

令和 4 年 4 月 17 日現在

機関番号：13302

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15345

研究課題名(和文)結晶性高分子のひずみ硬化挙動に対する新規分子論モデルの提唱

研究課題名(英文)Development of Structural Model of Strain-Hardening Behavior of Semi-Crystalline Polymeric Solids

研究代表者

木田 拓充(Kida, Takumitsu)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教

研究者番号：40866290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ポリエチレン(PE)に代表される結晶性高分子材料は、破壊に至る前段階で応力値が増加する"ひずみ硬化"が観察される。ひずみ硬化性は材料強度や耐久性に強く寄与するため、より高性能な高分子材料を開発するためにはひずみ硬化挙動のメカニズム解明が必要不可欠である。本研究では特定の分子量成分量を制御した試料を調製した。母材の平均分子量が約10万の試料に対して、分子量が約30万以下の成分量はひずみ硬化性に影響しないが、分子量が30万以上の成分が増加するとひずみ硬化性が劇的に改善した。これらの結果は、結晶層を6枚以上連結するタイ分子が応力伝播素子として有効に働き、ひずみ硬化性を支配していることを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶性高分子のひずみ硬化挙動はこれまで精力的に研究が行われてきた。特に、超高分子量の分率を増加させることでひずみ硬化性が向上することは報告されてきたが、ひずみ硬化性向上のメカニズムは理解されていなかった。本研究の成果を用いれば、ひずみ硬化性を効果的に改善するために必要な分子量分布を予測することが可能となり、従来の結晶性高分子と比較して劇的にひずみ硬化性および強度を改善することが可能となる。本研究ではPEをモデル試料として用いているが、ポリプロピレンなど他の結晶性高分子にも適用することができ、多くの結晶性高分子の物性改善が期待される。

研究成果の概要(英文)：The macroscopic stress increases with increasing strain before the fracture of polymeric materials, which is called strain-hardening behavior" for various semi-crystalline polymers such as polyethylene (PE). The structural interpretation of the strain-hardening behavior is essential to improve the mechanical properties of polymers because the strain-hardening behavior strongly correlates to the strength and toughness of polymer materials. In this study, PE samples with controlled amounts of specific molecular weight components were prepared. The amount of the molecular weight lower than 300,000 had no influence on the strain hardening, although the strain hardening was significantly improved by increasing the amount of the molecular weight higher than 300,000. These results suggest that the tie molecules connecting 6 lamellar crystalline layers act as stress transmitters between crystals, and the amount of the tie molecules connecting 6 lamellae dominates the strain-hardening behavior.

研究分野：高分子物理

キーワード：ひずみ硬化 結晶性高分子 力学物性 タイ分子 分子量分布

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポリエチレン(PE)に代表される結晶性高分子材料は、金属や無機材料には達成し得ない優れた延伸性や靱性を示すことから、現在では我々の日常生活に欠かすことのできない材料である。近年では、高分子材料の軽量性や安価である特徴を活かし、パイプなどのインフラ材料や構造材料、自動車・航空機部材としての利用が期待されており、強度や耐久性の向上が求められている。結晶性高分子材料は、材料の破壊に至る前段階として、ひずみの増加とともに応力が増加する“ひずみ硬化”現象が生じる。ひずみ硬化性が弱い材料の場合、材料の一部で変形が開始すると、変形が試料全体に伝播せず一箇所に変形が集中するため、即座に破壊に至る。一方でひずみ硬化性が高い材料では、材料の一部で変形が進行した場合に変形部の強度が高くなり、周囲の未変形部分が代わりに変形するため、試料全体が均一に変形する。結果として材料の破壊が抑えられる。そのため、より強く安全な高分子材料を設計するためには、ひずみ硬化性の向上は重要な研究課題である。

