

免震ゴム等建築用高分子材料の耐久性

大石不二夫
(神奈川大学理学部化学科)

1. 高分子材料の劣化と耐久性

高分子材料の劣化の基本を図-1に示す。高分子材料は、もともと主成分である高分子（ポリマー）と各種の配合物から成る複合物である。そのポリマーは単一なものではなく、通常正規分布の分子量分布を有する多分子性の物質であり、物性も多分散性を呈する。また、副成分はプラスチックで数種類、ゴムでは十数種類に及ぶことが通例である。従って、高分子材料の劣化は、図-1に示すように、材料、成形加工（プロセッシング）、環境条件、外的エネルギーがルーレットのように回転しながら変化を遂げていく複雑なプロセスとなる。

そのため、高分子材料の耐久性の評価、特に寿命予測は信頼性の評価に際して重要でありながら、未解決な課題であり、個別の対応に限られている現状である。そこで、普遍性のある研究手法の確立が、筆者のライフワークとなっている。

とりわけ、実用上のほとんどの場合に要求される成形・加工ヒズミの内在と外力の下で環境条件と応力との相互作用による劣化（環境応力劣化と命名）と、それに対する耐久性（耐環境応力性）は、信頼性を解く鍵であり、筆者が特に重点を注いでいる研究領域である。高分子材料の劣化と耐久性に関しては、拙者^{1)~3)}に詳しく採り上げている。

2. 高分子材料の耐久性研究例

高分子材料の耐久性の研究は二つに大別される。その一つは、高分子材料の主成分であるポリマーに着目し、その経時的な変化（主に化学変化）を調べてその機構を明らかにし、かつ安定化のための配合剤（老化防止剤など）などを見出すものであり、“高分子の劣化と安定化”と総称される研究である。この分野をまとめた最近の成書の例を文献4)に掲げる。

もう一方の研究は、高分子材料をポリマーを主成分とする複合物と見て、事実上の環境、外力などの使用条件の下での安定性である耐久性を予測し、寿命を評価する、いわば“高分子材料の耐久性”と総称される研究である。この分野をまとめた最近の成書が文献3)である。両者の研究は関連が深く、相互に補完する役割を担っている。

筆者は鉄道技術研究所において、後者の研究を中心に、ちょうど四半世紀にわたり展開してきたが、5年前に大学へ移って以来、前者の研究へも着手し、前者と後者を合わせた、“高分子材料の劣化と耐久性”という領域に取り組んでいる。

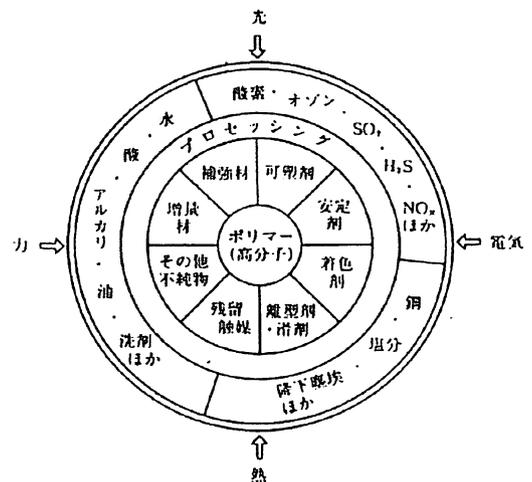


図1 高分子材料の劣化の基本図

次に、材料システムの信頼性向上を目指した筆者らの高分子材料の耐久性に関する研究の流れを示す。

(1) プラスチックの複合因子による疲労の研究

高分子材料が繰返しの応力や変形を受け続ける時の変化である疲労現象を、環境条件や劣化条件(紫外線、熱、薬液)を付加しながら評価できる新しい実験装置を考案、試作し、プラスチックを試料として、動的耐久性の影響因子と寄与率を明らかにした^{9)~11)}。

