

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350120

研究課題名(和文) 偏光イメージングを利用した高分子粘弾塑性体の二軸伸長特性の精密解析

研究課題名(英文) Detailed analysis of visco-plastic behavior of polymers by using polarization imaging

研究代表者

井上 正志 (Inoue, Tadashi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80201937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：二軸伸長は、高分子の成形方法として工業的に広く利用されている。この理由は、伸長によって物性が向上するためであり、幅広い高分子材料で利用されている。ガラス転移温度近傍や不均質系では、高分子は粘塑性応答を示す。こうした高分子について複屈折測定を組み合わせた二軸伸長実験を行って、その現象論的な記述を試みた。塑性的挙動を表す散逸項を新たに加えたひずみエネルギー理論は、粘塑性的挙動を示すガラス転移温度近傍の非晶性高分子や熱可塑性エラストマーの挙動をうまく記述した。このモデルの妥当性は、複屈折測定から確認することができた。

研究成果の概要(英文)：Detailed analysis of biaxial stretching properties of visco-plastic polymers such as amorphous polymers around the glass transition temperature or inhomogeneous thermos-plastic polymers was performed by using a newly developed biaxial stretching apparatus combined with a polarizing imaging camera. A new phenomenological strain energy theory introducing dissipative terms for plastic behavior well described the biaxial stretching properties the polymers. The theory also well described with birefringence development during the stretching.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：二軸伸長 粘塑性 偏光イメージング ひずみエネルギー 応力光学則 修正応力光学則

1. 研究開始当初の背景

二軸伸長は、高分子の成形方法として工業的に広く利用されている。この理由は、伸長によって物性の向上するためであり、幅広い高分子材料で利用されている。学術的には、二軸伸長実験は、ひずみテンソルの普遍量を幅広く変えることができ、非線形性の解析にきわめて有用な方法である。しかしながら、高分子材料の二軸伸長特性の研究は、ゴム等の弾性網目が中心で、粘弾体や粘塑性体に関する研究が乏しい。

熱可塑性エラストマーは、熱を加えることにより流動性を示し、冷却することで再びゴム状の弾性を示すという特異な性質を有し、工業的に広く利用されている高分子材料である。このゴム状の弾性はその高分子鎖の編目構造に起因し、ガラス転移温度より高温域で確認することができる。ゴム弾性体の力学的研究は、これまで古典ゴム弾性論に基づき様々な視点から行われており、分子論的、現象論的観点から実験結果を説明する試みがなされてきた。しかし、ひずみ-応力試験などから得られる力学挙動を示す実験結果を完全に説明するには至っていない。

現象論的に取り扱う手法の一つとして、ゴム架橋体を一つの連続した弾性体と見なし、その弾性体に変形を加えることにより蓄えられる単位体積あたりの自由エネルギーをひずみエネルギー密度関数  $W$  として定義し、議論する方法が挙げられる。 $W$  はゴム架橋体の力学的刺激とその応答を記述する関数であり、この関数形を決定することにより応力-ひずみの関係を予測することが期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、以下にまとめることができる。

1. 高分子材料のもつ非線形性を精密に解析するために、二軸伸長特性を精密に掌握する。このために、市販品をベースに定ひずみ速度伸長モードを持つ二軸伸長装置を開発する。

2. 力学応答のみでは解析が困難になるので、応力と親和性が高い複屈折測定を行う。二軸伸長下では、屈折率テンソルの全成分の測定が必要となるが、コノスコープを利用した偏光イメージング解析法を新たに開発する。

3. 従来の研究では、研究対象は弾性網目であったが、不均質な粘弾塑性体に拡張する。このためには、光学的測定の利用による応力の発生機構への分離が必要である。この手法は申請者のオリジナルなものであり、線形域でのその有用性は最近の論文発表から知ることができる。本研究では、この手法を二軸伸長に適用する。

