

平成21年 5月 27日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550206

研究課題名（和文） ガラス状高分子の延伸誘起密度揺らぎによる破壊現象

研究課題名（英文） Fracture phenomena associating with strain-induced density fluctuations in glassy polymers

研究代表者

竹中 幹人 (TAKENAKA MIKIHITO)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：30222102

研究成果の概要：ガラス状高分子のガラス転移点以下では、密度揺らぎは大きな応力の空間不均一性を生じさせる。その密度に伴う応力の空間不均一性が、延伸下においては粘弾性効果によって密度揺らぎの誘起が起こり、それが非線形粘弾性現象の発現および破壊現象が起こることが明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料物性

1. 研究開始当初の背景

ガラス状高分子に延伸や圧縮などを加えると、変形の増大に伴いやがて破壊現象に至る。この破壊に至る時の変形量や応力はサンプルの熱履歴や変形履歴に大きく依存する。この依存性はガラス状高分子の大変形に伴う粘弾性挙動が、非線形現象であることに由来する。このガラス状高分子の非線形粘弾性の発現機構として、変形下においてガラス状高分子中に何らかの構造変化が起こることによって由来するという考え方が提出されている [Oleynik E, Progr Colloid Polym Sci, **80**, 140 (1989); Martinez-Vega JJ,

Trumel H, Gacougnolle JL, Polymer, **43**, 4979 (2002)]が、それに対して疑念を持つ研究者 [McKenna GB, J Non-Cryst Solids, **172-174**, 756 (1994)] もおり、非線形粘弾性の発現機構に関しては議論の対象となっている。この発現機構が明らかにされていない理由の一つとして、この非線形機構の原因と考えられる構造変化の直接的観察が行われていないことにあった。そこで、本研究の研究代表者はこの構造変化が系の密度揺らぎと相関があると考え、延伸を行ったガラス状高分子である市販のPMMAを急冷したものを小角X線散乱 (SAXS) 法や超小角X線散

乱 (USAXS) 法を用いて1nmから100nmスケールの大きさの密度揺らぎを測定した結果、延伸に伴って密度揺らぎが誘起されることが観測され、非線形粘弾性の発現機構としての構造変化を密度揺らぎとして直接観測することに成功した。それでは、この密度揺らぎの誘起はどうして起こるのだろうか？我々はこの延伸による密度揺らぎの誘起が高分子準希薄溶液における流動誘起相分離現象の原因である「粘弾性効果」によることであると考えた。粘弾性効果に関しての論文は[Doi M, Onuki A. J Phys II (France) 2,1631(1992); Saito S, Takekaka M, Toyoda N, Hashimoto T. Macromolecules 34, 6461(2001)]がある。

高分子準希薄溶液は、高分子と溶媒の2成分混合系であり、成分である高分子と溶媒は粘度や拡散係数が大きく異なる。このような混合系を動的に非対称な系という[Stress-Diffusion Coupling and Viscoelastic Effects on Early Stage Spinodal Decomposition in Polymer Solutions, Mikihito Takekaka, Nobuyuki Toyoda, Shin Saito, and Takeji Hashimoto, e-Journal of Soft Materials, 2, 37-41(2006)]。高分子準希薄溶液において図1(a)のような高分子が絡み合った状態で溶媒により均一に膨潤されている状態から熱雑音により濃度揺らぎが図1(b)の様に生成されると仮定する。このような濃度揺らぎが生じた場合、動的非対称な系では、濃度揺らぎは局所的な応力の空間不均一性をもたらす。高分子準希薄溶液の場合、高分子濃度の高い領域の応力は高くなる。この応力の空間不均一性がそのまま濃度揺らぎの生成消滅のダイナミクスに影響を与える。従って、応力と拡散が動的に結合しているという概念で考えることができる。この応力の空間不均一性の効果のことを粘弾性効果という。この効果はある臨界ひずみ速度以上の剪断や延伸などの大変形において高分子準希薄溶液の一相領域において流動誘起相分離を引き起こす。これは、剪断などにより高分子の濃度の高い応力の高い領域における濃度揺らぎの緩和が押さえられ希薄な領域において大きな変形を引き起こすため、変形を加えられた希薄な領域が不安定になり濃厚な領域へのup-hill diffusionを引き起こすためと考えられている。この粘弾性効果を取り入れた自由エネルギー汎関

