

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05194

研究課題名(和文) 高分子鎖の動的変形を検出するレオ・オプティカル近赤外分光イメージング装置

研究課題名(英文) Rheo-optical near-infrared spectroscopic imaging for strain-induced behavior of polymer chain

研究代表者

新澤 英之 (Shinzawa, Hideyuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：10549893

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：プラスチックの変形時の構造変化を分子レベルで計測するレオ・オプティカル近赤外分光法の開発を推進した。従来のレオ・オプティカル近赤外分光では、引張によって機械変形が進む部位と近赤外光を照射しスペクトル計測を行う箇所が必ずしも一致しないために、測定の再現性の向上が求められていた。本研究では測定対象を局所的に加熱し、変形の起点となる箇所を生じさせることで計測の精度と確度の大幅な向上を達成した。本技術は各種の高分子に対して適用し、優れた機械強度の発現メカニズムの解明へと繋がった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、高分子材料にナノサイズの粒子を添加させることで機能強化を図るナノ複合材料の開発が積極的に試みられてきた。これらは、ナノ添加物が高分子の機械的変形を阻害することで高分子の機械強度を高めていると考えられるが、引張試験中の高分子鎖の流動をリアルタイムで計測する方法は皆無であった。本研究で開発したレオ・オプティカル近赤外分光法はこのような動的変形を測定する唯一無二の計測技術であり、極めて多様なナノ複合材料の変形メカニズムが明らかにするのみならず、延いては、先端材料の開発の促進が期待される。

研究成果の概要(英文)：Rheo-optical near-infrared (NIR) spectroscopy is a characterization technique based on the combination of NIR spectroscopy and tensile testing. During the rheo-optical measurement, a polymer sample is subjected to mechanical force to induce tensile deformation and a set of NIR spectra is collected as a function of the strain.

Thus, by taking the advantage of such rapid scan based on NIR light, it offers definite advantage in monitoring the strain-induced orientational motions of various polymer structures. This rheo NIR technique is further developed by incorporating local air-heating which makes it possible to carry out NIR measurement of actual necking area of the deformed sample. Polymer composite samples were probed by the rheo NIR spectroscopy and fine details of the deformation mechanism were revealed by analyzing the change in the NIR spectral feature caused by the tensile deformation.

研究分野：高分子分析

キーワード：近赤外分光法 レオロジー 引張試験 二次元相関分光法

### 1. 研究開始当初の背景

引張試験時の材料の機械変形を分子レベルで評価する技術として、これまでにレオ・オプティカル近赤外分光法を開発した。この方法では引張試験時の試料に集光させた近赤外光を透過させ、応力 ひずみ変化と共に、スペクトルを連続的にモニタリングする。近赤外スペクトルには結晶やアモルファスといった高分子構造に由来する吸収ピークが現れるため、延伸する試料の透過スペクトルを解析することで結晶構造の流動変化を動的に調べることができる。この方法は、従来の引張試験によって得られる機械強度だけでなく、巨視的な変形の原因となる分子レベルの変形を解明することも可能にした。材料分析の新しいツールとして多くの応用事例を生み出してきたレオ・オプティカル近赤外分光法であるが、未だ幾つかの技術的課題が残されている。例えば、現在の集光による測定では、必ずしも変形が顕著な破断箇所を捉えるとは限らないという問題がある。巨視的な変形を生じる機械試験において、測定箇所が数 mm という極めて局所的な部位の光計測では機械的な変形の全体像を捉えることが困難であった。言い換えれば、この計測方法における課題を克服することで、レオ・オプティカル近赤外分光装置の汎用性を大きく高めるものとなり、他に類を見ない計測・評価ツールとなる。

### 2. 研究の目的

本研究では高分子部材の引張り荷重による高分子鎖の流動変形(レオロジー)を分子レベルで検出するレオ・オプティカル近赤外分光の開発を行う。これまでに開発したレオ・オプティカル近赤外分光法を改良し、より汎用的な測定装置へと拡張する。具体的には、引張試験機と近赤外カメラの測定を組み合わせることで、高分子部材の変形過程を応力 - ひずみ関係だけでなく、部材の広い領域に及び高分子構造の変化を近赤外イメージとして計測する、高分子材料評価のための有益なツールを開発する。

### 3. 研究の方法

高分子試料が引張変形によってネッキングを生じる部分は必ずしも一定ではなく、このため、レオ・オプティカル測定時に近赤外光による測定箇所とネッキングの生じている箇所が異なるという問題点があった。当初の改善案の近赤外カメラによる広域測定は、近赤外カメラの分解能、スキャン速度等が要求性能を満たすことが困難であったため、引張によるネッキングを一定化させる方法を採用した。具体的には、図 1 のように局所ヒータによって数 mm 程度の領域に 100 度以上の熱風を当てることで、その部分を軟化させネッキングの起点とすることに成功した。この方法により従来のレオ・オプティカル近赤外分光法の測定精度・確度の向上を達成した。

