

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810093

研究課題名(和文) 引張りによる高分子部材の構造変化を検出するレオ・オプティカル近赤外分光器の開発

研究課題名(英文) Rheo-optical near-infrared spectroscopy to probe molecular-level deformation of polymers

研究代表者

新澤 英之 (Shinzawa, Hideyuki)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：引張試験機と分光計測を組み合わせることで、応力・ひずみの変化と共に、近赤外スペクトルを測定する新規な計測技術の開発を試みた。

本研究では、引張試験中の試料の透過スペクトルを高速で測定するための機構の開発を行った。試料の透過スペクトルを測定するために、赤外光よりも透過性の高い近赤外光を光源とした。さらに、引張によって変化する高分子構造を高速で検出するために、機械的駆動を伴わない音響光学フィルターからなる分光器を用いた。引張による試料の応力-ひずみ曲線と、近赤外スペクトルの変化を比較することで、分子レベルでの流動変形が巨視的な変形へと伝播していく機構を明らかにすることが可能となった。

研究成果の概要(英文)：A rheo-optical characterization technique based on the combination of near-infrared (NIR) spectroscopy and mechanical analysis was investigated to measure strain-dependent NIR spectra as well as tensile stress of polymer samples. Sets of NIR spectra were collected by using an acousto-optic tunable filter (AOTF) NIR spectrometer coupled with a tensile testing machine as an excitation device. The utilization of the AOTF, which is a wavelength tunable filter based on high-frequency transducer, offers a clear advantage over the conventional grating-monochromator or interferometer based approach in terms of high speed data acquisition, especially when the variation of the system occurs in relatively short time scale. Consequently, side-by-side comparison between the spectral feature and the corresponding stress or strain behavior provides the key information on the evolution of supermolecular structure essentially governing the macroscopic deformation of the polymers.

研究分野：近赤外分光法

キーワード：レオ・オプティカル近赤外分光法 ケモメトリックス

1. 研究開始当初の背景

高分子に機械的外力を与えることで高分子鎖の流動変形を引き起こし、その様子を分光学的手法によって検出する計測手法の開発を試みた。

2. 研究の目的

高分子部材の強度を評価する方法として引張試験が挙げられる。この方法では、引張変形によって生じた応力とひずみの値から試料の機械的特性の比較を行うことができる。しかし、その一方で、応力やひずみの比較だけでは高分子部材においてなぜ特異的な機械強度が発現するのかを説明することは困難であった。そこで引張変形時の分子レベルでの挙動を検出するためにレオ・オプティカル分光法の開発を行った。

3. 研究の方法

引張による高分子鎖の流動変形を計測するレオ・オプティカル近赤外分光器の開発を行った。本手法は、引張試験機と分光計測を組み合わせることで、応力・ひずみの変化と共に、近赤外スペクトルを測定する。部材内の高分子鎖が延伸されることによって、スペクトル中のピーク強度は低下していく。したがって、応力-ひずみ曲線と近赤外スペクトルの変化を比較することで、分子レベルでの流動変形が巨視的な変形へと伝播していくメカニズムを明らかにすることが可能となる。本研究では、まず引張試験中の試料の透過スペクトルを高速で測定するための機構の開発を行った。工業規格に沿った引張試験では、数ミリ程度の厚みを持った部材が用いられる。このような厚みのある試料内部の変化を検出するためには、試料を十分に透過する光源を用いる必要がある。このため、一般的な赤外光よりもはるかに透過性の高い近赤外光を光源とすることで、試料の内部構造の変化を反映する透過スペクトルの測定を可能にした。

レオ・オプティカル測定では、引張変形を受ける試料のスペクトルをリアルタイムで計測する必要がある。しかしながら、従来の分散型、フーリエ変換型分光器ではプリズムの交換やミラーの移動などの機械的駆動部分を含むために測定速度が制限されるという問題点があった。本研究では、引張によって刻々と変化する高分子構造を高速で検出するために、機械的駆動を伴わない音響光学(AOTF)フィルターからなる分光器を用い、高速なスペクトル測定を可能にした。

図1にレオ・オプティカル近赤外分光法の模式図を示す。酸化チタンからなる光源部分より照射された近赤外光は、引張試験機に設置された試料を透過する。試料を透過した光は検出器へと導入され、近赤外透過スペクトルが測定される。この際、光源からの近赤外光は試料の引張と平行に偏光されている。引張試験機によって試料を延伸しつつ、一連の