数を用いた高分子準希薄溶液の流動誘起相分離の計算機シミュレーションは実験結果をよく表し、この現象が粘弾性効果のためであることが明らかにされている。

ガラス状高分子においては密度揺らぎが高分子準希薄溶液の濃度揺らぎに相当すると考えられる。ガラス状高分子のガラス転移点以下では、密度揺らぎは大きな応力の空間不均一性を生じさせると考えられ、粘弾性効果によって密度揺らぎの誘起が起こり、それが非線形粘弾性現象の発現機構になると考えられる。

2. 研究の目的

この研究では、ガラス状高分子において延伸下において粘弾性効果に伴って密度揺らぎを誘起する現象を小角 X 線散乱 (SAXS) 法や超小角 X 線散乱 (USAXS) 法を用いて1nmから100nmスケールの大きさの密度揺らぎを測定することによって明らかにし、ガラス状高分子の大変形における非線形粘弾性現象の発現機構および破壊現象の機構を解明することである。

3. 研究の方法

ガラス状高分子としてポリメタクリル酸メチル (PMMA) を用いて、延伸に伴う密度揺らぎの誘起される現象の観察を行った。具体的には

(1) 誘起される密度揺らぎが初期の密度揺らぎの違いによってどのように異なるかを調べるために、冷却速度の異なるサンプルを同じ速度で延伸する事によりどのように誘起される密度揺らぎが異なるのかを明らかにする。

(2) 誘起される密度揺らぎが延伸速度にどのように依存するのか明らかにする。

である。

用いた PMMA の重量平均分子量は 3.38×10^6 である。

(1) の課題においては、厚さ 5mm のシートをまず 403K にて 2 時間加熱した後、1) 363K にクエンチを行ったもの (クエンチサンプル)、2) 363K まで 3.3K/hr の冷却速度で冷却したもの (徐冷サンプル)、の二種類のサンプルを $1.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の延伸速度でひずみ $\epsilon = 0.12$ まで 1 軸延伸した。延伸したサンプルを室温にクエンチして、2 次元小角 X 線散乱測定に用いた。また比較のため、403K にて 2 時間加熱して 1) 363K にクエンチ後、延伸せずに室温にクエンチしたサンプル 2) 363K まで 3.3K/hr の冷却速度で冷却後、延伸せずに室温にクエンチしたサンプルの測定も行った。応力ひずみ曲線において、どちらにもオーバーシュートが見られている。しかし降伏応力は徐冷サンプルの方が大きい事がわかる。散乱を測定した点は、オーバーシュート

後にある。

2) の課題においては厚さ 5mm のシートをまず 403K にて 2 時間加熱した後、363K にクエンチを行い、サンプルを $1.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ および $5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ の延伸速度でひずみ $\epsilon = 0.12$ まで 1 軸延伸した。延伸したサンプルを室温にクエンチして、2 次元小角 X 線散乱測定に用いた。

(1) および (2) に課題における散乱実験は SPring-8 の BL45XU にて行った。使用した波長 λ は 0.11nm、サンプル-ディテクター間距離は 3600mm であり、測定波数 q 領域は 0.06nm^{-1} から 1.0nm^{-1} となる。ディテクターとしてイメージインテンシファイ付きの CCD カメラを用いた。露光時間は 60 秒である。測定されたデータに対して電気カルバックグラウンド、Air 散乱などの補正補正を行った。

