

機関番号：12605

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20350101

研究課題名 (和文) 超臨界延伸による高分子の結晶高次構造制御と高性能化

研究課題名 (英文) Morphology Control and Performance of Crystalline Polymers by drawing under Supercritical Fluids

研究代表者

斎藤 拓 (SAITO HIROMU)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：90196006

研究成果の概要 (和文)：高分子フィルムの超臨界流体下における応力測定を可能にさせ、二酸化炭素圧力が高くなりフィルムへの含浸量が増加するのに伴い応力や弾性率が低下して延伸しやすくなることを定量的に明らかにした。ポリプロピレンを二酸化炭素雰囲気下の低温で熱延伸するとサイズが数十 nm の微細なナノ空孔が形成され、超臨界二酸化炭素雰囲気下の高温で熱延伸すると結晶化度を著しく増大することを見出し、それらの高次構造形成メカニズムに関して小角 X 線散乱測定の結果などに基づいて明らかにした。このような結晶高次構造制御により多様な物性を有する材料が得られた。

研究成果の概要 (英文)：We designed a tensile testing system in which we can measure the stress-strain behavior of polymer films under supercritical fluids. The crystalline polymers were plasticized and the drawability was improved under supercritical CO<sub>2</sub>. Polymer materials with various properties could be obtained by drawing under CO<sub>2</sub> at various temperatures and CO<sub>2</sub> pressures. Crystallinity and melting temperature of polypropylene were increased by drawing at high temperature under supercritical CO<sub>2</sub>, while nano-ordered voids were formed and the density decreased by drawing at low temperature under CO<sub>2</sub>. The progress of the characteristic morphologies thus obtained was discussed by the results of small-angle x-ray scattering and electron microscope.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2009年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	13,400,000	4,020,000	17,420,000

研究分野：高分子物性

科研費の分科・細目：材料化学 ・ 高分子・繊維材料

キーワード：高分子結晶、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリカーボネート、超臨界二酸化炭素、延伸、小角 X 線散乱

## 1. 研究開始当初の背景

ポリプロピレンなどの屈曲性高分子に超臨界二酸化炭素を含浸して結晶化させることで、剛直性高分子で得られるような針状結晶やモザイク状結晶が形成され、大気圧下で

得られる結晶に比べて融解開始温度が 20℃ 以上も上昇することが見出されている。また、高分子フィルムに超臨界二酸化炭素を含浸した後に延伸したところ、高密度ポリエチレンではシシカバブ構造と類似で高配向度の

畳状結晶が形成されることが見出されている。超臨界二酸化炭素雰囲気下で結晶性高分子に剪断を印加させるなどして高度に配向して結晶化させれば、従来法では得られなかった伸び切り鎖結晶などの特異な結晶高次構造の形成が期待される。しかしながら、超臨界流体下で高分子フィルムを均一に延伸できる市販の装置はなく、また、超臨界流体下で延伸が可能であるかを論じるために必要な超臨界流体下での延伸過程の応力挙動に関する文献もない状況であった。

## 2. 研究の目的

超臨界二酸化炭素を含まれることで剛直分子鎖状態になる熔融高分子を高度に延伸（超臨界延伸）して配向結晶化させることで、多様な結晶高次構造の発現を可能にさせ、それにより単一の高分子材料から力学・熱的・電気的な性質に優れた高性能材料を創製することを目的とする。この目的を達成するために、1) 超臨界流体下で高分子フィルムを均一に延伸できる装置を試作して、種々の高分子の超臨界流体下での応力-ひずみ挙動を明らかにする、2) 超臨界延伸中の高次構造形成過程と得られた結晶高次構造の詳細を解明して、結晶高次構造と発現する物性の関係やその基礎科学的な背景を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) 超臨界流体下で高分子フィルムを熱延伸して、延伸過程の応力-ひずみ測定と可視化観察が可能な装置を試作した。種々の高分子試料の超臨界二酸化炭素雰囲気下での応力-ひずみ測定を行い、その温度・圧力依存性の結果に基づいて超臨界 CO<sub>2</sub> 下での高分子の変形メカニズムについて考察した。

(2) 種々の温度・圧力の超臨界二酸化炭素雰囲気下でポリプロピレンなどの結晶性高分子を熱延伸して、得られた高次構造を電子顕微鏡、熱分析装置、小角 X 線散乱測定装置、広角 X 線回折測定装置などを用いて解析することで得られた超臨界延伸により得られる高次構造の特異性について調べた。また、得られた試料の力学物性などを調べることで、特異な高次構造と物性の関係について考察した。

