

Energy absorption mechanism of the semi-crystalline polyolefin during the yield process

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2018-11-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Nitta, Koh-Hei メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00052630

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



高分子材料の破壊・破損時における
力学エネルギーの吸収機構の解明

18550188

平成 18 年度～平成 19 年度年度科学研究費補助金
(基盤研究 (C)) 研究成果報告書

平成 20 年 3 月

研究代表者 新田晃平

金沢大学 大学院自然科学研究科 教授

金沢大学附属図書館



1300-04688-0

EN
7

高分子材料の破壊・破損時における
力学エネルギーの吸収機構の解明

18550188

平成 18 年度～平成 19 年度年度科学研究費補助金
(基盤研究 (C)) 研究成果報告書

平成 20 年 3 月

研究代表者 新田晃平

金沢大学 大学院自然科学研究科 教授

金沢大学附属図書館



1300-04688-0

著 者 寄 贈

目 次

はしがき	1
研究成果概要	
序論	5
実験	14
結果および考察(PE)	20
結果および考察(PP)	29
総括	39
研究発表	
結晶性ポリオレフィン材料の降伏およびネッキング過程中における 小角 X 線散乱測定	41
A SAXS study on tensile deformation in semi-crystalline polymers	43

<はしがき>

研究組織

- 研究代表者： 新田晃平 (金沢大学大学院自然科学研究科 教授)
研究分担者： 高橋憲司 (金沢大学大学院自然科学研究科 准教授)
研究分担者： 河村幸伸 (金沢大学大学院自然科学研究科 助教)

交付決定額 (配分額)

	直接経費	間接経費	合計
平成 18 年度	1,900,000 円	0	1,900,000 円
平成 19 年度	1,900,000 円	570,000	2,470,000 円
総計	3,800,000 円	570,000	4,370,000 円

研究発表

(1) 学会誌等

1. Takanobu Kawamura, Koh-hei Nitta, A SAXS study on tensile deformation in semi-crystalline polymers, *Proceedings of 1st International Symposium on Ultimate Stability of Nano-Structured Polymers and Composites*, p.O9 (2007).

(2) 口頭発表

1. 河村幸伸、新田晃平、結晶性ポリオレフィン材料の降伏およびネッキング過程中における小角 X 線散乱測定、第 55 回高分子討論会 (2006)
2. Takanobu Kawamura, Koh-hei Nitta, A SAXS study on tensile deformation in semi-crystalline polymers, *Proceedings of 1st International Symposium on Ultimate Stability of Nano-Structured Polymers and Composite* (2007)

3. 河村幸伸、新田晃平、結晶性ポリオレフィン材料の降伏領域における高次構造変化、第1回次世代ポリオレフィン研究会

研究成果による産業財産権の出願・取得状況

なし

はじめに

一般に、高分子材料は、強くてもしなやかな特性を持ち、軽量で成形性が良く、さらに環境への負荷が極めて少ないことから、幅広い分野で利用され、日常生活に深く浸透している。しかしながら、構造物材料としての使用には強度が十分ではなく、高強度化が大きな問題であった。高分子材料の応力-ひずみ挙動は、弾性的な延伸領域を経て極大（降伏発生地点）を示し、これを越えるとくびれ現象が突然発現し、材料が破損状態（材料として利用できない状態）になる。その後このくびれの進展（ネッキング過程）が試料全体に行き渡った後、ひずみ硬化が起こり破断に至る。場合によっては、破断後直ちに破断する。本研究の目的は、この破断ならびに破壊機構の解明である。本研究の目的は、高分子系材料における破壊・破損の瞬間に起こる分子鎖の動きを捕らえる分光実験手法を確立し、汎用性高分子材料及び近年注目を集めている高分子系ナノコンポジットの強度発現機構を分子論的に明らかにし、高強度材料開発の指針を与えることにある。

本研究の特徴は、主に化学反応を追跡する手法として用いられてきた蛍光時間分解分光測定と、高分子の力学特性測定とを同期させて行い、破壊や破損の瞬間におこる現象の分子ダイナミクスを多元的に評価することにある。これまで、電子スピン共鳴測定によって、破断時に起こると思われる分子切断により生成したラジカルを、破断後の試料を用いて測定した例は数例ある。しかし、破損および破壊に至る過程における分子鎖のダイナミクスと巨視的な力学特性をシンクロナイズして、その場測定した例は世界にも類を見ない。破壊ならびに破損機構の分子ダイナミクスが評価できれば、破損（くびれ）や破断の瞬間に起こる分子の動きを捕らえることができ、その破壊・破損機構の分子論的な理解が得られれば、材料強度の改善や改質への直接的な指針を与え得るものと期待できる。

本研究では、代表的なポリオレフィンであるイソタクチックポリプロピレン (iPP) と種々のポリエチレン (PE) を用いた。一軸延伸過程における最も基本的な破損機構である降伏挙動とネッキング挙動に対して分子論および構造論的解析を行った。まず、iPP および PE に蛍光物質であるクマリンを溶液混練法により均一に分散させることに成功した。次に、延伸過程における蛍光分光測定装置を組み、延伸過程における蛍光発光スペクトルをその場測定することで、試料内部の破損状態を視覚的

に評価する解析手法を確立した。そして、延伸過程中における蛍光発光スペクトルの強度変化から、延伸過程中における iPP および PE の変形機構を考察した。また、各種散乱測定法を用いて、破損時の高次構造の変化を観察した。その結果、以下のことが分かった。

- ・ ポリエチレン、ポリプロピレン共に蛍光発光の波長は延伸初期から破損、ネック延伸までの測定可能であった全領域において変化しなかったものの、降伏領域において過剰な蛍光発光が観察された。この蛍光発光強度は試料中の結晶含量と相関しており、体積分率で約 50%以上の結晶含量において、結晶含量の増加と共に過剰発光量が増大することを明らかにした。

さらに、この過剰発光の起源を探るために降伏を起こすのに必要なエネルギーであるレジリエンスと過剰発光量の相関を調べたところ、両者は結晶含量や材料の種類によらず直線関係が得られた。このことから、降伏までに試料に蓄えられた力学的エネルギーが降伏とともに解放され、その解放されたエネルギーの一部を蛍光物質が吸収し発光していることが示唆された。

また、降伏途中で延伸を中断した試料では、延伸中断後、徐々に過剰発光強度は減少していくものの、再び延伸を始めると、延伸中断直前の過剰発光強度にまで回復した。

これらの知見から、材料中にドーブした蛍光物質の蛍光発光挙動は、その材料の破損の程度に著しく依存しており、非破壊で試料の破損状態をモニターするためのマーカーとしての使用可能であることを見出した。

- ・ 各種散乱測定の結果より、延伸過程において結晶度 50%高い iPP および HDPE、また、LDPE では、降伏点以降にラメラクラスターユニットが形成されることが確認された。一方、結晶度 50%以下のよりも多い iPP では、結晶のユニット単位への破砕は起こらず、延伸過程においては結晶ラメラからの鎖の引き抜きや解きほぐれが支配的であることが分かった。また、LLDPE では降伏によるラメラクラスターユニットへの破砕は起こらず、低結晶度の iPP と同じような破損プロセスを示すことが分かった。

最後に、このような系統的な基礎研究は文部科学省科学研究補助金の交付によって初めて可能になったものであり、謹んで感謝申し上げます。

第1章 序論

1.1 緒言

現在、高分子は我々が生活していく上で欠かせないものになっている。特に汎用四大樹脂と呼ばれるポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリスタイレン(PS)は国内生産の大部分を占めている。その中でも PP は 1992 年に PVC、PS を上回り、生産量第一位となったが、2005 年時点では国内生産量が 279 万トンで PE につぎ第二位になっている¹⁾。これは PP が塩素やベンゼン環を含まない環境に対して優れた材料であるため、PVC 等に代わって広く使用されていることが背景にある。

また PP は立体規則性の違いからイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチックと分けられ、この中で一般に広く使用されているのがイソタクチックポリプロピレン(iPP)である。iPP は力学的性質、耐薬品性、耐熱性に優れ、安価で成形加工のしやすさから、包装材、日用品、機械部品などさまざまな分野で使用されている。また近年、構造用材料への利用も注目されている。構造用材料の場合、荷重やひずみを加えられた状態で使用されることが多く、材料の破損の程度を非破壊で知る必要がある。

一般に用いられている非破壊検査法として超音波探傷検査、放射線透過検査がある。またあらゆる静的・動的荷重が作用したときの応力の程度を使用前に測定し、そのデータを元に破損・破壊の程度を予測し、材料設計する方法がある。しかし超音波や X 線を用いることで破損の程度を測定することが可能かもしれないが、測定装置や複雑な解析などが必要になるという問題がある。

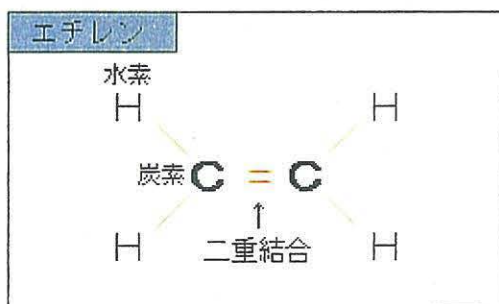
そのため今後、高分子材料を構造用材料等に使用していく上で、破損・破壊の程度を複雑な解析などを必要としない簡単な非破壊検査法を確立することが求められている。

そこで本研究では、蛍光プローブの発光特性を利用し、代表的なプラスチック材であるイソタクチックポリプロピレンに蛍光プローブをドーピングして、延伸過程における蛍光プローブの発光特性を調べ、破損の程度を検知する方法を検討した。

1.2 研究背景

1.2.1 ポリエチレンの構造

ポリエチレンはエチレンを重合して得られる結晶性の熱可塑性樹脂である。圧力、触媒などの重合条件により分岐構造の異なる高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)が得られる。



(A) 高密度ポリエチレン High Density Polyethylene(HDPE)

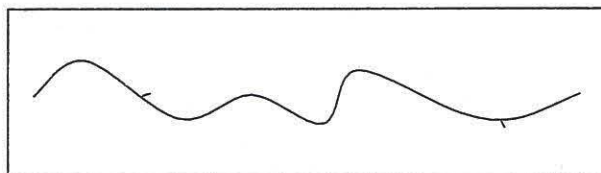


Fig. 1.1 Schema of stereo regularity of HDPE

常温常圧で得られた HDPE の主鎖はほとんどが直鎖状で、分岐(側鎖)が短く、ほとんどない。HDPE は透明度が低いが高密度が高く、結晶性が高く、強度が大きく、耐薬品性が優れるため、主にタンク、パイプ、包装材等に幅広く使用されている。

(B) 低密度ポリエチレン Low Density Polyethylene(LDPE)

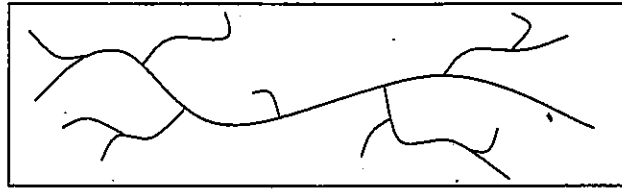


Fig. 1.2 Schema of stereo regularity of LDPE

高温高圧でラジカル反応を利用して、製造される LDPE は、長鎖分岐や短鎖分岐が数多く不規則で発生するた多分岐構造を形成する。側鎖が広がった構造で、分子全体がよりコンパクトである。LDPE は密度が低く、結晶性が低く、耐薬品性が低く、強度が低いが高透明度が高く、加工性や柔軟性が優れるため、主に食品や雑貨類の包装用フィルム等に使用されている。

(C) 直鎖状低密度ポリエチレン Linear Low Density Polyethylene(LLDPE)