3. 研究の方法

上記のように、本研究では光学系を持つ二軸伸長装置を開発し、また光学データの解析

手法の確立を行った。この手法を用いて、以下の材料的諸問題について検討した。

a) ガラス転移領域での無定形高分子の精密な構成方程式の提案 弾性網目の場合、大変形での応答は、主として Finger テンソルで記述できる。これは、理想ガウス鎖が Finger テンソルのみで記述できることに相当する。しかしながら、例えば、ガラス性の応力では、これまでの我々の研究から Cauchy テンソルが主成分となることが明らかになっている。このように、応力の発生起源が変われば、現象論的振る舞いが変化する。したがって、複雑な高分子系について、応力の起源を分離せずに、従来の弾性エネルギー関数による解析を行えば、現象論的パラメータが複雑な挙動を示し、微視的構造の変化と関係づけて議論することは、不可能である。

b) 構造的エラストマーの二軸伸長特性の評価と分子論的制御方法の確立 ウレタン等の材料では、ハードセグメントとソフトセグメントが共重合される。この場合、ソフトセグメントは弾性網目として振る舞うが、ハードセグメントは塑性的な挙動を示す。このハードセグメントの塑性的な挙動を現象論的に記述する方法を解明し、その構造との関係を明らかにする。

4. 研究成果

a) ガラス転移領域での無定形高分子の精密な構成方程式の提案

ポリスチレンをモデル高分子として、ガラス転移領域近傍での二軸伸長実験と複屈折の測定を行った。結果の一例を Fig.1 に示す。二軸伸長モードは、一軸拘束一軸伸長である。

伸長比が 1.05 程度で、応力の増加が急激に減少し、塑性的な挙動が観測されている。得られた応力値と伸張比から、以下の式によりひずみエネルギー密度関数  $W$  を  $I_1, I_2$  で偏

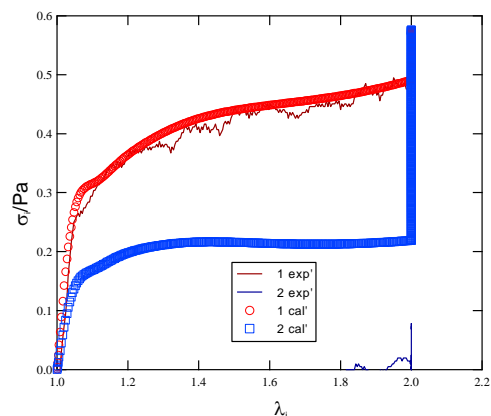


Fig. 1. Biaxial stretch experiment for polystyrene near the glass transition temperature

微分した値を式(1)および式(2)からそれぞれ算出し、それに合うように後に示すモデル式(5)を設定しパラメータを決定した。なお、応力値はすべて測定により得た力を、伸長

方向に垂直な面の初期断面積で除した工業応力で示している。

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = \frac{1}{2(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \left( \frac{\lambda_1^2 \sigma_1}{\lambda_2^2 - \lambda_1^2 \lambda_2^{-2}} - \frac{\lambda_2^2 \sigma_2}{\lambda_1^2 - \lambda_1^2 \lambda_2^{-2}} \right) \quad (1)$$

$$\frac{\partial W}{\partial I_2} = \frac{1}{2(\lambda_2^2 - \lambda_1^2)} \left( \frac{\lambda_2^2 \sigma_2}{\lambda_2^2 - \lambda_1^2 \lambda_2^{-2}} - \frac{\lambda_1^2 \sigma_1}{\lambda_1^2 - \lambda_1^2 \lambda_2^{-2}} \right) \quad (2)$$

ここで、 $I_1$  および  $I_2$  は伸張比より求められる変形テンソルの普遍量と呼ばれるものであり、伸張比の下付きの数字は伸張の方向をそれぞれ示す。また、 $I_1$  および  $I_2$  は以下の式(4)、(5)により求められる。

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad (3)$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \quad (4)$$

モデル式は以下の式である。

$$W = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + C_3(I_1 - 3)^2 + C_4 \exp\{-\alpha(I_1 - 3)\} + C_4' \exp\{-\alpha'(I_1 - 3)\} + C_5 \exp\{-\beta(I_2 - 3)\} + C_5' \exp\{-\beta'(I_2 - 3)\} \quad (5)$$

ここで、各項のパラメーター  $C_i$  は材料ごとに定まる材料定数であり、 $\alpha$  および  $\beta$  についても同様である。これらのパラメーターを任意に設定することで  $W$  の再現を試みた。fittingの結果を Fig.1 に示す。

