

高分子分析研究懇談会 第 395 回例会報告

高分子分析研究懇談会第 395 回例会が、2018 年 12 月 10 日 (月) に明治大学紫紺館の会議室にて開催された。「劣化解析」をテーマとして、講演 3 件およびワークショップ 1 件が行われ、参加者は 73 名であった。記録が残っている 2009 年以降では 3 位タイとなる数で、テーマに対する関係者の関心の高さがうかがわれた。

運営委員長の石田 康行先生による開会のあいさつに続き、ワークショップとして産業技術総合研究所の山根 祥吾氏より「高分子-ナノカーボン複合材の劣化解析」のご講演をいただいた。山根氏は同複合材の劣化要因やメカニズム解明、初期段階で劣化を捉える評価法の開発に取り組みされており、ご講演では 2 件の事例をご紹介された。ポリエチレングリコールにカーボンナノチューブ (CNT) を複合化した材料の熱劣化機構解析では、熱分解 IR を用いた In Situ での発生ガス分析結果から劣化スキームを構築され、さらに MALDI-MS で分析した劣化生成物の相対生成比より、CNT は特定のラジカルを選択的に捕捉することで劣化反応を効率的に抑制していることを解明された。また、フラーレンと高分子の複合材 (有機薄膜太陽電池の発電層) においては、固体 NMR によるドメインサイズ (フラーレンの分散性) と放射光による結晶性評価から、熱および光安定性をそれぞれ予測可能であることが示された。

ご講演の 1 件目は、東京工業大学の久保内 昌敏先生による「酸・アルカリ環境における FRP 機器の劣化解析と腐食劣化のセンシング」であった。まず、有機材料には、①表面での分解物が薬液に溶解していく「表面反応型」、②分解物が表面に残る「腐食層形成型」、③初期は薬液が浸透するのみで、一定時間後に急激に分解反応が進む「全面侵入型」の 3 種の腐食形態と劣化機構が存在すること、およびそれぞれの型について劣化や寿命予測をする際のモデルの立て方などをご説明された。さらに、実機の劣化を非破壊でモニタリングするため、樹脂に練り込んだ pH 指示薬の変色を検出する、金属ワイヤを用いて電気抵抗を測定する、光ファイバを用いて IR スペクトルを取得するなどの手法を開発されており、それぞれの特徴と実機への適応性についての紹介が行われた。

2 件目のご講演は、京都工芸繊維大学の坂井 互先生による「高分子材料の劣化反応とラジカル種の解析」で、熱や光などによる高分子材料の劣化反応に関する基礎的な知見と、電子スピン共鳴法 (ESR) を用いたラジカル種の測定法および観測事例をご紹介いただいた。高分子の劣化過程は主にラジカル反応を通して起こり、ESR はそのラジカルを唯一観測可能な分析手法である。しかし、ラジカルの寿命は非常に短いため、一般的には極低温で測定が行われるが、シグナルがブロード化するなどの課題がある。これに対し坂井先生は、生物ラジカルの研究で活用されているスピントラップ剤を用いた測定法を高分子材料に応用され、さらにスペクトルのシミュレーション解析を組み合わせることで、正確なラジカル種の帰属を実現されている。今回は、その活用例のひとつとして、組成比が異なるポリブチレンテレフタレートとポリエチレンオキシドの重縮合物を対象に、ESR スピント

ラップ法の昇温測定結果から、詳細な熱劣化反応経路を解析した事例が説明された。

最後は、長崎大学 名誉教授 (現 ながさきポリウレタン技術研究所) の古川 睦久先生から「ポリウレタンの構造・物性と劣化」のご講演をいただいた。最も汎用されている高分子材料のひとつであるポリウレタンについて、産業の歴史／特徴／分類／用途などをご説明された後、物性に影響を及ぼす因子としてポリオール、ジイソシアナート、硬化剤の構造はもちろんのこと、高次構造すなわち凝集構造に影響を与える硬化 (成形) 温度やハード・ソフトセグメントの分子量とその分布なども重要であることが示された。劣化分析の事例として、空気雰囲気下と窒素雰囲気下で温度を変化させた際の有効網目濃度の減少量から、100 °C 以下では酸化劣化の寄与があるのに対し、120 °C では熱劣化が支配的であることを示唆するデータが得られたとのご報告があった。

各講演後の質疑応答ではもちろんのこと、休憩時間や終了後の懇親会においても講師の方々を交えた活発な議論が交わされ、本例会は盛況のうちに終了した。環境負荷低減や資源枯渇などの観点から各種材料の長寿命化が望まれる中、高分子の大きな課題である「劣化」の根本的解決には、機構の解明が不可欠だと改めて感じるとともに、関連する技術や知見についての理解を深める大変有意義な機会となった。

[花王株式会社 小池 亮]