(3) 種々の温度・圧力の超臨界下で結晶性高分子のポリフッ化ビニリデンの光散乱測定および誘電緩和測定を行い、その解析結果に基づいて二酸化炭素の高分子鎖への含浸と融解挙動および結晶相の分子運動の関係について考察した。

## 4. 研究成果

(1) 高分子フィルムに超臨界二酸化炭素を含まれることで、その可塑性効果により延伸されやすくなることが期待されるが、その力学挙

動は明らかにされていなかった。非晶性高分子のポリカーボネートを 25℃の大気圧下および種々の圧力の二酸化炭素雰囲気下で引張試験して、得られた応力-歪み曲線を図 1 に示す。大気圧下では降伏点が観察され、延性の挙動を示した。2MPa の二酸化炭素雰囲気下では、大気圧下に比べて応力がやや低下し、破断歪みは増加した。破断歪みが大気圧下に比べて増加してより延性になったことは二酸化炭素の可塑性効果で分子運動性が増加したことによると考えられる。しかしながら、さらに圧力を上昇させると、逆に破断歪みが低下し、9MPa では脆性の挙動を示すことが見出された。ポリカーボネートは大気圧下での温度上昇に伴い、60℃付近で延性から脆性へと変化することから、二酸化炭素の可塑性効果によって、延性-脆性転移温度が低下して、9MPa において室温で脆性を示すようになったと考えられる。

ポリカーボネートを二酸化炭素雰囲気下で延伸すると、結晶化や空孔形成が生じない低い温度・圧力領域で結晶化や空孔形成が生じることが見出された。これら超臨界二酸化炭素雰囲気下での孔形成あるいは結晶高次構造の形成は低い延伸倍率から生じて、結晶化と空孔形成が同時に生じることで板状や楕円状など多様な形状の空孔が形成されることが示唆された。

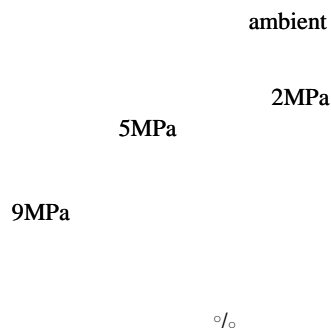


図 1 室温で種々の圧力の二酸化炭素雰囲気下でのポリカーボネートの応力-ひずみ挙動

(2) 結晶性高分子の非晶領域に超臨界二酸化炭素が含まれることでその力学挙動が変化することが期待されるが、その詳細は明らかにされていなかった。結晶化度が約 70% の未配向高密度ポリエチレンフィルムを二酸化炭素雰囲気下で延伸したところ、降伏挙動を示して大気圧下に対して応力-歪み曲線の形状に大きな違いは見られなかったが、二酸化炭素圧力の増加に伴い応力が大きく低下することが見出された（図 2）。二酸化炭素雰囲気下 15MPa では大気圧下に比べて弾性率が 85% も低下することが明らかにされた。二酸化炭素は結晶領域に含浸されにくいので

で、二酸化炭素を高密度ポリエチレンフィルムに含浸させることで初期弾性率が低下するという結果は、二酸化炭素の非晶領域への可塑化効果により結晶間の応力を伝達する非晶領域中のタイ分子鎖の応力が低下したことによると考えられる。また、二酸化炭素雰囲気下 15MPa では大気圧下に比べて降伏応力が 80% も低下して、圧力の増加に伴いひずみ軟化の割合も大きくなることが明らかにされた。これは二酸化炭素の含浸により非晶領域の分子鎖の運動性が増して、非晶鎖が配向しやすくなったことで、延伸に伴うラメラ積層体の回転が生じやすくなって降伏点が低下し、さらには結晶が流動しやすくなったために歪み軟化の割合が大きくなり、平坦域の応力が低下したと考えられる。

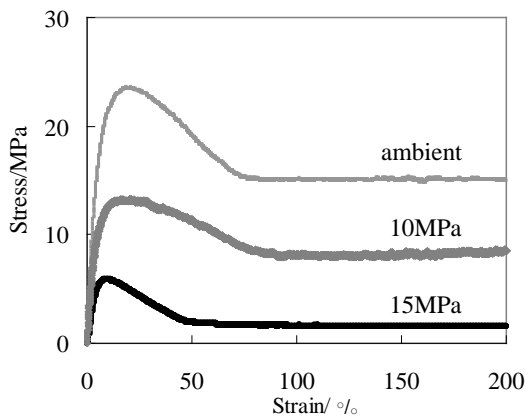


図 2 室温で種々の圧力の二酸化炭素雰囲気下での高密度ポリエチレンの応力-ひずみ挙動

(3) 結晶性高分子に二酸化炭素を含浸すれば、ラメラ晶内の非晶域の分子運動性が増加して、延伸されやすくなることで、変形過程や形成される構造が大気圧下の延伸で得られるものとは異なると考えられる。

