

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05204

研究課題名（和文）ゴムと結晶性樹脂からなる高強度・高靱性な相溶セミ相互侵入網目の構造物性相関

研究課題名（英文）Structure-property relationships of miscible semi-interpenetrating network with high-strength and high-toughness composed of rubber and plastics

研究代表者

大坂 昇 (Osaka, Noboru)

岡山理科大学・理学部・准教授

研究者番号：80550334

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,700,000円

研究成果の概要（和文）：本申請者は、アクリルゴム（ACM）に結晶性フッ素樹脂であるポリフッ化ビニリデン（PVDF）をブレンドして架橋を行うことで、ゴムの強度と靱性という通常は相反的な性質が同時的にかつ大幅に向上することを見出した。また、PVDFの熔融時にACMとPVDFは相溶し、PVDFの結晶化後はPVDFの非晶領域で部分的に相溶していることを明らかにした。この時、ブレンドゴムはセミ相互侵入高分子網目から相互侵入高分子網目へと変化した。また、延伸時のその場X線解析から延伸によりPVDFの結晶化度が低下し、この部分的な結晶構造の破壊がブレンドゴムの延性化し、力学物性の向上を引き起こしていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゴムと結晶性樹脂を部分的に相溶させるという報告例のほとんどない系を実現し、破断強度が20 MPaを超え汎用樹脂の物性値に匹敵するほど大幅に向上することを見出した。また、詳細な階層構造解析を実施することでその機構解明を行うことができた。また、ゴムの力学物性を向上させるだけでなく得られた知見に基づいて結晶化を利用したゴムの接着を提案するなど持続可能な社会の実現にも貢献する広範な成果を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：By blending and crosslinking acrylic rubber (ACM) with polyvinylidene fluoride (PVDF), a crystalline fluoropolymer, the normally conflicting properties of rubber, strength and toughness, were simultaneously and significantly enhanced. We also found that ACM and PVDF were miscible when PVDF was melted, and partially miscible in the amorphous region of PVDF after crystallization of PVDF. This phase transition transformed the blend rubber from a semi-interpenetrating polymer network to a fully interpenetrating polymer network. In-situ X-ray analysis during stretching showed that the crystallinity of PVDF decreased during stretching, and that this partial destruction of the crystalline structure caused the blend rubber to become ductile and improved its mechanical properties.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：相互侵入高分子網目 セミ相互侵入高分子網目 高強度化・強靱化・高弾性化 階層構造解析 構造物性相関

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

セミ相互侵入高分子網目 (semi-IPN) は、架橋された高分子網目の中に未架橋の高分子鎖が入り組んだポリマーブレンドの一種である。網目と高分子鎖との絡み合いが未架橋のポリマーブレンドにはない物性や機能を示すことから、これまでに多くの研究がなされてきた。理想的な semi-IPN は網目と未架橋分子鎖が熱力学的に相溶し、セグメントレベルで混合した状態である。しかし、網目の分子量が無限大であるため、混合のエントロピーは非常に小さい値となる。このため、ほとんどの semi-IPN は熱力学的に非相溶であり、架橋反応を制御して相分離サイズを小さくする試みが多くなされてきた。近年、同種のモノマーを逐次に架橋・重合させることで、架橋ゴムと未架橋ゴムからなる熱力学的に相溶な semi-IPN が作成された (Giller, et al., *Macromolecules*, 46, 2818 (2013))。絡み合いによる網目鎖の伸びきり効果に加えて、未架橋分子鎖の緩和が局所的に集中した応力を散逸させることで、強度と靱性が同時的に向上することが報告された。ポリアクリル酸エチル (PEA) と結晶性フッ素樹脂であるポリフッ化ビニリデン (PVDF) は、PVDF の組成が小さい領域で相溶し、融点より十分に高温の 200 °C 近傍で下限臨界共溶温度 (LCST) 型の相分離を示す。本申請者は、硬い結晶の存在によるさらなる高強度化を期待してゴムと結晶性樹脂からなる前例のない理想的な semi-IPN の作成を目指し、PEA を主成分とするアクリルゴム (ACM) に PVDF をブレンドして PVDF の融点直上で ACM の架橋を行なった。その結果、PVDF の増加により、ACM 単独の系と比べて破断強度とヤング率がそれぞれ約 30 倍と約 70 倍に上昇するだけでなく、破断ひずみも約 2 倍と、通常は相反する力学物性値が同時的にかつ大幅に向上することを見出した。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、「ゴム (ACM) と結晶性樹脂 (PVDF) が熱力学的に相溶した前例のない semi-IPN が作成できているのか」、また、「強度と靱性という通常は相反的な性質の同時的かつ大幅な向上は架橋 ACM/PVDF ブレンドゴムの階層構造とどのように関係しているのか」という「問い」の解明が本研究課題の目的である。