古典ゴム弾性論から導かれるエントロピー弾性を考慮すると、(5)式では、第1～3項は、鎖の配向に由来するゴムのな応力であると考えられる。残りの項は、ひずみで散逸する項であり、ガラス性由来の塑性的挙動を表すものと考えられる。各  $C_i$  は弾性率に相当しており、第4項以降の指数関数は、変形によるエネルギーの散逸を表し、塑性変形的な非線形の応答を表すもので、 $\alpha$  および  $\beta$  はこの非線形性強さを表すパラメーターである。

一軸伸長の場合には、複屈折  $\Delta n$  は

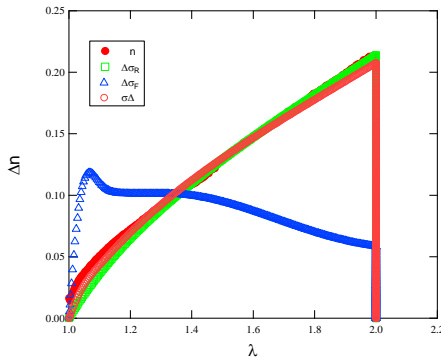


Fig. 2. Stretch dependence of stress and birefringence for biaxial stretch experiments.

$$\Delta n = C_R \sigma_R + C_G \sigma_G \quad (6)$$

と表すことができ、修正応力光学則 (MSOR) と呼ばれる。ここで、 $i=R$  or  $G$  は高分子の配向由来である R 成分とガラス性から現れる G 成分を表す。 $C_i$  は  $i$  成分の応力光学係数である。この MSOR を二軸伸長に適用する。すなわち (5) 式の第 1～3 項から  $\sigma_R$  を計算し、残りの項から  $\sigma_G$  を計算し、(6) 式に従って、複屈折を計算する。こうした得られて計算結果を、Fig.2 に示す。実験値と計算値の一致はよく、二軸伸長下でも、MSOR が適用できることがわかる。

同様の測定と解析を、縦横の延伸比を変えて行った。その結果、二軸変形様式によらず、(5) 式の  $W$  で、応力が記述できることがわかった。(5) 式の  $W$  は、いわゆる BKZ 型の構成方程式と等価である。ガラス転移領域での一軸伸長実験から、ガラス転移領域での粘塑性変形が BKZ 型の構成方程式で記述できることが示唆されていたが、本研究成果はそれを支持するものである。

本研究の成果は、二軸伸長過程での複屈折の発生を定量的に予測できることを表しており、位相差フィルム等の高分子光学フィルムの製造に有用な指針等となることが期待される。その他、同様の検討を光学樹脂について行った。

b) 構造的エラストマーの二軸伸長特性の評価と分子論的制御方法の確立 ポリエチレンブロックアミド共重合体(以下 PEBAX) をモデル高分子とし、190℃ に熱した油圧式プレス機により加圧し、十分に緩和させた後、氷水により急冷を行った。以上の操作により得られたフィルムを 70×70 mm にカットし、測定温度を 17℃ とし二軸引張試験機を用いて伸長を加え、ひずみ-応力測定を行った。

Fig.3 に、二軸引張試験機を用いて X 軸、Y 軸方向にそれぞれ 0.1 mm/s、0.05 mm/s の伸長速度で PEBAX を延伸したときの、伸長比  $\lambda$  に対する応力  $\sigma$  の測定値を示す。破壊ひずみが 3% までは弾性変形を示しているが、そこから塑性変形特有の降伏挙動が確認でき、さらに大変形領域になると応力の大き

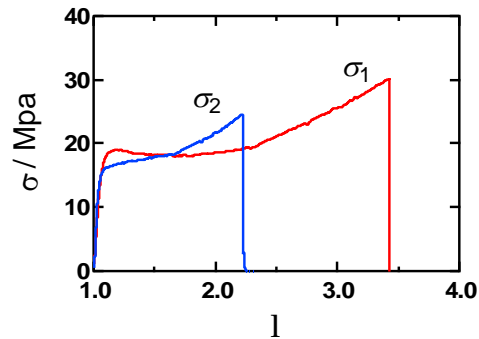


Fig. 3. Biaxial stretch experiment for PEBAX.

