

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560373

研究課題名(和文) 化学発光測定による生分解性高分子の劣化評価

研究課題名(英文) Evaluation of Oxidation for Biodegradable Polymers by the Measurement of Chemiluminescence

研究代表者

平井 直志 (Hirai, Naoshi)

早稲田大学・理工学術院・講師

研究者番号：30329122

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：構造中にカルボニル基を持つ生分解性高分子の化学発光(CL)挙動はポリエチレン(PE)等と同様の傾向を示すことより、構造中のカルボニル基はCLを呈さないことがわかった。低密度(LD)PE中に含まれるシラン架橋剤やチオビス系酸化防止剤は固有のCLを示さないが、エチレンプロピレンゴム(EPR)中に含まれるイオウ系酸化防止剤、ハロゲン系難燃剤、金属水酸化物、耐放射線性付与剤、イオントラッパー等はCLを呈することがわかった。さらに、EPRのCL挙動はLDPEや生分解性高分子とは異なり、これは、含まれる難燃剤によるものと思われる。以上より、CL測定は高分子材料の酸化評価法として有用な手法である。

研究成果の概要(英文)：Since the chemiluminescence (CL) behavior in biodegradable polymers, which have a carbonyl group in its structure, indicates a similar behavior of polyethylene (PE), it is thought that the carbonyl group consisted in the polymer structure exhibits no CL. While a silane coupling agent or a thiobis-based antioxidant, which is added in low density PE, exhibits no proper CL, a sulfur-based antioxidant, a halogen-based antioxidant, a metal hydroxide, an antirad, or an ion-trapping agent, which is added in ethylene propylene rubber (EPR), exhibits CL. The CL behavior in EPR is different to the one of LDPE or biodegradable polymers because of flame retarder added in EPR. Therefore, CL measurement is a good tool to evaluate the resistivity against oxidation of polymers.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：化学発光 生分解性高分子 酸化防止剤 難燃剤 酸化誘導期間 金属水酸化物 放射線 熱劣化

### 1. 研究開始当初の背景

電気エネルギー利用の分野において環境問題は重要な項目のひとつであり、環境負荷の低い電気絶縁材料や構造・筐体用材料の開発が望まれている。その要求に於いて、国内で研究されている有機高分子として生分解性高分子というものがある。この代表でもあるL型ポリ乳酸(PLLA)については、各種電気特性について調べられているが、工業製品等には殆ど使用されていない。その理由としては、生分解性高分子の種々の特性と耐久性との関係が殆ど明らかになっていないことが挙げられる。種々の生分解性高分子について広範囲に系統的に研究を行い、電気的特性に影響を及ぼす因子の解明を試み実績を挙げているのは、申請者のグループのみであり、国外においては、生分解性高分子に関する研究は殆ど行われておらず、いわばこの分野では日本が先駆者的な立場である。

生分解性高分子の電気特性と劣化度との関係は殆ど検討されていない。それは、従来の手法では、劣化に長時間要することと、ある程度劣化が進行しなければ判定できないという課題があるからである。

食品分野における劣化度測定、抗酸化力の測定、生化学分野における生体機能評価、薬剤評価、老化研究等において、初期の酸化生成物からの化学発光測定が応用されている。高分子分野においても化学発光測定により、酸化防止剤の効果や高分子の酸化評価が試みられている。

### 2. 研究の目的

生分解性高分子の劣化と各種特性の関係を把握することは、実用化における信頼性を確認する上で重要である。しかし、試料の劣化には長時間を要し、その劣化度もある程度進行しないと検出できない。その為に劣化初期の状態が把握できず、実験時と実使用時における劣化状態に差が生じ、製品の開発には長期間を要するのが実状である。そこで、本研究では生分解性高分子の初期の劣化に起因する微小な発光を検出可能な化学発光測定装置を使用し、劣化時の発光測定を行うことにより、劣化開始初期からの劣化進行を追跡し劣化機構の解明を試みる。

