

Polymer Structure and Processing of Newly-Developed Films

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/39008

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



学位論文要旨

Polymer Structure and Processing of
Newly-Developed Films

新規フィルムの構造と成形加工

金沢大学大学院 自然科学研究科
物質科学専攻
先端機能物質講座

氏名 細田 友則

ABSTRACT

Effect of solvents and thermal annealing on the morphology development of sulfonated polystyrene-*b*-fluorinated polyisoprene (s-PS-*b*-f-PI) and property-morphology-processing relationship on poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/poly(methyl methacrylate) (PMMA)/titanium dioxide (TiO₂) blend films were studied.

The film of the block copolymer ionomer with acid form (sH-PS-*b*-f-PI) cast from anhydrous tetrahydrofuran (THF) formed a well-ordered cylindrical morphology which was to be explicable in terms of the solvent effect and the Bjerrum length. However, the morphology changed to the no-long range ordered structure by thermal annealing. This result was very different from the usual behavior of uncharged block copolymers. The study on the film of the block copolymer ionomer with a cesium neutralized form (sCs-PS-*b*-f-PI) revealed that a small amount of water and thermal annealing promoted the ionic cluster formation. The result was to indicate the order-disorder transition of sH-PS-*b*-f-PI.

PVDF/PMMA/TiO₂ blend films were prepared by a melt casting process. Morphological observation revealed that the TiO₂ particles did not affect the crystal structure of PVDF and the morphology of PVDF/PMMA amorphous phase, but hindered the crystallization of PVDF. It was clarified that the anisotropic elongation at break was due to the anisotropic morphology of spherulites. In addition, the crystal structure of PVDF was dominated by the chill roll temperature. It was deduced that a large amount of PMMA was entrapped within interlamellar region in the spherulites composed of α phase and the storage modulus (E') was related to the actual weight fraction of PMMA in the mixed amorphous phase.

1. 諸言

高分子材料を構成する高分子鎖は成形加工の条件によって様々な形態 (morphology)をとる。この morphology の制御は高分子材料における物性制御の最も重要な技術の一つである。Morphology が成形加工条件によって支配されやすい代表として、ブロックコポリマーやポリマーブレンドなどの多成分系高分子が知られている。ブロックコポリマーは各ブロックが化学的に結合して

いるため、互いに一定距離以上離れることが出来ず、10nm～1 μ m 程度のミクロ相分離構造を形成する。一方、多くのポリマーブレンドは、分子レベルでは混ざらず非相溶系を示すが、相溶系となる組み合わせも知られている。poly(vinylidene fluoride) (PVDF) と poly(methyl methacrylate) (PMMA) のポリマーブレンドは相溶系を示す代表例の一つであり、Lower Critical Solution Temperature (LCST) 型の相図を持つ。しかしながら、PVDF/PMMA ブレンド材料は成形加工温度の 250 $^{\circ}$ C 付近では完全に相溶しているが、冷却過程において PVDF が結晶化し、相分離を引き起こす。

近年、化石燃料に頼らないエネルギー源の研究開発が盛んに行われており、燃料電池用に用いられる膜はエネルギー効率向上のために高いプロトン透過性、太陽電池用保護フィルムには長時間の屋外使用に耐えられる耐候性が求められている。これらの用途にはスルホン化ブロックコポリマー(燃料電池用)と PVDF/PMMA/titanium dioxide (TiO₂) ブレンドフィルム(太陽電池用)が有望である。上述したように、これら材料の morphology は成形加工条件によって大きく変化し、それに伴い物性にも影響を与えるため、加工-構造-物性相関を明らかにすることは学術的のみならず、産業界においても重要な課題である。

そこで、本研究では新規に合成したブロックコポリマーアイオノマーであるスルホン化ポリスチレン-*b*-フッ素化ポリイソプレン (s-PS-*b*-f-PI) の morphology に溶媒や熱処理が与える影響、および PVDF/PMMA/TiO₂ ブレンドフィルムにおける morphology と力学的性質との関係についてフィルム物性の異方性にも着目し、TiO₂ 添加量と成形加工時のチルロール温度の観点で明らかにすることを目的とした。

2. ブロックコポリマーアイオノマーの Morphology に関する研究

2-1. sH-PS-*b*-f-PI フィルムの Morphology

スルホン酸型の sH-PS-*b*-f-PI は PS-*b*-PI をフッ素およびスルホン化して得た。¹H NMR より求めたスルホン化率は 30 mol%、フッ素化率は 98 mol%以上であった。また、sH-PS の体積分率は 21.4%、f-PI ブロックは 78.6 vol%であった。Figure 1 に tetrahydrofuran (THF) 溶液から得られた sH-PS-*b*-f-PI フィルムにおける熱処理前後の透過型電顕微鏡 (TEM) 像と小角 X 線散乱 (SAXS) プロファイルを示す。

