

# 「高分子の劣化・変色メカニズムとその対策および評価方法」 目次

## 第1章 高分子劣化変色のメカニズム

- はじめに
- 劣化開始からの形態から見た分類
- 高分子の自動酸化による劣化機構
- 高分子の酸化劣化への構造の影響
- 酸化劣化による変色機構
- 高分子材料の酸化劣化防止
- 化学物質による劣化
  - エステルおよびアミドの加水分解
  - オゾン劣化
  - 銅害（金属劣化）
- 代表的な高分子材料の劣化機構
  - ポリエチレン・ポリプロピレン
  - ポリスチレン
  - ABS樹脂
  - ポリ塩化ビニル（PVC）
  - ポリカーボネート（PC）
  - ポリエチレンテレフタレート（PET）
  - ポリウレタン

## 第2章 各社添加剤の種類と配合設計

- 1節 BASF ジャパンの高分子劣化変色にかかわる添加剤の種類と配合設計
  - はじめに
  - 酸化防止剤・光安定剤の分類と BASF 商品群
  - 酸化劣化と安定化
    - 酸化劣化のメカニズム
    - 酸化防止剤の種類と役割
    - 酸化防止剤の変色問題
    - フェノールフリー処方による変色対策
  - 光劣化と安定化
    - 光劣化のメカニズム
    - プラスチックの光安定化
    - 紫外線吸収剤・光安定剤の改題と対策
  - おわりに
- 2節 ADEKA の高分子劣化変色にかかわる添加剤の種類と配合設計
  - はじめに
  - 高分子材料の劣化と添加剤の働き
  - 添加剤の効果と種類
    - ラジカル連鎖開始阻止剤
    - ラジカル捕捉剤
    - 過酸化分解剤
  - 添加剤の相互作用と環境因子
    - 加工時での添加剤の相互作用（フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤系）
    - 使用時での添加剤の相互作用
  - おわりに
- 3節 クラリアントジャパンの高分子劣化変色にかかわる添加剤の種類と配合設計
  - はじめに
  - フェノール系酸化防止剤起因の変色
  - HALS 起因の着色
  - 紫外線吸収剤起因の着色
    - 吸収波長による黄変
    - 金属錯体による黄変

5. リン系酸化防止剤による変色防止
- 4節 ゴムの劣化と安定化技術
  - はじめに
  - ゴムの老化（熱）劣化
    - 老化劣化機構
    - 加硫のコントロール
    - 酸化劣化防止剤
  - オゾン劣化
    - ワックス類
    - オゾン劣化防止剤
  - 疲労劣化
  - ゴム中からの劣化防止剤の減少
    - 老化防止剤の抽出
    - 老化防止剤の揮発性
  - 老化防止剤による加硫ゴムの着色性
  - おわりに

## 第3章 樹脂別にみる劣化変色現象徹底説明

- 1節 NBR の劣化と安定化
  - はじめに
  - 劣化試験
    - 試験法
    - オゾン劣化
    - 熱劣化
  - 添加剤の挙動
  - 疲労劣化
- 2節 スチレン-ブタジエンゴム（SBR）の劣化
  - SBR の種類
  - SBR の一般性質
  - SBR の熱劣化
  - SBR の光劣化
  - SBR の耐油性
  - SBR のゲル化
  - SBR の最近の劣化文献
- 3節 EPDM の劣化対策
  - EPDM（エチレンプロピレンゴム）の劣化について
    - EPDM ポリマーについて
    - EPDM の使用用途について
  - EPDM の環境劣化とその対策
    - 熱劣化
    - 低温劣化
    - 光劣化
    - オゾン劣化
    - 塩素水劣化
  - おわりに
- 4節 熱可塑性エラストマー（TPE）の劣化
  - 概論
  - 各論
    - オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）
    - スチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）
    - エステル系熱可塑性エラストマー（TPEE）
    - ウレタン系熱可塑性エラストマー（TPU）
    - アミド系（TPAE）
    - フッ素系（TPF）
- 5節 ポリ塩化ビニル（塩ビ）PVC の劣化・変色対策
  - PVC の劣化

