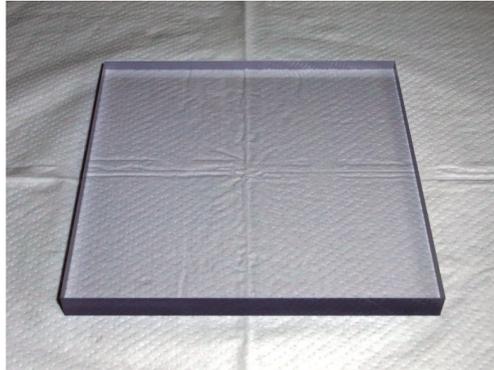

高分子の劣化・変色メカニズムと
その対策および評価方法

SAMPLE



(a) 0h (新品)



(b) 促進耐候性試験1000h後



(c) 促進耐候性試験10000h後

図6 黄変度の経時変化 [本文 p.208]

執筆者一覧（敬称略）

第1章

古川 睦久

ながさきポリウレタン技術研究所 代表／長崎大学 名誉教授

第2章

◎1節

山崎 秀夫

BASF ジャパン株式会社 高性能製品統括本部 プラスチック添加剤部門
リージョナルマーケティング&テクニカルマネージャー

◎2節

根岸 由典

株式会社 ADEKA 樹脂添加剤本部 樹脂添加剤開発研究所
添加剤研究室 室長

◎3節

田中 浩二

クラリアントジャパン株式会社 添加剤ビジネスユニット
ポリマー添加剤チーム チームマネージャー

◎4節

有我 望

大内新興化学工業株式会社 開発研究所 研究開発第三グループ マネージャー

第3章

◎1節

小川 俊夫

金沢工業大学 名誉教授

◎2節

秋葉 光雄

アキバリサーチ 所長

石田 健哲

アキバリサーチ

◎3節

堀田 透

藤倉ゴム工業株式会社 技術顧問

◎4節

西 一朗

TPE テクノロジー株式会社 代表取締役

◎5節

石動 正和

塩ビ食品衛生協議会 常務理事

◎6節

宮川 栄一

滋賀県東北部工業技術センター 所長

◎7節

小林 豊

株式会社プライムポリマー 研究開発部 自動車材研究所 所長付

◎8節

中谷 久之

北見工業大学 工学部 バイオ環境化学科 教授

◎9節

蔵谷 克彦

UMG ABS 株式会社 研究開発統括部 主席部員

- ◎10 節
野田 哲也 三菱レイヨン株式会社 大竹研究所 機能材料研究グループ 主任研究員
- ◎11 節
伊藤 幹彌 公益財団法人鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 主任研究員
- ◎12 節
本多 貴之 明治大学 理工学部 専任講師
- ◎13 節
中井 誠 ユニチカ株式会社 技術開発本部 中央研究所 研究開発グループ グループ長
- ◎14 節
今田 知之 DIC 株式会社 ポリマ第一技術本部 ポリマ技術5グループ 主任研究員
- ◎15 節
笠森 正人 石川県工業試験場 化学食品部 部長
- ◎16 節
久保内昌敏 東京工業大学 大学院理工学研究科 教授
- ◎17 節
所 哲郎 岐阜工業高等専門学校 電気情報工学科 教授
- ◎18 節
浅井 清次 浅井技術士事務所 MC Labo. 代表
- 第4章
- ◎1 節
木嶋 芳雄 クレスール株式会社 取締役
- ◎2 節
坂井 互 京都工芸繊維大学 大学院工芸科学研究科 准教授
- ◎3 節
大久保信明 株式会社日立ハイテクサイエンス 分析応用技術部 主任
- ◎4 節
荒木 祥和 株式会社日産アーク マテリアル解析部 機器分析室 室長代理
- ◎5 節
宮下 喜好 群馬産業技術センター 所長
- ◎6 節
宮下 喜好 群馬産業技術センター 所長
和田 智史 群馬産業技術センター 材料技術係 主任
徳田 敬二 群馬産業技術センター 材料技術係 独立研究員
- ◎7 節
宮下 喜好 群馬産業技術センター 所長
篠原 和人 群馬産業技術センター 技術支援係
石田 一成 群馬産業技術センター 材料技術係 独立研究員

