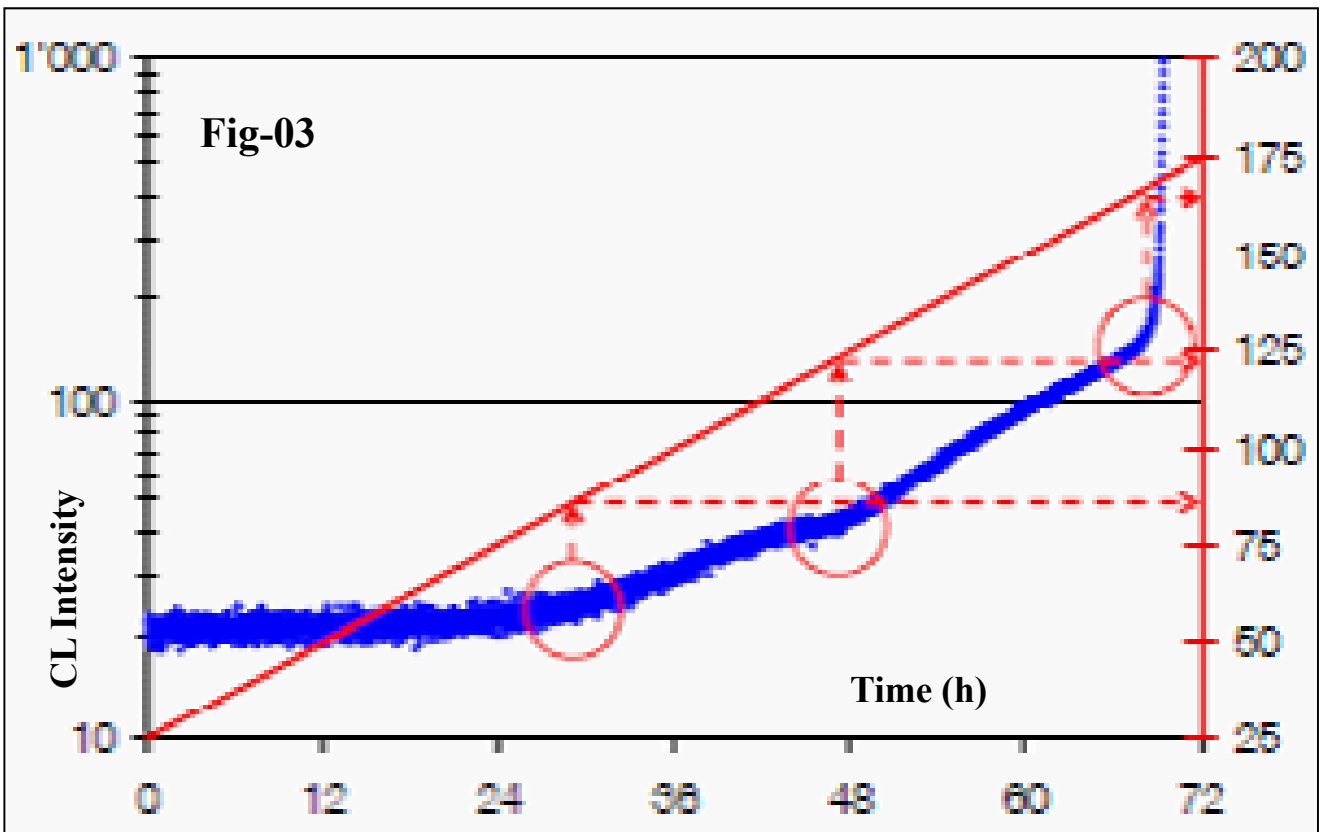


測定サンプル
ポリプロピレン
測定条件：
昇温モード
昇温速度：0.035K/min
空気雰囲気：30mL/min

ポリプロピレンの融点
165°Cを越えたのち、CL
強度が急激に増加する。
結晶状態では酸化されに
くいことがわかる。



Fig-03はのFig-02測定データのCL軸を対数プロットしています。
酸化挙動は1) 85°C~125°C 2)125°C~165°C 3)165°C以上 と3段階で酸化
反応が変化していることがわかります。
それぞれの直線の傾きが酸化反応に活性化エネルギーを示します。



