

F-1. 数種の高分子材料の光・熱劣化による誘電特性の変化

—敷設現場における部材の健全度診断法の基礎研究—

化学科 大石不二夫、比留川伸司

1. 緒言

一般に加硫ゴムはプラスチックと比較して劣化現象を分子レベルで解析することが困難である。そのため通常、劣化した加硫ゴムの物性変化は、破壊試験¹⁻⁴⁾や表面状態の観察⁵⁾等により判定されている。しかし、敷設現場で用いられる部材の場合は、現場から試料を採取できず、劣化の進行を知ることが困難である。とりわけ橋梁支承ゴムや免震ゴム等について敷設状態のまま健全度を診断する必要性が高い、このような手法に関する報告⁶⁻⁸⁾は極めて少ない。そこで、敷設現場で高分子部材が劣化していないかどうかの健全度を診断する方法の開発が強く要請された。

まず、非破壊方式で、再現性の高い測定方法の探索を行った。その結果、現場測定に適した誘電特性に着眼した。誘電特性とは、誘電率(ϵ')、誘電損失(ϵ'')、インピーダンス(Z)である。

本研究は、敷設現場における部材の健全度診断法の基礎研究であり、次のステップで進めた。

- I : 誘電特性の測定システムと測定条件を最適化する。
- II : 誘電特性に影響を与えかつ劣化にも関連する因子として、分子量、結晶化度、架橋密度を採り上げ、分子量、結晶化度、架橋密度のみを変えたモデルサンプルを用い、化学構造の差異と誘電特性との関連性を求める。
- III : 屋外での使用の際の劣化の主因子である光・熱を試料に与えて促進劣化させ、劣化による誘電特性の変化を明らかにする。

2. 実験

2.1 誘電特性の測定システムと測定条件の最適化

誘電特性の測定には、LCRメーター HP 4284A、円板型電極 HP 16451B (ヒューレットパッカード (株) 製) と恒温槽 SU-220 (タバイエスペック (株) 製) を組み合わせたものを使用する。試料に周波数 1kHz~1MHz の交流電圧 5V を印加する。実験室における誘電特性の測定は、恒温槽内に電極を設置し、電極間に試料を挟み、交流電圧をかけて行い、容量値から誘電率と誘電損失を求めた。また、変動しにくく現場測定に適するインピーダンスは試料の厚さと電極面積で補正して求めた。この測定システムを選び、誘電特性の測定条件の最適化を行った。

2.2 高分子材料の化学構造の差異と誘電特性の関連性

試料として誘電特性に対する分子量のみの影響を調べるためにポリスチレン(PS)を、結晶化度の影響を調べるために低密度ポリエチレン(LDPE)を、架橋密度(ν)の影響を調べるためにイソブレンゴム(IR) [天然ゴムの基本ポリマー]を選定した(Table 1)。それぞれの試料の形状は、PSは厚さ約 100 μ m、LDPEは厚さ約 120 μ mのフィルム状、IRは厚さ約 2mmのシート状とした。

Table 1 Model samples

Effect of molecular weight	Polystyrene (PS)	Mw/10 ⁵ : 1.87, 2.49, 3.16
Effect of crystallinity	Low Density Polyethylene (LDPE)	Crystallinity (%): 52.4, 55.1, 58.4
Effect of crosslinking density	Isoprene Rubber (IR)	$\nu \times 10^4 \text{ mol/cm}^3$: 1.2, 1.7, 2.1, 2.2, 2.4

2.3 高分子材料の光・熱劣化による誘電特性の変化

PS, LDPE, IR 試料について、光源にキセノンアークランプ方式の紫外線照射装置 SUNTEST CPS+ (ヘラウス社製) を使用し、促進光劣化実験を行った。また、促進熱劣化実験は空気循環式ギヤー・オープン(東洋精機製作所製) を使用して 90°C で行った。劣化による化学構造の変化を明らかにするために、平均分子量および分子量分布、結晶化度、膨潤網目密度、FT-IR (フィルム法, ATR 法)、顕微 FT-IR、固体高分解能 ¹³C-NMR (CP/MAS 法, GHD/MAS 法) の測定、解析を行った。

