

(報告書様式)

2019年 5月 29日

金沢大学先端科学・イノベーション推進機構協力会 御中

### 第3回 若手研究者奨励賞 研究実施報告書

所 属 理工研究域フロンティア工学系  
職 名 准教授

ふりがな ひえじま ゆうすけ  
氏 名 比江嶋 祐介

# 研究実施報告書

## (1) 研究テーマ名

ラマン分光法を利用したプラスチック材料における非破壊・非接触の劣化診断法の開発

## (2) 研究の目的および要旨

本研究の目的は、ラマン分光法を利用して、プラスチック材料の劣化状態を非破壊かつ非接触で診断可能な評価法を開発することである。ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)を代表とするプラスチック材料は、金属、無機材料と並ぶ3大材料の一つであるが、紫外線や酸素の影響により経年劣化し、大幅な材料強度の低下や外観の悪化が生じる。しかしながら、従来用いられてきた分子構造や巨視的な材料物性に関する個別の指標では、劣化現象の全体像を捉えられず、劣化状態を診断もしくは予測することは困難であった。本研究では、劣化初期段階で起こる微視的な構造変化をラマン分光法により観察し、劣化開始のトリガーを捕捉する。そのために、高分子材料の物性を支配する階層構造を基軸として、多彩な実験手法により分子および高次構造を複眼的に観察することで、微視的な光化学反応に始まり、巨視的な材料の脆化にいたるプラスチックの劣化現象を包括的に理解する。広い時間・空間スケールにおける劣化過程から、ラマン分光法により観測される微視的構造変化の物理的・化学的な意味を明らかにし、劣化状態の非破壊診断を実現する。

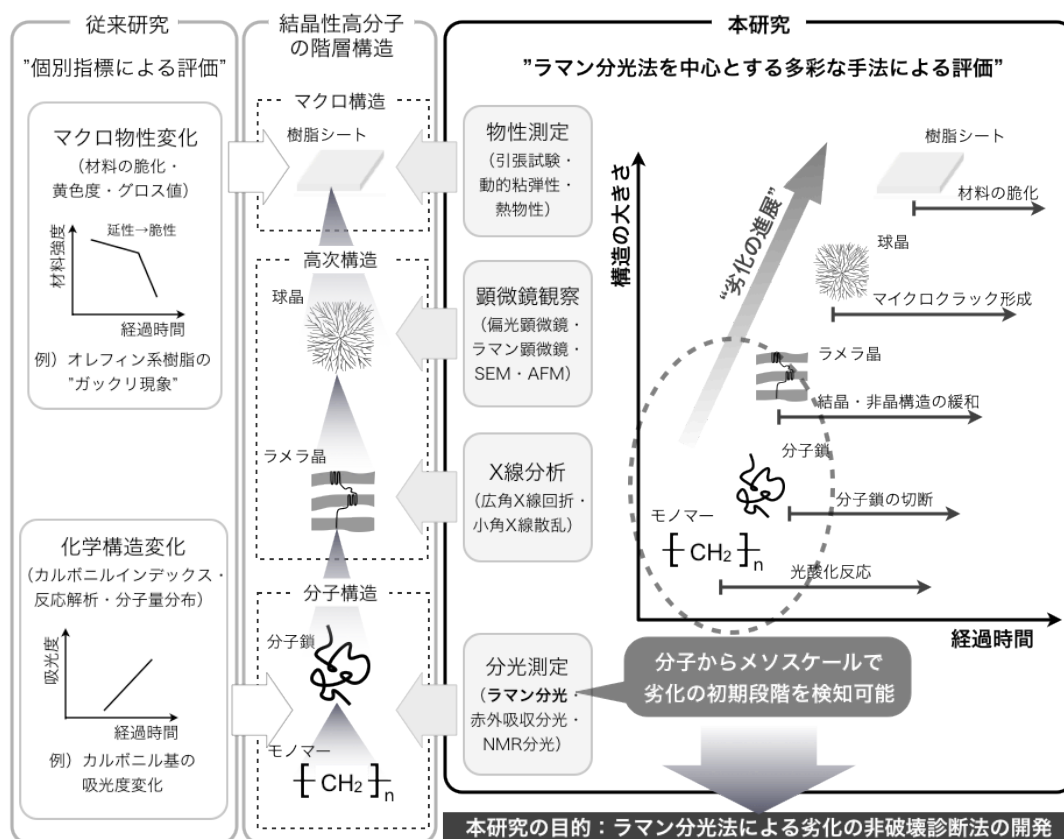


図1 本研究の研究戦略と従来研究との比較

### (3)採択されてからの研究の進捗状況

その場ラマン分光を中心に種々の分析方法を用いて、汎用樹脂であるイソタクチックポリプロピレン(iPP)について、その熱劣化過程において生じる種々の構造変化の検討を行った。また、ギアオープンを導入し、実使用環境に近い長期耐久性についても検討を開始した。

