

学位論文

高分子材料における周期的なクレージング現象の
制御および応用

Application and control of periodic crazing
for polymer materials

平成 25 年度

岐阜大学大学院工学研究科

物質工学専攻

内藤 圭史

高分子材料の初期破壊としてクレージング現象が知られている。本論文では故意にクレージングを起こすことで、破壊形態を制御すると共にそれを活かした機能性材料の開発を行った。一般に、クレーズは、材料に加わった力に対し不規則に発生するため、欠陥である。しかし、その内部はナノサイズの多孔構造となっており、100°C 以下の熱処理によって消失させることもできる。筆者と共同研究者はこの特徴に注目し、これまでに曲げを利用した独自の力学的処理法を開発し、クレーズを高分子フィルム中に周期的に発生させた多孔材料（クレーズ複合フィルム）の研究を行ってきた。しかし、周期的なクレーズの形成機構、及びその精密な制御方法は未だ検討されておらず、多孔層の形状や多孔率、及びそれらに由来する機能性の制御は効率的でない。そこで、本論文では、周期的なクレーズの形成機構の解明を試みると同時に、高分子鎖の絡み合い及びフィルム表面層の状態から周期クレーズの複合形態を制御することを試みた。さらに、それらの知見を活かし高機能電池セパレータへの応用を目指した。

初めに、鋭い刃による曲げを利用した独自のクレージング法により、高分子フィルムにクレーズを周期的に発生させ、その複合形態と形成機構を検討した。曲げによるクレージング法では、フィルムの送りにより、刃先において局所的な応力の集中と開放が自発的に繰り返し起こるため、クレーズは数～数十 μm の周期でフィルム中に複合される。このクレーズの層はフィルム表面及び断面方向において、フィルム移動方向に対し垂直方向に細長く真っ直ぐ成長するため、クレーズ複合フィルムはクレーズ層と非クレーズ層が交互に繰り返し積層された様な構造となる。このクレーズの複合形態は高分子量域では分子量に依存せず、非晶性高分子の方が結晶性高分子よりも規則的であった。また、このクレーズ層は刃先においてフィルムに加わる応力が大きく、成長に十分な時間が得られる条件下で密に深く複合され、その形成機構は刃先とフィルムからなる3点曲げ構造であることが明らかになった。

次に、上記の研究の過程で、高分子鎖の絡み合いが低分子量域において疎になる傾向を得たため、分子鎖の絡み合いの制御による、周期クレーズの複合形態の制御を試みた。但し、一定以下の低分子量ポリメタクリル酸メチル（PMMA）は成形困難になるため、超高分子量 PMMA を補強鎖としてブレンドすることにより、フィルムを作成した。ブレンドフィルムの絡み合い点間分子量（ M_e ）は、その数平均分子量（ M_n ）が小さくなるに従って増加し、力学特性は、 M_e が増加するに従って低下した。さらに、生じるクレーズの間隔は M_e が大きくなるに従って、クレーズ発生応力が低下し、狭まった。つまり、低分子量と超高分子量のブレンドにより、絡み合いを疎にすることが可能であり、周期クレーズの複合形態を制御できることが明らかとなった。

続いて、周期クレーズは、曲げ部分の外周表面から発生するため、その複合形態に対する表面層の影響を検討した。まず、ポリプロピレン（PP）フィルム上にポリスチレン（PS）をコートしたフィルム（PS/PP フィルム）にクレーズ処理を行った結果、そのクレーズ間隔は、コート厚の増加に従って狭まり、クレーズ複合 PS フィルムのクレーズ間隔の値に漸近していった。一方、クレーズ複合 PMMA/PP フィルムのクレーズ間隔はコート層の有無に影響されなかった。この差が表れた原因としてはコート層を形成する

高分子のクレーズ発生応力が最も支配的であると推定される。つまり、表面層を形成する高分子の種類、及びその膜厚の制御により、クレーズの複合形態を制御できることが明らかとなった。

最後に、クレーズ複合フィルムの機能性材料への応用として、電池セパレータの開発を目指した。当初、クレーズ複合フィルムは、空孔率が通常のセパレータより低く、イオン伝導の指標となる気体透過性も劣っていた。しかし、クレーズ処理条件を調整し、フィルム全体に占めるクレーズ層の割合を増加させた結果、気体透過係数を増加させることができた。さらに、クレーズの形成機構（3点曲げ）を考慮した気体透過係数推定式を元に作成したフィルムは、市販セパレータと同等の気体透過性及びボルタ電池特性を示し、リチウムイオン電池特性の評価においても市販の高性能セパレータに匹敵する性能を示した。また、力学強度、シャットダウン特性においては、市販品よりも優れた性能を示した。これらに加えて、周期的に並ぶ多孔層はその独立性が高いため、電池の故障リスクの軽減が期待される上、それぞれの層を電池と見立てると、理論的には1 cm 各のフィルム上に1000個の電池を組み込んだ超薄型高出力電池となり得る。つまり、曲げを利用したクレージングにより、クレーズの多孔構造、熱緩和、及び周期的複合構造を利用した、高性能なセパレータの開発に成功した。

本論文では、周期クレーズの形成機構とその制御法を明らかにし、クレーズの多孔構造、熱緩和、及び周期的複合構造を活かした応用品の開発にも成功した。クレージング現象を利用したナノ多孔高分子は、世界的にもほとんど例がなく、本研究による本格的な実用化が期待される。

目次

第1章 緒論	…1
1.1 高分子材料及び多孔材料	…1
1.2 クレーズ	…3
1.2.1 クレーズとは	…3
1.2.2 巨視的な観点におけるクレーズの発生及び成長の原理	…5
1.2.3 微視的な観点におけるクレーズの発生及び成長の原理	…6
1.3 周期クレーズ	…8
1.4 本研究の意義及び目的	…9
第2章 周期クレーズの複合およびクレーズの形成機構	…10
2.1 序論	…10
2.2 実験	…11
2.2.1 試料	…11
2.2.2 キャストフィルムの作成	…14
2.2.3 フィルムの物性評価	…15
2.2.3.1 絡み合い点間分子量	…15
2.2.3.2 力学特性	…17
2.2.4 周期クレーズの複合	…18
2.2.4.1 クレーズ処理	…18
2.2.4.2 クレーズ処理条件	…20
2.2.5 周期クレーズの複合形態の評価	…20
2.2.5.1 周期クレーズの複合形態	…20
2.2.5.2 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による複合形態の評価	…21
2.3 結果と考察	…22
2.3.1 周期クレーズの複合	…22
2.3.1.1 周期クレーズの複合形態	…22
2.3.1.2 周期クレーズの複合形態に対する高分子種の影響	…24
2.3.1.3 周期クレーズの複合形態に対する分子量の影響	…25
2.3.1.4 周期クレーズの複合形態に対するクレーズ処理条件の影響	…27
2.3.1.4.1 処理速度依存性	…27
2.3.1.4.2 処理応力依存性	…29
2.3.1.4.3 処理角度依存性	…31
2.3.2 周期クレーズの形成機構	…32

2.3.2.1 絡み合い密度とクレーズ発生応力	…32
2.3.2.2 フィルムにかかる最大応力の推定	…33
2.4 まとめ	…41
第3章 高分子鎖の絡み合い制御による周期クレーズの複合形態制御	…42
3.1 序論	…42
3.2 実験	…43
3.2.1 試料	…43
3.2.2 ブレンドフィルムの作成	…45
3.2.3 ブレンドフィルムの特性評価	…46
3.2.3.1 分子量	…46
3.2.3.2 密度	…47
3.2.3.3 絡み合い点間分子量	…48
3.2.3.4 力学特性	…48
3.2.4 クレーズ処理	…48
3.2.5 光学顕微鏡による複合形態の評価	…48
3.3 結果と考察	…49
3.3.1 分子量	…49
3.3.2 絡み合い点間分子量	…52
3.3.3 力学特性	…64
3.3.4 周期クレーズの複合形態およびクレーズ発生応力	…70
3.3.4.1 周期クレーズの複合形態	…70
3.3.4.2 クレーズ発生応力	…73
3.4 まとめ	…76
第4章 表面層の形成による周期クレーズの複合形態制御	…77
4.1 序論	…77
4.2 実験	…78
4.2.1 試料	…78
4.2.2 キャストフィルムの作成	…79
4.2.3 表面コーティング	…79
4.2.4 膜厚測定	…80
4.2.5 表面のぬれ性評価	…82
4.2.5.1 静的接触角測定	…82

4.2.5.2 表面元素分析	…83
4.2.6 クレーズ処理	…83
4.2.7 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による複合形態の評価	…83
4.2.8 クレーズ発生開始時における処理応力の評価	…84
4.3 結果と考察	…85
4.3.1 PP 上に PS を被膜した積層フィルムに対する周期クレーズの複合形態	…85
4.3.1.1 コート層の膜厚	…85
4.3.1.2 表面のぬれ性評価	…87
4.3.1.3 周期クレーズの複合形態	…88
4.3.2 PP 上に PMMA を被膜した積層フィルムに対する周期クレーズの複合形態	…96
4.3.2.1 コート層の膜厚	…96
4.3.2.2 表面のぬれ性評価	…97
4.3.2.3 周期クレーズの複合形態	…100
4.4 まとめ	…105
 第5章 クレーズ複合フィルムの機能および応用	…106
5.1 序論	…106
5.1.1 背景および目的	…106
5.1.2 リチウムイオン電池	…107
5.1.3 電池セパレータ	…108
5.2 実験	…109
5.2.1 試料	…109
5.2.2 クレーズ処理	…112
5.2.3 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による複合形態の評価	…112
5.2.4 ボイド率の評価	…113
5.2.5 気体透過性の評価	…114
5.2.6 セパレータ特性の評価	…115
5.2.6.1 細孔径分布	…115
5.2.6.2 力学特性	…116
5.2.6.2.1 引張強度	…116
5.2.6.2.2 突刺強度	…116
5.2.6.2.3 圧縮特性	…117
5.2.6.3 熱特性	…118
5.2.6.3.1 動的粘弾性	…118

5.2.6.3.2	シャットダウン特性	…118
5.2.7	電池特性の評価	…119
5.2.7.1	ボルタ電池	…119
5.2.7.2	リチウムイオン電池	…121
5.2.8	クレーズ複合フィルムを用いた電池セパレータの特徴	…122
5.2.8.1	多孔層の独立性	…122
5.2.8.2	2つの電池を備えたセパレータ	…123
5.3	結果と考察	…124
5.3.1	気体透過性	…124
5.3.1.1	周期クレーズの複合形態およびクレーズ複合フィルムの気体透過係数	…124
5.3.1.2	周期クレーズの複合形態制御による気体透過係数の改善	…126
5.3.1.3	多孔層内の気体透過係数	…131
5.3.1.4	クレーズ複合フィルムの気体透過係数の予測	…134
5.3.1.5	クレーズ複合フィルムとセパレータの気体透過係数の比較	…138
5.3.2	セパレータ特性	…139
5.3.2.1	細孔径分布	…139
5.3.2.2	力学特性	…141
5.3.2.2.1	引張強度	…141
5.3.2.2.2	突刺強度	…142
5.3.2.2.3	圧縮特性	…143
5.3.2.3	熱特性	…145
5.3.2.3.1	動的粘弾性	…145
5.3.2.3.2	シャットダウン特性	…147
5.3.3	電池特性の評価	…149
5.3.3.1	ボルタ電池	…149
5.3.3.2	リチウムイオン電池	…151
5.3.4	クレーズ複合フィルムを用いた電池セパレータの特徴	…153
5.3.4.1	多孔層の独立性	…153
5.3.4.2	2つの電池を備えたセパレータ	…154
5.4	まとめ	…155
第6章	結論	…156
参考文献		…159

謝辭	…162
原著論文	…163
学会発表	…164
招待講演	…166

第1章 緒論

1.1 高分子材料及び多孔材料

我々の身の回りで使われる金属，セラミックス，そして高分子材料は3大材料と呼ばれる。これらは，日々の生活の中で，それぞれの特徴を活かし，互いに欠点を補いながら上手く組み合わせて使用されている。この中で高分子材料は，金属材料やセラミックス材料に比べ，柔軟性に富み，軽く，低温で成形可能なことが大きな利点となっている。また，高分子は，基本になる分子が幾重にも結合した長い鎖（高分子鎖）のような構造を持ち，その配向や絡み合いにより高分子に特徴的な性質が表れる。例えば，金属製のスプリングは原子間の結合力に起因するエネルギー弾性を示すが，高分子であるゴムは，エントロピー弾性と呼ばれ分子鎖の形態に起因した弾性を発揮する。これらの高分子材料は，ブロック体（高分子材料で言えば，プラスチック），フィルムや繊維など，さまざま成形体として利用されている。

高分子は，1920年代に Staudinger により“低分子会合体”ではなく“巨大分子”であると提唱され，多くの研究者達の努力により，それが実証された。その後，1932年に W. Carothers によってナイロン 66 が発明されたのを機に，合成繊維や，合成ゴム，合成樹脂が次々に発明，製造され，高分子工業は飛躍的發展を遂げた。これにより，数多くの製品が開発，汎用化され，高分子材料は3大材料の1つとなった。

昨今は汎用品の改良や高性能化が進むとともに，ナノテクノロジーや複合化技術を基盤とした革新的な応用が数多く登場している。その一例を紹介すると，プラスチック・繊維の分野では，岡田や彦坂らのグループが，融点以下に冷やしたポリプロピレン（PP）の融液を瞬間的に圧縮して結晶化させることにより，引張応力が 230 MPa かつ比強度がアルミニウムの6倍と高い PP シートの開発に成功している¹⁾。また，スパイバー（株）が，人工合成したクモ糸繊維（QMONOS）の量産化に成功するなど，新機軸の高強度材料が発明されており，注目を集めている。高分子の特徴的成形体であるゲルの分野では，原口らが，高分子にナノクレイを複合することにより，軟らかくて脆いという従来のゲルの観念を打ち破る高強度かつ高延伸性の NC（ナノコンポジット）ゲル²⁾を開発した。このゲルは，力学的に強いだけでなく，自己修復機能も有しており，特に医療分野から期待を集めている。高分子材料を用いた複合材料の分野では，炭素繊維強化プラスチック（CFRP）³⁾が，その高強度かつ高弾性率な特徴を活かし，Boeing787 などの次世代航空機の構成部材に適用されており，大きな話題を呼んでいる。

ところで，多孔材料も空気相を複合したという意味において広義の複合材料に当たり，その応用は Li-ion 電池用のセパレータ⁴⁾や分離膜⁵⁾，水質浄化膜⁶⁾など，エネルギーや環境の分野に多いため，近年そのニーズが急速に高まっている。この多孔材料の作成法には，延伸法や抽出法，発泡法等があるが，延伸法には結晶性高分子にしか適用できないという問題点があり，抽出法や発泡法には薬品を使うため環境に負荷がかかるという問題点がある。そのため，非晶性高分子にも適用でき，かつ環境負荷が低い新規の多孔化技術が望まれる。さらには，それにより作成した多孔材料が，熔融などによらない孔の閉鎖やサイズ制御等を行えるものであれば，多孔材料の応用はさらに進むと考えられる。筆者は，これに対し，高分子特有の破壊現象であるクレージング⁷⁻¹¹⁾と，それにより発生するクレーズ⁷⁻¹¹⁾と呼ばれる多

孔構造に注目した。クレーズは高分子材料に対し、力学的な高負荷¹²⁻¹⁴⁾が加わったり（応力クレージング）、貧溶媒¹⁵⁻¹⁷⁾が付着したり（溶剤クレージング）した場合に不規則に発生するため、通常、クレーズの発生した材料（製品）は欠陥品となってしまう。しかし、クレーズはその内部にナノサイズの多孔構造¹⁸⁻²³⁾を有しており、100°C以下の熱処理によってそれを消失²⁴⁾させることも可能である。つまり、応力クレージングを上手く制御できれば、現状の多孔化技術の問題点を解決できるだけでなく、従来にはない機能を備え持った多孔材料を開発できる。これは、社会をより便利、快適、豊かにし、さらには人類の新たな未来を切り開くものであると考え、前述のクレーズに注目し、研究に着手することとした。

1.2 クレーズ

1.2.1 クレーズとは

前節で述べたように、クレーズ (Craze)⁷⁻¹¹⁾は、高分子材料に対し、力学的に高負荷¹²⁻¹⁴⁾が加わったり、貧溶媒¹⁵⁻¹⁷⁾が付着したりした場合に、不規則に発生する。そのため、クレーズが発生した材料（製品）は、一般的には欠陥品となる。クレーズの語源は、もともと陶器表面の細かなひび割れに由来するが、高分子材料で現れるクレーズは単なるひび割れではない²⁵⁻³⁰⁾。クレージング現象は高分子材料に特有な現象であり、微視的な破壊と降伏の中間的な様相を帯びている。日常的には、高分子材料の劣化や環境割れで見られる白化現象として観察され、巨視的な破壊 (Crack) に及ぶ前駆現象とも言えるので、高分子の破壊に関する極めて重要な役割を果たしている。

クレーズは、特性分子量（高分子鎖が互いに絡み合うための最低限の分子量）よりも大きな分子量を持つ非晶性高分子材料に発生しやすく、条件次第では結晶性高分子材料にも発生する³¹⁻³⁵⁾。また、クレーズは、圧縮や純粋せん断においては形成されず、一軸あるいは二軸の伸張応力を与えられた場合に発生する³⁶⁾。クレーズの形態は、応力に対して垂直方向に成長する材料表面の表面クレーズ、亀裂先端から発生し応力と垂直方向に成長する亀裂先端クレーズ、力学的な条件だけで発生し最大主応力に対して垂直方向に成長する内部クレーズに分けられる。クレーズの微視的構造を見てみると、その内部は共通して、Fig. 1.1 に示すような引張応力方向に配向した、直径約 10~50 nm の分子鎖束（フィブリル）と約 10~20 nm の空孔（ボイド）からなるスポンジ状のナノ構造になっており¹⁸⁻²³⁾、ボイドがその内の 40~60%を占めている。クレーズは、フィブリルが切れると、すぐに大きなボイドからなるクラックに転化し、破壊に至る。つまり、高分子材料を、高強度であり衝撃に対する抵抗性も高い靱性タイプ、高強度だが衝撃に対する抵抗性が低い脆性タイプ、衝撃に対する抵抗性は低いが高伸度の延性タイプの3つに大別した場合、外力によりクレーズ変形を示す高分子材料は脆性タイプに位置づけられる。また、クレーズの発生は、材料の表面および内部の微視的な欠陥に大きく影響される他、温度や湿度といった環境条件の変化によっても左右される。

このように、クレーズは特異な現象と内部構造を持つが、一般的には欠陥であるため、それを抑制する技術こそが課題である。そのための基礎として、過去の研究者達によりクレーズの発生や成長の原理などが研究されてきた。次項で、それらを紹介する。

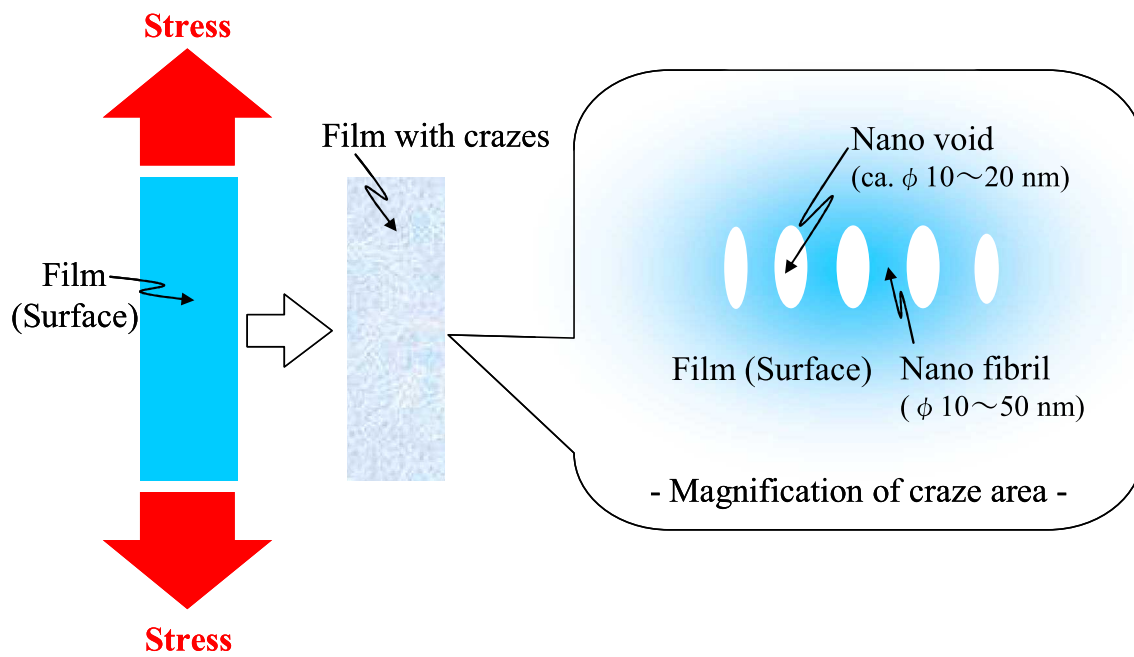


Fig. 1.1 Schematic diagram of stress crazing and nano structure of craze.

1.2.2 巨視的な観点におけるクレーズの発生及び成長の原理

クレーズの発生及び成長の原理には、膨張応力に注目した巨視的な考え方と、分子鎖の動きに注目した微視的な考え方がある。その内、マクロな視点においては、クレーズは膨張応力により分子鎖セグメントの運動性が高まり、ある限界値でボイドが発生しつつ、セグメントが最大応力方向に配向するように変形した結果として生じると、石川らにより報告されている³⁷⁻³⁹⁾。クレーズは膨張応力の下での局所的で不安定な塑性変形であり、クレーズと塑性領域の相違は単に集中の程度、すなわちボイドを含む領域の塑性変形の安定性の相違と解釈できる。Fig. 1.2 には、エネルギーのバランスを基礎として、ボイドを含む塑性領域の安定性の概念が示されている³⁷⁾。切り欠きによるひずみの拘束に由来する膨張応力場でボイドが形成される。このボイドが塑性変形により拡張するとき、ボイドの拡張に伴って変化する系に蓄えられた弾性エネルギー ($\partial U_E / \partial V$) がボイドの拡張によって費やされる塑性ひずみ ($\partial U_P / \partial V$) より大きいとき、系に蓄えられた弾性ひずみエネルギーが自発的に塑性ひずみの増加をもたらし、ボイドの不安定な拡張が起こり、それがクレーズとなる。しかし、負荷が小さいときは、この条件が満たされず、変形は安定であるが、ひとたび上記の条件に到達すると、外部からのひずみ、あるいは応力の制御によって変形を起こすことは不可能となり、ひずみは急速に局所的に集中を起こす。

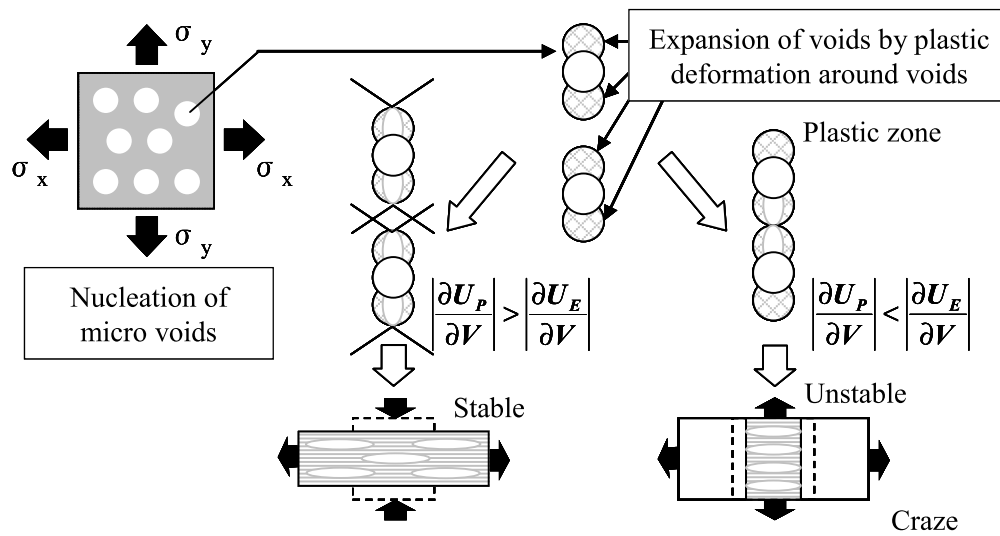


Fig. 1.2 A concept of deformation's stability in expansion stress field for a plastic containing voids³⁷⁾.

1.2.3 微視的な観点におけるクレーズの発生及び成長の原理

クレーズの発生及び成長をミクロな視点で考えた場合、それはメニスカス不安定現象^{40,41)}として Argon ら⁴²⁾によって説明されている。メニスカス不安定現象とは、メニスカスを形成している自由表面が乱れ、それが成長する現象である。例えば、準剛性体の平行板に挟まれた粘性の高い流体があり、この平行板を引き剥がす場合、挟まれた流体は高い粘性のため、開口した部分に円柱状に取り残される。これをクレーズに当てはめると平行板はクレーズとバルクの界面に相当し、取り残された流体がフィブリルになる⁴³⁾。また、Kramer ら^{7,44,45)}は、メニスカス不安定現象に基づき、クレーズとバルクの界面に存在する活性層（引張りによる負の応力によりひずみ軟化した層）において絡み合った分子鎖がほどこ、それがフィブリル内に取り込まれてフィブリルが応力方向に成長するモデルを提案した。Miller⁴⁶⁾による金の微粒子をポリスチレン薄膜に挟んで延伸した試料の透過型電子顕微鏡（TEM）観察で、活性層の存在と分子鎖のフィブリルへの流れ込みが確認され、現在、この表面引き込み機構がクレーズの成長機構として支持されている^{47,48)}。これらの研究から、Wu⁴⁹⁾は、クレーズの形成は高分子鎖の剛直性および絡み合いに依存すると報告している。

非架橋性の高分子材料は、分子鎖の絡み合いにより形成されており、クレーズは、前述のようにミクロな視点では、分子鎖の滑りによって発生する⁴⁶⁻⁴⁸⁾。クレーズ変形の起こりやすさはクレーズ発生応力（ σ_c ）に依存し、その応力が小さいポリマーほどクレーズを形成する⁴⁹⁾。このクレーズ発生応力は絡み合い密度（ ν_e ）と相関性があり、絡み合い密度が小さいポリマー系は、クレーズ発生応力が低くなり、クレーズ変形を起こしやすい⁵⁰⁻⁵²⁾。分子鎖のフレキシビリティを表す特性比（ C_∞ ）も重要なファクターで、以下の式（1-1）で関係づけられる⁵³⁻⁵⁵⁾。なお、 C_∞ の値が大きいほど、分子鎖が剛直である。

$$C_\infty = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{nl^2} \quad \dots (1-1)$$

ここで、 l は構成単位の長さ、 n はその数、 $\langle R_0^2 \rangle$ はランダムコイル形態の分子鎖の端と端との直線距離の平均2乗値を表すもので、分子鎖の柔軟性に対応する。また、特性比は絡み合い点間分子量（ M_e ）と以下の式（1-2）の関係にあると報告されている⁵⁴⁾。

$$M_e = 3 M_v \cdot C_\infty^2 \quad \dots (1-2)$$

ここで、 M_v [g/mol]は主鎖骨格結合単位（主鎖の基本構成単位とは異なり、鎖の屈曲性の観点で考えられた単位）あたりの分子量である。特性比が大きいほど分子が剛直であるので、屈曲性の高い分子であるほど絡み合い点間分子量は小さくなり、分子の絡み合い密度は大きくなる。せん断降伏は分子鎖まわりの回転によるため、せん断降伏強度（厳密には、温度により補正された換算降伏強度）は特性比と関係し、せん断降伏強度は特性比に比例することが見いだされている^{49,56)}。

なお、絡み合い密度は、試料の絡み合い点間分子量と密度から以下の式（1-3）を用いて求められる。

$$\nu_e = \frac{\rho}{M_e} \quad \dots (1-3)$$

ここで、 $\rho[\text{g}/\text{cm}^3]$ は試料の密度である．絡み合い密度が小さく，かつ特性比が大きいポリマー系は，クレーズ発生応力（クレーズ発生の閾値となる応力）が相対的に小さくなるのでクレーズ変形を起こす．Wu は $\nu_e < 0.15 \text{ mmol/cc}$ ， $C_\infty > 7.5$ のポリマー系はクレーズ変形が起こると指摘している⁴⁹⁾．また，Wu の研究によると，クレーズ発生応力は絡み合い密度の 0.5 乗に比例し，以下の関係式（1-4）が得られている．

$$\log_{10} \sigma_c \doteq \log_{10} \nu_e^{0.5} + 1.83 \pm 0.03 \quad \dots (1-4)$$

1.3 周期クレーズ

1.1 で述べたように、通常、クレーズは高分子材料中に不規則に発生するため、クレーズが発生した材料（製品）は欠陥品となってしまう。しかし、クレーズを高分子材料中に規則的に発生させることができれば、その特徴的な内部構造を活かした材料の機能化が期待できる。それに対し、筆者と共同研究者は曲げを利用した力学的な方法により、クレーズを高分子材料中に周期的に発生させることに成功している⁵⁷⁾（周期クレーズ：処理法や複合形態などの詳細は第2章で述べる）。つまり、本手法を用いれば、クレーズの内部構造だけでなく、この周期的な複合構造をも利用した材料の機能化が期待できる。

周期クレーズは、フィルムもしくは繊維に複合することができ、クレーズを複合したフィルム、繊維（以下、クレーズ複合フィルム、クレーズ複合繊維）の特徴は、クレーズの複合によりその材料が力学的もしくは光学的な異方性を示すことである⁵⁸⁾。さらに、クレーズ内部のボイド内への物質の複合により、材料に新たな機能性を付与できることも大きな特徴である。例えば、クレーズ層は非クレーズ層（クレーズが発生していない部分）に比べ、屈折率が高いため、その界面で光の散乱が起こる。そのため、クレーズ層がフィルムの厚さ方向に成長したフィルムは、クレーズ層がブラインドの羽根の様な働きをし、正面からは透明だが、斜めからは不透明に見える視界制御性フィルムとなる⁵⁹⁾。また、フィルムにポリピロールを複合することにより異方導電性フィルム⁶⁰⁾を、繊維に竹炭を複合することにより抗菌・防臭繊維をそれぞれ作成できる。さらに、クレーズのボイド内へは染料を複合することも可能であり、ポリプロピレン（PP）繊維の後染め加工に表面処理以外の方法では世界で初めて成功している⁶¹⁾。

1.4 本研究の意義及び目的

1.1 で述べたように、高分子系多孔材料は、エネルギーや環境の分野において応用が広がっており、近年そのニーズが急速に高まっている。しかし、現在主流の多孔化技術は、結晶性高分子にしか適用できない、もしくは環境負荷が高いなどの問題点があるため、非晶性高分子にも適用でき、かつ低環境負荷な新規多孔化技術の開発が望まれている。さらには、それにより作成した多孔材料が、熔融などによらない孔の閉鎖やサイズ制御等を行えるものであれば、多孔材料の応用はさらに進むと考えられる。これに対し、クレーズはその内部にナノサイズの多孔構造¹⁸⁻²³⁾を有しており、100°C以下の熱処理によってそれを消失²⁴⁾させることも可能である。

筆者とその共同研究者は、曲げを利用した力学的処理（以下、クレーズ処理）によるクレーズの周期的な発生法の開発に成功しており、これにより作成したクレーズ複合フィルム及びクレーズ複合繊維の研究に世界で唯一取り組んでいる⁵⁷⁾。クレーズ複合フィルムは、1.3 で述べたように視界制御フィルム等⁵⁸⁻⁶¹⁾に応用されてきたが、周期的なクレーズの形成機構、およびその精密な制御方法は未だ検討されていない。しかし、周期的なクレーズの形成機構が明らかとなり、それを元に周期クレーズの精密な制御が可能となれば、クレーズ複合フィルム中の多孔層の形状や多孔率、およびそれらに由来する機能性を意のままに制御できるようになる。つまり、クレーズ処理法が、現状の多孔化技術の問題点を解決するだけでなく、従来の多孔材料にはない機能を備え持った新規の機能性多孔材料を作成する方法となる。

