

平成27年 3月31日

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26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

当該年度におけるタフポリマーの成形加工による高次構造制御と破壊挙動解析のために、それぞれ3つのテーマに対して、下記の大きな目標を建てた。

### A: プラスチックの高タフネス化の基礎研究

より高靱性な材料を開発するには、まずは未解明となっているポリマーの劣化、脆化、破壊機構を明らかにする必要がある。そこで

○電解質膜の精密構造と力学特性評価、破断面観察

○ポリメタクリル酸メチル (PMMA) およびロタキサン変性 PMMA 樹脂の力学特性

それぞれの基礎的な物性の基礎検討を行った。

### B: 新規プロセス制御による構造制御とポリマー材料のタフ化

本グループがこれまで検討してきたプラスチック成形加工技術を活かし、各種部材の高タフネス化のためのプロセス開発を目的とする。本年度は、1、エレクトロスピンニング法によるポリマー溶融体または溶液からの多孔膜形成の可能性を検討した。さらに、高せん断加工機によるナノアロイ化の基礎検討を行った。

### C: 新たなポリエチレン系の多孔質セパレータの開発

多孔体膜の強度アップを目指して、設計指針を構築するため、ポリエチレンの分子量と強度の相関を明らかにすることを目指した。

## 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

#### A: プラスチックの高タフネス化の基礎研究

電解質膜に対して、膜厚の異なる (25 および 50  $\mu\text{m}$ ) の小角・広角 X 線散乱による解析を行った。また、同時に、力学測定においては、室温下 (32%湿度) での一軸引張り試験を行い、応力・ひずみの関係を調べた。さらに短冊状試料に、ノッチを負荷して、その亀裂の伝播の様子および応力・ひずみ特性を調べた。

さらに PMMA およびロタキサン変性 PMMA の相違を調べるために、力学特性を計測した。

#### B: 新規プロセス制御による構造制御とポリマー材料のタフ化

ここでは、混練押出条件、ブレンド配合比を調節しながら、特殊スクリュを利用し、せん断条件 (混練温度、時間、回転数等) による、ロタキサンの微分散を試みた。さらに、光散乱法を用いて分散性を評価することを目指した。

#### C: 新たなポリエチレン系の多孔質セパレータの開発

超高分子量ポリエチレンを利用したナノファイバーの作成を行った。エレクトロスピンニングを超高分子量ポリエチレンに適應するために、装置の作成、溶液、条件などの探索を行い、作製したフィルム表面構造を明らかにすることを試みた。

## 2-2 成果

### A:プラスチックの高タフネス化の基礎研究

X線散乱からは10nm程度のいわゆるアイオノマー由来の密度揺らぎに加えて、それよりも大きい50nm程度の大きさを持つ密度揺らぎによる構造が観測された。広角X線散乱測定においては、提供されたアイオノマー膜から結晶構造は観察されず、非晶由来と思われるブロードなアモルファスハローのみが観察された。厚みのことなる試料での差は小さく、ほぼ同じように力学特性を示すこと、また、ノッチ負荷した場合でも同じような破断ひずみが低下することが分かった、図1に示す、破断面観察からも明確な差が見受けられなかった。今後は、温度・湿度を変化させながら基礎的な力学評価を行うとともに、詳細な構造解析を進める。

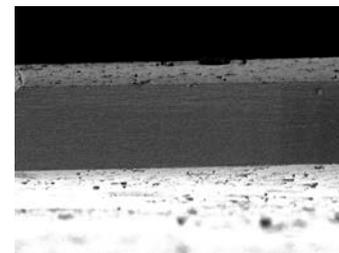


図1 電解質膜の破断面のSEM像

### B:新規プロセス制御による構造制御とポリマー材料のタフ化

混練したサンプルを光散乱測定によって、ギニエ解析より島構造の慣性半径を算出した結果、通常混練サンプルと比較して約25%の微細化を実現した。特に、スクリュ回転数1000rpmで混練したサンプルは、通常混練サンプルと比較して40%微細化し、高せん断加工の効果を見出した。これら微分散化したサンプルを用いて、マイクロ成形を行い力学特性評価用の試料を作製した。今後は、力学特性の評価とともに構造解析を進める予定である。

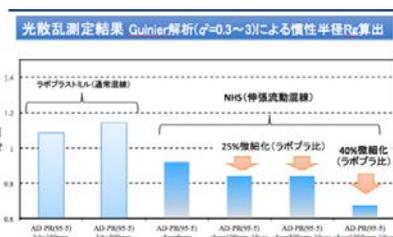


図2 高せん断混練を行ったサンプル（濃い青）としていないサンプル（薄い青）の慣性半径の変化

### C:新たなポリエチレン系の多孔質セパレータの開発

実験の流れとしてはホットスターラで135℃、10巻攪拌し、高温エレクトロスピンニングした後、SEMより構造観察を行いSEM画像より繊維径を測定した。

結果としては繊維径224nmほどの繊維を得ることができたが堆積量が少なかった。現状の良好条件は溶液濃度C= 0.025 wt% , ヒーター温度T= 150℃, 流量Q= 0.06 mL min<sup>-1</sup>となった。

## 2-3 新たな課題など

現在、電解質膜およびプロセス制御による材料のタフ化を目指して、種々の材料の構造と力学挙動の解析、材料の破壊挙動の解析、混練法の制御によるポリロタキサン材料の改善を目指す。特に、破壊挙動の計測については、現在始めたところであり、構造の変化と力学特性の相関を明らかにするべく研究を進める予定である。

また、エレクトロスピンニングにおいては、電場強度の影響、溶媒の混合比の影響を調べ、良好なエレクトロスピンニング条件を探る。特に、高温下でエレクトロスピンニングできる装置を作成し、現状のその後UHMWPEの分子量と繊維径の関係について調べていく。

## 3. アウトリーチ活動報告

なし