

令和元年6月3日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14535

研究課題名(和文)ポリカーボネートの熱老化メカニズムの解明

研究課題名(英文)The mechanism of physical aging in polycarbonate

研究代表者

西辻 祥太郎(Nishitsuji, Shotaro)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・助教

研究者番号：00564858

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では変形下で密度揺らぎをその場観察することにより、ポリカーボネートの密度揺らぎが変形によりどのように変化するのか、熱処理前後で密度揺らぎの変化にどのような違いが現れるのかを調べることで、熱処理がPCの力学物性に与える影響を明らかにすることを旨とした。その結果、荷重印可前でも散乱強度が検出された。これは成形したポリカーボネートにおいても密度揺らぎをもっていることがわかった。荷重印可下において、荷重印可方向に異方的な散乱パターンが得られた。これは変形により新たな密度揺らぎが現れたという結果である。また熱処理した結果と比較すると、新たな密度揺らぎの成長速度が著しく速いということがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

小角X線散乱法により変形下におけるポリカーボネートの密度揺らぎの変化を調べ、変形によって新たな密度揺らぎが現れることを明らかにした。また熱処理を行うと、この新たな密度揺らぎの増加速度が速いことを見出した。このことは今までにない極めて新しい知見である。またこの研究によりわかったPCの破壊に関する知見は、高分子材料の高性能化に関する指針を与えるきわめて重要な研究成果である。

研究成果の概要(英文)：In this study, by observing the density fluctuation in situ under deformation, we investigated that how the density fluctuation of polycarbonate changes due to the deformation and how the difference appears in the density fluctuation change before and after annealing. We aimed to clarify the influence of annealing on mechanical properties of PC. As a result, scattering intensity was detected even before load application. It found that this has a density fluctuation also in just molded polycarbonate. Under load application, an anisotropic scattering pattern was obtained in the load application direction. This is a result that new density fluctuation appeared by the deformation. It was also found that the growth rate of the new density fluctuation was significantly faster than the annealing results.

研究分野：高分子物性

キーワード：ポリカーボネート 破壊 密度揺らぎ

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ポリカーボネート(PC)をガラス転移温度( $T_g$ )よりも低い温度で熱処理すると衝撃強度が著しく低下する。このことを熱老化という。PCの熱老化はエンタルピー緩和などと関係していると言われているが、破壊時においてクレイズやボイドが発生する過程が熱処理によって変わるのか、分子量によって破壊の過程は変わるのかなど、PCの破壊に熱処理が与える影響や熱老化の分子量依存性は現在でも未解明のままである。我々は3種類の粘度平均分子量( $M_v$ )のPCを熱処理し、そのIzod衝撃強度とエンタルピー緩和Hとの関係を調べている(Soma H., Nishitsuji S., Inoue T., *Polymer*, 2012, 53, 895)。その結果、Izod衝撃値、エンタルピー緩和ともに分子量依存性を持っていることが明らかになった。また $M_v=37,000$ の場合、エンタルピー緩和は、熱処理時間が48時間であっても現れず、衝撃値がほとんど低下しない。これらの結果からIzod衝撃値とエンタルピー緩和には相関があると考えられる。しかし、なぜIzod衝撃値とエンタルピー緩和が分子量依存性をもつのか、熱老化したPCの破壊メカニズムはどのようになっているかは明らかにされていない。Takaharaらはポリメタクリル酸メチル(PMMA)を80 ( $< T_g$ )で熱処理し、光散乱測定を行っている(Takahara K., Saito H., Inoue T., *Polymer*, 1999, 40, 3729)。熱処理にかかわらず光散乱強度が検出され、熱処理が0.5hで散乱強度が増加し、熱処理時間が増えるにつれ散乱強度が減少するという結果が得られた。このことから熱処理前のPMMAにおいて密度揺らぎが存在し、熱処理すると密度揺らぎが増加するという見出ししている。しかしなぜ密度揺らぎは熱処理時間が増えると減少するのかなど熱処理の過程で何が起きているかのメカニズムについては明らかにされていない。これらの結果より本申請者は、密度揺らぎがPCにおいても存在し、その密度揺らぎが変形とともに相関長、振幅ともに増加し、クレイズが発生、破壊に至るのではないかと、また熱処理したPCは変形前に密度揺らぎが増加しているために変形すると熱処理していないサンプルよりも小さなひずみで破壊するのではないかとという着想に至った。本研究の目的は変形下におけるPCの破壊過程を散乱法により観察することにより、PCの破壊過程に与える熱処理の影響を明らかにすることである。これまでに密度揺らぎに関して変形下で観察したデータは無く、この研究の目的が達成できれば非晶性高分子の破壊メカニズムに対して今までにない、極めて独創的な知見が得られるものと考えられる。