そこで、本研究では、周期的なクレーズの形成機構の解明を試みると同時に、これを高分子鎖の絡み合いおよびフィルム表面層の状態から制御することを目指した。また、その結果を元に周期クレーズの複合形態を精密に制御し、クレーズ複合フィルムを高出力電池用のセパレータへ応用することを目指した。近年、リチウムイオン電池の発火事故が頻繁に報道されており、開発セパレータが問題解決の一助になることを期待している。本研究は、材料の最終段階である破壊を防ぐのではなく、コントロールして破壊することに着眼しており、学術的にも独自の試みと言える。

本論文は6章からなる。第1章の序論に始まり、第2章および第3章、第4章は、周期クレーズの形成と複合形態の制御について論じている。まず、第2章では、クレーズ処理時の力学的条件がクレーズの発生や成長、およびその複合形態に与える影響を調べ、その結果を元に周期クレーズの形成機構を検討している。次の第3章では、バルク（絡み合い）に注目し、高分子鎖の絡み合いの変化が周期クレーズの複合形態に与える影響を検討した。続く第4章では、表面に注目し、表面層となる高分子の種類やその膜厚の変化が周期クレーズの複合形態に与える影響を検討した。この第2章から第4章までの基礎的な研究結果を受け、第5章では、周期クレーズの機能と応用に焦点をあて、クレーズ複合フィルムの気体透過性と電池セパレータとしての応用について検討した。そして、最後の第6章において、結論として全体をまとめた。

第2章 周期クレーズの複合およびクレーズの形成機構

2.1 序論

第1章で述べたように、クレーズ⁷⁻¹¹⁾は、その内部に直径数十ナノメートルのフィブリルとボイドからなる特徴的な多孔構造を有している¹⁸⁻²³⁾。しかし、通常、クレーズは応力¹²⁻¹⁴⁾や溶剤¹⁵⁻¹⁷⁾によって高分子材料中に不規則に発生するため、クレーズが発生した材料は欠陥品となってしまう。それに対し、筆者と共同研究者は曲げを利用した力学的な方法により、クレーズを高分子材料中に周期的に発生させることに成功している⁵⁷⁻⁵⁹⁾。つまり、この周期的な複合構造とクレーズの内部構造を活かした材料の機能化が期待できる。例えば、周期的な複合構造を利用すると、正面からは透明だが、斜めからは不透明に見える視界制御性フィルムを作成できる⁵⁹⁾。この視界制御性は、クレーズ層がフィルムの厚さ方向に成長したフィルムにおいて起こり、光がクレーズ層と非クレーズ層（クレーズが発生していない部分）の界面において散乱することにより、クレーズ層がブラインドの羽根の様な働きをするため発現する。また、クレーズ内部の多孔構造を利用すると、微細孔内に機能性物質を複合した機能性フィルムを作成することができ、ポリピロールを微細孔内に複合したクレーズ複合フィルムは、異方導電フィルムとなる⁶⁰⁾。

このように、クレーズの周期的な複合により、各種の機能性材料が開発されているが、周期クレーズの形成機構に関しては、ほとんど考察されていない。しかし、周期的なクレーズの形成機構が明らかとなれば、クレーズ複合フィルム中の多孔層の形状や多孔率、およびそれらに由来する機能性を、効率的かつ精密に制御できるようになる。つまり、クレーズ複合フィルムの高性能化や新たな応用の創出が期待できる。

そこで、本章では、高分子フィルムに周期クレーズを発生させ、フィルムの物性やクレーズ処理条件とクレーズの複合形態の関係を調べた上で、クレーズ処理時の刃先における曲げの形態と、クレーズの形成時にフィルムに加わる応力に関する考察を行った。

2.2 実験

2.2.1 試料

試料には、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) (三菱レーヨン株式会社製) を用いた。Table 2.1 に、その試料名と分子量を示す。試料は、それぞれ平均分子量の異なる白色ビーズレジン (VHK, BR85), 合成樹脂版 (ACRYLIGHT-L), および歯科用として使用される粉末状粒子 (ACRYCON-DAC) であり、ソルベントキャスト用として使用した。表中の数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) は当研究室においてゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した値である。測定には有機溶媒系高速 GPC 用充填カラム (TOSOH 製, TSK-GEL-H), 屈折率検出器, 光散乱検出器及び差圧粘度検出器 (Viscotek 製, MODEL301TDA) を使用し, 溶離液の送液流量を 1 ml/min, カラム恒温槽温度を 40°C, 分析時間を 40 分として測定を行った。また, 校正曲線の作成には標準サンプルとして Viscotek 製の標準ポリスチレンを用いた。

なお, アクリル樹脂である PMMA は, メタクリル酸メチルの重合体である。Fig. 2.1 に化学構造を示す。Table 2.2 に一般的な特性^{62,63)}について示す。工業的には, おもに溶液重合, 懸濁重合, 塊状重合で製造される。ラジカル重合で得られたポリマーは, シンジオタクチック成分に富んでおり, ガラス転移温度は約 100~115°C の間で, アセトン, クロロホルム, トルエンに溶け, メタノール, ヘキサンに不溶である。アニオン重合では高イソタクチック, 高シンジオタクチックなリビングポリマーの合成が可能である⁶⁴⁾。側鎖は嵩高いメチルエステル基から成る。硬度が高く, 非晶性で透明性が非常に高い。光の透過率, 屈折率が高く有機ガラスとして板ガラス, 光学レンズ, 照明器具, 大型水槽, 車両部品, 光ファイバー, 液晶保護フィルムなどに使われる。また, 歯科用の義歯, 義床としても使用されており, 身近な分野から最先端まで幅広く使用されている。

Table 2.1 Sample and molecular weight.

Sample name	Product name	Number-average molecular weight	Weight-average molecular weight
		M_n [g/mol]	M_w [g/mol]
PMw15	VHK	86,500	149,500
PMw50	BR85	241,100	498,500
PMw84	ACRYLIGHT-L	224,500	835,000
PMw144	ACRYCON-DAC	665,000	1,438,000

Each samples were provided by Mitsubishi rayon co., ltd.

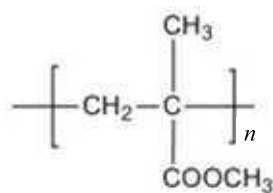
**Fig. 2.1** Chemical structure of PMMA.

Table 2.2 Properties of PMMA^{62,63}.

Item	Unit	Value
Density	—	1.19
Melting point	°C	
Glass transition temp.	°C	100~115
Continuous working temp.	°C	
Load-deflection temp.	°C	85
Mold shrinkage rate	%	0.3
Tensile strength	MPa	65
Breaking strain	%	3
Young's modulus	GPa	3
Transmission factor	%	93
Absorption coefficient	%	0.4
Refractive index	—	1.49
Temperature dependency of refractive index	°C ⁻¹	1.1×10^{-4}
Abbe number	—	57~58
Impact strength (Izod • notch)	kg • cm • cm ⁻¹	2.2~2.8
Hardness	Rockwell	M90
Friction factor	—	
Critical surface tension	mN/m	39
O ₂ concentration index	%	15~18
Volume resistivity	Ω • cm	$>10^{15}$
Permittivity	— (1MHz)	
Arc resistance	s	
Linear expansion coefficient	°C ⁻¹	0.7×10^{-4}
Chemical resistance (Organic solvent)	/	△
Chemical resistance (Strong acid/base)	/	○

2.2.2 キャストフィルムの作成

2.2.1 の試料を使用して溶媒キャスト法によりフィルムを作成した． Fig. 2.2 に本研究で使したフィルムの作成手順を示す． PMw15, PMw50, PMw84, PMw144 の 4 種類の各試料を，溶剤であるクロロホルムに対して重量パーセント濃度で 5 wt%になるように加え，マグネッスターラーを用いて攪拌し溶解させた．次に，この溶液を水平に置いたガラス板の上に流し込み，室温で 24 時間乾燥させた．このようにして作成したフィルムの成形履歴を除去するため，真空状態で 24 時間以上乾燥させ試料フィルムを完成させた．作成したフィルムの厚さは 25 μm 程度であり，極力一致するように調整した．

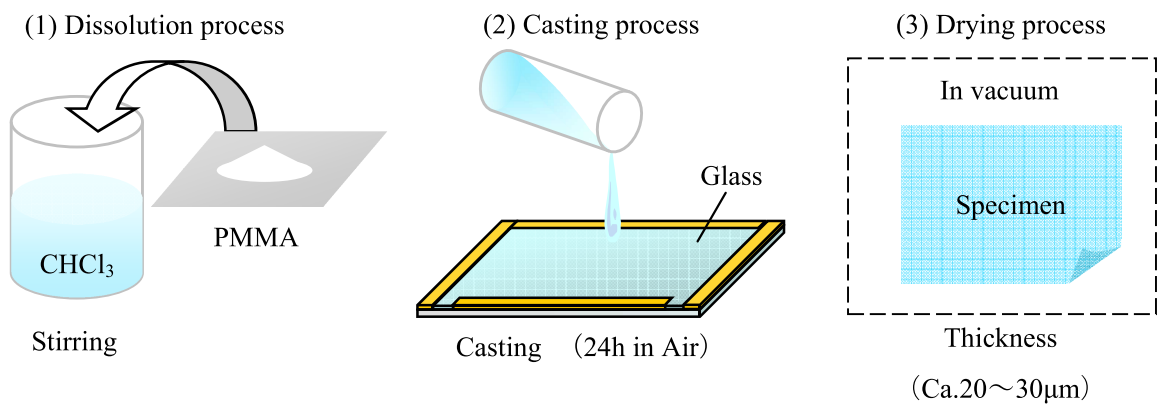


Fig. 2.2 Film preparation process.

2.2.3 フィルムの物性評価

2.2.3.1 絡み合い点間分子量

弾性, 粘性を併せ持つ高分子の力学的特性を分析する方法に動的粘弾性測定 (DMA) 法がある. 通常, 動的粘弾性測定では, 内部に蓄えられた応力を保持する弾性成分に相当する貯蔵弾性率 (E') と, 与えたエネルギーが熱となって逃げてしまう粘性成分に相当する損失弾性率 (E''), また E'' と E' の比であり, 振動吸収性を反映する損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性, 周波数依存性を測定する. これにより試料の分子運動に起因する転移やその温度についての情報が得られる.

DMA 測定では, 試料の膜厚が薄いと, 取付や測定が困難であるため, 100 μm 程度の厚さの試料を作成した. そして, 作成したフィルムを 10×30 mm の短冊状に切り出し, 動的粘弾性測定装置 (TA Instrument 製, DMA2980) を使用して, フィルムの貯蔵弾性率 (E') 等を測定した.

この装置は, 試料に正弦波を伝播させる時に生じるひずみを検出し, 応力とひずみの関係から試料の動的粘弾性を表す信号を検出するものである. 本研究では, 引張モードで測定を行い, 測定条件はそれぞれ, 測定温度を室温 (25°C) から 200 °C, 昇温速度を 5 °C/min, 静的張力 (Static force: DMA 測定時に試料に加える初期張力) を 0.01N, 振幅を 1 μm , 周波数を 10 Hz とした.

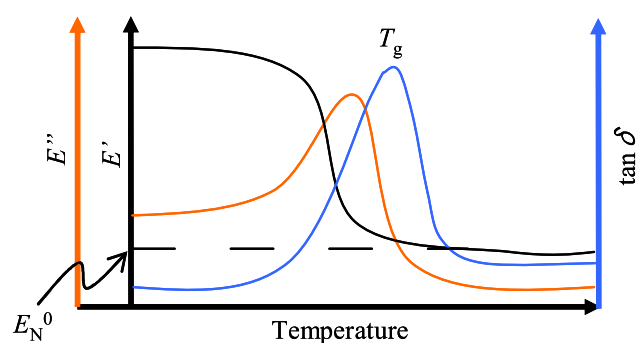


Fig. 2.3 DMA curves. E' , E'' , E_N^0 , and T_g are storage modulus, loss modulus, rubbery plateau modulus, and glass transition temperature, respectively. $\tan \delta$ is loss factor.

動的粘弾性解析によって得られる DMA 曲線の例を Fig. 2.3 に示す. $\tan \delta$ が最大となる温度はガラス転移温度 (T_g) である. T_g 以上の温度において, 温度が上がっても弾性率が変化せずほぼ平坦となる領域が現れる. このゴム弾性が現れる平坦領域をゴム状平坦領域という. 橋かけをもたない高分子が, 橋かけ網目をもつ高分子と同様にゴム弾性を示すのは, 分子鎖の絡み合いが橋かけと同等の役割をしていると報告されている⁶⁵⁾. 分子鎖の絡み合いの模式図を Fig. 2.4 に示す.

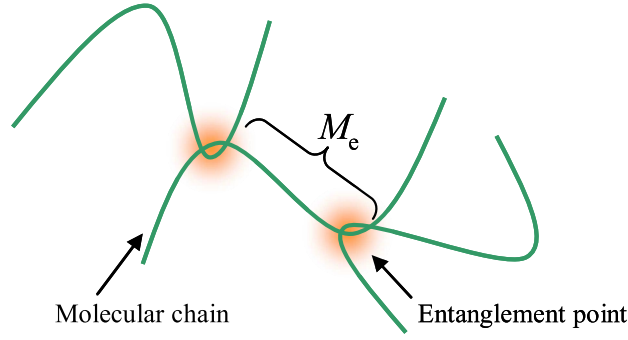


Fig. 2.4 Model of entanglement molecular weight (M_e) for polymer chain.

分子鎖同士の絡み合い点と絡み合い点の間の分子量が、絡み合い点間分子量 (M_e) と定義されている⁶⁵⁾。本研究では、このゴム状平坦領域での弾性率、すなわちゴム状平坦弾性率 E_N^0 を動的粘弾性解析 (DMA) による結果から求め、以下の式 (2-1) により絡み合い点間分子量を算出した⁶⁶⁾。

$$M_e = \frac{3\rho RT}{E_N^0} \quad \dots (2-1)$$

ここで、 M_e は絡み合い点間分子量[g/mol]、 ρ は試料の密度[g/cm³]、 R は気体定数である。図から求められる E_N^0 は、ゴム状平坦領域到達直後の 160 °C 付近での貯蔵弾性率[MPa]であり、 T はその時の温度[K]を用いた。

なお、試料の密度が同じ場合、数平均分子量が低くなるにしたがって分子鎖の数が増え、しいては分子鎖末端の数も増加する。分子鎖末端は分子鎖中心部に比べて運動性が高いため、緩和時間が短く、弾性率は減少する。末端の影響を考慮した場合、以下の式 (2-2) により、 M_e を補正できる⁶⁶⁾。

$$E_N^0 = \frac{3\rho RT}{M_e} \left(1 - \frac{2M_e}{M_n} \right)$$

よって、

$$M_e = \frac{3\rho RT}{\left(E_N^0 + \frac{6\rho RT}{M_n} \right)} \quad \dots (2-2)$$

この絡み合い点は化学結合と似た役割を果たす。例えば、ゴム弾性領域の条件下で外力を加えると、絡み合い点はほとんど動かず、その間の分子鎖が弾性的に引き伸ばされる。外力を取り除くとエントロピー的に安定な元の状態に戻る。この絡み合い点の寿命は分子量が大きいほど長く安定であるため、ゴム状平坦領域は分子量が大きいほど高温側まで現れる⁶⁷⁾。逆に分子量が減少し、絡み合い点間分子量より小さくなると、平坦領域は現れず流動する。

2.2.3.2 力学特性

作成したフィルムの力学特性を静的引張試験により評価した。各々のフィルムを 10×50 mm の短冊状に切り出し、10×10 mm の厚紙を両端に貼り付け補強した。この試料の両端 10 mm のところで、引張試験機 (TOYO BALDWIN 製, TENSILON-UTM-4-200) の上下のチャック部分に固定し、ゲージ長 30 mm, 引張速度 10 mm/min, 試験温度は室温 (25°C) の条件で引張試験を行った。これにより得られた Stress-Strain 曲線から、各フィルムについての破断強度, 破断ひずみ, ヤング率を求めた。Fig. 2.5 に一般的な Stress-Strain 曲線を示す。

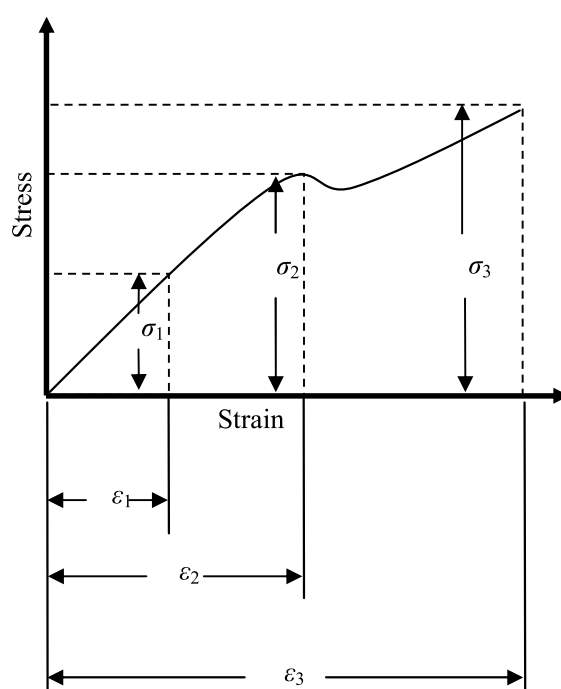


Fig. 2.5 Typical stress-strain curve. σ_1 , σ_2 , and σ_3 are proportional limit stress, yield stress, and breaking stress, respectively. ϵ_1 , ϵ_2 , and ϵ_3 are proportional limit strain, yield strain, and breaking strain, respectively.

ここで、応力 σ = 力[N] / 試料の断面積[m²]であり、ひずみ ϵ = 伸び[m] / 自然長 (ゲージ長) [m]である。また、 σ_1 は比例限での応力、 ϵ_1 は比例限でのひずみ、 σ_2 は降伏応力、 ϵ_2 は降伏ひずみ、 σ_3 は破断応力、 ϵ_3 は破断ひずみである。この時、試料のヤング率 $E = \sigma_1 / \epsilon_1$ である。

2.2.4 周期クレーズの複合

2.2.4.1 クレーズ処理

試料フィルムへのクレーズの複合は Fig. 2.6 に示すような処理装置を使用した。装置は、フィルムの送り機構（ローラー）、張力制御機構（おもり）および局所的な曲げを担う機構（処理刃）から構成されている。なお、処理刃は、ステンレス製で、巨視的には十分に鋭いが、微視的には先端が曲率を持つ。本実験で用いた処理刃の曲率半径は約 $90\text{ }\mu\text{m}$ である。クレーズ処理において、フィルムは一定張力（引張応力）下で装置内を送られ、クレーズ処理刃先端で局所的に曲げられる。その際、フィルムの曲げ部分の外周側には、引張応力に加えて曲げによる応力が加わる。この応力の和が、クレーズ発生応力（クレーズ発生の閾値となる応力）を超えた時、クレーズが発生する^{49,54)} (Fig. 2.6 (a))。このクレーズの層は、フィルムの表面及び断面において、処理方向に対し垂直方向に細長く真直ぐ成長し、特に断面では、曲げ外周表面から刃と接触する側の表面に向かって成長する。この時、クレーズの生成により、その部分の弾性率が低下するため、曲げ応力は大幅に低下する (Fig. 2.6 (b))。その結果、クレーズの発生と同時にフィルムに加わる応力はクレーズ発生応力以下に低下することになり、次のクレーズは、刃先が十分にクレーズ領域外に移動し、再び応力集中が起こるまでは生じない (Fig. 2.6 (c))。このため、クレーズはクラック、そして破断へと進行することもなく、自発的に繰り返し生じる。また、クレーズ処理においては、処理応力（引張応力に対応）、処理角度 θ （曲げ応力に対応）、処理速度（フィルムの送り速度）、および処理回数や処理方向（フィルムの送り方向（巻上げ、もしくは巻き下げ））の調整により、複合されるクレーズの形態を変化させられる⁶⁰⁾。

本研究では、2.2.2 で作成したフィルムに対しクレーズ処理を行った。各フィルムを幅 2 cm、長さ約 20 cm の短冊状に切り出し、フィルム的一方の端をテープでローラーに貼り付け、Fig. 2.6 に示すようにフィルムが刃先を通る経路で設置した。次に、もう一方の端を両面テープと厚紙で補強し、厚紙部分におもりを取り付けた。その後、装置を作動させ、クレーズを複合した。

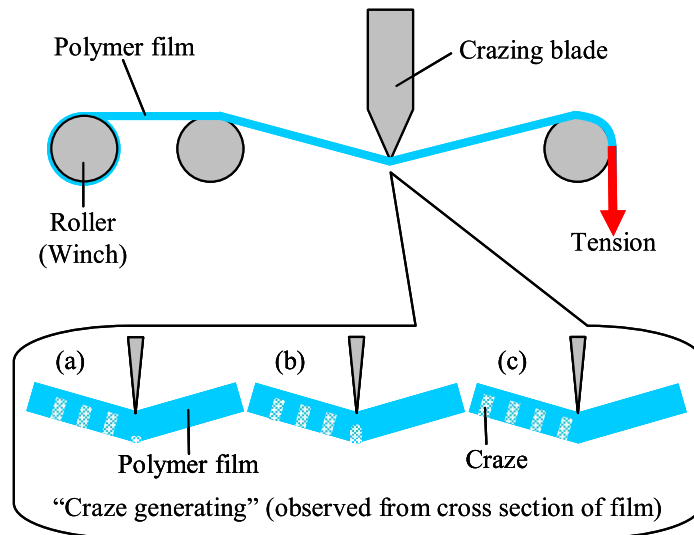


Fig. 2.6 Schematic diagram of craze processing. The craze processing device consists of a film feed system, a tension control part, and a local bend processing part. (a) The craze is induced owing to stress concentration at the tip of the crazing blade. (b) The Young's modulus of the section of the film where the craze is induced decreases. (c) Further craze is not induced until the section, where a craze has been induced, moves away from the tip of the crazing blade.

2.2.4.2 クレーズ処理条件

クレーズ処理装置は、荷重による応力の制御だけでなく、刃の位置の変更による処理角度の制御、及び処理速度の制御が可能である。試料フィルムについて、各条件を制御し、室温でクレーズ処理を行った。クレーズ処理条件を Table 2.3 に示す。なお、クレーズ処理は、フィルムの片方の面に対して 1 回行い、処理方向はフィルムを巻き上げる方向である。

Table 2.3 Craze processing condition for PMMA films.

Processing condition	Set value
Processing rate [mm/min]	10, 50, 160, 370, 600
Processing stress [MPa]	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 13
Processing angle [°]	95, 105, 115, 122, 130, 137, 145

2.2.5 周期クレーズの複合形態の評価

2.2.5.1 周期クレーズの複合形態

クレーズの複合形態の評価として、クレーズ処理されたフィルムの光学顕微鏡写真、および走査型電子顕微鏡の画像より、クレーズ間隔、クレーズ幅、およびクレーズ深さを測定した。この時、クレーズ幅とは、クレーズ領域の長さ（クレーズ処理方向に対し平行方向）を示し、クレーズ間隔とは、非クレーズ領域の長さ（クレーズ処理方向に対し平行方向）を示す。また、クレーズの深さとは、フィルムの厚さ方向へ成長したクレーズの長さの、膜厚に対する割合である。その概略図を Fig. 2.7 に示す。

なお、クレーズ深さの測定では、光学顕微鏡観察の場合、十分に鋭い刃でフィルムを切断し、その断面を観察した。SEM の場合、液体窒素中でフィルムを曲げにより切断し、その断面を観察した。

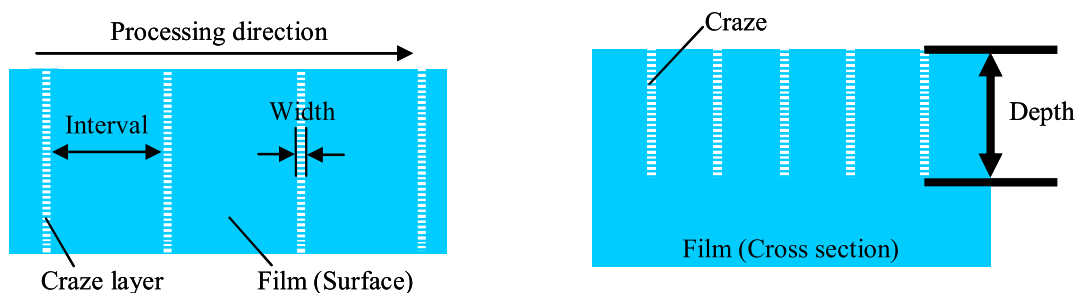


Fig. 2.7 Schematic diagram of craze morphology for sample film.

2.2.5.2 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による複合形態の評価

作製したフィルム(クレーズ未処理, クレーズ処理)について, 光学顕微鏡(Nikon 製 MEASURESCOPE, MM-22) もしくは走査型電子顕微鏡(HITACHI 製, PC-SEM, S4300 又は S-4800) を使用し, 周期クレーズの複合形態を観察した.

光学顕微鏡観察は, 材料における染色の度合いなど色情報が欲しい場合に適している. また, 分解能は低いのが容易に拡大像を観察できるため, 可視光の波長より大きい物体を観察するのに適している. 本研究では, 透過光を使用し観察を行った. この場合, フィルム厚さ方向の各断面においてクレーズを通過する透過光が散乱するため, クレーズは黒い帯のように見える. 撮影は USB カメラとパソコンを用いて行い, データはデジタルファイルとして保存した.

走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope, SEM)は, 加速電圧の印加によって電子銃から放出された電子線を, 電子レンズを通して収束させ, 対物レンズによって試料上に焦点を結ばせ, 偏向コイルによって細かく絞った電子線を左右に振動させながら上下に走査させ, 試料に照射させる. 試料表面からその形態や状態を反映した二次電子が放出される. この二次電子を検出器でとらえ, CRT に拡大像を形成させている. この装置の概略図を Fig. 2.8 に示す. 走査型電子顕微鏡では, 電子線を利用するために, 通常, 薄い金が蒸着される. 本実験では, 導電性のないクレーズ未処理, およびクレーズ処理されたフィルムについて, イオンスパッター(HITACHI 製 ION SPATTER, E-1030) を使用して真空下で白金・パラジウムを薄く(数十 nm 程度)蒸着するか, オスミウムコーター(メイワフォーシス製, NE01044) を使用して真空化でオスミウムを薄く(数十 nm 程度)蒸着するかし, 観察を行った. この装置では, 厚さ 0.5 mm までの試料の表面構造を 3 nm の分解能で観察することができる.

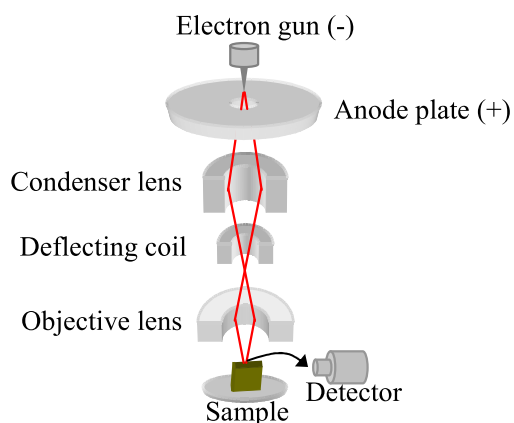


Fig. 2.8 Schematic diagram of SEM.

2.3 結果と考察

2.3.1 周期クレーズの複合

2.3.1.1 周期クレーズの複合形態

Fig. 2.9 はクレーズ処理した PMMA フィルムの光学顕微鏡写真及び SEM 写真である。処理角度、処理応力、処理速度はそれぞれ 110° 、13 MPa、10 mm/min である。Fig. 2.9 (a) は表面の光学顕微鏡写真であり、垂直方向の黒い縞が、光を散乱したクレーズ層である。ここで、左右方向が処理時のフィルム移動方向であり、クレーズ層は刃先の摩擦により生じたキズでないことがわかる。また、Fig. 2.9 (b) は表面の SEM 写真であり、図中の白線間がクレーズである。Fig. 2.9 (c) は断面写真の光学顕微鏡写真であり、Fig. 2.9 (a) の左右方向を切断面としている。フィルムの厚さ方向にクレーズが成長していることが分かる。

なお、SEM により観察を行った場合、クレーズ幅は、導電化処理時に熱が加わってクレーズが若干緩和してしまうため、本来の値よりも若干狭く観察される。一方、光学顕微鏡による評価の場合は、クレーズ層と非クレーズ層の界面による反射や散乱などにより、SEM で測定した場合よりも、幅が広く観察される。しかし、どちらも、本来のクレーズ幅に依存するものである。そのため、本章では、クレーズの複合形態を調べる際、SEM による測定結果を用いた。また、第 5 章で述べる気体透過性との比較に関しては、光学顕微鏡による測定結果を用いている。

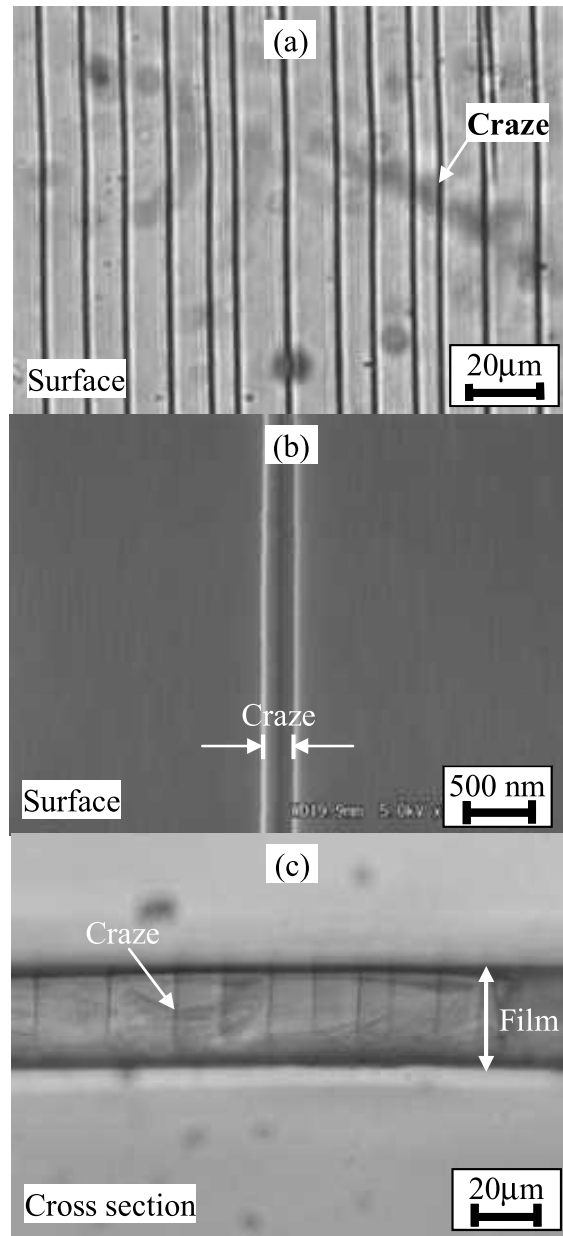


Fig. 2.9 Images of crazed PMMA film (thickness: 25 μm , processing condition: 13 MPa (processing stress), 110° (processing angle), 10 mm/min (processing rate)). (a) Surface image using an optical microscope, (b) surface image using SEM, (c) cross-sectional image using an optical microscope. Processing direction is horizontal direction for image.

