

令和4年度 卒業論文

熱酸化劣化したポリスチレンの分子鎖切断と粘弾性特性

名古屋大学 工学部 物理工学科  
増淵研究室

081920373 富田京武

# 要旨

高分子の劣化は光劣化や熱酸化劣化が幅広く研究されている。劣化の研究では赤外分光測定 (IR 測定) やゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) などの測定方法を用いて化学的に局所構造の変化を解析しているものや、熱重量分析 (TGA) や線形粘弾性測定 (LVE) などで物性の測定も多く行われている。しかし高分子が分解してしまうほど高温域で劣化させたものや、応力を加えたものが多く、熔融状態で分解が生じない温度域で劣化させた試料の分子量分布と粘弾性挙動を調べたものは少ない。そこで本研究では、分解反応がランダム切断で知られているポリスチレンを用いて、熔融状態で静置下にある高分子の熱酸化劣化の進行度合いを評価するために線形粘弾性測定と GPC 測定を用いた。具体的には、ポリスチレンを 160 °C、170 °C、180 °C の 3 つの温度で最大 20 時間、大気雰囲気中で加熱した。熱酸化させた試料について、粘弾性測定からゼロせん断粘度を求めた。また GPC 測定により見かけの分子量分布を求め、そこから重量平均分子量を算出した。一般的に直鎖単分散の高分子で成り立つゼロせん断粘度と重量平均分子量の関係と劣化させた試料での関係を比較し考察した。

# 目次

要旨	1
第 1 章 緒言	3
1.1 高分子材料の劣化	3
1.2 劣化の分析法	4
1.3 粘弾性測定による劣化評価	4
1.4 GPC 測定における劣化評価	4
1.5 劣化時の粘度と分子量の関係	5
1.6 本研究の目的	5
第 2 章 実験手順	6
2.1 劣化試料	6
2.2 実験装置	6
第 3 章 実験結果・解析	8
3.1 外観の変化	8
3.2 粘弾性測定	8
3.3 GPC 測定	18
3.4 ゼロ剪断粘度と重量平均分子量の関係	23
第 4 章 考察	24
4.1 直鎖単分散の PS と劣化させた PS の比較	24
第 5 章 結論	27
第 6 章 謝辞	28
参考文献	29

# 第1章

## 緒言

### 1.1 高分子材料の劣化

高分子材料は大気中で光に晒されたり、加工時に高温下に晒されるとその過程で酸化劣化や分解などの反応が進行する。これらは酸化劣化が最終製品の特性に大きな影響を与えるため劣化が進行したときの高分子材料の物性を把握することは重要である。高分子材料は光劣化や熱酸化劣化をする過程で、さまざまな反応生成物を生じる [1][2]。その中により多くの分解をもたらすラジカルが含まれるが、材料特性の観点から重要な反応は鎖切断と架橋である [3]。ラジカル反応によって鎖切断が生じる位置は、モノマーの性質によって異なり、ポリプロピレン (PP) や、ポリスチレン (PS) などはランダムに切断することが知られている [4]。

図 1.1 にポリスチレンの熱酸化劣化過程における分子鎖構造の変化を示す。

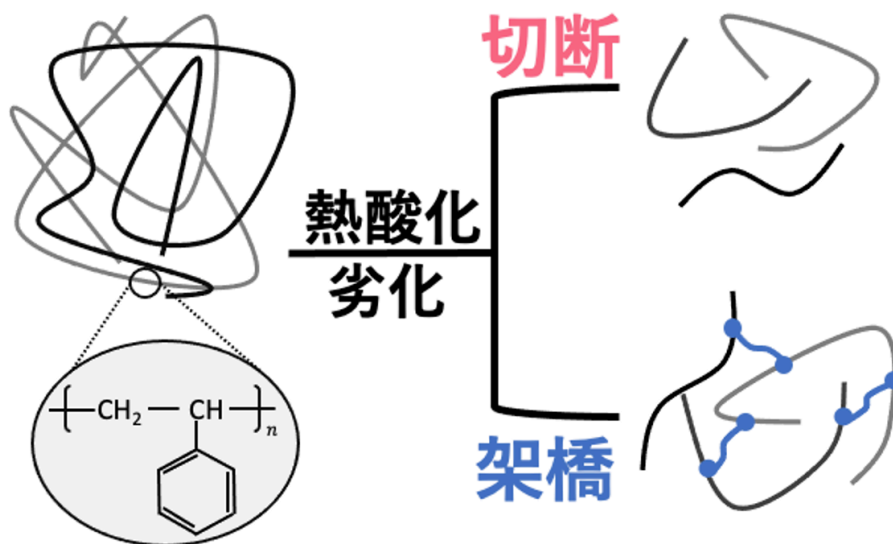


図 1.1 ポリスチレンの熱酸化劣化過程における分子鎖構造の変化

## 1.2 劣化の分析法

上記のような高分子の劣化を実験的に評価する方法が種々提案されている。よく用いられる方法として、赤外分光測定 (IR 測定)[5]、熱重量分析 (TGA)[4]、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)[6]、粘弾性測定 [6] が挙げられる。

IR 測定では、酸化劣化した際に生じる  $1712\text{cm}^{-1}$  のカルボニル基の増大を観測することで、酸化劣化の進行度合いを評価することが出来る。しかし劣化初期ではカルボニル基の増大は観測しづらく、劣化初期の酸化劣化を評価する指標として別の測定手段も提案されている [5]。TGA 測定では、高分子の分解速度を測定することが可能で、PP や PS ではランダムな切断経路を辿ることが知られている [4]。GPC 測定では、高分子材料の分子量分布を観測することができ、鎖切断や架橋が起こる反応では重要な指標となる [3]。

レオロジーを用いた粘度測定は劣化初期の変化をよく表していて、一般的に劣化により粘度が減少することが知られている [5]。

本研究では劣化初期における酸化劣化の挙動を調べるため、以下では粘弾性測定と GPC 測定について詳しく述べる。

## 1.3 粘弾性測定による劣化評価

動的粘弾性測定では、試料に周期的なひずみを与え低周波側から高周波側に対応する応力を検出する。この応答は高分子の運動と密接に関連していて、低周波側では高分子の長時間の運動の影響を反映し、鎖同士の絡みあいの影響を強く受ける。一方高周波側では短時間の運動の効果を反映し、分子レベルでの回転などの局所的な緩和の影響を反映する。また温度時間換算則により複数の温度で測定したデータがある温度を基準に高温は長時間側に、低温は短時間側にシフトさせてマスターカーブを作成すると、幅広い周波数域での応答が得られる。Rouillon[5] らの研究で、PP の初期の光劣化では IR 測定によりカルボニル基の増大を観測するよりも粘弾性測定の方が変化をより適切に表していると報告している。また、Graessley[7] らの研究では、架橋などにより高分子鎖に分岐構造が現れると直鎖の高分子と比べ緩和が遅くなり粘度が上昇するという報告がされている。また、Carroto は劣化によって多分散性や分子構造が変化することにより、分子量と粘度の関係が直鎖単分散の高分子の関係と異なる挙動を示すと報告している [8]。

## 1.4 GPC 測定における劣化評価

GPC 測定は高分子をサイズ違いで分離することで、見かけの分子量分布を求めることが出来る。測定では、はじめに溶媒に溶かした試料をさまざまな多孔質のカラムに入れ溶出時間を測定する。小さな高分子ほどカラムに保持されるため、高分子が小さいほど溶出時間が長く、大きいほど短くなる。一般に分岐構造がなく直鎖状の高分子では分子量が大きくなるにつれて高分子の回転半径も大きくなるため、溶出時間が短いほど分子量の大きい高分子である。分子量が既知の標準試料と比較することで溶出時間に対応する分子量を求めることが出来る。劣化によって分子量分布に大きな変化をもたらす鎖切断や架橋といった反応が進行するが、多くの高分子で切断が優位に進行する [3]。切断と架橋の比は高分子の材料や試料表面からの深さによって異なる [9]。また酸化劣化によって分子量は指数関数的に減少していくことが知ら

れている [6]。

## 1.5 劣化時の粘度と分子量の関係

劣化により分子鎖の切断や架橋といった反応が起こると、粘度と分子量に変化が現れる。Christian らの研究では、PP の酸化分解で生じた高分子の、185 °Cにおける粘度と分子量の関係は

$$\eta_0 = 1.89M_w^{4.65} \quad (1.1)$$

となると報告されている。これは同じ分子量をもつ直鎖単分散の高分子と比較すると劣化後の試料の方がより高い粘度を持つことを示している [8]。また Stadler[10] らの研究では、PE では小さな鎖を持つ高分子は  $\eta_0$  を減少させ、長い鎖を持つ高分子は  $\eta_0$  を上昇させると報告されている。

## 1.6 本研究の目的

劣化温度が上昇したり、劣化時間が増えるにつれて劣化が進行していくことが明らかになっている。しかし高分子が分解してしまうほど高温域で劣化させたものや、応力を加えたものが多く、熔融状態で分解が生じない温度域で劣化させた試料の分子量分布と粘弾性挙動を調べたものは少ない。従って静置状態でのような分子構造を持つ分解物が生じるかは十分に分かっていない。本研究では、分解反応がランダム切断で知られているポリスチレンを用いて、熔融状態で静置下にある高分子の熱酸化劣化の進行度合いを評価するために線形粘弾性測定と GPC 測定を用いた。結果から切断反応とそれ以外の反応により生成される分子の構造を考察することを目的とする。