(2) 応力と環境条件との相互作用によるプラスチックの劣化の研究

環境薬液に浸漬しながら、応力(静的、動的)を付加し、応力緩和現象により劣化を評価するC形法を考案して、ポリカーボネートを中心に環境応力劣化を調べ、S.S.C.インデックスを提案した。この値とフィールドテストとを対比して、両者の相関性を得て、耐環境応力性に関して現場使用10年間の寿命予測法を確立した^{12)~18)}。

(3) プラスチック・ゴム・熱可塑エラストマーのウェザリング

屋外で使用される材料が、気象条件(光、気温、湿度、降水、結露と蒸発、風など)や排気ガス(SO₂、H₂S、NO_x、CO₂など)、煙降下物(タール状物質)ほかの因子で劣化を起こす。このことをウェザリング(weathering)と呼び、その安定性を耐候性(weatherability)という。これまで筆者らは、各種エンジニアリングプラスチック^{19)~21)}、各種スーパーエンジニアリングプラスチック^{21),22)}、各種合成ゴム(SBR、CR、EPDM、CSM、SiRなど)について²³⁾、共同研究を進めてきた。また、C形法を応用して、応力負荷状態で屋外暴露を行い、ウェザリングの促進と応力の影響も調べた。なお最近、熱可塑性エラストマー各種について、耐候性の共同研究を開始している。

(4) スーパーエンジニアリングプラスチックのせん断強度特性と総合耐久性の研究

耐熱性に卓越するスーパーエンブラとして数種類(PPS、PEEK、PES、PEIをMXD6ナイロン、PPO、PA6-6、POMと比較)を採上げて、実用上要求の高いせん断強度特性と種々の耐久性(耐熱性、耐候性、耐冷熱衝撃性、耐疲労性など)を調べ、その傾向を明らかにした^{24),25)}。この研究は、今日も続いている。

(5) 高分子劣化解析の先駆的手法の探索

高分子材料の劣化を解析する新規の手法を見いだす研究であり、新たな分析・解析手法を試みながら、耐久性の予測と寿命制御の深度化を目指す。例として、応力と薬液との相互作用(環境応力劣化)と、ケミルミメッセンスの同時測定可能な新装置を試作し、超音響分析(PAS)、ESR-オープンセル、SAICAS(表面界面解析装置)などの適用性を試みる。

(6) 新機能性高分子材料の安定性・耐久性評価

最近、機能性高分子材料など新素材の発表が相次いでいるが、それらの安定性、耐久性については未知である場合が多い。これらの貴重な材料を実用化するため、実用上必須の安定性、耐久性を明らかにし、向上策を見いだす。

具体例として、振動を電気に変換して制振、防音をはかる新しいマイクロコンポジットを東工大住田先生と共同研究している。また超薄膜など。

(7) 高分子材料のケモトライボロジー

摩擦摩耗現象の科学をトライボロジーというが、超音波モーター用の摩擦材料などを対象に選び、環境条件など科学的因子を加味したケモトライボロジカルな研究を行う。まず、「ケモトライボ装置」を試作し、環境剤の影響から着手し、真空中の挙動なども明らかにしつつある。

(8) 文化財の修復・防護用高分子材料に関する研究

文化財は人類共有の財産であり、その保存科学として、特に屋外の石像や石造建造物を対象に、修復と防護にシリコン系樹脂など高分子材料を適用するための研究で、浸透性、補強性、耐久性を解明しつつある。

3. 環境応力劣化と耐環境応力性

材料の使用現場における劣化トラブルの多くの場合、環境条件と応力条件との相乗作用による。そこで、筆者はこの現象を環境応力劣化と呼び、この劣化に対する変化を耐環境応力性と命名した。

[定義]

高分子材料が化学的環境条件と応力条件との相互作用により劣化（好ましくない変化）をすることを、環境応力劣化（Environmental-stress degradation）と名付け、略してESD、またこの現象に対する材料の安定性を耐環境応力性（Durability for ESD）と命名する。