3. 研究の方法

ブレンドゴムは溶媒キャストで作成した。階層構造解析には偏光顕微鏡、AFM、広角・小角 X 線散乱などを用いた。延伸下での X 線測定は SPring-8 の BL40B2 にて行った。詳細は研究成果 (*Macromolecules* 2023, 56, 1419-1433) に記載されている。

4. 研究成果

相溶性の評価には動的粘弾性を行った (図 1)。ブレンドの T_g を組成に対してプロットすると PVDF が増加すると T_g が上昇していく傾向が見られた。この時、PVDF に由来する $\tan \delta$ のピークは ACM とのブレンドで消失した。また、 T_g の組成依存性は Kwei の式でフィッティングすることができた。また、静置下で得られた Lorentz 補正後の SAXS 曲線を図 2 に示す。PVDF 単独の場合と比べて ACM とのブレンドによりラメラの長周期に由来するピーク位置が大きく低 q 側にシフトし、その際に強度も大きく上昇した。PVDF の結晶化時に電子密度の小さい ACM が PVDF のラメラ間の非晶領域に取り残されていることを示唆している。以上の結果から、PVDF の結晶化後もラメラ間の非晶領域において PVDF と ACM は部分的に相溶していることが示唆された。また、PVDF の融点より高温では偏光顕微鏡で特徴的な構造は観察されなかった。一方で、さらに昇温を行うことで下限臨界溶液温度 (LCST) 型の相分離が出現することが明らかにされた。架橋を行うことで相分離温度は数度上昇した。溶融状態から冷却を行うと、PVDF が結晶化し、PVDF の球晶が一様に成長することが確認できた。このことから、溶融時に LCST 型の相分離温度以下ではブレンドは相溶してセミ相互侵入高分子網目を形成しているが、冷却後には PVDF の結晶が連結した相互侵入高分子網目に転移することが明らかにされた。球晶内を AFM で詳細に観察すると、ACM のドメインが形成していた (図 3)。また、このドメインは架橋により微細化した。さらに、球晶成長時の偏光顕微鏡観察を行うと PVDF の結晶化開始後に相分離状のドメインが生成することが観察された。詳細は検討中であるが、AFM で観察されたドメインは結晶化時の球晶内からの排除だけでなくマトリクスでの相分離の影響も寄与している可能性がある。

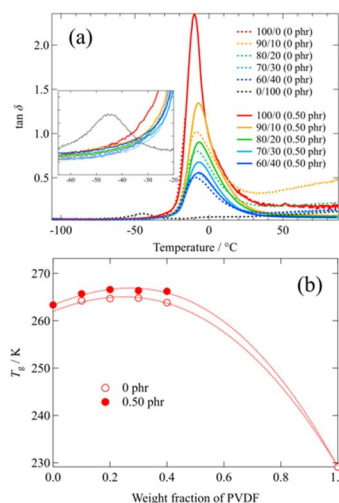


図 1 (a) $\tan \delta$ の温度依存性 . (b) T_g の組成依存性.

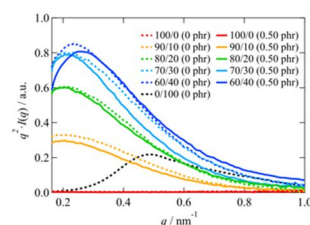


図 2 Lorentz 補正した SAXS 曲線.