目 次

第1章 | 高分子劣化変色のメカニズム

1. はじめに …… 3
2. 劣化開始からの形態から見た分類 …… 3
3. 高分子の自動酸化による劣化機構 …… 4
4. 高分子の酸化劣化への構造の影響 …… 5
5. 酸化劣化による変色機構 …… 6
6. 高分子材料の酸化劣化防止 …… 7
7. 化学物質による劣化 …… 8
 - 7.1 エステルおよびアミドの加水分解 …… 8
 - 7.2 オゾン劣化 …… 8
 - 7.3 銅害（金属劣化） …… 9
8. 代表的な高分子材料の劣化機構 …… 9
 - 8.1 ポリエチレン・ポリプロピレン …… 9
 - 8.2 ポリスチレン …… 10
 - 8.3 ABS 樹脂 …… 11
 - 8.4 ポリ塩化ビニル（PVC） …… 11
 - 8.5 ポリカーボネート（PC） …… 11
 - 8.6 ポリエチレンテレフタレート（PET） …… 12
 - 8.7 ポリウレタン …… 13

第2章 | 各社添加剤の種類と配合設計

- 1 節 BASF ジャパンの高分子劣化変色にかかわる添加剤の種類と配合設計 …… 19
 1. はじめに …… 19
 2. 酸化防止剤・光安定剤の分類と BASF 商品群 …… 19
 3. 酸化劣化と安定化 …… 20
 - 3.1 酸化劣化のメカニズム …… 20
 - 3.2 酸化防止剤の種類と役割 …… 21
 - 3.3 酸化防止剤の変色問題 …… 23
 - 3.4 フェノールフリー処方による変色対策 …… 24

- 4. 光劣化と安定化 …… 25
 - 4.1 光劣化のメカニズム …… 25
 - 4.2 プラスチックの光安定化 …… 26
 - 4.3 紫外線吸収剤・光安定剤の課題と対策 …… 28
- 5. おわりに …… 32

2 節 ADEKA の高分子劣化変色にかかわる添加剤の種類と配合設計 …… 33

- 1. はじめに …… 33
- 2. 高分子材料の劣化と添加剤の働き …… 33
- 3. 添加剤の効果と種類 …… 34
 - 3.1 ラジカル連鎖開始阻止剤 …… 34
 - 3.2 ラジカル捕捉剤 …… 37
 - 3.3 過酸化分解剤 …… 39
- 4. 添加剤の相互作用と環境因子 …… 41
 - 4.1 加工時での添加剤の相互作用
(フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤系) …… 42
 - 4.2 使用時での添加剤の相互作用 …… 43
- 5. おわりに …… 47

3 節 クラリアントジャパンの高分子劣化変色にかかわる添加剤の種類と配合設計 …… 49

- 1. はじめに …… 49
- 2. フェノール系酸化防止剤起因の変色 …… 49
- 3. HALS 起因の着色 …… 51
- 4. 紫外線吸収剤起因の着色 …… 53
 - 4.1 吸収波長による黄変 …… 53
 - 4.2 金属錯体による黄変 …… 54
- 5. リン系酸化防止剤による変色防止 …… 54

4 節 ゴムの劣化と安定化技術 …… 57

- 1. はじめに …… 57
- 2. ゴムの老化(熱)劣化 …… 57
 - 2.1 老化劣化機構 …… 57
 - 2.2 加硫のコントロール …… 58
 - 2.3 酸化劣化防止剤 …… 60

- 3. オゾン劣化 …… 62
 - 3.1 ワックス類 …… 63
 - 3.2 オゾン劣化防止剤 …… 64
- 4. 疲労劣化 …… 65
- 5. ゴム中からの劣化防止剤の減少 …… 66
 - 5.1 老化防止剤の抽出 …… 66
 - 5.2 老化防止剤の揮発性 …… 66
- 6. 老化防止剤による加硫ゴムの着色性 …… 67
- 7. おわりに …… 68

第3章 | 樹脂別にみる劣化変色現象徹底解析

1 節 NBR の劣化と安定化 …… 73

- 1. はじめに …… 73
- 2. 劣化試験 …… 73
 - 2.1 試験法 …… 73
 - 2.2 オゾン劣化 …… 75
 - 2.3 熱劣化 …… 84
- 3. 添加剤の挙動 …… 88
- 4. 疲労劣化 …… 89

2 節 スチレンーブタジエンゴム (SBR) の劣化 …… 93

- 1. SBR の種類 …… 93
- 2. SBR の一般性質 …… 95
- 3. SBR の熱劣化 …… 96
- 4. SBR の光劣化 …… 98
- 5. SBR の耐油性 …… 99
- 6. SBR のゲル化 …… 100
- 7. SBR の最近の劣化文献 …… 100