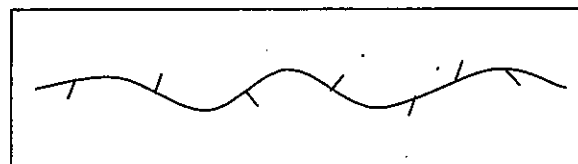


Fig. 1.3 Schema of stereo regularity of LLDPE

LLDPE はエチレンとオレフィンの共重合により作られた直鎖状低密度ポリエチレンである。LDPE より低温低圧で製造され、直鎖状の主鎖に短鎖分岐が導入されるため、密度の低いポリエチレンとなる。LLDPE は密度が低く、結晶性が低いが、透明性、加工性や柔軟性に優れる。LLDPE は LDPE とほぼ同じ用途で使用されているが、LDPE と比較すると、LDPE よりも強度や弾性率が高い。分岐を持つため、固体では LDPE に近い性質を示すが、直鎖状の主鎖を持つために、熔融状態では HDPE に近い性質を示す。よって、低密度ポリエチレンの丈夫さと高密度ポリエチレンの硬直性を兼ね備えている。

1-2-2 ポリプロピレンの構造

分子鎖としての結晶化のしやすさは、生成するモルフォロジーを支配する重要な因子である。PP ホモポリマーの結晶化度は、主に分子鎖の立体規則性が支配的である。PP の場合、立体規則性の異なるものが 3 種類あり、ポリマー主鎖に対しメチル基 (CH_3) が立体的に一方方向にのみ配列しているものをイソタクチック、互い違いに立体配置しているものをシンジオタクチック、不規則に配列しているものをアタクチックという。Fig.1.4 にイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチック PP 鎖の模式図を示す。イソタクチック、シンジオタクチック PP 鎖は 40-70% と比較的高い結晶化度を示し、結晶を形成するが、アタクチック PP は結晶化度がゼロであるため油状である⁴⁾。

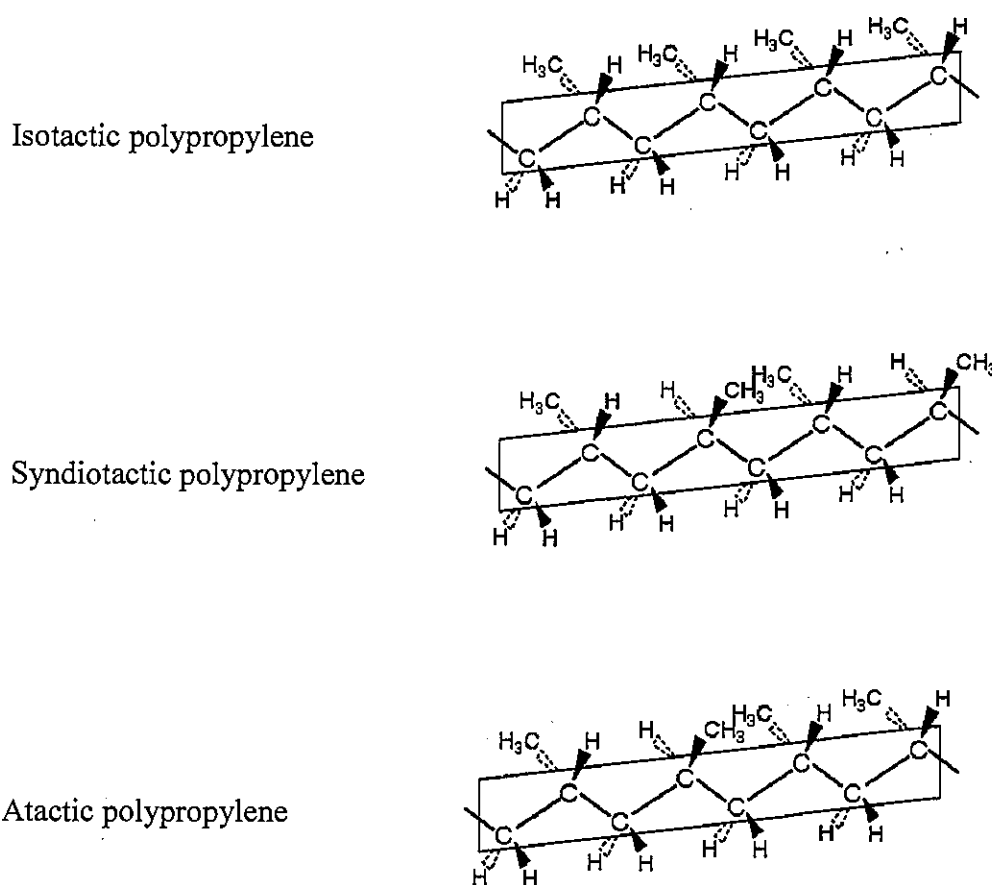


Fig.1.4 Schema of stereoregularity for PP.

イソタクチックポリプロピレンのような結晶性高分子は溶融状態から除冷、等温結晶化させることで球晶構造を形成する。球晶は数 μm から数 mm の大きさになるので偏光顕微鏡でも観察でき、結晶化温度が高く、冷却速度が遅ければ遅いほど大きくなる⁵⁾。また球晶はFig.1.5のようなラメラと呼ばれる厚みが10-20nm程度の平板状の結晶が放射状に成長して構成されていく。

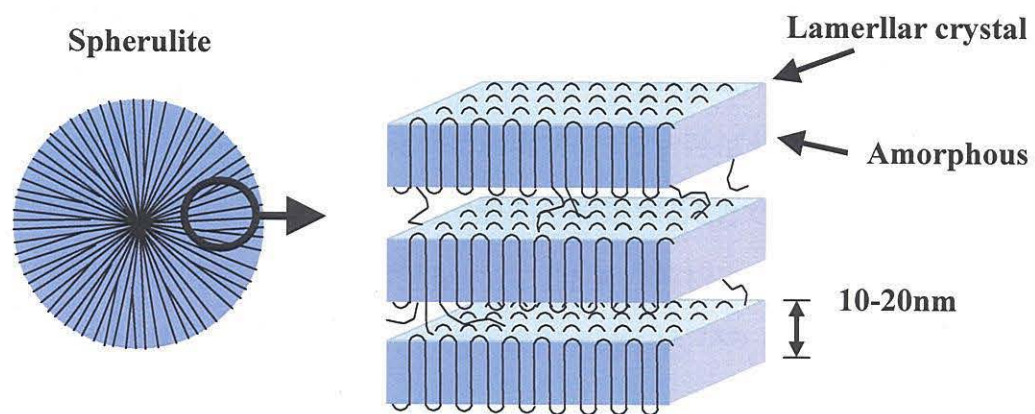


Fig.1.5 Schematic illustration for super structure of iPP.

1.2.3 蛍光プローブ

まわりの環境に影響を受ける蛍光の特性を利用し、低分子、高分子、膜などの物性や変化を調べる探索子 (probe) として用いる蛍光色素のことを蛍光プローブという。

生物化学や医化学の分野では定量成分の吸収および発光スペクトルに影響を及ぼすおそれのある血液、尿、体組織、タンパク質加水分解生成物などの生体試料を取り扱うため、感度、選択性および定量範囲が広いなどの点ですぐれている蛍光分析法が用いられている⁶⁾。この蛍光分析に用いられるのが蛍光プローブである。ここで用いられている蛍光プローブは体内の物質を可視化するために、生体内の物質と相互作用することで、蛍光の強さや色調が変化する環境プローブと呼ばれるものである。また偏光解消などの性質を利用し、分子運動や配向を測定することで構造解析するのに用いられている。蛍光色素の一例として Fig.1.6 に DNA の解析に用いられているアクリジンオレンジと軽油識別剤に用いられているクマリンを挙げる^{7,8,9)}。

まず、ここで蛍光の原理について説明する。可視光や紫外光を吸収し、分子内の電子が励起され、基底状態からエネルギー準位が高い励起状態に遷移する。そこから余分なエネルギーを振動エネルギーとして失い、励起状態の中でエネルギー準位が最も低く安定な第一励起状態になる。第一励起状態から基底状態に戻るときに蛍光を発する。Fig.1.7 に蛍光のプロセスを示す。

励起光の波長に対して蛍光の波長は長波長になる。蛍光するとき観測される光子のエネルギーは励起の際に吸収した光子のエネルギーと比較して、第一励起状態へ至るときに失った振動エネルギーの分だけ低くなる。また波長とエネルギーの関係は次式のようにになっている。 ε は光のエネルギー、 h はプランク定数、 c は光の速度、 λ は光の波長である。

$$\varepsilon = h \frac{c}{\lambda} \quad (1-2)$$

そのため低くなったエネルギーの分だけ蛍光の波長は長波長側にシフトする。

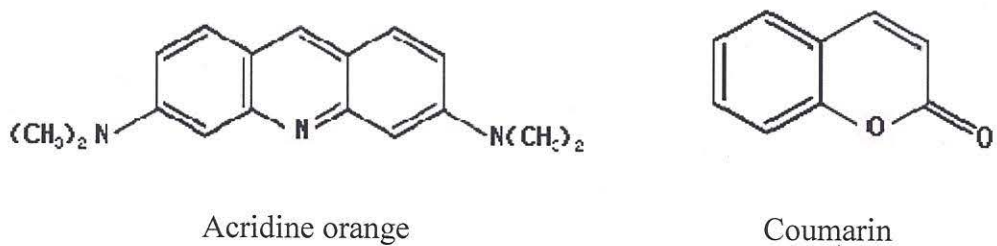


Fig.1.6 Structure of fluorescent probes.

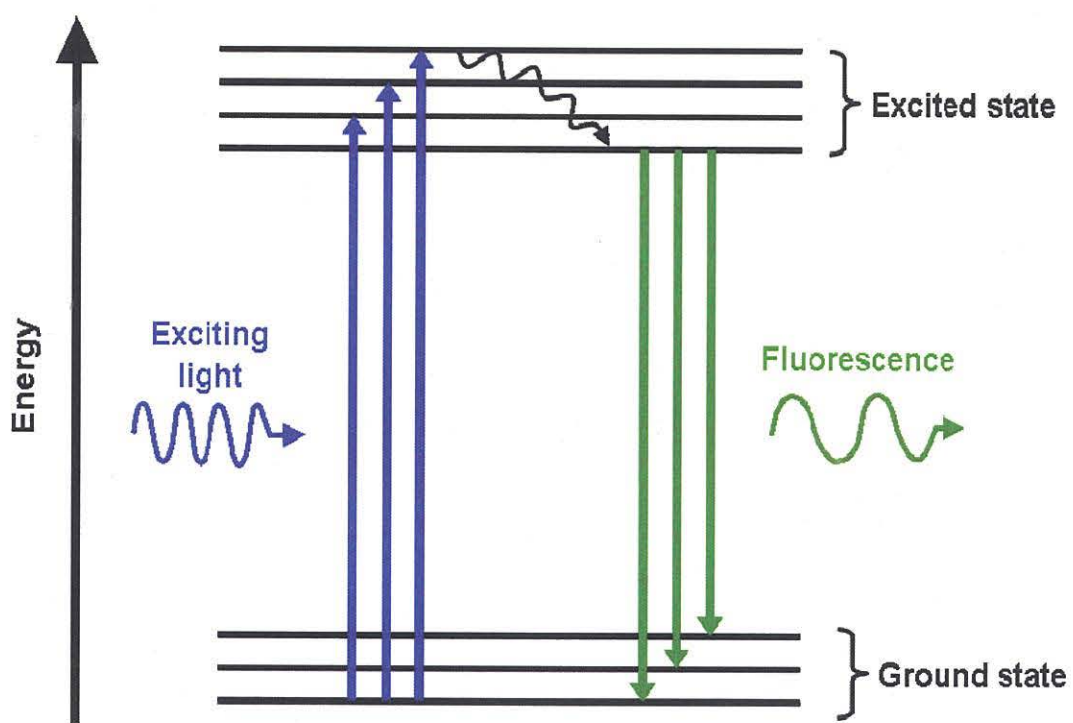


Fig.1.7 Relation between energy levels and emission spectrum.