- 1.1 劣化の要因
- 1.2 PVCの熱分解
- 1.3 脱塩化水素のメカニズム
- 1.4 変色のメカニズム
2. 脱塩酸に対する安定化技術
  - 2.1 PVCの安定化
  - 2.2 添加剤による安定化
3. 酸素による劣化
4. 安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤リスト
- 6節 ポリエチレンの劣化メカニズムと物性・構造変化
  1. ポリエチレンの劣化
    - 1.1 ポリエチレンの劣化要因
    - 1.2 ポリエチレンの光劣化メカニズム
    - 1.3 ポリオレフィンの劣化対策に用いられる安定剤
  2. モルフォロジーの異なるポリエチレンの光劣化による構造変化
    - 2.1 光劣化によるポリエチレンフィルムの化学構造の変化
    - 2.2 光照射によるカルボニル基の吸光度の変化
    - 2.3 融解熱から求めた結晶度の光（紫外線）照射による変化
    - 2.4 光照射時間に対する密度変化
    - 2.5 密度と融解熱による非晶相密度の評価
    - 2.6 X線回折測定
    - 2.7 応力-ひずみ曲線
    - 2.8 光照射による分子量への影響
- 7節 ポリプロピレンの劣化・変色対策
  1. 緒言
  2. ポリプロピレンの特性
    - 2.1 概要
    - 2.2 熱可塑性樹脂に共通する特性
    - 2.3 ポリオレフィンに共通する特性
    - 2.4 ポリプロピレンの特徴
  3. 物理的な強度の劣化
    - 3.1 概要
    - 3.2 破壊とは
    - 3.3 降伏点以前に起こっていること
    - 3.4 疲労破壊
    - 3.5 絶縁破壊
    - 3.6 環境応力破壊（ESCR）
    - 3.7 PPとPEとの違い
  4. 対策
  5. 結言
- 8節 ポリスチレンの劣化、変色メカニズムと対策
  1. はじめに
  2. 自動酸化劣化
  3. ポリスチレン特有な劣化と変色
  4. ポリスチレンの安定化
  5. 自動酸化劣化を利用したポリスチレン廃棄物の減容化
  6. おわりに
- 9節 ABS樹脂の劣化と安定化
  1. はじめに
  2. ABS樹脂の劣化
  3. ABS樹脂の耐候劣化と安定化
    - 3.1 耐候劣化
    - 3.2 耐候劣化に対する安定化
  4. ABS樹脂の熱劣化と安定化
    - 4.1 熱劣化
    - 4.2 熱劣化に対する安定化
5. ABS樹脂でのその他の変色挙動（暗所黄変）
6. おわりに
- 10節 アクリル樹脂の劣化メカニズムと耐候性向上技術
  1. はじめに
  2. アクリル樹脂の劣化メカニズム
  3. アクリル樹脂の耐候性向上技術
    - 3.1 紫外線吸収剤による耐候性向上技術
    - 3.2 光安定剤による耐候性向上技術
  4. おわりに
- 11節 ポリカーボネートの劣化、変色対策
  1. はじめに
  2. 樹脂ガラスの特徴と劣化機構
    - 2.1 樹脂ガラスの特徴
    - 2.2 黄変の機構
  3. 試験品と試験方法
    - 3.1 試験品
    - 3.2 促進耐候性試験の方法
    - 3.3 黄色度の評価方法
  4. 結果と考察
    - 4.1 黄色度
    - 4.2 長寿命化の可能性
- 12節 ポリビニルアルコール（PVA）の劣化と変色のメカニズム
  1. ポリビニルアルコール（PVA）の合成法と構造
  2. ポリビニルアルコールの劣化現象
  3. PVAの劣化メカニズム
    - 3.1 ケン化度と重合度がPVAにあたる影響
    - 3.2 紫外線による劣化現象の分析
    - 3.3 紫外線と湿度による劣化現象の分析
    - 3.4 ノリッシュ反応による劣化機構
  4. まとめ
- 13節 ポリアミド（ナイロン）PAの劣化・変色対策
  1. はじめに
  2. 無酸素下でのナイロンの熱劣化
    - 2.1 無酸素下でのナイロンの熱劣化機構
    - 2.2 無酸素下でのナイロン6の熱劣化
    - 2.3 無酸素下でのナイロン66の熱劣化
  3. ナイロンの酸化熱劣化
    - 3.1 ナイロンの酸化熱劣化機構
    - 3.2 ナイロンの変色
  4. ナイロンの劣化変色対策
  5. おわりに
- 14節 フェノール樹脂の着色・変色のメカニズムとその抑制
  1. フェノール樹脂の着色・変色
  2. フェノール樹脂の着色・変色機構
    - 2.1 ノボラック樹脂の着色・変色機構
    - 2.2 アルカリレゾール樹脂の着色・変色機構
    - 2.3 アンモニアレゾール樹脂の着色・変色機構
  3. フェノール樹脂の着色・変色防止対策
    - 3.1 添加剤による変色防止
    - 3.2 樹脂設計や硬化条件による着色防止
  4. おわりに
- 15節 不飽和ポリエステルUPの劣化と促進試験
  1. 緒言
  2. 試験
  3. 結果と考察
    - 3.1 熱水による促進劣化
    - 3.2 アルカリによる劣化の促進