2.3.1.2 周期クレーズの複合形態に対する高分子種の影響

Fig. 2.10 は、周期クレーズを複合したポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、および PMMA のフィルム表面の SEM 画像である。なお、各試料はフィルム片面にのみクレーズ処理を施した。結晶性の PVDF や PP と比較すると、非晶性の PS や PMMA のクレーズ層は鋭く線状に成長していることがわかる。また、PS は PMMA と同様に線状クレーズがみられたが、PMMA に比べてクレーズ層の周期構造が乱れている。ここで、乱れというのは、クレーズが分岐したり、直線状でなく蛇行したり、フィルムの端から端まで成長できずに途切れてしまうことにより、周期性が低くなることを指す。この乱れの原因としては、結晶の存在や、フィルム表面および内部の欠陥があげられる。これより、非晶性高分子は、結晶によるクレーズの発生や成長に対する阻害がないため、結晶性高分子に比べ、鋭く直線的なクレーズを複合することができたと分かる。また、Wu によると、PS は PMMA よりもクレーズ発生応力が低い⁴⁹⁾ため、欠陥の影響を受けやすく、乱れが大きくなったと考えられる。以上より、乱れの少ない PMMA はクレーズ層の形態制御を行う上で適した材料であるといえる。

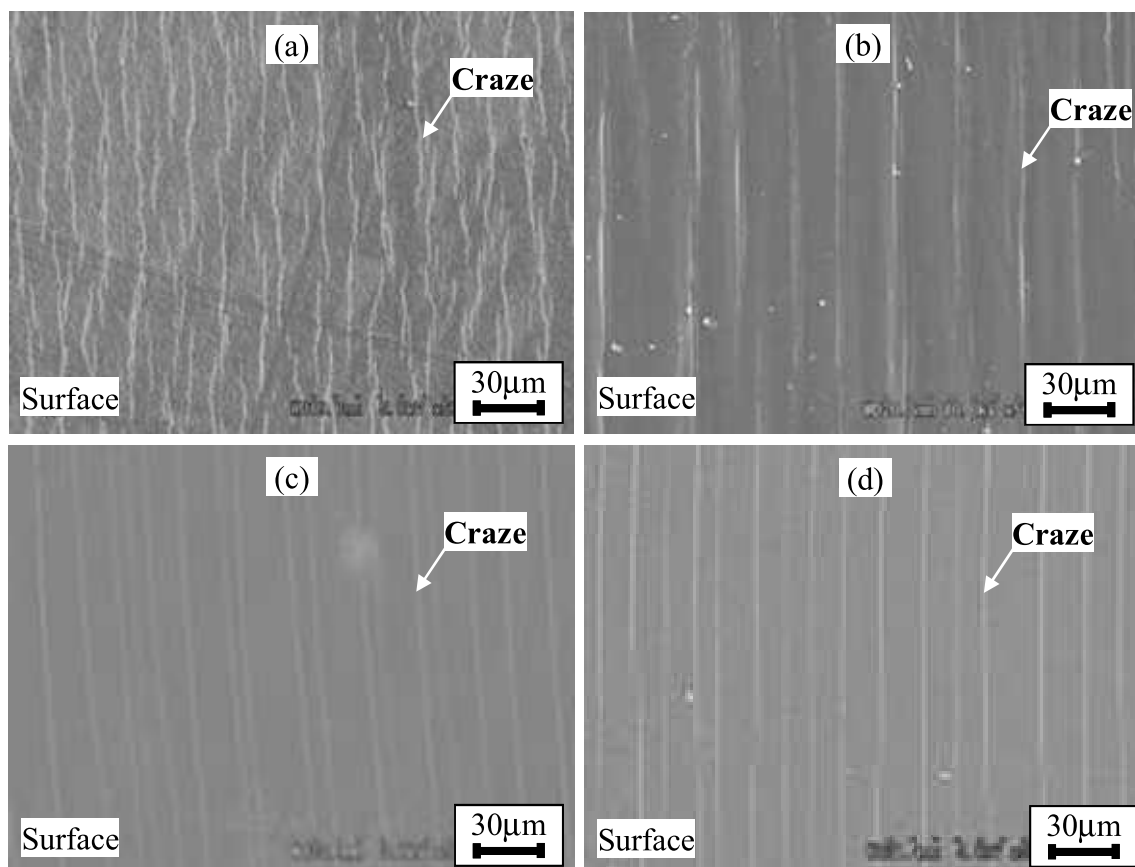


Fig. 2.10 SEM images of crazed films. (a) Crazed PVDF film, (b) crazed PP film, (c) crazed PS film, (d) crazed PMMA film. PVDF (KYNAR720) was obtained from Mitsubishi chemical co., ltd. PP (PGR25) was obtained from Nisseki plasto co., ltd. PS was obtained from Scientific Polymer products, Inc.

2.3.1.3 周期クレーズの複合形態に対する分子量の影響

第1章の1.2.3で述べたように、クレーズ発生応力は絡み合い点間分子量に依存⁴⁶⁾する。そのため、仮に、試料中の高分子鎖の絡み合いを制御できれば、クレーズの複合形態を制御できる可能性がある。しかし、一般に、絡み合い点間分子量は高分子種に固有の量⁶⁷⁾のため、重量平均分子量や数平均分子量に依存しないと言われている。そこで、この点に関し、分子量の異なる4種類の試料を用意し、検証する。

重量平均分子量の異なる4種類のPMMA (PMw15, PMw50, PMw84, PMw144) を濃度5 wt%でキャスト成形し、処理速度10 mm/min, 処理応力7 MPa, 処理角度110°でクレーズ処理を行った。各フィルムの力学特性および絡み合い点間分子量をTable 2.4に示す。Fig. 2.11はクレーズ間隔の重量平均分子量依存性を示す。クレーズ間隔は、重量平均分子量に依存せず、一定である。つまり、重量平均分子量はクレーズ間隔に影響を与えなかった。これは、上記の通り、絡み合い点間分子量が重量平均分子量に依存性せず、高分子鎖の絡み合い、しいてはクレーズ発生応力に変化がなかったためである。これにより、同一処理条件下ではクレーズ間隔に変化が現れなかったと考えられる。

これに関連して、2.2.3.1に示した方法により試料のゴム状平坦弾性率を測定し、その値を用いて式(2-1)より絡み合い点間分子量を算出したところ、絡み合い点間分子量は、試料の重量平均分子量が小さくなるに従い大きくなる傾向を示した。しかし、これには分子鎖末端の数に関係していると考えられるため、末端の影響を考慮し、式(2-2)を使用して絡み合い点間分子量を補正した(M_e')。その結果、本研究で用いた試料の絡み合い点間分子量は、どれも文献値^{49,54,68,69)}である9200 g/molに近い値となったが、重量平均分子量の低い領域において絡み合い点間分子量が高くなる傾向が若干残った。つまり、重量平均分子量（もしくは数平均分子量）が数万程度の低分子量域では、絡み合いが疎になり、クレーズが発生しやすくなる可能性がある。この点に関しては、第3章で調べる。

なお、この結果より、試料の分子量が高分子量の場合、分子量はクレーズ間隔に影響を与えないので、以降の研究では、重量平均分子量144万のPMw144を5wt%でキャスト成形したフィルムを使用した。

Table 2.4 Mechanical properties and entanglement molecular weight of PMMA films.

Sample name	Young's modulus [GPa]	Breaking stress [MPa]	Breaking strain [%]	Entanglement molecular weight	
				M_e [g/mol]	M_e' [g/mol]
PMw15	1.36	41.0	3.91	10800	8600
PMw50	1.37	45.9	4.61	12500	11300
PMw84	1.49	46.7	4.54	7400	6900
PMw144	1.56	50.0	4.49	8400	8200

M_e was calculated using equation (2-1). M_e' is the value of which M_e was corrected for the influence of ends of molecular chain, and it was calculated using equation (2-2).

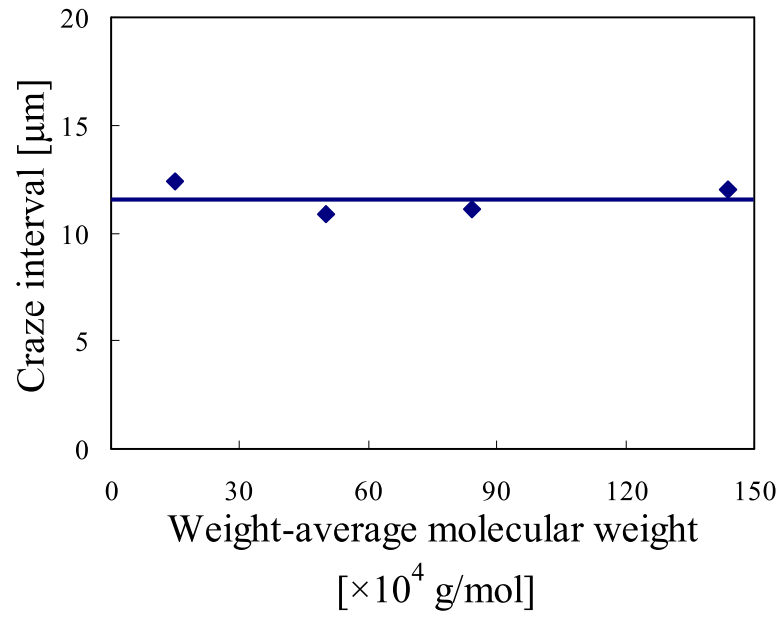


Fig. 2.11 Relation between craze interval and weight-average molecular weight of PMMA film (thickness: 25 μm, processing condition: 7 MPa (processing stress), 110° (processing angle), 10 mm/min (processing angle)).

2.3.1.4 周期クレーズの複合形態に対するクレーズ処理条件の影響

2.3.1.4.1 処理速度依存性

一般に、高分子の弾性率は変形速度が速くなるにしたがい、高くなる。そのため、処理速度が高速になると、フィルムの見かけの弾性率が高くなり、フィルムに加わる曲げ応力が大きくなる可能性がある。しいては、周期クレーズの複合形態が変化する可能性がある。そこで、ここでは、周期クレーズの複合形態に対する処理速度の影響を調べる。なお、処理速度とはフィルムの送り速度のことである。

PMw144 のフィルムに対して、処理角度 110° 、処理応力 7 MPa、処理速度 (10 mm/min, 50 mm/min, 160 mm/min, 370 mm/min, 600 mm/min) でクレーズ処理を行った。Fig. 2.12 はクレーズ間隔の処理速度依存性、Fig. 2.13 はクレーズ幅の処理速度依存性、Fig. 2.14 はクレーズ深さの処理速度依存性を示した図である。クレーズ間隔、クレーズ幅、クレーズ深さともに、処理速度に依存せず一定である。これより、PMMA を使用し、処理速度が 600 mm/min 以下であった本実験の場合、処理速度の上昇による見かけの弾性率上昇は、クレーズの複合形態に影響を与えないことが明らかとなった。さらに、PMMA を使用した本実験の場合、処理速度 600 mm/min であっても、クレーズが十分に成長できたため^{70,71)}、周期クレーズの複合形態に変化が現れなかったと考えられる。

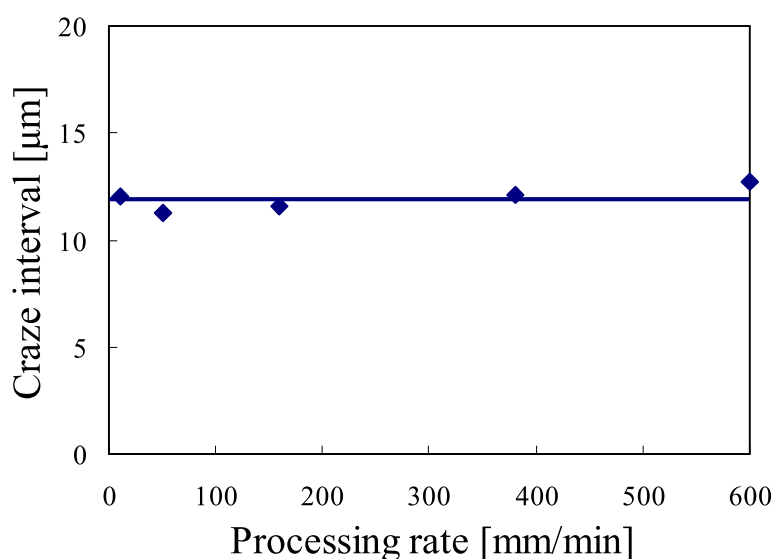


Fig. 2.12 Relation between craze interval and processing rate of crazed PMw144 film. (Processing condition: 7 MPa, 110°)

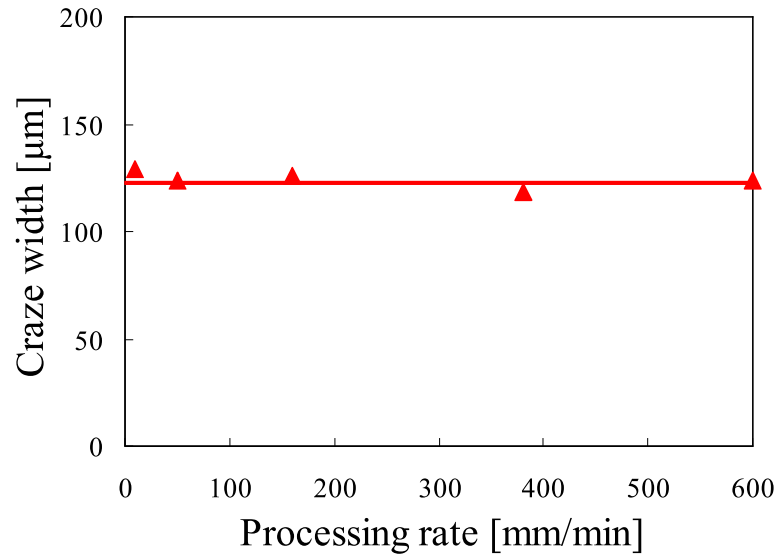


Fig. 2.13 Relation between craze width and processing rate of crazed PMw144 film. (Processing condition: 7 MPa, 110°)

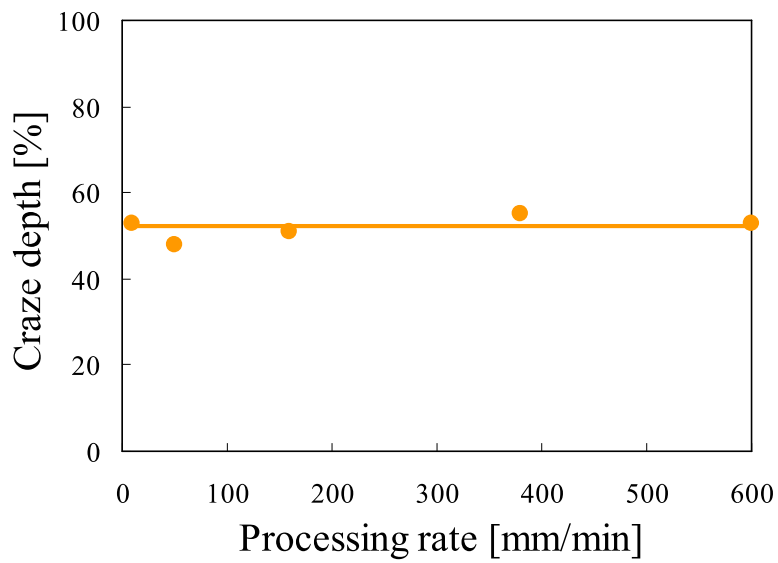


Fig. 2.14 Relation between craze depth and processing rate of crazed PMw144 film. (Processing condition: 7 MPa, 110°)

2.3.1.4.2 処理応力依存性

ここでは、周期クレーズの複合形態に対する処理応力の影響を調べる。なお、処理応力とはフィルムに加わる初期張力（応力）のことである。

PMw144 のフィルムに対して、処理角度 110° 、処理速度 10 mm/min、処理応力 (1 MPa, 2 MPa, 3 MPa, 4 MPa, 5 MPa, 6 MPa, 7 MPa, 10 MPa, 13 MPa) でクレーズ処理を行った。なお、本実験条件下では 14MPa で処理した際にフィルムが破断したため、13MPa がクレーズ複合の限界に近い条件である。

Fig. 2.15～2.17 には、クレーズ間隔の処理応力依存性、クレーズ幅の処理応力依存性、クレーズ深さの処理応力依存性をそれぞれ示した。その結果、クレーズ間隔は処理応力が大きくなるにしたがい狭まったが、クレーズ幅は広まった。また、クレーズ深さは処理応力が大きくなるにしたがい深まった。つまり、処理応力の増加にしたがい、刃先での応力集中が大きくなった結果、クレーズ幅は広がり、クレーズ深さは深くなる。また、刃先での応力集中が大きくなり、応力の集中と開放の周期が短くなった結果、クレーズ間隔は狭まる。

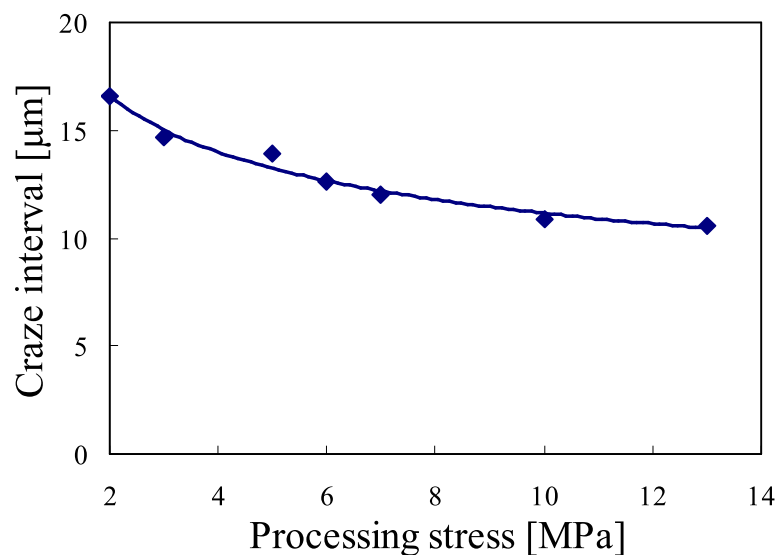


Fig. 2.15 Craze interval of crazed PMw144 film depending on processing stress.
(Processing condition: 110° , 10 mm/min)

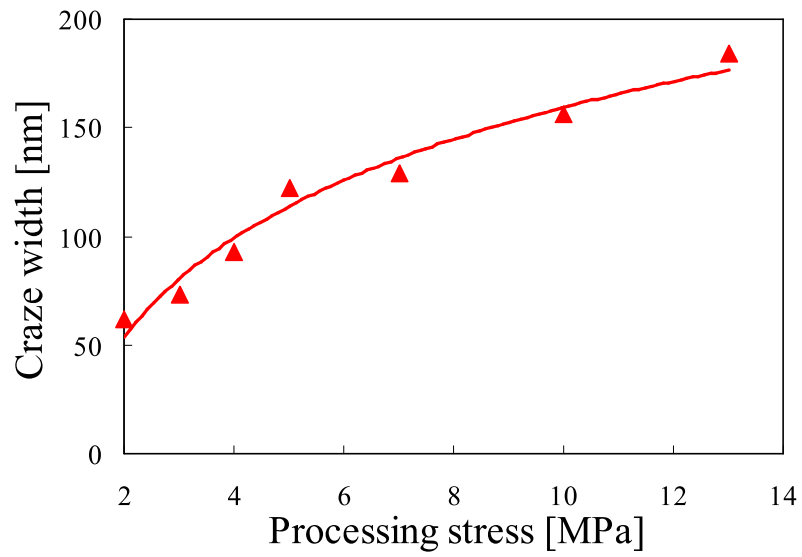


Fig. 2.16 Craze width of crazed PMw144 film depending on processing stress. (Processing condition: 110°, 10 mm/min)

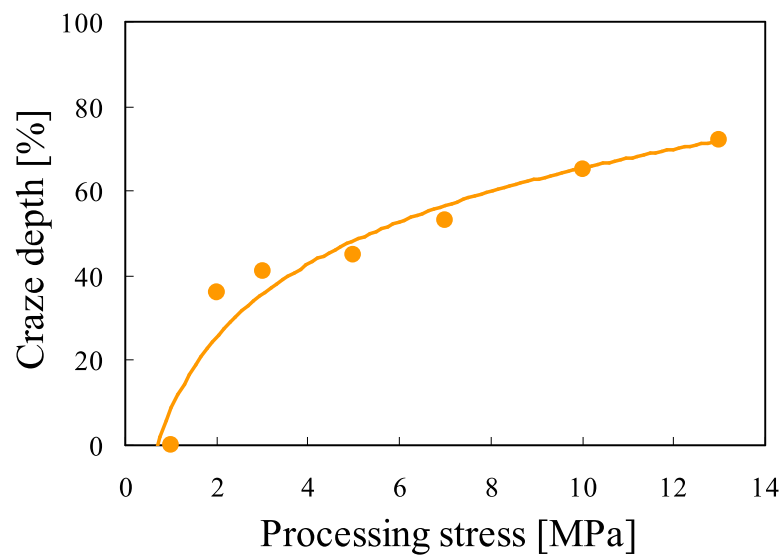


Fig. 2.17 Craze depth of crazed PMw144 film depending on processing stress. (Processing condition: 110°, 10 mm/min)

2.3.1.4.3 処理角度依存性

ここでは、周期クレースの複合形態に対する処理角度の影響を調べる。なお、処理角度とは巨視的に観察した場合のフィルムの曲げ角度のことである。

PMw144 のフィルムに対して、処理速度 10 mm/min, 処理応力 7 MPa, 処理角度 (115°, 122°, 130°, 137°, 145°) でクレース処理を行った。Fig. 2.18 はクレース間隔の処理角度依存性を示した図である。クレース間隔は、処理角度が小さくなるにしたがい狭まった。また、この図は、クレース間隔の処理応力依存性の図 (Fig. 2.15) を左右反転させたような形になっている。これより、処理角度が小さくなることは、処理応力が大きくなることと等価であると考えられる。つまり、処理角度が小さくなるにしたがい刃先での応力集中が大きくなるため、クレース間隔は狭まる。

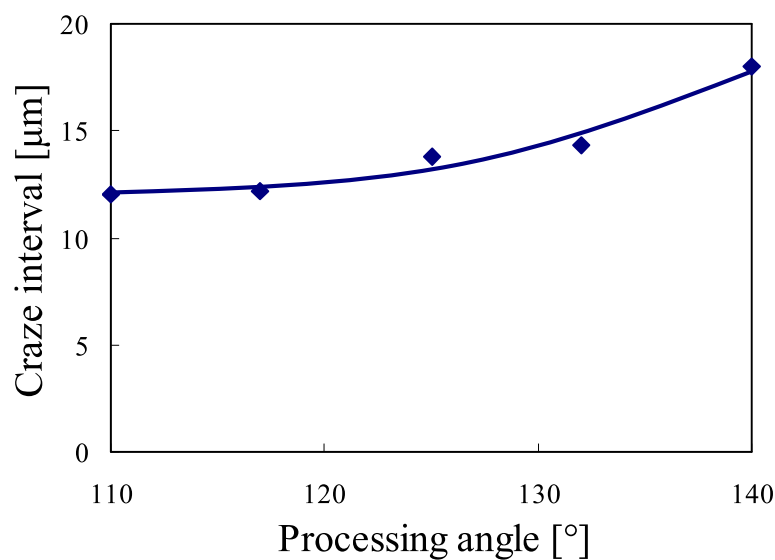


Fig. 2.18 Craze interval of crazed PMw144 film depending on processing angle. (Processing condition: 7 MPa, 10 mm/min)

2.3.2 周期クレーズの形成機構

2.3.2.1 絡み合い密度とクレーズ発生応力

クレーズは、刃先においてフィルムにかかる最大応力がクレーズ発生応力⁴⁹⁾以上になった部分から発生し始める。そのため、クレーズ発生応力は、クレーズの発生・成長時にかかる最大応力を推定するための重要な因子である。本研究で実測した試料フィルムの絡み合い点間分子量は、既出のように 8200 g/mol である。この絡み合い点間分子量と密度 (Table 2.5) から第 1 章の 1.2.3 で紹介した式 (1-3) を用い、絡み合い密度を求めると、0.153 mmol/cm³ であった。また、試料フィルムのクレーズ発生応力を、式 (1-4) を用いて求めた結果、24.6 MPa であった。溶融状態で求めた絡み合い点間分子量の文献値、およびクレーズ発生応力の実測値の文献値^{49,54,68,69)}は、それぞれ 9200 g/mol, 約 30 MPa であったが、試料の成形法や成形条件が異なれば、その成形履歴も異なるため、絡み合い点間分子量やクレーズ発生応力に多少の差異が生じる。そのため、本研究では実測したゴム状平坦弾性率を用い、その結果から得た値を採用した。Table 2.5 に計算結果を示す。

Table 2.5 Entanglement molecular weight and craze-generating stress of PMMA.

	ρ [g/cm ³]	M_e [g/mol]	ν_e [mmol/cm ³]	σ_c [MPa]
Reference ^{49,54,68,69)}	1.17	9200	0.127	30
Experiment	1.25	8200*	0.153	24.6

ρ , M_e , ν_e and σ_c are density, entanglement molecular weight, entanglement density, and craze-generating stress, respectively. *Experimental value of M_e means corrected M_e (M_e'). Reference value of M_e was calculated by rubbery plateau modulus (G_N^0) of sample (extrudate) which was measured by shear mode of DMA measurement. Experimental value of M_e was calculated by rubbery plateau modulus (E_N^0) of sample (solvent casted PMw144 film) which was measured by tensile mode of DMA measurement.

2.3.2.2 フィルムにかかる最大応力の推定

前述のように、クレーズは局所的な曲げによって応力が起こり発生している。しかし、その曲げ半径がどのように決まるかは分かっていない。また、クレーズ処理装置の刃は巨視的には十分に鋭いが、微視的にはマイクロメートルのオーダーの先端曲率半径を持つ。ここでは、フィルムが刃先の形状に沿って曲がるとした場合（以下、仮定 1）と、刃先の形状に沿わず処理条件によって曲率が決まるとした場合（以下、仮定 2）の 2 パターンを仮定（Fig. 2.19）して、それぞれ最大応力を推定する。そして、実験結果との比較から、どちらの仮定が妥当か決定する。

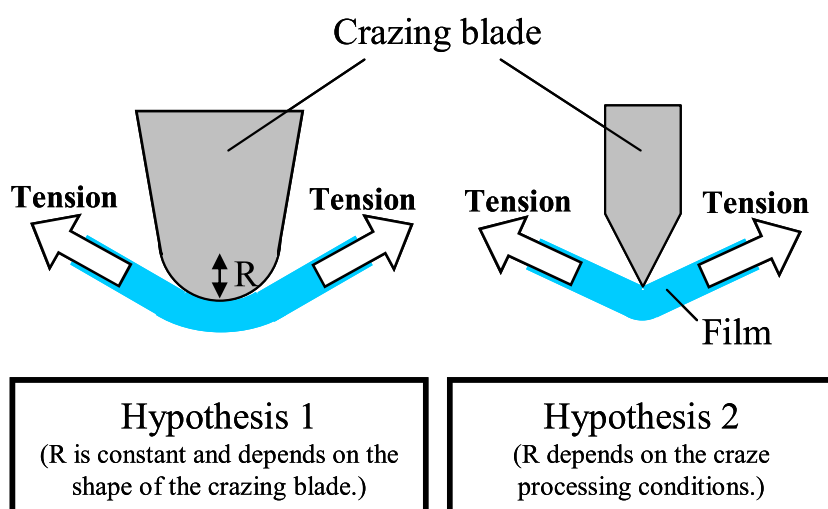


Fig. 2.19 Pattern diagrams of the craze processing at the tip of the crazing blade according to hypothesis 1 (left) and hypothesis 2 (right).

仮定 1 の場合は、最大応力は、刃先形状（先端曲率半径）に依存し、一定である曲げ応力と、処理応力（引張応力）の和である。仮定 2 の場合は、処理条件によって変化する曲げ応力と、処理応力の和である。仮定 2 の場合、まず、フィルムには元々、初期張力として引張力が加わっており、これがフィルムに内力として加わる（Fig. 2.20 (a)）。また、フィルムは外力として刃に対して力を及ぼす。この外力は、フィルムを線形弾性体として扱った場合、刃先に垂直な方向の成分と水平な方向の成分に分解できる（Fig. 2.20 (b)）。水平方向成分は、フィルムが水平方向から刃先を押す力であり、ここでは左右対称のため、右方向水平成分と左方向水平成分は打ち消しあう。垂直方向成分は、フィルム（はり）を垂直方向から押す力となり、フィルムは力の水平方向成分を力点とした 3 点曲げの状態となる（Fig. 2.20(c)）。この 3 点曲げによりフィルムの曲率半径が決まり（Fig. 2.20 (d)）、これにより発生した曲げ応力がフィルムに内力として加わる。ただし、刃先での曲げの形状は複雑である。はりに該当する部分は放物線状に曲がり、曲率半径が一定ではない。曲率半径は、作用点部分で最大となり、支点側に近づくにつれ徐々に小さくなる。そのため、形状および曲率半径の決定が難しい。

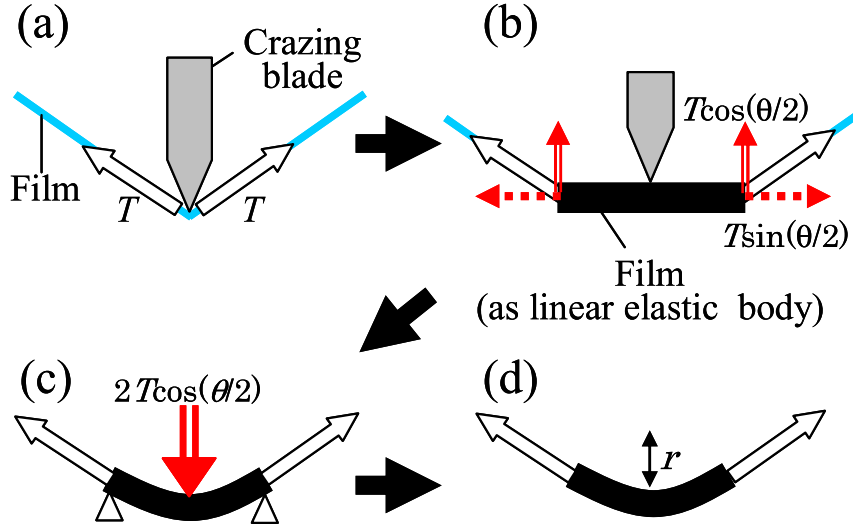


Fig. 2.20 Pattern diagrams of the craze processing according to hypothesis 2. (a) The film is bent by the tip under a constant tension. (b) The film is assumed to be a linear elastic body and the force applied to the film is resolved into vertical and horizontal components. (c) The vertical component becomes the applied force (load point) of the three-point bending of the film. (d) The curvature is determined by the three-point bending.