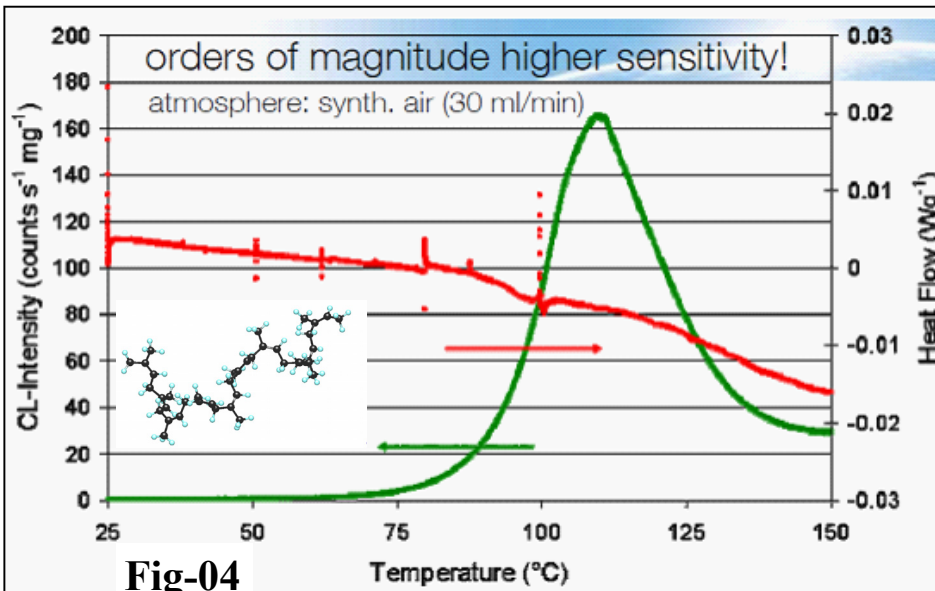
ACL/CLは検出感度が非常に高く、かつ信号のダイナミックレンジが広いので、測定データを対数プロットすることがあります。

PalMetrics

〒350-1328 埼玉県狭山市広瀬台2-16-15 さやまIC21
電話 04-2941-3090 FAX 04-2941-3095

Technical Note テクニカルノート ACL-05 '11-04-30

Title: cis-1,4-ポリイソプレンの酸化挙動



ACL/ケミルミ装置の特長は酸化反応に対して酸化反応に比例する高感度信号が得られることです。

cis-1,4-ポリイソプレン(天然ゴムの主成分)の測定について、DSC(赤色曲線)とACL/ケミルミ(緑色曲線)で測定データを比較したものです。ともに測定雰囲気は合成空気30ml/minです。

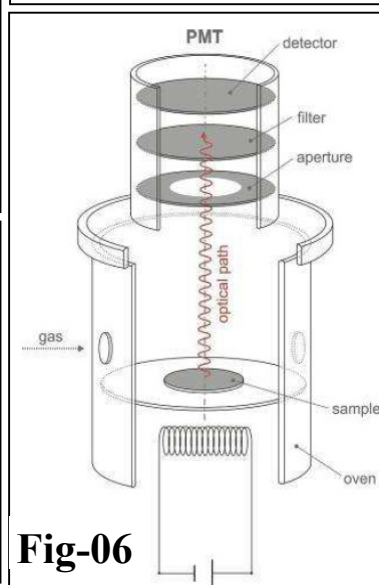
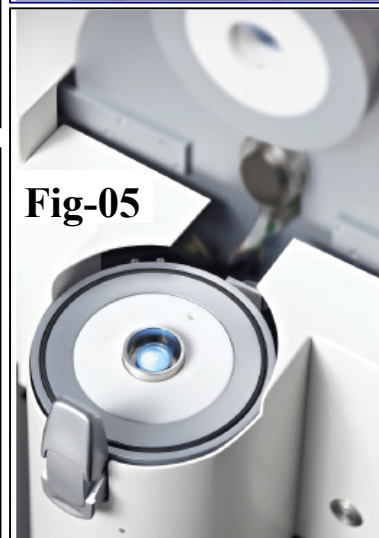
どのようなとき、ケミルミ法が有利な測定手段となるのでしょうか？

- 酸化反応に対して比例する信号が得られる。
- 比類のない感度
- 少量の測定サンプル量(0.5mg~)
- 雰囲気条件に対応できること
温度、圧力、酸素濃度、相対湿度(RH%)などに対応ができます。
- 定量的な記述が可能
- 他の反応によって直接的影響を受けないこと。

Fig-05はACL/CLの前面から見た写真です。

せり出した円筒部下部 (Fig-05) が電気炉と測定サンプル保持部です。電気上部の円筒形 (Fig-04の灰色部分) はケミルミネッセンスを検出する検出器やPMT部です。

ACL/CLは熱分析装置DSC装置と同様に電気炉は精密温度制御されます。DSCの場合、Fig-02のような測定ではPPの結晶融解による吸熱ピークが検出されますが、CLでは融解プロセスを直接検出することはできず、融解に伴って酸化反応が大きくなることを検出しています。



ACL/CLは測定サンプル温度を制御しながら、その物性値を測定する意味では熱分析手法に似ています。

PalMetrics

〒350-1328 埼玉県狭山市広瀬台2-16-15 さやまIC21
電話 04-2941-3090 FAX 04-2941-3095