

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02003

研究課題名（和文）二軸伸長変形下における結晶性高分子の特異な変形挙動

研究課題名（英文）Specific deformation behavior of crystalline polymer under biaxial deformation

研究代表者

小椎尾 謙 (Kojio, Ken)

九州大学・先端物質化学研究所・准教授

研究者番号：20346935

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：高分子鎖は一次元的な分子鎖形態を有するため、変形に対して極めて異方的な応答挙動を示すと考えられる。本研究では、結晶性高分子の代表であるアイソタクチックポリプロピレンや線状低密度ポリエチレン(LLDPE)に等方的な応力場であるバルジ変形や二軸伸長変形を印加した際の分子鎖の変形挙動をその場広角X線回折(WAXD)測定および偏光高速カメラ(PHC)観察に基づき評価した。降伏点以下では結晶格子の転移が、降伏点近傍からはさまざまな方向を有する「一方向の降伏挙動」が観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

LLDPEやナイロンをはじめとする結晶性高分子材料は、一般に弾性率が高く剛性があり、単体のみならず、ガラス繊維、炭素繊維や種々のフィラーとの複合材料として使用されている。また、安価なものも多いため、高分子材料分野において、量的に非常に大きな割合を占めている。さらに、熱や溶媒を使用することによって、再成形なども可能であるため、持続可能な社会を達成する上で重要な役割を果たしうる。したがって、本研究で得られた成果は、このような結晶性高分子のさらなる用途開発に極めて重要な知見となると期待される。

研究成果の概要（英文）：Since polymer chains have a one-dimensional structure, they show an anisotropic response to deformation. In this study, behaviors of molecular chains were investigated under the biaxial deformation process by wide-angle X-ray diffraction and polarized high-speed camera observation. Both measurements revealed that yielding in various directions occurred near the yield point.

研究分野：高分子科学

キーワード：Biaxial deformation Crystalline polymer

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子材料は、フィルムの状態で利用される場合も多数存在する。フィルムの場合、透明性、気体透過性、絶縁性、耐溶剤性などに加え、力学物性も重要な物性である。電池材料のセパレータはこれらの性質で高い品質が要求される。電池の分野では、電池の小型化、軽量化がシビアに進められており、厚みが薄くても、十分な絶縁性を維持した上で、破れにくい十分な強度が要求される。

高分子鎖は、ひものような構造をしているため、一方向に引っ張れば、引っ張った方向に配向できる場合は配向する。しかしながら、実用に使用されている材料は、一方向にのみに引っ張られていることは少なく、いろいろな変形を受けた環境にさらされている。このことを考えると、二方向に引っ張る二軸伸長のデータを重ねることは極めて重要である。二軸伸長試験はエラストマー材料に関してはある程度評価が進められている。しかしながら、結晶性高分子に関して評価された例はほとんどない上、その場で分子鎖凝集構造評価を詳細に行った例は皆無である。

以上のような学術的背景より、本研究課題の核心をなす学術的「問い」は、ひものような構造を有する高分子固体により実環境に近い二軸伸長を印加した際の高分子鎖の応答挙動とそれに応じて発現される力学物性の関係を解明し、高分子が本来有する理論力学物性値に近い材料を創製できるようになることである。この中で、本研究課題では、結晶性高分子に特化して、二軸伸長変形下における分子鎖凝集構造変化と力学物性の関係を解明する。さらに、本研究課題における特徴は、二軸伸長変形下における分子鎖凝集構造のその場解析を行う点である。高分子材料は、プラスチック材料、ゴム材料など性状を問わず、時間の経過に伴い構造が変化する特有の緩和現象を示すため、力学物性測定時にその場で分子鎖凝集構造を評価することは極めて重要な知見をもたらす。

2. 研究の目的

本研究課題では、実環境に近い二軸伸長変形およびバルジ変形を結晶性高分子膜に印加して力学物性を評価するとともに、変形過程におけるその場解析に基づき分子鎖凝集構造の特異性を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

試料として、アイソタクチックポリプロピレン(it PP)を用いた。融点 165 よりも高い 190 の溶融状態から急冷することにより、膜厚 10 μm 程度の無配向結晶構造を内部に有する it PP フィルムを調製した。このフィルムについて、バルジ変形(Figure 1 参照)により、応力-ひずみ曲線を取得し、さらに、放射光 X 線回折・散乱測定に基づきその場分子鎖凝集構造

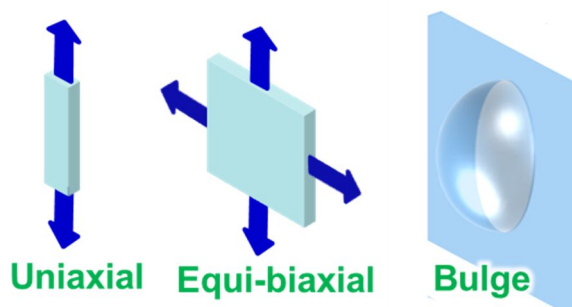


Figure 1. Schematic illustration of uniaxial, biaxial and bulge deformation.

