

## 樹脂材料の変質・劣化機構

今井昭夫\*†

\* (株)AndTech 神奈川県川崎市多摩区登戸1936ウッドソーレ式番館104 (〒214-0014)

† Corresponding Author, E-mail: gfkbt532@ybb.ne.jp

(2018年12月26日受付, 2019年3月19日受理)

## 要 旨

高分子材料製品は、さまざまな外部エネルギーを受けて変質・劣化する。その影響要因は製品の使用環境条件により異なるが、一般的に主要な外部因子は紫外線と酸素であり、それぞれ炭素ラジカル、過酸化物ラジカルを生成し、連鎖反応により高分子鎖の分解に繋がることが多い。高分子の種類によって影響度が異なるため、材料設計に当たって高分子種の選定と適正な酸化防止剤・光安定剤の選定とが重要な技術事項となる。

キーワード：ポリマー分解, 過酸化物ラジカル, 炭素ラジカル, 酸化, 安定剤

## 1. はじめに

現代社会ではさまざまな高分子材料が大量に実用に供されており、一般消費者からは長期使用後も変質し難い材料と捉えられている。これは用途ごとに最適の材料が選定され、かつ耐久性を維持できるように各種の添加剤処方が工夫されてきた結果であって、化合物としての有機高分子は、酸素、熱、光など種々の外部刺激によって容易に変質劣化する。高分子材料を用いる製品・商品の設計・開発には、対象の高分子種に特徴的な変質・劣化機構を知り、予防策を講じておくことが求められる。この劣化機構や予防策についても、すでに多数の報告がなされているが、近年では複数の高分子素材を複合化して製品化することも多いゆえ、それぞれのポリマー種に特有の劣化機構について基本に戻って考慮することが必要になる。本稿では、これらの報告例を俯瞰的に眺めることとする。

## 2. 高分子材料の劣化を引き起こす環境要因

高分子材料は、(1) 素材合成・製造、(2) 高分子材料の成形・賦形、(3) 成形品の使用・消費の各段階で異なる外的刺激を受ける。これらのうち、(1)、(2)の段階は工業的生産として管理された条件下で実施されるゆえ、外部刺激の種類やエネルギー準位は一定の範囲に制御されている。(3)の使用段階では、一般消費者の使用・生活環境の中に投げられるため、たとえば

屋外使用の場合には自然の気候・天候条件に晒される。外部刺激の種類と高分子材料の劣化の関連については、大澤らによる包括的整理がなされている(図-1<sup>1,2)</sup>)。

高分子材料に与える外部刺激のエネルギー水準は外部刺激の種類によって異なり、同時に高分子の分子構造によって化学変化の度合いも異なるため、高分子種ごとに主たる劣化の機構を理解しておくことが実用的な材料設計の場合にも有用である。この外部刺激のうち、光のエネルギーと化学物質の原子間結合エネルギーとの関係は、表-1のようにまとめられている<sup>3)</sup>。この表によると、塩素-塩素、沃素-沃素、酸素-酸素などの結合は、比較的能量順位の高い波長400~700 nmの可視光線の照射でも容易に開裂するが、炭素-炭素結合や炭素-酸素結合は、よりエネルギー順位の高い紫外線の照射により開裂することが予想できる。

以下、いくつかの主要な高分子について、劣化の機構を見ていくことにする。

## 3. 高分子種と主要な劣化機構

## 3.1 付加重合型高分子

3.1.1 ポリエチレン, ポリ- $\alpha$ -オレフィン

不飽和炭化水素結合(いわゆるビニル結合)を有するモノマーのラジカルまたはイオン重合により得られる高分子は、主鎖が飽和炭化水素の連鎖となっており、最も基本的な構造はメチレン連鎖(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>である。この炭化水素鎖は、熱、せん断などのエネルギーにより開裂・解重合を起こし、ラジカルを発生する。また、酸素存在下では、酸素との結合により、分子鎖末端や分子鎖内にケトンやアルデヒドなどの構造の酸化生成基を発生させる(図-2)。

現実の高分子材料では、これらの高分子鎖1本当たりの変化に留まらず、隣接の高分子鎖との間に連鎖的な反応が引き起こされ、ポリエチレンなどのポリオレフィンでは、図-3に示したような複雑な劣化反応過程が進行すると言われている<sup>4)</sup>。



〔氏名〕 いまい あきお  
 〔現職〕 テクノリエゾン事務所 代表、(株)AndTech 顧問  
 〔趣味〕 読書、音楽鑑賞  
 〔経歴〕 1973年住友化学工業(株)(現 住友化学(株))入社。2006年同社理事石油化学品研究所長。2011年日本エイアンドエル(株)代表取締役社長。2015年退職後、技術経営コンサルタント・テクノリエゾン事務所を主宰。北海道大学大学院工学研究院非常勤講師、(株)AndTech顧問を兼任して、コンサルタント活動を継続中。

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai-char/ja/