



HOKKAIDO UNIVERSITY

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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k14887
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87368
Type	doctoral thesis
File Information	Takato_Ishida.pdf



博士論文

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-**

2021年11月24日 提出

工学院 環境循環システム専攻

石田 崇人
Takato Ishida

論文内容の要旨

論文題目

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 —劣化に伴って起こる **Polymer Network Architecture** の変化—

Multi-scale degradation Analysis of Thermosetting Acrylic-urethane Network and Lifetime Prediction with a focus on “Degelation” Phenomenon -Evolution of Polymer Network Architecture induced by Aging-

氏名 石田 崇人

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、表面保護塗膜や接着剤など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系を対象とし、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。特徴的な内部構造変化の議論をもとに「材料種によ

らない統一的な劣化現象の整理」を実現できる可能性がある。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当該高分子材料の Polymer Network Architecture の変化を中心に、マクロな物理化学的性質変化のメカニズム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。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・土木構造物の維持管理の効率化・ライフサイクルコストの低減に貢献できる可能性があり、今後このような知見は非常に重要となる。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特に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 (紫外線) 及び熱 (温度) 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ミクロ・メソスケールの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 (脆化、変色など) 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 (完全ではないながらも) 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、材料寿命の考え方について整理する。

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 (AUN) 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 → 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セット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。

キーワード

熱硬化性樹脂, 光劣化, マルチスケール劣化解析, 脱ゲル化理論, 劣化反応 kinetic モデリング

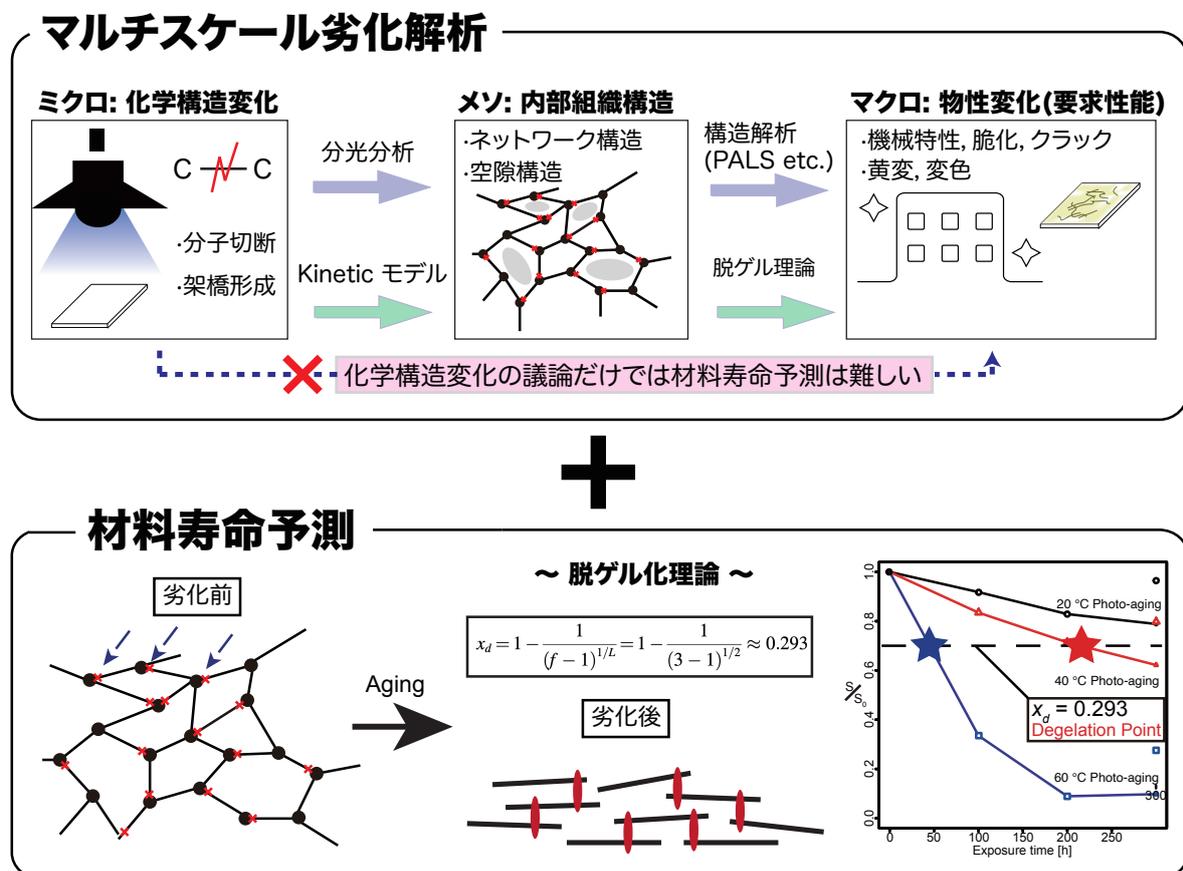


Fig.1 Graphical Abstract

Abstract in English

Dissertation title

Multi-scale degradation Analysis of Thermosetting Acrylic-urethane Network and Lifetime Prediction with a focus on “Degelation” Phenomenon -Evolution of Polymer Network Architecture induced by Aging-

Name Takato Ishida

In recent years, there has been a social demand to extend the service life and reduce the life-cycle cost of social capital stock such as buildings and civil engineering structures. One of the “Sustainable Development and Goals” (SDGs): “Sustainable Cities and Community” has attracted international attention. One of the most critical factors for the durability of structures is the barrier against water, CO₂ and chloride ions. These factors cause the degradation of structural materials such as concrete, steel, and wood. For example, to protect the surface of reinforced concrete structures, soft materials such as coatings are used to inhibit the penetration of degradation factors for increasing the service life of structures. However, most of the soft materials are based on polymeric materials. When exposed to ultraviolet-ray (UV) heat and moisture, they degrade with time due to degradation reactions (e.g., oxidation and hydrolysis), which eventually cause cracks and significantly impair the structure’s service life.

In this study, the photo-degradation mechanisms of thermosetting acrylic-urethane networks, which are widely used in industrial applications such as surface protective coatings and adhesives, are investigated from a multi-scale discussion. In general, chain-scission and crosslinking induced by oxidation reactions are competing for two fundamental degradation mechanisms, and the variation of the chemical structure of the degraded material tends to increase. On the other hand, the macroscopic phenomena of concern are embrittlement, cracking, and discoloration, which is common to many polymeric materials. In this work, we focus on the characteristic behavior of

mesoscale pores (voids inside materials) and the degradation of polymer network architecture. Based on the discussion of the distinct internal structural changes, it may be possible to realize a “unified summarization of degradation phenomena independent of material type”. It can be characterized by combining micro- to macro-scale measurement methods and multi-scale degradation analysis to explain the mechanism of macroscopic changes in physicochemical properties, focusing on the changes in the polymer network architecture of the polymer material. In addition, we have developed a “degelation” theory that describes the conditions leading to the collapse of the network structure caused by molecular chain-scission as the degradation progresses and uses it to explore the possibility of defining the material lifetime based on the internal structure. In addition, the degradation rate can be evaluated by numerical analysis of simultaneous differential equations based on kinetic modeling of the degradation reaction, which is based on classical chemical reaction kinetics. The mechanism-based prediction of degradation and service life may improve the efficiency of maintenance and reduce the life cycle cost of buildings and civil engineering structures in the future. This work consists of nine chapters and one appendix. The outline and contents of each chapter are as follows.

In Chapter 1, the background and purpose of this study and the structure and position of the thesis are presented.

To clarify the position of this work, Chapter 2 summarizes the findings that seem to be particularly important among the previous reports on the theories and well-known experimental facts in the field of polymer degradation. Among the degradation factors of polymer materials exposed under outdoor conditions, the degradation reactions caused by the light (ultraviolet rays) and heat (temperature), which are particularly important, have much in common. They are both mainly radical-oxidation reactions. We first summarize the micro-and meso-scale degradation processes, including the reaction mechanisms and the associated morphological changes in the polymer chain network, such as “chain-scission” and “crosslinking”. Next, the mechanism of macroscopic property changes (e.g., embrittlement, discoloration, etc.) associated with degradation is outlined in connection with the phenomena occurring at the micro-and mesoscale. Finally, the degradation prediction methods that have been used successfully (though not wholly) before this study, the definition of a simple degradation index, and the concept of material life are summarized.

Chapter 3 presents the essential characteristics of the studied samples and focuses on the methodological aspects, such as the analytical and experimental characterization methods used in

this study. Particular emphasis is placed on the Temperature Humidity Controlled Ultraviolet-ray Irradiation Equipment (THC-UIE) developed in this study. The THC-UIE allows us to perform photo-aging tests under the condition of independently controlled UV, temperature, and humidity. THC-UIE enables the realization of aged samples that are useful for an in-depth discussion of photo-aging mechanisms.

In Chapter 4, a multi-scale degradation analysis of thermosetting acrylic-urethane networks (AUN) subjected to photo-aging was carried out to identify the scenario of network structure change upon UV irradiation. In addition to discussing chemical structural changes by spectroscopic measurements, we focused on the microstructural aspects inside the material. We carried out complementary network structure characterization by positron annihilation lifetime spectroscopy and classical solvent swelling method. As a result, extensive crosslinking and a significant decrease in free volume were observed, suggesting the formation of a totally different structure after photo-aging from the initial crosslinking network structure, which may imply “embrittlement” of the aged AUN.

Chapter 5 clarifies the dynamics of network architecture via photo-aging by combining infrared spectroscopy with two-dimensional correlation analysis (i.e., 2D-COS), which is a powerful method for analyzing time-dependent spectra. It is found that the molecular chains that are broken by the photo-aging process aggregate with inter-chain hydrogen bonding formation as a driving force. Eventually, it can lead to forming a network structure that differs significantly from the initial network architecture. This process is discussed with a focus on micro-scale chemical mechanisms.

In Chapter 6, the role of moisture in photo-aging is studied. Although it is essential to discuss the effect of humidity on photo-degradation, there is no unified view on whether water accelerates or decelerates photo-degradation. The multi-scale degradation analysis was carried out on photo-aged samples under dry and wet conditions in this study. The results showed that the presence of moisture decreased the rate of the photo-oxidation reaction and suppressed the chemical structural changes in the wet environment compared to the dry environment. In terms of the mesoscale network structure change, the contribution of “chain scission” was relatively significant due to the effects of both the plasticization (physical) effect of moisture on intermolecular cross-linking and the hydrolysis reaction of in-chain oxidized products.

Chapter 7 constructs a statistical physics motivated model of the network structure collapsed

condition due to chain-scission under the mean-field approximation. Then, a “structural” material lifetime is tentatively proposed based on the developed model in the study. The application of the “gelation theory”, which describes the critical phenomenon of molecular weight divergence to infinity in polymerization, is attempted to the process of chain-scission in photo-aging processes. In other words, we have described how much chain-scission due to degradation occurs in the network having infinite molecular weight to cause a transition of infinite \rightarrow finite molecular weight. When the molecular weight becomes finite, the previous constraint between molecules disappears, and the structure can be significantly rearranged. Therefore, we consider that this critical phenomenon “degelation” possibly corresponds to the “collapse of the initial network structure”, and the time when it occurs can be defined as the “structural” material lifetime.

In Chapter 8, a prediction method of aging behaviors based on kinetic modeling of degradation reactions is developed to describe the processes leading to the material lifetime discussed in the previous chapter. In this model, the possible reaction mechanisms are listed. The change of chemical characteristics (the accumulation of oxidized product, chain-scission, and crosslinking) is reproduced by numerically solving the simultaneous differential equations based on the reaction kinetics. Firstly, we construct a kinetic model for thermal-aging of AUN, which has a relatively simple reaction mechanism. Then we aim to extrapolate such the model to the kinetic model for photo-aging. This approach is justified by the similarity that both photo-aging and thermal-aging mechanisms can be described mainly by the auto-oxidation reactions.

Chapter 9 concludes with a summary of the results of this study and recommendations for the future.

Keywords

Thermosetting polymer, Photo-aging, Multi-scale degradation analysis, Degelation theory, Aging reaction kinetic modeling

目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.1.1	建設構造物の寿命及び長寿命化への要請	1
1.1.2	構造物の Sustainability に高分子材料が果たす役割	2
1.1.3	熱硬化性ウレタン架橋樹脂の用途・特性	5
1.1.4	実環境で想定される高分子材料劣化	8
1.2	本研究の目的とアプローチ	9
1.3	本論文の構成	10
第 2 章	先行研究調査	13
2.1	ミクロ・メソスケールの高分子劣化現象	13
2.1.1	劣化因子	13
2.1.2	光劣化の基礎理論	14
2.1.3	自動酸化スキーム	16
2.1.4	光劣化固有の反応機構	17
2.1.5	劣化に伴う分子鎖形態変化の描像 -切断と架橋-	19
2.2	マクロスケールの物理化学的性質変化	21
2.2.1	熱物性 (ガラス転移温度 T_g , 融点 T_m)	21
2.2.2	機械物性 (破断伸び, 弾性係数, 脆化)	22
2.2.3	美観特性 (変色, 光沢度)	24
2.3	既存の劣化予測手法	29
2.3.1	劣化指標	29
2.3.2	非経験的アプローチ	34
2.3.3	半経験的アプローチ	36
2.3.4	現象論的アプローチ	41
第 3 章	方法論的側面	47

3.1	恒温恒湿紫外線照射装置 (THC-UIE) の開発	47
3.1.1	使用ランプの構成, 分光特性	48
3.1.2	試料表面上における温度制御	50
3.2	促進劣化処理条件	52
3.3	熱硬化性アクリル系ウレタン架橋樹脂 (AUN) の基礎的特性	53
3.3.1	ポリオール, 硬化剤の化学構造	53
3.3.2	硬化後試料の基礎物性	54
3.4	主要なキャラクタリゼーション手法	55
3.4.1	フーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy)	55
3.4.2	陽電子消滅寿命測定法 (Positron annihilation lifetime spectroscopy)	56
3.4.3	溶剤膨潤法 (Classical solvent swelling)	58
第 4 章	光劣化に伴う内部構造変化シナリオ	61
4.1	はじめに	61
4.2	実験概要	62
4.3	結果, 考察	63
4.4	結論	71
第 5 章	分子構造変化のダイナミクス	73
5.1	はじめに	73
5.2	実験概要	74
5.3	理論: 二次元相関分光 (2D-COS) 法	74
5.4	結果, 考察	77
5.5	結論	82
第 6 章	光劣化機構に水分の与える影響	83
6.1	はじめに	83
6.2	実験概要	84
6.3	結果, 考察	84
6.4	結論	92
第 7 章	脱ゲル現象の数値モデル構築	95
7.1	はじめに	95
7.2	理論: 理想ネットワークの脱ゲル化理論 (Degelation theory)	96
7.3	光劣化を受ける AUN 系への脱ゲル化理論の適用	98
7.4	結果, 考察	99

7.4.1	理想ネットワーク仮定の下で計算された脱ゲル化点の妥当性	99
7.4.2	脱ゲル化点の計算値と実際の脱ゲル化時期の比較	100
7.4.3	ネットワーク構造の不完全性を考慮した脱ゲル化理論	102
7.5	結論	106
第 8 章	劣化反応 kinetic モデリング	107
8.1	はじめに	107
8.2	実験概要	109
8.2.1	熱及び光劣化処理条件	109
8.2.2	キャラクタリゼーション	109
8.3	AUN 熱劣化の反応 kinetic モデル構築	110
8.3.1	結果	110
8.3.2	考察	116
8.3.3	Kinetic モデリング	121
8.4	AUN 光劣化の反応 kinetic モデル構築	130
8.5	結論	137
第 9 章	結論	139
9.1	今後の課題と提言	139
9.1.1	劣化現象の空間不均一性	139
9.1.2	高反応率領域での劣化反応 kinetic モデル	141
9.1.3	ミクロ・メソ・マクロをシームレスにつなぐマルチスケール材料劣化 予測モデル構築に向けて	141
9.1.4	“構造的”材料寿命と実際の材料寿命	142
9.1.5	持続可能な高分子材料利用へ向けた高耐久化へ	142
9.2	本研究の総括	143
謝辞		149
参考文献		151
付録 A	補足的な実験結果	177
A.1	ポリオール成分のキャラクタリゼーション	177
A.1.1	溶液 ¹ H-NMR 測定	177
A.1.2	熱分解ガスクロマトグラフィー測定	178
A.2	AUN 試料硬化状況の確認方法	179

A.3	光劣化を受ける AUN フィルムの重量及び寸法変化	179
A.4	光劣化を受ける AUN フィルムの弾性係数変化	181
A.5	硬化前前駆体の赤外吸収スペクトル	182
A.6	200 °C 熱劣化処理時に発生するガス分析	183
A.7	200 °C 熱劣化処理に伴うポリオール の NMR スペクトル変化	184
付録 B	補足的な解析的検討	185
B.1	修正脱ゲル化モデルのダンダリング鎖とゾル分の表式	185
B.2	熱劣化反応 kinetic モデルの k_1 に関する感度解析	186

目次

1	Graphical Abstract	6
1.1	集合住宅ストック戸数及び新規供給戸数推移	3
1.2	建築分野における適切な維持管理の考え方	4
1.3	セクター別プラスチック使用量	5
1.4	熱硬化性樹脂の 3 次元ネットワーク構造	6
1.5	ウレタン樹脂の重合反応	6
1.6	アクリルポリオール of 化学構造例	7
1.7	2020 年にオゾンホール面積が年最大を記録した日のオゾン全量分布	8
1.8	年平均気温の長期変化傾向 (1891-2019 年)	8
1.9	夏の上海において想定される外壁面表面温度	9
1.10	本研究のアプローチ	10
1.11	本論文の章立て	11
2.1	外界における主要な劣化因子 (光・熱・水分)	14
2.2	光波長と対応するフォトンが持つエネルギー及びその分類	15
2.3	Jablonsky の遷移状態ダイアグラム	15
2.4	自動酸化スキーム	17
2.5	Norrish I 反応	18
2.6	Norrish II 反応	18
2.7	Photo-Fries 転移反応	19
2.8	ウレタン結合の光反応切断位置	19
2.9	劣化に伴う分子鎖の形態変化 (切断と架橋)	20
2.10	熱劣化を受けたポリアミド樹脂の融点 T_m の深さ方向プロファイル	22
2.11	光劣化処理を受けたポリプロピレン (PP) 樹脂の力学特性変化	23
2.12	光劣化を受けるアクリルウレタン樹脂の硬度変化と表面クラック形成	23
2.13	110 °C で熱劣化処理されたエポキシ樹脂の力学物性と β 緩和挙動の変化	24

2.14	芳香族系及び脂肪族系ウレタン樹脂の劣化に伴う黄変度 YI の変化	26
2.15	算術平均粗さ R_a と 60° 鏡面光沢度の反比例関係	27
2.16	劣化処理後のウレタン塗膜の表面トポロジー変化	28
2.17	光劣化後 PP 樹脂の電子顕微鏡画像と光沢度の変化	28
2.18	光劣化を受けるポリプロピレン樹脂の赤外吸収 (IR) スペクトル	30
2.19	異なる形態を持つカルボニル化合物の IR スペクトル上でのピーク位置	30
2.20	国内のカルボニルインデックス CI の年積算量の地域差マップ	31
2.21	建築材料用ウレタン塗膜の光劣化に伴う IR スペクトル上での-NH,-OH 領域 ブロードニング	32
2.22	劣化 PP 試料の化学発光挙動	33
2.23	化学発光強度と CI の感度比較	33
2.24	140°C 酸素雰囲気中で劣化を受ける PP 樹脂の <i>in-situ</i> 発生ガス	33
2.25	量子化学計算によるエチレンプロピレングム (EPDM) の酸化劣化サイトの同定	34
2.26	高分子鎖の粗視化イメージ (質点群への変換)	35
2.27	光劣化を受けるウレタン塗料における架橋形成過程の MD シミュレーション	36
2.28	重なり積分 (Overlap integral) の概念図	36
2.29	種々のヒドロペルオキシド (POOH) の吸収波長	36
2.30	Closed-loop mechanistic scheme (CLMS) モデルによる PP 樹脂光劣化シミュ レーションの結果とその妥当性検証	38
2.31	光と熱の相乗作用による誘導機の短時間シフト	38
2.32	Mohammadi, Dargazany らの Network decomposition 仮定の概念図	39
2.33	ミクロメカニカルモデルにより再現された応力ひずみ曲線	39
2.34	Monte Carlo シミュレーションによる表面形状変化予測	41
2.35	日本国内の紫外線量, 結露時間マッピング	42
2.36	国内外 5 箇所の気象データを用いた各地の黄変度 (ΔYI) 変化挙動予測	45
2.37	国内外 5 箇所の気象データを用いた各地の光沢保持率変化挙動の予測	45
3.1	恒温恒湿紫外線照射装置 (THC-UIE) の概要	48
3.2	THC-UIE2 の外観写真	48
3.3	照射レンズの構成	49
3.4	本研究で用いたメタルハライドランプ光源の分光特性	49
3.5	Xe 光源の分光分布例と太陽光の分光分布	50
3.6	THC-UIE のサンプルホルダー	51
3.7	光照射及び送風の前後での試料表面温度の推移 (試験槽内温度は 60°C を維持)	52

3.8	研究対象試料の化学構造情報 (a) ポリオールの構造ユニット, (b) 硬化剤の化学構造	54
3.9	示差走査熱量測定 (DSC) 曲線とガラス転移温度 T_g	54
3.10	硬化後試料の応力ひずみ曲線	54
3.11	陽電子消滅寿命測定法 (PALS) の概念図	57
3.12	樹脂材料を対象にした PALS 測定の一般的な寿命ヒストグラム	58
3.13	溶剤膨潤法の概念図	58
4.1	各劣化水準におけるオルトポジトロニウム (<i>o</i> -Ps) 寿命 τ_3 及び対応する平均自由体積径 R	63
4.2	各劣化水準における陽電子寿命スペクトル中の <i>o</i> -Ps 成分強度 I_3	63
4.3	バルク領域における自由体積径 R の変化 ($E = 4.5$ keV)	65
4.4	光劣化に伴う膨潤度 Q の変化	65
4.5	光劣化に伴う架橋密度 ρ_c の変化	65
4.6	総自由体積評価値 V_F vs 膨潤度 Q の線形プロット	66
4.7	各温度水準における光劣化に伴う IR スペクトル変化 (0 - 300 h)	66
4.8	光劣化処理に伴う主要ピークの面積強度変化 (a) Amide II バンド, (b) C-H 結合バンド	68
4.9	AUN の光酸化劣化反応機構	68
4.10	劣化に伴う $-\text{CH}_2-$ 対照伸縮バンドのシフトと分子鎖コンフォメーション状態の変化	69
4.11	AUN の光劣化に伴う内部構造変化シナリオ模式図	70
5.1	架橋ウレタン樹脂の光劣化処理によるネットワーク構造変化	73
5.2	二次元相関分光 (2D-COS) 法の概念図	74
5.3	同時相関スペクトル, 異時相関スペクトルの解釈及び摂動に伴うスペクトル形状変化	77
5.4	光劣化処理に伴う 1 次元時系列 IR スペクトル	78
5.5	2D-COS 法により構築された (a) 同時相関スペクトル, (b) 異時相関スペクトル	79
5.6	光劣化に伴う構造変化のダイナミクス模式図	81
6.1	Dry 及び Wet 環境における IR スペクトルの変化	85
6.2	Dry/Wet 光劣化処理に伴う主要なピーク面積強度の変化挙動 (a) C=O 結合, (b) C-H 結合, (c) ウレタン結合	86
6.3	ウレタン結合部で生じる自動酸化機構	87
6.4	Dry 光劣化及び Wet 光劣化における平均自由体積径の変化	88

6.5	溶剤膨潤法による (a) 膨潤度 Q 及び (b) ゴル分率 SF の変化	89
6.6	Dry 光劣化及び Wet 光劣化におけるガラス転移温度 T_g の変化	90
6.7	Dry 光劣化及び Wet 光劣化に伴う内部ネットワーク構造変化メカニズム	91
7.1	脱ゲル化現象の模式図と解くべき課題	96
7.2	(a) 光劣化に伴う 1950-1450 cm^{-1} 領域の IR スペクトル変化, (b) Amide II バンドのピーク面積強度変化	98
7.3	脱ゲル化点と膨潤度, 平均自由体積径の関係	99
7.4	各光劣化水準における弾性鎖濃度 (EAC) の変化	101
7.5	Dušek による 3 官能基系ネットワーク架橋点の分類	104
7.6	光劣化処理に伴う有効架橋点 n 及び有効弾性鎖 a の割合 (ideal network; $Y = 0$ のケース)	105
7.7	光劣化処理に伴う有効架橋点 n 及び有効弾性鎖 a の割合 (不完全性 $Y = 0.1$ のケース)	105
8.1	熱劣化処理に伴う IR スペクトルの変化	111
8.2	AUN 熱劣化において想定されるラジカル種の構造	112
8.3	AUN およびポリオール熱劣化 (160-200 °C) による air および真空下での重量減少挙動	114
8.4	熱劣化に伴うガラス転移温度 T_g の変化 (a) 200 °C における air 雰囲気及び真空熱劣化の比較 (DSC 測定), (b) T_g 変化の熱劣化温度依存性 (DMA 測定)	115
8.5	Air 雰囲気 200 °C で熱劣化した AUN の膨潤度変化	115
8.6	未劣化/劣化後の AUN の代表的な応力ひずみ曲線	116
8.7	AUN の熱酸化劣化反応機構	117
8.8	熱劣化処理に伴う AUN の韌性変化	121
8.9	韌性 vs 劣化生成物 (イミド) 濃度, ガラス転移温度 T_g の線形プロット	122
8.10	熱劣化 (160, 180, 200 °C) を受ける AUN の主要な化学種濃度の経時変化: (a) イミド, (b) PH, (c) NH	127
8.11	Air 雰囲気 (160, 180, 200 °C) 及び真空環境下 200 °C 熱劣化における弾性鎖濃度 [2X-3S] 変化のシミュレーション結果	129
8.12	光劣化処理に伴う IR スペクトルの変化	131
8.13	60 °C 光劣化処理に伴う UV-Vis スペクトルの変化と光源の分光分布	134
8.14	光劣化処理に伴う重なり積分 $J(t)$ の推移	135
8.15	光劣化 (20, 40, 60 °C) を受ける AUN の主要な化学種濃度の経時変化: (a) イミド, (b) PH	135

8.16	光劣化 (20, 40, 60 °C) による弾性鎖 [EAC] 濃度変化と脱ゲル化点	137
A.1	ポリオール成分の ¹ H-NMR スペクトル	177
A.2	ポリオール成分のピログラム	178
A.3	硬化処理前後の AUN フィルム試料の IR スペクトル (N=C=O 基消失の確認)	179
A.4	光劣化処理に伴う AUN フィルムの重量変化率	180
A.5	光劣化処理に伴う AUN フィルムの体積変化率	180
A.6	光劣化処理に伴う AUN フィルムの弾性係数変化	181
A.7	AUN 前駆体 (ポリオール, 硬化剤) の透過 KBr 法による IR スペクトル . . .	182
A.8	温度 200 °C (He 雰囲気) において AUN フィルムから発生したガスの GC-MS 分析結果のピログラム	183
A.9	200 °C 熱劣化処理に伴うポリオールの ¹ H-NMR スペクトル変化 (a) 真空環 境, (b) air 雰囲気	184
B.1	熱劣化反応 kinetic モデルの k_1 に関する感度解析	186

表目次

2.1	結合解離エネルギーと対応する光波長	16
2.2	共役二重結合連鎖数と光吸収波長の関係	25
3.1	硬化後試料 (未劣化) のガラス転移温度 T_g と引張特性	55
4.1	IR スペクトルのメインピークの帰属	67
5.1	2D-COS 解析から得られた相関ピークの特徴	80
8.1	ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC-MS) で検出した主な揮発生成物 . . .	113
8.2	逆同定された 160 °C 熱劣化シミュレーションにおける速度パラメータ (k_i) 及び活性化エネルギー	126
8.3	逆同定された initiation ステップの分岐係数 (γ_i)	126
8.4	AUN 系と類似の機構を持つポリアミド 11, エポキシ/アミン系の k_1 (160 °C), $[POOH]_0$ 及び initiation 機構におけるカルボニル種収率 γ の比較	128
8.5	逆同定された 60 °C 光劣化シミュレーションにおける速度パラメータ及び活性化エネルギー	136
B.1	感度解析に用いた k_1 の値 [単位: mol / (L · s)]	186

第 1 章

序論

本章では本研究の背景及び位置付けを示し、それを踏まえて研究目的及びそれを達成するために用いたアプローチ、そして本論の構成を述べる。建築・土木分野で用いられる高分子材料は構造物の長期耐久性能に極めて大きな影響を与えるだけでなく、構造物の将来の資本価値にも影響する可能性がある。表層に用いられる高分子材料の劣化現象は、構造物長期利用化を目指す上で最も重要な研究対象のひとつであろう。

1.1 研究の背景

1.1.1 建設構造物の寿命及び長寿命化への要請

近年、建設構造物の長寿命化及びライフサイクルコスト (LCC: Life cycle cost) の低減が社会的に要請されており、適切な補修・修繕を行い建築・土木構造物を長期利用する視点に注目が集まっている。地球環境問題意識の高まりがこの要請の一因であることに疑う余地はなく、SDGs 目標 [1] のひとつに「住み続けられるまちづくりを (Sustainable Cities and Community)」が掲げられるなど、国際的にもその重要性が高まっている。

建築学的視点から見れば、とりわけ住宅においては「新築至上主義」のために「スクラップ&ビルド」を繰り返してきた歴史があるが、近年の高層建築物の乱立や都市の高密度化により将来の解体コストが大きくなりすぎるためにこのような観点に注目が集まっているとも言えるだろう。さらに、土木分野から見た道路やダムをはじめとするインフラ維持管理コスト問題は特に顕著である。国交省の発表によれば、2021 年現在におけるインフラ維持管理コストは約年額 6 兆円に迫っており、その費用は今後さらに膨らむことが予測されている [2]。構造物寿命を適切に把握し、維持管理コストを節約することや構造物を長期にわたり有効利用しようとするこの視点は明らかに大きなインパクトを持つ。

では、ここでいう構造物の寿命はどのように定義されるだろうか。この問いに対して、主体

を限定することなく一義的で明確な答えを得ることは極めて難しい。たとえば、建設構造物寿命のもっとも自明な定義は「構造物が造られてから解体されるまでの期間」であろう。より効果的な議論のために、少しでも一般性を下げて、構造物寿命は「要求性能」から決まる「物理的寿命」と「社会的寿命」に大別して、両者を同時に満たし続けられる期間と考えると見通しが良くなる。すなわち「物理的寿命」と「社会的寿命」どちらか一方を満足しなくなる時点で当該建設構造物は「寿命を迎えた」ということになる。「物理的寿命」は単純明快である。究極的には使用されている材料の経年変化(劣化)を追跡し、要求性能を満足しているか常に確認し続けることで理解できる。要求性能がきちんと何らかの物性と紐付けられた上で定義されていれば、「物理的寿命」を知ることは完全に材料科学の守備範囲である。これは建設系材料科学の最も重要なテーマの一つであり、「社会資本ストックが実現しうる最大耐用年数の拡大」という建築・土木に携わる全ての者にとって自明に興味深い課題である。一方で、社会情勢の変化等によって「要求性能」自体が変化することによって既存の構造物が社会的にその役目を果たさなくなるケースがある。仮に材料劣化等が進んでいなくとも、その場合も「寿命を迎えた」と言えるだろう、それがもう一方の「社会的寿命」であり、これは社会学、経済学の領域であると思われる。

現存する社会資本ストックを有効利用する重要性が高まっている昨今においては、適切な補修・修繕を行い建設構造物を長期利用し、「物理的寿命」を延ばすことがやはり重要となる。Fig. 1.1 に集合住宅ストック戸数及び新規供給戸数の推移を示す。ここ10年間の新規供給戸数は横ばいであるが、既存ストック戸数は増加し続けている。今後も引き続きこの傾向が続くことが予想され、存在する社会資本ストックの維持管理を適切に行うことは一層重要になるだろう。適切な維持管理方策を考える上で「建設構造物の物理的余寿命の評価」及び「劣化状況に応じた適切な補修・修繕工法の選択」が非常に重要となるが、方角、緯度、立地条件等様々なシーンにおいて適切な意思決定を行うためにも「材料の劣化速度評価、劣化メカニズムの環境依存性の把握」といった建設系材料劣化に関する基礎的知見は重要である。

1.1.2 構造物の Sustainability に高分子材料が果たす役割

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ことがあるが、たとえば鉄筋コンクリート構造において、コンクリート自体は強塩基性であるが故に内部の鉄筋の発錆を防ぐことができると考えられている。しかし、降雨等による鉄筋への継続的な水分の供給や、CO₂とコンクリート中の水酸化カルシウム等が反応しpHが低下する中性化現象をきっかけとして、鉄筋は発錆し構造信頼性は大きく損なわれる。多くの場合、有機系高分子材料からなる表面保護塗膜を構造物表層に用いることで、鉄筋腐食を引き起こす水分やCO₂をバリアし、構造物の耐久性を高めることができる [3, 4]。

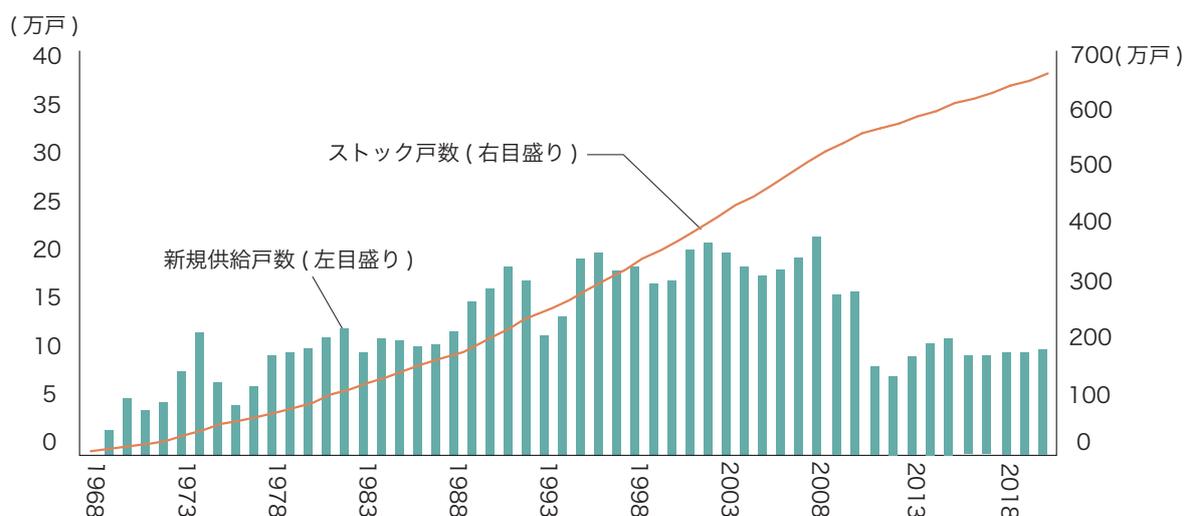


Fig.1.1 集合住宅ストック戸数及び新規供給戸数推移 [2]

可撓性，高い比強度，耐水性，軽量などを理由に高分子材料由来の表面保護塗膜が建築・土木分野ともに歴史的によく用いられている．高分子材料は塗膜として劣化因子の侵入を防ぐことで建築物の「物理的耐用年数」を高めるだけでなく，防水及びシーリング用途でも建築物の高水密化を目的としてよく利用されており，建築物を「快適に」長期利用するために重要な役割を担う [5]．また土木分野においても高分子系塗膜を用いた構造物補修工法は 30 年以上にわたり健全な状態が保たれるなど，その実績はよく知られるところである [6]．

構造物の資本価値の減却を抑えるため，表層に用いられる高分子材料の性能をキープしつつ構造物を運用する必要がある．しかし，外界に置かれる高分子材料は紫外線・熱・水分による劣化を生じる．故にそれらは 10 年前後で交換・修繕・上塗りを前提とし，その適切な劣化評価，予測が非常に重要となる．特に建築分野では，社会的に求められる性能は耐震，防災，省エネ等の観点から時代により変化するために補修・修繕を期に常にその性能を満足させることが求められる (Fig. 1.2)．また，高分子系接着剤の変質，硬化不良によって笹子トンネル天井崩落事故 (2012 年) [7] やマサチューセッツ州ボストンでの類似の事故 (2006 年) [8] に加えて，多くのマンション外壁タイル剥落事故にもつながるなど建設系高分子材料の適切な性能評価は人命にまで関わる極めて重要な課題である．Sustainable な構造物実現のためには，高分子材料の特性をよく理解した上で多角的な視点による材料選定や長期信頼性に関わる議論が必須であると言えるだろう．

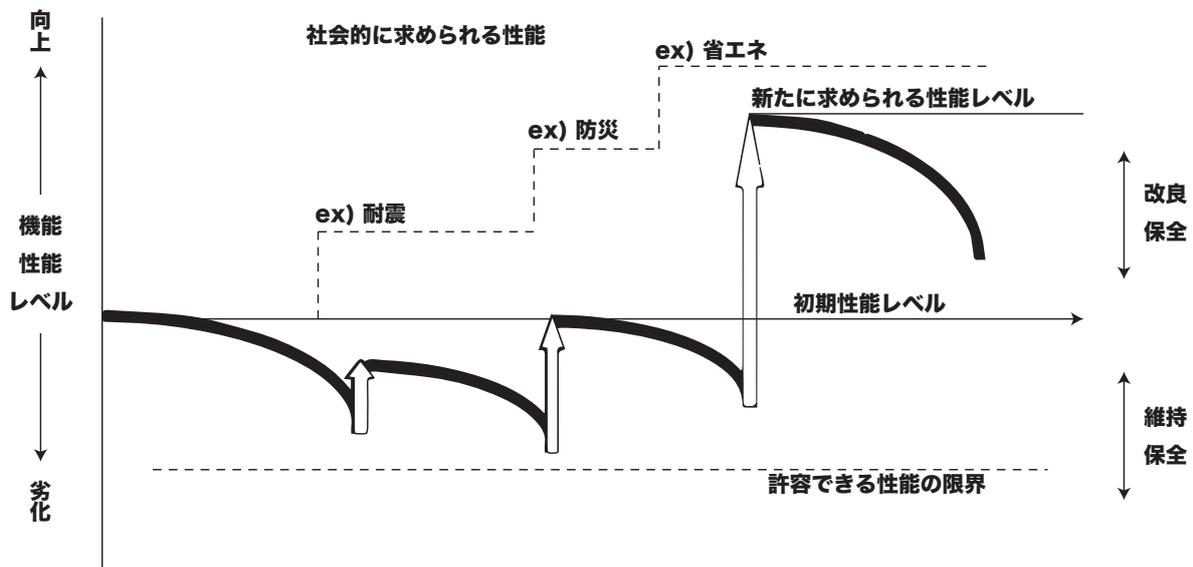


Fig.1.2 建築分野における適切な維持管理の考え方

一方、高分子材料の環境問題の視点から見ても建設系高分子の長期利用化のインパクトは非常に大きい。Fig. 1.3 に示すとおり、「建築・土木」は「包装」に続いて2番目にプラスチック使用量が多い分野である [9]。プラスチック大量消費時代と言われる現代において、高分子材料のリサイクルや生分解性プラスチック（グリーンプラスチック）への置き換えが進んでいる。しかしながら、建設系分野で多く用いられる樹脂の中には、熱硬化性樹脂（架橋ウレタンやエポキシ樹脂など）をはじめとしてリサイクルが困難なものや、要求性能が高く（現行の）グリーンプラスチックでの置き換えが難しいものが多く存在する*1。そのような高分子材料を多く利用する建設系分野においては、材料の長期特性を正しく把握し、維持管理サイクルの効率化を目指すことがやはり重要である。すなわち、構造物の持続可能性に対して高分子材料の与える影響は大きいだけでなく、「限られた石油化学資源の節約」に向けた材料・化学分野の目標達成に向けて建設分野での「樹脂材料長期利用化」への取り組みは必須であるとも言える。

*1 マテリアルリサイクルの困難な熱硬化性樹脂を化学分解を経て原料へと還元するケミカルリサイクル [10, 11] が進んでいるものの、大規模な反応場の確保が難しく建設系高分子にはまだ適用が進んでいない。

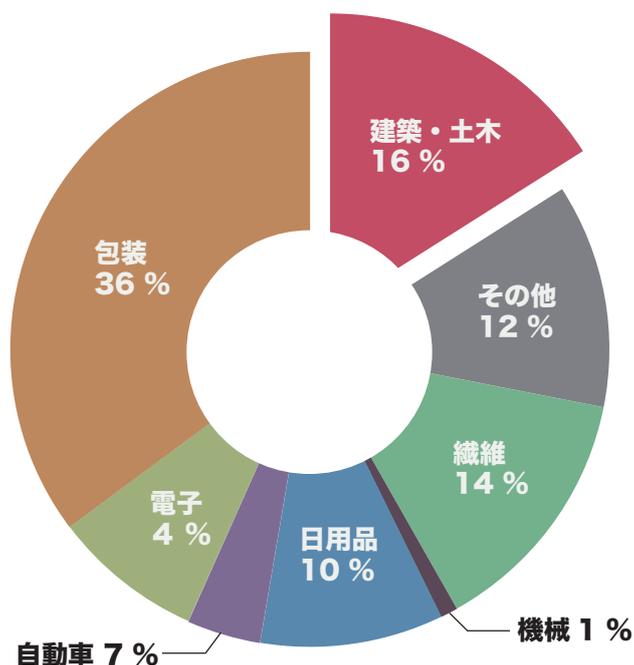


Fig.1.3 セクター別プラスチック使用量 [9]

1.1.3 熱硬化性ウレタン架橋樹脂の用途・特性

熱硬化性樹脂は良好な機械特性、高温安定性、耐クリープ性・耐溶剤性などの優れた特性を有しており、塗料、接着剤、電子基板、包装材料などのいくつもの産業分野で重要な役割を果たしている [12]。建設系分野における、熱硬化性樹脂の建築・土木利用の代表的な用途は次の通りである [5, 13]。

建築用途 塗料、防水層、シーリング材、タイル用接着剤

土木用途 構造接着、補修 (表面被覆工法)、遮水シート、目地弾性シーラント

熱硬化性樹脂は硬化剤存在下で反応し、不溶・不融の高分子となる。一般に、主剤か硬化剤の少なくともどちらか一方は一分子中に3つ以上の官能基が付与されており、硬化処理によって Fig. 1.4 に示すような3次元架橋ネットワーク構造を有する [14]。建設用途での利用の場合に想定される継続的な荷重や温度応力によるクリープや変形に対して、熱硬化性樹脂は一定の可撓性を有しつつ弾性体に近い振る舞いを示すため都合が良い。

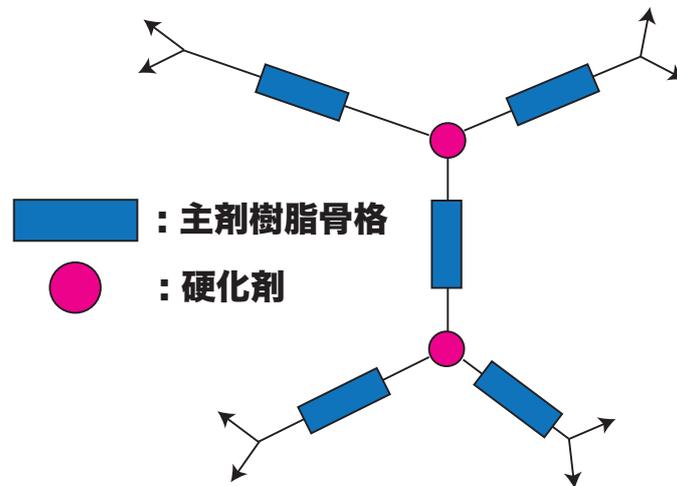


Fig.1.4 熱硬化性樹脂の3次元ネットワーク構造

熱硬化性樹脂が特に多く用いられる塗料用途において、ウレタン系とエポキシ系を合わせると約 50% 以上のシェアを占める [15]. エポキシ樹脂が耐候性 (光劣化抵抗性) が著しく低いため [16], 光を浴びる外界に置かれる建設用高分子材料の中で最も有力な選択肢はウレタン樹脂である. ウレタン樹脂の歴史は長く [17, 18, 19], 1930 年末に Otto Bayer が合成に成功し, それ以来, 1950 年代に初めてのポリウレタン樹脂製接着剤が開発された. 1970 年代の樹脂成形技術の発展に伴い, 今日とほぼ同じ形態の硬質ウレタンフォームが Nike 社の Bill Bowerman の手によりランニングシューズ用ソール素材として利用され, その後は塗料用途以外にも繊維やエラストマーとして広く使われ発展してきた. ウレタン樹脂はウレタン結合を有する樹脂の総称であるが, $-OH$ 基を持つポリオールとイソシアネート基 ($-N=C=O$) を有するイソシアネートの付加重合反応によって得られる. 反応機構の一例を Fig. 1.5 に示す.

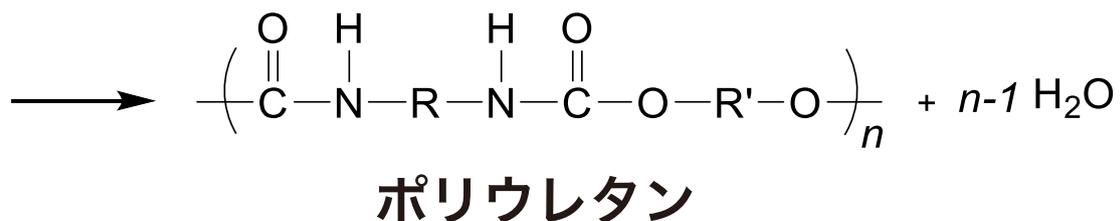
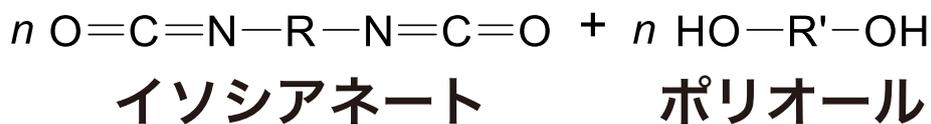


Fig.1.5 ウレタン樹脂の重合反応, VOC を出さない [17]

オンサイトでの硬化を前提とする建設用途では、熱硬化性ウレタン架橋樹脂は以下に示す良好な材料特性から有力な選択肢のひとつとしてよく用いられる [17, 18, 20].

- 重合時に VOC (Volatile Organic Compound) を排出することなく、緻密で強靱な硬化体を形成する.
- 各種素材に優れた付着性を有する.
- 弾性があり、下地に生じた変位にある程度対応できる.
- 硬化完了以前であれば流動し、複雑な取合いを有する箇所にも施工可能である.
- 耐水性・耐薬品性に優れる.
- コストが比較的低い.

一方、熱硬化性ウレタン架橋樹脂の課題として、紫外線により化学的に変質し黄変、白亜化のリスクがあること及びイソシアネート成分が毒性を有するという課題があるが、原料であるポリオールとイソシアネートの開発が進み、それらの課題は克服されつつある。たとえば、ポリオールに関しては耐候性の高いアクリル系やメタクリル系モノマーからなるアクリルポリオール (Fig. 1.6) を採用することで耐候性を高めている。一方、イソシアネートは縮合し 3 量体化することで、蒸気圧を下げて揮発性を下げるなどの工夫がなされている。このように、良好な材料特性及びコストや施工性を含めた汎用性の観点でウレタン樹脂は卓越しており、建設系用途として頻繁に用いられる高分子材料のひとつである。

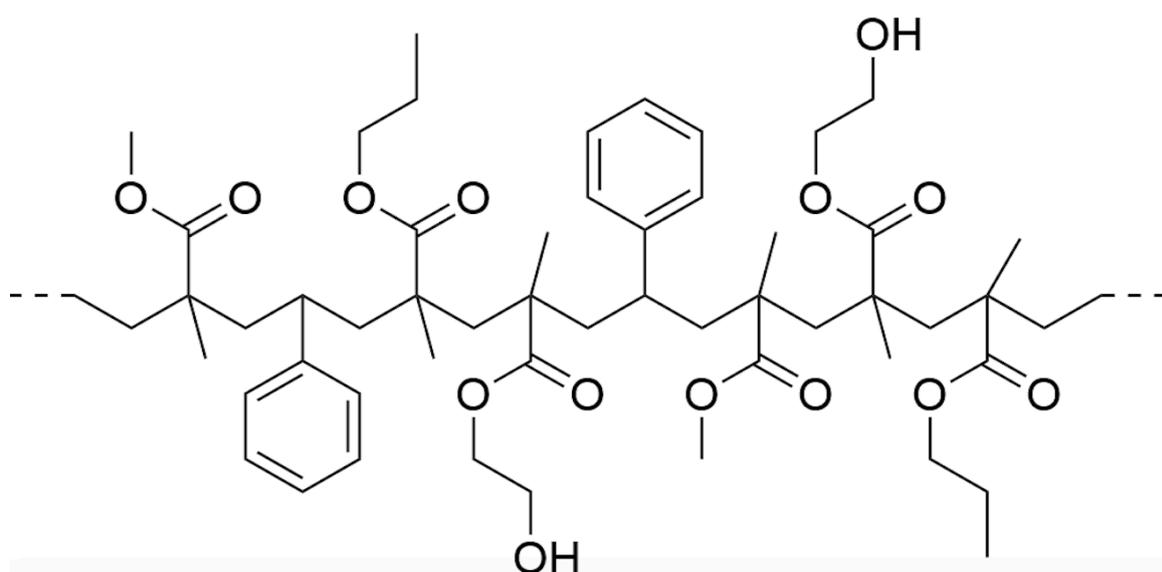


Fig.1.6 アクリルポリオールの化学構造例

1.1.4 実環境で想定される高分子材料劣化

外界に置かれる高分子材料は季節変動を含む多様な環境下に長期間曝されるため、物理的性
能のみならず化学的な観点からも性能の保証が要求される。そのため製品開発段階から使用環
境を想定した評価試験を行い、コスト面も十分に留意しつつ、適切な劣化対策を講じることが
重要となる [21]。高分子材料は光 (紫外線)、熱、水分、オゾン、近年では大気中の NO_x (窒素
酸化物)、 SO_x (硫黄酸化物) の影響を受け材料劣化を生じる [22, 23]。産業の発展とともにオゾ
ン層の破壊が世界的に進んでおり (Fig. 1.7)、高エネルギー域の紫外線を遮蔽する働きが失わ
れつつある [24, 25]。実際に、5月下旬の関東地方では高エネルギーを持つ波長 290-315 nm の
紫外線中 UVB 成分が観測されるようになってきている。建築物表層で想定される環境では主に紫
外線が高分子劣化をもたらすために、高エネルギー紫外線による将来の有機系建築材料劣化へ
の影響が懸念される。また、Fig. 1.8 に示す通り温室効果ガス排出の影響で地球温暖化が進ん
でおり、2011年の上海 (中国) における実建築物外壁塗膜温度の報告 [26] によれば、夏の外壁
塗膜温度は 60°C を超えることがある (Fig.1.9)。

このように光と熱が共存する環境かつ雨水や結露などの水分も少なからず劣化に寄与する過
酷な環境下においても、長期間耐久可能な建設用途の高分子材料が求められている。そのよう
な高耐久の高分子材料は構造物の長期利用を目指す上で欠かすことのできない要因となる。本
研究では、対象とする高分子材料の光劣化メカニズムに関する環境依存性データを蓄積し、劣
化に伴う物性変化とそれらを決定づける内部微視的構造変化を観察しその劣化メカニズムを考
察することで、高い耐候性を有する建設用高分子材料開発の一助となることを期待する。

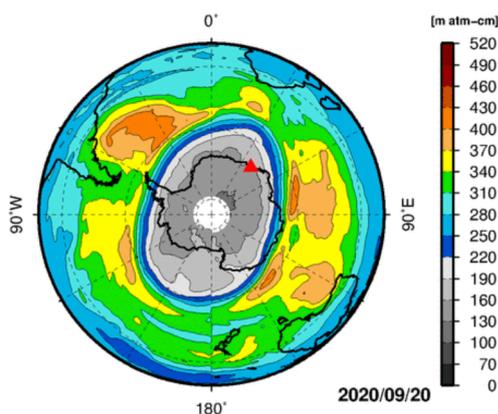


Fig.1.7 2020年にオゾンホール面積が年最大を記録した日のオゾン全量分布 [27]

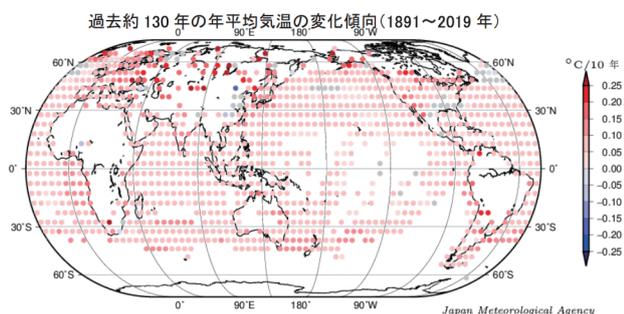


Fig.1.8 年平均気温の長期変化傾向 (1891-2019年) [28]

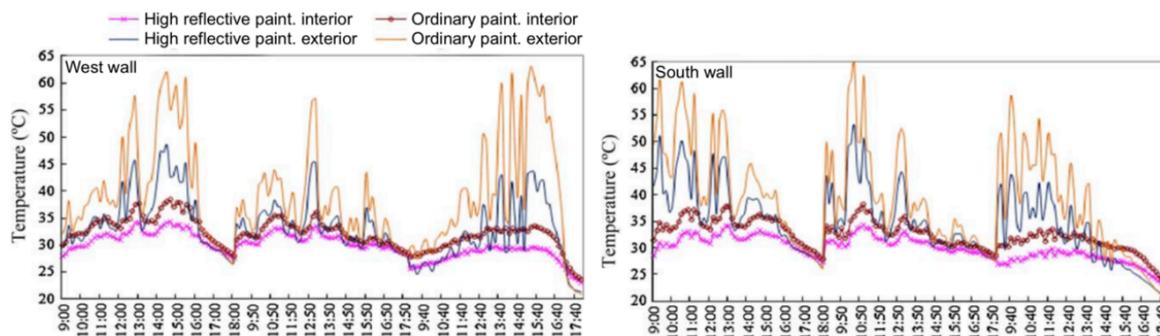


Fig.1.9 夏の上海において想定される外壁面表面温度 [26]

1.2 本研究の目的とアプローチ

本研究では、自作の恒温紫外線曝露装置 (THC-UIE: Temperature Humidity Controlled UV Irradiation Equipment) を用いて温度・湿度を制御した条件下で光劣化処理を実施し、樹脂材料劣化解析スキームの一例を提示することが主な目的である。本論文で示す主結果は以下2つのパートに大別できる。

1. マルチスケール劣化解析による分子アーキテクチャの変遷を中心とした劣化機構解明。
2. 脱ゲル化理論による材料寿命の提案及び劣化反応 kinetic モデリングによる劣化予測。

高分子材料の劣化現象は単一の物性測定や化学構造変化のみの観察では劣化現象の全貌を明らかにすることは難しい。本研究では反応スケールから出発し、内部組織構造や分子アーキテクチャの変化、そして物性までを連続的に議論する「マルチスケール劣化解析」により劣化メカニズムの全貌解明、寿命予測を実現とし、構造物高耐久化への支援につなげる。一般に、劣化反応機構は分子切断、酸化、架橋などが競合し、劣化を生じた高分子の化学構造のバリエーションは増大する傾向にある。一方で、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、その中間に位置するメソスケールの空隙や分子アーキテクチャに、劣化による特徴的な振る舞いが存在するのではないかと考え注目した。特徴的な内部構造変化の議論をもとに「材料種によらない統一的な劣化現象の整理」を実現できる可能性がある。本研究のアプローチの概念図を Fig. 1.10 に示す。高分子材料のマクロ物性は、その下層に位置する様々なスケールに依存する。そのため材料長期的な性能を保証するには注目する物性低下が起こる起源となる素過程に適宜ズームインした議論が必要である。マルチスケール劣化解析はこれを可能とする。

当研究課題に取り組み得られた知見は、屋外暴露での劣化をメカニズムベースで可能な限り再現する促進暴露条件の設計に向けた基礎的情報として活用できる。さらに、今後の建設系高分子材料の劣化評価、余寿命評価の指針となることが期待される。加えて、分子鎖の「切断」

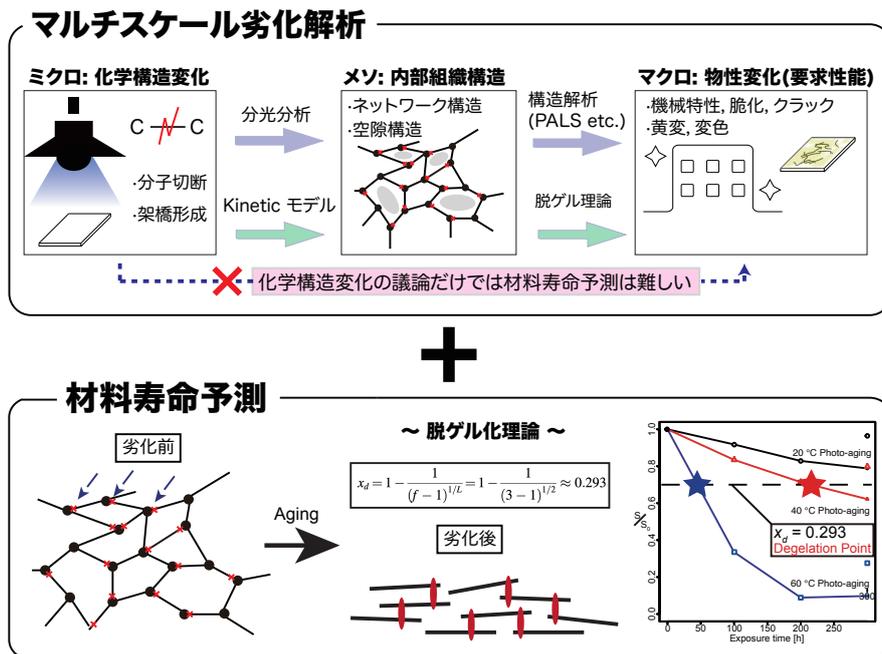


Fig.1.10 本研究のアプローチ

や「架橋」といった高分子材料劣化のプリミティブな側面を中心に議論を進めるために、本研究で得られた知見の一部は加水分解，放射線や真空紫外線環境における劣化現象に対しても知見をユニバーサルに展開可能と思われる．そのため本研究の成果は建設系分野に留まらず，材料科学分野にも波及効果がある．

1.3 本論文の構成

本論文は本章を含め, 9つの章と2つの付録からなる．

- 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，既往の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する．
- 第3章では，研究対象試料の基礎物性を示すとともに，本研究で用いた分析手法及び劣化試験方法などの方法論的側面に焦点を当てる．
- 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提示する
- 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て劣化に伴う高分子鎖ネットワーク構造のダイナミクスを明らかにする．
- 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．
- 第7章では，高分子鎖切断に伴うネットワーク構造崩壊条件を平均場近似の条件下で記

述する数理モデルの構築を行い，それに基づく“構造的”材料寿命を提案する．

- 第 8 章では，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．
- 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．
- 付録 A, B では補足的な実験結果及び解析的検討を示す．

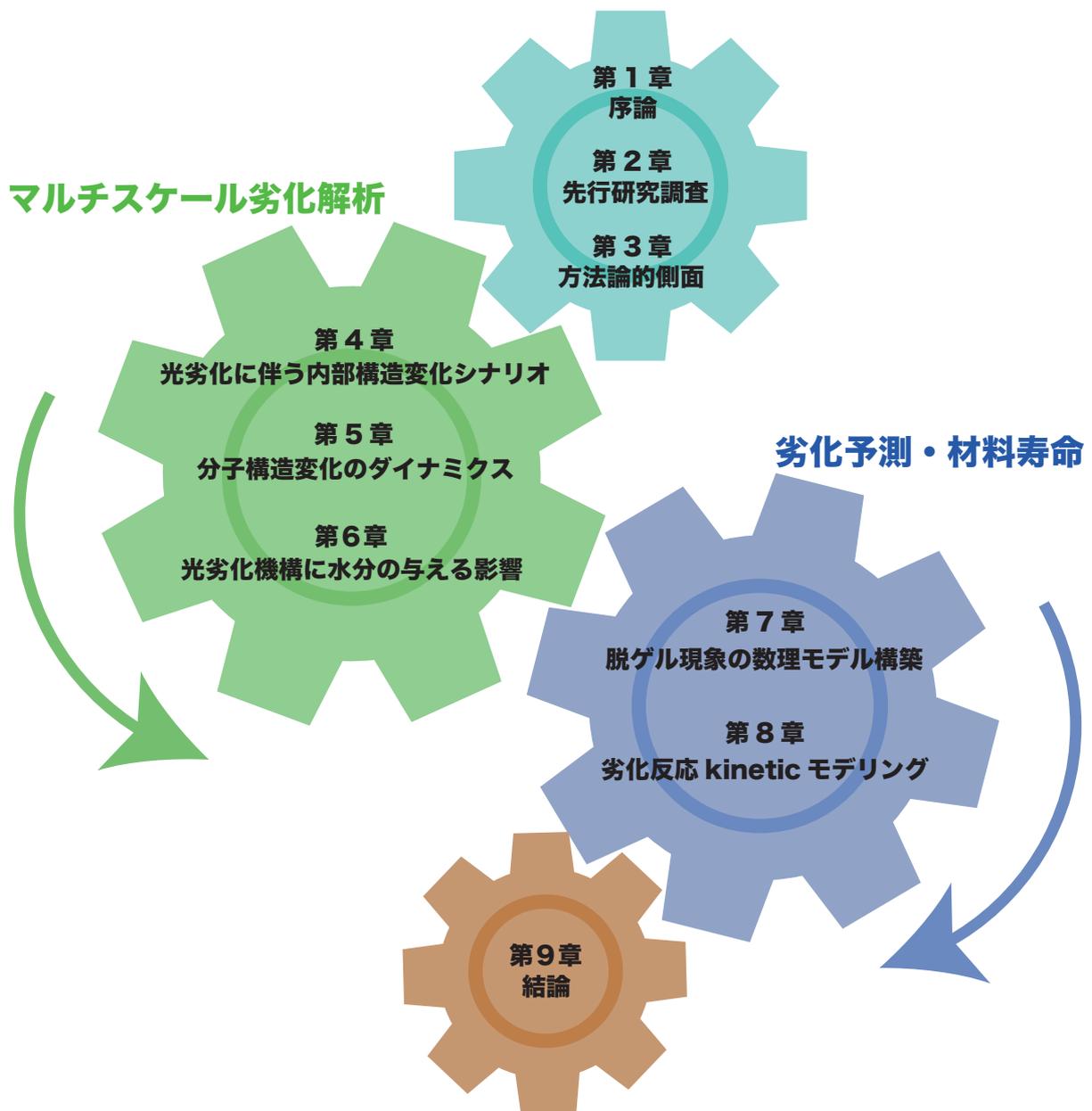


Fig.1.11 本論文の章立て

第 2 章

先行研究調査

高分子材料の劣化研究は非常に長い歴史を有し、これまで数多くの研究者が物理化学的な説明を与えてきた。本章では先行研究の中で特に高分子材料劣化をマルチスケールで理解し、劣化評価及び材料物性変化を予測する上で特に重要と思われる知見を厳選し概説する。

2.1 ミクロ・メソスケールの高分子劣化現象

2.1.1 劣化因子

外界に置かれる高分子材料における主要な劣化要因は光 (紫外線), 熱, 水分の 3 つである (Fig. 2.1) [29], 構造物表層で想定される環境では光が劣化開始過程であり, 太陽光に含まれる紫外線領域 (波長: 290-400 nm) が光由来の劣化の主要な要因となる。材料が光エネルギーを吸収すると化学結合開裂を伴うラジカル生成が起こり, ラジカルを介して劣化反応が進む。特に, 酸素存在下で光酸化を生じ, よく知られた劣化に伴うカルボニル基 (C=O 結合) の増加や分子鎖の形態変化を引き起こす「切断」・「架橋」を通じて高分子材料の高次構造を変化させる。そのようなミクロ・メソスケールの劣化現象が積み重なり, 最終的に脆化・黄変などといったマクロ物性の低下につながる [30]。また, 熱と水分は主に物理的寄与による光劣化を促進する働きがある。熱は分子運動を促進することによりラジカルの拡散を助力し, 反応物質間の衝突頻度を増やすことで光反応速度を高める。具体的には, 劣化反応速度が単一のアレニウス則に従うのであれば「10 °C 温度が上昇すると反応速度は約 2 倍になる」という具合である*1 [31]。次に, 水分は材料内部へと拡散し, 分子鎖間に入り込むことで材料組織を可塑化して分子鎖の運動性を高める働きがよく知られる [32, 33]。水分の存在が光劣化を促進するかあるいは抑制するかという問いについては両方の報告が混在しており統一的な結論は未だ得られていない [34, 35, 36, 37]。ウレタン結合の加水分解は光劣化反応と比べると極めて遅く, 直接の加水分

*1 所謂, 10°C 2 倍則である。

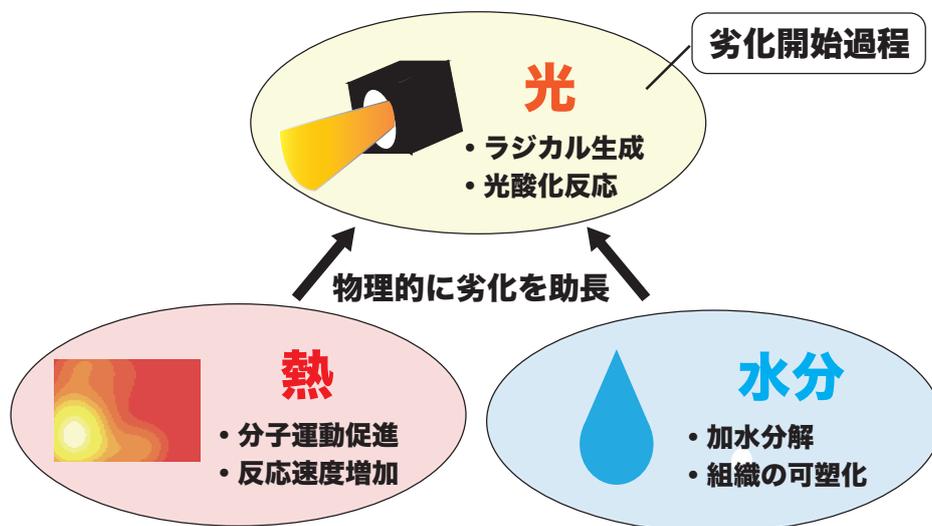


Fig.2.1 外界における主要な劣化因子 (光・熱・水分)

解の影響は大きくないことがわかっている [34]. しかし、ウレタン樹脂の光劣化生成物の一つである in-chain のイミド構造は加水分解による切断を受ける場合がある [38]*2. また、加水分解は還元反応であるために pH の影響を受ける [39]. 建築物外壁面上でコンクリートと高分子材料が接する箇所において高 pH の水に曝される場合があり、高 pH 環境で加水分解反応は促進され得る. また、塩害はコンクリート系材料ほど問題とされないが、高分子材料の劣化も促進させるという報告がある [40]. そのメカニズムは塩分が材料内部の化学結合力を弱める寄与 [41] あるいは試料が高含水率となる [42] という 2 説が有力であると考えられている. さらに NO_x, SO_x もまた少なからず劣化に影響を与えるため NO_x, SO_x が多量に排出される都市部では注意を要する. NO_x, SO_x 存在下で酸素が紫外線によりオゾンに変換され [43], オゾンは非常に強い酸化力を持ち樹脂劣化が急速に進むことがわかっている [44]. 劣化速度を主体的に決める要因である光・熱・水分に対して塩分や NO_x, SO_x, オゾンの影響は劣化初期ではその寄与は決して大きくないが、材料全体に劣化が広がった後に内在していた不具合を顕在化する要因になり得る.