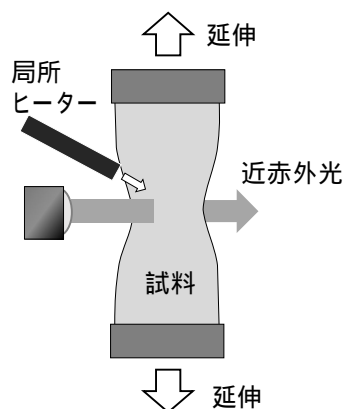


図 1 新たに開発したレオ・オプティカル近赤外分光システムの概要

### 4. 研究成果

開発したレオ・オプティカル近赤外測定システムを用いて、細孔を持つメソポーラスシリカ (MPS) をフィラーとして添加した水酸基導入ポリプロピレン (PPOH) 複合材料の引張変形挙動の分析を行い、MPS が PP の機械強度を向上させるメカニズムを詳細に解明した。

MPS を PPOH に添加すると透明性を維持しつつも変形に必要となる力、即ち PPOH の機械強度が大きく向上することが知られている。このことから透明度が変化しないことから、図 2 のように PPOH の高分子鎖の一部が MPS の孔の中に挿入され、アモルファス状態となっていることが示唆される。しかしながら、その一方で機械強度の向上の原因については、延伸時の高分子鎖の流動変形を測定する手段が不十分であり、変形機構については不明な点が多く存在していた。

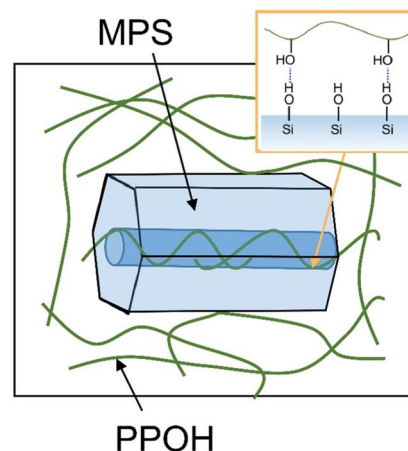


図 2 MPS の細孔に挿入された PPOH

レオ・オプティカル近赤外測定システムによって測定した **PPOH** 及び **MPS** を添加した **PPOH** の応力-ひずみ曲線を図 3 に示す。通常の **PPOH** に比べて **MPS** を添加した **PPOH** のほうが最大応力（上降伏点）の値が大きく、かつ **MPS** の孔が大きいほど最大応力が増加することが示された。このことから **MPS** の細孔内に挿入された高分子鎖が機械特性に大きく影響していることが分かる。

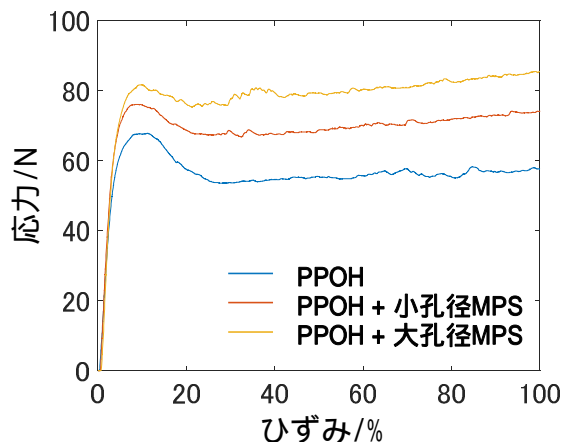


図 3 各 **PPOH** サンプルの応力 ひずみ曲線

一方、レオ・オプティカル近赤外分光法によって測定された近赤外スペクトルからは引張変形時の高分子鎖の動きの詳細を調べることができる。**PPOH** の延伸時の近赤外スペクトル変化(図 4 左図)からは、**1700-**

**1800 nm** の波長領域にポリプロピレンの結晶とアモルファス構造に関連する吸収ピークが観察される。さらに、これらのピークは引張に伴いピーク強度が減少している。これは延伸によって高分子鎖が引張方向に配向したことを示している。したがって、結晶とアモルファスのピーク強度の減少の仕方を比較することで、変形時にどのような構造が支配的に変形していったのかを調べることができる。図 4 右図は各 **PPOH** サンプルの結晶ピークとアモルファスピークの強度間の異時相関値を示す。異時相関値は結晶とアモルファスの相対比を示す指標と見なすことができる。例えば大孔径の **MPS** を添加した **PPOH** の異時相関値は引張開始直後からひずみ **20%** の段階まで徐々に減少し、大きなマイナス値を示している。これはアモルファスが減少し、結晶の相対量が増加したことを表す。一方、このひずみ領域での異時相関値の変化は小孔径の **MPS** を添加した **PPOH** では小さくなっている。さらにニートの **PPOH** は異時相関の値のスケールが極めて小さく、これらの比較から **MPS** の穴に挿入されたアモルファス鎖が弾性変形時に顕著に流動、配向していることが明らかになった。

