

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：分子結合制御の新手法開発プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平 成 2 9 年 度

研究開発課題名：

タフポリマーを実現する成形加工による高次構造制御および破壊挙動解析

研究開発機関名：

国立大学法人山形大学

研究開発責任者

伊藤 浩志

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

高分子材料の高タフネス化のための基礎研究として、大変形・高速衝撃下での拘束ひずみ解放のコンセプトに基づき、レオロジー測定、モルフォロジー観察、SPring-8を代表とする高強度X線などを利用したプロセス中のその場解析技術、成形加工技術を用いて破壊機構の解明とタフ化の機構検討を行う。

また、当研究グループの特徴でもある成形加工技術を活かし、よりタフで耐熱性に優れる薄膜の加工技術の検討を行う。具体的には、熔融エレクトロスピンニング法によるナノ不織布繊維の開発、材料の超高分子量化と超臨界流体などを用いた加工技術の開発、ポリマーブレンドによる材料開発を行う。延伸により高分子材料のタフ化を図ることは知られているが、その際に重要と考えられる、分子鎖の配向結晶化における高分子のからみ合い点数、流動下での分子鎖中のからみ合い点の分布の変化や均一性の影響についてはほとんど分かっていない。また、ポリアミドと環動ポリマーのブレンドをナノアロイ化による構造制御については、環動ポリマーの最適配合比と熔融押出条件などの関係は未定であり、これらの最適化について検討する。

当該年度の研究実施内容を下記に示す。

【車体構造用樹脂強靱化プロジェクト】ポリアミド系新規ナノアロイの作製と基礎物性評価

ポリロタキサン (PR) のカプロラクトン鎖の末端をカルボン酸に変性し、ポリアミド 6 (PA6) と反応させ、高性能 PA6/カルボン酸変性 PR アロイを目指すための研究を行う。具体的には、PA6/カルボン酸変性ポリロタキサンを特殊成形加工法によってポリマーアロイ化させ、その高次構造と力学特性試験を行う。さらに、デジタル画像相関法 (DIC) を用いて破壊挙動の詳細な解析を進める予定である。また、併せてこれらのポリマーアロイを用いた繊維強化複合材料の研究に取り組む。

【燃料電池電解質膜薄膜化プロジェクト】燃料電池用イオン交換膜の高次構造および力学特性解析

分子量の異なった電解質膜の構造と力学特性を詳細に解析する。SPring-8で結晶構造などを詳細に計測し、その内部構造と分子運動性を解析する。

【Li電池セパレータ薄膜化プロジェクト】セパレータ膜の薄膜化と高強度化の基礎検討

セパレータ膜への応用展開を目標に、不織布高強度化として高耐熱性ポリマーを用いたエレクトロスピンニングを検討する。電極コレクターへの極細糸の形成挙動や、繊維ランダム化に対する基礎検討を行う。

【横断的共通課題プロジェクト】ポリマーの高タフネス化を実現するための破壊挙動解析

より高靱性な材料を開発するため、共通サンプルポリマーの劣化、脆化、破壊機構を明らかにする。具体的には、共通課題である非晶性ポリマー (PC、PMMA、PS、PP) の破壊メカニズム解明を行い、さらに劣化・脆化のメカニズムを明らかにする手法を開発し、タフ化への道のりをつける。

【横断的共通課題プロジェクト】ポリマーのタフネス化データベースの構築

これまで研究開発してきた新規タフ材料のデータを整理し、そのデータベースの構築を図る。

【横断的共通課題プロジェクト】新規ポリマーのタフ化研究

環動ポリマーブレンドを用いてポリマーナノアロイ化を行う。混練押出条件、ブレンド配合比を調節し、8軸熔融混練機や特殊スクリュを利用した高せん断条件 (混練温度、時間、回転数等) を制御することで、相分離構造を最適化し新規タフポリマーを作製した上で、そのモルフォロジー観察や力学特性評価を行う。さらに、加工プレスとして圧延プロセスを適用し、ポリマータフ化の基

礎検討を行う。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1. 進捗状況と成果

【車体構造用樹脂強靱化プロジェクト】ポリアミド系新規ナノアロイの作製と基礎物性評価

ポリロタキサン (PR) のカプロラクトン鎖末端をカルボン酸に変性し、ポリアミド 6 (PA6) と反応させ、高性能 PA6/カルボン酸変性 PR アロイを目指す研究を行った。具体的には、PA6/カルボン酸変性ポリロタキサンを 95/5(wt%)としてポリマーアロイ化させ、その面衝撃試験を行った結果、試験速度 10m/s において、PA6 単体はガラス化し脆性破壊するが、カルボン酸変性ポリロタキサンを混練した PA6 では延性破壊を示した。今後は、さらに低分子量ポリマー添加、エラストマー添加などにより更なる高靱性化材料を開発し、デジタル画像相関法 (DIC) を用いて破壊挙動の詳細な解析を進める予定である。また、併せてこれらのポリマーアロイを用いた繊維強化複合材料の研究に取り組む。