2.1.2 光劣化の基礎理論

太陽光は環境因子のうち劣化への寄与が最も大きいと考えられている. 特に短波長成分である紫外域の持つ光エネルギーが材料中の低結合エネルギー部を開裂させ、ラジカルを生成することにより劣化反応が開始される. 光は光子 (光量子) の集合体であり、光子を用い

*2 第6章参照

て記述される。フォトンの有するエネルギーは

$$E = \frac{c}{\lambda} = h\nu \quad (2.1)$$

で与えられる [45]。ここに、 λ は波長、 h はプランク定数、 $\nu = (1/\lambda)$ は波数である。太陽光に含まれる紫外線のうち地表面に到達するの波長 280-400 nm の UVA 及び UVB 成分であり、波長相当の光エネルギーを有する (Fig. 2.2)。吸収した光エネルギーは物質中の電子スピンを基底状態から第一励起状態へと遷移させる。Jablonski ダイアグラム上で、基底状態は S_0 、励起された一重項状態は S_1 、Intersystem conversion を経た三重項状態は T_1 として表示される (Fig. 2.3)*³。励起状態 (S_1, T_1) は π^* 軌道や σ^* 軌道といった反結合性軌道に電子スピが入っているために化学結合の開裂へ至る場合がある*⁴。当然、すべての励起状態が結合開裂に至るわけではなく、そのまま S_0 状態に戻るものや蛍光や燐光を出して失活する場合もある*⁵。Table. 2.1 に有機系材料に含まれる主な化学結合の結合解離エネルギーを示す。地表面の紫外線の 9 割を占める UVA 領域 (波長: 315-400 nm) において O-O 結合、C-Cl 結合、C-Br 結合は切断を受けることがわかる。特に、過酸化基 (O-O 結合) を持つヒドロペルオキシド (POOH) は樹脂の製造過程や反応過程で分子末端等に微量に導入されている場合が多く、これにより生じたラジカルを起点として自動酸化機構を經由して著しい高分子材料劣化を引き起こす。

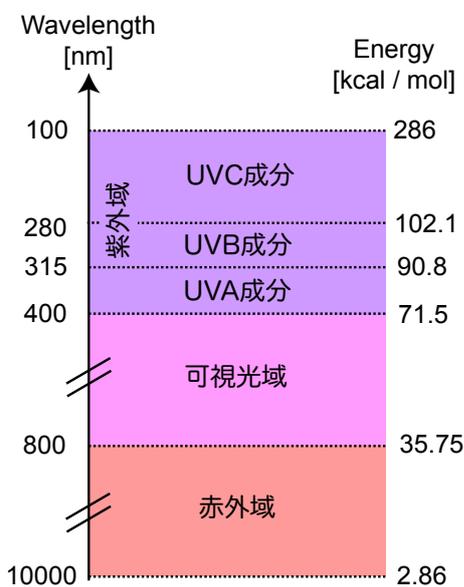


Fig.2.2 光波長と対応するフォトンが持つエネルギー及びその分類 [44]

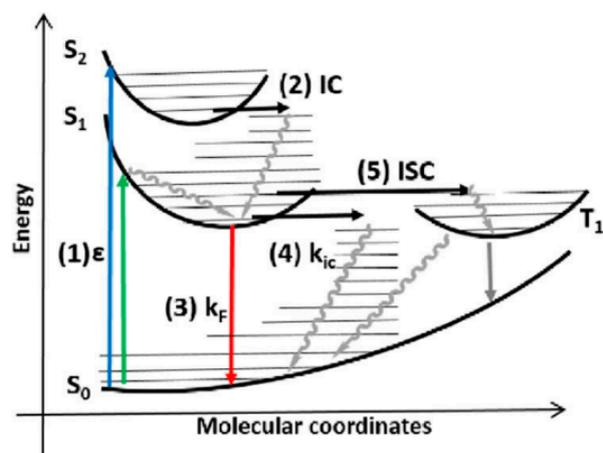


Fig.2.3 Jablonsky の遷移状態ダイアグラム [48]

*³ 一重項状態は電子スピン平行の状態、三重項状態は電子スピが反平行の状態のことをいう。

⁴ $\pi-\pi^$ 遷移や $n-\pi^*$ 遷移とも呼ばれる。

*⁵ これらの現象を利用したケミルミネッセンス測定や燐光測定は高分子材料評価で多くの実績がある [46, 47]。

Table2.1 結合解離エネルギーと対応する光波長

Bond	Energy (kcal/mol)	λ (nm)
C=C	160	179
C-C	85	336
C-H	95-100	286-301
C-O	80-100	286-357
C-Cl	60-86	332-477
C-Br	45-70	408-636
O-O	35	817
O-H	85-115	249-336

2.1.3 自動酸化スキーム

ここでは、最も主要な劣化機構である自動酸化スキームを紹介する。材料科学分野において、劣化現象は常に物理的な性能と紐づけて議論されるべきであると考えられている。光劣化及び熱劣化を引き起こす反応プロセスのみを単に議論する場合は劣化現象と酸化反応はそれぞれ区別され、「光酸化 (Photo-Oxidation)」, 「熱酸化 (Thermal-Oxidation)」などと言われる。

自動酸化スキーム (BAS: Basic auto-oxidation scheme) は Bolland, Gee [49] によって 1946 年に提出された。自動酸化は光エネルギーの吸収等によるラジカル生成によって開始される。ヒドロキシラジカル ($\text{OH}\cdot$) あるいはアルコキシラジカル ($\text{PO}\cdot$) は高い水素引き抜き性能を持ち、分子鎖主鎖上の水素を引き抜く。水素を引き抜かれた分子鎖は高速な酸素付加 (radical propagation) を経て電子安定化のために β 位置の主鎖の切断 (β 切断) を生ずる。 β 切断により生じたフラグメントの一方は末端カルボニル化し、ラジカルとしては失活する。もう一方は、ポリマーラジカル ($\text{P}\cdot$) に変換されて再度自動酸化機構の起源となり、さらなる反応に寄与することで連鎖的に酸化反応が進行してゆく。この機構は、 $\text{P}\cdot$, $\text{POO}\cdot$, POOH , $\text{PO}\cdot$ が描く closed-loop として自動酸化スキームを表現することができる (Fig. 2.4)。

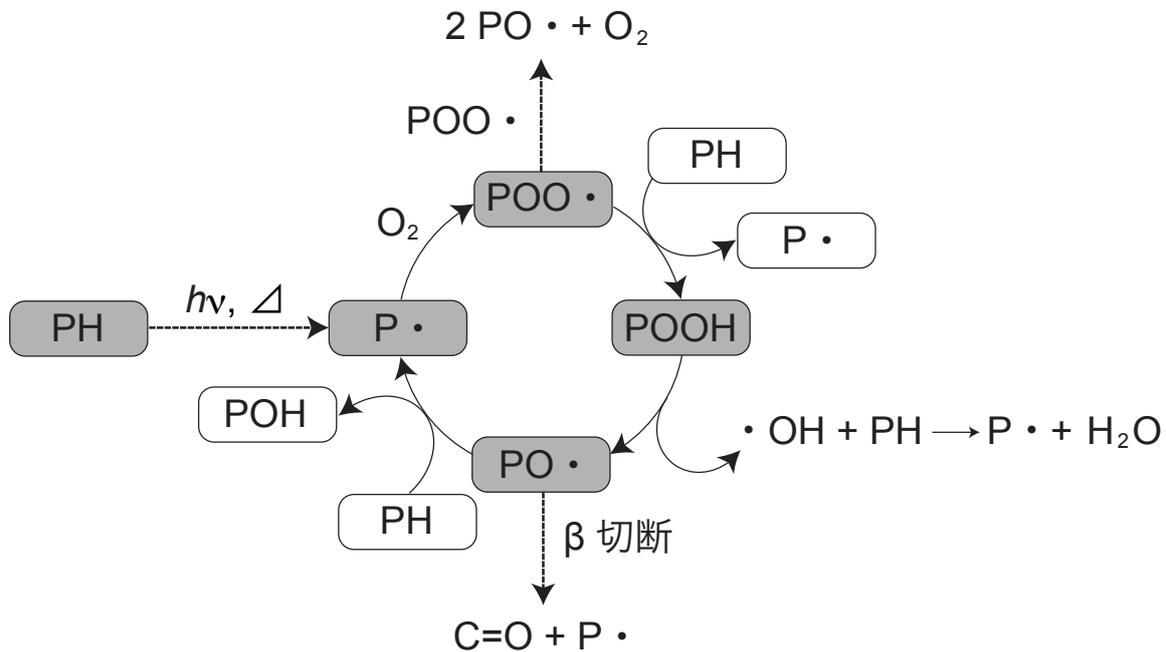


Fig.2.4 自動酸化スキーム

加えて、熱酸化も同様に自動酸化スキームで記述することができる [50]。光酸化との違いは $P\cdot$ ラジカルを生じる initiation 機構がフォトンの吸収によって誘起されるか、熱エネルギーによるものかという点のみである。比較的マイルドな劣化環境においては過酸化物中 $O-O$ 基の開裂が initiation 過程において支配的である [51]。過酸化基 ($O-O$ 結合) の結合エネルギーは 126-167 kJ/mol と極めて小さく、光照射あるいは一定以上の高温環境で容易に自己開裂し、さらなる酸化を引き起こす $P\cdot$ 、 $PO\cdot$ を生成し加速度的に酸化が進行する。劣化反応速度に影響の大きい過酸化物濃度測定から劣化評価を行う試みが積極的に行われており、ケミルミネッセンス測定 [52] やヨウ素滴定法 [53] などの方法がよく用いられる。しかし、過酸化物の系内残留量が必ずしも劣化度合いと対応しない^{*6}のために、やはり微視的情報のみから劣化診断することは難しく、マクロ物性と紐づけて劣化を議論する必要があると思われる。

2.1.4 光劣化固有の反応機構

ここでは、紫外線が作用する環境で酸素を介さず分子鎖切断に至る著名な3種の光化学反応を解説する [44]。

^{*6} Initiation 過程が過酸化物開裂のみであれば過酸化物濃度 \propto 劣化反応速度の関係が成立するはずであるが、後述する他のラジカル生成機構が関与する場合はその限りではない。

Norrish I 反応

カルボニル基 (C=O 結合) が吸光励起し, その α 位置に結合開裂を生じアシルラジカルを生じる反応である. Norrish I 反応において反応末端では end-chain のカルボニルを生成する場合がある.

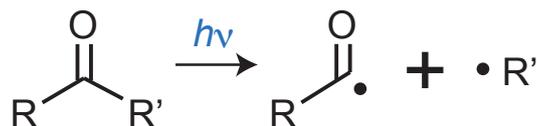


Fig.2.5 Norrish I 反応
カルボニル基の隣 (α 位) の C-C 結合を切断する.

Norrish II 反応

カルボニル基 (C=O 結合) が吸光励起し, 分子運動が盛んなゴム状態の高分子材料等において主要な反応機構となる. 分子鎖の内部回転により吸光カルボニルと γ 位の水素が近接する瞬間があり (六員環位置), γ 位水素が引き抜かれ分子鎖切断に至る. Norrish II 機構では分子内 (in-chain) カルボニルはその位置を変えない. 分子運動性に強く依存する反応機構であるためガラス転移温度以下では生じにくい反応である.

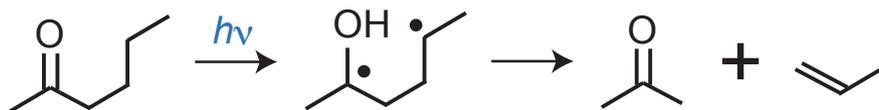


Fig.2.6 Norrish II 反応
カルボニル基の 2 つ隣の C-C 結合を切断する.

Photo-Fries 転移反応

Photo-Fries 転移反応は芳香環上で生じる分子鎖切断を伴う光反応でその置換基の位置が反応により変化することから一種の転移反応として知られる. 芳香環上で電子共鳴が寄与し δ 位切断が起こることによって転移が生じる. この反応は分子運動性が低くとも起こる反応である.

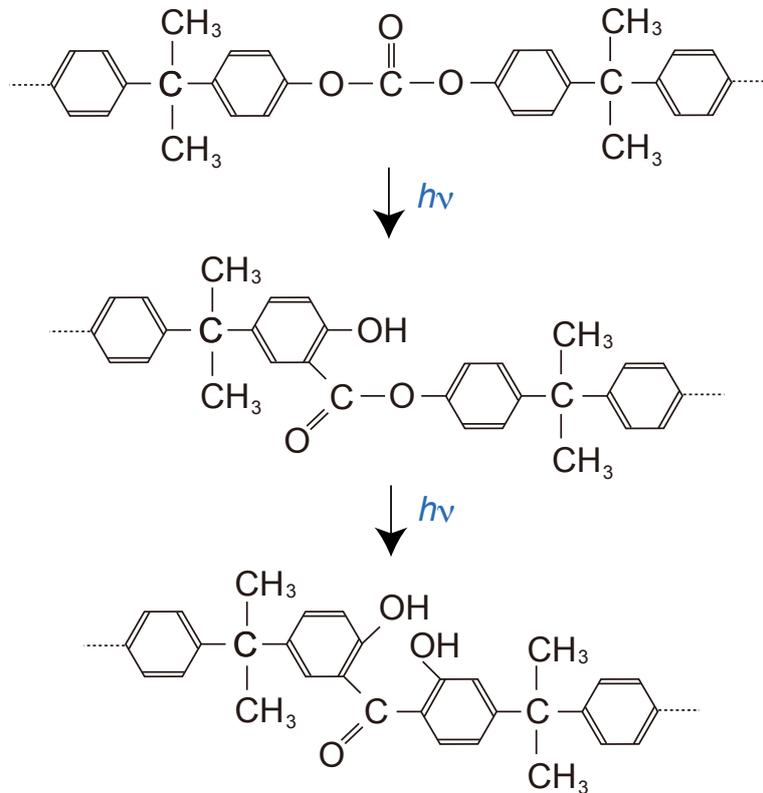


Fig.2.7 Photo-Fries 転移反応 [44]

ウレタン結合周辺に上記の各光劣化反応機構を生じた場合の分子鎖切断位置を Fig. 2.8 のように整理することができる [54].

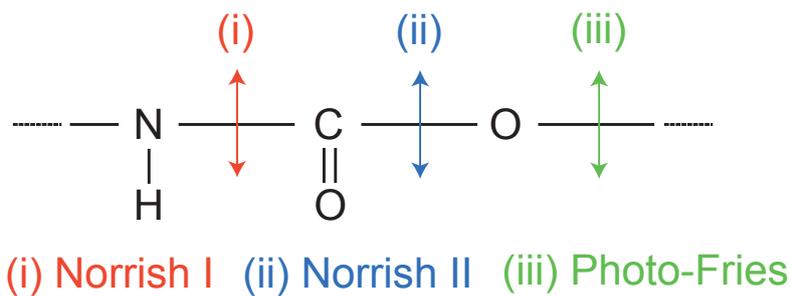


Fig.2.8 ウレタン結合の光反応切断位置

2.1.5 劣化に伴う分子鎖形態変化の描像 -切断と架橋-

ラジカルを伴う劣化反応により分子鎖は「切断」や「架橋」といった形態変化を生ずる (Fig. 2.9). 高分子鎖上には、電子密度の不均一性により結合エネルギーの低い C-H 結合が存在する。具体的には、ヘテロ原子の α 位置やポリプロピレン (PP) 樹脂の第三級水素などが劣化サ

イトとなる [55, 56, 57]. その箇所を劣化サイトとし, そこで生じた $\text{PO}\cdot$ ラジカルは β 位置の分子鎖を切断し, 架橋は $\text{P}\cdot$ ラジカル同士の再結合によって生じる [44]. 当然のごとく, 架橋形成は 2 分子反応にあたるため分子鎖の運動性 (mobility) による影響を受ける [58]. Ernault, Richaud, Fayolle [58] によれば, 高分子鎖のミクロブラウン運動が凍結されているガラス状態で熱劣化したエポキシ樹脂においては分子切断が卓越することを示している. 一方で, 同じく熱硬化性樹脂であるアクリル系ウレタン樹脂の光劣化では, 分子鎖の flexibility が高いために架橋形成が卓越する [59]^{*7}. また, 非常に高照度や高温環境あるいは放射線劣化環境においても分子鎖切断と比較して架橋形成が卓越することが知られている [60]. 詳細は次節で議論するが, 分子鎖の切断及び架橋は機械物性に大きく影響を与える. その中で重要となる指標のひとつが弾性的に活性な鎖 (EAC: Elastically Active Chain) の濃度である. EAC は両端が架橋点に接続しており, マクロな変形が作用したときに応力を負担できる高分子鎖のことを言う. 劣化に伴って生じた切断と架橋量と EAC の関係は以下によって与えられる:

$$[EAC] - [EAC]_0 = 2X - fS \quad (2.2)$$

$$[EAC]_0 = \frac{fn_0}{2} \quad (2.3)$$

ここに, $[EAC]_0$ は初期の EAC 数, n_0 は架橋密度, X, S はそれぞれ架橋及び切断イベントの数, f はネットワークの functionality である^{*8}.

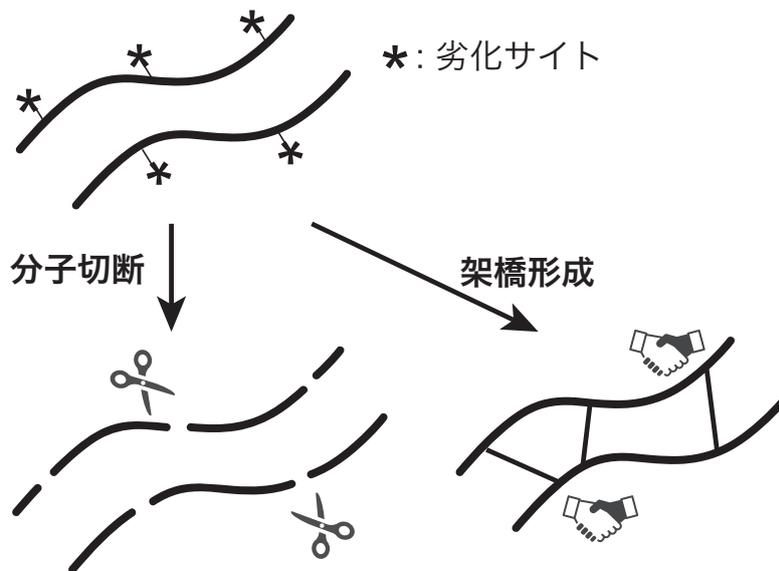


Fig.2.9 劣化に伴う分子鎖の形態変化 (切断と架橋)

^{*7} 第4章参照.

^{*8} ひとつの架橋点に接続する腕の数のことを言い, 架橋点の官能基数と対応する.

2.2 マクروسケールの物理化学的性質変化

劣化に伴って材料物性を含む物理化学的特性は大きく変化する。各劣化要因により引き起こされたミクروسケールでの劣化反応はメソスケールの性質変化を伴いながら、それらが複雑に作用し合いマクロ物性変化に至る。ここでは、材料の熱物性・機械特性・美観特性の変化に対して、その起源となる素過程にズームインしてそれらを紐付ける形で議論する。

2.2.1 熱物性 (ガラス転移温度 T_g , 融点 T_m)

劣化を受ける高分子材料の熱的特性の変化に関する報告は多い。材料のキャラクタリゼーションという意味での熱分析として、熱重量分析 (TGA), 示差走査熱量測定 (DSC), 熱機械分析 (TMA) などは高分子劣化の分野でも広く利用されている [61, 62, 63].

ガラス転移温度 (T_g) は材料成形性, 強度や分子運動性に関わる特に重要な熱物性である。高温で盛んに運動する高分子鎖を冷却していった場合に, 主鎖のミクロブラウン運動が凍結するときの温度がガラス転移温度 T_g として定義され, これはゴム状態とガラス状態の境界となる。劣化に伴う T_g 変化を論じた研究は多く, 高分子鎖の形態変化と紐付けることができると考えられている。一般に, 分子鎖切断が支配的な場合は T_g は減少 [64] し, 架橋形成が卓越している場合は T_g は増加することが知られる [65]。特に, 切断や架橋といった劣化に伴うネットワーク構造の変化と T_g の関係は DiMarzio 理論を用いて整理できる [66]。完全に硬化した 3 次元ネットワーク構造を持つ高分子材料の T_g は

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - K_{DM}FN} \quad (2.4)$$

で与えられる。ここに, T_{gl} は「仮想的な」架橋前の線状高分子鎖の T_g , K_{DM} は DiMarzio 定数 (エポキシ樹脂系では 2.91[67]), F は chain 中にある flexible (回転可能) な結合の数と関連する Flex パラメータ^{*9}, N は架橋密度である。Ernault ら [55] は DiMartio 式 (Eq. (2.4)) と切断, 架橋イベントを関連付ける形で修正式を提示した:

$$\frac{fT_{gl}}{2K_{DM}F} \left(\frac{1}{T_g(t)} - \frac{1}{T_g(t_0)} \right) = fS - 2X \quad (2.5)$$

このように, $fS - 2X$ の符号と T_g の増減が対応し, T_g の変化挙動から切断と架橋のどちらが支配的かを判定することができる。

^{*9} Flex パラメータはネットワークを成す高分子鎖の共重合組成がわかっているならば, Bondi の原子団寄与法から見積もることができる。

また、融点 (T_m) も劣化に伴って変化する場合が報告されている (Fig. 2.10)[68]. 熱劣化によって切断が卓越するポリアミド樹脂において、特に暴露表面で T_m が減少した. ここで確認されている表面からバルクへ向かう T_m の深さ方向プロファイルは酸素の DLO (Diffusion Limited Oxidation) 効果 [69] によるものであり、酸素分圧が低いバルク領域では β 切断が抑制される.

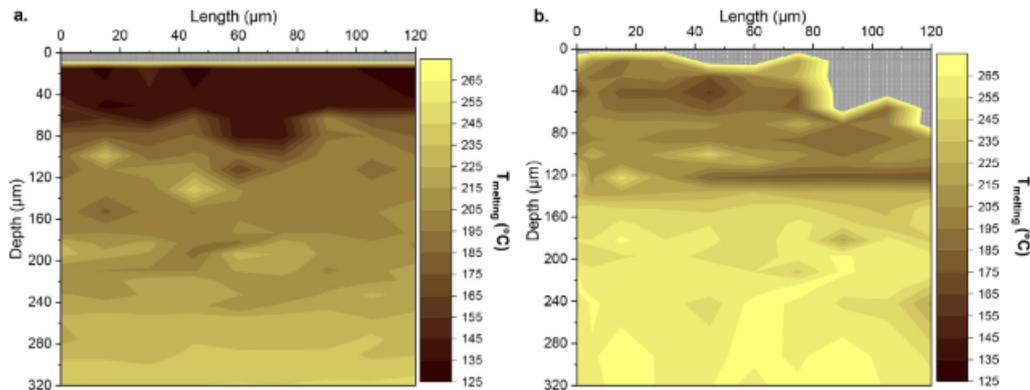


Fig.2.10 熱劣化を受けたポリアミド樹脂の融点 T_m の深さ方向プロファイル (a) 140 °C 2000 h (b) 180 °C 197 h[68]

2.2.2 機械物性 (破断伸び, 弾性係数, 脆化)

切断や架橋といった劣化に伴う分子鎖形態変化が熱物性のみならず、機械物性にも影響を与えるであろうことは想像に難くない. ネットワーク構造を持つ高分子材料の「弾性係数は架橋密度と比例する」というゴム弾性理論を久保が誘導しているし [70], Dušek ら [71] は EAC 量とせん断弾性係数の強い相関関係を実験的に示している.

光劣化を受けた高分子材料は弾性係数や硬度の上昇, 破断伸び及び吸収エネルギーの減少などの報告が多くある [57, 72, 73] (Fig. 2.11). これらの結果は, 高分子材料が元来有している「柔らかさ (softness)」を失って「硬く・脆い」材料に変質したことを示唆しており, これを脆化 (embrittlement) ともいう. 脆化が進むと許容可能な応力, 変位が小さくなりクラック形成リスクが高まる. 高分子塗膜などが表面保護を目的として使用される場合, クラック形成は最も深刻な問題となる. クラックが形成する前と後では物質移動の様式が異なり, 物質移動抵抗性は大きく損なわれてしまうためである*¹⁰. Larché らは光劣化を受けるウレタン樹脂塗料の硬度上昇に伴って表面にクラックが形成されることを報告している (Fig. 2.12).

*¹⁰ 固相拡散 (solid state diffusion) からバルク流動 (bulk flow) あるいはクヌーセン拡散 (Knudsen diffusion) に移行する [74]. 固相拡散における気体ペネトランの拡散係数 D は材料内部の自由体積依存 [75] であるが, バルク流動やクヌーセン拡散においては, クラックサイズに依存する Hagen-Poiseuille 式などによって記述される [76].

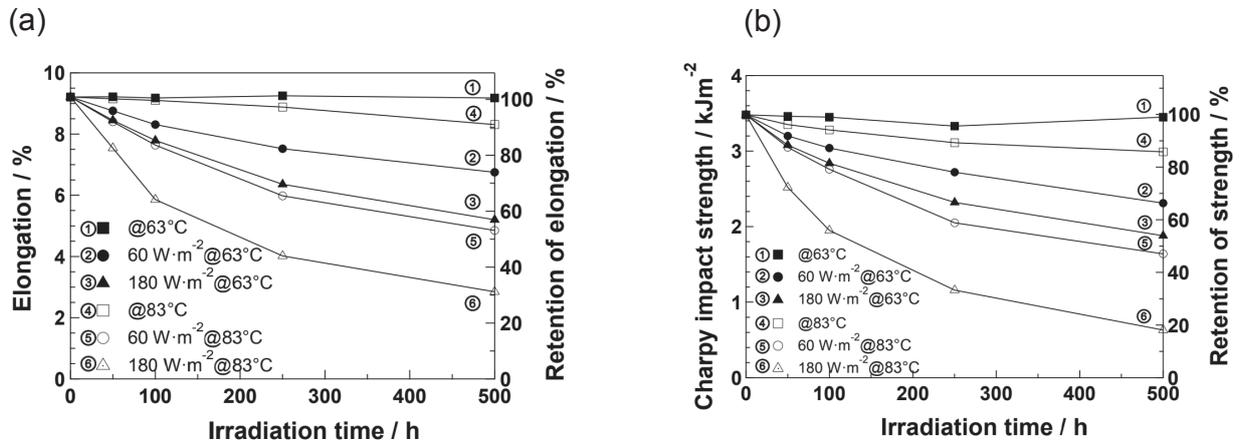


Fig.2.11 光劣化処理を受けたポリプロピレン (PP) 樹脂の力学特性変化 [57] (a): 破断伸び, (b): シャルピー衝撃強度

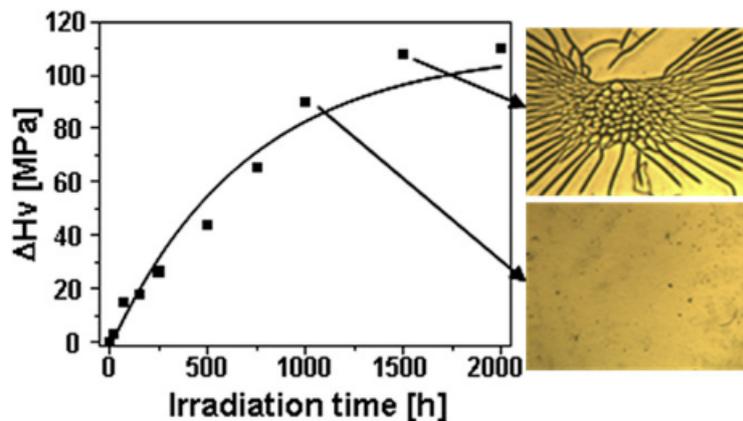


Fig.2.12 光劣化を受けるアクリルウレタン樹脂の硬度変化と表面クラック形成 [77]

高分子劣化に伴うクラック形成のメカニズムについて既報の知見によれば、劣化に伴う高密度な架橋形成がクラック形成のトリガーであることは間違いない [65, 72, 73, 77]。ミクロスケールの架橋形成がマクロなクラック形成に至るまでのスケールを横断するメカニズムは未だ完全には明らかになっていないが、手がかりとなる知見は存在する。Goss, Barry, Birtwhistle, George [78] によると、劣化反応は系全体で均一に進行するわけではなく、ラジカル生成サイトを中心として「飛び火」するような感染症のアナロジーによるモデル (infectious spreading model) で空間的な劣化反応進行挙動は記述されるという。即ち、局所的に劣化が進行している箇所とそうでない箇所は系内にまだらに分布しており [79]、空間的な応力及びひずみ分布において不均一性が増大した結果、追従しきれない部分にクラックが生じるものと思われる。

ここでは架橋と脆化・クラックをつなぐスケール横断メカニズムの一説を提示したが、架橋

形成のみが脆化の本質的な起源かどうかという未だに疑問が残る。たとえば, Ernault ら [58] はガラス状態をとるエポキシ樹脂が熱劣化されるケースにおいて脆化を確認しているが, そこでは架橋形成よりもさらに小さい局所のセグメントや側鎖の回転運動に起因する β 緩和挙動と相関することが示された*11。

何れにせよ, 脆化は材料内部の分子運動に拘束がかかることで引き起こされていると考えて既往の結果矛盾しないが, クラック形成へのスケールアップの詳細な議論を含めた脆化-クラックの連関性についてはより詳細な検討が必要であると思われる。

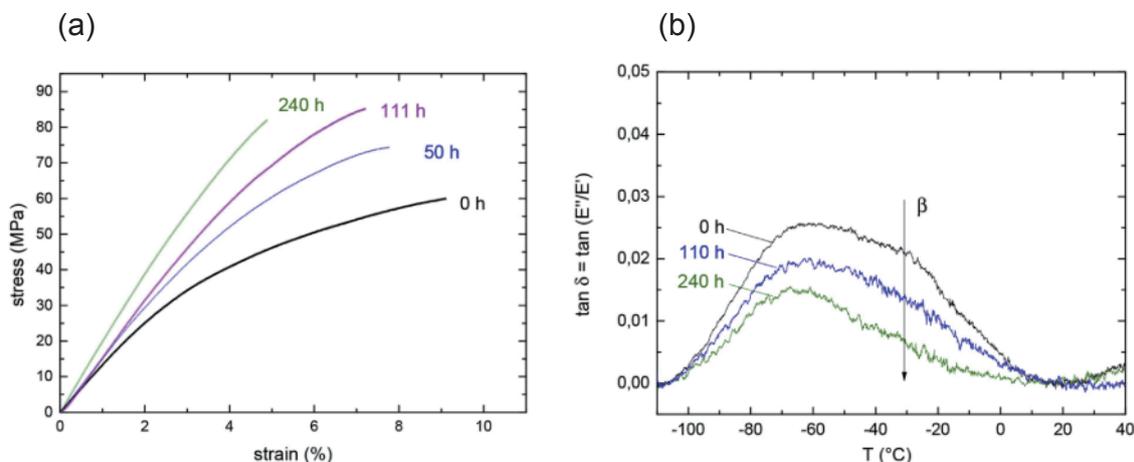


Fig.2.13 110 °C で熱劣化処理されたエポキシ樹脂の (a) 力学物性と (b) β 緩和挙動の変化 [58]

2.2.3 美観特性 (変色, 光沢度)

建材用途の高分子材料において, 長期使用に伴う美観特性の変化は重要な観点の一つである。黄変 (Yellowing) とも呼ばれる [80], 劣化に伴う色調の変化は蓄積する劣化生成物の「色の化学」で説明することができる。光沢度 (Gloss) は劣化に伴い多く場合減少するが, これは材料の「表面粗さ」の増加と紐付けられる [81]。

変色, 黄変と共役二重結合連鎖

劣化により生成した物質が波長 550-700 nm 程度の黄・赤系の可視光を吸収するようになるため, 高分子劣化に伴う変色を黄変と呼ぶ場合が多い。1876 年のウィットの発色団説によれば, C=C 結合, C=O 結合, C=S 結合, N=N 結合, N=O 結合の濃度が高まると発色するという [82]。酸化劣化に伴って C=C 結合, C=O 結合が増加することは既に述べたが, より厳密に

*11 最も大きい吸収を α 緩和と呼び, これは主鎖のミクロブラウン運動に起因するものである。ここでは動的粘弾性測定 (DMA) により, 緩和挙動を示す温度分散曲線を観測している。誘電緩和測定によっても類似の議論をすることが可能である。

は変色は共役二重結合連鎖による π 電子共鳴効果によって説明される。共役二重結合は単結合と二重結合が交互に並ぶ結合のことを言い、それが連続している箇所を共役二重結合連鎖と言う。二重結合は分子鎖軸に垂直方向に電子軌道を有しており、それが1つの単結合を介した先の電子と共鳴することで電子雲が非局在化するこの共役連鎖が長くなると電子雲の共鳴振動数に変化が生じ、吸収する波長域が長波長側にシフトし黄赤系の可視光領域を吸収するようになる。特に、黄・赤系の波長領域を吸収する場合には、電子軌道の HOMO (最高被占軌道) と LUMO (最低空軌道) のエネルギーギャップが小さくなり、モル吸光係数が大きくなることで黄色系が呈色する。これが黄変現象である。

一方で、長期にわたる暴露途中で一度増加した黄変度が減少に転じるケースが散見される (Fig. 2.14)[84]。これは漂白反応 (Bleaching reaction) として劣化がかなり進んだ系においてしばしば確認されている [85]。黄変の起源は共役二重結合連鎖を持つ劣化生成物の蓄積であるが、特に過酷な環境 (高照度や高温) では表面の有色劣化生成物がさらなる劣化を受けて分解し透明に近づくことが知られている。これが漂白反応であり、そのとき黄変度は減少する。

Table 2.2 共役二重結合連鎖数 (n) と光吸収波長 (λ) の関係 [83]

n	λ (nm)
4	312
5	329
6	345
7	371
8	395
9	421
10	445
11	467
12	485
13	515

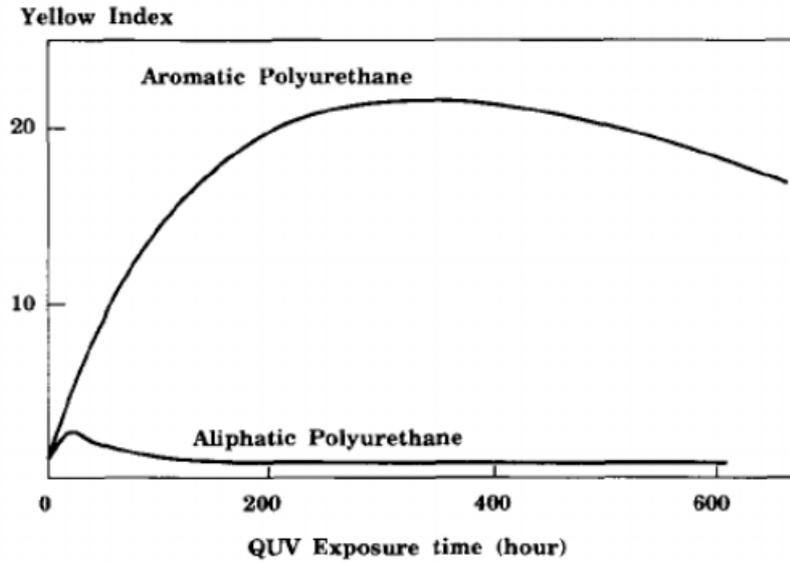


Fig.2.14 芳香族系及び脂肪族系ウレタン樹脂の劣化に伴う黄変度 YI の変化 [85]
劣化に伴い YI は極大値を迎え、その後発色物質が更に分解され YI は低下する。

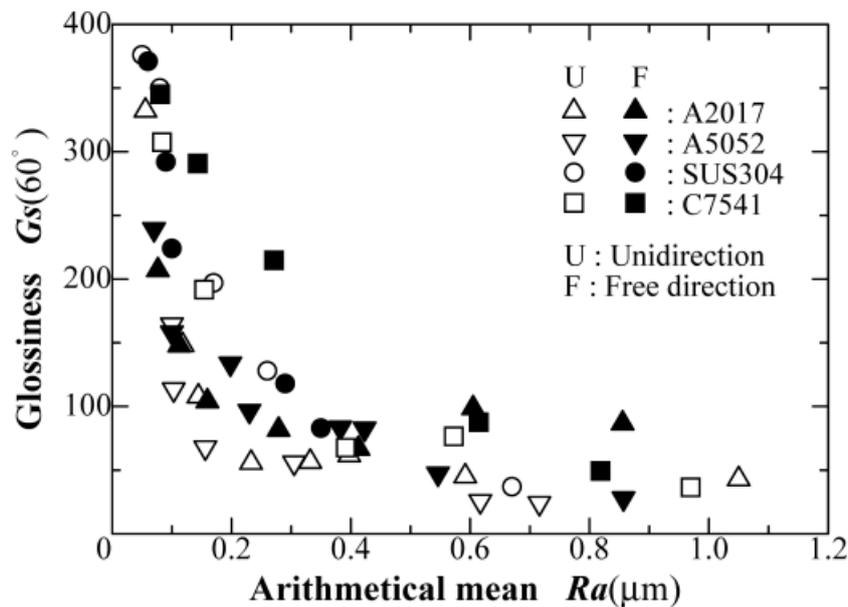
光沢度と表面粗さ

光沢度 (Gloss) は反射光の空間強度分布が与える感覚を数量化したものである [86]。具体的には、試料の表面で鏡面反射する光の量を基準値 (よく磨かれたガラス) に対する相対比とした値を光沢度と定義される。表面が平滑であれば拡散反射光は弱く正反射光が支配的となるために、表面の平滑さと光沢度は大いに関係するものと想定できる。平滑さの指標として算術平均粗さ R_a (Arithmetical mean roughness) がよく用いられる。

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx \quad (2.6)$$

ここに、 l を基準長さ、任意位置での断面の表面凹凸を曲線 $f(x)$ とした。

たとえば、米原 [87] はアルミニウム合金テクスチャを対象に、算術平均表面粗さ R_a が大きくなるにつれて、 60° 鏡面光沢度が減少することを示した (Fig. 2.15)。

Fig.2.15 算術平均粗さ R_a と 60° 鏡面光沢度の反比例関係 [87]

Bennett ら [81] が統計モデルを用いて導出した反射率と表面形状の関係から光沢度 G_s は次の式で与えられる:

$$G_s = \exp\left(-\frac{4\pi\sigma^2}{\lambda^2}\right) + \frac{32\pi^4\sigma^4}{m^2\lambda}\Delta\theta^2 \quad (2.7)$$

ここに、 σ は 2 乗平均平方根粗さ、 m は 2 乗平均平方根粗さの鋭度、 $\Delta\theta$ は反射光を集める光学系の受光角である。Eq. (2.7) の右辺第 1 項は表面反射率を、第 2 項は表面拡散反射率をそれぞれ表わす。

ここで、劣化に伴う表面トポロジーの変化を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した Yang らの実験を紹介したい [88, 89]。Fig. 2.16 によれば、劣化処理が進むにつれて明らかに表面粗さが増大していることが見て取れる。劣化後の試料表面には「ふくれ」のような箇所が散見され、これをブリスタ (Blistering) という。劣化処理 9 週間後においてはいくつかのブリスタが集合し、より大きなブリスタを形成している。ブリスタ形成の起源は表面に蓄積する劣化生成物質が親水性であり、局所的に水分を溜め込んだためであると言われる [88, 89]。加えて、Rouillon ら [72] は光劣化を受けるポリプロピレン樹脂の系において表面にクラックを形成することによっても光沢度が大きく低下することを示している (Fig. 2.17)。総括すると、劣化に伴う表面トポロジーの変化 (ブリスタやクラック形成) などによって表面粗さが増大するため、光の鏡面反射成分が減少し光沢度が低下する。

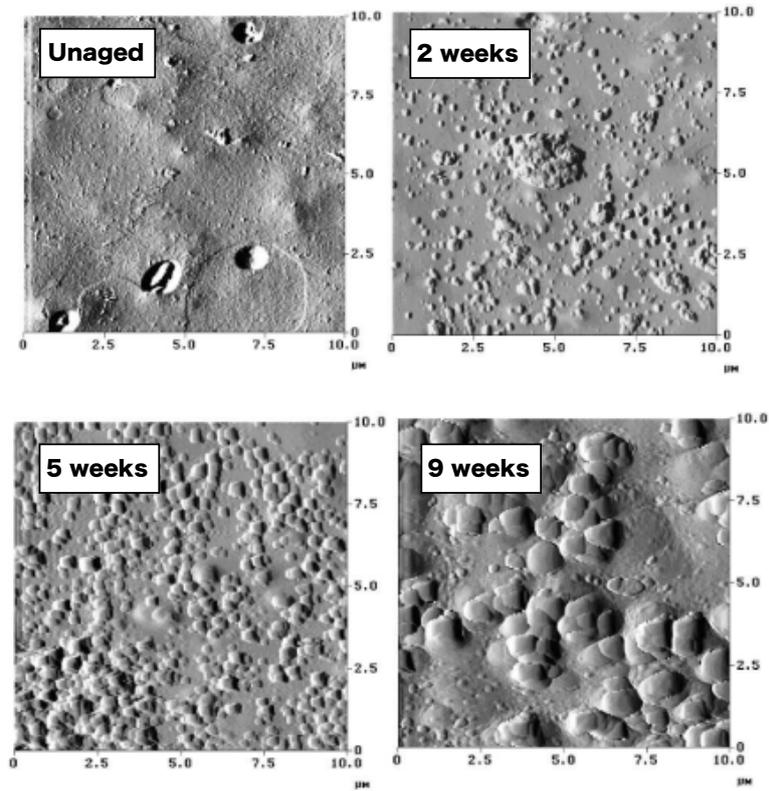


Fig.2.16 劣化処理後のウレタン塗膜の表面トポロジー変化 [88]

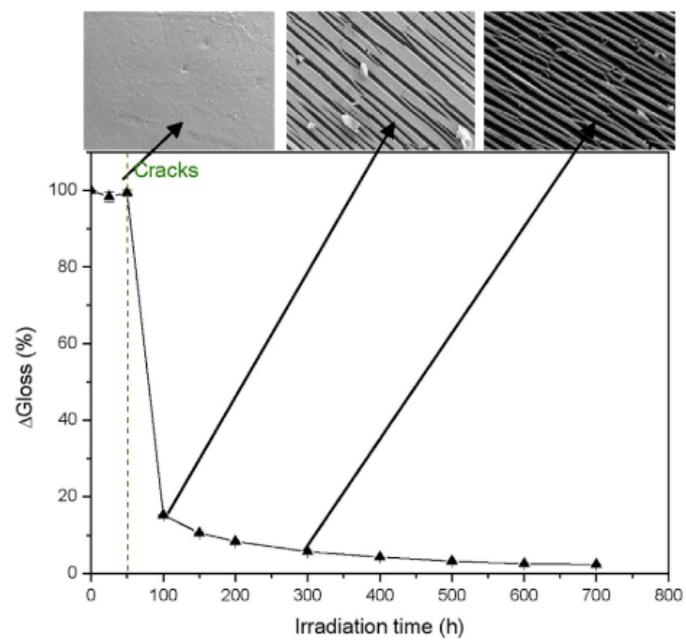


Fig.2.17 光劣化後 PP 樹脂の電子顕微鏡画像と光沢度の変化 [72]

2.3 既存の劣化予測手法

材料の耐久性、信頼性に関する議論において、既に手持ちの材料劣化の基礎データあるいは短期間の促進劣化試験から材料の余寿命や劣化速度を予測することは材料寿命に関わる研究者の間で最も関心を集めるトピックであろう。これまで数多くの劣化予測モデル及び劣化予測手法が提案されてきた、ここでは、非経験的 (non-empirical) 予測、半経験的 (semi-empirical) 予測、現象論的 (phenological) 予測の3つに大別してこれまでに成功を収めてきた劣化予測手法をいくつか紹介する。

非経験的手法は実験値などを必要とせず経験則的手法と比べて科学的に高級かつ正確であるように思われるかもしれないが、対象試料の化学構造や電子構造などの詳細なデータをインプットとして求める場合が少なくない。たとえば市販品建材の劣化を考える際には、その詳細な化学構造や添加剤に関する情報はメーカーの機密情報であり、種々の分析方法を組み合わせてもユーザーがそれを完全に逆同定することはほとんどの場合不可能であるため、精密な化学シミュレーション等を行いたくとも、その入力情報を用意できないケースが多い。そのため工学系分野では半経験的あるいは現象論的予測モデルを議論したい問題に合わせて持ち出すアプローチが主流である。現象論的アプローチでは、選択した劣化指標の経時変化挙動を再現する数理モデルに落とし込むものであり、劣化挙動の定性的な比較や環境依存性の議論をする上で有効である。一方で、半経験的予測は何らかの基礎理論の枠組みの下で、それをマクロスケール物性までスケールアップするために必要に応じて経験的パラメータを導入する。半経験的予測は基礎理論に立脚するため、現象論的予測と比較すると劣化メカニズムへと知見を還元できる場合が多い。

劣化予測を行うにあたり、材料の持つどの性質に注目するかという劣化指標の選び方も重要になる。化学構造変化を代表するカルボニルインデックス CI などの有名な劣化指標をいくつか紹介する。その後、既往の劣化予測手法を示す。

2.3.1 劣化指標

様々なスケールで進行する劣化状況を代表する劣化指標を一義的に定義することがおそらく不可能であろう。なぜならマクロ物性変化を生じる以前から化学構造や内部微視的構造の変化は始まっており、注目するスケールによって劣化状況が異なるためである。まずは最も小さいスケールである劣化反応が直接影響を与える材料の化学構造変化にフォーカスした指標を用いることから始める場合が多い。ここではこれまで劣化評価に用いられてきた代表的な劣化指標を以下の通り整理する。

カルボニルインデックス (CI: Carbonyl index)

酸化劣化反応が進むと高分子鎖上に多くのカルボニル (C=O 結合) が形成される。C=O 基は赤外活性であるため赤外吸収 (IR) スペクトル上の C=O 結合領域 (1900-1600 cm^{-1}) における吸光度が顕著に増大する (Fig. 2.18) [72, 90, 91, 92]。酸化劣化によってケトン、アルデヒド、カルボン酸などの様々な様式で C=O 基が高分子鎖上に導入され、それらの信号が全て重畳して C=O 結合領域 (1900-1600 cm^{-1}) の強度増加に寄与している (Fig. 2.19)。カルボニルインデックス (CI) はそれらの様々なカルボニル化合物の蓄積を総合的に反映している C=O 結合領域 (1900-1600 cm^{-1}) の吸光面積強度の変化から、化学的劣化進行度を評価しようとする指標である。Fig. 2.19 に示す通り、しかし、カルボニル化合物の種類によってモル吸光係数が異なる。即ち、感度が違う様々な信号が重畳した C=O 結合領域の強度をまとめて CI として押し込めているため、CI は相対的な劣化進行状況の表現としては有効であるが、そのまま特定の化学種の蓄積と読み替えることはできないことに注意する必要がある [92]。

CI の取り方にはいくつかバリエーションがあるが、最も代表的なものは次の表式である。

$$CI = \frac{A_{C=O}(t)/A_{C-H}(t)}{A_{C=O}(t=0)/A_{C-H}(t=0)} \quad (2.8)$$

ここで、 $A_{C=O}$ は C=O 結合に帰属される波長領域: 1900-1600 cm^{-1} の吸光面積強度であり、 A_{C-H} は C-H 結合 (波数領域: 3000-2800 cm^{-1}) の面積強度である。CI は蓄積される C=O 結合量を高分子のバックボーン (-CH₂- 結合, -CH₃ 結合) に対応する C-H 結合量で基準化したものである。

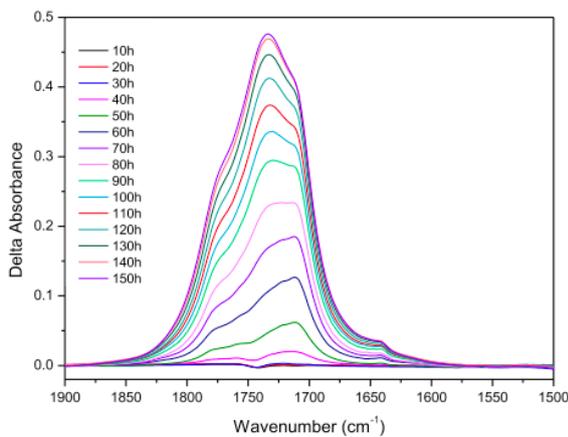


Fig.2.18 光劣化を受けるポリプロピレン樹脂の赤外吸収 (IR) スペクトル (C=O 結合の吸光度増加)[72]

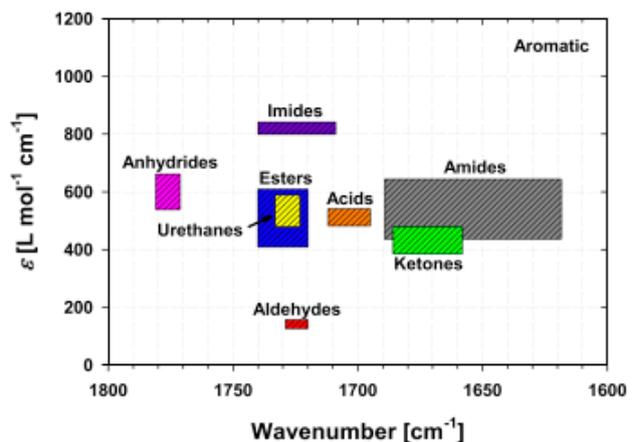


Fig.2.19 異なる形態を持つカルボニル化合物の IR スペクトル上でのピーク位置とモル吸光係数 [92]

CI は国内の建設系高分子の劣化評価でも積極的に用いられており、劣化現象の地域差に関して研究を行っている富板 [93] は、ポリエチレン試料を対象に国内 65 箇所の気象データをもとに高分子系建築材料の CI の年積算量の地域ごとにマッピングした (Fig. 2.20). また、高根ら [94] はポリカーボネートやポリエチレンテレフタレートにおいても同様の手法を適用し、有効性を確認している。

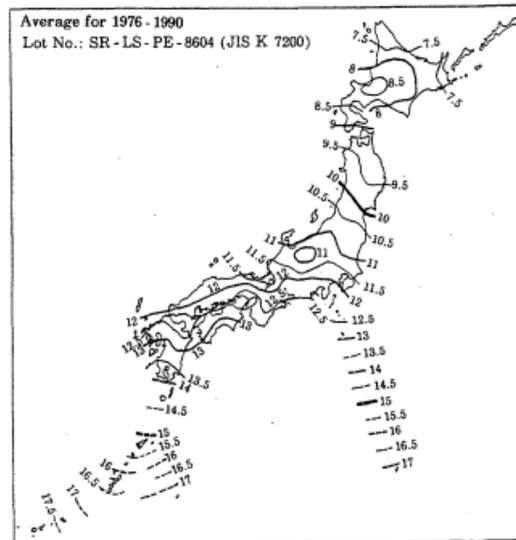


Fig.2.20 国内のカルボニルインデックス CI の年積算量の地域差マップ [93]

光酸化度 (Photo-oxidation index, PI)

カルボニルインデックス CI は有効な劣化指標であるが、元々 $C=O$ 結合を持つ高分子材料も少なくない^{*12}。そのため、IR スペクトル上で $C=O$ 領域以外の箇所から劣化指標を作成する目的で光酸化度 PI が提案された [95]。光劣化を受ける高分子材料の IR スペクトルにおける $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ の領域でのブロードニング (Fig. 2.21) がしばしば報告されており [80, 96, 97], PI はこれを指標に変換する。波数領域 $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ に幅広い吸収を示す水酸基やカルボン酸が劣化処理に伴って形成されることでブロード化している。

具体的な PI の表式は以下の通りである:

$$PI = \left(\frac{A_{-OH,-NH}(t)}{A_{C-H}(t)} \right) - \left(\frac{A_{-OH,-NH}(t=0)}{A_{C-H}(t=0)} \right) \quad (2.9)$$

ここに、 $A_{-OH,-NH}$ は OH 結合、 NH 結合に帰属される波数領域 $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ の面積強度であり、正規化は CI と同様に $C-H$ 結合に帰属されるピーク面積強度で行う。

*12 ポリウレタン, ポリカーボネート, ポリエステル, ポリ乳酸などがこれにあたる

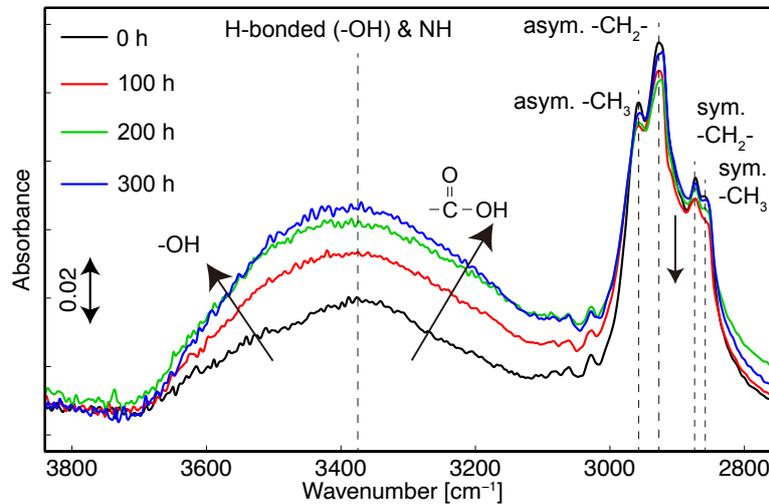


Fig.2.21 建築材料用ウレタン塗膜の光劣化に伴う IR スペクトル上での-NH,-OH 領域ブロードニング

ケミルミネッセンス測定 (Chemiluminescence, CL)

カルボニルインデックス CI や光酸化度 PI といった IR スペクトル上の特徴的な変化を捉える指標は、「ある程度劣化生成物の蓄積後でないとは劣化を検出することができない」という感度の問題が指摘されることがある [51, 72]. ケミルミネッセンス測定と後に紹介する発生ガス検出法は CI や PI よりも早い段階で劣化を検出する early detector として知られる.

ケミルミネッセンス (CL) は系内に存在する POOH (過酸化水素) を検出する手法であり、劣化後固体試料の昇温させ不安定なヒドロペルオキシド POOH が分解・開裂する際に出す化学発光を検出し、その発光強度を劣化指標とするものである (Fig. 2.22)[98, 99]. 系内に蓄積された POOH が開裂し、ラジカルを生成することで自動酸化機構を駆動する. POOH 量と関連する化学発光強度が劣化挙動の時間微分と対応することを期待して作られた指標である.

George ら [51] は 2 種類の PP 樹脂フィルム (添加剤あり/なし) を光劣化させ、ケミルミネッセンス測定による化学発光強度の変化と CI の変化挙動を比較し、 CI の増加に先んじて化学発光強度の増加を確認している. しかしながら、劣化は POOH の分解を伴いつつ進行するため、劣化が進んだ系では POOH の系内蓄積量が減るケースもあるなど、まだいくつかの課題が残る手法でもある.

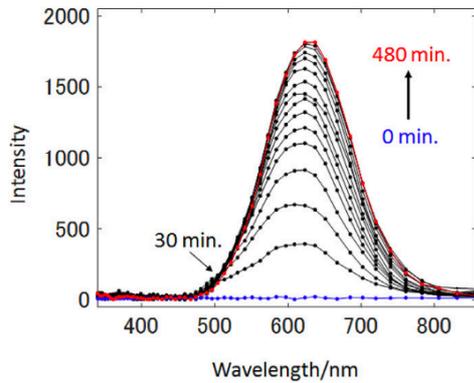


Fig.2.22 劣化 PP 試料の化学発光挙動 [99]

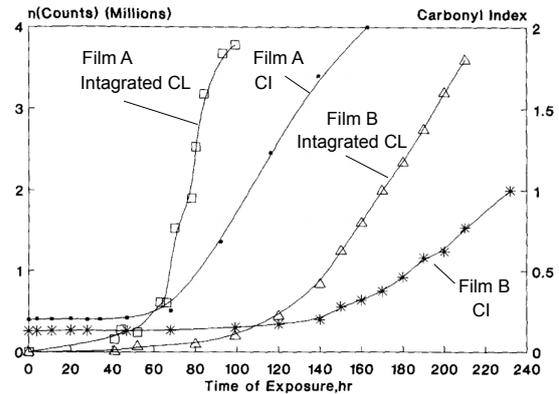
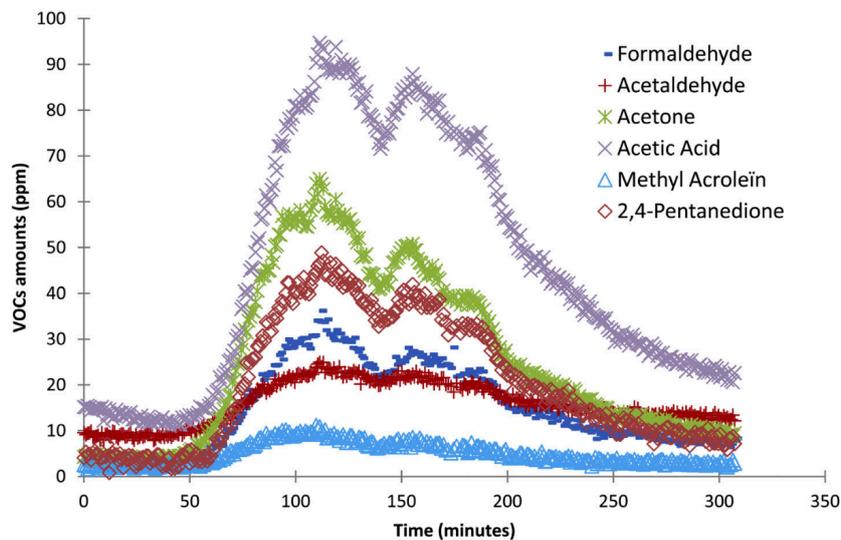


Fig.2.23 化学発光強度と CI の感度比較 [51]

発生ガス検出法 (Emitted gas detection)

劣化を受ける高分子材料は、末端切断により生成される低分子をガスとして大気中に放出する [61, 72, 100]. オレフィン系樹脂の劣化に伴う発生ガスとして、水蒸気 (H_2O), ホルムアルデヒド (HCHO), アセトン, アセトアルデヒド, アセチル酸, 酪酸などが主に発生する. Rouillion ら [72] によれば, 発生ガス分析では前述のカルボニルインデックス CI やケミルミネッセンス測定よりも早期に劣化を検出することが可能であるという. この手法で検出するガス分子はどれも酸化劣化一般で検出されるため劣化メカニズムに迫ることは難しい. 一方で, 劣化機構解明へ向けた質量分析手法として, 劣化後固体試料を分析可能な熱分解 GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectrometry) 法 [101, 102, 103] や EGA-MS (Evolved Gas Analysis Mass Spectrometry) 法 [103, 104, 105] が近年多く成功を収めつつある.

Fig.2.24 140 °C 酸素雰囲気中で劣化を受ける PP 樹脂の *in-situ* 発生ガス [100]

2.3.2 非経験的アプローチ

密度汎関数理論 (DFT: Density functional theory) による量子化学計算

非経験的アプローチによる劣化予測は、理論に基づいた系の時間発展を計算するシミュレーションにより可能であると思われる。ここでは、最も小さいスケールで化学反応を含む高分子系に適用可能な密度汎関数理論 (DFT: Density functional theory) を紹介する。DFT は第一原理計算 (*ab initio* calculation) の一種で量子力学に基礎を起く、系の電子状態を計算する手法の 1 つである。高分子系の計算は多体電子系の問題となり計算量が膨大となる。DFT は、Schrödinger 方程式におけるハミルトニアン演算子を波動関数に対する演算子ではなく、電子密度で表されたポテンシャル汎関数として考えることで、多体電子系の電子状態計算を高速化するアイデアである [106]。具体的には、以下の Kohn-Sham 方程式において自己無撞着 (self-consistent) に系の電子密度と一致する V_{eff} を試行錯誤的に求めることによる。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

ここで、 ψ_i は i 番目の軌道、 ϵ_i は対応する軌道エネルギーである。系全体の電子密度 ρ は

$$\rho = 2 \sum |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.11)$$

で与えられる。

高分子劣化予測への適用として、熱酸化劣化を受けるエチレンプロピレンゴム (EPDM) の劣化反応サイトの同定に DFT 計算を行った Wang ら [107] の研究がある。ここでは構造最適化計算と電荷・電位分布を DFT 計算より得ているが、劣化に伴う系の時間発展には後述の分子動力学シミュレーションを用いている。

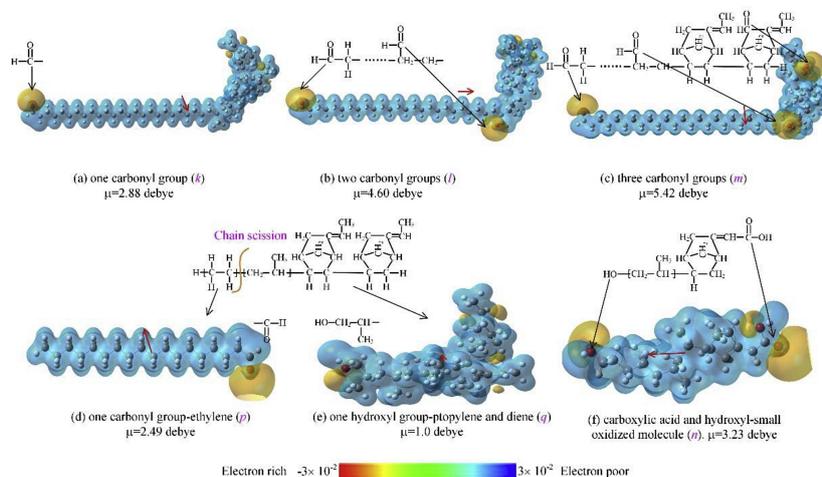


Fig.2.25 量子化学計算によるエチレンプロピレンゴム (EPDM) の酸化劣化サイトの同定 [107]

粗視化分子動力学シミュレーション

分子鎖の運動を含めた経時変化のダイナミクスをシミュレーションする上で有力な手法のひとつが分子動力学 (MD: Molecular dynamics) シミュレーションである。MD シミュレーションでは、質点群からなる多粒子系の古典力学方程式 (Eq. (2.12)) によって系の時間発展を計算する。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\nabla U(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

ここに、 \mathbf{r} は粒子の位置、 $U(\mathbf{r})$ はポテンシャルである。高分子系を取り扱う際、計算量節約の目的で全ての原子核を質点に置き換えるのではなく、モノユニット数個分をまとめて粗視化ビーズ (Coarse-grained beads) として MD シミュレーションを行っても有効な結論を引き出すことができる場合が多い (Fig. 2.26)。

Makki ら [108, 109, 110] はエステル系ウレタン架橋樹脂の光劣化挙動を MD シミュレーションから予測した。Fig. 2.26 の通り、高分子鎖を 4 種類のビーズを用いた粗視化を行い、そこに劣化反応した確率的イベントを挿入して劣化シミュレーションを構成している。

ここでは、Kacar ら [111] の手法に沿って各ビーズに熱振動と Eq. (2.13) の Lennard-Jones ポテンシャルを用いてビーズの動力学を記述した。

$$U(\mathbf{r}) = 4\epsilon \sum_i \left\{ \left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \right)^6 \right\} \quad (2.13)$$

ここに、 ϵ は力定数、 σ は距離定数である。

MD シミュレーションにより、光劣化に伴う架橋形成の時間発展が計算できる (Fig. 2.27) だけでなく、モデル内部で動的粘弾性測定のシミュレーションを行い実験値と整合する貯蔵弾性率を計算することに成功している。

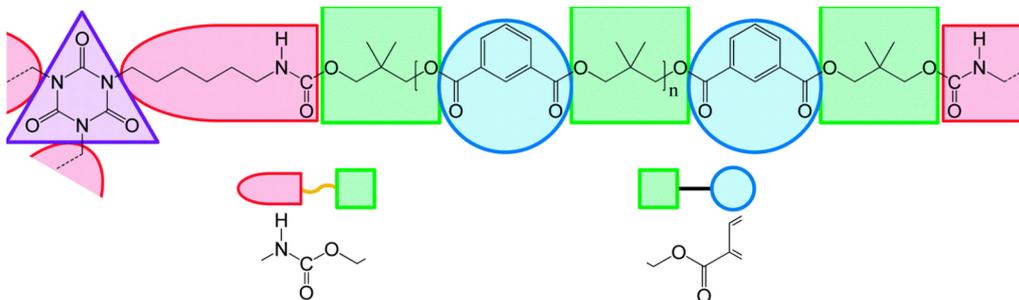


Fig.2.26 高分子鎖の粗視化イメージ (質点群への変換)[108]

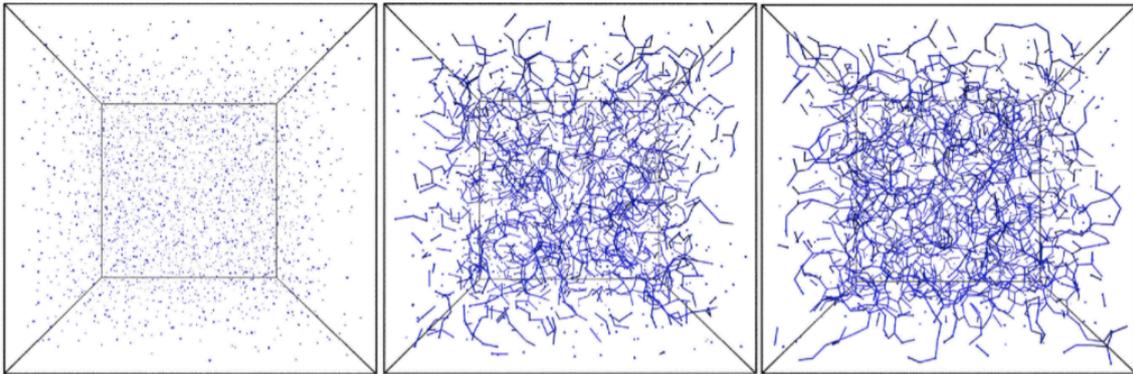


Fig.2.27 光劣化を受けるウレタン塗料における架橋形成過程の MD シミュレーション [110]

2.3.3 半経験的アプローチ

反応速度論的手法

ここでは自動酸化スキーム (Fig. 2.4) を軸にした反応速度論ベースの半経験的な劣化予測手法を紹介する. この手法は材料の物理化学的性質変化を再現することを目的としている. 複数の化学反応速度式から構成される連立微分方程式中に含まれる反応速度定数 (k_i) のいくつかをフィッティングパラメータとしており, 実験により得た化学種濃度の推移と比較することでパラメータの逆同定を行う. 当該モデルは反応に伴う「切断」や「架橋」をカウントすることで, 材料の分子量変化の定量予測や一部のマクロ物性 (ガラス転移温度や弾性係数) と定性的に比較が可能なシミュレーションを実現する.

Richaud ら [112, 113, 114] は自動酸化スキームを基にし, PP 樹脂を対象に光劣化反応を反応速度論ベースの連立微分方程式としてモデル化した (CLMS モデル: Closed-loop mechanistic scheme model). ここでのラジカル生成過程は POOH の光吸収に伴う結合開裂であるため, そのプロセスの速度定数は過酸化物質の吸光特性と光源の放射分光分布の重なり積分 (J_{POOH} : Overlap integral) を用いて見積もられる.

