紫外線照射による PP および PC フィルムの機械的性質
および化学的構造の変化*納 富 充 雄^{*1}, 弘 田 浩 之^{*2}
岸 本 喜 久 雄^{*1}, 小 泉 堯^{*1}Changes of Mechanical and Chemical Properties of PP and PC Films Due
to UV-Light-Induced DegradationMitsuo NOTOMI, Hiroyuki KOHDA,
Kikuo KISHIMOTO and Takashi KOIZUMI

It is well known that sunlight induces the ultraviolet (UV) degradation of polymers. This paper describes the effects of UV irradiation on the change of mechanical properties of polypropylene (PP) and polycarbonate (PC) films. After the specimens were exposed to UV light from the fluorescent UV apparatus, some specimens were subjected to a dead load afterwards the exposures. Tensile tests and dynamic viscoelastic mechanical tests were conducted. In addition, infrared spectrum and molecular weight were measured in order to investigate changes in chemical properties. (1) The degradation of mechanical properties due to UV irradiation is divided into two periods, i. e., the degradation-incubation period and degradation-development period. The failure strain does not change in the first period, and gradually decreases with increase of the integrated UV irradiation energy. The applied stress during irradiation has a tendency to accelerate degradation. (2) The temperature during exposure influences degradation considerably when it is greater than the glass transition temperature. (3) The reason for the existence of the incubation period is different for two materials. PP has no active bases originally for light-induced chemical reaction, and thus a certain period is necessary to initiate scission of main chains. On the other hand, PC has active bases but the second conjugation is strong. Therefore a certain number of main chain scissions are required to decrease the failure strain.

Key Words: High Polymer Materials, Ultraviolet Degradation, Failure Strain, Infrared Spectrum Analysis, Dynamic Viscoelastic Measurement

1. 緒 言

高分子材料は一般に紫外線により酸化され、劣化することが知られている。通常の使用環境下では、薬品、水分などの環境媒質や、熱や応力などの外的エネルギー要因が重なるため、紫外線劣化のメカニズムはより複雑なものとなる。また、環境要因の組み合わせによっては、劣化が抑制される場合もある。海岸で高分子材料が浮遊している光景がよく見られるが、高分子材料は海水においては分解しにくく、海洋の生態系に悪影響をおよぼしているという報告がなされている⁽¹⁾。このように、高分子材料を使用するにあたっては、廃棄物として処理する場合においても、高分子材料の劣化のメカニズムを把握することは重要である。

高分子材料の紫外線劣化に関する研究は、主に高分子化学的な観点から数多く行われている⁽²⁾。本研究では後述するようにポリプロピレン(PP)とポリカーボネイト(PC)を供試材とするが、例えば、これらの

材料についても紫外線照射に伴う化学構造の変化が詳細に調べられている^{(3)~(4)}。しかし、機械的性質と化学的構造変化の両者の関連について論じている研究は少なく⁽⁵⁾、紫外線照射による強度劣化については不明確な点が多く残されている。そこで、本研究では、高分子材料に対する紫外線照射による影響を、材料の機械的性質および化学的構造の両面から調べ、その関連性を明らかにすることを試みた。供試材として、比較的分子式の簡単なPPと、機械的強度、耐熱性、耐衝撃性の優れているPCを用いた。まず、種々の条件下で紫外線暴露された試験片に対して、引張試験を行い、紫外線積算照射エネルギーや暴露温度が機械的性質の変化におよぼす影響を調べた。つぎに、種々の期間暴露された試験片に対して、赤外分光分析、動的粘弾性試験、粘度平均分子量測定ならびに引張試験を行い、機械的性質と化学的構造の変化を調べ、その関係を議論した。

2. 供試材および試験方法

2.1 供試材 本研究で用いた材料は厚さ0.1mmのポリカーボネイトフィルム(PC)[帝人(株)製]と厚さ0.03mmのポリプロピレンフィルム(PP)[ダイ

* 原稿受付 平成5年10月27日。

^{*1} 正員, 東京工業大学工学部(〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)。^{*2} 准員, 富士写真フイルム(株)(〒258 神奈川県足柄上郡開成町宮台798)。