4. 研究成果

(1) 冷却速度依存性

パターンはともに等方的であったが、その波数依存性は大きく異なった。Fig.1 に延伸前のクエンチサンプルと徐冷サンプルの円環平均をとった散乱プロファイルを示す。クエンチサンプルにおいては系の浸透圧縮率に伴う密度揺らぎに由来する OZ 型の散乱プロファイル観測されるのに対して、徐冷サンプルにおいては小角側に大きな密度揺らぎに伴う散乱が観測されている。これは、Fischer Cluster などに相当する物が徐冷により生成されたのではないかと考えられる。Fig.2 に徐冷サンプルの延伸後の散乱パターンを示す。散乱パターンの強度は延伸により増加しており、また延伸方向に強度が強くなるという流動下での高分子準希薄溶液が示す abnormal butterfly pattern となった。このパターンはクエンチサンプルにおいても観測されたが、徐冷サンプルの場合には、Fig.4 に示す様に、小角側に明確な構造の存在を示す q^{-4} が観測され、Fig.5 の様な急冷の場合に観測された揺らぎ的な挙動である q^{-2} とは大きく異なった。これは延伸前の濃度揺らぎの違いから生じているものと考えられる。

(2) 延伸速度依存性

Fig.5 に延伸前の PMMA シートの散乱パターンを示す。系の浸透圧縮率に伴う密度揺らぎに由来する等方的な散乱パターンが観測されている。

Fig.6 および Fig.7 に $1.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ および $5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ で延伸後の散乱パターンを示す。散乱パターンの強度は延伸により増加しており、また延伸方向に強度が強くなるという流動下での高分子準希薄溶液が示す abnormal butterfly pattern となった。この散乱光強度の挙動よりどの延伸速度においても延伸に伴い系に密度揺らぎが誘起されていることがわかった。しかし、延伸速度が小さくなるとともに、散乱光強度は減少しており、かつバタフライパターンの広がりも小さくなっ

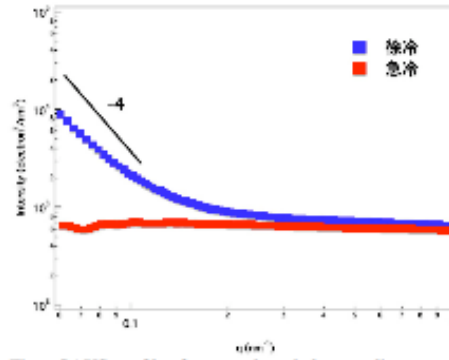


Fig.1 SAXS profiles for quench and slow cooling samples before uniaxial stretch.

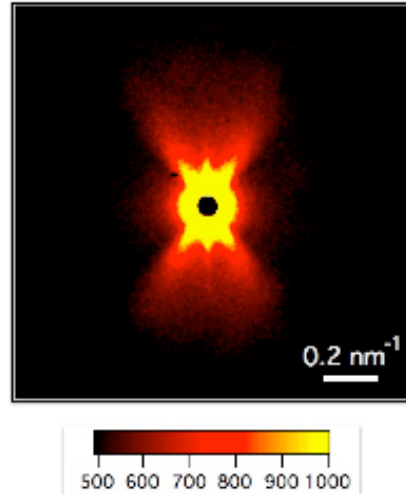


Fig.2 2D SAXS pattern of slow cooling PMMA after uniaxial stretch to 1.12 with $1.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

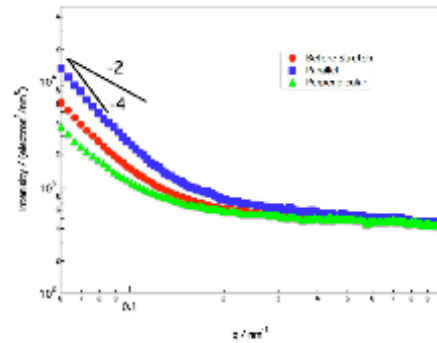


Fig.3 SAXS profiles parallel and perpendicular to the stretching direction, and the circularly-averaged SAXS profile before stretch, for slow cooling sample.