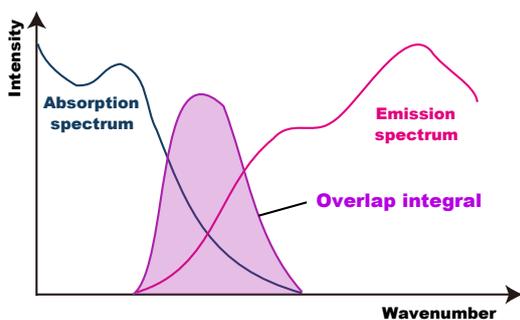


Fig.2.28 重なり積分の概念図 [44]

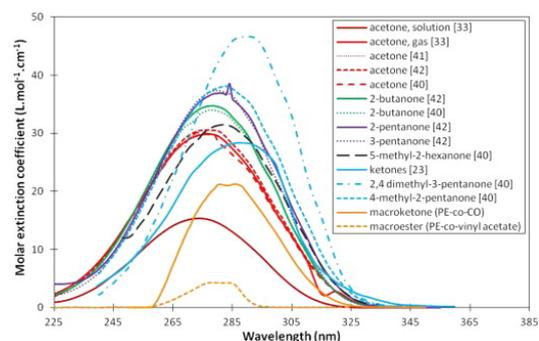


Fig.2.29 種々の POOH の吸収波長 [113]

Richaud らの CLMS モデル

酸素分圧一定下^aでのラジカル P·, POO·, POOH, 劣化サイト PH の動力学

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = 2k_1[POOH] - k_2[P\cdot][O_2] + k_3[PH][POO\cdot] - 2k_4[P\cdot]^2 - k_5[P\cdot][POO\cdot] \quad (2.14)$$

$$\frac{d[POO\cdot]}{dt} = k_2[P\cdot][O_2] - k_3[PH][POO\cdot] - k_5[P\cdot][POO\cdot] - 2k_6[POO\cdot]^2 \quad (2.15)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_1[POOH] + k_3[PH][POO\cdot] \quad (2.16)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_1[POOH] - k_3[PH][POO\cdot] \quad (2.17)$$

重なり積分の計算と initiation 過程の速度定数 (k_1)

$$k_1 = \Phi J_{POOH} = \Phi \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \frac{\ln(10)E(\lambda)\lambda}{10N_a hc} \epsilon(\lambda)_{POOH} d\lambda \quad (2.18)$$

「切断 (Chain scission; S)」、 「架橋 (Crosskink; X)」 の動力学

$$\frac{dS}{dt} = \gamma_s k_1 [POOH] \quad (2.19)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_4 [P\cdot]^2 + \gamma_X k_5 [P\cdot][POO\cdot] \quad (2.20)$$

S, X と平均分子量 (\bar{M}_w, \bar{M}_n) の関係

$$\bar{M}_w = \left(\frac{S}{2} - 2X + \frac{1}{\bar{M}_{w0}} \right)^{-1} \quad (2.21)$$

$$\bar{M}_n = \left(S - X + \frac{1}{\bar{M}_{n0}} \right)^{-1} \quad (2.22)$$

ここに、 Φ は過酸化 POOH の量子効率、 $E(\lambda)$ は照射光の分光分布、 $\epsilon(\lambda)_{POOH}$ は POOH のモル吸光係数、 γ_s, γ_X は分岐パラメータである。

^a 酸素の反応消費速度に対して酸素の溶解・拡散にかかる時間スケールが無視できない場合 (e.g., 厚みのあるバルク試料) においては、後者の動力学を組み込んで時間と空間について解く必要がある。

Fig. 2.30 に示す通り、実験的に得られたカルボニル化合物 (P=O)、過酸化 (POOH) の蓄積挙動及び高温ゲル浸透クロマトグラフィーにより検出された平均分子量 (\bar{M}_w, \bar{M}_n) とよく一

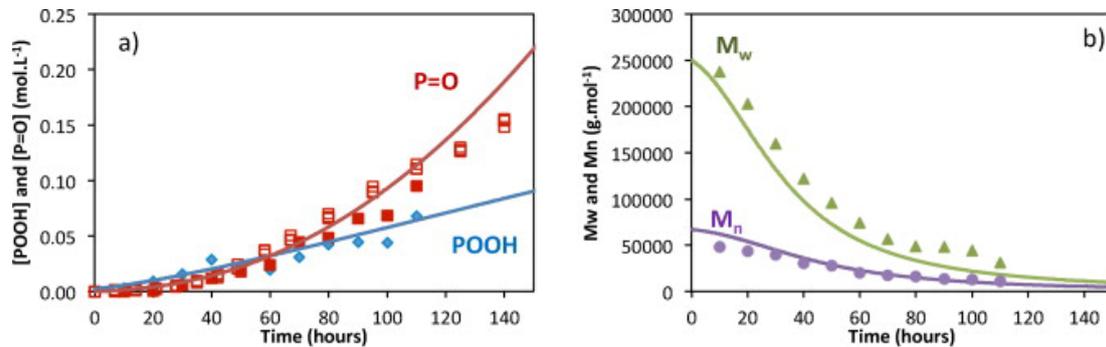


Fig.2.30 CLMS モデルによる PP 樹脂光劣化シミュレーションの結果とその妥当性検証 [114]

致する劣化予測モデルの構築に成功している。

この CLMS モデルは汎用性が高く、酸化劣化が主な機構であれば光劣化や熱劣化あるいは放射線劣化に対しても適用することができる。また、自動酸化過程における水素引き抜きが起こる劣化サイトの特定さえできれば、ここで例として示した PP 樹脂だけでなく、その他の樹脂劣化でも同様にして CLMS モデルを構築することができる^{*13}[60, 115, 116, 117]. Francois-Heude ら [114] は、CLMS モデルを用いて PP 樹脂劣化における光と熱の相乗作用についても重要な結果を示している。Fig. 2.31 に示す通り、カルボニル基濃度増加の誘導期が劣化外力 (光量と温度) が大きくなるほど短時間側にシフトすることを定量的に示し、実験値との良い一致を見た。

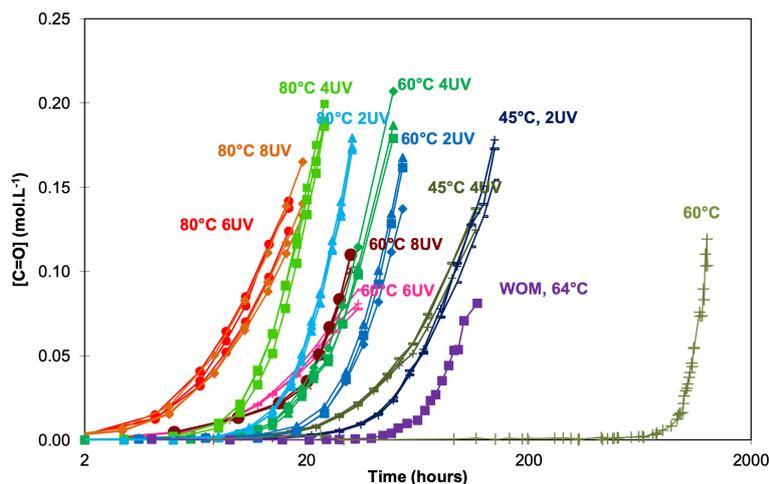


Fig.2.31 光と熱の相乗作用による誘導期の短時間シフト [114]

^{*13} ヘテロ原子を有する樹脂は劣化サイトがはっきりしているために、特に CLMS モデルと相性が良いといえる。たとえば、ウレタン樹脂と部分的に似た化学構造を持つポリアミド (PA) 樹脂 [115] や熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂 [116] においても当該モデルは既に報告がある。一方で、劣化サイトがはっきりしない場合は前述の量子化学計算などにより劣化サイトの特定から始める必要がある。

ミクロメカニカル構成則モデル

Mohammadi, Dargazany ら [118, 119] によるミクロメカニカル構成則モデルはネットワーク構造を持つ樹脂材料を対象として、劣化後の材料の機械特性 (応力ひずみ曲線, 疲労挙動) を再現することを目的に構築されたモデルである。当該モデルのアイデアの根幹は、劣化進行に伴って初期の soft なネットワークが brittle なネットワークに置換されていくというものである。即ち、soft と brittle の2つのネットワーク状態の重ね合わせにより劣化後のネットワーク構造を構成される。そしてそれらのひずみエネルギー関数を構成できれば、機械特性を再現できるというものである。以下にその定式化を示す。

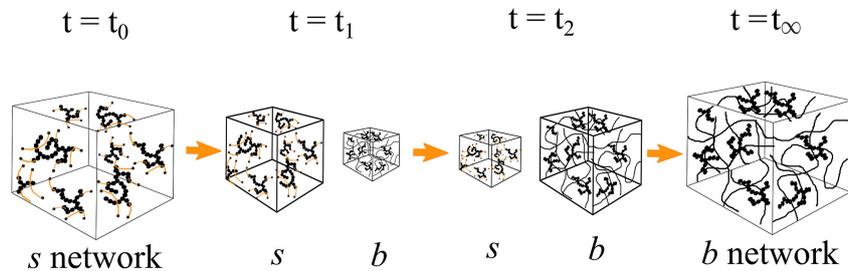


Fig.2.32 Mohammadi, Dargazany らの Network decomposition 仮定の概念図 [119]

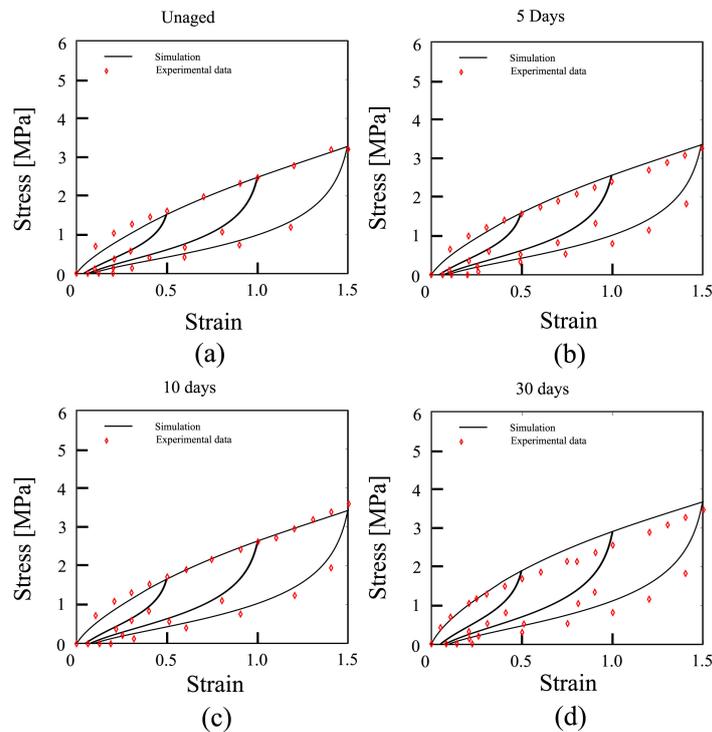


Fig.2.33 ミクロメカニカルモデルにより再現された応力ひずみ曲線 [119]

Mohammadi, Dargazany らのマイクロメカニカル構成則モデル

まず、系全体のひずみエネルギー Ψ_{tot} は soft と brittle の2種類のネットワークのひずみエネルギー ($\Psi_{soft}, \Psi_{brittle}$) による重ね合わせで表示され、劣化速度を表現する decay function; $\rho(t)$ によって重みづけられる。

$$\Psi_{tot} = \rho(t)\Psi_{soft} + (1 - \rho(t))\Psi_{brittle} \quad (2.23)$$

$\rho(t)$ は $\rho(t=0) = 1, \rho(t=\infty) = 0$ を満たす関数であり、様々な関数形状が想定されるが、そのうち最もシンプルなものが

$$\rho(t) = \exp(-\tau_0 t) \quad (2.24)$$

であり、 τ_0 は速度パラメータである。

3次元でのひずみエネルギーの計算を1次元の問題に落とし込む。ここではある方向 \mathbf{d} に向いた chain のエネルギーを球面積分すればよいことにする。

$$\Psi = \frac{1}{A_s} \int_S W(\mathbf{d}) du(\mathbf{d}) \quad (2.25)$$

1次元に帰着された、soft と brittle のひずみエネルギー ($W_{soft}, W_{brittle}$) はそれぞれ、

$$W_{soft} = \int_{\nu_s \lambda \bar{r}_0}^{n_{max}} N_{s0} \rho(t) P(n) \psi(n, \bar{r}) dn \quad (2.26)$$

$$W_{brittle} = \int_{\nu_b \lambda \bar{r}_0}^{n_{max}} N_{b\infty} (1 - \rho(t)) P(n) \psi(n, \bar{r}) dn \quad (2.27)$$

と表される。ここに、 N_{s0} は初期のネットワーク鎖の数、 $N_{b\infty}$ は完全劣化状態でのネットワーク鎖数、 $P(n)$ は分子量分布、 λ は伸長比、 \bar{r}_0 は平均末端間距離である。 ν はそれぞれのネットワークに属する chain が許容できるひずみと対応し、 $1 < \nu_s < \nu_b$ を要請することで劣化後の chain が追従できるひずみが小さい(脆化している)ことを表現する。

積分範囲 $\nu \lambda \bar{r}_0 < n < n_{max}$ は、この長さの範囲内にある chain は力学特性に寄与するが、 $\nu \lambda \bar{r}_0$ 以下の長さの chain は伸長状態 λ においては切断されていることを意味している。

$\psi(n, \bar{r})$ は高分子一本鎖のひずみエネルギーであり、ここでは短い分子鎖の寄与が大きくなるために Kuhn-Grün 近似のもと非ガウス鎖のモデルを採用する。

$$\psi = nk_B T \int_0^{\zeta} \beta d\tau, \quad \left(\zeta = \frac{\bar{r}}{n} = \mathcal{L}(\beta) \right) \quad (2.28)$$

ここで、 ζ は chain の伸長比であり、 \mathcal{L} は Langevin 関数である。

2.3.4 現象論的アプローチ

現象論的 Monte Carlo シミュレーション

Hinderliter ら [120] は、確率論的手法である Monte Carlo (モンテカルロ) 法を用いて劣化に伴う表面形状変化を予測する手法を確立した。光劣化は暴露表面から進行し、紫外線照射による分子鎖切断などにより表面が荒れることが知られる [121]。Hinderliter ら [120] の手法では、試料表面をメッシュで区切り、各セルに対するダメージ関数の値に基づいて、セルを取り除くか否かを確率的判断を各時点において行う (Fig. 2.34)。Monte Carlo 法に基づくセルの除去と表面が荒れていく過程を現象論的に対応させたモデルである。累積ダメージ関数は次の通り表現される。

$$D(\mathbf{r}, t) = \int_0^t \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} d\tau d\lambda I_0(\lambda, \mathbf{r}, \tau) (1 - \exp(-A(\lambda, \mathbf{r}, \tau))) \phi(\lambda, \mathbf{r}, \tau) \quad (2.29)$$

ここに、 $I_0(\lambda, \mathbf{r}, \tau)$ は照射光の波長分布の時空間依存性、 $A(\lambda, \mathbf{r}, \tau)$ は波長 λ の光に対する吸光度、 $\phi(\lambda, \mathbf{r}, \tau)$ は量子効率である。

ここで得られた表面形状変化のデータを用いて、破壊強度 σ_G や反射率 R を計算することができる。劣化が十分進んだ系においては深い亀裂のような「ピット」が形成される。それを欠陥幅と見なして、破壊力学の Griffith 理論を適用することで σ_G を計算できる。また、Benett らの理論を用いて表面反射率を計算することも可能である [81]。

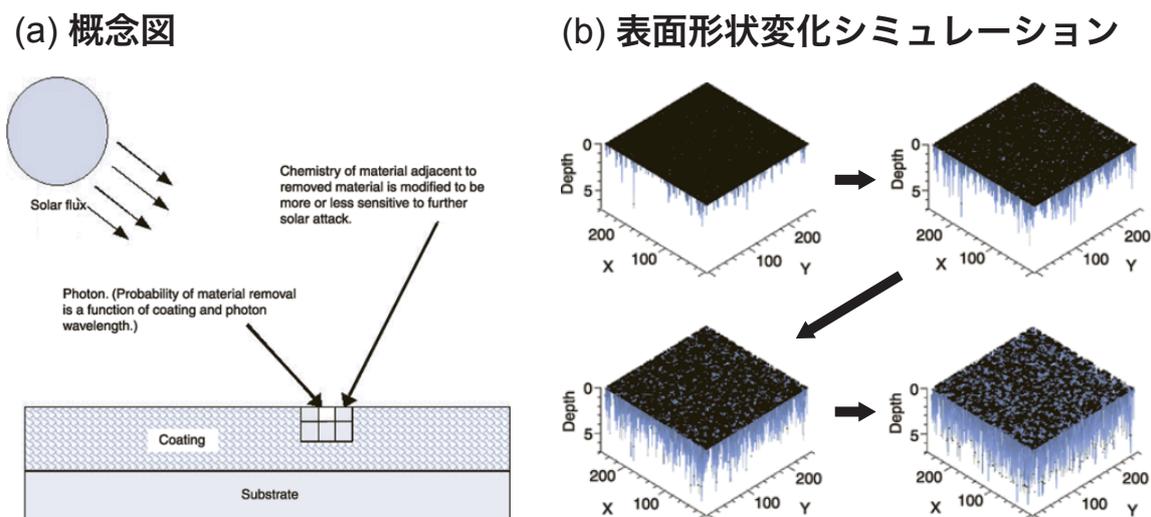


Fig.2.34 Monte Carlo シミュレーションによる表面形状変化予測 [120]

劣化挙動の環境依存性モデリング

ここでは劣化挙動の環境依存性を現象論的にモデル化する立ち位置を取り、反応速度論のアナロジーにより劣化予測を行う手法を紹介する。

高分子系材料の長期性能保証のためには、その材料が使用される実際の環境における屋外暴露試験を行うことが最善であることは間違いない。しかし、日本国内に限っても気温以外にも日照度や湿度、降雨・結露による濡れ時間には大きな地域差がある (Fig. 2.35)[29]。そのため今日では、米国フロリダにおける屋外暴露試験場を国際的なレファレンスとして、それを基準に世界各地における劣化特性を議論しようとする流れがある [24]。そこで、レファレンスとは異なる環境におかれた高分子材料の劣化挙動を議論するためには、気象条件と劣化挙動の関係をよく理解する必要がある。

これまでに、紫外線量及び気温がそれぞれ独立に変化した場合のシフトファクター (劣化時間倍率) は経験的に次のものがよく用いられる。

$$a_I = \left(\frac{I_t}{I_{ref}} \right)^p \quad (2.30)$$

$$a_T = \exp \left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \quad (2.31)$$

ここに、 I_t, T_t は比較対象地域の紫外線量及び温度、 p は Reciprocity パラメータ ($0 < p \leq 1$)、 E_a を見かけの活性化エネルギーという。ここで示した紫外線量依存性を Schwarzschild 則 [122]、温度依存性を Arrhenius 則 [31] ともいう。

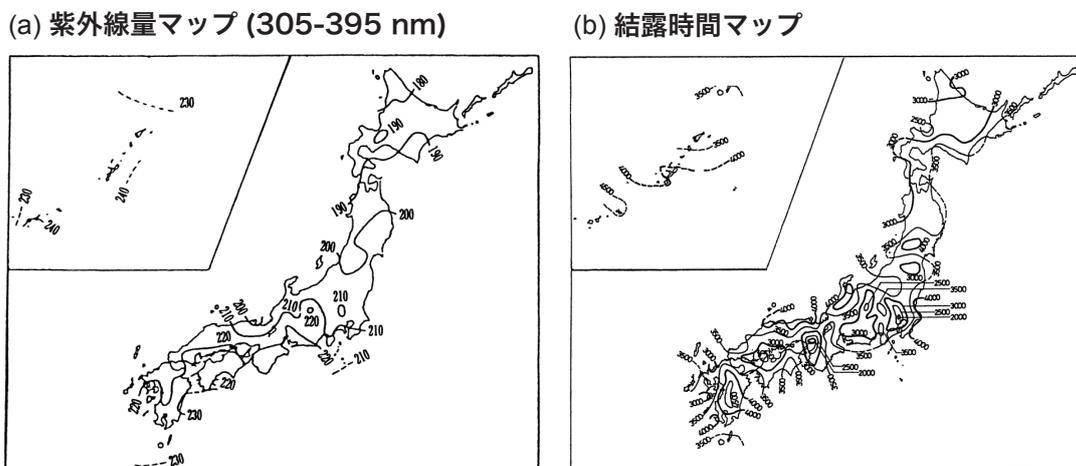


Fig.2.35 日本国内の紫外線量，結露時間マッピング [29]

対象とする材料に関する物性や劣化指標の経時変化をインプットとし、ベストフィットの p, E_a を決定することで、劣化挙動の環境依存性を表現するシフトファクター (a_I, a_T) を得る。

次に、劣化挙動の環境依存性を踏まえて構築された現象論的劣化予測モデルである「小池・田中モデル」[123, 124] を紹介する。当該モデルは建築用防水塗膜分野で重要なモデルとして位置づけられており、自然暴露下における多くの樹脂種の機械特性変化の予測に成功している[124]。これは Dakin ら [125] が確立した化学反応速度論のアナロジーによる熱劣化を受ける樹脂材料の寿命予測手法をもとに、その反応次数を n に拡張したモデルである。

小池・田中モデル

$Y(t)$ を注目する劣化指標の経時変化とし、 n 次反応の kinetics を記述する微分方程式に従うと仮定する。

$$\frac{dY(t)}{dt} = -kY(t)^n \quad (2.32)$$

ここで、 k は当モデルにおける擬似的な反応速度定数である。この微分方程式を初期条件 $Y(t=0) = Y_0$ のもとで容易に解くことができる。

$$kt = \begin{cases} \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{Y^{n-1}} - \frac{1}{Y_0^{n-1}} \right) & (n \geq 2) \\ \ln\left(\frac{Y_0}{Y}\right) & (n = 1) \end{cases} \quad (2.33)$$

ここで、左辺 kt を劣化負荷の積算であると考え、熱劣化の寄与 f_h と光劣化の寄与 f_{lh} の和としてモデル化した。

$$kt = f_h + f_{lh} = A \exp\left(-\frac{E_h}{T}\right)t + B(It)^p \exp\left(-\frac{E_{lh}}{T}\right) \quad (2.35)$$

右辺第一項は Arrhenius 型の熱劣化による寄与であり、右辺第二項は Schwarzschild 則に光劣化の温度依存性として Arrhenius 型のファクターを掛け合わせている。それぞれの見かけの活性化エネルギー (E_h, E_{lh}) は $E_h > E_{lh}$ の関係にあり、熱劣化と比べて光劣化は室温付近の低い温度域においても駆動することと対応している。

小池、田中は自身らのモデルに関して、PP、ポリエチレン (PE)、ポリ塩化ビニル (PVC) などの不飽和基を持たない樹脂種の物性変化は精度よく予測できるが、不飽和基を持つポリエステル樹脂などの予測精度はそれほど高くないことを主張している。小池・田中モデルにおいては水分の寄与 (湿度や濡れ時間) がモデルに組み込まれていないため、加水分解など湿気の影響を受けやすいエステル系樹脂では予測精度が下がったものと思われる。この主張を受けて富

板 [126] は結露 (濡れ) 時間の影響を「小池・田中モデル」と類似の方法でモデルに組み込む方法を提示している。他には、湿度による加水分解を Eyring 型の寄与として劣化予測に取り入れる方法が Striny ら [127] により提示されている。

新しい方法として、石田、北垣 [128] は紫外線 ($I(t)$)、温度 ($T(t)$)、湿度 ($r.h.(t)$) の時系列気象データを入力とした見かけの劣化速度関数 $k(I(t), T(t), r.h.(t))$ を構成し、屋外自然劣化速度の季節変動を再現する方法を提示している。

石田、北垣による屋外劣化予測速度モデリング

見かけの劣化速度関数 $k(I(t), T(t), r.h.(t))$ の表式

$$k(I(t), T(t), r.h.(t)) = A^p(t) \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right) \exp\left(-\frac{\beta}{r.h.(t)}\right) \quad (2.36)$$

ここに、 p は Schwartzchild パラメータ、 E_a は見かけの活性化エネルギー、 β は湿度に関する活性化パラメータである。0 次反応速度論のアナロジーとして得られた $k(I(t), T(t), r.h.(t))$ を積分することで劣化曲線 $Y(t)$ を得る。

$$\frac{dY(t)}{dt} = k(I(t), T(t), r.h.(t)) \quad (2.37)$$

$$Y(t) = Y_0 + \int_0^t d\tau k(I(\tau), T(\tau), r.h.(\tau)) \quad (2.38)$$

当該モデルでは、劣化曲線 $Y(t)$ の時間微分にあたる関数 $k(I(t), T(t), r.h.(t))$ の値が気象データ系列に依存して時々刻々と変化することで、夏は劣化が早く、冬は遅いなどの劣化挙動の季節変動を予測に取り入れることが可能となる。石田、北垣 [128] は上記のモデルを用いてポリカーボネート (PC) 樹脂の美観特性 (黄変度、光沢保持率) に関して、国内外の 5 つの暴露地 (東京、鹿児島、沖縄、フロリダ、アリゾナ) において 2 年間 (2013~2015 年) の屋外自然暴露の挙動を気象データから予測することに成功している (Fig. 2.36)。また、得られたモデルへの解析処理を通じて各劣化因子の寄与率を計算方法も提案している。各暴露地の特色を議論することも可能となっており、たとえば、湿度の寄与は紫外線や温度の寄与と比べて小さいことや東京やアリゾナでは相対的に温度の寄与が大きいことなどが言える。

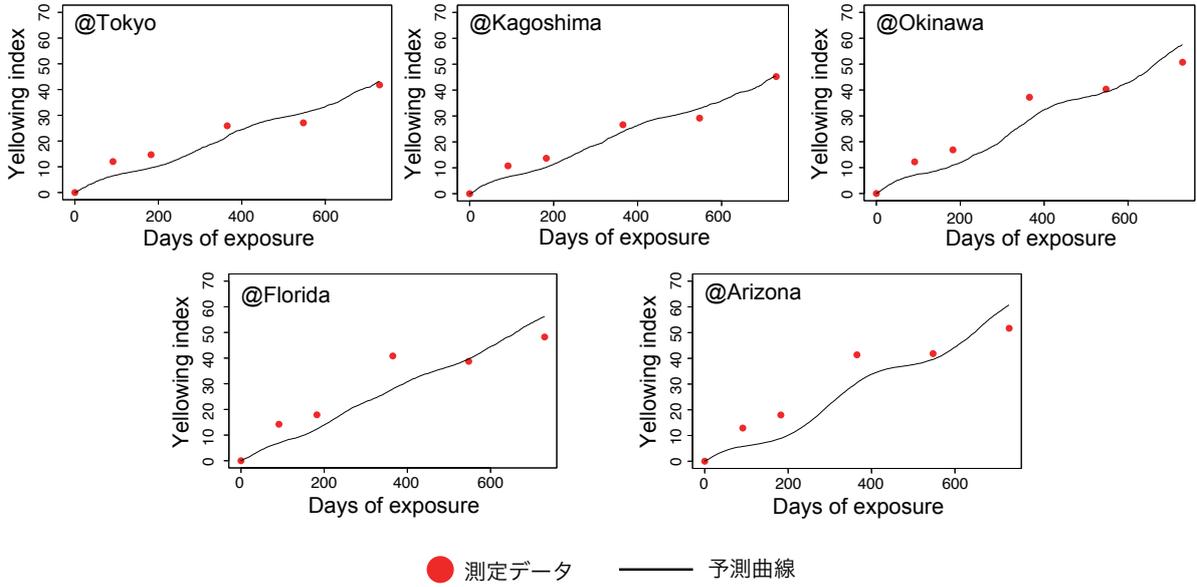


Fig.2.36 国内外5箇所の気象データを用いた各地の黄変度 (ΔYI) 変化挙動予測 [128]

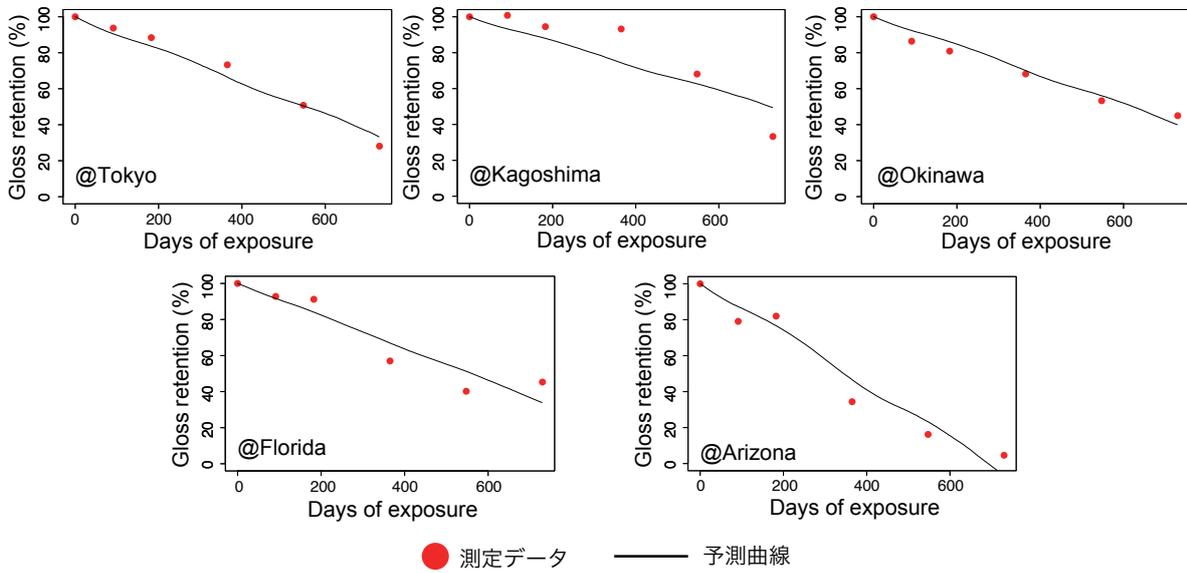


Fig.2.37 国内外5箇所の気象データを用いた各地の光沢保持率変化挙動の予測 [128]

第 3 章

方法論的側面

3.1 恒温恒湿紫外線照射装置 (THC-UIE) の開発

現在，促進暴露試験は国内のみならず世界中でキセノン (Xe) アークランプの仕様が主流であり，JIS 規格 (Japanese Industrial Standards) や ISO 規格 (International Organization for Standardization) に促進暴露条件が規定されている．これまで自然環境下での屋外暴露を想定した促進劣化試験として結露サイクル [129] や明暗サイクル [65, 130] を用いた劣化試験が多く行われてきた．しかし，安定な温度・湿度制御下における紫外線暴露試験を行うことは既存の市販紫外線照射装置において技術的に困難であり，これまでほとんど行われていない．たとえば，実際の屋外暴露による高分子劣化挙動とその時の気象データを照らし合わせると，たとえば夏のアリゾナのように「紫外線照度が大きく外壁面温度も高い時期」など劣化因子が相乗作用する時期に劣化が著しく促進されることがある [128]．加えて，水分の存在による加水分解 [34] や材料組織可塑化 (plasticization)[131] が光劣化速度や高次構造変化シナリオに影響するケースが報告されている [38]．このように，光劣化に対して劣化因子である熱 (温度) や水分 (湿気) が相乗作用メカニズムを理解することは極めて重要である．そこで我々は安定的な温度・湿度の制御を行うことが可能な「恒温恒湿紫外線照射装置装置 (THC-UIE: Temperature Humidity Controlled Ultraviolet-ray Irradiation Equipment)」を開発した (Fig. 3.1)．これにより主要な劣化 3 要因 (光・熱・水) を独立に変化させた暴露試験を行うことが可能となり，光劣化挙動の環境依存性を議論するにあたり有効な劣化試験を実施できる．THC-UIE は飽和塩法 (JIS B 7920) による離散的な湿度制御を行っている．それに対して，エスベック社製小型環境試験機を組み合わせることで任意の湿度コントロールを実現した THC-UIE2 を新たに開発した (Fig. 3.2)．本論文第 4, 5, 7 章中の光劣化試料作成は THC-UIE を用いて実施し，第 6, 8 章の光劣化処理は THC-UIE2 により行った．

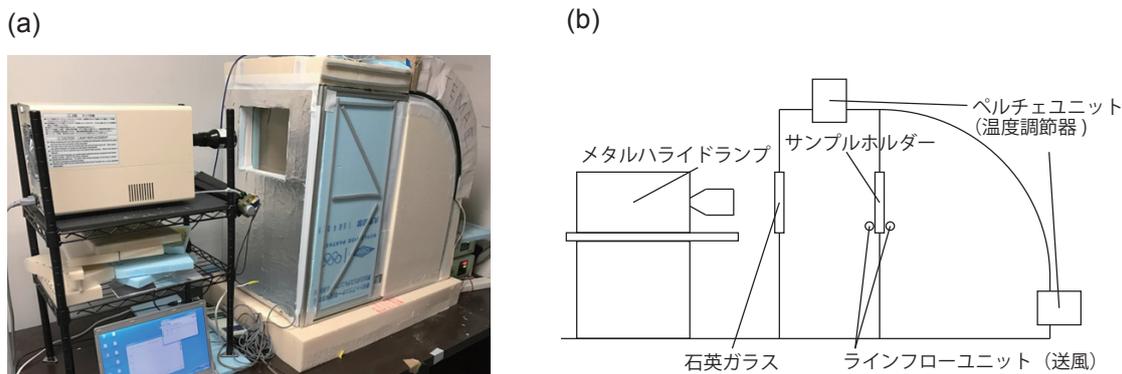


Fig.3.1 恒温恒湿紫外線照射装置 (THC-UIE) の概要 [59]



Fig.3.2 THC-UIE2 の外観写真 [38]

3.1.1 使用ランプの構成，分光特性

THC-UIE では試験槽外に設置した光源を用いて紫外線照射を実施するために，光源の種類は自由に選定することができる．本研究では，サーマプレシジョン社製のメタルハライドランプ用 UV 照射装置 (MR50W-UVL) を使用し，照射レンズ (Fig. 3.3) を通して 50 cm 離れたホルダー上の塗膜サンプルに紫外線を照射する．サンプルホルダ上での放射照度は， 180 W/m^2 (波長領域: 300-400 nm における積分値) と設定した．その分光分布を Fig. 3.4 に示す．人為的に劣化を促進させる促進耐候性試験では，自然環境下での劣化を模擬することを目的に太陽光のうち地表に到達しない短波長成分をカットする機会が多い [65, 132, 133]．THC-UIE では，その慣習にならって照射レンズにボロシリケートガラスフィルターを装着し 295 nm 以下の波長成分を取り除いている．

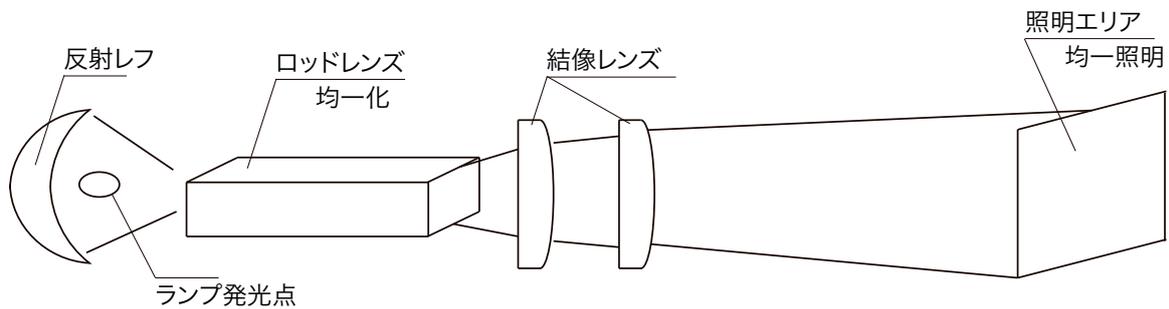


Fig.3.3 照射レンズの構成

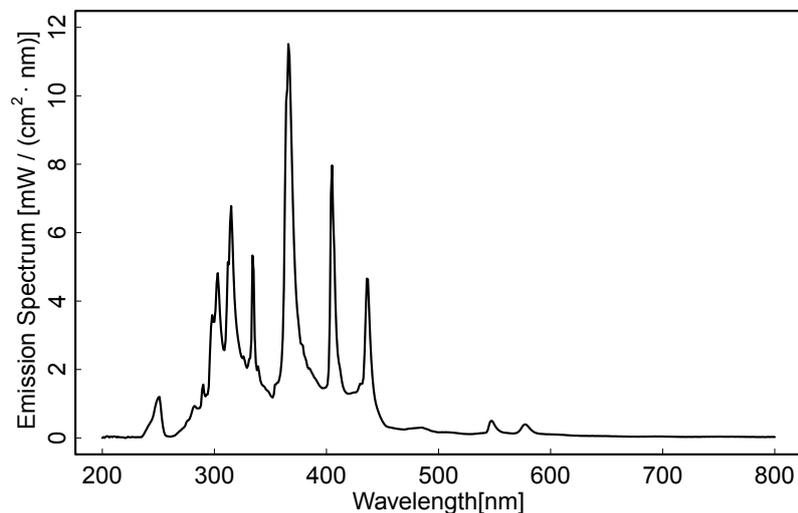


Fig.3.4 本研究で用いたメタルハライドランプ光源の分光特性

サーマプレジジョン社製 UV 照射装置 (Fig. 3.3) の特徴について簡単に述べる。

- 照明範囲の均一性が良好 (均斉度: 11.5% 程度)
- 照明範囲を限定できる
- 照明範囲以外の領域には、ほとんど光が照射されないため試験槽外に設置しても安全である

メタルハライドランプ (MHL: Metal halide lamp) は Xe ランプと同じ高圧放電灯 (High intensity discharge lamp) で、水銀と各種金属のハロゲン化物を含む蒸気中でアーク放電させる水銀ランプの一種である。MHL は紫外領域波長成分を多く持つため、劣化を強く促進させて短時間で効率的に劣化試料を得ることができる。最近では住宅用外装材部材の劣化試験方法の標準化に向けた検討が積極的に行われている [134]。国際的な劣化試験基準である ISO 11341-

1994 “Paints and varnishes-Artificial weathering and exposure to artificial radiation-Exposure to filtered xenon arc radiation”[135] は Xe ランプを用いた試験基準である。これは太陽光と Xe ランプの分光分布形状が類似しているため、自然環境下での劣化を有効に模擬できるという仮説の下で行われている (Fig. 3.5)。しかし、Xe ランプは劣化をもたらす紫外領域以外にも試料に熱を与え得る可視光・赤外領域にも大きな放射強度を有している。THC-UIE の主要コンセプトである「光と熱を独立可変に制御し、劣化因子間相互作用を検討する」を達成するため、本研究の範疇では赤外領域の波長成分を持たない MHL が適切であると判断した。

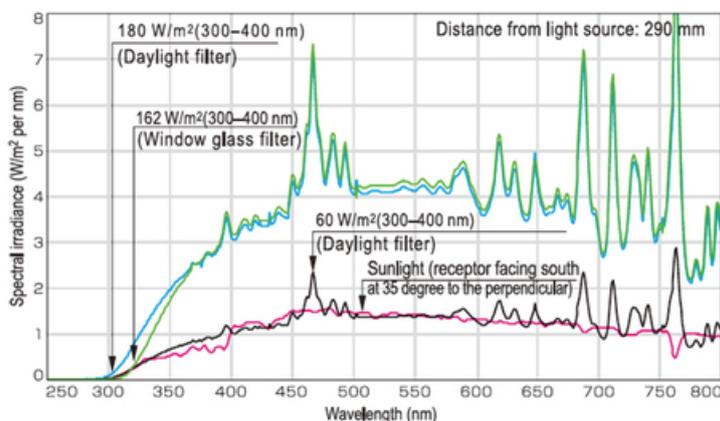


Fig.3.5 Xe 光源の分光分布例と太陽光の分光分布 [136]

3.1.2 試料表面上における温度制御

市販の促進耐候性試験機は紫外線光源 (ランプ) が試験槽内部にあり、光源が熱源となるため試験槽内の雰囲気温度を一定にしても試料表面温度の厳密な制御が難しいという課題がある。一般に、紫外光や太陽光を受ける試料表面の温度と雰囲気温度は異なっており、試料表面温度と雰囲気温度の差は照射光の強度や分光分布、風速、暴露試料の色などの影響を大いに受けることが知られる [137, 138]。光劣化に伴う材料表面の温度上昇が最も顕著な黒色板をレファレンスとし、その表面温度であるブラックパネル温度 (BPT: Black panel temperature) を制御した促進耐候性試験が頻繁に行われている。たとえば、頻繁に実施される試験方法として Xe 光源を用いて照度 180 W/m^2 で紫外線照射した場合、BPT と試験槽内温度の間で $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度の差がある。有色材料の促進耐候性試験を行う際の試料温度は槽内温度と BPT の間に位置することになるが、これまでの促進耐候性試験では実際の劣化対象試料の表面温度及び湿度を制御できていたわけではない。

そこで、提案する THC-UIE では光源を試験槽外に設置し、試料表面をサンプルホルダー下部より送風し対流熱伝達を起こすことで、槽内温度と試料表面温度を可能な限り近づける。当

該装置の試験槽は中央で分割され2室により構成され、それぞれ装置上部及び背部に設置された熱電ペルチェユニットにより温度制御を行う*1。試料をマウントするサンプルホルダー上に試料を貼付あるいは吊り下げた状態で劣化試験に供する (Fig. 3.6)。



Fig.3.6 THC-UIE のサンプルホルダー

ここでは、MHL を用いた場合の THC-UIE による試料表面温度制御に必要な予備的な実験の結果を示す。試験槽内の雰囲気温度を 60°C 、放射照度を $180\text{W}/\text{m}^2$ に設定して、(i) 照射/送風なし、(ii) 照射あり、送風なし、(iii) 照射/送風ありの3つの条件を順次適用した場合の試料表面温度の変化を測定した。本論文の研究対象である無色透明の熱硬化性アクリル系ウレタン塗膜及び類似の高分子マトリクスに白色顔料が添加された市販品塗膜における表面温度推移の測定結果を示す (Fig. 3.7)*2。

透明ウレタン塗膜では光照射によって約 4.5°C 程度の表面温度上昇を確認しているが、送風により雰囲気制御温度の 60°C と表面温度はほぼ等しくなる。即ち、研究対象とする透明なウレタン樹脂塗膜において、THC-UIE では光源からの熱線吸収の影響をほとんど排除することに成功している。一方、顔料入り白色塗膜では光照射により約 7°C 程度の表面温度上昇を確認したが、送風を開始して3分後以降は約 62.5°C の表面温度で安定的に制御できた。この場合の表面温度の上昇分は雰囲気温度の5%以内に収まっており、有色の試料においては表面温度上昇分を補正するような試験条件を設定すれば良い。

*1 手前側と奥側で温度差を設けることも可能であり、その際にサンプルホルダー裏側に熱流計を貼り付けることで古典的な熱伝導率測定を行うことも可能である。

*2 ここで用いた顔料入り白色塗膜は JIS K 5658 「建築耐候性上塗り塗料」に規定された市販品の2液性塗料を用いた。主剤はアクリル系ポリオール、硬化剤はヘキサメチレンジイソシアネート (HDI: Hexamethylene diisocyanate) 系架橋剤からなり、顔料として酸化チタン及び亜硝酸バリウムを含む建材用ウレタン樹脂系塗料である。

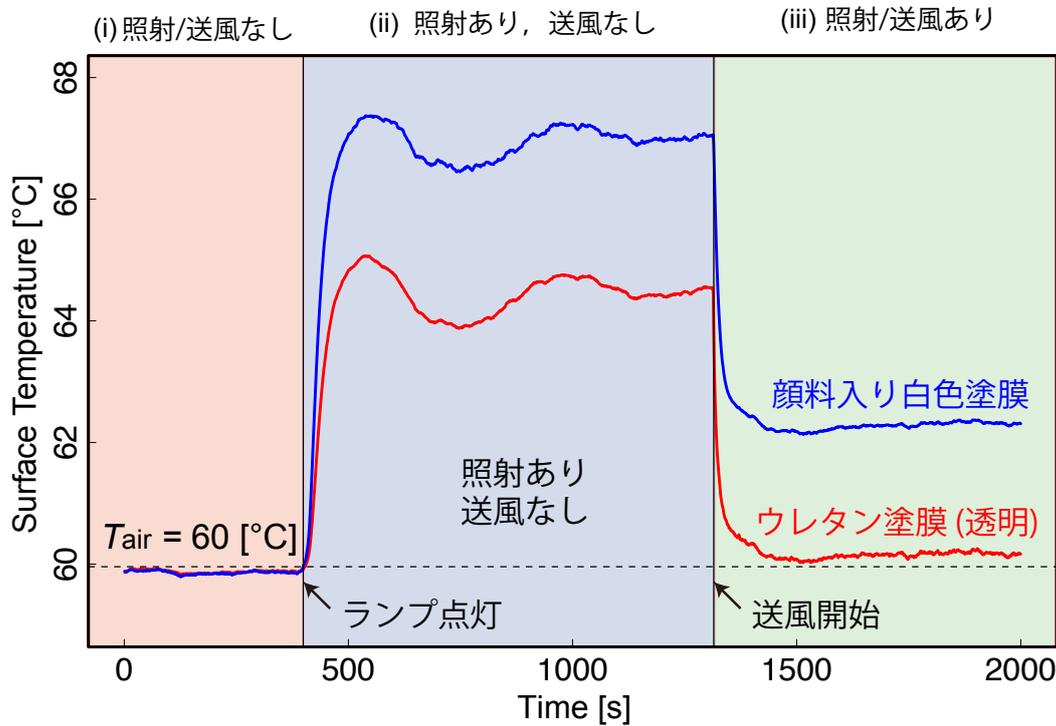


Fig.3.7 光照射及び送風の前後での試料表面温度の推移 (試験槽内温度は 60 °C を維持)

3.2 促進劣化処理条件

本研究では放射照度 180 W/m^2 (波長領域: 300-400 nm) を採用した。また、構造物外壁面で想定される $20\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度域で促進劣化処理を実施している*³。参考に、JIS K 7350-2「プラスチック-実験室光源による暴露試験方法-第2部: キセノンアークランプ」に規定された条件では 60 W/m^2 、ブラックパネル温度 $63 \text{ }^\circ\text{C}$ であり温度設定は本研究と大きく違わないが、放射照度が異なる。本研究では MHL を用いているため、仮に光強度を高めても試料表面温度が大きく上昇しない*⁴。そのため、高い促進性を求めて高放射照度を設定した光劣化試験においても試料表面温度の制御が可能である。たとえば、自動車業界では高い促進性を求める動きがあり、自動車技術会は 1993 年に JASO M 346-93「自動車用内装部品のキセノンアークランプによる促進耐光性試験方法」、1998 年に JASO M 351-98「自動車用外装部品のキセノンアークランプによる促進耐候性試験方法」を定めており、そこで設定される促進劣化条件は自動車内装材料で 162 W/m^2 、外装材料で 180 W/m^2 である [139]。ASTM 規格では塗料をはじめとする非鉄金属材料の耐候性試験方法として G151~G155 が規定されており、そこでも 180

*³ THC-UIE では温度範囲: $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ から $90 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で任意の湿度環境を実現できる。

*⁴ 可視光・赤外光の成分が少ないためである。

W/m² が設定されている。本研究では上記の高照度下での試料表面温度上昇を抑えられることから放射照度は国際的なデファクトスタンダードになりつつある 180 W/m² を採用した。

3.3 熱硬化性アクリル系ウレタン架橋樹脂 (AUN) の基礎的特性

ここでは、研究対象試料である熱硬化性アクリル系ウレタン架橋樹脂 (AUN: Acrylic-urethane network) の基礎的特性を概説する。当該材料は企業から提供を受けた建築塗料用途の 2 液反応硬化型樹脂であり、主剤 (ポリオール) と硬化剤 (イソシアネート化合物) を混合することで室温においても自発的に反応が進行し、3 次元架橋構造を有する硬化体を形成する。ウレタン結合を持つ高分子材料の特徴として、柔軟かつ低温でも良好な力学特性を示すことが知られる [18] が、ウレタン結合周辺が光劣化サイトとして働くために、ウレタン結合自体の耐候性は高くない [65]。それを補うために、熱硬化性ウレタン樹脂では、耐候性の高いアクリル系共重合体からなるポリオールを用いる場合がある。

3.3.1 ポリオール、硬化剤の化学構造

Fig. 3.8 にポリオールと硬化剤の化学構造情報を示す。ここで用いるポリオールはアクリルポリオールとも呼ばれ、Fig. 3.8(a) に示す 4 つのユニットの共重合体である。メチルメタクリレート (MMA: Methyl methacrylate), スチレン (St: Styrene), ブチルアクリレート (BuA: Butyl acrylate), 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HMA: 2-hydroxyethyl methacrylate) の各ユニットの共重合組成は [MMA] : [St] : [BuA] : [HMA] = 0.32 : 0.36 : 0.16 : 0.16 である。硬化剤混合前のポリオールは線状高分子であり、その数平均分子量は $M_n = 7000$ [g/mol] である。ポリオール成分の化学構造は、核磁気共鳴法 (NMR: Nuclear magnetic resonance) 及び熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC-MS: Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry) によって分析した (付録 A.1 参照)。

硬化剤 (Fig. 3.8(b)) はヘキサメチレンジイソシアネート (HDI: Hexamethylene diisocyanate) を 3 量体化しヌレート化したものが用いられている。

上記 2 液を所定の重量比で混合 (ポリオール/硬化剤=17/5) し、ポリオール中の OH 基と硬化剤中の NCO 基を反応させることでウレタン結合による架橋構造を得る。硬化に伴う立体障害の影響を考慮し、混合溶液中の各官能基濃度はおよそ $[\text{OH}]_{\text{mix}} = 1.30$ [g/mol], $[\text{NCO}]_{\text{mix}} = 1.35$ [g/mol] であり、僅かに NCO 基が多い配合となっている。当該材料において添加剤、安定剤、顔料等は含まれていない。

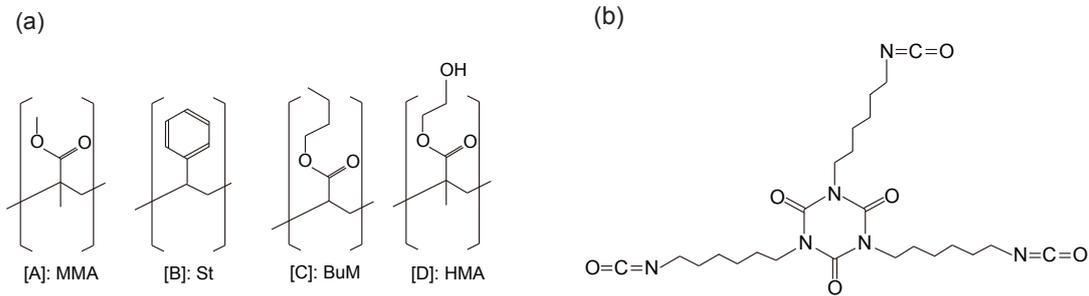


Fig.3.8 研究対象試料の化学構造情報 (a) ポリオールの構造ユニット, (b) 硬化剤の化学構造

3.3.2 硬化後試料の基礎物性

ここでは、硬化後試料の基礎物性としてガラス転移温度 (T_g) と引張特性を示す。ここで用いた試料は2液混合後、テフロンシート上に溶液をキャストし、105 °C のオーブンで3日間加熱して得た硬化体フリーフィルムである。示差走査熱量測定 (DSC: Differential scanning calorimetry) により T_g を評価する*5 (Fig. 3.9)。ガラス転移に伴い、一部の熱が主鎖のミクロブラウン運動の活性化に使われるために DSC 曲線のシフトが起こる。DSC 曲線の勾配が変化する前後の領域で取った二接線の交点の温度を T_g として読み取る。硬化後フィルムのガラス転移温度 T_g は 51.4 °C ($n = 3$) であった。次に、引張特性として当該試料の応力ひずみ曲線を Fig. 3.10 に示す*6。0-4% 程度のひずみ領域では弾性的な振る舞いであり、その後は塑性変形を伴う非線形な曲線へ移行する。試験回数は $n = 5$ として、引張特性の特徴量を Table. 3.1 に示す。

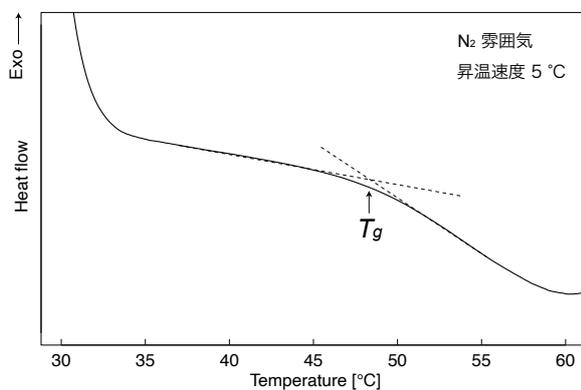


Fig.3.9 DSC 曲線とガラス転移温度 T_g

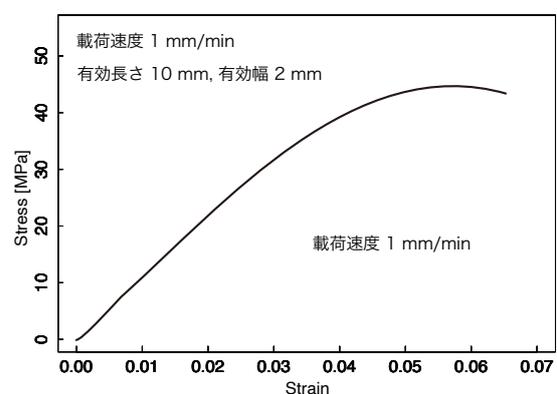


Fig.3.10 硬化後試料の応力ひずみ曲線

*5 日立ハイテクサイエンス社の示差走査熱量計 EXSTAR DSC 7020 により測定した。

*6 Instron 社の万能試験機 4301 型を測定に用いた。

Table3.1 硬化後試料 (未劣化) のガラス転移温度 T_g と引張特性

ガラス転移温度 T_g [°C]	弾性係数 E [MPa]	破断強度 [MPa]	破断伸び [%]
51.4	1126	31.2	5.33

3.4 主要なキャラクタリゼーション手法

ここでは、劣化に伴う高分子材料の物理化学的性質変化を評価するために、本研究で用いた特に重要なキャラクタリゼーション手法を紹介、概説する。劣化に伴う化学構造の変化を議論できる赤外分光法、メソスケールの材料内部組織構造を議論する2手法(陽電子消滅法、溶剤膨潤法)の原理と特徴を示す。

3.4.1 フーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy)

フーリエ変換赤外分光法 (FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy) は高分子材料の化学構造変化や劣化生成物の蓄積をはじめとしたミクロスケールの特性変化を有効に議論できる手法のひとつである。特に、光酸化や熱酸化劣化では高分子鎖中あるいは末端に C=O 結合が導入される。C=O 結合は赤外活性であるため、赤外吸収 (IR: Infrared) スペクトル上における C=O 結合の吸収帯は酸化劣化に関する情報を豊富に含む。

化学物質の赤外吸収特性は分子構造、原子量、力定数などから決まる。ゆえに、化学構造や分子鎖凝集状態 (水素結合状態、結晶構造、分子鎖配向) の変化は IR スペクトルの形状変化として表現される。分子や官能基の対称性などによって赤外吸収を起こすものとそうでないものが存在し、双極子モーメントが変化する基準振動モードを持つ場合は赤外活性となる^{*7}[140]。

双極子モーメントの空間分布 $p(\mathbf{x})$ は、電子密度分布を $\rho(\mathbf{x})$ として

$$p(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{r}(\mathbf{r} - \mathbf{x})\rho(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

と計算できる。 $\frac{\partial p}{\partial x} \neq 0$ であれば赤外活性、 $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$ であれば赤外不活性である。

次に、赤外光が試料層中を通過する際に起こる光の吸収について考える。厚さ l の試料中に波数 ν 、強度 I_0 の赤外光が直角に入射するとして、光の強度は試料中を通過するに従って吸収

^{*7} 双極子モーメントの変化を起こさない振動モードは赤外不活性という。FTIR による検出はできないが、赤外不活性なものの中にはラマン活性を示すものがあり、それらはラマン分光法で検出できる (e.g., CO₂ 対象伸縮振動)。具体的には、基準振動により分極率が変化する場合はラマン活性であり、特に対象伸縮やはさみ振動モードは赤外不活性/ラマン活性となる場合がある。

されて減衰する。試料が薄いと仮定できる場合は、次の Lambert-Beer 則が成立する。

$$\frac{dI}{dl} = -\alpha I \quad (3.2)$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha l \quad (3.3)$$

ここで、 α は吸収の強さに対応する比例係数である。Eq. (3.3) の左辺を吸光度と呼び、これは赤外光を吸収する物質濃度と比例する。IR スペクトルの縦軸はこの表示によることが一般的である。

本研究では、全反射測定法 (ATR: Attenuated total reflection) を用いた FTIR-ATR 法と透過 FTIR 法を併用する。ATR 測定法は、赤外線を通す高屈折物質で作られたプリズムの表面に試料を密着させて測定を行う。干渉計により干渉光にされた光を用いてプリズムに対し臨界角以上の入射角度で光を入射し、試料の界面で全反射される光の強度の減衰により試料の赤外吸収を検出する手法である [141]。

3.4.2 陽電子消滅寿命測定法 (Positron annihilation lifetime spectroscopy)

陽電子消滅寿命測定法 (PALS: Positron annihilation lifetime spectroscopy) は、材料中に存在するナノメートル以下の微細空隙構造を調べる手法である。これを樹脂の構造解析に適用することで、自由体積空隙 (Free volume hole) と呼ばれる分子間の隙間の大きさを評価できる [142]。陽電子は電子の反物質であり、正の電荷を持つ。陽電子が電子と出会うと、質量分のエネルギー (511 keV) を持った γ 線を放出して対消滅する。また、陽電子は材料中に注入されると材料を構成する物質とクーロン反発するため、一部は拡散して原子空孔型欠陥や空隙などに捕捉され局在化する。欠陥の無いバルク中で陽電子が対消滅を起こすまでの時間 (寿命) に比べて、空隙中など電子密度が低い領域におかれた陽電子が消滅するまでの平均寿命は長くなる。空隙の大きさが違う場合には、より大きな空隙中に捕捉された陽電子は長寿命となる。よって、材料へ陽電子を注入してから消滅 γ 線が放出されるまでの時間である「陽電子消滅寿命」は材料内部の微細空隙をキャラクタライズすることが可能である。

材料中の空隙をプローブする陽電子の状態は材料の種類によって異なる。金属や半導体においては、単体の粒子として振る舞う陽電子の寿命を計測する。一方、高分子やガラスなどの非晶物質中では、注入された陽電子の一部が材料中の電子と束縛状態をとりポジトロニウム (Ps) と呼ばれる粒子を形成して空隙に局在化する現象を利用して、Ps の寿命を計測する [143]。Ps にはスピンの反平行のパラポジトロニウム (p -Ps) と、スピン平行のオルトポジトロニウム (o -Ps) の 2 種類が存在する。 p -Ps は自身を形成する電子と陽電子の反応により速やかに自己消滅 (約 125 ps) を起こすが、 o -Ps は電子密度の低い領域に拡散して局在化するため空隙のプ

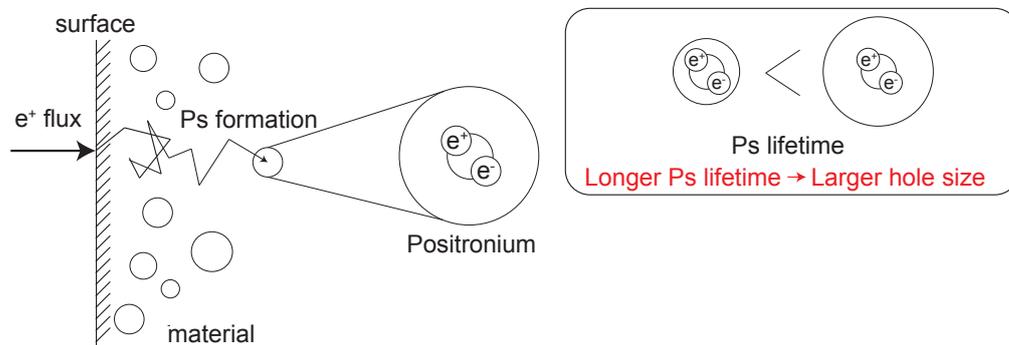


Fig.3.11 陽電子消滅寿命測定法 (PALS) の概念図

ローブとなる．なお，Ps の形成確率は材料の化学構造に依存するが，生成する *o*-Ps, *p*-Ps の比率はおよそ *o*-Ps : *p*-Ps = 3:1 であることが知られる [144]. *o*-Ps 中の陽電子は材料中の電子との対消滅 (ピックオフ消滅) あるいは自己消滅のいずれかの過程で消滅するが，空隙がある程度以上大きいと自己消滅が支配的となるために評価できる空隙の大きさには上限がある．通常，陽電子消滅寿命測定で評価できる空隙サイズは数 Å から数 nm のスケールとなる．

PALS 測定では，陽電子を材料に打ち込んだ時間をスタート，消滅 γ 線を観測した時間をストップとして一つの消滅イベント (寿命) を観測し，通常，100 万回以上のイベントを収集して Fig. 3.12 に示すようなヒストグラム (寿命スペクトル) を得る [145]. このスペクトルには，単体の陽電子および Ps それぞれの寿命成分が混在しているため，非線形最小二乗フィッティングにより成分分離し，長寿命成分から *o*-Ps 平均寿命を算出する．自由体積空間を半径 R [nm] の球体と仮定し，その表面に厚さ ΔR の電子層が存在するとして次の半経験式 (Tao-Eldrup 式) が提案されている [146, 147, 148].

$$\tau = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (3.4)$$

ここに， τ は *o*-Ps 平均寿命 [ns] であり，本研究では $\Delta R = 0.166$ を採用した．

また，打ち込み陽電子エネルギーを制御可能な低速陽電子ビーム装置を用いた PALS では，高分子表面近傍から内部にかけて深さ方向分析を行うことも可能である．この際，陽電子の平均打ち込み深さ (Z_m) は陽電子エネルギー (E) と材料密度 (ρ) に依存し，

$$Z_m = \left(\frac{40}{\rho} \right) E^{1.6} \quad (3.5)$$

の関係が成立することが知られる [149].

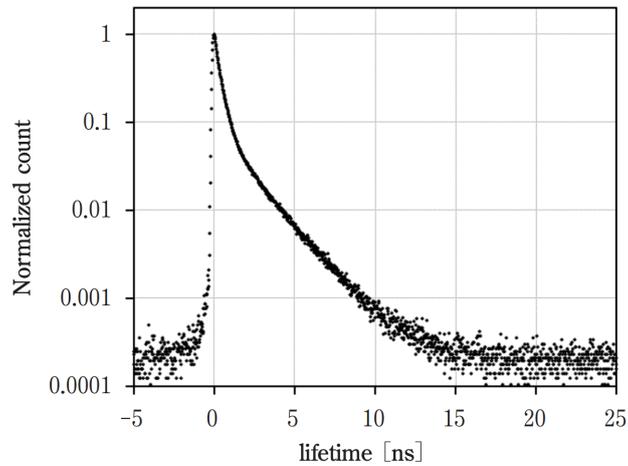


Fig.3.12 樹脂材料を対象にした PALS 測定の一一般的な寿命ヒストグラム

3.4.3 溶剤膨潤法 (Classical solvent swelling)

本研究ではもう一つのメソスケール分析手法として溶剤膨潤試験を実施している。溶剤膨潤法は Flory ら [150] による古典理論に立脚したアプローチであり、PALS と比較して長い歴史を有しており、今日でもネットワークポリマー、ゲル、ゴム材料の特性解析に頻繁に用いられている [38, 59, 80, 151, 152].

ネットワーク構造を持つ高分子材料を溶媒に浸漬すると、ネットワーク網目内部に溶剤分子が侵入する (Fig. 3.13)。そして各ネットワークメッシュの体積は大きくなり、マクロな材料の

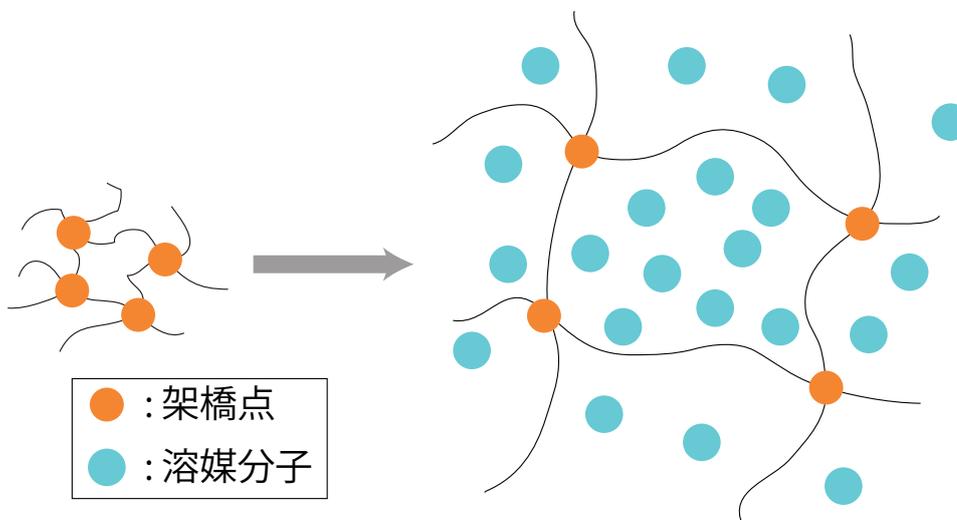


Fig.3.13 溶剤膨潤法の概念図

膨張が起こる, これを「膨潤現象」と呼ぶ. 溶剤膨潤挙動から (あるいは理論式を経由して) 膨潤度や架橋点間分子量, 架橋密度などの内部構造パラメータに関する情報を引き出すことができる.

熱力学的には, 膨潤現象は高分子-溶媒の混合問題とネットワーク弾性理論を組み合わせで記述される. 膨潤状態の系の自由エネルギー (\mathcal{F}) は以下 2 項の寄与による.

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{mix} + \mathcal{F}_{network} \quad (3.6)$$

ここに, \mathcal{F}_{mix} は高分子-溶媒の混合自由エネルギー, $\mathcal{F}_{network}$ は膨潤により引き伸ばされたネットワークが有する弾性エネルギーの寄与である. 等温環境において, 膨潤により高分子ネットワークの体積 (V_0), 濃度 (ϕ_0) が $V = V_0\lambda_1\lambda_2\lambda_3$, $\phi = \phi_0/(\lambda_1\lambda_2\lambda_3)$ に変化したとする^{*8}. そのとき, $\mathcal{F}_{mix}, \mathcal{F}_{network}$ はそれぞれ,

$$\mathcal{F}_{mix} = \frac{\phi_0 k_B T}{\phi \nu_c} \left[\frac{\phi \ln \phi}{N} + (1 - \phi) \ln (1 - \phi) + \chi \phi (1 - \phi) \right] \quad (3.7)$$

$$\mathcal{F}_{network} = \frac{E}{2} \left(\sum_i \lambda_i^2 - 3 \right) \quad (3.8)$$

として表現できる [153]. ここで, ν_c は鎖濃度, χ は高分子-溶液の affinity により決まるパラメータ, E はネットワークの弾性係数である. 膨潤平衡状態は (3.6) 式を最小化する $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \phi} = 0$ を解くことで得られる. (3.7) 式中にあらわれる χ パラメータは

$$\chi = \frac{V_m}{RT} (\delta_{polymer} - \delta_{solvent})^2 \quad (3.9)$$

で与えられる^{*9}. ここで, V_m は溶媒のモル体積, $\delta_{polymer}, \delta_{solvent}$ はそれぞれ高分子と溶媒の溶解度パラメータである. χ は溶媒の動的蒸気吸着測定 (DVS: Dynamic vapor sorption) により実験的に評価する方法などがある [154, 155].

試料の内部空隙量や架橋密度と関連の深い膨潤度 (Q) は

$$Q = \frac{W_{swell} - W_{dry}}{W_{dry} \rho_2} \rho_1 \quad (3.10)$$

により実験的に得られる. ここで Q は平衡膨潤度, W_{swell} は溶剤を含んだ膨潤状態にある試料重量, W_{dry} は膨潤後に絶乾状態とした試料重量, ρ_1 は試料密度, ρ_2 は溶媒密度である. 溶

^{*8} $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ はそれぞれ x, y, z 方向の材料のマクロな伸び率 (無次元) である

^{*9} ここでの式はあくまで近似式であり, 実際の χ パラメータの振舞いはより複雑な温度依存性を示す. そのため, この他にも様々な経験式が提案されている.

出する重量比率であるゾル分率 (SF : Soluble fraction) は

$$SF = \frac{W_{before} - W_{dry}}{W_{before}} \quad (3.11)$$

として計算できる。ここで、 W_{before} は膨潤試験前の試料重量である。ゾル分率 SF は試料中にネットワークに接続されていない分子鎖が溶出した分に相当するため、熱硬化性樹脂の硬化不良の判定などにおいて有効な指標である。

上記膨潤試験により得られた結果から Flory-Rehner 式を經由して架橋点間分子量 (M_c) 及び架橋密度 (ρ_c) は次のように計算できる。

$$M_c = \frac{V_2 \rho_1 \left(\frac{2v_1}{3} - v_1^{1/3} \right)}{\ln v_2 + v_1 + \chi v_1^2} \quad (3.12)$$

$$\rho_c = \frac{2}{3M_c} \quad (3.13)$$

このような内部構造パラメータは重要な材料物性である伸び性能、弾性係数、ガラス転移温度と深い関係がある [44, 156, 157, 158]。たとえば、弾性係数 E が架橋密度 ρ_c 及び温度 T に比例する、久保のゴム弾性理論は有名である [159]。

$$E = 3\rho_c RT \quad (3.14)$$

本研究では、溶媒はウレタン樹脂と相性の良いトルエンを選択した。膨潤前後での試料密度はアルキメデス法による密度計を用いて、空気中及びトルエン中で測定し、試料密度を算出している。予備試験結果より室温環境下でトルエン溶媒に3日間の浸漬で平衡膨潤に到達していることが確認されているが、念の為1週間浸漬後に膨潤後の重量等を測定した。溶剤膨潤試験の手順を整理すると以下の通りである。

溶剤膨潤法の実験的な手順

1. 膨潤前の試料重量 W_{before} 及び密度 ρ_1 を密度計による測定から得る。
2. 室温環境下でトルエン溶媒に1週間浸漬する。
3. 膨潤した試料を溶媒から取り出し、表面に付着した溶媒を手早く拭き取り膨潤後の重量測定 W_{swell} する。
4. 真空乾燥を行い、試料を絶乾状態として重量測定を行う (W_{dry})。
5. Eq. (3.11), Eq. (3.10), Eq. (3.12), Eq. (3.13) を用いてゾル分率 SF , 膨潤度 Q 及び架橋密度 ρ_c を算出する。このとき相互作用パラメータ χ は文献にならい $\chi = 0.56$ とした [160]。

第 4 章

光劣化に伴う内部構造変化シナリオ

4.1 はじめに

本章では、光劣化を受ける熱硬化性アクリル系ウレタン架橋樹脂 (AUN: Acrylic-urethane network) のマルチスケール劣化解析を実施し、光劣化に伴う AUN のネットワーク構造変化シナリオを特定する。光劣化を受ける架橋樹脂材料はその化学構造のみならず、メソスケールのネットワーク構造をはじめとした材料内部モルフォロジーの変化を生じる。最終的には、内部構造変化はマクロ物性としての力学特性、ガスバリア性、美観特性といった材料物性低下へとつながってゆく。マルチスケール光劣化解析では、そのような階層的な構造変化のシナリオを多角的な実験から解明しようとするものである [59]。

ここでは、赤外分光測定 (FTIR) によるミクロスケールの化学構造変化の議論に加えて、材料内部の微視的構造変化の様相に着目し、陽電子消滅寿命測定法 (PALS) 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。

劣化に伴う材料内部構造の変化はマクロ物性変化と大いに関係しており [44, 156, 157]、このスケールの議論をすることなく、ミクロスケールの分子構造と物性変化を一足飛びに直接結びつけることは (多くの場合) 難しい。信頼できる材料寿命を考えるためにも、メソスケールの構造変化に関する議論は避けて通ることはできない。

高分子材料のネットワーク (あるいは内部空隙) 構造変化を検出する手法は PALS、溶剤膨潤法の他にも、 N_2 ガス吸着法 [161]、サーモポロシメトリー法 [162, 163] などが存在する。しかしながら、それぞれの手法は対象スケールや試料調製方法の違いがあるために、高分子材料劣化の分野においては複数のキャラクタリゼーションを組み合わせる議論した例は存在しない。ここでは、自由体積などサブナノスケール^{*1}の構造変化を PALS により検出し、ナノスケール以上の空隙に関する情報を反映する溶剤膨潤法と組み合わせることで、単一の手法による場合

*1 ナノメートル以下のスケールのこと

と比べて広いスケールで材料のネットワーク構造変化の議論を可能としている。

本章で得られた主な結果として、ミクロスケールでの光酸化反応の進行に伴って、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」の根源となる構造形成を示唆する結果が複数得られた。スケール横断的な考察の結果として、劣化に伴う内部ネットワーク構造変化の一連のシナリオを提示する。

4.2 実験概要

AUN 薄膜フィルム試料の作成

ポリオールと硬化剤を所定の配合で混合した溶液を 20 °C、相対湿度 RH 60% の環境で 2 h のプレキュア後、Si ウェハ上に滴下し、スピンのコーターを用いて塗膜を作成した。Si 基板はスピンのコート前にアセトン溶媒中で超音波洗浄を行っている。スピンのコーターの回転数に応じて、溶液粘度と降伏値によって膜厚が一意に決まる [164] ため、均一な薄膜試料を作成できる。ここでは、スピンのコート時の回転数を 2000 rpm、回転時間を 1 min と設定した。塗布後の成膜過程は Zia ら [165] にならい、塗布後、20 °C、RH 60% 環境下で 24h 存置した後、105 °C に加熱したオーブン中で 12 h のポストキュアを実施し、未反応物質及び残留溶媒を取り除いた。硬化後 AUN フィルムの膜厚は約 10 μm であった*²。FTIR により残留イソシアネート基の信号 (2275 cm^{-1})[88] の消失を確認し劣化試験に供した (付録 A.2 参照)。

促進光劣化試験条件

促進光劣化試験は THC-UIE (第 3 章参照) を用いて行った。光劣化条件はドライ (RH 10% 以下) 環境で行い、試料表面温度を 20, 40, 60 °C の 3 水準を設定した。紫外線放射照度は 180 W/m^2 (波長領域: 300-400 nm における積分値) とし、295 nm 以下の短波長成分はフィルターにより除去している。

キャラクタリゼーション

PALS 測定はフジ・インバック社製の PALS200A を用いて、室温・高真空 (10^{-6} [Pa]) 下で行い、²²Na を陽電子発生源とした。陽電子照射エネルギーを 1.5, 3, 4.5, 6 keV の条件で PALS 測定を実施し、自由体積の深さ方向プロファイルを観察した。Eq. (3.5) によれば、ここで設定した陽電子照射条件であれば表面から深さ約 600 nm までの自由体積の情報を得ているものと思われる。バックグラウンドピークを除去するために、標準物質 (カプトン®) の測定結果を用いたバックグラウンド補正を行っている [166]。200 万回の陽電子消滅イベントから陽電子寿命スペクトルを作成し、Tao-Eldrup 式 (3.4) により平均自由体積半径 R の推定を行った。

*² 膜厚測定はオリンパス社製の共焦点レーザー顕微鏡 OLS5000 により行った。

溶剤膨潤法は AUN と相性が良いトルエン溶媒を用いて実施した ($\chi = 0.56$)[160]. 膨潤試験前後の試料重量及び密度 ($W_{before}, W_{swell}, W_{dry}, \rho_1, \rho_2$) を用いて, 膨潤度 Q , 架橋密度 ρ_c を算出した.