## 第2章

# 実験手順

### 2.1 劣化試料

絡み合い効果を観察するため、からみあい点間分子量よりも十分に大きい分子量をもつ PS を用いた。試料は Aldrich 社製  $M_w=192,000$  [kg/mol],  $M_w/M_n=2.35$  (GPC) である。

大気雰囲気での劣化の進行に大きく影響を及ぼすのは劣化温度と劣化時間である。Espec ST-110B1 の小型高温チャンバーを用いて劣化温度を 160 °C、170 °C、180 °C の 3 つの温度とし、劣化時間は最大 20 時間で劣化試料を作成した。熱酸化劣化させた PS はデシケーターの中に入れ、室温 20 °C、湿度 5% に保ち保管した。

### 2.2 実験装置

#### 2.2.1 粘弾性測定

粘弾性測定には Discovery HR-2 rheometer (TA Instruments) を使用した。また測定治具は実験器具の観測可能な応力を超えないように 8mm と 25kmm のパラレルプレートを使い分けて使用した。温度は 120 °C、130 °C、140 °C、160 °C、180 °C、200 °C としひずみは 1%、(200 °C のみ 3%) で測定した。

図 2.1 に線形粘弾性測定で使用した装置の概略を示す。

#### 2.2.2 GPC 測定

上記で作製した劣化した PS と溶出時間に対応する溶出時間を調べるため、分子量が既知の TSK ゲル標準試料 (東ソー株式会社) (2.97k, 6.32k, 19.5k, 45.1k, 139k, 270k, 598k [g/mol]) を用いた。本実験では RI (示唆屈折率) 検出器を用いた。試料は THF を溶媒として、PS 2~4 [mg], THF 1 [ml] 取り、溶液の濃度が 2~4 [mg/mol] になるように調整した。作製した試料はスクリー管瓶に保存した。GPC の内部でのつまりを避けるため、Anpel 社製の CNW 親水性 13 mm シリンジフィルター PTFE メンブレン 0.45um を用いて濾過を行った。GPC 測定に使用したのは図 2.2 に示す島津製作所の高速度液体クロマトグラフ CTO-20A/20AC で、カラムは高分子領域を測定するため、KW-804 を 2 つ用いた。流速は 1 [ml/min] とし、カラムオーブンを 40 °C に設定した。

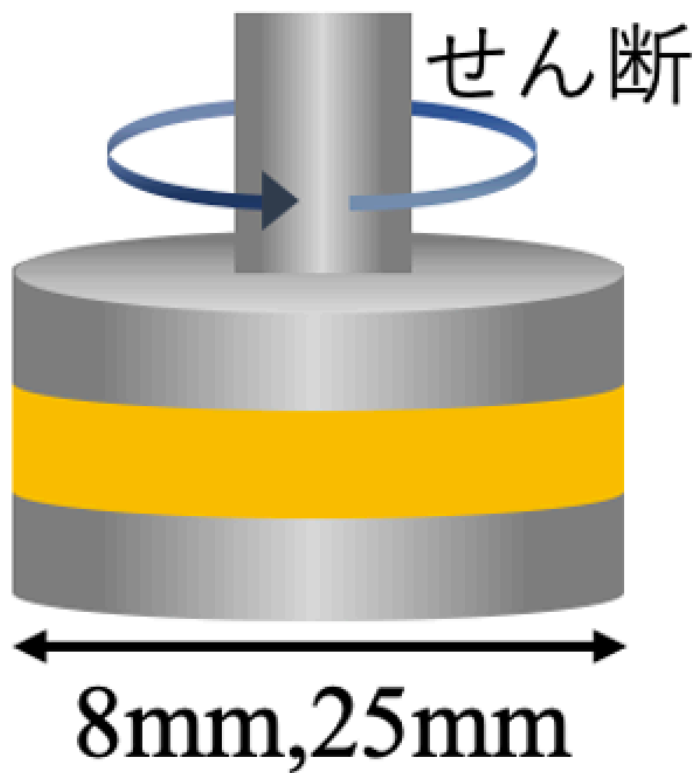
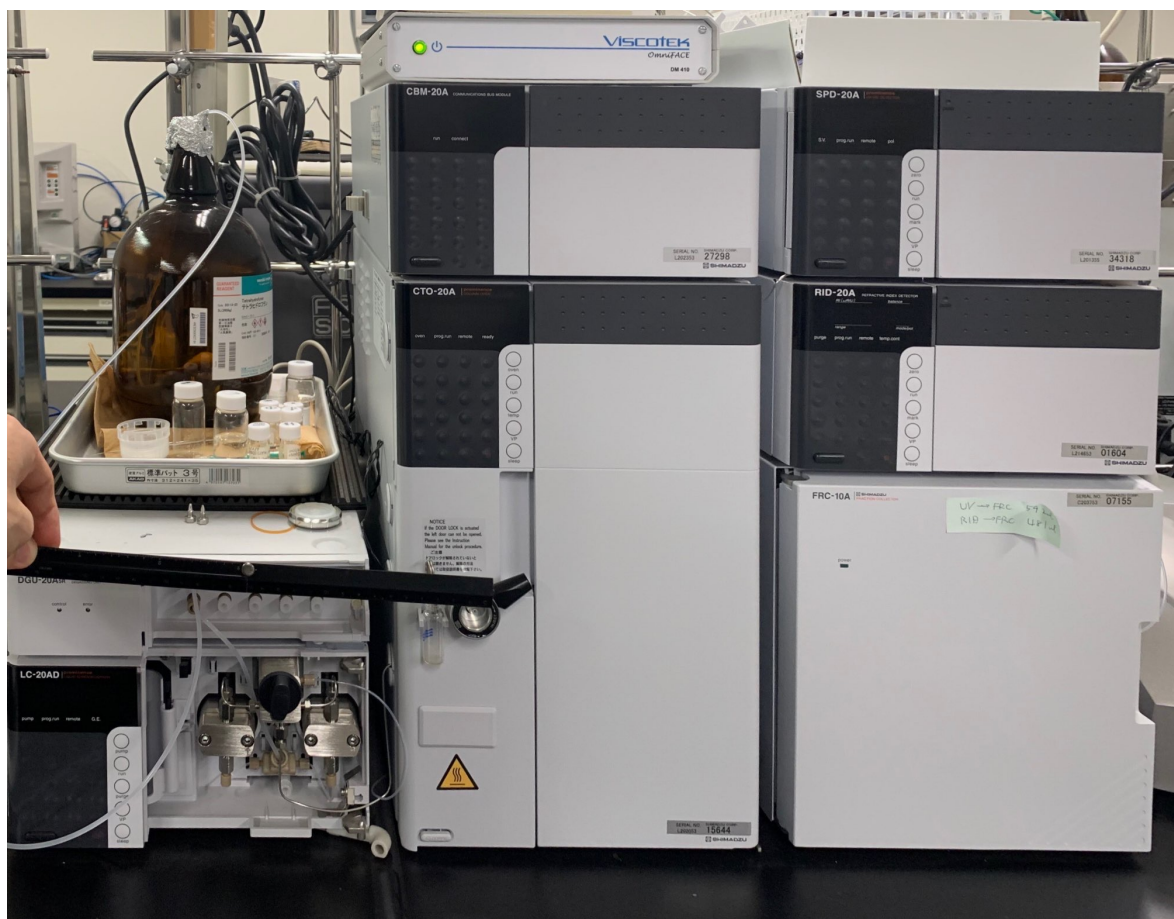


図 2.1 線形粘弾性測定に用いた装置の図





## 第3章

# 実験結果・解析

### 3.1 外観の変化

図 3.1 と図 3.2 に劣化前の PS の写真と 180 °C で 15 時間劣化させた後の PS の写真を示す。

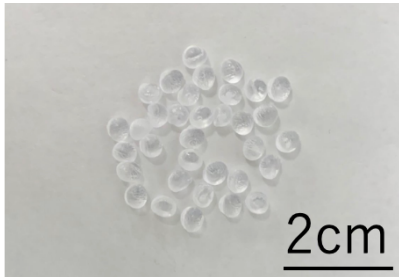


図 3.1 未劣化の PS の写真

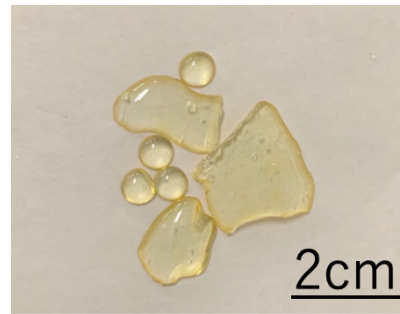


図 3.2 180 °C で 15 時間劣化させた PS の写真

劣化前の PS は透明であったが、劣化した後は全体的に黄変している。大部分は均一に黄変しているが一部では黄変が他の部分よりも濃くなっているところも観察された。

### 3.2 粘弾性測定

#### 3.2.1 マスターカーブ

基準温度を 140 °C とし温度時間換算則より、140 °C より高温側のデータは低周波側に、低温側のデータは高周波側にシフトさせた。シフトは式 3.1 で計算される  $\tan\delta$  が滑らかにつながるように行った。