(a) Polypropylene

(b) Polycarbonate

図1 供試材の分子構造

セル化学工業社製]である。両供試材料の分子構造を図1に示す。PPは結晶性で、PCは非晶性の材料である。製造会社より送付された材料を冷暗所で保管し、暴露試験の2日前から低湿槽(約35%RH)にて保存した。なお、PCは商用向けに通常行われる耐紫外線の表面処理は行われていない。また、材料の異方性を考慮し、試験片を切り出す方向を統一した。

2.2 紫外線暴露試験 ウェザーメーターを用いて、紫外線暴露試験を行った。暴露条件を表1に記す。劣化が最も加速する暴露条件である条件1を基準として、6つの条件を設定した。条件2は紫外線照射強度の影響を評価するための条件であり、条件1よりも照射強度を低く設定した。条件3は材料に紫外線劣化におよぼす環境温度の影響を評価するための条件であり、条件1よりも照射時のウェザーメータ内の温度を低く設定した。条件4および6は紫外線照射中に材料に負荷された応力が劣化に及ぼす影響を評価するための条件であり、クリープの影響を低くするために暴露温度を条件1より低く設定し、試験片に応じて負荷応力を調整した。条件5は紫外線による劣化の存在を確認するための条件である。また、照射時間の範囲は0時間から50時間までとした。ここで、紫外線照射が0時間の試験片とは紫外線暴露を受けていない試験片のことであり、以下ではこれをOriginal試験片と呼ぶことにする。

2.3 引張試験 試験片の形状はJIS Z 1702に基づいたダンベル型とした。試験は定格容量490Nの万能引張圧縮試験機を用い、クロスヘッドスピードを20mm/minとし、室温(20℃)にて行った。得られた荷重および変位をそれぞれ公称応力および対数ひずみに換算し、応力-ひずみ関係を求めるとともに、破断ひずみを求めた。

2.4 動的粘弾性測定 暴露後の供試材から5×30

表1 劣化促進条件

Condition	Temperature	UV intensity	Applied Stress
1	80℃	40W/m ²	—
2	80℃	30W/m ²	—
3	50℃	40W/m ²	—
4	50℃	40W/m ²	PP-16.3MPa, PC-9.8MPa
5	50℃	—	—
6	50℃	—	PP-16.3MPa, PC-9.8MPa

mmの短冊状の試験片を切出し、動的粘弾性測定に供した。-100℃より200℃まで5℃/minで昇温しながら、20s毎に試験片を1Hzの正弦波形状の片振り度で数回繰り返し引張り、その際の応力とひずみの関係から動的粘弾性定数の実部(E')、虚部(E'')、位相差 δ および損失係数 $H(\equiv \tan \delta)$ を求めた。

2.5 赤外分光測定 紫外線照射前の供試材と一定時間照射した供試材に対して、分散型の赤外分光光度計を用いてIRスペクトルを測定した。測定は透過法を適用し非破壊的に行った。4000~400cm⁻¹の波数範囲で透過率の測定を行い、変化の認められた波数では、基線法を用いて吸光度比を求めた。

2.6 分子量測定 PCは、以下の手順に従って粘度平均分子量の測定を行った。試料を塩化メチレンに溶解し、濃度 C を約0.7g/dlとした後、オストワルド粘度計にて温度20℃における溶液の相対粘度 η_{sp} を測定した。そして、以下の関係式により、極限粘度 $[\eta]$ を算出した。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k'C[\eta]^2 \quad (1)$$