FTIR-ATR 測定は ZeSe プリズムを搭載した日本分光社製 FT/IR-6100 を用いて, 分解能 4 cm^{-1} , 積算回数 50 回の条件で測定を行った. ATR 法では, プリズムに試料を押し当てて測定する際に押し付け強さによって試料濃度がわずかに変動することが見込まれる. そのため, Decker ら [167] の方法に従い, 参照ピークとして光劣化で変動しづらいと考えられる $-\text{CH}_3$ 振動に帰属される 1378 cm^{-1} の吸光度で全ての IR スペクトルをキャリブレーションした.

4.3 結果, 考察

Fig. 4.1, 4.2 に各光劣化水準のサンプルに関して得た PALS 測定結果を示す.

Fig. 4.1(a-c) は陽電子寿命スペクトルから得た o -Ps 寿命 (τ_3) 及び Tao-Eldrup 式 (3.4) から推定される平均自由体積径 R の深さ方向プロファイルである. また, Fig. 4.2 は陽電子寿命スペクトルに含まれる消滅イベントのうち, o -Ps を経由したものの割合にあたる o -Ps 成分強度 (I_3) の深さ方向プロファイルを示す.

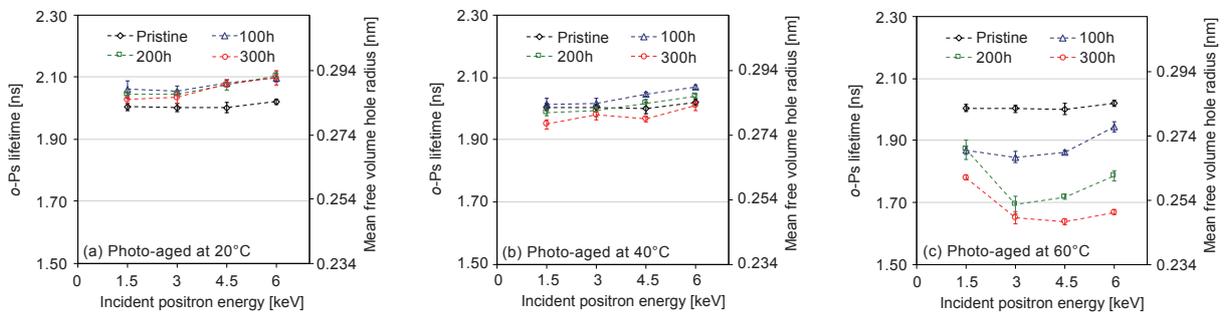


Fig.4.1 各劣化水準におけるオルトポジトロニウム (o -Ps) 寿命 τ_3 及び対応する平均自由体積径 R

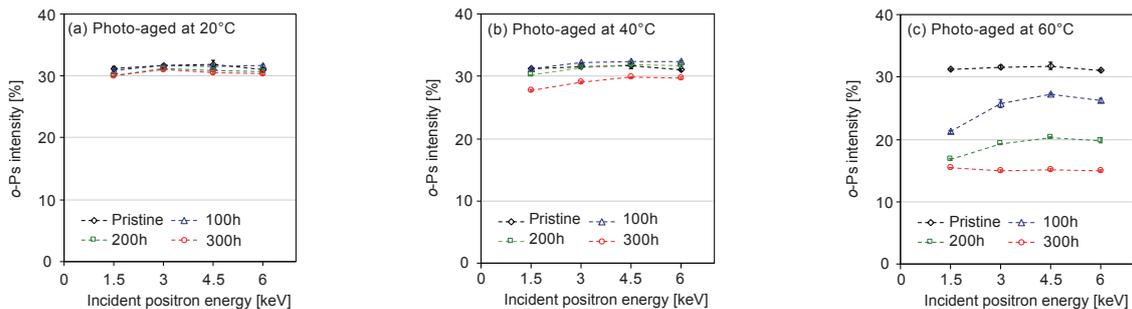


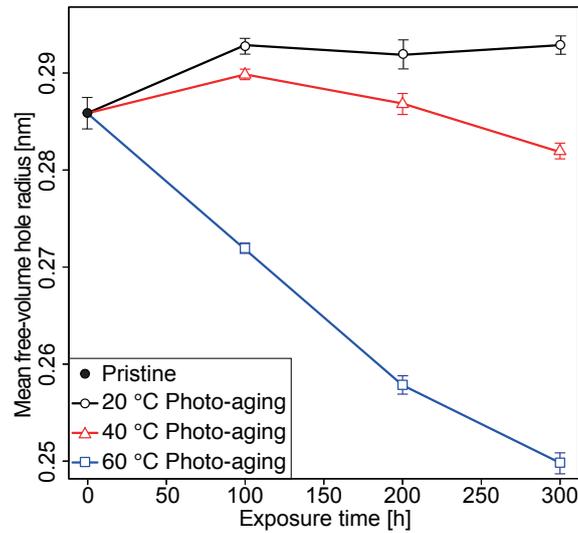
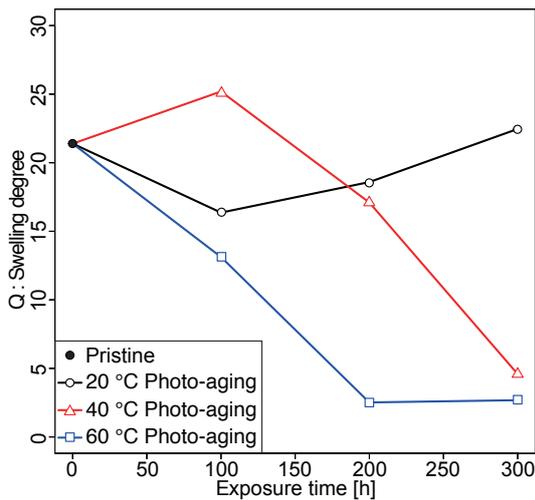
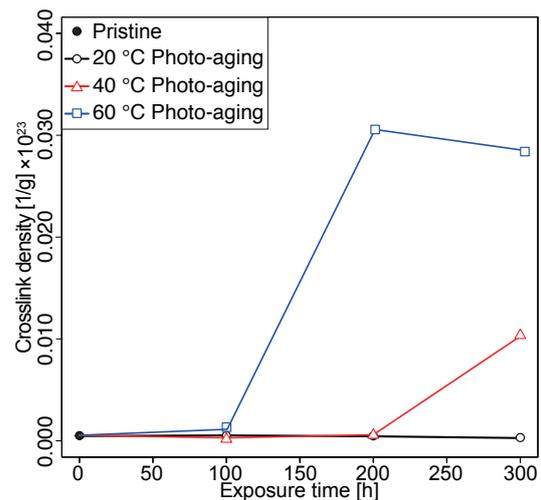
Fig.4.2 各劣化水準における陽電子寿命スペクトル中の o -Ps 成分強度 I_3

劣化が特に顕著である 60 °C 光劣化の暴露後期 (200 h, 300 h) を除き、それ以外の水準では明確な深さ方向依存性は見られなかった。60 °C 光劣化の暴露後期の深さプロファイルは他の水準とは異なり、最表面である $E = 1.5$ keV の位置で τ_3 が長くなっており、これはバルクと異なる微視的構造を持つ表面層の存在を示唆する。ポリマーブレンド系において「表面における低自由エネルギー成分の選択的濃縮」は有名な実験事実として知られる [168, 169]。劣化反応に伴う切断により形成された低分子物質は形態エントロピーが小さく、低自由エネルギーであることが想定される。そのため、分子切断によってネットワークから切り離された低分子物質が表面にブリードアウトし、物理化学的性質がバルクとは異なる表面層を形成している可能性がある。また、Fig. 4.2 に示した *o*-Ps 成分強度は自由体積スケールの空隙濃度と対応する。その光劣化挙動は 40, 60 °C 暴露など劣化が顕著に進んだ系において、*o*-Ps 寿命 τ_3 、強度 I_3 ともに減少することが確認できる。より詳細にバルク領域の自由体積径変化を議論するために、 $E = 4.5$ keV の PALS 測定結果を用いて推定した結果を Fig. 4.3 に示す。これは Eq. (3.5) によれば表面から約 400 nm の領域を観察していると考えられる。ここで最も特徴的な傾向は 60 °C 光劣化で自由体積径が劣化初期から大幅な減少を示し、これは劣化に伴い架橋の形成が卓越し試料の収縮・脆化が進むことを示唆する。一方、20 °C 劣化で自由体積径は増加し、これは分子鎖切断の卓越を示唆する。架橋及び分子鎖切断はいずれも光酸化劣化の素過程であり、架橋反応は 2 分子 (bimolecular) 過程であるために分子運動性の影響が大きく、高温で架橋形成が促進された可能性がある。加えて、40 °C 光劣化においては自由体積径が一度増加した後、減少に転じた。これは劣化初期では分子切断が卓越しているが、切断が進むと架橋ネットワーク構造が乱れ、高い運動性を持つ分子が現れると架橋形成の効率が高まるという逐次的なプロセスを含むと思われる。このメカニズムについては後述の IR スペクトルの変化と併せて議論する。

次に、ナノスケール構造の空隙情報を反映する溶剤膨潤法によるキャラクタリゼーション結果について議論する。溶剤膨潤法は PALS 測定と相補的な手法として利用可能であり、PALS 測定は数 Å ~ 数 nm の非常に小さいスケールの空隙に関する情報を反映するが、溶剤膨潤法は数 nm ~ 数十 nm スケールの空隙をキャラクタライズする手法である。ここでは、代表的な構造パラメータである膨潤度 Q 、架橋密度 ρ_c を Fig. 4.4, 4.5 に示す。

膨潤度 Q は、試料内部にトラップできる溶媒量と対応しているために内部空隙体積と関連する構造パラメータである。60 °C 光劣化において Q は強く減少した一方で、20 °C 光劣化ではわずかに増加した。40 °C 光劣化においても初期に Q の増加を確認したが、その後、減少した。これらの傾向は Fig. 4.3 に示した自由体積径 R の変化挙動とも一致する。架橋密度 ρ_c (Fig. 4.5) については、20 °C 光劣化ではほとんど変化せず、40 °C, 60 °C 光劣化ではそれぞれ 200 h 後、100 h 後から ρ_c の急激な増加が確認された。

上記の結果から、サブナノスケール空隙とナノスケール空隙の間で共通の構造変化挙動を示すことが示唆された。この関係を定量的に議論するために、Fig. 4.1, 4.2 の結果 (R, I_3) を用い

Fig.4.3 バルク領域における自由体積径 R の変化 ($E = 4.5$ keV)Fig.4.4 光劣化に伴う膨潤度 Q の変化Fig.4.5 光劣化に伴う架橋密度 ρ_c の変化

て評価した総自由体積 V_F (Eq. (4.1)) と膨潤度 Q の線形プロットを Fig. 4.6 に示す.

$$V_F = \frac{4}{3} \pi R^3 I_3 \quad (4.1)$$

評価された総自由体積 V_F 及び膨潤度 Q は、それぞれ対象スケールの異なる内部空隙体積と関連する量であり、両者間で一定の相関を確認した。60 °C 光劣化のデータがやや外れた値を取る。o-Ps の形成確率 (I_3) は系の分子構造が大きく変化した場合に影響を受けることがあり、顕著に劣化が進んだ系での I_3 の変化が、外れ値を取るひとつの要因であると考えられる。

次に、上記の内部構造変化がどのような過程を経て起こったかを明らかにするために、IR スペクトルの変化から光劣化に伴う化学構造変化を議論する。メインピークの帰属を Table. 4.1

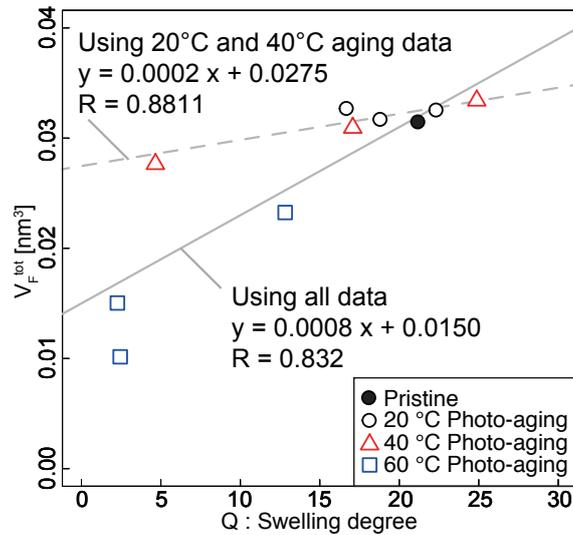
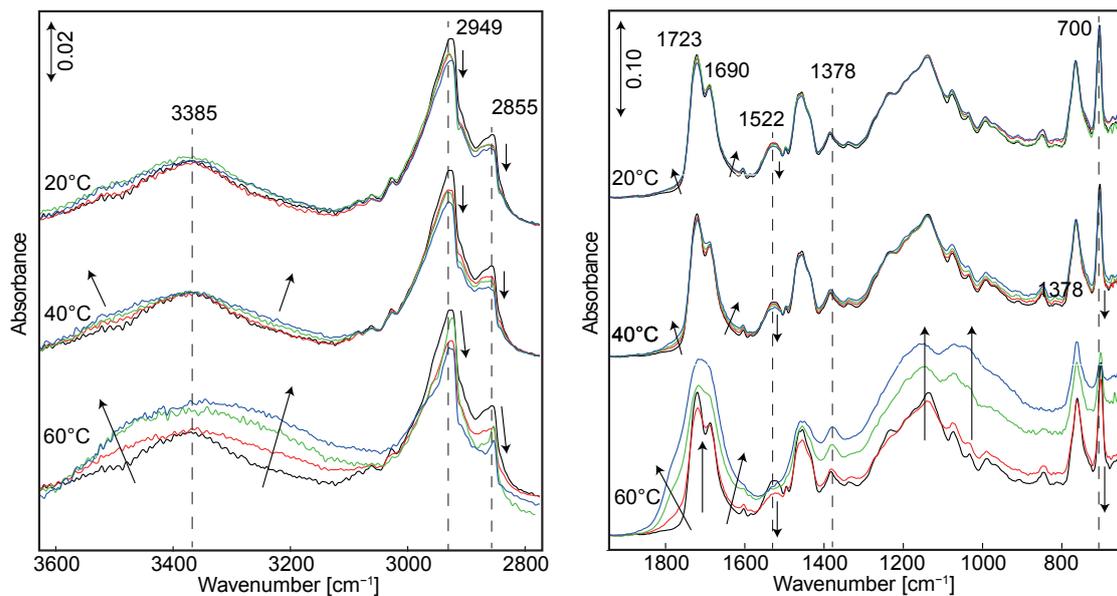
Fig.4.6 総自由体積評価値 V_F vs 膨潤度 Q の線形プロット

Fig.4.7 各温度水準における光劣化に伴う IR スペクトル変化 (0 - 300 h)

に示す。各ピークの帰属は Rabek [44], Larché [65], Rosu [80], Bauer [129] らの文献によった。光劣化処理に伴う特徴的な IR スペクトル変化を以下のように整理する。

- ウレタン架橋に帰属される Amide II バンドの強度減少・消滅
- 光酸化反応の進行を示唆する C=O 領域 (1850-1600 cm⁻¹) のブロードニング・強度増加
- 分子切断による低分子物質の揮発や酸化による C-H 結合量 (3000-2800 cm⁻¹) の減少
- 劣化生成物の蓄積を示唆する N-H, O-H 結合領域 (3600-3200 cm⁻¹) のブロードニング

Table 4.1 IR スペクトルのメインピークの帰属 [44, 80, 129, 65]

波数 ν (cm ⁻¹)	帰属
700	Styrene
1030 - 1169	C-O-C, C-O
1378	Acrylic -CH ₃
1522	Amide II band (urethane crosslink)
1690	C=O in isocyanurate
1723	Ester C=O in polyol
2855	Backbone -CH ₂ -
2949	Backbone -CH ₃ -
3385	N-H

全ての温度水準においてウレタン架橋に帰属される Amide II バンド及び C-H 結合に帰属される吸収領域の吸光度減少を確認した (Fig. 7.2), 特に, 60 °C 光劣化では 200 h の時点において初期ネットワーク構造を担保していたウレタン架橋のほとんどが分解した. 想定される劣化反応機構を自動酸化スキームに対応付ける形で Fig. 4.9 に整理する. 電氣的に陰性な N 原子の α 位置における水素引き抜きから自動酸化が開始される. 反応過程でヒドロペルオキシド (POOH) の不安定な構造を介し, 分子鎖切断 (β -scission) や in-chain の imide 構造 (1778 cm⁻¹) [170] を形成する. 切断末端はカルボン酸 1730, 1755, 3475, 3240 cm⁻¹) [65, 171, 172] 及び第一級ウレタン (1644, 3251, 3483 cm⁻¹)*³ [77, 80] となり, これらの物質生成機構によれば, 上記 IR スペクトルの特徴的な変化を矛盾なく説明することができる.

全ての温度水準に程度の違いこそあれ, どれも分子レベルの化学構造変化が生じていることに注意したい. 特に, 20 °C 光劣化や 40 °C 光劣化の前期 (100 h まで) は化学構造変化を受けながら, 大規模な構造変化には至っていない (Fig. 4.3, 4.4 参照). この実験事実に着目し, ネットワーク構造の幾何学と組み合わせた「脱ゲル (Degelation) 化モデル」による「“構造的”材料寿命の提案」を第 7 章で議論する.

加えて, 自動酸化過程で出現するラジカル種 (P·, PO·, POO·) はいずれも他のラジカルと再結合し共有結合性架橋を形成する可能性があるし, 酸化劣化に伴って導入された C=O 基は電子密度の低い水素原子と水素結合し, 物理架橋を形成する可能性も考慮する必要がある. これらが光劣化に伴う架橋卓越を駆動しているが, その詳細なメカニズムは, 第 5 章においてスペクトル解析手法 (2D-COS 法) を適用することにより議論することにする.

*³ このうち, 3251, 3483 cm⁻¹ はアミン末端の寄与である [80].

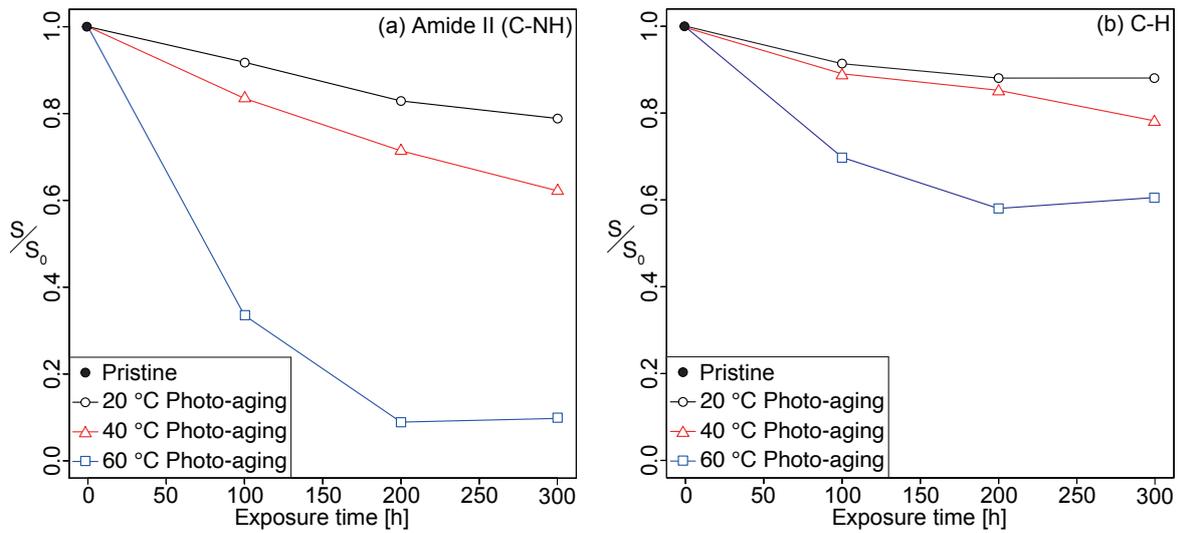


Fig.4.8 光劣化処理に伴う主要ピークの面積強度変化 (a) Amide II バンド, (b) C-H 結合バンド

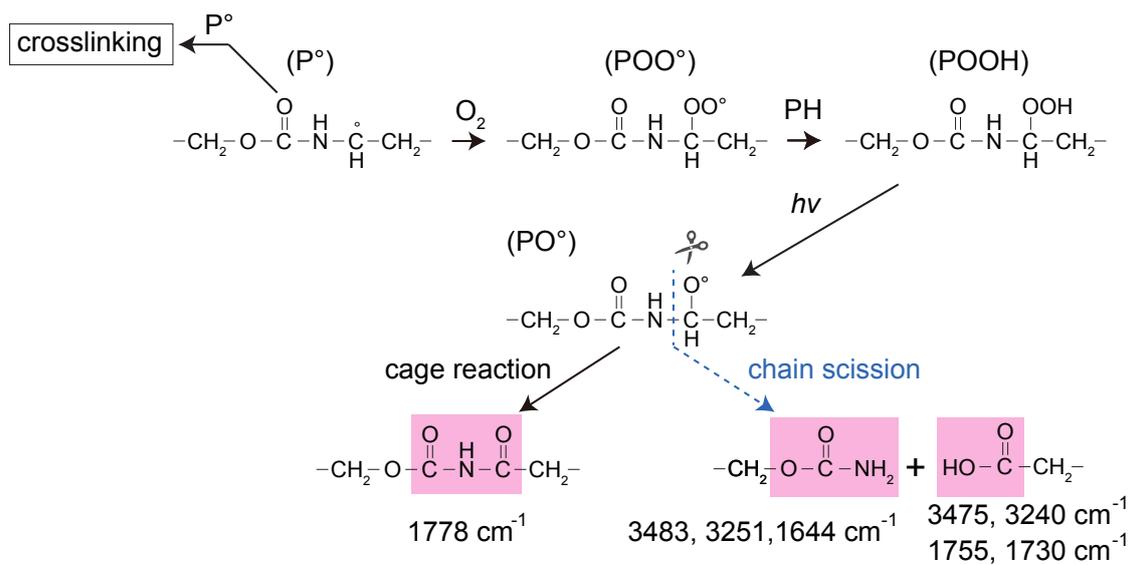


Fig.4.9 AUN の光酸化劣化反応機構

次に、分子鎖のパッキング状態を IR スペクトルから評価することを試みる。Hasegawa[173]によれば、系の相変化や結晶・非晶の状態変化は IR スペクトル上のピークシフトやピーク形状のわずかな変化として現れるという。Fig. 4.7 によれば、高分子骨格であるメチレン基 ($-CH_2-$) のピーク (2855 cm^{-1}) が劣化処理によって低波数側にシフトすることが確認できる。Hasegawa[173] は異なる拘束状態、異なる相にある $-CH_2-$ 連鎖の調和振動解析によって、当該ピークの位置は分子鎖のコンフォメーション (conformation) に関する情報を含むことを明らかにした。 $-CH_2-$ のピークシフトと分子鎖パッキング効率の関係は既往の報告があり

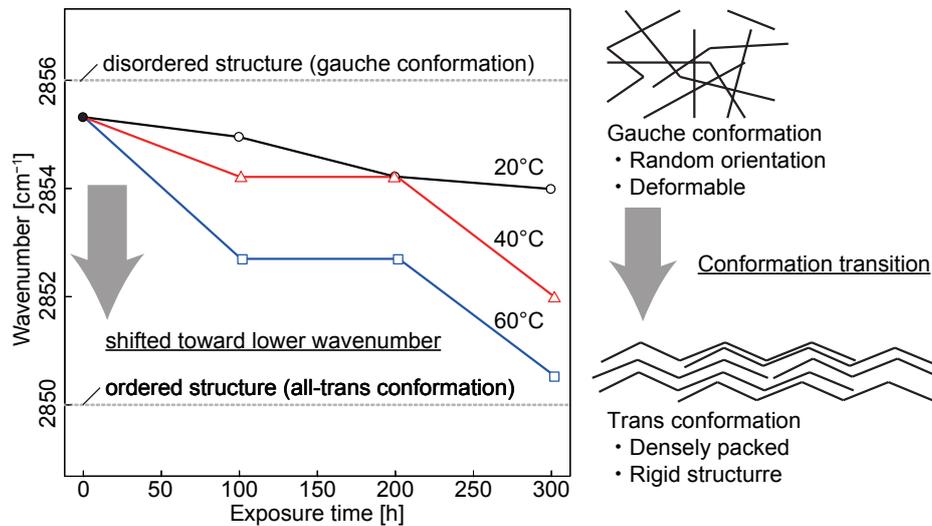


Fig.4.10 劣化に伴う $-\text{CH}_2-$ 対照伸縮バンドのシフトと分子鎖コンフォメーション状態の変化

[173, 174], 今回の系で確認されたピークシフトは *Gauche* 型 (無秩序な配向) から *all-trans* 型コンフォメーション (秩序的な配向) への変化に起因すると考えられている. 本研究における光劣化処理に伴う $-\text{CH}_2-$ 対称伸縮バンドのピーク位置の変化を Fig. 4.10 に示す. 初期はネットワーク構造を有し, $-\text{CH}_2-$ 連鎖が様々な方向を向いているために完全 *disorder* 配列の 2856 cm^{-1} に近い位置にピークが現れている. 劣化処理が進むにつれて, 分子鎖が折り重なった形態で堆積するような *all-trans* 配向に転移していくことが示唆された. つまりは, 劣化処理後に *all-trans* 配向の秩序ある $-\text{CH}_2-$ 鎖の構造に変化し, 高分子鎖が未劣化状態と比較して高密度にパッキングされるようになったと言える. この結果は, 溶剤膨潤測定や PALS 測定から得た劣化に伴う内部構造パラメータ変化とも符合している. 劣化に伴い分子鎖が密にパッキングされることによって内部空隙の減少, 小径化につながっているものと思われる.

ここまでのマルチスケールにわたる多角的な議論をもとに想定される内部構造変化シナリオの模式図を Fig. 4.11 に示す. AUN の劣化に伴う材料内部構造変化において想定される一連のメカニズムは次の通りである.

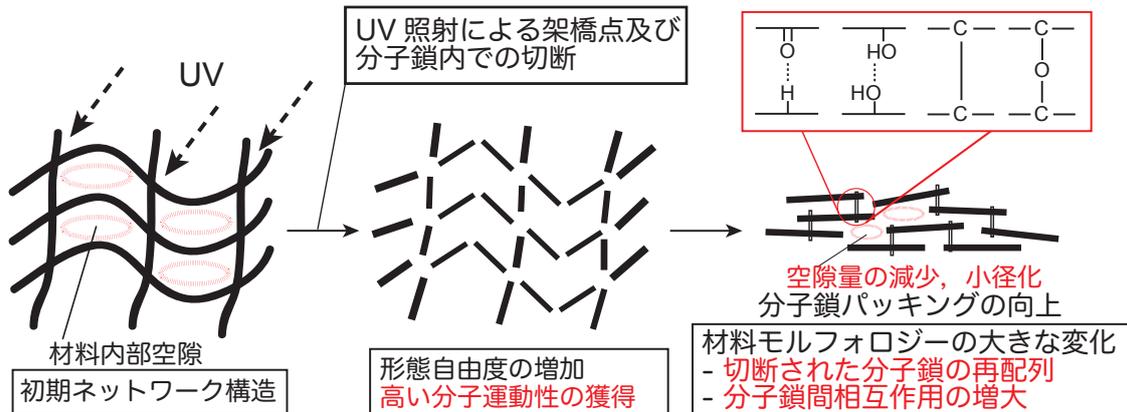


Fig.4.11 AUNの光劣化に伴う内部構造変化シナリオ模式図

光劣化に伴う内部構造変化シナリオ

1. 初期は架橋点あるいは分子鎖の切断が卓越し、切断によって架橋ネットワーク構造が崩れて高い運動性を持つ分子鎖が出現する。このメカニズムはネットワーク形成される過程である「ゲル化現象」を逆に捉えた「脱ゲル化」現象と関連していると思われる。この現象の物理的意味及び構造転移との関係は第7章で議論する。
2. 高い運動性を獲得した分子鎖は、系全体のエネルギーを最小化するために配向・堆積する。言い換えると、分子鎖が同じ方向を向いて折り重なった“chain-cumulative structure”を取るようになる。
3. 劣化を受けた分子鎖には多くのC=O基や-OH基、カルボン酸等が付与されており、水素結合サイト数が増加する。また、自動酸化過程で出現するラジカル種(P·, PO·, POO·)はいずれも他のラジカルと再結合して、新たなC-C結合やC-O-C結合による分子間架橋を生じる可能性がある。構成要素の各分子鎖は近接する分子鎖と共有結合あるいは水素結合によって強く凝集することで、メソスケールの自由体積や内部空隙が小さい「硬さ、脆さ」の根源となる構造が形成された。劣化後の架橋構造は初期のネットワーク構造とは全く異なる構造を取り、それがマクロスケールにも波及した結果としてAUNフィルムの収縮及び弾性係数の増加を確認している(付録A.3, A.4参照)。

提案するメカニズムによって、全ての温度水準での材料内部構造変化を説明することができる。20℃光劣化では劣化反応速度も小さく、大幅な構造変化が可能となるほどのネットワーク構造の乱れが生じていない、40℃光劣化では初期の劣化機構は20℃の場合と共通するが、100-200h劣化で大規模構造変化を可能とするネットワーク構造の切断を受け、その後、空隙量の減少・小径化が生じた。60℃光劣化では、劣化反応速度、分子運動性がともに高いため、初期から大規模な構造変化を生じる。

4.4 結論

本章では、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の特定に加えて、その温度依存性についても議論した。FTIR によるミクロスケールの化学構造変化の議論に加えて、材料内部の微視的構造変化の様相に着目して、PALS 及び溶剤膨潤法による相補的なネットワークキャラクター化を通して、全ての温度水準 (20, 40, 60 °C) における材料内部構造変化を説明し得る構造変化メカニズムを提示した。本研究で得られた知見を以下の通り整理する。

- 20 °C 光劣化では、膨潤度 Q 及び自由体積径 R がわずかに増加し、分子鎖切断を伴う構造変化を確認した。
- 60 °C 光劣化において、膨潤度 Q 及び自由体積径 R は顕著に減少し、架橋形成の卓越による大規模なネットワーク構造変化を確認した。これは架橋形成が 2 分子過程であるため、架橋形成の活性化エネルギーが高く、高温で架橋形成が促進したと考えられる。
- 40 °C 光劣化では初期に分子鎖切断が卓越し、切断による空隙サイズ及び量のわずかな増加を示した。その後、劣化後期では架橋形成が促進され 60 °C 光劣化で見られたような大規模な構造変化を生じた。
- ミクロスケールの観点では、ウレタン結合中の電気的に陰性な N 原子の α 位置における水素引き抜きから自動酸化反応を生じた。その結果、ウレタン結合中 C-N 結合の切断 (β -scission) を伴う酸化末端の出現をはじめとした光酸化の進行を FTIR により検出した。
- 自動酸化過程で出現するラジカル種 ($P\cdot$, $PO\cdot$, $POO\cdot$) 同士の再結合による C-C 結合や C-O-C 結合の形成及び多数の水素結合サイト (C=O 結合, N-H 結合) が分子鎖上に形成されたことにより、(初期のウレタン結合とは異なる) 物理・化学架橋の形成が示唆された。
- 光劣化に伴う内部構造変化シナリオとして、初期は分子運動性がそれほど高くないために分子鎖切断が卓越し、ある程度切断が進行するとネットワークの形態的拘束が解かれ、自由度が高い分子鎖が現れる。それらは分子間架橋を形成し、系は高度にパッキングされた状態へ移行する。結果として内部空隙の顕著な減少、小径化及び架橋密度の増加につながり、最終的には材料にマクロな収縮・脆化が生じたものと思われる。

第 5 章

分子構造変化のダイナミクス

5.1 はじめに

第 4 章では、AUN の光劣化に伴う内部構造変化シナリオの特定を行った。初期のネットワーク構造を担保するウレタン結合の分解に伴い、構造的拘束から解き放たれた分子鎖が凝集し、多数の分子間架橋を形成することで初期とは全く異なる内部構造を形成することが明らかになった (Fig. 5.3)。しかしながら、系が十分に劣化した場合を除き、詳細な分子構造のダイナミクスは明らかになっていない。これを明らかにすることを目的として、本章では、劣化に伴う分子構造変化に関する情報を含む時系列の IR スペクトルデータに対してインフォーマティブな手法を適用し、分子構造変化のダイナミクスについて詳細に議論する [175]。ここでは、時系列スペクトルデータ分析に多くの実績を持つ二次元相関分光法 (2D-COS: Two-dimensional correlation spectroscopy) を用いた。2D-COS 法によれば、光劣化に伴う分子構造の変化のみならず、逐次的な構造変化の順序を含めて分子構造のダイナミクスを詳細に理解できる [176, 177]。

本章で得られた主な結果として、ウレタン基の分解を示唆する 1537 cm^{-1} のピーク強度の減少から劣化が開始され、その切断末端はすぐさま周囲の $\text{C}=\text{O}$ 結合と水素結合することが明らかになった。さらに切断が進むと周囲の水素結合サイトを使い果たし、フリーの光劣化生成物

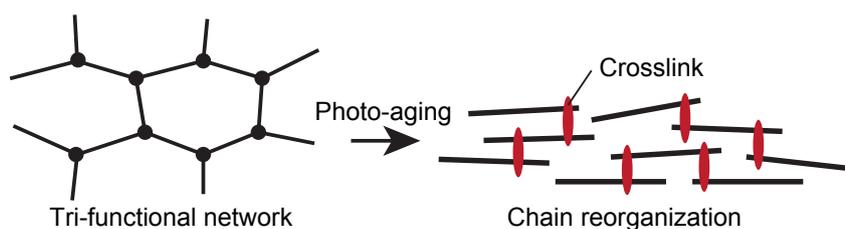


Fig.5.1 架橋ウレタン樹脂の光劣化処理によるネットワーク構造変化

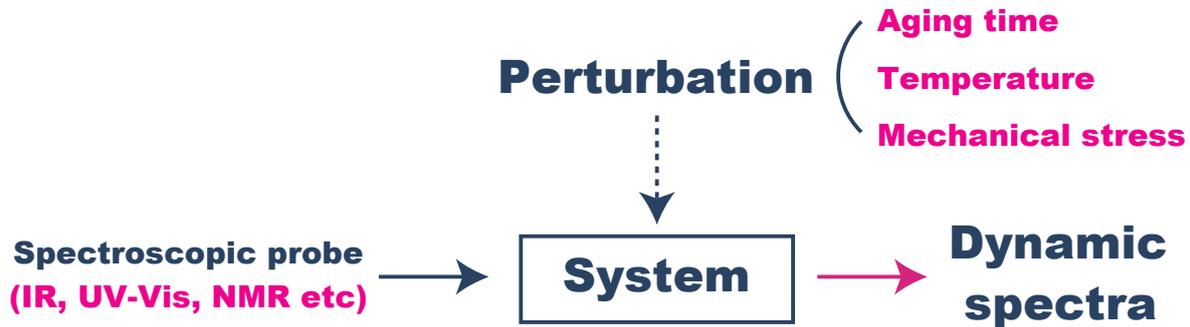


Fig.5.2 二次元相関分光 (2D-COS) 法の概念図 [176]

のピークが出現し始める。これは内部構造の不均一性が増大したことを示唆している。

5.2 実験概要

本章で用いた試料は第4章と同様の方法で作成した。光劣化処理は THC-UIE (第3章参照) を用いて行い、ドライ (RH 10% 以下) 雰囲気、試料表面温度 60 °C の条件で行った。紫外線放射照度は前章と同様に 180 W/m² (波長領域: 300-400 nm における積分値) としている。FTIR-ATR 測定についても同様にして ZeSe プリズムを搭載した日本分光社製 FT/IR-6100 を用いた。分解能 4 cm⁻¹、積算回数 50 回の条件で測定を行い、劣化時間 50 h 刻みの時系列 IR スペクトル (0, 50, 100, 150, 200, 250, 300 h) を取得した。

5.3 理論: 二次元相関分光 (2D-COS) 法

二次元相関分光法は、赤外分光 (IR) や紫外・可視分光 (UV-Vis) といった 1 次元 (1D) の分光スペクトルが外的摂動により変化した際の特徴的な変化を可視化する 2 次元 (2D) スペクトルを構築する解析手法である (Fig. 5.2)。ここでいう摂動は系とスペクトル形状に変化を与える外的環境の変化などを指し、たとえば系の温度や系に印加されたひずみ、あるいは劣化処理にかけた時間なども摂動となり得る。二次元相関分光法はあらゆる分光スペクトルデータに対して、系の状態が変わった際の特徴的な変化を抽出することができる極めて汎用性の高い手法であると言える。

本研究では、光劣化処理時間を摂動として考え、光酸化劣化に伴う分子構造情報を豊富に含む時系列 IR スペクトルを解析対象とする。特に IR スペクトル上の C=O 領域 (1850-1600 cm⁻¹) の変化は顕著ではあるが、劣化に伴って現れる物質の数多くの吸収帯が重畳する領域であり、1D スペクトルの状態から有効な結論を引き出すことは容易ではない。そのような系においても 2D-COS 法によれば、多重にオーバーラップしたピークを効果的に分離することが

できるだけでなく、光劣化に伴う逐次的な構造変化の順序を含めて分子構造のダイナミクスを詳細に理解することが可能となる [176, 177]. 2次元相関解析の応用として、温度を摂動として捉えたナノコンポジット材料の熱安定性に関する検討 [178], 印加ひずみが誘起する分子鎖変形メカニズムに関する検討 [179], 高分子材料の水素結合性相互作用の検討 [180, 181] などがあるが、2D-COS 法を光劣化メカニズムの解明に用いた報告はこれまでに存在しない. 次に、Noda による 2D-COS 法の定式化を簡単に解説する.

Noda による 2D-COS 法の定式化

時系列スペクトルデータを $y(\nu, t_j)$ と表現する. ここで, j はスペクトルの本数, ν はスペクトル変数 (ここでは波数) である. t_j を外的摂動としており, これは議論したい問題に合わせて温度や化学種濃度といった任意の摂動を取ることができる. スペクトルに生じた摂動をダイナミックスペクトル $\tilde{y}(\nu, t_j)$ と呼び, 次のように定義される.

$$\tilde{y}(\nu, t_j) = y(\nu, t_j) - \bar{y}(\nu) \quad (5.1)$$

ここに, $\bar{y}(\nu)$ は参照スペクトルであり, 通常は平均スペクトルを用いる. ダイナミックスペクトルは参照スペクトルにより中心化されており, 参照スペクトルに対する差分として摂動の寄与が表示される.

(ν_1, ν_2) を変数とする同時相関スペクトル (Φ) 及び異時相関スペクトル (Ψ) はそれぞれ次のように導入する.

$$\Phi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m \tilde{y}(\nu_1, t_j) \cdot \tilde{y}(\nu_2, t_j) \quad (5.2)$$

$$\Psi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m \tilde{y}(\nu_1, t_j) \cdot \sum_{k=1}^m N_{jk} \tilde{y}(\nu_2, t_k) \quad (5.3)$$

ここに, N_{ij} は Hilbert-野田変換行列であり, その表式は以下の通りである.

$$N_{jk} = \begin{cases} 0 & (j = k) \\ \frac{1}{\pi(k-j)} & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (5.4)$$

同時相関スペクトル $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ の対角成分はダイナミックスペクトルの二乗和であり, 常に正の値を取る. 一方で, 非対角位置に相関ピークを確認できれば, 摂動に対して異なる2つのスペクトル変数 (ν_1, ν_2) における信号強度変化の挙動が類似していることを意味する. 正の相関ピークであれば, 両者のスペクトル強度変化の符号は一致し, 負の相関ピークであれば, 両者の強度変化は異符号となる.

異時相関スペクトル $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ は, $\tilde{y}(\nu_1, t_j)$ と Hilbert-野田変換行列により線形変換を行った $\tilde{y}(\nu_2, t_j)$ の間での相関を意味する. Hilbert-野田変換行列は 90° の位相遅れを与える操作であり, これにより位相遅れを固定した相互相関解析と同様の取り扱いが可能である. 異時相関スペクトル上 (ν_1, ν_2) に見出された相関ピークの符号から ν_1 及び ν_2 に生じる信号強度変化のうち, どちらが先に信号強度変化を生じるか, その順序を決定することができる. Fig.5.3 に同時相関スペクトル, 異時相関スペクトルの意味するところと, 摂動に伴う 1D スペクトル形状変化について模式的に示す.

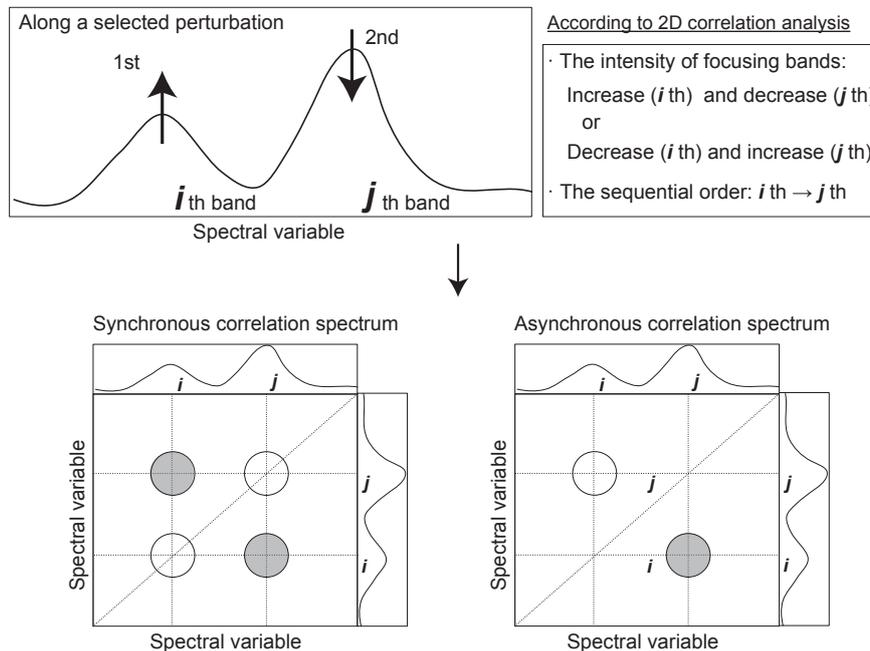


Fig.5.3 同時相関スペクトル, 異時相関スペクトルの解釈及び摂動に伴うスペクトル形状変化

5.4 結果, 考察

まず最初に, 光劣化に伴う AUN の IR スペクトルのうち, 特に酸化劣化に伴う分子構造情報を豊富に含む C=O, Amide 領域 ($1850\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) の変化について示す (Fig. 5.4). 当該領域において, $1723, 1690, 1537\text{ cm}^{-1}$ に特徴的な吸収ピークを確認でき, それぞれポリオール中の Free エステル基, イソシアヌレート基, Amide II バンド (ウレタン架橋点) に帰属できる. これらの帰属は, 既往研究 [65, 80, 171] および未硬化状態にあるポリオールと硬化剤の透過 IR スペクトルから決定した (付録 A.5 参照). Fig. 5.4 によれば, 光劣化に伴う Amide II バンド (1537 cm^{-1}) の強度が顕著に低下しており, これはウレタン架橋の切断を示唆する. この反応メカニズムについては前章で既に議論した. 加えて, 光劣化処理に伴って C=O 領域 ($1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) 全体のピークのブロード化及び吸収強度増加を確認した. しかし, 当該領域では数多くの劣化生成物の信号が高度に畳み込まれており非常に複雑である. 1D スペクトルの状態から劣化機構に還元できる有効な議論を進めることは難しい. ましてや, この領域に埋め込まれた分子構造ダイナミクスに関わるわずかなピーク形状変化を目視で検出することは事実上不可能であると言える. 2D-COS 法を適用することにより, 2次元平面上の相関図 (同時相関, 異時相関) として展開し, 光劣化に伴う分子構造ダイナミクスを構成するいくつかのステップを相関ピークの形式で可視化できる.

Fig. 5.5 に光劣化時間を摂動とした二次元相関解析の結果 (同時相関, 異時相関) を示す. 同

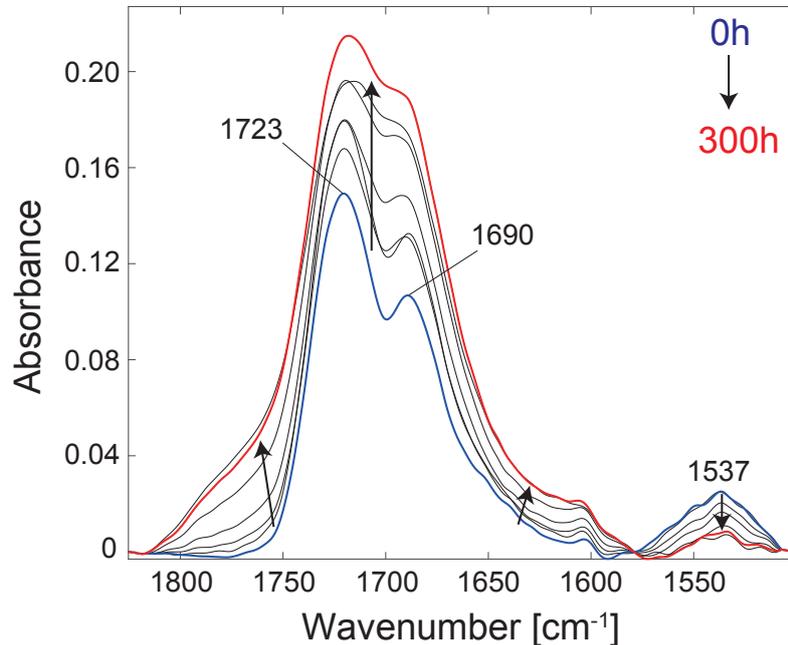


Fig.5.4 光劣化処理に伴う1次元時系列IRスペクトル

時相関スペクトル (Fig. 5.5(a)) において、対角線上 1698 cm^{-1} に自己相関ピーク (auto-peak) を確認した。 1698 cm^{-1} における吸収は、ウレタン結合中の $-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-$ において、 $\text{C}=\text{O}$ 基と $\text{N}-\text{H}$ 基の両方が水素結合を形成した秩序状態に帰属される (本章では “H-bonded $\text{C}=\text{O}$ ” と呼称する) [182]。 さらに、同時相関スペクトルと異時相関スペクトルには非対角位置にいくつかの相互相関ピーク (cross-peak) が見られる。 たとえば、同時相関スペクトル上の (1750 cm^{-1} , 1537 cm^{-1}) や異時相関スペクトル上の (1712 cm^{-1} , 1644 cm^{-1}) などが相互相関ピークにあたる。

ここで相互相関ピークの座標として検出された4つのピーク位置 (1750 cm^{-1} , 1712 cm^{-1} , 1698 cm^{-1} , 1644 cm^{-1}) は1次元スペクトル中に単独のピークとして確認できるわけではなく、既存ピークに対してオーバーラップあるいはショルダーといった形で出現する。 今回の系のように隠れピークに対して事前情報がない中でも、それらを拾い上げ2次元相関図中に投影できる点は2D-COS法の大きな強みのひとつである。

ここで、 1750 cm^{-1} のピークは、イミド、アルデヒド、無水酢酸、カルボン酸、酪酸など、 $\text{C}=\text{O}$ 結合を含む様々な Free の安定な光生成物 (photo-product) の生成に起因する [38, 44, 65, 88]。 1712 cm^{-1} と 1644 cm^{-1} のピークは、それぞれ Free の $\text{C}=\text{O}$ 結合 [80, 88] 及び切断により生じたウレタン末端 [65] に帰属しうる。 二次元相関スペクトルは隠れピークの検出のみならず、詳細に読み解くことで逐次的な構造変化のダイナミクスに関する情報を得ることができる。

同時相関スペクトル上の正の相関ピークは、異なる波数に属する吸光度が摂動に対して同じ

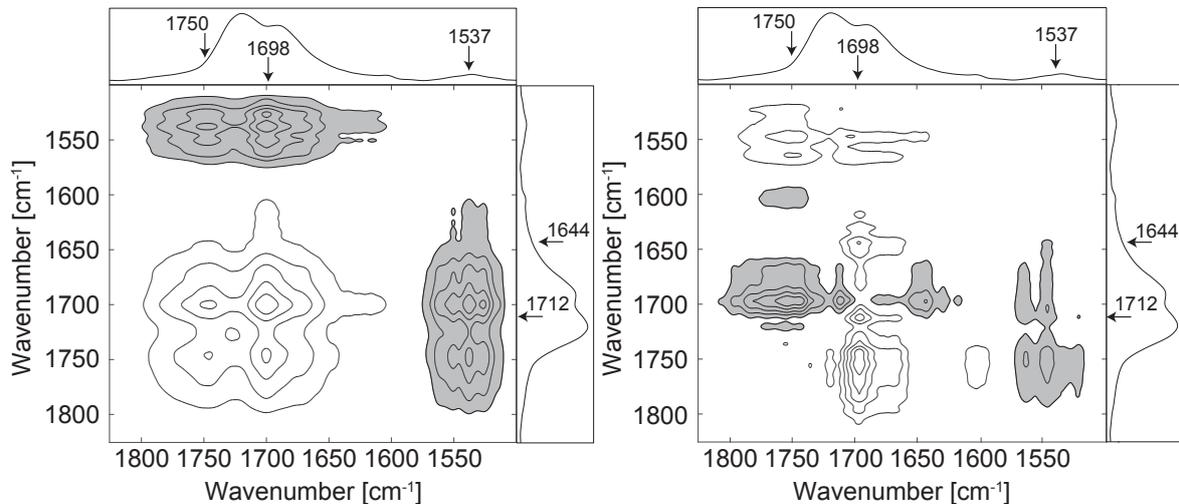


Fig.5.5 2D-COS 法により構築された (a) 同時相関スペクトル, (b) 異時相関スペクトル

方向に変化することを示唆する．ここで， $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ の広範囲にわたる正の相関が生じているのは，光劣化処理により当該領域全体の吸光度が上昇することを示しており，これは明らかに酸化劣化の進行を意味する．加えて， $(1698\text{ cm}^{-1}, 1537\text{ cm}^{-1})$ に負の相関が出現していることにも注目すべきであり，負の同時相関は光劣化に伴う吸光度変化の符号が異なることを意味する．この相関ピークは，光劣化の進行に伴う H-bonded C=O 基 (1698 cm^{-1}) の増加が起こる一方で，ウレタン架橋に帰属される Amide II バンド (1537 cm^{-1}) は減少することを示唆する．また，同時相関スペクトル上 ($1750\text{ cm}^{-1}, 1537\text{ cm}^{-1}$) にも負の相関を確認している．Fig. 5.5(a) の同時相関スペクトルによれば， 1750 cm^{-1} と 1698 cm^{-1} に帰属される化学種は劣化生成物であるのに対して， 1537 cm^{-1} は劣化に伴って消費される化学種であることが示された．

上記の同時相関スペクトルに関する議論を前提に，異時相関スペクトルを読み解くと，さらに詳細な分子構造変化に関する知見を引き出せる．異時相関スペクトルで生じた相関ピークは，該当する 2 つの異なる波数の間での吸光度変化挙動に違いがあることを示唆する．どちらの波数に属する吸光度変化が先行するかを，次の Noda の順序決定則 [177] により決めることができる．同時相関，異時相関の 2 つの二次元スペクトルの左上三角領域 ($\nu_1 < \nu_2$) において，

$$\begin{cases} \nu_1 \text{ の変化が } \nu_2 \text{ の変化に対して先行して起こる. } & \Phi(\nu_1, \nu_2) \times \Psi(\nu_1, \nu_2) < 0 \\ \nu_2 \text{ の変化が } \nu_1 \text{ の変化に対して先行して起こる. } & \Phi(\nu_1, \nu_2) \times \Psi(\nu_1, \nu_2) > 0 \end{cases}$$

たとえば，Fig. 5.5(b) の異時相関スペクトル上 ($1750\text{ cm}^{-1}, 1698\text{ cm}^{-1}$) に見られる負の相関ピークは， 1698 cm^{-1} における吸光度変化が 1750 cm^{-1} での変化よりも先行して起こったことを示す．これは，劣化初期においては水素結合性 C=O 結合が優先的に生成し，種々の Free な光生成物は劣化後期に主に形成されることを示唆する．このように光劣化の段階に応じて，生

Table 5.1 2D-COS 解析から得られた相関ピークの特徴

相関ピーク	同時相関	異時相関	強度変化の順序
H-bonded C=O / Amide II (1698 and 1537 cm^{-1})	-	+	1537 cm^{-1} \rightarrow 1698 cm^{-1}
Free C=O / H-bonded C=O (1712 and 1698 cm^{-1})	+	-	1698 cm^{-1} \rightarrow 1712 cm^{-1}
H-bonded C=O / Urethane end (1698 and 1644 cm^{-1})	+	+	1698 cm^{-1} \rightarrow 1644 cm^{-1}
Free photo-product / Amide II (1750 and 1537 cm^{-1})	+	+	1750 cm^{-1} \rightarrow 1537 cm^{-1}
Free photo-product / H-bonded C=O (1750 and 1698 cm^{-1})	+	+	1750 cm^{-1} \rightarrow 1698 cm^{-1}
Free photo-product / Free C=O (1750 and 1712 cm^{-1})	+	+	1750 cm^{-1} \rightarrow 1712 cm^{-1}

成される物質や支配的な反応経路が異なる可能性がある。

異時相関スペクトルに見られる相関ピークの一つ一つは異なる波数 2 点間の相対的な順序関係を示している。複数の相関ピークから決まる順序関係をさながらパズルのように読み解くことで、対象とするスペクトル領域全体における逐次的な分子構造変化の順序を決めることができる。異時相関スペクトル上の主要な相関ピークの順序決定を行った結果を Table. 5.1 に示す。一つ以上の相関ピークを持つ波数は、1750, 1712, 1698, 1644, 1537 cm^{-1} の 5 点であり、それぞれの吸光度変化の順序は次の通り整理できる。

1537 cm^{-1} (Amide II) \rightarrow 1698 cm^{-1} (H-bonded C=O) \rightarrow

1698 cm^{-1} (ウレタン末端), 1712 cm^{-1} (Free C=O) \rightarrow 1750 cm^{-1} (Free 光生成物)

この結果をもとに、光劣化に伴う逐次的な構造変化ダイナミクスのメカニズムを整理する。

光劣化に伴う逐次的な構造変化のダイナミクス

1. はじめに、波数 1537 cm^{-1} における吸光度減少が起こり、これはウレタン架橋点の切断を示唆する。やはりウレタン結合部は光劣化を受けやすく、その機構は前章で議論したウレタン結合中 N 原子の α 位置における自動酸化機構による。
2. そこからわずかに遅れて H-bonded C=O 結合に帰属される 1698 cm^{-1} における吸光度増加が生じる。これはウレタン架橋点の切断に伴い、切断末端がすぐさま周囲の水素結合サイトと水素結合を形成したことを意味する。
3. その後、Free の C=O 結合、ウレタン末端に帰属される 1712, 1644 cm^{-1} の吸光度増加が起こる。そこからさらに遅れて、Free の光生成物に帰属される 1750 cm^{-1} の吸光度増加が確認された。このような位相の遅れから Free の光生成物はウレタン結合の劣化反応から直接生じたものではなく、副次的な反応生成物に対応する可能性があることに留意すべきである。

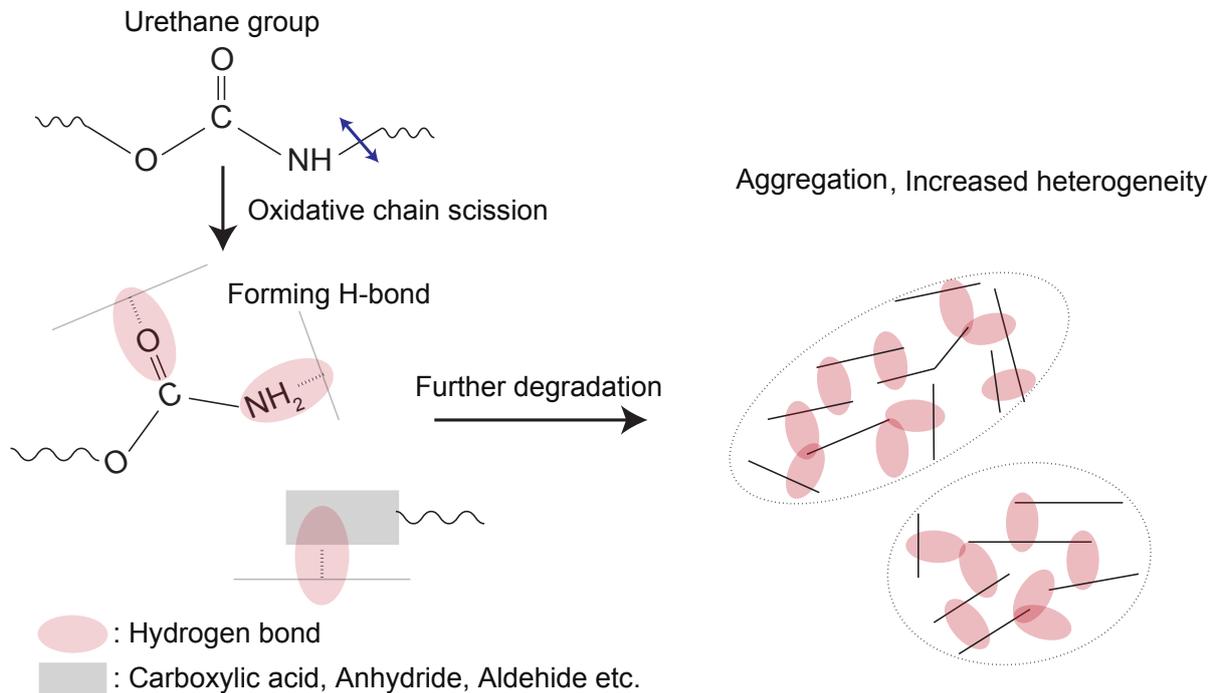


Fig.5.6 光劣化に伴う構造変化のダイナミクス模式図

Fig. 5.6 に、光劣化に伴う内部構造変化のダイナミクスを模式的に示す。光劣化を起こしやすいウレタン結合部で分子鎖切断を生じることから構造変化が開始される。その切断末端は周囲の化学種と急速に水素結合を形成する。さらに劣化処理が進むと、高波数領域に現れる様々な Free の光生成物が現れるようになる。水素結合をはじめとする分子間相互作用は可逆的な架橋 (reversible crosslink)[183] あるいは物理架橋 (physical crosslink)[184] とも言われる。劣化を受ける高分子材料において、分子鎖切断に伴う材料組織のガス化 (組織の目減り) と物理的あるいは化学的な架橋形成が同時に起こることは決して珍しいことではない [59, 167, 172]。

即ち、劣化後期に Free な化学種を多数生成しているのは、局所的な分子鎖切断により材料組織に「疎」な箇所があり、切断末端が生成されてもその周辺にアクセス可能な水素結合サイトの数が少なくなることに起因している可能性がある。つまりは、「劣化後の内部構造は一部のドメインは水素結合を形成することで強く凝集しているが、他のドメインは分子鎖切断を受けて疎な構造をとる場合がある」ということである。このような内部構造の不均一性 (heterogeneity) は高分子材料劣化でしばしば触れられることがあるが、未だ統一的な見解が得られていない重要な未解決課題である [69, 78, 115]。前章では、光劣化に伴う内部構造変化シナリオを提示し、初期の分子鎖切断により乱れたネットワーク構造が最終的には全く異なる構造形成に至ることを示した。2D-COS 法により明らかになった劣化に伴う水素結合形成による分子鎖の凝集が、その構造形成の駆動力のひとつであると言えよう。

5.5 結論

本章では、劣化時間を変数とする時系列 IR スペクトルデータに対して二次元相関分光 (2D-COS) 法を適用し、分子構造変化のダイナミクスの描像を示した。2D-COS 法は隠れピークを効果的に分離することができるだけでなく、光劣化に伴う逐次的な構造変化の順序を含めて分子構造のダイナミクスに関する詳細な議論を可能とする。本章で得られた知見を以下の通り整理する。

- 光劣化初期において、ウレタン架橋点の切断を示唆する吸光度変化が先行して起こる。これはウレタン結合部が優先的に光劣化を受けることを意味し、前章で議論したウレタン結合中 N 原子の α 位置における自動酸化機構とも矛盾しない。
- 切断されたウレタン末端はすぐさま周囲の水素結合サイトと水素結合を形成した。ここで形成される分子間水素結合は切断された分子鎖が凝集する駆動力となっており、劣化後にみられる初期とは全く異なる構造の形成に寄与しているものと思われる。
- 劣化後期になると水素結合を形成していない Free な化学種を多数生成していることが確認された。これは切断末端が生成されてもその周辺にアクセス可能な水素結合サイトの数が少ないために水素結合を形成することができない状態にあることを意味する。光劣化が十分に進んだ系では、内部構造の一部が水素結合などにより強く凝集する一方で、同時に分子鎖切断が起こっており材料組織が疎な領域も現れる。これはある種の材料内部不均一性の増大と読み替えることができる。このような材料の不均一性を定量化し、マクロな材料物性と関連付けることは今後検討すべき重要な課題のひとつである。

第 6 章

光劣化機構に水分の与える影響

6.1 はじめに

本章では、水分の存在が AUN の光劣化メカニズムに与える影響に関して検討する [38]. 外界に置かれる高分子材料の光劣化を議論する上で、決して取り除くことはできない水分 (湿気) の影響に関する議論は必須であろう. しかし、長きにわたる高分子材料の光劣化に関する研究史の中で、水分が光劣化を促進あるいは抑制するかに関する統一的な見解は未だに得られていない. 水分の寄与として最初に考えつくのは、不飽和基の加水分解による化学的な寄与である. アクリル-メラミン系を対象に、Bauer, Mielewski [34] は高湿度環境で光劣化処理を行った場合に、乾燥雰囲気で行った場合と比較し、分子鎖切断が促進するという主張がある. また、Copinet ら [35] はポリ乳酸の系において加水分解は photo-catalyzed 的 (紫外線により反応が活性化する) であることを報告しており、これも同様に水分が光劣化を加速する主張である. 一方で、Tjandraatmadja, Burn, Jollands [36] によると、水分の存在下でポリカーボネート (PC) の光劣化速度は小さくなり、黄変度 (YI: Yellowing index) も小さくなることを報告している. さらに、Pickett [185] も、促進光劣化を受ける PC の色差及び光沢度の変化は光劣化時の湿度が高いほど抑制される実験結果を示している. このように、水分が光劣化を促進するか抑制するかについて両方の説が混在している. これらの知見を概観すると、次の 2 つの視点について詳しく検討する必要があると思われる、(i) 光劣化機構が水分の存在による影響を受けるか否か、(ii) 光劣化生成物が加水分解を受ける可能性.

さらには、水分の物理的な効果として高分子材料組織の可塑化 (plasticization) がある. 光劣化における可塑化の影響を論じた研究はないが、可塑化は水分子が高分子鎖の間に入り込み、ガラス転移温度 (T_g) や機械特性を低下させることがある [12, 131]. そのため、水分の存在が光劣化における内部構造変化に影響を与える可能性は大いにあると思われる. Puffr, Šebenda [186] はポリアミド樹脂の水素結合を形成する C=O 基と N-H 基の間に水分子が侵入し、水素結合を遮断するケースを報告している. 前章で議論した通り、AUN の光劣化において切断を

受けた分子末端はすぐさま周囲の水素結合サイトと相互作用することで凝集することが示唆されている。これを念頭に置くと、加水分解などの化学的な寄与のみならず物理的な影響も無視できないことになる。単純に化学的な寄与だけでなく、高次構造に影響しうる水分の物理的な作用も重畳し、議論すべき現象が複雑になっていることが、統一的な見解が得られにくい背景にあるのだろう。

ここでは、第4章で行ったマルチスケール劣化解析と類似の方法でメソスケールの高次構造の変化とミクロな化学構造変化を併せて議論することにより、光劣化における水分の役割について論じる。今回対象とする AUN の光劣化においては、水分の存在により光酸化反応速度が低下し、高湿度環境における化学構造の変化は乾燥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」の寄与が大きくなることが明らかになった。

6.2 実験概要

第3章に示したポリオールと硬化剤を所定の配合で混合した溶液をナフロン社製 PTFE (polytetrafluoroethylene) シート上にキャストし、20 °C 乾燥雰囲気のあるデシケータ中で1週間硬化させた。その後、105 °C に加熱したオーブン中で2 h のポストキュアを実施した。硬化完了後にシートからフィルムを剥がしてフリーフィルムを得た。硬化後フリーフィルムの膜厚は約 50-100 μm であった*1。

光劣化処理は THC-UIE2 (第3章参照) を用いて行い、試料表面温度 60 °C、紫外線放射照度 180 W/m^2 (波長領域: 300-400 nm における積分値) と設定した。Dry 環境と相対湿度 75 % の Wet 環境の2水準を設け、劣化挙動の違いを観察した。

第4章と同様にして、FTIR により化学構造変化を、PALS と溶剤膨潤挙動から微視的構造変化を評価した。加えて、示差走査熱量測定 (DSC) によるガラス転移温度 (T_g) を測定した。

DSC 測定は日立ハイテクサイエンス社の示差走査熱量計 EXSTAR DSC 7020 を用いて、窒素雰囲気下で 30-250 °C の区間を昇温速度 5 °C/min で測定を実施した。熱履歴の影響を除去するために、 T_g は 2nd run の DSC 曲線から評価し、各水準のサンプル数は $n = 3$ とした。

6.3 結果, 考察

まず、Dry/Wet 両環境における光劣化処理に伴う AUN の分子構造変化について IR スペクトルを用いて議論する (Fig. 6.1)。

*1 膜厚測定はサンコウ電子研究所社の電磁式膜厚計 SDM-3100 により行った。

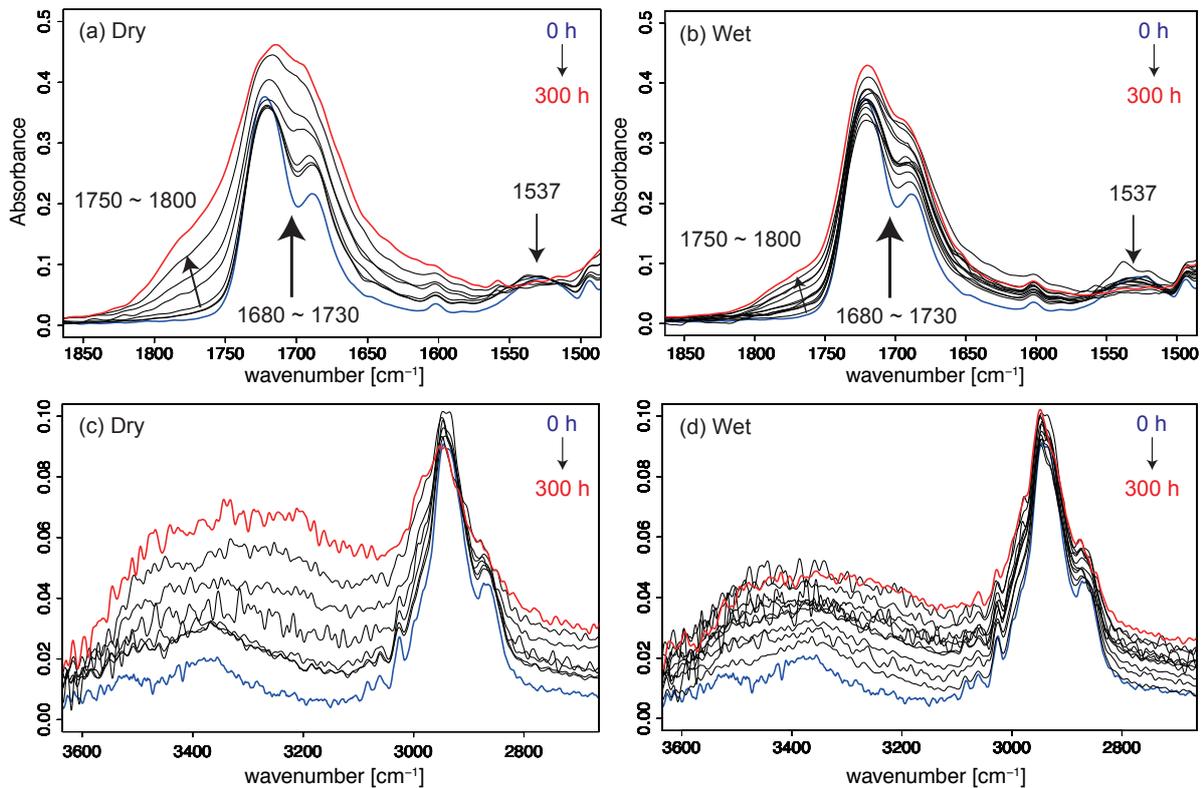


Fig.6.1 Dry 及び Wet 環境における IR スペクトルの変化
(a, b): Dry 光劣化, (c, d): Wet 光劣化

未劣化試料のピーク帰属は前章と同様に、先行研究 [65, 80, 171] および未硬化状態にあるポリオールと硬化剤の透過 IR スペクトルから決定した (付録 A 参照).