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.1)$$

未劣化の PS で、温度時間換算則により周波数をシフトさせた後の  $\tan\delta$  と  $\omega$  の関係を図 3.3 に示す。次に  $G'$  と  $G''$  が滑らかに接続するように定数倍した。未劣化の PS で、シフトさせた後の  $G'$ 、 $G''$  と  $\omega$  の関係を図 3.4 に示す。

以下では劣化温度違い、劣化時間違いの PS で得られたマスターカーブを示し、その違いを観察する。

劣化の進行度合いによって、装置にトルクがかかりすぎたり、十分にかからなかったりするため適宜平板プレートの大きさを変えて実験を行った。表 3.1 に測定で使用した平板プレートの大きさを示す。

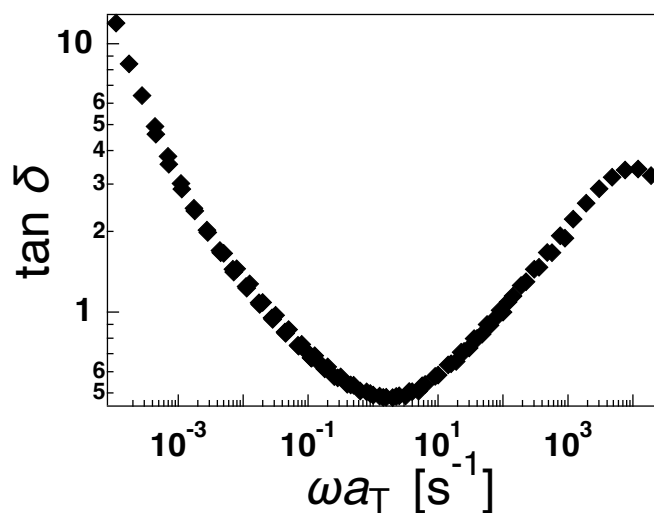


図 3.3 未劣化 PS の  $\tan\delta$  と  $\omega$  の関係

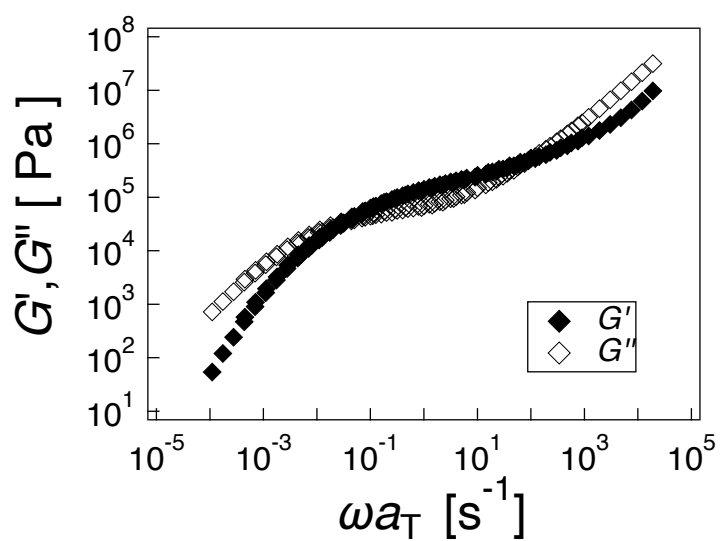


図 3.4 未劣化 PS のマスターカーブ

表 3.1 粘弾性測定に使用した平板プレートの大きさ

時間\温度	160 °C	170 °C	180 °C
0 時間	8mm	8mm	8mm
5 時間	8mm	8mm	8mm
10 時間	8mm	8mm	8mm
15 時間	8mm	25mm	25mm
20 時間	8mm	25mm	25mm

図 3.5～図 3.8 に 160 °C で 5 時間、10 時間、15 時間、20 時間劣化させた PS のマスターカーブを示す。

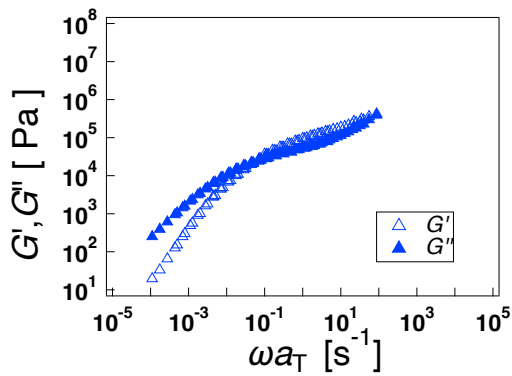


図 3.5 160 °C で 5 時間加熱した PS のマスターカーブ

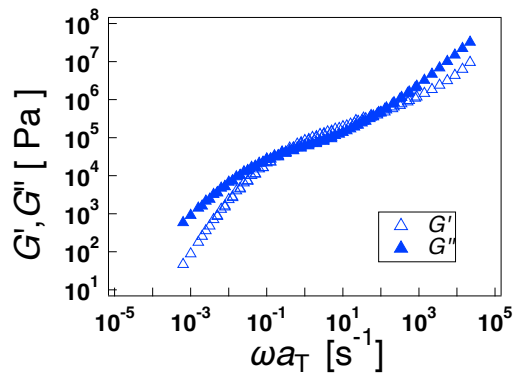


図 3.6 160 °C で 10 時間加熱した PS のマスターカーブ

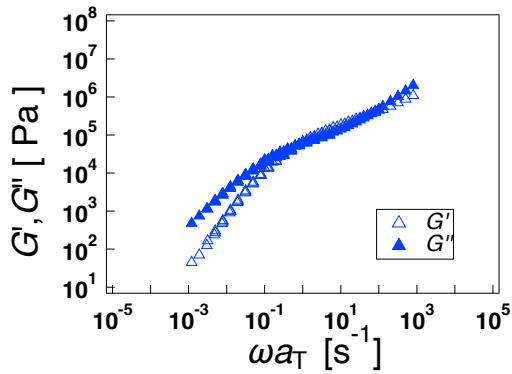


図 3.7 160 °C で 15 時間加熱した PS のマスターカーブ

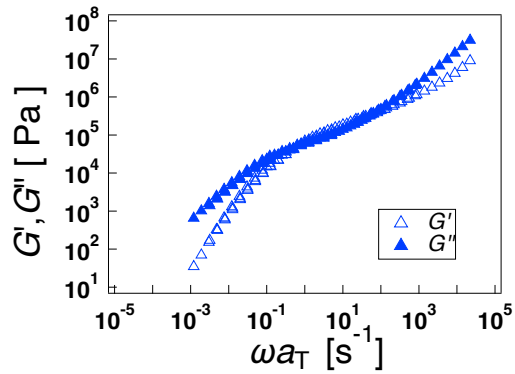


図 3.8 160 °C で 20 時間加熱した PS のマスターカーブ

なお、図 3.5、図 3.7 で高周波側のデータ点は装置にトルクがかかりすぎて十分な測定結果を得ることが出来なかったため削除した。これらの結果より、高周波域の挙動は劣化の影響が少ないが、低周波域では流動領域が高周波側にずれていることが分かる。詳細な比較は後に示す。

図 3.9～図 3.12 に 170 °C で 5 時間、10 時間、15 時間、20 時間劣化させた PS のマスターカーブを示す。

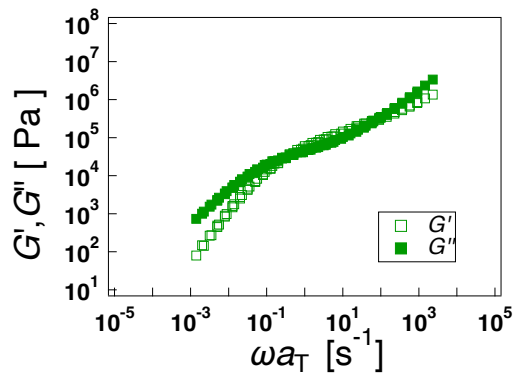


図 3.9 170 °C で 5 時間加熱した PS のマスターカーブ

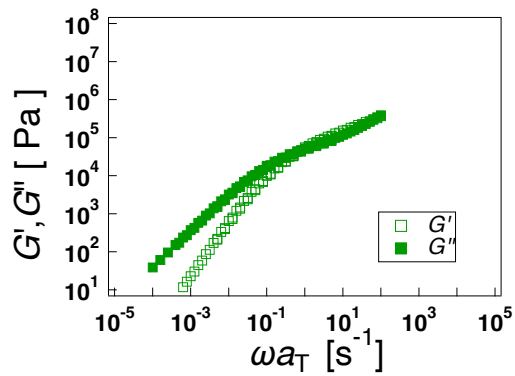


図 3.10 170 °C で 10 時間加熱した PS のマスターカーブ

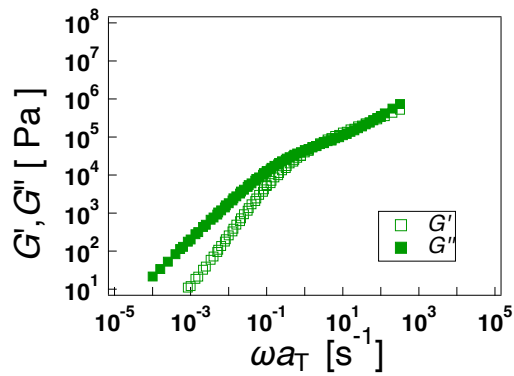


図 3.11 170 °C で 15 時間加熱した PS のマスターカーブ

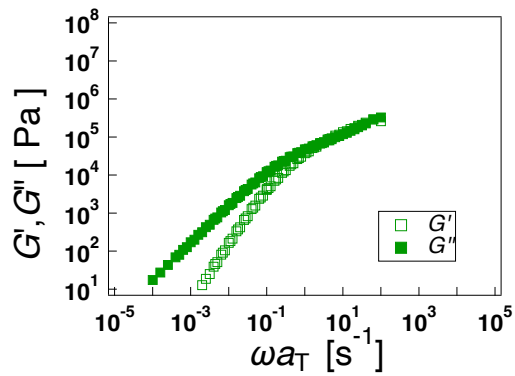


図 3.12 170 °C で 20 時間加熱した PS のマスターカーブ

なお、図 3.9、図 3.10、図 3.11、図 3.12 で高周波側のデータ点は装置にトルクがかかりすぎて十分な測定結果を得ることが出来なかったため削除した。また、図 3.9 の低周波側の領域は装置に十分なトルクがかからず、十分な測定結果を得ることが出来なかったため削除した。劣化によるマスターカーブの変化は図 3.5～図 3.8 と類似の結果となっている。