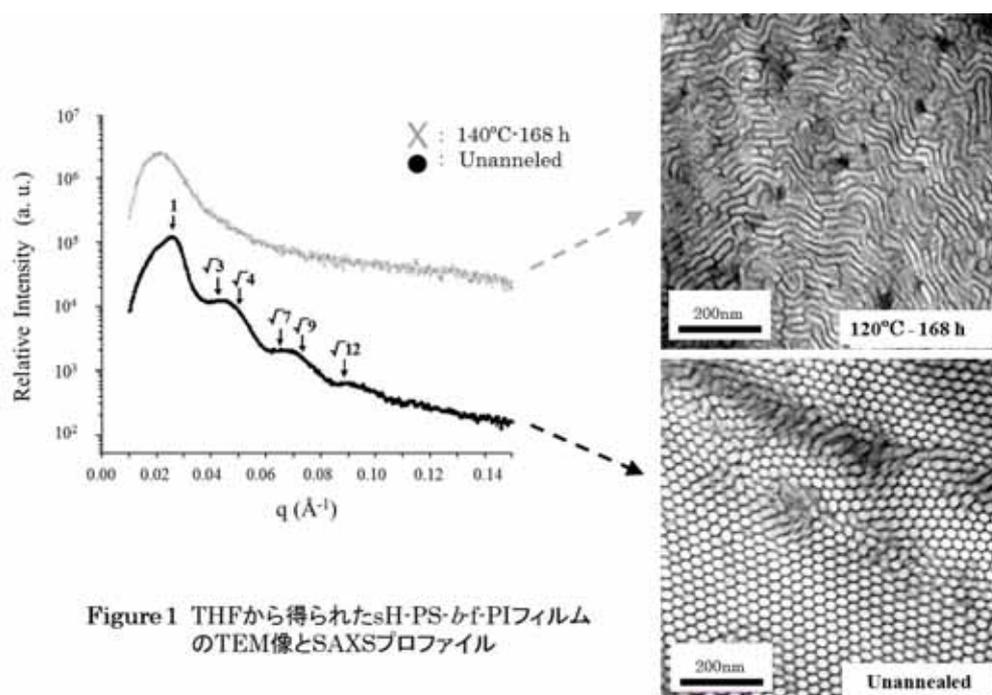


Figure 1 THFから得られたsH-PS-*b*-f-PIフィルムのTEM像とSAXSプロファイル

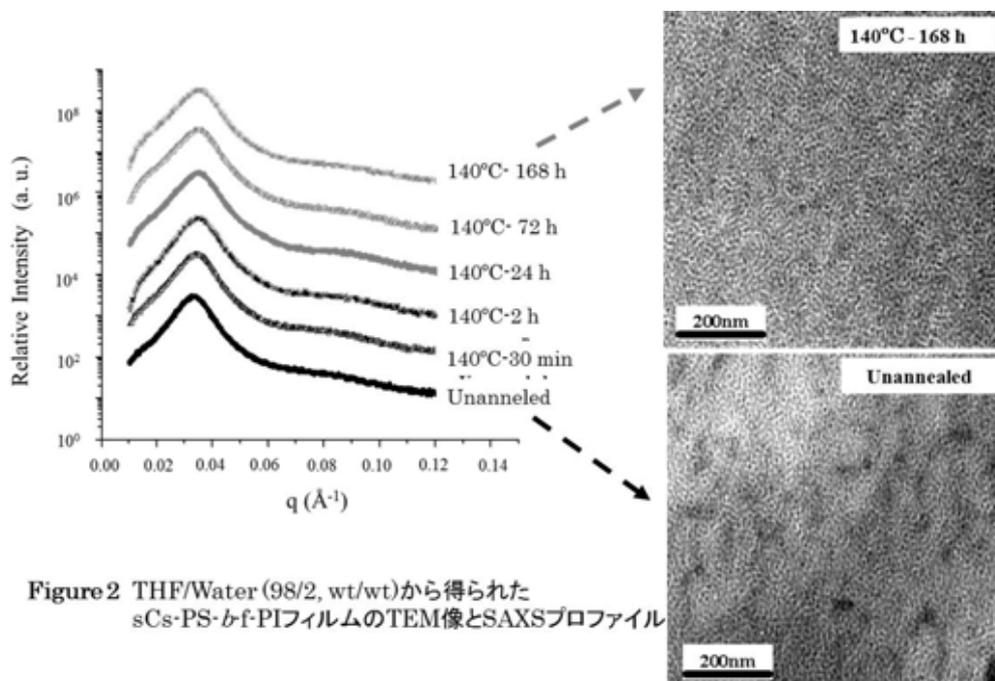
得られたキャストフィルムは、sH-PS ブロックがマトリックス、f-PI がドメインの秩序化した cylindrical morphology を形成していることが判った。ブロックコポリマーの相分離理論では、体積分率が 21.4%である sH-PS ブロックのドメイン形成が予想される。溶媒効果の観点で考察した結果、sH-PS ブロックの分子鎖は THF 中で拡がり、f-PI ブロックは凝集しやすい傾向であることが示唆された。また、荷電粒子間の相互作用の指標となる Bjerrum 長から、sH-PS-*b*-f-PI は THF 中で charged group を持たないブロックポリマーとして振る舞うことが予想された。このことは、キャストフィルムの morphology を上手く説明するものであった。