ベクトル測定を行うことによって、試料の応力・ひずみ変化と共に、近赤外スペクトルが得られることになる。

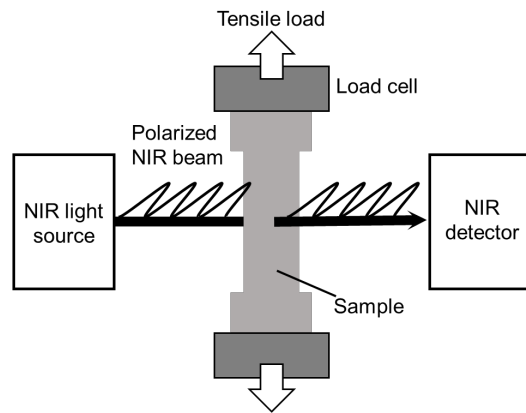


図1 レオ・オプティカル近赤外分光法の模式図

4. 研究成果

(1) ポリエチレンのレオ・オプティカル解析

ポリエチレンをモデル材料として装置を検証した。レオ・オプティカル近赤外分光器を用いて、ポリエチレンフィルムを延伸しつつ近赤外スペクトルの測定を行った。応力 ひずみ曲線は弾性変形とそれに続く塑性変形を示し、典型的な粘弾性変形が観察された。一方、近赤外スペクトル(図2)にはポリエチレンの結晶とアモルファスに由来するバンドが観測された。

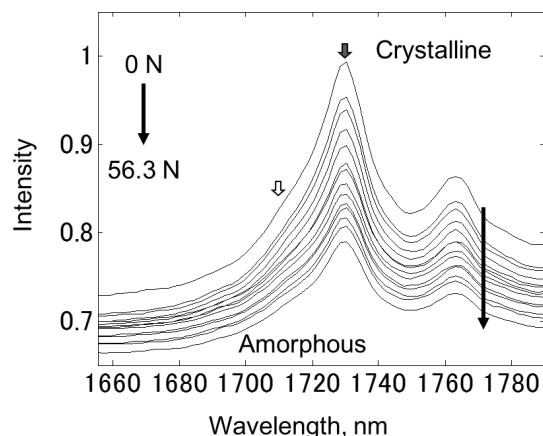


図2 延伸したポリエチレンの近赤外スペクトル

延伸によって近赤外スペクトル中の結晶とアモルファスのバンドは強度低下を示し、延伸によって高分子鎖が引張方向へと配向して様子が観察された。また、結晶とアモルファスのバンド強度の変化の差を調べたところ、延伸によってアモルファス 結晶の順に強度変化していくことが明らかになった。したがって、ポリエチレンの弾性変形は図3

に示すように、タイ鎖（アモルファス鎖）の伸び切りによって引き起こされていること、また、さらに延伸が進むことでアモルファスに連結したラメラ（結晶）構造が回転・崩壊することによって誘発されていることが明らかになった。

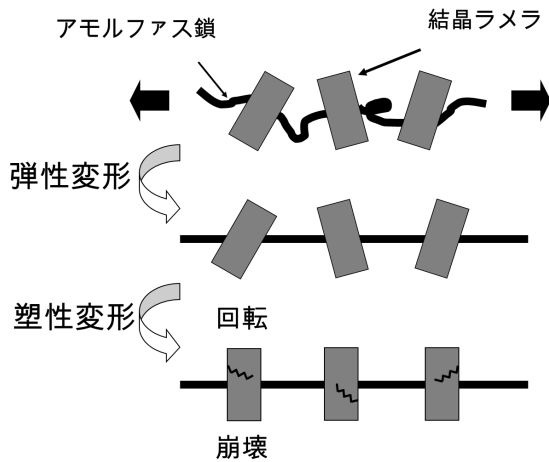


図 3 ポリエチレンの引張による流動変形のメカニズム

(2) ポリプロピレンおよびポリプロピレン複合材料のレオ・オプティカル解析
レオ・オプティカル近赤外分光法を用いて、ナノ粒子を添加したポリプロピレン複合材料の解析を行った。