3 節 EPDM の劣化対策 …… 103

- 1. EPDM (エチレンプロピレンゴム) の劣化について …… 103
 - 1.1 EPDM ポリマーについて …… 103
 - 1.2 EPDM の使用用途について …… 103
- 2. EPDM の環境劣化とその対策 …… 104

2.1	熱劣化	104
2.2	低温劣化	106
2.3	光劣化	107
2.4	オゾン劣化	108
2.5	塩素水劣化	108
3.	おわりに	111
4 節	熱可塑性エラストマー (TPE) の劣化	113
1.	概論	113
2.	各論	116
2.1	オレフィン系熱可塑性エラストマー (TPO)	116
2.2	スチレン系熱可塑性エラストマー (TPS)	121
2.3	エステル系熱可塑性エラストマー (TPEE)	122
2.4	ウレタン系熱可塑性エラストマー (TPU)	123
2.5	アミド系 (TPAE)	124
2.6	フッ素系 (TPF)	125
5 節	ポリ塩化ビニル (塩ビ) PVC の劣化・変色対策	127
1.	PVC の劣化	127
1.1	劣化の要因	127
1.2	PVC の熱分解	127
1.3	脱塩化水素のメカニズム	127
1.4	変色のメカニズム	128
2.	脱塩酸に対する安定化技術	129
2.1	PVC の安定化	129
2.2	添加剤による安定化	129
3.	酸素による劣化	131
4.	安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤リスト	131
6 節	ポリエチレンの劣化メカニズムと物性・構造変化	137
1.	ポリエチレンの劣化	137
1.1	ポリエチレンの劣化要因	137
1.2	ポリエチレンの光劣化メカニズム	137
1.3	ポリオレフィンの劣化対策に用いられる安定剤	140
2.	モルフォロジーの異なるポリエチレンの光劣化による構造変化	142

- 2.1 光劣化によるポリエチレンフィルムの化学構造の変化 …… 142
- 2.2 光照射によるカルボニル基の吸光度の変化 …… 143
- 2.3 融解熱から求めた結晶度の光（紫外線）照射による変化 …… 145
- 2.4 光照射時間に対する密度変化 …… 146
- 2.5 密度と融解熱による非晶相密度の評価 …… 147
- 2.6 X線回折測定 …… 148
- 2.7 応力-ひずみ曲線 …… 149
- 2.8 光照射による分子量への影響 …… 151

7節 ポリプロピレンの劣化・変色対策 …… 153

- 1. 緒言 …… 153
- 2. ポリプロピレンの特性 …… 154
 - 2.1 概要 …… 154
 - 2.2 熱可塑性樹脂に共通する特性 …… 154
 - 2.3 ポリオレフィンに共通する特性 …… 155
 - 2.4 ポリプロピレンの特徴 …… 157
- 3. 物理的な強度の劣化 …… 159
 - 3.1 概要 …… 159
 - 3.2 破壊とは …… 159
 - 3.3 降伏点以前に起こっていること …… 160
 - 3.4 疲労破壊 …… 160
 - 3.5 絶縁破壊 …… 161
 - 3.6 環境応力破壊 (ESCR) …… 162
 - 3.7 PPとPEとの違い …… 163
- 4. 対策 …… 163
- 5. 結言 …… 164

8節 ポリスチレンの劣化、変色メカニズムと対策 …… 167

- 1. はじめに …… 167
- 2. 自動酸化劣化 …… 167
- 3. ポリスチレン特有な劣化と変色 …… 168
- 4. ポリスチレンの安定化 …… 170
- 5. 自動酸化劣化を利用したポリスチレン廃棄物の減容化 …… 172
- 6. おわりに …… 175