3385 cm^{-1} : N-H 伸縮振動, 2949 cm^{-1} : $-\text{CH}_3$ 振動, 2877 cm^{-1} : $-\text{CH}_2-$ 振動, 1723 cm^{-1} : Free エステル構造 (ポリオール), 1690 cm^{-1} : イソシアヌレート構造 (硬化剤), 1537 cm^{-1} : Amide II バンド (ウレタン結合)

今回対象とする系においても、N 原子の α 位置における水素引き抜きから開始される自動酸化機構が支配的である。自動酸化に伴う β 切断によるウレタン結合の分解を示唆する Amide II バンドの吸光度減少は、いずれの光劣化条件においても確認された (Fig. 6.1 (a),(b)). それ以外にも、酸化劣化の進行を示唆する特徴的な IR スペクトル形状変化が両水準において見られた。Dry 及び Wet 環境の間で見られた共通の傾向を次の通り整理する。

- 水素結合性 C=O 振動に帰属される 1698 cm^{-1} の吸収帯の出現 [175] をはじめとする C=O 振動領域全体 ($1730\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$) の吸光度増加を確認。
- 光酸化反応による生成物 (イミド [44, 187], 無水酢酸 [188], カルボン酸 (Free)[172]) の蓄積を示唆するショルダーが $1800\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ 領域に出現する。
- 想定される切断末端のひとつである第 1 級アミン (3483 cm^{-1} 及び 3251 cm^{-1} [65, 80])

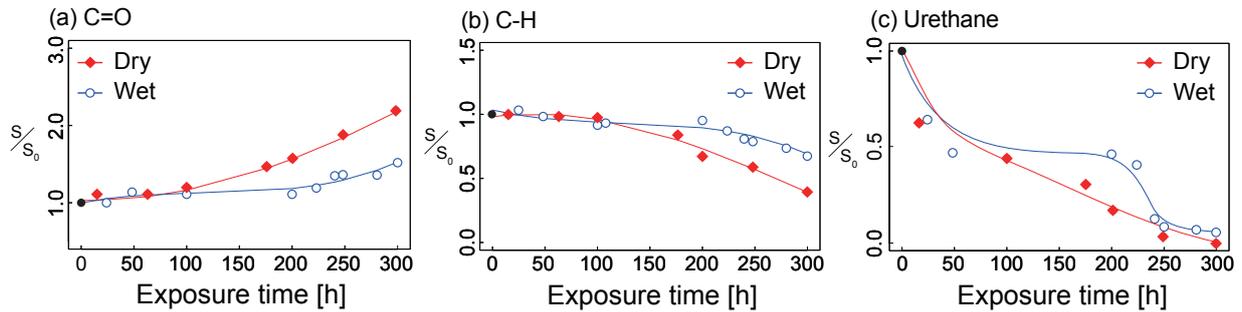


Fig.6.2 Dry/Wet 光劣化処理に伴う主要なピーク面積強度の変化挙動

(a) C=O 結合 ($1800-1600\text{ cm}^{-1}$), (b) C-H 結合 ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$), (c) ウレタン結合 ($1570-1520\text{ cm}^{-1}$) 各ピーク面積強度 S を、未劣化試料の該当するピーク面積 S_0 で正規化している。

の生成を示唆する $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ 領域のブロードニングが生じる。これは自動酸化機構によるウレタン結合の β 切断を受けたことに由来し、C-N 結合の切断を意味する Amide II バンドの消失 (1537 cm^{-1}) と対応する。

- C-H 振動領域 ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$) のピーク面積強度の減少は、 $\text{POO}\cdot$ ラジカルによる水素引き抜きに伴う様々な酸化生成物への変化に起因する [59]。

興味深いことに、Dry と Wet の間でスペクトル形状変化の様式に大きい差異はない一方で、それらの変化速度には違いがあり、Wet 環境では Dry 環境と比較して遅延していることが見て取れる。特に重要な化学種の量的変化を明確に示すため、C=O 結合 ($1800-1600\text{ cm}^{-1}$)、C-H 結合 ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$)、ウレタン結合 ($1570-1520\text{ cm}^{-1}$) のピーク面積強度の変化を Fig. 6.2 に示す。Fig. 6.2 では、各ピーク面積強度 S を、未劣化試料の該当するピーク面積 S_0 で正規化したものを表示している。

Fig. 6.2(a)-(c) の結果から Wet 光老化では、Dry 環境での光劣化と比べて酸化劣化の進行が遅れることが明らかになった。C=O 結合量の増加 (Fig. 6.2(a)) 及び C-H 結合の消費 (Fig. 6.2(b)) は光酸化反応が引き起こす特徴的な分子構造変化としてよく知られている [59, 65]。同じくウレタン結合量の減少 (Fig. 6.2(c)) も光酸化反応の進行を意味し [59, 65]、Dry/Wet のどちらの環境においても 300 h 光劣化水準ではほぼ完全に消失した。通常、水分の存在する環境下においては紫外線照射の有無に関わらずウレタン結合は加水分解を受ける可能性がある [121]。しかしながら、今回の結果では光劣化処理の中間段階 (100-200 h) において、Wet 環境では Dry 環境より多くのウレタン結合が残存していることが確認できる。この結果は、Wet 光劣化のメカニズムが Dry 環境での光劣化と水分による加水分解の単純な重ね合わせでは説明できないことを意味しており、水分の存在は明らかに光酸化反応の進行を遅延していることがわかる。ここではウレタン結合が加水分解を受ける可能性について否定しないが、水分の存在

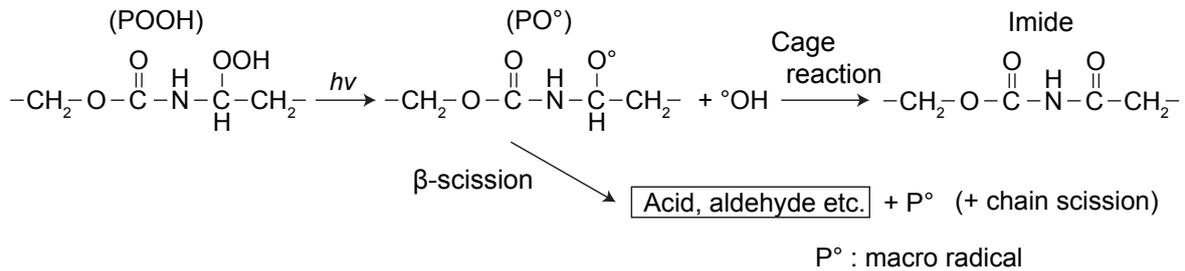


Fig.6.3 ウレタン結合部で生じる自動酸化機構

による光劣化反応の遅延効果の影響が支配的であるとして、そのメカニズムを考察する。

Bauer, Mielewski [34] は Dry 環境と Wet 環境で光劣化を受けるアクリル-メラミン系を対象として、系内に蓄積されるヒドロペルオキシド (POOH) 濃度をヨウ素滴定法から求めた。その結果によると、Dry 光劣化と比べて Wet 光劣化における POOH 濃度は常に低い値を示したという。自動酸化機構で起こる劣化反応速度を論じる上で、系内に蓄積された POOH 濃度はラジカル生成量と対応する非常に重要な因子である [51]。化学的に不安定なヒドロペルオキシド中 O-O 結合の開裂により、酸化劣化が開始され、生成されたラジカルは propagation 過程*2を経て更に多くのラジカルを連鎖的に生成することで、酸化劣化が進んでゆく (Fig. 6.3)。また、Henry, Ruaya, Garton [189] は様々な環境における tert-ブチルヒドロペルオキシド (*t*-BuOOH) の安定性を網羅的に検証しており、空気中と比べて水中では *t*-BuOOH の安定性が低いことを実験的に示した。これらの先行研究を踏まえると、Wet 光劣化では Dry 光劣化と比べて POOH の安定性は低いと推察される。

一般に、ヒドロペルオキシド POOH はペルオキシラジカル (POO·) の水素引き抜きをきっかけに生成される。水素引き抜きによるラジカル propagation 反応は、POO· と酸化劣化サイトの C-H 結合の間で起こる二分子過程であり、自動酸化反応機構の律速過程である。Wet 光劣化の場合に可塑化効果などによって、励起された POO· が水素引き抜きのためにアクセス可能な劣化サイトの数が少なくなると当該反応機構が抑制される可能性がある。後述のネットワーク構造解析の結果から、Wet 光劣化を受けた試料は Dry 光劣化の場合と比べて loose (疎) な内部構造を取ることが明らかになっている。ゆえに、Wet 光劣化では律速過程である水素引き抜きが抑制されることで生成される POOH 量も少なく、劣化期間全体を通して低 POOH 濃度が維持されたと考えられる。これが水分の存在による光劣化反応の遅延効果に対する説明のひとつである。また、POOH の生成に関する議論に相對するもう一つの可能性として、POOH の分解機構に関する視点について考えてみる。実際に、Henry, Ruaya, Garton [189] は湿潤環境において POOH 結合がイオン中間体を経て、ラジカルを放出することなく ionic な分解が起

*2 自動酸化機構の詳細は 2.3.1 項を参照。

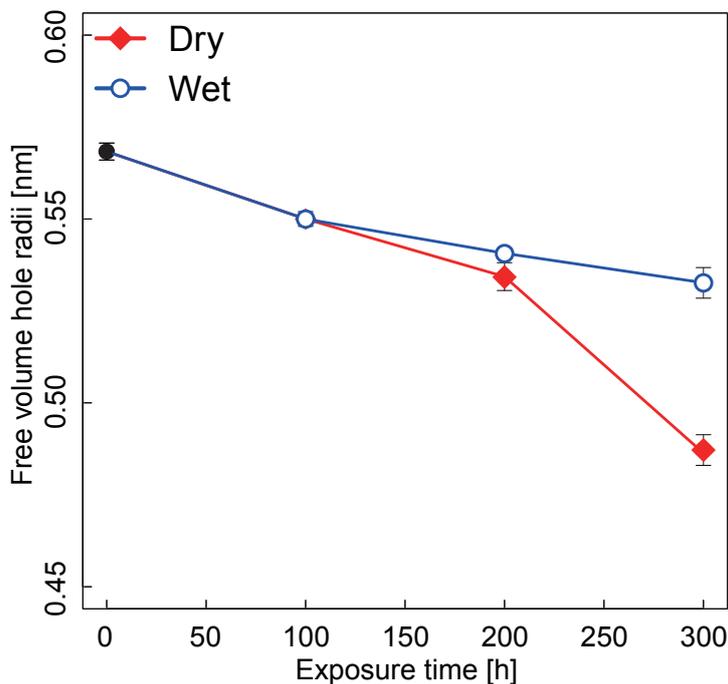


Fig.6.4 Dry 光劣化 (赤) 及び Wet 光劣化 (青) における平均自由体積径の変化

こる可能性を指摘している。言い換えれば、水分が存在する環境において分解を受ける POOH 結合の全てがラジカルを介した酸化劣化に寄与するわけではないことを主張している。本研究の Wet 光劣化処理においても、これを認めるのであれば、Dry 光劣化よりも Wet 光劣化の方が化学的劣化が遅延したことを説明できる。しかし、水分の存在による酸化劣化の遅延効果に関する化学的メカニズムを十分な根拠をもって正当化するためにはさらなる実験的検討が必要があると考えられる。

次に、光劣化における水分の物理的役割とネットワーク構造への影響について議論する。第 4 章と同様のアプローチをとり、サブナノスケールの自由体積を検出する PALS と数 nm から数十 nm スケールの空隙に関する情報を与える溶剤膨潤法を組み合わせることで構造変化の特徴を明らかにすることを試みた [59]。

Dry/Wet 環境における光劣化処理に伴う平均自由体積径の変化を Fig. 6.4 に示す。第 4 章の議論から予想できる通り、両条件下での光劣化に伴って自由体積径の減少を確認した。自由体積径の減少は、ネットワーク構造中の新たな架橋形成に関連すると考えられる。ゆえに、Dry/Wet 光劣化の両水準においてどちらもサブナノスケールでの架橋形成が進んでいると言える。加えて、劣化処理時間 200 h 以降において、Wet 光劣化は Dry 光劣化と比べて自由体積径の減少傾向が幾分緩やかなことも重要な知見である。

次に、溶剤膨潤法から得られた膨潤度 Q 及びゾル分率 SF を Fig. 6.5 に示す。大変興味深いことに、膨潤度 Q の変化 (Fig. 6.5(a)) は Dry と Wet の両光劣化水準でそれぞれ逆の傾向を

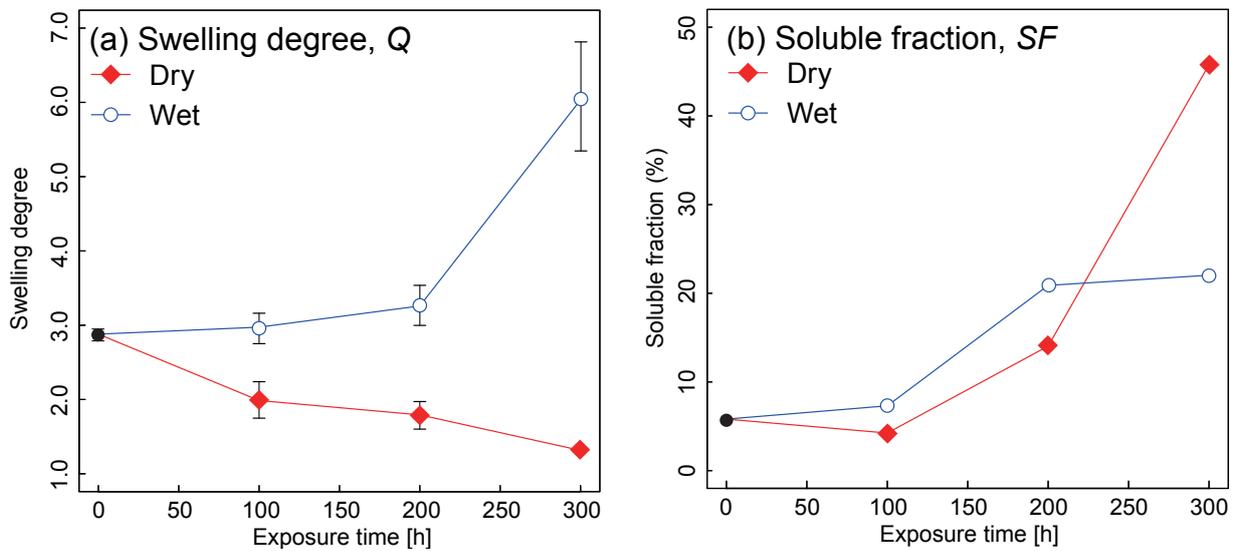


Fig.6.5 溶剤膨潤法による (a) 膨潤度 Q 及び (b) ゴル分率 SF の変化

示した. 第4章での結果と同様に Dry 光劣化した試料の膨潤度 Q は劣化処理時間が長くなるにつれて減少した. 一方, Wet 環境では劣化が進行するに連れて膨潤度は単調増加の傾向を示した. Wet 光劣化における膨潤度 Q の増加は, 架橋点間分子量の増加を示唆し, 溶剤膨潤法の対象スケールである数 nm から数十 nm のスケールにおいて一定の分子鎖切断が生じていることを意味する. Dry 光劣化では, 膨潤度 Q (Fig. 6.5(a)) 及び平均自由体積径 (Fig. 6.4) はともに減少し, 材料全体にわたる多数の架橋形成による寄与が顕著である. 対して, Wet 環境での光劣化では, 平均自由体積径の減少を引き起こすサブナノスケールの局所的な架橋形成が進む一方で, 局所的に切断の寄与が強くなった部分ではネットワークメッシュのスケールに近い空隙量が増加したと考えられる. 加えて, Dry/Wet 光劣化の両方においてゾル分率 SF は増加した (Fig. 6.5(b)). これは, ネットワークに接続されていない高分子鎖の量が増えたことを示唆する^{*3}. Dry 光劣化において架橋形成が支配的ではあるものの, 劣化反応に伴う分子切断の寄与も共存していることに注意しておく必要がある.

ガラス転移温度 T_g は実用上重要な熱物性であり, 高分子材料の内部構造変化に強く影響を受ける [190]. Dry/Wet 環境における光劣化処理に伴う T_g の変化を Fig. 6.6 に示す. 200 h までは両劣化水準ともに直線的に増加したが, 200-300hの間ではその傾向が鈍化した. Wet 光劣化では, 全ての時点で Dry 光劣化の場合より低い T_g の値を示した. Larché, Bussière, Gardette [65] によれば, 類似のアクリルウレタン系において光劣化処理に伴う T_g 及びビッカース硬さ H_v の増加を報告しており, T_g と H_v の間に強い相関関係を確認している. 彼らは, T_g 及び H_v

^{*3} 切断を受けてネットワークとの縁は切れてはいるが, ガス化するほど低分子量でもない成分が系内に蓄積されていく. 良溶媒によって抽出された重量分率をゾル分率と呼んでいる.

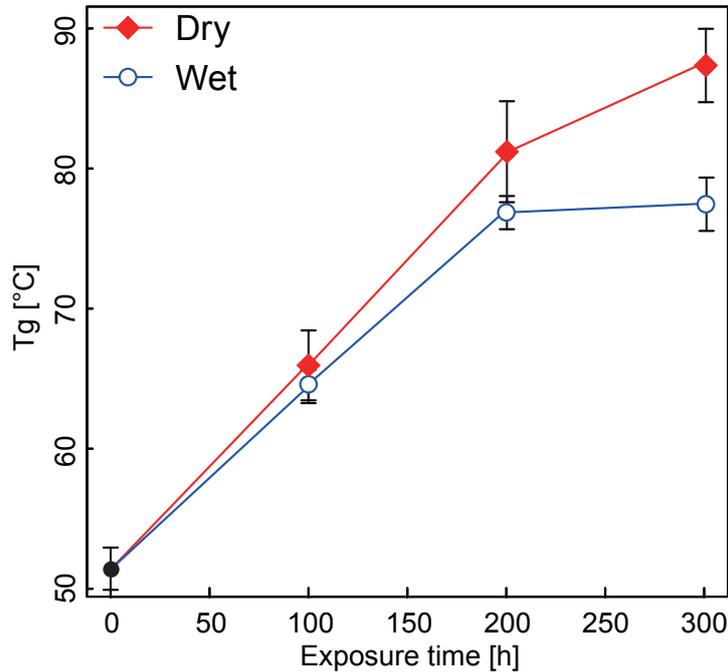


Fig.6.6 Dry 光劣化 (赤) 及び Wet 光劣化 (青) におけるガラス転移温度 T_g の変化

の増加を根拠に架橋卓越によるネットワーク構造の高密度化を結論付けている。今回の系でも、分子運動性の低下を伴う多数の架橋形成を理由に Dry 光劣化時の T_g 増加は正当化できる。

しかし、Wet 光劣化において T_g は増加し、平均自由体積径は減少した (Fig. 6.4) にも関わらず、膨潤度 Q は増加した (Fig. 6.5(a))。

これらの結果から、 T_g の変化はナノスケールのネットワーク構造のキャラクタよりも、さらに小さいサブナノスケールの局所的な自由体積サイズや系の分子構造に強く依存していることがわかる。Hagihara, Ito, Kimata [190] は、共重合体組成にバリエーションを与えたプロピレン-1-ヘキセン共重合体を対象に、 T_g の減少に伴う o -Ps の長寿命化 (平均自由体積径の増加と対応) することを示した。高分子がガラス状態からゴム状態へ遷移するためには、主鎖のセグメント運動を活性化する必要がある。自由体積が小さいほど、局所的な高分子鎖の運動性は制限されているために、セグメント運動の活性化にはより多くのエネルギーが必要となる。ゆえに、 T_g の変化がネットワーク網目の特性よりも、むしろ局所的な高分子鎖の拘束状態に強く関連していることは驚くべきことではない。

Fig. 6.7 に、Dry 環境と Wet 環境における内部ネットワーク構造変化の特徴を模式的に整理した。一般に、分子鎖に生じる形態変化の素過程は「切断」と「架橋」の2つである [44]。本研究の範疇では、Dry 光劣化においては、分子間 (inter-chain) で起こる架橋形成が優勢であり高分子鎖の運動性が低下した。この結果は、類似の系を対象とした先行研究ともよく一致している [65]。第5章で議論した通り、Dry 環境での光劣化はウレタン架橋点の分解から開始さ

れ, その後, 多数の架橋形成を伴って初期構造とは異なるネットワーク構造形成に至る. Wet 光劣化挙動を詳細に理解するためには, Dry 光劣化と加水分解的作用の単なる重ね合わせではなく, 水分の存在が光劣化機構に与えるフィードバック機構を考察する必要がある. 水分の重要な物理的な作用のひとつとして, 水分子が高分子鎖間に入り込むネットワークの可塑化がある. 酸化劣化が進むと, C=O 結合をはじめとする親水性基 (カルボン酸, アルデヒド, アルコールなど) が多数高分子鎖上に導入される. そのため, 劣化処理が進むと水分子と高分子マトリクスの親和性が高まることでさらに可塑化効果が促進される. 十分に劣化が進んで可塑化効果の影響が大きくなると, 分子鎖間距離が長くなり, 結果的に架橋形成機構である励起ラジカル同士の分子間再結合の効率が悪くなると考えられる. これは, Wet 光劣化で形成される共有結合性架橋の数が少ない理由のひとつになり得る. 加えて, 第5章では, 水素結合形成に伴う分子鎖の凝集が劣化後のネットワーク構造の高密度化に寄与することを示した [175]. Wet 光劣化では, 水分子が分子間に侵入して水素結合を遮断する可能性を考慮に入れる必要がある [186]. 上記の物理的及び化学的な2つの要因から, Wet 環境での光劣化では水分の存在により架橋形成が抑制されたと考えられる.

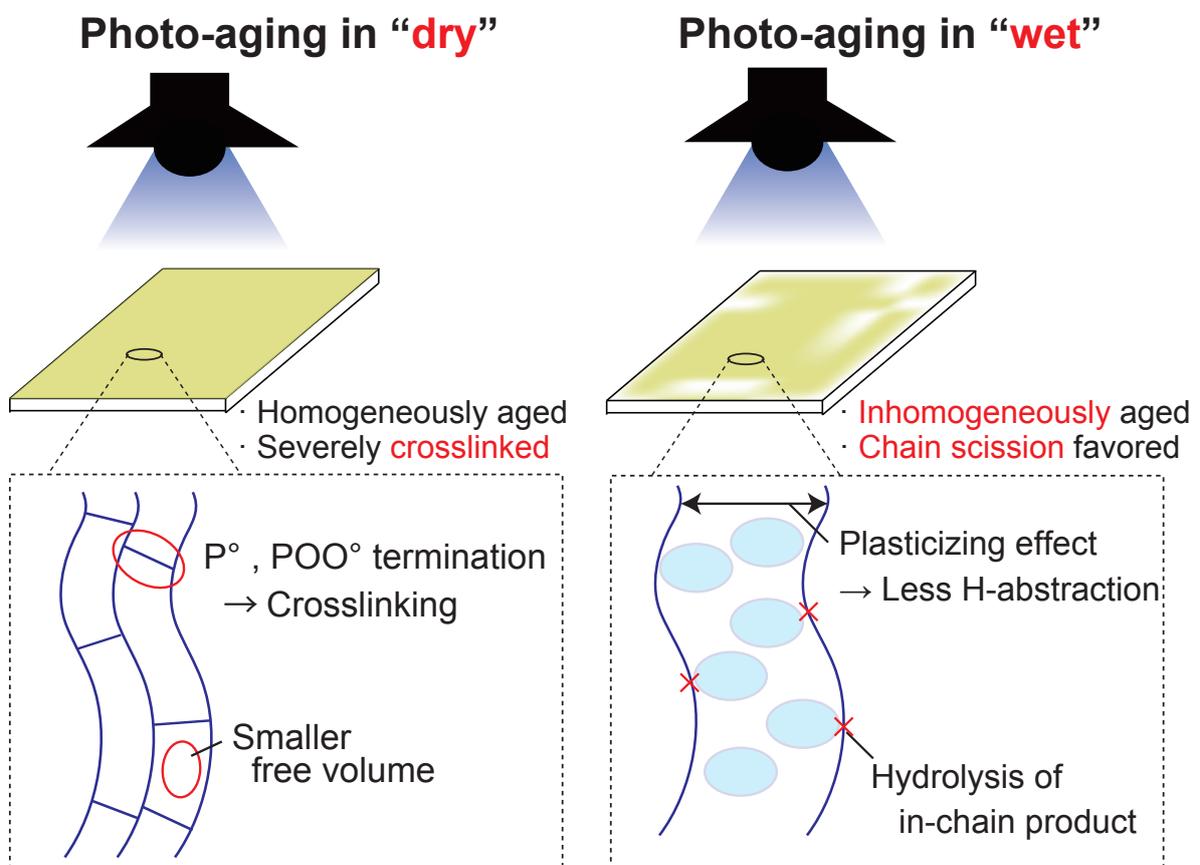


Fig.6.7 Dry 光劣化及び Wet 光劣化に伴う内部ネットワーク構造変化メカニズム

本章前半の議論において、水分がウレタン結合自体を加水分解する作用はそれほど顕著ではないことを述べた (Fig. 6.2(a)) が、一方で劣化生成物が加水分解を受ける可能性についても議論しておく。今回の系で光生成物として検出した in-chain のイミド構造 (Fig. 6.3) が、加水分解性を示す可能性を指摘した先行研究がある [191]。Fig. 6.3 によると、イミド構造を生成する “cage reaction” 機構は分子鎖切断を伴わずに、ウレタン結合をイミド結合に置き換える機構である。一方で、もう一つの反応パスでは β 切断を生じることになる。劣化生成物である高分子鎖上のイミド構造の加水分解を考慮すると、それは追加的な分子切断にあたる。そのため、Wet 光劣化における切断/架橋バランスにおいて切断の寄与が大きくなったものと考えられる。

ここまでの結果と考察を踏まえると、Wet 環境で光劣化を受けたネットワーク構造は膨潤度 Q が増加した loose な構造を取るようになるが、平均自由体積径及び T_g の変化から局所的な架橋形成と分子鎖の運動性低下が併せて示唆されている。Wet 光劣化では、ナノスケールでは loose なネットワーク構造を取りながらも、いくつかのドメインでは局所的な架橋形成が卓越しており、Dry 光劣化のケースと比べて空間的に不均一な構造形成が起こっていると思われる。

6.4 結論

本章では、水分の存在が AUN の光劣化メカニズムに与える影響に関して検討した。高分子材料の光劣化において、水分が光劣化を促進あるいは抑制するかに関する統一的な見解は未だに得られていない。光劣化処理は試料表面温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、紫外線放射照度 180 W/m^2 において、Dry 環境と相対湿度 75% の Wet 環境の 2 水準を設けて劣化挙動の違いを観察した。第 4 章で行ったマルチスケール劣化解析と同様にして、メソスケールの高次構造の変化とマイクロな化学構造変化を併せて議論した。得られたマルチスケール解析の結果をもとに、水分 (湿気) の物理的作用である「可塑化」と化学的作用である「加水分解」の 2 つの機構を中心に光劣化における水分の役割について論じた。本章で得られた知見を次の通り整理する。

- Dry 光劣化及び Wet 光劣化の間で IR スペクトル形状変化の特徴に大きな違いは認められず、どちらもウレタン架橋点の分解に端を発する光酸化反応の進行が示唆された。
- Wet 環境では光酸化反応の進行が Dry 光劣化と比較して幾分遅延されることが明らかになった。加水分解を受ける可能性が指摘されているウレタン基でさえ、その消費速度は Wet 環境の方が小さく、Dry 環境での光劣化と水分による加水分解の単純な重ね合わせでは説明できない。
- Wet 環境において光酸化反応の進行が遅延される理由として、Wet 環境では Dry 環境と比較してヒドロペルオキシド POOH の濃度が低く保たれている、あるいは、POOH の一部がラジカルを生じない ionic な機構で分解されることなどが想定される。
- 化学構造変化の特徴は Dry/Wet 環境で共通していたが、一方で、ネットワーク構造変化の特徴は両者の間で異なっていた。
- Dry 光劣化においては、膨潤度 Q 、平均自由体積径の減少及びガラス転移温度 T_g の上昇の傾向を確認した。これは架橋形成が卓越することによるネットワークの緻密化が示唆された。
- 一方、Wet 光劣化では膨潤度 Q は増大しており、これはネットワーク網目のナノスケール空隙量が増加して loose な構造を取ることを示す。切断/架橋バランスで言えば、Wet 光劣化では切断の寄与が大きくなる。この傾向は、水分の物理的寄与である「可塑化」による分子間架橋の抑制及び in-chain で生成した光生成物の加水分解による追加的な分子切断によるものであると考察できる。
- 平均自由体積径の減少及びガラス転移温度 T_g の上昇の傾向は Wet 光劣化の水準においても確認された。これらの傾向は Dry 光劣化のケースほど顕著ではないが、Wet 光劣化の場合においてもサブナノスケールの局所的な架橋形成と分子鎖の運動性低下が示唆された。
- Wet 光劣化の構造解析結果によれば、膨潤度 Q の増加がネットワーク網目スケールにおける切断を示唆する一方で、より小さいサブナノスケールでは局所的に架橋形成が卓越する箇所がある。スケールを横断したときに卓越する機構が切り替わる、所謂”斑な”不均一な構造が形成されていると思われる。

第 7 章

脱ゲル現象の数理モデル構築

7.1 はじめに

第 4, 5, 6 章にわたって「マルチスケール光劣化解析」と題して、光劣化に伴う内部ネットワーク構造変化のキャラクタリゼーションを中心に議論を進めてきた。本章を含む第 7, 8 章では、その結果を踏まえて理論的検討による劣化予測・材料寿命予測の可能性を模索する。

AUN の光劣化に伴うネットワーク構造変化は、光酸化反応に伴うウレタン架橋点の分解に端を発することがわかっている。ネットワークの分解が進み、架橋構造が乱れることで一部の分子鎖が高い運動性を獲得する。その結果、水素結合を駆動力として分子鎖は強く凝集して分子間で物理化学的架橋を形成することで「硬く・脆い」構造形成に至る。

本章では、大規模なネットワーク構造変化のきっかけとなる初期ネットワーク構造の崩壊に焦点を当てる [192]。どれだけの切断が生じれば分子鎖は初期架橋構造の拘束から解かれ、高い自由度を獲得するかを論じる理論的枠組をここで導入する。3次元架橋構造を持つ高分子は、一分子あたり 3 つ以上の反応基を持つ前駆体を重合することで得られる。3次元架橋体の形成過程を追いかけていくと、ある反応率を境に分子量が無限大へと発散する臨界現象が起こる。これをゲル化現象 (gelation) というが、その理論は 1940 年代に高分子理論で著名な Flory, Stockmayer らにより構築された [193, 194]。ゲル化理論は高分子が重合し、3次元架橋体の形成過程を記述する理論であるが、その時間軸を反転させ、切断によるネットワークの崩壊を伴う高分子劣化現象に適用することを着想した。つまりは、分子量無限大と見なせる巨大分子中に、劣化による分子切断がどれだけ起これば分子量無限 \rightarrow 有限の転移である脱ゲル化現象 (Degelation) が起こるのかを記述することを目指す。劣化初期の分子鎖位置はネットワーク架橋点のトポロジカルな拘束によって、その平衡位置が決まっている。脱ゲル化により分子量が有限となれば、架橋点によるトポロジカルな拘束は消滅し、大規模な構造変化のきっかけとなると思われる。拘束が解かれ、自由になった分子鎖の出現により系全体の形態エントロピーは一気に増大し、その自由エネルギーを最適化するために新たな構造形成へと系は向かってい

く。ゆえに、この分子量無限 \rightarrow 有限へと転移する脱ゲル化現象が「初期ネットワーク構造の崩壊」対応し、それが起こる時期を「“構造的”材料寿命」と定義できるのではないだろうか。

本章で用いる実験結果は全て第4章で得られた乾燥雰囲気における AUN 光劣化挙動の温度依存性データを用いており、本章で提案する理論的枠組である脱ゲル化理論が既存データの挙動に如何なる説明を与えることができるかという視点に基づき議論する。

7.2 理論: 理想ネットワークの脱ゲル化理論 (Degelation theory)

ここでは、理想ネットワークを仮定したゲルの存在確率を反応率の関数でモデル化する Gilormini らの方法 [195, 196] を最初に紹介する。これは古典的なゲル化理論を構築した Flory, Stockmayer らの形式 [193, 194] とも矛盾しない表式である。ゲル化理論、脱ゲル化理論は全ての反応サイトを等価に扱う一種の平均場近似の下でゲルの存在確率の支配方程式を誘導するアプローチをとる。はじめに示す脱ゲル化現象の数理モデルは、欠陥のない完全なネットワーク構造に対して切断のみが作用する状況を考える*1。さらに、反応サイト数が高分子鎖長と必ずしも対応せず、分子量分布とは別に反応サイト分布を考慮する必要がある場合には、Miller, Macosko [197] がゲル化現象を記述する際に用いた確率モーメント母関数による方法を用いて後述する理論を拡張する必要がある [198]。今回対象とする系では、高分子鎖が架橋点に接続する両末端を主たる反応サイトとするために、反応サイト数の確率分布を考える必要はなく、一つの分子鎖あたり2つの反応点を確定的に有すると考える。分子切断に伴うネットワークの脱ゲル化現象を記述する数理モデル; 脱ゲル化理論 (Degelation theory) を次の通り概説する。

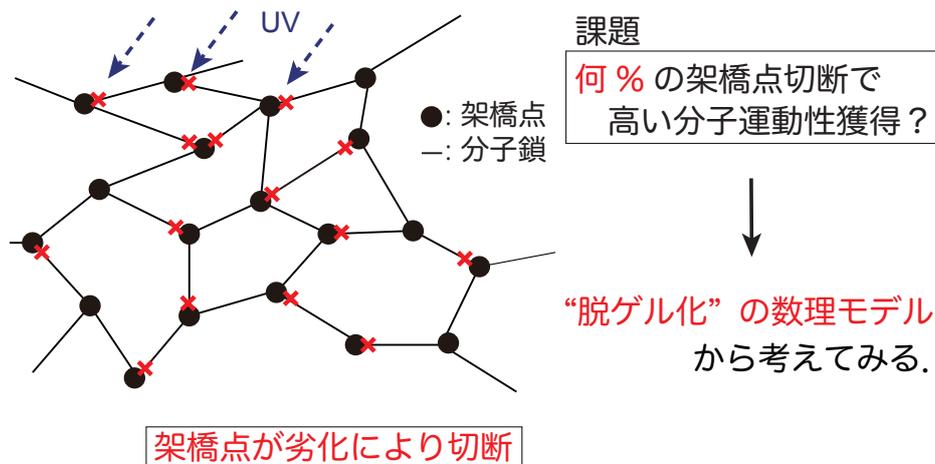


Fig.7.1 脱ゲル化現象の模式図と解くべき課題

*1 もちろん、脱ゲル化現象が生じた後は分子鎖が高い運動性を獲得し高密度な架橋形成を伴うネットワークの再構築が行われる。

Ideal network における脱ゲル化現象の数理モデル

ここでは f 官能基系ネットワーク模型を想定し、分子鎖上に存在する劣化サイトの全てが等価な反応性を持つと仮定 (Equireactive 仮定) する。反応率 (切断率) が x のとき、ランダムに選ばれたある一本の分子鎖が切断を受けていない確率 $u(x)$ は

$$u(x) = \sum_i s(i)(1-x)^i \quad (7.1)$$

である。 $1-x$ は注目する一つの劣化サイトが切断されていない確率であり、分子鎖上の全ての劣化サイト (数 i) に対する積事象としてモデル化する。ここで、 $s(i)$ は i 個の劣化サイトを持つ分子鎖の存在確率である。 $s(i)$ の分布形状は分子量分布と対応させて良いと思われる。 $s(i)$ は確率分布であるため次の正規化条件を満足する必要がある。

$$\sum_i s(i) = 1 \quad (7.2)$$

平均場近似の下で、任意の分子鎖を通じてネットワークへ接続される確率 $g(x)$ は次式の self-consistent な方程式で表現される。

$$g(x) = u(x) \left[1 - (1-g(x))^{f-1} \right] \quad (7.3)$$

これは、 f 本の高分子鎖を持つ架橋点において、注目する分子鎖が切断されておらず (確率 $u(x)$)、他の $f-1$ 本の分子鎖のうち少なくとも 1 本がネットワークに接続されていることを要請する。後者の条件が成立する確率は対象とする $f-1$ 本の分子鎖の全てがネットワークに接続していない状態の余事象であることから $(1-g(x))^{f-1}$ として表現される [197]。

恒等的に $g(x) = 0$ となる解を除いた、非自明解は

$$\sum_{k=1}^{f-2} (1-g(x))^k = \frac{1}{u(x)} - 1 \quad (7.4)$$

であり、ここに $g(x) = 0$ を適用し、高分子鎖の分子量分布が単分散である ($i = L$) とすると、脱ゲル化を生じる反応率 x_d の解析解を得ることができる。

$$(1-x_d)^L = \frac{1}{f-1} \quad (7.5)$$

$$x_d = 1 - \frac{1}{(f-1)^L} \quad (7.6)$$

7.3 光劣化を受ける AUN 系への脱ゲル化理論の適用

当該モデルを実際の系に適用するにあたって、系の反応(切断)サイトを特定することが必要である。AUNの光劣化における切断箇所は、ウレタン結合中N原子の α 位置の水素引き抜きに続いて起こる β 位置での分子鎖切断である。ネットワークを構成する分子鎖の両端にウレタン結合が導入されているため、ここでは、官能基数 $f = 3$ 、分子鎖あたりの切断サイト数 $L = 2$ を用いて脱ゲル化に至る反応率 x_d を次の通り計算する。

$$x_d = 1 - \frac{1}{(f-1)^{1/L}} = 1 - \frac{1}{(3-1)^{1/2}} \sim 0.297 \quad (7.7)$$

脱ゲル化点 x_d を実験的に見積もる方法はいくつかの実験的手法が考えられる(たとえば、架橋密度変化[199]、ゾルゲル分率[200]、ゾル中の分子量分布測定[201]など)。脱ゲル化現象は原理的には、「ネットワークが完全に可溶化する」ことと対応するが、上記の実験的手法は脱ゲル化現象の直接的観測ではなく、さらには脱ゲル化付近では切断だけでなく架橋の寄与も無視できないため、脱ゲル化点 x_d の推定は理論的方法によることが望ましい。

今回対象とするウレタン架橋点の切断において、ウレタン架橋点の量的変化はIRスペクトル上 Amide II バンド (1537 cm^{-1}) のピーク強度変化と対応する (Fig. 7.2)[59]。

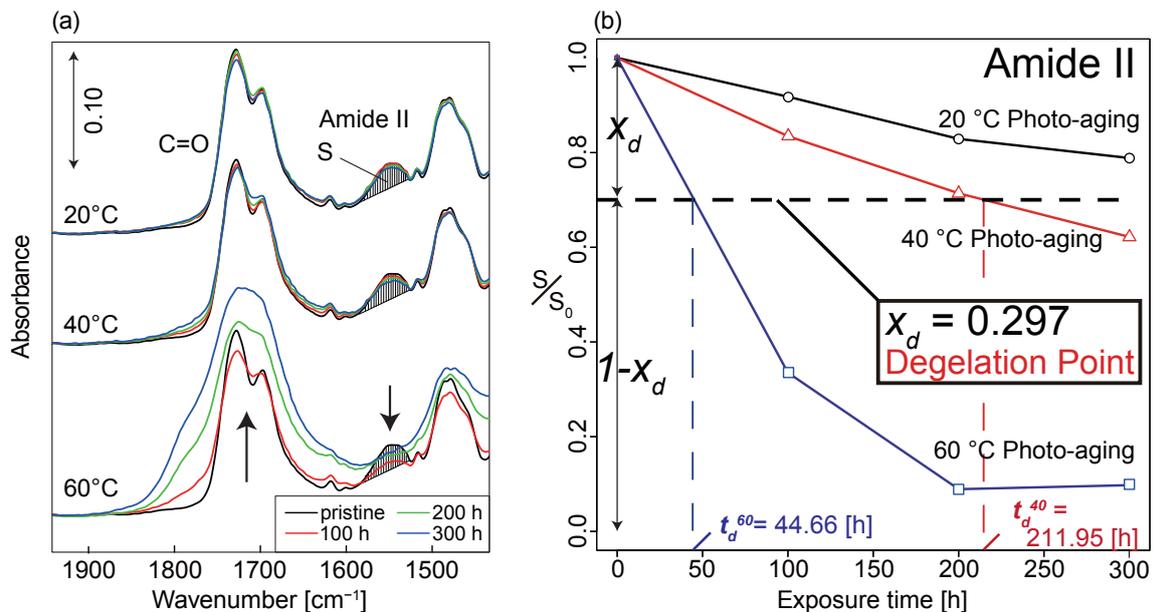


Fig.7.2 (a) 光劣化に伴う $1950\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ 領域の IR スペクトル変化

(b) Amide II バンドのピーク面積強度変化

各ピーク面積強度 S を、未劣化試料の該当するピーク面積 S_0 で正規化している。

Fig. 7.2(b) に示す通り, 各劣化水準において脱ゲル化が生じる時期は Amide II バンドのピーク面積強度変化と理論的に導出された脱ゲル化を生じる反応率 x_d の交点から求まる. 60 °C, 40 °C 光劣化では, それぞれ 44.6 h, 211.9 h に脱ゲル化点を見出した. 20 °C 光劣化において脱ゲル化点は見いだされなかった. これは 20 °C 光劣化においては脱ゲル化に至るだけの分子鎖切断を生じていないことを意味しており, 実際に, 第 4 章で述べたように 20 °C 光劣化では大規模な構造変化が生じていない. この一致は脱ゲル化現象をきっかけとして大規模な構造変化が起こるといふ仮説を支持する結果のひとつである.

7.4 結果, 考察

7.4.1 理想ネットワーク仮定の下で計算された脱ゲル化点の妥当性

Fig. 7.2(a) が示すように, ミクロな視点で見れば全ての光劣化水準においてウレタン結合の切断を示唆する Amide II バンドの吸光度減少が起こっている [202, 203, 204]. それに続く C=O 領域全体にわたる吸光度増加及びブロードニングは, 第 4, 5, 6 章で議論した通り, 切断されたウレタン末端やイミド, 無水酢酸, カルボン酸などの光劣化生成物の蓄積を示唆する. 次に, 光劣化に伴う内部構造パラメータの変化と脱ゲル化現象との関係について議論する. 脱ゲル化現象などによるネットワーク構造に変化があれば, 空隙構造を反映する自由体積径や膨潤挙動に違いが見られるはずである.

Fig. 7.3 には, 光劣化に伴う内部構造パラメータ (膨潤度, 平均自由体積径) の変化とともに 40 °C 及び 60 °C 光劣化において導出された脱ゲル化点を図中 ★ 印として示してある. 第

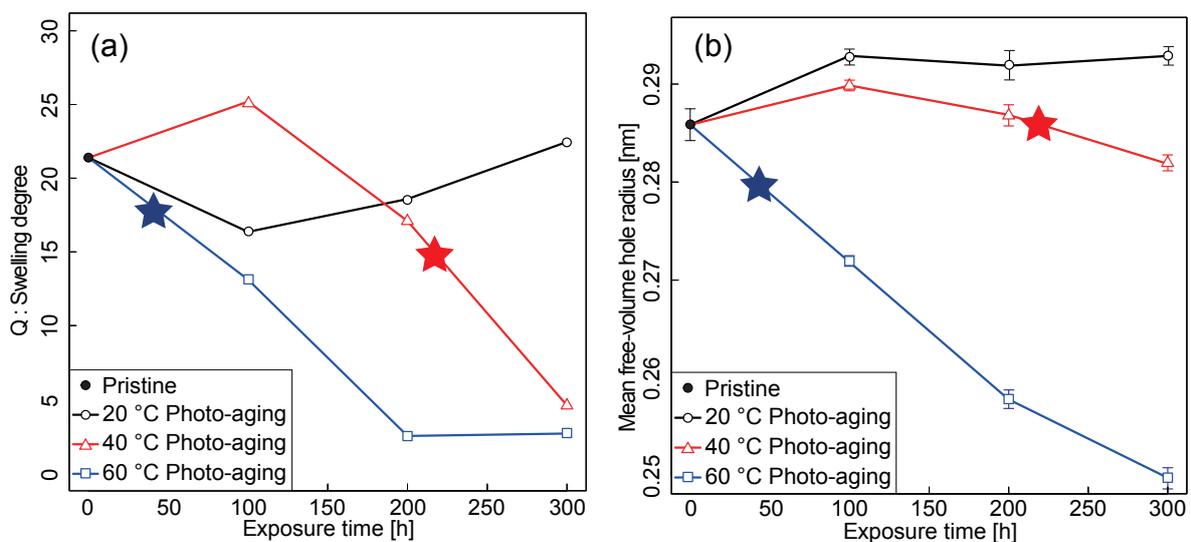


Fig.7.3 脱ゲル化点 (図中 ★ 印) と (a) 膨潤度, (b) 平均自由体積径) の関係

4章での議論を繰り返すが、20°Cで光劣化させた試料においては膨潤度及び平均自由体積径は増加し、空隙サイズ/径ともにわずかに増加することが示唆された。これはウレタン結合の分解に起因する分子鎖切断を示していると考えて良く、300 h劣化の時点でも脱ゲル化を生じる切断率には未だ到達していない。60°C光劣化では、高密度な架橋形成に伴う空隙サイズ/径ともに減少が見られ、大規模な構造変化が示唆された。40°C環境における光劣化を受けた場合には、初期には分子鎖切断が優勢だが、切り離されて高い運動性を持つ分子鎖が再架橋することによりネットワークは高密度化する(空隙量を減少する)。このように、劣化初期にある程度の分子切断を受けて脱ゲル化現象を生じたことをきっかけとして、拘束が解かれた分子鎖同士が初期架橋構造とは異なる物理的あるいは化学的架橋することで新たな構造形成に至る。Fig. 7.3に挿入した脱ゲル化点は40°C及び60°C光劣化における大規模な構造変化時期とある程度対応している。また、今回設定した劣化試験期間の範疇では、20°C光劣化における脱ゲル化点は存在せず、わずかな分子鎖切断を除いて顕著なネットワーク構造の変化は確認できない。このように、顕著なネットワーク構造変化を起こす時期とある程度対応する脱ゲル化時期を導出することができている。しかし、より正確には脱ゲル化現象は「顕著な構造変化が起こっている過程」ではなく、大規模なネットワーク構造変化が開始される時期あるいはその少し前になることが適切であると思われる。そこで、初期ネットワークに導入されているであろう欠陥を考慮した、不完全なネットワークの脱ゲル化理論へと理論を拡張する。修正理論とその妥当性については後述する。

7.4.2 脱ゲル化点の計算値と実際の脱ゲル化時期の比較

次に、膨潤挙動から計算される弾性鎖 (EAC: Elastically active chain) 濃度の変化から推定される脱ゲル化時期について議論する。原理的には、劣化過程で分子鎖が切断される中で EAC は減少し、 $[EAC] = 0$ となる点が脱ゲル化点として定義される。しかし、脱ゲル化点付近では切断のみならず架橋も同時に起こるため、実際に $[EAC] = 0$ となる点の観測が難しい。そのため EAC 濃度による方法は脱ゲル化時期を推定する一手法であるという位置づけであるが、理論計算により得られた脱ゲル化点を許容可能かどうかの判定には有用であろう。膨潤試験の結果を用いて EAC 濃度は次式により算出できる。

$$[EAC] = \frac{\ln v_2 + v_1 + \chi v_1^2}{V_2 \rho_1 \left(\frac{2v_1}{3} - v_1^{1/3} \right)} \quad (7.8)$$

ここで、 V_2 は溶媒のモル体積、 v_1, v_2 はそれぞれ平衡膨潤状態における試料及び溶媒の体積モル分率、 χ_0 は高分子-溶液の affinity により決まるパラメータであり、ここでは $\chi_0 = 0.56$ を用いた [59]。

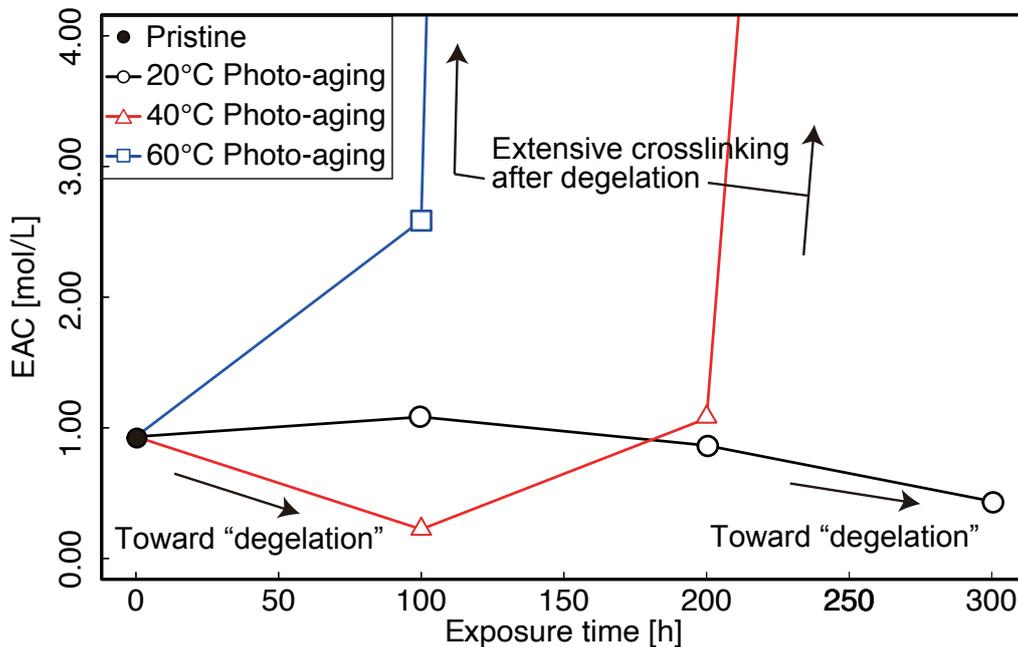


Fig.7.4 各光劣化水準における弾性鎖濃度 (EAC) の変化

Eq. (7.8) は 3 官能基系ネットワークの場合の Flory-Rehner 関係 [205] である. これは, 膨潤圧力によって伸びた鎖に蓄積された弾性エネルギーとネットワークと溶媒の混合自由エネルギーの和を最小化する熱力学的平衡状態から導かれたものである [206]. Fig. 7.4 に, 各劣化水準における EAC 量の変化を示している. ここで, 60 °C 光劣化の 100 h 以降及び 40 °C 光劣化の 200 h 以降の顕著な EAC 数の増加は, 脱ゲル化後の多数の架橋形成を示唆する*².

脱ゲル化現象が起こるとき, EAC の数はゼロになっているべきである. Fig. 7.4 によれば, 脱ゲル化は 40 °C 光劣化の 100-200 h の間, 60 °C 光劣化の 0-100 h の間に起こることが想定される. 実験から得られた EAC の数から推定する脱ゲル化時期は理論的方法から得られた脱ゲル化点と一致すべきであるが, 実験結果から推定される脱ゲル化時期の方が幾分早い時期を示した. これには次の 2 つの理由が考えられる.

- ここでは, ウレタン結合周辺で起こる光酸化に伴う鎖切断のみを考慮しているが, 実際にはポリオール主鎖上の水素引き抜きや光照射により励起されたスチレン基からのエネルギー移動による C-H 結合の解離による主鎖切断を考慮する必要がある [207].
- IR スペクトル上 Amide II バンドの変化 (Fig. 7.2(a)) は, 初期架橋形成時から導入されているネットワークの欠陥 (不完全性) による EAC の減少を反映していない. ネットワーク中には, 硬化過程でイソシアネート基が水と反応消費されたり, ウレタン結合と

*² その時のネットワーク構造は初期ネットワーク構造とは異なり, 共有結合性架橋に由来する 4 官能基ノードも多く含まれるため当該領域の値の信頼性は高くない.

イソシアネート基の反応によって生成されるアロファネート基が一定数含まれている。それらは、ネットワーク構造としてはそれぞれ、ダングリング鎖、ゾル分、ループ鎖にあたる。これらは弾性鎖 EAC として働くことはなく、ネットワーク構造の不完全性の起源となる。

7.4.3 ネットワーク構造の不完全性を考慮した脱ゲル化理論

これまで、ネットワークを構成する全ての鎖が EAC として働く理想ネットワークの仮定の下で議論を進めてきた。ここでは、ネットワーク構造の不完全性を考慮できるように脱ゲル化理論の改良を行う。産業利用される反応硬化型ポリマー材料において、ネットワーク構造の不完全性(ダングリング鎖やループ鎖など)を無視できない場合は少なくない。先に述べたような硬化過程でイソシアネート基がポリオール中の水酸基以外の物質(水など)と反応し、消費されることはウレタン架橋によるネットワーク構造に不完全性を導入する要因の一つである。この反応によりダングリング鎖やゾル分の形成あるいは、ループ鎖を形成する場合がある。本研究で用いた AUN フィルムは、相対湿度 60% の環境で硬化を実施しているため多少のネットワーク構造の不完全性を有しているはずである。産業利用される高分子材料のように、ネットワーク構造の不完全性を無視することができない場合には、ネットワーク構造に導入された欠陥を考慮した脱ゲル化条件を導出しておくことは有用である。ネットワーク構造の不完全性の起源はダングリング鎖、ゾル分、ループ鎖の形成であるが、Dušek ら [71] によれば、ループ鎖の形成により失われる EAC の割合は 2-3% であるために、ここではダングリング鎖及びゾル分の形成のみを考慮して脱ゲル化理論の修正を試みる。

ここでは、分岐ポリマーの解析などにもよく用いられる古典ネットワーク理論を用いて脱ゲル化現象の記述を試みる。既存モデルと同様に、平均場近似と等価な *equireactivity* を各反応サイトを仮定してモデルを展開する。まず、ネットワークの不完全性 Y を次の通り定義する。

$$Y = \frac{1 - (\text{硬化後のウレタン基の数})}{\text{硬化前のイソシアネート基の数}} \quad (7.9)$$

不完全性 Y は硬化過程であらかじめ分子鎖が切断される確率と読み替えることも可能である。この不完全性 Y を古典ネットワーク理論に導入することで脱ゲル化現象を定式化する。

ネットワーク構造の不完全性を考慮した修正脱ゲル化モデル

ここで, ランダムに選ばれた高分子鎖の少なくともどちらか一方の末端が分子量無限大のネットワークに接続されている状況を考える. 3官能基ネットワークの場合に, その状況を実現する確率 e ($0 \leq e \leq 1$) は次の式を解くことによって得られる.

$$e = [1 - u(x)(1 - Y)]^2 + 2u(x)(1 - Y)[1 - u(x)(1 - Y)]e + u^2(x)(1 - Y)^2 e^2 \quad (7.10)$$

許される e の範囲 $0 \leq e \leq 1$ において, Eq. (7.10) は2つの実根を持つ. 一つは自明解の $e = 1$ であり, もう一つの解は

$$e = \left(\frac{1}{u(x)(1 - Y)} - 1 \right)^2 \quad (7.11)$$

である. ここで, $u(x)$ は反応率 (切断率) x のにおいて, ランダムに選ばれたある一本の分子鎖が切断を受けていない確率であり, 以下の表式で表現される.

$$u(x) = (1 - x)^L \quad (7.12)$$

脱ゲル化現象を生じるのは $e = 0$ の時である. その時の反応率 (x_d) は

$$x_d = 1 - \frac{1}{[(f - 1)(1 - Y)]^{1/L}} \quad (7.13)$$

ここで, ネットワーク構造に一切の不完全性がない理想的な状況に対応する $Y = 0$ の場合に Eq. (7.13) と Eq. (7.6) は等価になる.

架橋点の結合状態に基づく Dušek ら [71] による4つの分類を Fig. 7.5 に示す. ここでは, 物性に関連する有効架橋点 (elastically active node, n) 及び有効弾性鎖 (elastically active chain, a) の相対実現確率を定式化することができる.

$$n = u^3(x)(1 - Y)^3(1 - e)^3 = \left(2 - \frac{1}{u(x)(1 - Y)} \right)^3 \quad (7.14)$$

$$a = 3u^2(x)(1 - Y)^2(1 - e)^2 [1 - u(x)(1 - Y)(1 - e)] = 3 \left(2 - \frac{1}{u(x)(1 - Y)} \right)^2 \left(\frac{1}{u(x)(1 - Y)} - 1 \right) \quad (7.15)$$

同様に Fig. 7.5 中, ダングリング鎖 (d), ゾル分 (s) の相対実現確率を定式化することも可能である^a.

^a 付録 B.1 参照

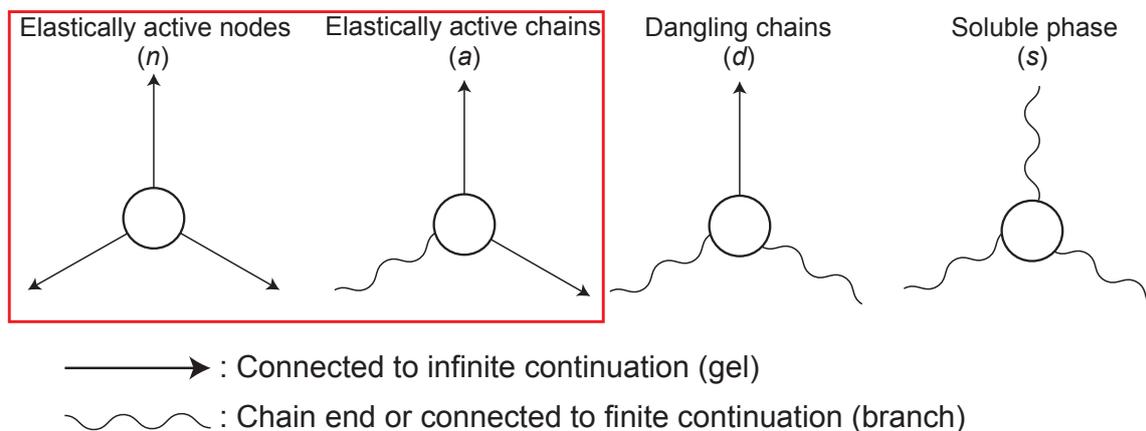
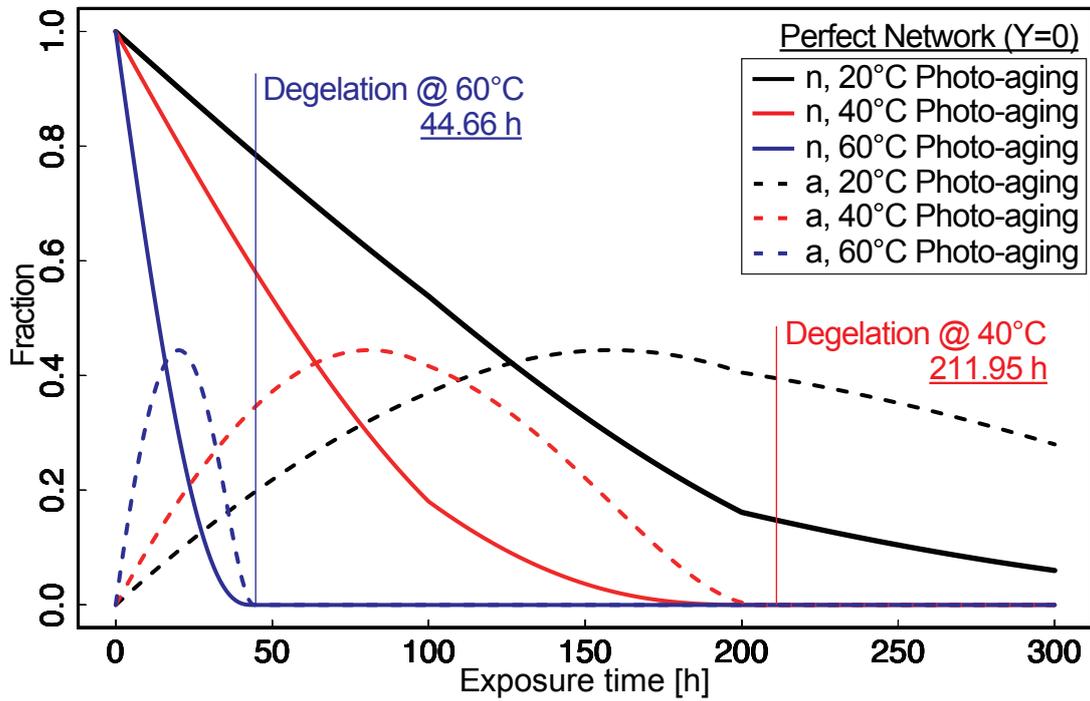
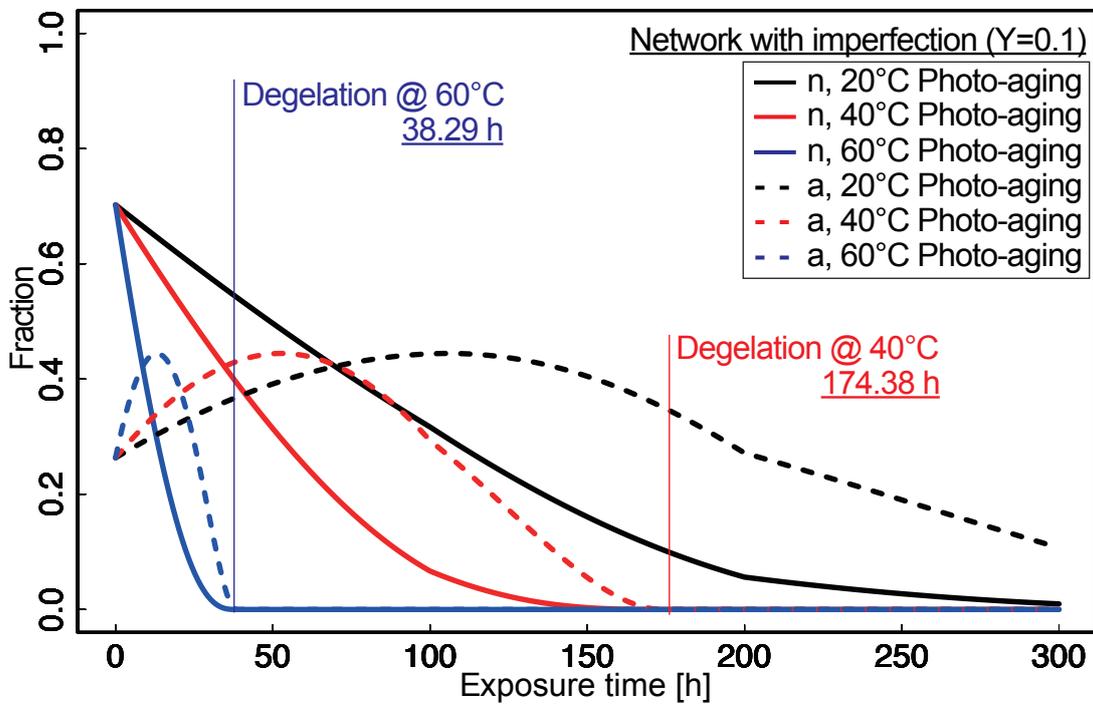


Fig.7.5 Dušek による 3 官能基系ネットワーク架橋点の分類 [71]

Eq. (7.14), (7.15) を用いて理想ネットワーク ($Y = 0$) と 1 割の不完全性 ($Y = 0.1$) を考慮した 2 つのケースに対して、光劣化処理に伴う有効架橋点 n 及び有効弾性鎖 a の相対確率変化を Fig. 7.6, 7.7 に示す。ここでは、Fig. 7.2(b) に示す Amide II バンドのピーク面積吸光度変化から劣化時間と反応率 x の対応関係を得た。定性的にも予想できる通り、ネットワークの不完全性を考慮に入れた場合には、脱ゲル化時期がより短時間領域に現れる。10% のネットワーク不完全性を導入した $Y = 0.1$ の場合における脱ゲル化時期は、40 °C 光劣化で 174.36 h、60 °C 光劣化においては 38.29 h であった。

溶剤膨潤挙動から推定される脱ゲル化時期の議論を思い出す (Fig. 7.4) と、40 °C 光劣化の 100-200 h の間、60 °C 光劣化の 0-100 h の間に脱ゲル化が起こることが示唆されていた。10% のネットワーク不完全性を導入した $Y = 0.1$ の場合における脱ゲル化時期はこれらの期間と矛盾しない。ゆえに、今回対象としている AUN ネットワークは、水との反応によるイソシアネート基の消費や立体障害による未反応成分の存在により約 10% 程度の欠陥が硬化過程の中で導入されていた可能性が帰納的に示唆されたことになる。なお、今回の光劣化処理は乾燥雰囲気で行われているために、光劣化試験中の加水分解は想定していないことに注意したい。初期ネットワークの不完全性を実験的にキャラクタライズするためには、固体核磁気共鳴 (NMR) 法や熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC-MS) などの方法が挙げられる。ここで考慮したネットワーク構造の不完全性が光劣化に伴うネットワーク構造のダイナミクスに与える影響は本研究の範疇を超えるが、今後の課題としたい。また、ゲル化現象の記述にループ鎖の影響を組み込んだ Budinski-Simendic ら [208] のモデルを参考に、脱ゲル化現象にもループ鎖の寄与をモデルに組み込むことも今後の課題としたい。

Fig.7.6 光劣化処理に伴う有効架橋点 n 及び有効弾性鎖 a の割合 (ideal network; $Y = 0$ のケース)Fig.7.7 光劣化処理に伴う有効架橋点 n 及び有効弾性鎖 a の割合 (不完全性 $Y = 0.1$ のケース)

7.5 結論

本章では、前章までに議論した光劣化に伴う内部構造変化シナリオのうち、大規模なネットワーク構造変化のきっかけとなる初期のネットワーク分解に焦点を当てた。ここでは、どれだけの切断が生じれば分子鎖は初期架橋構造の拘束から解かれ、高い自由度を獲得するかを論じる理論的枠組である脱ゲル化理論を導入した。脱ゲル化によって架橋点によるトポロジカルな拘束は消滅し、大規模な構造変化のきっかけとなる。脱ゲル化理論が第4章で得られた光劣化の温度依存性データに如何なる説明を与えることができるかという視点に基づき議論した。本章で得られた知見を以下の通り整理する。

- 脱ゲル化理論は、平均場近似と等価な Equireactive 仮定 (全ての反応基が等しい確率で切断を受ける) を置き、ゲルの存在確率を支配する self-consistent な方程式を導く手法である。
- 光劣化に伴うウレタン基の消費挙動を反応率と対応させ、Gilormini ら [195] が定式化した理想ネットワークを仮定した場合の脱ゲル化点を算出した。40 °C では劣化後期、60 °C 光劣化では劣化初期に脱ゲル化点を見出し、20 °C 光劣化では劣化時間 300 h までの間に脱ゲル化点は存在しない。
- 理想ネットワークを仮定して得た脱ゲル化点は膨潤度及び平均自由体積径の顕著な減少を示す区間に位置し、興味深いことに大規模構造変化の時期と一致した。
- 系内に存在する弾性鎖 (EAC) 量の変化から推測される脱ゲル化時期は、理想ネットワークを仮定して計算した脱ゲル化点より幾分早い時期を示した。ここで示された脱ゲル化時期の理論値と実験値の間での乖離は、実際のネットワーク構造の硬化段階において反応基が空気中の水分と反応消費することなどによって導入された欠陥が影響によるものと考えられる。
- ネットワーク構造の不完全性 Y を定義し、その影響を含む形で脱ゲル化理論の修正版を提案した。
- $Y = 0.1$ (10% のネットワーク欠陥) のケースにおける脱ゲル化点は、実験値から推測される脱ゲル化時期と一致していた。本研究で用いた AUN フィルムは、相対湿度 60% の環境で硬化を実施しているため、硬化段階において約 10% 程度のネットワーク欠陥が導入されている可能性がある。
- 脱ゲル化現象は「初期ネットワーク構造の崩壊」と対応し、それに続く大規模な構造変化につながってゆく。そのため、脱ゲル化時期を「“構造的”材料寿命」として、大規模なネットワーク構造の変化の兆候を捉える安全側の材料寿命と捉えることができるのではないだろうか。

第 8 章

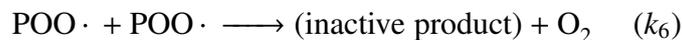
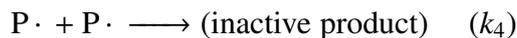
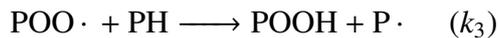
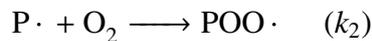
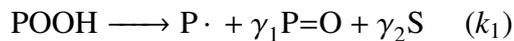
劣化反応 kinetic モデリング

8.1 はじめに

本章では、前章で議論した材料寿命に至るまでの過程を記述するために、劣化反応 kinetic モデリングによる劣化予測手法の構築を行う。劣化反応 kinetic モデリングは、想定される劣化反応機構を構成する反応式を列挙し、その反応速度論を記述する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、架橋量を再現しようとするものである。これは数ある劣化予測モデルの中でも、特にミクロスケールの化学反応を真っ当に取り扱おうとするアプローチである。劣化反応 kinetic モデリングでは、酸化劣化の機構であるラジカルを介した自動酸化ループの反応速度論が中心となる。ラジカルの生成 (initiation)、生長 (propagation)、停止 (termination) に伴う、劣化サイト PH、中間体となるヒドロペルオキシド POOH、及び各種ラジカル $P\cdot$ 、 $POO\cdot$ の濃度変化を記述する連立微分方程式を構築することになるが、各反応速度式の中に含まれる反応速度パラメータ (k_i) の決定が当該モデルの成否の鍵を握る。実験から得た化学種濃度の推移の結果から速度パラメータ (k_i) の逆同定の手続きを行うが、多数のパラメータ決定を行う上でパラメータ間の大小関係やオーダーの推定には経験的な知見があり、それらは強力な手がかりとなる。

劣化反応 kinetic モデリングの歴史は長く、1946 年に Bolland, Gee [49] がリノール酸エチルの酸化反応速度を取り扱うモデルを提案したことに始まる。その後に提案された多くの kinetic モデルも Bolland, Gee が提案した反応スキームに基礎を置くものがほとんどである。続いて、ポリオレフィンやエラストマーにも適用されていった [209, 210]。「オッカムの剃刀」の精神に則り、当該スキームはパラメータ数を最小限にしつつ、最低限の反応式を必要に応じて追加することで、様々な樹脂種に適用されてきた。モデルの根幹をなす主要ないくつかのパラメータは様々な樹脂種に対して共通して用いられているために、拡張性が高い理論的枠組となっている。Bolland, Gee のスキームに従い、そのパラメータをさらに削ぎ落とした 1950 年発表の Tobolsky のモデル [211] は現代の kinetic モデルにおいても頻繁に参照されている。Tobolsky

が示した最小限の Basic Autooxidation Scheme (BAS) は次の通りである.



