

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750214

研究課題名(和文) 偏光保存・解消動的な光散乱法を用いた結晶性高分子ゲル電解質の階層的ゲル化機構の解明

研究課題名(英文) Depolarized dynamic light scattering study on hierarchical gelation behavior of semi crystalline polymer electrolyte

研究代表者

大坂 昇 (Osaka, Noboru)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80550334

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性高分子であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)と有機溶媒であるプロピレンカーボネート(PC)からなる混合溶液は、高温から冷却することで物理ゲルを形成する。この種の物理ゲルは、リチウムイオンゲル電解質のバインダー等に積極的に用いられているが、ゲル化機構やゲル化条件に依存した力学物性の変化など、今後の物性向上に重要な基礎的知見がほとんど得られていなかった。本申請者は、光散乱実験と顕微鏡観察により、核生成型の相分離がPVDF/PCゲルの特異な球状ドメインを形成していることを明らかにし、さらに、ゲル化温度が高い程、PVD F/PCゲルの力学物性が向上することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：poly(vinylidene fluoride)/propylene carbonate (PVDF/PC) solution forms physical gels by cooling. This type of gel is used such as binder for polymer gel electrolyte of lithium ion battery. However, fundamental understanding on gelation behavior and gelation condition to improve the physical properties has not been well studied. Therefore, firstly, we conducted the light scattering and optical microscope measurements and revealed that PVDF/PC solution formed the spherical domain driven by nucleation and growth type phase separation. Secondly, we carried out the deformation experiments and found that the mechanical properties were improved as the gelation temperature increased.

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：ゲル 結晶化 相分離 力学物性 熱処理

### 1. 研究開始当初の背景

結晶性高分子を溶解させた高分子溶液を冷却すると、高分子鎖が互いに結晶化して物理的な架橋点を形成し、3次元連結構造を有する物理ゲルを形成する。ゲルの構造が網目状である場合には、スピノーダル分解型の相分離により網目構造が誘起され、その後、結晶化により構造が凍結されたと考えられる。一方、球状結晶が3次元的に連結したゲルに関しては、その形成メカニズムや力学物性に関する報告例は非常に少ない。しかし、近年Liイオンゲル電池のセパレータやバインダーなどに用いられるフッ素系高分子のゲルでは、この球状構造のゲルが多く見られ、その基礎的理解が重要となっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、フッ素系高分子からなるゲルとして、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)/ポリカーボネート(PC)をモデル系とし、その形成メカニズムを明らかにする。また、物理ゲルは力学的に脆く容易に破壊されることから、ゲル化温度や熱処理を制御して力学物性の向上を試みた。

### 3. 研究の方法

プロピレンカーボネート(PC)中においてポリフッ化ビニリデン(PVDF) ( $M_w = 2.2 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 2.2$ , KF1000, Kureha Corp.) を 140°C で 12 時間加熱し、重量濃度 20wt% の溶液を作製した。アルミ筐体の底にカバーガラスを設置し、その上に PVDF 溶液を注いだ。直後に、厚さ 0.5mm のスペーサーとカバーガラスを被せ、140°C で 5 分間加熱した。その後、試料を取り出し、所定の温度に維持したホットステージに素早く移すことで溶液を冷却し、ゲルを作製した。偏光顕微鏡 (BX-51P, Olympus Corp.) を用いたゲル化過程の観察には、PVDF/PC 溶液をスライドガラスで挟み込み、厚さ数  $\mu\text{m}$  の試料を用いた。熱処理過程におけるその場測定には、自作の Hv 光散乱装置を用いて行った。引張試験はストログラフ 05 D (東洋精機社製) を用いて室温、10mm/min の条件下で行った。結晶化度の測定には示差走査熱量測定(DSC)を用い、10K/min の昇温速度で実験を行った。

### 4. 研究成果

図 1 に、PVDF/PC 溶液を、140°C から 20°C へと 2°C/min で冷却した際の、各温度における Hv 光散乱の積分強度、及び偏光顕微鏡画

像を示す。55°C よりも低温において、Hv 光散乱の積分強度は PVDF の結晶化により急激に増加する。一方、偏光顕微鏡観察からは、55°C よりも十分に高い 70°C 近傍において、球状ドメインの形成が結晶化よりも優先して起きていることが分かる。これらの結果より、PVDF の球状ドメインでは、フィルムで見られるような高分子鎖の結晶化による球晶形成のメカニズムと異なり、核生成型の密度揺らぎが球状のドメイン形成を誘起し、その後に結晶化が起きていることが明らかにされた。