結晶性高分子は分子鎖が部分的に結晶化することで、結晶と非晶が入り混じった複雑な内部構造を有しており、材料物性は内部構造に強く依存する。結晶性高分子のひずみ硬化現象は、結晶間の非晶分子鎖が伸長されることによるエントロピー弾性が支配的であることが従来の研究で報告されてきた。実際に、多くの結晶性高分子のひずみ硬化挙動はゴム弾性に基いた構成方程式で良く再現できる。ゴム弾性理論に基づくと、試料を高温で延伸した場合にはエントロピー弾性が向上し、より高いひずみ硬化性を示すと予想されるが、実際は多くの結晶性高分子において、ひずみ硬化性は高温で延伸すると低下する。すなわち、結晶性高分子のひずみ硬化挙動は単純なゴム弾性理論だけでは記述できず、結晶の破砕など塑性変形の寄与を考慮する必要がある。

また、結晶性高分子のひずみ硬化性は、分子量や分子量分布といった高分子材料の一次構造に強く依存することが知られている。しかし、従来の研究の多くは分子量や分子量分布が十分に制御されていない市販試料が用いられてきた。そのため、結晶性高分子のひずみ硬化挙動に対する分子量や分子量分布の影響は未だ十分理解されていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、精密合成手法を用いて分子量や分子量分布が制御された結晶性高分子を自ら合成し、結晶性高分子のひずみ硬化挙動を分子論的に理解することで、ひずみ硬化挙動を記述する新たな変形モデルを提唱することである。すなわち、本研究の核心をなす学問的問いは以下の通りである。

- ・結晶性高分子において、ひずみ硬化挙動を支配する分子構造は何か?
- ・分子構造を反映した分子論モデルでひずみ硬化挙動を記述することは可能か?

3. 研究の方法

(1) 試料の合成

エチレンのリビング重合が可能なフェノキシミン(FI)錯体を用いることで、分子量分布が非常に狭く、かつ分子量が異なる PE を複数合成した。FI 錯体は配位子構造が異なる 2 種類を合成した。合成した錯体は $^1\text{H NMR}$ を用いて目的の構造を有する錯体が得られていることを確認している。また、助触媒としてメチルアルミノキサンを用いた。分子量は重合時間を変化させることで制御しており、本研究では異なる 3 種類の時間で重合を行った。合成した試料の分子量は東ソー社製 HLC-8321GPC/HT を用い、 140°C にて測定を行うことで評価した。溶媒には *o*-ジクロロベンゼンを用い、標準ポリスチレン(PS)試料を用いて PS 換算分試料を算出した後に、標準 PE 試料を用いて算出した校正係数を用いて PE 換算分子量を算出した。

(2) ブレンド試料の調製

分子量分布が多分散な高密度ポリエチレン(HDPE)に対して、(1)で合成した単分散 PE をブレンドすることにより、特定の分子量成分が異なる一連のブレンド試料を調製した。 130°C の熱キシレン中で HDPE に対して単分散 PE を 5 wt% の分率で混合し、多量の冷メタノール中に展開することで、HDPE と単分散 PE が均一に混合したブレンド試料を得た。ブレンド試料は 60°C で 1 日真空乾燥を行うことで、溶媒を除去している。

卓上型ホットプレス機を用いて、各ブレンド試料を 210°C および 20 MPa で熔融プレス後、 0°C の氷水中で急冷することで、厚み約 200 μm の測定用シートを調製した。なお、試料には予め酸化防止剤として Irganox1010 を微量添加しており、プレス後に分子量の低下は生じていないことを確認している。

各試料の結晶構造サイズを評価するために、小角 X 線散乱(SAXS)測定を行った。装置には Rigaku 社製 Nano-Viewer を用い、波長 0.154 nm および出力 40 kV, 30 mA の $\text{CuK}\alpha$ を用いて測定した。カメラ長は 700 mm であり、露光時間 20 min の条件で二次元 SAXS 像を測定した。

(3) 一軸引張試験

各試料のひずみ硬化挙動を評価するために、一軸引張試験を行った。装置には島津製作所製 EZ-LX HS を用い、延伸速度 10 mm/min および延伸温度 25°C で測定を行った。測定用シートから幅 4 mm およびゲージ長 10 mm のダンベル型試験片を打ち抜き、引張試験に用いた。