### 2. 研究の目的

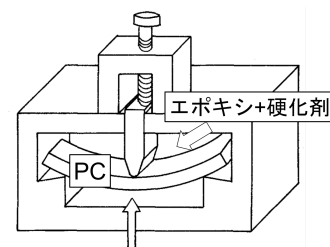
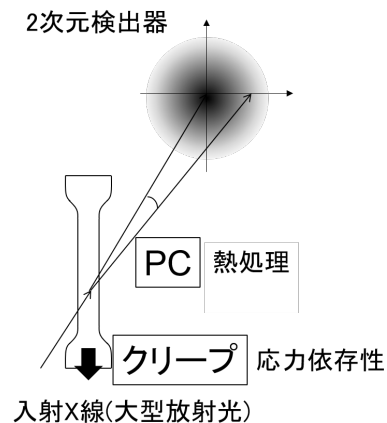
上記の背景をもとに、本研究では変形下で密度揺らぎをその場観察することにより、密度揺らぎが変形によりどのように変化するのか、熱処理前後で密度揺らぎの変化にどのような違いが現れるのかを調べることににより、熱処理がPCの力学物性に与える影響を明らかにすることを目指す。

1. 熱処理前後のPCの変形下での密度揺らぎの変化を時分割小角X線散乱法と光散乱法によりその場観察し、密度揺らぎから塑性変形に至る過程を明らかにする。
2. 曲げ試験において現れる塑性領域をひずみの進行に応じてそれぞれ偏光顕微鏡で観察し、クレイズが発生する場所やクレイズが現れるまでの塑性領域の変化を明らかにする。

### 3. 研究の方法

具体的に、科学研究費助成の期間で以下の研究が遂行された。

- (1) 本実験では熱老化したPCの数十nmオーダーの密度揺らぎが変形によりどのように変化するのかを時分割小角X線散乱測定でその場観察することにより明らかにする。実験は大型放射光施設SPring-8で行った。成形直後のPCと熱処理したPCに対して、クリープ下で時分割小角X線散乱を測定することにより、熱処理によって散乱強度の変化にどのような違いが現れるのか、また散乱パターンは変形により等方的なのか、それとも異方的なのか等を定量的に評価した。この実験により変形による密度揺らぎの変化に熱処理が与える影響について明らかにすることができる。
- (2) 右の図に示した治具にPCを曲げた状態で固定し、エポキシで固め、それをマイクロトームにより切削し、偏光顕微鏡で測定することにより、塑性領域に現れるシアーブンドやクレイズを観察することができる(Ishikawa M., Takahashi H., *J. Mater. Sci.*, 1991, 26, 1295)。これをひずみを変化させて観察することにより、ひずみが増加するとともに塑性領域がどのように変化するのかを調べることができる。そこで本実験では熱処理温度、熱処理時間とPCの分子量を系統的に変化させ、ひずみの進行に応じて偏光顕微鏡を用いて観察することにより、シアーブンドの形成過程やクレイズの開始位置を調べる。クレイズの開始位置から塑性領域の先端にかかる応力を見積もり、熱処理されていないPCの結果と比較することにより、塑性領域の変化に熱処理が与える影響について明らかにできると期待される。