な成長が見られる。この結果に対して、(5)式で表される  $W$  の適用を試みた。その結果を Fig.3 に示す。図からわかるように、各伸長方向においてともに応力をよく再現することができることがわかった。

ハードセグメントであるポリアミドの影響によりパラメータにおける  $C_4'$  の値がもっとも大きく、また  $\alpha'$  の値も 8 でガラス的な挙動を表す項であることがわかる。 $C_5$ 、 $C_5'$  の値の存在も、ガラス的な挙動が普遍量 11 を主として表すことができないことを表している。これは、言い換えると、ガラス状高分子の構成方程式が、Finger テンソルのみではあまりうまく記述できず、Cauchy テンソルが必要であることを意味している。

現象論的には、(a)でみたガラス転移領域近傍での無定形高分子の応答と、不均質系である熱可塑性高分子では、大きな差がないことがわかる。これは、不均質系での塑性的な挙動の起源が、ハードセグメントに由来するためであると考えられる。塑性的な挙動は、ハードセグメントの破壊等に関係しているが、その様子は二軸変形のモードによって変わる可能性があった。しかしながら、本研究の結果は、ハードセグメントの破壊が二軸変形のモードによってほとんど変わらないことを示している。破壊の様子が変わったとしても、それによって生じるエネルギーの散逸が同程度であることを示しているのかもしれない。

c) 偏光イメージング法による流動誘起構造解析 上記の研究を進めるに伴い、偏光イメージング法により得たデータの解析手法を進化させることができた。この結果、偏光イメージング法が、複雑液体の流動誘起構造解析に有用であることが判明した。このため、偏光イメージング法をレオメータ器具内での流動観察に用いる研究を、二軸伸長実験と平行して行った。具体的には、ひも状ミセル溶液を試料とし、ずり流動下での流動誘起構造の観測に利用した。この結果、円錐円盤型器具では、流動誘起構造は定常的になく振動を示し、散逸構造とみなせることがわかった。さらに複屈折と応力の比較から、応力場が不均質になっていることを明らかにすることができた。この研究による成果は、第 6 3 回高分子学会討論会、第 6 2 回レオロジー討論会で発表した。高分子学会討論会では、発表学生(大場尚登)はポスター賞を受賞し、高い評価を得た。

##### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 20 件)

1. Matsumoto, A., Inoue, T., "Detailed Analysis of Sub-Rouse Mode Observed in Polymerized Ionic Liquids with Dynamic Birefringence Measurements", *Nihon Reoroji Gakkaishi*, Vol. 42(No. 4), 227-233(2014). (
2. Matsumiya, Y., Masubuchi, Y., Inoue, T.,

Urakawa, O., Liu, C.-Y., Ruymbeke, E., Watanabe, H., "Dielectric and Viscoelastic Behavior of Star-branched Polyisoprene: Two Coarse-Grained Length Scales in Dynamic Tube Dilation", *Macromolecules*, Vol. 47(No. 21), 7637-7652(2014).

3. Maji, S., Urakawa, O., Inoue, T., "Viscoelastic properties and birefringence of phenolic resins", *Polym J*, Vol. 46(No.), 272-276(2014).

4. Maji, S., Urakawa, O., Inoue, T., "Structure and Viscoelasticity of Novolac Resins", *Polym J*, Vol. 46(No.), 584-591(2014).

5. Maeda, A., Inoue, T., Yamaguchi, "Dynamical rigidity of cellulose derivatives in melts", *Polymer Journal*, Vol. 46(No. 3), 149-154(2014).

6. Kobayashi, H., Urakawa, O., Kaneko, F., Inoue, T., "Dynamics of Polar Low Mass Molecules Encapsulated in the delta-cocrystal of Syndiotactic Polystyrene", *Nihon Reoroji Gakkaishi*, Vol. 42(No. 1), 19-23(2014).

7. Inoue, T., Oba, N., Urakawa, O., "Reliability of Intrinsic Viscosity Estimated by Single Point Procedure at High Concentrations", *Reoroji Gakkaishi*, Vol. 42(No. 4), 261-264(2014).

8. 小林秀雄, 浦川理, 井上正志, *日本レオロジー学会誌*, Vol. 43(No. 4), (2013).

9. Nobukawa, S., Urakawa, O., Shikata, T., Inoue, T., "Dynamics of a Probe Molecule Dissolved in Several Polymer Matrices with Different Side-Chain Structures: Determination of Correlation Length Relevant to Glass Transition", *Macromolecules*, Vol. 46(No. 6), 2206-2215(2013).