よって、本研究では、クレーズ深さの実験結果を元に、曲率半径を逆算し、最大応力を推定する。以下に、計算方法を示す。

$$\sigma_{t1} = \frac{T}{bh} , \sigma_{t2} = \frac{T}{bh} \quad \dots (2-7)$$

$$\sigma_{b1} = \frac{Et}{R} , \sigma_{b2} = \frac{Et}{r} \quad \dots (2-8)$$

$$\sigma_{\max 1} = \sigma_{t1} + \sigma_{b1} , \sigma_{\max 2} = \sigma_{t2} + \sigma_{b2} \quad \dots (2-9)$$

ここで、 b は試料幅[m]、 h は試料膜厚[m]、 T は処理張力[N]、 E は試料のヤング率[Pa]、 t は試料の中立面から最表面までの距離[m]、 R は仮定 1 での曲率半径[m]（一定）、 r は仮定 2 での曲率半径[m]（処理角度等の処理条件に依存）、 σ_{t1} および σ_{t2} は仮定 1、仮定 2 での引張応力[Pa]、 σ_{b1} および σ_{b2} は仮定 1、仮定 2 での曲げ応力[Pa]、 $\sigma_{\max 1}$ および $\sigma_{\max 2}$ は仮定 1、仮定 2 での最大応力[Pa]である。式 (2-7) および式 (2-8) は、古典力学の引張理論および曲げ理論に、それぞれ基づいている。

なお、クレーズが発生すると、クレーズ部分の弾性率はクレーズ発生前の試料の弾性率に比べ大幅に低下する。Schirrer ら⁷²⁾によると、クレーズの弾性率は試料の弾性率の約 125 分の 1 となる。このため、クレーズ部分に加わる曲げ応力は大幅に低下する。また、Fig. 2.21 に示したように、フィルムを断面方向から観察した場合、クレーズが発生した部分は、弾性率の低いクレーズと弾性率の高い母材の積層材料のようになる。積層材料では、曲げの中立面は弾性率の高い側（本実験の場合、フィルムが刃と接している側の表面方向）に移動する。しかし、クレーズの弾性率は母材に比べて大幅に低く、その寄与は無

視できる程であるため，新しい中立面から曲げの外周表面までの距離は，クレーズ深さを t_c とすると， $t_c + (h - t_c)/2$ となる．この時，最大応力が加わる面は，膜厚方向へ成長したクレーズの先端と母材との界面となる ($t = (h - t_c)/2$)．この中立面の移動とそれに起因するクレーズの成長は，最大応力がクレーズ発生応力以下になるまで繰り返される．なお，クレーズの成長が十分に早いため，ここでは曲率の変化はないものとした．

$$t_{c1} = \frac{R}{E}(\sigma_{t1} - \sigma_c) \quad t_{c2} = \frac{r}{E}(\sigma_{t2} - \sigma_c) \quad \dots (2-10)$$

ここで， σ_c はクレーズ発生応力[Pa]， t_{c1} および t_{c2} は仮定1，仮定2でのクレーズ深さ[m]である．

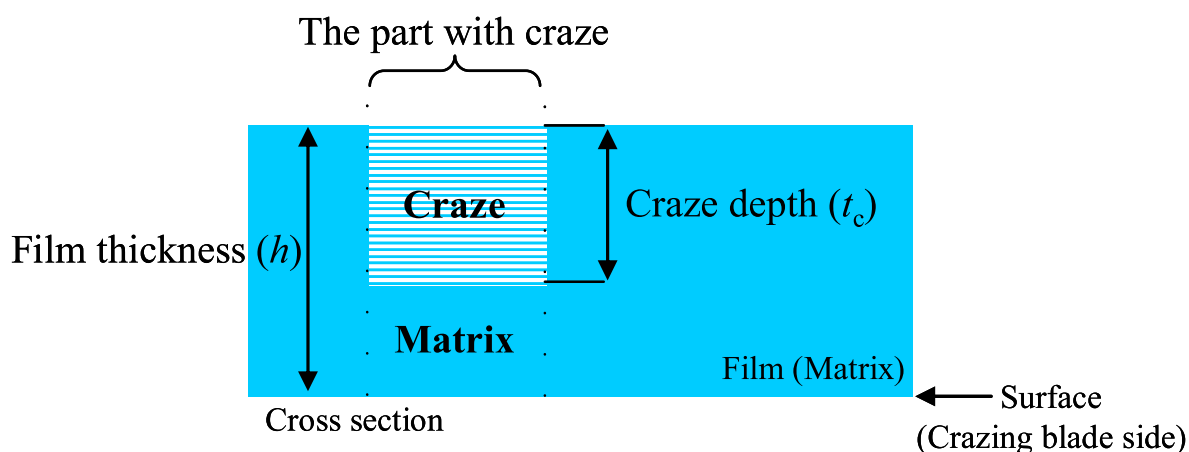


Fig. 2.21 Schematic diagram of cross section of crazed film. Bottom surface of the figure is film surface of crazing blade side. Film thickness and craze depth are h and t_c respectively. The part with craze is similar to laminated material which consists of craze and matrix.

本実験条件下では，フィルムは処理応力 13MPa より大きい処理応力において破断した．ただし，このときフィルムには，フィルムと刃先の摩擦による力が加わってしまっていた．また，フィルムが刃の押込みによる弾性変形をしていた場合，その影響も考えられる．よって，本論文では処理応力 13 MPa の時に，最大応力は試料フィルムの破断応力 50.0 MPa に相当すると考えた．仮定1の場合，曲げによる応力は $50.0 - 13.0 = 37.0$ MPa であり，その値から曲率半径が逆算できる．仮定2の場合も，処理応力 13 MPa の時に最大応力が破断応力 50.0 MPa に相当するとする．また，Fig. 2.17 のクレーズ深さの結果より，クレーズが発生し始める処理応力は約 1 MPa であるので，この処理応力をクレーズ発生応力に相当するとする．ここで，実験結果のクレーズ深さの近似式 ($Y = 24.7 \cdot \ln(X) + 8.5$, Y : Craze depth [%], X : Processing stress [MPa]) より，クレーズは処理応力 13 MPa のときに 72.0%の深さになり，10 MPa のときは 65.4%になる．13 MPa のときの深さを 1 とすれば，10 MPa のときの深さは 0.91 である．また，仮定2において，処理応力 13 MPa のときの曲率半径は 527 μm であり，処理応力 1 MPa のときの曲率半径は 835 μm である．

上記と同様に 13 MPa のときの深さを 1 とすると、10 MPa のときは $527 \mu\text{m} + (835 \mu\text{m} - 527 \mu\text{m}) \times (1 - 0.91) = 555 \mu\text{m}$ となる。曲率半径が 555 μm になるときの最大応力、クレーズ深さを計算すると、それぞれ 45.1 MPa, 58.3% となる。このように、処理応力に対応する最大応力、クレーズ深さを決定する。Table 2.6 にその対応関係を示す。

Table 2.6 Experimental and calculated values of the craze depth, following hypothesis 2.

Processing stress [MPa]	Craze depth (Experimental) [%]	Radius [μm]	Maximum stress [MPa]	Craze depth (Calculated) [%]
1.0	0	835	24.4	0
2.0	25.6	724	28.9	15.9
3.0	35.7	681	31.6	24.4
5.0	48.3	629	36.0	36.6
7.0	56.6	592	39.9	46.4
10.0	65.4	555	45.1	58.3
13.0	72.0	527	50.0	68.5

(Film thickness is 25 μm . Processing condition: 110°, 10 mm/min)

A processing stress of 13 MPa corresponds to a breaking stress (50.0 MPa) for the PMMA films. Therefore, the maximum stress applied to PMMA films is 50.0 MPa when the processing stress is 13.0 MPa. Table shows calculated values of radius, maximum stress, and craze depth, obtained using equations (2-7), (2-8), (2-9) and (2-10) on the basis of experimental values at a processing stress of 13.0 MPa.

Fig. 2.22 に、仮定 1 の場合と、仮定 2 の場合の最大応力とクレーズ深さの関係を表す。また、Fig. 2.23 は、Fig. 2.22 を、処理応力と最大応力の関係に変換した図である。仮定 1 の場合は、処理応力 0 MPa でも曲げによって 37 MPa の最大応力がかかることになり、処理応力が大きくなるにしたがって、線形的に最大応力が大きくなっていく。また、算出した刃の曲率半径は 527 μm であるが、光学顕微鏡による実測は約 90 μm であった。この点からも、フィルムが刃先に沿う形で曲がるとは考え難い。仮定 2 の場合の最大応力は、処理応力が大きくなるにしたがって、曲線的に増加する。また、処理応力が大きくなるにしたがって、最大応力の変化は小さくなる。

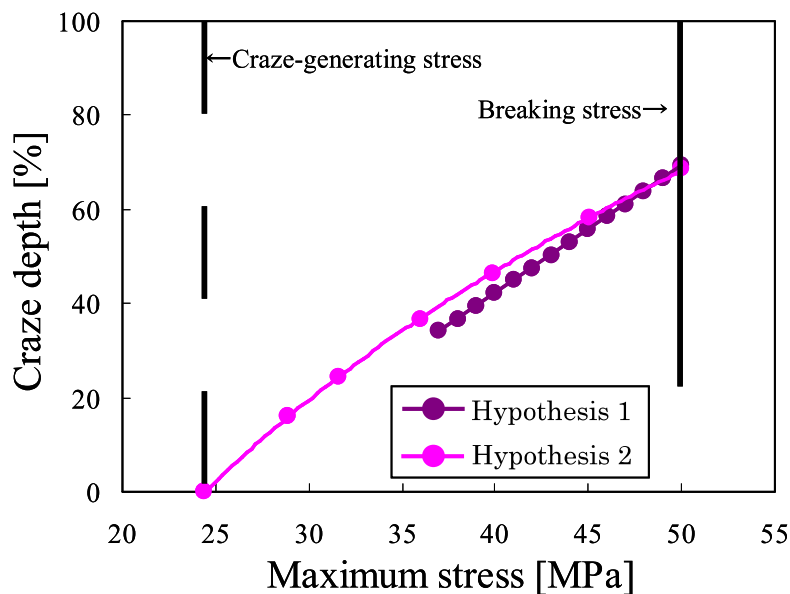


Fig. 2.22 Craze depth in PMMA films depending on maximum stress. (craze-generating stress: 24.6 MPa, breaking stress: 50.0 MPa)

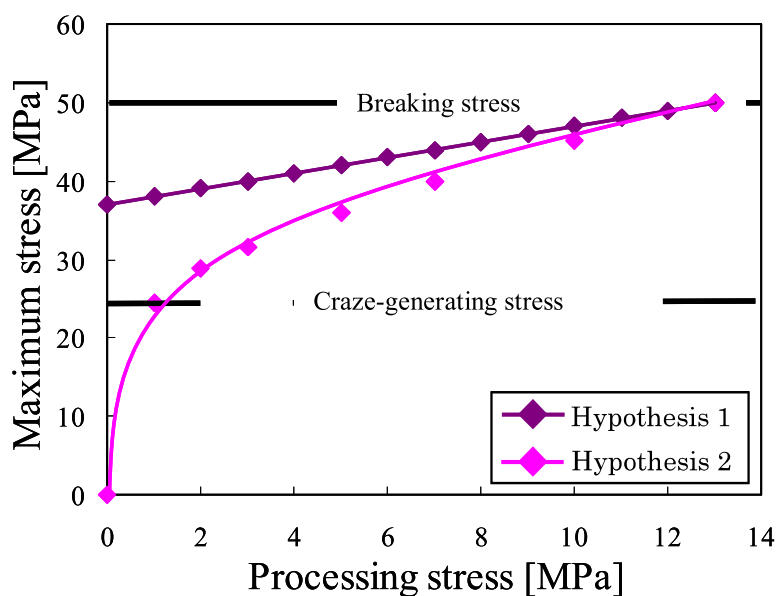


Fig. 2.23 Maximum stress depending on processing stress. (craze-generating stress: 24.6 MPa, breaking stress: 50.0 MPa)

2.3.1.4.2 の実験結果において、処理応力が大きくなるにしたがって、クレーズ間隔は広がりクレーズ幅は狭まっている。また、処理応力が大きくなるにしたがって、それらの変化は小さくなる。これは仮定 2 で推定した処理応力と最大応力の関係の傾向に近い。クレーズ間隔が上記の傾向になったのは、処理応力が大きくなるにしたがって、応力の集中と開放の周期が短くなるためである。以上より、クレーズは刃先での 3 点曲げの結果として発生する。そして、3 点曲げにより決定された曲率にしたがってフィルムが曲がり、応力が生じる。

そこで、刃先にかかる応力を規格化した擬似的な 3 点曲げによって、この仮説の妥当性を検証する。フィルムにかかる張力を、前述の Fig. 2.20 (a), (b) のように垂直方向と水平方向に分解し、処理角度が変化しても、刃先にかかる応力（張力の水平方向成分／断面積）が一定になるように、処理応力を設定して実験を行った。処理角度と、刃先にかかる応力の対応関係を Table 2.7 に示す。また、Fig. 2.24～2.26 に、クレーズ間隔の刃先にかかる応力依存性、クレーズ幅の刃先にかかる応力依存性、クレーズ深さの刃先にかかる応力依存性の図をそれぞれ示す。その結果、クレーズ間隔、クレーズ幅、及びクレーズ深さはいずれも、処理角度に依存せず、一定であった。このことから、仮定 2 の方が仮定 1 よりも妥当である。つまり、クレーズ処理において、フィルムは刃先で 3 点曲げを受け、クレーズが発生する。

Table 2.7 Normalized stress at the tip of the crazing blade vs. processing angle.

Processing angle	Stress (at tip of the crazing blade)	Processing stress
[°]	[MPa]	[MPa]
90	8.03	5.68
100	8.03	6.25
110	8.03	7.00
125	8.03	8.70
140	8.03	11.74

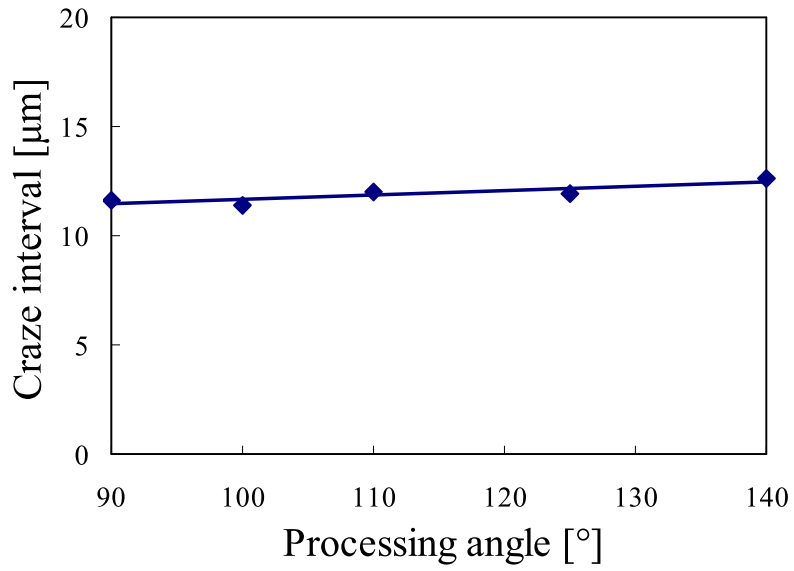


Fig. 2.24 Craze interval of crazed PMw144 film depending on processing angle at 8.03 MPa of stress at the tip of the crazing blade. (Processing rate: 10 mm/min)

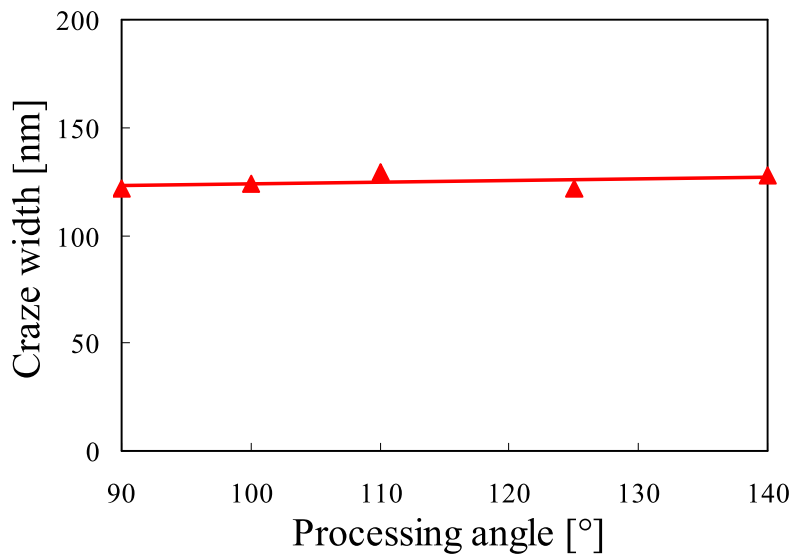


Fig. 2.25 Craze width of crazed PMw144 film depending on processing angle at 8.03 MPa of stress at the tip of the crazing blade. (Processing rate: 10 mm/min)

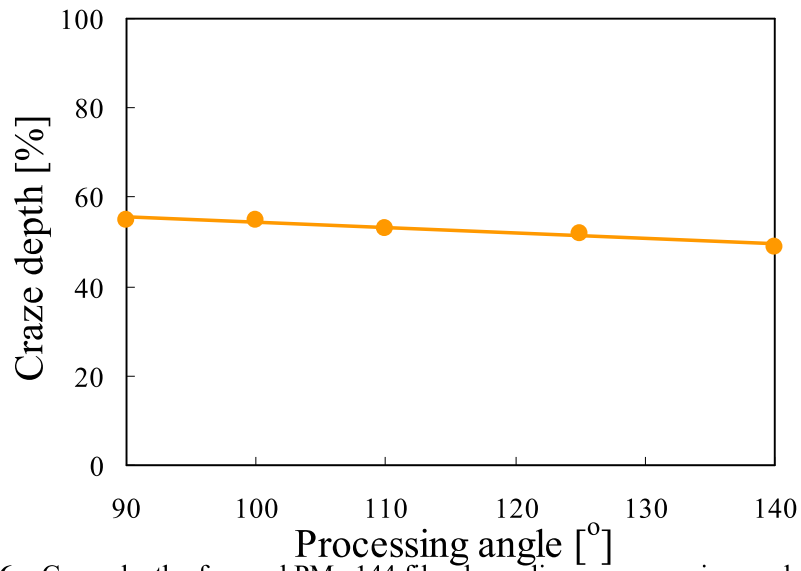


Fig. 2.26 Craze depth of crazed PMw144 film depending on processing angle at 8.03 MPa of stress at the tip of the crazing blade. (Processing rate: 10 mm/min)

まとめ

本章では、鋭い刃による曲げを利用した独自のクレージング法により、高分子フィルムにクレーズを周期的に発生させ、フィルムの物性やクレーズ処理条件とクレーズの複合形態の関係を調べた。さらに、クレーズ処理時の刃先における曲げの形態と、クレーズの形成時にフィルムに加わる応力に関する考察を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

() 周期クレーズの複合形態

曲げによるクレージング法では、刃先において局所的な応力集中が起こり、さらに、フィルムの移動によって、その局所的な応力の集中と開放が自発的に繰り返し起こる。その結果、クレーズは数～数十ミクロンの間隔で、高分子フィルム中に周期的に複合された。このクレーズの層は、フィルムの表面及び断面において、フィルム移動方向に対し垂直方向に細長く真っ直ぐ成長するため、クレーズ複合フィルムはクレーズ層と非クレーズ層が交互に積層されたような構造になっている。

() 高分子の種類の違いによる複合形態

周期クレーズは、PE や PMMA などの非晶性高分子のフィルムにだけ発生する結晶性高分子である PP や PET のフィルムにも発生した。ただし、非晶性高分子 PE や PMMA の方が、結晶性高分子である PP や PET の方が、クレーズが直線的に複合される。また、PP や PET の方が、クレーズ発生応力が高く、PE や PMMA の方が、その乱れが小さい。

() 分子量の違いによる複合形態

クレーズ発生応力は、高分子種が同じであれば、分子量の影響を受けない。そのため、高分子量な試料の場合、同一条件下におけるクレーズ処理では、クレーズ間隔は、分子量の影響を受けない。

() 処理条件の違いによる複合形態

クレーズは、刃先においてフィルムに加わる応力が大きく、クレーズの成長に十分な処理速度の時に、局所的な応力の集中と開放の周期が短くなるため、間隔が狭く、幅が広く、深さが深くなる。

() クレーズの形成機構

周期クレーズは刃先における 点曲げによって起こる。つまり、フィルムは 点曲げによって決定された曲率に従って曲がり、応力が起こる。その結果、クレーズが発生する。

クレーズ処理条件の制御による周期クレーズの複合形態の制御法が明らかとなった。また、周期クレーズの発生プロセスが、刃先における 点曲げを想定したモデルにより明らかとなった。今後、これらの知見を活かしたクレーズ複合フィルムの高性能化や、新たな応用の創出が期待される。

第3章 高分子鎖の絡み合い制御による周期クレーズの複合形態制御

3.1 序論

第2章では、クレーズの形成機構を調べ、クレーズは刃先でのミクロな3点曲げにより発生すると推定した⁷³⁾。このクレーズの形成に対しては、高分子の高次構造が大きく影響する。例えば、結晶相の存在はクレーズの発生を妨げ³¹⁻³⁵⁾、気泡等の存在は応力集中を起しクレーズの発生を促進する。また、クレーズの発生は分子鎖の滑りに起因するため⁴²⁻⁴⁸⁾、クレーズは分子配向に対して垂直な方向に成長し、クレーズ層は分子配向に対し平行方向に細長く成長する。さらに、第1章および第2章において述べたように、クレージングには高分子鎖の絡み合いが深く関係している。Wu⁵³⁻⁵⁵⁾によると、高分子鎖の絡み合いが密になると、高分子鎖の滑りが阻害されるため、クレーズは発生しにくくなる。この高分子鎖の絡み合いの疎密を表す絡み合い点間分子量(M_c)は、高分子種に固有の量⁶⁷⁾と言われているが、第2章では、低分子量において文献値よりも高い値を示した。これは、分子量が低い場合、高分子鎖の絡み合いが疎になることを示唆している。つまり、低分子量では、クレーズが発生しやすくなる可能性がある。ただし、高分子材料の分子量を低くしていった場合、分子量が特性分子量(M_c) (高分子鎖同士が絡み合うことができる最低限の分子量であり、絡み合い点間分子量の2倍に相当する)に近づいていくにつれ、その成形が難しくなるという問題点がある。それに対し、Yang ら⁷⁴⁾は、低分子量ポリスチレン (PS) に超高分子量 PS をブレンドすることにより絡み合いを制御したフィルムを作成し、絡み合いとクレーズ中のフィブリルの安定性との関係を調べている。

そこで、本章では、バルクの分子鎖の絡み合い (高次構造) 制御による周期クレーズの複合形態制御を目指し、低分子量ポリメタクリル酸メチル (PMMA) に超高分子量 PMMA をブレンドしたフィルムを作成する。その上で、まず、ブレンド比の調整による絡み合いの制御を試み、動的粘弾性測定 (DMA) 結果より算出した M_c と引張試験により測定した力学特性から分子鎖の絡み合いを評価する。最終的には、ブレンドフィルムに周期クレーズを複合し、ブレンドによる絡み合いの変化と、周期クレーズの複合形態との関係を明らかにする。

3.2 実験

3.2.1 試料

本研究では、第2章と同様に、周期クレーズの複合形態が評価の対象となる。そのため、線状のクレーズを高い周期性で複合できる PMMA を試料として用いた。

ブレンドフィルムの作成には、分子量の異なる4種類の PMMA を使用した。なお、今回使用した試料の分子量及び分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定した。測定は、溶離液の送液流量を 1 ml/min, カラム恒温槽温度を 40°C, 分析時間を 40 分として行い、校正曲線の作成には標準サンプルとして Viscotek 製の標準ポリスチレンを用いた。測定結果を Table 3.1 及び Fig. 3.1 に示す。PMn4.5, PMn2.2, PMn0.6 は分子量が低く、支持体なしではフィルムを成形することが困難な PMMA である。一方、PMn129 は超高分子量と呼べる分子量の大きな PMMA である。これらの分子量の異なる PMMA をブレンドすることによりフィルムを作成した。

Table 3.1 PMMA samples and molecular weight

Sample name	Manufacture (Product name or Catalog number)	Molecular weight		Dispersion M_w / M_n
		M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	
PMn129	MITSUBISHI RAYON (Non-disclosure)	2,250,000	1,288,000	1.75
PMn4.5	MITSUBISHI RAYON (BR83)	60,000	45,000	1.33
PMn2.2	SCIENTIFIC POLYMER (#037A)	40,000	22,000	1.82
PMn0.6	SCIENTIFIC POLYMER (#424)	16,000	6,000	2.67

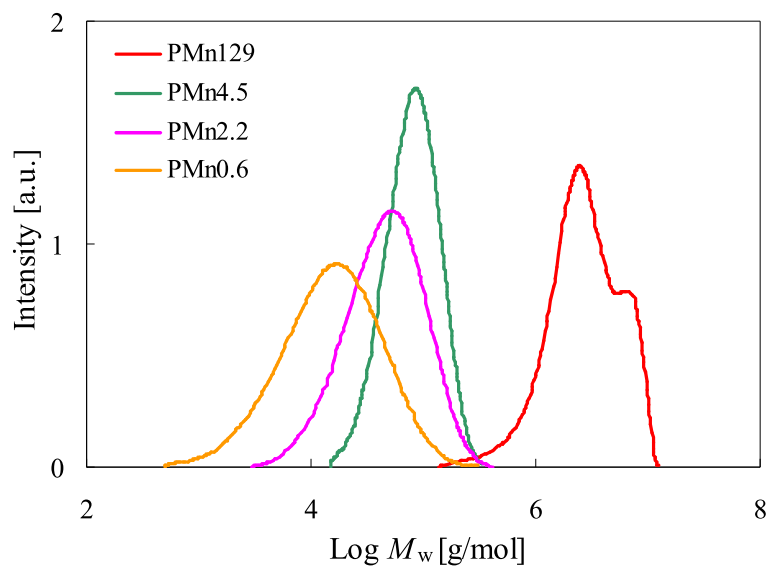


Fig. 3.1 Molecular weight distribution of PMMA.
(PMn129: $M_w = 2,250,000$, $M_n = 1,288,000$, $M_w / M_n = 1.75$),
(PMn4.5: $M_w = 60,000$, $M_n = 45,000$, $M_w / M_n = 1.33$),
(PMn2.2: $M_w = 40,000$, $M_n = 22,000$, $M_w / M_n = 1.82$),
(PMn0.6: $M_w = 16,000$, $M_n = 6,000$, $M_w / M_n = 2.67$)

3.2.2 ブレンドフィルムの作成

分子量の異なる 2 種類の PMMA を, Table 3.2 に示した重量比で, 全量が 0.8g になるように混合した. 各試料を, 重量パーセント濃度で 2 wt%になるように溶剤 (クロロホルム) 39.2g に加え, マグネットスターラーを用いて 2 日間かく拌し溶解させた. キャストフィルム作成の手順は, 2.2.2 と同様であるため省略する. なお, 作成されたフィルムの膜厚は $16 \pm 5 \mu\text{m}$ であった.

ブレンドフィルムの試料名は, PMn129 を補強鎖として PMn4.5, PMn2.2, PMn0.6 と組み合わせたものを, それぞれ PMn129-4.5, PMn129-2.2, PMn129-0.6 とした.

DMA 測定とアルキメデス法による密度測定に使用する試料は, 膜厚を厚くするために, 溶液を 80g 準備し, シャーレに流し込んだ. その後, 水平を保ったまま室温で 1 日乾燥させ, 水に浸してフィルムをシャーレから剥がし, 真空乾燥機を用いて減圧下でさらに 2 日乾燥させた.

Table 3.2 Blend ratio (weight ratio) of PMMA

No.	PMn129-4.5		PMn129-2.2		PMn129-0.6	
	PMn129	PMn4.5	PMn129	PMn2.2	PMn129	PMn0.6
1	1.00	6.27	1.00	1.76	1.00	0.82
2	1.00	4.33	1.00	1.58	1.00	0.74
3	1.00	3.21	1.00	1.42	1.00	0.67
4	1.00	2.48	1.00	1.35	1.00	0.60
5	1.00	1.58	1.00	1.22	1.00	0.54
6	1.00	1.29	1.00	1.00	1.00	0.48
7	1.00	1.05	1.00	0.90	1.00	0.45
8	1.00	0.86	1.00	0.57	1.00	0
9	1.00	0.70	1.00	0		
10	1.00	0.45				
11	1.00	0				

3.2.3 ブレンドフィルムの特性評価

3.2.3.1 分子量

本研究で使用した試料の平均分子量、および分散の広さを示す多分散度 (M_w/M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定した。以下に、GPC の測定原理を記す。溶媒で膨潤した多孔性のゲルをつめたカラムに、高分子の溶液を流すと、小さい分子量のものはゲルの細孔に取り込まれる。しかし、大きな分子量の高分子はゲルを素通りするため、分子量が大きいほど先に流れ出し、高分子鎖の分子量に直接関係した量での分離が可能となる。したがって、溶媒のみと溶液の屈折率の差や高分子に存在する官能基の吸収を用いて、高分子の濃度を検出すると、高分子の分子量分布が求められる。この方法をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) という。この方法による分子量の測定に際しては、分子量が既知の高分子を用いて、検出までの溶媒流量と分子量の関係を示す校正曲線をつくり、その曲線を用いて分子量および分子量分布が見積もられている。こうして得られる分子量は、校正に用いた高分子を基準にした分子量であるから、相対分子量と呼ばれている。校正曲線の作製には通常、分子量が正確に測定されたポリスチレンが用いられている。校正曲線さえつくっておけば測定が容易であるため、現在では分子量および分子量分布の見積もりに広く利用されている。

なお、測定装置は有機溶媒系高速 GPC 用充填カラム (TOSOH 製, TSK-GEL-H), 屈折検出器, 光散乱検出器及び差圧粘度検出器 (Viscotek 製, MODEL301TDA) を使用した。サンプルの調製は、まず、PMMA 混合粉末が計約 10 mg になるように電子天秤で量り、それをクロロホルム 10 ml で濃度がおよそ 1 mg/ml になるように溶解させ、試料溶液を 0.2 μm の PTFE フィルターでろ過した後、サンプルカップに注入しオートサンプラーにセットした。サンプリング量は 100 μl である。

測定条件に関して、溶離液の送液流量を 1 ml/min, カラム恒温槽温度を 40°C, 分析時間を 40 分として測定を行った。また、校正曲線の作成には標準サンプルとして Viscotek 製の標準ポリスチレンを用いた。

3.2.3.2 密度

測定には、メトラートレド固体密度/比重測定用キット(メトラートレド株式会社製, AT 天秤用 210485)を用いた。測定用試料のサイズは、10×10 mm である。

天秤を利用する密度測定では、一般に、液中に浸漬した固体には、その体積に比例した浮力が作用し、浮力相当の重量が軽くなるというアルキメデスの原理が用いられる。アルキメデスの原理を用いた場合、密度 ρ は次式によって求められる。

$$\rho = \frac{A}{A-B} \cdot \rho_0 \quad \dots (3-1)$$

ここで、 ρ は固体密度 [g/cm^3], A は固体サンプルの空気中重量 [g], B は固体サンプルの液体中重量[g], ρ_0 は任意温度における測定溶媒の密度[g/cm^3]であり、 $A-B$ は使用液体中の固体サンプルに加わる浮力[g]を表す。なお、今回は測定溶媒としてエタノールを使用した。各試料の密度測定時の温度及びエタノールの密度を Table 3.3 に示す。

Table 3.3 Measurement temperature and density of PMMA blend films.

Sample	Temperature [°C]	Density (Ethanol) ρ_0 [g/cm^3]
PMn129-4.5	18.4	0.790
PMn129-2.2	26.0	0.784
PMn129-0.6	25.6	0.785

*Densimetry was carried out in Ethanol.

3.2.3.3 絡み合い点間分子量

第 2 章の 2.2.3.1 と同様の方法を用いた.

3.2.3.4 力学特性

第 2 章の 2.2.3.2 と同様の方法を用いた. なお, 試料の厚さは, 後述の 3.3.1 の Table 3.5~3.6 に記載した.

3.2.4 クレーズ処理

第 2 章の 2.2.4.1 と同様の方法を用いた. なお, 本実験では, 処理角度 126° , 処理速度 10 mm/min, 処理応力 5 MPa または 7 MPa においてクレーズ処理を行った.

3.2.5 光学顕微鏡による複合形態の評価

第 2 章の 2.2.5.2 と同様の方法を用いた.

3.3 結果と考察

3.3.1 分子量

第1章および第2章において述べたように、クレーズは高分子鎖の絡み合いが疎であると、分子鎖の滑りが起こりやすくなるため、発生しやすい⁵³⁻⁵⁵⁾。この高分子鎖の絡み合いの疎密を表す絡み合い点間分子量 (M_c) は、高分子種に固有の量⁶⁷⁾と言われているが、第2章 (Table 2.4) では、低分子量において文献値よりも高い値を示した。これより、低分子量では高分子鎖の絡み合いが疎になり、クレーズが発生しやすくなる可能性がある。ただし、高分子材料は低分子量になる程に成形が難しくなるため、本章では、低分子量 PMMA に超高分子量 PMMA をブレンドすることによる絡み合いの制御を試みた。そこで、本項では、まず、このブレンドフィルムの M_n および M_w を調べた。

Table 3.4 に各ブレンドフィルムの分子量を示し、Table 3.5 及び 3.6 には、フィルムの膜厚と DMA 測定用のシートの膜厚をそれぞれ示す。膜厚の欄に、×印が記されているものは、フィルムの形成が不可能だったことを示す。PMn129-4.5, PMn129-2.2, PMn129-0.6 は、 M_n が 55000, 34000, 13000 の時、フィルムの作成が不可能となった。これは、分子鎖長が長く、補強鎖としての役割を果たす PMn129 の成分の割合が減少し、分子鎖長が短く、単体ではフィルムを成形することが困難な PMn4.5, PMn2.2, PMn0.6 の成分が増加したために、分子鎖が絡み合いを形成できなくなったためと考えられる。これに関しては、後の 3.3.2 及び 3.3.3 で考察する。また、分子鎖の短い成分 (PMn4.5, PMn2.2, PMn0.6) の量が増えるにしたがい、 M_n は低下した。これは、分子鎖の短い成分の量が増えるにしたがい、分子鎖の数が増えたためである。

そこで、次の 3.3.2 では、異なる分子量の PMMA をブレンドした場合、分子鎖の絡み合いにどのような影響があるのかを動的粘弾性測定 (DMA 測定) によって調べる。

Table 3.4 Molecular weight of PMMA blend films.

