

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05231

研究課題名（和文）ポリウレタン球晶の二軸延伸挙動の解析

研究課題名（英文）Biaxial stretching behavior of polyurethane spherulites

研究代表者

斎藤 拓 (Saito, Hiromu)

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：90196006

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：二軸延伸過程を光学・偏光顕微鏡観察可能な装置を作製した。ポリウレタン球晶の二軸延伸過程を偏光顕微鏡によりその場観察したところ、延伸により球形を保持したまま等方的に大きくなり、その後、延伸前には存在しなかったマイクロメートル次元のフィブリル構造が形成されることが見出された。二軸延伸前後の小角散乱像と小角光散乱像の変化から、二軸延伸によりナノメートル次元のハードセグメントの配列の秩序性は向上するが、球晶構造の秩序性は低下することが示唆された。また、一軸熱延伸により硬質層と軟質層から成る層状構造が形成され、高強度化することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子フィルムの多くは二軸延伸により製造されていることから、二軸延伸過程による高分子の変形過程を明らかにすることは学術的にも応用的にも重要と考えている。また、本研究で用いられているポリウレタンは多様な分野に用途展開されている材料であることから、その構造・物性制御は社会的な意義がある。

研究成果の概要（英文）：We constructed the equipment for the in-situ observation for the morphology change of the polyurethane spherulites during the biaxial stretching. The polyurethane spherulite was found to grow uniformly in spite of the biaxial stretching and then the fibrillar structure was obtained by strain recovery after the stretching. The small-angle x-ray scattering and light scattering measurements revealed that ordering of the hard segment in nanometer scale increased while that in the spherulite in micrometer scale decreased by biaxial stretching. It was also found that layer structure was obtained and strengthening occurred by uniaxial stretching.

研究分野：高分子物性

キーワード：二軸延伸 ポリウレタン 球晶 偏光顕微鏡観察 高次構造 散乱法

## 1. 研究開始当初の背景

高分子フィルムを X 軸方向と Y 軸方向に同時に延伸する二軸延伸を行うと、等方的に力学特性が向上するという興味から、多くの研究者らにより二軸延伸に伴う構造変化に関する研究が行われている。ポリプロピレン結晶などの二軸延伸過程が広角・小角 X 線散乱測定により調べられており、延伸したにも関わらずその散乱像が等方性を維持して異方的な散乱像へと変化しないことから、ナノメートルサイズのサイズのラメラ晶が等方的に変形されることが示唆されている。それに対して我々は、海島構造を形成している二相系のポリカーボネート/ポリメタクリル酸メチルブレンドを二軸延伸すると、球形のドメインが形状を変えずに等方的に大きくなるのではなく、X 軸方向と Y 軸方向の二方向に異方的に変形して繊維状の構造が形成されることを見出した。このように二軸延伸による構造変化に対して異なる見解が得られていることから、 $\mu\text{m}$  次元のサイズを持つ球晶が二軸延伸により等方的に変形されるのか、あるいは異方的に変形されるのかを可視化観察により明らかにすることは基礎科学的に重要であると考えられる。しかしながら、二軸延伸中の球晶の変形過程の可視化観察が困難であることから、明らかにできていなかった。

## 2. 研究の目的

ポリウレタンを適当な組成・温度条件で熔融結晶化させることで  $\mu\text{m}$  次元のサイズの球晶が形成され、この球晶が室温で容易に変形あるいは変形回復できることを見出された。室温で容易に変形させることが可能なポリウレタン球晶を利用すれば、今まで行われていなかった二軸延伸過程における球晶の可視化観察が可能になると考えられる。

本研究では、二軸延伸に伴う変形挙動の偏光顕微鏡観察による追跡を可能にするための装置を作製する。室温で容易に変形可能なポリウレタン球晶を二軸延伸して、二軸延伸に伴う変形挙動を偏光顕微鏡観察することで、球晶あるいは球晶内部のフィブリルが等方的に放射状に変形されるのか異方的に変形されているのか、について明らかにすることを目的にしている。二軸延伸前後の小角 X 線散乱と光散乱測定を行うことで、二軸延伸したことによる球晶高次構造の変化を明らかにする。

