

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月5日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21099

研究課題名(和文) 分子鎖配向と分子間相互作用を利用した高強度な非晶性高分子ガラスの設計

研究課題名(英文) Design of high mechanical strength for amorphous polymer glass by using chain orientation and intermolecular interaction

研究代表者

信川 省吾 (Nobukawa, Shogo)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50609211

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子配向と分子鎖間相互作用を利用することで、アクリル高分子フィルムの力学強度の向上を試みた。加熱延伸により分子鎖を配向させることで、延伸方向には弾性率や引張強度が向上するが、垂直方向にはどちらも低下することが判明した。しかしながら、ポリエチレングリコールグラフト鎖導入や、リチウム塩添加により、分子鎖間に相互作用が導入され、その結果、垂直方向の力学強度の低下が抑えられることが明らかとなった。また、引張試験と複屈折を組み合わせた測定により、分子配向にともなう引張強度の向上は、クレーズ形成応力の低下と関係することが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、分子配向と分子間相互作用を利用して、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)などの汎用高分子の力学強度を向上させることを目的とした。従来、PMMAは弾性率に優れるが、非常に脆いことが課題であった。しかしながら、加熱延伸による配向と、水素結合性グラフト鎖や金属塩添加による強い分子間相互作用を組み合わせることで、力学強度の向上を達成することができた。これらの手法は簡便であり、より高強度な高分子材料への展開が期待できる。また、分子配向による高強度化のメカニズムについて、新たに応力光学則を用いたアプローチを行っており、学術的な意義も大きいと言える。

研究成果の概要(英文)：In this study, we improved mechanical properties of acrylic polymer films by using molecular orientation and intermolecular interaction. We found that the molecular orientation, which is induced by hot-stretching, enhanced Young's modulus and tensile strength in machine direction (MD) of the acrylic polymers, but decreased them in transversal direction (TD). However, introducing graft chains of poly(ethylene glycol) and adding lithium salt could suppress the decrease of mechanical properties in TD due to the intermolecular interaction between polymer chains. Moreover, the combination of tensile test and birefringence measurement revealed that the enhancement of tensile strength by molecular orientation was associated with the reduction of stress for crazing formation in the polymer films.

研究分野：高分子物性、固体レオロジー、光学物性

キーワード：ポリメタクリル酸メチル 分子配向 分子間相互作用 金属塩 靱性 力学異方性 配向フィルム

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素や水素を主成分とする高分子は、金属や無機物と比べて、軽量性、成形加工性、柔軟性などに優れており、様々な用途に利用されている。近年では、ポリカーボネート (PC) やポリメタクリル酸メチル (PMMA) などの非晶性透明高分子は、成形加工性、軽量性の観点から自動車や光学用途の無機ガラス代替材料として注目されており、力学強度、耐熱性、耐衝撃性、耐薬品性などの更なる物性向上が望まれている。通常、高分子材料の力学強度や耐熱性を向上させるため、結晶化の促進やフィラーやナノ繊維との複合化、異種高分子ブレンドが利用されるが、これらの方法では透明性の低下や脆化などが生じ、無機ガラス代替への応用は難しい。[例えば、Kausch, Polymer Fracture, Springer (1987), Hata et al., Nano Lett., 12, 2710 (2012), Argon et al. Polymer, 40, 2347 (1999)]

一方、高分子フィルムを延伸させると、延伸方向の弾性率が向上することが知られている。この時、フィルムの透明性は維持されるため、透明高分子材料の高強度化が期待できる。しかしながら、本手法では垂直方向の弾性率は低下し、力学的な異方性が生じてしまう。[Ward, Structure and Properties of Oriented Polymers, Chapman & Hall. (1997)]

2. 研究の目的

最近、我々は PMMA や PC に金属塩を添加することで、ガラス転移温度や弾性率が向上することを見出している。[Miyagawa, Nobukawa et al., J. Polym. Sci. B, 54, 2388 (2016)] 金属塩は高分子中でほぼ完全に電離しており、赤外分光測定の結果、PMMA や PC のカルボニル基と金属イオン (陽イオン) が相互作用していることが判明した。図 1 に示すように、この静電相互作用は分子鎖間にはたらくため、上記の配向フィルムにおける垂直方向の力学的欠点を補填する可能性がある。そこで、本研究では、分子配向と分子鎖間相互作用を組み合わせることで、PMMA などの透明高分子材料の高強度化を目指した。また、金属イオンとの相互作用の代わりに、水素結合を利用した検討も試みた。