しかしながら、この秩序構造は 120°C-168 h の熱処理によって、無秩序構造へ転移した。こうした秩序→無秩序転移は charged group を持たないブロックコポリマーの挙動とは異なるものであり、スルホン酸基がイオン会合体を形成したためであると推察された。イオン会合体の形成を X 線散乱法で直接観測するべく、スルホン酸基をセシウム (Cs) 塩型に調整したサンプルを作成し実験を行った。Cs 塩にしたことで THF には溶解しなかったため、溶媒として THF/水 (98/2,wt/wt)および dimethylsulfoxide (DMSO) を用いた。

2-2. sCs-PS-*b*-f-PI フィルムの Morphology

THF/水 (98/2,wt/wt)から得たキャストフィルムはイオン会合体を形成し、sCs-PS ブロックがドメインの無秩序構造を形成した。また、140°C-168 h の

熱処理によって、イオン会合体およびミクロ相分離構造に何ら変化は認められなかった(Figure 2)。以上の結果から、わずかな水がイオン会合体の形成に大きく寄与し、安定な構造形成に作用していることが明らかとなった。



一方、Dimethylsulfoxide (DMSO)から得られたフィルムはラメラ構造を形成し、わずかなイオン会合体が確認された。溶解度パラメーターと Bjerrum 長から考察した結果、両ブロックに対する貧溶媒効果とスルホン酸基の解離による SO_3^- 間の反発効果によって、sCs-PS 分子鎖が拡がり、ラメラ構造が形成されたと推察した。140°C の熱処理を施した結果、イオン会合体形成の促進を捉えることはできたが、会合体形成に伴う秩序 無秩序転移を明確に捉えることはできなかった。しかしながら、本実験から水や熱処理によってイオン会合体の形成が促進されたこと、および高分子鎖一本当たりの自由エネルギーが増加したことが明らかとなった。この結果は、イオン会合体の形成が秩序 無秩序転移を誘発したことを支持するものと考えられる。

3. PVDF/PMMA/TiO₂ ブレンドフィルムにおける加工-構造-物性相関研究

3-1. TiO₂ 添加の影響

PVDF/PMMA (80/20, wt/wt)ブレンドフィルムにおける morphology と力学特性におよぼす TiO₂ の影響を調べた。溶融キャスト法である T-die を用い、

チルロール温度を 100°C とし、厚さ 20 μ m のフィルムを得た。Figure 3、4 に TiO₂ 添加量とフィルムの製膜時の流れ方向(machine direction, MD)および、その垂直方向(transverse direction, TD)の弾性率の関係を示す。