解析を行った。この測定に加えて、ミクロとマクロな変形挙動を比較するため、その場偏光観察も相補的に行い、マルチスケール構造解析を行った。

4. 研究成果。

Figure 2 は、バルジ試験より得られた圧力とフィルム高さの結果より算出した

応力-ひずみ曲線である。初期の傾きから算出した弾性率は 1.05 GPa であった。一軸伸長と同様降伏を示した。次に、バルジ試験過程における構造変化を高速カメラで追跡した。Figure 3 は、(a)偏光高速カメラによる位相差像、(b) 試験後の鋭敏色板挿入下の偏光顕微鏡像、(c) 高速カメラ画像である。印加圧力の上昇に伴い、クレーズが観察された。また、このクレーズの数は伸長に伴い増加した。このことより、バルジ変形により、局所的に一軸伸長が生じることでクレーズを形成したと考えられる。Figure 3 (b)に示すように、クレーズ様の構造の長軸方向に依存して、赤色と青色を示した。また、異なる方向のクレーズが衝突した領域は、Figure 3 (a)および(b)において、位相差が完全に消失した。これより、この領域では、分子鎖の配向はフィルム面内でランダムな配向に変化したと考えられる。さらに、放射光小角 X 線回折測定を行った結果、クレーズの長軸方向と平行方向に

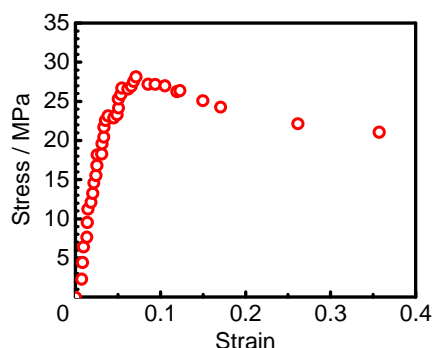


Figure 2. Stress-strain curves of iPP films with the thickness of 8 μm obtained by bulge testing.

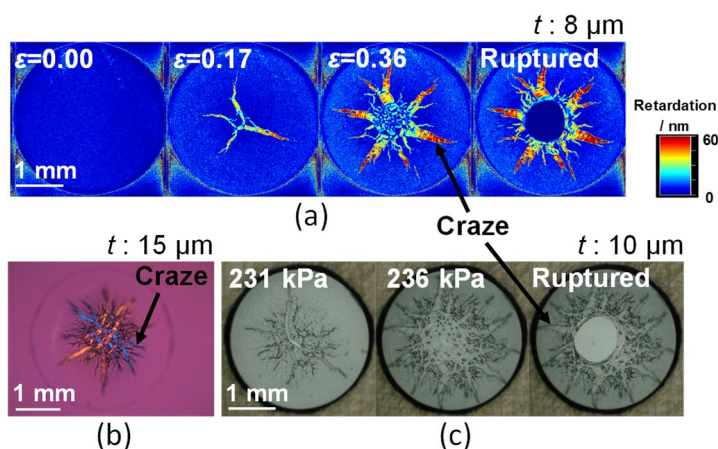


Figure 3. (a) Polarized high-speed camera, (b) polarized optical microscopic, and (c) high-speed camera images of iPP films during bulge testing.

ストリークが観測されたことから、クレーズ内でマイクロフィブリルが形成していることが示唆される。また、広角回折測定からは、クレーズ様構造内で非晶化あるいはスメチカ相を形成していることが確認された。

以上の結果より、結晶性高分子の代表である *it* PP フィルムに、等方的な応力を印加すると局所的な一軸伸長が多方向に生じて伸長変形が起こることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Ken Kojio, Aya Fujimoto, Chigusa Nagano, Shuhei Nozaki, Kazutoshi Yokomachi, Kazutaka Kamitani, Hirohmi Watanabe, Atsushi Takahara	4. 巻 16
2. 論文標題 Specific deformation behavior of isotactic polypropylene films under a multiaxial stress field	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2SM00147K	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0件

〔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
---------	---------