図 3.13～図 3.16 に 180 °C で 5 時間、10 時間、15 時間、20 時間劣化させた PS のマスターカーブを示す。

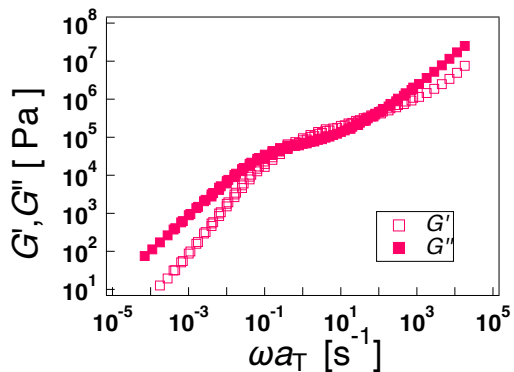


図 3.13 180 °C で 5 時間加熱した PS のマスターカーブ

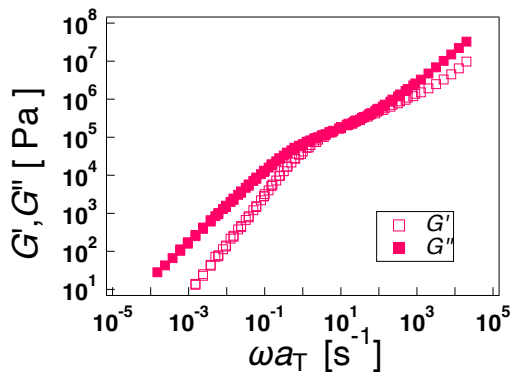


図 3.14 180 °C で 10 時間加熱した PS のマスターカーブ

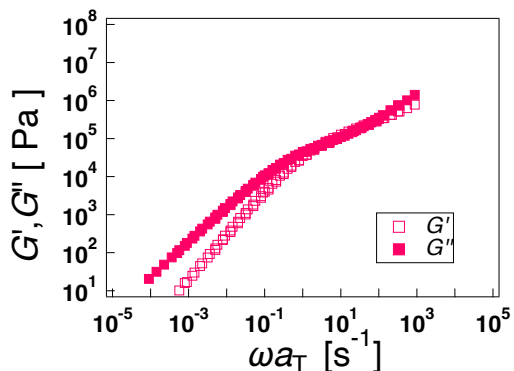


図 3.15 180 °C で 15 時間加熱した PS のマスターカーブ

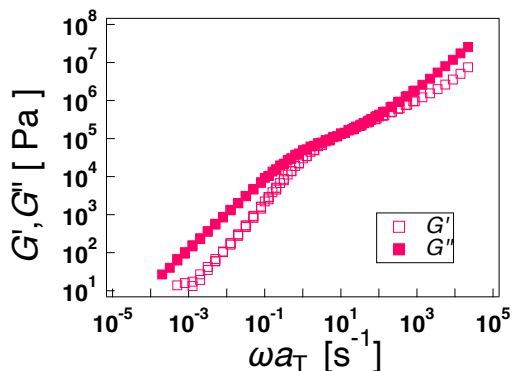


図 3.16 180 °C で 20 時間加熱した PS のマスターカーブ

なお、図 3.15 で高周波側のデータ点は装置にトルクがかかりすぎて十分な測定結果を得ることが出来なかつたため削除した。図 3.13～図 3.15 は図 3.5～図 3.12 と類似の結果となっている。しかし、図 3.16 で 180 °C 20 時間劣化させたデータの  $G'$  は低周波側で傾きが小さくなっていることが分かる。

詳細な比較のために、図 3.17 に未劣化のマスターカーブと 160 °C で 20 時間劣化させた PS のマスターカーブを重ねたものを示す。

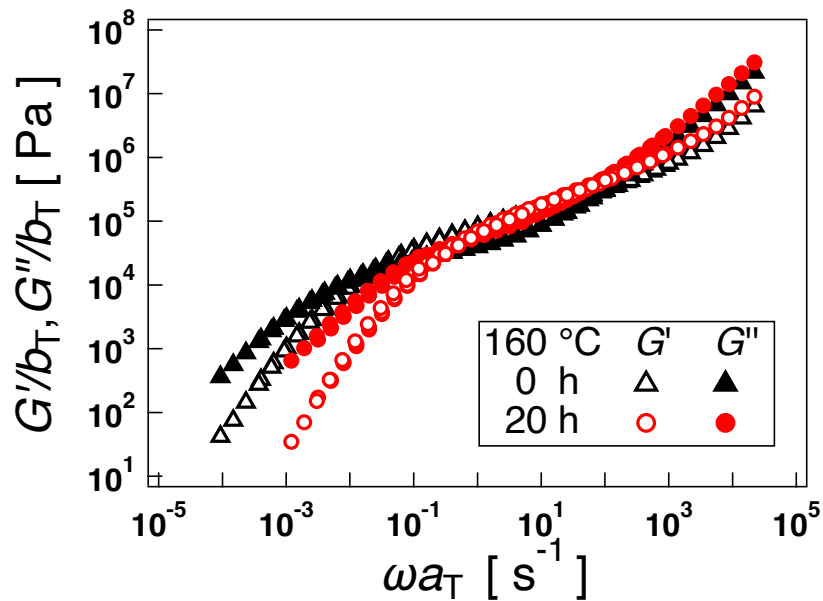


図 3.17 未劣化の PS と 160 °C で 20 時間劣化させた PS のマスターカーブの比較

高周波領域では劣化によって大きな変化は観察されなかった。後に示すようにシフトファクターの温度依存性も劣化に影響されていないので、ガラス転移に関わるような低分子物の生成や、ミクロな分子構造の変化は起きていないものと考えられる。また平坦部弾性率も変化しておらず、絡み合い構造にも変化の影響はない。一方低周波側の領域では劣化させた試料の方が高周波側にシフトしていることが分かる。これは分子鎖の切断に対応しているものと考えられる。

劣化によって生じる低周波領域の変化を示すため、図 3.18 に未劣化のマスターカーブと 160 °C で 10 時間、20 時間劣化させた PS のマスターカーブを示す。

