



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_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 石田 崇人

審査担当者 主査 准教授 エラクネス ヨガラジャ
副査 教授 佐藤 努
副査 教授 広吉 直樹
副査 准教授 北垣 亮馬

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が社会的に要請されている。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。これらの因子は構造材料に劣化を生じるが、例えば、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に曝されると光劣化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、表面保護塗膜などによく用いられるウレタン架橋樹脂系(以下、AUN)を対象とし、その劣化機構についてミクロからマクロまでの測定手法を組み合わせたマルチスケール劣化解析から材料特性変化のメカニズムを説明する。また、劣化に伴う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、内部組織構造に立脚した材料寿命の定義の可能性を探る。メカニズムベースで劣化予測・寿命予測が実現されれば、将来的に建築物・土木構造物の持続可能な運用に貢献できる可能性がある。本論文は全9章で構成される。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を整理した。

第3章では、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これまで事例が少ないが、THC-UIEによれば、外界における主要な劣化因子を安定制御下で暴露試験を行うことができ、質の良い劣化試料を作成できる。

第4章では、光劣化を受けるAUNのマルチスケール劣化解析を実施し、その内部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、陽電子消滅寿命測定法と古典的溶剤膨潤法による相補的なネットワーク構造のキャラクタリゼーションを実施した。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である二次元相関解析を組み合わせ、劣化に伴う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し、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わかった。

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した。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。メソスケールの内部構造の観点では、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わかった。

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記述する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を記述するゲル化理論を、逆に高分子鎖が切断される過程に適用した。つまりは、劣化による分子切断がどれだけ起これば分子量無限 → 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が開始するため、この臨界現象が「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を構築した。ここでは、劣化反応機構の kinetics を反応速度論として解き、計算機上で劣化反応を再現する。

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。

以上、これを要するに、著者は熱硬化性アクリル系ウレタン架橋樹脂における光劣化に伴う構造変化の描像を明らかにした。また、「脱ゲル化」モデルによって新たな材料寿命基準を提唱し、種々の環境における劣化挙動の把握及び材料寿命の予測を実現することに成功した。これらの知見は、資源工学及び建築工学に対して貢献するところ大なるものがある。よって、著者は北海道大学 博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。