結晶性高分子であるアイソタクチックポリプロピレンを種々の圧力で 100℃以下の二酸化炭素雰囲気下で延伸して、その変形過程の詳細を in-situ での応力-歪み測定、得られた延伸試料の結晶高次構造を小角 X 線散乱測定により調べた。大気圧で延伸すると、歪み 20%程度で降伏点が現れ、応力が低下し(歪み軟化)、その後で徐々に応力が増加する(歪み硬化)。延伸試料の小角 X 線散乱像は歪み 100%の歪み硬化が生じる領域まで延伸すると円形から円弧状の散乱像へと変化するが、歪み 100%から 300%へと延伸したにも関わらず、散乱像にほとんど変化がないことが見出された(図 3a, b)。この結果から、大きな延伸にも関わらずラメラスタック内のラメラ間非晶領域やラメラ晶の変形が生じることなく、ラメラスタック間の非晶領域のみが変形することが明らかにされた。

二酸化炭素雰囲気下で延伸を行うと、降伏

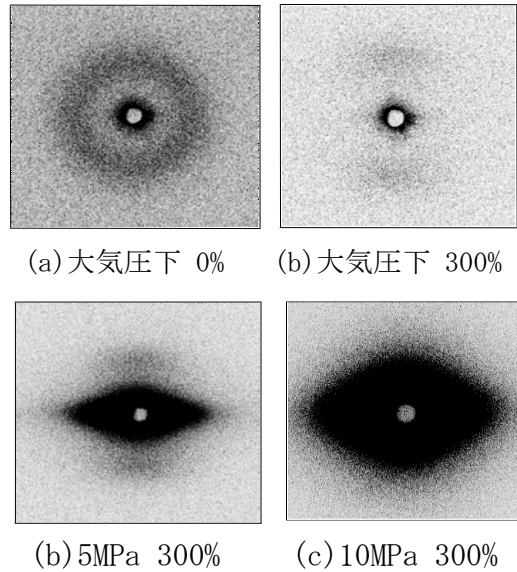


図 3 25℃の大気圧下あるいは二酸化炭素雰囲気下で延伸して得られたポリプロピレン試料の小角 X 線散乱像

点において応力の低下することが見出されたが、その低下は高密度ポリエチレンの場合に比べて小さかった。それはポリプロピレンの二酸化炭素雰囲気下での延伸では大気圧下に対してラメラ積層体の変形に大きな違いがないことによると考えられる。二酸化炭素下で得られるラメラ晶による円形および円弧状の小角 X 線散乱像が大気圧下で得られるものと大きな違いがないことから、大気圧下と二酸化炭素下での力学挙動の違いはラメラ晶の変形の違いによるものではなく、二酸化炭素の含浸により非晶鎖が配向しやすくなったためであることが示唆された。二酸化炭素下では歪み硬化した試料において延伸方向に対して垂直方向に長く強度の強い散乱像が得られることが見出された(図 3c, d)。この散乱像の解析結果から、大気圧下の延伸により形成されないサイズが数十 nm の微細なナノ空孔が超臨界延伸により形成されることが明らかにされた。また、ナノ空孔形成により試料の比重を小さくできることもわかった。

(4) 大気圧下で結晶性高分子のポリプロピレン (PP) 結晶フィルムを一軸に熱延伸すると強度、結晶化度、融点などは向上するが、融点の上昇は小さく、結晶化度は 50%程度までにしかならせないことができなかった。ところが、ポリプロピレン結晶フィルムを高温の超臨界二酸化炭素雰囲気下で熱延伸することで、結晶化度を 70%以上へと大きく増加させることができること、つまりは高結晶化できることを見出した。さらに、結晶の融解温度が未延伸試料に比べて 5℃も上昇することが明らかにされた(図 4)。