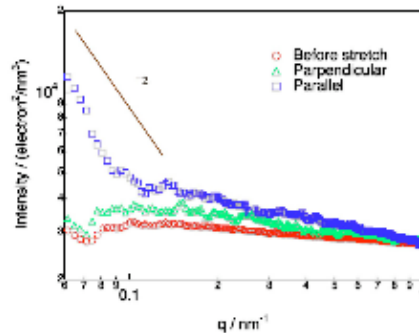


Fig.4 SAXS profiles parallel and perpendicular to the stretching direction, and the circularly-averaged SAXS profile for quench sample.

ており、延伸速度が減少するとともに、密度揺らぎの誘起が起りにくくなることが確認された。この傾向は、高分子準希薄溶液における流動誘起相分離現象と同様であり、このことから延伸誘起密度揺らぎと高分子準希薄溶液の流動誘起相分離現象の普遍性が確認された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

1. Ultra Small-Angle X-ray Scattering Studies on Structural Changes in Micrometers Upon Uniaxial Stretching of Segmented Polyurethaneureas, Shinichi Sakurai, Hidekazu Yoshida, Fumio Hashimoto, Miaki Shibaya, Hideaki Ishihara, Nori Yoshihara, Shotaro Nishitsuji, Mikihito Takenaka, Polymer, 50, 1566-1576 (2009).

2. Structure analyses of swollen rubber-filler systems by using contrast variation SANS, Mikihito Takenaka, Shotaro Nishitsuji, Naoya Amino, Yasuhiko Ishikawa, Daisuke Yamaguchi, Satoshi Koizumi, Macromolecules, 42, 308-311 (2009).

3. Effect of Thermomechanical History on the Crystallization of Poly(ether-block-amide), Bruno Tavernier, Jan Mewis, Peter Van Puyvelde, Mikihito Takenaka, Benoit Ernst, Takeji Hashimoto, POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 48, 2418-2425 (2008).

4. Directed self-assembly of diblock copolymer thin films on chemically-patterned substrates for defect-free nano-patterning, Yasuhiko Tada, Satoshi Akasaka, Hiroshi Yoshida, Hirokazu Hasegawa, Elizabeth Dobisz, Dan Kercher, Mikihito Takenaka, Macromolecules, 41, 9267-9276 (2008).

5. Cylindrical Domains of Block Copolymers Developed via Ordering under Moving Temperature Gradient: Real-Space Analysis, Kazuki Mita, Mikihito Takenaka, Hirokazu Hasegawa, and Takeji Hashimoto, Macromolecules, 41, 8789-8799 (2008).

6. Macroscopically oriented lamellar microdomains created by ‘cold zone-heating’ method involving OOT, Kazuki Mita, Hirokazu Tanaka, Kenji Saijo,

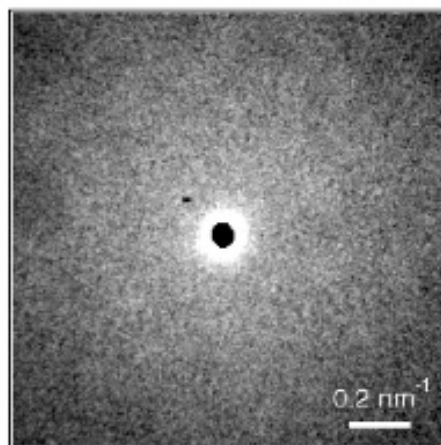


Fig.5 2D SAXS pattern of PMMA before uniaxial stretch.

