

2024 年度年次報告書

持続可能な材料設計に向けた確実な結合とやさしい分解

2023 年度採択研究代表者

木田 拓充

滋賀県立大学 工学部

講師

プラスチックの不均一分解の可視化技術開発と分解メカニズムの解明

研究成果の概要

2024 年度は、新しく導入した顕微ラマン分光装置を用いて、高密度ポリエチレン(HDPE)の熱劣化過程で生じる結晶構造変化の空間分布評価を行った。熱曝露前は試料全体で結晶度は均一に分布していたが、110 °C で 240 h の熱曝露を行うと、試料の一部で結晶度が 20 wt%程度増大した箇所が現れ、熱曝露時間の増大とともに高結晶度領域が増大した。これらの高結晶度領域が欠陥として作用することで材料が脆性化(破断ひずみの低下)が生じたと考えられる。また、試料内部における蛍光強度をマッピングした結果、高結晶度領域では蛍光強度が強い箇所が観察された。蛍光は分子鎖の切断に伴うカルボニル基の発生と関係しており、高結晶度領域では局所的に分子鎖が切断されたことで結晶度が増大する、化学結晶化が進行していることがわかった。さらに、上記の化学結晶化は高分子量成分では同様に観察されるが、低分子量成分では化学結晶化が進行しておらず、熱劣化には高分子量成分が寄与していることを明らかにした。熱曝露を 1,000 h まで実施すると、試験片表面に大きなクラックが発生した。クラック近傍では結晶度が熱曝露前よりも 30 から 40 wt%増大しており、結晶化が著しく増大していることがわかった。化学結晶化が局所的に進行したことにより、体積収縮が生じてクラックが発生すると、クラック近辺では空気と接する表面積が増大することによってさらに分子鎖が切断、および化学結晶化が促進され、顕微鏡画像のような顕著なクラックが成長したと考えられる。また、ガラス繊維強化ポリプロピレン(GFRPP)の熱曝露試験を行った結果、ガラス繊維近傍で選択的にクラックが発生することが判明した。さらに、クラック近傍では結晶度が 100 wt%に近い値を示しており、PE と同様に分子鎖が切断されることによって結晶化する化学結晶化が発生していることがわかった。ガラス繊維近傍では結晶度が低いことが予想され、酸素濃度が高くなったことで分子鎖切断が進行したことが原因であると考えられる。今後は、高分子量成分と低分子量成分で熱劣化過程の構造変化に違いがあった原因の究明や、熱劣化だけでなく光劣化による構造変化についても検討を進める予定である。

【代表的な原著論文情報】

- 1) S. Kimura, T. Kida*, H. Takeshita, K. Tokumitsu*, “Temperature dependence of Strain-Hardening Behavior of Polyethylene Solids Evaluated by SAXS, WAXD, and Raman Spectroscopy”, *Macromolecules*, 58, 6, 3151-3159.
- 2) Y. Hiejima*, H. Kawada, T. Kida*, K.-H. Nitta, “Raman spectroscopic observation of conformational changes during thermal exposure and its effects on melting and crystallization behavior of high-density polyethylene”, *Polymer Degradation and Stability*, **232**, 111152 (2025).
- 3) T. Kida*, S. Watanabe, N. Kasai, T. Nagahama, T. Kamitanaka, H. Takeshita, K. Tokumitsu, “Effects of Mixing Ultra-High Molecular Weight Polyethylene on Morphology and Mechanical Properties of Polyethylene Solids”, *Nihon Reorji Gakkaishi*, **52**, 265–271 (2024).
- 4) T. Kida*, S. Kimura, H. Takeshita, K. Tokumitsu, “Microscopic Load Sharing of Molecular Chains of High-Density Polyethylene Evaluated by Rheo-Raman Spectroscopy”, *Polymer*, under review.