

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 27 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

ポリアミド系新規ナノアロイ化の基礎研究

高速せん断を利用したポリアミド6 (ナイロン6) とロタキサンのナノアロイ材料を作製する。まず、構造の微細化の達成及び試料のタフネス化の機構を探ることを目指す。その後、高せん断装置の利用および通常混練による試料の作製を行い、構造解析、物性の評価などを行う。

燃料電池用イオン交換膜の高次構造および力学特性評価

旭硝子製イオン交換膜 (フレミオン膜) の切り欠き試験片の物性評価手法を確立する。参照膜として Dupont 製イオン交換膜 (ナフィオン膜) との比較も行う。ナノインテンターを利用し、意図的に欠陥を付与したイオン交換膜に対して、その膨潤状態での延伸、破壊挙動の観察および熱処理や湿気がナノからミクロンメートルの構造と力学物性に及ぼす影響を明らかにすることを目指す。また、種々の条件でのラメラ構造、結晶構造の大きさを定量的に評価した。

リチウム電池用セパレータ膜の薄膜化と高次構造及び高強度化の基礎検討

超高分子量ポリエチレン (PE) を利用して、熔融エレクトロスピンニング (ES) を行い、リチウム電池用セパレータ膜の作製システムおよび最適な条件の探索を行う。さらに作製した試料の構造評価を行う。

自動車用グレージング材料用非晶性ポリマーアロイの作製と高強度化

ポリメチルメタクリレート (PMMA) へのポリロタキサンの添加による力学挙動の変化を精密に解析し、変形時のクレイズ形成のプロセスについて評価を目指す。ナノインテンターを利用し、表面弾性率や表面硬度の解析結果と引張試験や曲げ試験結果を総合的に議論する。

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

ポリマーのタフネス向上には、破壊挙動の評価方法の確立が必要となる。破壊時における評価方法を確立するため、基準サンプルとして、まずはポリカーボネートの熱処理前後における破壊特性や熱処理による構造変化などを評価する。

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

ポリアミド系新規ナノアロイ化の基礎研究

高速せん断加工を利用したポリアミド6 (PA6) とポリロタキサン (PR) とのブレンド試料を作製し、通常の2軸熔融混練試料と比較した結果、内部のドメイン構造サイズが約40%微細化していることが分かった。また、新規ナイロンブレンド材料の高速引張試験にも着手した。その結果、高せん断加工のサンプルは、引張弾性率、降伏応力、破断ひずみが増大しており、さらに曲げ特性も向上していることを示した。

燃料電池用イオン交換膜の高次構造および力学特性評価

ナフィオン膜とフレミオン膜の切り欠き試験片の物性評価手法を確立し、その場観察に成功した (図1)。ナノインデンターを利用して、点欠陥を付加した膜の一軸引張試験において、その点欠陥で不均一なレタデーションの進展変化が観測された。Essential Work of Fracture (EWF) の実験を行うため、リガメント長を統一した膜を用いて、ダブルノッチを入れた試料の延伸試験を行った。その結果、旭硝子

製イオン交換膜では、アニール温度が高い程 EWF が高い値を示した。さらに、同時に複屈折計測を行った結果、旭硝子製イオン交換膜は参照膜と比較して低い値を示し、結晶配向・分子配向が低いことが示唆された。一方、アニール温度における膜の高次構造の精密解析においては、ナノスケールの密度ゆらぎはアニール温度に対して増加する傾向が見られた。

リチウム電池用セパレータ膜の薄膜化と高次構造及び高強度化の基礎検討

超高分子量 PE を用いて、熔融エレクトロスピンニングによる不織布膜を実現するため、高温溶液状態で押出可能な ES 装置の改良を行った。アルミ製シリンジにバンドヒーターを設置し、シリンジ部を接地して収集板側に高電圧をかける仕様としている。静電紡糸ではたくさんのパラメータ（分子量、試料濃度、電圧、紡糸距離、電場強度、誘電率、導電率）があるため、まずは紡糸条件の探索を行った。通常の HDPE では、試料濃度が高くなるためか、結晶化によるノズルの詰まりが頻発した。濃度は粘度平均分子量を用いると重なり濃度から数点程度のからみ合い数を持つ濃度範囲が比較的紡糸性が良好である。ただし、安定な Whipping が生じるまでには至っていない。ポリマー、溶媒とも導電性が低いため、導電性の高い溶媒や電解質を導入した。この中で電解質を適量添加するとテーラーコーンが安定し、直線領域の下流側で Whipping が生じることを確認できた。

酸変成 PE (MH-PE) ポリエチレンオキシド (PEO) ブレンドを押出機中で混練し、これを水で洗浄して PEO を除去すると特定の組成において連続相構造と思われる構造を得ることができた。今後、この構造の微細化について検討を行う。