No.	PMn129-4.5		PMn129-2.2		PMn129-0.6	
	M_w [$\times 10^4$ g/mol]	M_n [$\times 10^4$ g/mol]	M_w [$\times 10^4$ g/mol]	M_n [$\times 10^4$ g/mol]	M_w [$\times 10^4$ g/mol]	M_n [$\times 10^4$ g/mol]
1	36	5.2	84	3.4	125	1.3
2	47	5.5	90	3.6	130	1.4
3	58	5.8	95	3.7	135	1.5
4	69	6.2	98	3.8	141	1.6
5	91	7.2	103	3.9	146	1.7
6	102	7.8	115	4.3	151	1.8
7	113	8.5	126	4.8	156	1.9
8	124	9.4	145	5.9	225	128.8
9	135	10.4	225	128.8		
10	157	13.4				
11	225	128.8				

Table 3.5 Film thickness of PMMA blend films.

PMn129-4.5		PMn129-2.2		PMn129-0.6	
No.	Thickness [μm]	No.	Thickness [μm]	No.	Thickness [μm]
1	×	1	×	1	×
2	×	2	15.9	2	13.7
3	16.6	3	16.6	3	18.0
4	18.5	4	17.8	4	17.2
5	18.0	5	15.4	5	18.1
6	19.5	6	15.0	6	18.4
7	17.5	7	21.1	7	19.4
8	19.3	9	22.3	8	22.3
9	19.7				
11	22.3				

Table 3.6 Sheet thickness of PMMA blend films (for DMA measurement).

PMn129-4.5		PMn129-2.2		PMn129-0.6	
No.	Thickness [μm]	No.	Thickness [μm]	No.	Thickness [μm]
5	324.2	5	275.5	2	101.7
6	290.0	6	227.4	3	218.1
7	333.2	7	192.3	4	187.7
8	252.3	8	200.4	5	197
9	236.1	9	130.6	6	187.8
10	182.0			8	130.6
11	130.6				

3.3.2 絡み合い点間分子量

本項では、フィルム中の分子鎖の絡み合いを調べる．一般的には固体状態の絡み合いを測ることは困難とされるため、通常 M_e の算出は熔融状態下のせん断により得られた G_N^0 の値を基に行われている⁶⁷⁾．この場合、 M_e の算出に当たっては、高分子材料がゴム状態にあることを前提としているため、 G_N^0 にはゴム状平坦域での値が適用される．さらに、高分子は温度が高くなるにしたがい分子鎖の運動が活発になり、絡み合いを解いて流動してしまうため、 M_e の評価には、ゴム状平坦域到達直後の G_N^0 値が用いられる．

上記の方法が、絡み合いの一般的な測定法であるが、この方法では成形時の履歴が消えてしまう．しかし、実際には成形時の履歴も絡み合いに影響を及ぼすと考えられるため、本研究では熔融せん断状態ではなく、Tension Film モードで E_N^0 を計測し、 M_e を算出することとした（第2章の2.2.3.1と同様）．

Table 3.7 に、溶媒キャスト法により成形したブレンドフィルム（PMn129-2.2 (No.5)）と熱プレス法により成形したブレンドフィルム（上記と同一サンプル）の E_N^0 、 M_e 等を示す．なお、 E_N^0 にはゴム状平坦域到達直後の温度での値を用いるため、キャストフィルムの場合、160℃での値を用い、熱プレスフィルムの場合、185℃での値を用いた．Table 3.7 の結果より、キャストフィルムよりも熱プレスフィルムの方が、 M_e が小さかった．これは、Tension Film モードを用いた測定法が、成形時の履歴を反映していることを示唆している．つまり、成形履歴を含めた固体状態の M_e を測定できていると考えられる．

Table 3.7 Properties of solvent casted film and hot-pressed film (PMn129-2.2 (No. 5)).

Properties			PMn129-4.5 (No.5)	
			Solvent cast	Hot press
Molecular weight	[$\times 10^4$ g/mol]	M_w	103	103
		M_n	3.9	3.9
Density	[g/cm ³]	ρ	1.25	1.20
Temperature*	[K]	T	433	458
Plateau modulus	[MPa]	E_N^0	1.02	1.23
Entanglement molecular weight	[$\times 10^4$ g/mol]	M_e	1.32	1.11
		M_e'	0.79	0.71
Young's modulus	[GPa]	E	1.15	1.14
Breaking stress	[MPa]	σ	33.3	47.2

Temperature* shows the immediate temperature of which sample temperature reached to rubbery plateau region.

上記では、 M_e の評価にゴム状平坦域到達直後の温度での E_N^0 を用いたため、キャストフィルムの場合、160℃での値を採用した．これは、高温でのフィルムの変形による影響を避けるためである．なぜなら、DMA 測定では試料が高温で変形した後も、常に測定開始時（室温）の試料断面積を弾性率の計算に使用している．Fig. 3.2 に、変形の一例として、PMn129-4.5 (No. 6) の DMA 曲線を示す．貯蔵弾性率は室温において約 2.2 GPa であり、室温から約 60℃の間では温度上昇と共に徐々に低下する．その後、約

60℃ から約 160℃ の間では温度上昇と共に急低下し、約 160℃ 以上では、温度上昇によらず一定値（1 MPa 以下）に収束する。つまり、この試料は約 160℃ でゴム状平坦弾域に達したと分かる。一方、試料長は、室温から約 60℃ の間では温度上昇によらず室温での自然長（約 26.05 mm）と同等であったが、約 60℃ から約 110℃ の間では温度上昇と共に短くなり、約 110℃ 以上では温度上昇に共って長くなっていった。この間、試料長は約 160℃ において、自然長と同等の長さとなった。なお、試料はガラス転移温度（ T_g ）に近づくにつれ、ゴム弾性により縮んだ後、より高温では静的張力（Static force: DMA 測定時に試料に加える初期張力）および熱膨張の影響が上回り伸びるため、約 110℃ がこの試料の T_g であると分かる。また、約 175℃ 以上では、試料長が再び縮んでしまい、さらに、 E_N^0 の値が激しく変動したことより、試料の測定限界を超えてしまっていると考えられる。このように、昇温しながらの DMA 測定においては、温度上昇にしたがい試料形状が変化していくため、その断面積も変化するはずである。

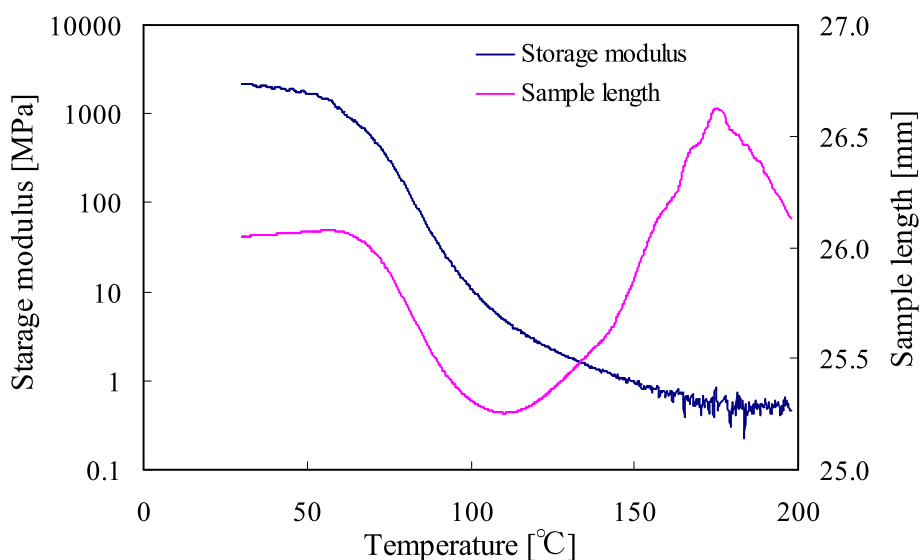


Fig. 3.2 Storage modulus and sample length of PMn129-4.5 (No. 6) depending on temperature. (DMA measurement conditions: Amplitude= 0.1 μ m, Frequency=10 Hz, Static force=0.01N)

そこで、ブレンドフィルムの試料長が測定開始時と同じ長さに戻る温度（ T_{SLR} : Temperature of Sample Length Recovery）を調べてみる。まず、Static Force が 0.01N の場合、Table 3.8 に示すように、 M_n が 85000 以下の試料の T_{SLR} は約 160℃ である（Fig. 3.2）。一方、 M_n が 85000 以上の試料は、Fig. 3.3 に示すように、200℃ 以下では試料長が元に戻らなかった（Fig. 3.3）。また、試料の中で最も M_n の高い PMn129（PMn129-4.5（No. 11））の T_{SLR} は 285℃ であったが、この温度は既にゴム状平坦域を超えて、流動域に差し掛かっていた。一方、Static force を 0.1N にした場合、PMn129 の試料長は約 185℃ で元に戻った（Table 3.9, Fig. 3.4）。この T_{SLR} は、 M_n が 85000 以下の試料の 0.01N での T_{SLR} より少し高いが、 M_e 値は同等であった。ただし、Static force が 0.1N の場合、 M_n が 85000 以下の試料は 200℃ までに、ほとんどの試料が破断した。つまり、実験条件の統一を考えた場合、Static force=0.1N では大きすぎると分かる。なお、高分子は高温になるにしたがって分子運動性が高まり、ゴム状、液状へと変化していくが、 T_{SLR}

付近では試料形状が室温（固体）での試料形状と同等となるため，残留応力が存在していない場合，試料内の分子鎖ネットワークは固体時に近いものになっていると考えられる（水中で離型するなど，フィルムに応力が残留しないように十分注意を払った）．つまり，この方法で算出した M_e の値は固体の M_e に近いと考えられる．

Table 3.8 Entanglement molecular weight at T_{SLR} of PMn129-4.5.

No.	Static force	Density	Temperature	Plateau modulus	Entanglement molecular weight	
	[N]	ρ [g/cm ³]	T_{SLR} [K]	E_N^0 [MPa]	M_e [$\times 10^4$ g/mol]	M_e' [$\times 10^4$ g/mol]
5	0.01	1.24	426	0.94	1.40	1.01
6	0.01	1.25	424	0.91	1.46	1.06
7	0.01	1.24	444	0.80	1.72	1.22
11	0.01	1.26	558	0.81	2.16	2.09

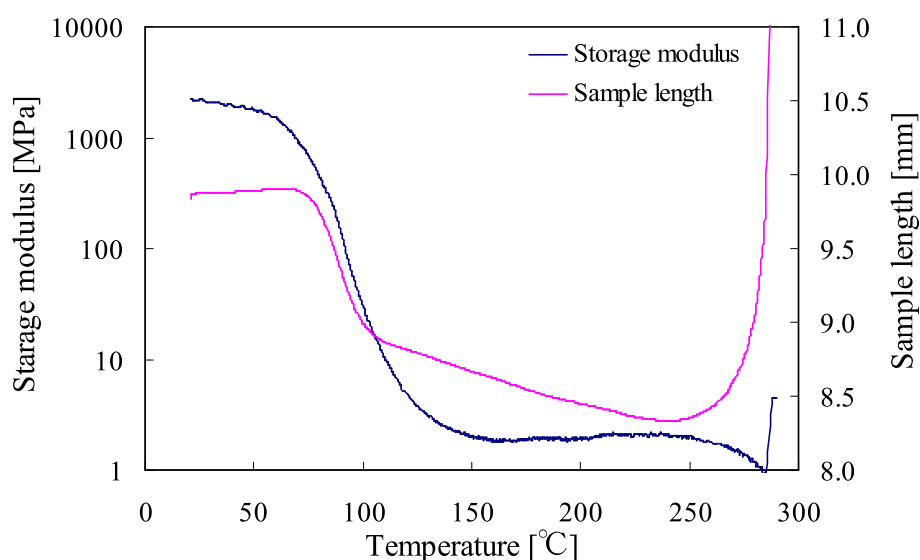
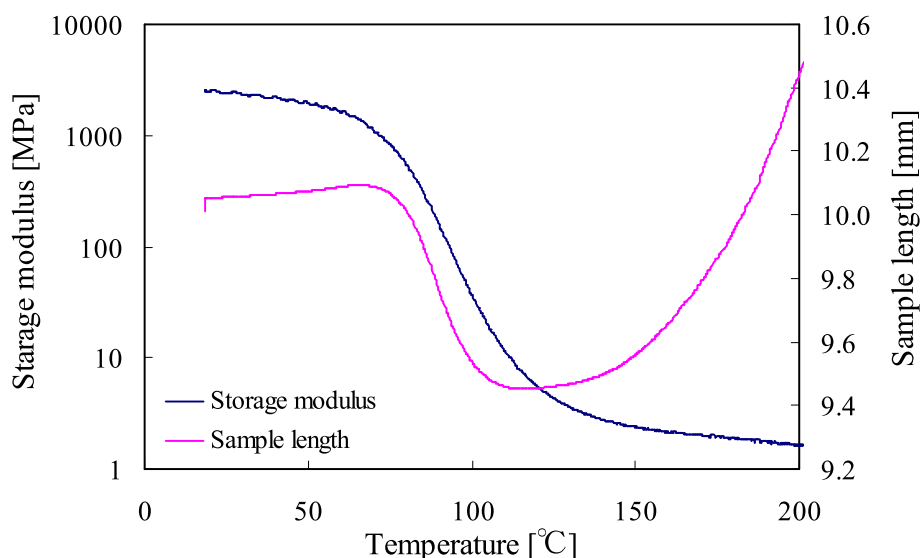


Fig. 3.3 Storage modulus and sample length of PMn129 depending on temperature. (DMA measurement conditions: Amplitude= 0.1 μ m, Frequency=10 Hz, Static force=0.01N)

Table 3.9 Entanglement molecular weight at T_{SLR} of PMn129.

Static force	Density	Temperature	Plateau modulus	Entanglement molecular weight	
	ρ	T_{SLR}	E_N^0	M_e	M_e'
[N]	[g/cm ³]	[K]	[MPa]	[$\times 10^4$ g/mol]	
0.01	1.26	558	0.81	2.16	2.09
0.1	1.26	458	1.83	0.79	0.78

**Fig. 3.4** Storage modulus and sample length of PMn129 depending on temperature. (DMA measurement conditions: Amplitude= 0.1 μm , Frequency=10 Hz, Static force=0.1N)

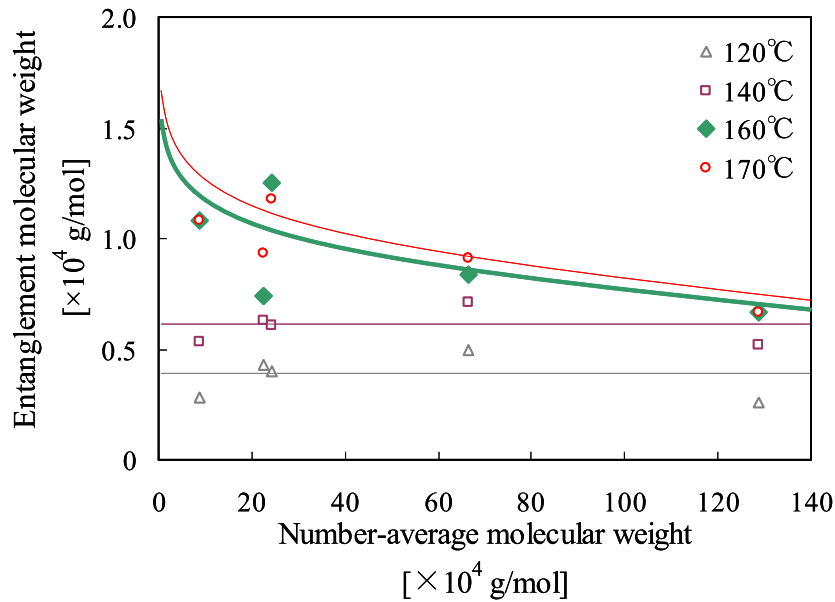
以上より、 M_e 算出のために採用する E_N^0 には、試料がゴム状平坦域到達直後という前提の上で、その温度に到達する前に試料が破断しない Static force、さらに、試料の形状が常温と同等となる温度域を選択することが重要となる。これらの条件を最大限満たし、統一された試験条件を考えた場合、本研究で作成したキャストフィルムの M_e を評価するためには、Static force=0.01N において 160°C (M_n が 85000 以下の試料の T_{SLR} 付近でもある) での E_N^0 を採用することが妥当と考えられる。そこで、以下では、この試験方法及び条件を用いて、フィルムの絡み合いを調べた。

まず、第2章において、低 M_w 域での M_e の増加を示した PMMA 単体フィルムに関して調べる。Table 3.10 に、第2章で用いた PMMA フィルム (単体) と本章で使用している超高分子量 PMMA フィルム (単体, PMn129) の密度 (ρ)、ゴム状平坦弾性率 (E_N^0)、および絡み合い点間分子量 (M_e) を示し、Fig. 3.5 に、 M_e の M_n 依存性を示す。参考のため、160°C 以外に 120°C, 140°C, 170°C のデータも併せて記した。160°C では、 M_e は M_n が小さくなるにしたがって大きくなった。

Table 3.10 Density and entanglement molecular weight of pure PMMA films.

Sample	Molecular weight		Density ρ [g/cm ³]	Temperature* T [K]	Plateau modulus E_N^0 [MPa]	Entanglement molecular weight	
	M_w [$\times 10^4$ g/mol]	M_n [$\times 10^4$ g/mol]				M_e [$\times 10^4$ g/mol]	M_e' [$\times 10^4$ g/mol]
PMn8.7 (PMw15)	15	8.7	1.25	433	1.26	1.08	0.86
PMn23 (PMw84)	84	22.5	1.25	434	1.83	0.74	0.69
PMn24 (PMw50)	50	24.1	1.26	437	1.12	1.25	1.13
PMn67 (PMw144)	144	66.5	1.25	434	1.61	0.84	0.82
PMn129	225	128.8	1.26	433	2.06	0.67	0.66

Temperature* shows the immediate temperature of which sample temperature reached to rubbery plateau region.

**Fig. 3.5** Entanglement molecular weight depending on number-average molecular weight (Pure PMMA films).

ただし、一般的に、高分子材料の種類が同じで、密度に差がない場合、 M_n が低くなるにしたがって分子鎖の数が増えるため、分子鎖末端の数も増加する。この場合、分子鎖末端は分子鎖内部に比べて運動性が高いため、緩和時間が短く、弾性率は減少する⁶⁷⁾。そのため、 M_n が小さくなると、 M_e が大きくなる。そこで、分子鎖末端の寄与を考慮し、第2章 2.2.3.1 の式 (2-2) により補正した絡み合い点間分子量 (M_e') の M_n 依存性を Table 3.10 及び Fig. 3.6 に示す。第2章で示したように、160°C での E_N^0 から算出した M_e' は、低 M_n 域で文献値よりも大きい値を示した。なお、補正を行った場合、補正を行う前に比べ、低 M_n 側で M_e が小さくなったが、 M_n が小さくなるにしたがって、 M_e が大きくなる傾向は変わらなかった。

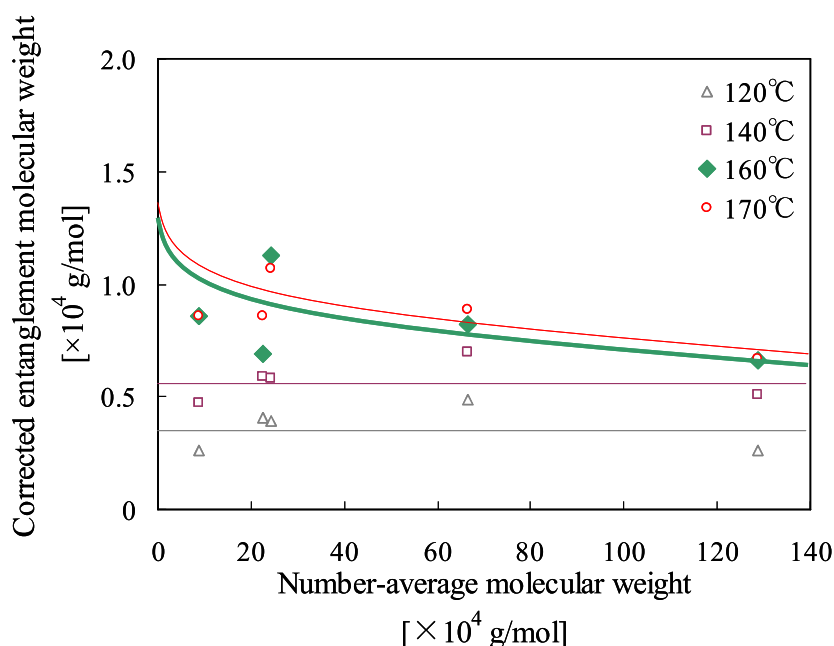


Fig. 3.6 Corrected entanglement molecular weight depending on number-average molecular weight (Pure PMMA films). Entanglement molecular weight was corrected for the influence of ends of molecular chains.

以上までにおいて、単体 PMMA の M_e が低 M_n 域において増加する傾向が確認できた。しかし、 M_n もしくは M_w が低分子量になる程に、高分子材料の成形は難しくなる。そこで、低分子量 PMMA に超高分子量 PMMA をブレンドすることにより、低分子量な PMMA ブレンドフィルムの作成、およびそれによる M_e の増加制御を試みた。そこで、まず、 M_n が M_e (M_e (文献値では 9,200 g/mol^{49, 54, 68, 69)}) の 2 倍に相当) 以上である PMn4.5 を超高分子量 PMMA にブレンドした PMn129-4.5 の ρ , E_N^0 , M_e を Table 3.11 に示し、その M_e の M_n 依存性を Fig. 3.7 に示す。こちらも、参考のため、160 °C 以外に 120 °C, 140 °C, 170 °C のデータも併せて記載した。160 °C での E_N^0 から算出した M_e は、 M_n が小さくなるにしたがい M_e が大きくなった。そこで、 M_e' の M_n 依存性を Table 3.11 及び Fig. 3.8 に示す。結果、ブレンドフィルムも単体フィルムと同様に、低 M_n 側で M_e' が小さくなったが、 M_n が小さくなるにしたがって、 M_e' が大きくなる傾向は変わらなかった。つまり、本研究で作成した溶媒キャストフィルムでは、単体、ブレンドの違いによらず、低 M_n 域では、 M_e' (又は M_e) が M_n の低下にしたがい大きくなることが示唆される。

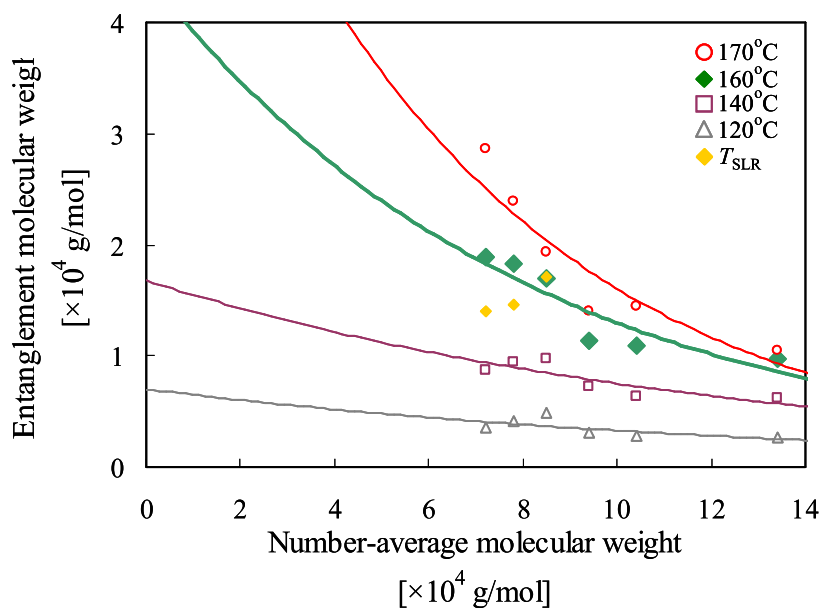


Fig. 3.7 Entanglement molecular weight depending on number-average molecular weight (PMn129-4.5).

Table 3.11 Density and entanglement molecular weight of PMn129-4.5.

No.	Molecular weight		Density ρ [g/cm ³]	Temperature* T [K]	Plateau modulus E_N^0 [MPa]	Entanglement molecular weight	
	M_w [$\times 10^4$ g/mol]	M_n [$\times 10^4$ g/mol]				M_e [$\times 10^4$ g/mol]	M_e' [$\times 10^4$ g/mol]
5	91	7.2	1.24	433	0.71	1.89	1.24
6	102	7.8	1.25	433	0.74	1.82	1.24
7	113	8.5	1.24	433	0.79	1.70	1.21
8	124	9.4	1.25	433	1.19	1.13	0.91
9	135	10.4	1.23	433	1.22	1.09	0.90
10	157	13.4	1.25	433	1.38	0.98	0.85
11	225	128.8	1.26	433	2.06	0.67	0.66

Temperature* shows the immediate temperature of which sample temperature reached to rubbery plateau region.

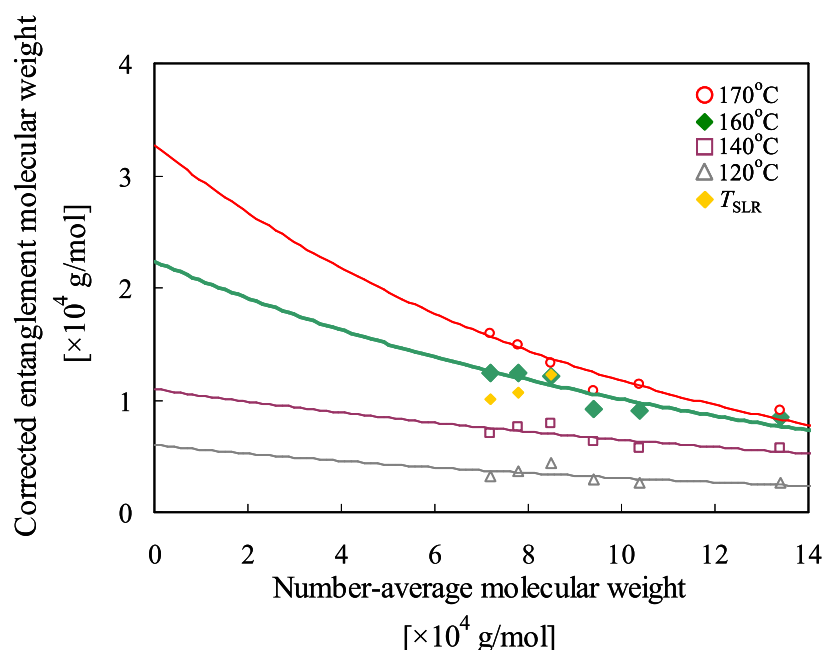


Fig. 3.8 Corrected entanglement molecular weight depending on number-average molecular weight (PMn129-4.5). Entanglement molecular weight was corrected for the influence of ends of molecular chains.

次に、 M_n が M_e 程度のPMn2.2と M_e 以下であるPMn0.6を超高分子量PMMAにブレンドしたPMn129-2.2及びPMn129-0.6の ρ , E_N^0 , M_e をそれぞれTable 3.12及び3.13に示し、それらの M_e の M_n 依存性をFig. 3.9に示す。 M_e は、 M_n が大きな領域では文献値(9,200 g/mol)^{49, 54, 68, 69)}に近い値を示し、 M_n が小さくなるにしたがって増加した。Fig. 3.10には、ブレンドフィルムの M_e' の M_n 依存性を示す。ここで、PMn129-4.5及びPMn129-2.2に関しては、分子鎖末端の寄与の補正(第2章2.2.3.1の式(2-2)参照)を行ったが、PMn129-0.6の場合は、短い分子鎖の M_n が非常に小さい(短い分子鎖の M_n が M_e の2倍未満)ため、末端寄与の補正ではなく、可塑剤を添加したとして補正した。つまり、 M_n が M_e の2倍未満の分子鎖は絡み合いに参加できず、その体積分だけ絡み合いを広げるだけと考えた。すなわち、PMn129-0.6についてのみ、 M_e' は以下の式を用いて算出した⁶⁶⁾。

$$M_e' = CM_e \quad \dots (3-1)$$

ここで、 C は補強鎖成分の濃度を表している。

補正により、ブレンドフィルムの M_e の値は文献値に近づいた。しかし、その値は一定でなく、 M_n が小さくなるにしたがい大きくなった。その近似式は、 M_e' を Y とし、 M_n を X とすると、PMn129-4.5の場合、 $0 \leq X \leq 13.4$ では $Y = 2.3 \cdot \exp(-0.08X)$ となり、 $X > 13.4$ では Y は0.66に収束した。同様に、PMn129-2.2の場合、 $0 \leq X \leq 5.9$ では $Y = 1.1 \cdot \exp(-0.06X)$ となり、 $X > 5.9$ では Y は0.66に収束した。PMn129-0.6の場合、 $0 \leq X \leq 1.8$ では $Y = 1.0 \cdot \exp(-0.08X)$ となり、 $X > 1.8$ では Y は0.66に収束した。このように、補正

を加えても、各ブレンドフィルムの M_e に M_n 依存性がみられたことより、ブレンドによる絡み合いの制御が可能であると考えられる。特に、この方法であれば、単体では成形が難しいほどに低 M_n （つまり、高 M_e ）の試料の作成が可能となる。

Table 3.12 Density and entanglement molecular weight of PMn129-2.2.

No.	Molecular weight		Density ρ [g/cm ³]	Temperature* T [K]	Plateau modulus E_N^0 [MPa]	Entanglement molecular weight	
	M_w [$\times 10^4$ g/mol]	M_n [$\times 10^4$ g/mol]				M_e [$\times 10^4$ g/mol]	M_e' [$\times 10^4$ g/mol]
5	103	3.9	1.25	433	1.02	1.32	0.79
6	115	4.3	1.24	433	0.88	1.52	0.89
7	126	4.8	1.24	433	1.03	1.30	0.84
8	145	5.9	1.25	433	1.28	1.05	0.78
9	225	128.8	1.26	433	2.06	0.67	0.66

Temperature* shows the immediate temperature of which sample temperature reached to rubbery plateau region.

Table 3.13 Density and entanglement molecular weight of PMn129-0.6.

No.	Molecular weight		Density ρ [g/cm ³]	Temperature* T [K]	Plateau modulus E_N^0 [MPa]	Entanglement molecular weight	
	M_w [$\times 10^4$ g/mol]	M_n [$\times 10^4$ g/mol]				M_e [$\times 10^4$ g/mol]	M_e' [$\times 10^4$ g/mol]
2	130	1.4	1.23	433	0.90	1.48	0.85
3	135	1.5	1.24	433	0.85	1.58	0.94
4	141	1.6	1.23	433	0.87	1.53	0.95
5	146	1.7	1.24	433	0.97	1.38	0.90
6	151	1.8	1.23	433	1.14	1.17	0.79
8	225	128.8	1.26	433	2.06	0.67	0.66

Temperature* shows the immediate temperature of which sample temperature reached to rubbery plateau region.