4. おわりに  
16節 エポキシ樹脂の熱劣化および酸・アルカリ環境下での腐食劣化とその評価

1. はじめに
  2. エポキシ樹脂の耐熱性
    - 2.1 熱加速試験の原理と寿命評価
    - 2.2 熱劣化時の変色・劣化形態
    - 2.3 熱劣化時の強度変化に対する低侵襲評価
  3. エポキシ樹脂の耐食性
    - 3.1 エポキシ樹脂の加水分解
    - 3.2 酸無水物硬化樹脂の加水分解
    - 3.3 アミン硬化エポキシ樹脂の劣化
  4. おわりに
- 17節 シリコンゴム初期表面劣化過程の定量的な解析
1. はじめに
  2. 揮発性の診断方法
    - 2.1 高分子固体表面上の液滴の接触角の測定(液滴法)
    - 2.2 高分子固体表面張力の測定(液体の表面張力を変化)
    - 2.3 撥水状態の面的画像診断(スプレー法または STRI 法)
  3. シリコンゴムの撥水性診断のために検討された他の方法
    - 3.1 撥水性回復能力の測定(LMW の試料表面への拡散)
    - 3.2 ダイナミックドロップテスト(電力間の液滴による橋絡)
  4. 誘電計測を用いた高分子材料の表面状態診断手法
    - 4.1 印加電界の種類
    - 4.2 表面漏れ電流の観測とバルク電流の観測
  5. 撥水性の診断に影響する事象
    - 5.1 表面自由エネルギーの負の温度依存性
    - 5.2 撥水性の緩和現象
    - 5.3 表面自由エネルギーの分散成分と非分散成分
    - 5.4 LMW 成分(Low Molecular Weight Component)
    - 5.5 界面活性剤効果
    - 5.6 表面粗さ効果
  6. 撥水性の画像解析による診断方法
    - 6.1 画像解析パラメータ
    - 6.2 撥水性画像解析指標の動的変化の利用
    - 6.3 接触角と水滴形状の非接触同時計測
  7. おわりに

18節 ポリウレタン (PU) の劣化・変色対策

1. はじめに
2. 屋外暴露下での劣化
3. 高温下での劣化
4. その他の要因での劣化

#### 第4章 評価試験解析、劣化及び変色解析のための分析法

- 1節 耐候性試験のポイントと注意点
1. はじめに
  2. 耐候性試験とは?
    - 2.1 自然暴露
    - 2.2 促進暴露
  3. 人工促進耐候性試験を行うにあたっての注意点 8
    - 3.1 光
    - 3.2 熱(温度)