### 3. 研究の方法

(1) 試料として、C=O基を含む生分解性高分子であるポリ乳酸(PLLA)、ポリブチレンサクシネート(PBS)、ポリブチレンサクシネートアジペート(PBSA)、ポリブチレンアジペートテレフタレート(PBAT)と、一般的高分子でありC=O基を含まない低密度ポリエチレン(LDPE)、架橋ポリエチレン(XLPE)、エチレンプロピレンジエン共重合体(EPDM)を使用する。

(2) 上記試料について、160~180℃に加熱中に波長330~700nmにおいて短波長光遮断フィルター20枚を順次挿入し化学発光(CL)の波長分解スペクトルを測定する。

(3) つぎに、試料中におけるDCPやシラン架橋剤、チオビス系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、ハロゲン系難燃剤、金属水酸化物、耐放射線性付与剤、イオントラッパー、ステアリン酸亜鉛等がCL挙動に与える影響を測定する。

### 4. 研究成果

表1 試料

Sample Name(s)	Material	Antioxidant (wt%)	Cross-linking Agent	Duration of Pre-heated at 155 °C (h)
LA	LDPE	0.0*	0.0	0.0
L0-L2	LDPE	0.0*-0.2	Added	0.0
X0-X2	XLPE	0.0*-0.2	Consumed	0.0
XH0-XH8	XLPE	Unknown	Consumed	0.0-800

(1) 表1に示す計13種類の試料を用いた。LAは、製造・成型等に必要酸化防止剤等は添加されていると思われるが、それ以上の酸化防止剤や架橋剤などは添加されていないLDPEである。L0~L2は、通常量のシラン架橋剤が添加されているが未架橋のLDPEであり、①L0は、架橋剤のみ添加され、製造・成型等に必要酸化防止剤等の添加については不明、②L1、L2は、L0に一般的に使用されているチオビス系酸化防止剤が、それぞれ、0.1、0.2wt%添加されている。X0、X1、X2は、それぞれL0、L1、L2を80℃の水中に4時間浸し架橋させたXLPEである。いずれも1.0×1.0×0.1cm<sup>3</sup>の試料片を作成し、事前熱劣化を与えずにCL測定した。

XH0、1、2、4、6、8は、詳細は不明であるが酸化防止剤が通常量添加されている市販のXLPEシートである。これらは155℃で100~800時間熱劣化を与えたのち、1.0×1.0×0.2cm<sup>3</sup>の試料片を切り出し、CL測定した。試料名末尾の数字は事前劣化時間を表し、0は非加熱、1、2などは100時間の倍数で表した劣化時間である。

極微弱発光検出分光システム(CLA-FS3、東北電子産業)を用い、L0~L2は約400時間、X0~X2は約450時間、いずれも約160℃の大気圧下で、XH0~XH8は約1000時間、約155℃の大気圧下で、330~700nmに亘る測定波長全域でのCL強度を測定した。また、全測定で約1時間毎に、330~700nmまでの波長域において、短波長光遮断フィルター20枚を順次挿入し、波長分解スペクトルも測定した。

図1に、LA、L0~L2、X0~X2、およびXH0~XH8のCL強度の時間変化を示す。なお、155℃で事前熱劣化を施したXH0~XH8のCL強度の時間変化を示した図1(d)の横軸は、事前熱劣化時間とCL測定における加熱時間の和の総加熱時間を表示している。

ポリプロピレン(PP)等でも見られているが、加熱時間が短い場合は発光が見られず、ある時間を経た時点で突然CLが急激に増加し、極大をとった後ゆっくりと減少している。このCLは、酸化反応による発光であるので、発光が急増するまでの時間は、酸化誘導期間(OIT)に対応する。図1(a)と(b)の比較から、架橋剤も酸化防止剤も含まないLAと比べて、未反応架橋剤を含むL0~L2のOITは