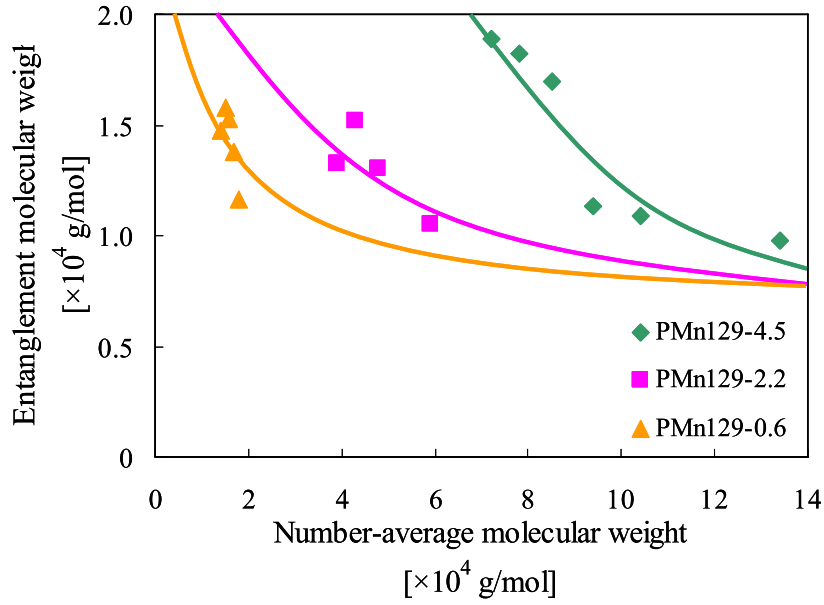


Fig. 3.9 Entanglement molecular weight depending on number-average molecular weight (PMMA blend films)

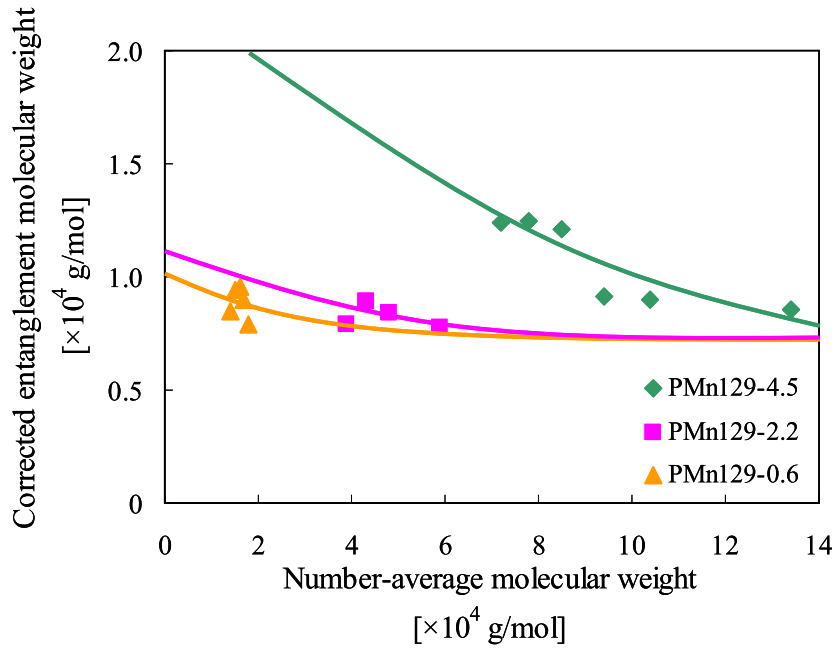


Fig. 3.10 Corrected entanglement molecular weight depending on number-average molecular weight (PMMA blend films). Entanglement molecular weights of PMn129-4.5 and PMn129-2.2 were corrected by considering about influence of the ends of molecular chains. Entanglement molecular weight of PMn129-0.6 was corrected by the considering about a molecular chain of PMn0.6 as a plasticizer. Approximate equation of PMn129-4.5 is “ $Y=2.3 \cdot \exp(-0.08X)$ ” at $0 \leq X \leq 13.4$ (Y : Corrected entanglement molecular weight, X : Number-average molecular weight). Y converges to 0.66 at $X > 13.4$. Approximate equation of PMn129-2.2 is “ $Y=1.1 \cdot \exp(-0.06X)$ ” at $0 \leq X \leq 5.9$. Y converges to 0.66 at $X > 5.9$. Approximate equation of PMn129-0.6 is “ $Y=1.0 \cdot \exp(-0.08X)$ ” at $0 \leq X \leq 1.8$. Y converges to 0.66 at $X > 1.8$.

以上のように、ここまでで、ブレンドによる M_c 制御の可能性が見出された。もし、実際に M_c が変化しているならば、ヤング率や強度などの力学特性にも変化があると考えられる。Wu⁷⁵⁾は $M_n > 7M_c$ で靱性が変化すると報告している。また、定常コンプライアンス（流動領域における粘弾性を特徴付ける量）に関して、Ferry ら⁷⁶⁾は多くの高分子において、 $M_w > 6M_c$ で、小谷ら⁷⁷⁾は $M_w > 3 \sim 5M_c$ （つまり、 $6 \sim 10M_c$ ）で、岸根ら⁷⁸⁾は $M_w \geq 6M_c$ で、変化するとそれぞれ報告している（上記で紹介した研究は、全て単分散の試料を用いている）。しかし、どれも実験事実や管模型を用いたシミュレーションに留まっており、なぜ分子量が M_c の数倍になったときに、変化が起こるのかは分かっていない。そこで、これに関し、1つの仮説を立ててみた。

まず、一般的に高分子は、 M_n が特性分子量（ $M_c = 2M_c$ ）以上において、分子鎖どうしの絡み合いが形成される（Fig. 3.11(a)）⁷⁹⁾。しかし、 $M_n = M_c$ では、1本の分子鎖に対し、1つの分子鎖しか絡み合えない。つまり、1本の分子鎖当たり1次元の絡み合いしか形成できない。これに対し、材料を成形するためには、1本の分子鎖当たりに3次元の絡み合いが必要であると考えられる。つまり、支持体なしで成型できる程の十分な強度を持つ材料を成形するためには、 $2M_c \times 3$ 次元で $6M_c$ 必要と考えられる（Fig. 3.11(b)）。ここで、Fig. 3.11(b)を見ると、 $M_n = 6M_c$ の分子鎖中には絡み合い点が5つ存在する。しかし、3次元の絡み合いを形成するためには、絡み合い点が最低3つ存在すれば良い。つまり、 $M_n = 4M_c$ が、物理的架橋の可能な最低分子量であると考えられる。

つまり、この仮説では、高分子材料の力学物性は、Ferry や小谷らの実験結果と同じく、 $M_n \div 6M_c$ を境に急激に変化する。また、 $M_n \div 4M_c$ を境に成形の可否が分かれることになる。

そこで、次の 3.3.3 では、絡み合いの変化が、フィルムにどのような影響を与えるかを調べるために力学特性を評価すると同時に、上記の仮説の妥当性を検証する。

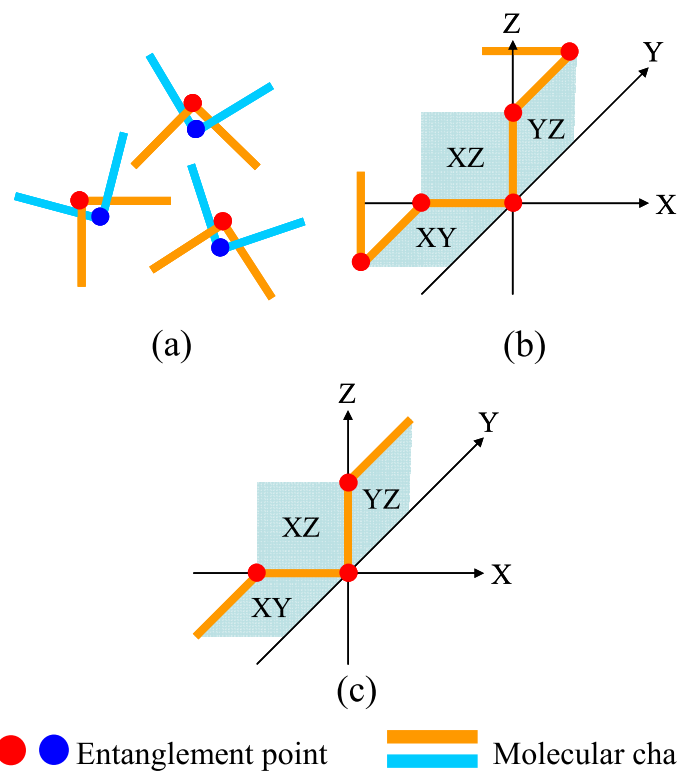


Fig. 3.11 Schematic diagrams of hypothesis on the molecular chain entanglement. (a) $M_n=2M_e(=M_e)$. 3-Dimensions entanglement network isn't constructed. Only 1-dimension entanglement is constructed on one molecular chain. (b) $M_n=6M_e (=2M_e \times 3\text{-dimensions})$. 3-Dimensions entanglement network is constructed on one molecular chain. (c) $M_n=4M_e$. 3-Dimensions entanglement network is constructed on one molecular chain. This is the lowest molecular weight to form 3-dimensional physical cross-link.

3.3.3 力学特性

Table 3.14～3.16 に各ブレンドフィルムの力学特性を示す．なお，前項と同じく，表中の×はフィルムの成形が不可能だったことを示す．また，表中の M_e' (Approx.)は，前項の結果（Fig. 3.10）より作成した近似式から求めた M_e' の値である．以降， M_e' にはこの値を使用する．

Table 3.14 Molecular weight and mechanical properties of PMn129-4.5.

No.	Molecular weight			Young's modulus	Breaking stress	Breaking strain
	M_w	M_n	M_e' (Approx.) [$\times 10^4$ g/mol]	E [GPa]	σ [MPa]	ε [%]
1	36	5.2	1.50	×	×	×
2	47	5.5	1.46	×	×	×
3	58	5.8	1.43	1.06	10.6	1.25
4	69	6.2	1.38	1.02	8.9	1.21
5	91	7.2	1.27	1.19	31.1	4.32
6	102	7.8	1.21	1.35	39.1	3.96
7	113	8.5	1.14	1.23	37.2	4.94
8	124	9.4	1.06	1.23	39.9	5.04
9	135	10.4	0.97	1.25	38.9	5.52
11	225	128.8	0.65	1.71	44.0	3.31

Table 3.15 Molecular weight and mechanical properties of PMn129-2.2.

No.	Molecular weight			Young's modulus	Breaking stress	Breaking strain
	M_w	M_n	M_e' (Approx.) [$\times 10^4$ g/mol]	E [GPa]	σ [MPa]	ε [%]
1	84	3.4	0.89	×	×	×
2	90	3.6	0.88	1.20	13.2	1.50
3	95	3.7	0.88	1.12	20.9	2.80
4	98	3.8	0.87	1.06	24.3	3.19
5	103	3.9	0.87	1.15	33.3	3.28
6	115	4.3	0.85	1.14	41.3	3.83
7	126	4.8	0.82	1.28	40.2	3.93
9	225	128.8	0.65	1.71	44.0	3.31

Table 3.16 Molecular weight and mechanical properties of PMn129-0.6.

No.	Molecular weight			Young's modulus	Breaking stress	Breaking strain
	M_w	M_n	M_e' (Approx.) [$\times 10^4$ g/mol]	E [GPa]	σ [MPa]	ϵ [%]
1	125	1.3	0.90	×	×	×
2	130	1.4	0.90	0.69	12.0	4.67
3	135	1.5	0.89	1.21	7.9	2.67
4	141	1.6	0.88	1.52	25.8	3.25
5	146	1.7	0.88	1.13	21.1	3.28
6	151	1.8	0.87	1.11	30.9	5.12
7	156	1.9	0.86	1.25	32.7	4.33
8	225	128.8	0.65	1.71	44.0	3.31

Fig. 3.12～3.17 に、力学特性と M_n , M_e' の関係を示す．なお、図中の破線は、短分子鎖成分が可塑剤とした作用したと考えた場合の力学特性である．これは、前項と同じく、 M_n が M_e の 2 倍未満の分子鎖は絡み合いに参加できず、その体積分だけ絡み合いを広げると考え、以下の式 (3-2) および (3-3) により求めた．なお、ここでは、低分子鎖成分の役割は絡み合いを広げるだけであると考え、そのヤング率及び破断応力を 0 とした．また、下式は 3.3.2 の式 (3-1)、及び第 1 章 1.2.3 の式 (1-3)、第 2 章 2.2.3.1 の (式 2-1) を満足している．つまり、可塑剤を添加した試料では、可塑剤濃度の低下にともない、 M_e が低下し、絡み合い密度 (v_e) が増加するため、弾性率が増加する．

$$E_2 = CE \quad \dots (3-2)$$

$$\sigma_2 = C\sigma \quad \dots (3-3)$$

ここで、 E_2 はブレンドフィルムの補正ヤング率、 C は補強鎖 (PMn129) 成分の濃度、 E は補強鎖成分のヤング率、 σ_2 はブレンドフィルムの補正破断応力、 σ は補強鎖成分の破断応力である．ヤング率 (Fig. 3.12)、破断応力 (Fig. 3.13) を調べると、PMn129-4.5 及び PMn129-2.2 のプロットは、破線から大きく外れているが、PMn129-0.6 のプロットは破線と良い一致を示している．つまり、PMn0.6 のように、 M_n が M_e の 2 倍未満の試料は、上記の仮定の通り、絡み合いに参加できず可塑剤として働くと分かる．

以上を踏まえ、ブレンドによる絡み合い制御に関しては、PMn129-4.5 と PMn129-2.2 に注目する．まず、弾性率、破断応力、破断ひずみと M_n 及び M_e' の関係を調べた．いずれの力学特性も、 M_n が小さくなる、または M_e' が大きくなるにしたがって減少した．このように、力学強度 (破断応力) が M_n に依存する傾向は、Flory ら過去の研究者達が単体フィルムの研究において示した結果と同様である⁸⁰⁻⁸²⁾．また、いずれの力学特性も、ある M_n もしくは M_e' を境に急激に低下する傾向を示した．この時の M_n は、短い分子鎖成分の M_n に依存した．また、フィルムが成形不可能になる時の M_n も、同様であった．力学特性が急低下し始める M_n は、PMn129-4.5 の場合、75000 g/mol 前後、PMn129-2.2 の場合、50000 g/mol

前後であり、これらの値は M_e 'の約 6 倍である。また、フィルムが成形不可能になる M_n は、PMn129-4.5 の場合、58000 g/mol 未満、PMn129-2.2 の場合、36000 g/mol 未満であり、これらの値は M_e 'の約 4 倍である。すなわち、前項で提案した仮説がブレンドフィルムにおいて成立している。

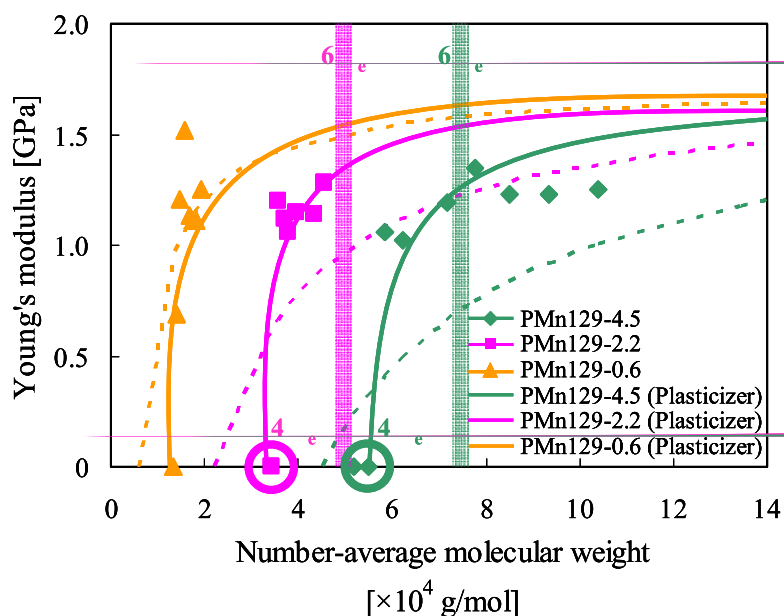


Fig. 3.12 Young's modulus depending on number-average molecular weight. Solid line shows approximate line of Young's modulus for PMMA blend films. Dashed line shows the line of calculated value of Young's modulus for PMMA blend films which is calculated by considering the molecular chain of PMn0.6 as a plasticizer. Green and pink bars show $M_n=6M_e$ of PMn129-4.5 and PMn129-2.2, respectively. Green and pink dot circles show $M_n=4M_e$ of PMn129-4.5 and PMn129-2.2, respectively.

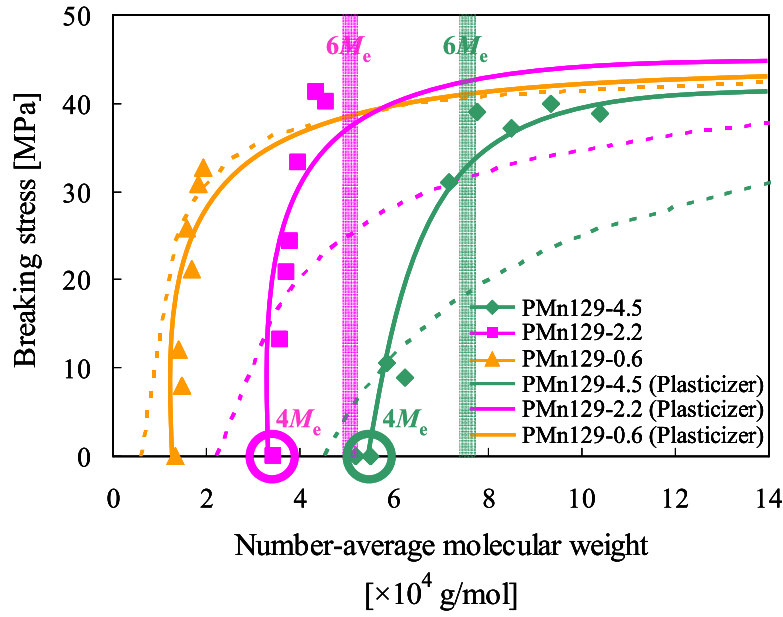


Fig. 3.13 Breaking stress depending on number-average molecular weight. Solid line shows approximate line of breaking stress for PMMA blend films. Dashed line shows the line of calculated value of breaking stress for PMMA blend films which is calculated by considering the molecular chain of PMn0.6 as a plasticizer. Green and pink bars show $M_n=6M_e$ of PMn129-4.5 and PMn129-2.2, respectively. Green and pink dot circles show $M_n=4M_e$ of PMn129-4.5 and PMn129-2.2, respectively.

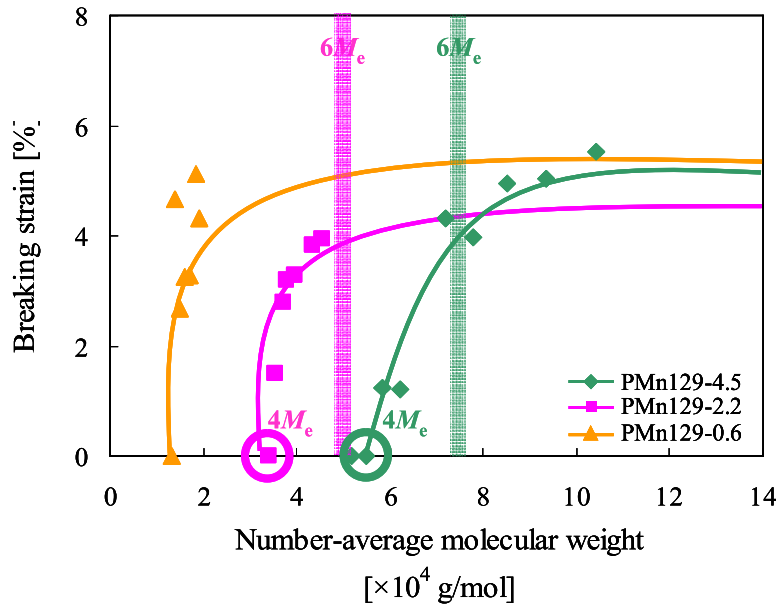


Fig. 3.14 Breaking strain depending on number-average molecular weight. Solid line shows approximate line of breaking strain for PMMA blend films. Green and pink bars show $M_n=6M_e$ of PMn129-4.5 and PMn129-2.2, respectively. Green and pink dot circles show $M_n=4M_e$ of PMn129-4.5 and PMn129-2.2, respectively.

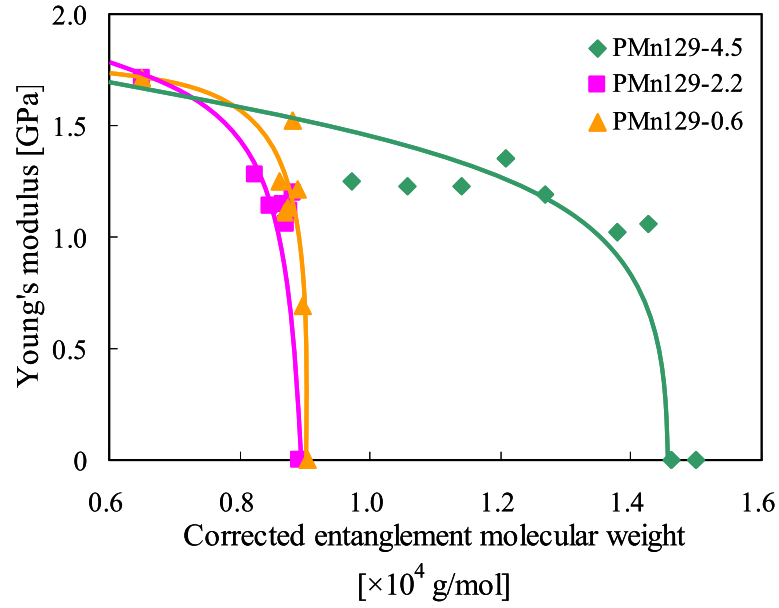


Fig. 3.15 Young's modulus depending on corrected entanglement molecular weight. Corrected entanglement molecular weights of PMMA blend films were calculated by an approximate equation of $M_e - M_n$ in Fig. 3.10. PMn129-4.5: $Y=2.3 \cdot \exp(-0.08X)$, PMn129-2.2: $Y=1.1 \cdot \exp(-0.06X)$, PMn129-0.6: $Y=1.0 \cdot \exp(-0.08X)$.

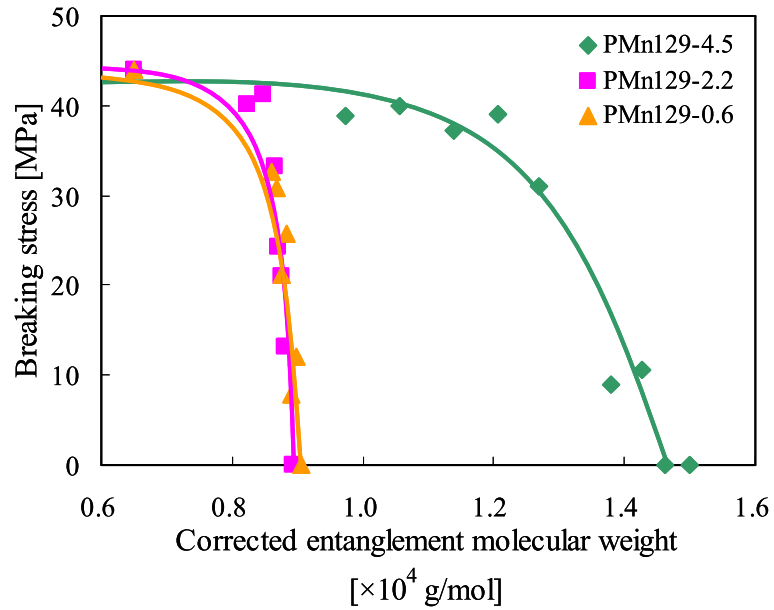


Fig. 3.16 Breaking stress depending on corrected entanglement molecular weight. Corrected entanglement molecular weights of PMMA blend films were calculated by an approximate equation of $M_e - M_n$ in Fig. 3.10. PMn129-4.5: $Y=2.3 \cdot \exp(-0.08X)$, PMn129-2.2: $Y=1.1 \cdot \exp(-0.06X)$, PMn129-0.6: $Y=1.0 \cdot \exp(-0.08X)$.

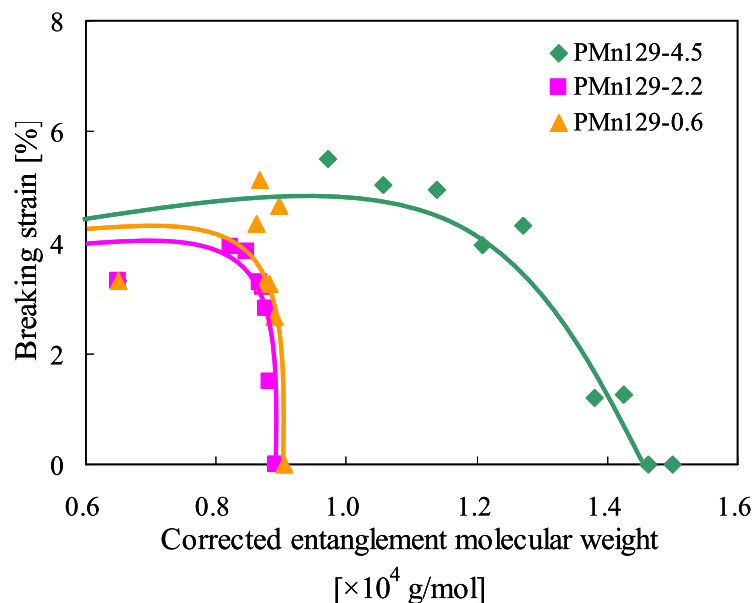


Fig. 3.17 Breaking strain depending on corrected entanglement molecular weight. Corrected entanglement molecular weights of PMMA blend films were calculated by an approximate equation of $M_e - M_n$ in Fig. 3.10. PMn129-4.5: $Y=2.3 \cdot \exp(-0.08X)$, PMn129-2.2: $Y=1.1 \cdot \exp(-0.06X)$, PMn129-0.6: $Y=1.0 \cdot \exp(-0.08X)$.

また、単体フィルムの場合、実験結果の近似曲線 (Fig. 3.6) より、PMn4.5 ($M_n=45000$ g/mol) の M_e は約 11000 g/mol である。PMn4.5 は単体では成形不可能だったため、 M_e は M_n の 4 分の 1 (11250 g/mol) 以上だったと考えられる。すなわち、単体フィルムでも、成形の可否を分ける分子量において、前項で提案した仮説が成立している。

つまり、前項で提案した仮説は、少なくとも本研究で作成したキャストフィルムでは、単体、ブレンドによらず成立すると分かった。さらに、Ferry や小谷らが指摘した熔融状態における定常コンプライアンスの変位点 ($M_n=6M_e$) が、固体の強度、言い換えれば破壊現象にも現れることを見出した。

さて、ここまでの結果より、ブレンドによる絡み合いの制御にほぼ成功していると考えられる。前述のように、高分子鎖の絡み合いとクレーズの発生には密接な関係がある。そのため、絡み合いが変化していれば、複合されるクレーズの形態にも変化があると考えられる。そこで、次節では、このブレンドフィルムに周期クレーズを複合し、その形態を評価する。

周期クレーズの複合形態

CONFIDENTIAL

また、同じ分子量値で比較した場合、処理応力 σ の方が処理応力 σ_{max} のときよりもタレ ΔL が狭かった。これは、処理応力が大きい方が応力の集中と開放の周期が短くなるためである。

そこで、次の ~~では、 M_0 とクレーズ発生応力の関係を調べる~~

$$\overline{M}_w \quad \overline{M}_n \quad \overline{M}_e'$$
$$\overline{M}_w \quad \overline{M}_n \quad \overline{M}_e$$

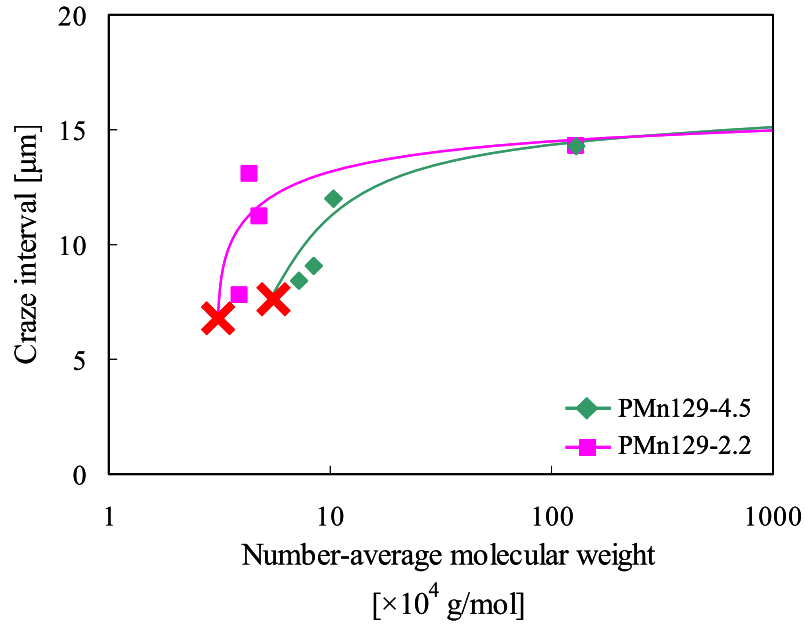


Fig. 3.18 Craze interval of PMn129-4.5 and PMn129-2.2 depending on number-average molecular weight (Processing condition: 5 MPa, 126°, 10 mm/min). Red cross mark shows lower limit M_n for film casting.

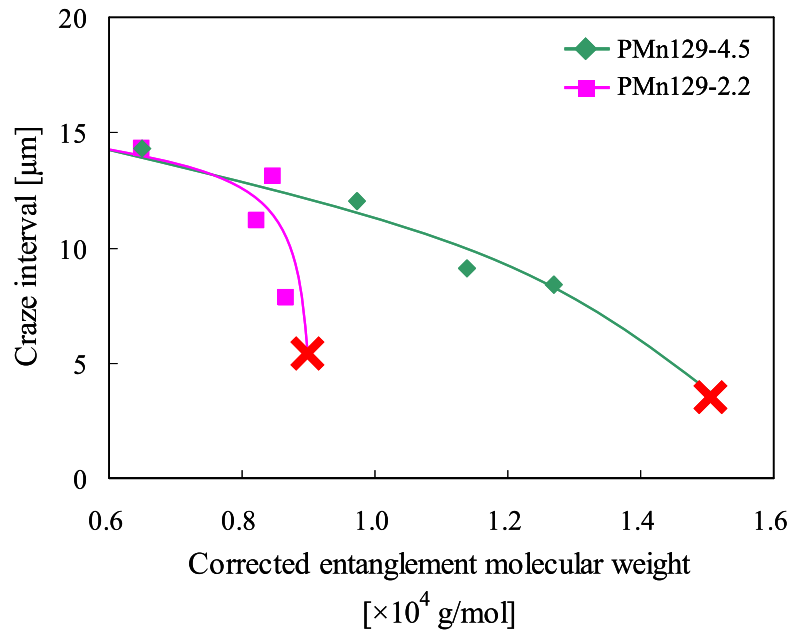


Fig. 3.19 Craze interval of PMn129-4.5 and PMn129-2.2 depending on corrected entanglement molecular weight (Processing condition: 5 MPa, 126°, 10 mm/min). Red cross mark shows lower limit M_n for film casting.

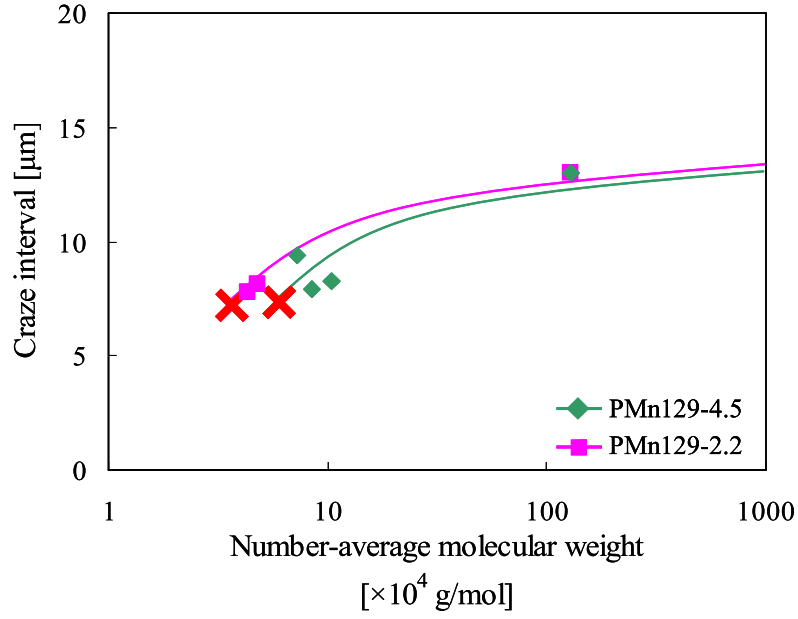


Fig. 3.20 Craze interval of PMn129-4.5 and PMn129-2.2 depending on number-average molecular weight (Processing condition: 7 MPa, 126°, 10 mm/min). Red cross mark shows lower limit M_n for film casting.

