

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655104

研究課題名(和文) 高分子薄膜のバルジ試験によるクリープ特性とクリープ寿命評価

研究課題名(英文) Creep Behavior of Polymer Thin Films Studied by Buldge Test

研究代表者

高原 淳 (TAKAHARA, Atsushi)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：20163305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：高分子薄膜の周囲を気体の漏れがないように固定し、一方向から圧力を加えると膜の張りだし変形が起こる。この変形は透過膜、燃料電池用電解質膜等で観測される。このような高分子薄膜の力学的強度は材料の信頼性とも関連して極めて重要である。本研究では円形スリットを用いた圧力引加時の高分子薄膜の変形を直接測定するバルジ型の高分子薄膜力学物性試験機を試作し、いくつかの高分子材料で測定を行い、圧力を加えたときの膜の膨らみ状態から膜の力学物性を評価できることを確認した

研究成果の概要(英文)：The bulge testing technique can determine the mechanical properties of polymer thin films by measuring the deformation that forms in response to the application of a controlled pressure to a thin film circular window. The bulge testing for polymer thin film was designed and was applied to various polymer thin films. By comparing the pressure-displacement relation with a simple mechanical model, the elastic modulus and rupture stress in the thin film can be measured. Large deformation at rupture was clearly observed by buldge test. Though the bulge testing technique is quite effective, this technique is not routinely used because of difficulty including specimen mounting and precise bulge height measurement

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：バルジ試験 高分子薄膜 破裂強度

### 1. 研究開始当初の背景

自立性を有した高分子薄膜(自立性高分子薄膜)は、次世代のグリーンプロセスを支える分離プロセスや、マイクロ化学プロセスや MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) に不可欠な機能要素として重要な役割を果たすもの期待されている。その中で薄膜をより薄くすることは、分離・透過に要するエネルギーを抑えられるために非常に有効である。しかしながら薄膜の厚さと膜としての強靭さは密接な関係にあり、また加圧下での使用が主であるため、薄膜化と共に機械的強度に優れたナノ薄膜の設計とその力学特性の評価が、実用化のためには必要不可欠である。

材料の機械的強度を測定する方法としては市販の引っ張り試験機による評価などがあるが、自立性薄膜の引っ張りによって生じる応力は極めて小さく、ロードセルを用いての検出は困難である。また測定治具と組み合わせる際に容易に薄膜が破損してしまうため、新たに薄膜に特化した機械的強度の測定手法を開発する必要があった。そこで薄膜の張出し変形性を正確に測定しうるバルジ試験機を新たに自作し、これを用いて漆の主成分であるウルシオールを用いたバイオベースポリマー薄膜材料の引張強度や極限伸びについての考察を行った。

### 2. 研究の目的

本研究では2軸方向へ等しく引き伸ばされる等方的な円形サンプルのバルジ試験機を試作しバルジテストによるバルクの力学物性の異なる種々の高分子薄膜の力学物性を評価することを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究ではまず一定圧力差下での薄膜の張出し変形を直接測定するためのバルジ

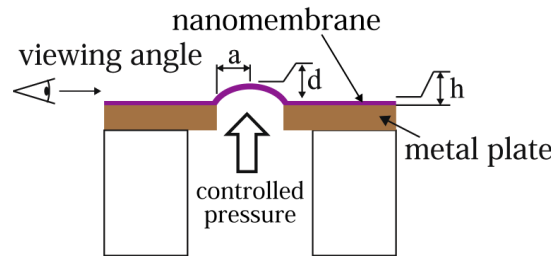


図1 試作したバルジ試験機の模式図：圧力 P を加えてバルジ変形 d より力学物性を評価する。

型試験機を試作する。装置は基本的に 圧力を制御する部分、圧力モニター部、張り出し変形を測定するための微分干渉顕微システムから構成される。具体的にはバルジ試験は、板材あるいは薄膜を穴の空いた基板等に貼り付けて自己支持状態とし、その張出しに要する圧力とその時の変形の程度から機械的強度を考察するものである。今回の自作装置では圧力は空圧を用い、これをレギュレーターを用いて正確に加圧すると共にマンメーターで計測している。加圧に伴う張り出し(変形)については、光学顕微鏡を用いて横から観察した。そして薄膜が破断する直前の極限引っ張り強度 ( $\sigma$ )と極限伸び ( $e$ )を、以下の関係式から算出した。