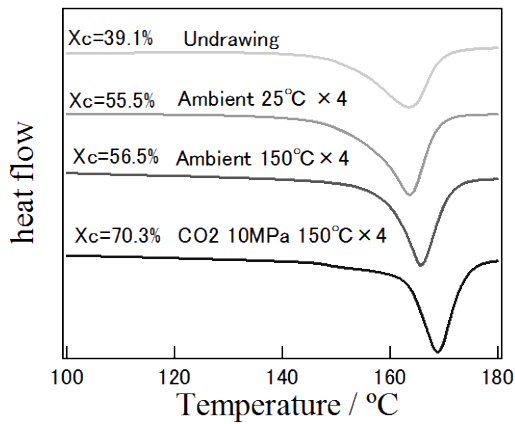
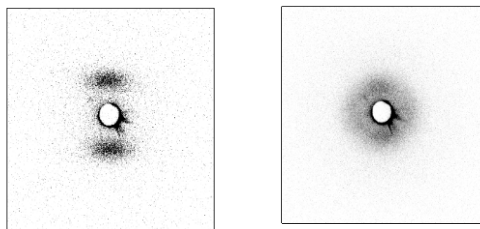


図4 大気圧下あるいは二酸化炭素雰囲気下で延伸して得られたポリプロピレン試料の融解挙動



(a) 大気圧下 (b) 10MPa

図5 150°Cの大気圧下あるいは二酸化炭素雰囲気下で延伸して得られたポリプロピレン試料の小角X線散乱像

大気圧下の 150°Cで延伸を行うことで、室温での延伸に比べて小角X線散乱ピークがより小角側に移動して、また、方位角依存性が強くなることから、熱延伸することでラメラ間の間隔が長くなり、ラメラの配向度が増加することが示唆された(図5a)。それに対して 150°C10MPa の超臨界二酸化炭素下において熱延伸を行うと、大気圧下での熱延伸に比べて散乱像が散漫となり、方位角依存性も弱くなった(図5b)。散乱が散漫であることから、延伸を行ったことでラメラの配列が不規則になったと考えられる。さらに方位角依存性が弱いことから、4倍延伸したにも関わらずラメラの配向が乱れて等方的になっていることが示唆される。この構造の形成過程を調べるために延伸倍率の異なる試料の散乱測定を行ったところ、150°Cで熱処理を行っただけの未延伸試料ではラメラスタックの長周期に由来する明瞭なピークが確認できたが、延伸して延伸倍率が高くなるに伴いピークの高さが徐々に低くなり、その形状がブロードになった。ラメラの配列が不規則になっていることから、超臨界二酸化炭素のPPへの可塑化効果により結晶分子鎖が延伸に伴いほぐれて、その後でラメラが再配列・再結晶化したことで高結晶化結晶が形成され

ることが示唆される。また、得られた延伸高結晶化試料に対する小角X線散乱測定の解析結果において、例えば高温の超臨界二酸化炭素雰囲気下での4倍延伸によりラメラの厚みが延伸前の約13nmから約20nmへと大きく増加することから、超臨界延伸によるラメラの厚みの増加により結晶化度の増加や融解温度の増加が発現されることも明らかにされた。

以上のように、超臨界延伸により大気圧下での熱延伸ではできない結晶高次構造制御が可能になり、それにより高融点・高結晶化度の高性能のポリプロピレン材料を得ることができ、さらには小角X線散乱の解析結果などにより特異な結晶高次構造形成過程を明らかにすることができた。

(5) 高分子結晶の分子運動と融解挙動に対する超臨界二酸化炭素の可塑化効果の詳細を明らかにするために超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリフッ化ビニリデン結晶の融解挙動に関して、長焦点デジタル顕微鏡を用いた可視化観察と、光散乱による定量的な評価を行った。超臨界二酸化炭素雰囲気下では大気圧下に比べて結晶の融解温度が低下し、超臨界二酸化炭素の圧力が増加するほど融点が低下することがわかった(図6)。昇温過程において光散乱強度が連続的に低下することから、昇温に伴い結晶が徐々に融解し、結晶が完全に融解するまで結晶化度が連続的に低下することが示唆された。二酸化炭素の圧力が高くなり、含浸量が多くなるに伴い融解が低温側で生じることが明らかにされた(図6)。

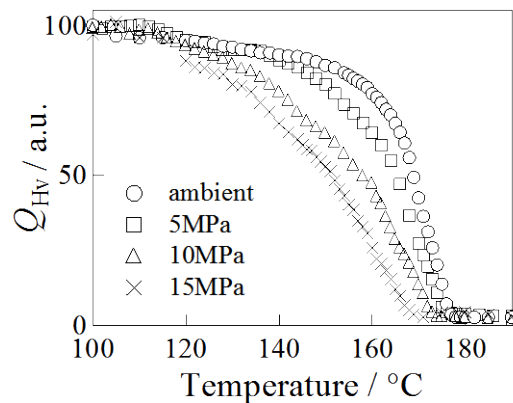


図6 二酸化炭素雰囲気下におけるポリフッ化ビニリデン結晶の光散乱強度  $Q_{HV}$  の温度依存性

超臨界二酸化炭素雰囲気下で誘電緩和測定を行い、その解析結果から結晶緩和のピークの形状やピーク周波数が超臨界二酸化炭素を含浸させても変化しないことが見出された。この結果から、超臨界二酸化炭素は結

