

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550246

研究課題名(和文) 超臨界流体下での高分子の動的粘弾性測定と振動印加熱延伸

研究課題名(英文) Dynamic mechanical properties and elongation of polymers under supercritical fluids

研究代表者

齋藤 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) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界流体下で応力測定が可能な装置を作製した。超臨界二酸化炭素下でポリフッ化ビニリデンフィルムを延伸すると大気圧下に比べて応力が低下して大きな変形回復性を示すようになるのに対して、ガスバリア性フィルムでは材料中に含まれている水が抽出されることで逆に応力が低下することが見出された。また、ポリプロピレンフィルム試料を二酸化炭素下で配向結晶化させると、大気圧下では剪断方向に対して平行方向に長いフィブリル構造が形成されるが、2 MPaの二酸化炭素雰囲気下では剪断誘起相分離が発現して、剪断方向に対して垂直方向に長い密度揺らぎに由来するマイクロメートルオーダーのバンド状構造が形成されることが見出された。

研究成果の概要(英文)：We constructed the stretching instrument for the in-situ tensile-deformation measurements of polymer films under pressurized CO₂. The stress decreased and large strain recovery was observed when poly(vinylidene fluoride) film was elongated under supercritical CO₂, while the stress increased due to the extraction of water in the specimen when the gas barrier film was elongated under CO₂. The band-like structure was observed due to the shear-induced phase separation by orientation crystallization of polypropylene under CO₂ while fibrillar structure was obtained under air at ambient pressure.

研究分野：高分子物性

キーワード：超臨界二酸化炭素 配向 結晶化 相分離 ポリプロピレン ポリフッ化ビニリデン 小角X線散乱

1. 研究開始当初の背景

超臨界二酸化炭素 (CO₂) 下で結晶性高分子フィルムを熱延伸すると、CO₂ 圧力が高くなりフィルム中への CO₂ の含浸量が増加するのに伴い応力が低下して延伸しやすくなることが明らかにされている。CO₂ の含浸による応力の低下は、その解析結果から結晶鎖ではなく非晶鎖の分子運動性の増加によるものであることが示唆されており、CO₂ はラメラ晶の内部に含浸されないために、ラメラ晶内部の分子運動性は変化しないと考えられている。それゆえに、超臨界 CO₂ 下で結晶性高分子を熱延伸すると結晶が大きく変形される前に空孔が形成されるなどして、結晶高次構造を十分に御することが難しかった。

2. 研究の目的

本研究は、超臨界流体下で結晶鎖の分子運動性が高い条件下で結晶性高分子を熱延伸することで、結晶高次構造を制御することを目的としている。そのために、結晶鎖の分子運動と同期するような結晶緩和の特性周波数の振動を印加しながら熱延伸する、あるいは熔融状態で熱延伸してから結晶化させることによる、結晶化挙動および得られる結晶高次構造を調べた。また、超臨界流体の含浸により変形あるいは変形回復しやすい結晶性高分子を探索するとともに、超臨界流体を含浸するのが困難とされているガスバリア性材料の熱延伸挙動についても調べた。

3. 研究の方法

超臨界流体の高圧下で熱延伸可能な超臨界延伸装置に、特定の周波数の振動を印加できる振動子を装着して、超臨界流体下でフィルム試料に振動を印加できる装置を試作した。なお、振動を印加させながらフィルム試料を大変形させることは困難であったことから、大変形させるためには振動子を外した状態で行った。

超臨界 CO₂ 下において熔融状態で配向結晶化させるために、二枚のガラスプレートに挟んだフィルム試料に対して CO₂ を十分に含浸させた後に融点以上で熔融させ、適当な結晶化温度に冷却した後に剪断を印加して、等温熱処理した。剪断印加および結晶化過程の顕微鏡観察を長焦点デジタル顕微鏡を用いて行った。また、フィルム試料に対して超臨界 CO₂ 下の種々の温度・圧力において熱延伸中の応力一ひずみ測定を行った。

このような超臨界 CO₂ 下での延伸により得られた試料の高次構造を小角 X 線散乱、DSC、光散乱、光学・偏光顕微鏡により調べた。

4. 研究成果

(1) ポリプロピレンを大気圧下で剪断印加により配向結晶化させると、剪断方向に対して平行方向にフィブリアル構造が形成された (図 1)。それに対して、CO₂ 下 2MPa におい