#### 4. 研究成果

##### (1) PC の密度揺らぎに関する研究

Figure 1 に荷重印可時の小角 X 線散乱測定の結果を示す。縦方向がクリープ印可方向である。図の右上の秒数は荷重をかけてからの時間である。荷重印可前(0sec)において小角側に散乱強度が検出された。つまり、単一のポリカーボネートにおいても密度揺らぎが存在するということがわかった。荷重を印可すると(477sec)、2次元散乱画像より荷重方向に散乱強度が増加し、異方的な散乱が確認された。散乱プロファイルを見ると、0sec では等方的な散乱であったが、荷重を印可すると  $q=0.08 \sim 1(\text{nm}^{-1})$  の範囲で荷重と平行方向に散乱強度の増加していることが分かる。これは変形によって、もともと有している密度揺らぎより小さい密度揺らぎが誘起しているということである。その後、加速クリープが起こった後(495sec)、上下に強く散乱強度が現れた。これは加速クリープが起こったことによってもともと有している密度揺らぎも急激に増加しているということである。本研究により、単一のポリカーボネートにおいても元々密度揺らぎを持っており、変形を加えることにより新たな密度揺らぎが現れるということが明らかになった。

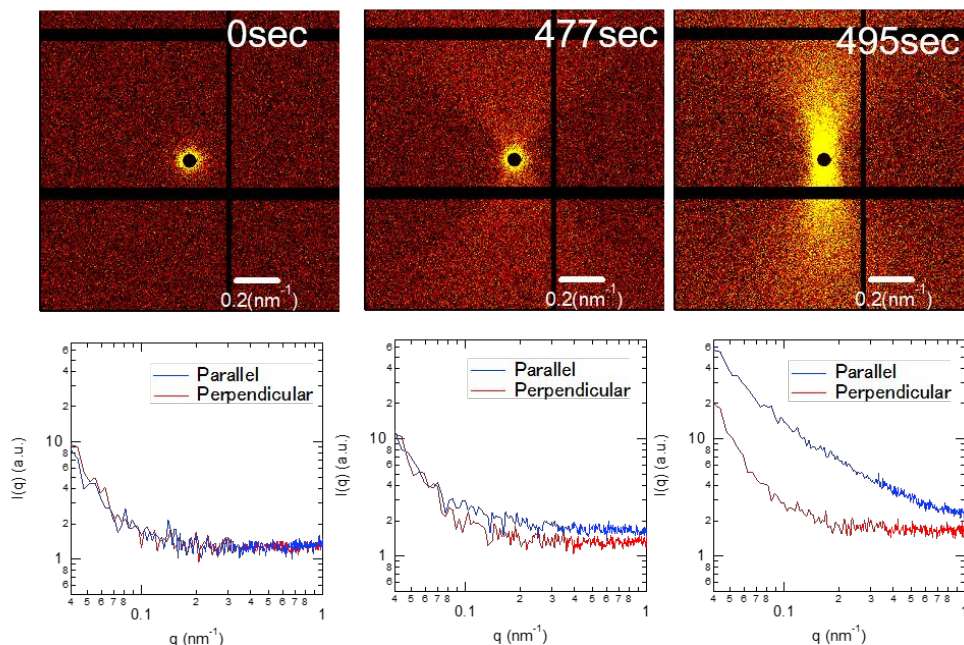


Figure 1. 荷重印可下における 2 次元散乱画像および 1 次元散乱プロファイル

また熱処理した PC の結果と比較すると、新たに現れる密度揺らぎの散乱強度の増加速度が著しく速いということがわかった。これは密度揺らぎが破壊に関係しているのではないかと考えられる。