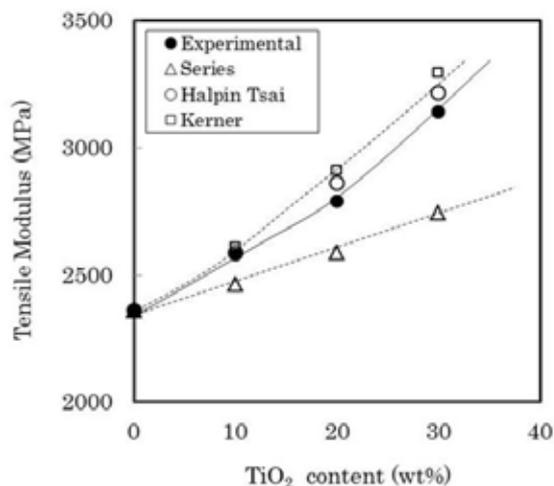


Figure 3 MD弾性率のTiO₂添加量依存性

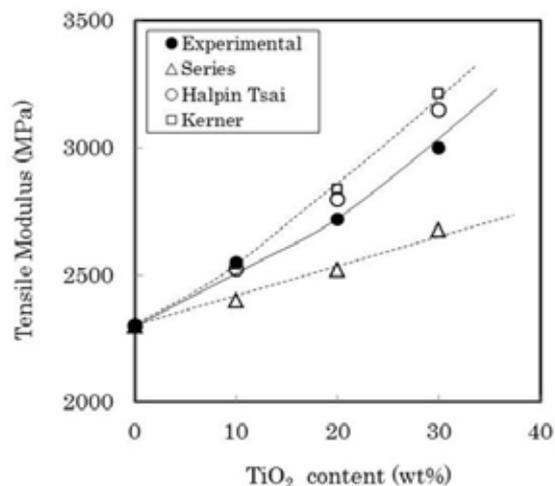


Figure 4 TD弾性率のTiO₂添加量依存性

MD、TD ともに TiO₂ 添加量の増加に伴い、弾性率の増加が見られた。弾性率のモデル (Halpin-Tsai、Kerner モデル) 計算結果は、TiO₂ 添加量が 10 wt% のフィルムで実験値と良く一致した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察から、TiO₂ はマトリックスである PVDF/PMMA 相中に概ね均一に分散していることが判った。しかしながら、20 wt% と 30 wt% 添加フィルムの実験値は計算値に比べて小さくなる傾向が確認された。X 線回折法から求めた結晶化度、SEM 観察および動的粘弾性 (DMA) 評価から、TiO₂ は PVDF の結晶核剤としての役割を有するとともに、核剤として作用しなかった TiO₂ が結晶成長を阻害すること、および PVDF/PMMA からなる非晶相の morphology に何ら影響を及ぼしていないことが示唆された。TiO₂ 添加量 20 wt% 以上で見られた結晶化度の低下が、弾性率の計算値が実験値に比べて低値を示した要因の一つであると考えられた。

3-2. 破断伸度の異方性

TiO₂ の添加量によらず、得られたフィルムの MD 破断伸度は 200% 以上を示したが、TD 破断伸度は 20% 以下であり、顕著な異方性を有していることが判った。引張試験前の表面 SEM 像を Figure 5、引張過程における morphology 観察結果(表面 SEM 像)を Figure 6、7 に示す。図から判るように、破断伸度

の異方性は球晶構造の異方性によるものと考えられる。球晶内ラメラ間に存在する非晶部が MD に延ばされることによって、球晶の変形が可能であったが、TD には引張過程においてはラメラ晶自身が変形せざる負えないため、破断に至ったことが morphology 観察から明らかとなった。球晶形態の異方性は T-die 法で生じた流動せん断場の影響によるものと考えられる。