近年, 様々な材料種において提案されている劣化反応 kinetic モデルは Tobolsky が示した BAS に対して, 対象系に合わせた反応経路を追加することで成立している. 具体的には, ポリプロピレン (PP) の熱及び光劣化 [114, 212], ポリアミド (PA)[115, 213], アミン架橋エポキシ樹脂 [116], ポリジシクロペンタジエン (PDCPD) の熱劣化 [117], ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) の放射線劣化 [60] について劣化反応 kinetic モデルが成功を収めている. 多数の樹脂種, 多数の劣化現象にわたって水平展開された kinetic モデルは主にラジカル生成機構に個別の要件がある場合が多く, initiation 機構に関するアレンジを要するが, それ以外の propagation 機構や termination 機構は BAS と同じ形式で特に問題がない場合がほとんどである.

本章では, 既存モデルと同様に BAS に必要なアレンジを加えて, AUN の光劣化反応 kinetic モデルの構築を目指す. 前章で導入した脱ゲル化現象による「“構造的”材料寿命」基準と劣化反応 kinetic モデルを組合わせて材料寿命予測のメソッドを構築することは, 材料長期利用の視点から見ても有用である. しかしながら, 光劣化の kinetic モデルをフルスクラッチで作成することは大変に困難な作業である. なぜなら, 光劣化は紫外線波長と試料の吸収波長の関係や光劣化固有の反応機構の存在により, 複雑なラジカルの initiation 過程のモデル化を必要とするためである. PP の光劣化 kinetic モデルの構築に成功した François-Heude ら [114] は, 最初に熱酸化劣化の場合における kinetic モデルを完成させた後 [214], そこで得られた一部のパラメータを流用することで光劣化の場合の kinetic モデルを構築することに成功した. 同様にして, 今回対象とする AUN の光劣化 kinetic モデル構築においても, まず反応論的に比較的単純な熱劣化現象に対して kinetic モデルを構築する. そして, そこで得られたパラメータセット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.

8.2 実験概要

分析対象の AUN フリーフィルムは第 6 章と同様の方法により作成し、劣化試験に供した。

8.2.1 熱及び光劣化処理条件

熱劣化処理は Systèmes Climatique Service 社の換気型オーブン AP60 を用いて、温度範囲 160-200 °C の間で実施した。光劣化処理は THC-UIE2 を用いて、第 4 章の劣化条件と同様にドライ (RH 10% 以下) 環境で行い、試料表面温度を 20, 40, 60 °C の 3 水準を設定した。紫外線放射照度は 180 W/m² (波長領域: 300-400 nm における積分値) とした。

8.2.2 キャラクターリゼーション

FTIR 測定は透過法により測定した。熱劣化処理後のサンプルは Perkin Elmer 社の Frontier spectrophotometer を用いており、光劣化処理後の試料分析には日本分光社製 FT/IR-6100 を用いた。IR スペクトル取得時の条件は統一しており、分解能 4 cm⁻¹、積算回数 64 回の条件で測定を行った。劣化由来の酸化生成物濃度は Lambert-Beer 則により計算した。

$$A = \epsilon_{\lambda} \times l \times C_{\lambda} \quad (8.1)$$

ここに、 A は吸光度、 ϵ_{λ} はモル吸光係数 [L·mol⁻¹·cm⁻¹]、 l は試料フィルム厚 [cm]、 C_{λ} は当該波数に帰属される物質濃度 [mol·L⁻¹] である。

溶剤膨潤試験はトルエンを溶媒として第 6 章と同様の方法により実施し、ゾル分率 SF 及び膨潤度 Q を計算した。

引張試験はインストロン社の Instron ®4301 を用いて実施した。有効長さ 10 mm × 有効幅 2 mm のダンベル試験片の形状にカットした AUN フィルムに対して、引張試験を実施した。載荷速度は 1mm/min とし、100N 容量のロードセルを使用した。試験回数は $n = 5$ とした。

動的粘弾性測定 (DMA: Dynamic mechanical analysis) は TA instruments 社の Q800 を用い、温度掃引モードで測定した。掃引温度範囲は 40-140 °C、昇温速度は 3 °C/min とし、測定周波数は 1 Hz、印加ひずみは 0.2 % とした。

示差走査熱量測定 (DSC: Differential scanning calorimetry) は TA instruments 社の Q10 を用い、窒素雰囲気中で測定した。昇温速度は 10 °C/min とし、0-200 °C の温度範囲で DSC 測定を実施した。

熱劣化処理時の脱離ガスを分析するために、島津製製作所社の GCMS-QP2010SE を用いた熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC-MS) 測定を実施した。約 1 mg の試料をステンレスの試料カップに入れ、温度 200 °C のパイロライザー内部 (ヘリウム雰囲気) で 6 h 存置する間

に発生したガスを連結した GC/MS 装置により分析した。MS の測定は電子イオン化法 (EI: Electron Ionization) により 70 eV でイオン化させ、質量範囲 20-500 m/z , スキャンレートは 0.3 s/scan とした。

熱劣化に伴うポリオール部の構造変化を調べるため、プロトン核磁気共鳴測定 ($^1\text{H-NMR}$) を実施した。室温で試料を重クロロホルム (CDCl_3) に溶解させ、Bruker 社の Avance III HD400 spectrometer (400 MHz) の通常パルスシーケンスにより測定した。テトラメチルシラン (SiMe_4) を内部標準として、NMR スペクトルを得た。

8.3 AUN 熱劣化の反応 kinetic モデル構築

8.3.1 結果

第 4, 5, 6 章にわたって AUN の光劣化メカニズムのマルチスケール解析を通じて理解を深めてきた。酸化劣化がメカニズムの中心である以上、光劣化と熱劣化で類似の機構となることを期待するが、特に熱劣化特有の機構の有無については検討しておく必要がある。

熱劣化処理に伴う分子構造変化

最初に、熱劣化挙動に伴う分子構造変化のキャラクタリゼーション結果をもとに熱劣化反応機構を整理する。熱劣化の主要な機構の自動酸化ループは過酸化物の熱分解によって開始される [65, 115, 213, 215]。また、過酷な劣化環境においてウレタン基がラジカルを介さず直接開裂する可能性があることが知られている [216, 217]。今回設定した高温の熱劣化条件 (160-200 °C) においては、ウレタン結合の熱開裂を含む熱酸化劣化に関する知見が得られることを期待している。Fig. 8.1(a)-(f) に air 雰囲気での熱劣化処理に伴う IR スペクトルの変化を示す。

Fig. 8.1 中に確認できる主要なピークの帰属は、先行研究 [59, 80, 218, 219] および未硬化状態にあるポリオールと硬化剤の透過 IR スペクトルから決定した (付録 A.5 参照)。3385 cm^{-1} の吸光ピーク及び C-H 結語領域のショルダーにあたる 2859 cm^{-1} の吸収帯はウレタン結合の α 位の N-H 伸縮振動と C-H 結合に起因している。また、1850-1650 cm^{-1} の吸収は広く知られる通り、C=O 伸縮振動に対応する。1539 cm^{-1} の振動バンドは C-N 伸縮振動と N-H 面内変角振動の組み合わせからなる Amide II バンドである。

劣化を受けるウレタン樹脂の特徴的な IR スペクトルの変化として N-H 基の消失、C-H 基の消費、C=O 結合領域高波数側へのテーリング (1800-1750 cm^{-1}) 形成、Amide II バンドの消失がよく知られている [59, 61, 65, 91]。加えて、3385 cm^{-1} の吸光度減少は、N-H 基が分解され、アミニルラジカル ($\text{N}\cdot$) が生成されることを示唆する [220]。

含ヘテロ元素高分子である、PA、エポキシ、ウレタン樹脂系は、ヘテロ原子の α 位にある C-H 結合の結合解離エネルギー (BDE: Bond dissociation energy) がオレフィン系樹脂の C-H

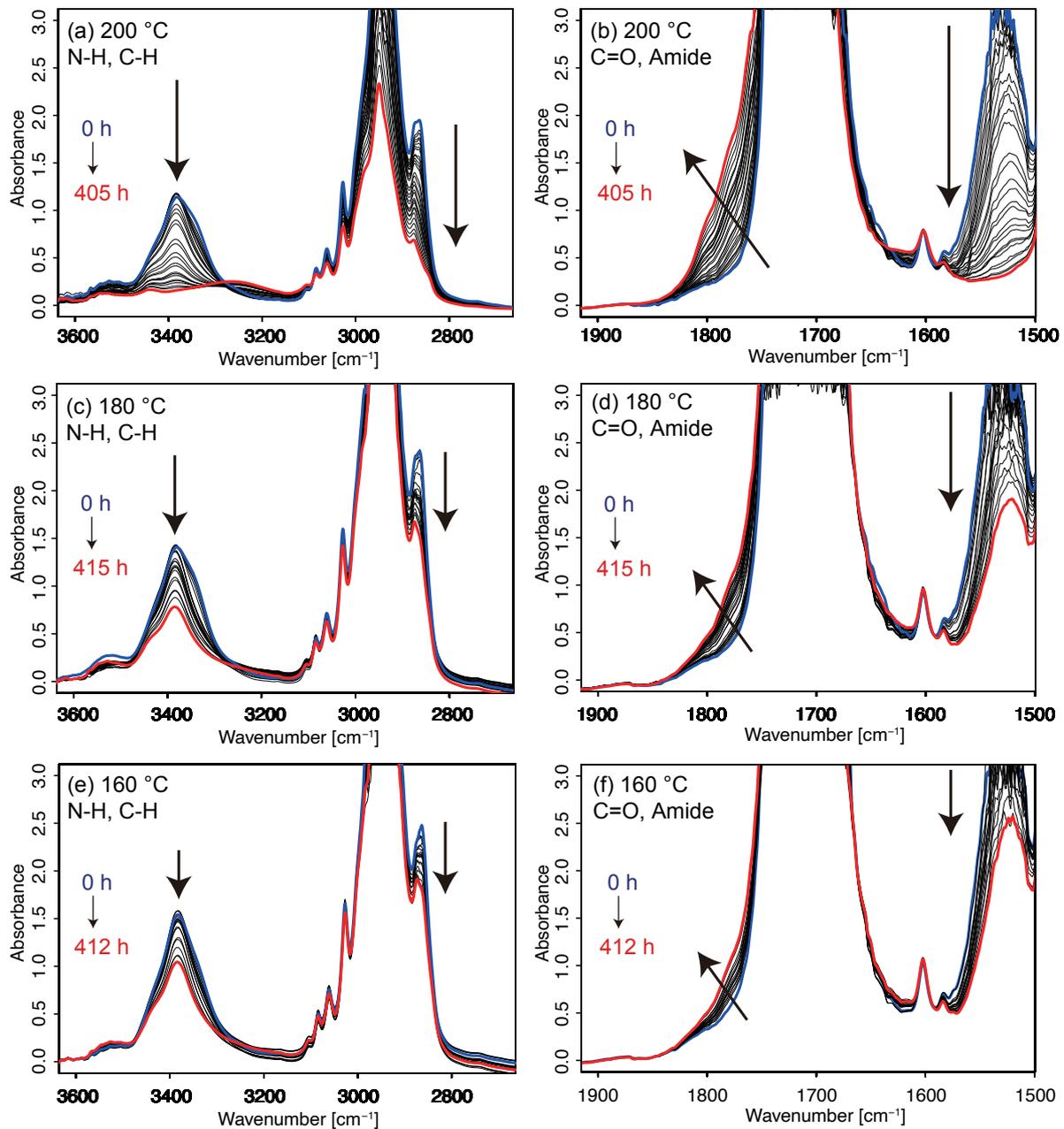


Fig.8.1 熱劣化処理に伴う IR スペクトルの変化, (a), (b) 200 °C; (c), (d) 180 °C; (e), (f) 160 °C

結合の BDE と比べて著しく低いことが知られている [215, 221]. それらの高分子材料劣化では、低 BDE 位置であるヘテロ原子の α 位にある C-H 結合における水素引き抜きが選択的に起こるために、そこを劣化サイトとして酸化劣化が進んでいく. 熱劣化処理に伴う IR スペクトル変化の結果をもとに、AUN に含まれるヘテロ原子の周辺 (ウレタン結合とイソシアヌレート環) で想定されるアルキルラジカル及びアミノラジカルの構造を Fig. 8.2 に示す.

また、C=O 結合領域高波数側へのテーリング ($1800\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$) 形成は安定な劣化生成物の

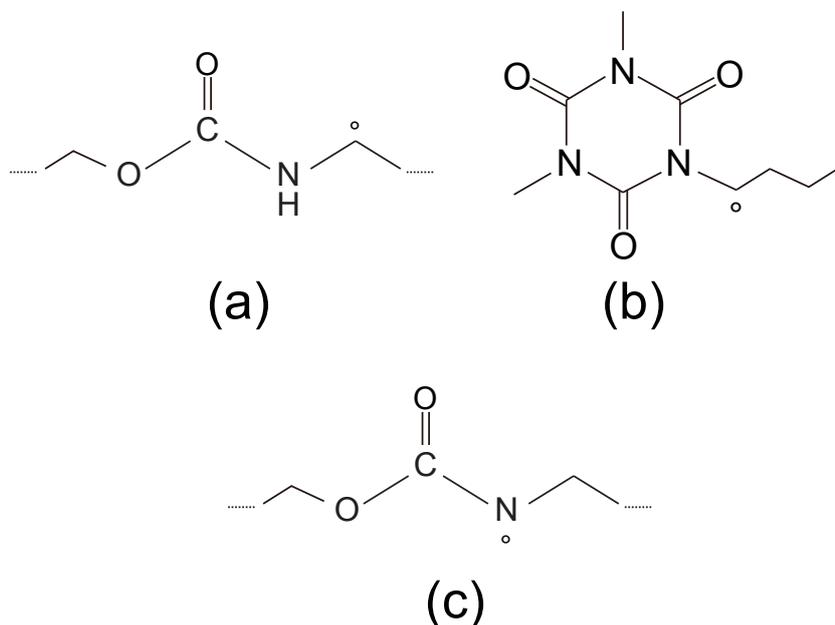


Fig.8.2 AUN 熱劣化において想定されるラジカル種の構造

蓄積を示唆する重要な特徴のひとつである [59, 61, 65, 80, 88, 213]. 当該領域は、多種の酸化生成物のピークが重畳し複雑ではあるが、kinetic モデリングに重要な劣化指標を含むことが期待される重要な領域である。IR スペクトル以外の結果や先行研究を参照しつつ、この領域に帰属される化学種の特定を含む詳細な議論は次項で行う。

熱劣化処理中に揮発あるいは切断・排出される化学種を特定するために GC-MS 測定を行った。ここでは、温度 200 °C のパイロライザー内部 (ヘリウム雰囲気) で 6 h 存置する間に発生したガスを分析した。この分析で得られた TIC (Total ion current) モードのパイログラムを付録 A.6 に示す。GC-MS 測定により特定された化学種を Table.8.1 に示す。ここでは、ポリオール由来のスチレン基及びメチルメタクリレート (MMA) の組み合わせからなる三量体を検出している。200 °C の瞬間熱脱着法による GC-MS 測定では、これらのフラグメントは観測されず、単に吸着水や残留溶媒が検出されたただけであった。言い換えれば、これらの三量体フラグメントは未反応物質ではなく、熱劣化に伴うネットワーク構造の切断により排出された化学種ということである。このメカニズムについては質量変化の結果と組み合わせて次項で詳細に議論する。

熱劣化処理に伴う高次構造変化

次に、熱劣化処理に伴う AUN の物性変化について示す。AUN と未架橋のポリオールの熱劣化に伴う重量損失挙動を Fig. 8.3 に示す。また、Fig. 8.3 中では 200 °C の air 雰囲気と真空中での AUN の重量減少挙動についても比較している。

Table8.1 ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC-MS) で検出した主な揮発生成物

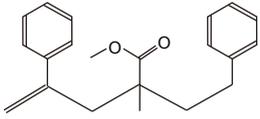
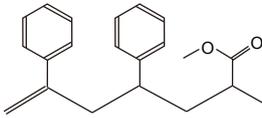
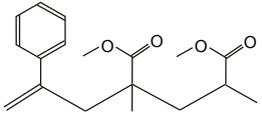
Retention time [min]	Origin	Formula
14.9, 15.1, 16.3	St dimer and MMA	
15.0, 15.2, 15.7	St dimer and MMA	
16.1, 16.2	St and MMA dimer	

Fig. 8.3 に示した重量減少の挙動から以下の特徴を読み取ることができる。

- 全ての水準において、最初期 (0-2 h の間) に 7% 程度の急速な重量減少を示す。これは吸着水あるいは残留溶媒の排出に起因する典型的な挙動である [222, 223]。
- 重量減少曲線は劣化サイトの減耗に伴う典型的な auto-decelerate 型の形状を示す [61, 115]。
- air 雰囲気での熱劣化において、熱劣化温度によらず、AUN とポリオールで重量減少挙動は類似していた。より正確には、ポリオール単味のケースの方がわずかに重量減少が大きかった。これは、系外へ排出される揮発性物質の生成はポリオール部に由来していることを意味し、GC-MS 測定から検出された化学種とも矛盾しない。
- 真空中での 200 °C 熱劣化では air 雰囲気と比較して重量減少は限定的で、分子切断と揮発性物質の生成はわずかであることがわかる。

次に、air 雰囲気 (160, 180, 200 °C) 及び真空 (200 °C) 条件下での熱劣化処理に伴うガラス転移温度 T_g の変化を観察した。Air 雰囲気及び真空中 200 °C で熱劣化を実施した場合の T_g

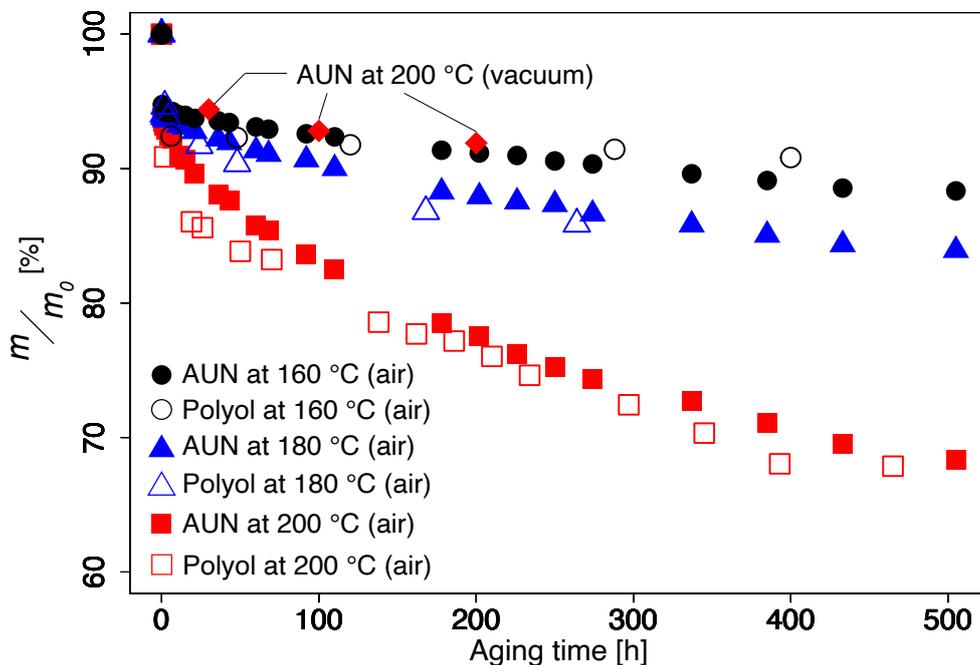


Fig.8.3 AUN およびポリオール熱劣化 (160-200 °C) による air および真空下での重量減少挙動

変化を DSC 測定から評価した (Fig. 8.4(a)). この結果によれば, air 雰囲気及び真空熱劣化のどちらの条件においても T_g は増加したが, 酸化を伴う air 雰囲気の方が顕著な T_g 増加を示した. Fig. 8.4(b) に, DMA 測定により評価した T_g 変化挙動の熱劣化温度依存性を示す. 未劣化の AUN と比較して, 全ての水準で劣化後に T_g は増加しており, 高温で劣化させた試料ほど高い T_g を示した. 全ての熱劣化条件において, 劣化初期に急激な T_g 増加を認めるが, これは系内の低分子 (吸着水や残留溶媒) 成分が排出されることによる可塑化効果の消失に起因すると思われる. その後の T_g 増加は劣化に伴う分子鎖の運動性低下を示唆し, これは架橋形成や C=O 結合の導入による分子間水素結合形成によって引き起こされたと考えられる.

DiMarzio 理論 [66] によると, T_g 増加は架橋形成のみならず分子鎖の flexibility とも関係する. 第 4 章で見られたような AUN の光劣化に伴う架橋卓越が熱劣化においても起こっていることを主張するためには, T_g 増加を確認するだけでは不十分である. そこで補足的に air 雰囲気 200 °C で熱劣化した AUN の膨潤度変化を検討した (Fig. 8.5). 熱劣化処理が進むにつれて膨潤度は減少しており, この結果に至った要因として以下の 2 つが考えられる.

1. 劣化に伴う架橋密度の増加に伴い膨潤度が低下した.
2. 酸化を始めとする AUN の分子構造変化により, 膨潤溶媒として使用したトルエンとの親和性が低下した.

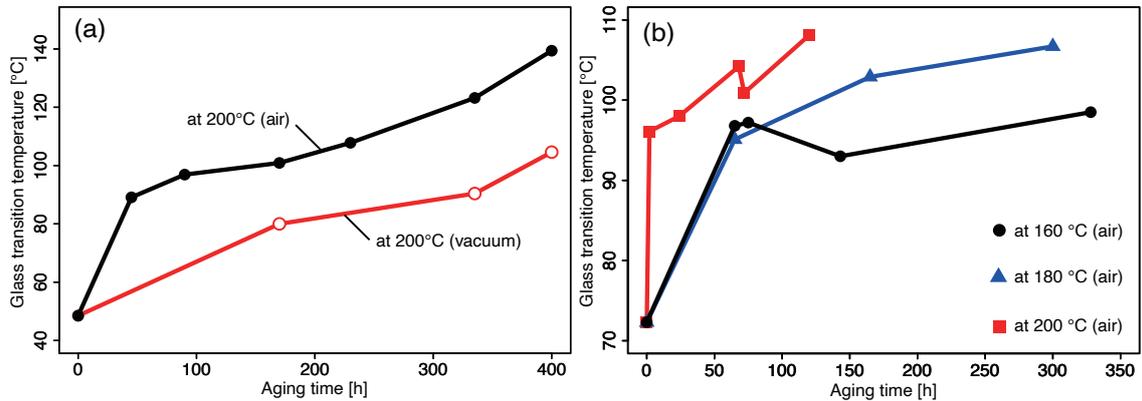


Fig.8.4 熱劣化に伴うガラス転移温度 T_g の変化
 (a) 200 °C における air 雰囲気及び真空熱劣化の比較 (DSC 測定)
 (b) T_g 変化の熱劣化温度依存性 (DMA 測定)

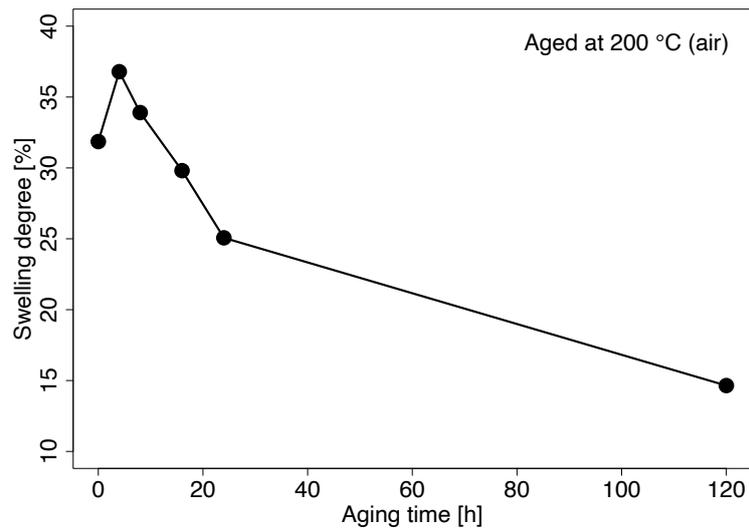


Fig.8.5 Air 雰囲気 200 °C で熱劣化した AUN の膨潤度変化

加えて、架橋形成と比較して、ある程度の主鎖切断が起こっているのであればゾル分率の増加が見込まれる [38] が、今回の系において劣化処理後のゾル分率は常に 0.5% 以下であった。これらの結果を総括して、熱劣化を受ける AUN においては架橋形成が卓越したネットワーク構造の変化を生じることが想定される。AUN のような 3 官能基系ネットワーク構造の場合は、1 つの架橋形成イベントにつき弾性鎖 EAC が 2 本増加し、1 つの切断イベントにつき 3 本減少する [192]。架橋形成の卓越を認めるのであれば、 $2(\text{crosslink}) - 3(\text{chain scission}) > 0$ が成立し、架橋形成の頻度が分子鎖切断の頻度の $2/3$ を上回ることに等価である。

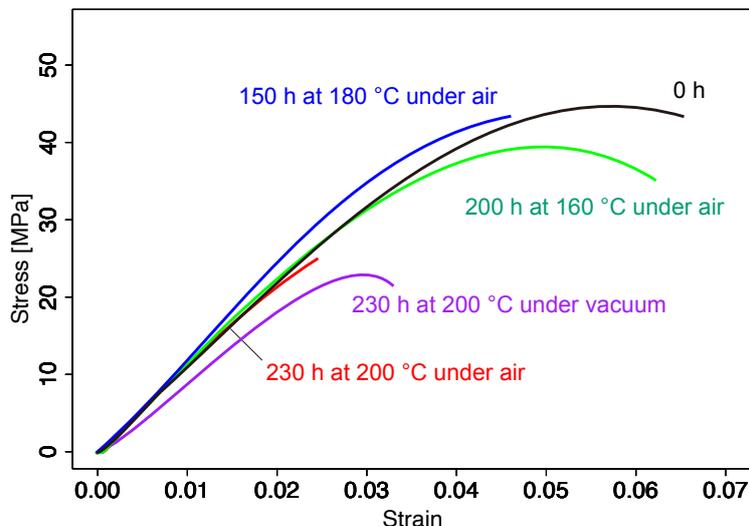


Fig.8.6 未劣化/劣化後の AUN の代表的な応力ひずみ曲線

熱劣化処理に伴う引張特性の変化

AUN の劣化前後の代表的な応力ひずみ曲線を Fig. 8.6 に示す．未劣化の AUN の応力ひずみ曲線は約 6% ひずみで最大応力を示し，わずかな塑性挙動を示して約 6.5% ひずみで破断に至る．熱劣化処理による弾性率変化は限定的であり，劣化が著しい場合には弾性域内で破断にする．注目すべきは，劣化を受けた AUN の応力ひずみ曲線の下面積が未劣化状態と比較して減少していることである．この面積は材料の靱性 (toughness) と考えることができ [224]，今回見られた劣化に伴う靱性の低下は AUN ネットワーク構造の脆化を示唆する [58, 224]．Air 雰囲気中で劣化させた場合は，真空熱劣化の場合と比べて靱性の低下が顕著であった．詳細な議論は次項以降で行うが，この結果は酸化劣化による追加的な架橋形成に起因するものと考えられる．

8.3.2 考察

ここでは，前項までに得られた実験結果に基づき AUN の一連の熱劣化メカニズムの説明を試みる．特に，次に列挙する視点を中心に議論を進める．

- AUN の熱劣化に伴う分子構造変化を引き起こす劣化反応パスの特定．
- 熱劣化処理による機械特性の変化から見る AUN の構造-物性関係．
- 劣化挙動を代表する化学種の特定及びその変化を予測する劣化反応 kinetic モデルの導出．

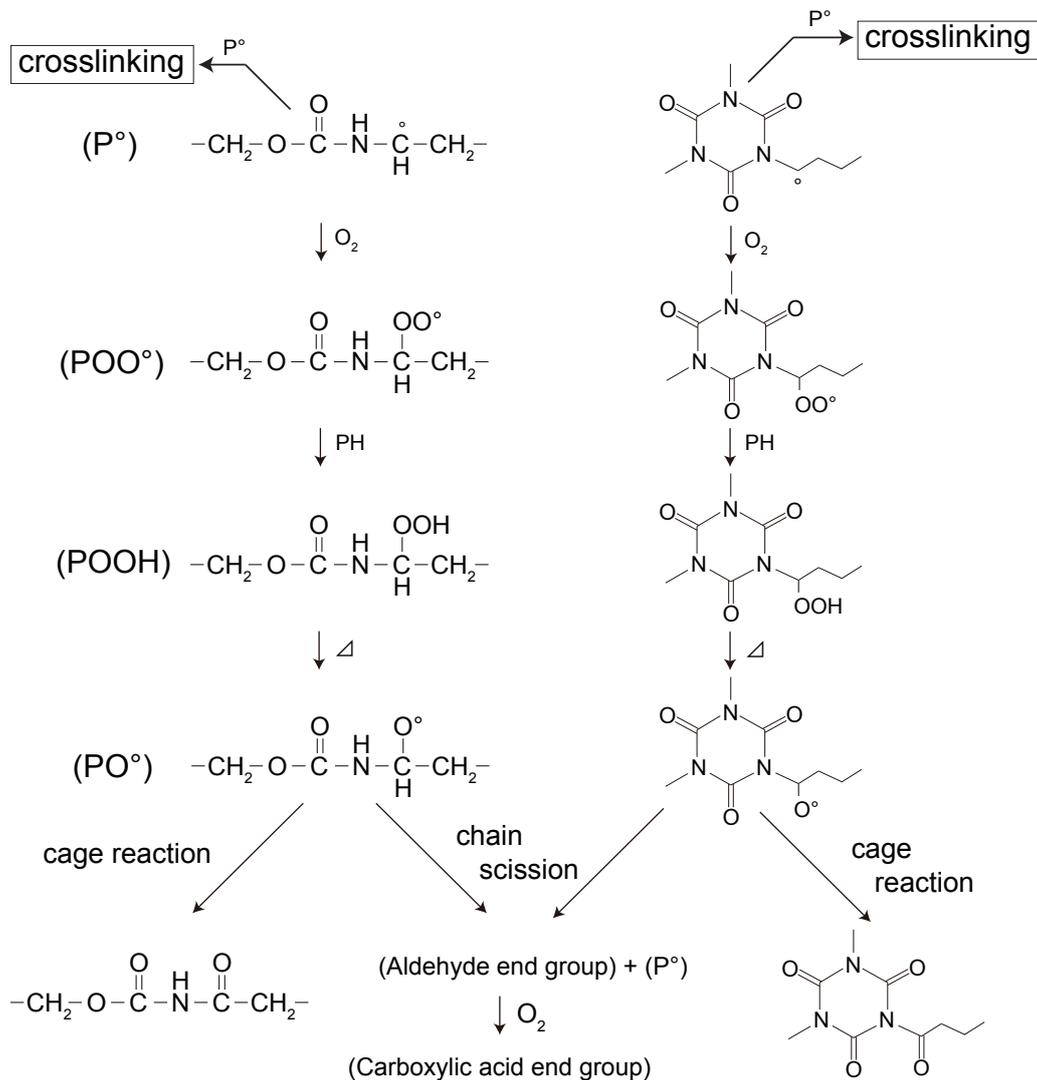


Fig.8.7 AUN の熱酸化劣化反応機構

ミクروسケールの分子構造変化機構

熱酸化劣化を代表的な指標となる化学種は IR スペクトル上 $1800\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ が示すカルボニル種 (AUN の場合は主にイミド) の出現・蓄積である (Fig. 8.1). 上記の傾向は真空熱劣化では観測されず, 酸化劣化により生成した物質に対応する特徴であることを強調しておく. 考えるメカニズムは系内に含まれる N 原子 (ウレタン結合とイソシアヌレート環) の α 位の C-H 結合の水素引き抜きに始まる自動酸化機構である (Fig. 8.7). Fig. 8.7 に示した 2 つの劣化サイトは隣接 N 原子の電気陰性度が高く, CH_2 基上に電子誘起効果 (induction effect) を生じることによって水素引き抜きを受けやすい環境にある (低 BDE 位置)[215, 221].

アルコキシラジカル ($\text{PO}\cdot$) は “cage reaction” 機構を経て, 分子鎖切断を伴わず in-chain の

イミド構造を形成する場合があります、これはポリアミド [115] やエポキシ樹脂 [116] の熱酸化劣化でも報告されている。前項の実験結果によれば、分子鎖切断は限定的であった。このことから $\text{PO}\cdot$ の多くは分子鎖切断を伴わずにイミド構造に転換されていることが想定される。これは次項の kinetic モデルの構築に向けて有用な手がかりとなる。AUN における in-chain のイミド構造は *N*-アシルウレタンとも言い、IR スペクトル上 $1780\text{-}1765\text{ cm}^{-1}$ の領域に吸収帯を持つ [170]。改めて Fig. 8.1 を見ると、 $1780\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ の吸光度が劣化初期から少しずつ増加していく様子を確認でき、劣化指標の有力な候補となる。一方で、 $\text{PO}\cdot$ のもう一つの反応経路として β 切断を伴うパスを考える必要があるが、最終的に末端カルボン酸の生成に至る反応経路を Larché, Bussière, Gardette が提示している [65]。IR スペクトル上でカルボン酸由来は 1756 cm^{-1} (isolated) 及び 1711 cm^{-1} (dimer) の吸収バンドを持つ [115, 225]。

これらの劣化生成物由来の信号に加えて、特に重度に劣化が進行した試料においては $1800\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$ の領域の吸光度増加が認められる。Fig. 8.7 に示した N 原子周辺の劣化反応由来で当該領域に吸収帯を持つ生成物は存在せず、これはポリオール部の酸化劣化を示唆する可能性がある。想定された主要な劣化サイトが反応消費されて減耗することで、次に劣化を生じやすい箇所の劣化が顕在化する可能性については Richaud らの “co-oxidation model” で考察されている [226]。ポリオール部の酸化劣化を考察すると、側鎖上のエステル基周辺が酸化サイトとなる可能性がある [56]。Lazzari, Chiantore [56, 188, 227] は、熱劣化及び光劣化をうけるアクリル、メタクリル系ポリマーにおいてエステル基周辺の酸化により無水酢酸 (1805 cm^{-1}) や γ -ラクトン (1780 cm^{-1}) を形成することを指摘した。しかし、エステル基の α 位 C-H 結合の BDE は量子化学計算から約 $380\text{-}400\text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ と見積もられており、これは第一劣化サイトと想定する N 原子の α 位 C-H 結合の BDE (約 $360\text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$) よりも大きいことに注意したい。たとえば、未劣化状態の AUN において $200\text{ }^\circ\text{C}$ のカノニカル分布を仮定できる反応系を想定した時、BDE が大きいエステル側が優先的に劣化を受ける確率は 1% 以下であり、第一劣化サイトである N 原子の α 位の劣化進行が支配的である。ただし、前述の通り第一劣化サイトのほとんどが劣化により消費された場合には、ポリオール部の劣化を考慮する必要があると言えよう。

加えて、Fig. 8.1 から確認できるもう一つの重要な特徴として N-H 結合 (3385 cm^{-1}) の消費がある*1。N-H 結合の分解はアミニルラジカル ($\text{N}\cdot$) の生成を示唆しており (Fig. 8.2)、これは AUN の劣化反応 kinetic モデルでも考慮すべき反応経路である。Danen らによれば [228]、2つのアミニルラジカルのカップリングが起こり得るという。即ち、次の反応機構が想定される： $\text{N}\cdot + \text{N}\cdot \longrightarrow \text{N-N}$ (crosslinking)。以上の議論を踏まえて、次項では AUN 熱劣化反応 kinetic モデルを提案する。

*1 近傍の 3240 cm^{-1} 周辺のわずかな吸光度増加はおそらくウレタン結合部由来のイミド構造が持つ N-H 結合の吸収を示唆していると思われるが、モル吸光係数も小さくイソシアヌレート環由来のイミドは N-H 結合を持たないために顕著なピークとして確認できるわけではない。

構造-物性関係の変化と材料脆化

Fig. 8.4 に示す通り、あらゆる熱劣化条件において AUN の T_g は増加した。ネットワークポリマーの形態エントロピーを考慮した T_g 変化を支配する理論式: DiMarzio 理論 [66] がある。

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - K_{DM}FN} \quad (8.2)$$

で与えられる。ここに、 T_{gl} は「仮想的な」線状高分子鎖の T_g 、 K_{DM} は DiMarzio 定数、 F は chain 中にある回転可能な結合の数と関連する Flex パラメータ、 N は架橋密度である。

DiMarzio 理論から最初に考えられる T_g の要因は架橋密度の増加である。劣化反応過程で生成されたラジカル同士が再結合することにより架橋形成に至る (Fig. 8.7)。また、Tcharkhtchi ら [229] によると架橋形成を引き起こすアルキルラジカル ($P\cdot$) は不活性雰囲気でも生成される場合があり、真空熱劣化における T_g 増加を説明できる。

しかし、Eq. 8.2 によると、架橋形成のみが T_g 増加に寄与するわけではなく、 F パラメータや T_{gl} の影響も無視できない*2。Air 雰囲気の熱劣化では多数の C=O 結合が分子鎖上に導入される。第 5 章でも議論した通り、分子鎖上 C=O 結合は水素結合サイトとして機能し、分子鎖の運動性を低下させる。また、立体効果により分子鎖の回転を阻害することもある。これらの要因から酸化に伴い、系の凝集エネルギー密度 (CED: Cohesive energy density) が増加し、分子運動性が低下するために、DiMarzio 式 (Eq. 8.2) における T_{gl} 及び F パラメータの両方が増加する可能性がある。即ち、架橋形成のみならず多数の C=O 結合の導入も T_g 増加に寄与する。

ネットワーク構造変化の観点では、膨潤度の低下 (Fig. 8.5)、ゾル分がほとんど存在しないことと T_g 増加の結果を組み合わせると架橋形成が卓越することによるネットワークの高密度化を主張できると思われる。しかしながら、熱劣化に伴う重量減少挙動 (Fig. 8.3) を見るに分子鎖切断が全く起こっていないわけではない。ゾル分を生じずに重量減少が起こるメカニズムとしては、ポリオールのだングリング鎖からいくつかの構造ユニット (St や MMA) が揮発性物質として系外へ排出されることが挙げられる。だングリング鎖は系を可塑化する効果があるため、吸着水、残留溶媒、だングリング鎖由来の揮発性生成物の排出は熱劣化処理に伴う初期の T_g 増加及び重量減少の両方を同時に説明することができる。このメカニズムを裏付けるために、熱劣化処理を施したポリオールの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの変化を調べた (付録 A.7 参照)。200 °C で熱劣化処理したポリオールには C=C 結合が形成されていない。もし、主鎖に多数のランダム切断が起こっているのであれば不飽和の C=C 結合が検出されるはずである。これらの結果と GC-MS 分析結果 (Table. 8.1) を組み合わせると、ポリオール端部に存在する MMA 及び St ユニットの切断・排出が起こったと考えることができる。

*2 回転可能なユニットの慣性が大きくなり、分子鎖の運動性が低いほど、 F パラメータは大きい値を取る。

続いて、熱劣化による AUN の引張特性の変化と脆化と構造特性のつながりについて議論する。Fig. 8.6 に示した応力ひずみ曲線の特徴を次の通り整理する。

- 熱劣化処理前後で弾性域における勾配 (弾性率) に大きな変化は見られない。ただし、真空熱劣化の場合には弾性率の低下が見られた。
- 劣化が顕著な場合には、破断伸びが低下し、最大応力も低下する。

今回の引張試験は室温で実施しているため、試料である AUN はガラス状態にある。一般に、熱硬化性樹脂のガラス状態での弾性率は CED に比例することが知られる [230]。弾性率に顕著な変化が見られないことから熱酸化劣化の CED への影響は限定的である可能性がある。CED を推定する方法として Van Krevelen らは原子団寄与法 (Additive group contribution method) の適用を提案している [231]。

$$CED = \sqrt{\frac{\sum_i E_{coh}^{(i)}}{\sum_i V_m^{(i)}}} \quad (8.3)$$

ここで、 $E_{coh}^{(i)}$ は各ユニットの凝集エネルギー、 $V_m^{(i)}$ は各ユニットのモル体積である。熱劣化による極性基の付与を伴うイミド構造の形成は、Eq. (8.3) 右辺の分母と分子の両方を増加させ、その平方根が CED に寄与する。結果として弾性率に寄与する CED は、熱劣化により大きく変化しない可能性がある。実際に、熱酸化劣化を受けたエポキシ樹脂の系では T_g は大幅に増加したものの、CED の変化は限定的であり弾性率にはほとんど変化が見られないケースが報告されている [232]。

一方で、靱性 (あるいは吸収エネルギー) の定義のひとつ [224] である応力ひずみ曲線の下での面積は未劣化状態と比較して減少していることは注目に値する (Fig. 8.8)。

靱性の低下は劣化に伴う脆化の進行を示唆していると考え、劣化生成物 (イミド) の蓄積及び T_g との相関関係を検討してみる (Fig. 8.9)。Fig. 8.9 の線形プロットによれば、劣化に伴う靱性の低下はイミド濃度及び T_g と強い相関関係があり、劣化指標としても機能しうることが示唆された。ここから言えることは、熱劣化の進行に伴う分子構造変化はメソスケールの架橋形成や分子運動を制限し、靱性の低下及び材料脆化へと向かっていく^{*3}。したがって、AUN の熱劣化に関する kinetic モデルを構築し、劣化生成物の蓄積挙動を予測することができれば、任意の熱劣化条件における AUN の寿命を大まかに評価できる。次項では、AUN 熱劣化の kinetic モデルの構築を試みる。

^{*3} より正確に材料脆化を主張するためには、き裂進展抵抗性を評価する Essential Work of Fracture (EWF) 法 [233, 234] によってノッチ付き試料を分析する必要がある。

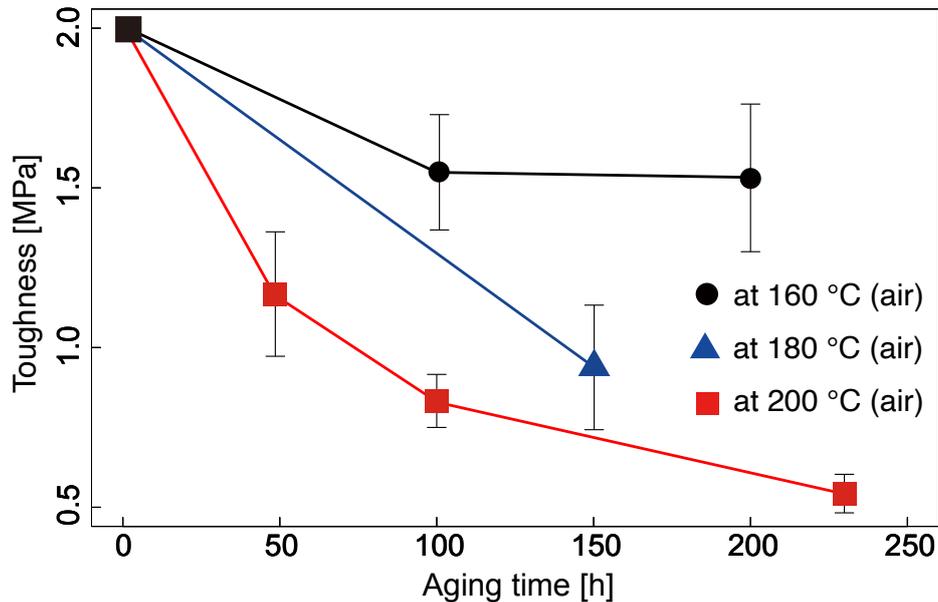
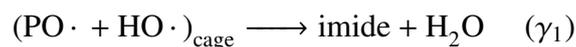
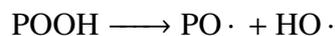


Fig.8.8 熱劣化処理に伴う AUN の靱性変化

8.3.3 Kinetic モデリング

本項では、これまでに得られた実験結果から AUN の熱劣化反応 kinetic モデルの構築を試みる。当モデルの目的は、ネットワーク構造変化の結果に矛盾せず^{*4}、化学的劣化を示す重要な指標であるイミド種の蓄積挙動を効果的にシュミレートすることである。ここでは、“cage reaction”機構を介したイミド種の反応生成経路を含む AUN の熱劣化反応スキームを反応速度論に展開して議論する。

まずは、系内のヒドロペルオキシド POOH の分解による initiation 機構を次の通りモデル化する。



^{*4} $2(\text{crosslink}) - 3(\text{chain scission}) > 0$ を満足する。

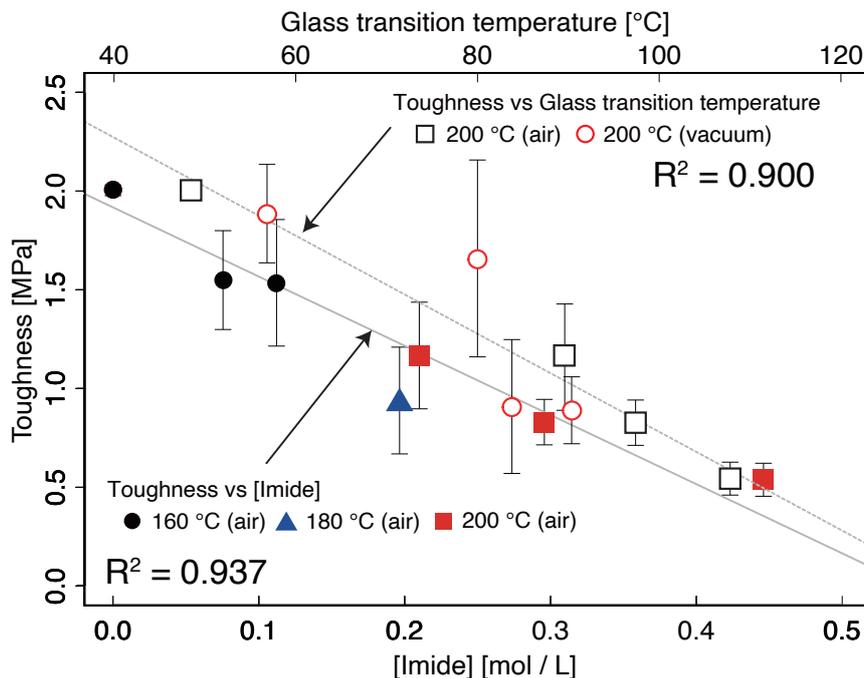


Fig.8.9 靱性 vs 劣化生成物 (イミド) 濃度, ガラス転移温度 T_g の線形プロット

ここに, $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ は各反応パスの分岐係数であり, $\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 = 1$ を満足する. AUN 系の POH の化学種として想定したヒドロキシウレタン (hydroxyurethane) は不安定化であり, さらなる分子鎖切断によりカルボン酸に変換される [115]. これを次のように表現する.

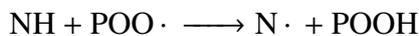


また, air 雰囲気及び真空中での熱劣化試験の結果からアルキルラジカル ($P\cdot$) の生成とそれに続く架橋形成が示唆された. したがって, C-H 結合の熱開裂 (thermolysis) が引き起こすアルキルラジカル生成の経路を考慮すべきである.



ここに, PH は劣化サイト^{*5}であり, N 原子の α 位の C-H 結合に対応する (Fig. 8.2).

Fig. 8.1 によると, air 雰囲気の熱劣化 (160, 180, 200 °C) で N-H 結合の減少・消失が起こっている. 酸素の存在により引き起こされる N-H 結合の分解経路として次のパスを考慮に入れる [235].



^{*5} PH は Polymer substrate の意味

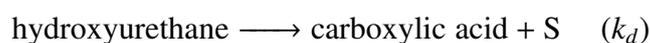
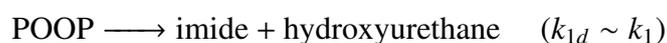
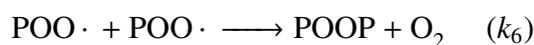
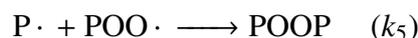
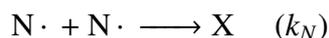
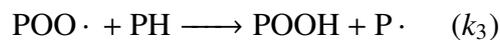
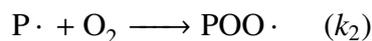
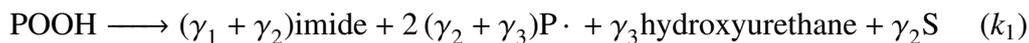
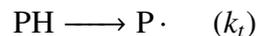
ここに、NH はウレタン基が有する N-H 結合、N \cdot はアミニルラジカルである (Fig. 8.2(c)). 既往研究によれば、2つのアミニルラジカルがカップリングすることで、架橋形成に至ることが知られる [228].



Ogawa, Nomura の実験的検討によれば [236], アミニルラジカルは水素引き抜きや β 切断はほとんど起こらないという. アミニルラジカルの propagation 機構で生成されるニトロキシラジカル (NO \cdot) は, アミン系酸化防止剤と似た働きをする可能性がある. NO \cdot はアルキルラジカル (P \cdot) をトラップし, 安定化効果を与える場合がある. しかし, 通常 150 °C 以上の高温環境において, その効率は著しく低下するために, ここでは NO \cdot の安定化効果は考慮しないこととする [235].

最後に, P \cdot +POO \cdot 及び POO \cdot +POO \cdot の termination 機構から生成される過酸化物 POOP について考える. POOP は POOH と同じく不安定な O-O 結合を有するため, 容易に分解される. POOP の分解ではイミド種とカルボン酸が同じ割合で生成されることが指摘されている [213, 115].

ここまでの議論をもとに, AUN の熱劣化反応 kinetic モデルで考慮すべき全ての反応経路を改めて列挙する. ここで, S, X はそれぞれ切断と架橋に対応する.



反応速度論により立式される解くべき連立微分方程式を次に示す。

AUN 熱劣化 kinetic モデルの連立微分方程式

初期条件: $[PH]_0 = 1.0$ [mol·L⁻¹], $[NH]_0 = 0.5$ [mol·L⁻¹], $[POOH]_0 = 0.01$ [mol·L⁻¹],
 $[O_2] = 4 \times 10^{-4}$ [mol·L⁻¹], $[P\cdot]_0 = [POO\cdot]_0 = [N\cdot]_0 = [POOP]_0 = [Imide]_0 =$
 $[Carboxylic\ acid]_0 = [Hydroxyurethane]_0 = X_0 = S_0 = 0$

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = k_t[PH] + 2(\gamma_2 + \gamma_3)k_1[POOH] - k_2[P\cdot][O_2] + k_3[PH][POO\cdot] - 2k_4[P\cdot]^2 - k_5[P\cdot][POO\cdot] \quad (8.4)$$

$$\frac{d[POO\cdot]}{dt} = k_2[P\cdot][O_2] - k_3[PH][POO\cdot] - k_5[P\cdot][POO\cdot] - 2k_6[POO\cdot]^2 - k_{NH}[POO\cdot][NH] \quad (8.5)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_1[POOH] + k_3[PH][POO\cdot] + k_{NH}[POO\cdot][NH] \quad (8.6)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_t[PH] - (2 - 2\gamma_1 - \gamma_2)k_1[POOH] - k_3[PH][POO\cdot] \quad (8.7)$$

$$\frac{d[NH]}{dt} = -k_{NH}[POO\cdot][NH] \quad (8.8)$$

$$\frac{d[N\cdot]}{dt} = k_{NH}[POO\cdot][NH] - k_N[N\cdot]^2 \quad (8.9)$$

$$\frac{d[POOP]}{dt} = k_5[P\cdot][POO\cdot] + k_6[POO\cdot]^2 - k_{1d}[POOP] \quad (8.10)$$

$$\frac{d[Imide]}{dt} = k_1(\gamma_1 + \gamma_2)[POOH] + k_{1d}[POOP] \quad (8.11)$$

$$\frac{d[Hydroxyurethane]}{dt} = \gamma_3 k_1[POOH] + k_{1d}[POOP] - k_d[Hydroxyurethane] \quad (8.12)$$

$$\frac{dS}{dt} = \gamma_2 k_1[POOH] + k_d[Hydroxyurethane] \quad (8.13)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_4[P\cdot]^2 + k_N[N\cdot]^2 \quad (8.14)$$

次に、ここで用いる各反応過程の速度定数 (k_i) の決定方法について述べる。まず、*a priori* に文献から決定される速度定数とその根拠を示す。ラジカル propagation 過程は対象系によらず共通の特徴を示すことが知られるため [113, 115, 215, 226, 237], 対応する k_2, k_3 は固定される。 k_2 は P・ラジカルに酸素が付加する過程にあたるが、この過程は k_1, k_3 と比べて著しく速い。ここでは、Okamba-Diogo ら [115] がポリアミド系で用いた $k_2 = 10^6$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$] を採用した。また、 k_3 は POO・ラジカルによる水素引き抜き過程に対応し、これは想定される劣化サイトの BDE から Korcek 則 [238] から温度依存性を含んだ形で表現される。ここでは、劣化サイトである N 原子の α 位 C-H 結合の BDE (約 360 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]) を用いて、

$$k_3 = \exp\left(19.517 - \frac{55000}{RT}\right) \quad (8.15)$$

と計算できる。ここに、 R は気体定数 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] であり、 T は絶対温度 [K] である。

一般に、termination 機構 (k_4, k_5, k_6, k_N) は分子運動性に依存し、高温での熱劣化において他の反応ステップと比較して十分に速く起こる。ここでは、実質的な温度依存性はないと仮定した ($E_4 = E_5 = E_N = 0$) ただし、立体効果により POO・+POO・の機構は他の termination 機構と比較して小さく、例外的にわずかな温度依存性 ($0 \leq E_6 \leq 10$ [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])[215] を許してフィッティングパラメータとして取り扱う。

加えて、Sager の研究 [239] によれば、POOP の開裂にかかる速度定数 (k_{1d}) は POOH の分解よりもわずかに小さい値を取るという (ただし非常に近い値である)。ここでは暫定的に、それらが等しいと仮定した ($k_{1d} \sim k_1$)。

A priori に決定されない速度定数 ($k_t, k_1, k_{NH}, k_4, k_5, k_6, k_d$) は対象とする系の化学的性質や分子運動性に依存するため、試行錯誤によってパラメータの逆同定を行う必要がある。

次に、初期条件の設定について述べる。劣化サイトである N 原子の α 位 C-H 結合濃度に相当する $[PH]_0$ は試料組成から計算することができる ($[PH]_0 = 1.0$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$])。また、N-H 結合の初期濃度も同様にして計算可能である ($[NH]_0 = 0.5$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$])。AUN 中の酸素濃度が Henry 則 ($p_{O_2} = [O_2] \times S_{O_2}$) によって支配されていると仮定し、大気中酸素分圧 0.21 [bar] 及びウレタンゴムの酸素溶解度係数 $S_{O_2} \sim 10^{-8}$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$] (文献値) [240] から $[O_2] = 4 \times 10^{-4}$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] を得た。

アウトプットの形式は上記連立微分方程式の解として、一連の化学種濃度の時系列データが得られる ($[P\cdot](t), [POO\cdot](t), [POOH](t), [POOP](t), \text{etc.}$)。Fig. 8.10 に示した実験データと一致するように未知パラメータとして取り扱う速度定数 ($k_t, k_1, k_{NH}, k_4, k_N, k_5, k_6, \gamma_1, \gamma_2$) を決定する。*A priori* に決定されないパラメータの調整方法は次の方法によった。まずは、これまでに成功を収めている既存モデル [115, 116] のパラメータセットから出発し、物理的に許容される速度定数間のオーダー ($k_4 > k_5 > k_6 > k_2 \gg k_3$) を守る範囲内で試行錯誤的に自動酸化ループ中の主要な速度定数 (k_1, k_4, k_5, k_6) を先に決定する。その後、それ以外のマイナーパラメータ

(k_t, k_d, k_N, k_{NH}) は初期値を 0 に設定し、それらを少しずつ増加させることで最終的なパラメータセットを確定させる。

劣化生成物であるイミド濃度は Lambert-Beer 則 (Eq. (8.1)) から推定した。また、 $[PH](t), [NH](t)$ は IR スペクトル上で対応する吸収帯の吸光度の相対変化から

$$[PH, NH] = \frac{Abs(t)}{Abs(t=0)} [PH, NH]_0 \quad (8.16)$$

として計算した。 $[PH], [NH]$ にそれぞれ対応する 2859 cm^{-1} , 3385 cm^{-1} の吸光度を推定に用いた。Fig. 8.10 のシミュレーションに用いた反応速度パラメータ (k_i) と活性化エネルギーを Table. 8.2 に示す。また、採用した分岐係数 ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$) を Table. 8.3 に示す。

得られたシミュレーションを概観して、そこから確認できる特徴を以下の通り整理する。

- シミュレーション曲線は誘導期のない auto-deceleration 型の熱劣化挙動を再現することができている。
- 軽度の劣化である低反応率領域 ($[PH] > 0.7 \text{ [mol}\cdot\text{L}^{-1}]$, $[Imide] < 2.0 \text{ [mol}\cdot\text{L}^{-1}]$) では、シミュレーション精度は良好であった。
- 180, 200 °C 熱劣化における高反応率での劣化進行を過大評価している。これはおそらく、揮発性物質に起因するデータの感度低下及びポリオール部の補償的な劣化 (いわゆる “co-oxidation” 現象) が原因であると思われる [226]。

Table8.2 逆同定された 160 °C 熱劣化シミュレーションにおける速度パラメータ (k_i) 及び活性化エネルギー

Rate constants	k_t	k_1	k_2	k_3	k_{NH}	k_4	k_N	k_5	k_6	k_d
$[\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$	10^{-10}	3×10^{-5}	10^6	69.7	28	9.6×10^{10}	10^{10}	5.85×10^9	1.6×10^9	10^{-7}
$E_a \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	155	195	0	55	34.2	0	0	0	3.8	0

Table8.3 逆同定された initiation ステップの分岐係数 (γ_i)

γ_1	γ_2	γ_3
0.78	0.15	0.07

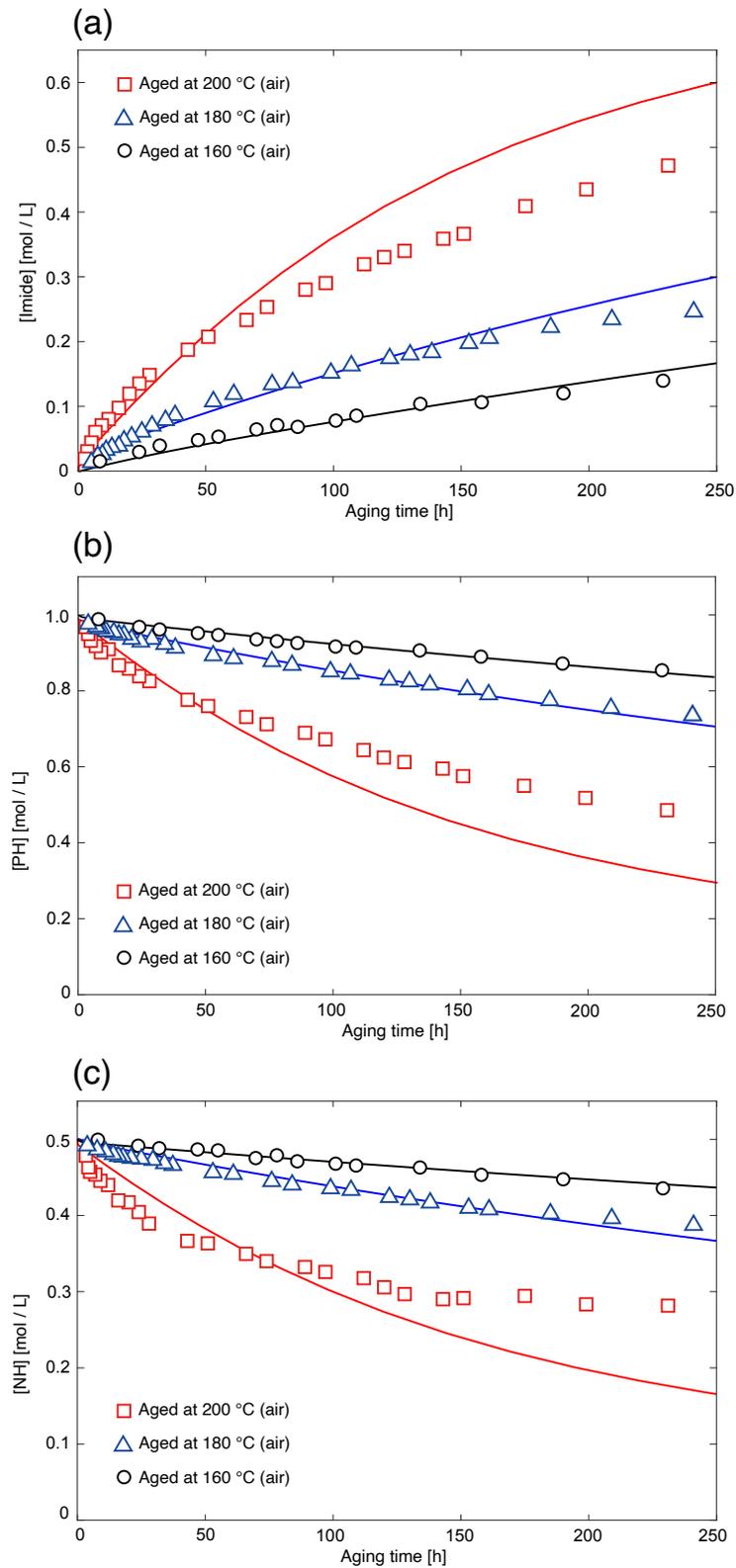


Fig.8.10 熱劣化 (160, 180, 200 °C) を受ける AUN の主要な化学種濃度の経時変化

(a) イミド, (b)PH, (c)NH

実線: シミュレーション曲線, プロット: 実験データ

次に、ここで得られたパラメータセットと類似の系の kinetic モデルで用いられたパラメータを比較することで AUN 熱劣化の特徴について理解を深める。劣化反応 kinetic において、系の化学的特徴が特に色濃く現れるのは initiation 機構 (k_1) と水素引き抜き機構 (k_3) である。前述の通り、 k_3 は系の BDE に基づき Korcek 則 [238] から決定しているためそれ以上の考察の余地はないと思われる。ここでは、initiation 機構に関わるパラメータ ($k_1, [POOH]_0, \gamma$) について AUN 系と類似の系 (ポリアミド 11 [115] およびエポキシ [116]) を比較してみる (Table. 8.4)。AUN 系では他の系と比較してやや小さい k_1 の値が採用された。一般に、 k_1 は想定する系の POOH の安定性に関係するため、AUN 系における POOH は他の類似系と比較してやや安定的であると言える。AUN 系の k_1 を変化させた感度解析結果を付録 B.2 に示す。その結果、温度が低いほどシミュレーション曲線は k_1 の値に敏感であり、200 °C 熱劣化のシミュレーションは得られた k_1 の値からの変化にそれほど敏感でないことがわかった。このことから、高温では POOH は十分に不安定であり、200 °C 熱劣化のシミュレーションはラジカル propagation 及び termination 過程が律速となると考えられる。また、ここで仮定した $[POOH]_0$ は類似系と同程度であり、initiation イベントあたりのカルボニル種の収率 (AUN 系では γ_1 に相当) はポリアミド 11 の系とほぼ同等の値を取る*6。AUN 系におけるイミド収率は $\gamma_1 = 0.78$ で、これは 78% の POOH 開裂が “cage reaction” 機構によりイミド構造を生成する反応経路を辿ることを意味する。

最後に、ネットワーク構造変化のシミュレーションについて述べる。熱劣化を受ける AUN は切断/架橋バランスにおいて架橋形成が優勢であることが実験結果から示された。ゆえに、弾性鎖 EAC 濃度の増加がシミュレーション結果に要請されている。EAC 濃度の時間微分は

$$\frac{d[EAC]}{dt} = \frac{d[2X - 3S]}{dt} = 2k_4[P\cdot]^2 + k_N[N\cdot]^2 - \gamma_2 k_1 [POOH] - k_d [Hydroxyurethane] \quad (> 0) \quad (8.17)$$

で与えられる [58]。Fig. 8.11 に示すように、 $[2X - 3S]$ は常に正の値を保っており架橋優勢の

Table 8.4 AUN 系と類似の機構を持つポリアミド 11, エポキシ/アミン系の k_1 (160 °C), $[POOH]_0$ 及び initiation 機構におけるカルボニル種収率 γ の比較

Sample	k_1 at 160 °C	$[POOH]_0$ [L·mol ⁻¹]	γ
AUN (present work)	3.00×10^{-5}	1.0×10^{-2}	0.78
Polyamide 11 [115]	3.76×10^{-3}	3.0×10^{-2}	0.77
Epoxy/amine network [116]	1.721×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.00

*6 エポキシ樹脂系よりは低い収率である。

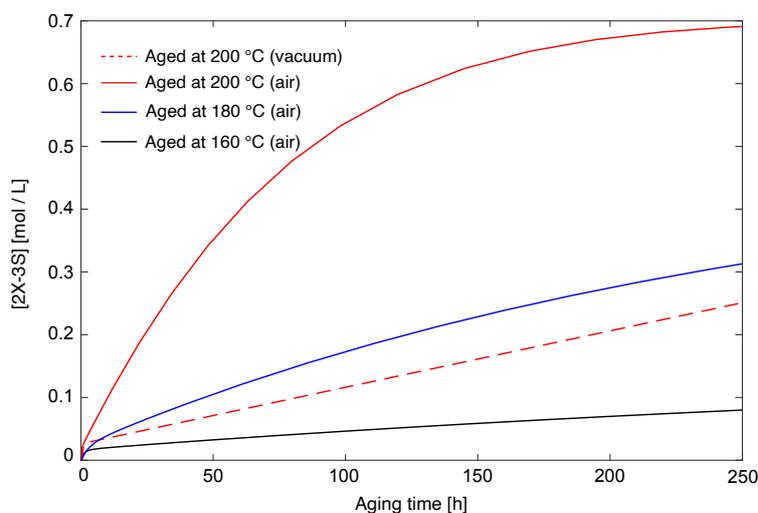


Fig.8.11 Air 雰囲気 (160, 180, 200 °C) 及び真空環境下 200 °C 熱劣化における弾性鎖濃度 [2X-3S] 変化のシミュレーション結果

状況を反映している。また、真空熱劣化のケースと air 雰囲気 200 °C 熱劣化では air 雰囲気の方が弾性鎖濃度 [2X – 3S] は高い値を示した。当シミュレーション結果は Fig. 8.4, 8.5 に矛盾せず、酸化劣化に伴う追加的な架橋の存在を支持する。また、分子鎖切断の収率に対応する γ_2 が $\gamma_2 < 0.27$ を満たす範囲であれば今回検討した全ての熱劣化条件において [2X – 3S] > 0 を満足する。

ここで得られた AUN 熱劣化反応 kinetic モデルの今後の展望として、重度の劣化を受けた高反応率領域での予測精度の向上が望まれる。IR スペクトル (Fig. 8.1) が示唆するように、高反応率領域では $1800\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$ の領域の吸光度増加に対応するポリオール部の劣化を考える必要がある。先に述べた通り、ポリオール部のうち劣化を受けやすいエステル基の α 位 CH_2 基の BDE は第一劣化サイトである N 原子の α 位のそれよりも高い。ゆえに、劣化初期では第一劣化サイトにおける選択的劣化進行を仮定することができるが、第一劣化サイトが十分に消費された高反応率領域の精度向上のためにはポリオール部の劣化を考慮した “co-oxidation model” を持ち出す必要がある。“Co-oxidation model” の構築には、第一劣化サイトとポリオール部の劣化の頻度 (確率的重み) を決定するために複数のポリオールを取り替えた網羅的な熱劣化挙動の把握が必要となるため、これは今後の課題としたい。

次節では、ここで得られた AUN 熱劣化 kinetic モデルの速度パラメータを一部流用して光劣化を対象とした kinetic モデルの構築を試みる。前章までに見てきたように、光劣化においても熱劣化と同様に切断/架橋バランスにおいて架橋形成が優勢であるというネットワーク構造変化の特徴に共通している部分があるだけでなく、自動酸化に関わる反応機構も類似している。そのため、AUN 熱劣化 kinetic モデルに一部修正を加えることで、連続的に光劣化現象へと当該モデルを拡張できることを期待する。

8.4 AUN 光劣化の反応 kinetic モデル構築

ここでは、前節において構築した AUN 熱劣化反応 kinetic モデルを光劣化現象に拡張することを試みる。先に述べた通り、熱劣化と光劣化はどちらも代表的な劣化因子として知られ、両者の劣化機構は類似している。どちらも主にラジカルを介した自動酸化機構によって分子切断や架橋形成といった分子鎖の形態変化を生じることでマクロな物性 (機械特性, 熱物性等) 変化につながってゆく。光劣化の自動酸化においても、結合エネルギーの低い C-H 結合を起点に劣化が進行し、その箇所を劣化サイトとして切断、架橋といった分子鎖の形態変化が引き起こされる。熱劣化モデルと同様にして、光劣化処理を施した試料の透過 IR 測定を実施し、そのスペクトル形状の変化から適用すべき反応スキームを最初に議論する。

Fig. 8.12 (a)-(f) に光劣化処理に伴う IR スペクトルの変化を示す。主要なピークの帰属は前節と同様の方法により実施した。熱劣化処理に伴う IR スペクトル形状変化と共通する特徴と異なる特徴について次の通り整理する。

光劣化・熱劣化共通の IR スペクトル形状変化の特徴

- C-N 伸縮振動と N-H 面内変角振動の組み合わせからなる Amide II バンド (1539 cm^{-1}) の吸光度減少。これはウレタン結合の分解 (切断) を示唆する [59, 175]。
- C=O 結合領域高波数側へのテーリング ($1800\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$)。これは C=O 結合を含む安定な光劣化生成物の蓄積と示唆する。特に、熱劣化の指標としても使用した 1770 cm^{-1} 周辺の吸光度増加は “cage reaction” 機構によるイミド構造の形成と対応する [170]。
- ウレタン結合の α 位 C-H 結合に起因する 2859 cm^{-1} の強度減少。これは自動酸化機構による水素引き抜きによる C-H 結合の分解、及びそれに続く酸化劣化生成物への転換を示唆する。

光劣化・熱劣化の間で異なる IR スペクトル形状変化の特徴

- ウレタン結合の分解に伴うウレタン末端の生成に起因すると見られる 1644 cm^{-1} の吸光度増加を確認した [65, 175]。
- 熱劣化で見られた 3385 cm^{-1} の吸光度減少は認められず、むしろ N-H, O-H 結合に帰属される $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ 領域全体にわたって、ピークがブロード化した。当該領域に帰属される化学種は、第一級アミン ($3483, 3251\text{ cm}^{-1}$)、カルボン酸 (3240 cm^{-1})、アルコール (3475 cm^{-1}) などが想定される [38, 59, 65]。アミン末端やカルボン酸末端の生成はウレタン結合の酸化劣化に伴って生成することは第 4 章で議論した (Fig. 4.9)。

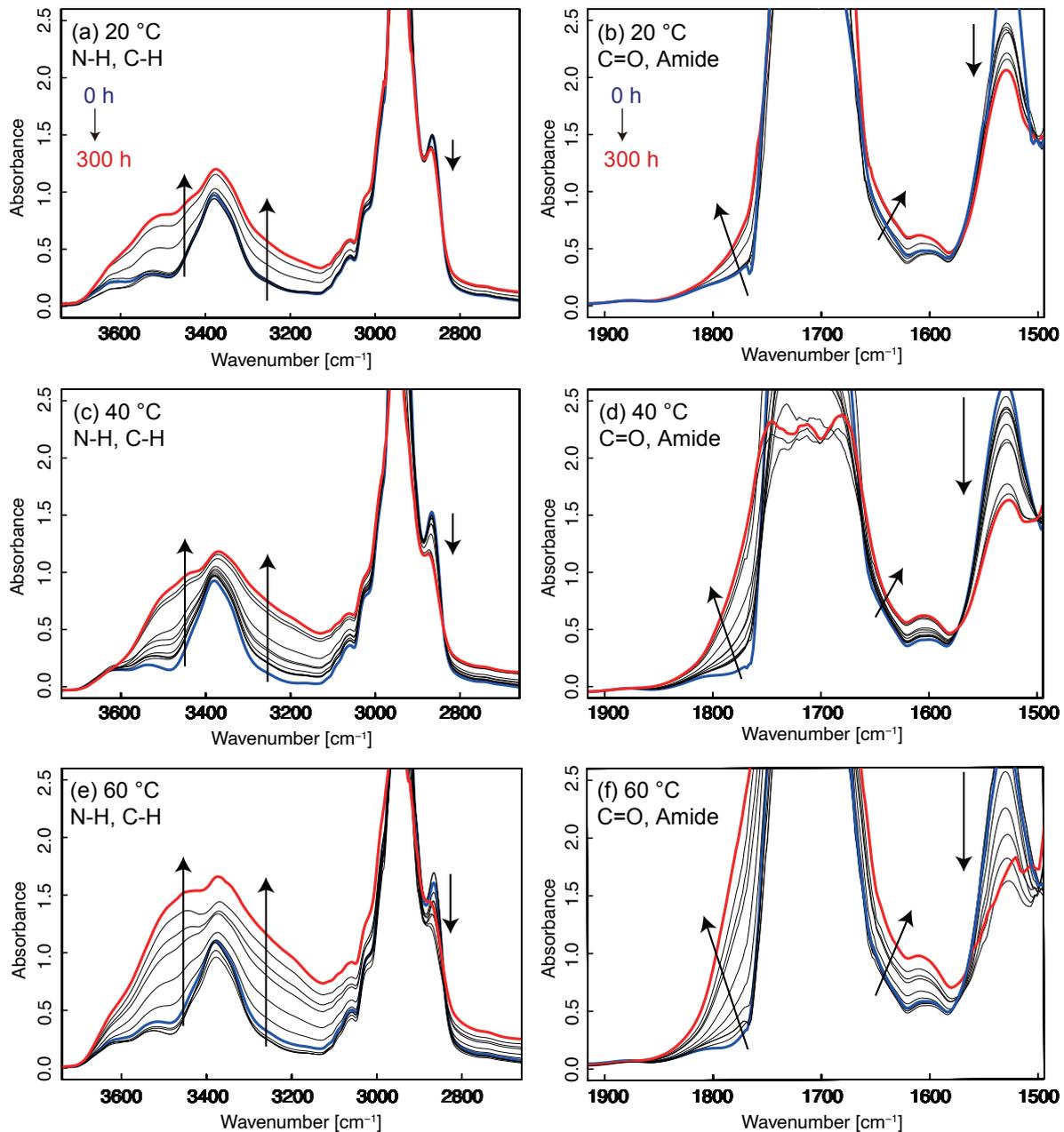


Fig.8.12 光劣化処理に伴う IR スペクトルの変化. (a), (b): 20 °C, (c), (d): 40 °C, (e), (f): 60 °C

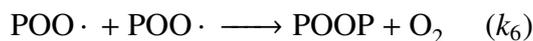
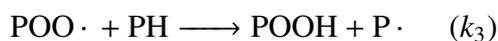
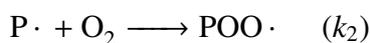
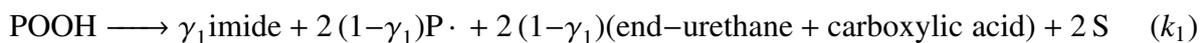
上記の特徴は Fig. 4.9 に示した光劣化反応機構から想定された末端構造の存在と矛盾せず、熱劣化の場合と同様に自動酸化機構により引き起こされた劣化であることを支持する^{*7}. そのため、熱劣化モデルで想定したスキームを概ね流用可能であると期待できる. ただし、AUN の熱劣化で確認された以下の 2 つの特徴は光劣化では見られないため、これらに対応する反応

^{*7} ちなみに、透過法 IR 測定から引き出されたこれらの結果は第 4, 5, 6 章で用いた ATR 法による IR スペクトル変化の特徴と全て一致している.