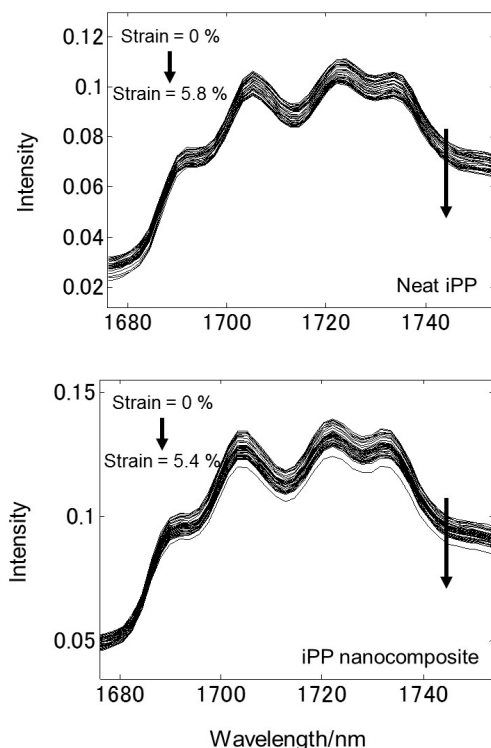


図 4 引張によるポリプロピレン（上）およびポリプロピレン複合材料（下）の近赤外スペクトル変化

ナノクレイと呼ばれるナノ粒子を添加することで、ポリプロピレンのフィルムの機械強度が顕著に向上することが知られている。このような機能向上がどのようなメカニズムによって発現しているのかをレオ・オプティカル近赤外分光法によって明らかにした。ポリプロピレンのみからなるフィルムを延伸し、レオ・オプティカル近赤外分光測定を行ったところ、スペクトル中にはポリプロピレンの結晶とアモルファスに由来するバンドが観測された。引張の進行に伴い、これらのバンド強度はアモルファス 結晶の順に強度低下を示した。このことから、引張によって、まずアモルファス部分が優先的に流動変形を示すこと、さらに変形が進むと結晶部分の流動変形が起こり、最終的には試料の破断が引き起こされることが示された。一方、ナノクレイを添加したポリプロピレン複合材料では、アモルファスに由来するバンドが同時に強度変化を示し、ナノ粒子が高分子鎖を挟み込むことで、アモルファスや結晶部分が流動するのを抑制していることが示唆された。上記の結果から、ナノ粒子を添加した複合材料が優れた機械強度を発現するメカニズムが詳細に明らかにされた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Hideyuki Shinzawa, Wataru Kanematsu, Isao Noda, Tensile deformation of isotactic polypropylene (iPP) and iPP-nanocomposite studied by rheo-optical near-infrared (NIR) spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 3, 2015, pp. 34-38, doi:10.1016/j.vibspec.2015.03.007

新澤英之、レオ・オプティカル分光による高分子の引張変形評価、*プラスチック*、Vol. 3, 2014, pp.25-28

Hideyuki Shinzawa, Wataru Kanematsu, Isao Noda, Rheo-optical near-infrared (NIR) spectroscopy study of low-density polyethylene (LDPE) in conjunction with projection two-dimensional (2D) correlation analysis, *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 70, 2014, pp. 53-57, doi:10.1016/j.vibspec.2013.11.005

〔学会発表〕(計 4 件)

新澤英之、レオ・オプティカル近赤外分光法を用いた高分子の機械的変形の計測・評価、*高分子討論会*、2015年9月24日 長崎大学(長崎)

Hideyuki Shinzawa, Rheo-optical NIR spectroscopy for polymers, ANS2014, 2015年6月17日, Inter-Bugur Exco

Hotel (Deagu, Korea)

Hideyuki Shinzawa, Shigeaki Morita,
Rheo-optical Near-infrared (NIR)
Spectroscopy Study of Low-density
Polyethylene (LDPE), ISETS '13, 2014
年 12 月 14 日 名古屋大学 (名古屋)

新澤英之、レオ・オプティカル近赤外分
光法を用いた複合材料の流動変形機構
の解析, 近赤外フォーラム, 2014 年 11
月 28 日 筑波大学 (つくば)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新澤 英之 (SHINZAWA Hideyuki)
独立行政法人 産業技術総合研究所 計測
フロンティア研究部門 主任研究員
研究者番号: 10549893