## 3. 研究の方法

二軸延伸に伴う変形挙動の偏光顕微鏡観察による追跡を可能にするための装置を構築した。

ポリウレタンにはポリ(1,6-ヘキシレンアジペート)グリコール、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,4-ブタンジオールから成るポリウレタンを用いた。ポリウレタンフィルム試料を 250 で熔融させた後、175 に冷却することで熔融結晶化させた。

得られたフィルム試料を二軸延伸機に装着し、延伸倍率 1.5 倍まで同時二軸延伸した。なお、二軸延伸は二方向に同時に延伸する同時二軸延伸により行った。この延伸過程を、光学・偏光顕微鏡観察により追跡した。また、延伸前後の構造変化を小角 X 線散乱および Hv 光散乱測定により調べた。

## 4. 研究成果

ポリ(1,6-ヘキシレンアジペート)グリコール、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,4-ブタンジオールから成るポリウレタンを熔融結晶化したところ、マルテゼクロスの明瞭な球晶を形成させることができた(図 1a)。マルテゼクロスが明瞭であることから、ハードセグメントは中心から放射状に秩序正しく配列していることが示唆される。

偏光顕微鏡で観察された二軸延伸前後および延伸中のポリウレタンの球晶構造を図 1 に示す。孤立した球晶は延伸により同じ形状を保持したまま大きくなり、球晶の外形は他の球晶との接

触がなければ延伸しても円形を保持することがわかった (図 1 a, b)。二軸延伸によりマルテゼクロスが消失したことから、放射状に秩序正しく配列されていたハードセグメントの配列が乱れたと考えられる。

より高いひずみまで二軸延伸を行うと、球晶同士が衝突して、球晶間に存在していたマトリックスが消失した。また、図 1b で観察されたまばらに存在する黄色の干渉色から、ポリウレタンフィルム中に一方向に高い光学異方性を有することによる複屈折が発現することが確認された。これらの結果から、球晶とマトリックスとの弾性率の違いから二軸延伸中にマトリックスが球晶に押しつぶされたことが示唆される。

このような球晶の構造変化が生じたにも関わらず、二軸延伸後の変形回復によりマルテゼクロスが明瞭な球晶へと戻ることがわかった (図 1c)。二軸延伸前後の Hv 光散乱測定を行ったところ、延伸前に現れていた四つ葉のクローバー状の散乱像 (図 2a) が延伸後に円形の散乱像へと変化した (図 2b) ことから、二軸延伸したことで  $\mu\text{m}$  次元の球晶の内部構造の秩序性が低下することが示唆された。それに対して、延伸前は円形であった小角 X 線散乱像が延伸後に円環状へと変化したことから、nm 次元のハードセグメントから成る積層構造内の秩序性は増加することが示唆された。また二軸延伸後に図 1c の球晶間のマトリックス中に延伸前には存在しなかった繊維状の構造が観察された。これらの現象は一軸延伸では現れず、二軸延伸に特異的なものと考えられる。

ポリウレタンフィルムを一軸方向に延伸することで延伸方向に垂直に長い層状構造が形成されることが、層状の散乱像を示す小角 X 線散乱測定の結果からわかった。一軸延伸させたポリウレタンフィルムの破断応力は 100MPa を超えて未延伸のポリウレタンに比べて約 1.6 倍も高くなることを見出された (図 3)。一軸延伸されたポリウレタンでは引張試験中にストリーク状の散乱像へと変化せず層状の散乱像が保持されるという小角 X 線散乱測定の結果から、フィブルル構造が形成されず層状構造が保持されることで高強度化されることが示唆された。このような構造変化や高強度化の二軸延伸試料への応用は今後の課題である。