4. 研究成果

図 1 に各試料の分子量分布曲線を示す。ここで、試料名末尾の数字は万単位の重量平均分子量である。母材として用いた HDPE は単峰性かつ多分散な分子量分布である。各ブレンド試料の分子量分布曲線は添加した単分散 PE 由来のピークが高分子量成分領域に観察されており、特定の分子量成分量を制御したモデル試料を調製することに成功した。

各試料の一次元 SAXS プロファイルを図 2 に示す。いずれの試料とも一次元 SAXS プロファイルのピーク位置はほぼ一致しており、長周期構造が約 19 nm でほぼ同一であることがわかった。これらの結果は、高分子量成分が 5 wt% 程度増加しても結晶構造の形成には影響を与えず、低分子量成分が結晶構造サイズを決定していることを示唆している。

各試料の応力-ひずみ曲線を図 3 に示す。HDPE/PE12 の応力-ひずみ曲線は母材である HDPE とほぼ同じであり、分子量約 12 万の成分は力学物性にほとんど影響を与えないことがわかった。一方、HDPE/PE32 および HDPE/PE250 は HDPE と比較して、ひずみ硬化領域における応力-ひずみ曲線の傾きであるひずみ硬化係数 (G_p) が著しく増加しており、高分子量成分の増加によってひずみ硬化性が向上することがわかった。ブレンドした単分散 PE の分子量から考えると、ひずみ硬化挙動に影響を与える臨界分子量は約 20 万程度であると予想される。

従来の研究では、隣接する結晶間を繋ぐタイ分子が結晶構造間の応力伝播素子として働くため、タイ分子率がひずみ硬化係数を支配すると考えられてきた。また、近年の報告では単純に隣接する 2 枚の結晶を繋ぐタイ分子ではなく、複数枚の結晶を繋ぐタイ分子がひずみ硬化挙動を支配する応力伝播素子であることが指摘されている。そこで、本研究では Huang-Brown の手法を用いて以下の式から複数枚の結晶構造を繋ぐタイ分子率 ($F_t(n)$) を算出した。

$$F_t(n) = \frac{\int_0^\infty f_n(M) f_t(n) dM}{\int_0^\infty f_n(M) dM} \quad (1)$$

ここで、 $f_n(M)$ は数平均の分子量分布関数、 M は分子量、 $f_t(n)$ は単分子鎖が n 枚の結晶を繋ぐタイ分子を形成する確率であり、以下の式で与えられる。

$$f_t(n) = \frac{\int_{L(n)}^\infty r^2 \exp(-\beta \bar{r}^2) dr}{3 \int_0^\infty r^2 \exp(-\beta \bar{r}^2) dr} \quad (2)$$

ここで、 r はランダムコイルの分子鎖末端間距離、 $\beta = 3/(2\bar{r}^2)$ であり、 \bar{r} は分子鎖末端間距離の二乗平均である。また、 $L(n)$ は n 枚の結晶構造間距離であり、 $L(n) = nL_c + (n-1)L_a$ として計算した。 L_c および L_a は一次元 SAXS プロファイルをフーリエ変換することで得られる電子密度相関関数から見積もった。図 4 に、 G_p の $F_t(n)$ 依存性を示す。 $F_t(n < 6)$ に対して G_p は明確な依存性を示さなかった。特に、HDPE/PE12 は高分子量成分の増加によって HDPE と比較して $F_t(n < 6)$ が増加するにも関わらず、 G_p はほぼ完全に一致していたことから、5 枚以下の結晶構造を繋ぐタイ分子はひずみ硬化性に寄与しないことがわかった。一方で、 G_p は $F_t(n > 5)$ に対して線形に増加しており、結晶構造を 6 枚以上連結するタイ分子がひずみ硬化挙動を支配する応力伝播素子であることを示している。