### (4) 研究の成果

重量平均分子量  $M_w=3.8 \times 10^5$ 、分子量分布  $M_w/M_n=4.9$  の iPP を試料とした。加速条件下にてその場測定を行うため、熱キシレン中にて再沈殿することで、iPP 中に添加されている安定剤をあらかじめ除去した。溶融プレスにより成形した約  $100 \mu\text{m}$  の iPP シートを  $80\text{-}145^\circ\text{C}$  の空気中および  $145^\circ\text{C}$  の窒素雰囲気中に曝露し、高温曝露化におけるラマンスペクトル変化をその場測定した。 $800 \text{ cm}^{-1}$  領域の C-C 伸縮振動に帰属されるピーク強度を利用して重量結晶度を算出した。

図 1 に、各曝露条件における結晶度  $\chi$  の経時変化を示す。結晶度は、時間とともにステップ状に増大し、高温ほど結晶化が促進されることがわかった。また、窒素下で曝露した試料では、結晶度の顕著な増大が観察されなかったことから、この結晶化には酸素が関与していることがわかる。

図 2 には、高温曝露前の結晶度で規格化した相対結晶度を縦軸に、結晶化開始時間  $\tau_\chi$  で規格化した換算時間を横軸にプロットした。空気下にて曝露した iPP は、曝露温度によらずほぼ同じ換算時間依存性を示しており、熱劣化機構は温度によらないことが示唆された。

熱劣化現象はマイクロからマクロまでの広い空間スケールにわたる現象であるので、各現象が顕著となる特徴的な時間  $\tau$  をそれぞれの測定により決定した。各現象における  $\tau$  の曝露温度依存性を図 3 に示す。材料の巨視的物性の低下が顕著となる時間(青丸)は、比較的遅く、温度依存性も強いが、数十ナノメートル程度の非晶厚の低下(緑丸)は、より早い時間に開始し、温度依存性も弱くなる。図 1 より見積もられる結晶化開始時間は、もっとも早く、温度依存性も弱い。以上の結果は、劣化現象が、分子レベルにおける酸化反応から始まり、分子鎖の切断、非晶層の薄化、材料物性の低下のように、構造スケールの小さ

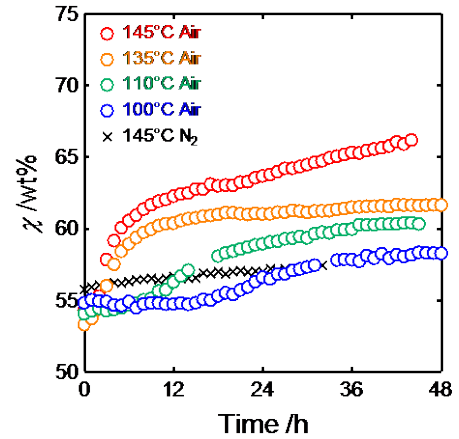


図 1 各曝露条件における結晶度の経時変化

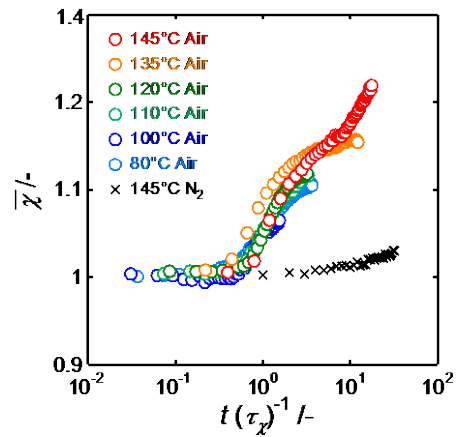


図 2 結晶度の変化率と換算時間との関係

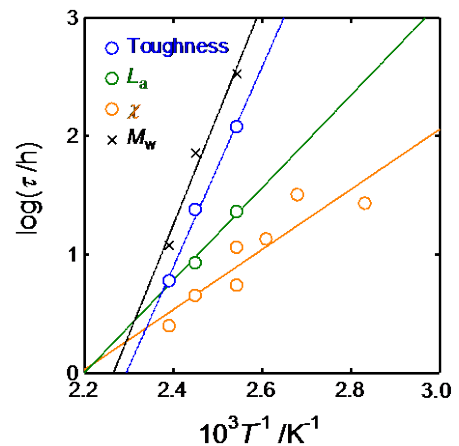


図 3 各劣化現象における特徴的時間の温度依存性(アレニウスプロット)