延伸下での放射光 X 線散乱の結果、PVDF の結晶相は α 相であり延伸により回転はするが結晶相転移を示さないことが明らかにされた。そこで、 α 相由来のピーク強度の変化に着目しひずみ依存性を調べると図 4 に示すように延伸により低下することが明らかにされた。また、架橋することで低下はより顕著になった。延伸時に PVDF の結晶が部分的に破壊されるが、これにより応力が散逸されることで試料全体の破壊が抑制されていると考えられる。このミクロな結晶の破壊が試料全体の延性を向上させ力学物性全体の向上に寄与する一因であると考えている。

結晶化によるセミ相互侵入高分子網目から相互侵入高分子網目への相転移に着目し、ブレンドゴムを溶融状態で密着させて冷却することで結晶化を利用した強固な接着の検討を行った。応力-ひずみ曲線による評価を図 5 に示す。密着条件は 185 °C、プレス力 40 kN である。密着時間が短いと延伸時にフィルム同士の剥離が生じたが、十分に処理を行うと未処理試料と同等程度の力学強度を実現することができた。また、処理後にフィルムを DMF に漬けると接着フィルムが剥離したことから PVDF による接着であると考えられた。また、接着界面近傍を TEM 観察すると PVDF の結晶ラメラが界面と思しき領域を貫入していることが明らかにされた(図 6)。このため、上記の強固な接着は PVDF の結晶化により引き起こされていると考えられる。詳細については今後検討を行っていく。

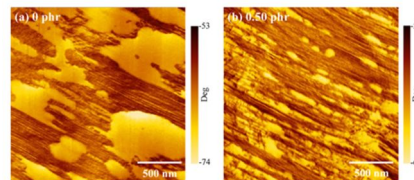


図 3 AFM 画像.

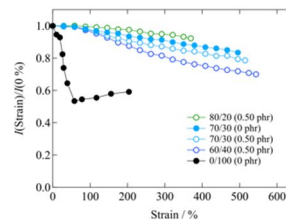


図 4 ひずみに依存した PVDF の α 相の回折強度.

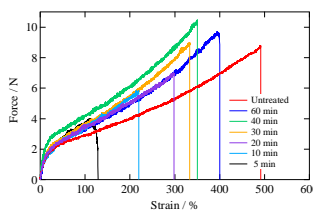


図 5 接着時間に依存した応力-ひずみ曲線.



図 6 接着界面近傍での TEM 観察画像. 画像一辺が 600 nm.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Osaka Noboru	4. 巻 63
2. 論文標題 Preparation and Properties of Immiscible Poly(lactic acid)/Ethyl Cellulose Bioplastic Blends with Good Transparency and Optical Control by Drawing	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Macromolecular Science, Part B	6. 最初と最後の頁 478 ~ 496
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00222348.2023.2271808	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 -
1. 著者名 Osaka Noboru, Takeda Natsuko, Adachi Maki, Okufuji Masaki, Osaka Rikuto	4. 巻 56
2. 論文標題 Miscibility, Hierarchical Structures, and Enhanced Mechanical Properties of Acrylic Rubber by the Formation of a Chemically and Physically Crosslinked Partially Miscible Interpenetrating Polymer Network with Poly(vinylidene fluoride)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1419 ~ 1433
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c02147	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 -
1. 著者名 Noboru Osaka, Yuichi Minematsu, Takaaki Ishihara, Natsuko Takeda	4. 巻 10
2. 論文標題 SAXS and WAXS Studies on Miscibility and Deformation Behavior of Acrylic Rubber/poly(vinylidene fluoride) Blend	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 SPRING-8/SACLA Research Report	6. 最初と最後の頁 271 ~ 274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18957/rr.10.3.271	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 -
1. 著者名 Nakano Akiyuki, Kubota Yuto, Osaka Noboru, Higashimura Hideyuki	4. 巻 51
2. 論文標題 Enzyme Model-catalyzed Oxidative Copolymerization of Phenol while Continuously Adding an Endcap to Multi-branched Poly(phenylene oxide) Showing Low Dielectric Constant	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 420 ~ 423
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210797	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 -

1. 著者名 Ono Fumiaki, Okihara Takumi, Osaka Noboru, Nagaoka Noriyuki, Kameoka Yuji, Ishikawa Akira, Ooki Hironari, Ito Takumi, Todome Daisuke, Uemoto Shinya, Furutani Mitsuaki, Inokuchi Tsutomu, Okada Kenji	4. 巻 12
2. 論文標題 Flame retardance-donated lignocellulose nanofibers (LCNFs) by the Mannich reaction with (amino-1,3,5-triazinyl)phosphoramidates and their properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 3300 ~ 3308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA08716A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Osaka Noboru, Ochi Takumi, Ono Fumiaki, Okada Kenji	4. 巻 60
2. 論文標題 Preparation and Mechanical, Thermal and Oil-resistance Properties of Acrylic Rubber Nanocomposites Reinforced with Cellulose Nanocrystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Macromolecular Science, Part B	6. 最初と最後の頁 272 ~ 285
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00222348.2020.1845498	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17件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 大坂 陸人、大坂 昇
2. 発表標題 結晶化を利用したゴムの接着性
3. 学会等名 第34回エラストマー討論会
4. 発表年 2023年 ~ 2024年

