



Title	熱硬化性アクリル系ウレタン架橋樹脂のマルチスケール劣化解析及び脱ゲル化現象を中心とした材料寿命予測：光劣化に伴って起こるPolymer Network Architectureの変化 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	石田, 崇人
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14887号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85299
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Takato_Ishida_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 石田 崇人

学位論文題名

熱硬化性アクリル系ウレタン架橋樹脂のマルチスケール劣化解析及び脱ゲル化現象を中心とした材料寿命予測—光劣化に伴って起こる Polymer Network Architecture の変化—

(Multi-scale degradation Analysis of Acrylic-urethane Network and Lifetime Prediction with a focus on ‘‘Degelation’’ Phenomenon –Evolution of Polymer Network Architecture induced by Photo Aging–)

近年、建築物及び土木構造物など社会資本ストックの長寿命化及びライフサイクルコストの低減が社会的に要請され、さらには SDGs 目標に“Sustainable Cities and Community”が掲げられるなど国際的にも注目を集める。構造物長寿命化を考える時、最も重要な要因のひとつに水、CO₂、塩化物イオン等に対するバリア性が挙げられる。これらの因子はコンクリート、鉄、木といった構造材料に劣化を生じるが、例えば、鉄筋コンクリート構造物の表面保護の目的で塗膜などのソフトマテリアルを用いて構造物を高気密・高水密化し、劣化因子の侵入を防ぐことで耐用年数を高める。しかし、ソフトマテリアルの多くは高分子材料をベースとし光・熱・水等に曝されると酸化・加水分解反応等により経年劣化を受け、最終的にひび割れを生じる等、構造物寿命を大きく損なってしまう。

本研究では、工業用途として広く用いられている熱硬化性アクリル系ウレタン架橋樹脂を対象とし、その劣化メカニズムをスケール横断的な議論から追求している。一般に、劣化反応機構は分子切断、酸化、架橋などが競合し、劣化を生じた材料の化学構造のバリエーションは増大する傾向にある。一方、問題となるマクロスケールの現象として脆化・ひび割れ・変色等があり、これは多くの材料種で共通して見られる。そこで、両者の中間領域に位置するメソスケールの空隙（材料内部の隙間）や Polymer Network Architecture に劣化よる特徴的な振る舞いに注目した。ミクロからマクロスケールまでの測定手法を組み合わせ、マルチスケール劣化解析によりスケール横断的に光劣化機構を説明することが本研究の特徴である。加えて、劣化進行に伴って起こる分子切断が引き起こすネットワーク構造の崩壊に至る条件を記述する脱ゲル化理論を構築し、それを用いて内部組織構造に立脚した材料寿命の定義の可能性について探る。劣化進行速度は古典的な化学反応速度論に基礎を置く劣化反応 kinetic モデリングに基づく連立微分方程式の数値解析から評価を可能とする手法を開発した。本論文は全 9 章と 2 つの付録で構成される。各章の概要及び内容を下記に示す。

第 1 章では、本研究の背景と目的及び論文の構成・位置づけを提示する。

第 2 章では、本研究の位置づけを明らかにするため高分子材料劣化の理論及びよく知られた実験事実の中で重要と思われる知見を整理する。外界に置かれる高分子材料の劣化因子の中で、特に重要な光及び熱による劣化反応は、ともにラジカルを介した酸化反応が主である点で共通項が多い。その反応機構及びそれに伴う「切断」や「架橋」といった高分子鎖ネットワークの形態変化に関する劣化素過程について最初に整理する。次に、劣化に伴うマクロ物性の変化の機構をミクロ・メソスケールで起こっている現象と紐付ける形で概説する。最後に、本研究以前に成功を収めている劣化予測手法や簡便に評価できる劣化指標の定義、材料寿命の考え方を整理する。

