

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 2 9 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、バルジ試験法、二軸伸長法、粘弾性追従型疲労試験法、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である。その上で、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。

当該年度は、以下のような検討に取り組んだ。

- (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」、「突刺試験」、「圧縮試験機」、「スクラッチ試験機」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、圧縮試験、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) エラストマー材料の高強度化
- (4) 高強度材料創製のための材料表面改質法
- (5) 透明高分子材料のスクラッチ特性

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
 - ・等温結晶化および急冷条件で調製したナイロン 12 フィルムについて、バルジ試験過程において、放射光広角 X 線回折 (WAXD) 測定および赤外吸収分光測定により、昇圧過程および降圧後の結晶構造およびコンフォメーション変化を追跡した。
 - ・無定形高分子 (ポリメチルメタクリレート (PMMA) およびポリカーボネート (PC)) の疲労試験過程におけるその場放射光 SAXS 測定より、クラックやクレースの生成など、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の追跡を可能とし、今後定量的な議論へ展開する。
 - ・ゴム状態およびガラス状態のブロックを有するブロックコポリマーブラシグラフトシリカフィルムについて、一軸伸長過程およびバルジ変形過程においてその場超小角 X 線散乱測定を行った。
- (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、結晶性高分子としてポリプロピレン (PP) フィルム、エラストマー材料としてポリウレタンについて行った。
 - ・一軸伸長試験、二軸伸長試験、突刺試験、スクラッチ試験、圧縮試験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。スクラッチ試験後の試料で、分子配向状態の三次元空間依存性を評価した。

(3) エラストマー材料の高強度化

- ・多環芳香族ジイミド骨格の凝集に基づくネットワーク構造構築によって新規エラストマーを創製し、その分子鎖凝集構造と粘弾性、力学物性を評価した。
- ・理研 侯先生提供のシンジオタクチックポリスチレンと水添ポリイソプレンからなるブロック共重合体エラストマーに対し分子鎖凝集構造解析と力学物性評価を行った。

(4) 高強度材料創製のための材料表面改質法

- ・これまでの知見をもとに、ポリマーブラシの合成法についてまとめた。

(5) 透明高分子材料のスクラッチ特性

- ・押し込み並びにスクラッチ過程における複屈折性および応力分布のその場評価を行える装置を開発した。それを利用して、PC および PMMA について荷重増分法でのスクラッチ測定を行った。

2-2 成果

(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

- ・新規解析手法の確立は達成され、温度変化や圧力範囲の広範化など改良を進めている。バルジ試験法に関しては、他機関の試料の測定や装置の貸し出しも行っており、プロジェクト遂行に有用な装置になりつつある。
- ・等温結晶化および急冷条件で調製したナイロン 12 フィルムについて比較測定を行った結果、等温結晶化試料の結晶部はより弾性的に、急冷試料の結晶部はやや弾性が低く塑性変形を示すことが明らかとなった。
- ・ゴム状態およびガラス状態のブロックを有するブロックコポリマーブラシグラフトシリカフィルムについて、シリカ粒子間距離の変化等を明らかにした。

(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

- ・PP フィルムについて、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。

(3) エラストマー材料の高強度化

- ・シンジオタクチックポリスチレンと水添ポリイソプレンからなるブロック共重合体エラストマーにおいて、シンジオタクチックポリスチレンの結晶化により、伸長歪みによるドメインの塑性変形が抑制されることを明らかにした。

(5) 透明高分子材料のスクラッチ特性

- ・PC および PMMA に対するスクラッチ測定の結果、PMMA と比較して、PC の方が大きなリターデーション変化を生じるとともに、その変化が生じる領域も広い傾向が確認された。これは押し込み試験でも同様であった。

2-3 新たな課題など

- ・湿度調整下での力学変形試験を実施できる装置の開発

3. アウトリーチ活動報告

- ・平成 29 年 10 月 14 日、福岡市立舞鶴小中学校で開催された「世界一行きたい科学広場（URL:

<http://kagakuhiroba-fukuo.wixsite.com/home>, https://twitter.com/kagaku_fku_2016)」に出展した。その際、PMMAに加え、PCおよび炭素繊維強化プラスチックの落錘試験を行い、高分子の独特の性質を目で見て触って感じることでできる実験に挑戦してもらった。

- 平成 29 年 11 月 3 日、高原教授が福岡県立修猷館高校で出前授業を行い、高校 1, 2 年生を対象に、ソフトマテリアルについて基礎と応用の両面から紹介した。