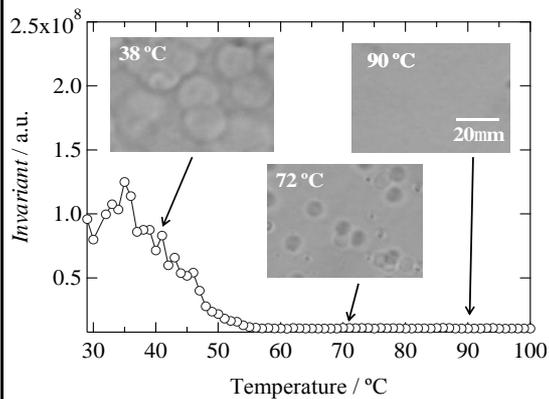


図 1: 冷却過程(2°C/min)における各温度での Hv 光散乱積分強度、及び偏光顕微鏡画像。

図 2 に、140°C から各温度へ温度ジャンプした際の、偏光顕微鏡観察により得られた、球状ドメインの半径の時間発展を示す。興味深いことに、球状ドメインの半径は時間の 1 乗に比例して増加した。これは、球状ドメインの成長様式が界面律速型であることを示している。PVDF は PC 中で数百 nm 程度の球状ドメインを形成しながら分散することが知られており (IH. Park, et al. Macromolecules, 2004, 37, 6170)、これらの微細な球状ドメインが、巨視的なドメインの表面に相互作用を介して吸着することで、巨視的な球状ドメインが成長することが示唆された。

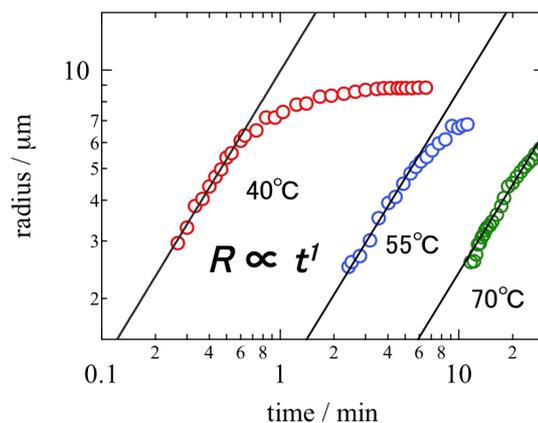


図 2: 偏光顕微鏡観察より得られた、各温度での球状ドメインの時間発展.

図 3 に、ゲル化温度に依存した PVDF/PC ゲルの応力-歪み曲線を示す。ゲル化温度が高くなる程、弾性率、破断歪み、及び破断応力が共に増加している。DSC を用いて結晶化度を調べると、ゲル化温度の増加と共に、結晶化度が増加することが明らかにされた。結晶領域は溶媒を含んだ編目鎖と比べて十分に高い弾性率を有する。このため、結晶領域の増加がゲルの弾性率を増加させたと考えられる。一方、弾性率の高い結晶領域が増加することで、延伸による局所的な応力の集中による破断が抑制され、破断歪みが大きく増加したと考えられる。

さらに、ゲル化後に熱処理を行うことで、ゲルの強靭化を試みた。20 °C でゲル化させた試料を融点近傍の 93 °C で熱処理した所、破断応力が約 4 倍、破断歪みが約 2 倍と大きく増加した。以上より、ゲル化時の温度やゲル化後の熱処理温度を制御することで、物理ゲルの力学特性を大きく向上できることを明らかにした。

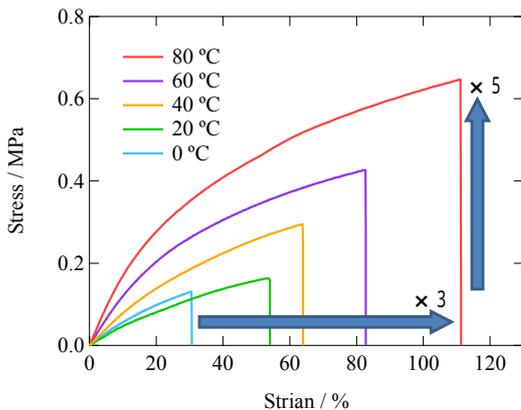


図 3: ゲル化温度に依存した PVDF/PC ゲルの応力-歪み曲線.

## 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 5 件)

Kiyu Kawate, Noboru Osaka, Hiromu Saito, “Surface melting of crystallized poly(vinylidene fluoride) under carbon dioxide”, *Polymer*, 54, pp2406-2413 (2013). [査読有]

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*, 54, pp2183-2189 (2013). [査読有]

Osaka Noboru, Kono Fumiya, Saito Hiromu, “SAXS study on deformation behavior of isotactic polypropylene under pressureized CO<sub>2</sub>”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, pp1228-1236 (2013). [査読有]

Noboru Osaka, Kyoshiro Yanagi, Hiromu Saito, “The optical transparency and structural change of quenched poly(vinylidene fluoride) caused by cold-drawing”, *Polymer J.*, 45, pp1033-1040 (2013). [査読有]

Noboru Osaka, Masahiro Kato, Hiromu Saito, “Mechanical properties and network structure of phenol resin crosslinked hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 129, pp3396-3403 (2013). [査読有]

[学会発表](計 17 件)

大坂昇, “圧力を用いた高分子材料の相挙動と高次構造制御”, 第 25 回山形大学グリーンマテリアル加工研究所セミナー(招待講演), 山形大学(米沢), 2013 年 12 月 06 日.