ここで、 k' はHugginsの定数であり、0.45で与えられる。さらに、以下のMark-Houwinkの粘度式より粘度平均分子量 M_v を決定した。

$$M_v^a = K/[\eta] \quad (2)$$

ここで、 K と a はポリマーに固有の定数であり、PCについては、それぞれ 1.23×10^{-4} と0.83で与えられる⁽⁶⁾。なお、PPは適当な溶媒を選択することができなかったために分子量測定は行わなかった。

3. 試験結果

3.1 引張特性 80℃40W/m²で紫外線暴露されたPPの応力-ひずみ関係の変化を図2に示す。ひずみに対して応力は破断に至るまで単調に増加している。紫外線の照射積算量が増加するにつれて、破断ひずみと最大応力は減少しているが、負荷初期の勾配には変化

図2 紫外線照射による PP の応力-ひずみ関係の変化

図3 紫外線照射による PC の応力-ひずみ関係の変化

は認められない。

80 °C 40W/m²で紫外線暴露された PC の応力-ひずみ関係を図3に示す。PP と異なり、応力はひずみに対して単調に増加せず、破断に至るまでに応力とひずみの間には幾つかの状態が存在している。負荷初期ではひずみとともに応力が増加し、降伏後は応力一定の状態ではひずみが増加している。その後、再び応力とひずみが共に増加するようになる。ただし、ひずみに対する応力の増分は負荷初期の場合よりも小さい。積算照射エネルギーの増加に対して、降伏応力やその時の公称ひずみにほとんど変化はないが、破断ひずみは減少する傾向にある。

3.2 動的粘弾性特性 PP について、Original 試験片と条件1で積算照射エネルギーが2110 kJ/m²の試験片の動的粘弾性測定の結果を図4に示す。0 °C 付近に E'' と $\tan \delta$ のピークが見られるが、これは PP のガラス転移 (β 転移) の温度 (T_g) に対応している⁽⁷⁾。両測定結果と比較すると、暴露後の試験片において、ガラス転移温度のシフトは認められないが、ガラス転移温度における E'' と $\tan \delta$ の値が小さくなっている。

PC について、Original 試験片と条件1で5200 kJ/m²の紫外線を暴露した試験片の動的粘弾性測定の結果

図4 PP の未暴露 (Original) 試験片と紫外線暴露後 (2110 kJ/m²) の試験片の動的粘弾性特性 図5 PC の未暴露 (Original) 試験片と紫外線暴露後 (5200 kJ/m²) の試験片の動的粘弾性特性

を図5に示す。紫外線照射前後で両者の測定結果に大きな差は生じていない。 E' は 150 °C 付近まではほぼ一定であるが、この温度を越えると急激に減少している。 E'' と $\tan \delta$ は温度の増加とともに徐々に減少し、0 °C 付近で極小値を取り、その後、100 °C 付近から急激に上昇し、160 °C で最大値を取っている。ここで、-100 °C は非晶相中の高分子鎖の緩和振動に起因した γ 転移点 (T_{gg}) に対応し⁽⁸⁾、160 °C は T_g に対応している⁽⁹⁾。

3.3 赤外吸収スペクトル PP の Original 試験片と紫外線を照射した (2140 kJ/m²) 試験片の IR スペクトルを図6に示す。縦軸は透過率であり、横軸は波数である。2900 ~ 3000 cm⁻¹、1400 cm⁻¹ 付近および 1500 cm⁻¹ 付近の透過率のピークは、メチル基 (-CH₃) およびメチレン基 (-CH₂-) の原子団振動によって赤外光が吸収されることによって生じる⁽¹⁰⁾。紫外線を照射により、3200 ~ 3500 cm⁻¹ の範囲および 1700 cm⁻¹ 付近において新たな透過率のピークが生成しており、これは材料中に新しい原子団が生成されていることを示している。3300 ± 100 cm⁻¹ のピークはアルコールやフェノールな

図6 PPのIRスペクトル

図7 PCのIRスペクトル

どの O-H 間の伸縮振動, 1700cm^{-1} のピークはカルボニル基の $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動の赤外吸収に対応している, この結果は紫外線照射によって PP が酸化されたことを示している.