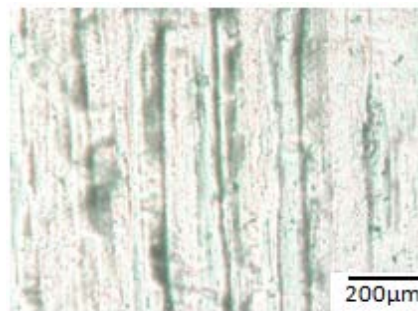


図 1

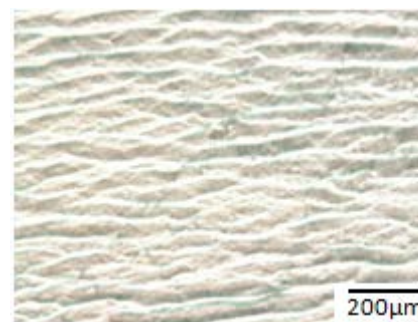


図 2

て配向結晶化させると、大気圧下で得られたような剪断方向と平行方向に大きな配向構造は形成されず、密度ゆらぎが生じることが見出された。その後、剪断方向と垂直方向に密度ゆらぎに由来するマイクロメートル次元のバンド状構造が現れ、時間経過に伴い粗大化した (図 2)。これは、ポリプロピレンと CO₂ の分子運動性の違いにより剪断印加に対する応答が異なるために動的非対称性が生じて、剪断誘起相分離が発現したことによると考えられる。その後、光学異方性が増加していることから、この剪断誘起相分離を駆動力にして結晶化が進行したと考えられる。形成された構造の CO₂ 圧力依存性を調べたところ、10MPa までは CO₂ 圧力を増加しても液々相分離に由来する構造が形成されることがわかった。ところが、15MPa では液々相分離に由来する構造は観察されず、配向構造も現れなかった。

大気圧下で配向結晶化させた試料では未配向試料と比較して DSC により測定される融解ピークの位置に変化は見られないが、ピーク面積が減少するとともに低温側にもう一

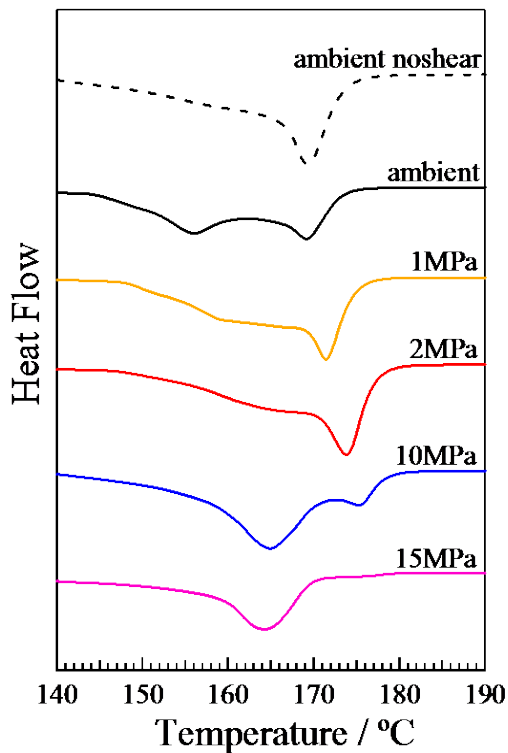


図3

つのピークが現れた。それに対して、CO₂ 下で配向結晶化させた試料では1MPaから10MPaへと圧力を増加させると、大気圧下のものに比べて低温側の融解ピークが約8 °C、高温側の融解ピークが約6 °Cも上昇することが見出された。また、高温側の融解ピークのピーク面積はCO₂ 圧力の増加に伴い2MPaで最大となり、その後徐々に小さくなり、15MPaで消失した(図3)。さらに、融解ピークのピーク面積から結晶化度を算出したところ、大気圧下で配向結晶化させた試料では未配向試料と比較して大きな違いは見られなかったが、CO₂ 下1MPaから10MPaでは増加して、2MPaで最大の73%を示した。CO₂ 下2MPaから10MPaにおける結晶化度の増加は剪断誘起相分離により結晶化が誘発され、促進したことによると考えられる。