【燃料電池電解質膜薄膜化プロジェクト】燃料電池用イオン交換膜の高次構造および力学特性解析

分子量の異なった電解質膜の構造と力学特性を詳細に解析した。SPRING-8 での計測により、アイオノマーピークが数秒オーダーの緩和時間を持つことを示した。また、温度が高くなるにつれて、アイオノマーピークの緩和が早くなる傾向があることを示した。さらに、結晶構造の緩和はそれよりも時間がかかる (数時間以上) ことがわかった。また、緩和速度は分子量に強く依存しており、分子量が高くなるほど速度は遅くなる傾向があった。今後は、破壊メカニズムの解明のため、より詳細な X 線解析とポアソン比計測などを行う予定である。

【Li 電池セパレータ薄膜化プロジェクト】セパレータ膜の薄膜化と高強度化の基礎検討

セパレータ膜への応用展開を目標に、不織布高強度化としてメタ系アラミド樹脂を用いたエレクトロスピンニングを検討した。アラミド濃度 8~14wt%の範囲では、濃度増加とともに平均繊維径が 230→510nm と太くなった。電場強度 1.6kV/cm で極板間距離を 5,10,15cm と変更すると、5cm ではビーズの発生が見られたが、繊維同士の融着はやや改善の傾向であった。今後は、塩の除去やアニール条件を検討しながら強度確認を行う。さらに、コレクターへの極細糸の形成挙動や、繊維ランダムに対応するため、コレクター距離・電圧などを変化させて融着への影響を検討する。

【横断的共通課題プロジェクト】ポリマーの高タフネス化を実現するための破壊挙動解析

共通課題である非晶性ポリマー (PC、PMMA、PS、PP) の破壊メカニズム解明を行った。クリープ下で、時分割小角 X 線散乱測定により密度揺らぎと破壊挙動を観察した結果、PMMA の密度揺らぎを観察することができ、クリープ下でひずみ増加と共に散乱強度が増加していくのが観察された。これが破壊にどのように寄与するのかを明らかにするために、動的粘弾性測定による PC の副分散の緩和の観察を行った。その結果、副分散の部分は熱処理によってほとんど変化がなかったが、ガラス転移温度より少し低い温度の範囲において熱処理による影響が見られた。これは PC のみならず PMMA、PS にもみられる普遍的な現象であった。今後、熱処理温度や熱処理時間を変化させ、より詳細に検討する。

【横断的共通課題プロジェクト】ポリマーのタフネス化データベースの構築

データベース構築のため、メンバーと打合せを行い、入力項目の整理やデータ入力等を議論した。

その上で、これまでの測定データを整理し、一部入力作業を行った。今後は、これまでの作製サンプルのデータを整理・取り纏めてデータベースの構築を図る。

【横断的共通課題プロジェクト】新規ポリマーのタフ化研究

PCのスクラッチ性能の向上を目指して、ガラス転移点付近で圧延試験を行った。圧延したPCのスクラッチ性能を調べるために、九州大学にてスクラッチ試験を行った。その結果、圧延したPCの摩擦係数は多少小さくなった。これは圧延によってPCの表面が硬くなったためと考えられる。今後は、圧延条件を変更したサンプルや熱処理したサンプルを用意し、再度スクラッチ試験を継続的に検討する。また、PPや他非晶性材料についても併せて検討を行う予定である。

ASM社のセルムマイクロボール(SMB)を用いたPSのタフ化を試みた。これまでの研究によって、PSとSMB間の弱い界面密着性の影響で、変形時にSMBが機能していないことが分かった。また、分子鎖のキンクが生じやすいPSをマトリックスとした場合、SMBが変形する前に破壊が完了していることが分かった。さらに、PS/SMB系に対して、界面密着性の改善および局所的なキンクの発生を水添スチレン系熱可塑性エラストマー(SEBS)の少量併用によって改善した。その結果、PSの破断伸びが約8倍向上した。しかし、降伏強度の低下も生じた。今後は、分子鎖間の相互作用の最適化を行っていく予定である。

2-2. 新たな課題など

【横断的共通課題プロジェクト】ポリマーのタフネス化データベースの構築とポリマータフ化研究

クレイズ発生の詳細解析(高速偏光カメラ利用)と高速衝撃・引張り試験による発生挙動の評価を継続する。PC、PMMA、バイオPC、PS、PPなどの破壊挙動の詳細解析、熱老化試験、力学特性と高次構造評価などを実施する。さらに、理研合成PSサンプルの動的緩和測定とその力学特性評価を行うとともに、タフ化の基礎検討を行う。

圧延プロセスを適用した、PCやPP、さらにバイオPCなどの力学特性と高次構造解析、その表面スクラッチ性能を調べる。また、実製品への展開を考えて薬品耐性など基礎検討も行う予定である。今後は、圧延条件を変更したサンプルや熱処理したサンプルも用意し、タフ化のメカニズムの解明を図る。

ASM社セルムマイクロボール(SMB)や界面密着性の改善のため、界面活性剤や相容化材料の少量併用によって、新規ポリマーアロイの作製を行っていく。

3. アウトリーチ活動報告

- ・山形大学工学部出前講義として、茨城キリスト教学園高校を訪問し、ImPACTプログラムの取組みや山形大学グループでの研究を含め、「自動車に使われる最新の高分子」について紹介した。(参加者 約30名)