極限引っ張り強度

$$\sigma = (P \times a^2) / (4 \times h \times d)$$

極限伸び

$$e = (2 \times d^2) / (3 \times a^2)$$

ここで

P はマンメーターで計測した圧力

a は基板として用いた銅板の穴の半径

h は薄膜の厚さ

d は光学顕微鏡観察から求めた加圧に伴う薄膜の変形高さである。

### 4. 研究成果

平成24年度は、円形スリットを用いた圧力引加時の高分子薄膜の変形を直接測定するバルジ型の高分子薄膜力学物性試験機を試作し、いくつかの高分子材料で予備測定を

行い、圧力を加えたときの膜の膨らみ状態から膜の力学物性を評価できることを確認した。

平成25年度はこの装置を用いて固体膜の力学物性が既知の柔らかいゴム系材料のポリウレタンあるいは硬い樹脂であるエポキシ薄膜、漆薄膜のバルジ試験を行い、室温において二軸伸長に相当する応力 - 歪み極性を測定した。ポリウレタンあるいはエポキシ薄膜において弾性率の違い、破裂時の破壊応力の差が明確に観測された。

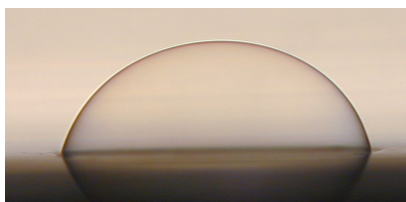


図2 ポリウレタンエラストマーの破壊直前でのバルジ変形

バイオベースポリマーであるウルシオールは、イガイ接着タンパク質の主成分とされる DOPA と同様にカテコール構造を有するため、水中での接着あるいは基板の種類を選ばない表面改質手法として働くものと思われる。加えてウルシオールは DOPA と異なり長鎖アルキル側鎖を有し、またその一部が不飽和結合となっていることから、他のカテコール化合物とは異なり、熱硬化性や側鎖の柔軟性に応じた強靭さが得られるものと期待される。そこでウルシオールと DOPA に類似した側鎖を有さないカテコール化合物との混合比を変化させた自己支持性薄膜を作製し、その機械的強度をバルジ試験などを用いて評価したところ、ウルシオール量が少なくなるに従って硬くて脆い材料となることが明らかとなった。さらに添加物である酢酸鉄の量を変化させることによっても、機械的強度が大きく変わることが明らかとなった。

クリープ挙動、クリープ寿命に関しては圧力制御システム、また変形測定装置の安定性と精度が問題となっており測定には至っていない。また短冊状のスリットを用いたバルジ試験についても検討に着手したが、変形量の測定手法、均一な変形の確認法を確立する必要があり、実際の薄膜の測定は今後の検討課題となっている。

本研究は高分子薄膜の力学物性への適用例の少ないバルジ試験法により、高分子膜の現実の使用条件に近い圧力差存在下での張り出し変形下で力学物性を評価するものである。本研究を更に展開することにより次のような新しい力学挙動の理解が可能となる。

- 1) 通常の一軸クリープ測定などの粘弾性測定の結果との比較によるバルジ法による粘弾性関数評価の妥当性の検証
- 2) 線形クリープ挙動から非線形クリープ挙動への変化する応力領域の解明とクリープ寿命の関係の評価
- 3) 延伸高分子薄膜の力学物性の異方性のスリット型バルジ法による評価

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計1件)

高原 淳 他、共立出版、高分子の力学物性、印刷中

〔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

<http://takahara.ifoc.kyushu-u.ac.jp>

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

高原 淳 (TAKAHARA, Atsushi)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：20163305