以上のように、ポリプロピレンに1MPaから10MPaのCO₂ 下で剪断を印加することで剪断誘起相分離が生じることが見出され、剪断誘起相分離により結晶化が促進されることで、高融点かつ高結晶化度になることがわかった。

(2) 大気圧下で歪み100%まで延伸-変形回復させたポリフッ化ビニリデン試料はネッキングするのに対し、高压CO₂ 下ではネッキングせず、試料全体で均一に伸長した。また、大気圧下ではほとんど変形回復性を示さないのに対して、CO₂ 下では変形回復により大きく収縮して、CO₂ 圧力の増加に伴い収縮率が増加することが見出された。高压CO₂ 下では、収縮率の増加が見られ、ネッキングを起こさずに均一に伸張することから、高压CO₂

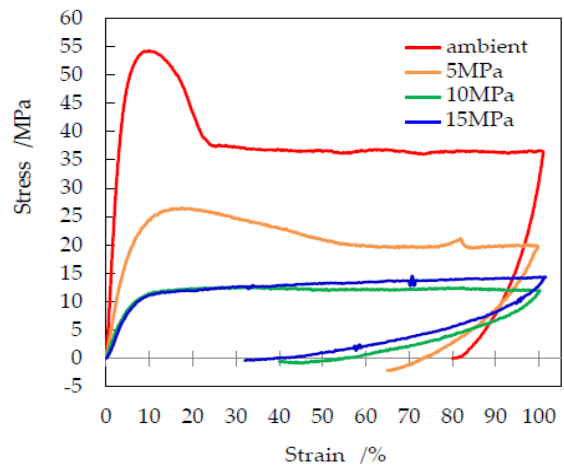


図4

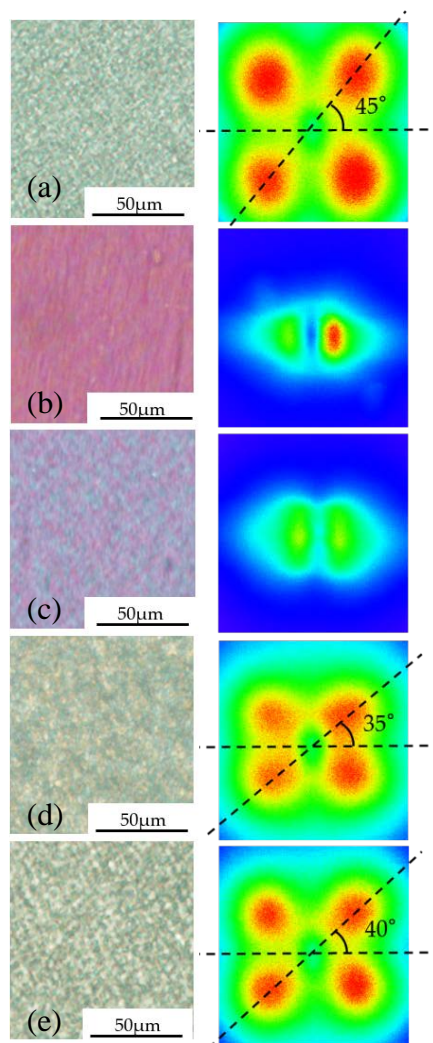


図5

下では大気圧下とは全く異なる変形挙動を示すことが示唆された。

ポリフッ化ビニリデンのCO₂ 下での応力-歪み曲線を求めたところ、CO₂ 圧力の増加に伴い降伏応力および初期弾性率が低下した。また、大気圧下では降伏後に大きな歪み軟化挙動が見られるが、高压CO₂ 下では降伏を示

さずに応力が緩やかに増加することがわかった。歪み 100 %まで延伸させると、大気圧下では変形回復性をほとんど示さないのに対して、高圧 CO₂ 下では残留歪みが約 35 %になるまで変形回復することが見出された(図4)。