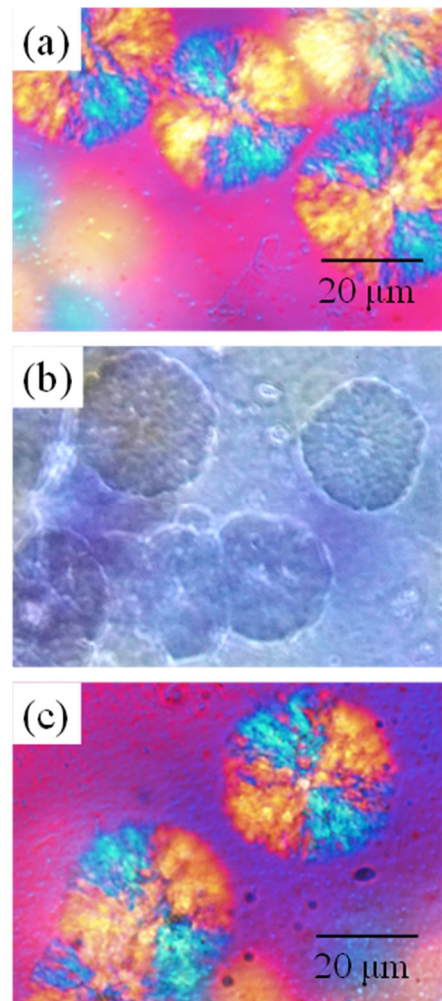


図 1

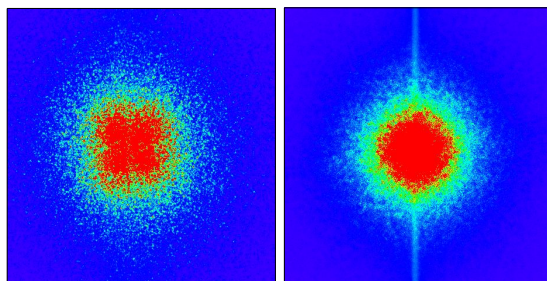


図 2

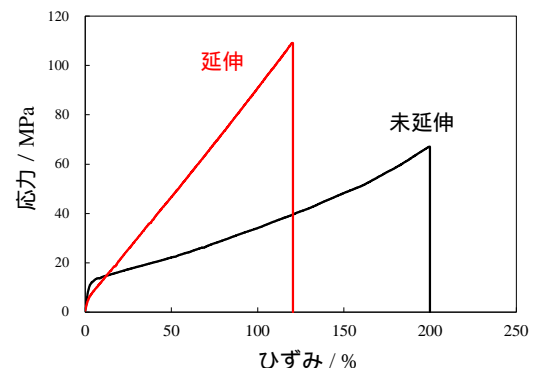


図 3

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Takamatsu Koudai, Suzuki Shoko, Nishimura Yoshio, Saito Hiromu	4. 巻 222
2. 論文標題 Reduction of birefringence by dynamic asymmetry in miscible blends of dissimilar polycarbonates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123632 ~ 123632
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.123632	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yanagishima Naoya, Kanehashi Shinji, Saito Hiromu, Ogino Kenji, Shimomura Takeshi	4. 巻 206
2. 論文標題 Thermoelectric properties of PEDOT:PSS aerogel secondary-doped in supercritical CO2 atmosphere with low thermal conductivity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 122912 ~ 122912
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2020.122912	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sugeno Kousuke, Kokubun Satoshi, Saito Hiromu	4. 巻 12
2. 論文標題 UCST Type Phase Boundary and Accelerated Crystallization in PTT/PET Blends	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 2730 ~ 2730
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12112730	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nara Saori, Watanabe Kazuhiro, Oyama Hideko T., Saito Hiromu	4. 巻 4
2. 論文標題 Control of crystallization in two phase blends of poly(phenylene sulfide) and poly(vinylpyrrolidone)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 POLYMER CRYSTALLIZATION	6. 最初と最後の頁 10165 ~ 10165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pcr2.10165	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagatani Mao, Tsurumaki Akiko, Takamatsu Koudai, Saito Hiromu, Nakamura Nobuhumi, Ohno Hiroyuki	4. 巻 132
2. 論文標題 Preparation of epoxy resins derived from lignin solubilized in tetrabutylphosphonium hydroxide aqueous solutions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Biological Macromolecules	6. 最初と最後の頁 585 ~ 591
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.152	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Takumi, Takami Taku, Saito Hiromu, Murakami Yoshihiko	4. 巻 580
2. 論文標題 Thermosensitive polysaccharide particles for pulmonary drug delivery	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 123720 ~ 123720
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2019.123720	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoaki Taguchi, Tomoe Hatakeyama, Ramu Miike, Hiromu Saito	4. 巻 10
2. 論文標題 Evolution of Filament-Shaped Porous Structure in Polycarbonate by Stretching under Carbon Dioxide	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 148 (1-16)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym10020148	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kobayashi Takumi, Saito Hiromu	4. 巻 10
2. 論文標題 Structural Evolution of Two-Phase Blends of Polycarbonate and PMMA by Simultaneous Biaxial Stretching	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 950 (1-14)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym10090950	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nagatani Mao, Tsurumaki Akiko, Takamatsu Koudai, Saito Hiromu, Nakamura Nobuhumi, Ohno Hiroyuki	4. 巻 132