1.2.4 結晶性高分子の引張特性

力学特性を調べる場合、一般的に応力-ひずみ測定が用いられている。試料を一定速度で延伸し、そのときの試料の伸びと力を同時に測定することで応力とひずみを算出している。応力とは、荷重が加えられたときに生じる内力 F を単位断面積 A あたりの力に換算したものである。またひずみとは初期長 l_0 に対する試料の変形量 Δl の比であらわされる。ここで挙げたひずみと応力は公称応力 σ と公称ひずみ ε と呼ばれるものであり、次式であらわされる²⁾。

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \quad , \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (1-1)$$

延伸過程における試料の形状変化とあわせて結晶性高分子の応力-ひずみ曲線を Fig.1.8 に示す。

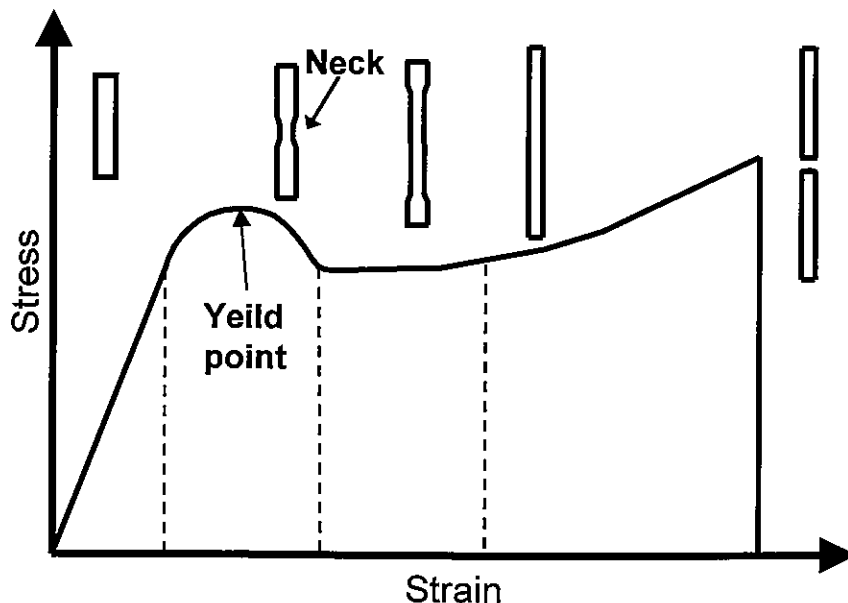


Fig.1.8 Stress-strain curve for crystalline polymer.

延伸の初期段階ではフックの法則に従い、応力とひずみが比例する弾性領域にあ

る。このときの直線の傾きがヤング率とよばれ、材料の変形のし難さをあらわす物理量である。延伸が進行すると材料が降伏し、応力が極大値を示す。この極大値をとる点を降伏点といい、このときの応力とひずみをそれぞれ降伏応力、降伏ひずみと呼ぶ。降伏点後では高分子の高次構造の破碎が起こり、材料にくびれ(ネック)が観察される。この状態をネッキングといい、ネッキングが発生したものは材料として使いものにならないので、一般に破損しているという。その後、ネッキングが進行し、応力が一定値に保たれたネック伝播領域に入る。このとき繊維構造へと高分子の構造が変わっていく。そしてネッキングが進行し切り、繊維構造体が延伸され、ひずみ硬化現象が起こり、破断に至る³⁾。

第2章 実験

2.1 試料

本研究では日本ポリケム株式会社より提供されたイソタクチックポリプロピレン (iPP) と東ソー株式会社により提供された高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE) および直鎖状低密度ポリエチレン

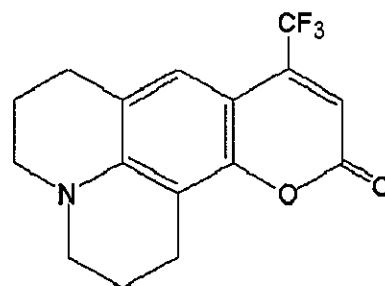


Fig.2.1 Coumarin153.

(LLDPE) を高分子母材として、また、ドープする蛍光物質として Aldrich.Chem.Co.製の Coumarin153 (C153) を用いた。Fig.2.1 に C153 の構造式を示す。クマリンの発する蛍光はエタノール中では 532nm で緑色をしている。

各高分子母材の分子量は下表の通りである。

Table 2-1. Polymer Characteristics

Sample	$M_w \times 10^4$	$M_n \times 10^4$	M_w/M_n
iPP	38	7.8	4.9
HDPE	10	1.7	5.9
LLDPE	11	2.6	4.2
LDPE	20	2.2	9.1

2.1.1 試料の調製

ビーカーにキシレンを 95g 入れ、110°C程度まで昇温させる。これに iPP もしくはポリエチレンペレットを 5g 加え iPP が溶解するまで攪拌しながら加熱する。iPP が溶解したら 10mM に調製した C153-キシレン溶液 100μl を添加する。その後、真空乾燥しキシレンを除去することで C153 をドープした試料が得られる。

得られた試料をステンレス板、アルミ板で挟み、テクノサプライ社製の卓上ホットプレス機で iPP では 230°C、ポリエチレンでは 210°C で 5 分間熔融させ、空気抜き後に 20MPa でプレスし、0 - 100°C で急冷固化させることでシート状の試料を作製した。また iPP 試料では 0°C で急冷するときステンレス板をとり、アルミ板のみで急冷させることで高次構造の存在しないシートが作製できる。得られたシートを 60-120°C で 4h 熱処理し、結晶度の異なるサンプルを作製した。ただし 100°C で急冷したものを A サンプル、0°C で急冷したものを S サンプルとする。

作製したシートを Fig.2.2 のようなゲージ長 10mm のダンベル状に切り出したものを測定に用いた。

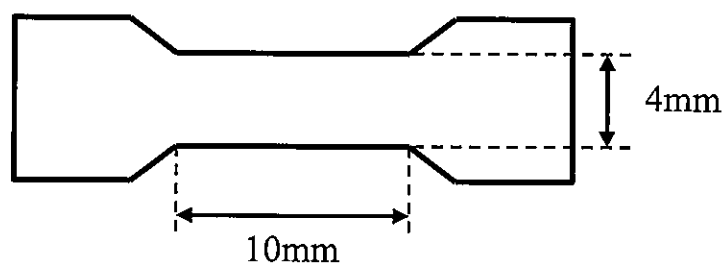


Fig.2.2 The dimension of tensile testing.

2.1.2 試料のキャラクタリゼーション

キャラクタリゼーションは密度測定および偏光顕微鏡 (POM) による構造観察を行なった。密度測定は Mettler 社製電子天秤 XS205 を用いてアルキメデス法 (溶媒: エタノール) より求めた。また密度から次式を用い、体積結晶度 χ_v を求めた。

$$\chi_v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (2-1)$$

ρ_c は結晶相の密度、 ρ_a は非晶相の密度であり、それぞれ iPP では $\rho_c=936\text{kg/m}^3$ 、 $\rho_a=854\text{kg/m}^3$ 、ポリエチレンでは、 $\rho_c=1000\text{kg/m}^3$ 、 $\rho_a=854\text{kg/m}^3$ として計算を行なった。求めた結晶度を iPP は Table.2-2 に、ポリエチレンは Table.2-3 示す。

Table.2-2 Cracteristics of iPP samples.

Sample	Anneal temp/°C	ρ/kgm^{-3}	Crystallinity/%
A1	-	906	63.4
A2	120	909	67.1
S1	-	887	40.2
S2	60	891	45.1
S3	80	896	51.2
S4	100	904	60.9
S5	120	907	64.6

Table. 2-3 Cracteristics of Polyethylene Samples.

Sample	Quenched Temp./°C	Annealed Temp./°C	ρ/kgm^{-3}	Crystallinity/%
HDPE+C153(A)	100	100	958	71.2
HDPE+C153(B)	100	-	953	67.8
HDPE+C153(C)	60	-	950	65.8
HDPE+C153(D)	30	-	947	63.7
HDPE+C153(E)	0	-	943	61.0
LLDPE+C153	100	-	925	48.6
LDPE+C153	100	-	921	45.9

iPP 試料の球晶構造の観察には Olympus 社製 偏光顕微鏡 BX50 を用いた。
Fig.2.3 に A1、A2、S1、S5 の偏光顕微鏡写真を示す。A1、A2 には球晶が観察
されるが S1、S5 では透明で結晶の高次構造が成長していないことがわかる。

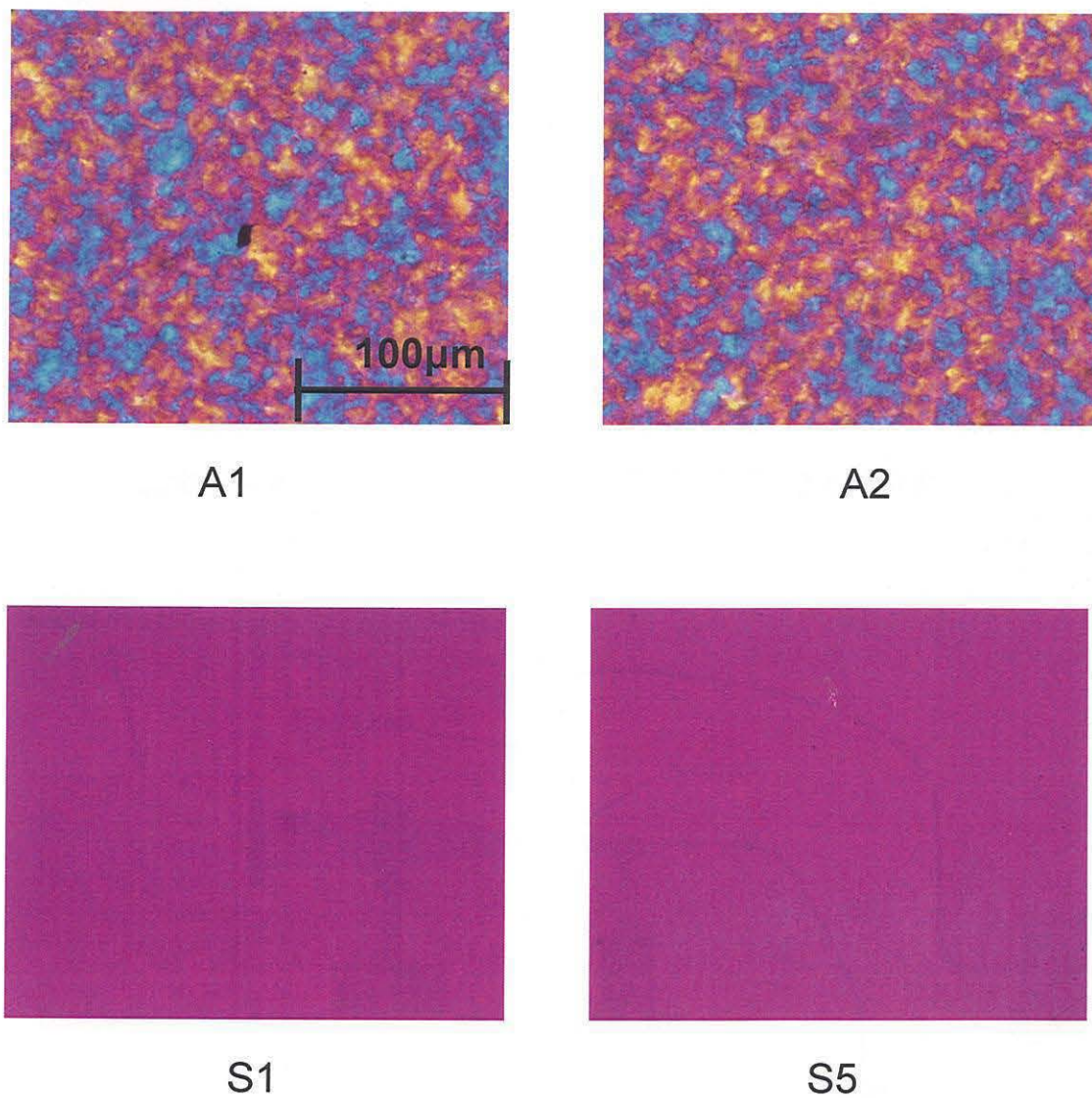


Fig.2.3 Polarized optical microscope pictures of samples with various crystallinity.

