

プログラム名： 超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

PM名： 伊藤 耕三

プロジェクト名： 破壊機構の分子的解明プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成 2 7 年 度

研究開発課題名：

高分子材料に特徴的な時空間階層構造を考慮したタフポリマーの力学物性

の新規解析法の開発

研究開発機関名：

国立大学法人九州大学

研究開発責任者

高原 淳

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

当該グループの研究開発課題は、高分子材料の破壊現象評価の基盤技術として、1) バルジ試験法、2) 二軸伸長法、3) 粘弾性追従型疲労試験法、4) スクラッチ試験法を、階層的な構造解析法である放射光小角 X 線散乱 (SAXS)・広角 X 線回折 (WAXD)、X 線吸収微細構造 (XAFS)、ラマン散乱分光測定、放射光赤外吸収分光法、動的複屈折測定、さらには実空間観察と組み合わせた新規解析手法を確立することを目標としている。得られた知見に基づき、タフネス発現のために必要な高分子材料の高次構造因子とその制御方法を解明し、材料設計やシミュレーションの粗視化理論構築などにフィードバックする。

平成 27 年度は、以下のことを目標に研究を行った。

- ・放射光施設に設置することが可能なバルジ試験機、二軸伸長試験機および粘弾性追従型疲労試験を試作し、実際にビームラインに設置してその場 SAXS、WAXD 測定
- ・高速度カメラ観察を用いた高分子膜のバルジ試験過程における分子配向と破壊現象の可視化
- ・ポリウレタン試料におけるクロモフォア部位を含むソフトセグメントの結晶性と変形下におけるメカノクロミック特性の相関の解明
- ・X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定に基づくヘキシルチオフェンと塩化鉄微粒子との酸化重合反応挙動評価
- ・視射角入射 X 線回折 (GIXD) 測定および顕微ラマン測定に基づくポリプロピレン試料のスクラッチ試験後の分子鎖の配向性の評価

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

- ・放射光施設に設置することが可能なバルジ試験機および二軸伸長試験機を試作し、実際にビームラインに設置してその場 SAXS、WAXD 測定を行った。ナイロン 12 の場合、圧力の上昇に伴い、結晶格子が膨張し、放圧後は再び収縮することが明らかとなった。粘弾性追従型疲労試験機を用いた疲労過程におけるその場 SAXS、WAXD 測定は、2016A 期に実施する予定である。
- ・高速度カメラにより、ポリカーボネート膜のバルジ試験過程におけるクラック生成とその成長を直接観察することに成功した。また、バルジ試験法により、ポリカーボネート膜についてヤング率、残留応力、ポアソン比などの力学物性値の導出法を確立した。
- ・共同研究を行っている東京工業大学 大塚英幸教授から提供されたクロモフォア (DABBF) 部位を含むソフトセグメントの結晶性が変形に伴うメカノクロミック特性と相関することを明らかにした。
- ・XAFS 測定に基づくヘキシルチオフェンと塩化鉄微粒子との酸化重合反応挙動評価において、反応系に問題があったため、反応系を工夫して再実験を行う。
- ・種々の荷重でスクラッチ試験を行ったアイソタクチックポリプロピレン試料について、GIXD 測定、顕微ラマン測定および偏光顕微鏡観察を行った結果、スクラッチ部位において、分子鎖の局所配向が存在していることが定性的に示された。

2-2 成果

スピコート法により 30 mm 程度の膜厚の Nylon12 フィルムを製膜し、融点以上で一旦熔融後、175°C で等温結晶化および急冷した試料を調製した。試料に圧力を 400 kPa まで印加し、放圧後 5 分間静置する過程において、変位測定を行った。これより、応力-ひずみ曲線を計算により求めた。さらに、圧力印加過程において、その場広角 X 線回折(WAXD)測定およびその場赤外吸収スペクトル(IR)測定することにより、試料中心部の結晶構造変化を評価した。

応力-ひずみ曲線より得られた等温結晶化試料および急冷試料のヤング率は、それぞれ 2.1 および 1.3 GPa であり、一軸引張試験より得られた値とおよそ一致した。Fig. 1 に、バ

ルジ試験過程における等温結晶化試料の WAXD プロファイルを示す。 $q = 15 \text{ nm}^{-1}$ 付近の回折ピークは、Nylon12 の γ 晶(擬六方晶)の(200), (001), (20 $\bar{1}$)面に由来するものであり、圧力の増減に伴い回折ピーク位置が変化した。各圧力における面間隔の変化量を圧力印加前の面間隔で除することで結晶格子のひずみ(ϵ_c)を算出した。Fig. 2 に、加圧、放圧、静置の各過程における両試料のフィルム全体のひずみ(ϵ_f)および ϵ_c の変化を示す。圧力上昇に伴い、両試料で ϵ_f は ϵ_c に比べて大きい値を示した。また、圧力解放後、急冷試料の ϵ_f および ϵ_c は時間の経過に伴い回復したものの、顕著な残留ひずみが観測された。等温結晶化試料においても、 ϵ_f はわずかに残留ひずみを示したが、 ϵ_c は圧力解放直後に完全に回復した。これらのことから、本実験で印加したひずみ領域において、圧力の印加・開放により、急冷試料はフィルム全体および結晶部においても塑性的な応答を示したのに対し、等温結晶化試料では、フィルム全体は塑性的な応答を示したものの、結晶領域はより弾性的な応答を示したことが明らかとなった。

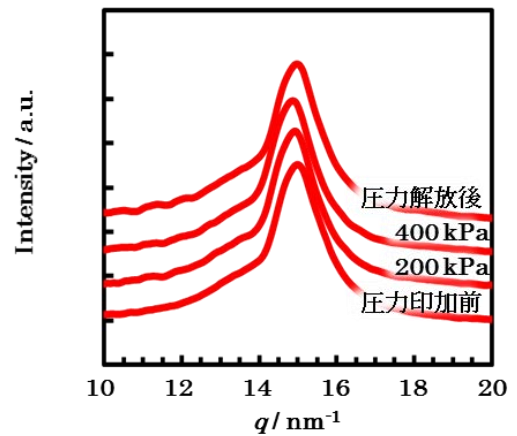


Fig.1 1D-WAXD profiles of isothermally crystallized nylon12 film in the bulge testing procedure.

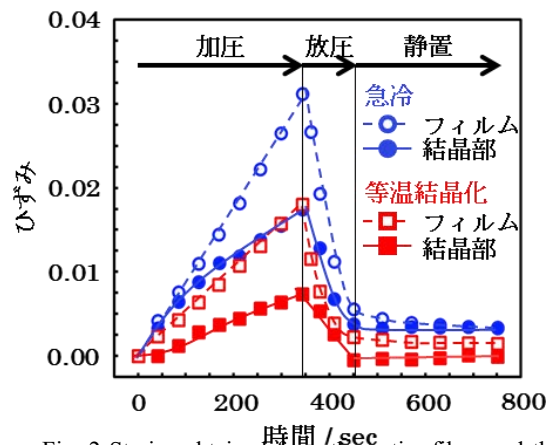


Fig. 2 Strains obtained from the entire films and the crystal lattice for the isothermally crystallized and quenched nylon12 films during bulging deformation.

2-3 新たな課題など

粘弾性追従型疲労試験機の装置試作において、小型化に伴い、十分な精度で粘弾性関数を得られていないため、現在改良中である。

バルジ試験のエッジの部分のフィルムと金属基板の接触部が破壊挙動に影響を及ぼす場合があるため、改善策を検討中である。

3. アウトリーチ活動報告

該当なし