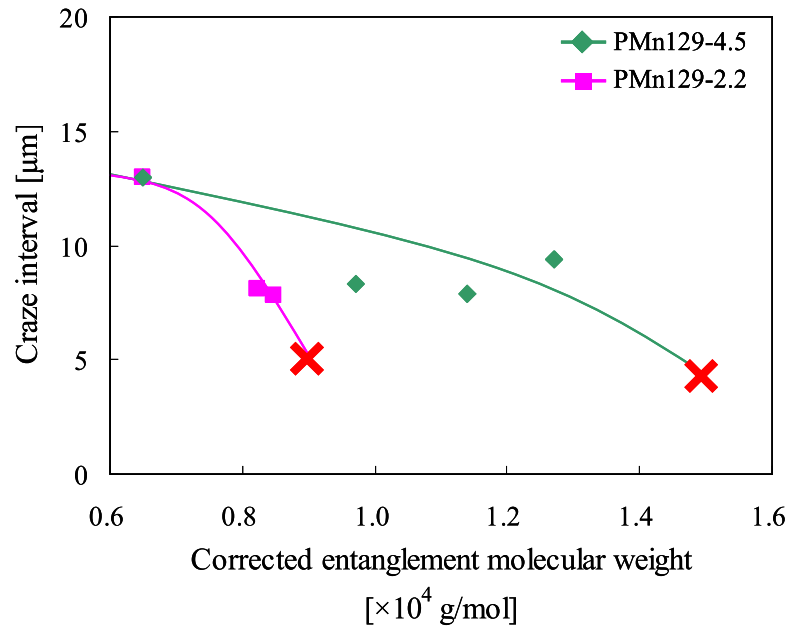


Fig. 3.21 Craze interval of PMn129-4.5 and PMn129-2.2 depending on corrected entanglement molecular weight (Processing condition: 7 MPa, 126°, 10 mm/min). Red cross mark shows lower limit M_n for film casting.

3.3.4.2 クレーズ発生応力

ブレンドフィルムのクレーズ発生応力を第1章 1.2.3 で示した式 (1-4) を用いて算出した. Table 3.19 にその結果を示し, Fig. 3.22 にクレーズ発生応力の M_e' 依存性を示す. クレーズ発生応力は式 (1-3) 及び (1-4) が示す通り, 絡み合い点間分子量の 0.5 乗に反比例する⁴⁹⁾.

また, Fig. 3.23 および Fig. 3.24 に, それぞれ処理応力 5 MPa の場合と 7 MPa の場合の, クレーズ間隔のクレーズ発生応力依存性を示す. クレーズ間隔は, クレーズ発生応力が増加するにしたがい, 広がった. 第2章で明らかにしたように, クレーズは刃先を力点とした3点曲げにより発生する⁷³⁾. 本実験の場合, 弾性率が分子量によって若干変わるため, 曲げ応力は若干変化するが, 処理条件一定のため, 刃先でフィルムにかかる応力はほぼ一定である. 本実験では, クレーズ発生応力が 27.8 MPa の時にも, クレーズの発生が確認されているため, 刃先でフィルムにかかっていた応力は 27.8 MPa 以上であることが分かる. この刃先でフィルムにかかる応力と, クレーズ発生応力の差が大きい場合, 刃先での応力の集中と開放の周期が短くなると考えられる. そのため, クレーズ発生応力の増加にしたがい, クレーズ間隔が狭まった. また, $M_n < 6M_e$ では, クレーズ発生応力の低下に伴うクレーズ間隔の狭小化傾向がより大きくなった. 前述のように, $M_n < 6M_e$ では, 分子鎖1本あたりに最大で4つの絡み合い点しか存在しない. これは, 外力等により分子鎖末端に近い側の絡み合いが両方外れてしまうと, たちまち材料が崩壊してしまうほど, 危うい状態である. そのため, $M_n < 6M_e$ では, 第1章 1.2.3 の式 (1-3) および (1-4) より M_e を元に算出したクレーズ発生応力よりも, 現実の値が小さくなり, クレーズ間隔の狭小化傾向がより大きくなったと考えられる.

以上より, ブレンドによる絡み合いの調整が可能であると分かった. さらに, M_e が小さくなるにしたがいクレーズ発生応力が下がるため, クレーズ処理中にフィルムにかかる応力の集中と開放の周期が短くなり, クレーズ間隔が狭まると分かった. つまり, ブレンドによる絡み合いの調整, そして, それによる周期クレーズの複合形態の制御に成功した.

Table 3.19 Craze-generating stress of PMMA blend films.

Sample	No.	M_w	Molecular weight		Entanglement density v_e [mmol/cm ³]	Craze-generating stress σ_c [MPa]
			M_n [$\times 10^4$ g/mol]	M_e' (Approx.) [$\times 10^4$ g/mol]		
PMn129-4.5	5	91	7.2	1.27	0.0977	19.7
	7	113	8.5	1.14	0.1088	20.8
	9	135	10.4	0.97	0.1265	22.4
	11	225	128.8	0.65	0.1938	27.8
PMn129-2.2	5	103	3.9	0.87	0.1442	24.0
	6	115	4.3	0.85	0.1464	24.1
	7	126	4.8	0.82	0.1507	24.5
	9	225	128.8	0.65	0.1938	27.8

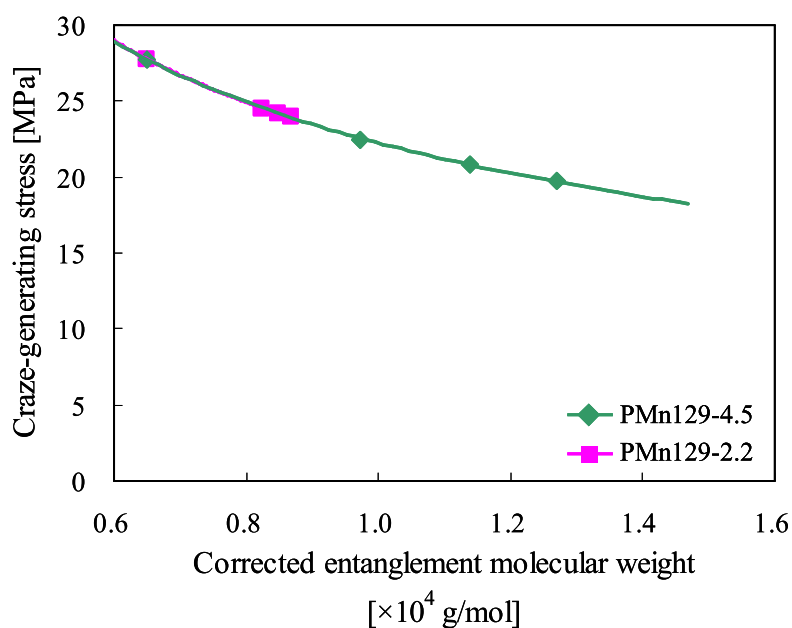


Fig. 3.22 Craze-generating stress of PMn129-4.5 and PMn129-2.2 depending on corrected entanglement molecular weight.

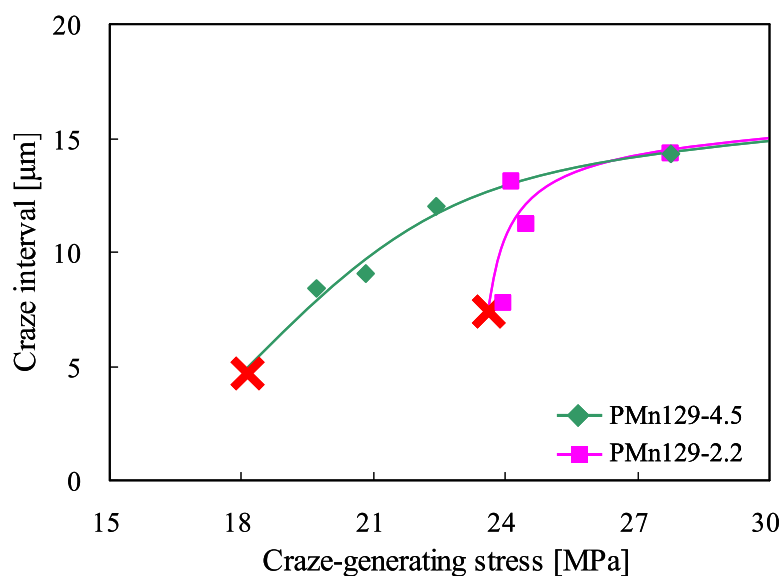


Fig. 3.23 Craze interval of PMn129-4.5 and PMn129-2.2 depending on craze-generating stress (processing condition: 5 MPa (processing stress), 126° (processing angle), 10 mm/min (processing rate)). Red cross mark shows lower limit M_n for film casting.

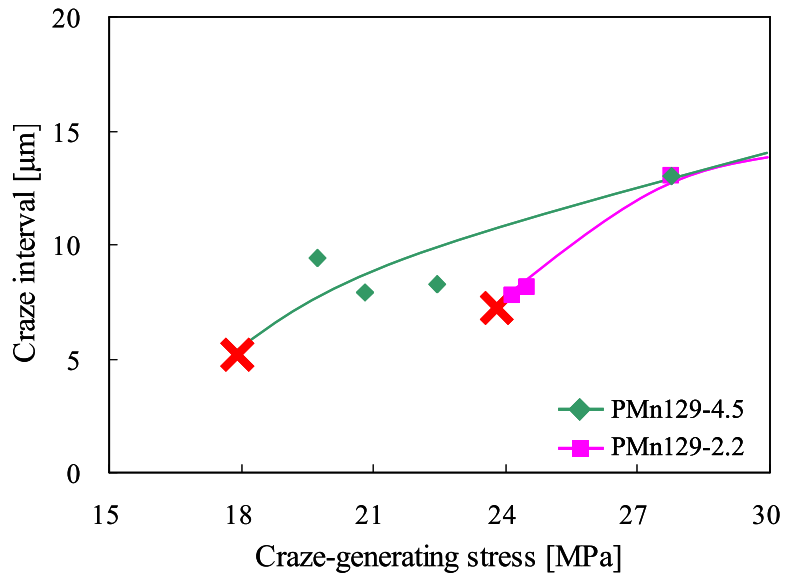


Fig. 3.24 Craze interval of PMn129-4.5 and PMn129-2.2 depending on craze-generating stress (Processing condition: 7 MPa, 126°, 10 mm/min). Red cross mark shows lower limit M_n for film casting.

まとめ

本章では、分子鎖の絡み合いの制御による、周期クレーズの複合形態の制御を試みた。まず、支持体なしではフィルムの成形が困難な程に低分子量な M_n に、超高分子量の M_w を補強鎖としてブレンドすることにより、フィルムの成形及びその絡み合いの制御を試みた。そして、ブレンドフィルムに周期クレーズを複合し、絡み合いが周期クレーズの複合形態に与える影響を調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

() ブレンドフィルムの作成

支持体なしではフィルムを作成できないほどに低分子量な M_n を、超高分子量の M_w にブレンドすることによりフィルムを得ることができた。ただし、低分子量 M_n の割合が一定量以上になるとフィルムの成形は困難となった。

() 絡み合い点間分子量

数平均分子量 (M_n) が小さくなる、すなわち短い分子鎖の割合が増加するにしたがって、ブレンドフィルムの絡み合い点間分子量 (M_e) も増加する傾向がみられた。この傾向は、分子鎖末端寄与の補正を加えても同様であった。つまり、高分子量に対して低分子量をブレンドすることで絡み合いを疎にする制御が可能である。

() 力学特性

M_e が増加するに従って、ブレンドフィルムの弾性率、破断応力、および破断ひずみは、いずれも低下する傾向がみられた。特に、 $M_n \div M_e$ を境に成形の可否が分かれ、 $M_n \div M_e$ を境に力学特性が急激に変化した。これは、 $M_n \div M_e$ もしくは $M_n \div M_e$ を境に、分子鎖の絡み合い方が変化するためであると考えられる。なお、この現象はブレンドフィルムに限った現象ではなく、単体フィルムでも見られた。

() 周期クレーズの複合形態とクレーズ発生応力

クレーズ間隔は M_e が大きくなるにしたがって狭まった。これは、絡み合いが減少したことによりクレーズ発生応力が低下し、クレーズ処理時の刃先での応力の集中と開放の周期が短くなったためである。

支持体なしでは成形が困難な程に低分子量な M_n であっても、超高分子量の M_w を補強鎖としてブレンドすることで、フィルムを成形することができた。このブレンドフィルムの絡み合いは、単体フィルムと同じく M_n が低い領域において、 M_n 依存性を示した。また、ブレンド時に低分子量 M_n のブレンド比を高めることにより、分子鎖の絡み合いを疎にできることが明らかになった。さらに、絡み合いが疎になることにより、クレーズ発生応力が低下し、クレーズ間隔が狭まると分かった。つまり、バルクの絡み合い（高次構造）の制御による、周期クレーズの複合形態の制御に成功した。

第4章 表面層の形成による周期クレーズの複合形態制御

4.1 序論

第2章では、周期クレーズの形成機構を調べ、クレーズは刃先でのミクロな3点曲げにより発生すると推定した。また、第3章では、周期クレーズの形成に対するバルク（絡み合い）の影響を調べ、低分子量PMMAと超高分子量PMMAのブレンドによる絡み合いの制御、及びそれによる周期クレーズの複合形態の制御が可能であることを示した。

曲げを利用した力学的なクレージングでは、クレーズは曲げ部分の外周側表面より発生する^{57,58,73}。そのため、本手法においては、クレーズの発生は特にフィルムの表面状態に影響を受けやすいと考えられる。フィルムの表面状態としては、表面付近の分子運動性や、表面自由エネルギー、表面構造などが上げられる。表面付近の分子運動性に関しては、表面付近の分子はバルクに比べ拘束が少なく、運動性が高い^{83,84}ため、表面とバルクの区別がつかなくなる程に薄いフィルム（膜厚100 nm以下）では、分子鎖の引き抜きが容易になり、クレーズが発生しやすくなる可能性がある。表面自由エネルギーは、これは言い換えれば、新しい表面を作るために必要なエネルギーであるため、表面自由エネルギーの低い表面では、クレーズが発生しやすくなる可能性がある。表面構造に関しては、例えば、凹凸構造は、それがクサビの役目を果たし、応力集中点となることで、クレーズの発生を促進する^{7,11}。また、スキン構造は、そのスキン層がクレーズを発生しやすいもしくはその発生を誘発するものであれば、母材におけるクレーズの発生を促進する可能性がある。

これらには、過去に研究例があり、Bucknall⁸⁵はクレーズを薄膜に発生させ、クレージングにおける表面の分子鎖の運動性に関して調べている。山本ら⁸⁶は、クレーズ発生応力が高分子鎖の絡み合い密度だけでなく、表面自由エネルギーにも依存する可能性を指摘している。また、Zhuら⁸⁷は、ポリスチレン (PS) シートの両表面にスキン層としてポリエチレン (PE) フィルムを積層し、これに対するクレーズの発生、及び降伏や破壊に関して調べている。しかし、スキン層が母材に発生するクレーズの複合形態に及ぼす影響を研究した例は未だない。

そこで、本章では、表面層の形成が周期クレーズの複合形態に与える影響を調べ、さらに、その制御を試みることにした。具体的には、高分子フィルム表面に異種の高分子をコーティングした積層フィルムに周期クレーズを複合する。その上で、周期クレーズの複合形態に対して、積層により作成された新たな表面が与える影響を検討する。

4.2 実験

4.2.1 試料

母材（被コート層）には，Tダイ押出成形によって得られた厚さ29.6 μm のポリプロピレン（PP）フィルムを用いた．また，コート層にはポリスチレン（PS）（SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS製）とポリメタクリル酸メチル（PMMA）（Aldrich製）を用いた．母材にPPを用いた理由は，常温でPSやPMMAを溶かす溶媒に対し不溶であり，かつ周期クレーズを複合可能なためである．また，コート層にPS及びPMMAを用いた理由は，それぞれキシレンやクロロホルム等の有機溶剤により容易に溶かすことができ，かつ周期クレーズを密に複合できるためである．各試料のサンプル名，物性などをTable 4.1に示す．

なお，PPは，PSやポリエチレン（PE），ポリ塩化ビニル（PVC）と並ぶ四大汎用プラスチックの一つであり，熱可塑性プラスチックである．その化学構造をFig. 4.1（a）に示す．規則性の高い構造に由来する密なポリマー組織を持つため，高い結晶性を示し，剛性が強い．また，比較的安価で軽く（比重0.90~0.91），高融点（160~170 $^{\circ}\text{C}$ ）で成形加工が容易であるため，自動車部品，食品包装フィルム等に幅広く利用されている．

また，PSはスチレンの重合体であり，一般的に用いられているPSはスチレンをラジカル重合して得られるアタクチック構造を持つ非晶性高分子である．その化学構造をFig. 4.1（b）に示す．安価で成形加工性に優れていることから，家電製品，OA機器，食品包装材料，日用品など我々の身の回りの様々なものに広く使用されている．

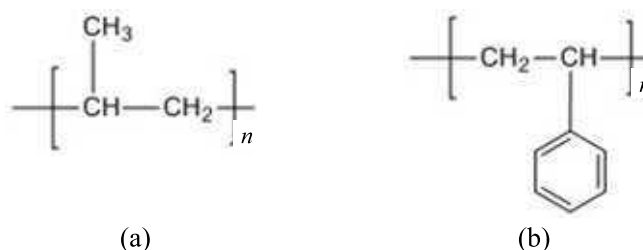


Fig. 4.1 Chemical structure. (a) Polypropylene, (b) Polystyrene.

Table 4.1 Properties of polymers.

Item	PP (isotactic)	PS	PMMA	
Sample name	PP	PSn21	PMn25	PMn2.2
Weight-average molecular weight [g/mol]	—	260,000	350,000	40,000
Number-average molecular weight [g/mol]	—	210,000	250,000	22,000
Young's modulus [GPa]	1.33	1.67	2.32	—
Breaking stress [MPa]	32.9	31.7	43.6	—
Breaking strain [%]	10.0	3.13	4.40	—

4.2.2 キャストフィルムの作成

第2章の2.2.2と同様の方法を用いた。

4.2.3 表面コーティング

スピンコーティング法により、PPフィルム表面にPSもしくはPMMAの層を形成した。コーティングには、任意の濃度でPSもしくはPMMAを溶媒に溶解させ、1日間かく拌した溶液を用いた。溶媒には、PSの場合、キシレンもしくはクロロホルムを用い、PMMAの場合、クロロホルムを用いた。

コーティングにおいては、まず、7 cm各の金属板（ステンレス製の薄板）を用意し、その上に6 cm×6 cmに切ったPPフィルムを、フィルムと金属板の中心が一致するように設置した。次に、フィルムの端にテープを貼り、フィルムを金属板上に固定した。続いて、フィルムを固定した金属板をスピナー（Active製、ACT-220D2）の回転台（直径5 cm）の上に、中心が一致するように設置した後、真空吸着により、金属板を回転台に固定させた。そして、コーティング溶液（0.01～0.5 ml）をPPフィルムの中心（回転中心）に滴下した後、装置を作動させ、所望の回転数（1000～8000 rpm）で60秒間、回転台を回転させることによりスピコートを行った。

4.2.4 膜厚測定

膜厚測定のために、分光干渉式膜厚測定装置を製作した。本装置を用いた測定は、膜厚が約80 nm～60 μm の範囲内の透明フィルムに適用可能である。装置は白色光源（MC-2564, 大塚電子製）と分光光度計（MCPD-3700（瞬間マルチ測光システム）, 大塚電子製）、ゴニオメータ（KS401-60, 駿河精機製）、外光遮断用の金属製箱から成り、ゴニオメータは制御ソフト（DSCONTROL-WIN, 駿河精機製）によりパソコンから電子制御することができる。解析には多層膜干渉スペクトル計算用プログラム（大阪大学構造色研究会 木下修一教授作成のエクセルファイル, インターネット上で無償公開 (<http://mph.fbs.osaka-u.ac.jp/~ssc/excelde/excelde.html>)）を使用した。

本装置は、薄膜の干渉を利用して試料の膜厚を測定する。その原理を以下に示す。まず、薄膜試料に白色光を入射すると、膜内部で多重反射（試料が単層膜の場合は、表面と裏面（支持体との界面）の二重反射）が起こる。この多重反射光は、互いの位相差に応じ合い、強めあったり弱めあったりする。各多重反射光の位相差は、光の波長と光路長（＝薄膜内で光が往復する距離×膜の屈折率）によって決まる。このため、サンプルからの反射または透過スペクトルは、膜厚に依存した特有のスペクトルを示す。つまり、このスペクトル（波形）を解析することにより膜厚を決定することができる。なお、この方法では、Fig. 4.2に示すように、膜厚が厚くなるにしたがい、スペクトルの山や谷の数が増え、短波長側（縦軸を光の強度、横軸を光の波長とした場合）の山や谷の間隔が長波長側の間隔より短くなる。

測定においては、まず、3 cm角に切り出された積層フィルムと、中央に2 cm角の窓の開いた4×7 cmの金属板（アルミ製の薄板）を用意する。この金属板とゴニオメータは、互いに簡易に取り付けられるように設計されている。次に、積層フィルムの中心が、金属板の窓の中心と一致するように設置し、粘着テープにより積層フィルムの四方を金属板に固定する。積層フィルムを貼り付けた金属板を、コート層側が光源側に向くように、ゴニオメータに取り付けた後、ゴニオメータを回転させて光の入射角が45°（対称反射なので、反射角も45°）になるように設定する。そして、白色光をフィルムに入射させ、反射光を分光光度計で検出する。測定データは分光光度計と繋がれたパソコンに送られ、縦軸を光の強度、横軸を光の波長とした、波形を得ることができる。

なお、母材とコート層の屈折率が近い場合は、界面での反射が弱くなるため、上記の方法ではコート層厚由来の波形の観察が難しい。そのため、PP（屈折率: 1.49）にPMMA（屈折率: 1.49）を積層した場合は、以下の手法で膜厚を測定した。まず、粘着テープ（はってはがせるテープ, 住友3M製）をPMMA層（コート層）に貼り付ける。その後、粘着テープをゆっくりと剥がし、PMMA層をPP層（母材）からテープ側へ移す。そして、このPMMA/テープ積層フィルムのスペクトルを測定し、波形解析により、PMMA層の膜厚を決定する。

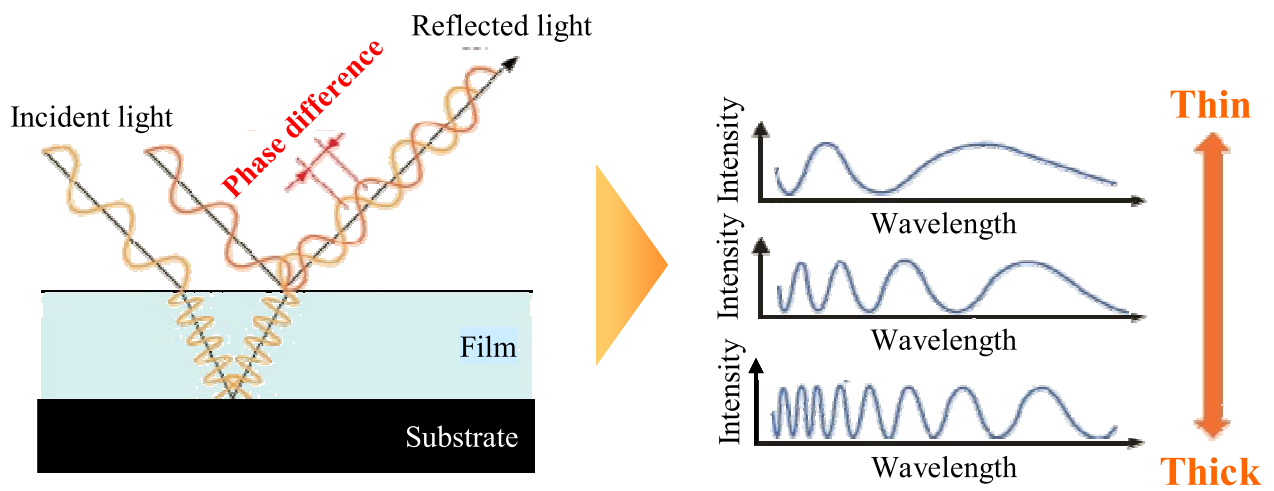


Fig. 4.2 Principle of film thickness measurement by optical interference method.

4.2.5 表面のぬれ性評価

4.2.5.1 静的接触角測定

表面のぬれ性の測定には、ぬれ性評価装置（接触角計）（LSE-B100W，ニック製）を用い，解析には画像解析ソフトウェア（i2win，ニック製）を用いた．また，測定溶媒には超純水製造装置（Direct-QV，Millipore製）により水道水を処理した超純水を使用した．測定においては，超純水を注射器によりフィルム上に1滴（約1.5 μ l）滴下し，フィルムと水滴が接触し始めてから100 msec後のフィルムと水滴の接触角を測定した．接触角（図中 θ ）の定義を模式図としてFig. 4.3に示し，静的接触角測定装置の概略図をFig. 4.4に示す．

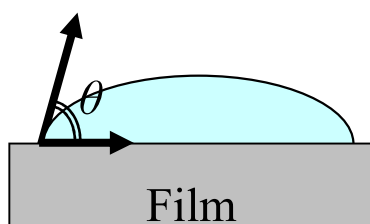


Fig. 4.3 Measurement for static contact angle of water droplet on film.

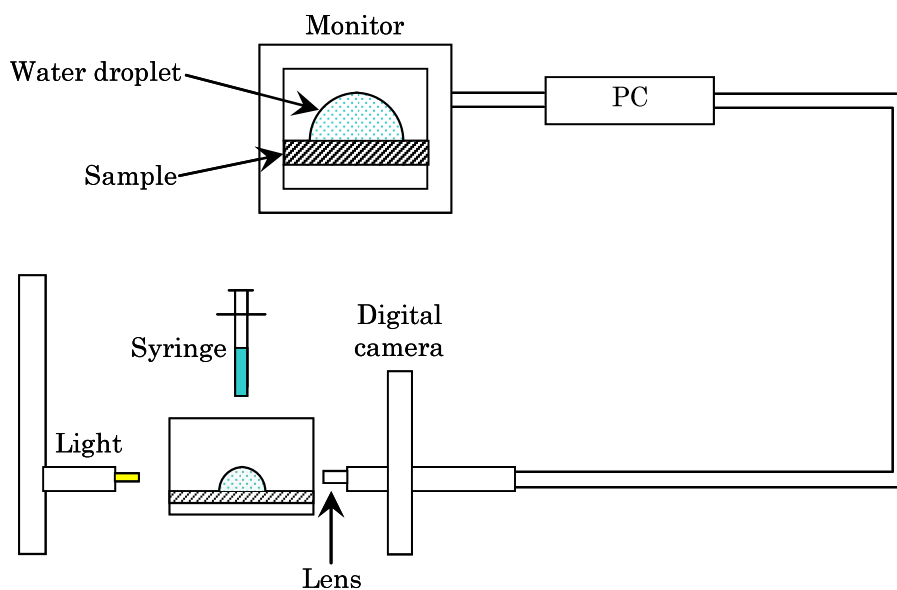


Fig. 4.4 Schematic diagram for static contact angle measurement of water droplet.

4.2.5.2 表面元素分析

積層フィルム表面に存在する元素の種類及び量を、X線光電子分光分析装置（ULVAC-PHI, INC.製, Quantera SXM）を用いて測定した。

X線光電子分光法（XPS）は、固体の0.5～5 nmの極表面層の元素およびその結合状態を分析する効果的な方法である。この方法は軟X線照射によって放出した電子（光電子）の運動エネルギーを測定することによって、固体表面の内殻電子の結合エネルギーを求める方法である。一般に、内殻電子の結合エネルギーは原子核によって固有の値を有する（例えば、O1s電子の場合532 eVである）ので、絶縁物を含むあらゆる固体表面の組成元素の定性、定量分析が可能となる。また、内殻電子の結合エネルギーは原子の化学結合状態によって数 eV程度シフトするので、原子価数、酸化数、官能基の種類や量などの極表面での化学状態を明らかにすることもできる。

なお、測定は、ステンレス製のサンプル台に、導電性カーボン両面テープを使用してフィルムを貼り付け、加速電圧15 kVでAlを対陰極として1486.6 eVのAlK α 線を照射して行った。

4.2.6 クレーズ処理

第2章の2.2.4.1と同様の方法を用いた。なお、本章における処理条件は、処理応力13 MPa, 処理角度110°, 処理速度10 mm/minである。また、クレーズ処理においては、コート層側からクレーズが発生するように、積層フィルムの母材側がクレーズ処理刃に接するようにフィルムを設置した。さらに、本章では、クレーズ処理時に積層フィルムとクレーズ処理刃の間にPPフィルムを挟み、摩擦が一定となるようにした。これは、対照実験として母材側からクレーズを発生させる場合に、積層フィルムとクレーズ処理刃の間に働く摩擦力が変わってしまうことを防ぐためである。

4.2.7 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による形態観察

第2章の2.2.4.3と同様の方法を用いた。

4.2.8 クレーズ発生開始時における処理応力の評価

通常、クレーズ発生応力には、引張りにより試料にクレーズが発生し始めた時の応力値を採用する。この時、クレーズの発生は偏光顕微鏡観察により判断する場合が多い。また、第1章の1.2.3で示したように、試料の絡み合い密度からクレーズ発生応力を求める方法もある⁴⁹⁾。ただし、後者の方法は、配向度や結晶化度の影響を考慮していないため、それらの値が高い試料の場合、計算値と実測値のズレが大きくなる。また、前者の方法は欠陥等の影響を受けやすく測定が難しい。

これに対し、本研究で利用しているクレージング法は、局所的に応力を集中させることによりクレーズを発生させているため、欠陥等の影響を抑えやすい。しかし、未だフィルム最表面にかかる応力を解析できるまでには至っていない。そこで、本研究では、クレーズ発生応力の絶対値ではなく、その大小関係を調べることにした。ただし、それぞれのフィルムは弾性率が異なるため、曲げにより生じる応力も異なる。そのため、実際には、この方法によって評価できるのは、同一の処理角度及び処理速度下における、クレーズ発生開始時の処理応力の大小関係である。

測定においては、まず、光学顕微鏡ステージ上にクレーズ処理刃を設置し、その上に短冊状に切り出したフィルムを置いた。次に、そのフィルムの片端をテープでステージ側面に固定し、反対側の端におもりを取り付けて応力を加えた。続いて、処理角度を160°、処理速度を0 mm/min（フィルムを送らない）に設定し、処理応力を段階的に変化させることにより、試料にクレーズが発生し始める時の処理応力を調べた。そして、各フィルムのクレーズ発生開始時における、処理応力の大小関係を評価した。

4.3 結果と考察

4.3.1 PP 上に PS を被膜した積層フィルムに対する周期クレーズの複合形態

4.3.1.1 コート層の膜厚

表面層の形成が周期クレーズの複合形態に与える影響を調べるために、まず、スピンコート法により PP フィルム上に PS をコーティングした積層フィルムを作成した。なお、以降は PP フィルム上に PS を積層したフィルムを PS/PP フィルムと表記する。また、そのうち、PS をキシレンに溶解させた溶液から作成した積層フィルムを PS/PP フィルム (Xylene) と表記し、クロロホルムに溶解させた溶液から作成した積層フィルムを PS/PP フィルム (Chloroform) と表記する。Fig. 4.5 に、PS/PP フィルム (Xylene) の断面の SEM 写真を示す。図より、PP フィルム上にコート層 (PS 層) が形成できていることが分かる。また、Table 4.2 に、分光干渉式膜厚測定装置により測定した PS/PP フィルムのコート層のコート厚と作成条件 (溶液濃度やスピンコート条件等) の関係を示す。コート厚は、溶液濃度が高くなるにしたがい、厚くなることが分かる。これは、溶液濃度が高くなるにしたがい、溶液粘度が高くなるためである。また、溶液量が多くなるにしたがい、コート厚が厚くなることも分かる。

以上より、種々の厚さのコート層を持つ積層フィルムが作成できたと分かった。次の 4.3.1.2 では、静的接触角測定により、ぬれ性の観点からもコート層形成の可否 (コート層の有無) を調べる。その上で、ぬれ性がコート厚に依存するかを調べる。

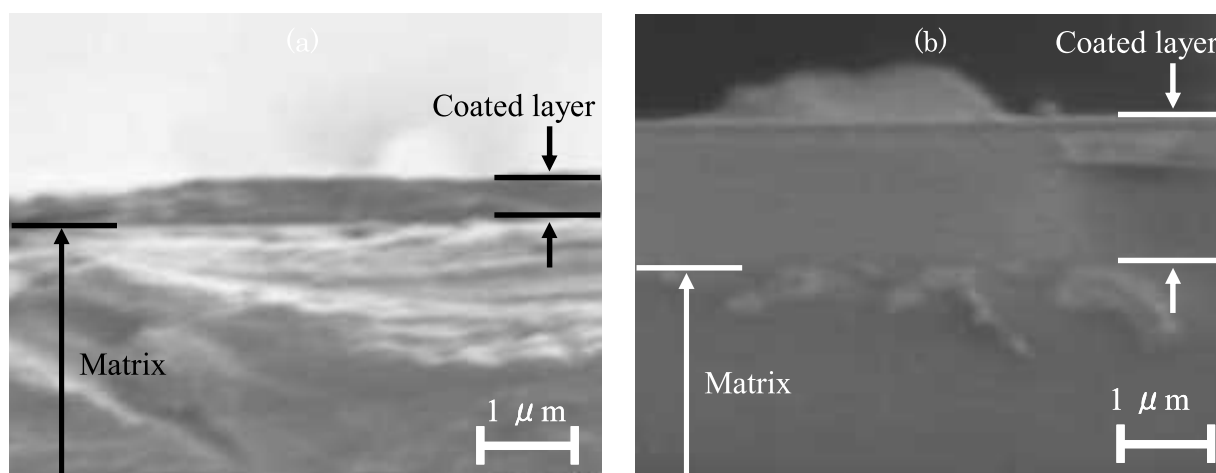


Fig. 4.5 SEM images of cross section of PS/PP film (Xylene). (a) Thickness of coated layer is about 485 nm by optical interference method, (b) thickness of coated layer is about 1420 nm by optical interference method.