PC の Original 試験片と紫外線を照射した (6480kJ/m^2) 試験片の IR スペクトルを図 7 に示す. PC は PP よりも分子中の原子団の種類が多いのでピークの数も多くなっている. 紫外線照射前後の IR スペクトルを比較すると, 3520cm^{-1} 付近, $1600\text{cm}^{-1} \sim 1700\text{cm}^{-1}$ の範囲で透過率の変化が認められる. 3520cm^{-1} 付近の吸収はカルボン酸 ($-\text{COOH}$) の O-H の伸縮振動, 1700cm^{-1} はカルボニル基あるいはヒドロペルオキシド基の $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動の吸収に対応している, 透過率の変化はこれらの物質の生成を示唆している. この結果は紫外線照射によって PP と同様に PC も酸化されたことを示唆している.

3.4 粘度平均分子量 条件 1 で暴露された PC 試験片の紫外線照射時間に対する粘度平均分子量の変化を図 8 に示す. 紫外線を照射するにつれて粘度平均分子量は徐々に減少し, 積算照射エネルギーが 7MJ/m^2 では粘度平均分子量は Original 試験片のそれより 20 % 減少している.

4. 紫外線照射による破断ひずみの変化

4.1 PP の破断ひずみの変化 図 9 に, 暴露温度を

図8 PCの紫外線照射時間(積算照射エネルギー)に対する粘度平均分子量

50°C とした, 条件 3 から条件 6 までの場合について破断ひずみの変化をまとめて示す. なお, この図において, 試験サンプル数は 23 である. 横軸は紫外線照射時間とそれに対応する積算照射エネルギーであり, 縦軸はそれぞれの試験片の破断ひずみ ε_f を紫外線照射前の破断ひずみの平均値 ε_{f_0} で無次元化した値である. 紫外線を照射しない試験片 (条件 5: Δ) の破断ひずみは約 50 時間後においても変化していない. それに対して, 紫外線を照射した試験片 (条件 3: $\circ$) は約 20 時間後より破断ひずみが減少し, 約 50 時間後にほとんど 0 になっており, 紫外線照射の影響が現れている. 図 2 に

図9 PPの紫外線照射時間(積算照射エネルギー)に対する破断ひずみの変化

図10 PPの紫外線照射時間(積算照射エネルギー)に対する破断ひずみの変化におよぼす暴露温度の影響

示したように、PPの応力はひずみの増加にたいして単調増加することから、引張強さも紫外線照射によって減少することが分かる。

また、破断ひずみの変化は、積算照射エネルギーが増加しても破断ひずみに変化が生じない領域(劣化潜伏期)と、積算照射エネルギーの増加に対して一定の割合で減少する領域(劣化進行期)の2領域に分けられることがわかる。これは破断ひずみの減少が開始するまでにある積算照射エネルギーが必要であること、すなわち紫外線劣化に対する閾値の存在を示唆している。

つぎに、条件3(○印)と条件4(□印)の結果を比較すると、紫外線照射時に応力を負荷した条件4の方が、破断ひずみが減少する開始点がやや早くなっており、暴露時の負荷は紫外線劣化を促進する傾向にあることが分かる。紫外線を照射せずに応力だけを負荷した条件6(×印)の場合には、試験時間内においては破断ひずみに変化は生じない。なお、応力を負荷した試験片にはクリープ変形が生じたので、クリープ後の試験片の平行部長さを初期長さとして破断ひずみを算出した。

無負荷で紫外線照射強さが40W/m²とした条件1(●印)の結果を条件3(○印)の結果とともに、図10に示す。なお、この図において、試験サンプル数は21である。暴露温度が高温の場合の方が、破断ひずみの減少開始までの時間が早まっており、紫外線劣化が暴露温度の上昇により促進されていることが分かる。