ポリフッ化ビニリデンは放射状に光学異方性を有する球晶を形成するために四つ葉状の Hv 光散乱像が観察される。大気圧下あるいは低圧 CO₂ 下で延伸すると球晶がフィブリル化するために赤道方向に長いストリーク状の光散乱像が観察される(図5 a-c)。それに対して、5MPa よりも高い高圧 CO₂ 下では球晶構造に由来する四つ葉状散乱が得られ、歪み 100%の塑性領域まで延伸したにも関わらず、フィブリル化せずに球晶構造が維持されることが見出された(図5 d, e)。CO₂ 圧力の増加に伴い四つ葉状散乱のスポットが現れる方位角度が未延伸試料の 45° に近づくことから、CO₂ 圧力の増加に伴い球晶の変形回復性が增大することが明らかになった。

小角 X 線散乱測定の結果から、大気圧下の変形・回復で得られた試料ではフィブリル構造に由来する赤道方向へのストリーク状散乱像が得られるのに対して、高圧 CO₂ 下ではラメラ晶間の非晶領域が引き伸ばされて形成された空隙による子午線方向に長い散乱像が得られたことから、ラメラスタックの秩序性が保たれると考えられる。CO₂ の可塑化効果による運動性の増大により非晶領域が優先的に延伸されることでフィブリル化せずに球晶が変形し、変形中に分断された結晶ラメラが擬似的な架橋点として働くことと高圧 CO₂ 下で変形した球晶内のタイ分子鎖が強いエントロピー弾性を有することで、優れた変形回復性を示すと考えられる。

(3) 水素結合による分子間力が強いガスバリア性材料では、CO₂ などのガスを透過しないと考えられているが、実際に材料中にガスが含浸されるか否かに関しては明らかにされていなかった。ガスバリア性材料の CO₂ 下での変形挙動を調べることで、CO₂ が含浸されるか否かについて論じることが可能になる。

ガスバリア性材料はガラス転移温度近傍

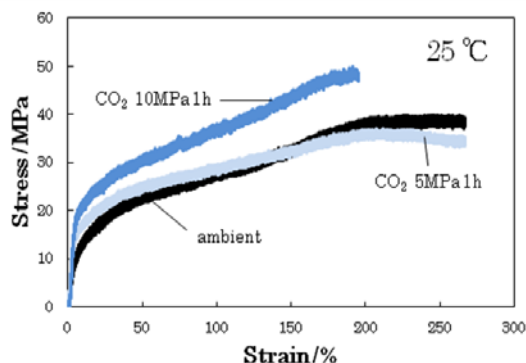


図 6

では分子運動性が高くなることでガスバリア性が低下して、可塑化されやすくなると考えられるが、それから予想される結果とは逆に、CO₂ 下のガラス転移温度近傍では大気圧下に比べて応力と弾性率が增加するという特異な挙動を示すことが見出された。また、吸湿させたガスバリア性材料においても CO₂ 下では大気圧下に比べて応力と弾性率が增加することも見出された(図6)。

乾燥試料に比べて吸湿試料の小角 X 線散乱強度が大きいことから、水が非晶領域に入り込んだことで電子密度差が大きくなったと考えられる。それに対して、吸湿試料の CO₂ 処理により散乱強度が大きく低下したことから吸湿試料中に含まれていた水が CO₂ 処理により抽出されたことが明らかになった。

以上の結果から、ガスバリア材料に吸湿されている水が CO₂ により抽出されるために、CO₂ が含浸されたにも関わらず可塑化効果を示さずに、応力と弾性率が增加するという特異な挙動が発現されたと考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① Yoshifumi Araki, Yukari Hori, Katusmi Suzuki, Hiroshi Shirai, Kiyoo Kato, Hiromu Saito, Flexible and flame-retardant S-SEB-S triblock copolymer/PPE nano-alloy, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 131, pp. 40446(1-7) (2014) 査読有
DOI: 10.1002/app.40446
- ② Yoshifumi Araki, Kosuke Nakatani, Yukari Hori, Katusmi Suzuki, Hiroshi Shirai, Kiyoo Kato, Hiromu Saito, Birefringence behavior of a flexible S-SEB-S/PPE nano-alloy, *Polym. J.*, Vol. 46, pp. 250-253 (2014) 査読有
DOI:10.1038/pj.2013.94
- ③ Noboru Osaka, Fumiya Kono, Hiromu Saito, SAXS Study on Deformation Behavior of Isotactic Polypropylene under Pressurized CO₂, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 127, pp. 1228-1236 (2013) 査読有
DOI: 10.1002/app.37669
- ④ Kiyu Kawate, Noboru Osaka, Hiromu Saito, Surface melting of crystallized poly(vinylidene fluoride) under carbon dioxide, *Polymer*, Vol. 54, pp. 2406-2413 (2013) 査読有
DOI:dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.046
- ⑤ Yu Yanagihara, Noboru Osaka, Satoshi Murayama, Hiromu Saito, Thermal