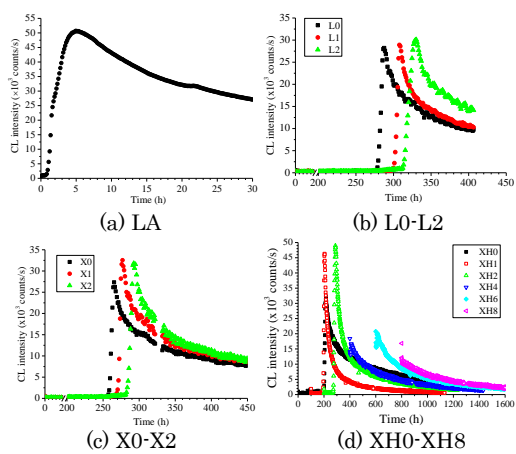


図1 CL強度の時間変化

遙かに長い。これは、未反応架橋剤が酸化抑制作用を持っていることを強く示している。つぎに、図1(b)、(c)より、LDPE、XLPEにおいても、酸化防止剤添加量が増加すると、OITは長くなる。CL測定においては、試料は高温で加熱されており、酸化反応での消滅と揮発により加熱時間の増大とともに酸化防止剤は減少している筈である。すなわち、図1は、酸化防止剤残存量の減少に従い、CLが徐々に増えていくのではないことを示している。図1における急激なCLの増加は、酸化防止剤がある必要最小量以上残っている限りは酸化は抑制され、その最小値を下廻ると急激に酸化が始まることを、示唆している。図1(d)の結果も含めて、酸化防止剤が反応している筈のOITの期間には観測できるに足る発光がなかった事実は、L1、L2やX1、X2のチオビス系、あるいはXH試料に含まれる酸化防止剤そのものの酸化反応は、少なくとも観測波長330~700nmにおいてはCLを生じないことがわかる。同様に架橋剤もCLを生じない。図1(d)より、XH0のOITは約200時間であり、事前熱劣化を施したXH1およびXH2のOITは、事前加熱の時間を含めて約190時間と約270時間となっている。また、XH4、XH6、XH8では、CL測定開始とともにCLが現れている。既報において、LDPEおよびXLPEを対象に155または160°CでCL測定を行うと発光スペクトルは次第に長波長側へシフトし、この原因に

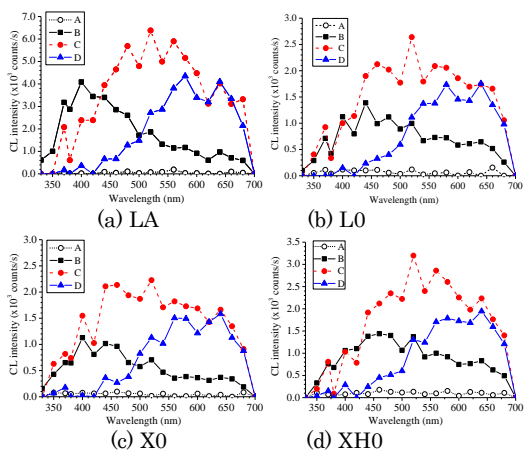


図2 LA, L0, X0, XH0のCLスペクトル変化

は、(1)発光の原因が、波長域350~500nmの励起カルボニル基から500~700nmの一重項酸素へと変化すること、(2)試料の着色により短波長での発光が生じなくなること、の2つの可能性が考えられることを指摘した。LA、L0、X0、XH0のスペクトル変化を図2に示す。図では発光開始直後(A)、ピーク以前でピークの約50%となった時間(B)、ピークを示した時間(C)、ピーク以降でピークの約50%となった時間(D)、におけるスペクトルのみを示した。上述の長波長側へのシフトが明確に見られている。なお、同様のシフトは、本研究の全試料で見られた。