2.2 測定

2.2.1 実験装置

励起光源として Lambda Physik 社製 LEXtra を用いた。LEXtra は充填するガスを変えることで照射するレーザーの波長を変えることができる。KrF ガスを充填すると 248nm、XeF ガスなら 351nm になる。本研究では 248nm を採用した。分光器は Ocean Optics 社製 USB-2000 を使い、分光器の制御および発光スペクトルのデータを取り込むのに Ocean Optics 社製のソフト OOIBase32 を使用した。

励起光源とアベ製作所製の小型引張試験機を組み合わせた。励起光源から発せられる光をレンズで集光し、試料の延伸部に照射した。試料から発せられる蛍光は光ファイバーを経由し分光器で取り込み発光スペクトルを測定した。同時にロードセルにより試料に加わる応力を測定した。これにより発光および応力の同時測定が可能になった。実験装置の概要図を Fig.2.4 に示す。

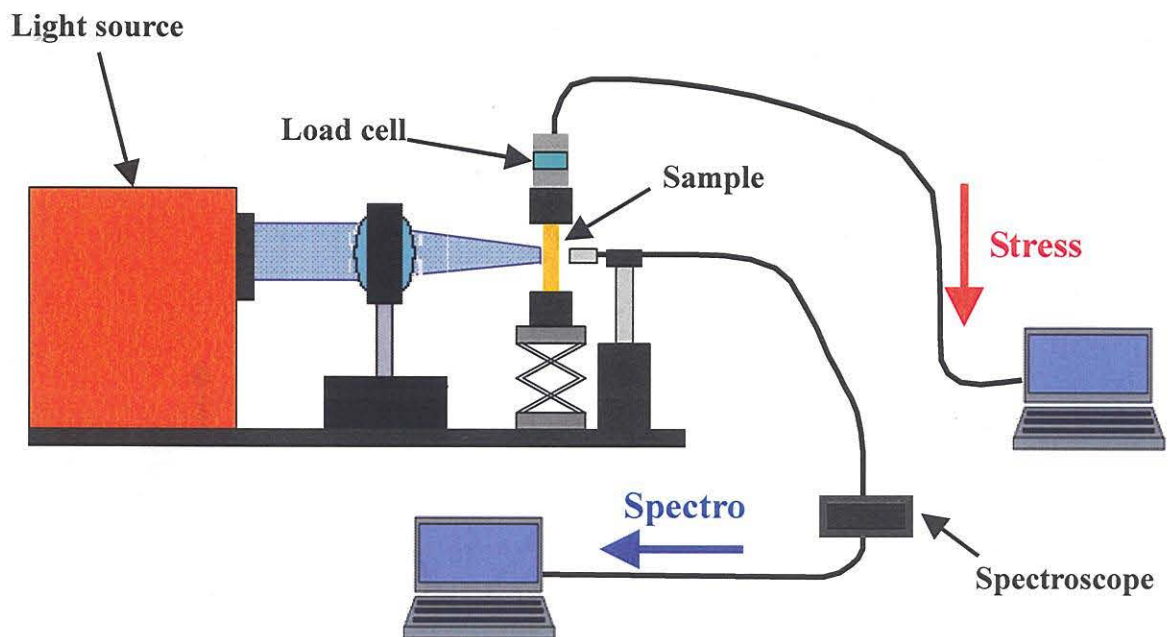


Fig.2.4 The experimental set up for measurement of stress and fluorescence spectra.

2.2.2 引張試験

試料は厚み 100 μm のシートを Fig.2.2 で示したゲージ長 10mm、幅 4mm のダンベル状に切り出したものを用い、アベ製作所製の小型引張試験機に取り付け、延伸速度 1mm/min で延伸させ、そのときの応力とひずみを測定した。また今回、単純に延伸するだけでなく応力緩和試験とサイクル試験もおこなった。応力緩和試験というのは延伸を途中で中断することで、ひずみが一定の状態で試料に加わる応力を緩和させるものである。サイクル試験は主にゴムに用いられる試験であり、延伸と除荷を繰り返すことでひずみを加えては戻すという試験である。Fig.2.5 に応力緩和の、Fig.2.6 にサイクル試験の模式図を示す。

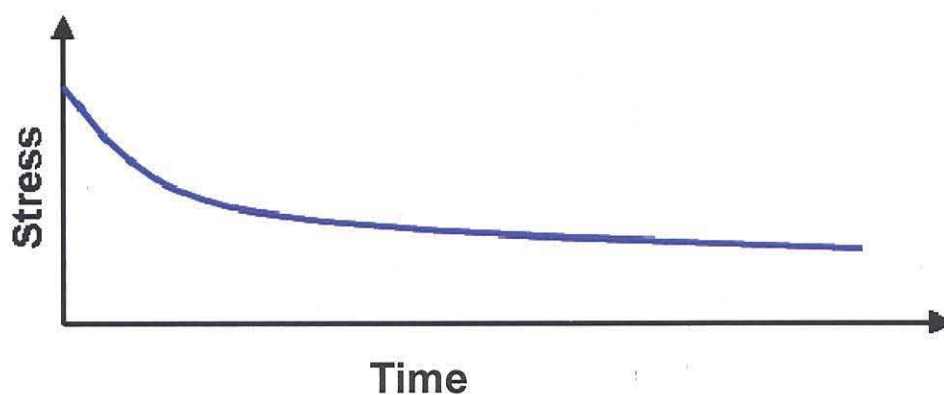


Fig.2.5 Stress-time curve in stress relaxation.

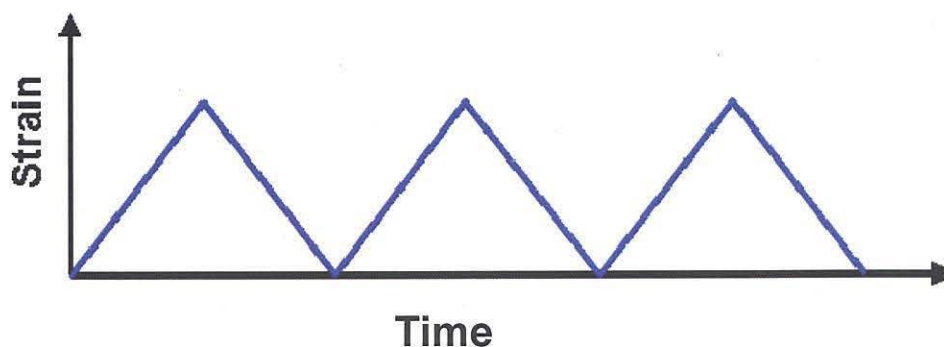


Fig.2.6 Strain-time curve in cycle test.

第3章 結果および考察

3.1 力学特性

蛍光プローブをドープしたことによる PE の力学特性への影響を調べるために、結晶度が同じ(68%)である HDPE と C153 をドープした HDPE における引張試験を行った結果を Fig. 3.1 に示す。

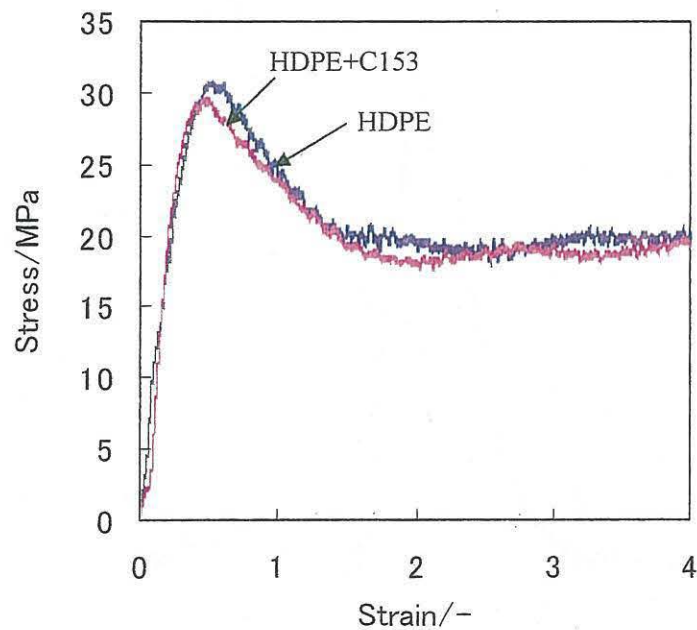


Fig. 3.1 Stress-strain curves for HDPE and C153-doped HDPE

この応力-ひずみ曲線から見積もった降伏応力と降伏ひずみの値を Table 3.1 に示す。結果として HDPE に C153 をドープしても、PE の材料物性を損なわず、力学物性値にはほとんど影響を及ぼさないことがわかった。

Sample	Yield Strain/-	Yield Stress/MPa
HDPE	0.624	30.1
HDPE+C153	0.528	29.6

Table 3.1 Mechanical characteristics of the samples

3.2 蛍光発光挙動

3.2.1 発光スペクトル

HDPE と C153 をドーブした HDPE の発光スペクトルを Fig. 3.2 に示す. 図より C153 をドーブした試料では 490nm 近傍に発光ピークが確認できる. 本研究で用いた C153 などのクマリン系蛍光物質は 420nm から 570nm の波長域で蛍光を示すことから, この 490nm 近傍の発光ピークは C153 の蛍光発光と考えられる.

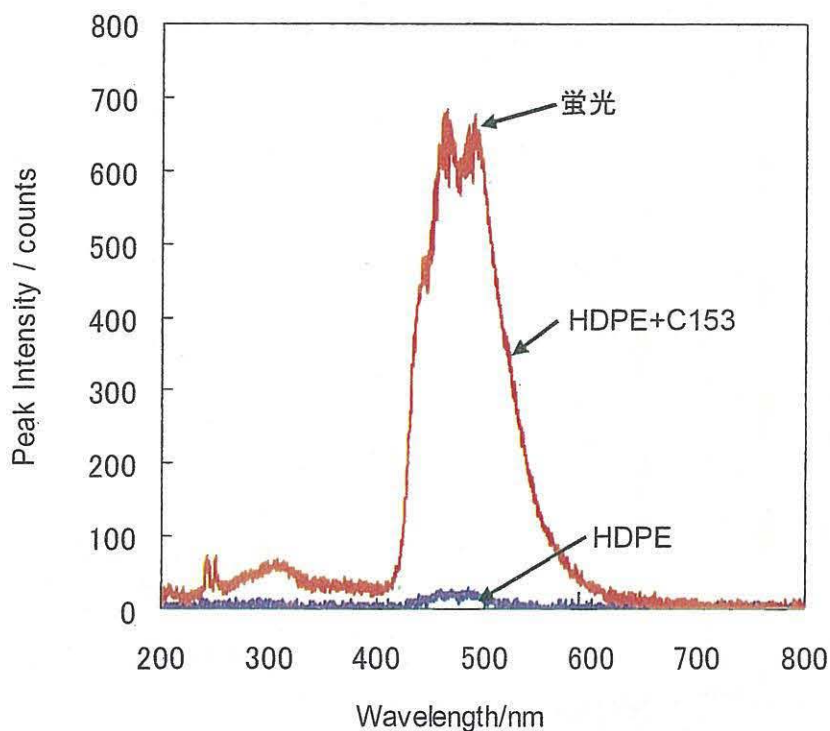


Fig. 3.2 Emission Spectrum of HDPE and C153-doped HDPE

3.2.2 延伸過程における発光挙動

延伸過程における発光強度の変化を調べた。HDPE の測定結果を Fig. 3.4 に示す。延伸初期の弾性領域では発光強度がほとんど変化していないが、降伏領域に入ると発光強度は著しく増加し、降伏点後に極大値を示した。ネック伝播領域に入ると発光強度が急激に減少し、一定値となった。さらに、結晶度が大きくなると、発光ピーク強度が増大しており、この発光強度の増大には、結晶構造が密接に関連していることが考えられる。

降伏領域では材料の破損が起こり、等方的な球晶構造が破砕され、異方的な繊維構造への変化が進行する。降伏領域の発光強度の増減は、球晶構造の破砕と関連していると考えられ、結晶の破壊による材料の内部破損が蛍光プローブの発光挙動から検知できることがわかった。