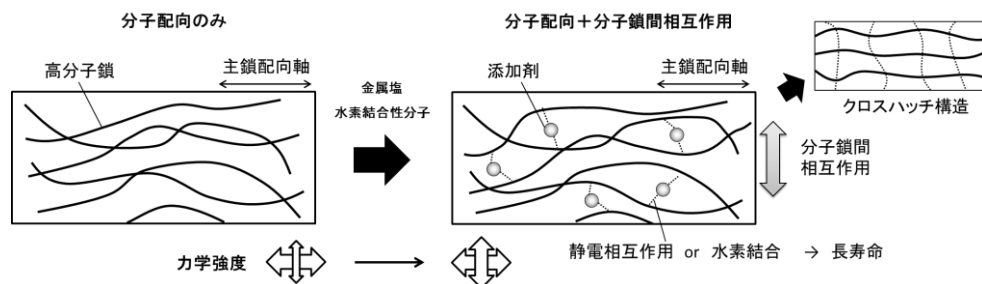


図 1. 分子鎖間相互作用による高分子フィルムの力学強度変化。延伸軸に対し垂直方向に相互作用が生じることで、疑似的なクロスハッチ構造が形成され、材料全体の力学強度が向上する。

3. 研究の方法

まず、分子配向と分子間相互作用、2つの影響を独立に評価した後、両者を合わせた高分子フィルムの高強度化を試みた。また、力学特性としては、弾性率、引張強度 (降伏ひずみ、破断ひずみ) を評価対象とした。

(1) 分子配向による高分子フィルムの力学異方性への影響

加熱延伸条件 (温度、延伸比) を変化させ、PMMA や PC の配向フィルムを作成し、弾性率や引張強度の異方性を調べるとともに、複屈折や赤外分光測定を併用し、力学異方性発現メカニズムについて分子レベルでの解明を目指す。

(2) 金属塩添加とグラフト鎖導入による PMMA の力学強度向上

既にガラス転移温度の向上が報告されている Li 塩 (図 2) の添加や、ポリエチレングリコール (PEG) グラフト鎖の導入により、PMMA 鎖間の分子間相互作用を増強し、力学強度の向上を試みる。

(3) 水素結合性高分子添加による力学強度への影響

柔軟なエチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) を PMMA に少量混合させることで、引張強度の向上を図る。なお、EVOH は PMMA と相溶性が低いため、相溶化剤を用いた検討も行う。

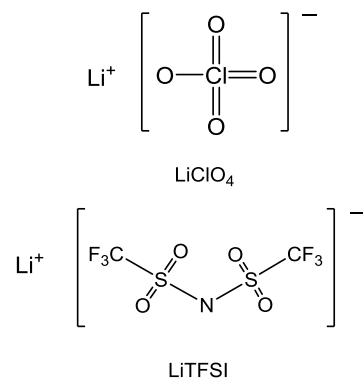


図 2. Li 塩の化学構造

4. 研究成果

(1) 分子配向による高分子フィルムの力学異方性への影響

PMMA、PC フィルムをそれぞれの T_g+10 °C の温度で加熱延伸し、配向フィルムを作成した。延伸倍率は 1.0 - 2.5 とした。得られたフィルムの延伸方向 (MD)、垂直方向 (TD) について室温 (25 °C) で引張試験を実施したところ、図 3 のように、PMMA、PC とともに MD では引張強度が増加し、TD では低下することが判明した。特に、延伸前の PMMA は脆性であるが、1.5 倍延伸で降伏点を示し、延性へと転移することがわかった。さらに、元々延性であった PC については、延伸後は降伏点以降の応力の立ち上がり、すなわちひずみ硬化挙動が観測されたものの、TD については脆化するという結果が得られた。