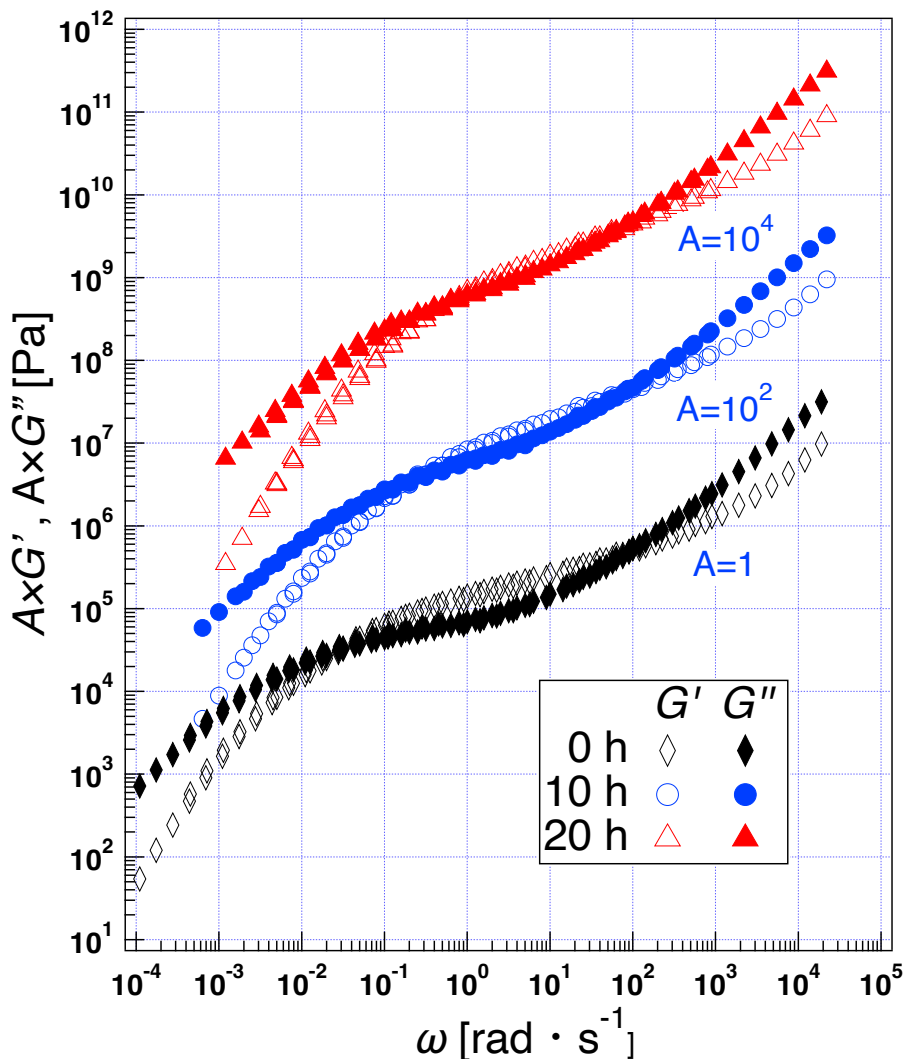


図 3.18 劣化によるマスターカーブの流動領域の変化

なお便宜上、160 °C で 0 h, 10 h, 20 h 劣化させた PS の  $G'$  と  $G''$  を 10 h と 20 h を上にシフトしている。図 3.18 から劣化時間が増大していくほど、 $G'$  の平坦部は短くなっていくことが分かる。これは先に述べたように劣化によって分子鎖の切断が進み緩和時間が短くなったためと考えられる。

異なる劣化温度、劣化時間を持つマスターカーブから、ゴム状平坦部の長さが近いマスターカーブを同一のグラフに表示させたものを図 3.19 に示す。

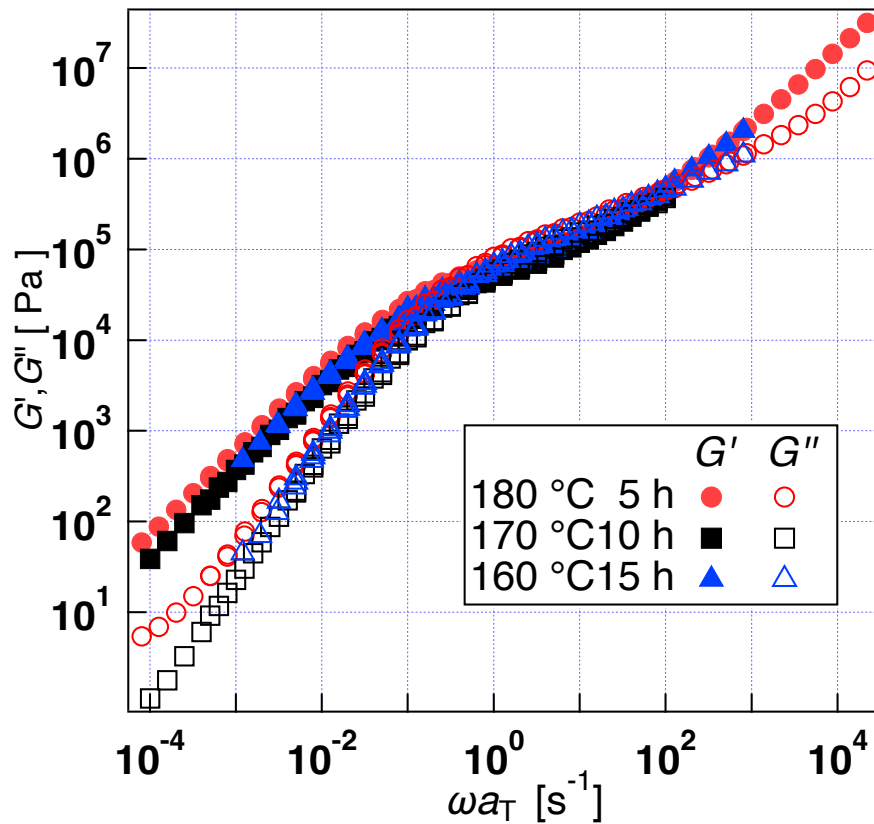


図 3.19 同程度のゴム状平坦部の長さをもつ PS のマスターカーブの比較

図 3.19 から劣化によってマスターカーブの高周波領域では大きな変化はないが、低周波領域での 180 °C だけ流動領域の傾きが小さくなっていることが分かる。先に述べたように劣化によってガラス領域及び絡み合い領域に関する変化は起きていないことを示しているが、一方で緩和が遅くなる成分が生じたことを示唆している。

### 3.2.2 シフトファクター

図 3.20～図 3.22 に図 3.4、図 3.5～図 3.16 までのマスターカーブを作成する際に用いたシフトファクター  $a_T$  の温度依存性を温度ごとに示す。

図 3.20～図 3.22 から劣化によって  $a_T$  に大きな変化がないことが分かる。また劣化温度を変えても  $a_T$  の値は変化しなかった。



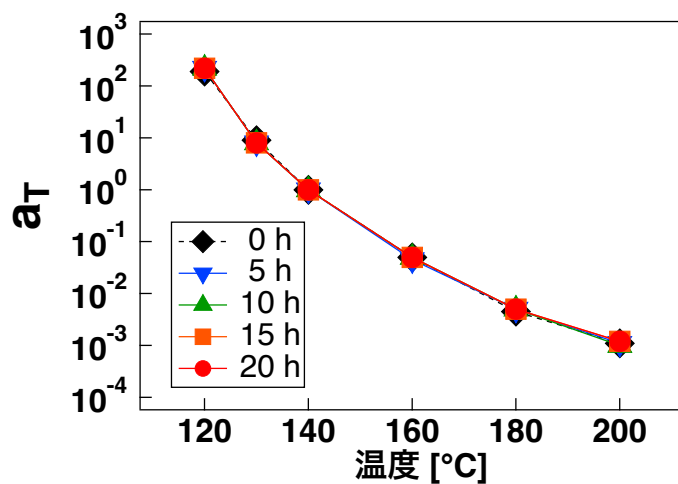


図 3.20 劣化温度 160 °C のマスターカーブを作るのに使用した  $a_T$

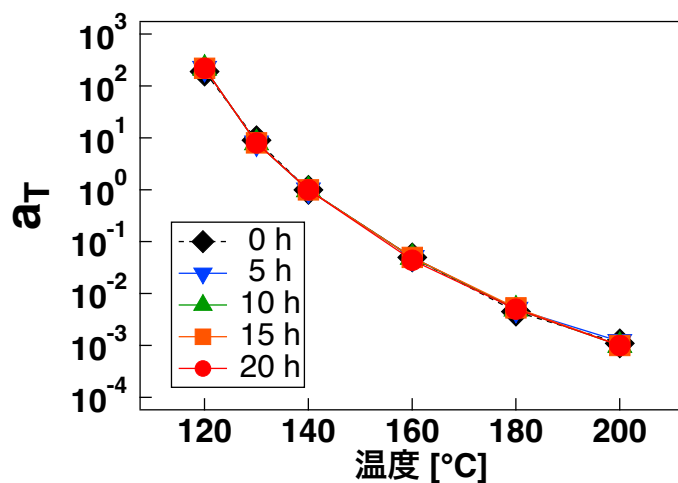


図 3.21 劣化温度 170 °C のマスターカーブを作るのに使用した  $a_T$

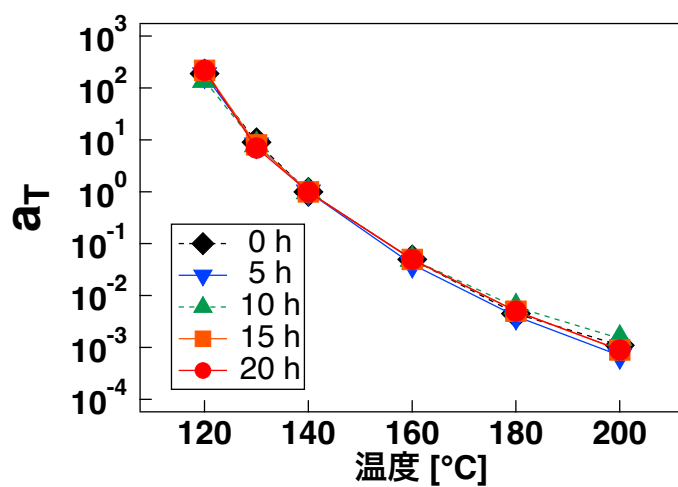


図 3.22 劣化温度 180 °C のマスターカーブを作るのに使用した  $a_T$

### 3.2.3 劣化時間とゼロ剪断粘度の関係

以上に示したマスターカーブでは  $G' = \omega^{1.3 \sim 1.5}$  である一方、 $G'' = \omega^{0.94 \sim 0.97}$  であった。流動領域の  $G''$  のデータ点を 3~5 点用いて、式 3.2 よりゼロ剪断粘度を求めた。