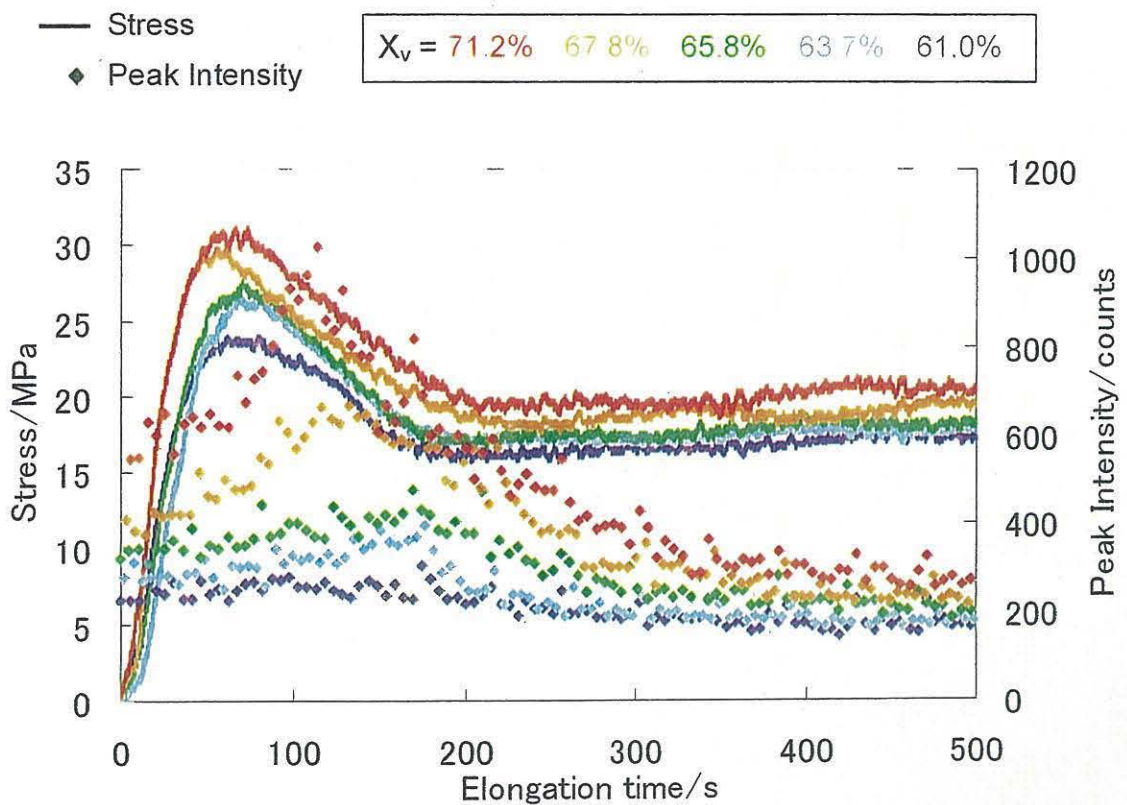


Fig. 3.3 Relation between stress, fluorescence emission intensity and elongation time for C153-doped HDPE samples

LDPE の測定結果を Fig. 3.4 に示す. 青線が応力, オレンジプロットは発光強度を表している.

LDPE の場合, 弾性領域では発光強度は変化しなかったが, 降伏領域で単調に減少した. このことは, LDPE では降伏領域で球晶構造内部の結晶相の破砕が起きるのではなく, 結晶相内部の分子間の滑りによって繊維構造へと構造変化することを暗示している. また, 単調な発光強度の減少は延伸によって, 試料の厚みが薄くなったことによるものと思われる.

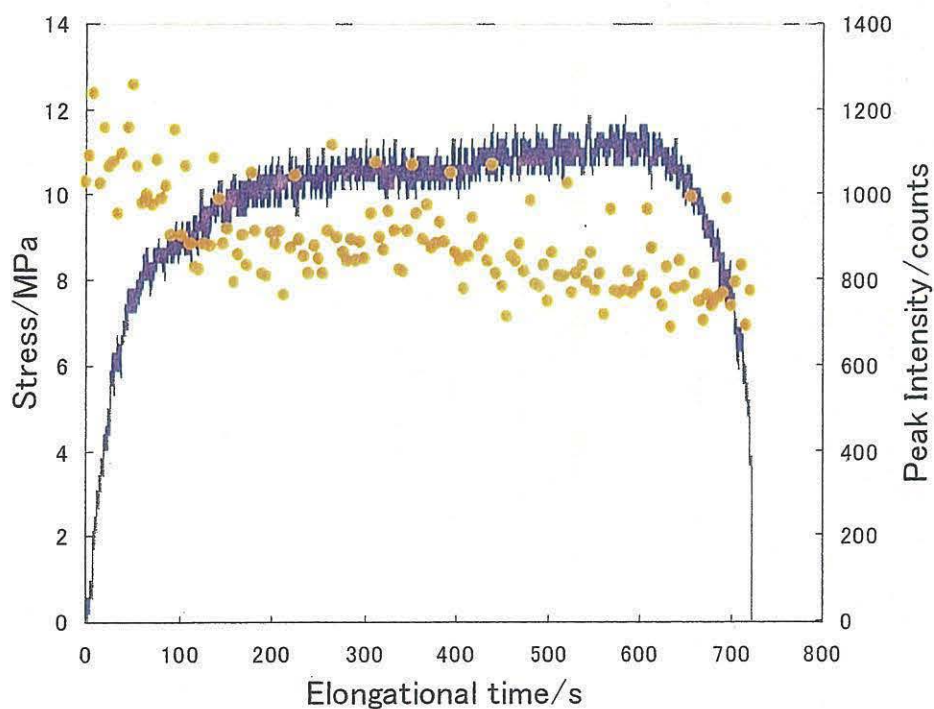


Fig. 3.4 Relation between stress, fluorescence emission intensity and elongation time for C153-doped LDPE

LLDPE の測定結果を Fig. 3.5 に示す. 青線が応力, 緑プロットは発光強度を表している.

LLDPE の場合, 弾性領域では発光強度がほとんど変化していないが, 第一降伏領域に入ると発光強度は増加し, 第一降伏点後に極大を示した. その後発光強度が減少し, 第二降伏領域に入り, 第二降伏点後も発光強度はそのままゆるやかに減少した. これは第一降伏領域では材料の破損が起こり, 等方的な球晶構造が破砕され, 異方性のある繊維構造への変化が進行していることを示している.

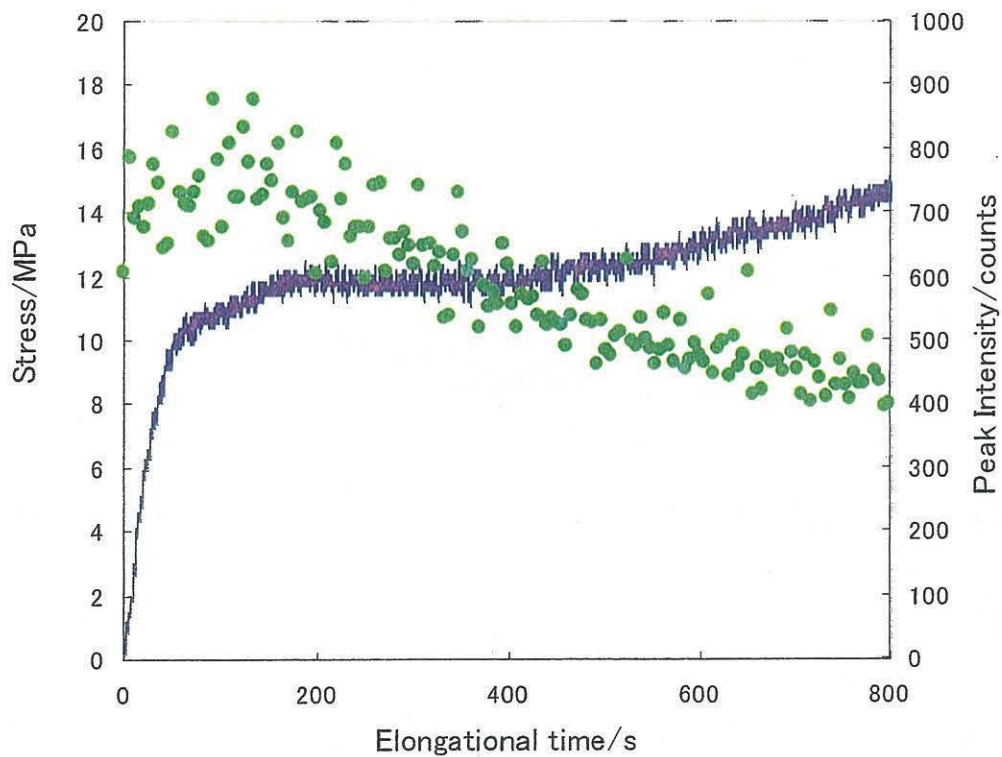


Fig. 3.5 Relation between stress, fluorescence emission intensity and elongation time for C153-doped LLDPE

3.2.3 応力緩和における発光挙動

延伸過程における発光挙動から結晶の内部破損と発光になんらかの関係があることが分かったので、降伏破損と発光挙動の関係をより詳細に調べるため、HDPE+C153(2)を試料とし、降伏途中で延伸を中断し応力緩和試験を行った。その結果を Fig. 3.6 に示す。

降伏領域で延伸を止め、応力緩和させると延伸に伴い増大した発光強度は、応力が減少するのに伴いゆるやかに減少した。再度延伸を開始すると発光強度の上昇は見られなかった。

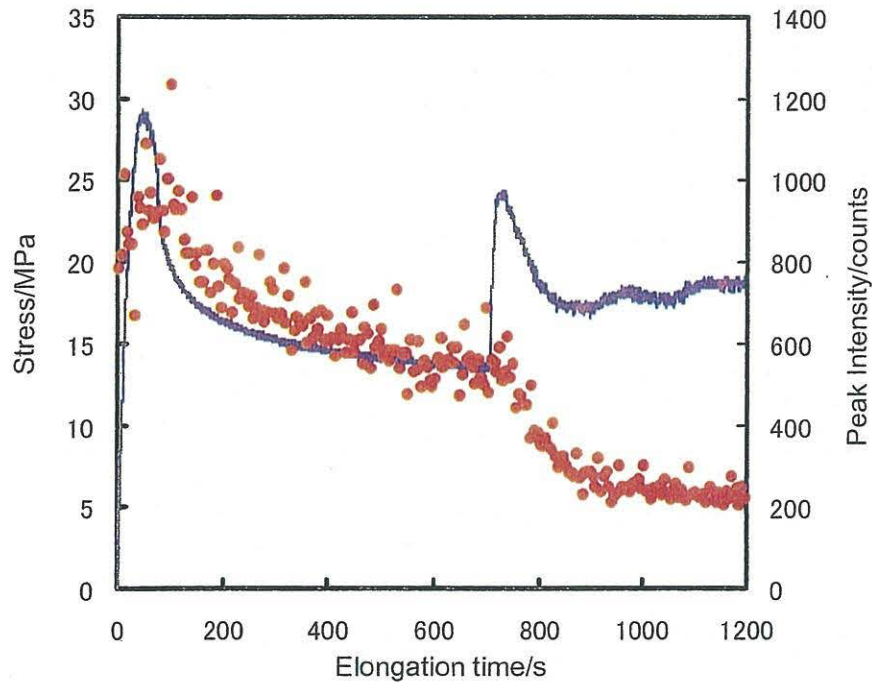


Fig. 3.6 Relation between stress, fluorescence emission intensity and elongation time for C153-doped HDPE sample during relaxation test in yield zone

また、ネック伝播領域で行った緩和試験の結果を Fig. 3.7 に示す。降伏領域で極大値を示した後、ネック伝播領域に入ったところで延伸を止め、応力緩和させて、厚みの減少を考慮すると発光強度はほとんど変化しなかった。また、延伸を再開しても発光強度の上昇は見られなかった。

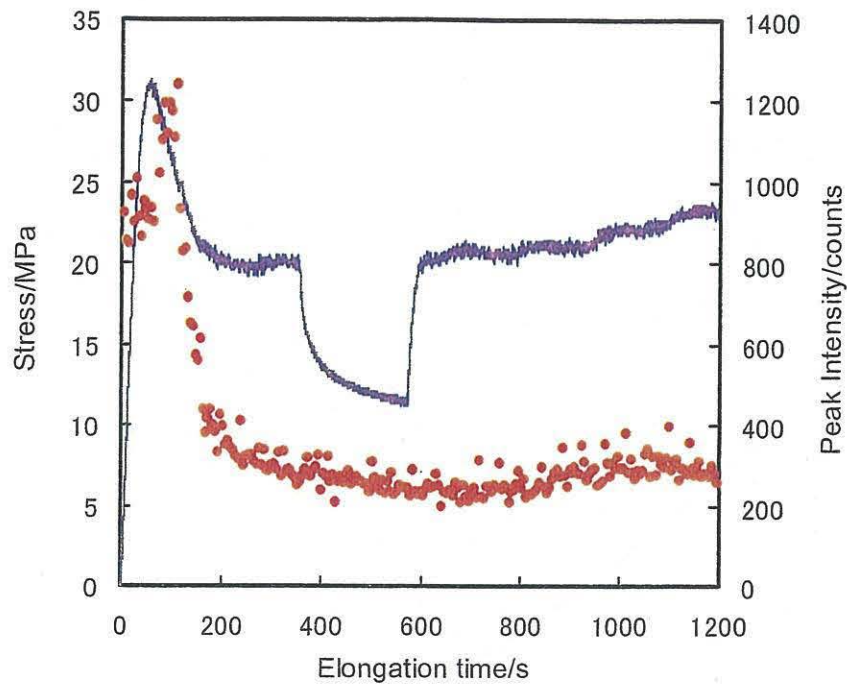


Fig. 3.7 Relation between stress, fluorescence emission intensity and elongation time for C153-doped HDPE sample during relaxation test in neck propagation zone