自動車用グレーディング材料用非晶性ポリマーアロイの作製と高強度化

PMMA とロタキサンのブレンド試料を用いて、曲げ試験の破壊直前の破断点ボイドの観察を行った。その結果、ボイドの体積分率は約 4.5 から 7%であった。

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

高速せん断加工されたポリカーボネート (PC) /PMMA ブレンド試料を用いて一軸引張過程の 2 次元複屈折測定を行った。その結果、PC/PMMA ブレンド (比率 8/2 もしくは 9/1) において最適な加工条件で作製された試料では、ネック伝搬は均一に進行し、PC 比率の高い試料では延性的な破壊に至ることが確認された。また、PC/PMMA 試料の高速衝撃試験において、一部試料では PMMA 単体よりも耐衝撃性が向上すること、試験速度 20m/s

(時速 72 km) においても延性的な挙動を示した (図 1)。

分子量の異なる PC を用いて、熱処理前後における塑性領域およびクレイズ形成応力の分子量依存性について調べた。その結果、分子量が大きくなるにつれ、塑性領域が大きくなり、クレイズ形成応力も大きくなることがわかった。また熱処理後、どの分子量においても熱処理前に比べて塑性領域が小さくなり、クレイズ形成応力は変化しないことを明らかにした。

2-2 成果

□プラスチック材料のタフネス化の基本データの取得

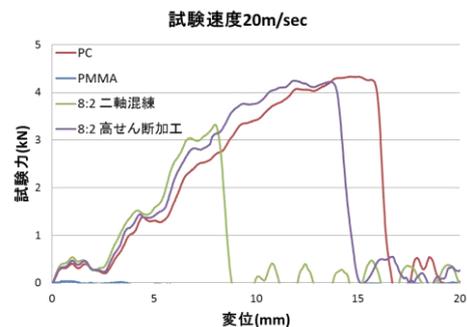


図 1 高速衝撃試験を利用した PC/PMMA 試料の応力-ひずみ曲線

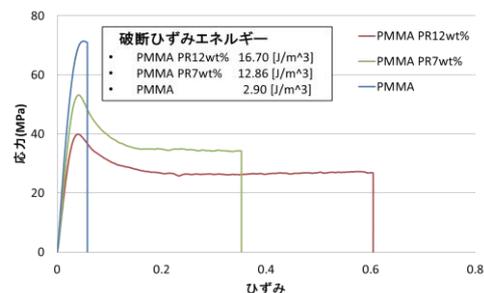


図 2 PMMA とポリロタキサンプレンドの応力ひずみ曲線

PMMA へポリロタキサン (PR) を添加することで延性挙動 (約 10 倍) を示すが、最適な PR 量があることを示した (図 2)。また、引張り過程の 2 次元複屈折測定より、PR が増えることで、不均一破壊に至ること、ボイドの形成が試料面内の様々場所から発生することが分かった。表面硬度をナノインデントで測定した結果、PR が増えることで、表面弾性率および表面硬度が低下することが明らかとなった。曲げ試験の破壊直前におけるボイドの観察を行った結果、ボイドの体積分率は破断近傍でもばらつきがあり、4.5~7%であった。

□ナノアロイ化の基礎データの取得

高せん断装置を用いた PA6/PP ブレンド作製を試みた結果、1 μ m 以下の PP ドメイン内に、数 10~100nm 程度の PA が内包されたサラミ構造の PA/PP ブレンドを得た。また 8 軸混練押出機を用いた PA6/PP と無水マレイン酸変性 PP のリアクティブプロセッシングを行った。その結果、200~500nm ほどの PP ドメインが分散したモルフォロジーを得た。

□新たなポリエチレン系の多孔質セパレータの開発

電解質添加による溶液導電率の向上により安定なテーラーコーンが形成され、Whipping が生じることが分かった。今後、この系について溶液試料や条件について最適化をはかり強度測定、バッテリー特性評価用サンプル作成を検討する。

2-3 新たな課題など

高せん断装置をさらに利用した新材料作製を行うため、試料の物性向上だけでなく、構造制御についても詳細に議論する必要がある。特に、その場観察による構造変化、物性の変化を精密に測定する必要がある。イオン交換膜の高タフネス化を実現するため、水や溶媒中でのフィルムの状態を精密に解析する必要がある。その場観察での構造解析や物性評価も必要となっている。超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE) のエレクトロスピンニング (ES) については極細化の条件探索、ES 装置の改良 (ニードルへの電場印加装置、高圧電源導入) などをさらに進める必要がある。それらの知見をもとに、A4 程度の大きさのサンプルを外部メーカーにて作製し、バッテリー搭載性の評価サンプル作製を検討する。

3. アウトリーチ活動報告

なし