

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：分子結合制御の新技术開発プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成28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

【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った。また、PA6/PR アロイについても、延伸速度による力学的挙動の変化などに着目して測定を進めた。

【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

まず、一軸変形プロセスにおける構造の変化やポアソン比について、種々のイオン交換容量、分子量などのパラメータとの相関解析を行う。昨年度に引き続き、ダブルノッチ試験による力学挙動、構造の変化の測定、フレミオン膜の吸水・乾燥時における構造変化を X 線散乱、熱測定などで明らかにすることを旨とする。

【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

電界紡糸の制御のため、溶液の導電性の高い材料を加えて、溶媒の制御を行った。また、ポリエチレン (PE) /ポリエチレンオキサイド (PEO) 系の共連続ナノポーラス構造の制御を行うことを試みた。

【透明樹脂強靱化プロジェクト】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

8 軸押出混練機によるポリメチルメタクリレート (PMMA) /ポリロタキサン (PR) ブレンドを作製し、モルフロジー解析及び機械特性評価を行うとともに、PMMA の脆性の改善を目指す。

【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

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、ポリカーボネートや PMMA 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

PR のカプロラクトン鎖の末端をカルボン酸に変性し、PA6 と反応させ、高性能 PA6/カルボン酸変性 PR アロイを目指した。今回は反応時間が長くなるように、8 軸熔融混練機を用いて、PA6/カルボン酸変性 PR アロイ=95/5 (wt%) を作製した。その結果、引張物性の向上は見られなかった。しかし、カルボン酸変性 PR に残留している溶媒があるということが分かり、その事が物性向上を阻害しているのではないかと考えた。

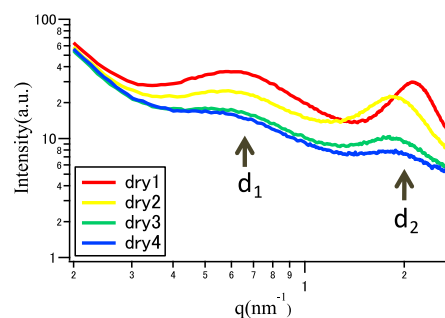
PA6/PR アロイにおいて、引張試験を 2mm/min で行った場合、ほとんど変化がなかったが、500mm/min で行ったところ、ナイロン単体に比べて、破断伸びが向上した。その原因を調べるためにサーモグラフィカメラを用いて、引張試験下でどの程度温度が変化しているのかを調べた。その結果、2mm/min で

はあまり温度上昇が見られなかったが、500mm/min では 80°Cを越えていることがわかった。この温度は PR の融点を越えているため、500mm/min では PR が運動しやすくなり、本来のスライディング効果が現れたのではないかと考えられる。現在結晶高次構造についても調べている。

【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

乾燥状態→湿潤状態→再乾燥状態という 1 サイクルにおいてナフィオン膜とフレミオン膜のナノスケール構造解析を行い、構造の比較を行った。再乾燥を行っても、もとの乾燥状態に戻ることはなく、初期状態と湿潤状態の中間的な状態までしか戻らないことが分かった。また、再乾燥フィルムは、不均一に「シワ」が入っており、応力が戻り切っていない可能性があることを示した。また、再乾燥した場合、水分子の影響によってナノスケールの構造が変化し、マイクロスケールの構造に影響をあたえることを示した。また、ダブルノッチを入れた膜の解析により、側鎖にイミド基を導入した二官能スルホンイミド膜で亀裂進展中の開口角が増大することがわかった。また、その際に生じる応力集中の緩和を確認した。そこで、ポリマー部分の剛直部と柔軟部の制御による特性向上を狙い、ポリマー種変化と試料延伸過程の複屈折の関係を観察し、二官能スルホンイミド膜で最も安定した複屈折分布が観察され、燃料電池用膜の新規開発につながることが出来た。

フレミオン膜の一軸引張変形過程における線形領域のポアソン比の測定を行い、イオン交換容量、分子量とアニール処理などの依存性を調べた。アニール処理温度ならびにイオン交換容量が上昇するにつれてポアソン比は低下が確認されたが、分子量依存性は確認されず、同程度のポアソン比を示した。さらに、乾燥状態→湿潤状態→再乾燥状態を繰り返し、構造の比較を行った。再乾燥後は水の影響が見られて 3 nm 程度の大きさを持つアイオノマーピークに水分子の大きさ程度の変化が見られることを示した。(右図) 湿潤状態の広角 X 線散乱測定では、主鎖の相関はほぼ見られず、側鎖の間の弱い相関のみが残った。なお、乾燥⇔湿潤を繰り返しても、構造の変化は見られなかった。イオン交換容量および分子量間の強度評価としてダブルノッチを用いた試験を行った。その結果、側鎖にイミド基を導入した二官能スルホンイミド膜で亀裂進展中の開口角が増大し、その際に生じる応力集中の緩和を確認した。また、ポリマー種変化と試料延伸過程の複屈折の関係を観察し、二官能スルホンイミド膜で最も安定した複屈折分布が観察された。