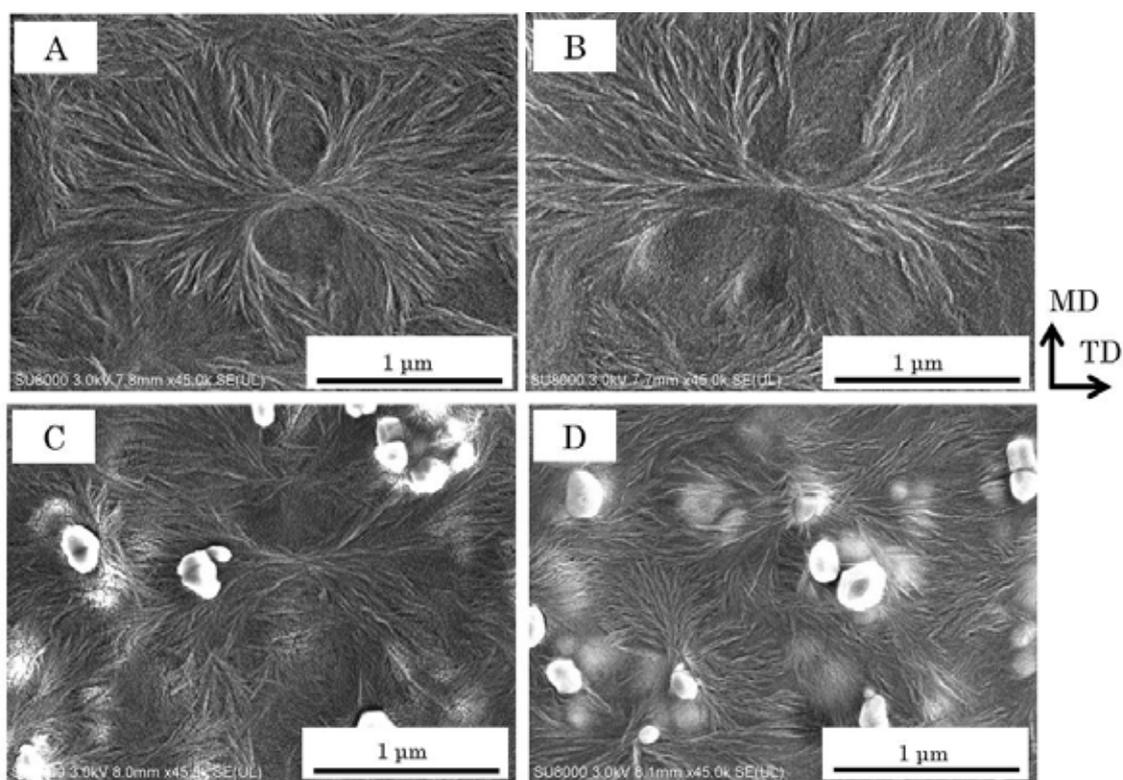


Figure 5 フィルム表面SEM像：(A) TiO_2 未添加フィルムのチル面；(B) TiO_2 未添加フィルムの反チル面；(C) 30wt% TiO_2 添加フィルムのチル面；(D) 30wt% TiO_2 添加フィルムの反チル面

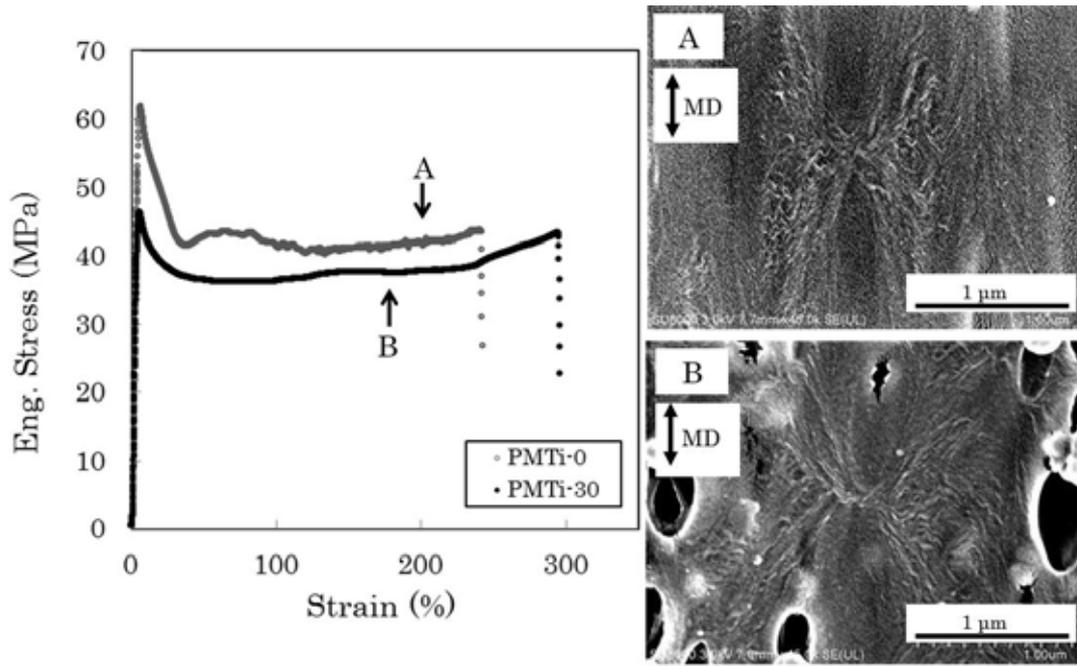


Figure 6 MDにおけるPMTi-0(TiO₂添加量,0wt%)とPMTi-30(TiO₂添加量, 30wt%)の引張試験におけるS-Sカーブと表面SEM像