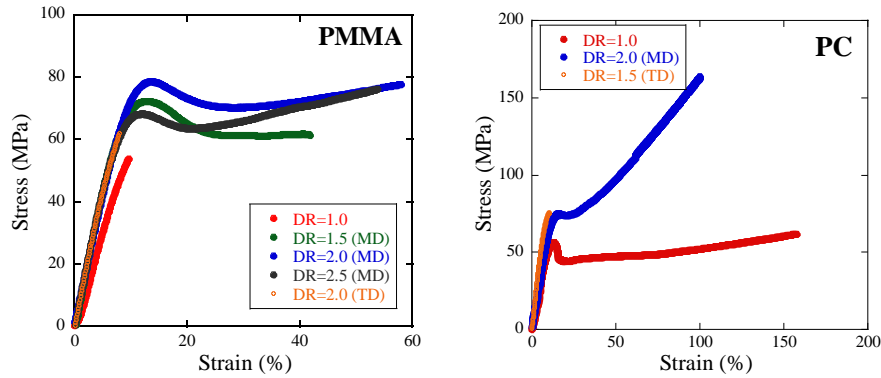


図3. 異なる延伸比 (DR) における PMMA、PC 延伸フィルムの引張試験の結果

延伸にともなう PMMA フィルムの脆性-延性転移における分子配向の影響を調べるため、種々の延伸温度、延伸比で配向フィルムを作成し、フィルムの MD について引張試験の結果を比較した。図は省略するが、延伸温度によらず、配向度が 0.05 を超えると降伏点が観測され、脆性-延性転移に関して閾値が存在することが明らかとなった。

次に、延性を示す配向フィルムについて、引張変形中の分子配向状態を追跡するため、応力-複屈折同時測定を行った。その結果を図 4 (a) に示す。降伏前に破断する脆性の無配向 (DR=1.0) フィルムでは、複屈折は応力に比例しているが、延性の配向 (DR=1.75) フィルムでは、複屈折は応力に比例しない。この結果に次式の修正応力光学則 [Inoue et al., *Macromolecules*, 31, 6977 (1998)] を用いて、応力 σ 、複屈折 Δn のガラス成分、配向成分に分離し、配向度を見積もった。

$$\sigma = \sigma_R + \sigma_G \quad (1)$$

$$\Delta n = \Delta n_{res} + \Delta n_R + \Delta n_G = \Delta n_{res} + C_R \sigma_R + C_G \sigma_G \quad (2)$$

分離した配向度を図 4 (b) に示す。もともと配向しているため、ひずみ=0 で配向度は 0.08 程度であるが、試験開始直後、配向度は変化せず、降伏点 (ひずみ=0.08) の手前で増大し始めることがわかる。一方、ガラス状態の無配向フィルムでは、微小ひずみに対して擬アフィン変形に従って分子鎖は配向する。しかしながら、図に示したように、配向フィルムではひずみ印加直後の傾きが擬アフィンに従わない。この理由は現在のところ不明であり、今後、他の高分子の利用や赤外分光法を利用した解析を行い、明らかにする予定である。

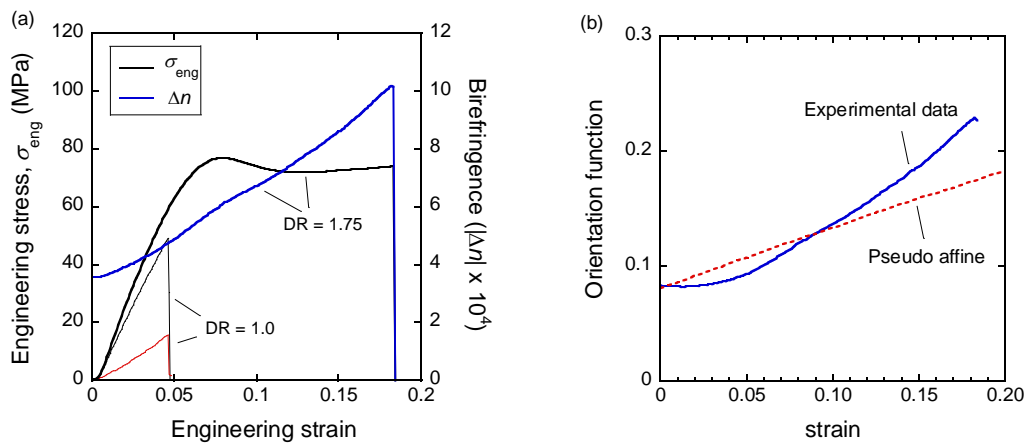


図4. (a) 延伸比 (DR)=1.0, 1.75 の PMMA フィルムの引張試験時の応力と複屈折変化。
(b) 修正応力光学則を用いて評価した配向度の変化。