9 節	ABS 樹脂の劣化と安定化 ……	177
1.	はじめに ……	177
2.	ABS 樹脂の劣化 ……	177
3.	ABS 樹脂の耐候劣化と安定化 ……	178
3.1	耐候劣化 ……	178
3.2	耐候劣化に対する安定化 ……	182
4.	ABS 樹脂の熱劣化と安定化 ……	185
4.1	熱劣化 ……	185
4.2	熱劣化に対する安定化 ……	188
5.	ABS 樹脂でのその他の変色挙動（暗所黄変） ……	190
6.	おわりに ……	190
10 節	アクリル樹脂の劣化メカニズムと耐候性向上技術 ……	193
1.	はじめに ……	193
2.	アクリル樹脂の劣化メカニズム ……	193
3.	アクリル樹脂の耐候性向上技術 ……	194
3.1	紫外線吸収剤による耐候性向上技術 ……	194
3.2	光安定剤による耐候性向上技術 ……	194
4.	おわりに ……	200
11 節	ポリカーボネートの劣化、変色対策 ……	201
1.	はじめに ……	201
2.	樹脂ガラスの特徴と劣化機構 ……	202
2.1	樹脂ガラスの特徴 ……	202
2.2	黄変の機構 ……	203
3.	試験品と試験方法 ……	205
3.1	試験品 ……	205
3.2	促進耐候性試験の方法 ……	206
3.3	黄色度の評価方法 ……	206
4.	結果と考察 ……	207
4.1	黄色度 ……	207
4.2	長寿命化の可能性 ……	207
12 節	ポリビニルアルコール（PVA）の劣化と変色のメカニズム ……	211
1.	ポリビニルアルコール（PVA）の合成法と構造 ……	211

- 2. ポリビニルアルコールの劣化現象 …… 212
- 3. PVA の劣化メカニズム …… 212
 - 3.1 ケン化度と重合度が PVA にあたえる影響 …… 212
 - 3.2 紫外線による劣化現象の分析 …… 213
 - 3.3 紫外線と湿度による劣化現象の分析 …… 215
 - 3.4 ノリッシュ反応による劣化機構 …… 217
- 4. まとめ …… 218

13 節 ポリアミド (ナイロン) PA の劣化・変色対策 …… 221

- 1. はじめに …… 221
- 2. 無酸素下でのナイロンの熱劣化 …… 221
 - 2.1 無酸素下でのナイロンの熱劣化機構 …… 221
 - 2.2 無酸素下でのナイロン 6 の熱劣化 …… 223
 - 2.3 無酸素下でのナイロン 66 の熱劣化 …… 224
- 3. ナイロンの酸化熱劣化 …… 226
 - 3.1 ナイロンの酸化熱劣化機構 …… 226
 - 3.2 ナイロンの変色 …… 227
- 4. ナイロンの劣化変色対策 …… 228
- 5. おわりに …… 230

14 節 フェノール樹脂の着色・変色のメカニズムとその抑制 …… 233

- 1. フェノール樹脂の着色・変色 …… 233
- 2. フェノール樹脂の着色・変色機構 …… 233
 - 2.1 ノボラック樹脂の着色・変色機構 …… 233
 - 2.2 アルカリレゾール樹脂の着色・変色機構 …… 237
 - 2.3 アンモニアレゾール樹脂の着色・変色機構 …… 237
- 3. フェノール樹脂の着色・変色防止対策 …… 239
 - 3.1 添加剤による変色防止 …… 239
 - 3.2 樹脂設計や硬化条件による着色防止 …… 239
- 4. おわりに …… 240

15 節 不飽和ポリエステル UP の劣化と促進試験 …… 243

- 1. 緒言 …… 243
- 2. 試験 …… 243
- 3. 結果と考察 …… 244

- 3.1 熱水による促進劣化 …… 244
- 3.2 アルカリによる劣化の促進 …… 245
- 4. おわりに …… 250

16 節 エポキシ樹脂の熱劣化および酸・アルカリ環境下での腐食劣化とその評価 …… 253

- 1. はじめに …… 253
- 2. エポキシ樹脂の耐熱性 …… 253
 - 2.1 熱加速試験の原理と寿命評価 …… 253
 - 2.2 熱劣化時の変色・劣化形態 …… 255
 - 2.3 熱劣化時の強度変化に対する低侵襲評価 …… 255
- 3. エポキシ樹脂の耐食性 …… 256
 - 3.1 エポキシ樹脂の加水分解 …… 256
 - 3.2 酸無水物硬化樹脂の加水分解 …… 257
 - 3.3 アミン硬化エポキシ樹脂の劣化 …… 259
- 4. おわりに …… 261