単位時間あたりの紫外線の照射エネルギーの異なる条件1(●印)と条件2(■印)の場合の結果を図11に示す。図中の横軸は照射時間としている。条件1の試験片の受ける積算照射エネルギーは条件2より大きいにもかかわらず、破断ひずみの減少はほぼ同様となってい

図11 PPの紫外線照射時間に対する破断ひずみの変化におよぼす紫外線照射強度の影響

る。すなわち、本実験の条件下では、紫外線照射による破断ひずみの変化は照射強度よりも照射時間に強く依存すること結果となっている。これは、本研究で用いたPPフィルムの厚みに対して、両条件とも紫外線強度が過剰であり、余剰の紫外線はフィルムを貫通し外部に達したためと考えられる。この点をさらに明確にするためには、厚みを変えた試験片についても暴露試験に供することが必要であり、今後の検討課題である。

4.2 PCの破断ひずみの変化 暴露温度を50℃とした条件3から条件6までの場合について、破断ひずみの変化をまとめて図12に示す。紫外線を照射した試験片(条件3)は、約15時間後より破断ひずみが減少し、約50時間後でほとんど0となっている。PPと同様に、破断ひずみの変化は劣化潜伏期と劣化進行期に分けることができる。また、破断ひずみの値のばらつきはPPよりも大きくなっている。さらに、PPとは異なり、暴露温度が50℃の紫外線照射時に応力を負荷

図12 PCの紫外線照射時間(積算照射エネルギー)に対する破断ひずみの変化

図13 PCの紫外線照射時間(積算照射エネルギー)に対する破断ひずみの変化におよぼす暴露温度の影響

しない試験片(条件3:○)の破断ひずみの変化は、応力を負荷した試験片(条件4:□)の破断ひずみの変化とほぼ同様の傾向にあることが分かる。PCにおいては、PPより負荷した応力が高かったにもかかわらず、クリープ変形が観察されなかったことから、負荷した応力が紫外線劣化に影響をおよぼすほど大きくなかったものと考えられる。

無負荷で紫外線照射強さが $40\text{W}/\text{m}^2$ とした場合の、暴露温度が 80°C の試験片(条件1:●印)と、暴露温度が 50°C の試験片(条件3:○印)の破断ひずみの変化を図13に示す。両者とも、約15時間後より破断ひずみは減少しはじめるが、 80°C で暴露された試験片の方が破断ひずみの減少が僅かに加速されている。しかし、両条件の結果の差はPCに比較して小さくなっている。このようにPCとPPとで暴露温度の影響について差が生じたのは、以下に述べるような両材料の T_g の相違に起因していると考えられる。すなわち、PPの場

図14 PCの紫外線照射時間に対する破断ひずみの変化におよぼす紫外線照射強度の影響

合には、暴露温度が T_g より高温側に設定されているので、材料はゴム状態にある。そのため、暴露時において分子運動は活発で、そのエネルギー量は暴露温度に強く依存する。一方、PCの場合には暴露温度は T_g より低温側にあるので、材料はガラス状態にある。そのため、分子運動は拘束された状態にあり、外部からの熱エネルギーが材料中の分子の活性におよぼす影響は小さく、その結果として、破断ひずみの減少に大きな差が生じなかったと考えられる。

紫外線強度が $40\text{W}/\text{m}^2$ (条件1:●印)と $30\text{W}/\text{m}^2$ (条件2:■印)の結果を図14に示す。PPの場合と同様に、両結果に顕著な差は認められなかった。

5. 紫外線劣化による機械的性質と化学的構造の変化

5.1 PPの紫外線劣化 $40\text{W}/\text{m}^2$, 80°C (条件1)で暴露されたPP試験片の破断ひずみ ϵ_f 、吸光度比 S_{1700} および損失係数 H_{ga} の変化を図15に示す。ここで、 S_{1700} は 1800cm^{-1} に対する 1700cm^{-1} の吸光度比を表し、 H_{ga} は各暴露状態で T_g 付近 ($-5 \sim 5^\circ\text{C}$) の平均値を表す。それぞれの値はOriginal試験片の値で無次元化されている。前節で述べたように、 ϵ_f の変化は、劣化潜伏期と劣化進行期の2領域に分けられ、劣化進行期においてその値が徐々に減少している。また、 ϵ_f が減少を開始する時期と S_{1700} が増加を開始する時期および H_{ga} が減少を開始する時期は一致している。このことは、PPにおける化学構造の変化と ϵ_f との間に密接な関連があることを示している。