経路は光劣化モデルでは取り除くべきである。

1. N-H 結合の分解に伴うアミノラジカル ($N\cdot$) の生成. $NH + POO\cdot \longrightarrow N\cdot + POOH$
2. C-H 結合の非酸化的分解. $PH \longrightarrow P\cdot$

ここまでの議論をもとに, AUN の光劣化反応 kinetic モデルで考慮すべき全ての反応経路を次の通り列挙する. ここで, S, X はそれぞれ切断と架橋に対応する.



ここに, 熱劣化の場合と同様に γ_1 は 1 つの POOH 開裂イベントからイミド生成に至る収率 ($0 < \gamma_1 < 1$) である. ここで示した反応系の kinetics を支配する連立微分方程式は次のように書き下すことができる.

AUN 光劣化 kinetic モデルの連立微分方程式

初期条件: $[PH]_0 = 1.0$ [mol·L⁻¹], $[POOH]_0 = 0.01$ [mol·L⁻¹], $[O_2] = 4 \times 10^{-4}$ [mol·L⁻¹],
 $[P\cdot]_0 = [POO\cdot]_0 = [POOP]_0 = [Imide]_0 = [Carboxylic\ acid]_0 = [End - urethane]_0 = X_0 =$
 $S_0 = 0$

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = 2(1 - \gamma_1)k_1[POOH] - k_2[P\cdot][O_2] + k_3[PH][POO\cdot] - 2k_4[P\cdot]^2 - k_5[P\cdot][POO\cdot] \quad (8.18)$$

$$\frac{d[POO\cdot]}{dt} = k_2[P\cdot][O_2] - k_3[PH][POO\cdot] - k_5[P\cdot][POO\cdot] - 2k_6[POO\cdot]^2 \quad (8.19)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_1[POOH] + k_3[PH][POO\cdot] \quad (8.20)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -(2 - 2\gamma_1)k_1[POOH] - k_3[PH][POO\cdot] \quad (8.21)$$

$$\frac{d[POOP]}{dt} = k_5[P\cdot][POO\cdot] + k_6[POO\cdot]^2 - k_{1d}[POOP] \quad (8.22)$$

$$\frac{d[Imide]}{dt} = k_1\gamma_1[POOH] + k_{1d}[POOP] \quad (8.23)$$

$$\frac{d[End - urethane]}{dt} = 2(1 - \gamma_1)k_1[POOH] \quad (8.24)$$

$$\frac{d[Carboxylic\ acid]}{dt} = 2(1 - \gamma_1)k_1[POOH] + k_{1d}[POOP] \quad (8.25)$$

$$\frac{dS}{dt} = 2k_1[POOH] + k_{1d}[POOP] \quad (8.26)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_4[P\cdot]^2 \quad (8.27)$$

次に、反応速度定数 (k_i) の決定方法について述べる。基本的には前節の熱劣化反応 kinetic モデルの流用するが、initiation 過程にあたる POOH の開裂現象は光劣化の特殊性を反映する必要がある。熱劣化では単純に熱エネルギーによる開裂であったため Arrhenius 型の依存性でモデル化できた。しかしながら、光劣化における POOH 開裂現象では、照射光から受けるフォ

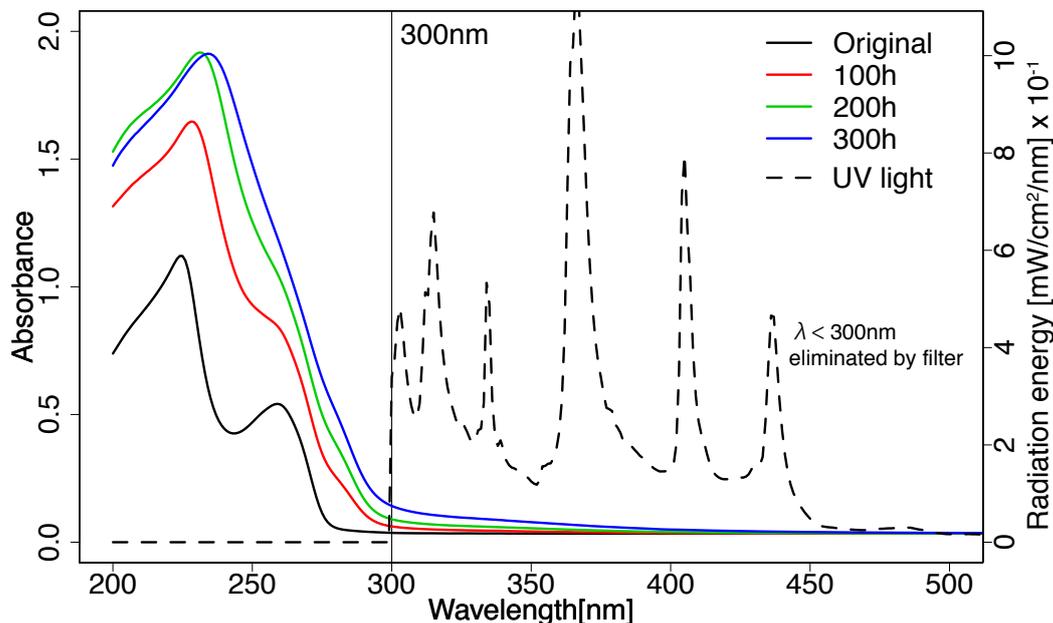


Fig.8.13 60 °C 光劣化処理に伴う UV-Vis スペクトルの変化と光源の分光分布

トン量とその量子効率に比例する [114]. 材料が受け取るフォトン量を見積もる方法はいつか存在するが [44, 113], 物質の吸光特性と照射光の分光分布の重なり積分 (Overlap integral) から見積もることができる. ここでは, 紫外可視分光 (UV-Vis) スペクトルと照射光の分光分布の間での重なり積分 J を考える. Fig. 8.13 に 60 °C 光劣化における UV-Vis スペクトルの変化とランプの分光分布を示す. UV-Vis スペクトルの吸光特性 ($Ab_{UV-Vis}(\lambda)$) と照射光の分光分布 ($E(\lambda)$) を用いて, 重なり積分 J は

$$J(t) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} d\lambda \frac{\ln(10)}{10} E(\lambda) \frac{\lambda}{hcN_a} \frac{Ab_{UV-Vis}(\lambda, t)}{l} \quad (8.28)$$

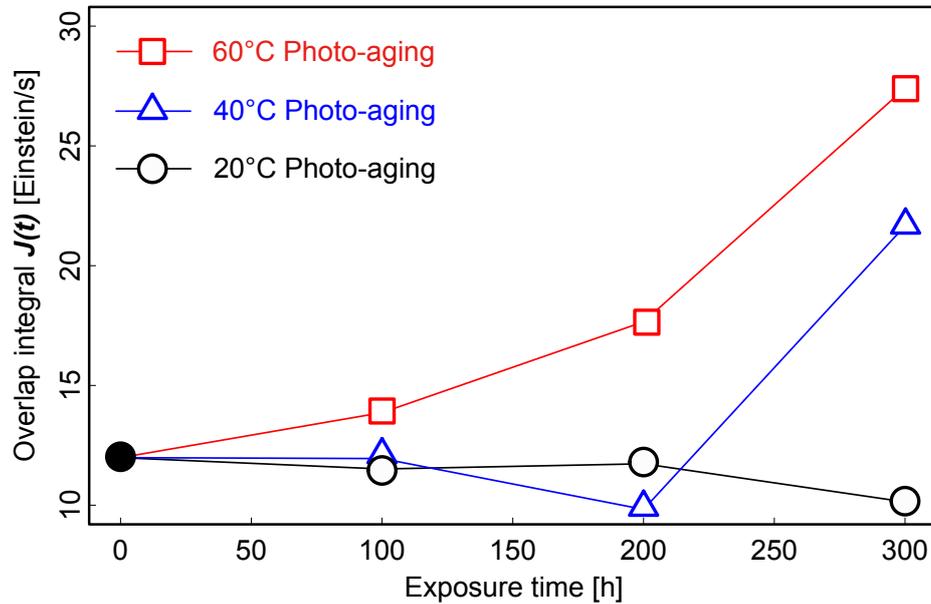
で与えられる. ここでは $(\lambda_{min}, \lambda_{max}) = (300, 800)$ [nm] を採用し, h はプランク定数, c は光速, l は光路長である.

今回対象とする光劣化の 3 水準 (20, 40, 60 °C) に対して $J(t)$ を計算した結果を Fig. 8.14 に示す. ここで, initiation 過程に対応する速度定数 k_1 は

$$k_1(T, J) = k_1^{(0)} J \exp\left(-\frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (8.29)$$

と表現できる. ここに, T_{ref} は参照水準の温度, $k_1^{(0)}$ は頻度因子 (定数) である.

それ以外のフィッティングパラメータのうち, propagation 過程に対応する k_2 , 分岐係数 γ_1 は AUN 熱劣化反応 kinetic モデルと同じ値を採用し, それ以外のパラメータも AUN 熱劣化モデルのパラメータセットから出発し, 物理的に許容される速度定数間のオーダー

Fig.8.14 光劣化処理に伴う重なり積分 $J(t)$ の推移

($k_4 > k_5 > k_6 > k_2 \gg k_3$) を守る範囲内で試行錯誤的にパラメータの逆同定を行った。

アウトプットと比較可能な化学種濃度 [Imide], [PH] は Fig. 8.12 を用いて前節と同様の方法により見積もった。Fig. 8.15 に [Imide], [PH] 変化のシミュレーション結果を示す。

Fig. 8.15 のシミュレーションに用いた速度定数と活性化エネルギーを Table. 8.5 に示す。termination 過程の速度定数 (k_4, k_5, k_6) は熱劣化反応 kinetic モデルで用いたものと比べて 2, 3 桁ほど小さい値を採用している。Termination 過程は分子運動性に関連するため、熱劣化処理時の温度と比べて 100 °C 以上低い温度域である光劣化を対象とした kinetic モデルでは、熱

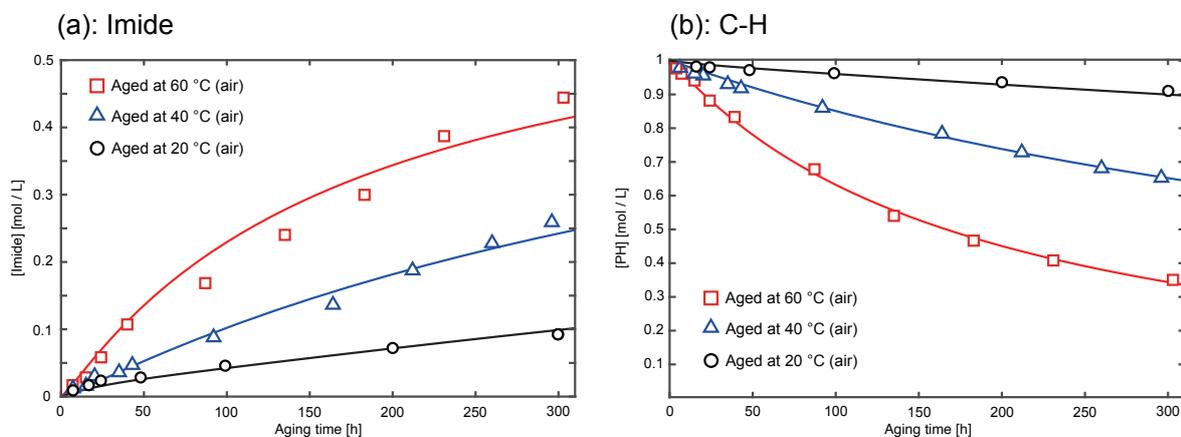


Fig.8.15 光劣化 (20, 40, 60 °C) を受ける AUN の主要な化学種濃度の経時変化:

(a) イミド, (b) PH, 実線: シミュレーション曲線, プロット: 実験データ

Table8.5 逆同定された 60 °C 光劣化シミュレーションにおける速度パラメータ及び活性化エネルギー

Rate constants	$k_1^{(0)}$	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	γ_1
[mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	8×10^{-5}	10^6	25.0	8.4×10^8	2.2×10^8	1.3×10^8	0.78
E_a [kJ·mol ⁻¹]	20.3	0	27.2	0.49	1.89	5.27	-

劣化の場合と比べて小さい termination 過程の速度パラメータを採用した。熱劣化反応 kinetic モデルでは、検討した全ての温度水準で高い分子運動性を仮定できたために k_4, k_5 の活性化エネルギーはゼロとしていた。ここで構築した光劣化反応 kinetic モデルでは、劣化処理温度によって分子運動性が異なることを反映してわずかな温度依存性を考慮した^{*8}。 k_6 の活性化エネルギーに関して、熱劣化反応 kinetic モデルで課された制約条件 $0 < E_6 < 10$ [kJ·mol⁻¹][215] は光劣化反応 kinetic モデルでも満足される。

最後に、ネットワーク構造変化のシミュレーション結果として弾性鎖濃度 [EAC] の変化を示す (Fig. 8.16)。光劣化反応 kinetic モデルでは、これまで議論してきた架橋卓越 $[2X - 3S] > 0$ を満足する結果にはなっておらず、切断に伴う [EAC] の低下が示唆された。これは前章で議論した、劣化初期の切断に伴う「脱ゲル化」現象が起こるまでの領域と対応する。第 4, 7 章では、AUN 光劣化において初期のウレタン結合の分解が先立って起こり、その分子鎖切断が引き起こす脱ゲル化現象により高い運動性を獲得した分子鎖が新たな構造形成へ向かうことが明らかになっている。つまりは、Fig. 8.16 は脱ゲル化に至るまでを反映したシミュレーション結果であると言える。第 7 章で導入した脱ゲル化の定義は $[EAC] = 0$ となることである。当シミュレーションでは、60 °C 光劣化で 52 h、40 °C 光劣化では 155 h に脱ゲル化条件を満たす。これらは第 7 章でネットワークの統計力学から導出した脱ゲル化モデルから算出した値とかなり近い結果である^{*9}。加えて、20 °C 光劣化処置 300 h 後において、未だ脱ゲル化点に到達していないことも前章で得られた結果と対応している。前章の実験的に得られた弾性鎖濃度 [EAC] の結果 (Fig. 7.4) と見比べると、今回構築した光劣化反応 kinetic モデルが示す脱ゲル化時期は系に生じた脱ゲル化現象を反映した結果になっているものと考えて良いだろう。

脱ゲル化以降はネットワーク構造の形態的拘束から開放されて分子運動性が高まることが見込まれる。その領域を正しく再現する kinetic モデルの構築には、分子運動性に関わる termination 過程の速度定数 (k_4, k_5, k_6) を引き上げるように修正した新たなモデルが必要にな

^{*8} 20, 40 °C 光劣化では、未劣化 AUN のガラス転移温度 $T_g = 51.4$ °C 以下であり、初期にゴム状態である 60 °C 光劣化の場合と比べて異なる分子運動性を示して然るべきである。ここで考慮した termination 過程の活性化エネルギーは initiation 過程や propagation 過程の活性化エネルギーと比べて小さく、termination 過程の何れの活性化エネルギーも 10 [kJ·mol⁻¹] 以下であり決して大きい値ではない。

^{*9} 第 7 章で、10% のネットワーク不完全性を考慮した場合の脱ゲル化時期は、40 °C 光劣化で 174.36 h、60 °C 光劣化においては 38.29 h であった。

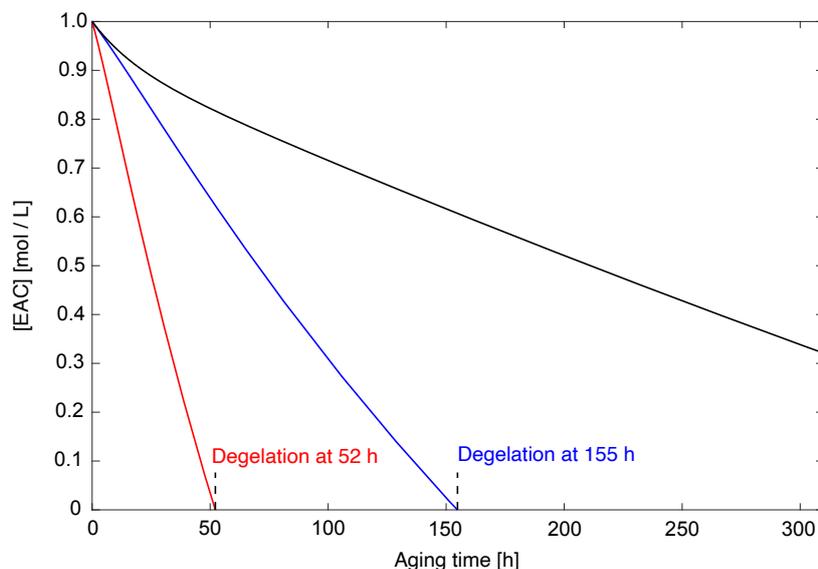


Fig.8.16 光劣化 (20, 40, 60 °C) による弾性鎖 [EAC] 濃度変化と脱ゲル化点

と思われる。ただし、その場合は劣化反応がかなり進んだ系を取り扱うことになるため、熱劣化でも触れたポリオール部の補償的な劣化を無視することができず“co-oxidation model”を採用することが求められる [226]。光劣化の低反応率領域から高反応率領域までをカバーする kinetic モデルの構築は今後の課題としておくが、本章の成果として“構造的”材料寿命にあたる「脱ゲル化点」までの光劣化予測に十分有効な反応速度論ベースの kinetic モデルを構築することができた。

8.5 結論

本章では、前章で議論した材料寿命に至るまでの過程を記述する光劣化反応 kinetic モデリングによる劣化予測手法の構築を行った。光劣化では熱劣化と比べてやや特殊な initiation 過程を考慮する必要があるなど、光劣化の kinetic モデルをフルスクラッチで作成することは難しかったため、最初に熱劣化を受ける AUN のキャラクタリゼーションを基にした熱劣化反応 kinetic モデルの構築を行った。そこで得られたパラメータセットを部分的に流用することで光劣化反応 kinetic モデルの構築に成功した。得られた光劣化反応 kinetic モデルが予想する脱ゲル化点は、前章でネットワークの統計力学から導出した脱ゲル化点と比較可能な結果であり、これは2つの異なるスケールに立脚したモデルの連結がうまくいっていることを示唆している。ここで提案した光劣化反応 kinetic モデルと前章で導入した“構造的”材料寿命を照らし合わせることである種の寿命予測を実現できる。本章で得られた知見を以下の通り整理する。

- 熱劣化反応 kinetic モデル構築のために、160, 180, 200 °C で熱劣化処理を施した AUN の comprehensive なキャラクタリゼーション (IR, 引張試験, DMA, 溶剤膨潤法, DSC, GC-MS 分析) 結果からメカニズムを考察した。
- 熱劣化と光劣化はどちらも共通した自動酸化反応機構により劣化が進む。N 原子に隣接する不安定な C-H 結合を劣化サイトとし、自動酸化機構に伴って起こる β 切断に加えて、AUN の劣化では “cage reaction” 機構を介したイミド構造を考慮に入れたモデル化が必要となる。
- 熱劣化処理を受ける AUN では脆化を示唆する靱性の低下とガラス転移温度 T_g 増加を確認し、それらは劣化生成物であるイミド濃度と強い相関を示した。これはイミド濃度の推移を再現するモデルを構築できれば、得られた相関関係を用いて材料脆化をある程度予測できることを意味する。
- 類似の反応機構を示すポリアミド 11 やエポキシ/アミン架橋樹脂の劣化反応 kinetic モデルの構造及びパラメータセットを参考にしつつ、対象とする AUN の熱劣化反応 kinetic モデルの構築を行った。得られたモデルによれば、上記の類似系と比較して AUN 系におけるラジカル生成源であるヒドロペルオキシド (POOH) の安定性は比較的高いことが示唆された。
- 構築した熱劣化反応 kinetic モデルをベースとして当該モデルを光劣化現象にも適用できるよう拡張した。
- 照射光の分光分布と試料の UV-Vis スペクトルを用いた重なり積分から試料状態に依存するフォトン吸収効率を見積もることで、光劣化の特殊性を含む initiation 過程に対応する速度定数 k_1 をモデル化した。
- 構築した光劣化反応 kinetic モデルから弾性鎖濃度 $[EAC] = 0$ となる脱ゲル化点を算出すると、前章でネットワークの統計力学から導出された脱ゲル化点と comparable な結果が得られた。これは 2 つの異なる別なスケールの描像から構築されたモデルが構造的な材料寿命にあたる脱ゲル化現象を通じて連結可能であることを意味する。

第9章

結論

最後の章である本章においては、まとめとして本研究の成果の総括と、今後の課題及び将来への提言を示して論を結ぶ。

9.1 今後の課題と提言

9.1.1 劣化現象の空間不均一性

1976年に発表された Buchachenko の論文 “Specificity of the soled phase oxidation of polyolefins”[241]において、固体高分子材料の劣化現象は本質的に不均一であることが指摘されている。それに続いて Celina らは化学発光イメージング法により、熱劣化を受ける PP の不均一劣化を見事に可視化し、感染症の空間的拡散を記述する数理モデルの “infectious spreading model” のアナロジーにより、その振る舞いを表現できることを明らかにした [242, 243, 244]。しかしながら、上記モデルは不均一劣化を感染症モデルのアナロジーとして考えた現象論的なものであり、今日においてもメカニズムベースで不均一な劣化現象を再現しうるモデルは未だ確立されていない。本論文の中でも何度か劣化現象の不均一性に関して触れてきた。近い将来に、不均一な劣化現象を再現するモデル構築に向けて考慮すべき事項を以下に整理しておく。

分子鎖形態変化 (切断・架橋) の空間不均一性

ネットワーク構造の変化は、劣化に伴う分子鎖の形態変化である切断と架橋の2つの素過程によってもたらされる。第4, 8章で提示した AUN の光劣化スキームによれば、切断はアルコキシラジカル ($\text{PO}\cdot$) の β 切断による一分子過程である。一方、架橋は2つのアルキルラジカル ($\text{P}\cdot$) が再結合することによって共有結合性架橋が形成される二分子反応過程である。言い換えれば、生成したアルキルラジカルが失活するまでの間に拡散できる領域内部に再結合可能な相手を見出すことができなければ架橋形成には至らない。そのため、マクロな視点で材料

中に生じる劣化に伴う架橋と切断の局所空間分布は異なっているも何ら不思議はない。たとえば、第6章の Wet 環境における光劣化ではサブナノスケースの局所的な架橋形成が認められたが、ナノスケールでは切断が卓越し、空隙量が増加する結果が得られている。

また、Celina ら [242, 243, 244] が主張するように劣化サイトが材料内部空間中に不均一に分布していることと組み合わせて考えると、劣化に伴って材料内部の密度不均一性が増加することが、クラック形成などの材料 failure につながると思われる。実際に、劣化を受けた樹脂材料の応力分布が不均一となり、局所的に応力を負担しきれない箇所がクラックとして顕在化することが明らかになっている [77]。

今後の材料長期信頼性向上のためには、材料内部の構造や密度分布あるいは応力分布の不均一性を定量的に解析する何らかの手続きが必要となるだろう。最近の試みとして、トポロジカルデータ解析手法の一種であるパーシステントホモロジー法 [245, 246] を用いて、ガラス状高分子のクレーズ生成機構を解析した例がある [247]。そこでは材料内部に含まれる微細な欠陥が連続することで、クレーズ形成に至るメカニズムが解明されるなど、材料内部の不均一構造を定量的に解析できる数少ない手法として期待できると思われる。

系内酸素濃度の空間不均一性

本研究の範疇では、酸素濃度プロファイルは一定とみなせるような薄いフィルム状の試料 (150 μm 以下) を使用している。実際に工業利用される高分子材料は様々な形態が想定され、薄膜ばかりではなくバルク試料の劣化を考える必要がある場合が多い。バルク試料では、酸素の反応消費及び拡散により酸素濃度が空間分布を持つ場合がある。この場合は、酸化劣化の進行状況が深さ方向に分布を持つことで不均一な劣化を生じる。これを Diffusion Limited Oxidation (DLO) 効果といい、系のサイズが大きい場合や劣化作用が非常に強い環境において劣化反応速度が酸素拡散律速となることを指す [69]。Cunliffe, Davis [248] によれば、試料中酸素濃度の時空間プロファイルは次の反応拡散方程式で表現される。

$$\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = D\nabla^2[O_2] - \frac{k_1[O_2]}{k_2[O_2] + 1} \quad (9.1)$$

ここで、 D は拡散係数であり、 k_1, k_2 は第8章で導入した自動酸化の initiation 機構, propagation 機構に対応する速度定数である。右辺第一項が拡散項、第二項が反応消費項となり、酸素拡散に対して、反応消費項が大きくなるような系では DLO 効果が発現する。そのため、試料が厚い場合や劣化反応が素早く進行する系では DLO 効果による不均一劣化を考慮に入れる必要がある。そのため、バルク状の試料の劣化を議論する際には劣化によって時々刻々と変化する溶解度係数・拡散係数を考慮した酸素濃度の時空間プロファイルを Eq. (9.1) から計算した上で、第8章で構築した劣化反応 kinetic モデルへとフィードバックした劣化予測が必要となる。

9.1.2 高反応率領域での劣化反応 kinetic モデル

第 8 章で構築した劣化反応 kinetic モデルは熱劣化と光劣化の両方の場合において、劣化が重度に進んだ高反応率の領域までは再現できていない。その理由は、最も劣化を生じやすいウレタン結合部 N 原子の α 位置 (第一劣化サイト) が十分に消費された後にはポリオール部の酸化劣化を考慮に入れる必要があるためである。反応速度論的には、反応速度は反応によって消費される化学種濃度に依存するために、第一劣化サイトが十分に消費されると、その次に劣化を生じやすいポリオール部が次に劣化を受けるようになる。2 つ以上の異なる反応性を持つ劣化サイトを取り扱おうとすると、Richaud らが提案する “co-oxidation model” を適用する必要があるが、ラジカル termination 機構を通じた交差を認める複数の自動酸化ループを考慮することになる [226]。そこでは水素引き抜きに対応する propagation 機構の劣化サイト間での重みを考慮する必要があるが、それは対象劣化サイトの BDE 差に基づいたボルツマン分布で割り振ることになる。劣化サイトの BDE のいくつかは文献値 [215, 221, 238] を利用できるが、未だ網羅的なデータベースとなっているわけではない。これを見積もる方法として量子化学計算が必要となるが、様々な化学構造を有する材料に対して劣化反応 kinetic モデル構築をするために種々の BDE の計算値を掲載したデータベースの構築が望まれる。そのようなデータベースがあれば、“co-oxidation” 機構を考慮した複雑な劣化機構にも対応できるようになるほか、新規材料の劣化反応 kinetic モデル構築にも極めて有用な情報となる。

9.1.3 ミクロ・メソ・マクロをシームレスにつなぐマルチスケール材料劣化予測モデル構築に向けて

本研究では、メソスケールのネットワーク構造の変化を記述する脱ゲル化理論を第 7 章で考案し、ミクロスケールの劣化予測を行う kinetic モデルを第 8 章で構築した。2 つの異なる描像から構築されたスケールも異なる両モデルで比較可能な脱ゲル化時期を予測しており、これらの連結はうまくいっているものと思われる。残されたメソスケールとマクロスケールの接続という意味では、ガラス転移温度と架橋密度の関係を示した DiMarzio 理論 [66] や弾性率と架橋密度を関連付けた久保のゴム弾性理論 [159] などがある。しかし、マクロな材料状態をミクロ・メソスケールの情報から記述するマルチスケールでのシームレスな劣化予測を行うためには、メソスケールの分子運動ダイナミクスとマクロスケールをつなぐ何らかのシミュレーションが必要になる。それを実現するためには粗視化レベルの高い散逸粒子動力学 (DPD: Dissipative particle dynamics)[249] や有限要素法 (FEM: Finite element method)[250] のメッシュ内部でメソスケール以下のシミュレーションを行うなどの方法が考えられる。これは今後の課題としたい。

また、本研究で構築した脱ゲル化モデル及び劣化反応 kinetic モデルは DLO 効果を取り除いたフィルム状の薄い試料を対象に構築した。これは前項でも議論した通り、バルク試料における最表面を議論していることになる。構造物表層で使用される高分子材料のマクロなクラック形成現象をモデル化するのであれば、最表面での劣化に伴う微小クラック形成をモデル化した上で、暴露表面から少しずつ劣化が進んでいくことで形成された微小クラックが連結するような描像を想定してモデルを組む必要があると思われる。

9.1.4 “構造的”材料寿命と実際の材料寿命

高分子劣化による物性変化の多くはメソスケールの内部構造変化を伴う。第7章で導入した脱ゲル化現象は初期ネットワーク構造の崩壊条件を記述したものであり、それに続くネットワーク構造の大幅な転換、ひいては材料物性低下が起こるための必要条件を記述したことになる。そのため、第7章では脱ゲル化が起こるまでを“構造的”材料寿命と呼称することにしたのだった。物性が低下し要求性能を満足できなくなるのは“構造的”材料寿命を迎えた後になることが想定されるが、安全側の材料寿命として“構造的”材料寿命を捉えて、未然に対策を講じることができるという意味で有効な指標であると考えられる。たとえば、構造物表層に用いられる塗膜用途であれば、クラックなどが生じることによりバリア性を失うことで構造体に重大なダメージを生じる前に補修・交換を検討する必要があるし、接着剤用途であれば被着物の脱落を防ぐことが安全面から考えても非常に重要である。

ただし、実環境での劣化を受ける高分子材料の寿命予測に供するためには解決すべき課題は未だに山積している。たとえば、本研究での議論は全て理想化された光(紫外線)・温度・湿度が一定に制御された促進劣化を行っているが、実環境の環境条件は日変動及び季節変動を含む。変動する種々の環境要素(紫外線量・温度・湿度)の位相の相互関係は暴露地によって異なるなど、実際の自然環境は多くの複雑な要因が絡まり合っている。そのため、自然環境と理想化された促進劣化環境の間にいくらかの断絶があることは否めないが、両方の視点から溝を埋めていくアプローチが重要になると考える。先に述べた劣化挙動の地域特性や紫外線量と外気温の位相同期性の影響などの他にも、降雨の影響による試料表面温度の低下や低分子成分や添加剤の溶脱などを劣化予測に組み込むためには、現在高分子劣化分野で用いられている決定論的予測に加えて、ランダム性を認めた確率的な方法によるアレンジが必要になってくるものと思われる。

9.1.5 持続可能な高分子材料利用へ向けた高耐久化へ

SDGs をはじめとした持続可能な社会実現のために、高分子材料利用の考え方の見直しや長期利用の観点特に注目を集めている。本研究では、現在用いられている高分子材料の寿命を

正しく把握し、できる限り長く利用可能とすることを目標として、多角的なキャラクターゼーションによる劣化メカニズムの把握及びそれらの議論に立脚した材料寿命の提案・予測を行った。廃プラスチックやマイクロプラスチック問題が頻繁に話題に上がる昨今においては、材料の効率的な利用・維持管理に加えて、さらなる高耐久化への試みが求められる。

高耐久化に向けた有力な選択肢のひとつとして紫外線吸収剤 (UVA: Ultraviolet absorbers)・光安定剤 (HALS: Hindered amine light stabilizers) といった添加剤の使用が考えられる。試料内に含まれる添加剤はポリマーと比べて低分子であることから表面へと拡散し揮発する「ブリードアウト」現象 [251] や反応消費されることで徐々にその量は減少する。それを含めた劣化反応 kinetic モデルの構築も可能であり、実際にいくつかの系で kinetic モデルの構築に成功した例が報告されている [252, 253, 254]。

最近では、添加剤のブリードアウト現象を抑制するために、無機フィラーを混合した高分子材料からなるコンポジット材料のフィラー表面に添加剤をグラフトすることによって固定化する試みがある [255]。ここでは、熱劣化処理を受ける PP 樹脂に単に添加剤を分散させて混合した場合と比較して、フィラー表面に添加剤をグラフトした上で PP 樹脂と混合したコンポジット材料の方が高い耐久性が実現された。工業利用される高分子材料は必ずしも純粋なポリマーのまま用いられる場合は決して多くはなく、所望の物性を満足するように異種ポリマーと共重合したり、無機フィラーを混合したりする場合がある。ここで紹介した事例のように、工業材料のような複雑系に対して考案された高耐久化の方法が高分子材料の本質的な課題解決につながることもある。工業用途の高分子材料は原料の化学構造がはっきりと公表されていない場合も多いが、そのような複雑系に対してであっても有効な高耐久化の方策を模索していくことは重要であると考えられる。

9.2 本研究の総括

本研究では、表面保護塗膜や接着剤など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 (AUN) 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た。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。一方で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 に劣化による特徴的な振る舞いに注目した。特徴的な内部構造変化の議論をもとに「材料種によらない統一的な劣化現象の整理及び材料寿命予測」を実現できる可能性がある。本論文は2つのパートに大別される。第4, 5, 6章では、多角的なキャラクターゼーション手法を用いたマルチスケール劣化解析により AUN 光劣化に伴う Polymer Network Architecture の変化機構を明らかにする。第7, 8章は、ネットワーク構造変化に立脚した新しい材料寿命の定義の可能性と

して劣化作用による分子切断に伴うネットワーク構造の崩壊条件を記述する脱ゲル化モデルを構築し、古典的な化学反応速度論に基礎を置く劣化反応 kinetic モデリングをもちいて劣化予測を行う理論・解析パートである。

スケール横断的なマルチスケール劣化解析の中心にはメソスケールの Polymer Network Architecture の議論があり、ここに関する理解を深めることで光劣化に伴うミクロからマクロまでの物理化学的性質変化を統一的に説明することが可能である。本論文では劣化に伴う化学構造、ネットワーク構造、そして物性の3つのスケールでの変化を関連付け、そのメカニズムを理解しようとするマルチスケール劣化解析スキームの一つのモデルケースを提示する。そして、明らかになったメカニズムに立脚した材料寿命の定義、劣化予測モデルを構築した。このようにして、対象系の長期性能を議論する上で欠かせない一連の議論を本論文にて提示したつもりである。当然ながら、メカニズムベースでの劣化予測・寿命予測が実現されれば、将来的には高分子材料を表層に用いる構造物の維持管理の効率化・ライフサイクルコストの低減を目指す上での指針として貢献できる。本論文は全9章と2つの付録で構成され、以下に、各章で得られた結果を簡単に述べる。

第1章では、本研究の背景と目的及び論文の構成・位置づけを提示した。

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に関する既往の報告の中で特に重要と思われる知見を整理した。外界に置かれる高分子材料の劣化因子の中で、光(紫外線)や熱(温度)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ミクロ・メソスケールの劣化素過程について整理した後、劣化に伴うマクロ物性の変化(脆化、変色など)の機構をそれらと紐付ける形で先行研究を整理した。また、本研究以前に成功を収めている有名ないくつかの劣化予測手法や簡便に劣化状況を評価できる指標の定義、そして材料寿命の考え方について改めて整理した。

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を説明した。本研究で用いた主要なキャラクターゼーション手法の理論的背景も第3章に示されている。加えて、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光劣化試験を実施することができる恒温恒湿紫外線照射装置(THC-UIE)を紹介した。第4章以降で行う光劣化処理は全て THC-UIE あるいは THC-UIE2 を使用して行われた。

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、紫外線照射時のネットワーク構造変化シナリオの特定に加えて、その温度依存性についても議論した。FTIR によるミクロスケールの化学構造変化の議論に加えて、材料内部の微視的構造変化の様相に着

目している。PALS 及び溶剤膨潤法による相補的なネットワークキャラクタリゼーションを通じて、全ての温度水準 (20 °C, 40 °C, 60 °C) におけるネットワーク構造変化シナリオを特定した。

- ミクロスケールの観点では、ウレタン結合中の電氣的に陰性な N 原子の α 位置における水素引き抜きから自動酸化反応を生じた。その結果、ウレタン結合中 C-N 結合の切断 (β -scission) を伴う酸化末端の出現をはじめとした光酸化の進行を FTIR により検出した。
- 自動酸化過程で出現するラジカル種 ($P\cdot$, $PO\cdot$, $POO\cdot$) 同士の再結合による C-C 結合や C-O-C 結合の形成及び多数の水素結合サイト (C=O 結合, N-H 結合) が分子鎖上に形成されたことにより、(初期のウレタン結合とは異なる) 物理・化学架橋の形成が示唆された。
- 光劣化に伴う内部構造変化シナリオとして、初期のネットワーク構造においては分子運動性がそれほど高くないために初期は分子切断が卓越し、ある程度切断が進行するとネットワークの形態的拘束が解かれ、自由度が高い分子鎖が現れる。それらは分子間架橋を形成し、高度にパッキングされた状態へ移行するために、内部空隙の顕著な減少、小径化及び架橋密度の増加につながり、材料にマクロな収縮・脆化が生じたものと思われる。上記のメカニズムを通じて、光劣化処理が進んだ系では、初期の架橋ネットワーク構造とは異なる「硬さ、脆さ」の根源となる構造形成が示唆された。

第 5 章では、劣化時間を変数とする時系列 IR スペクトルデータに対して二次元相関分光 (2D-COS) 法を適用し、分子構造変化のダイナミクスの描像を解明した。2D-COS 法は隠れピークを効果的に分離することができるだけでなく、光劣化に伴う逐次的な構造変化の順序を含めて分子構造のダイナミクスに関する詳細な議論を可能とする。その結果、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で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。その過程について逐次的なミクロスケールの化学メカニズムは次の通り整理できる。

- 光劣化初期において、ウレタン架橋点の切断を示唆する吸光度変化が先行して起こる。これはウレタン結合部に光劣化反応を生じやすいことを意味し、これは前章で議論したウレタン結合中 N 原子の α 位置における自動酸化機構と矛盾しない。
- 切断されたウレタン末端はすぐさま周囲の水素結合サイトと水素結合を形成した。ここで形成される分子間水素結合は切断された分子鎖が凝集する駆動力となっており、劣化後にみられる初期とは異なる構造の形成に寄与しているものと思われる。
- 劣化後期になると、水素結合を形成していない Free な化学種を生成していることが確認された。これは切断末端が生成されてもその周辺にアクセス可能な水素結合サイトの

数が少ないために、水素結合を形成することが難しい状態にあることを意味する。即ち、内部構造の一部が水素結合などにより強く凝集する一方で、同時に分子鎖切断が起こっており材料組織が疎な領域も現れるような内部不均一性の増加が示唆された。

第6章では、水分の存在が AUN の光劣化メカニズムに与える影響に関して検討した。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、これまで統一的な見解が得られていなかった。ここでは光劣化試験時の湿度の連続制御を可能とした THC-UIE2 により 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通じてメソスケールの高次構造の変化とミクロな化学構造変化を併せて議論した。得られたマルチスケール解析の結果をもとに、水分(湿気)の物理的作用である「可塑化」と化学的作用である「加水分解」の2つの機構を中心に光劣化における水分の役割について論じている。

- Wet 環境では光酸化反応の進行が Dry 光劣化と比較して幾分遅延されることが明らかになった。加水分解を受ける可能性が指摘されているウレタン基でさえ、その消費速度は Wet 環境の方が小さく、Dry 環境での光劣化と水分による加水分解の単純な重ね合わせでは説明できないことがわかった。その理由として、Wet 環境では Dry 環境と比較して過酸化物 POOH の濃度が低い、あるいは、POOH の一部が ionic な機構で分解されることでラジカルを生じない場合があることなどが考えられる。
- Dry 光劣化においては、架橋形成が卓越することによるネットワークの緻密化が示唆された。一方で、Wet 光劣化ではネットワーク網目のナノスケール空隙量が増加して疎(loose)な構造を取るようになることを示す。切断/架橋バランスで言えば、Wet 光劣化では切断の寄与が大きくなっており、この傾向は水分の物理的寄与である「可塑化」による分子間架橋の抑制、及び in-chain で生成した光生成物の加水分解による追加的な分子切断によるものであると考察できる。
- Wet 光劣化の構造解析結果によれば、膨潤度 Q の増加がネットワーク網目スケールにおける切断を示唆する。一方で、さらに小さいサブナノスケールの情報を反映するガラス転移温度 T_g や平均自由体積径の変化によれば局所的な架橋あるいは分子運動性低下を示唆する結果が得られた。これは Wet 光劣化においてはスケールを横断したときに卓越する機構が切り替わる、斑な不均一な構造が形成されていると思われる。Dry 光劣化では、ナノスケールとサブナノスケールの両方で架橋卓越が示唆されており、光劣化環境中に水分が存在することによって AUN のネットワーク構造変化のシナリオが変化することが示された。

第7章では、それまでに議論した光劣化に伴う内部構造変化シナリオのうち、大規模なネットワーク構造変化のきっかけとなる初期のネットワーク分解に焦点を当てた。ここでは、どれ

だけの切断が生じれば分子鎖は初期架橋構造の拘束から解かれ、高い自由度を獲得するかを論じる理論的枠組である脱ゲル化理論を導入した。脱ゲル化によって架橋点によるトポロジカルな拘束は消滅し、大規模な構造変化のきっかけとなる。具体的には、平均場近似のもと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の構築を行った。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、それまでの分子同士の拘束がなくなり、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→有限の臨界現象が「初期ネットワーク構造の崩壊」であり、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7章で提示した脱ゲル化理論により、第4章で得られた光劣化の温度依存性データに対する追加的な説明・解釈を与える形で議論を行った。

- 脱ゲル化理論は、平均場近似と等価な Equireactive 仮定 (全ての反応基が等しい確率で切断を受ける) を置き、ゲルの存在確率を支配する self-consistent な方程式を導く手法である。
- Gilormini ら [195] が定式化した ideal network の場合における脱ゲル化点を算出した。その結果、脱ゲル化時期は膨潤度及び平均自由体積径の顕著な減少を示す区間に位置し、興味深いことに大規模構造変化の時期と一致した。
- しかし、系内に存在する弾性鎖 EAC 量の変化から推測される脱ゲル化時期は、ideal network を仮定して計算した脱ゲル化点より幾分早い時期を示した。そこでネットワーク構造の不完全性 Y を定義し、その影響を含む形で脱ゲル化理論の修正版を提案した。 $Y = 0.1$ (10% のネットワーク欠陥) のケースにおける脱ゲル化点は、実験値から推測される脱ゲル化時期と一致していた。本研究で用いた AUN フィルムは、相対湿度 60% の環境で硬化を実施しているために硬化過程から約 10% 程度のネットワーク欠陥が導入されている可能性が帰納的に示唆された。
- 脱ゲル化現象は「初期ネットワーク構造の崩壊」と対応し、それに続く大規模な構造変化につながってゆく。そのため、脱ゲル化時期を「“構造的”材料寿命」として、大規模なネットワーク構造の変化の兆候を捉える安全側の材料寿命と捉えることができるのではないかと考えられる。

第8章では、第7章で議論した材料寿命に至るまでの過程を記述するために、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。劣化反応 kinetic モデリングでは、想定される反応機構から出発し速度論的に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。光劣化では熱劣化と比べてやや特殊な initiation 過程を考慮する必要があるなど、光劣化の kinetic モデルをフルスクラッチで作成することは難しかった

ため、最初に熱劣化を受ける AUN のキャラクタリゼーションを基にした熱劣化反応 kinetic モデルの構築を行った。そこで得られたパラメータセットを部分的に流用することで光劣化反応 kinetic モデルの構築に成功した。光と熱による劣化機構がどちらも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。得られた光劣化反応 kinetic モデルが推定する脱ゲル化点は、前章でネットワークの統計力学から導出した脱ゲル化点と比較可能な結果であり、これは2つの異なるスケールに立脚したモデルの連結がうまくいっていることを示唆している。ここで提案した光劣化反応 kinetic モデルと前章で導入した構造的な材料寿命を照らし合わせることで、材料寿命予測を実現できる。第8章で得られた主な結果を以下の通り整理する。

- 熱劣化と光劣化はどちらも共通した自動酸化反応機構により劣化が進む。N 原子に隣接する不安定な C-H 結合を劣化サイトとし、オレフィン系材料で想定する自動酸化機構の β 切断に加えて、AUN の劣化では“cage reaction” 機構を介したイミド構造を考慮に入れたモデル化が必要となる。
- 熱劣化処理を受ける AUN では脆化を示唆する靱性の低下とガラス転移温度 T_g 増加を確認し、それらは劣化生成物であるイミド濃度と強い相関を示した。これはイミド濃度の推移を再現するモデルを構築できれば、得られた相関関係を用いて材料脆化をある程度予測できることを意味する。
- 類似の反応機構を示すポリアミド 11 やエポキシ/アミン架橋樹脂の劣化反応 kinetic モデルの構造及びパラメータセットを参考にしつつ、対象とする AUN の熱劣化反応 kinetic モデルの構築を行った。得られたモデルによれば、上記の類似系と比較して AUN 系におけるラジカル生成源であるヒドロペルオキシド (POOH) の安定性は比較的高いことが示唆された。
- 次に、構築した熱劣化反応 kinetic モデルをベースとして当該モデルを光劣化現象にも適用できるよう拡張した。ここでは、照射光の分光分布と試料の UV-Vis スペクトルを用いた重なり積分から試料状態に依存するフォトン吸収効率を見積もることで、光劣化の特殊性を含む initiation 過程に対応する速度定数 k_1 をモデル化した。
- 構築した光劣化反応 kinetic モデルから弾性鎖濃度 $[EAC] = 0$ となる脱ゲル化点を算出すると、前章でネットワークの統計力学から導出された脱ゲル化点と comparable な結果が得られた。これは2つの異なる別なスケールの描像から構築されたモデルが構造的な材料寿命にあたる脱ゲル化現象を通じて連結可能であることを意味する。

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。

謝辞

本研究の遂行にあたり、貴重なご指導とご助言を賜った北海道大学工学研究科環境循環システム専攻准教授 エラクネス ヨガラジャ博士に深甚な感謝の意をささげる次第であります。エラクネス ヨガラジャ准教授には、博士課程から「材料の Sustainability science」を専攻したいという私の希望を快諾して研究室に暖かく迎えてくださり、論文執筆においても常に的確なアドバイスを賜りました。ここに重ねて感謝を申し上げます。

北海道大学工学研究科空間性能システム専攻准教授 北垣亮馬博士には、私が東京大学工学部建築学科3年次から現在に至るまで実に7年間ご指導を賜りました。当時、研究について何もわかっていない学部3年生だった私が「建築学科で材料科学の本格的な研究をしたい」と研究室の扉を叩いた日のことを思い出します。私のような無知な学生に対しても熱心かつ丁寧に議論に応じてくださり、そのとき北垣亮馬博士と共に立ち上げさせてもらった「建設系高分子材料の劣化研究」に常に自分なりの意義・やりがいを感じながら研究を続けていくことができました。ここまで研究の道を導いてくださった北垣亮馬博士に深く感謝申し上げます。

産業技術総合研究所 機能化学研究部門 萩原英昭博士には、技術研修生として3年間、産業技術総合研究所高分子化学グループを拠点として研究活動を行うことを快く認めて頂き、本論文で得られた実験データの大部分は産業技術総合研究所にて取得させていただきました。産業技術総合研究所機能化学研究部門の皆様には、いつも明るく励ましていただき楽しい研究室生活を送ることができました。特に、産業技術総合研究所 機能化学研究部門 萩原英昭博士、佐藤浩昭博士、渡邊亮太博士、水門潤治博士、山根祥吾博士、大石晃広主任研究員、金山直樹博士、中村清香博士には、研究に関する議論のみならずキャリアの相談や日々の生活のことまで親身に考えてくださり、日々刺激を受けながら研究を遂行することができました。2020年7月からは産業技術総合研究所リサーチアシスタント(RA)としても雇用して頂き、自身の博士研究以外の研究プロジェクトに関わらせてもらったことやイノベーションスクールで勉強したことは今後の自身の研究活動を考える大変重要な指針となりました。ここに深く感謝申し上げます。

日本学術振興会には、特別研究員 DC1 (課題番号: 19J20126) として、研究遂行にあたって経済的に支援して頂きました。また、若手研究者海外挑戦プログラム生としてパリ国立工芸学校 (Arts et Métiers ParisTech) の研究室 PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) に留学し、Emmanuel Richaud 教授の下で本論文第 8 章にあたる「劣化反応 kinetic モデル」を構築することができました。諸関係者の方々に敬意を表し、御礼を申し上げます。

本論文を完成させるにあたり、高分子材料劣化の分野における先駆的な研究者であるパリ国立工芸学校 Emmanuel Richaud 教授、Xavier Colin 教授、クレルモン=オーベルニュ大学 Jean-luc Gardette 教授にご助言を賜りました。改めて深く感謝を申し上げます。

最後に、いつも支えてくれた両親、祖父母、妹、友人に心より感謝いたします。

2021 年 11 月
北海道大学工学院環境循環システム専攻
石田 崇人

参考文献

- [1] United Nations, “The Sustainable Development Goals,” <https://sdgs.un.org/>.
- [2] 国土交通省, “国土交通省所管分野における社会資本の将来の維持管理・更新費の推計,” https://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/maintenance/_pdf/research01_02_pdf02.pdf.
- [3] 長谷川拓哉, 朴宰弘, 千歩修, and 濱崎仁, “屋外暴露試験に基づく仕上塗材の劣化と鉄筋コンクリート造躯体保護効果の経年変化,” *日本建築学会構造系論文集*, vol. 78, no. 686, pp. 679–686, 2013.
- [4] 石橋忠良, 古谷時春, 浜崎直行, and 鈴木博人, “高架橋等からのコンクリート片剥落に関する調査研究,” *土木学会論文集*, vol. 2002, no. 711, pp. 125–134, 2002.
- [5] 田中享二 and 松尾隆士, “防水アーカイブズ構想とそのフィジビリティスタディ,” in *日本建築学会大会学術講演梗概集 (近畿) 2014 年 9 月*, September 2014, pp. 1317–1318.
- [6] 江口和雄 and 片脇清士, “補修・補強材料入門 2: 断面修復材と表面被覆材,” *コンクリート工学*, vol. 52, no. 7, pp. 601–605, 2014.
- [7] トンネル天井板の落下事故に関する調査・検討委員会, “トンネル天井板の落下事故に関する調査・検討委員会 報告書,” <https://www.mlit.go.jp/road/ir/ir-council/tunnel/>.
- [8] National Transportation Safety Board, “Highway Accident Report: Ceiling Collapse in the Interstate 90 Connector Tunnel Boston, Massachusetts,” <https://trid.trb.org/view/836017>.
- [9] United Nations Environment Programme, “SINGLE-USE PLASTICS: A Roadmap for Sustainability,” <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/25496>.
- [10] 柴田勝司, “熱硬化性樹脂ケミカルリサイクル技術の最新動向,” *日本接着学会誌*, vol. 39, no. 6, pp. 226–230, 2003.
- [11] 齋藤優子, 熊谷将吾, 亀田知人, and 吉岡敏明, “プラスチックリサイクルが直面する課題と将来展望,” *廃棄物資源循環学会誌*, vol. 29, no. 2, pp. 152–162, 2018.
- [12] Jean-Pierre Pascault, Henry Sautereau, Jacques Verdu, and Roberto J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. New York: CRC Press, 2002.
- [13] 大浜嘉彦, “土木, 建築と高分子,” *高分子*, vol. 22, no. 6, pp. 316–326, 1973.
- [14] 中道敏彦, “架橋剤,” *色材協会誌*, vol. 65, no. 8, pp. 511–525, 1992.

- [15] 日本塗料工業会, “塗料生産・出荷・出荷金額統計 2020 年度版,” <https://www.toryo.or.jp/jp/data/data.html>.
- [16] S. Williams, *Epoxy Coatings Guide A complete guide of epoxy coatings for industrial and marine applications*. The Sherwin Williams Company Industrial and Marine Coatings, 2008.
- [17] E. Sharmin and F. Zafar, “Polyurethane: An introduction,” in *Polyurethane*, F. Zafar and E. Sharmin, Eds. Rijeka: IntechOpen, 2012, ch. 1. [Online]. Available: <https://doi.org/10.5772/51663>
- [18] G. Hinrichsen, *Polyurethane handbook (2nd ed.)*. München: Hanser Publishers, 1994. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/actp.1994.010450518>
- [19] Nike NEWS, “Bill bowerman: Nike’s original innovator,” <https://news.nike.com/news/bill-bowerman-nike-s-original-innovator>, 2015.
- [20] A. J. Ryan, *Polyurethane elastomers*. Elsevier Science Publishers Ltd, 1993. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pi.4990310116>
- [21] 大武義人, 高分子材料の劣化と寿命予測. サイエンスアンドテクノロジー, 2009. [Online]. Available: <https://ci.nii.ac.jp/ncid/BB01286963>
- [22] 大澤善次郎, 高分子の光安定化技術. シーエムシー, 2000. [Online]. Available: <https://ci.nii.ac.jp/ncid/BA48859013>
- [23] M. Y. K. Konno, H. Kani, “The weathering test of polymer material and degradation predictions,” 北海道工業試験場報告, vol. 304, pp. 63–69, 2005.
- [24] J. Pickett and M. Gardner, “Reproducibility of florida weathering data,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, no. 3, pp. 418–430, 2005. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005001680>
- [25] L. Kaetzel, *Data Management and a Spectral Solar UV Network*, 2001, ch. 5, pp. 89–98. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2002-0805.ch005>
- [26] H. Shen, H. Tan, and A. Tzempelikos, “The effect of reflective coatings on building surface temperatures, indoor environment and energy consumption—an experimental study,” *Energy and Buildings*, vol. 43, no. 2, pp. 573–580, 2011. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378778810003762>
- [27] 気象庁, “南極オゾンホール の 状 況 (2020 年),” https://www.data.jma.go.jp/gmd/env/ozonehp/diag_o3hole.html, 2021.
- [28] 気象庁, “気候変動監視レポート 2019,” https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/monitor/2019/pdf/ccmr2019_all.pdf, 2020.
- [29] 冨板崇, “気象データに基づく全国劣化因子マップ,” *ゴム協会誌*, vol. 68, no. 5, pp. 307–317, 1995.

