

氏名	おかだ きよみ <b>岡田 きよみ</b>
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第750号
学位授与の日付	平成27年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 先端ファイブ科学専攻
学位論文題目	<b>赤外分光法を用いたポリエチレンの劣化評価法に関する研究</b>
審査委員	(主査)教授 西村寛之 教授 濱田泰以 教授 鋤柄佐千子 准教授 奥林里子 (株)パーキンエルマージャパン大阪支社理サーチャー 辻井哲也

### 論文内容の要旨

一般的に射出成形品や押出成形品など多くの樹脂製品が身の周りにあるが、これら樹脂製品の物性測定、特に機械特性においては引張試験や衝撃試験により評価されてきた。また耐久性評価試験においても主として力学試験結果からそれら樹脂製品の寿命や耐久性が評価されてきた。しかしながら、様々な環境下においてこれら樹脂製品を長期間使用した場合には、外気や温度、圧力、接触物などの影響により樹脂の劣化が生じ、破壊へと繋がっていくため、力学試験のみならず各使用環境下における樹脂製品の化学構造変化を分析・理解することは、樹脂製品の耐久性や安全性確保などの観点からも非常に重要である。本論文では、赤外分光法(FT-IR)を用いることにより有機高分子系材料の樹脂の劣化評価を行った。

第2章では、IRイメージング法を用いて高温用ポリエチレン(PE-RT)の熱劣化過程の可視化について検討した。PEは汎用性があり、文献も多く、知見も多い。そのため、メカニズムの確認や相違も理解しやすく、評価法の確認が明確になると考えた。その中でも分析事例の少ないPE-RT製の樹脂管の化学構造変化を分析・理解することとした。120℃にて熱劣化促進させたダンベル試験片を用いて、IRイメージング法による熱劣化過程を明らかにすることで、IRイメージング法の有効性について検討した。また、IRイメージング法によって得られた結果の解析ピーク強度を色分けすることによって、サンプルの熱劣化状態を2次元的に可視化した。

第3章では、IRイメージング法を用いたPE-RTの温水劣化過程の可視化について検討した。第2章で得られた熱劣化サンプル結果と比較することにより、温水劣化の特徴をより明らかにした。さらに、IRイメージング法に加えて、SEM-EDS装置を使用し、両測定装置を用いてサンプルの同じ測定位置を可視化することにより、官能基および金属イオンの付着状態について明らかにした。

第4章では、加熱ATR-IR法(サンプル測定部を加熱するATRの1回反射法)を用いてPE-RTの酸化評価法について調べた。加熱ATR-IR法と熱分析での酸化誘導時間(OIT)の比較を行い、PE-RTの酸化評価に対する有効性を示した。IRイメージング法では顕著な差異がみられなかったサンプルに対して、加熱ATR-IR法を駆使することにより、熱劣化および温水劣化を見かけの活性化エネルギー値の差として評価することができた。

第5章では、IRイメージング法および加熱ATR法を用いて酸化防止剤を含有しないLDPEダンベル試験片の酸化予測について検討した。計算を一般化し、酸化時間の短縮のため、酸化防止剤を使用していないLDPEを用いて解析を行った。酸化防止剤を含有しないLDPEダンベル試験片を60、80および100℃で熱劣化促進させ、加熱ATR-IR法を用いて、見かけの活性化エネルギーを求めた。さらに、第2章と同じ方法を使用し、ダンベル試験片断面のIRイメージング法による酸化状態の可視化画像から断面方向の酸化速度を求め、ダンベル試験片の実使用温度における酸化速度を予測した。

第6章では、近赤外分光法（FT-NIR）を用いた温水 / 熱劣化促進させた PE-RT 成形品への応用について検討した。FT-NIR は、前述の FT-IR よりも簡便なサンプル測定が可能であり、また、多変量解析法と組み合わせることにより容易に解析結果が得られる利点があるため、60、80 および 100 °C で熱および温水劣化促進させたダンベル試験片を用いて、FT-NIR での測定結果と力学試験結果から検量式を作成することにより、未知サンプルの力学試験強度を予測することができた。

本研究により樹脂成形品の構造変化と力学物性または熱特性を関連付けることができ、樹脂製の構造部材への FT-IR の幅広い応用が期待される。

### 論文審査の結果の要旨

本論文では、高温空気環境下もしくは高温水環境下において樹脂成形品の加速劣化試験を行っている。それら成形品の化学構造変化について FT-IR を用いて測定および解析を行い、劣化による変化について詳細に検討している。また、IR イメージング法を駆使することにより、樹脂成形品の局所的な劣化部分における化学構造変化や樹脂成形品表面から内部への構造変化などをマップイメージ化することに成功している。また、これら FT-IR 測定による樹脂成形品の構造変化と力学物性または熱特性とを関連づけることができ、各樹脂製品の品質や安全性の向上などの観点から学術的のみならず工業的にも大変有意義であると考えられる。本論文の内容は次の 7 報に報告されており、7 報すべてが申請者を筆頭著者とするものである。

1. Kiyomi Okada, Tatsuro Ueda, Tetsuya Tsujii, Kazushi Yamada, and Hiroyuki Nishimura, “Characterization of Polyethylene Degradation by Thermal Accelerated Test”, *Materiaru Raifu Gakkaishi*, Vol. 25 Symposia, pp. 85-88 (2013)
2. Kiyomi Okada, Tetsuya Tsujii, Tatsuro Ueda, Kazushi Yamada, and Hiroyuki Nishimura, “Characterization of Polyethylene Pipe Degradation by FTIR Microspectroscopy Imaging Method”, *SPE-ANTEC Technical Papers*, 59, pp.2054-2058 (2013)
3. 岡田きよみ、辻井哲也、山田和志、西村寛之, “FT-IR イメージング法を用いたポリエチレンの熱酸化劣化解析”, *高分子論文集*, Vol. 71, No. 1, pp. 23-30 (2014)
4. 岡田きよみ、辻井哲也、山田和志、西村寛之, “加熱 ATR-IR 法を用いたポリエチレンの酸化劣化時間測定および構造変化”, *成形加工*, 第 26 巻, 第 10 号, pp. 483-489 (2014)
5. 岡田きよみ、辻井哲也、山田和志、西村寛之, “IR 法を用いたポリエチレン成形体の劣化寿命予測”, *高分子論文集* (印刷中)
6. 岡田きよみ、辻井哲也、山田和志、西村寛之, “ポリエチレンの温水 / 熱劣化の可視化”, *高分子論文集*, (査読中)
7. Kiyomi Okada, Tetsuya Tsujii, Kazushi Yamada, and Hiroyuki Nishimura, “Visualisation of Degraded Parts by Applying FT-IR Imaging and EDS Analysis”, *SPE-ANTEC Technical Papers*, 61, No. 2094854 (2015)

以上の結果より、本論文の内容は十分な新規性と独創性、さらに工業的な意義があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。