S_{1700} の増加は、先にも述べたように、本来PPの分子鎖の化学構造中に含まれていない、カルボニル基あるいはヒドロペルオキシド基が生成されたことを示しており、紫外線のエネルギーによりPPが酸化反応

図 15 破断ひずみ (ϵ_f), 吸光度比 (S_{1700}) と損失係数 (H_{ga}) の関係

図 16 破断ひずみ (ϵ_f), 吸光度比 (S_{3520}) と粘度平均分子量 (M_w) の関係

を起こしたことを表している⁽¹¹⁾。さらに、光化学反応により、これらの官能基を開始種として主鎖切断を生じることが知られているので⁽¹²⁾、 ϵ_f の減少は酸化反応による低分子量化によるものと考えられる。したがって、 ϵ_f の変化において、劣化潜伏期が存在するのは、主鎖切断が起こるまでに、ある期間を必要とするためであり、このことは、PPの分子構造中に光化学反応を開始する活性種が本来含まれておらず、酸化反応を生じるまでに多くの化学反応が必要であること⁽¹¹⁾に起因していると考えられる。

一方、損失係数は分子鎖間の相互作用による摩擦力の発現による減衰を表しており、一般に分子構造や高次構造が均一であるほど減衰ピークは鋭くそして大きくなるとされている⁽¹³⁾。本実験結果においては、紫外線照射により減衰ピークが低くなっているの、このことは、分子構造や高次構造の均一性が低下したことを示していると考えられる。また、融点には変化がなく、ガラス転移温度における損失係数に変化が生じたことから、結晶部よりもむしろ非晶部において分子量分布の分散が増加したと考えられる。以上のことから、紫外線照射による主鎖切断は非晶部において選択的に生じたと考えられる。

5.2 PCの紫外線劣化 40W/m², 80℃ (条件1) で暴露されたPCの破断ひずみ ϵ_f 、吸光度比 S_{3520} および粘度平均分子量 M_w の変化を、Original試験片の値で無次元化して、図16に示す。 S_{3520} は3030cm⁻¹の吸収(ベンゼン環)の吸光度に対する、3520cm⁻¹の吸収(カルボキシル基のO-H間の伸縮振動)の吸光度比を表す。 ϵ_f の変化は、PPの場合と同様に、劣化潜伏期と劣化進行期の2領域に分けられることがわかる。ただし、PPに比較してデータのばらつきが大きく、劣化潜伏期と劣化進行期の境界がやや不明確になっている。

S_{3520} の増加は、紫外線照射によりPCが酸化反応を起こし、主鎖に切断が生じたことを示している。このことに対応して、 M_w も減少している。したがって、 ϵ_f の減少は光反応による主鎖切断に起因するもの⁽¹⁴⁾と考えることができる。しかし、PCは、PPとは異なり、光劣化に関与する活性種を分子構造中に持っているの⁽¹¹⁾、紫外線照射初期より主鎖切断が生じ、 M_w は減少を始めている。すなわち、PCにおいては主鎖切断の開始と劣化進行期の開始とは一致していない。このことは、PCにおいて劣化潜伏期が存在する理由がPPと異なっていることを意味している。