annealing behavior and structure development of crystalline hard segment domain in a melt-quenched thermoplastic polyurethane, *Polymer*, Vol. 54, pp. 2183-2189 (2013) 査読有
DOI:dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.005

⑥ Noboru Osaka, Masahiro Kato, Hiromu Saito, Mechanical Properties and Network Structure of Phenol Resin Cross-Linked Hydrogenated Acrylonitrile-Butadiene Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 129, pp. 3396-3403 (2013) 査読有
DOI: 10.1002/app.39010

⑦ Takafumi Oda, Fumiya Kono, Hiromu Saito, Nucleation Effect of Clay on Crystallization of Polypropylene under Carbon Dioxide, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 52, pp.2228-2236 (2012) 査読有
DOI 10.1002/pen.23180

[学会発表] (計6件)

- ① 齋藤拓、高圧ガス下での高分子の可塑化と空孔形成、日本ゴム協会ゴム技術シンポジウム、大阪科学技術センター (大阪)、2014年7月25日
- ② 柳享志郎、齋藤拓、超臨界流体下でのPVDF結晶の変形回復挙動、高分子学会年次大会、名古屋国際会議場 (愛知)、2014年5月28日
- ③ 柳田央、齋藤拓、部分融解によるポリプロピレン結晶の高次構造制御と力学物性、高分子学会年次大会、名古屋国際会議場 (愛知)、2014年5月28日
- ④ 福島大地、齋藤拓、高分子ガスバリア材料の高圧二酸化炭素中における応力一ひずみ挙動、高分子学会年次大会、名古屋国際会議場 (愛知)、2014年5月28日
- ⑤ Tsubasa Hosoi, Noboru Osaka, Hiromu Saito, Shear-induced Phase Separation Behavior and Crystallization of Shearing under CO₂, 超臨界流体国際シンポジウム、豊田工業大学 (愛知)、2013年9月6日
- ⑥ 細井翼、大坂昇、齋藤拓、CO₂下での剪断印加によるポリプロピレンの結晶化挙動と構造変化、繊維学会年次大会、タワーホール船堀 (東京)、2013年6月12日
- ⑦ 柳田央、細井翼、齋藤拓、ポリプロピレン結晶の超臨界発泡、高分子学会年次大会、京都国際会館 (京都)、2013年5月29日

⑧ 齋藤拓、高分子材料の構造と物性—超臨界流体で得られる材料を中心に—、日本ゴム協会配合技術研究分科会、赤坂見附東部ビル (東京)、2013年5月20日

⑨ 細井翼、大坂昇、齋藤拓、CO₂雰囲気下におけるポリプロピレンの剪断誘起相分離と結晶化、高分子討論会、名古屋工業大学 (愛知)、2012年9月20日

⑩ 齋藤拓、透明材料の基礎と応用、高分子討論会、名古屋工業大学 (愛知)、2012年9月20日

[図書] (計7件)

- ① 齋藤拓 (分担)、高分子の結晶化制御、シーエムシー出版 (2012)、総ページ数 283 (195-206)
- ② 齋藤拓、池田吉紀、内山昭彦、豊岡武裕、ディスプレイ用材料—最先端材料システム One Point4 巻、共立出版 (2012)、総ページ数 121 (1-36, 69-118)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: ゴム—ポリオレフィン複合材の製造方法
発明者: 飯森聡悟、大坂昇、齋藤拓、河原成元、酒井忠基、由井浩、住田雅夫
権利者: 東京農工大学
種類: 特許
番号: 特願 2012-111021
出願年月日: 2012年5月14日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等
東京農工大学研究者プロフィール
<http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/6/0000599/profile.html>
東京農工大学齋藤拓研究室
<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