実際に使用されるいかなる材料も、環境条件の下で応力（成形歪、加工歪、自重、外力等）を受け続けるため必須の課題であるが、因子が多くプロセスが複雑なため、解明が遅れている領域の一つである。新たに出現した新素材などでは、この特性はほとんど未知であり、ESDの解明と耐環境応力性の向上が強く求められる。

なお類似の現象として、環境応力亀裂（Environmental-stress cracking, 略してESC）：環境条件と応力とによる亀裂現象。応力亀裂（Stress cracking）：集中応力や歪の負荷が続いたときの亀裂現象。溶剤亀裂（Solvent cracking）：外力は作用しないで溶剤との接触による亀裂現象。また亀裂現象には、材質のマクロな分離であるクラック（crack）と、配向や微小の空隙が生成し屈折率等が変化するクレイズ（craze）とがある。

[環境応力亀裂の基本]

プラスチックの環境応力亀裂に関して、次のような傾向がある。

- 1) 環境物質の流入が律速段階である領域（flow-in域）での亀裂成長速度は、環境物質の粘度に逆比例する。また亀裂長さは浸漬時間の平方根に比例する。
- 2) 高分子中へ侵入した環境物質が、ある臨界濃度に達すると亀裂が生ずる。この破壊濃度が高分子の分子量の増加とともにわずかに増すだけで、亀裂破壊に要する時間が著しく長くなる。
- 3) ポリエチレンの場合、亀裂の成長速度は分子量によらないが、亀裂開始時間は強い分子量依存性を示す。
- 4) クレイズの発生には、膨張応力（負の静水圧）が必要であり、この圧力によって環境物質が高分子中に混入し、さらにTgの低下を促進する。
- 5) ポリカーボネイトの場合、環境応力亀裂の臨海歪 ϵ_c は次のような関係にある。

$$\epsilon_c = kV_s(\delta p - \delta s)^2$$

ここで、 V_s :環境物質のモル体積であり、高分子と環境物質との混合のエンタルピーに比例する。 $\delta p \cdot \delta s$ は高分子・環境物質の溶解度パラメーター。

4. 最近の研究から

最近筆者らが重点的に進めている「高分子材料の劣化解析と耐久性評価の新しい手法の研究」を、平塚シンポジウム（神奈川大学理学部主催・本年3月の第5回）において紹介した。その要点をここに示して、本展望を結びたい。

(1)研究の目的

“プラスチック、エラストマー、コンポジットのような高分子材料の種々の劣化を解析し、それらの材料のそれぞれの使用環境、条件における寿命を予測すること。”

(2)研究の基本方針

光劣化、熱劣化、薬液劣化など単一原因による劣化から複合原因による劣化（例えば環境応力劣化など）さらに実用原因（実際の諸条件）の劣化ウエザリングなど実用寿命へと発展させる。

(3)対象とする材料

広範な高分子材料を対象とするが、最近研究に取り組んでいる材種をあげると、次の通りになる。

プラスチック：PC（最も多い）をはじめ、PPO・PAとくにPMXD6・PTFE系などエンジニアリングプラスチック・PEI・PPS・PEEK・PESなど耐熱プラスチック（スーパーエンブレとも呼ばれる）。

エラストマー：合成ゴム（SBR・CR・CSM・Q・EPDM）および熱可塑性エラストマー（ウレタン系、ポリエステル系、オレフィン系、スチレン系等）

コンポジット：繊維強化熱可塑性プラスチック（FRTPと略記）のうち、PC・PPS・PPO・PMXD6等および繊維強化熱硬化性プラスチック（FRPと略記）のうち、炭素繊維-エポキシ系等。

機能性高分子：振動-電気変換材料用としてのPVDFやPEなどのマイクロコンポジット。超薄膜としてアクリル樹脂系。ケモトライポロジーの研究用としてPTFE-液晶プラスチック系や、PTFE-アラミド系等々。

