

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05620

研究課題名(和文) 超臨界流体下でのブロック共重合体の配向挙動とマイクロ相分離構造

研究課題名(英文) Orientation behavior and micro-phase separated structure of block copolymers 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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：低分子量ポリカーボネートを高圧二酸化炭素下で延伸すると、二酸化炭素圧力の増加に伴い延性から脆性へと変化し、また、高圧二酸化炭素下では延伸方向に対して垂直方向に繊維状に細長く、周期的に配列したクレイズ構造が形成されることが見出された。マイクロ相分離構造を形成する熱可塑性ポリウレタンを溶融結晶化させると、大気圧下では狭い温度域でマルテーゼクロスの明瞭な球晶が形成されるのに対して、高圧二酸化炭素下ではいびつな形状をしたモザイク状で、結晶ドメイン内に単一の干渉色を有する結晶が形成されることが見出された。そのような構造形成の違いは二酸化炭素下で形成されるマイクロ相分離構造の違いによると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The mechanical properties became brittle and a filament-shaped porous structure with periodic distance was found to be obtained by stretching low molecular weight polycarbonate under CO₂. Distorted domain crystals with uniform optical anisotropy were found to be obtained under CO₂ at wide temperature regions by melt crystallization of thermoplastic polyurethanes, while spherulites with Maltese-cross pattern could be obtained at limited temperature region under air at ambient pressure. The difference of the crystalline morphology might be attributed to the change of the microphase separated structure under CO₂.

研究分野：高分子物性

キーワード：二酸化炭素 高圧 力学特性 ポリウレタン ミクロ相分離構造 クレイズ 結晶

1. 研究開始当初の背景

超臨界二酸化炭素 (CO₂) 下で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、つまりは延性になると考えられていたが、ポリカーボネートではその逆に脆性になることが見出された。また、高压 CO₂ 下でポリマーブレンドを液々相分離させると、界面張力が低くなるために球状ではなく、楕円状やレース状などのいびつな形状をした相構造が形成されることから、高压 CO₂ 下でブロック共重合体などのマイクロ相分離を高温で無秩序状態にさせた後に、冷却して秩序状態にさせることで多様なマイクロ相分離構造の制御が可能になると期待された。

2. 研究の目的

本研究は、高压二酸化炭素下でマイクロ相分離構造を有するブロック共重合体などを熱処理や熱延伸して、二酸化炭素による界面張力の低下や選択的な含浸を利用してそのマイクロ相分離構造などの高次構造を制御したり、その変形挙動の詳細を明らかにすることを目的にしている。

3. 研究の方法

超臨界流体の高压下で熱延伸可能な超臨界延伸装置 (図 1) を用いて、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-ひずみ測定を行った。

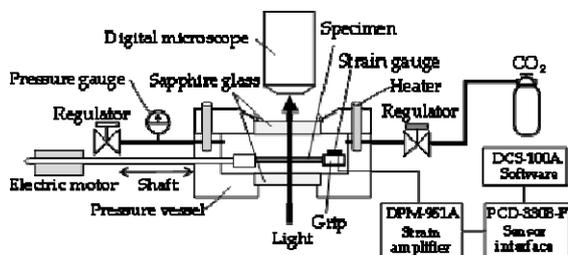


図 1

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光学・偏光顕微鏡などにより調べた。

4. 研究成果

(1) 光学用途材料に利用されている低分子量ポリカーボネートを高温下あるいは高压二酸化炭素下で延伸すると、二酸化炭素圧力の増加あるいは温度の増加に伴い延性から脆性へと変化することがわかった (図 1)。

二酸化炭素圧力の増加あるいは温度の増加に伴う力学特性の変化に大きな違いは見られないが、高温下では楕円形のクレイズ構造が形成されるのに対して、高压二酸化炭素下では延伸方向に対して垂直方向に繊維状に細長く、周期的に配列したクレイズ構造が形成されること、つまりは高压二酸化炭素下