第 3 章においては、研究対象試料の基礎的特性を示すとともに本研究で用いた分析手法及び劣化試験方法といった方法論的側面に焦点を当てる。特に、本研究にて作成した恒温恒湿紫外線照射装置 (THC-UIE) を中心に紹介する。安定な温度・湿度制御下における紫外線劣化試験を行うことは、市販の紫外線照射装置において技術的に困難なこともあり、これまでほとんど行われていない。THC-UIE によれば、外界における主要な劣化 3 要因 (光・温度・湿度) を独立に変化させた暴露試験を行うこ

とができ、劣化機構を深く議論するにあたり有効な劣化試料の作成が可能となる。

第4章では、光劣化を受ける熱硬化性アクリル系ウレタン架橋樹脂のマルチスケール劣化解析を実施し、紫外線照射時のネットワーク構造変化シナリオを特定した。分光測定による化学構造変化の議論に加えて、材料内部の微視的構造の様相に着目し、陽電子消滅寿命測定法と古典的溶剤膨潤法によって相補的にネットワーク構造を解析した。その結果、高密度な架橋形成及び顕著な自由体積の減少を確認し、初期の架橋ネットワーク構造とは異なる「硬さ、脆さ」の根源となる劣化後の新たな構造形成が示唆された。

第5章では、赤外分光測定と時系列スペクトルの解析手法として有力な二次元相関解析を組み合わせることで、劣化に伴う高分子鎖ネットワーク構造変化のダイナミクスを明らかにする。光劣化作用により切断を受けた分子鎖が分子間水素結合を駆動力として凝集することにより、初期とは大きく異なるネットワーク構造の形成に至ることが明らかになった。その過程についてミクロスケールの化学メカニズムを中心に議論する。

第6章では、水分の存在が光劣化機構に与える影響に関して検討を行った。外界での光劣化を議論する上で、水分の影響に関する議論は必須であるが、水分が光劣化を促進あるいは抑制するかに関しては統一的な見解が得られていない。ここでは、Dry と Wet の環境で光劣化処理を施した試料にマルチスケール劣化解析を行った。その結果、水分の存在により光酸化反応は遅延し、Wet 環境における化学構造の変化は Dry 環境における光劣化と比較して抑制された。またメソスケールのネットワーク構造変化の観点では、水分の可塑化効果により分子間架橋が抑制され、分子鎖切断を伴う加水分解反応の両者の影響により、「切断」の寄与が相対的に大きくなることが明らかになった。

第7章では、平均場近似の下で高分子鎖切断に伴うネットワーク構造崩壊条件を数理モデルを構築し、それに基づく“構造的”材料寿命を提案する。当該モデルでは高分子形成過程において分子量が無限大へと発散する臨界現象を記述するゲル化理論を、全く逆に高分子鎖が切断される過程に適用することを試みた。つまりは、分子量無限大と見なせる巨大分子中に分子切断がどれだけ起これば分子量無限から有限の転移が起こるのかを記述したことになる。分子量が有限となれば、ネットワークの幾何学的拘束は消滅し、大規模な分子再配列とともに「硬く、脆い」構造へと向かっていく。そのため、この分子量無限から有限の臨界現象が「初期ネットワーク構造の崩壊」と対応し、それが起こる時期を「“構造的”材料寿命」として定義できると考えた。

第8章では、前章で議論した材料寿命に至るまでの過程を連続的に記述するために、劣化反応 kinetic モデリングによる劣化予測手法の構築を行った。当該モデルでは、想定される反応機構を列挙し、反応速度論に立脚した連立微分方程式を数値的に解くことで劣化生成物の蓄積、切断量、架橋量を再現する。最初に、反応機構が比較的単純な熱劣化現象に対して kinetic モデルを構築し、そこで得られたパラメータを部分的に流用することで最終的に光劣化現象に対する劣化反応 kinetic モデルの構築を目指す。光と熱による劣化機構がどちらも主にラジカルを介した自動酸化反応で記述できるという類似性から、このようなアプローチが成立する。

第9章では、まとめとして本研究の成果を踏まえ、今後の課題及び将来への提言について総括し、論を結んだ。