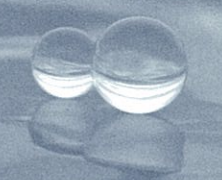


高分子材料の品質劣化の解析技術

合成高分子材料が身近な材料として使用されるようになってから久しい。多種多様な高分子材料が生活空間にはあふれている。一般的には、高分子材料は化学的には安定であり、さらに、これまで使い捨て利用されてきた例が多く、劣化が問題視されることは少なかった。

しかしながら近年では、機械部品、配管材料、免震ゴム、防錆被膜のように構造部材あるいは特定の機能を目的として高分子材料を活用するケースが増えてきている。すなわち、高分子材料の要求性能の多様化、あるいは利用期間の長期化が進んでおり、あわせて高分子材料の品質劣化特性評価の要求も年々増加する傾向にある。そこで、本稿においては、高分子材料の品質劣化の解析技術について測定例をまじえ解説する。



高分子材料の品質劣化

高分子材料の劣化要因を第1図に概括する。劣化を誘発する環境要因としては、光、熱、放射線などの外部エネルギーのほか、薬品、水分、酸素などの副次的な環境因子がある。すなわち、“劣化”を一つの化学反応であると考えれば、前者が劣化反応の主因であり、後者は、劣化反応を起こりやすくする触媒因子（促進要因）であるといえる。

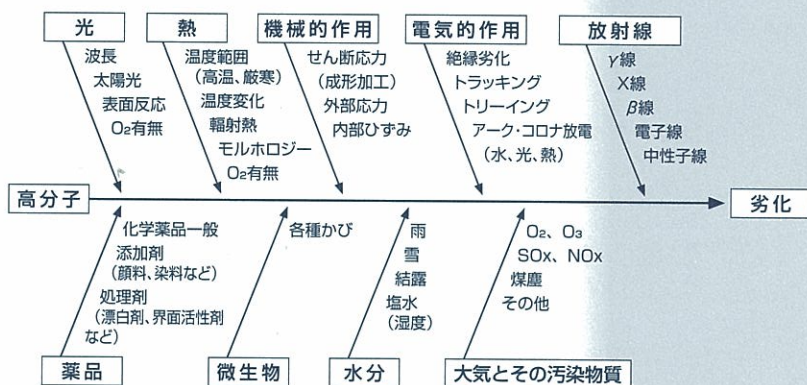
一般的には、材料劣化の進行は変色、き裂、変形、ぜい化（機械的性能の低下）あるいは肉厚減といった元の状態には復元できない、不可逆な変化として発現する。しかしながら、高分子材料の場合には劣化現象は不可逆な現象に限らず、例えばゴムが溶剤で膨潤した場合のような可逆的な変化も、例外的な劣化現象として認知される場合もある。

また、劣化機構という観点に立てば、現象はより複雑である。高分子が分解する反応もあれば、逆に硬化反応が進行していく場合もある。主成分である高分子が直接的には関与せず、安定剤、充填剤などの配合剤のみが関連した劣化機構もある。

すなわち、高分子材料の劣化現象の範囲は膨大であり、その全体を本稿のみで解説することは不可能である。

そこで、以下の本文では、高分子の分子量低下を招く分解反応に限定して、高分子材料の劣化を考える。

1) 大澤善次郎：“高分子の光劣化と安定化”、(1986)、シーエムシー



第1図 高分子の劣化要因¹⁾

高分子の分子量について

高分子材料とは、言葉の示すとおり、単位構造の化合物が多数重合してできた高分子量の化合物のことであり、物性値はその分子量（あるいは重合度）の大きさに大きく依存する。代表的な高分子材料であるポリエチレンの融点および沸点と分子量の関係を第1表に示す。

第1表からは、分子量が増加することにより①室温での存在状態が気体あるいは液体から固体に移行する（融点・沸点が上昇する）、②物性値（融点、沸点）が徐々に飽和する、③気体状態がなくなる（沸騰温度にて分解反応が先に生じてしまう）、といった諸特性を読みとることができる。

すなわち、高分子とは巨大な分子量を有していて、はじめて固体材料としての体をなす物質のことである。したがって、もし高分子の分子量が劣化による分解反応にて徐々に低下するならば、もともと固体状態であった材料は、順次、液体状態あるいは気体状態へと漸近することとなる。

言い換えれば、高分子の分子量の低下は、強度、

硬度あるいはクリープ特性といった材料特性の劣化を意味する。したがって、分子量の低下を招く分解反応は、高分子材料の劣化現象と切り離すことができない重要な反応である。

第1表 ポリエチレン [H(-CH₂-CH₂)-H] の重合度あるいは分子量と性質の関係²⁾

重合度 (n)	分子量	状態	融点 (°C)	沸点 (°C/mmHg)
1	30	気体	-183	-88.6/760
5	142	液体	-30	174/760
10	282	結晶	36	205/15
30	844	結晶	99	250/10 ⁵
60	1,684	ろう状固体	100	分解
100	2,802	もろい固体	106	分解
1,000	28,002	強靱な固体	110	分解

2) 滝沢章：“高分子—科学、工業、工学—”、第2章 (1998)、未出版

酸化反応と解重合反応を例に取り上げて以下に説明する。

高分子材料は、分子の鎖として主に炭素原子-炭素原子の共有結合が連続した化合物である。したがって、分解反応、すなわち高分子鎖の切断反応とは、炭素-炭素結合を分断する反応に他ならない。このような分解反応の代表的な例を第2図に示す。