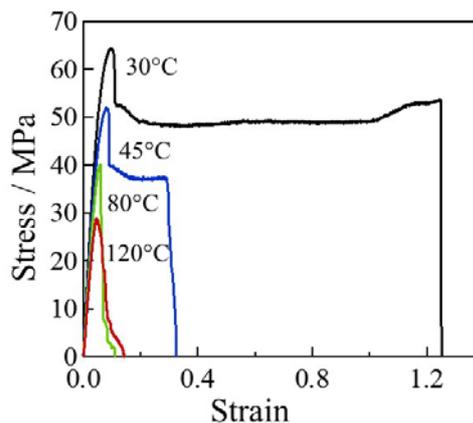


図 2

では大気圧下では得られないクレイズ構造が形成されることが見出された (図 3)。

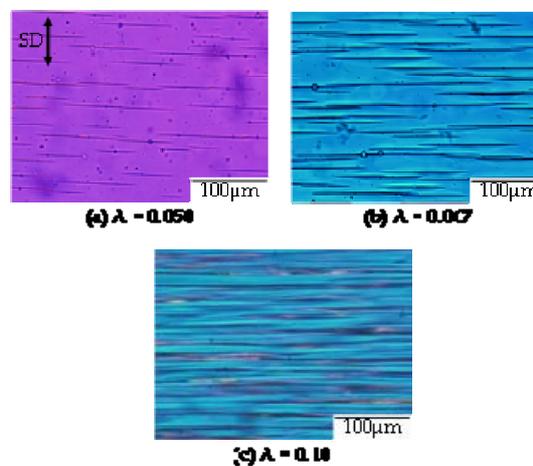


図 3

高压二酸化炭素下における繊維状クレイズ構造の形成過程の可視化観察の結果から、細長いクレイズは繊維方向にゆっくりと成長するのではなく、高速で成長し、細長いクレイズ構造が延伸に伴い数を増やしながら密に周期的に配列していくことが明らかになった (図 4)。このような高压二酸化炭素下での特異な繊維状のクレイズ構造の形成は二酸化炭素下での表面張力の低下や分子鎖の絡み合いの低下によると考えられる。

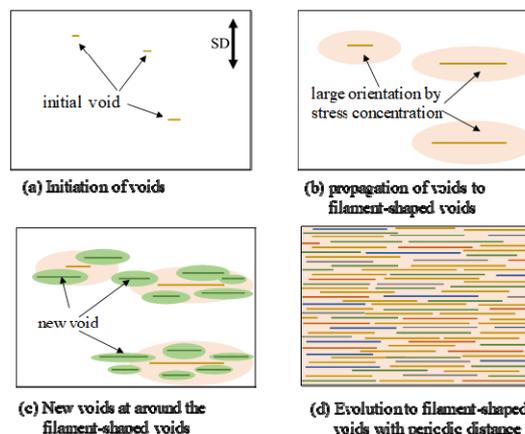


図 4

(2) ポリウレタンは水素結合によって凝集する結晶性のハードセグメントと非晶性のソフトセグメントからなるマイクロ相分離構造を形成している。この熱可塑性ポリウレタンを熔融結晶化すると、大気圧下では 160°C 付近の狭い温度範囲でのみ、大きな球晶が形成され、中心から規則正しく放射状に成長するために明瞭なマルターゼクロスが観察され (図 5)、この球晶は変形に対して変形回復性を示すことが見出された (図 6)。

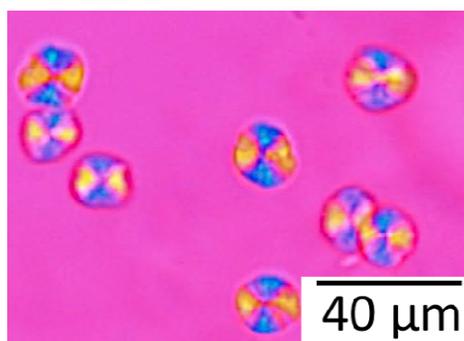


図 5

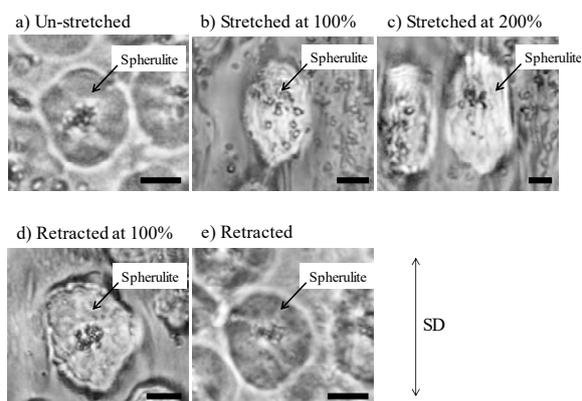


図 6

それに対して、高圧二酸化炭素下では大きな結晶の形成される温度域が低下し、20°C から 80°C という幅広い温度域で一般に知られている球晶とは全く異なる形状の結晶が形成されることが見出された。高圧二酸化炭素下で得られた結晶は球状ではなく、いびつな形状をしたモザイク状で、結晶ドメイン内に単一の干渉色を有していた (図 7)。