晶領域に溶解せず、結晶分子鎖の分子運動が変化しないことが見出された明らかにされた。それに対して、界面分極のピークは圧力上昇に伴いそのピーク周波数が高周波数側へシフトすることから、非晶領域には二酸化炭素は含浸されて分子運動性が增大することにより誘電率の低下と電気伝導度が增大することが示唆された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 24 件)

- ① Y.Okabe, H.Murakami, N.Osaka, H.Saito, T.Inoue, Morphology development and exclusion of noncrystalline polymer during crystallization in PVDF/PMMA blends, *Polymer*, 査読有, vol.51, pp.1494-1500 (2010)
- ② Y.Yamamura, K.Yoshida, K.Kawate, N. Osaka, H.Saito, Dielectric relaxation study of the crystalline chain motion of poly(vinylidene fluoride) under carbon dioxide, *Polym. J.*, 査読有, vol.42, pp.419-422 (2010)
- ③ K.Shimizu, T.Yasuda, H.Saito, Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in Extruded Triblock Copolymer, *Macromolecules*, 査読有, vol.43, pp.2088-2091 (2010)
- ④ C.Li, N.Issiki, H.Saito, K.Ogata, A. Toyota, Nucleation Effect of Cyclodextrin Inclusion Compounds on the Crystallization of Polypropylene, *J. Polym. Sci., Pt. B, Polym. Phys.*, 査読有, vol.47, pp.130-137 (2009)
- ⑤ K.Hashimoto, H.Saito, Crystallization after Orientation Relaxation in Polypropylene, *Polymer J.*, 査読有, vol.40, 900-904 (2008)
- ⑥ Y.Fukasawa, J.Chen, H.Saito, A Novel Nanoporous Structure on the Surface of Bubbles in Polycarbonate Foams, *J. Polym. Sci., Pt. B, Polym. Phys.*, 査読有, vol.46, pp.843-846 (2008)

[学会発表] (計 73 件)

- ① 齋藤拓、超臨界流体法による高分子の高次構造制御、第 47 回高分子学会プラスチックフィルム研究会講座(招待講演)、2010 年 12 月 7 日、東京工業大学(東京)
- ② 河野富美弥、大坂昇、齋藤拓、二酸化炭素雰囲気下における結晶性高分子の延伸に伴う構造変化、繊維学会年次大会、2010 年 6 月 17 日、タワーホール船堀(東京)

③ M.Kikuchi, H.Saito, Mechanical Property and Morphology Development of Polymers by Drawing under Supercritical Carbon Dioxide, PFAM18, 2009 年 12 月 13 日、東北大学(宮城)

④ 齋藤拓、超臨界二酸化炭素を利用した高分子の高次構造制御、繊維学会年次大会(繊維学会賞受賞講演)、2009 年 6 月 10 日、タワーホール船堀(東京)

⑤ 菊池真士、齋藤拓、超臨界延伸中での高分子フィルムの応力一ひずみ挙動、プラスチック成形加工学会 成形加工シンポジウム 08、2008 年 10 月 31 日、福井大学(福井)

⑥ M.Kikuchi, H.Saito, In-situ measurement of stress in polymers during elongation under supercritical CO<sub>2</sub>, The 1st International Symposium of Supercritical Fluid in Fiber/Textile and Technology, 2008 年 6 月 18 日、タワーホール船堀(東京)

[図書] (計 4 件)

① 齋藤拓、二酸化炭素の有効利用技術(分担); 超臨界二酸化炭素を用いた高分子の高次構造制御, pp. 197-207 (総ページ数 370)、サイエンス&テクノロジー (2010)

② 齋藤拓、実践 高分子の構造・物性分析・測定(分担); 結晶高次構造/結晶化特性の測定・解析, pp. 15-38 (総ページ数 436)、サイエンス&テクノロジー (2010)

[産業財産権]

○出願状況(計 1 件)

名称: 耐炎化アクリロニトリル重合体の製造方法

発明者: 山田輝之、小亀朗由、齋藤拓、早乙女俊樹

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2010-123148

出願年月日: 2010 年 5 月 28 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~hsaitou/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 拓 (SAITO HIROMU)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 90196006