5. 水

- 5.1 水質
- 5.2 スプレー
- 5.3 ローテーション・その他

6. おわりに  
2節 ESR 分析による高分子劣化変色の分析手法

1. 高分子材料劣化の研究と ESR
2. ESR 測定
  - 2.1 ESR 測定の原理
  - 2.2 ESR 測定の実際
  - 2.3 ESR から得られる情報
  - 2.4 ESR の応用測定
3. 高分子材料の変色と ESR 測定
  - 3.1 高分子材料の変色と ESR 測定
  - 3.2 ポリ塩化ビニルの黄変
  - 3.3 塗膜系高分子材料
  - 3.4 天然系高分子
  - 3.5 その他

4. まとめ  
3節 熱分析による高分子の劣化評価

1. はじめに
2. DSC (示差走査熱量測定)
  - 2.1 DSC の原理
  - 2.2 DSC による高分子の酸化誘導時間測定
3. TG (熱重量分析)
  - 3.1 TG の原理
  - 3.2 高分子材料の熱分解測定
  - 3.3 反応速度論解析による酸化劣化寿命予測
4. TMA (熱機械分析)
  - 4.1 TMA の原理
  - 4.2 TMA による塗膜の劣化評価

5. おわりに  
4節 XPS 分析による樹脂劣化評価

1. 概要
  - 1.1 はじめに
  - 1.2 XPS の原理
2. 測定法
  - 2.1 定性分析
  - 2.2 定量分析
  - 2.3 状態分析
  - 2.4 イオンエッチングを併用した深さ方向分析
  - 2.5 XPS 分析を行う際の注意点
3. 劣化解析事例
  - 3.1 PVC 樹脂内装部品の変色原因解析
  - 3.2 熱劣化したポリ塩化ビニル (PVC) の XPS 分析
  - 3.3 亜鉛メッキと接触したアクリルゴムの劣化分析

5節 赤外/ラマン分光分析法による樹脂劣化・変色解析

1. はじめに
2. 赤外分光分析法の特徴と樹脂劣化・変色解析
  - 2.1 ポリプロピレン樹脂の劣化物解析とカルボニルインデックス
  - 2.2 ポリスチレン樹脂の劣化物解析
  - 2.3 耐衝撃性ポリスチレン樹脂の低温加熱劣化物と変色解析
  - 2.4 ポリカーボネート樹脂の加水分解物解析
3. 赤外分光分析法における注意点
  - 3.1 ATR スペクトルのスペクトル歪みと誤解析回避
  - 3.2 混合物系試料の ATR スペクトルと差スペクトル解析

4. ラマン分光分析法による樹脂劣化・変色解析
  - 4.1 ポリプロピレン樹脂の劣化物解析
  - 4.2 ポリスチレン樹脂の劣化物解析
  - 4.3 耐衝撃性ポリスチレン樹脂の低温加熱劣化変色物析
  - 4.4 PC/ABS 樹脂成形焼けの IR スペクトルとラマンスペクトル
  - 4.5 共鳴ラマンスペクトルと変色物解析
5. ラマン分光分析法における注意点
6. おわりに
- 6 節 質量分析法による樹脂劣化・変色解析
  1. はじめに
    - 1.1 イオン化法
    - 1.2 質量計測法
  2. GC/MS 分析と試料導入法
  3. GC/MS 法の限界と対応策
  4. ESI-TOFMS 分析法による樹脂劣化・変色解析
  5. LC-PDA-ESI-TOFMS 分析法による樹脂変色解析
  6. LC-PDA-ESI-TOFMS 分析法による PS 樹脂加熱変色成分解析
  7. ASAP-TOFMS による PS 樹脂加熱変色品解析
  8. おわりに
- 7 節 磁気共鳴分析法による樹脂劣化・変色解析
  1. はじめに
    - 1.1 核磁気共鳴 (NMR)
    - 1.2 電子スピン共鳴 (ESR)
  2. 高分解能 NMR 分析法によるポリスチレン樹脂加熱劣化変色物の解析
  3. DOSY 二次元 NMR による分子量分布と劣化・変色解析
    - 3.1 DOSY について
    - 3.2 DOSY 二次元 NMR 分析法による加熱ポリスチレン樹脂の劣化・変色解析
    - 3.3 GPC 分析による解析
    - 3.4  $^{13}\text{C}$ -NMR による解析
  4. ESR 分析法による樹脂劣化・変色解析
  5. おわりに