(4)研究のアプローチ

方針として、“マイクロからセミマイクロ、さらにマクロのレベルでの解析へ”と、多角的に解析を試みている。

その例を次に示す。

◇高分子の一次構造を探るため

サーモ・メカケミルミネッセンス（TMCL）、分子量、IR・ESR・NMRなど。

◇高分子の二次構造を探るため

一次構造と合わせてPAS（超音響分光分析法）や深度化した熱分析法（ATAと略記）など。

◇高次構造、複合構造、実用強度特性と結びつけるため

SAICAS（表面界面解析法）など。

5. 結び

以上概観したように、高分子材料の耐久性は、多くの因子が複雑にからみ合うHeterogeneous Processである。それらの機構の解明は極めて困難であり、種々の解析手法が試みられているが、それぞれが異なった切口から解析するものであって、万能な手法というものはない。

耐候性すなわち屋外の気象条件ほか諸条件によるウエザリングに対する耐久性などはその典型例であり、新しい解析手法を提案することができた。

表-1 各手法の特徴・適用範囲・制約

手 法	特徴・適用範囲・制約
TMCL	〔特徴〕昇温速度可変、環境条件と応力条件の同時付加と応力緩和・フォトンの同時追跡可 —高分子の1次構造と緩和—
	〔範囲〕プラスチック・硬質ゴム・複合材料
	〔制約〕軟質試料の場合はC形試片は不適当。矩形試片と薬液滴下の組み合わせ
PAS	〔特徴〕表面層の解析が可能 —高分子の1次、2次構造—
	〔範囲〕プラスチック・ゴム
	〔制約〕バルクの変化は不明
SAICAS	〔特徴〕断面方向の変質、劣化層の深さ、剪断強度特性の評価 —高分子の2次構造—
	〔範囲〕プラスチック・ゴム
	〔制約〕温度依存性あり（温度可変に改造）CF・GF強化材は困難
ATA	『TG後のIR』『TMAによる針入測定』『TMA式動的粘弾性』
剪断特性	『超音波モータ式ねじり実験装置の試作による、剪断強度特性・剪断疲労特性』 高分子の実用強度特性

引用文献

- 1) 大石不二夫：プラスチックの耐久性（工業調査会、1975）
- 2) 大石不二夫、成澤郁夫：プラスチック材料の寿命（日刊工業新聞社、1987）
- 3) 大石不二夫：高分子材料の耐久性（工業調査会、1993）
- 4) 大沢善次郎：高分子の劣化と安定化（武蔵野クリエイト、1992）
- 5) 大石不二夫：材料技術、2, 3（1984）
- 6) 大石不二夫：材料、17, 826（1968）
- 7) 大石不二夫ほか：同上、19, 786（1970）
- 8) 大石不二夫ほか：同上、19, 791（1970）
- 9) 大石不二夫ほか：同上、20, 462（1971）
- 10) 大石不二夫ほか：日本ゴム協誌、44, 937（1971）
- 11) 大石不二夫ほか：同上、47, 754（1974）
- 12) 大石不二夫：高分子、20, 822（1971）
- 13) F. Ohishi: J. Appl. Polym. Sci, 14, 2225（1970）
- 14) F. Ohishi: ibid. 15, 381（1981）
- 15) F. Ohishi et al. : ibid. 20, 79（1976）
- 16) 大石不二夫：鉄研報告、No.1245（1983）
- 17) 大石不二夫ほか：日本ゴム協誌、44, 531（1971）
- 18) F. Ohishi: Analytical Science, 7, 1589 Supplement（1991）
- 19) 大石不二夫ほか：エンジニアリングプラスチック活用マニュアル（オーム社、1985）
- 20) 大石不二夫ほか：工業材料の耐候性（日刊工業新聞社、1985）
- 21) 大石不二夫：繊維学会誌、40, 7（1984）
- 22) 大石不二夫：日本ウエザリングテストセンターのウエザリング技術研究成果発表会前刷、p.37（1992）
- 23) 日本ゴム協会環境劣化研究分科会編：エラストマーの耐候性（武蔵野クリエイト、1994）
- 24) 大石不二夫ほか：高分子論文集、45, 4（1988）
- 25) 大石不二夫ほか：マテリアルライフ、1, 2（1989）