これらのことから、発光強度の増減は応力によるものではなく、球晶の内部破損によるものと考えられる。降伏領域では、延伸とともに球晶構造が破砕され、発光強度が増大するが、延伸停止すると球晶構造の破砕も停止、発光強度は減少したものと考えられる。一方ネック伝播領域では構造破壊が起こらないため、延伸停止の前後で発光強度はほとんど変化しなかったものと考えられる。

3.2.4 構造の破壊と発光のエネルギーの関係

前節では、結晶の破壊に基づく破損と発光挙動が密接に関係していることを明らかになった。本節ではさらに詳細に検討するため、発光強度の結晶度依存性を調べた。結晶度の異なるサンプルにおいて、発光強度のピーク値を未延伸時の発光強度で換算した相対発光強度を Fig. 3.8 に示す。

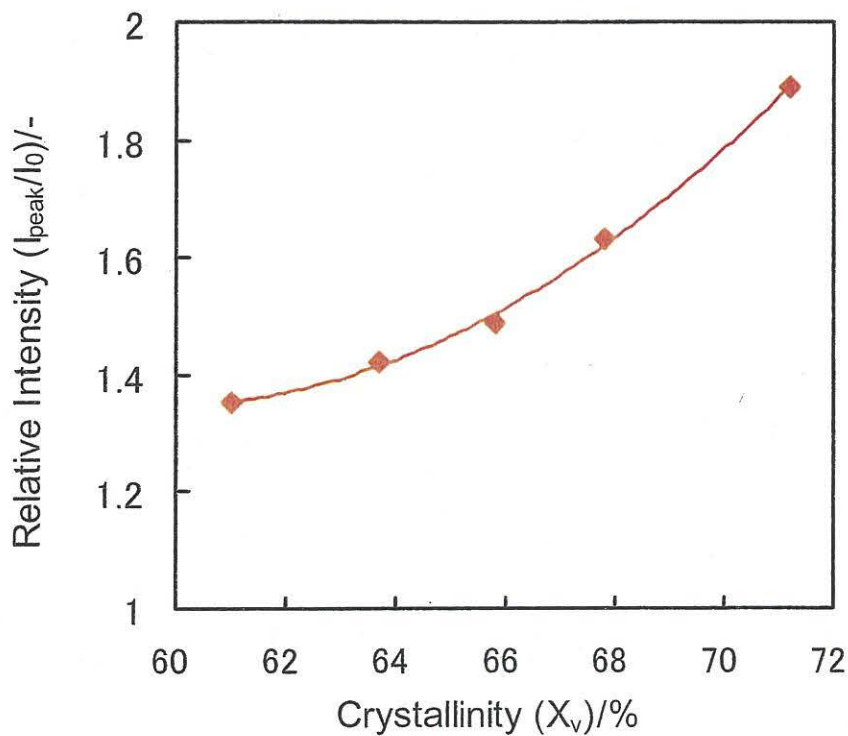


Fig. 3.8 Crystallinity-dependent of fluorescence emission intensity for C153-doped HDPE samples

結晶度の増加に従い、発光強度は増大することがわかる。結晶度の高い試料では、破碎までに変形により球晶に蓄えられるエネルギーも大きい。結晶度と発光強度に正の相関が見られることは、降伏領域での蛍光発光は、球晶の破碎エネルギーと密接に関係していることを強く示唆している。

そこで、構造の破壊と発光エネルギーの関係を詳細に調べた。降伏点までの応力-ひずみ曲線の下面積である降伏エネルギーを蛍光発光エネルギーに対してプロットした結果を Fig 3.9 に示す。

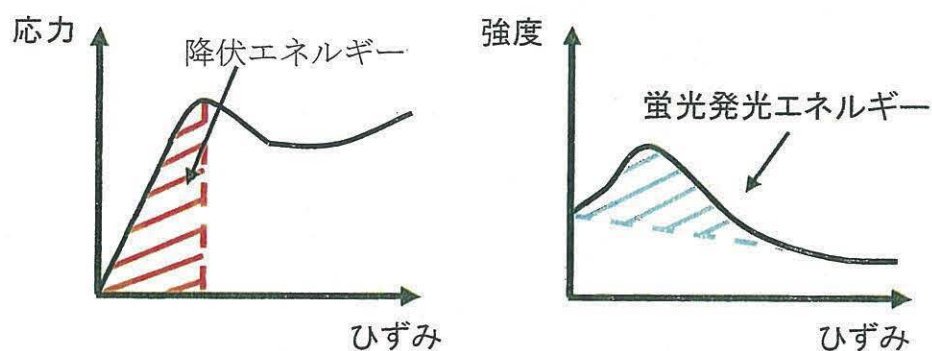
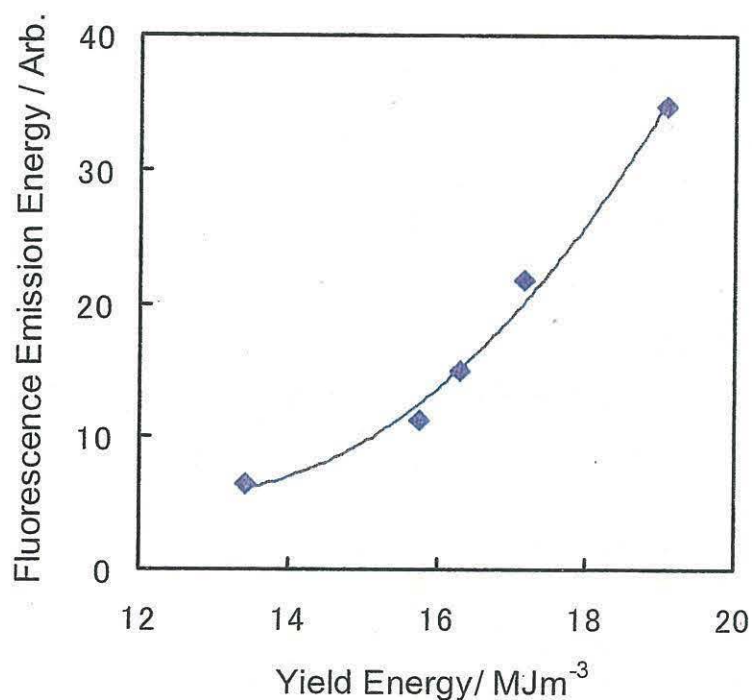


Fig. 3.9 Relation between fluorescence emission energy and yield energy

降伏エネルギーが増加するに従い、蛍光発光エネルギー増加した。特に降伏エネルギーが 16MJm^{-3} 以上ではほぼ直線関係が得られ、降伏時の力学エネルギーの一部が蛍光発光エネルギーとして使用されることが示唆された。このことは、発光強度から、材料の破損エネルギーが予測できる可能性を示している。

第4章 結果および考察(iPP)

4.1 力学特性

蛍光プローブをドープしたことによる iPP の力学特性への影響を調べるために、iPP と C153 をドープした iPP における引張試験をおこなった。試料はどちらも 100°C で急冷した結晶度 63% のものを用いて、延伸速度 1mm/min で延伸した。その結果を Fig.4.1 に示す。

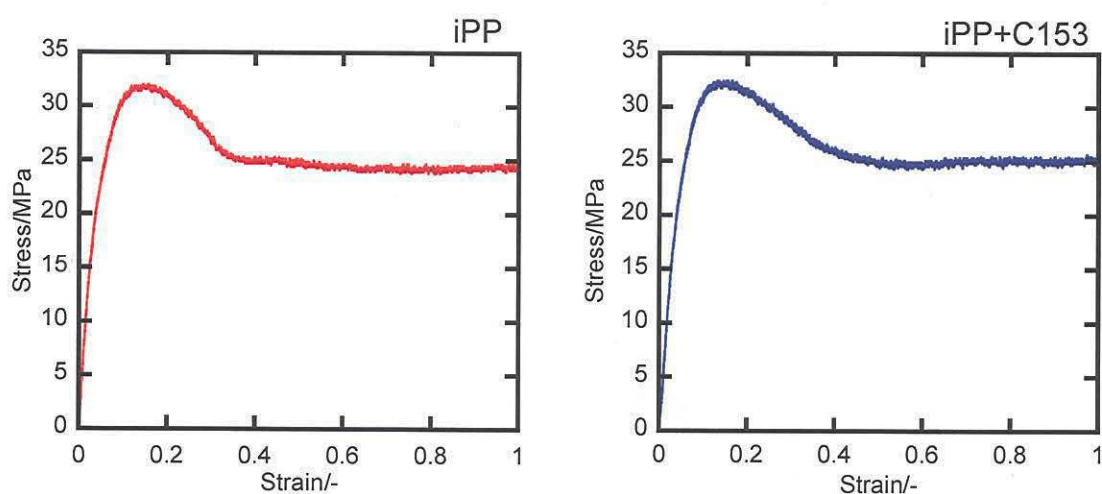


Fig.4.1 Stress-strain curve for iPP and iPP with C153.

得られた結果からそれぞれの降伏応力と降伏ひずみ、ヤング率を Table.4-1 に示す。結果として iPP に C153 をドープしても、力学物性値には影響を及ぼさないことがわかった。

Table.4.1 Mechanical characteristics of the samples.

Sample	Yeild stress/MPa	Yeild strain	Young's modulus/MPa
iPP	31.9	0.159	629
iPP+C153	32.2	0.152	631

4.2 蛍光発光挙動

4.2.1 発光スペクトル

励起光源のスペクトルを Fig.4-2 に示す。これをベースラインとして iPP と C153 をドープした iPP の発光スペクトルを Fig.4-3 に示す。図より C153 をドープした試料では 500nm 近傍に発光ピークが確認できる。本研究で用いた C153 などのクマリン系蛍光物質は 420nm から 570nm の波長域で蛍光を示すことから¹⁰⁾、この 500nm 近傍の発光ピークは C153 の蛍光発光と考えられる。

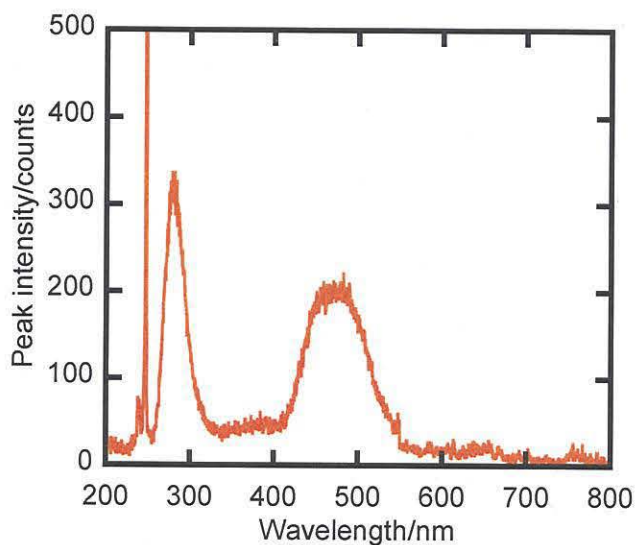


Fig.4.2 Emission spectrum of excited light.