17 節 シリコーンゴム初期表面劣化過程の定量的な解析 …… 265

- 1. はじめに …… 265
- 2. 揮発性の診断方法 …… 265
 - 2.1 高分子固体表面上の液滴の接触角の測定（液滴法） …… 265
 - 2.2 高分子固体表面張力の測定（液体の表面張力を変化） …… 266
 - 2.3 撥水状態の面的画像診断（スプレー法または STRI 法） …… 266
- 3. シリコーンゴムの撥水性診断のために検討された他の方法 …… 267
 - 3.1 撥水性回復能力の測定（LMW の試料表面への拡散） …… 267
 - 3.2 ダイナミックドロップテスト（電極間の液滴による橋絡） …… 267
- 4. 誘電計測を用いた高分子材料の表面状態診断手法 …… 268
 - 4.1 印加電界の種類 …… 268
 - 4.2 表面漏れ電流の観測とバルク電流の観測 …… 268
- 5. 撥水性の診断に影響する事象 …… 269
 - 5.1 表面自由エネルギーの負の温度依存性 …… 269
 - 5.2 撥水性の緩和現象 …… 270
 - 5.3 表面自由エネルギーの分散成分と非分散成分 …… 270
 - 5.4 LMW 成分（Low Molecular Weight Component） …… 270
 - 5.5 界面活性剤効果 …… 270

- 5.6 表面粗さ効果 …… 270
- 6. 撥水性の画像解析による診断方法 …… 271
 - 6.1 画像解析パラメータ …… 271
 - 6.2 撥水性画像解析指標の動的変化の利用 …… 271
 - 6.3 接触角と水滴形状の非接触同時計測 …… 271
- 7. おわりに …… 273

18節 ポリウレタン (PU) の劣化・変色対策 …… 275

- 1. はじめに …… 275
- 2. 屋外暴露下での劣化 …… 279
- 3. 高温下での劣化 …… 283
- 4. その他の要因での劣化 …… 284

第4章 | 評価試験解析、劣化及び変色解析のための分析法

1節 耐候性試験のポイントと注意点 …… 287

- 1. はじめに …… 287
- 2. 耐候性試験とは? …… 287
 - 2.1 自然暴露 …… 288
 - 2.2 促進暴露 …… 290
- 3. 人工促進耐候性試験を行うにあたっての注意点 …… 298
 - 3.1 光 …… 298
 - 3.2 熱 (温度) …… 301
 - 3.3 水 …… 302
 - 3.3.1 水質 …… 302
 - 3.3.2 スプレー …… 303
 - 3.3.3 ローテーション・その他 …… 303
- 4. おわりに …… 304

2節 ESR 分析による高分子劣化変色の分析手法と対策 …… 305

- 1. 高分子材料劣化の研究と ESR …… 305
- 2. ESR 測定 …… 305
 - 2.1 ESR 測定の原理 …… 305
 - 2.2 ESR 測定の実際 …… 306
 - 2.3 ESR から得られる情報 …… 310

- 2.4 ESR の応用測定 …… 313
- 3. 高分子材料の変色と ESR 測定 …… 314
 - 3.1 高分子材料の変色と ESR 測定 …… 314
 - 3.2 ポリ塩化ビニルの黄変 …… 315
 - 3.3 塗膜系高分子材料 …… 317
 - 3.4 天然系高分子 …… 320
 - 3.5 その他 …… 323
- 4. まとめ …… 324

3 節 熱分析による高分子の劣化評価 …… 329

- 1. はじめに …… 329
- 2. DSC (示差走査熱量測定) …… 330
 - 2.1 DSC の原理 …… 330
 - 2.2 DSC による高分子の酸化誘導時間測定 …… 330
- 3. TG (熱重量分析) …… 334
 - 3.1 TG の原理 …… 334
 - 3.2 高分子材料の熱分解測定 …… 335
 - 3.3 反応速度論解析による酸化劣化寿命予測 …… 335
- 4. TMA (熱機械分析) …… 337
 - 4.1 TMA の原理 …… 337
 - 4.2 TMA による塗膜の劣化評価 …… 338
- 5. おわりに …… 340

4 節 XPS 分析による樹脂劣化評価 …… 341

- 1. 概要 …… 341
 - 1.1 はじめに …… 341
 - 1.2 XPS の原理 …… 341
- 2. 測定法 …… 342
 - 2.1 定性分析 …… 342
 - 2.2 定量分析 …… 342
 - 2.3 状態分析 …… 342
 - 2.4 イオンエッチングを併用した深さ方向分析 …… 344
 - 2.5 XPS 分析を行う際の注意点 …… 345
- 3. 劣化解析事例 …… 347
 - 3.1 PVC 樹脂内装部品の変色原因解析 …… 347