粘弾性マスターカーブの終端領域から以下の式でゼロ剪断粘度を計算した。

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \quad (3.2)$$

図 3.23 に種々の劣化温度での劣化時間と  $\eta_0$  の関係を示す。

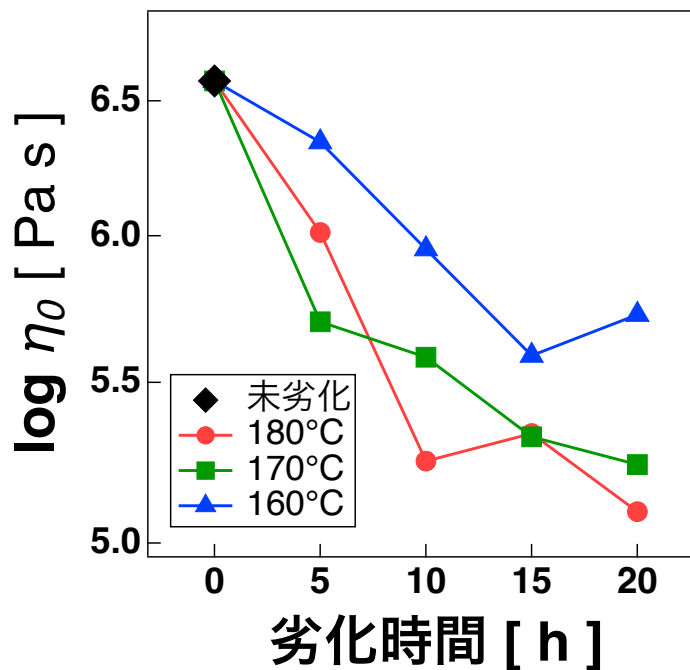


図 3.23 ゼロ剪断粘度と劣化時間の関係

全ての条件で劣化時間が長いほど、 $\eta_0$  が減少する傾向にある。一方劣化温度においては、160 °Cは他の温度より優位に  $\eta_0$  の減少が抑えられているが、劣化時間 5 h と劣化時間 10 h で 170 °C と 180 °C の関係が逆転したり、180 °C においては劣化時間 10 h と 15 h の間で  $\eta_0$  が上昇したりと、170 °C と 180 °C では系統的な変化とはなっていない。図 3.14 と図 3.15 での低  $\omega$  での  $G'$  の挙動から考えて、何らかの大きな構造が生じたためと考えられる。

### 3.3 GPC 測定

#### 3.3.1 分子量分布

劣化温度 160 °C、170 °C、180 °Cで、5 h,10 h,15 h,20 h 劣化させた試料を GPC 測定した。標準試料の分子量と溶出時間の関係は 1 次関数で近似した。このとき、標準試料の 6.32k,598k[g/mol] の分子量を持つ PS については直線から外れていたためデータとして使用しなかった。校正曲線を用いて溶出時間を見かけの分子量分布に変換した。以下では劣化温度違い、劣化時間違いの PS で得られた分子量分布を示し、その違いを観察する。

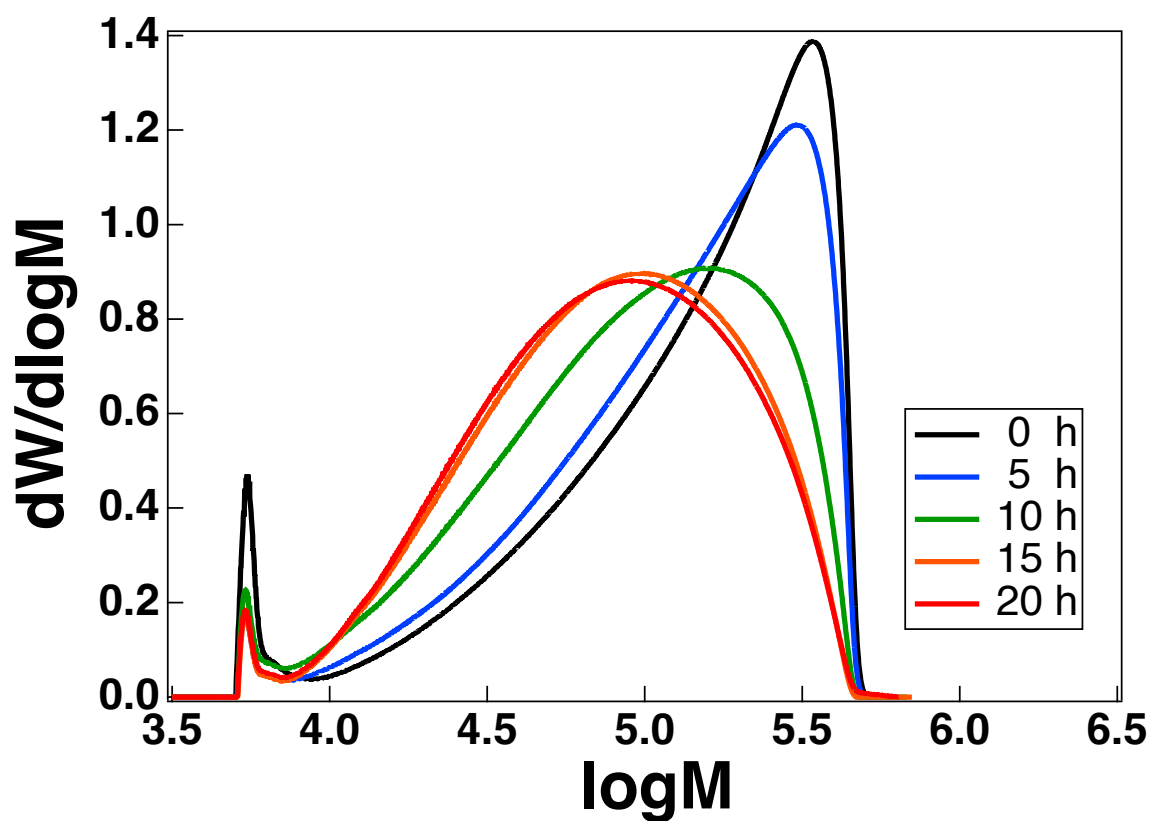


図 3.24 未劣化の PS と 160 °C で最大 20 時間劣化させた PS の分子量分布

図 3.24 に劣化温度 160 °C のときの分子量分布の結果を示す。高分子側のピークが PS によるもので、低分子側のピークは溶媒由来のピークである。図 3.24 から劣化時間が増大するにつれて、分子量分布が低分子側に移動していることが分かる。未劣化試料の分子量分布と比較すると、5 時間から 10 時間程度加熱した劣化初期では分子量の低下が著しいが、15 時間から 20 時間の間では大きな差は観測されなかった。

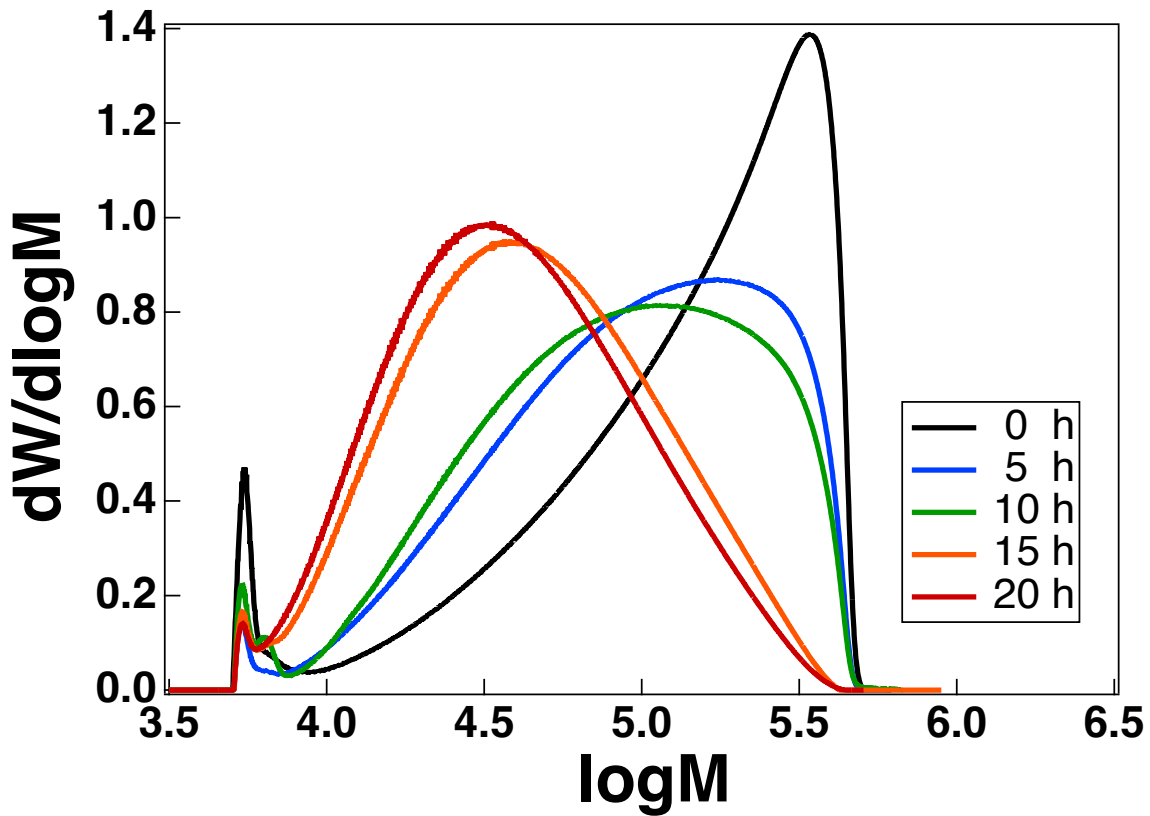


図 3.25 未劣化の PS と 170 °C で最大 20 時間劣化させた PS の分子量分布

図 3.25 に劣化温度 170 °C のときの分子量分布の結果を示す。図 3.24 と同様に劣化時間が増大するにつれて、分子量分布が低分子側に移動していることが分かる。図 3.24 と比較すると、劣化開始から 10 時間の範囲では 170 °C のデータの方が低分子側に移動していて劣化が進行していることが分かる。一方、10 時間を超えたところでは 160 °C の試料では大きな変化が観測されなかった。このことはこの劣化の時間帯で分子鎖切断反応が遅くなっていることに対応すると考えられる。一方、10 時間から 15 時間にかけては再度分子量が大きく減少していることが分かる。