(2) 金属塩添加とグラフト鎖導入による PMMA の力学強度向上

冒頭で述べたように、Li 塩を少量添加すると PMMA の Tg が向上する。これは、PMMA のカルボニル基の赤外吸収ピーク (図 5) において、低波数側にショルダーが観測されることから、Li イオンと PMMA 間に静電的な相互作用に起因すると結論づけた。しかしながら、メインの吸収ピークはほとんど移動していないことから、Li⁺-カルボニル基間の結合は容易に解離し、PMMA 鎖間の摩擦を増加させていると考えた。この緩い相互作用が引張特性にも影響を与えると考え、過塩素酸リチウム (LiClO₄, 図 2)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム (LiTFSI, 図 2) を同一モル濃度で PMMA に添加し、引張試験を行った。その結果を、図 6 に示す。LiClO₄ 添加により、弾性率は向上したものの、脆性は改善されていない。一方、LiTFSI 添加では、弾性率はほとんど変わらないが、延性を示し、引張強度が向上した。図 5 より、Li⁺-カルボニル基間の相互作用の強さは LiClO₄ > LiTFSI であり、弱い相互作用が引張特性を向上させたと結論づけられる。

Li⁺はポリエチレングリコール(PEG)に配位することが知られており、高分子電解質などに用いられている。そこで、PEG(平均重合度 4.5)を PMMA にグラフトした PMMA-PEG を合成し、Li⁺との相互作用による引張特性への影響を調べた。その結果を図 6 に示す。PEG のグラフト率は、重量比で 5.5 wt% である。LiClO₄、LiTFSI とともに、延性とはならなかったものの、弾性率、破断強度、破断ひずみの向上が確認された。図には示していないが、グラフト率を 3 wt% まで下げることで、降伏点が現れ、延性を示すことが見いだされている。

赤外スペクトル測定から、Li⁺-カルボニル基(PMMA)、Li⁺-エーテル基(PEG)の相互作用の有無を調べた。その結果、LiClO₄ ではどちらの相互作用も確認できたが、LiTFSI では Li⁺-カルボニル基間の相互作用のみが観測され、Li 塩のカウンターアニオンの種類が力学強度に影響することが示唆された。

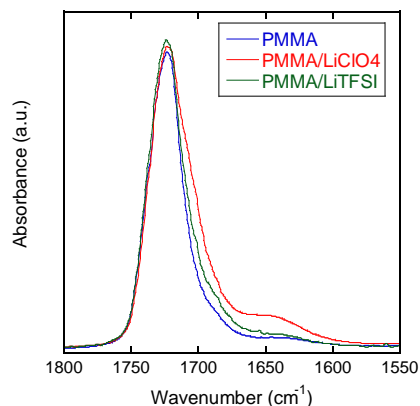


図 5. Li 塩添加 PMMA における Li イオンとカルボニル基の相互作用

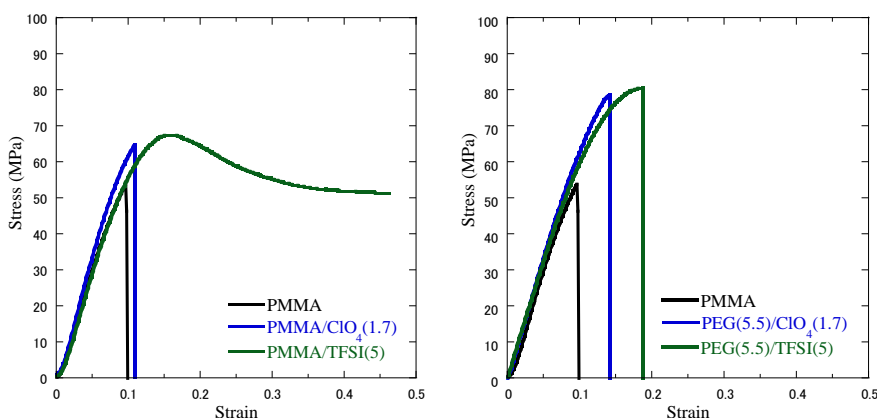


図 6. Li 塩添加 PMMA および Li 塩添加 PMMA-PEG フィルムの引張試験の結果。図中の数字は PMMA に対する PEG グラフト鎖導入率(wt%)、Li 塩の重量分率(wt%)を表している。