3. 結果と考察

3.1 誘電特性の測定システムと測定条件の最適化

誘電特性に対する計測条件の影響を調べた結果、電圧を高く、電極面積を大きくするにしたがって再現性高く測定でき、試料の厚さに関しては 50 μm 以上が適していることがわかった。また、誘電特性の計測方法と測定条件の最適化を行ない、再現性の高い計測方法および測定条件を明らかにした (Table 2)。なお、本実験の範囲では、試料の厚さおよび電極の面積とインピーダンス (Z) とが直線関係にあったので、 Z をこの両者で補正した値 I_z を用い、現場における計測の指標として提案した。

3.2 高分子材料の化学構造の差異と誘電特性の関連性

(1) 分子量および結晶化度の増加にともなって誘電率は増加し、 I_z は減少した。このことは分子量および結晶化度の差異と誘電率との関係に関する文献で報告されている傾向と一致した^{9,10)}。また、架橋密度の増加に対しても、誘電率は増加し、 I_z は減少したが、誘電率および I_z とともに単調には変化していなかった。一方、分子量、結晶化度、架橋密度の差異において誘電率と I_z は対応した。また、Fig. 1, 2 に示したように分子量も結晶化度も誘電率および I_z とほぼ直線関係にあり、架橋

Table 2 Optimum measuring conditions for ϵ' , ϵ'' and I_z

Frequency	1kHz~1MHz
Voltage	5V
Electrode size	5mm ϕ
Temperature	-30~60°C
Humidity	54~64%

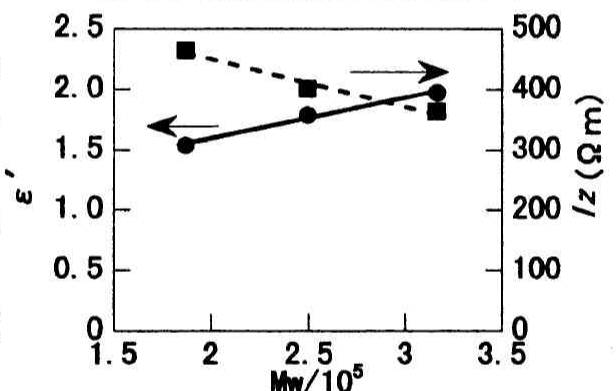


Fig. 1 ϵ' and I_z vs. weight average molecular weight for PS. frequency; 100kHz, temperature; 20°C

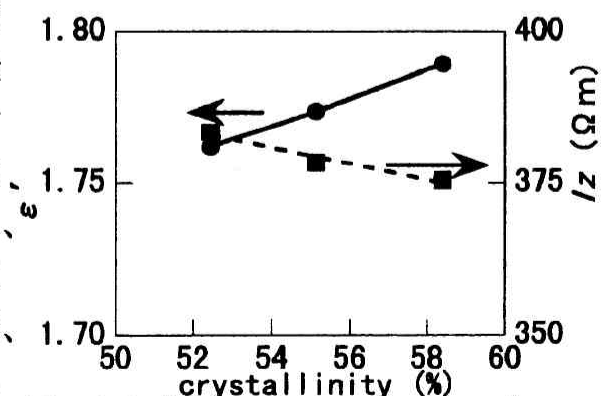


Fig. 2 Relationship between ϵ' and I_z vs. crystallinity for LDPE. frequency; 100kHz, temperature; 20°C