PPは、室温においてゴム状態にあるので、分子鎖同士の拘束は弱く、引張試験における変形状態は、個々の分子鎖の伸長によって支配されと考えられる。そのため、紫外線照射によって主鎖切断が生じると、直ちに破断ひずみの低下として表れたと考えられる。それに対して、PCは室温においてガラス状態にあり分子鎖同士の相互作用も大きく、分子鎖と分子鎖の間の2次結合も強固である。そのため、主鎖が切断しても、2次結合によって荷重を支持することができ、直ちに ϵ_f の低下として表れず、ある程度の切断が生じてはじめて ϵ_f が低下したと考えられる。また、このことが、PCにおいて劣化潜伏期と劣化進行期の境界を不明確にする原因となっていると考えられる。さらに、PCにおいては引張試験における応力-ひずみ関係上の弾性域や動的粘弾性測定結果にほとんど紫外線照射の影響が表れていないことは、主鎖切断と機械的性質の変化が必ずしも一対一に対応しているのではなく、高分子材料の分子構造および高次構造に強く依存することを示唆している。

6. 結 論

高分子材料の機械的性質に及ぼす紫外線照射の影響を調べるために、PP および PC フィルムを供試材とした引張試験を行い、その結果、以下の結論を得た。

- (1) PP, PC の両材料とも、紫外線劣化に関して、引張破断ひずみ ϵ_f に変化の表れない照射初期の段階（劣化潜伏期）と、 ϵ_f が減少する段階（劣化進行期）の二段階に分けられる。ただし、PC の場合には、PP に比較して ϵ_f のばらつきが大きく、両段階の境界がやや不明確である。また、紫外線照射時の応力負荷は劣化を促進する傾向にある。
- (2) 紫外線による ϵ_f の低下は、ガラス転移温度以上では、暴露温度の上昇に伴って加速されるのに対して、ガラス転移温度以下では、 ϵ_f の低下におよぼす暴露温度の影響は少ない。
- (3) PP においては、分子構造中に光酸化反応を開始する活性種を持たないために、主鎖切断を生じるまでにある一定期間の紫外線照射を必要とし、このことが劣化潜伏期が存在する原因となっている。
- (4) PC においては、光酸化反応を開始する活性種が存在するので、主鎖切断は紫外線照射初期より生じるが、室温においてガラス状態であるために、分子鎖間の2次結合は強固であり、ある程度の数の主鎖切断が生じて初めて ϵ_f の低下が起こる。このことが、PC において劣化潜伏期の存在する原因となっている。

最後に、動的粘弾性測定に際し、レオメトリックファーマーイースト（株）より協力を頂いた。また、供試材はダイセル化学工業（株）および帝人化成（株）より提供して頂いた。ここに記して謝意を表する。

文 献

- (1) Pegram E.J. and Andradý L.A., *Polymer Degradation and Stability*, **26** (1989), 333.
- (2) 例えば, Neiman.B.M., 高分子の劣化, (1966), 産業図書.
- (3) Blaga A. and Yamasaki S.R., *J. Mater. Sci.*, **11**(1976), 1513.
- (4) Gedemer J.T., *Applied Spectroscopy*, **19**-5(1965), 141.
- (5) Carlsson D.J. and Wiles D.M., *J. Macromol. Sci. Rev. Chem.*, **C14** (1)(1976), 65.
- (6) 本間編, ポリカーボネイト樹脂ハンドブック, (1992), 54, 日刊工業新聞社.
- (7) Brandrup J and Immergut E.H., *Polymer Handbook (Third Edition)*, (1989), V/30, A Wiley-Interscience Publication.
- (8) 文献(6)の196ページ.
- (9) 文献(6)の191ページ.
- (10) 堀口, 赤外吸光図説総覧, (1973), 三共出版.
- (11) 大沢, 高分子の劣化と安定化, (1993), 45, 武蔵野クリエイト.
- (12) 高木・佐々木, ポリプロピレン樹脂, (1969), 110, 日刊工業新聞社.
- (13) Nielsen E.L., 小野木訳, 高分子と複合材料の力学的性質, (1976), 118, 化学同人.
- (14) 大沢, 高分子の劣化と安定化, (1993), 246, 武蔵野クリエイト.