スペクトルの時間的変化を数学的に扱うために、それぞれ、分布の平均値の周りの3次と4次のモーメントを標準偏差の3乗と4乗で除した商として定義されるひずみ度(S)ととがり度(K)というパラメータが有効である。Sは、左右対称な分布ではS=0、分布が中心より左側(短波長側)に集中している場合にはS>0、右側(長波長側)に集中している場合にはS<0となり、Kは、分布が一部に集中するほど大きな値をとる。図3に、LA、L0、L2、X0、X2のSとKのCL測定時間依存性を示す。また、図4には、155°Cで事前熱劣化を施したXLPEのSとKのCL測定時間依存性を示す。なお、図3と図4のXH0とXH2においてはOIT後の酸化開始時点をも0時間として表示し、図4のXH6、XH8においては、CL測定開始時点でのSとKの値がXH0でのSとKの値と一致するように左右に時間をシフトさせて表示している。加熱時間の増大によりCL発光ピークが長波長域へと移動するにつれ、Sは減少し、Kは増大する。すなわち、LDPEおよびXLPEでのCLは、比較的短波長域の発光から始まり、酸化の進行につれて、長波長域へと推移していくとともに、その分布はより狭い波長域に集中していくという特徴が明瞭に表されている。さらに、重要な事実として、図3、4を通して、全試料のSあるいはKの時間依存性はほぼ重なっている。すなわち、OITを経て、一旦酸化反応が生じると、初期に添加されていた架橋剤あるいは酸化防止

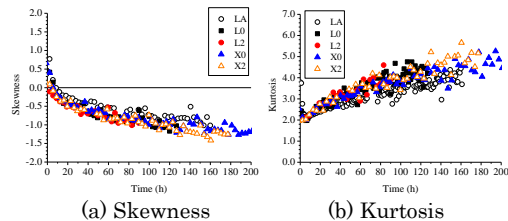


図3 SとKのCL測定時間依存性

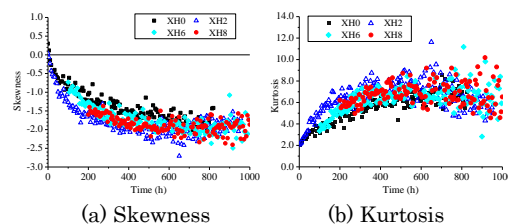


図4 事前熱劣化を施したXLPEのSとKのCL測定時間依存性

剤の量や、架橋・非架橋の違いと言った試料の違いに拘らず、同一の酸化反応が生じていることが示唆される。

(2) 約  $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$  で厚さ約  $100 \mu\text{m}$  のシート状の試料を重ね、重さを約  $0.1 \text{ g}$  とした、4種類の生分解性高分子、ポリブチレンサクシネート (以下 BS と呼ぶ)、ポリブチレンサクシネートアジペート (SA)、ポリブチレンアジペートテレフタレート (AT)、ポリ乳酸 (LA) を試料とした。比較試料として LD1 を用いた。図 5 に、各試料の CL 強度の時間変化を示す。高分子の加熱時に検出される CL は酸化反応

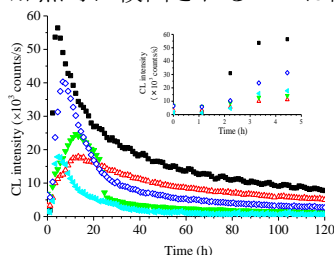


図 5 CL 強度の時間変化 LD1(■), BS(△), SA(▽), AT(◇), LA(▼).

による発光であり、発光が急増するまでの時間は、OIT に対応する。図 5 において、 $180^\circ\text{C}$  で加熱された全試料で OIT が約 1 時間と一致した事実は、酸化防止剤が意図的には添加されていない、ほぼ等量の有機高分子を同一条件で酸化したときには、OIT は高分子の種類にさほど依存しないことを示唆している。全試料で、CL 開始後、CL 強度は急速に増加し、ピークを示した後、減少する。高分子の酸化反応は、開始反応 (発光の立ち上がり)、生長反応 (発光量の増加)、停止反応 (発光量の減少) の順に進む。各試料について、発光開始直後 (A)、ピーク以前でピークの約 50% となる時間 (B)、ピークを示す時間 (C)、ピー