第2図上段は、酸素分子が関与した酸化反応の例である。高分子中の炭素-炭素結合としては、主たる結合は1重結合(C-C)であるが、多くの高分子では、結合の一部に2重結合(C=C)を有している。一般的に、この2重結合は酸化反

応を起こしやすい。熱あるいは光といった外部からのエネルギーを受けることにより、2重結合に酸素が付加し、さらに切断が起こりカルボニル基(C=O)を生成する。

第2図下段は解重合反応の例である。解重合とは、高分子が合成されるときとは正反対の分解反応のことであり、ピニ

ル系の樹脂では熱分解により解重合反応が進行すれば、炭素-炭素間の2重結合(C=C)を生成しつつ、分子鎖の切断が進行することになる。

ここで、上記2種の反応を簡単に比較する。酸化反応には酸素が必須であるため、反応には外気との接触が必要であり、劣化は必ず表層から生じるといった特徴がある。また、酸素が高分子材料の内部まで侵入するためには、拡散過程を要するため、外観上は変色が激しくても、材料劣化は見かけほど進行していない場合もある。したがって、金属材料の腐食劣化と同様、材料特性の変化は材料断面に関して傾斜的である。

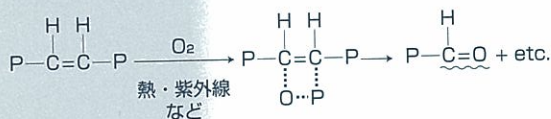
一方、解重合反応では、反応の進行には高分子以外の物質は不要であるため、材料全体で同時に劣化が進行することとなる。したがって、外観上ではそれほど大きな変化はなくとも、いつの間にか材料全体の劣化が進んでしまっているといった事例が起こり得る。

すなわち、環境条件と反応の起こりやすさの関係を把握することは、材料を利用する立場からは非常に重要な観点となる。

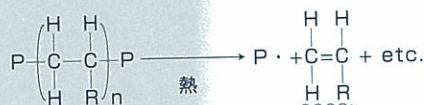
また、この際、高分子の分解反応の具体的な分析手段としては、赤外吸収スペクトルなどの分光特性の測定、あるいはゲルパーミエーション・クロマトグラフィーによる平均分子量の測定などが有効であり、当社でもその装置を保有している。

本稿では分光特性の一種である、ラマン散乱スペクトルを応用した例を以下に紹介する。

酸化反応：C=C結合からC=O基の生成反応



解重合反応：ビニル化合物(C=C)の生成反応



第2図 酸化(分解)反応と解重合反応の例
[P: 高分子鎖, R: 特定せず,
P·: ラジカル(対電子)]

金属材料の防錆塗料、あるいはFRP用樹脂として広く用いられている不飽和ポリエステル樹脂の熱劣化特性を調査した例を示す。

第3図は、鋼板に塗装した不飽和ポリエステル樹脂塗膜を大気環境下で熱処理した際の、熱処理条件(温度、時間)とC=O/C=Cの関係を示している。ここで、C=O/C=Cは、前項に記した2種の反応にて生成する化学官能基の相対比を表し、C=Oは酸化反応にて生成するカルボニル基、C=Cは解重合反応にて生成する炭素-炭素間の2重結合を示している。

測定はFTラマン散乱測定³⁾により材料表面から実施し、それぞれカルボニル基と2重結合に帰属する散乱光ピークの強度比を求め図示したものである。

すなわち、200℃では酸化反応が熱劣化の支配反応で

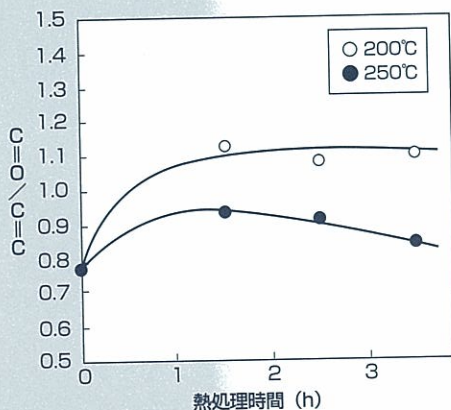
あり、また250℃では解重合反応が支配反応であることが読みとれる。さらに、200℃の酸化反応においては、時間の進行に対して反応が飽和する傾向にあることもわかる。これは、前項にも説明したとおり、酸素の拡散過程が劣化反応の律速因子であることを示唆している。

したがって、不飽和ポリエステル樹脂を利用する場合には、200℃では短時間にはそれほど劣化は進行しないが、200℃を越えた温度では解重合反応が進行するため、たとえ短時間でも材料全体の劣化が進んでしまうことが予想できる。

高分子材料の品質劣化の解析技術と題し、その考え方を概説した。ただし、本文中にも記載したように、高分子の“劣化”が意味する範囲は非常に広範囲である。本稿では、高分子の分解反応に着目して、その測定例を交え解説した。

当社は金属材料に限らず、高分子材料も含めた材料分野全般にわたる試験研究の実績を有している。材料劣化現象が問題となる際には、ぜひ、お役立ていただければ幸いです。

[受託研究事業部 腐食防食研究部 岩田 多加志]



第3図 不飽和ポリエステル塗膜の熱処理条件とC=O/C=Cとの関係³⁾

3) 岩田多加志ほか:R&D 神戸製鋼技報, Vol.43 (1993)No.3,p.47