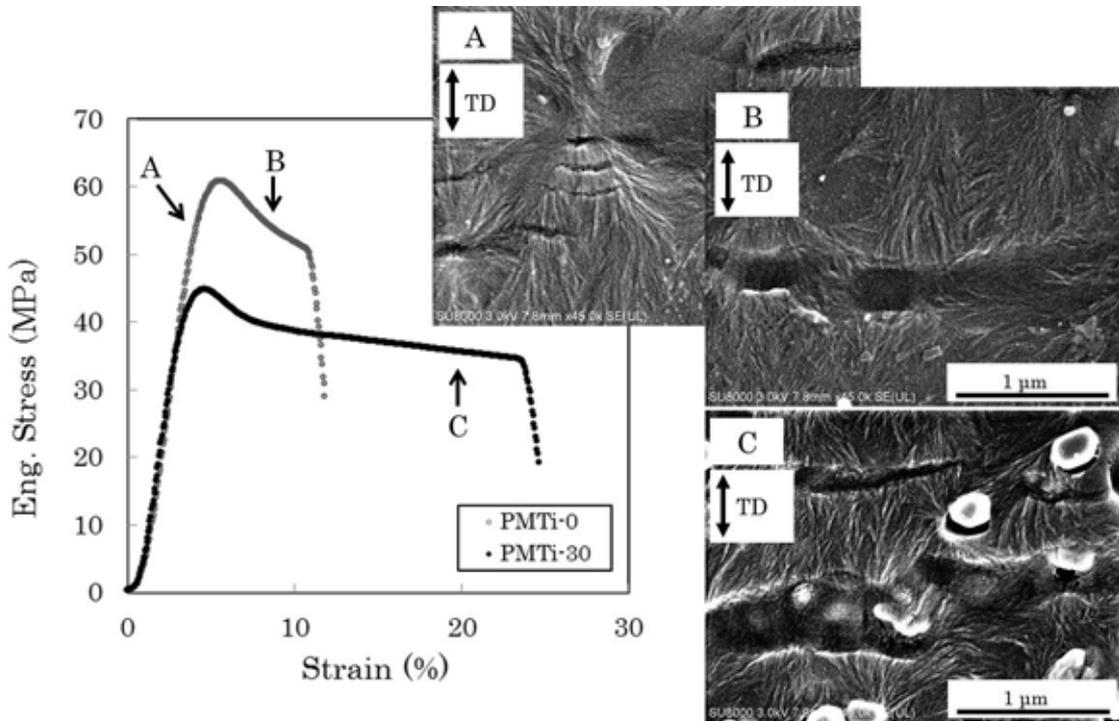


Figure 7 TDにおけるPMTi-0(TiO₂添加量,0wt%)とPMTi-30(TiO₂添加量, 30wt%)の引張試験におけるS-Sカーブと表面SEM像

3-3. チルロール温度と morphology の関係

PVDF/PMMA (80/20, wt/wt)に TiO₂ を 30 wt% 添加した PVDF/PMMA/TiO₂ ブレンドフィルムにおける morphology のチルロール温度依存性を調べた。チルロール温度は 30°C から 115°C とした。その結果、チルロール温度 30°C で得られたフィルム(以下、30°C 品)の PVDF 結晶は β 晶、50°C 品では α 晶と β 晶の両方を形成し、チルロール温度を 78°C 以上とすることで、ほぼ α 晶を形成することが判った(Figure 8)。また、30°C 品で得られた β 晶は 115°C・24 h の熱処理後も α 晶へ転移しないことが明らかとなった。

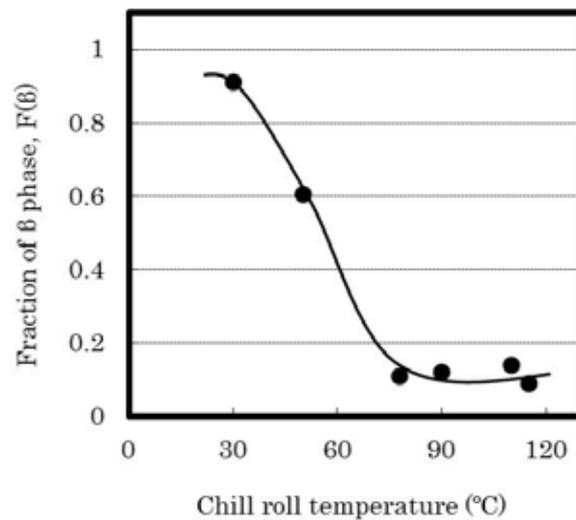


Figure 8 チルロール温度とβ晶分率の関係

DMA を用いて、貯蔵弾性率(E')の温度依存性を調べた。いずれのサンプルもガラス転移温度(T_g)以上では、弾性率の低下が見られたが、その低下率はチルロール温度が高くなるにつれて小さくなる傾向が観察された。その要因が結晶化度の増加によるものと考え、熱処理によって結晶化度を高めたサンプルを調整し、検証を行った。しかしながら、β 晶を有するサンプル(チルロール温度; 30°C)の結晶化度を増加させても α 晶を有するサンプル(チルロール温度; 115°C)の DMA 挙動に近づくことは無く、要因は別にあると考えられた(Figure 9)。