(3) 水素結合性高分子添加による力学強度への影響

次に水酸基を有する EVOH を PMMA に添加し、引張特性への影響を調べた。PMMA に対し EVOH を 5 wt% の重量比で添加したフィルムでは、図 7 のように不透明となり、非相溶であることが示された。実際に、図 8 の PMMA のカルボニル基の赤外吸収ピークは、EVOH 添加後も変化しておらず、分子間の相互作用は確認できなかった。

そこで、LiTFSI を 0-5 wt% の割合で添加したところ、図 7 のように透明性が向上し、相溶することがわかった。示差走査熱量測定の結果、この結果は EVOH の結晶性の低下が関係することが示唆された。また、引張特性を調べたところ、弾性率は低下したものの、破断ひずみを大きく向上させることに成功した。(図 8)

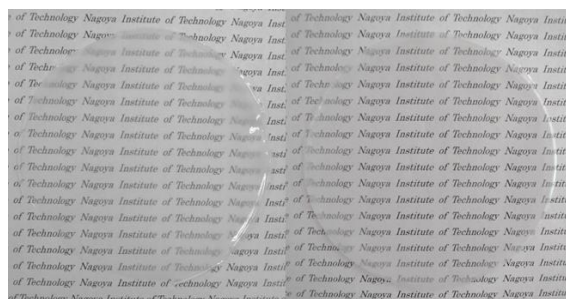


図 7. (左)PMMA/EVOH, (右)PMMA/EVOH/LiTFSI の透明性の比較

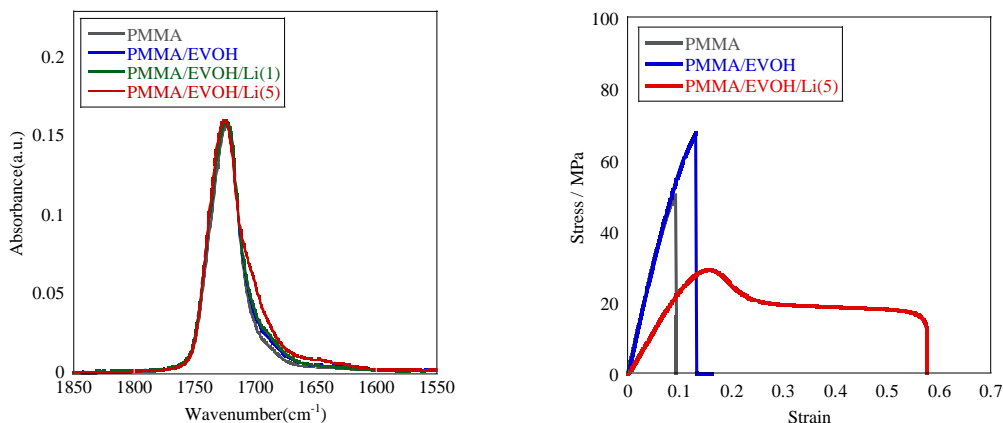


図 8. PMMA, PMMA/EVOH, PMMA/EVOH/Li 塩の(左)赤外吸収ピーク, (右)引張特性の比較

以上の結果より、脆性材料である PMMA に対し、分子配向および Li イオンや水素結合による分子間相互作用を利用することで、透明性を保ったまま破断ひずみを向上させ、高強度化できることが示された。しかしながら、高強度化のメカニズムについては十分に理解されておらず、分子ダイナミクス、分光学的手法や自由体積理論など、分子レベルでの解明が必要である。また、分子配向法では力学強度の異方性の更なる低減が必要であり、分子間相互作用の導入では、弾性率の低下が課題となっているため、他の金属イオン種や水素結合性高分子の検討も行う予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① **S. Nobukawa**, “Design of birefringence and its wavelength dispersion for cellulose derivatives using substitution, low-mass additive, and porous structure”, *Polymer Journal*, in press (published online) (2019), peer reviewed. DOI: 10.1038/s41428-019-0199-y
- ② M. Maeda, **S. Nobukawa**, K. Inomata, M. Yamaguchi, Effect of molecular size on the correlated dynamics of low-mass molecule and local chain motion in antiplasticized polycarbonate, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, in press. (2019), peer reviewed.
- ③ H. Sugimoto, C. Naruse, Y. Takayanagi, K. Inomata, **S. Nobukawa**, E. Nakanishi, “Preparation of Flexible Transparent Acryl/Alumina Nano-Hybrid Materials exhibiting Low Thermal Expansion Coefficient”, *Journal of Polymer Research*, **25**, 228 (2018), peer reviewed. DOI: 10.1007/s10965-018-1627-y
- ④ K. Hatamoto, H. Shimada, M. Kondo, **S. Nobukawa**, M. Yamaguchi, “Effect of acetyl substitution on the optical anisotropy of cellulose acetate films”, *Cellulose*, **25**, 4453-4462 (2018), peer reviewed. DOI: 10.1007/s10570-018-1890-4
- ⑤ **信川省吾**, “透明高分子材料の光弾性係数の低減”, *マテリアルステージ*, **18**, 43-50, (2018), 査読なし
- ⑥ **信川省吾**, “分子・ナノ構造を基盤とした高分子フィルムの複屈折制御, 逆波長分散性を示す位相差フィルムの設計”, *化学と工業*, **71**, 234-235, (2018), 査読なし