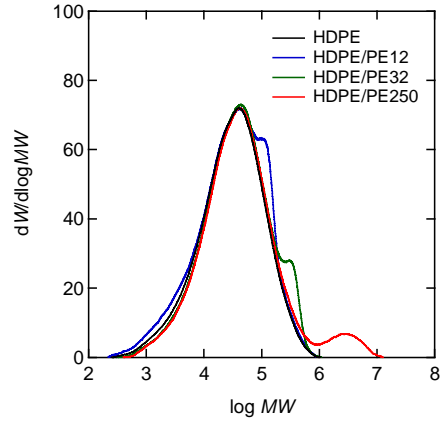


図 1. 各試料の分子量分布曲線

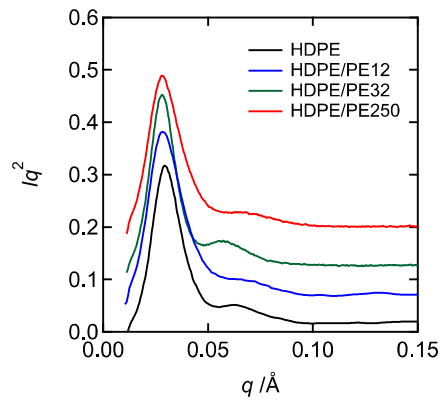


図 2. 各試料の一次元小角 X 線散乱プロファイル。

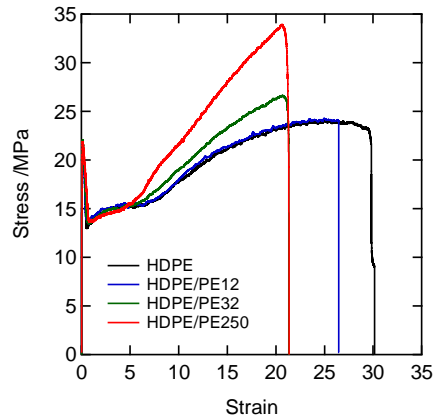


図 3. 各試料の応力-ひずみ曲線

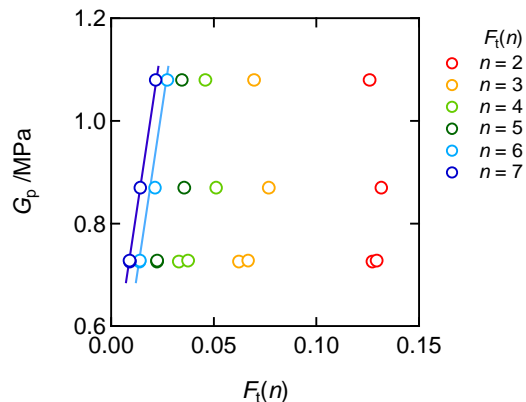


図 4. 各試料の分子量分布曲線

PE などの結晶性高分子は一軸変形過程で結晶構造が数枚積層したラメラクラスターユニットと呼ばれる構造単位が形成されることが報告されている。ラメラクラスター理論は、熔融状態における分子鎖末端間距離が急冷固化後も保持されるという Fischer らの実験結果に基づいている。未延伸状態において、球晶を形成するラメラ構造内には分子鎖末端間距離に対応する構造体が存在しており、延伸過程では隣接する 2 つのクラスターユニットを繋ぐインタークラスターリンク (ICL) がクラスターユニット間の応力伝播を担い、ラメラ構造がクラスターユニットへと破碎される。このとき、クラスターユニットのサイズは分子鎖末端間距離に対応するため、重量平均分子量の 2 乗に比例する。本研究で用いた HDPE の場合、ラメラクラスターユニットのサイズは約 50 nm であり、ラメラ晶が約 3 枚含まれる。各ブレンド試料についても、結晶構造サイズは HDPE と全く同じであったことから、同じく 3 枚のラメラ晶を含むクラスターユニットが形成されていると考えられる。すなわち、ラメラ晶を 6 枚以上連結するタイ分子はクラスターユニット間を繋ぐ ICL に対応する。