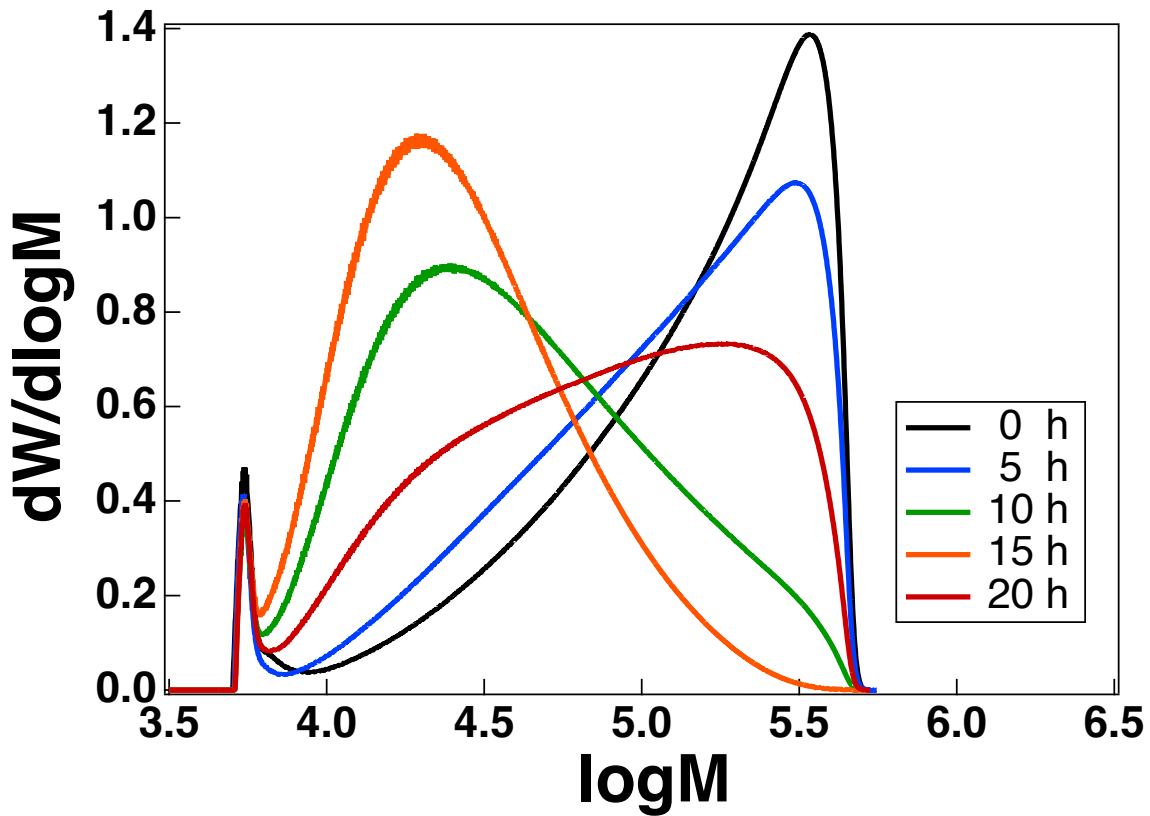


図 3.26 未劣化の PS と 180 °C で最大 20 時間劣化させた PS の分子量分布

図 3.26 に劣化温度 180 °C のときの分子量分布の結果を示す。図 3.26 から劣化が 15 時間までの範囲では劣化時間が増大するにつれて、分子量分布が低分子側に移動していることが分かるが、20 時間劣化させた試料では高分子側のピークが再び観測され、分子量が増大していることが分かる。図 3.24 や図 3.25 と比較すると 5 時間の試料では 160 °C、170 °C の 10 時間と似た挙動を示している。10 時間と 15 時間の試料に見られる分子量の大幅な減少は 170 °C の 15 時間、20 時間に見られる分子量の減少と似ている。20 時間の試料で見られた分子量分布が高分子側に移動する現象は図 3.24 や図 3.25 では観測されなかったものであり、劣化が進行したために生じた現象であると考えられる。

## 3.3.2 劣化時間と重量平均分子量の関係

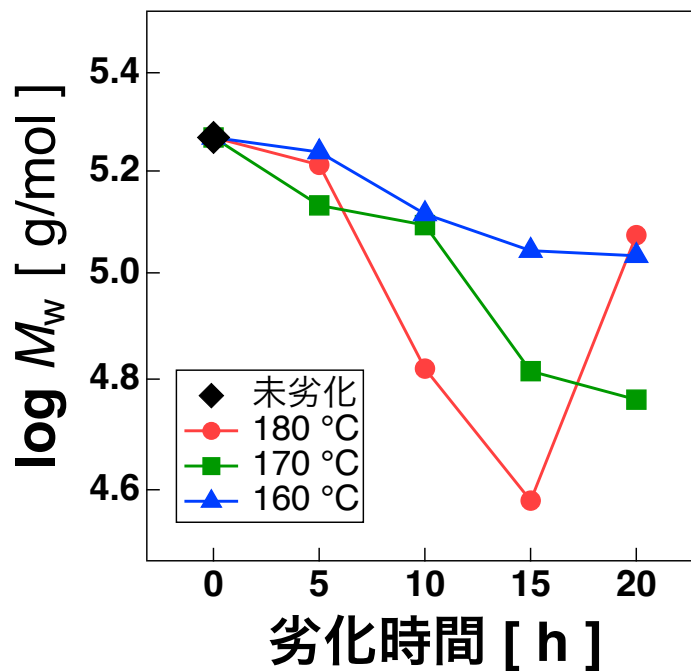


図 3.27 劣化時間と重量平均分子量の関係

図 3.27 に劣化時間と重量平均分子量  $M_w$  の関係を示す。図 3.24～図 3.26 の結果は、劣化初期では長い分子が切断されて低分子となり、劣化時間が長くなるにつれて別の反応が起きていることを示唆している。このことを考えるため図 3.27 に劣化時間と  $M_w$  の関係を示す。劣化時間の増大、劣化温度の上昇に伴い、多くの試料で  $M_w$  が減少していることが分かる。しかし 180 °C で 20 時間劣化させた試料では大幅な  $M_w$  の上昇が観測された。図 3.26 に示した分子量分布では、他の高分子と分子量分布が異なっていることから、切断以外の反応によって分子量が上昇しその変化は GPC 測定によく現れていることが分かる。温度がより高温になるにつれて、劣化時間がより長いほど  $M_w$  は減少することから、劣化により分子量が減少していることが分かる。一部の試料では分子量の増大が観測される。この理由については考察で詳しく述べる。

### 3.4 ゼロ剪断粘度と重量平均分子量の関係

分子量と粘度には強い相関があり、直鎖単分散の高分子では粘度と分子量の関係がよく知られている[5]。ここで絡みあい分子量  $M_e$ 、臨界分子量  $M_c$  としたとき、以下のような関係が成り立つ。

$$M_c = 2M_e \quad (3.3)$$

直鎖単分散の高分子で分子量と粘度で経験的によく成り立つ関係を式 3.4 と式 3.5 に示す。

$$\eta = KM^a (M > M_c a \sim 3.4) \quad (3.4)$$

$$\eta = KM' (M < M_c) \quad (3.5)$$

実験から求めた劣化させていない試料の  $\eta_0$  と分子量から式 3.4 を用いて求めた  $\eta_0$  が等しいと考えて定数  $K$  の値を  $K = 4.7 \times 10^{-12}$  と定めた。図 3.28 では  $\eta_0 = 4.7 \times 10^{-12} M^{3.4}$  を点線で示している。