- ⑦ **S. Nobukawa**, S. Hasunuma, T. Sako, A. Miyagawa, M. Yamaguchi, “Reduced stress-optical coefficient of polycarbonate by antiplasticization”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **55**, 1837-1842 (2017), peer reviewed. DOI: 10.1002/polb.24433
- ⑧ K. Inomata, C. Katsura, **S. Nobukawa**, H. Sugimoto, E. Nakanishi, “Solvent-responsive coloring behavior of colloidal crystal films consisting of cross-linked polymer nanoparticles”, *Colloid and Polymer Science*, **295**, 1709-1715 (2017), peer reviewed. DOI: 10.1007/s00396-017-4147-0
- ⑨ A. Kiyama, **S. Nobukawa**, M. Yamaguchi, “Birefringence control of solution-cast film of cellulose triacetate”, *Optical Materials*, **72**, 491-495 (2017), peer reviewed. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.06.048
- ⑩ H. Shimada, **S. Nobukawa**, T. Hattori, M. Yamaguchi, “Wavelength dispersion of birefringence of oriented polyethylene films”, *Applied Optics*, **56**, 3806-3811 (2017), peer reviewed. DOI: 10.1364/AO.56.003806
- ⑪ T. Danjo, Y. Enomoto-Rogers, H. Shimada, **S. Nobukawa**, M. Yamaguchi, T. Iwata, “Zero birefringence films of pullulan ester derivatives”, *Scientific Reports*, **7**, 46342 (2017), peer reviewed. DOI: 10.1038/srep46342
- ⑫ **S. Nobukawa**, A. Nakao, S. Kultida, P. Pulkerd, H. Shimada, M. Kondo, M. Yamaguchi, “Birefringence and strain-induced crystallization of stretched cellulose acetate propionate films”, *Polymer*, **111**, 53-60 (2017), peer reviewed. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.01.027
- ⑬ A. Miyagawa, V. Ayerdurai, **S. Nobukawa**, M. Yamaguchi, “Viscoelastic properties of poly(methyl methacrylate) with high glass transition temperature by lithium salt addition”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **54**, 2388-2394 (2016), peer reviewed. DOI: 10.1002/polb.24227

[学会発表] (計 20 件)

- ① **信川省吾**, 逆可塑剤および分子配向によるポリカーボネートの光弾性係数制御, 2019 年電子情報通信学会 総合大会, 東京 (早稲田大学), 2019 年 3 月 19-22 日 (招待講演)
- ② **信川省吾**, 透明高分子材料の強度化および光学特性制御 透明高分子材料の強度化および光学特性制御, 2018 年度繊維学会東海支部講演会, 愛知 (名古屋工業大学), 2019 年 3 月 8 日 (招待講演)
- ③ **信川省吾**, 澤井萌乃, 猪股克弘, 分子配向にともなうアクリルフィルムの脆性-延性転移, プラスチック成形加工学会第 26 回秋季大会 (成形加工シンポジウム'18), 静岡浜松, 2018 年 11 月 26-27 日