3.2	熱劣化したポリ塩化ビニル (PVC) の XPS 分析	348
3.3	亜鉛メッキと接触したアクリルゴムの劣化分析	351
5 節	赤外／ラマン分光分析法による樹脂劣化・変色解析	355
1.	はじめに	355
2.	赤外分光分析法の特徴と樹脂劣化・変色解析	355
2.1	ポリプロピレン樹脂の劣化物解析とカルボニルインデックス	355
2.2	ポリスチレン樹脂の劣化物解析	357
2.3	耐衝撃性ポリスチレン樹脂の低温加熱劣化物と変色解析	360
2.4	ポリカーボネート樹脂の加水分解物解析	362
3.	赤外分光分析法における注意点	363
3.1	ATR スペクトルのスペクトル歪みと誤解析回避	364
3.2	混合物系試料の ATR スペクトルと差スペクトル解析	365
3.3	試料形態と透過スペクトル	367
4.	ラマン分光分析法による樹脂劣化・変色解析	367
4.1	ポリプロピレン樹脂の劣化物解析	368
4.2	ポリスチレン樹脂の劣化物解析	368
4.3	耐衝撃性ポリスチレン樹脂の低温加熱劣化変色物解析	370
4.4	PC/ABS 樹脂成形焼けの IR スペクトルとラマンスペクトル	372
4.5	共鳴ラマンスペクトルと変色物解析	373
5.	ラマン分光分析法における注意点	375
6.	おわりに	376
6 節	質量分析法による樹脂劣化・変色解析	379
1.	はじめに	379
1.1	イオン化法	379
1.2	質量計測法	380
2.	GC/MS 分析と試料導入法	381
3.	GC/MS 法の限界と対応策	383
4.	ESI-TOFMS 分析法による樹脂劣化・変色解析	384
5.	LC-PDA-ESI-TOFMS 分析法による樹脂変色解析	385
6.	LC-PDA-ESI-TOFMS 分析法による PS 樹脂加熱変色成分解析	386
7.	ASAP-TOFMS による PS 樹脂加熱変色品解析	386
8.	おわりに	388

7 節 磁気共鳴分析法による樹脂劣化・変色解析 …… 389

1. はじめに …… 389
 - 1.1 核磁気共鳴 (NMR) …… 389
 - 1.2 電子スピン共鳴 (ESR) …… 390
2. 高分解能 NMR 分析法によるポリスチレン樹脂加熱劣化変色物の解析 …… 391
3. DOSY 二次元 NMR による分子量分布と劣化・変色解析 …… 392
 - 3.1 DOSY について …… 392
 - 3.2 DOSY 二次元 NMR 分析法による加熱ポリスチレン樹脂の劣化・変色解析 …… 393
 - 3.3 GPC 分析による解析 …… 394
 - 3.4 ^{13}C -NMR による解析 …… 395
4. ESR 分析法による樹脂劣化・変色解析 …… 396
5. おわりに …… 397

SAMPLE

第1章

高分子劣化変色のメカニズム

SAMPLE

第1章

高分子劣化変色のメカニズム

ながさきポリウレタン技術研究所 古川 睦久

1. はじめに

物質や材料においてその性質や特性が経時的に望ましくない方向へ変化する方向を老化 (aging) と言い、プラスチックやゴム材料の老化は、材料の着色、亀裂の発生、軟化あるいは脆化などの工学的、機械的、あるいは電気的特性の低下として現れる。この老化には、熱、光、放射線などのエネルギーにより酸素、オゾン、水の関与を受けて物質の化学変化を起こす劣化 (degradation)、および物理的性質に永久的変化を生じて材料としての品質、性能を低下させる劣化 (deterioration) が含まれる。

2. 劣化開始の形態から見た分類

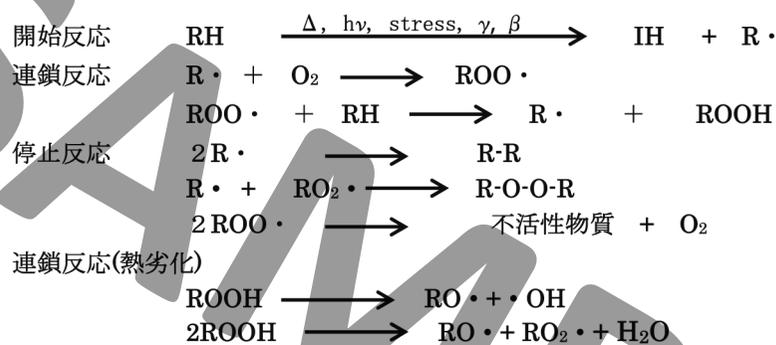
熱、光、放射線、化学的、生物的、機械的劣化に分類されよう。熱劣化は狭義には高温での高分子単体の化学的変化を意味する。熱劣化は熱可塑性プラスチックや熱可塑性エラストマーの成形加工において高温に曝される時や、長期間の高温での過酷な条件下での使用する場合に顕著に生じる。