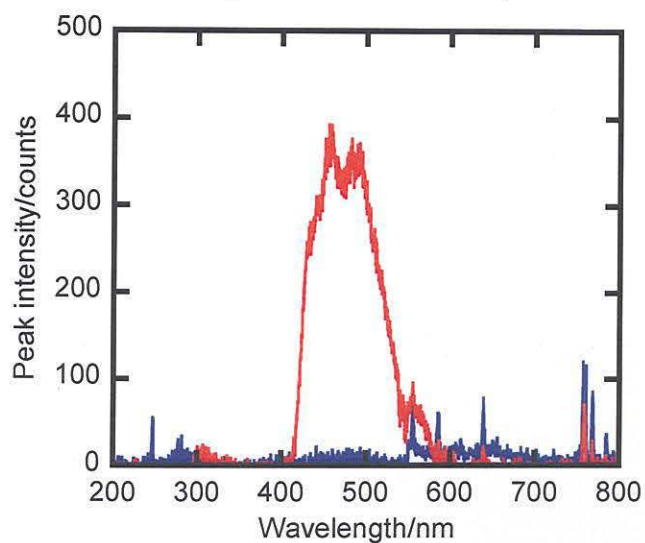


Fig.4.3 Emission spectrum of iPP and iPP

また紫外レーザーを照射することで Fig.4.4 のように蛍光を発する。

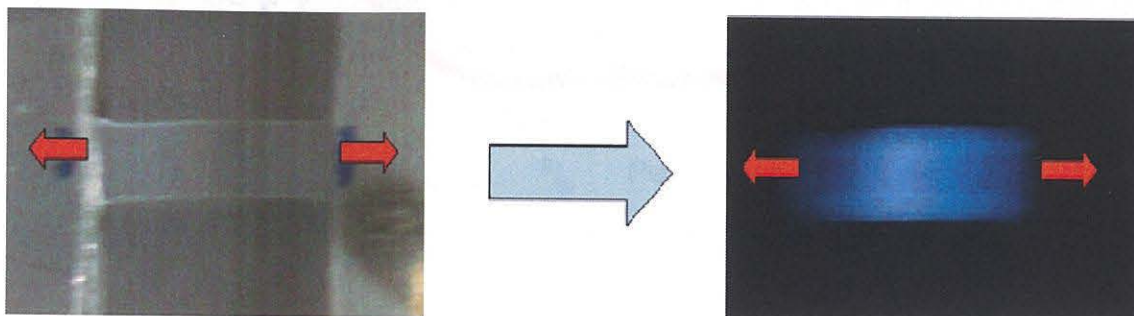


Fig.4.4 Fluorescence emission of iPP with C153.

4.2.2 延伸過程における発光挙動

延伸過程における発光強度の変化を調べた。試料は 100°Cで急冷した高結晶性の PP(A1)と 0°Cで急冷した結晶がほとんどないスメチカ PP(S1)を用いた。測定結果を Fig.4.5、6 に示す。赤線が応力、青プロットは発光強度をあらわしている。

図より、A1 の場合、延伸初期の弾性領域では発光強度がほとんど変化していないが、降伏領域に入ると発光強度は著しく増加し、降伏点後に極大を示した。これは降伏領域では材料内部で破損が起こり、ネックが発生し、ネック伝播領域では等方的な球晶構造から異方性のある繊維構造への変態が起こることから、材料の内部破損と発光挙動が密接に関係していると考えられる。

一方、S1 の場合は発光強度が単調に減少しただけだった。これは延伸によって試料の厚みが薄くなったためと考えられる。試料をチャックに固定した状態で厚みを測定したところ、延伸前に比べ厚みが 50%ほどになっていたことから、試料の厚みが薄くなったことで発光強度が減少したと考えるのは妥当である。また、この結果はスメチカ PP には結晶による高次構造が成長していないため内部構造の破壊が起こらなかったことを反映していると考えられる。

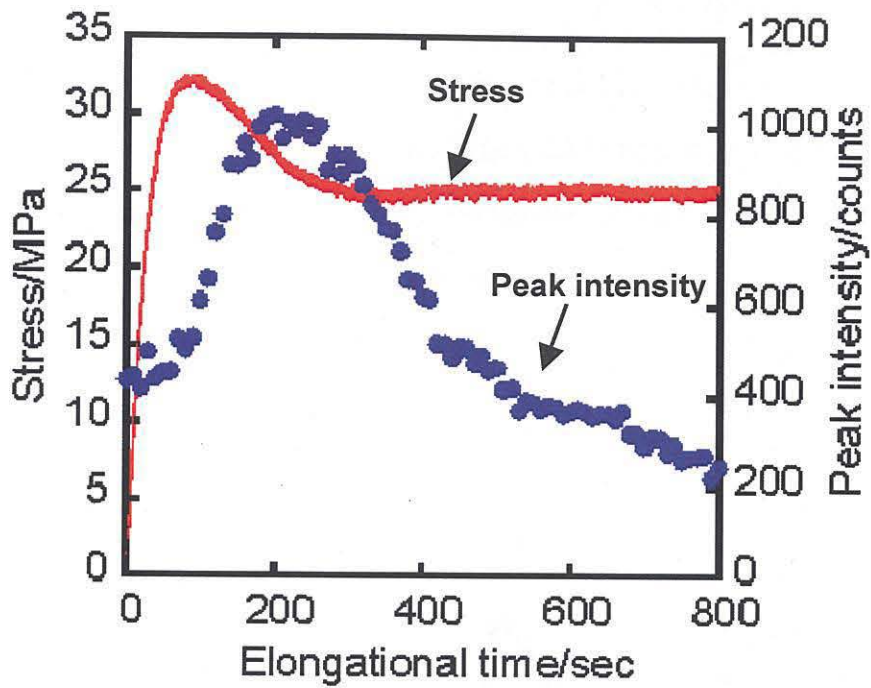


Fig.4.5 Fluorescence and stress-elongational time curve of the sample quenched at 100°C.

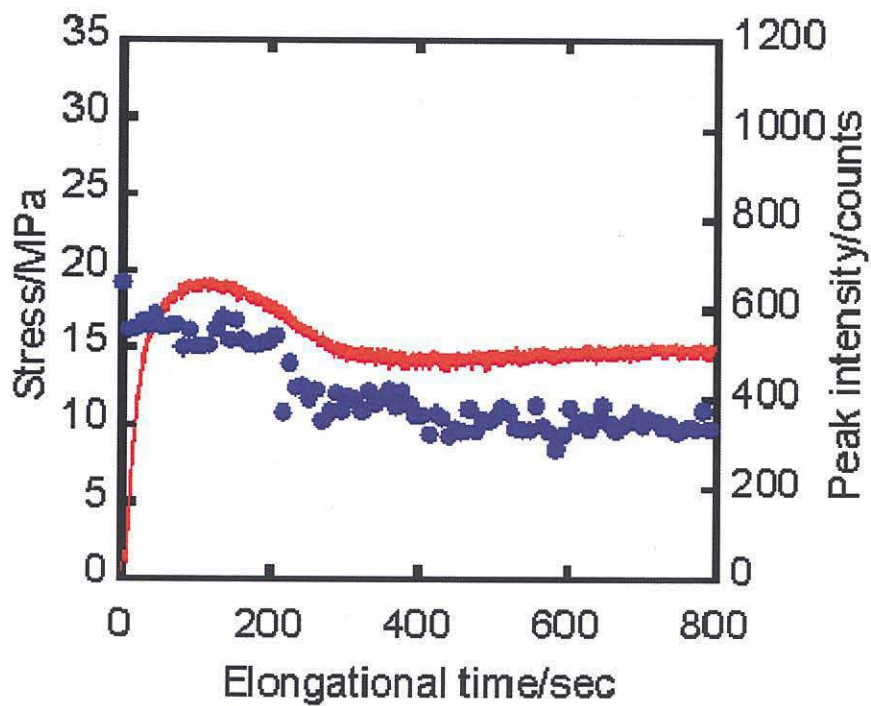


Fig.4.6 Fluorescence and stress-elongational time curve of the sample quenched at 0°C.

4.2.3 応力緩和における発光挙動

延伸過程における発光挙動から結晶の内部破損と発光になんらかの関係があることがわかったので、降伏破損と発光挙動の関係をより詳細に調べるため、降伏途中で延伸を中断し応力緩和試験をおこなった。その結果を Fig.4.7 に示す。降伏領域に入ると発光強度が増大し、緩和させると応力が減少するのにもない発光強度はゆるやかに減少した。再度延伸を開始すると発光強度が再び増大し、降伏領域が終了するとともに発光強度が減少した。

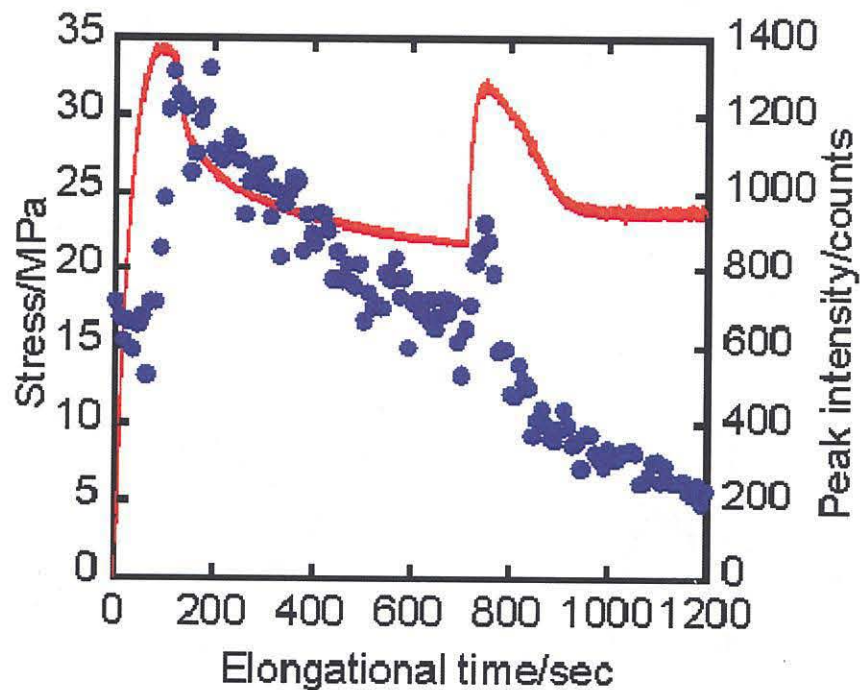


Fig.4.7 Fluorescence behavior in stress relaxation.

また、弾性領域で緩和させた場合と降伏破損終了後のネック伝播領域で延伸を止めて緩和させた場合の結果をそれぞれ Figs.4.8、9 に示す。

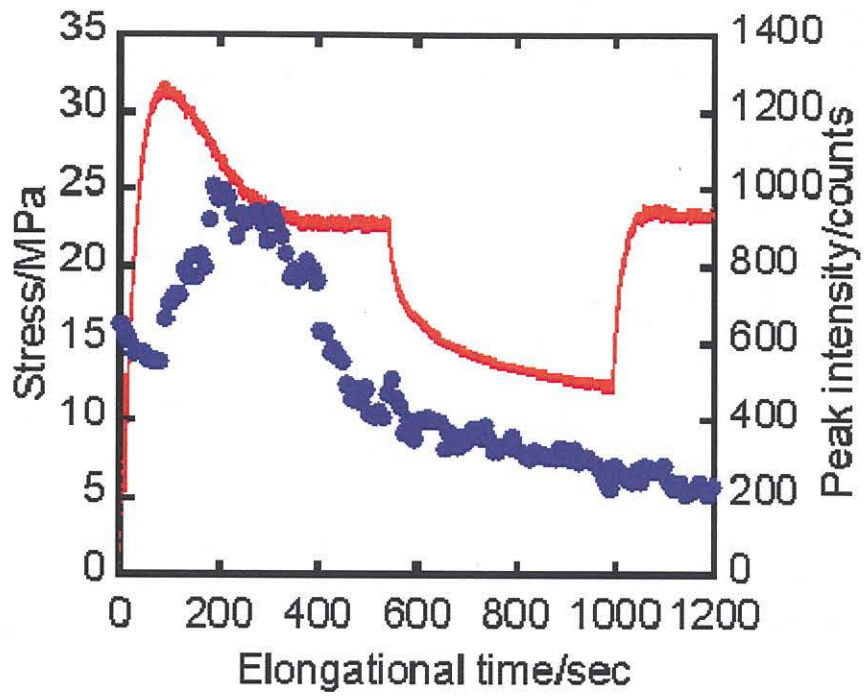


Fig.4.8 Fluorescence behavior in stress relaxation after yield.

