

論文題目：ポリエチレンの紫外線劣化と構造および物性の変化に関する研究

著者：宮川 栄一

研究科、専攻名：工学研究科 材料科学専攻

学位記番号：工課 第4号

博士号授与年月日：平成20年（2008年）3月21日

高分子材料は、今や、日常生活用材料としてばかりでなく、工業用材料としても不可欠な材料となってきた。しかし、高分子材料は、その使用環境によっては、物理的・化学的作用を受け、材料が本来、有している諸物性が低下するという、いわゆる「劣化現象」を引き起こす。このため、製品の開発・商品化に際して、より正確な「製品の寿命予測」が求められる。これが、現在、解決されるべき重要かつ急務な課題の一つである。

また、最近、地球環境問題が大きく取り上げられている。それゆえ、環境に悪い影響を与える恐れのある元素を材料の構成要素として含むか否か、焼却時に有害物質を大気中に放出するか否かという点が、材料の選択（あるいは、使用）を決定する上での大きなポイントの一つとなっている。さらには、製品の安全性や信頼性の向上、製造物責任法（Product Liability Law）への対応も大きな課題である。換言すれば、種々の劣化現象に対する基礎データの収集、それらの対応技術の開発、さらには、寿命予知など、未解決の問題が、山積みされていることがわかる。

しかしながら、今まで、ポリオレフィン中の異種構造と微量不純物の同定およびそれらの光劣化に及ぼす影響の解明に多くの関心が注がれ、その後、ポリオレフィンの自動酸化反応について解明されたが、そのほとんどが、反応機構に関するものであり、高分子の構造、特に、高次構造が光劣化に及ぼす影響について明らかにしようとした研究は極めて少ない。

本研究では、高分子材料の分子凝集状態、ひいては、分子運動性が高分子材料の光（特に、紫外線）劣化に及ぼす影響について明らかにすること、また、光（特に、紫外線）劣化が高分子材料の構造、力学的性質に与える変化についても明らかにすることを目的とした。さらに、光劣化の他に、劣化条件の厳しいとされる化学エッチングや放射線照射によ

る劣化についても検討を実施した。

第1章では、ポリエチレンの紫外線劣化について概説した。すなわち、高分子材料に対する劣化要因と支配パラメータ、劣化によるポリマーの状態変化についてまとめ、ポリエチレンの光（紫外線）劣化機構については、開始反応、連鎖成長反応、停止反応に分けて詳細に論じた。

第2章では、低密度ポリエチレンについて、光（紫外線）劣化に及ぼすモルフォロジーの影響を研究した。この目的を達成するために、異なった結晶度と異なった配向度をもつフィルムを調製し、種々のモルフォロジーを有するフィルムに対して、ウェザーメータを使って光（紫外線）照射を行った。その結果、劣化（酸化）あるいは鎖切断の前に誘導期間が存在することを明らかにした。また、誘導期間は非延伸より延伸フィルムが長く、劣化（酸化）の速度は、延伸フィルムでは遅くなること、誘導期間と劣化（酸化）速度とは、結晶度によって変化せず、誘導期間中、密度は複雑に変化すること、この複雑な変化は、非晶相の分子凝集状態の変化によるものであることが明らかとなった。さらに、光（紫外線）劣化は、分子鎖切断による分子量の低下と同時に、架橋により高分子量成分を増加させることをレオロジーと GPC 測定とによって明らかにした。

第3章では、リサイクルポリマーを支援するための基礎データを得ることを目的に、光（紫外線）照射後にフィルムを再製し、再製フィルムの力学特性を調べた。その結果、再製処理や光（紫外線）照射時間の如何にかかわらず、結晶の完全性、結晶構造の状態、結晶度はほとんど変化しないが、20 日以上光（紫外線）照射では、結晶度は増加し、分子鎖の切断による低分子量化が力学的性質に大きく影響することを明らかにした。つまり、再製処理がタイ分子の再形成に影響し、第一降伏応力は小さくなるが、分子の切断によって結晶化が容易になり、球晶構造の **tightness** が増すため、第二降伏応力は高くなることを明らかにした。

第4章では、ポリエチレンの結晶相（ラメラ結晶の厚み等）の光（紫外線）劣化に及ぼす影響を明らかにするために、化学エッチング処理を行った。その結果、エッチング処理で、結晶度は38.8%から54.3%に増加し、約2wt%の重量増加があり、これは分子鎖切断側の端にニトロ基やカルボン酸二量体が導入されることによるものであることを明らかにした。また、化学エッチング処理後の第一降伏応力は、化学エッチング処理中の熱処理効果で結晶化することにより処理前より大きくなる傾向を示し、第二降伏ひずみは、化学エッチング処理によるラメラ間のタイ分子鎖の減少により減少することが明らかとなった。さらには、分子量分布曲線のピーク分離によって、化学エッチング処理、光（紫外線）照射の分子量分布に対する影響について調べた結果、全てのフィルムで結晶ラメラサイズに由来する「分子鎖長」と考えられる同じ分子量成分が存在することを明らかにした。これは、結晶相が化学エッチング処理、光（紫外線）照射による攻撃を受けないという、従来の考えを支持する。

第5章では、ガンマ線および電子線照射による構造変化、特に分子の切断と架橋反応に関する影響について検討を行った。その結果、DSC測定により、多量の放射線照射が結晶構造に影響を及ぼしていること、特にガンマ線照射に比べて電子線照射の方が結晶構造への乱れの導入効果が大であることが明らかになった。また、分子量分布の測定により、ガンマ線照射の初期には、架橋によるゲル化の進行が非常に大きく、多量の照射で分子鎖の切断が起こっていること、電子線照射では、架橋によるゲル化が照射量の増加に伴って進行し、分子鎖切断による分子量低下は極めて少ないことを明らかにした。

第6章では、光劣化フィルムの延伸にともなう構造変化を明らかにする目的で、非晶相に生成するカルボニル基の赤外吸収バンドの二色性を利用し、延伸にともなう非晶相の配向挙動を評価した。その結果、タイ分子が結晶性ポリマーの延伸性に中心的な役割を果たすことを実証した。すなわち、球晶LDPEフィルムの力学的破断は、タイ分子あるいは結晶間リンクの鎖切断によって開始されることを明らかにした。また、降伏点までは球晶

が延伸に対してアフィン変形が起こることも確認した。ポリエチレンにおける降伏の起源が、「第一降伏は、ラメラ内で起こる **Fine slip**, 第二降伏は、ラメラ間で起こる **Coarse slip**」とする **Butler** の説を支持する結果となった。また、第二降伏では、**untwisting** を含むラメラの **fragmentation** に非晶鎖の役割が大きいことも分かった。

以上の結果をまとめると、劣化の急激な進行の前には誘導期間が存在し、その間、非晶分子が複雑に変化すること、また、熱処理、延伸処理が劣化の進行に大きく影響することを明らかにし、さらには、劣化にともなって、分子鎖では、切断や架橋が起こり、さらなる物性変化を引き起こす要因となっていることも明らかとなった。

換言すると、劣化の進行は、結晶度、分子配向度、非晶分子の状態（緊張や緩和）の違いに大きく依存しており、架橋度、分子量の大きさや分子量分布のみならず、材料の製造履歴がいかに重要であることを示すものである。

本研究の成果は、大量生産、大量使用されているポリエチレン製品の信頼性や安全性向上の一助となり、材料を安定的に使用するための新たな添加剤の開発や、ポリエチレン製品の寿命予知につながる基礎データとなり得ることが期待されるものである。