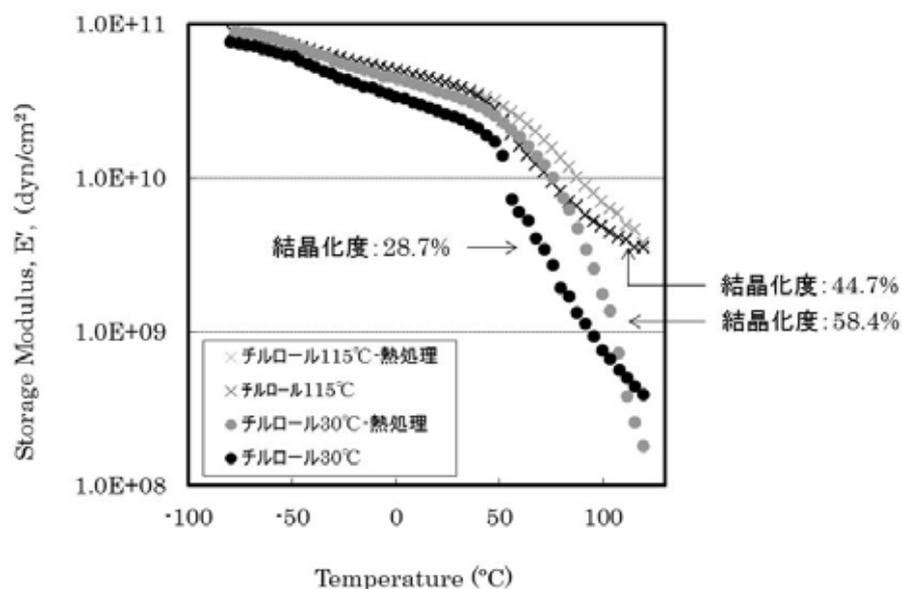


Figure 9 未熱処理および熱処理フィルムの貯蔵弾性率, E' , の温度依存性

3-4. 力学特性と Morphology について

樹脂組成と結晶化度から算出した非晶部の PMMA 分率は、30°C 品で 26.0%、115°C 品では 31.1% であることが判った。PMMA は非晶性高分子であるため、ガラス転移温度(T_g)以降は急激な弾性率の低下を示す。そのため、PMMA 分率の増加は T_g 以降の弾性率の低下率を大きくすることが予想されるが、実験結果はそれと矛盾するものであった。Morphology 観察の結果、 α 晶を形成したチルロール温度 115°C で得られたフィルム(以下、115°C 品)は、球晶が明瞭に観察されたが、 β 晶を形成した 30°C 品およびそれを 115°C で熱処理して得られたフィルムでは、球晶は観察されなかった(Figure 10)。 α 晶の結晶成長速度は速いため、PVDF 結晶化の際に排除された PMMA が球晶ラメラ間に取り残されると考えられる。その結果、フィルム非晶部における実際の PMMA 分率が β 晶を形成した場合とは異なり、高くならなかったと推察される。このことが α 晶を形成したフィルムの T_g 以降における弾性率の低下率が β 晶を形成したフィルムに比べて緩やかとなった要因であると結論づけた。