2. 論文標題 Preparation of epoxy resins derived from lignin solubilized in tetrabutylphosphonium hydroxide aqueous solutions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Biological Macromolecules	6. 最初と最後の頁 585 ~ 591
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.152	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Matsuura Kana, Saito Hiromu	4. 巻 135
2. 論文標題 Tensile properties and interfacial adhesion of silicone rubber/polyethylene blends by reactive blending	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Polymer Science	6. 最初と最後の頁 46192 ~ 46192
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/app.46192	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計37件 (うち招待講演 15件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 斎藤 拓
2. 発表標題 高分子系ミルフィーユ物質の高強度化
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村山達彦、斎藤拓
2. 発表標題 ミルフィーユ構造の形成及び構造変化に伴うポリエチレンの高強度化
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高松晃大、藪浩、斎藤拓
2. 発表標題 ミルフィーユ構造を有するSBSブロック共重合体の キンク形成と力学特性
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 斎藤拓
2. 発表標題 結晶性高分子の ミルフィーユ構造形成と力学特性
3. 学会等名 精密工学会成形プラスチック歯車研究会専門委員会140回研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 斎藤拓
2. 発表標題 高分子力学物性
3. 学会等名 日本接着学会接着基礎講座（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 斎藤拓
2. 発表標題 高分子系MFS構造物質の創製と キンク強化の可能性
3. 学会等名 令和2年度第2回軽金属学会LPSO/MFS構造材料研究部会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 斎藤拓
2. 発表標題 ミルフィーユ構造を形成した高分子の変形挙動
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 斎藤拓
2. 発表標題 ゴムのブレンド・コンポジット によるタフ化
3. 学会等名 スーパーコンポジット研究会オンライン講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 斎藤拓
2. 発表標題 ポリマーブレンドの相構造制御と力学特性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 斎藤拓
2. 発表標題 高分子力学物性
3. 学会等名 日本接着学会 接着基礎講座 (招待講演)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 斎藤拓
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素中での高分子材料の設計・構造制御
3. 学会等名 超臨界流体部会第18回サマースクール(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tatsuhiko Murayama, Chihaya Hori, Hiromu Saito
2. 発表標題 Introduction of research plans in TUAT using crystalline polymers
3. 学会等名 The Future of Materials Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eri Otsuka, Hideko Oyama, Hiromu Saito
2. 発表標題 Mille-feuille-like structure and high tensile strength properties in polypropylene/elastomer blends
3. 学会等名 Advanced Materials Week (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daiki Fukushima, Takuya Hashimoto, Hiromu Saito
2. 発表標題 Foaming of natural rubber and cellulose with supercritical CO <sub>2</sub>
3. 学会等名 5th International Symposium on Advances in Sustainable Polymers (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大塚絵理, 斎藤拓, 大山秀子
2. 発表標題 ポリプロピレン/エラストマーブレンドの熱延伸による高強度化
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会 第 30 回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大熊晃司, 斎藤拓, 椛本健太郎, 江草大佑, 阿部英司
2. 発表標題 ミルフィーユ構造形成によるフッ素系高分子の高強度化
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会 第 30 回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田瑛二, 斎藤拓
2. 発表標題 超高压 CO2 によるポリカーボネートの低温での結晶化
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会 第 30 回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大熊晃司, 斎藤拓, 椛本健太郎, 江草大佑, 阿部英司