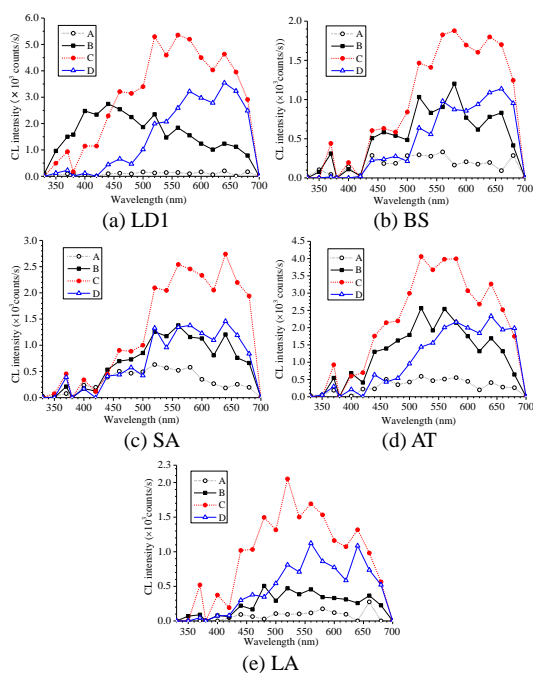


図 6 発光開始直後 (A)、ピーク以前でピークの約 50% となる時間 (B)、ピークを示す時間 (C)、ピーク以降でピークの約 50% となる時間 (D)、におけるスペクトル

ク以降でピークの約 50% となる時間 (D)、におけるスペクトルを図 6 に示す。図 6 より、 $420 \text{ nm}$  より短波長の発光は、LD1 には現れるが、4 種の生分解性高分子では現れない。生分解性高分子は構造中にエステル結合を有しており、図 7 に示す吸収スペクトルを持っている。したがって、吸収端よりも短波長における CL が生じないことは当然である。さらに、図 6 より、スペクトル形状の加熱時

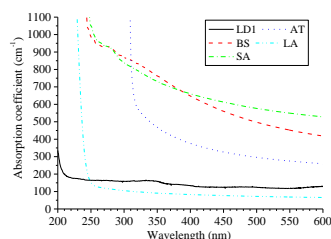


図 7 吸収スペクトル

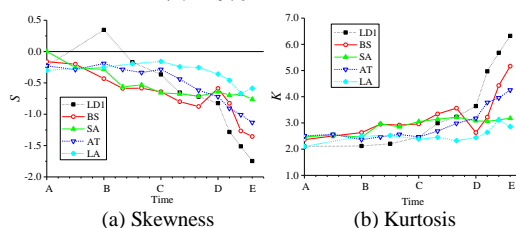


図 8 S と K の加熱時間依存性

間による変化は、試料により異なる。図 8 に、S と K の加熱時間依存性を示す。図 8 の横軸には、上述の A、B、C、D の時間、さらに、ピーク以降でピークの約 20% の発光量となる時間 (E とする) を横軸上に目盛り、その間は、試料毎に異なる等時間間隔とした上で、それぞれの時間での S と K をプロットしている。試料により僅かな差はあるが、全ての試料で、加熱時間の増大につれて、S は負の大きな値となり、K は増大する。すなわち、CL 初期においては短波長～長波長まで比較的一様に発光しているが、劣化の進行につれて長波長域での発光が中心となっていく。CL 測定終了後には全試料とも茶色く変色している。すなわち、光学吸収端は CL 測定時間とともに長波長側へシフトしていくため、観測できる CL の波長域も長波長へシフトする。

(3) つぎに、供試した FR-EPDM 試料を表 2 に示す。全試料が、製造・成型等に最低限必要な添加剤とハロゲン系難燃剤を含む。E0 には E2 より少量の耐放射線性付与剤を、E1 にはイオウ系酸化防止剤と E2 より少量の耐放射線性付与剤を、E2 にはイオン捕獲剤および E1 より少量のイオウ系酸化防止剤と E0、E1 より多量の耐放射線性付与剤を追加した。この 3 種類の試料に、室温で  $^{60}\text{Co}-\gamma$  線を線量率  $5 \text{ kGy/h}$  で  $1 \text{ MGy}$  と  $2 \text{ MGy}$  照射した 6 種類の試料も実験に用いた。

表 2 EPR 試料

	Sulfur antioxidant	Ion trapper	Anti-radiation additive	Halogen flame retardant
E0			s	P
E1	P		s	P
E2	s	P	P	P