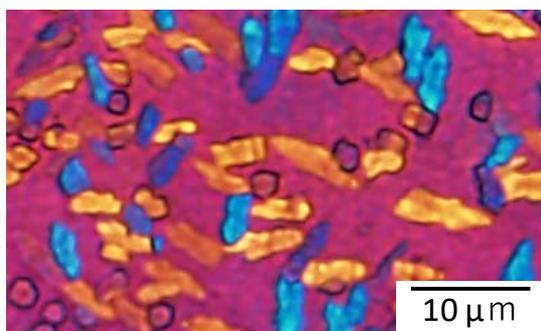


図 7

結晶ドメイン内に単一の干渉色を有していることから、高圧二酸化炭素下では結晶ドメイン内に結晶鎖が単一の方向に成長していることが示唆された。高圧二酸化炭素下では静水圧効果により房状ミセルの結晶鎖が単一の方向に成長し、さらに表面張力が低いために球形にはならず、いびつな形状をした結晶が形成されたと考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① T. Taguchi, T. Hatakeyama, R. Miike, H. Saito, Evolution of Filament-Shaped Porous Structure in Polycarbonate by Stretching under Carbon Dioxide, *Polymers*, **10**, 148(1-16) (2018) 査読有
DOI: 10.3390/polym10020148
 - ② K. Matsuura, H. Saito, Tensile properties and interfacial adhesion of silicone rubber/polyethylene blends by reactive blending, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46192 (1-10) (2018) 査読有
DOI: 10.1002/app.46192
 - ③ T. Taguchi, R. Miike, T. Hatakeyama, H. Saito, Ductile-to-Brittle Transition Behavior of Low Molecular Weight Polycarbonate Under Carbon Dioxide, *Polym. Eng. Sci.* **58**, 683-690 (2018) 査読有
DOI: 10.1002/pen.24599
 - ④ Y. Yanagihara, A. Suenaga, H. Kondo, H. Saito, Structure and Deformation Recovery of the Thermoplastic Polyurethane Spherulite, *J. Polym. Sci., Pt. B, Polym. Phys.*, **55**, 1585-1594 (2017) 査読有
DOI: 10.1002/polb.24412
 - ⑤ T. Taguchi, H. Saito, Effects of plasticization and hydrostatic pressure on tensile properties of PMMA under compressed carbon dioxide and nitrogen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 43431 (1-7), (2016) 査読有
DOI: 10.1002/app.43431
 - ⑥ Y. Yanagihara, N. Osaka, S. Iimori, S. Murayama, H. Saito, *Materials Today Communications*, **2**, pp. e9-e15 (2015) 査読有
DOI: 10.1016/j.mtcomm.2014.10.001
- [学会発表] (計 50 件)
- ① 齋藤拓、光散乱法を利用した高分子の結晶化と相分離挙動の追跡、第 29 回散乱研究会 (2017)
 - ② 宇梶友乃、齋藤拓、菊地元三、茂呂義幸、HDPE/LLDPE ブレンドの部分融解と結晶化、プラスチック成形加工学会第 25 回秋季大会

(2017)

- ③松浦智之、斎藤拓、超臨界 CO₂ 下におけるポリフッ化ビニリデンの部分融解・結晶化、第 66 回高分子学会年次大会 (2017)
- ④高松晃大、宇梶友乃、斎藤拓、鈴木章子、加藤宣之、西村喜男、相溶性ポリカーボネートブレンドの配向緩和と複屈折挙動、日本レオロジー学会第 44 年会 (2017)
- ⑤ H. Saito, Morphology and strain-induced crystallization behavior of natural rubber/polyolefine blends, IRC 2016 Kitakyushu (2016)
- ⑥ K. Matsuura, H. Saito, Improvement of mechanical properties of silicone rubber by reactive blending, IRC 2016 Kitakyushu (2016)
- ⑦ A. Suenaga, Y. Yanagihara, H. Saito, Morphology and stretching behavior of polyurethane spherulites, IRC 2016 Kitakyushu (2016)
- ⑧ 畠山友恵、斎藤拓、神田泰治、澁谷光夫、高圧 CO₂ 下でのポリビニルアルコール系材料の脆性化、プラスチック成形加工学会第 24 回秋季大会 (2016)
- ⑨ 山本啓斗、斎藤拓、ポリプロピレンのメゾ相からの球晶形成、第 65 回高分子学会年次大会 (2016)
- ⑩ 永井千尋、斎藤拓、高圧二酸化炭素によるポリブテンの結晶転移、成形加工シンポジア 15 福岡 (2015)
- ⑪ 三池良務、斎藤拓、超臨界 CO₂ 下におけるポリカーボネートの結晶化挙動、平成 27 年度繊維学会年次大会 (2015)
- ⑫ 三池良務、斎藤拓、CO₂ 雰囲気下におけるポリカーボネートの延性—脆性転移、第 64 回高分子学会年次大会 (2015)
- ⑬ 三池良務、斎藤拓、超臨界 CO₂ 下におけるポリカーボネート/PMMA ブレンドの結晶化の加速、第 64 回高分子学会年次大会 (2015)

[図書] (計 2 件)

- ① 斎藤拓 (分担)、発泡樹脂・多孔性樹脂の高強度化と応用技術、技術情報協会 (2018) 総ページ数 378 (pp187-191)
- ① 斎藤拓 (分担)、有機 EL に関する発光効率向上、技術情報協会 (2018) 総ページ数 600 (pp253-259)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[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>

東京農工大学斎藤拓研究室

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

6. 研究組織

(1) 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