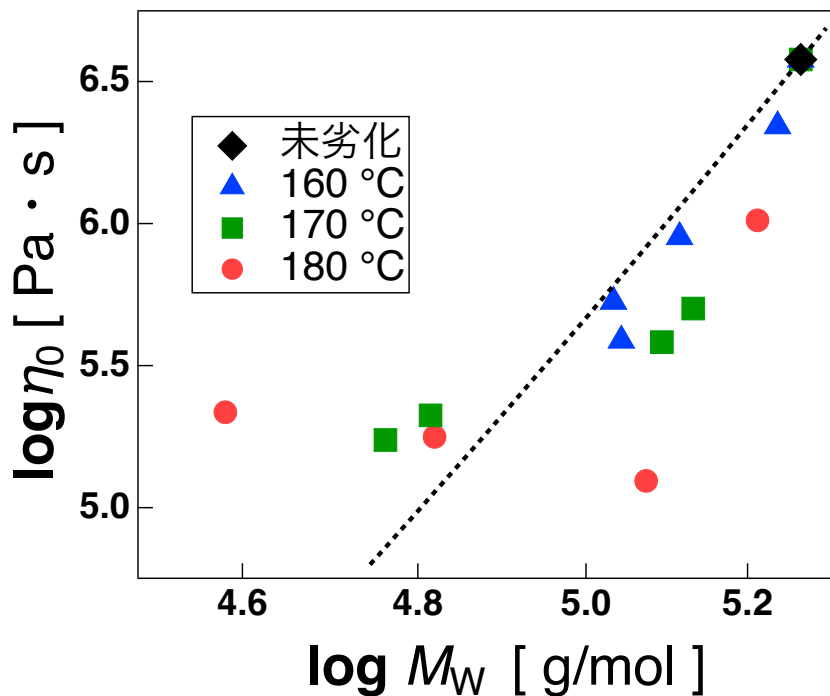


図 3.28 劣化させた試料の分子量と粘度の関係

図 3.28 から 160 °C では直鎖単分散のデータと近くなっているが、170 °C では 160 °C のデータと比較するとずれが大きくなり、180 °C のデータでは大幅に外れていることが分かる。また図 3.23 から 180 °C 15 時間で劣化させた試料では粘弾性の増加が見られ、図 3.27 から 180 °C で 20 時間劣化させた試料では分子量の増加が見られることから、図 3.28 で 180 °C でデータ点が直鎖単分散の関係から大幅に外れる要因は複数あると考えられる。この要因についての詳細は考察に示す。



## 第 4 章

# 考察

### 4.1 直鎖単分散の PS と劣化させた PS の比較

劣化反応で生じる分子の構造を考察するため、本研究の結果を直鎖単分散の PS で報告されている  $\eta_0$  と  $M_w$  の関係と比較する。なお基準温度は 140 °C として比較した。結果を図 4.1 に示す。

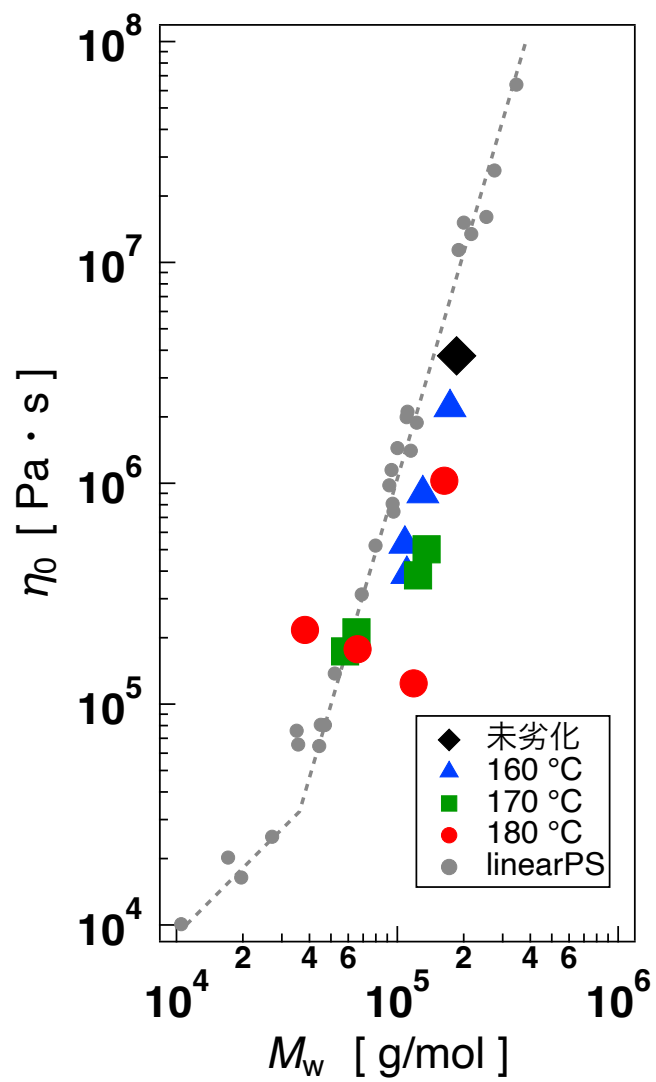


図 4.1 劣化させた試料の分子量と粘度の関係

160 °Cで劣化させた試料では、式 4.1 の関係が得られた。

$$\eta_0 \propto M_w^{3.4 \pm 0.5} \quad (4.1)$$

これは直鎖単分散の PS のべき乗と近い値となっている。低温での劣化は副反応が少なく劣化後も直鎖構造を保っていることが示唆される。170 °Cで劣化させた試料では、式 4.2 の関係が得られた。

$$\eta_0 \propto M_w^{1.1 \pm 0.1} \quad (4.2)$$

これは直鎖単分散のべき乗よりも小さい値になっている。また、180 °Cのデータは式 3.4 のような単なるべき乗則からは大きく外れることが分かった。170 °Cと 180 °Cの結果より、高温での劣化は副反応が生じ直鎖構造と異なる構造を持つことが示唆された。

## 第5章

### 結論

PS を静置下で熱酸化劣化させ、劣化過程で生じる分子の構造を粘弾性測定と GPC 測定により解析した。どちらの測定でも高温、長時間ほど切断反応が進行することが示されたが、高温では緩和が遅くなるような副反応が起きている可能性も示唆された。線形粘弾性測定から得られたゼロ剪断粘度と、GPC 測定から得られた重量平均分子量を、直鎖単分散の高分子で成り立つ関係と比較すると、160 °C で起きている反応と 170 °C、180 °C で起きている反応が異なる可能性が示唆された。温度を上げていくと架橋などの副反応を生じることが示された。

## 第6章

# 謝辞

増渕雄一先生には研究内容のご相談だけではなく、研究ノートの取り方やプレゼンの仕方なども丁寧に教えていただきました。また卒業論文では、複数回に渡り添削していただき誠にありがとうございました。畝山多加志先生には、劣化の装置を使わせていただいたり、予稿の添削などで様々なご指導を受け賜りました。土肥侑也先生は、研究方針のご相談や学会やポスターなどの添削で手厚いサポートをしてくださいました。石田崇人先生には、劣化に関する論文や知識をたくさん教えて頂きましたり、研究内容のご相談をたくさんさせていただきました。仲井文明先輩と大石達真先輩には研究に対する意見に加え、日頃の何気ない会話で精神面のサポートをしてくださいました。榎本圭吾先輩と北村仁哉先輩には Tex の環境設定やエラー処理で大変お世話になりました。白石達也先輩や磯田龍矢先輩、安井翔一先輩には実験装置の使い方や解析方法などを丁寧に教えていただきました。市川千陽先輩、山脇悠矢先輩、鈴木海渡先輩は研究の相談だけではなく大変な時期に声をかけてくださり非常に助かりました。綾口修八君、庄田琢也君、重倉健人君、山上隼平君とはお互いに高め合いながら充実した研究生活を送ることが出来ました。研究にあたり私を支えてくれた家族、友人たちにもこの場を借りて感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] Hans Hinsken, Serge Moss, Jean Roch Pauquet, and Hans Zweifel. Degradation of polyolefins during melt processing. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 34, pp. 279–293, 1991.
- [2] A. Marek, L. Kaprálková, P. Schmidt, J. Pflieger, J. Humlíček, J. Pospíšil, and J. Pilař. Spatial resolution of degradation in stabilized polystyrene and polypropylene plaques exposed to accelerated photodegradation or heat aging. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, pp. 444–458, 3 2006.
- [3] A V Shyichuk and J R White. Analysis of chain-scission and crosslinking rates in the photo-oxidation of polystyrene. *J Appl Polym Sci*, Vol. 77, pp. 3015–3023, 2000.
- [4] Jeffery D Peterson, Sergey Vyazovkin, and Charles A Wight. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 202, pp. 775–784, 2001.
- [5] C. Rouillon, P. O. Bussiere, E. Desnoux, S. Collin, C. Vial, S. Therias, and J. L. Gardette. Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 128, pp. 200–208, 6 2016.
- [6] Giridhar Madras and Benjamin J. McCoy. Oxidative degradation kinetics of polystyrene in solution. *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, pp. 2707–2713, 8 1997.
- [7] W. W. Graessley and J. Roovers. Melt rheology of four-arm and six-arm star polystyrenes. *Macromolecules*, Vol. 12, pp. 959–965, 1979.
- [8] Christian Carrot, Pascale Revenu, Jacques Guillet, and John Wiley. Rheological behavior of degraded polypropylene melts: From mwd to dynamic moduli. 1996.
- [9] I. H. Craig, J. R. White, A. V. Shyichuk, and I. Syrotynska. Photo-induced scission and crosslinking in ldpe, lldpe, and hdpe. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 45, pp. 579–587, 4 2005.
- [10] Florian J. Stadler, Christian Piel, Walter Kaminsky, and Helmut Münstedt. Rheological characterization of long-chain branched polyethylenes and comparison with classical analytical methods. *Macromolecular Symposia*, Vol. 236, pp. 209–218, 3 2006.