P: 通常量添加, s: 少量添加

未照射時、1MGy 照射後、2MGy 照射後の各試料の CL 測定時の 180°C 加熱による CL 強度変化を図 9 に示す。CL は、加熱開始直後から検出される成分 (以降 CL1 と呼ぶ) と、その後立ち上がりピークを示す成分 (CL2) より成っている。CL2 が立ち上がるまでの加熱時間 (以降  $t_s$  と呼ぶ)、および、ピークを示すまでの加熱時間 ( $t_p$ ) は、E0 で最も短く、E1 が最も長い。また、 $t_s$  や  $t_p$  も含め CL 強度の加熱時間依存性は、 $\gamma$  線照射量の増大につれて短時間側へシフトしている。

これと極めて類似した CL の時間依存性は、E1 と同一の試料に 100°C、1kGy/h で  $^{60}\text{Co}-\gamma$

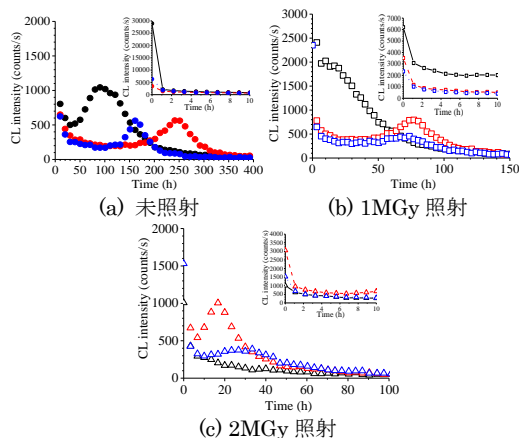


図 9 E0(●,□,△), E1(●,□,△), E2(●,□,△)の 180°C での加熱による CL 強度の変化

線を 1.5MGy 照射した際にも、照射の有無や照射量によらず、全ての試料の CL 測定で見られている。したがって、この時間依存性は、FR-EPDM にとっては普遍的であるが、低密度ポリエチレン、架橋ポリエチレン、生分解性高分子とは異なっている。

FR-EPDM では、ポリエチレンなどとは異なる時間変化となつてはいるものの、図 9 に示されるように、意図的に酸化防止剤を含ませた E1 で  $t_s$  と  $t_p$  が最長であり、 $t_s$  と  $t_p$  が加熱や  $\gamma$  線照射により短くなるという傾向は、ポリエチレン等において CL の立ち上がり時間を OIT とした考えと同様、 $t_s$  あるいは  $t_p$  が OIT あるいは OIT と類似の時間であると考えれば理解できる。図 9 において  $t_s$  を特定することが困難であるため、 $t_p$  を実効 OIT とする。各試料の実効 OIT  $t_p$  と CL 測定前に室温で照射した  $\gamma$  線量の依存性を図 10 に示す。未照射時では E1 の  $t_p$  が最も長く、つぎに E2 が長く、E0 が最も短いことは、熱酸化に対するイオウ系酸化防止剤の効果を示している。また、

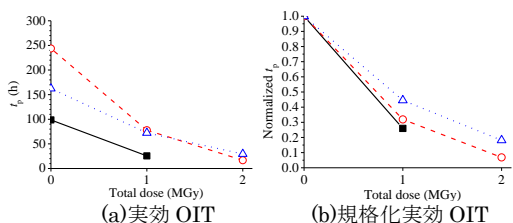


図 10 各試料における CL2 の実効 OIT の比較 E0(■), E1(○), E2(△).