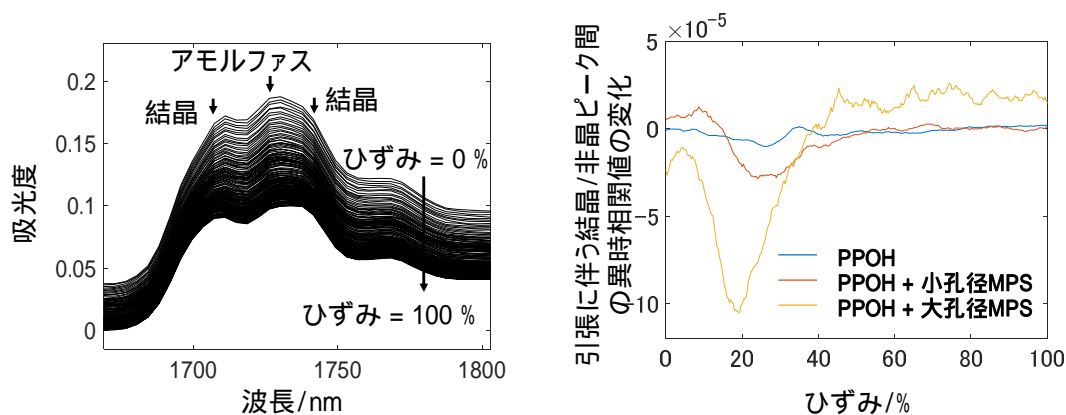


図 4 **PPOH** の引張変形時の近赤外スペクトルの変化(左図)とスペクトルから計算した異時相関値(右図)

アモルファス鎖の配向が主として起こっており、これは **MPS** を添加した場合、さらには **MPS** の孔径が大きいほど顕著であることが示されている。以上の結果から **MPS** が **PPOH** の機械強度を向上させる仕組みが図 5 のようなものであることが明らかになった。**PPOH** と **MPS** を熔融混練すると **MPS** の細孔内に **PPOH** の高分子鎖が入り込む。細孔内の高分子鎖は折りたたんで結晶ラメラを構成することができず、アモルファス状態を維持することになる。このため高い透明性が保たれる。このようなサンプルを延伸するとまずアモルファスが引張方向に配向し弾性変形を生じる。**MPS** を含んだ **PPOH** では、細孔に挿入されたアモルファス鎖が配向することになるが、これらのアモルファス鎖は **MPS** によって束になっていること、配向の際には **MPS** も流動させる必要があることからより大きな力が必要となり、結果的に透明性を維持しつつ機械強度の向上が達成できる。

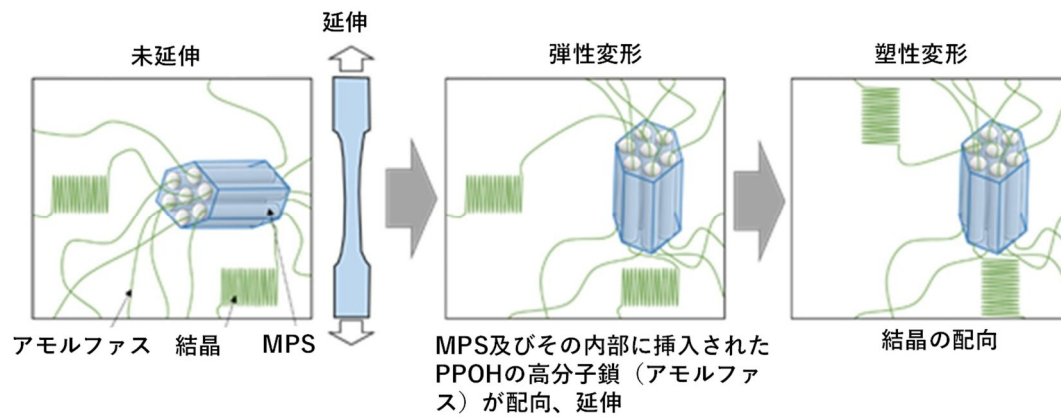


図5 MPSの細孔内に挿入されたPPOHの高分子鎖の変形メカニズム

<引用文献>

**Ryota Watanabe, Hideaki Hagihara, Hiroaki Sato, Junji Mizukado, and Hideyuki Shinzawa, Rheo-Optical Near-Infrared (NIR) Characterization of Hydroxyl-Functionalized Polypropylene (PPOH)- Mesoporous Silica Nanocomposites Using Two-Trace Two-Dimensional (2T2D) Correlation Analysis, Applied Spectroscopy, 73, 1317-1326, 2018**

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryota Watanabe, Hideaki Hagihara, Hiroaki Sato, Junji Mizukado, and Hideyuki Shinzawa	4. 巻 73
2. 論文標題 Rheo-Optical Near-Infrared (NIR) Characterization of Hydroxyl- Functionalized Polypropylene (PPOH)- Mesoporous Silica Nanocomposites Using Two-Trace Two-Dimensional (2T2D) Correlation Analysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 1317 ~ 1326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1177/0003702819861564	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shinzawa Hideyuki, Mizukado Junji	4. 巻 1217
2. 論文標題 Water absorption by polyamide (PA) 6 studied with two-trace two-dimensional (2T2D) near-infrared (NIR) correlation spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 128389 ~ 128389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molstruc.2020.128389	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------