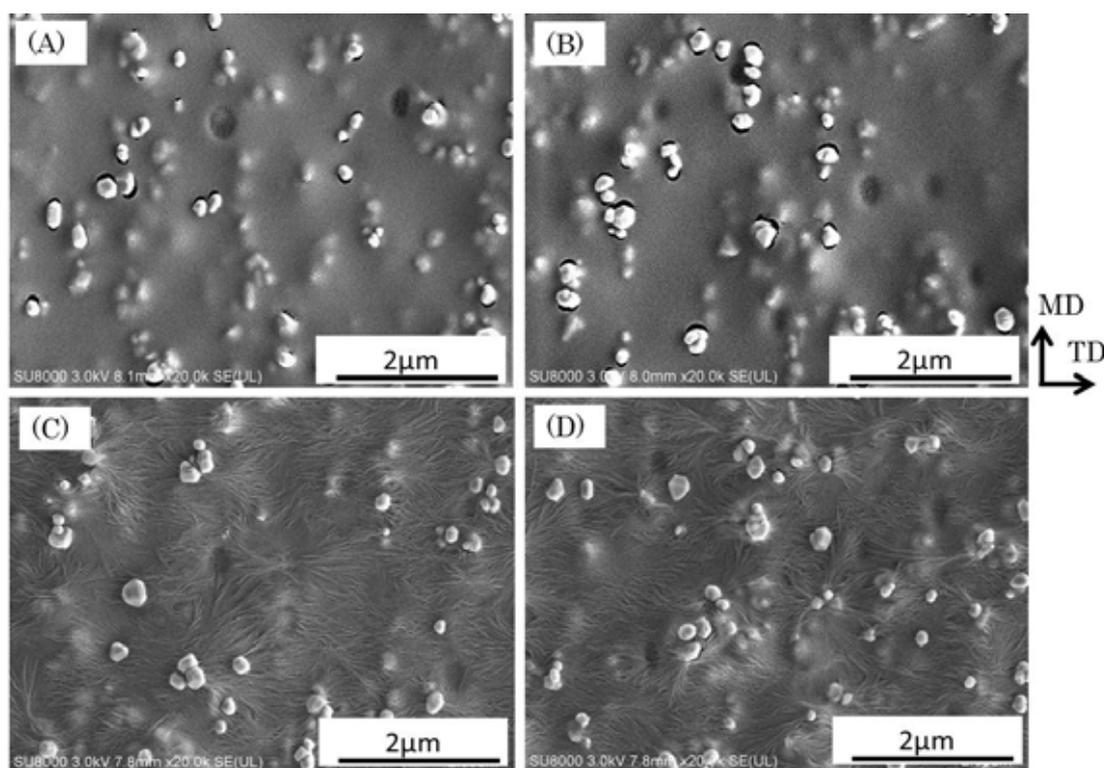


Figure 10 フィルム表面SEM像：(A)チルロール温度30°C品のチル面；(B)チルロール温度30°C品の反チル面；(C)チルロール温度115°C品のチル面；(D)チルロール温度115°C品の反チル面

4. 結言

本研究は新規に合成したブロックコポリマーアイノマーのミクロ相分離構造形成が溶媒効果と Bjerrum 長によって説明できること、およびイオン会合

体の形成が作用していることを X 線散乱法と透過型電子顕微鏡法によって明らかにした。また、T-die 法によって得られた PVDF/PMMA/TiO₂ ブレンドフィルムは破断伸度は球晶の異方性が主要因であり、またフィルムの冷却条件が非晶部の PVDF/PMMA 組成と T_g 以降の弾性率の温度依存性に影響をおよぼすことを突き止めた。こうした力学特性は実用上重要な物性であり、本結論は多成分系ポリマーの高機能化に有効な技術指針と解析アプローチを提示するものとする。

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

Polymer Structure and Processing of Newly-Developed Films

(新規フィルムの構造と成形加工)

2. 論文提出者 (1) 所属 物質科学 専攻 先端機能物質 講座

(2) 氏名 ほそだ ともり 細田 友則

3. 審査結果 (1) 判定 (いずれかに○印) 合格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博士(工学)

4. 学位論文審査委員

5. 審査結果の要旨（600～650字）

細田友則氏より提出された学位論文について、各審査委員によって個別に審査をした後、審査員による予備審査を実施すると共に、平成26年1月31日に開催された口頭発表の結果を踏まえて、同日に論文審査委員会を開催して協議を行った。その結果、以下のように判定した。

高分子材料のモルフォロジーは成形加工条件によって支配され、それに伴って物性にも大きな影響を与える。一方、市場の要求特性は年々高度化しており、物性制御技術は重要な課題となっている。これを解決するため本論文では、新規なブロックコポリマーアイオノマーおよび Poly(vinylidene fluoride) 系ポリマーブレンドの系について、加工-構造-物性相関に関する研究がなされた。ブロックコポリマーアイオノマーの研究では、マイクロ相分離構造が溶媒効果と Bjerrum 長によって説明できること、および相分離構造の形成にイオン会合体が作用していることを X 線散乱法と透過型電子顕微鏡法で直接的に観測することによって明らかにした。ポリマーブレンドの研究では、実用上重要な物性である弾性率や破断伸度に及ぼすモルフォロジーの影響を異方性の観点も含めて明らかにし、且つそれら物性や構造を制御する成形加工条件を見出した。特に、球晶や非晶構造に関する考察が十分にされており、評価できる。以上の結果は多成分系ポリマーの高機能化に有効な技術指針と解析アプローチを提示するものであり、当該研究分野の発展に大きく寄与するものである。従って、本論文は博士(工学)の学位に値するものと判断する。