室温での  $\gamma$  線事前照射により  $t_p$  は短くなっている。総線量 2MGy 照射後では、僅かではあるが E2 の  $t_p$  は E1 より長い。このことは、図 10(b) に示す未照射時の値によって規格化した  $t_p$  において明確であり、放射線照射による  $t_p$  の減少率は、E2 において最も小さいことより、E2 に含まれる耐放射線性付与剤が期待通りの効果を挙げていると言える。

つぎに、CL1 について考察する。EPDM は複雑な物質である。前述のように、ポリエチレンや多くの生分解性高分子は、CL 測定開始、すなわち 180 あるいは 160 や 155°C での加熱直後には CL を呈さない。類似の現象は、ポリプロピレンや種々のゴム系高分子等についても報告されている。一方、EPDM あるいは EPM については、CL 測定初期に CL1 と類似の CL が見られる報告と見られない報告がある。CL1 と類似の CL が見られるとしている報告においても CL1 の原因についての言及はない。我々が調べた限りでは、上記材料について、

「耐放射線性付与剤を添加している」、「難燃化されている」という記述はない。よって、現時点での推論として、耐放射線性付与剤、あるいはハロゲン系難燃剤が CL1 として発光している可能性が十分に考えられる。室温での放射線事前照射の影響を探るため、CL1 の強度を比較した結果、耐放射線性付与剤添加量が E2 より少ない E0 において、 $\gamma$  線未照射時の CL 強度が最大であることより、耐放射線性付与剤が CL1 に寄与している可能性は低いと考えられる。結局、現時点では難燃剤が CL1 の原因物質の候補として残る。一方、CL2 が前述の我々が報告した高分子、および他の文献の高分子において見られる CL と同じ原因であるとするとき、供試した FR-EPDM 試料中のエチレンとプロピレンが重合された箇所よりの CL が CL2 であると思われる。

(4) 低圧ケーブル絶縁体である FR-EPDM のシート試料を  $^{60}\text{Co}-\gamma$  線照射室内に設置した恒温槽内に入れ、120°C、線量率 0.5kGy/h で総線量 68~823kGy を照射した。照射線量の異なる  $1.0 \times 1.0 \times 0.1 \text{ cm}^3$  の試料片について、180°C の大気中で 450 時間、CL の波長分解スペクトルを 15 分毎に得た。また、各照射試料の劣化状態比較のために、ダンベル状試験片について、引張破断伸び (EAB) を測定した。添加剤からの CL 検証のために、平均粒径  $1.0 \mu\text{m}$  の  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の粉体のみと  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を EPDM 中に添加した場合の CL 測定も行った。

図 11 に、180°C に昇温しながら観測した FR-EPDM の CL 強度の時間変化に及ぼす 120°C での  $\gamma$  線照射線量の影響を示す。測定開始直後から検出される CL1 (図中 a と表示) と、その後立ち上がりピークを示す CL2 (図中 b と表示) が見られる。我々は、CL2 が EPDM 樹脂自体の酸化に起因し、そのピーク出現時間は OIT の指標となると推論している。そこで、CL2 のピーク出現時間を照射線量の関数として図 12 に EAB と合わせて示す。未照射時の値で規格化すると、ピーク出現時間と EAB は

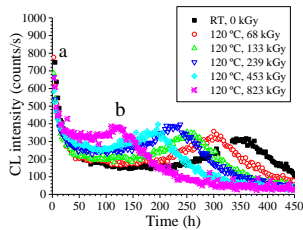


図 11 熱・放射線同時劣化 FR-EPDM の CL 強度の加熱時間依存性

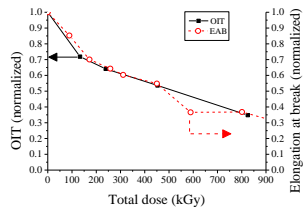


図 12 熱・放射線同時劣化 FR-EPDM の CLb のピーク出現時間(OIT)と EAB の照射線量依存性

極めて相似した線量依存性を示す。EAB は、酸化劣化により低下することより、CL2 のピーク出現時間が OIT の指標となっていることがうなずける。

つぎに、CL1 の原因について考察する。本試料は、難燃化されているが、難燃剤の成分は開示されていない。そこで、難燃剤として広く用いられている  $Mg(OH)_2$  の直径約  $1\mu m$  の粉体と、同量の粉体を EPDM に分散させた試料、および非難燃化 EPDM を、 $180^\circ C$  に昇温し、CL 強度の時間変化を測定した結果を図 13 に示す。 $Mg(OH)_2$  粉体は加熱初期に大きな CL を呈し、 $Mg(OH)_2$  添加 EPDM は、未添加 EPDM よりも大きな CL を呈する。