い側から大きい側へ順に伝播することを示唆する。以上の結果より、ラマン分光法により検知される微視的な構造変化は、iPP の熱劣化過程においては先行的指標となっていることから、ラマン分光法が劣化の初期状態の非破壊診断に有用であることがわかった。なお、一般に劣化指標として用いられる分子量の低下(×印)は、分子鎖の切断という微視的な現象ではあるが、巨視的な物性低下よりも後に生じるため、劣化の予防的診断には不向きであることがわかった。このことは、物性低下を引き起こすような材料内部の巨視的な欠陥やクラックが、材料中における酸素の拡散を促進するため、見かけ上巨視的な物性変化に追従して分子量の低下が生じるものと考えられる。

#### (5) 今後の研究の推進方策

対象とする材料に関しては、iPP と同様に、プラスチック生産量の約 25%を占めるポリエチレンについても、同様に熱劣化過程のその場観察の研究に着手している。劣化要因に関しては、熱劣化と同様に酸化反応が重要な役割を果たす光劣化過程との比較検討を進めると同時に、繰り返しの応力印加による疲労劣化、衝撃による衝撃劣化など、物理的な刺激による劣化過程についても研究を開始した。これらの一連の要因による劣化現象の統一的理解を深めるのと並行して、樹脂の劣化に関して、現在、5 社との共同研究を行っており、実際の使用環境下における劣化現象についても、知見を蓄積中である。

#### (6) 研究発表（平成 29 年度、30 年度）

##### ○ 雑誌論文

[1] Yusuke Hiejima, Takamasa Okuda, Koichi Kono and Koh-hei Nitta, "Orientation behavior and deformation mechanism of polyethylene gels during cold drawing determined by in situ Raman spectroscopy", *Polymer*, 176, 30-37 (2019).

[2] 比江嶋祐介, 木田拓充, 新田晃平, "ラマン分光法を用いたポリオレフィン材料のモルホロジー変化の観察", 次世代ポリオレフィン総合研究, 12, 96-98 (2018).

[3] 木田拓充, 比江嶋祐介, 新田晃平, "ラマン分光法を用いた結晶性ポリオレフィン材料の微視的変形挙動の解析", 高分子論文集, 75, 497-506 (2018).

[4] Takumitsu Kida, Yusuke Hiejima, Koh-hei Nitta, "Rheo-Raman Spectroscopic Study of Microscopic Deformation Behavior for Ultra Low-Density Polyethylene (ULDPE)", *Polym. Int.*, 67, 1335-1340 (2018).

[5] Yusuke Hiejima, Takumitsu Kida, Kento Takeda, Toshio Igarashi and Koh-hei Nitta, "Microscopic structural changes during photodegradation in low-density polyethylene detected by Raman spectroscopy", *Polym Degrad. Stab.*, 150, 67-72 (2018).

[6] Yusuke Hiejima, Takumitsu Kida and Koh-hei Nitta, "In situ monitoring of orientation parameters and orientation distribution functions of polyethylenes during tensile tests", *Macromol. Symp.*, 377, 1700020 (2018).

[7] Takumitsu Kida, Yusuke Hiejima and Koh-hei Nitta, "Rheo-Raman Study of Isotactic Polypropylene under Tensile Deformation", *Macromol. Symp.*, 377, 1700019 (2018).

[8] Yusuke Hiejima, Kento Takeda and Koh-hei Nitta, "Investigation of molecular mechanisms of melting and crystallization of isotactic polypropylene by in situ Raman spectroscopy", *Macromolecules*, 50, 5867-5876 (2017).

[9] Etsuko Takubo, Yusuke Hiejima, Koh-hei Nitta and Kiyoshi Nishioka, "Effects of poly(propylene carbonate) additive prepared from carbon dioxide on the tensile properties of polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci.*, 134, 45266-45273 (2017).

○書籍

[10] 比江嶋祐介, 木田拓充, 新田晃平, "ラマン分光法によるポリオレフィン材料における延伸挙動のその場観察", "押出混練・成形のトラブル対策 - 装置の設計、運転条件の設定からフィルム加工まで", ISBN 978-4-86104-734-3, 第4章, 第7節 (p.378-387), 技術情報協会 (2018).

○招待講演

[11] 比江嶋祐介, "偏光ラマン分光法を用いたポリオレフィン材料の構造評価", 高分子加工技術研究会 第89回例会, プラスチック成形加工学会関西支部 第38回講演会, 「偏波を利用した材料構造と物性の解析」京都工繊大 60周年記念館, 2018/7/3

[12] 比江嶋祐介, "高分子材料における微視的構造変化のその場ラマン分光観察", 化学工学会 金沢大会 2017, 金沢商工会議所会館, 2017/12/8 (依頼講演)

(7) その他顕著な成果

○受賞

マテリアルライフ学会研究奨励賞, "ラマン分光法を利用したポリエチレンの非破壊劣化診断" (2018.7.20)