大坂昇, 柳原友, 村山智, 斎藤拓, “熱処理温度に依存した熱可塑性ポリウレタンの構造と弾性率の関係解明”, 第 62 回高分子分子討論会, 金沢大学(金沢), 2013 年 09 月 11 日-2013 年 09 月 13 日.

飯森聡悟, 斎藤拓, 大坂昇, 河原成元, 酒井忠基, 住田雅夫, 由井浩, “天然ゴム/ポリエチレンブレンドの配向挙動と高強度特性”, 平成 25 年度繊維学会秋季研究発表会, 豊田工業大学(名古屋), 2013 年 09 月 05 日-2013 年 09 月 06 日.

Tsubasa Hosoi, Noboru Osaka, Hiromu Saito, “Shear-induced Phase Separation Behavior and Crystallization of Polypropylene by Shearing under CO<sub>2</sub>”, 超臨界流体国際シンポジウム 2013, 豊田工業大学(名古屋), 2013 年 09 月 05 日-2013 年 09 月 06 日.

Noboru Osaka, Yu Yanagihara, Satoshi Murayama, Hiromu Saito, “Cold-crystallization behavior of melt-quenched polyurethane”, International Discussion Meeting on

Polymer Crystallization 2013, ホテルコーブイン京都(京都), 2013年06月30日-2013年07月04日.

細井翼, 大坂昇, 斎藤拓, “CO<sub>2</sub>雰囲気下での延伸による PVDF の高次構造制御”, 平成 25 年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀(船堀), 2013年06月12日-2013年06月14日.

柳享志郎, 大坂昇, 斎藤拓, “CO<sub>2</sub> 下での専断印加によるポリプロピレンの結晶化挙動と構造変化”, 平成 25 年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀(船堀), 2013年06月12日-2013年06月14日.

長谷川翔一, 大坂昇, 斎藤拓, “PP のメゾ相形成による PP/PB1 の透明化と高次構造変化”, タワーホール船堀(船堀), 2013年05月21日-2013年05月22日.

長谷川翔一, 大坂昇, 斎藤拓, “PP/PB1 ブレンドによる結晶構造の制御と透明化”, 京都国際会館(京都), 2013年05月29日-2013年05月31日.

大坂昇, 斎藤拓, “ゲル化温度に依存した結晶性高分子物理ゲルの力学挙動と高次構造”, 第 62 回高分子学会年次大会, 京都国際会館(京都), 2013年05月29日-2013年05月31日.

飯森聡悟, 斎藤拓, 大坂昇, 河原成元, 酒井忠基, 住田雅夫, 由井浩, “高強度天然ゴムポリエチレンブレンドの延伸挙動”, 第 62 回高分子学会年次大会, 京都国際会館(京都), 2013年05月29日-2013年05月31日.

飯森聡悟, 斎藤拓, 大坂昇, 河原成元, 酒井忠基, 住田雅夫, 由井浩, “一軸延伸による天然ゴム/ポリエチレンブレンドの自己補強性”, 2013 年度日本ゴム協会年次大会, 吹上ホール(名古屋), 2013年05月23日-2013年05月24日.

大坂昇, “ゲル・エラストマーの微細構造と力学物性”, 第 78 回高分子加工技術研究会(招待講演), 東京工業大学(東京), 2013年03月08日-2013年03月08日.

大坂昇, 重松結衣, 斎藤拓, “結晶性高分子物理ゲルの熱処理による高強度化”, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学(名古屋), 2012年09月19日-2012年09月21日.

松村泉, 大坂昇, 斎藤拓, “超臨界 CO<sub>2</sub> 下で形成されるポリマーブレンドの相構造とダイナミクス”, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学(名古屋), 2012年09月19日-2012年09月21日.

大坂昇, “融点近傍での熱処理による結

晶性高分子ゲルの高強度化”, つくばソフトマター研究会 2012(招待講演), KEK 東海 1 号館(東海村), 2012年08月30日-2012年08月31日.

大坂昇, 斎藤拓, “急冷したポリフッ化ビニリデンの冷延伸による透明化と高次構造変化”, 平成 24 年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀(東京), 2012年06月06日-2012年06月08日.

〔図書〕(計 1 件)

大坂昇, 長谷川翔一, 斎藤拓, “急冷法によるアイソタクチックポリブテン-1/アイソタクチックポリプロピレンブレンドの結晶高次構造制御と高透明化”, 次世代ポリオレフィン研究, vol. 7, 三恵社, pp94-99 (2013).

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: フッ素系樹脂フィルムの製造方法

発明者: 大坂昇, 斎藤拓

権利者: 国立大学法人東京農工大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-109828

出願年月日: 2012年5月11日

国内外の別: 国内

名称: ゴム-ポリオレフィン複合体の製造方法

発明者: 飯森聡悟, 斎藤拓, 大坂昇, 河原成元, 由井浩, 住田雅夫, 酒井忠基

権利者: 国立大学法人東京農工大学

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

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

大坂昇 (Osaka Noboru)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 80550334