光劣化は紫外線に曝されることにより生じる。地上に到達する紫外光の波長は 290nm から 400nm であり、400nm~320nm を UV-A、320nm~280nm を UV-B、280nm~10nm を UV-C と分類されている。特に UV-B の波長のエネルギー範囲は、有機化合物の結合解離エネルギーとほぼ同じであるために、高分子はこの領域の光を吸収し結合解離を起こす。とくに環境の悪化に伴い増加する窒素酸化物 (NOx) やオゾン層破壊に伴う短波長紫外線の増加は高分子材料の環境劣化を増加させている。UV-C が地上に到達する光に含まれている量はわずかであるが、製品の試験規格としては多々見られる。

化学的劣化は不飽和結合、ケトン、エステル、アミド結合等の極性基への化学物質の関与により生じる。生物劣化は微生物による劣化であり、極性基をもつ高分子材料では微生物の出す代謝物により劣化が生じる。機械的劣化は激しい攪拌等の機械的運動によりメカノケミカル反応が生じることによる劣化である。多くの場合、高分子材料の劣化は複合的である。

3. 高分子の自動酸化による劣化機構

熱、光、放射線、機械的劣化は酸素が存在する環境下で生じ、劣化は自動酸化と呼ばれる。劣化反応は熱、光などのエネルギーにより、高分子の炭素-水素（C-H）結合から水素が引き抜かれて炭素ラジカルが生成することにより開始するラジカル反応である。生成した炭素ラジカルに酸素が付加してペルオキシラジカルを生成する。ペルオキシラジカルはさらに炭素-水素結合から水素をひき抜きヒドロペルオキシドとラジカルを生成する。生成したラジカルは酸素と反応してこの反応を繰り返す。ヒドロキシラジカルはさらに分解し、ラジカルを生成し種々の不活性物質を生じる。図1に高分子の自動酸化劣化反応機構を示す。



ここで I: 開始剤 R·: ラジカル ROO·: ペルオキシラジカル
 ROOH: ヒドロキシペルオキシド

図1 自動酸化劣化反応機構

高分子の光劣化は太陽光の紫外線のうち、地上には280nmよりも長波長の光が到達する。表1に光の波長とエネルギーを表2に化学結合の結合解離エネルギーを示す。これらの表からわかるように紫外線は共有結合を切断するに十分なエネルギーを持っているので高分子鎖の主鎖、側鎖を切断する¹⁾。

表1 光の波長とエネルギー

波長域 (nm)	UV-C (10-280)	UV-B (280-320)	UV-A (315-400)	可視光 (400-780)
波長 (nm)	280	300	320 340	500
エネルギー (kJ/mol)	420	398	351 299	214

表2 化学結合の結合解離エネルギー

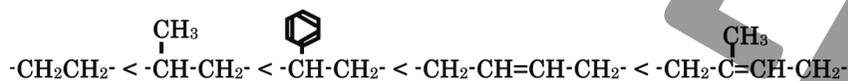
化学結合	結合解離エネルギー (kJ/mol)	化学結合	結合解離エネルギー (kJ/mol)
O-H	463	C-Cl	328.4
C-H	412.6	C-I	240.2
O-C	347.7	N-N	158.9
		O-O	138.9

熱劣化と光劣化を比較すると、開始反応速度は熱劣化より光劣化のほうが速く、生成するラジカル濃度は高くなる。したがってラジカルが生成して停止するまでの寿命を示す熱力学的連鎖長は光劣化のほうが短くなる。酸化防止のために添加される酸化安定剤（ラジカルスキャベンチャー）の消費は光劣化のほうが熱劣化より速い。このような過程を経て高分子鎖の切断あるいは架橋を伴いながら化学構造を変化させて劣化し、物性や変色、外観の低下を生じる。

4. 高分子の酸化劣化への構造の影響

分子鎖の化学構造により酸化されやすさは異なる。C-H結合の結合解離エネルギーはエタンで410kJ/mol、プロパンのメチレン基で372kJ/mol、2-メチルプロパンのメチン基で356kJ/molであり、分岐を持つC-H結合が解離しやすいことがわかる。図2に示す化学構造と酸化の難易度の関係からメチレン基を基本におくと、これにメチル基等の電子供与基、フェニル基あるいは二重結合が導入されると酸化促進することが、電子吸引基を導入すると酸化を遅らせることがわかる。前者は炭素の電子密度を高めるか、二重結合やフェニル基の導入により生成したラジカルが共鳴構造を取るためであり、後者は炭素の電子密度を低下させるためである²⁾。