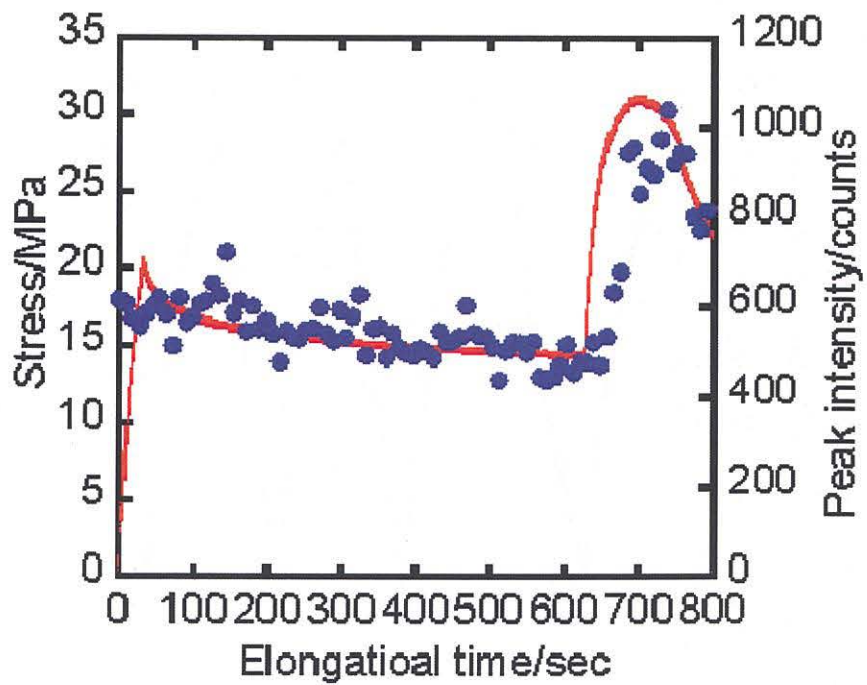


Fig.4.9 Fluorescence behavior in stress relaxation before yield.

弾性領域で緩和させた場合、発光強度は延伸前とほとんど変わらず一定だったが、延伸を再開し降伏領域に入ると急激に発光強度は増大した。またネック伝播領域で緩和させた場合は降伏領域で極大値を示し、その後ネック伝播領域に入ったところで緩和させると、そのままゆるやかに減少した。しかし延伸を再開しても発光強度の上昇は見られなかった。

このことから発光強度の上昇は降伏領域で起こり、高次構造の破砕と関係していることがわかった。つまり結晶の内部破損の発生することによって蛍光発光することがわかった。

4.2.4 サイクル試験における発光挙動

応力と発光挙動の関係を調べるためサイクル試験をおこなった。結果を Fig.4-10 に示す。まず弾性領域でサイクル試験をおこなっている間はわずかに発光強度が減少したのに対し、降伏領域に入ると発光強度に上昇する傾向が見られた。ここで除荷すると発光強度は減少し、延伸を再開すると発光強度は急激に上昇した。

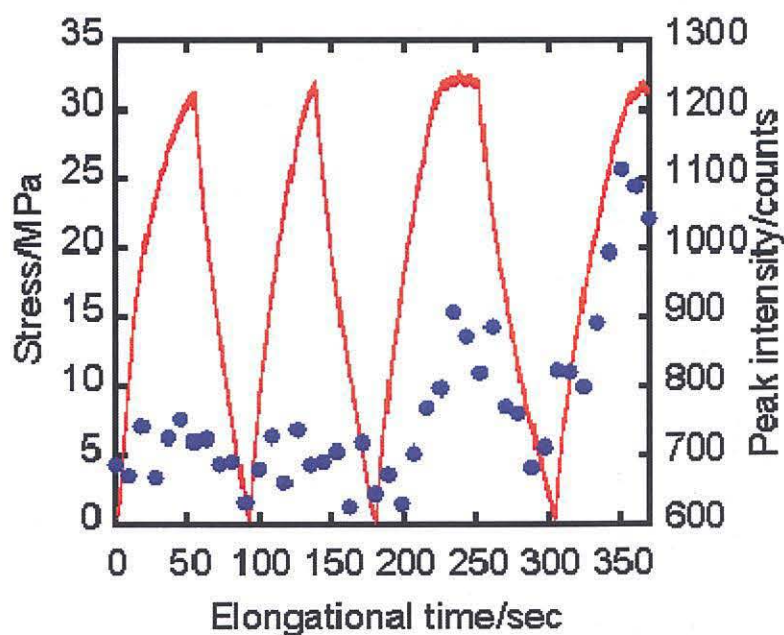


Fig.4.10 Fluorescence behavior in cycle test.

この結果から破損が起こらない弾性変形領域では応力が増加しても発光強度に影響はなく、破損が起こる降伏領域では応力に追従して発光することから、試料が破損したかどうか判断できると考えられる。

4.2.5 結晶度依存性

結晶の破壊に基づく破損と発光挙動が密接に関係していることがわかったので、PPの結晶度を変化させた場合の発光強度の変化を調べた。初期発光強度からの変化を比較するため、延伸過程での相対発光強度を Fig.4-11 に示す。左図が 0°Cで急冷したもので、右図が 100°Cで急冷したものである。

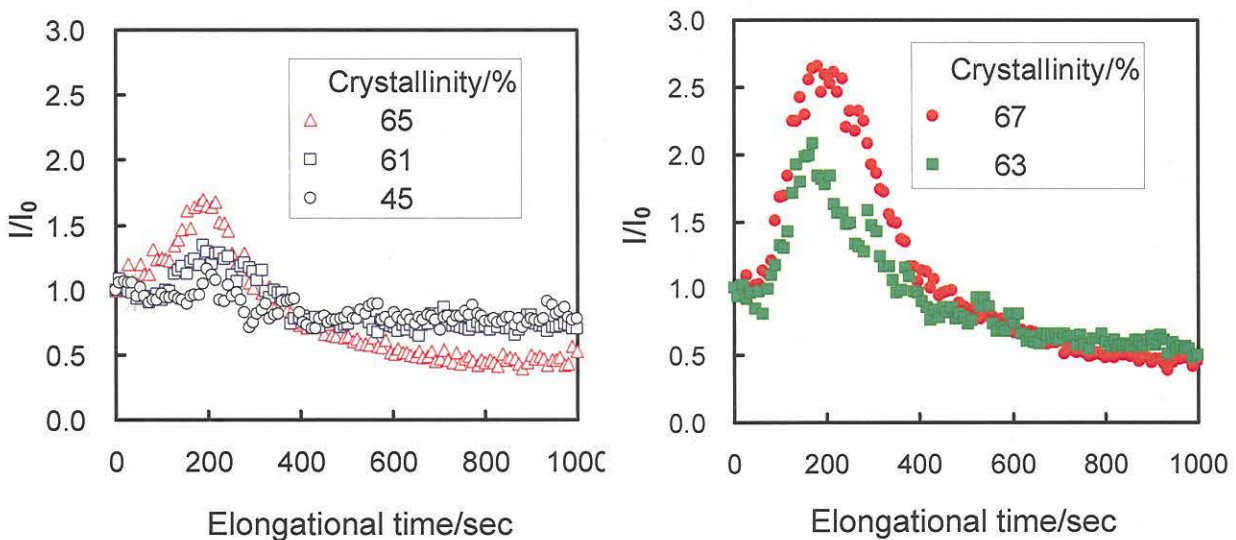


Fig.4.11 Fluorescent intensity of the sample with different crystallinities under uniaxial deformation.

どちらの場合も高結晶なものほど発光強度の増加の程度が大きくなっていることがわかる。

次に結晶度に対して発光強度を直接プロットしたものを Fig.4.12 に示す。青が 0°Cで急冷したもの、赤が 100°Cで急冷したものである。結晶度が 50%を超えると発光強度が著しく増大することがわかった。また結晶度がほぼ等しいサンプルでも、高温で急冷したサンプルのほうが低温で急冷したサンプルよりも発光強度が上昇していることがわかった。

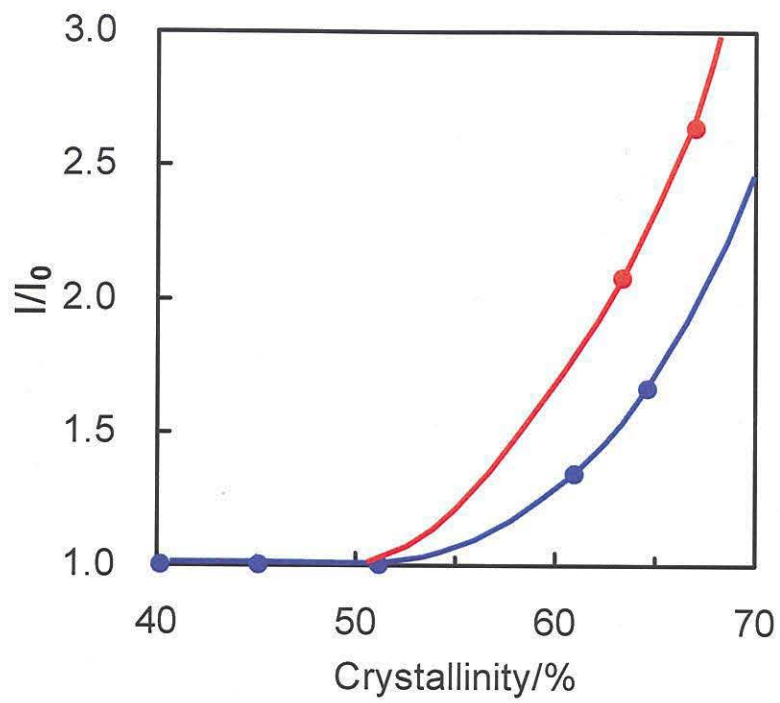


Fig.4.12 Crystallinity dependence of fluorescent intensity.

第5章 総括

本研究では iPP および各種ポリエチレン材料に蛍光プローブをドーブし、延伸過程における蛍光プローブの発光特性を調べ、破損の程度を検知する方法を検討した。

蛍光プローブを PP および PE にドーブした試料を作製した。延伸過程において、結晶構造を有する PP では降伏過程において発光したのに対し、結晶構造を有しない PP では発光は観察されなかった。また結晶度や結晶の凝集状態が発光強度に影響及ぼすことがわかった。

降伏領域において応力緩和させ、延伸を再開すると一時的に発光強度が増加し、弾性領域やネック伝播領域では緩和させても発光強度は上昇しないことがわかった。

サイクル試験によって、弾性領域では応力が変化しても発光強度に変化は見られないが、降伏領域では応力に追随して発光強度が変化することがわかった。

力学的な破壊と発光とは密接に関係していることがわかった。また、発光強度から、材料の破損エネルギーが予想できる可能性があることもわかった。

iPP に蛍光プローブをドーブすると、結晶破壊に伴う降伏破損時に蛍光発光することがわかった。このことから蛍光物質をプラスチック材にドーブすることが非破壊検査に応用できると考えられる。

参考文献

- 1) 日本プラスチック連盟、経済産業省「化学工業統計」(2006)
- 2) 日本レオロジー学会編、講座・レオロジー、高分子刊行会(2001)
- 3) 岡村誠三他著「高分子化学序論」、化学同人(1993)
- 4) Edward P.Moore,Jr. “Polypropylene Handbook” ,Hansel Gardner Publidcations.(1996)
安田哲夫、佐久間暢翻訳監修「ポリプロピレンハンドブック」、工業調査会
(1998)
- 5) 角戸正夫、河合弘迪、斉藤信彦「高分子の構造と物性」、丸善(1963)
- 6) G・シュベット、一瀬典夫、F・M・シュネベル共著「蛍光分析化学」、培風館
(1987)
- 7) 木下一彦、御橋廣眞編「蛍光測定」、学会出版センター (2002)
- 8) 西久夫著「色素の化学」、共立出版 (1992)
- 9) 西久夫、北原清志著「続 色素の化学」、共立出版 (1992)
- 10) 片山幹郎著「レーザーと化学」、共立出版 (1989)