密度は直線関係ではなかった。このことから、劣化によるこのような構造変化が誘電率と I_z の変化として現れる。

3.3 光・熱劣化による誘電特性の変化

3.3.1 光劣化実験

(1)PS, LDPE, IR において、光劣化時間の増加に伴う誘電率の変化と I_z の変化は対応していた。(2)PS において、紫外線照射により分子鎖の切断が起こり分子量が低下したが、それにより、誘電率が減少したと判断される。

このことは 3.2 で明らかになった分子量の誘電率への影響からも裏付けられる。さらに、紫外線照射時間で比較すると、誘電率は照射

50 時間で減少し、照射 100 時間でいったん増加し、照射 150 時間でまた減少していた。これは極性基であるカルボニル基の生成および消失により、同じ側にカルボニル基が配列することによる双極子効果による重ね合わせ¹⁰⁾ およびその効果の消失によるためだと考えられる。このように PS の光劣化にともなう構造変化を I_z により捉えることができた。(3)LDPE において、誘電率および I_z とポリエチレンの酸化劣化の重要な指標であるカルボニルインデックス¹¹⁾ との関係性を求めた結果、光劣化時間の増加にともない誘電率の増加および I_z の減少とカルボニルインデックスの増加が見られた。これは光劣化により極性基であるカルボニル基が生成し、双極子効果が重ね合わせ¹⁰⁾、誘電率が増加したものと考えられる。また、劣化に伴う誘電率および I_z の変化とカルボニルインデックスの変化が直線関係にあることが分かった (Fig. 3)。(4) IR において、光劣化時間の増加にともない誘電率は緩やかに増加し、 I_z は緩やかに減少した。劣化時間の増加にともない誘電率が増加した理由として、極性基であるカルボニル基が生成し、双極子効果が重ねあつたため¹⁰⁾ と考えられる。

3.3.2 熱劣化実験

(1)PS, LDPE, IR において、劣化時間の増加に伴う誘電率の変化と I_z の変化は対応した。(2) PS, LDPE においては、劣化時間の増加にともなう分子構造の変化が見られず、誘電率および I_z にも変化が見られなかった。(3) IR において、劣化時間の増加にともない誘電率は増加し、 I_z は減少した。また、カルボニル基の吸収強度比も増加しており、誘電率および I_z の変化とカルボニル基の吸収強度比の変化とが対応した (Fig. 4)。これらから、IR の熱劣化にともなう構造変化を誘電率

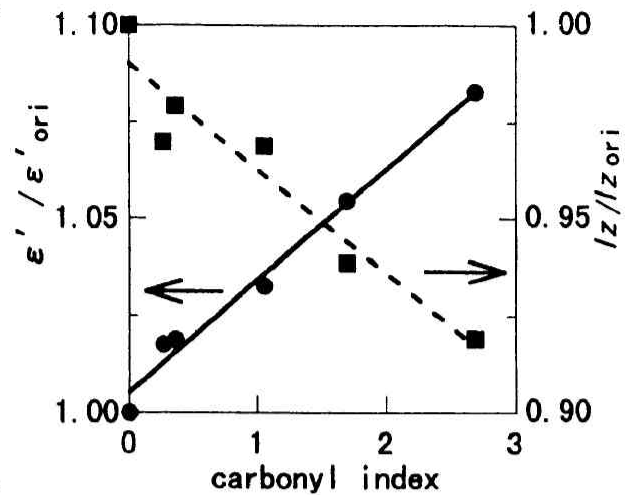


Fig. 3 ϵ' and I_z vs. carbonyl index for the UV irradiated LDPE. (20°C, 100kHz)