2. 発表標題 ミルフィーユ構造をもつフッ素系高分子の高強度化
3. 学会等名 繊維学会 2019 年年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤林由樹, 齋藤拓
2. 発表標題 水素化ニトリルゴムの伸長結晶前駆体の秩序化と光弾性挙動
3. 学会等名 繊維学会 2019 年年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古川良宗, 齋藤拓
2. 発表標題 天然ゴム/LLDPE/CNT ブレンド・コンポジットの高強度化
3. 学会等名 繊維学会 2019 年年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高松晃大, 齋藤拓, 鈴木章子, 西村喜男
2. 発表標題 ポリカーボネートブレンドの熔融温度の違いによる結晶化の制御
3. 学会等名 繊維学会 2019 年年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田瑛二, 齋藤拓
2. 発表標題 超高圧 CO <sub>2</sub> を利用したポリカーボネートの結晶高次構造制御
3. 学会等名 繊維学会 2019 年年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 斎藤拓
2. 発表標題 高分子結晶のミルフィーユ構造形成と高強度化への可能性
3. 学会等名 繊維学会 2019 年年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大塚絵理, 斎藤拓, 大山秀子
2. 発表標題 ポリプロピレン/エラストマーブレンドのメゾ相形成と高強度化
3. 学会等名 第68回高分子学会年年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤林由樹, 斎藤拓
2. 発表標題 光散乱と複屈折測定法による水素化ニトリルゴムの伸長結晶化前駆挙動の追跡
3. 学会等名 日本ゴム協会 2019 年年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古川良宗, 斎藤拓
2. 発表標題 LLDPE と CNT の添加による天然ゴムの高強度化
3. 学会等名 日本ゴム協会 2019 年年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Hamatani, K. Okuma, H. Saito, D. Egusa, E. Abe
2. 発表標題 Possibility of kink formation and high tensile strength by thermal elongation of crystalline polymer blends
3. 学会等名 LPSO 2018 Kumamoto (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 斎藤拓
2. 発表標題 ポリマーアロイ・ブレンドの高次構造制御と物性
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第29回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 斎藤拓
2. 発表標題 ポリマーブレンドの基礎と応用
3. 学会等名 東京農工大学有機材料フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 斎藤拓
2. 発表標題 結晶性高分子のミルフィーユ構造形成と力学特性
3. 学会等名 日本材料学会 第99回高分子材料セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福嶋大樹、斎藤拓
2. 発表標題 天然ゴム発泡体の空孔制御と伸長結晶化の促進
3. 学会等名 2018年度日本ゴム協会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三戸康平、斎藤拓
2. 発表標題 高圧CO <sub>2</sub> によるポリウレタンの結晶構造と力学物性の制御
3. 学会等名 2018年度日本ゴム協会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 馬場先詩織、斎藤拓
2. 発表標題 ポリプロピレンにおける微細繊維構造の形成と結晶化の加速
3. 学会等名 平成30年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三戸康平、斎藤拓
2. 発表標題 高圧CO <sub>2</sub> 下におけるポリウレタンのモザイク状結晶の形成
3. 学会等名 平成30年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 馬場先詩織、斎藤拓
2. 発表標題 ポリプロピレン/エラストマーブレンドにおける微細繊維構造の形成と結晶化の加速
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第29回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福嶋大樹、斎藤拓
2. 発表標題 超臨界CO2を用いた天然ゴム発泡体の空孔制御と力学物性
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第29回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 濱谷駿夫、大熊晃司、斎藤拓、江草大祐、阿部英司
2. 発表標題 フッ素系ポリマーブレンドにおけるキンク強化の可能性
3. 学会等名 日本金属学会秋期講演大会（第163回）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 硬質・軟質積層構造材料及びその製造方法	発明者 河村能人、山崎倫 昭、斎藤拓、阿部英 司	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2018-095437	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

東京農工大学 齋藤拓研究室  
web.tuat.ac.jp/~hsaitou/  
東京農工大学 工学研究院 応用化学部門 齋藤拓  
http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/6/0000599/profile.html  
東京農工大学 齋藤拓研究室  
http://web.tuat.ac.jp/~hsaitou/  
東京農工大学 工学研究院 応用化学部門 齋藤拓  
http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/6/0000599/profile.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------