1. 発表者名 大坂 陸人、大坂 昇
2. 発表標題 結晶化を利用したゴムの接着性
3. 学会等名 2023年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2023年 ~ 2024年

1. 発表者名 越智 颯、留目 大輔、大坂 昇
2. 発表標題 2級アミンを用いたハロゲンフリーな難燃性リグノセルロースナノファイバーの作成
3. 学会等名 2023年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 大坂 陸人、大坂 昇
2. 発表標題 結晶化を利用したゴムの自己修復性
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 山水 圭、白石 澗平、野田 侑喜尋、大坂 昇
2. 発表標題 ポリプロピレングリコール/疎水性イオン溶液の水による共良溶媒性
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 大坂 陸人、大坂 昇
2. 発表標題 ゴムと樹脂からなる相互侵入高分子網目の結晶化を利用した自己修復性
3. 学会等名 日本ゴム協会2023年年次大会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 前田 慈温、勝目 龍太郎、大坂 昇
2. 発表標題 高強度・高靱性な相溶ブレンドゴムを基材にしたイオン液体ゲル電解質の開発
3. 学会等名 2022年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 大坂 陸人、大坂 昇
2. 発表標題 結晶化を利用した部分相溶な相互侵入高分子網目の自己修復性
3. 学会等名 2022年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 留目 大輔、大坂 昇、岡田 賢治、井口勉
2. 発表標題 ハロゲンフリーかつ低環境負荷な難燃性リグノセルロースナノファイバーの作製
3. 学会等名 2022年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 留目 大輔、大坂 昇、岡田 賢治、井口勉
2. 発表標題 リグノセルロースナノファイバーの難燃化と水性ウレタン塗料との複合化
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 大坂 陸人、奥藤 未来、大坂 昇
2. 発表標題 ゴムと結晶樹脂からなる相溶セミ相互侵入高分子網目の相転移挙動と階層構造
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Noboru Osaka, Misaki Okufuji, Riuto Osaka
2. 発表標題 Preparation and properties of partially miscible semi-interpenetrating polymer networks composed of rubber and semi-crystalline polymer
3. 学会等名 The 16th Asian Textile Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Daisuke Todome, Noboru Osaka
2. 発表標題 Preparation of lignocellulose nanofibers modified with brominated flame retardants and their application to water-soluble urethane
3. 学会等名 The 16th Asian Textile Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 大坂 陸人、奥藤 未来、大坂 昇
2. 発表標題 アクリルゴムとポリフッ化ビニリデンからなる相溶セミ相互侵入高分子網目の相転移挙動と階層構造
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 留目 大輔、長尾 直希、大坂 昇、岡田 賢治、井口 勉
2. 発表標題 臭素系難燃剤を化学修飾したリグノセルロースナノファイバーの合成および水性ウレタンへの複合化
3. 学会等名 一般社団法人プラスチック成形加工学会第32回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 留目 大輔、長尾 直希、大坂 昇、岡田 賢治、井口 勉
2. 発表標題 臭素系難燃剤を化学修飾したリグノセルロースナノファイバーの作成と水性ウレタン塗料への展開
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大坂 昇、奥藤 未来
2. 発表標題 ゴムと結晶性樹脂からなるセミ相互侵入高分子網目の相溶性と階層構造
3. 学会等名 日本ゴム協会2021年年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 日本高圧力学会	4. 発行年 2022年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 500
3. 書名 高圧力の科学・技術事典（分担：ポリマーアロイの相分離）	

1. 著者名 日本高圧力学会	4. 発行年 2022年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 500
3. 書名 高圧力の科学・技術事典（分担：水溶性高分子）	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 水性塗料	発明者 大坂昇、岡田賢治、 井口勉、留目大輔	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-077433	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------