##### (2) PC の塑性領域およびクレイズに関する研究

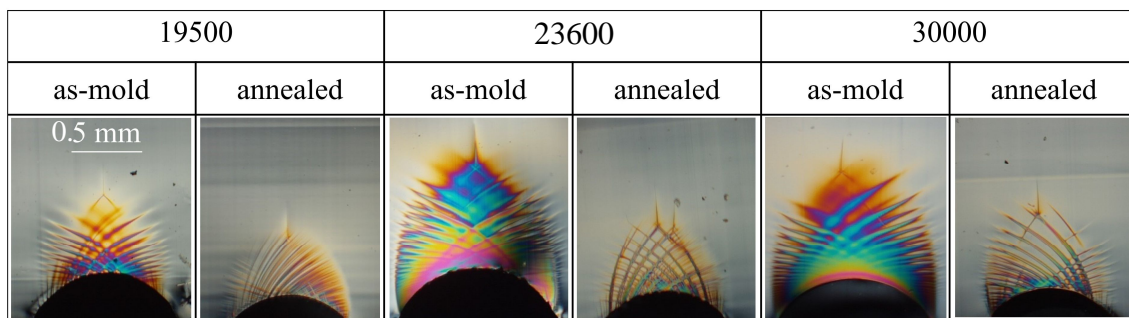


Figure 2. 熱処理前後の PC の破断直前における切り欠き先端の偏光顕微鏡画像

Figure 2 に各 Mw の熱処理前後の破断直前における切り欠き先端の偏光顕微鏡画像を示す。その結果、すべての条件で塑性領域は複数のシェアーバンドと塑性領域の先端にあるクレイズで構成されていることがわかった。熱処理するとの分子量においても、シェアーバンドは鋭くなり、塑性領域の大きさが小さくなった。実際にクレイズの切り欠き先端からの距離を測定すると、どの分子量においても熱処理すると明らかに短くなった。分子量が増加すると、熱処理にかかわらず塑性領域の大きさが大きくなった。熱処理前だけでなく熱処理後においても、塑性変形とクレイズの形成には分子量依存性が存在するということがわかった。この結

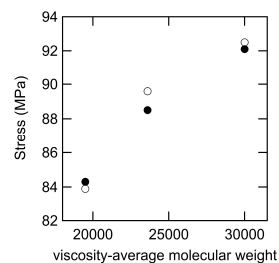


Figure 3. クレイズ形成応力

果と引張試験の結果を用いて計算したクレイズ位置での応力の結果を Figure 3 に示す。どの分子量においても熱処理しても、応力に変化はなかった。一方、分子量を大きくしていくと明らかにクレイズ位置での応力が増加していることがわかる。つまり、分子量を増加させるとクレイズの形成を抑えることができるということであることがわかった。

## 5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 5 件)

佐東俊輝、西辻祥太郎、伊藤浩志、石川優、熱処理がポリカーボネートのタフネスに与える影響、第 67 回高分子年次大会、2018 年 5 月 23-25 日、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

佐東俊輝、西辻祥太郎、伊藤浩志、石川優、熱処理条件・分子量がポリカーボネートのタフネスに与える影響、第 67 回高分子討論会、2018 年 9 月 12-14 日、北海道大学札幌キャンパス(北海道札幌市)

渡辺幸、西辻祥太郎、伊藤浩志、石川優、井上隆、竹中幹人、時分割小角 X 線散乱法を用いた非晶性高分子の密度揺らぎに関する研究、第 66 回高分子年次大会、2017 年 5 月 29-31 日、幕張メッセ(千葉県千葉市)

渡辺幸、西辻祥太郎、伊藤浩志、石川優、井上隆、竹中幹人、時分割小角 X 線散乱法を用いた非晶性高分子の密度揺らぎに関する研究、第 66 回高分子討論会、2017 年 9 月 20-22 日、愛媛大学(愛媛県松山市)

Yuki Watanabe, Shotaro Nishitsuji, Hiroshi Ito, Masaru Ishikawa, Takashi Inoue, Mikihiro Takenaka, The Study on the Change with Density Fluctuations of Polycarbonate under Deformation by Time-resolved Small Angle X-ray Scattering, The 16<sup>th</sup> Asian Workshop on Polymer Processing, 2017 年 10 月 16-19 日、Hanoi University of Science and Technology(Hanoi, Vietnam)

〔その他〕

ホームページ等

<http://nishitsuji-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/>

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

研究代表者氏名：西辻 祥太郎

ローマ字氏名：NISHITSUJI SHOTARO

所属研究機関名：山形大学

部局名：大学院有機材料システム研究科

職名：助教

研究者番号(8桁): 00564858