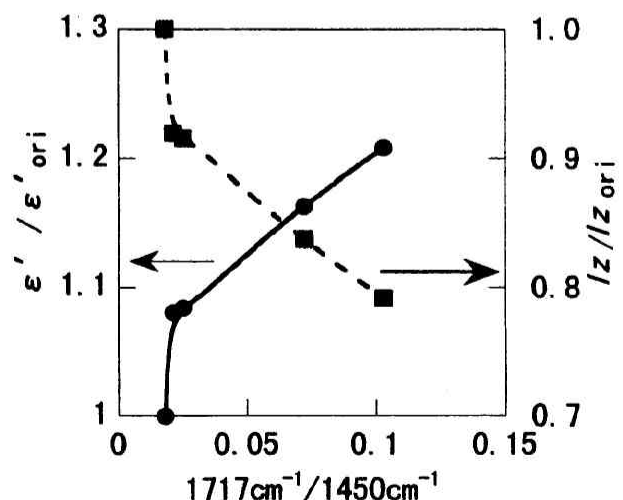


Fig. 4 ϵ' and I_z vs. IR absorbance ratio for IR thermal degraded. (20°C, 100kHz)

や I_z により捉えることができた。

4. 結論

敷設現場における部材の健全度診断法の基礎研究として、数種の高分子材料の光・熱劣化による誘電特性の変化に関して研究し、次の結論を得た。

- I : 誘電特性について再現性の高い計測方法および測定条件を明らかにした。また、インピーダンスを試料の厚さと電極の面積で補正した I_z を提案した。
- II : (1) 分子量および結晶化度の増加にともなって誘電率は増加し、 I_z は減少した。
(2) 分子量、結晶化度、架橋密度の差異において誘電率と I_z は対応した。
(3) 分子量も結晶化度も誘電率および I_z とほぼ直線関係にある。このことから、劣化によるこのような構造変化が誘電率と I_z の変化として現れる。また、現場測定に適した I_z によって分子構造と結びつけ易い誘電率の変化を知ることができる。
- III : LDPE の促進光劣化実験において、誘電率の変化および I_z の変化がカルボニルインデックスの変化と直線関係にあることが分かり、酸化劣化における重要な指標であるカルボニル基の生成を I_z により捉えることができ、劣化が生じた場合は I_z が変化する。また、LDPE の促進熱劣化実験において、構造解析の結果から、劣化が生じていない場合には I_z も変化していない。

以上のことから、劣化の有無と程度を誘電率と I_z の測定により知ることができ、部材の I_z を現場敷設当初から経年的に追跡することにより、部材の健全度を現場診断できる新しい手法を提案できた。今後、実際の敷設現場でのフィールドデータと部材の劣化度とを対比し、両者の相関を求めることにより、部材の敷設現場における劣化度の診断法も可能となる。

引用文献

- 1) J. N. Short and G. Krus, *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 614(1959).
- 2) 藤本邦彦, 他, 日ゴム協誌, **44**, 670(1976).
- 3) L. Mullins, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 69(1986).
- 4) 伊藤政幸, 日ゴム協誌, **62**, 93(1989).
- 5) 松田種光, 田中瑞穂, 日ゴム協誌, **26**, 521(1953).
- 6) Toshihiro Ichino, et al., *Solid State Ionics*, **80**, 119-127(1995).
- 7) Rita A. Zoppi and Marco-A. De Paoli, *J. Braz. Chem. Soc.*, **5**, 3, 197-201(1994).
- 8) J. Walaszkwaki, et al., *Corrosion Science*, **37**, 4, 645-655(1995).
- 9) N. A. WEIR, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Edi.*, **16**, 13-31(1978).
- 10) 金丸競, 高分子電気物性, 共立出版, p. p12-13(1981).
- 11) Rahmat Satoto, et al., *Polym. Degradation Stab.*, **56**, 275-279(1997).

学会発表

- 比留川, 大石, 下田, 池永, 佐々木, 日本ゴム協会年次大会(1997. 5)
比留川, 大石, 下田, 池永, 宮崎, 第47回高分子学会年次大会(1998. 5)
比留川, 大石, 池永, 宮崎, 高分子学会1998年度高分子の崩壊と安定化研究討論会(1998. 12)
比留川, 大石, 宮崎, 日本化学会第76春季年会(1999. 3:発表予定)