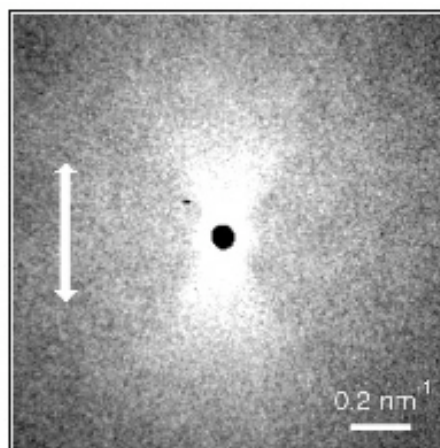
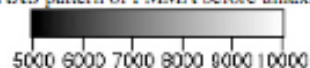


Fig.6 2D SAXS pattern of PMMA after uniaxial stretch with $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Arrow indicates stretch direction.

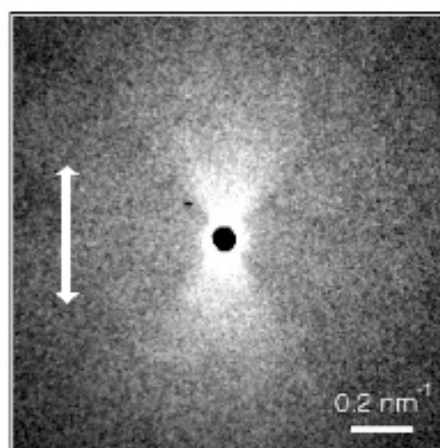
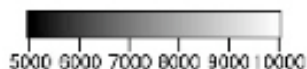


Fig.7 2D SAXS pattern of PMMA after uniaxial stretch with $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Arrow indicates stretch direction.



Mikihito Takenaka, Takeji Hashimoto, Polymer 49, 5146-5157 (2008).

7. Stability of Fddd phase in diblock copolymer melt, Myung Im Kim, Tsutomu Wakada, Satoshi Akasaka, Shotaro Nishitsuji, Kenji Saijo, Hirokazu Hasegawa, Kazuki Ito, and Mikihito Takenaka, Macromolecules 41, 7667-7670 (2008).

8. Ordering of Cylindrical Domains of Block Copolymers under Moving Temperature Gradient: Separation of ∇T -induced Ordering from Surface-Induced Ordering, Kazuki Mita, Hirokazu Tanaka, Kenji Saijo, Mikihito Takenaka, and Takeji Hashimoto, Macromolecules, 41, 6787-6792 (2008).

9. Ordering of Cylindrical Domain of Block Copolymers under Moving Temperature Gradient: Effects of Moving Rate, Kazuki Mita, Hirokazu Tanaka, Kenji Saijo, Mikihito Takenaka, and Takeji Hashimoto, Macromolecules, 41, 6780-6786 (2008).

10. Architecture dependence of thermal fluctuation effects on the order-disorder transition of block copolymer melts, Ken-ichi Nakamura, Shotaro Nishitsuji, Mikihito Takenaka, Makoto Ohuchi, and Mitsuo Sawamoto, Polymer 49, 2979-2984 (2008).

11. コントラスト変調小角中性子散乱法による膨潤ゴムの構造解析, 竹中幹人, 西辻祥太郎, 網野直也, 石川泰弘, 山口大輔, 小泉智, 橋本竹治, 日本ゴム協会誌, 第 81 巻, 334-338 (2008).

12. Shear-SALS Studies of Shear-Induced Concentration Fluctuations and Steady State Viscoelastic Properties, Maya Koga, Mikihito Takenaka, Takeji Hashimoto, Tadashi Inoue, and Hiroshi Watanabe, J. Chem. Phys. 128, 164911-1-164911-12 (2008).

13. Alkoxy-Derived Multiscale Porous TiO₂ Gels Probed by Ultra-Small-Angle X-Ray Scattering and Small-Angle X-Ray Scattering, Junko Konishi, Koji Fujita, Kazuki Nakanishi, Shotaro Nishitsuji, Mikihito Takenaka, Kiyotaka Miura and Kazuyuki Hirao, Journal of Sol-Gel Science and Technology 46 (2008) 63-69.