- [30] M. E. N.S. Allen, *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*. Springer, 1993. [Online]. Available: <https://www.springer.com/gp/book/9781851667734>
- [31] S. Arrhenius, “Über die reaktionsgeschwindigkeit bei der inversion von rohrzucker durch säuren:,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 4U, no. 1, pp. 226–248, 1889. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0416>
- [32] E. Richaud, I. Derue, P. Gilormini, J. Verdu, C. Vaultot, M. Coquillat, N. Desgardin, and A. Vandenbrouke, “Plasticizer effect on network structure and hydrolytic degradation,” *European Polymer Journal*, vol. 69, pp. 232–246, 2015. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305715002955>
- [33] R. M. Hodge, T. J. Bastow, G. H. Edward, G. P. Simon, and A. J. Hill, “Free volume and the mechanism of plasticization in water-swollen poly(vinyl alcohol),” *Macromolecules*, vol. 29, no. 25, pp. 8137–8143, 1996. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ma951073j>
- [34] D. Bauer and D. Mielewski, “The role of humidity in the photooxidation of acrylic melamine coatings,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 40, no. 3, pp. 349–355, 1993. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391093901415>
- [35] A. Copinet, C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma, and Y. Couturier, “Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films,” *Chemosphere*, vol. 55, no. 5, pp. 763–773, 2004. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653503011809>
- [36] G. Tjandraatmadja, L. Burn, and M. Jollands, “Evaluation of commercial polycarbonate optical properties after QUV-A radiation—the role of humidity in photodegradation,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 78, no. 3, pp. 435–448, 2002. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391002001799>
- [37] J. E. Pickett, O. Kuvshinnikova, L.-P. Sung, and B. D. Ermi, “Accelerated weathering parameters for some aromatic engineering thermoplastics. part 2: Polycarbonate copolymers, polyarylate and abs,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 181, p. 109330, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391020302615>
- [38] T. Ishida, R. Kitagaki, H. Hagihara, and Y. Elakneswaran, “Role of moisture in photo-ageing -macromolecular architecture evolution of acrylic-urethane network,” *Polymer Testing*, vol. 96, p. 107123, 2021. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941821000738>
- [39] E. Richaud, P. Gilormini, M. Coquillat, and J. Verdu, “Crosslink density changes during the hydrolysis of tridimensional polyesters,” *Macromolecular Theory and Simulations*,

- vol. 23, no. 5, pp. 320–330. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mats.201300143>
- [40] N. L. Batista, M. C. Rezende, and E. C. Botelho, “Effect of crystallinity on cf/pps performance under weather exposure: Moisture, salt fog and UV radiation,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 153, pp. 255–261, 2018. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391018300776>
- [41] V. M. Karbhari and K. Ghosh, “Comparative durability evaluation of ambient temperature cured externally bonded cfrp and gfrp composite systems for repair of bridges,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, no. 9, pp. 1353–1363, 2009, special Issue: Repair. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X09000189>
- [42] Y. Hu, A. W. Lang, X. Li, and S. R. Nutt, “Hygrothermal aging effects on fatigue of glass fiber/polydicyclopentadiene composites,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 110, pp. 464–472, 2014. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391014003978>
- [43] 大武義人, “エラストマー製品の劣化とトラブルと対策 (地球環境悪化による残留塩素水劣化, 金属劣化およびオゾン劣化),” *ゴム協会誌*, vol. 79, no. 11, pp. 529–536, 2006.
- [44] J. F. Rabek, *Photodegradation of Polymers*. Springer, 1996. [Online]. Available: <https://www.springer.com/gp/book/9783540607168>
- [45] 光化学協会, *光化学の事典*. 朝倉書店, 2014. [Online]. Available: <http://www.asakura.co.jp/books/isbn/978-4-254-14096-5/>
- [46] K. Jacobson, P. Eriksson, T. Reitberger, and B. Stenberg, *Chemiluminescence as a Tool for Polyolefin Oxidation Studies*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 151–176. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/b13522>
- [47] B. Hervé, G. Rapp, P.-O. Bussiere, J.-L. Gardette, and S. Therias, “Use of fluorescent probes in supporting functional group analysis resulting from polymer ageing,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 177, p. 109167, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391020300999>
- [48] L. Galas, T. Gallavardin, M. Bénard, A. Lehner, D. Schapman, A. Lebon, H. Komuro, P. Lerouge, S. Leleu, and X. Franck, “The hat-trick for fluorescence live cell imaging,” *Chemosensors*, vol. 6, no. 3, 2018. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2227-9040/6/3/40>
- [49] J. L. Bolland and G. Gee, “Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. ii. the kinetics of oxidation of unconjugated olefins,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 42, pp. 236–243, 1946. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9464200236>

- [50] 大澤善次郎, “高分子の熱劣化,” *マテリアルライフ*, vol. 8, no. 4, pp. 165–175, 1996.
- [51] G. A. George and M. Ghaemy, “Hydroperoxide formation in the early stages of polypropylene photo-oxidation,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 33, no. 3, pp. 411–428, 1991. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391091900867>
- [52] C. A. Lukey, “The use of chemiluminescence analysis to measure hydroperoxide levels in photo-oxidised polyester/melamine surface coatings,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 41, no. 1, pp. 129–134, 2001. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944000001624>
- [53] D. Mielewski, D. Bauer, and J. Gerlock, “The role of hydroperoxides in the photo-oxidation of crosslinked polymer coatings,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 33, no. 1, pp. 93–104, 1991. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014139109190032M>
- [54] 藤本悦子 and 中村邦雄, “ポリウレタンの FT-IR-ATR および DMA による光分解機構の解析,” *高分子論文集*, vol. 51, no. 9, pp. 612–618, 1994. [Online]. Available: <https://ci.nii.ac.jp/naid/130004035027/>
- [55] E. Ernault, E. Richaud, and B. Fayolle, “Thermal oxidation of epoxies: Influence of diamine hardener,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 134, pp. 76–86, 2016. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139101630297X>
- [56] M. Lazzari and O. Chiantore, “Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers,” *Polymer*, vol. 41, no. 17, pp. 6447–6455, 2000. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199008770>
- [57] 飯塚智則, 大武義人, and 田中敬二, “光と熱の相乗効果がポリプロピレンの劣化に与える影響,” *材料*, vol. 66, no. 3, pp. 238–243, 2017.
- [58] E. Ernault, E. Richaud, and B. Fayolle, “Origin of epoxies embrittlement during oxidative ageing,” *Polymer Testing*, vol. 63, pp. 448–454, 2017. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941817308917>
- [59] T. Ishida, R. Kitagaki, S. Yamane, and H. Hagihara, “Temperature dependence of structural alteration by ultraviolet irradiation in acrylic-urethane coatings studied by positron annihilation spectroscopy and solvent swelling behavior,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 162, pp. 85–93, 2019. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391019300606>
- [60] E. Richaud, P. Ferreira, L. Audouin, X. Colin, J. Verdu, and C. Monchy-Leroy, “Radiochemical ageing of poly(ether ether ketone),” *European Polymer Journal*, vol. 46, no. 4, pp. 731–743, 2010. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/>

- article/pii/S0014305710000078
- [61] A. Colin, M. Baba, P.-O. Bussiere, E. Cavaletti, F. Nizeyimana, and S. Therias, “Investigation of the thermo-oxidation mechanism of acrylic-urethane-silicone/amino-silane based topcoat,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 114, pp. 115–124, 2015. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391014004443>
- [62] J.-L. Gardette, A. Colin, S. Trivis, S. German, and S. Therias, “Impact of photooxidative degradation on the oxygen permeability of poly(ethyleneterephthalate),” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 103, pp. 35–41, 2014. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391014000834>
- [63] J. Tanks, M. Kubouchi, and Y. Arao, “Influence of network structure on the degradation of poly(ether)amine-cured epoxy resins by inorganic acid,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 157, pp. 153–159, 2018.
- [64] E. Ernault, E. Richaud, and B. Fayolle, “Thermal-oxidation of epoxy/amine followed by glass transition temperature changes,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 138, pp. 82–90, 2017. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391017300502>
- [65] J.-F. Larché, P.-O. Bussière, and J.-L. Gardette, “Photo-oxidation of acrylic-urethane thermoset networks. Relating materials properties to changes of chemical structure,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, no. 8, pp. 1438–1444, 2011. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391011001856>
- [66] E. A. DiMarzio, “On the Second-Order Transition of a Rubber,” *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, vol. 68A, no. 6, pp. 611–617, 1964.
- [67] V. Bellenger, J. Verdu, and E. Morel, “Effect of structure on glass transition temperature of amine crosslinked epoxies,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 25, no. 6, pp. 1219–1234, 1987. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.1987.090250604>
- [68] M. Pliquet, M. Rapeaux, F. Delange, D. Bourgoigne, J. Gardette, S. Therias, and P. Bussiere, “Multiscale analysis of thermal degradation of polyamide 6,6 - influence of temperature on oxygen diffusion-limited oxidation profiles,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 192, p. 109695, 2021. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391021002159>
- [69] A. Quintana and M. C. Celina, “Overview of DLO modeling and approaches to predict heterogeneous oxidative polymer degradation,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 149, pp. 173–191, 2018. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/>

article/pii/S0141391017303579

- [70] A. Gent, “1 - rubber elasticity: Basic concepts and behavior,” in *Science and Technology of Rubber (Third Edition)*, third edition ed., J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, Eds. Burlington: Academic Press, 2005, pp. 1–27. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124647862500043>
- [71] K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, J. J. Fedderly, G. F. Lee, J. D. Lee, and B. Hartmann, “Polyurethane networks with controlled architecture of dangling chains,” *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 203, no. 13, pp. 1936–1948, 2002.
- [72] C. Rouillon, P.-O. Bussiere, E. Desnoux, S. Collin, C. Vial, S. Therias, and J.-L. Gardette, “Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation?” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 128, pp. 200–208, 2016. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391015301610>
- [73] 田中亭二, “合成高分子防水層の耐候性 (その 1) 材料自体の無拘束屋外暴露試験:力学的性質の変化と寸法安定性,” *日本建築学会論文報告集*, vol. 226, p. 1, 1974. [Online]. Available: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10005331796/>
- [74] S. T. Oyama, M. Yamada, T. Sugawara, A. Takagaki, and R. Kikuchi, “Review on mechanisms of gas permeation through inorganic membranes,” *Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 54, no. 5, pp. 298–309, 2011.
- [75] H. Fujita, “Diffusion in polymer-diluent systems,” in *Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1961, pp. 1–47.
- [76] 永井一清, *気体分離膜・透過膜・バリア膜の最新技術*. シーエムシー出版, 2007. [Online]. Available: https://www.cmcbooks.co.jp/products/detail.php?product_id=7702
- [77] J.-F. Larché, P.-O. Bussière, and J.-L. Gardette, “How to reveal latent degradation of coatings provoked by UV-light,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 9, pp. 1810–1817, 2010. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010001941>
- [78] B. G. Goss, M. D. Barry, D. Birtwhistle, and G. A. George, “Modelling of infectious spreading in heterogeneous polymer oxidation i. development of a stochastic model,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 74, no. 2, pp. 271–282, 2001. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391001001586>
- [79] T. V. Nguyen, P. Nguyen Tri, T. D. Nguyen, R. El Aidani, V. T. Trinh, and C. Decker, “Accelerated degradation of water borne acrylic nanocomposites used in outdoor protective coatings,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 128, pp. 65–76, 2016. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391016300544>
- [80] D. Rosu, L. Rosu, and C. N. Cascaval, “IR-change and yellowing of polyurethane

- as a result of UV irradiation,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 4, pp. 591–596, 2009. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391009000135>
- [81] H. E. Bennett and J. O. Porteus, “Relation between surface roughness and specular reflectance at normal incidence,” *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 51, no. 2, pp. 123–129, 1961. [Online]. Available: <http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josa-51-2-123>
- [82] 中原勝儼, **色の科学**. 培風館, 2002.
- [83] K. Mitani and T. Ogata, “Radiation-induced polyene formation of poly(vinyl chloride). I. effect of conformations,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 18, no. 11, pp. 3205–3217, 1974. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1974.070181102>
- [84] G. Pastorelli, C. Cucci, O. Garcia, G. Piantanida, A. Elnaggar, M. Cassar, and M. Strlič, “Environmentally induced colour change during natural degradation of selected polymers,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 107, pp. 198–209, 2014. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013003881>
- [85] C. Decker, K. Moussa, and T. Bendaikha, “Photodegradation of uv-cured coatings ii. polyurethane–acrylate networks,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 29, no. 5, pp. 739–747, 1991. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.1991.080290516>
- [86] 松田守弘 and 鬼頭完爾, “塗膜の光沢感を規定する因子,” **計測自動制御学会論文集**, vol. 17, no. 6, pp. 645–649, 1981.
- [87] 米原牧子, 木原幸一郎, 磯野宏秋, 木嶋彰, and 杉林俊雄, “アルミニウム合金の表面色によるテクスチャ評価方法,” **軽金属**, vol. 54, no. 2, pp. 45–50, 2004.
- [88] X. F. Yang, C. Vang, D. E. Tallman, G. P. Bierwagen, S. G. Croll, and S. Rohlik, “Weathering degradation of a polyurethane coating,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 74, no. 2, pp. 341–351, 2001. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391001001665>
- [89] X. Yang, D. Tallman, G. Bierwagen, S. Croll, and S. Rohlik, “Blistering and degradation of polyurethane coatings under different accelerated weathering tests,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 77, no. 1, pp. 103–109, 2002. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100200085X>
- [90] J. Delozanne, N. Desgardin, N. Cuvillier, and E. Richaud, “Thermal oxidation of aromatic epoxy-diamine networks,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 166, pp. 174–187, 2019. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391019000135>

S0141391019301880

- [91] C. Merlatti, F. X. Perrin, E. Aragon, and A. Margaillan, “Natural and artificial weathering characteristics of stabilized acrylic–urethane paints,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, no. 5, pp. 896–903, 2008. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391008000542>
- [92] M. C. Celina, E. Linde, and E. Martinez, “Carbonyl Identification and Quantification Uncertainties for Oxidative Polymer Degradation,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 188, p. 109550, 2021. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391021000707>
- [93] 富板崇, “ポリエチレン標準試料を用いた紫外線と熱の相乗劣化予測マップ: 高分子系建築材料の耐久性予測モデル (その 2),” *日本建築学会構造系論文集*, vol. 63, no. 507, pp. 9–13, 1998. [Online]. Available: <https://ci.nii.ac.jp/naid/110004303535/>
- [94] 高根由充, 檉野紀元, 渡辺寧, and 富板崇, “耐候性評価用リファレンス試験片による屋外暴露環境の定量評価,” *日本建築学会構造系論文集*, vol. 69, no. 578, pp. 13–20, 2004. [Online]. Available: <https://ci.nii.ac.jp/naid/110004094084/>
- [95] Y. Wang, H. Wang, X. Li, D. Liu, Y. Jiang, and Z. Sun, “UV synergistic aging of polyester polyurethane film modified by composite UV absorber,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, p. 169405, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1155/2013/169405>
- [96] C. Wilhelm and J.-L. Gardette, “Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: 1. Aliphatic poly(ester-urethane),” *Polymer*, vol. 38, no. 16, pp. 4019–4031, 1997. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386196009846>
- [97] 石田崇人 and 北垣亮馬, “低湿度環境下における建築材料用ウレタン塗膜の光劣化メカニズムの温度依存性,” *高分子論文集*, vol. 75, no. 3, pp. 265–274, 2018.
- [98] W. Dong and P. Gijsman, “Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 6, pp. 1054–1062, 2010. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010001011>
- [99] H. Shinzawa, H. Hagihara, H. Suda, and J. Mizukado, “Two-dimensional (2D) Chemiluminescence (CL) correlation spectroscopy for studying thermal oxidation of isotactic polypropylene (iPP),” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1124, pp. 238–243, 2016. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286015305081>
- [100] A. François-Heude, E. Richaud, J. Leprovost, M. Heninger, H. Mestdagh, E. Desnoux, and X. Colin, “Real-time quantitative analysis of volatile products generated during

- solid-state polypropylene thermal oxidation,” *Polymer Testing*, vol. 32, no. 5, pp. 907–917, 2013. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941813000810>
- [101] C. G. Campbell, D. J. Astorga, E. Duemichen, and M. Celina, “Thermoset materials characterization by thermal desorption or pyrolysis based gas chromatography-mass spectrometry methods,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 174, p. 109032, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139101930360X>
- [102] X. Liu, J. Zhao, Y. Liu, and R. Yang, “Volatile components changes during thermal aging of nitrile rubber by flash evaporation of Py-GC/MS,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 113, pp. 193–201, 2015. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237014003659>
- [103] T. Yuzawa, C. Watanabe, N. Nemoto, and H. Ohtani, “Rapid evaluation of photo, thermal and oxidative degradation of high impact polystyrene by a xenon lamp-based online ultraviolet irradiation-pyrolysis-GC/MS system,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 2, pp. 671–676, 2013. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391012004363>
- [104] K. Yamada, S. Kumagai, T. Shiratori, T. Kameda, Y. Saito, A. Watanabe, C. Watanabe, N. Teramae, and T. Yoshioka, “Combined UV-irradiation and pyrolysis-GC/MS approach for evaluating the deterioration behavior of ethylene vinyl acetate,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 190, p. 109623, 2021. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391021001439>
- [105] S. Materazzi, A. Gentili, and R. Curini, “Applications of evolved gas analysis: Part 1: EGA by infrared spectroscopy,” *Talanta*, vol. 68, no. 3, pp. 489–496, 2006. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914005002596>
- [106] 常田貴夫, **密度汎関数法の基礎**. 講談社, 2012. [Online]. Available: <https://www.kspub.co.jp/book/detail/1532809.html>
- [107] W. Wang, Y. Tanaka, T. Takada, S. Iwata, H. Uehara, and S. Li, “Influence of oxidation on the dynamics in amorphous ethylene-propylene-diene-monomer copolymer: A molecular dynamics simulation,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 147, pp. 187–196, 2018. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391017303683>
- [108] K. N. S. Adema, H. Makki, E. A. J. F. Peters, J. Laven, L. G. J. van der Ven, R. A. T. M. van Benthem, and G. de With, “Kinetic Monte Carlo simulation of the photodegradation process of polyester-urethane coatings,” *Physical Chemistry*

- Chemical Physics*, vol. 17, no. 30, pp. 19962–19976, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP01581B>
- [109] H. Makki, K. N. S. Adema, E. A. J. F. Peters, J. Laven, L. G. J. van der Ven, R. A. T. M. van Benthem, and G. de With, “A simulation approach to study photo-degradation processes of polymeric coatings,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 105, pp. 68–79, 2014. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391014001335>
- [110] —, “Multi-scale simulation of degradation of polymer coatings: Thermo-mechanical simulations,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 123, pp. 1–12, 2016. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391015301270>
- [111] G. Kacar, E. A. J. F. Peters, and G. de With, “A generalized method for parameterization of dissipative particle dynamics for variable bead volumes,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 102, no. 4, p. 40009, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/102/40009>
- [112] E. Richaud, F. Farcas, B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, “Hydroperoxide build-up in the thermal oxidation of polypropylene – A kinetic study,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 1, pp. 118–124, 2007. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391006002485>
- [113] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, and X. Colin, “Influence of temperature, UV-light wavelength and intensity on polypropylene photothermal oxidation,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 100, pp. 10–20, 2014. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013004515>
- [114] —, “A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 296, pp. 48–65, 2015. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603014003773>
- [115] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle, “Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation – Kinetic modeling,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 120, pp. 76–87, 2015. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391015300173>
- [116] E. Ernault, J. Dirrenberger, E. Richaud, and B. Fayolle, “Prediction of stress induced by heterogeneous oxidation: Case of epoxy/amine networks,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 162, pp. 112–121, 2019. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391019300722>
- [117] J. Huang, A. David, P.-Y. Le Gac, C. Lorthioir, C. Coelho, and E. Richaud, “Thermal

- oxidation of poly(dicyclopentadiene)– kinetic modeling of double bond consumption,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 166, pp. 258–271, 2019. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391019301983>
- [118] H. Mohammadi and R. Dargazany, “A micro-mechanical approach to model thermal induced aging in elastomers,” *International Journal of Plasticity*, vol. 118, pp. 1–16, 2019. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749641918305916>
- [119] H. Mohammadi, V. Morovati, E. Poshtan, and R. Dargazany, “Understanding decay functions and their contribution in modeling of thermal-induced aging of cross-linked polymers,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 175, p. 109108, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391020300409>
- [120] B. Hinderliter and S. Croll, “Monte carlo approach to estimating the photodegradation of polymer coatings,” *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 2, p. 483–491, 2005.
- [121] C. Decker, F. Masson, and R. Schwalm, “Weathering resistance of waterbased uv-cured polyurethane-acrylate coatings,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 83, no. 2, pp. 309–320, 2004. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391003002763>
- [122] J. W. Martin, J. W. Chin, and T. Nguyen, “Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 47, no. 3, pp. 292–311, 2003. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944003001796>
- [123] 小池迪夫 and 田中享二, “合成高分子防水層の耐候性 (その 6) : 光熱劣化における光と熱の定量的評価,” *日本建築学会論文報告集*, vol. 289, pp. 1–10, 1980.
- [124] ———, “合成高分子防水層の耐候性 (その 7) : 屋外暴露における光と熱の影響の評価,” *日本建築学会論文報告集*, vol. 294, pp. 13–24, 1980.
- [125] T. W. Dakin, “Electrical insulation deterioration treated as a chemical rate phenomenon,” *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers*, vol. 67, pp. 113–122, 1948.
- [126] 富板崇, “発展型アレニウスモデルと環境劣化因子データベースを結合した特性変化シミュレーション手法,” *マテリアルライフ学会誌*, vol. 14, no. 3, pp. 134–140, 2002.
- [127] K. Striny and A. Schelling, “Reliability Evaluation of Aluminum-Metallized MOS Dynamic RAM’s in Plastic Packages in High Humidity and Temperature Environments,” *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, vol. 4, no. 4, pp. 476–481, 1981.
- [128] T. Ishida and R. Kitagaki, “Mathematical modeling of outdoor natural weathering of polycarbonate: Regional characteristics of degradation behaviors,” *Polymers*, vol. 13,

- no. 5, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/5/820>
- [129] D. R. Bauer, R. A. Dickie, and J. L. Koenig, "Cure and photodegradation of two-package acrylic/urethane coatings," *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 25, no. 2, pp. 289–296, 1986. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/i300022a028>
- [130] S. Croll, X. Shi, and B. Fernando, "The interplay of physical aging and degradation during weathering for two crosslinked coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 61, no. 2, pp. 136–144, 2008, coatings Science International 2007. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944007002512>
- [131] T. Pretsch, I. Jakob, and W. Müller, "Hydrolytic degradation and functional stability of a segmented shape memory poly(ester urethane)," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 1, pp. 61–73, 2009. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391008003261>
- [132] H. Makki, K. N. Adema, M. M. Hendrix, E. A. Peters, J. Laven, L. G. van der Ven, R. A. van Benthem, and G. de With, "Weathering of a polyester-urethane clearcoat: Lateral inhomogeneities," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 122, pp. 180–186, 2015. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139101530121X>
- [133] D. Rosu, L. Rosu, F. Mustata, and C.-D. Varganici, "Effect of uv radiation on some semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy resin," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 8, pp. 1261–1269, 2012. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391012002091>
- [134] 関口洋嗣, 本橋健司, 田村昌隆, 宮内博之, and 壁谷英雄, "戸建住宅外装部材を対象とするメタルハライドランプ促進耐候性試験方法の標準化に向けた検討その1 試験方法について," *日本建築学会大会学術講演梗概集*, pp. 1349–1350, 2018.
- [135] ISO Central Secretary, "Paints and varnishes — artificial weathering and exposure to artificial radiation — exposure to filtered xenon-arc radiation," International Organization for Standardization, Geneva, CH, Standard ISO 11341:1994, 1994. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/19304.html>
- [136] Shinyei Corporation of America, "Light Sources and Lamps," <https://www.sca-shinyei.com/suga/light>.
- [137] D. R. Bauer, "Global exposure models for automotive coating photo-oxidation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 69, no. 3, pp. 297–306, 2000. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391000000732>
- [138] J. E. Pickett and J. R. Sargent, "Sample temperatures during outdoor and laboratory

- weathering exposures,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 2, pp. 189–195, 2009. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391008003522>
- [139] 有井敏力, “安定化評価における耐候性試験法の最近の動向,” *マテリアルライフ学会誌*, vol. 15, no. 4, pp. 130–136, 2003.
- [140] 田隅三生, “赤外分光測定法-基礎と最新手法第 I 部 基礎編 : 第 1 回赤外吸収に関する基礎的事項,” *分光研究*, vol. 59, no. 1, pp. 27–31, 2010. [Online]. Available: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10025997431/>
- [141] 増谷浩二 and 落合周吉, “赤外分光測定法-基礎と最新手法第 I 部 基礎編 : 第 3 回 FT-IR 分光計のハードとソフト,” *分光研究*, vol. 59, no. 3, pp. 149–165, 2010. [Online]. Available: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10026451226/>
- [142] 石田崇人, 北垣亮馬, and 萩原英昭, “陽電子消滅寿命測定による塗膜樹脂の自由体積空隙サイズ評価と劣化解析,” *塗装工学*, vol. 55, no. 12, pp. 488–495, 2020. [Online]. Available: <http://jcot.or.jp/tosokogaku14.html>
- [143] 上殿明良 and 谷川庄一郎, “陽電子消滅による高分子のガラス転移と緩和現象の検出,” *高分子論文集*, vol. 53, no. 10, pp. 563–574, 1996. [Online]. Available: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10003284127/>
- [144] Z. Chen, K. Ito, H. Yanagishita, N. Oshima, R. Suzuki, and Y. Kobayashi, “Correlation study between free-volume holes and molecular separations of composite membranes for reverse osmosis processes by means of variable-energy positron annihilation techniques,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 37, pp. 18 055–18 060, 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp203888m>
- [145] 齊藤晴雄, “入門講座 陽電子寿命測定法,” *陽電子科学*, vol. 2, pp. 21–27, 2014.
- [146] S. J. Tao, “Positronium annihilation in molecular substances,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 11, pp. 5499–5510, 1972. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1677067>
- [147] M. Eldrup, D. Lightbody, and J. Sherwood, “The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid,” *Chemical Physics*, vol. 63, no. 1, pp. 51–58, 1981. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010481803072>
- [148] P. J. Schultz and K. G. Lynn, “Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 60, pp. 701–779, 1988. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.60.701>
- [149] J. Algers, P. Sperr, W. Egger, G. Kögel, and F. H. J. Maurer, “Median implantation depth and implantation profile of 3–18 keV positrons in amorphous polymers,” *Physical Review B*, vol. 67, p. 125404, 2003. [Online]. Available:

- <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.125404>
- [150] P. J. Flory and J. Rehner, “Statistical mechanics of crosslinked polymer networks i. rubberlike elasticity,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 11, no. 11, pp. 512–520, 1943. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1723791>
- [151] T. Canal and N. A. Peppas, “Correlation between mesh size and equilibrium degree of swelling of polymeric networks,” *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 23, no. 10, pp. 1183–1193, 1989. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jbm.820231007>
- [152] L. D. Wilson, M. H. Mohamed, and J. V. Headley, “Surface area and pore structure properties of urethane-based copolymers containing β -cyclodextrin,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 357, no. 1, pp. 215–222, 2011. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711001123>
- [153] Masao Doi, *Soft Matter Physics*. Oxford: Oxford University Press, 2013.
- [154] B. Pomes, I. Derue, A. Lucas, J.-F. Nguyen, and E. Richaud, “Water ageing of urethane dimethacrylate networks,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 154, pp. 195–202, 2018. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391018301952>
- [155] J. Huang, I. Derue, P. Yves Le Gac, and E. Richaud, “Thermal oxidation of polydicyclopentadiene - Changes in water absorption,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 180, p. 109219, 2020. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391020301518>
- [156] R. Simha and R. F. Boyer, “On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, no. 5, pp. 1003–1007, 1962. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1733201>
- [157] Y. C. Jean, J.-P. Yuan, J. Liu, Q. Deng, and H. Yang, “Correlations between gas permeation and free-volume hole properties probed by positron annihilation spectroscopy,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 33, no. 17, pp. 2365–2371, 1995. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.1995.090331708>
- [158] H. Cao, J.-P. Yuan, R. Zhang, C.-M. Huang, Y. He, T. C. Sandreczki, Y. C. Jean, B. Nielsen, R. Suzuki, and T. Ohdaira, “Degradation of polymer coating systems studied by positron annihilation spectroscopy. 3. wavelength dependence of uv irradiation effect,” *Macromolecules*, vol. 32, no. 18, pp. 5925–5933, 1999. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ma990513u>
- [159] 久保亮五, ゴム弾性. 裳華房, 1996. [Online]. Available: <https://www.shokabo.co.jp/mybooks/ISBN978-4-7853-2807-8.htm>

- [160] M. Barikani, “Determination of crosslink density by swelling in the castable polyurethane elastomer based on 1/4 - cyclohexane diisocyanate and para - phenylene diisocyanate,” 1992.
- [161] P. M. Budd, N. B. McKeown, and D. Fritsch, “Free volume and intrinsic microporosity in polymers,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 1977–1986, 2005. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/B417402J>
- [162] M. Baba, J.-M. Nedelec, J. Lacoste, J.-L. Gardette, and M. Morel, “Crosslinking of elastomers resulting from ageing: use of thermoporosimetry to characterise the polymeric network with n-heptane as condensate,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80, no. 2, pp. 305–313, 2003. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391003000144>
- [163] A. Sidi, J.-F. Larché, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, S. Therias, and M. Baba, “Water as a morphological probe to study polymer–filler interfaces: an original application of thermoporosimetry,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 28, pp. 18 751–18 760, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP02116B>
- [164] T. C. Ratton, 塗料の流動と顔料分散. 共立出版, 1971. [Online]. Available: <https://www.kyoritsu-pub.co.jp/bookdetail/9784320088214>
- [165] K. M. Zia, M. Barikani, M. Zuber, I. A. Bhatti, and M. Barmar, “Surface characteristics of polyurethane elastomers based on chitin/1,4-butane diol blends,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 44, no. 2, pp. 182–185, 2009. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813008002791>
- [166] W. Zhou, Z. Chen, N. Oshima, K. Ito, B. E. O’ Rourke, R. Kuroda, R. Suzuki, H. Yanagishita, T. Tsutsui, A. Uedono, and N. Hayashizaki, “*In-situ* characterization of free-volume holes in polymer thin films under controlled humidity conditions with an atmospheric positron probe microanalyzer,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 1, p. 014102, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.4729425>
- [167] C. Decker, K. Zahouily, and A. Valet, “Curing and Photostabilization of Thermoset and Photoset Acrylate Polymers,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 286, no. 1, pp. 5–16, 2001. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20010101\)286:1{ }3C5::AID-MAME5{ }3E3.0.COhttp://2-e](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20010101)286:1{ }3C5::AID-MAME5{ }3E3.0.COhttp://2-e)
- [168] Q. S. Bhatia, D. H. Pan, and J. T. Koberstein, “Preferential surface adsorption in miscible blends of polystyrene and poly(vinyl methyl ether),” *Macromolecules*, vol. 21, no. 7, pp. 2166–2175, 1988. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ma00185a049>
- [169] K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara, and S. Tasaki, “A novel method to examine surface composition in mixtures of chemically identical two polymers with different molecular

- weights,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 12, pp. 4702–4706, 2002. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ma011960o>
- [170] T. Endo, M. Kanamaru, and T. Takata, “Synthesis of poly(n-acylurethane)s, a new class of polyurethanes,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 14, pp. 3694–3697, 1994. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ma00092a002>
- [171] Y. Zhang, J. Maxted, A. Barber, C. Lowe, and R. Smith, “The durability of clear polyurethane coil coatings studied by ftir peak fitting,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 2, pp. 527–534, 2013. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391012004715>
- [172] S. Yamane, H. Shinzawa, S. Ata, Y. Suzuki, A. Nishizawa, and J. Mizukado, “A thermal oxidative degradation study of triallyl isocyanurate crosslinking moiety in fluorinated rubber by two-dimensional infrared correlation spectroscopy,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 98, pp. 30–34, 2018. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092420311830136X>
- [173] T. Hasegawa, *Quantitative Infrared Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter*. Springer Japan, 2017. [Online]. Available: <https://www.springer.com/jp/book/9784431564911>
- [174] H. Shi, Y. Zhao, X. Zhang, Y. Zhou, Y. Xu, S. Zhou, D. Wang, C. C. Han, and D. Xu, “Packing mode and conformational transition of alkyl side chains in n-alkylated poly(p-benzamide) comb-like polymer,” *Polymer*, vol. 45, no. 18, pp. 6299–6307, 2004. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104006640>
- [175] T. Ishida, R. Kitagaki, R. Watanabe, H. Hagihara, Y. Elakneswaran, and H. Shinzawa, “A study of molecular architectural dynamics of crosslinked urethane during photo-aging by two-dimensional infrared correlation spectroscopy,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 179, p. 109242, 2020. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391020301749>
- [176] I. Noda, “Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, raman, and other types of spectroscopy,” *Applied Spectroscopy*, vol. 47, no. 9, pp. 1329–1336, 1993. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1366/0003702934067694>
- [177] I. Noda and Y. Ozaki, *Two-dimensional correlation spectroscopy : applications in vibrational and optical spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2004. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470012404>
- [178] P. Xu, H. Wang, R. Tong, R. Lv, Y. Shen, Q. Du, and W. Zhong, “A two-dimensional infrared correlation spectroscopic study on the thermal degradation of poly(2-hydroxyethyl acrylate)-co-methyl methacrylate/SiO₂ nanohybrids,” *Polymer*

- Degradation and Stability*, vol. 91, no. 7, pp. 1522–1529, 2006. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005004581>
- [179] H. Shinzawa and J. Mizukado, “Rheo-optical two-dimensional (2d) near-infrared (nir) correlation spectroscopy for probing strain-induced molecular chain deformation of annealed and quenched nylon 6 films,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1158, pp. 271–276, 2018. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286018300383>
- [180] H.-H. Zhang, Y. Wu, B.-L. Bai, and M. Li, “Classification of the hydrogen-bonding species in a series of novel hydrazide based azobenzene derivatives investigated by two-dimensional correlation infrared spectroscopy and molecular modeling,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 63, no. 1, pp. 117–125, 2006. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142505002209>
- [181] L. Hou and P. Wu, “Exploring the hydrogen-bond structures in sodium alginate through two-dimensional correlation infrared spectroscopy,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 205, pp. 420–426, 2019. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861718312918>
- [182] V. Zharkov, A. Strikovskiy, and T. Verteletskaya, “Amide I absorption band: description of the urethane group association scheme in polyether urethane elastomers,” *Polymer*, vol. 34, no. 5, pp. 938–941, 1993. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619390211R>
- [183] S. Xue, Y. Wu, G. Liu, M. Guo, Y. Liu, T. Zhang, and Z. Wang, “Hierarchically reversible crosslinking polymeric hydrogels with highly efficient self-healing, robust mechanical properties, and double-driven shape memory behavior,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, pp. 5730–5739, 2021. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/D0TA10850B>
- [184] M. Kimura, K. Fukumoto, J. Watanabe, and K. Ishihara, “Hydrogen-bonding-driven spontaneous gelation of water-soluble phospholipid polymers in aqueous medium,” *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 15, no. 5, pp. 631–644, 2004. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1163/156856204323046898>
- [185] J. E. Pickett, O. Kuvshinnikova, L.-P. Sung, and B. D. Ermi, “Accelerated weathering parameters for some aromatic engineering thermoplastics,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 166, pp. 135–144, 2019. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391019301867>
- [186] R. Puffr and J. Šebenda, “On the structure and properties of polyamides. XXVII. the mechanism of water sorption in polyamides,” *Journal of Polymer Science*

-
- Part C: Polymer Symposia*, vol. 16, no. 1, pp. 79–93, 1967. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polc.5070160109>
- [187] F. Hassouna, S. Morlat-Thérias, G. Mailhot, and J. L. Gardette, “Influence of water on the photodegradation of poly(ethylene oxide),” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 11, pp. 2042–2050, 2007. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391007002339>
- [188] O. Chiantore, L. Trossarelli, and M. Lazzari, “Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers,” *Polymer*, vol. 41, no. 5, pp. 1657–1668, 2000. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199003493>
- [189] J. L. Henry, A. L. Ruaya, and A. Garton, “The kinetics of polyolefin oxidation in aqueous media,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 30, no. 8, pp. 1693–1703, 1992. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300822>
- [190] H. Hagihara, K. Ito, and S. Kimata, “Comprehensive Study of Altered Amorphous Structure in Functionalized Polypropylenes Exhibiting High Tensile Strength,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 11, pp. 4432–4437, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ma4003837>
- [191] A. Roger, D. Sallet, and J. Lemaire, “Photochemistry of aliphatic polyamides. 4. Mechanisms of photooxidation of polyamides 6, 11, and 12 at long wavelengths,” *Macromolecules*, vol. 19, no. 3, pp. 579–584, 1986. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ma00157a015>
- [192] T. Ishida, R. Kitagaki, H. Hagihara, and Y. Elakneswaran, “Challenges in prediction of significant structural changes during photochemical “degelation” of acrylic-urethane network,” *Polymer*, vol. 186, p. 122035, 2020. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386119310419>
- [193] P. J. Flory, “Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation1,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 63, no. 11, pp. 3083–3090, 1941. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja01856a061>
- [194] W. H. Stockmayer, “Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched - Chain Polymers,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 11, no. 2, pp. 45–55, 1943. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1723803>
- [195] P. Gilormini, E. Richaud, and J. Verdu, “A statistical theory of polymer network degradation,” *Polymer*, vol. 55, no. 16, pp. 3811–3817, 2014. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114003851>
- [196] ———, “Radiochemical “degelation” of polymethyl methacrylate networks,” *Polymer*, vol. 111, pp. 130–136, 2017. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/>

- article/pii/S0032386117300538
- [197] D. R. Miller and C. W. Macosko, "Substitution Effects in Property Relations for Stepwise Polyfunctional Polymerization," *Macromolecules*, vol. 13, no. 5, pp. 1063–1069, 1980. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ma60077a008>
- [198] M. Gordon, G. N. Malcolm, D. S. Butler, and R. M. Barrer, "Configurational statistics of copolymer systems," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 295, no. 1440, pp. 29–54, 1966. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1098/rspa.1966.0224>
- [199] A. V. Tobolsky and R. D. Andrews, "Systems manifesting superposed elastic and viscous behavior," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 13, no. 1, pp. 3–27, 1945. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1723966>
- [200] M. M. Horikx, "Chain scissions in a polymer network," *Journal of Polymer Science*, vol. 19, no. 93, pp. 445–454, 1956. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1956.120199305>
- [201] D. S. Argyropoulos and H. I. Bolker, "Gel degradation theory. 1. an experimental verification with a model trifunctional network," *Macromolecules*, vol. 20, no. 11, pp. 2915–2922, 1987. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ma00177a046>
- [202] C. Wilhelm and J.-L. Gardette, "Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 51, no. 8, pp. 1411–1420, 1994. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1994.070510808>
- [203] C. Wilhelm, A. Rivaton, and J.-L. Gardette, "Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: 3. aromatic diisocyanate based polymers," *Polymer*, vol. 39, no. 5, pp. 1223–1232, 1998. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386197003534>
- [204] J.-F. Larché, P.-O. Bussière, S. Thérias, and J.-L. Gardette, "Photooxidation of polymers: Relating material properties to chemical changes," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 1, pp. 25–34, 2012. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391011003612>
- [205] J. E. Mark, *Rubber Elastic state*, 1984. [Online]. Available: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0021633170&partnerID=40&md5=84662c077497b31dc66f4530b70cb66a>
- [206] K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, R. Stewart, and J. Kopeček, "A model for swelling changes in a covalently crosslinked gel caused by unfolding of folded domains," *Polymer Bulletin*, vol. 47, no. 3, pp. 351–358, 2001. [Online]. Available:

- <https://doi.org/10.1007/s289-001-8192-8>
- [207] E. Yousif and R. Haddad, “Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review,” *SpringerPlus*, vol. 2, no. 1, p. 398, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>
- [208] J. Budinski-Simendic, Z. Petrović, M. Ilavský, and K. Dušek, “Effect of the ratio of reactive groups on gelation and cyclization during polyurethane network formation,” *Polymer*, vol. 34, no. 24, pp. 5157–5162, 1993. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619390263A>
- [209] J. L. Bolland and G. Gee, “Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. ii. the kinetics of oxidation of unconjugated olefins,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 42, pp. 236–243, 1946. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9464200236>
- [210] ———, “Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. iii. thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, pp. 244–252, 1946. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9464200244>
- [211] A. V. Tobolsky, D. J. Metz, and R. B. Mesrobian, “Low temperature autoxidation of hydrocarbons: the phenomenon of maximum rates^{1,2},” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 72, no. 5, pp. 1942–1952, 1950. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja01161a023>
- [212] E. Richaud, F. Farcas, P. Bartolomé, B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, “Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unstabilised polypropylene,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 2, pp. 398–405, 2006. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005002363>
- [213] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle, “Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 108, pp. 123–132, 2014. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391014002341>
- [214] A. François-Heude, E. Richaud, A. Guinault, E. Desnoux, and X. Colin, “Impact of oxygen transport properties on polypropylene thermal oxidation, part 1: Effect of oxygen solubility,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 5, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/app.41441>
- [215] E. Richaud, O. Okamba Diogo, B. Fayolle, J. Verdu, J. Guilment, and F. Fernagut, “Review: Auto-oxidation of aliphatic polyamides,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 9, pp. 1929–1939, 2013. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013001237>
- [216] K. J. Voorhees, F. D. Hileman, I. N. Einhorn, and J. H. Futrell, “An investigation

- of the thermolysis mechanism of model urethanes,” *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 16, no. 1, pp. 213–228, 1978. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/pol.1978.170160121>
- [217] C. Petit, J. Bachmann, L. Michalek, Y. Catel, E. Blasco, J. P. Blinco, A.-N. Unterreiner, and C. Barner-Kowollik, “UV-induced photolysis of polyurethanes,” *Chemical Communications*, vol. 57, no. 23, pp. 2911–2914, 2021. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/D1CC00124H>
- [218] M. M. Rahman, H.-D. Kim, and W.-K. Lee, “Properties of Waterborne Polyurethane Adhesives: Effect of Chain Extender and Polyol Content,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 23, no. 1, pp. 177–193, 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1163/156856108X344667>
- [219] F. Posada and J.-L. Gardette, “Photo-oxidation of cured fluorinated polymers IV. Photo-oxidation of the fluorinated copolymer network with urethane linkage,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 70, no. 1, pp. 17–29, 2000. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391000000641>
- [220] J. Hioe, D. Šakić, V. Vrček, and H. Zipse, “The stability of nitrogen-centered radicals,” *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 13, no. 1, pp. 157–169, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C4OB01656D>
- [221] Y. Feng, L. Liu, J.-T. Wang, S.-W. Zhao, and Q.-X. Guo, “Homolytic C-H and N-H Bond Dissociation Energies of Strained Organic Compounds,” *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 69, no. 9, pp. 3129–3138, 2004. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jo035306d>
- [222] M. Umar, M. I. Ofem, A. S. Anwar, and A. G. Salisu, “Thermo gravimetric analysis (TGA) of PA6/G and PA6/GNP composites using two processing streams,” *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018363920302968>
- [223] L. Feng, G. Li, X. Bian, Z. Chen, Y. Liu, Y. Cui, and X. Chen, “Rapid determination of residual monomer in polylactide using thermogravimetric analysis,” *Polymer Testing*, vol. 31, no. 5, pp. 660–662, 2012. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941812000542>
- [224] F. Dong, S. Maganty, S. J. Meschter, and J. Cho, “Effects of curing conditions on structural evolution and mechanical properties of UV-curable polyurethane acrylate coatings,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 114, pp. 58–67, 2018. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944017302242>
- [225] P. Cerruti, M. Lavorgna, C. Carfagna, and L. Nicolais, “Comparison of photo-

- oxidative degradation of polyamide 6,6 films stabilized with HALS and CuCl₂+KI mixtures,” *Polymer*, vol. 46, no. 13, pp. 4571–4583, 2005. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386105003757>
- [226] E. Richaud, B. Fayolle, J. Verdu, and J. Rychlý, “Co-oxidation kinetic model for the thermal oxidation of polyethylene-unsaturated substrate systems,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 5, pp. 1081–1088, 2013. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013000232>
- [227] O. Chiantore and M. Lazzari, “Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers,” *Polymer*, vol. 42, no. 1, pp. 17–27, 2001. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238610000327X>
- [228] W. C. Danen and F. A. Neugebauer, “Aminyl Free Radicals,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 14, no. 12, pp. 783–789, 1975. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/anie.197507831>
- [229] A. Tcharkhtchi, L. Audouin, J. M. Tremillon, and J. Verdu, “Oxyluminescence of polyamide 12,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 44, no. 3, pp. 335–341, 1994. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391094900922>
- [230] V. Bellenger, J. Verdu, and E. Morel, “Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures,” *Journal of Materials Science*, vol. 24, no. 1, pp. 63–68, 1989. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/BF006660933>
- [231] D. W. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, “Chapter 7 - Cohesive Properties and Solubility,” in *Properties of Polymers (Fourth Edition)*. Amsterdam: Elsevier, 2009, pp. 189–227. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080548197000078>
- [232] S. Terekhina, M. Mille, B. Fayolle, and X. Colin, “Oxidation induced changes in viscoelastic properties of a thermostable epoxy matrix,” *Polymer Science Series A*, vol. 55, no. 10, pp. 614–624, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1134/S0965545X13090058>
- [233] B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, “Initial steps and embrittlement in the thermal oxidation of stabilised polypropylene films,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 75, no. 1, pp. 123–129, 2002. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391001002117>
- [234] A. David, J. Huang, E. Richaud, and P. Yves Le Gac, “Impact of thermal oxidation on mechanical behavior of polydicyclopentadiene: Case of non-diffusion limited oxidation,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 179, p. 109294, 2020. [Online]. Available:

- <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391020302263>
- [235] E. Richaud, X. Colin, C. Monchy-Leroy, L. Audouin, and J. Verdu, "Polyethylene stabilization against thermal oxidation by a trimethylquinoleine oligomer," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 3, pp. 410–420, 2009. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391008003820>
- [236] K. Ogawa and Y. Nomura, "Chemistry of Aminyl and Ammoniumyl Radicals," *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan*, vol. 36, no. 5, pp. 342–351, 1978.
- [237] X. Colin and J. Verdu, "Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites," *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 3, pp. 411–419, 2005. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353804002180>
- [238] S. Korcek, J. H. B. Chenier, J. A. Howard, and K. U. Ingold, "Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. XXI. Activation Energies for Propagation and the Correlation of Propagation Rate Constants with Carbon–Hydrogen Bond Strengths," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 50, no. 14, pp. 2285–2297, 1972. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1139/v72-365>
- [239] B. F. Sagar, "Autoxidation of N-alkyl-amides. Part II. N-alkyl-amide hydroperoxides and di-N-alkyl-amide peroxides," *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, no. 0, pp. 428–439, 1967. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/J29670000428>
- [240] D. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, "Chapter 18 - properties determining mass transfer in polymeric systems," in *Properties of Polymers (Fourth Edition)*. Amsterdam: Elsevier, 2009, pp. 655–702. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080548197000182>
- [241] A. L. Buchachenko, "Specificity of the soled phase oxidation of polyolefins," *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, vol. 57, no. 1, pp. 299–310, 1976. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polc.5070570135>
- [242] M. Celina, G. A. George, D. J. Lacey, and N. C. Billingham, "Chemiluminescence imaging of the oxidation of polypropylene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 47, no. 2, pp. 311–317, 1995. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139109400134T>
- [243] M. Celina and G. A. George, "Heterogeneous and homogeneous kinetic analyses of the thermal oxidation of polypropylene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 50, no. 1, pp. 89–99, 1995. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139109500136A>
- [244] —, "A heterogeneous model for the thermal oxidation of solid polypropylene from

- chemiluminescence analysis,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 40, no. 3, pp. 323–335, 1993. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391093901389>
- [245] 平岡裕章 and 大林一平, “パーシステントホモロジーの基礎と材料工学への適用例,” *まてりあ*, vol. 58, no. 1, pp. 17–22, 2018.
- [246] Y. Hiraoka, T. Nakamura, A. Hirata, E. G. Escobar, K. Matsue, and Y. Nishiura, “Hierarchical structures of amorphous solids characterized by persistent homology,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 113, no. 26, pp. 7035–7040, 2016. [Online]. Available: <https://www.pnas.org/content/113/26/7035>
- [247] T. Ichinomiya, I. Obayashi, and Y. Hiraoka, “Persistent homology analysis of craze formation,” *Physical Review E*, vol. 95, p. 012504, 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.95.012504>
- [248] A. Cunliffe and A. Davis, “Photo-oxidation of thick polymer samples—part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 4, no. 1, pp. 17–37, 1982. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391082900039>
- [249] Y. R. Sliozberg, J. W. Andzelm, J. K. Brennan, M. R. Vanlandingham, V. Pryamitsyn, and V. Ganesan, “Modeling viscoelastic properties of triblock copolymers: A DPD simulation study,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 48, no. 1, pp. 15–25, 2010. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.21839>
- [250] S. Bhandari and R. Lopez-Anido, “Finite element analysis of thermoplastic polymer extrusion 3D printed material for mechanical property prediction,” *Additive Manufacturing*, vol. 22, pp. 187–196, 2018. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860416303645>
- [251] A. Xu, S. Roland, and X. Colin, “Physico-chemical characterization of the blooming of irganox 1076® antioxidant onto the surface of a silane-crosslinked polyethylene,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 171, p. 109046, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139101930374X>
- [252] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, and P. Courtois, “Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene: Stabilizer consumption and lifetime prediction,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 40, no. 3, pp. 399–409, 1993. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014139109390150H>
- [253] E. Richaud, X. Colin, C. Monchy-Leroy, L. Audouin, and J. Verdu, “Polyethylene stabilization against thermal oxidation by a trimethylquinoleine oligomer,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 3, pp. 410–420, 2009. [Online]. Available:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391008003820>

- [254] A. Xu, S. Roland, and X. Colin, “Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with a thiodipropionate antioxidant,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 181, p. 109276, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391020302081>
- [255] R. Watanabe, A. Sugahara, H. Hagihara, K. Sakamoto, Y. Nakajima, and Y. Naganawa, “Polypropylene-Based Nanocomposite with Enhanced Aging Stability by Surface Grafting of Silica Nanofillers with a Silane Coupling Agent Containing an Antioxidant,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 21, pp. 12 431–12 439, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01198>

付録 A

補足的な実験結果

A.1 ポリオール成分のキャラクタリゼーション

A.1.1 溶液 $^1\text{H-NMR}$ 測定

重クロロホルム (CDCl_3) に溶解した試料を, Bruker Avance III HD400 spectrometer (400 MHz) を用いて測定した. 測定は Bruker ソフトウェアで利用可能な標準パルスシーケンスを用いて, 室温で実施した. 化学シフトは内部標準であるテトラメチルシラン SiMe_4 に対する相対値で表した.

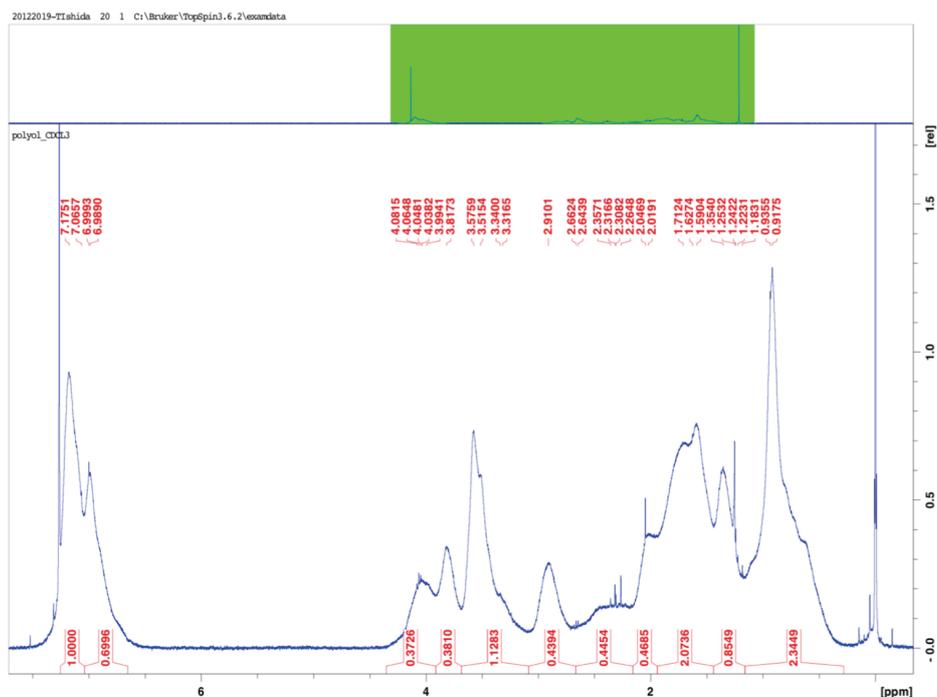


Fig.A.1 ポリオール成分の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (測定条件: 室温, 重クロロホルム溶液)

A.1.2 熱分解ガスクロマトグラフィー測定

ポリオール成分の熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC-MS) 測定には、島津製製作所社の GCMS-QP2010SE を用いた。約 1 mg の試料をステンレスの試料カップに入れ、ヘリウム雰囲気下 (50 mL/min) で 600 °C のパイロライザー内部で試料を熱分解した。分解時に発生したガスは GC ユニットに導入され、そのうち一部のガスはトランスファーキャピラリーを介して MS ユニットに導入された。当該キャピラリー (Ultra ALLOY, 0.25 mm i.d. × 30 m long, フロンティアラボ社) は、低揮発性生成物の凝縮を防ぐために、GC オープン内で 280 °C に維持された。MS の測定は電子イオン化法 (EI: Electron ionization) により 70 eV でイオン化させ、質量範囲 20-500 m/z 、スキャンレートは 0.3 s/scan とした。観測された生成物は、対応するマススペクトルと F-search ソフトウェア (フロンティアラボ社) を用いて同定した。

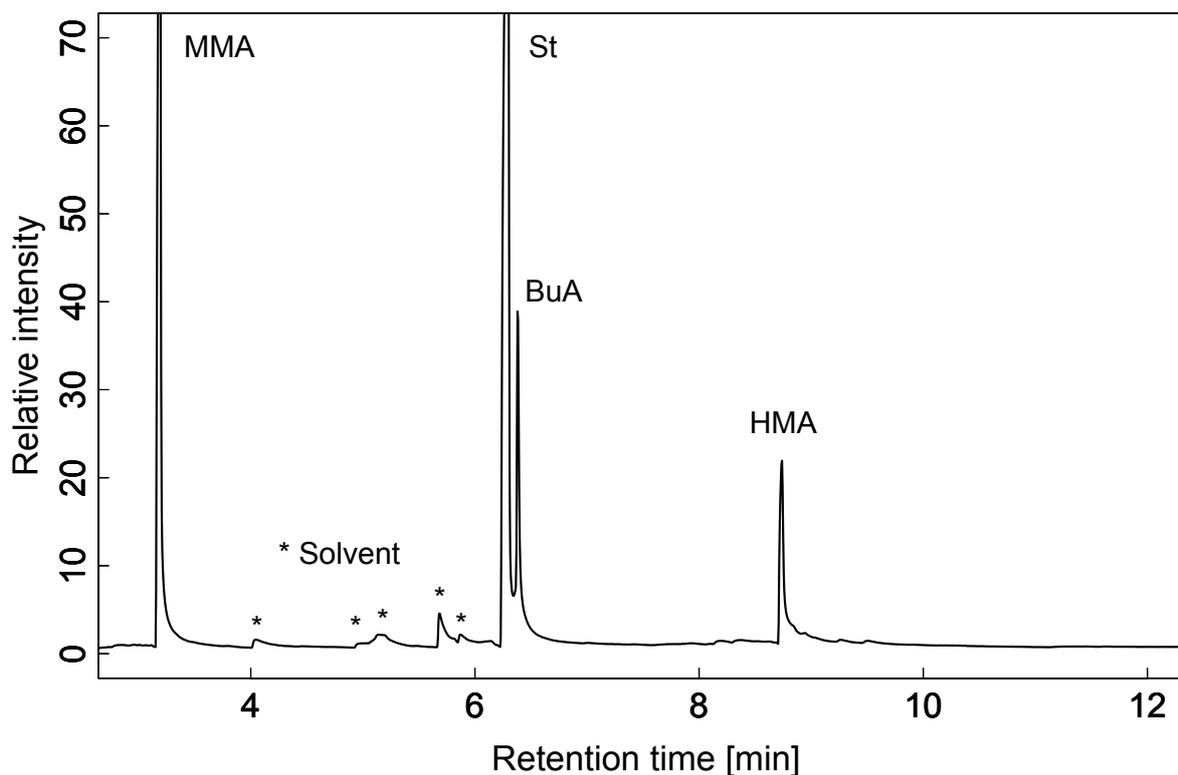


Fig.A.2 ポリオール成分のピログラム

A.2 AUN 試料硬化状況の確認方法

本研究で用いた AUN フィルムは全て劣化試験に供する前に，FTIR 測定を実施して残留イソシアネート ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) 基の信号 (2275 cm^{-1})[88] の消失を確認している。

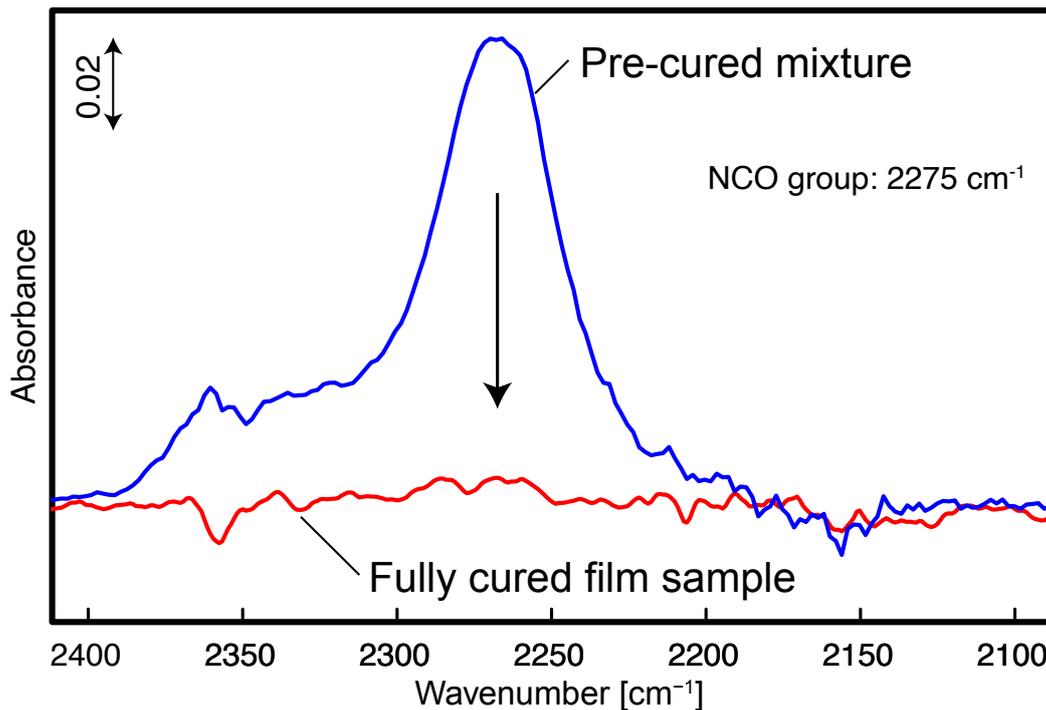


Fig.A.3 硬化処理前後の AUN フィルム試料の IR スペクトル ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基消失の確認)

A.3 光劣化を受ける AUN フィルムの重量及び寸法変化

光劣化に伴う AUN フィルムの重量変化は，劣化処理前の重量を基準に 100h , 200h , 300h 経過後に取り出し重量を測定した。寸法変化も同様の AUN フリーフィルムに対して評価している。膜厚測定はサンコウ電子研究所社の電磁式膜厚計 SDM-3100 により行い，フィルム面内方向の寸法変化は劣化前後のフィルムを真上から写真撮影した画像を解析することで各辺の長さを測定した。得られた三辺の長さから体積を計算し，劣化処理前のものを基準とした体積変化率を示す。光劣化処理に伴う重量減少とマクロな収縮を確認した。特に， $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 300 h 劣化させた AUN フィルムでは約 10% の寸法収縮を確認している。

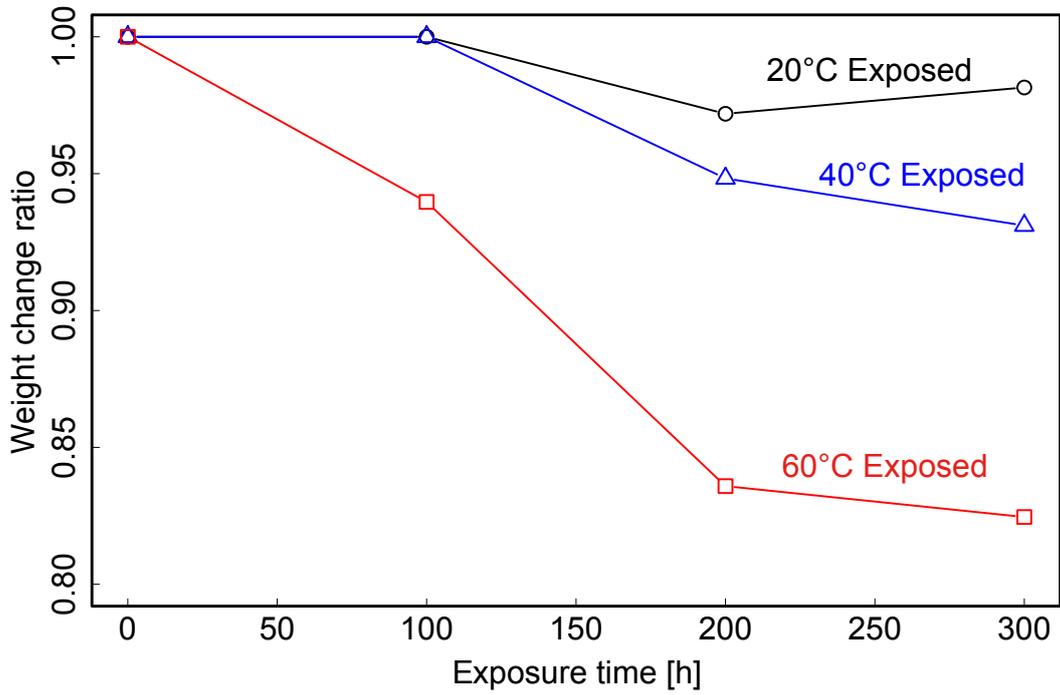


Fig.A.4 光劣化処理に伴う AUN フィルムの重量変化率

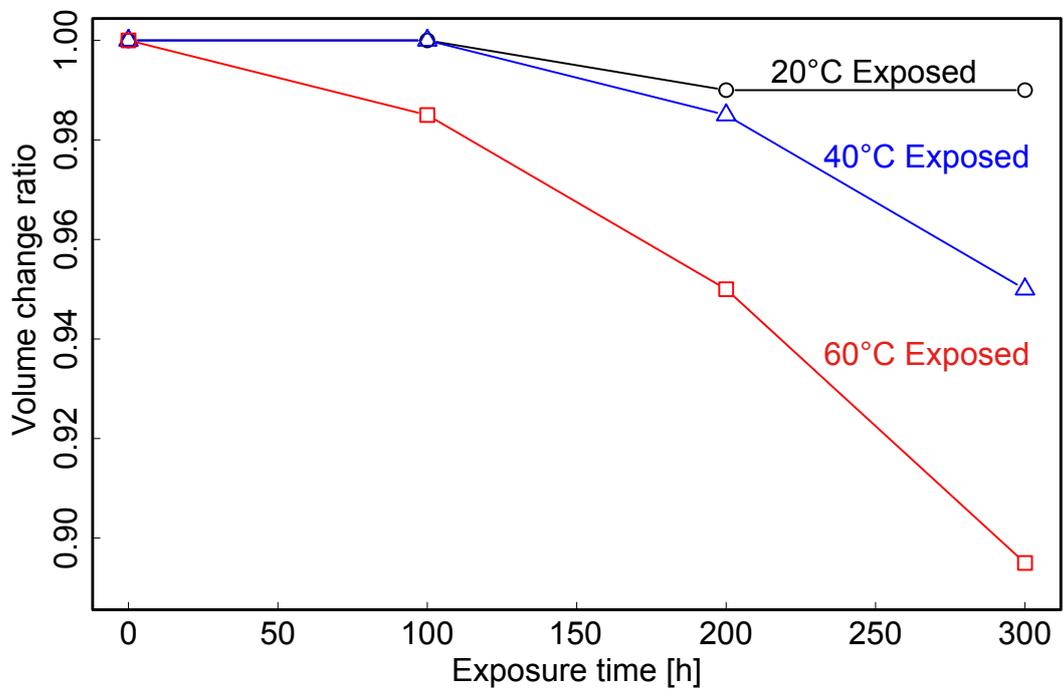


Fig.A.5 光劣化処理に伴う AUN フィルムの体積変化率

A.4 光劣化を受ける AUN フィルムの弾性係数変化

AUN フィルム試料の弾性係数測定は超音波パルス法によった。装置にはオリンパス社製の超音波厚さ計 38DL を用いた。超音波パルス法は、1-20 MHz の超音波パルスを試験片に伝搬させ、試験片内を伝搬する縦波及び横波の伝搬速度から弾性係数を計算する手法である。固体弾性波理論によれば、試料の弾性係数は縦波伝搬速度 v_L 、横波伝搬速度 v_T を用いて、

$$E = 2\rho v_T + \frac{v_L^2 - 2v_T^2}{v_L^2 - 2v_T^2} \rho v_T^2 \quad (\text{A.1})$$

と計算できる [97].

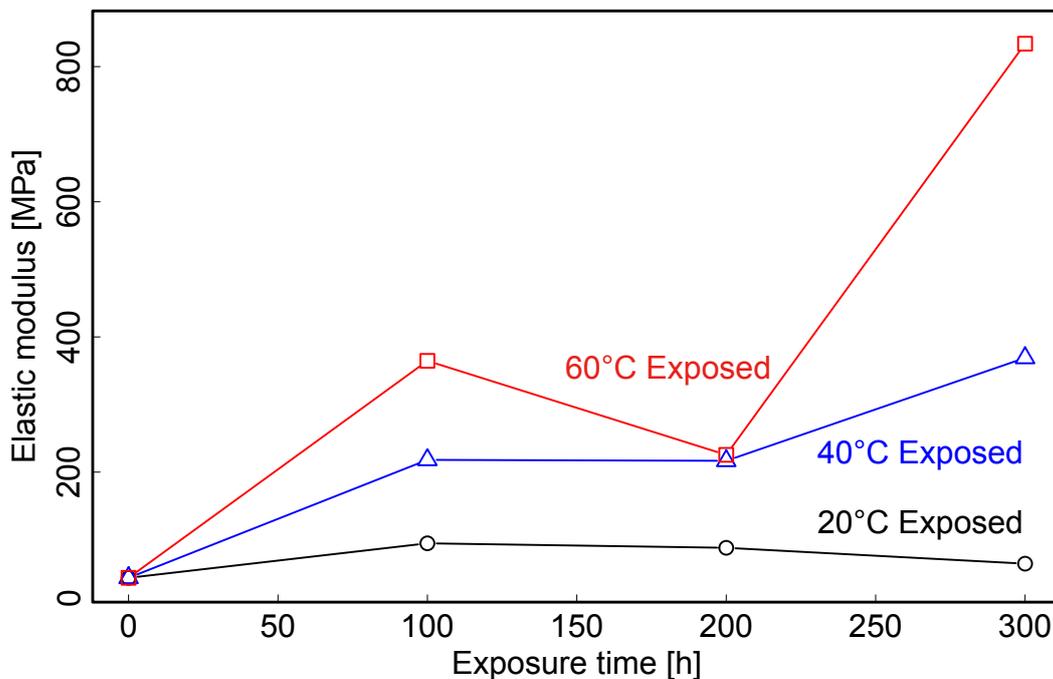


Fig.A.6 光劣化処理に伴う AUN フィルムの弾性係数変化

A.5 硬化前前駆体の赤外吸収スペクトル

AUN 試料の IR スペクトル帰属をより確実にするために、硬化前の原料溶液のスペクトル (ポリオール, 硬化剤) を KBr 法により測定している。

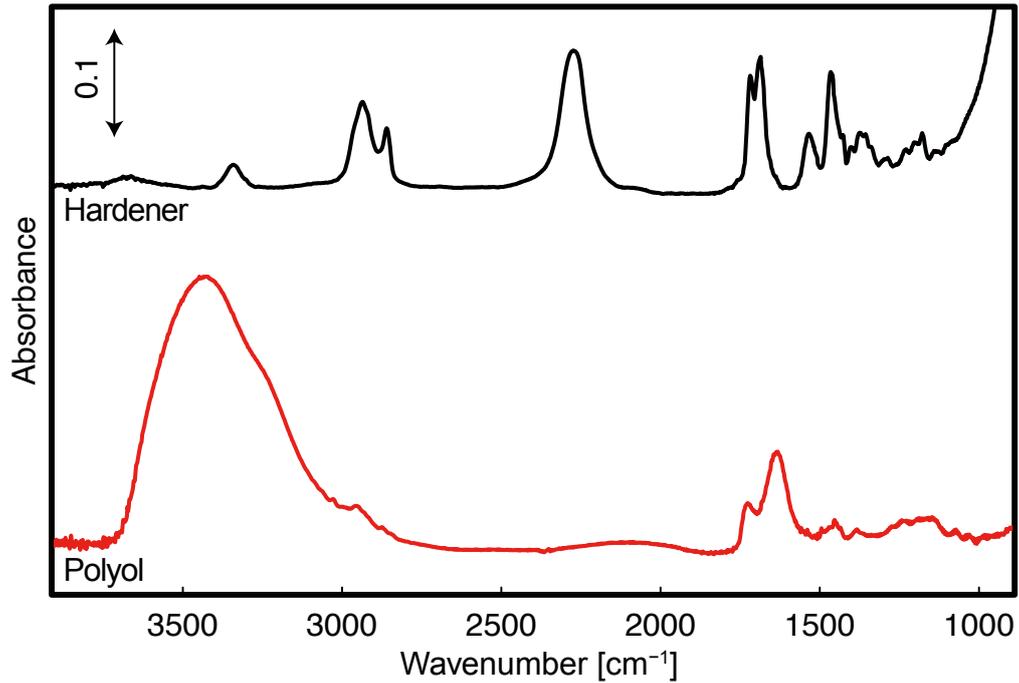


Fig.A.7 AUN 前駆体 (ポリオール, 硬化剤) の透過 KBr 法による IR スペクトル

A.6 200 °C 熱劣化処理時に発生するガス分析

温度 200 °C のパイロライザー内部 (ヘリウム雰囲気) で AUN フィルム試料を 6 h 存置する間に発生したガスを分析した。この分析で得られた TIC (Total ion current) モードのパイログラムを以下に示す。

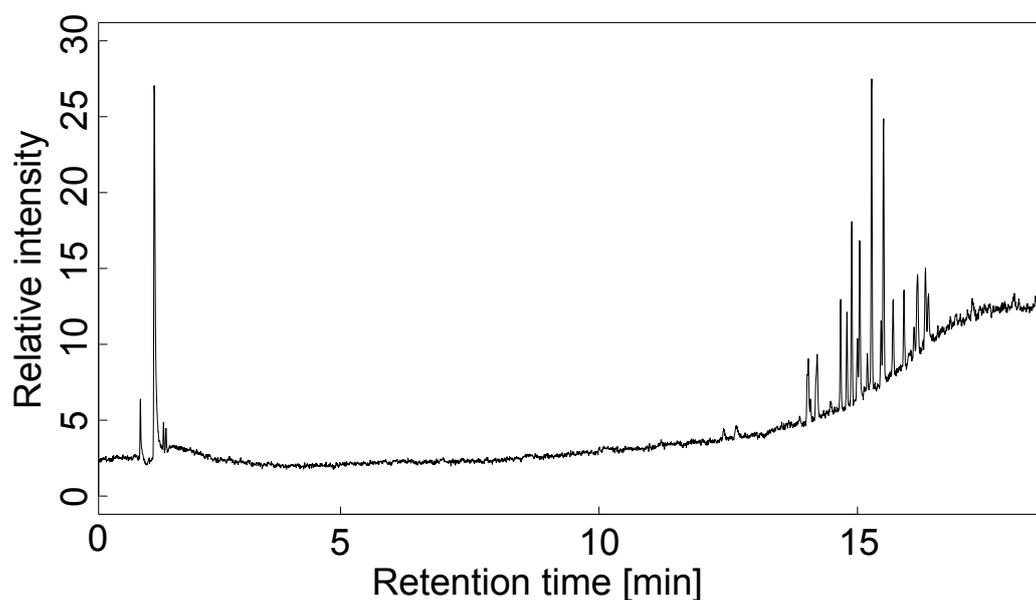


Fig.A.8 温度 200 °C (He 雰囲気) において AUN フィルムから発生したガスの GC-MS 分析結果のパイログラム

A.7 200 °C 熱劣化処理に伴うポリオール¹H-NMR スペクトル変化

ポリオール成分のみを Air 雰囲気及び真空環境で熱劣化させた後、重クロロホルム (CDCl_3) に溶解した試料を、Bruker Avance III HD400 spectrometer (400 MHz) を用いて測定した。測定は Bruker ソフトウェアで利用可能な標準パルスシーケンスを用いて、室温で実施した。化学シフトは内部標準であるテトラメチルシラン SiMe_4 に対する相対値で表した。

真空環境, air 雰囲気の両水準において, 200 °C で熱劣化処理されたポリオールには $\text{C}=\text{C}$ 結合が形成されないことがわかった。もし, 主鎖に多数のランダム切断が起こっているのであれば不飽和の $\text{C}=\text{C}$ 結合が検出されるはずである。

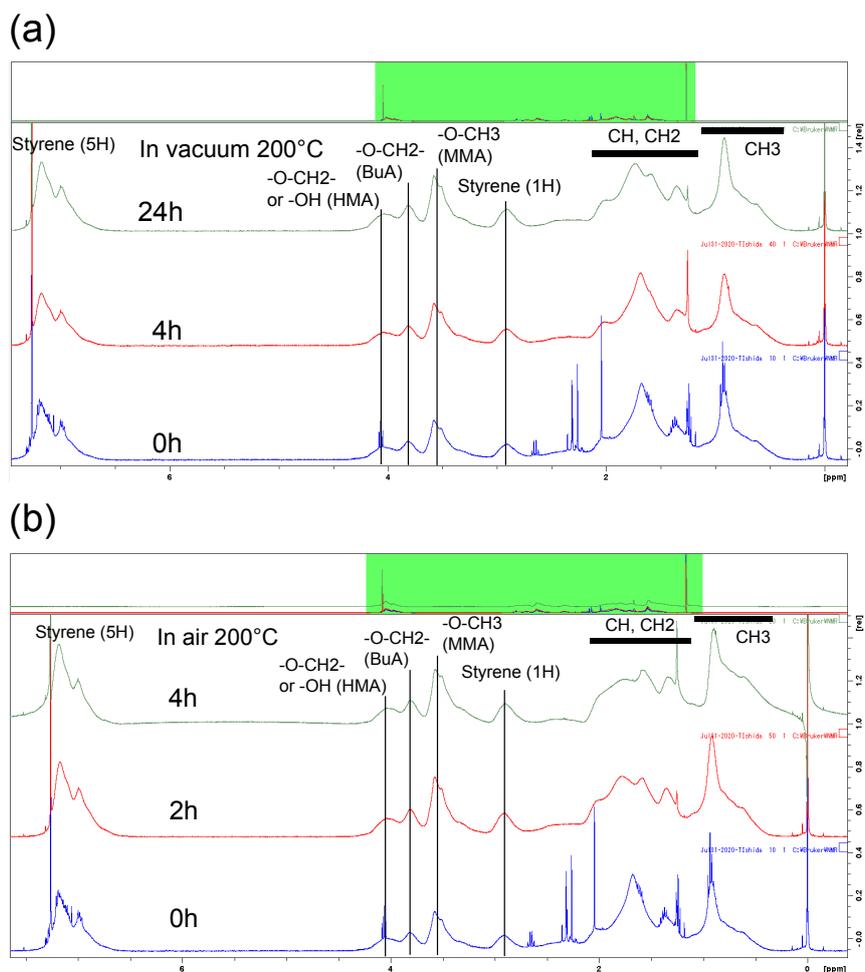


Fig.A.9 200 °C 熱劣化処理に伴うポリオール¹H-NMR スペクトル変化
(a) 真空環境, (b) air 雰囲気

付録 B

補足的な解析的検討

B.1 修正脱ゲル化モデルのダングリング鎖とゾル分の表式

Dušek による架橋点の結合状態に基づく分類 (Fig. 7.5) におけるダングリング鎖 (d), ゾル分 (s) の相対実現確率を以下に示す. 変数の記法は第 7 章と同様とする.

$$d = 3u(x)(1-Y)(1-e) [1 - u(x)(1-Y)(1-e)]^2 = 3 \left(2 - \frac{1}{u(x)(1-Y)} \right) \left(\frac{1}{u(x)(1-Y)} - 1 \right)^2 \quad (\text{B.1})$$

$$s = [1 - u(x)(1-Y)(1-e)]^3 = \left(\frac{1}{u(x)(1-Y)} - 1 \right)^3 \quad (\text{B.2})$$

B.2 熱劣化反応 kinetic モデルの k_1 に関する感度解析

Fig. 8.10 の熱劣化反応 kinetic モデルのシミュレーション結果における k_1 の変化に関する感度解析結果を示す. 感度解析に用いた k_1 の値を Table. B.1 に示す. NH 結合の消費を表現するシミュレーション結果は, 全ての熱劣化水準において k_1 の値にそれほど敏感でないことがわかった. NH 消費が POOH の開裂と直接関与する反応速度式がないため, この結果は驚くべきことではない (POO \cdot を介して間接的に関係している). 160 °C と 180 °C の PH, C=O シミュレーションの曲線形状は k_1 の影響を受ける (特に初期勾配). 一方で, 200 °C 熱劣化でのシミュレーション結果に k_1 の影響は限定的であった. そのため k_1 の活性化エネルギーの推定値には多少の誤差を含む可能性は否定できない.

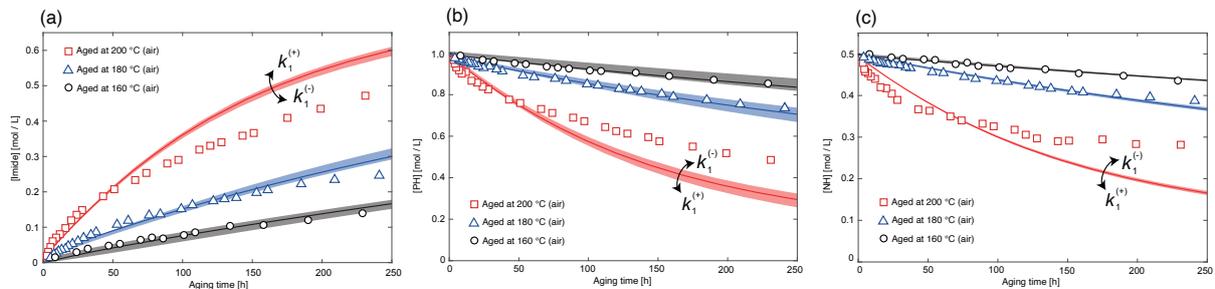


Fig.B.1 熱劣化反応 kinetic モデルの k_1 に関する感度解析

TableB.1 感度解析に用いた k_1 の値 [単位: mol / (L · s)]

	$k_1^{(+)}$	k_1	$k_1^{(-)}$
160 °C	1.5×10^{-5}	3.0×10^{-5}	6.0×10^{-5}
180 °C	1.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}
200 °C	1.5×10^{-3}	3.0×10^{-3}	6.0×10^{-3}