以上の結果より得られた、結晶性高分子のひずみ硬化挙動のメカニズムの模式図を図 5 に示す。結晶性高分子材料のひずみ硬化挙動はラメラクラスターユニット間を連結する ICL 分率が支配的であり、ICL 分率の増加によってクラスターユニットに強い引張力が伝播する。そのため、クラスターユニット内部の非晶分子鎖の伸長および結晶からの分子鎖引き抜きが促進されることでひずみ硬化性が向上すると理解することができる。HDPE/PE12 の場合、PE12 の末端間距離の平均がクラスターユニット間距離よりも著しく小さいため、PE12 の分子鎖は一つのクラスターユニットのみに含有される可能性が高く、ICL 分率はほぼ変化しない。その結果、HDPE と HDPE/PE12 の応力-ひずみ曲線はほぼ一致すると理解できる。一方、PE32 の分子鎖末端間距離はちょうどクラスターユニット間距離に近く、多くの分子鎖は ICL を形成するため、PE32 の添加によってひずみ硬化係数が増加する。さらに、PE250 の分子鎖末端間距離はクラスターユニット間距離よりも十分に大きいため、ほとんどの分子鎖は ICL を形成する。したがって、HDPE/PE250 は他の試料よりもひずみ硬化性が著しく増加したと理解できる。

本研究の結果より、結晶性高分子におけるひずみ硬化挙動を分子論的に理解することができた。特に、従来報告されてきた高分子量成分の添加によるひずみ硬化性向上の効果を解明することができ、ひずみ硬化性を向上させるための最適な分子量の値を正確に予想できるようになったことは、工業的にも重要な知見であるといえる。また、これまでの研究では短鎖分岐構造を有する PE の添加によってひずみ硬化性が向上することが報告されており、今後は分子量分布と短鎖分岐分布が制御された短鎖分岐 PE を合成し、分岐構造がひずみ硬化性に与える影響について研究を進める予定である。

