

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28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、複屈折のその場測定、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 28 年度は、以下のことを目標に研究を行った。

- (1) 放射光施設のビームライン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機」を用いた各種高分子試料の試験過程におけるその場 SAXS および WAXD 測定
- (2) 動的 X 線回折法の確立と一軸伸長試験、二軸伸長試験、突刺試験、スクラッチ試験測定下におけるその場ラマン測定装置の試作
- (3) クロモフォア部位を含むポリウレタン試料における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
- (4) エラストマー材料の高強度化とクラック先端部での分子鎖凝集構造変化解析
- (5) 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およびエラストマー試料の変形機構の解明
- (6) 透明高分子材料のスクラッチ特性
- (7) 新規熱可塑性エラストマーの特性解析

## 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

- (1) 放射光施設に設置することが可能な各種試験機を用いたその場 SAXS および WAXD 測定
  - ・ 無配向ポリプロピレン膜およびナイロン 12 膜について、バルジ試験を行った結果、応力-ひずみ曲線で降伏後のひずみ領域でクレーズ様の構造を形成することを確認した。同試験過程におけるその場放射光 X 線散乱/回折測定、高速度偏光カメラ測定より、分子鎖の凝集状態は結晶状態からアモルファス状態に変化して配向していることが推測された。
  - ・ 無定形高分子 (ポリメチルメタクリレートおよびポリ塩化ビニル) の疲労試験過程におけるその場放射光 SAXS 測定より、クラックやクレーズの生成など、光学顕微鏡や光散乱では測定が困難な微視的なサイズの構造変化を追跡できることを明らかにした。
- (2) 動的 X 線回折法の確立とその場ラマン測定装置の試作
  - ・ 動的広角 X 線回折測定をポリプロピレンフィルムについて行った。マイクロビームを利用した局所領域の測定により球晶内外の弾性率や異なる結晶面 (特に、分子軸に対して垂直・平行方向の結晶面) の弾性率などが明らかになった。

- ・ 一軸伸長試験、二軸伸長試験、突刺試験、スクラッチ試験測定下におけるその場ラマン測定が可能な装置を試作し、三次元的な分子配向評価を可能とした。セパレータフィルムにおいて、圧縮変形前後で官能基が等方的から異方的に変化することが示された。
- (3) クロモフォア部位を含むポリウレタンの変形下におけるメカノクロミック特性の相関の解明
  - ・ 東京工業大学・大塚英幸先生との共同研究で、力学変形により色変化が可能なメカノフォアで修飾したセルロースナノ結晶を組み込んだ自己修復性ポリマーコンポジットの調製に成功した。
- (4) エラストマー材料の高強度化とクラック先端部での分子鎖凝集構造変化解析
  - ・ 化学構造の対称性が高いジイソシアネートを用いてポリウレタンエラストマーを合成し、凝集構造と力学物性を評価した。ハードセグメントの高いパッキングに由来して、強靱な物性を示すことが明らかとなった。
  - ・ 伸長下におけるポリウレタンエラストマーのクラック周辺部の分子鎖凝集構造をマイクロビーム X線回折測定により解析し、クラック先端部での局所的なソフトセグメントの配向結晶化とフィルム全体でのハードセグメントドメインの配向変化を明らかにした。
- (5) XAFS 測定に基づくチオフェン誘導体の酸化重合挙動およびエラストマーの変形機構の解明
  - ・ XAFS 測定に基づき、3-ヘキシルチオフェン(3HT)の反応追跡および局所空間を利用した3HTの無溶媒反応挙動について解析した。その結果、微細局所空間(微細空孔)を反応場として用いることで無溶媒での重合制御が可能となることを見出すと共に、3HTの無溶媒条件下での酸化重合反応を世界で初めて達成した。
- (6) 透明高分子材料のスクラッチ特性
  - ・ ポリカーボネート(PC)およびポリメチルメタクリレート(PMMA)についてスクラッチ試験を行い、温度変化、分子配向変化を評価し、耐傷つき性向上を試みた。
- (7) 新規熱可塑性エラストマーの特性解析
  - ・ 理化学研究所の侯研究室で合成したシンジオタクチックPS-水添加ポリイソプレンブロック共重合体の特性解析を行った。その結果ペンタブロック共重合体が優れたエラストマー特性を示すことを明らかにした。

## 2-2 成果

上記(1)の新規解析手法の確立についてはある程度達成できた。特にバルジ試験法に関しては、他機関の試料の測定を開始しており、材料設計にフィードバックする段階まで進展している。

また、「2-1 進捗状況」欄に記載の通り、(1)の成果を材料設計にフィードバックすることにより、(3)~(5)に挙げた成果が得られた。

## 2-3 新たな課題など

- ・ SPring-8 BL05XUにおいて、九大グループで提案し、理研グループが試作した試験機移動ステージで、ステージを移動するとビーム位置がずれる場合があるため、改良の必要がある。
- ・ 長時間(一週間程度)の疲労試験過程におけるその場小角 X線散乱/広角 X線回折測定の実施方法を考案する。

- ・ バルジ試験において、現在 500 kPa の圧力が印加可能であるが、膜厚が厚い場合は破裂に至らない場合がある。このため、1 MPa までの高圧化を試みる。

### 3. アウトリーチ活動報告

- ・ 平成 28 年 10 月 15 日に福岡市内で開催された「世界一行きたい科学広場」(URL: <http://kagakuhiroba-fukuo.wixsite.com/home>, [https://twitter.com/kagaku\\_fku\\_2016](https://twitter.com/kagaku_fku_2016)) に出展した。
- ・ 前述の(3)~(5)に関する成果を、国内外での学会発表や、“Polymer Chemistry” , “Macromolecules” , “Polymer” , “X 線分析の進歩 48” などの論文掲載により公表した。