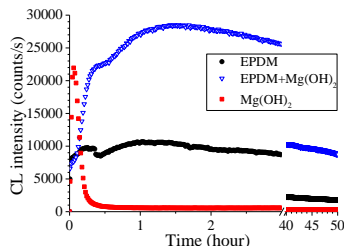


図 13  $Mg(OH)_2$  粉体のみおよび  $Mg(OH)_2$  を添加した EPDM の CL 挙動

この結果は、(i) 難燃剤である  $Mg(OH)_2$  の粉体は表面から酸化されるときに大きな CL を呈する、(ii)  $Mg(OH)_2$  が EPDM 中に添加されているときには、酸素の供給が追いつかないため、CL は遅れて発生する、という 2 つの事を示唆していると思われる。 $Mg(OH)_2$  が EPDM 中に分散されているときの方が  $Mg(OH)_2$  自体よりも CL の総量が明らかに大きい理由は、 $Mg(OH)_2$  よりの CL の方が短波長で光子エネルギーが高いのであれば、それが EPDM の CL を誘起している、と言った可能性も考えられるが、実験で得られた波長スペクトルを見る限り、この可能性はなさそうである。いずれにせよ、 $Mg(OH)_2$  が CL を呈することは事実であり、図 11, 12 の FR-EPDM の難燃剤は不明であるが、難燃剤等の添加剤が呈する CL が CL1 の原因と考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 9 件)

(1) 平井直志, 大木義路, “化学発光より推定した熱・放射線同時劣化難燃 EPDM の酸化誘導時間”, マテリアルライフ学会第 25 回研究発表会, 東京, 2014. 7. 4.

(2) 平井直志, 大木義路, “酸化防止剤と耐放射線性付与剤を含まないエチレンプロピレンジエン共重合体の化学発光”, 平成 26 年電気学会全国大会講演論文集, 2-004, p. 4, 松山, 2014. 3. 18

(3) 平井直志, 中村玄, 大木義路, “異なる添加剤を含むエチレンプロピレンゴムにおける化学発光測定”, 第 44 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集, P-2, pp. 253-256, 豊橋, 2013. 11. 26.

(4) 仁木貴之, 平井直志, 大木義路, “走査型プローブ顕微鏡による難燃エチレンプロピレンゴム内部の劣化状況観察”, 平成 25 年電気学会基礎・材料・共通部門大会講演予稿集, 13-D-a-5, p. 374, 横浜, 2013. 9. 13.

(5) 高野さよ, 平井直志, 大木義路, “難燃エチレンプロピレンゴムの化学発光の特異性”, 平成 25 年電気学会全国大会, 名古屋, 2013. 3. 21.

(6) 仁木貴之, 平井直志, 大木義路, “走査型プローブ顕微鏡による熱・放射線同時劣化難燃エチレンプロピレンゴムの表面観察”, 平成 25 年電気学会全国大会, 名古屋, 2013. 3. 20.

(7) 高野さよ, 平井直志, 大木義路, “生分解性高分子の酸化時の化学発光”, 2012 年放電学会年次大会講演論文集, pp. 121-122, 東京, 2012. 12. 01.

(8) 平井直志, 山田貴之, 高野さよ, 大木義路, “化学発光測定による架橋および未架橋ポリエチレンの酸化劣化評価”, 第 43 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集, pp. 101-105, 三島, 2012. 9. 10.

(9) Yoshimichi Ohki and Naoshi Hirai, “Chemiluminescence as a Clear Diagnostic Tool of Polymer Oxidation”, 2012 IEEE 10th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 2. 2. 1, Bangalore, 2012. 7. 26.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

平井 直志 (HIRAI, Naoshi)  
早稲田大学・理工学術院・講師  
研究者番号: 30329122

(2) 研究分担者

大木 義路 (OHKI, Yoshimichi)  
早稲田大学・理工学術院・教授  
研究者番号: 70103611