電子供与基・二重結合・フェニル基の影響



電子吸引基の影響

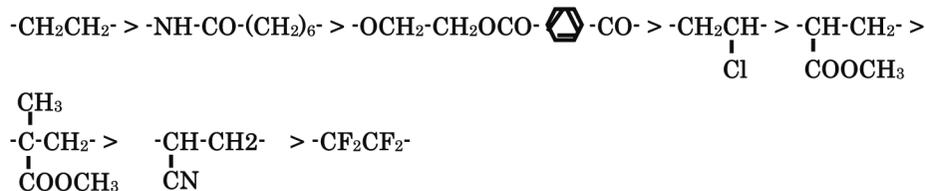


図2 化学構造と酸化劣化のし易さの関係²⁾

化学構造に基づくラジカル発生部位の難易を図3に示す^{3,4)}。

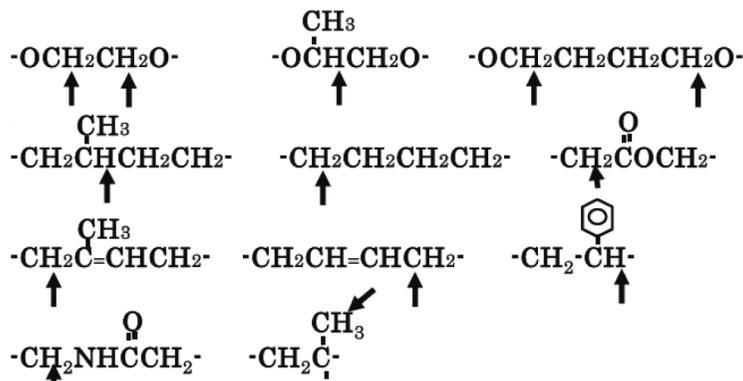


図3 酸化劣化を受けやすい部位

高分子の劣化は高分子の高次構造、すなわちモルホロジーの観点からも考慮しなければならない。結晶性高分子には結晶領域と非晶領域がある。酸化劣化は結晶領域では受けにくく、非晶領域が受けやすいが、タイ分子の切断割合が劣化に大きく寄与する。

一例として、結晶化密度の高い高密度ポリエチレン (HDPE) と低い低密度ポリエチレン (LDPE) を比較する。HDPE は多くの結晶領域と少量のタイ分子からなる無定形領域からなる。これに対して側鎖メチル基を持つ LDPE は無定型領域にあるタイ分子の数が非常に多い。このため、LDPE は酸素の吸収や紫外線吸収が多く酸化劣化を受けやすいが、タイ分子鎖の数が圧倒的に多いため劣化を受ける割合は HDPE に比べて少ない。一方、HDPE では少量存在するタイ分子鎖の切断割合が高くなり HDPE のほうが早く脆化する²⁾。

また、重合に用いた金属触媒の微量の存在、加工・成形時に生成されるヒドロキシペルオキシドやカルボニル基により劣化は促進される。

試料の形状も劣化に影響する。薄膜においてはあまり問題にならないが、肉厚のある製品においては表面層の酸化劣化によりカルボニル基や水酸基等の極性基が生じると、その後の酸素の拡散速度を著しく減少させるために内部の酸化劣化がほとんど進行しない。これらの現象はゴム材料に多く見られる。さらに結晶性のハードセグメントを持つ熱可塑性エラストマーの熱劣化において表面層の酸化劣化は進行するが、内部では劣化が進行せずアニーリングによるハードセグメントの結晶化が生じ物性を上昇させる現象もみられる⁵⁾。

5. 酸化劣化による変色機構

紫外線、熱、放射線等による酸化劣化によりラジカルを発生して分解反応が進行すると、高分子材料は分子構造または含有する不純物中にカルボニル基、アゾ基等の光吸種（発色団）が生成する。高分子材料中にこれらの官能基と可視領域に吸収スペクトルをもつ芳香環が存在すると変色する。さらに水酸基、アミノ基、スルホン基、カルボキシル基等の孤立電子対をもつ電子供与基（助色団）が劣化により生成すると、芳香環のπ電子の運動に影響を与えて変色を著しくする⁶⁾。