【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

UHMW-PE 溶液の導電性をあげるため、PE とは相容性がないが導電性の高いシクロヘキサノンを追加し、さらに電解質を追加した。さらに攪拌時間を長くすること、電場強度（電圧、シリンジ～コレクター距離）を変化させることではじめてウィッピングが観察され、コレクター上に比較的均一な厚みで膜状サンプルを得ることができた。このとき溶媒の一部はコレクター上に残留しているように見える。また、強度試験用サンプルを得るため外部でテストを行ったが、ラボでのテストを再現できなかった。このため、材料系を変更し、メタ型タイプのアラミドを用いて紡糸を行った。溶媒に電解質を追加することで溶解することができた。条件によっては静電紡糸が可能であり、今後、溶液や紡糸条件の最適化を

図る。ナノ繊維不織布の開発と平行して、PE/PEO 系非相溶ブレンドによる共連続ポーラス構造の開発を行った。PEO の分子量や PE の変性度、混練プロセスの最適化によって、直径 8 μm 以下の連続ポーラス構造を有するブレンド品を得た。透気度等の物性は良好であったが、薄膜化後の機械特性に課題があるため、二軸延伸による強度向上および新規熔融混練プロセスによるポーラス径の更なる微細化を試みる。

【透明樹脂強靱化プロジェクト】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
8 軸押出混練機による PMMA/ポリロタキサン (PR) ブレンドを作製し、モルフォロジー解析及び機械特性評価を行った。その結果、2 軸熔融混練サンプルとの大きな違いは見られなかったが、PR が数十 nm のドメイン径で微分散したことが分かった。衝撃試験において破壊領域が縮小する傾向がみられたが、破壊モードは脆性破壊だった。

PMMA の脆性を改善しようと、ガラス転移点より 30 $^{\circ}\text{C}$ 低い温度で、PMMA の圧延試験を行った。その結果、厚さ 4mm の PMMA の平板を 2.5mm に圧延することができた。また、曲げ試験において、圧延後の PMMA は延性を示した。

【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

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、ポリカーボネートや PMMA 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した。PMMA の密度揺らぎを観察した結果、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、熱処理を行ったあたりの温度に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。一方、PC、PMMA においてクリープ下で密度揺らぎが増長されることが、時分割小角 X 線散乱測定により明らかとなった。その後、その散乱プロファイルに対して、debye-buche 型散乱関数と orstein-zernike 型散乱関数の和によってフィッティングを行った結果、PC、PMMA ともに debye-buche 型散乱関数から求められる相関長はひずみが増加してもほとんど変化がなかったが、ornstein-zernike 型散乱関数から求められる相関長は、PC の場合、ひずみ増加とともにそれが増加していくが、PMMA の場合、その変化がないことが分かった。これから分子量による変化や熱処理による影響も調べていく予定である。

2-2. 新たな課題など

【車体構造用樹脂強靱化プロジェクト関連】 8 軸熔融混練機を用いて、PA4/PR ナノアロイ化のための加工条件最適化・力学特性評価を行う。

【燃料電池電解質膜薄膜化プロジェクト関連】 吸水プロセスの比較的早いプロセスと遅いプロセスでの違いを観測する。また、吸水率などについて変化を測定する。新規膜やその他の条件の膜について精密構造解析を行い、その相違について議論する。

【Li 電池セパレータ薄膜化プロジェクト関連】 条件の最適化を検討することでナノ繊維不織布を作製し各種強度試験を行う。BioPC および PBS の新規対象材料に対して、PR 添加による高タフネス化の基礎検討を行う。

【透明樹脂強靱化プロジェクト関連】 8 軸溶融混練および高せん断加工機を用いて PMMA/PR の加工条件の最適化と力学特性の評価を評価する。高圧プレスによる PMMA 成形を行う。

【横断的共通課題プロジェクト関連】 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、PMMA/PC ナノアロイ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 s PS サンプルの動的緩和泳力学特性評価を行う。

3. アウトリーチ活動報告

高校訪問時における大学の研究紹介の中で、ImPACT プログラムの紹介および実際に山形大学グループでの研究を紹介した。（URL 参照 <http://ichlife.sblo.jp/article/177431006.html>）