14. "New Insight into Hierarchical Structures of Carbon Black Dispersed in Polymer Matrices: A Combined Small-angle Scattering Study" Mikihito Takenaka Macromolecules, 41(2008) 453-464.

15. Ordering Cylindrical Microdomains for Binary Blends of Block Copolymers with Graphoepitaxy, Hirokazu Hasegawa, Feng

Chen, Satoshi Akasaka, Tomohiro Inoue, Mikihito Takenaka, and Hiroshi Yoshida, MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS, 28 (2007) 2137-2144.

16. Self-Assembling in polymerization processes of N-Isopropylacrylamide, Mikihito Takenaka, Naoki Iwase, Shotaro Nishitsuji, and Kazuki Ito, Polymer Journal, 39 (2007) 1112-1116.

17. Cylindrical Domains of Block Copolymers Developed via Ordering under Moving Temperature Gradient, Kazuki Mita Hirokazu Tanaka, Kenji Saijo, Mikihito Takenaka and Takeji Hashimoto, Macromolecules, 40 (2007) 5923-5933.

18. Alignment of Cylindrical Microdomains on a Grating Substrate by Binary Blends of Polystyrene-Poly(methyl methacrylate), Feng Chen, Satoshi Akasaka, Tomohiro Inoue, Mikihito Takenaka, Hirokazu Hasegawa, and Hiroshi Yoshida, Journal of Photopolymer Science and Technology, 20 (2007) 505-510.

19. Orthorhombic Fddd Network in Diblock Copolymer Melts, Mikihito Takenaka, Tsutomu Wakada, Satoshi Akasaka, Shotaro Nishitsuji, Kenji Saijo, Hirofumi Shimizu, Myung Im Kim, and Hirokazu Hasegawa, Macromolecules, 40(2007) 4399 - 4402.

20. Butterfly patterns in crystalline polymers under uniaxial stretch, Mikihito Takenaka, Hirofumi Shimizu, and Shotaro Nishitsuji, Physical Review E, 75 (2007) 061802-1-061802-4.

[学会発表] (計 8 件)

1. Mikihito Takenaka, Stretch-induced density fluctuations in glassy polymers, American Polymer Society March meeting, 2008 年 3 月 12 日, New Orleans, U. S. A.

2. 竹中幹人, ガラス状高分子の延伸誘起相分離, 第 5 6 回高分子学会年次大会, 2007 年 5 月 30 日, 京都国際会館会議場

3. 西辻祥太郎, Iannirubert-Marrucci モデルを用いた計算機シミュレーションによる高分子準希薄溶液の流動誘起相分離現象のダイナミクスに関する研究, 第 5 6 回高分子学会年次大会, 2007 年 5 月 30 日, 京都国際会館会議場

4. 竹中幹人, 高分子系の延伸誘起密度揺らぎ, 第 5 6 回高分子学会討論会, 2007 年 9 月 20 日, 名古屋工業大学

5. 荻野 慈子, 結晶性高分子材料における延伸による相分離挙動の観察, 学会等名, 第 5 6 回高分子学会討論会, 2007 年 9 月 21 日, 名古屋工業大学

6. 竹中幹人, ガラス状高分子の延伸誘起濃度揺らぎにおける冷却速度依存性, 第55回レオロジー討論会, 2007年11月1日, 金沢大学 (角間キャンパス)

7. 竹中幹人, ガラス状高分子の延伸誘起濃度揺らぎにおける延伸速度依存性, 第55回レオロジー討論会, 2007年11月1日, 金沢大学 (角間キャンパス)

8. 西辻祥太郎, 高分子準希薄溶液の濃度ゆらぎの緩和過程における粘弾性効果について, 第55回レオロジー討論会, 2007年11月3日, 金沢大学 (角間キャンパス)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹中 幹人 (TAKENAKA MIKIHITO)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：30222102

(2) 研究分担者

長谷川 博一 (HASEGAWA HIROKAZU)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60127123

(3) 連携研究者