- ④ **信川省吾**, 配向および構造制御による高分子光学フィルムの高性能化・高機能化, 2018年度九州地区高分子若手研究会・冬の講演会, 宮崎, 2018年11月9日(招待講演)
- ⑤ **信川省吾**, 配向相関を利用した高分子延伸フィルムの高機能化, 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 愛知(名古屋大学), 2018年11月3日(依頼講演)
- ⑥ **信川省吾**, 澤井萌乃, 柘植菜名美, 猪股克弘, 分子配向によるガラス状高分子の脆性-延性転移, 第66回レオロジー討論会, 福岡, 2018年9月17-19日
- ⑦ **S. Nobukawa**, “Photo-elastic property of oriented polycarbonate film”, World Polymer Congress, Macro 2018, Cairns, Australia, 2018年7月1-5日
- ⑧ **信川省吾**, 澤井萌乃, 柘植菜名美, 猪股克弘, ポリメチルメタクリレートフィルムの引張特性に与える分子配向の影響, プラスチック成形加工学会第29回年次大会, 東京(タワールホール船堀), 2018年6月20-22日
- ⑨ **S. Nobukawa**, “Anisotropy of photo-elastic coefficient in oriented polycarbonate film”, The 7th Pacific Rim Conference on Rheology (PRCR 2018), Ceju, Korea, 2018年6月10-15日(Keynote Speaker)
- ⑩ **信川省吾**, 配向相関やポーラス構造を利用したバイオベースプラスチックの複屈折制御, 第67回高分子年次大会, 愛知(名古屋国際会議場), 2018年5月23-25日(招待講演)
- ⑪ **信川省吾**, 絹村大樹, 猪股克弘, アゾベンゼン添加高分子フィルムの配向複屈折と光異性化, 高分子基礎研究会2017, ホテルニューサンピア敦賀, 2017年11月24-26日
- ⑫ **信川省吾**, 前田真衣, 猪股克弘, 逆可塑化ポリカーボネートの力学特性と局所ダイナミクスの関係, 第65回レオロジー討論会, 新潟(朱鷺メッセ), 2017年10月17-19日
- ⑬ **S. Nobukawa**, “Photo-elastic Property of Antiplasticized Polycarbonate”, 25th POLYCHAR 2017, Kuala Lumpur, Malaysia, 2017年10月9-13日(Invited Speaker)
- ⑭ **信川省吾**, 前田真衣, 猪股克弘, 逆可塑剤添加ポリカーボネートの力学物性とダイナミクス, 第66回高分子討論会, 愛媛大学, 2017年9月20-22日(依頼発表)
- ⑮ **信川省吾**, 絹村大樹, 猪股克弘, 光により可逆的に複屈折が変化するアクリルフィルム, 第66回高分子学会年次大会, 千葉(幕張メッセ), 2017年5月29-31日
- ⑯ **信川省吾**, 絹村大樹, 猪股克弘, PMMAガラス中の光異性化分子の配向メモリ, レオロジー学会第44年会, 京都(京都大学宇治キャンパス), 2017年5月18-19日
- ⑰ **信川省吾**, 高分子材料の複屈折におよぼす分子配向やマイクロ構造の影響, 高分子講演会東海, アクトシティ浜松, 2016年12月20日(招待講演)
- ⑱ **信川省吾**, 絹村大樹, 猪股克弘, PMMA延伸フィルム中におけるアゾベンゼンの光異性化と複屈折変化, 第64回レオロジー討論会, 大阪(大阪大学), 2016年10月28-30日
- ⑲ **信川省吾**, 透明高分子材料の力学および光学的性質の制御, 第157回東海高分子研究会講演会(夏期合宿), 岐阜(長良川観光ホテル石金), 2016年9月2-3日(依頼発表)
- ⑳ **S. Nobukawa**, M. Yamaguchi, “Mechanical and optical properties of anti-plasticized polycarbonate”, ICR 2016, 京都テルサ, 2016年8月7-13日

[図書] (計 2件)

- ① **信川省吾**, 「光学樹脂の屈折率・複屈折制御技術」第1章「高分子材料における偏光・屈折・複屈折現象の基礎」, 技術情報協会, 2017年7月(分担執筆) pp. 1-16(執筆者60名)
- ② **信川省吾**, 「高分子の残留応力対策」, 第7章第4節「フィルム成形における残留応力発生によるトラブルと低減対策、その評価法 - 光学用高分子フィルムの応力と複屈折制御」, 技術情報協会, 2017年2月(分担執筆), pp. 338-347(執筆者55名)

[その他]

- ① 2019年5月 日本材料学会 2018年度 学術奨励賞 受賞
- ② 2018年5月 高分子学会 2017年度 高分子研究奨励賞 受賞

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名: 猪股 克弘

ローマ字氏名: Katsuhiko Inomata

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。