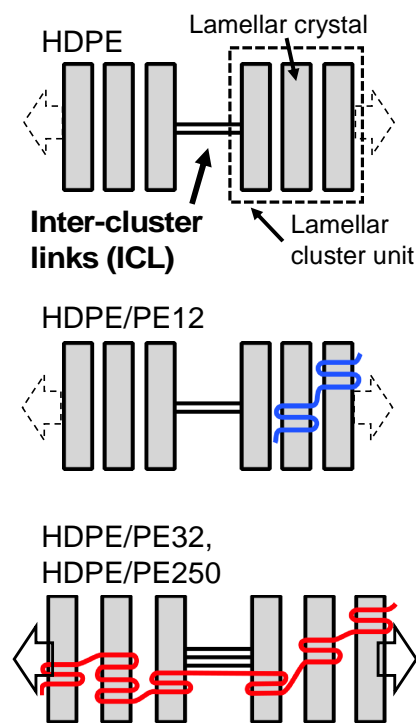


図 5. ひずみ硬化挙動に対するタイ分子の影響の模式図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kida Takumitsu, Tanaka Ryo, Hiejima Yusuke, Nitta Koh-hei, Shiono Takeshi	4. 巻 218
2. 論文標題 Improving the strength of polyethylene solids by simple controlling of the molecular weight distribution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123526 ~ 123526
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.123526	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 Kida Takumitsu, Hiejima Yusuke, Nitta Koh-hei	4. 巻 54
2. 論文標題 Microstructural Interpretation of Influences of Molecular Weight on the Tensile Properties of High-Density Polyethylene Solids Using Rheo-Raman Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 225 ~ 234
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c02124	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 Kida Takumitsu, Doi Yuya, Tanaka Ryo, Uneyama Takashi, Shiono Takeshi, Masubuchi Yuichi	4. 巻 60
2. 論文標題 Rheological properties of linear and short-chain branched polyethylene with nearly monodispersed molecular weight distribution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Rheologica Acta	6. 最初と最後の頁 511 ~ 519
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00397-021-01286-0	査読の有無 無
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 Kida Takumitsu, Kimura Takeyoshi, Eno Ayaka, Janchai Khunanya, Yamaguchi Masayuki, Otsuki Yasuhiko, Kimura Tokutarō, Mizukawa Tomoaki, Murakami Tomoya, Hato Kazuki, Okawa Tomoya	4. 巻 13
2. 論文標題 Effect of Ultra-High-Molecular-Weight Molecular Chains on the Morphology, Crystallization, and Mechanical Properties of Polypropylene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 4222 ~ 4222
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym13234222	査読の有無 無
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 Kida Takumitsu	4. 巻 50
2. 論文標題 Raman Spectroscopic Analyses of Structure?Mechanical Properties Relationship of Crystalline Polyolefin Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 21 ~ 29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.50.21	査読の有無 無
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 Kida Takumitsu, Yamaguchi Masayuki	4. 巻 249
2. 論文標題 Role of Rigid?Amorphous chains on mechanical properties of polypropylene solid using DSC, WAXD, SAXS, and Raman spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124834 ~ 124834
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2022.124834	査読の有無 無
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15件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 木田拓充、塩野毅、比江嶋祐介、新田晃平
2. 発表標題 ラマン分光法を用いた分子量分布が異なるポリエチレンの一軸変形挙動の解析
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会 第28回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木田拓充、田中亮、塩野毅、比江嶋祐介、新田晃平
2. 発表標題 単分散ポリエチレンにおける分子量が物性に与える影響の解明
3. 学会等名 第68回レオロジー討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木田拓充、田中亮、比江嶋祐介、新田晃平、塩野毅
2. 発表標題 分子量分布の形状がポリエチレンの構造と物性に与える影響
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木田拓充、田中亮、比江嶋祐介、新田晃平、塩野毅
2. 発表標題 分子量分布の形状が異なるポリエチレンにおける構造と物性の関係
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takumitsu Kida, Ryo Tanaka, Yusuke Hiejima, Koh-hei Nitta, Takeshi Shiono
2. 発表標題 Influences of Shape of Molecular Weight Distribution on Tensile Properties of Polyethylene Solids
3. 学会等名 21st International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木田拓充、田中亮、塩野毅、比江嶋祐介、新田晃平
2. 発表標題 ポリエチレンの分子量が構造と物性の関係に与える影響
3. 学会等名 日本レオロジー学会 第48年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木田拓充、田中亮、塩野毅、比江嶋祐介、新田晃平
2. 発表標題 分子量分布の形状がポリエチレンの一軸引張挙動に与える影響
3. 学会等名 日本レオロジー学会 第48年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木田拓充、田中亮、比江嶋祐介、新田晃平、塩野毅
2. 発表標題 分子量分布の形状の違いがポリエチレンの一軸引張挙動に与える影響
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木田拓充、田中亮、塩野毅、比江嶋祐介、新田晃平
2. 発表標題 単分散ポリエチレンの分子量が一軸延伸挙動に与える影響の評価
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会 第32回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木田拓充
2. 発表標題 分子量分布および分岐構造がポリエチレンの一軸引張挙動に与える影響の解析
3. 学会等名 第15回次世代ポリオレフィン総合研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takumitsu Kida
2. 発表標題 Raman Spectroscopic Analysis of Plastic Deformation of Semi-Crystalline Polymeric Solids under Uniaxial Stretching
3. 学会等名 2nd Global Webinar on Mechanical and Mechanics Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木田拓充、田中亮、塩野毅、山口政之
2. 発表標題 分岐分率が直鎖状低密度ポリエチレンの構造と力学物性に与える影響
3. 学会等名 第69回レオロジー討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木田拓充、田中亮、塩野毅、山口政之
2. 発表標題 短鎖分岐構造がポリエチレンの構造と物性に与える影響の解明
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会 第29回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takumitsu Kida, Taisei Sasaki, Yusuke Hiejima, Shuichi Maeda, Koh-hei Nitta
2. 発表標題 In Situ Raman Spectroscopic Study of Microscopic Deformation Behaviors of Poly(ether-block-amide) Thermoplastic Elastomers under Uniaxial Stretching
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木田拓充
2. 発表標題 振動分光法を用いた結晶性高分子の変形過程における構造変化の直接観察
3. 学会等名 2021年度 繊維学会東北・北海道支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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