10. Nakamura, K., Fukao, K., Inoue, T., "Viscoelastic Behavior of Polymerized Ionic Liquids with Various Charge Densities", *Nihon Reoroji Gakkaishi*, Vol. 41(No. 1), 21-27(2013).

11. Morishima, K., Inoue, T., "slow mode", *Journal of the Society of Rheology, Japan* Vol. 41(No. 3), 151-156(2013).

12. Maeda, A., Inoue, T., Sato, T., "Dynamic Segment Size of the Cellulose Chain in an Ionic Liquid", *Macromolecules*, Vol. 46(No. 17), 7118-7124(2013).

13. Inoue, T., Matsumoto, A., Nakamura, K., "Dynamic Viscoelasticity and Birefringence of Poly(ionic liquids) in the Vicinity of Glass Transition Zone", *Macromolecules*, Vol. 46(No. 15), 6104-6109(2013).

14. 河合由里香, 田村英子, 四方俊幸, 井上正志, "粒子分散系の応力光学則", *日本レオロジー学会誌*, Vol. 40(No. 2), 79-83(2012).

15. Tamura, E., Kawai, Y., Inoue, T., Watanabe, H., "Rheo-Optical Study of Viscoelastic Relaxation Modes in Block Copolymer Micellar Lattice System", *Macromolecules*,

Vol. 45(No. 16), 6580-6586(2012).

16. Tamura, E., Kawai, Y., Inoue, T., Matsushita, A., Okamoto, S., "Dynamic Birefringence and Non-Linear Rheology of Diblock Copolymer Micellar Solutions.", *Soft Matter*, Vol. 8(No. 22), 6161-6166(2012).

17. Suzuki, S., Uneyama, T., Inoue, T., Watanabe, H., "Rheology of Aqueous Solution of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) with Fluorescent Probes at Chain Ends: Thinning Mechanism", *J. Soc. Rheo. Japan*, Vol. 40(No. 1), 31-36(2012).

18. Suzuki, S., Uneyama, T., Inoue, T., Watanabe, H., "Nonlinear Rheology of Telechelic Associative Polymer Networks: Shear Thickening and Thinning Behavior of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) in Aqueous Solution", *Macromolecules*, Vol. 45(No. 2), 888-898(2012).

19. Nakamura, K., Fukao, K., Inoue, T., "Dielectric Relaxation and Viscoelastic Behavior of Polymerized Ionic Liquids with Various Counteranions", *Macromolecules*, Vol. 45(No. 9), 3850-3858(2012).

20. Iwawaki, H., Urakawa, O., Inoue, T., Nakamura, Y., "Rheo-Optical Study on Dynamics of Bottlebrush-Like Polymacromonomer Consisting of Polystyrene. II. Side Chain Length Dependence on Dynamical Stiffness of Main Chain", *Macromolecules*, Vol. 45(No. 11), 4801-4808(2012).

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 高橋龍平, 井上正志, 「二軸伸長変形下での熱可塑性エラストマーの粘塑性解析」, 第 6 2 回レオロジー討論会 2014 年 10 月 5 日, 福井市地域交流プラザ, 福井市.

2. Ryuhei Takahashi, Tadashi Inoue, "Analysis of visco-plastic behavior of thermoplastic elastomers under biaxial stretching deformation", International Workshop for East Asian Young Rheologist, 筑紫キャンパス, 九州大学, 2015 年 2 月 5 日福岡市.

3. 大場矢登, 井上正志, 「ひも状ミセル水溶液の流動誘起構造の 2 次元解析」, 2014 年 9 月 26 日, 第 63 回高分子討論会, 長崎大学, 長崎市

4. 大場矢登, 井上正志, 「偏光イメージング法によるひも状ミセル水溶液の流動誘起構造解析」, 2014 年 10 月 5 日, 第 6 2 回レオロジー討論会, 2014 年 10 月 5 日, 福井市地域交流プラザ, 福井市.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

井上正志 (INOUE, Tadashi)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号 : 80201937

(2)研究分担者

浦川 理 (URAKAWA, Osamu)

大阪大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号 : 70273539