Table 4.2 Thickness of coated layer at various preparation conditions. (PS/PP film)

Polymer	Solute M_n [g/mol]	Solution Solvent	Concentration [wt%]	Spin-coating Volume of solution [ml]	Spin speed [rpm]	PS/PP film Thickness [nm]
PS	210,000	Xylene	5.0	0.5	8000	145
PS	210,000	Xylene	10.0	0.01	8000	485
PS	210,000	Xylene	10.0	0.1	5000	675
PS	210,000	Xylene	10.0	0.5	3000	785
PS	210,000	Xylene	10.0	0.5	1000	1420
PS	210,000	Chloroform	2.0	0.5	8000	250
PS	210,000	Chloroform	3.0	0.5	8000	465
PS	210,000	Chloroform	5.0	0.5	8000	790
PS	210,000	Chloroform	5.0	1.0	8000	850
PS	210,000	Chloroform	6.0	0.5	8000	1440

4.3.1.2 表面のぬれ性評価

4.3.1.1 で作成した PS/PP フィルムの表面のぬれ性を評価するために静的接触角を調べた。Fig. 4.6 に PS/PP フィルムに対する水の接触角のコート厚依存性を示す。水の接触角は、溶液作成時に使用した溶媒の違いによらず、コート厚が約 0~100 nm の場合は、コート厚が厚くなるにしたがい、急激に低下する傾向を示した。これは、膜厚が 100 nm 以下では、コート厚が薄くなるにしたがい、表面の寄与が大きくなる上、コート層と PS/PP の界面層の厚さ（約 10 nm）⁸⁸⁻⁹²⁾が漸近し、界面層に存在する PP 層の寄与が大きくなるためである。また、コート厚が約 100~900 nm では、コート厚が厚くなるにしたがい、水の接触角は徐々に低下し、コート厚が約 900 nm 以上ではほぼ一定値となった。

PS/PP フィルムにおいては、溶液作成時に使用した溶媒の違いによらず、コート厚に対する水の接触角の傾向が同等であることより、ぬれ性に対して溶媒の違いによる影響はないと分かる。

次の、4.3.1.3 では、PS/PP フィルムにクレーズ処理を施し、コート層の存在が周期クレーズの複合形態に与える影響を調べる。その上で、コート厚と周期クレーズの複合形態の関係を調べる。

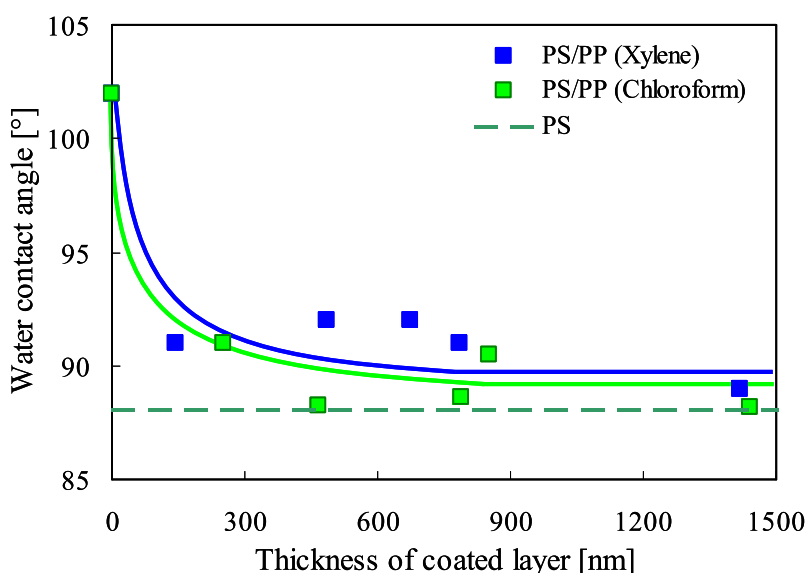


Fig. 4.6 Water contact angle depending on ratio of thickness of coated layer.

4.3.1.3 周期クレーズの複合形態

PS/PP フィルムにクレーズ処理を行い、周期クレーズの複合形態を評価した。Fig. 4.7 及び Fig. 4.8 に、同条件でクレーズ処理したクレーズ複合フィルム（クレーズ複合 PP フィルム，クレーズ複合 PS/PP (Xylene) フィルム，クレーズ複合 PS フィルム）の表面及び断面の光学顕微鏡写真をそれぞれ示す。図より，PP フィルムや PS フィルムにだけでなく，PS/PP フィルムにも周期クレーズを複合できていることが分かる。また，Fig. 4.9 にクレーズ複合 PS/PP (Xylene) フィルムのコート層（PS 層）がはく離した箇所の表面の光学顕微鏡写真を示す。図中，中央の黒線よりも上側は，クレーズ複合後にコート層を除去した部分である。これより，クレーズはコート層のみに発生しているのではなく，母材にも発生していることが分かる。

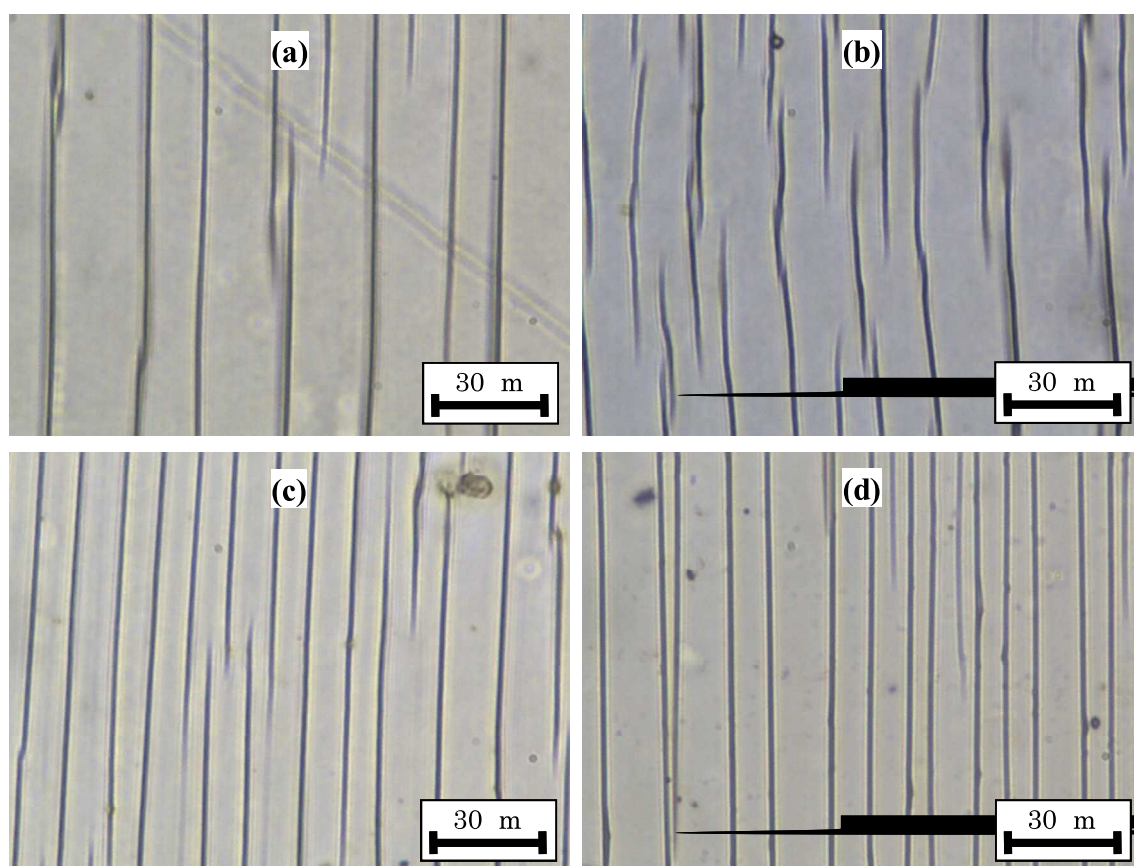


Fig. 4.7 Optical micrographs of surface of crazed films. (a) Crazed PP film (thickness is 29.6 μm), (b) crazed PS/PP (Xylene) film (thickness of matrix is 29.6 μm , thickness of coated layer is 145 nm), (c) crazed PS/PP film (Xylene) (thickness of matrix is 29.6 μm , thickness of coated layer is 1420 nm), (d) crazed PS film (thickness is 28 μm). Craze processing condition: 13 MPa (processing stress), 110° (processing angle), 10 mm/min (processing rate).

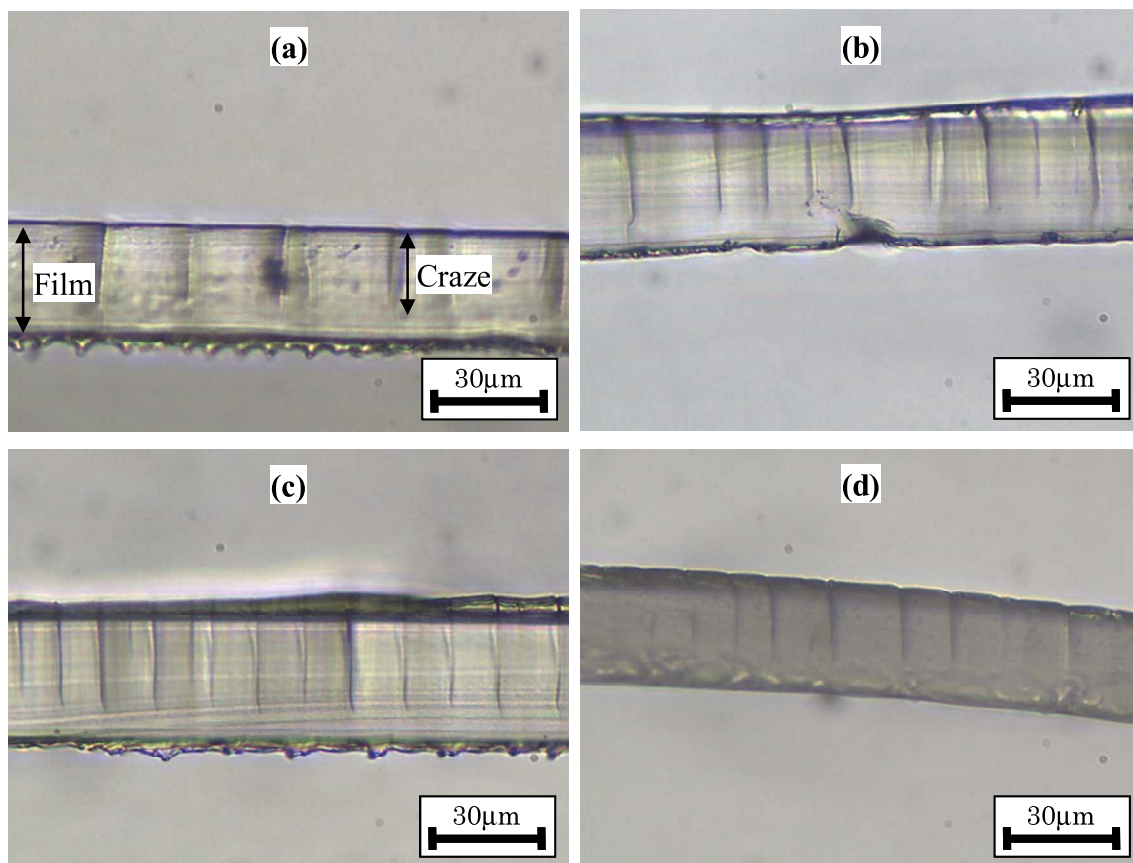


Fig. 4.8 Optical micrographs of cross section of crazed films. (a) Crazed PP film (thickness is 29.6 μm), (b) crazed PS/PP (Xylene) film (thickness of matrix is 29.6 μm , thickness of coated layer is 145 nm), (c) crazed PS/PP film (Xylene) (thickness of matrix is 29.6 μm , thickness of coated layer is 1420 nm), (d) crazed PS film (thickness is 28 μm). Craze processing condition: 13 MPa, 110°, 10 mm/min.

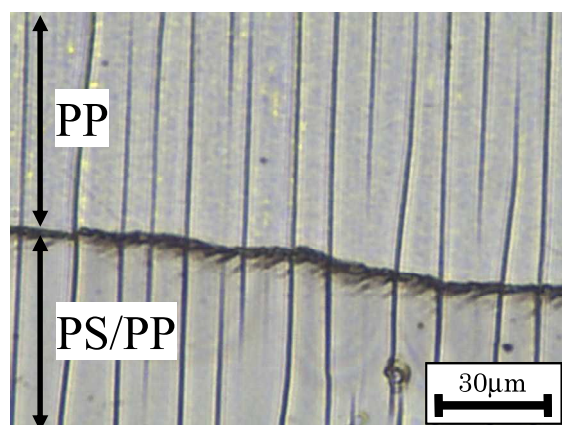


Fig. 4.9 Optical micrographs of surface of crazed PS/PP (Xylene) film (thickness of coated layer is 1420 nm). Upper side of center black line shows the part of which coated layer (PS) was removed from matrix (PP film). Craze processing condition: 13 MPa, 110°, 10 mm/min.

Fig. 4.10 はクレーズ複合 PS/PP フィルムに対するクレーズ間隔のコート厚依存性及びコート厚率（積層フィルムの膜厚に対するコート厚の割合）依存性を示し、Fig. 4.11 はクレーズ深さのコート厚及びコート厚率依存性を示す。両図とも、コート厚 0 nm の点は、クレーズ複合 PP フィルムにおけるクレーズの複合形態を表し、緑の破線は、クレーズ複合 PS フィルムにおけるクレーズの複合形態を表す。まず、クレーズ間隔に関し、PS/PP (Xylene) フィルムと PS/PP (Chloroform) フィルムはともに、コート厚が約 800 nm（約 2.6%）未満では、コート厚の増加にしたがい狭まる。また、クレーズ間隔は、コート厚が約 800 nm の時に、PS フィルムにクレーズを複合した場合のクレーズ間隔と同等の値となり、コート厚が約 800 nm を越すと、クレーズ間隔はコート厚によらず一定となる。この傾向は、前述の 4.3.1.2 における水の接触角の傾向と類似した傾向である。また、クレーズ深さに関しては、PS/PP フィルムの 95% 以上が PP フィルムから成るため、本実験条件下（コート厚約 1500 nm 以下、クレーズ処理条件一定）では、積層フィルムのクレーズ深さはクレーズ複合 PP フィルムのクレーズ深さと同等の値となった。以上より、PS を PP フィルム上にコーティングすることによりクレーズの複合形態を制御できることが分かった。また、クレーズ間隔が、コート厚に依存して変化することも分かった。さらに、この傾向は、溶液作成時に使用する溶媒の種類に依存しないことも明らかとなった。

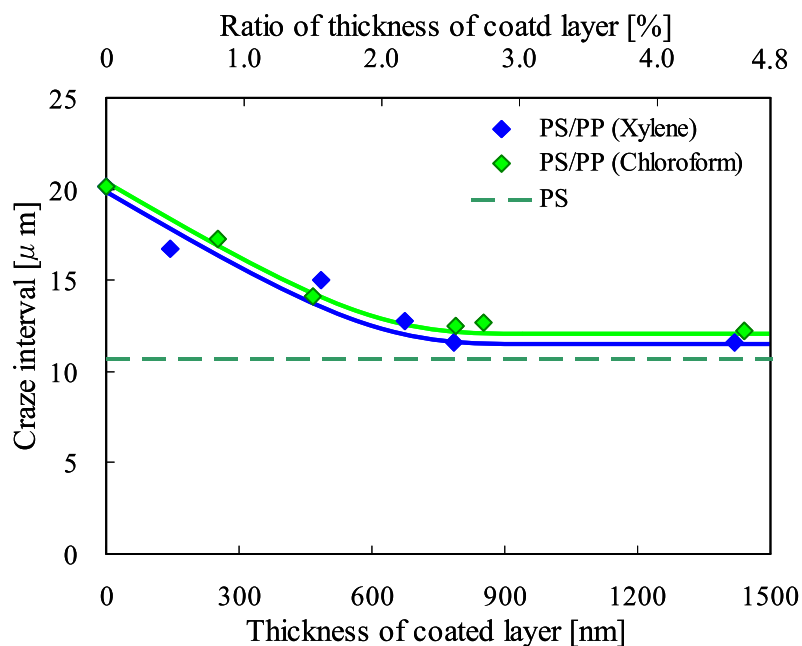


Fig. 4.10 Craze interval of crazed films depending on thickness of coated layer (primary horizontal axis), ratio of thickness of coated layer (secondary horizontal axis). Craze processing condition: 13 MPa, 110°, 10 mm/min.

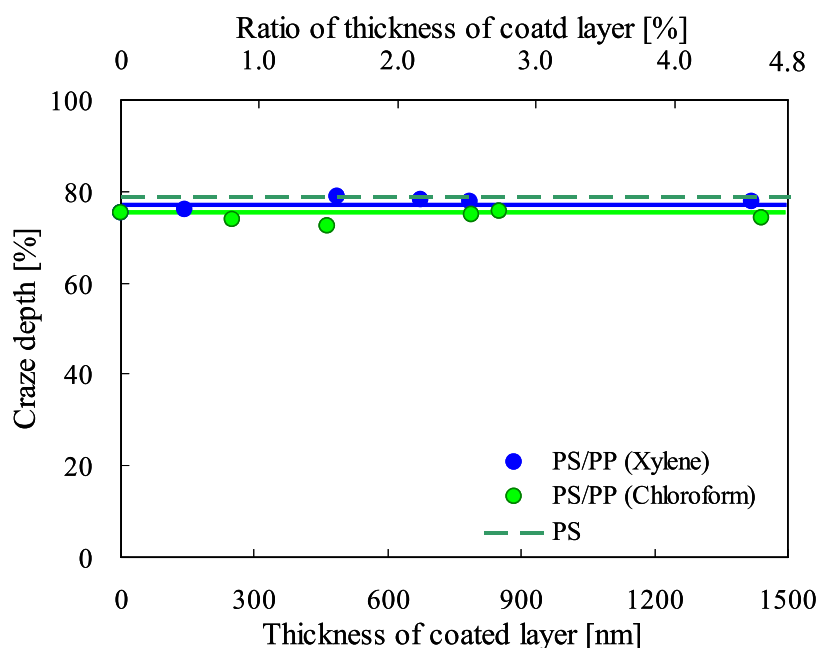


Fig. 4.11 Craze depth of crazed films depending on thickness of coated layer (primary horizontal axis), ratio of thickness of coated layer (secondary horizontal axis). Craze processing condition: 13 MPa, 110°, 10 mm/min.

ここで、まず、クレーズの複合形態が、溶液作成時に使用する溶媒の種類に依存しなかった点に関して考察する。これは、密接する2つの高分子層から高分子鎖が相互拡散できる界面領域（約10 nm）⁸⁸⁻⁹²⁾をコート厚が大きく超えていたためである。もし、この原理に反し拡散が起こっていれば、SP値を比較した場合、PP（約 $8.0 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ ）^{93,94)}はクロロホルム（ $9.3 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ ）^{93,94)}よりもキシレン（ $8.8 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ ）^{93,94)}と相性が良いため、PS/PP（Chloroform）よりもPS/PP（Xylene）の方がPP層の影響を受けると考えられる。しかし、実際には溶媒が違っても、周期クレーズの複合形態に差が表れなかったことより、上記⁸⁸⁻⁹²⁾の通り、膜厚（本実験の場合、コート層）が100 nm以上では、高分子鎖が相互拡散できなかったと考えられる。

次に、PS/PPフィルムに対するクレーズの複合形態にコート厚率依存性が表れた点に関し、考察する。まず、表面の凹凸（ピンホール）の影響を考察する。この場合、仮に、PS/PPフィルム表面にピンホールが存在し、コート層厚が薄くなるにしたがい、その割合が増加しているとすれば、表面のぬれ性や周期クレーズの複合形態にコート厚率依存性が表れることも十分考えられる。そこで、SEMによってフィルム表面の状態を調べた。Fig. 4.12に、PPフィルムとPSフィルム、PS/PPフィルムの表面のSEM写真を示す。その結果、図からはPPフィルム表面にも、PS/PPフィルム表面にもピンホールは確認できなかった。これより、クレーズの複合形態がコート厚に依存した原因は、表面欠陥の影響ではないと考えられる。

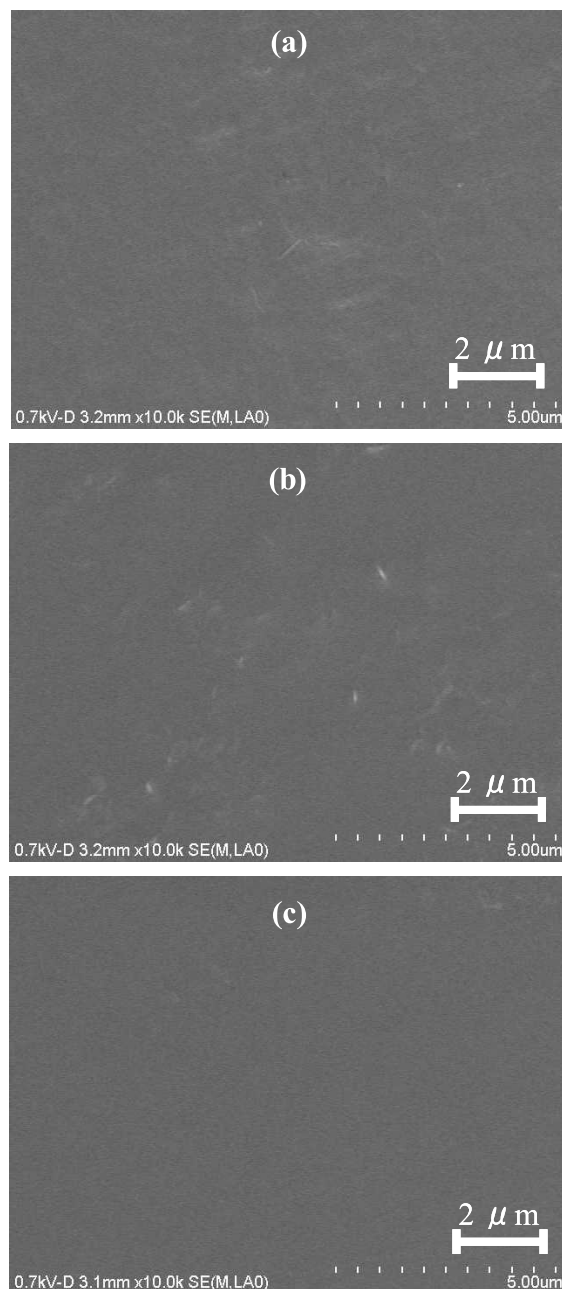


Fig. 4.12 SEM images of surface of films. (a) PP film, (b) PS film, (c) PS/PP (Xylene) film (thickness of coated layer is 145 nm).

次に、PS/PP フィルムに対するクレーズの複合形態にコート厚依存性が表れた点に関し、PS/PP フィルムの曲げ剛性の影響を考察する。ここで、仮に、曲げ剛性が原因であるならば、PS/PP フィルムにクレーズ処理を行う際に、フィルムが刃に接する面とクレーズ発生面を入れ替えて処理を行っても、積層の効果が表れるはずである。Fig. 4.13 は、クレーズ複合 PP フィルムと、コート厚率 4.58%（コート厚 1420 nm）のクレーズ複合 PS/PP フィルム、コート厚率 95.42%のクレーズ複合 PP/PS フィルムのクレーズ間隔を示し、Fig. 4.14 はそれらのクレーズ深さを示す。なお、ここで使用したコート厚率 95.42%のクレーズ複合 PP/PS フィルムとは、コート厚率 4.58%の PS/PP フィルムに対し、PP 側からクレーズを発生させたフィルムである。まず、クレーズ間隔に関し、クレーズ複合 PS/PP フィルムとクレーズ複合 PP/PS

フィルムを比べた場合、PS/PP フィルムにはクレーズの複合形態に対して積層の効果がみられるが、PP/PS フィルムには積層の効果がみられない。また、クレーズ深さに関しては、積層フィルムの 95.42% が PP フィルムから成るため、同じクレーズ処理条件下では、クレーズ発生面が PS か PP かの違いによらず、積層フィルムのクレーズ深さはクレーズ複合 PP フィルムのクレーズ深さと同等の値となる。つまり、クレーズの複合形態がコート厚に依存した原因は、曲げ剛性の変化ではないと考えられる。

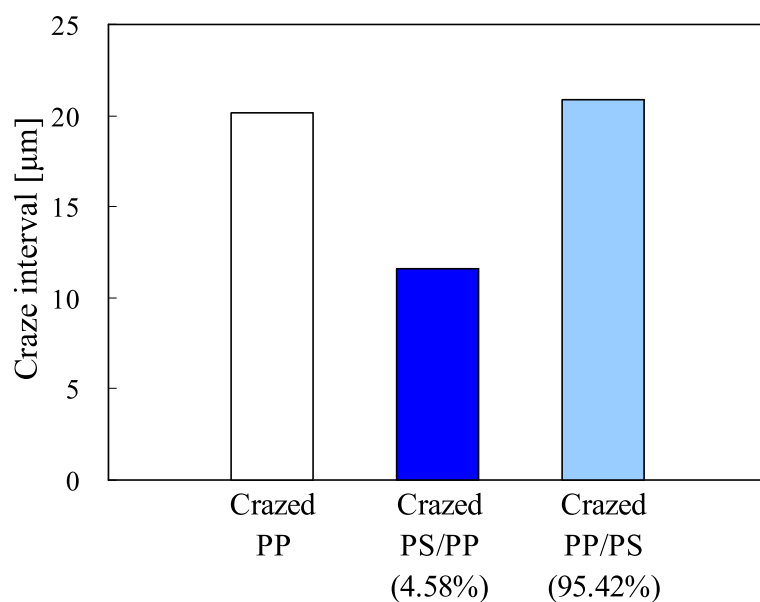


Fig. 4.13 Craze interval of crazed films. White bar (left) shows crazed PP film. Blue bar (center) shows crazed PS/PP film (ratio of thickness of coated layer is 4.58%). Aqua bar (right) shows crazed PP/PS film (ratio of thickness of coated layer is 95.42%). Craze processing condition: 13 MPa, 110°, 10 mm/min.

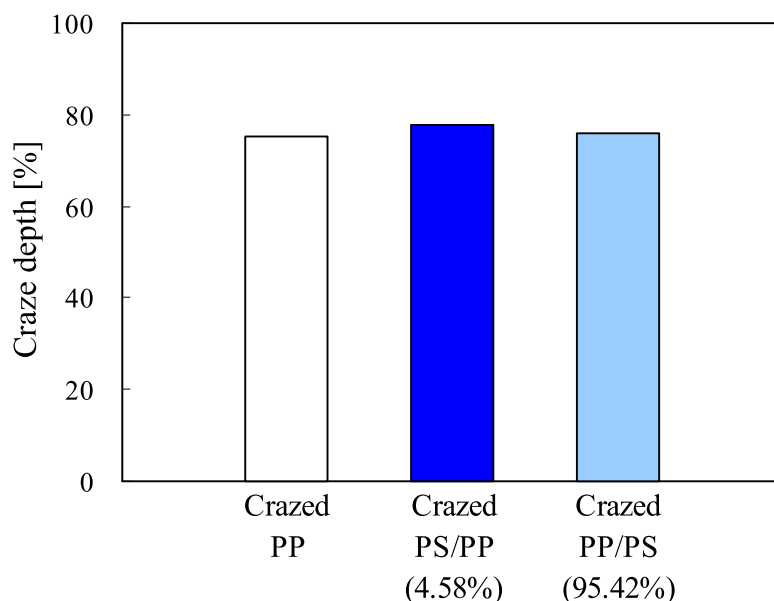


Fig. 4.14 Craze depth of crazed films. White bar (left) shows crazed PP film. Blue bar (center) shows crazed PS/PP film (ratio of thickness of coated layer is 4.58%). Aqua bar (right) shows crazed PP/PS film (ratio of thickness of coated layer is 95.42%). Craze processing condition: 13 MPa, 110°, 10 mm/min.

続いて、各フィルム（層）のクレーズ発生応力について調べる．前の4.2.8で述べたように、Wuの研究結果⁴⁹⁾から導かれた式(式(1-4))によると、PSのクレーズ発生応力は約16.6 MPa ($\rho=1.05 \text{ g/cm}^3$, $v_e=0.060 \text{ mmol/cm}^3$)であり、PP (アイソタクチックPP) のクレーズ発生応力は約27.6 MPa ($\rho=0.855 \text{ g/cm}^3$, $v_e=0.167 \text{ mmol/cm}^3$)である．ただし、式(1-4)では、結晶の存在や分子配向は考慮されていないため、今回使用したPPフィルムのように配向がある試料では、上記の値と異なる可能性が高い．また、引張りによってクレーズ発生応力を実測する方法もあるが、この方法は欠陥等の影響を受けやすく、難しい．これに対し、本研究で利用しているクレージング法は、局所的に応力を集中させることによりクレーズを発生させているため、欠陥等の影響を抑えやすい．しかし、未だフィルム最表面にかかる応力を解析できるまでには至っていないため、本研究では、クレーズ発生応力の絶対値ではなく、その大小関係进行调查することにした．ただし、それぞれのフィルムは弾性率が異なるため、曲げにより生じる応力も異なる．そのため、実際には、この方法によって評価できるのは、同一の処理角度及び処理速度下における、クレーズ発生開始時の処理応力の大小関係である．

そこで、同一処理角度及び処理速度下でクレーズ処理を行った場合に、PS フィルム、PP フィルムにクレーズが発生し始める時の処理応力の大小関係を調べた．さらに、PMMA も比較した．なお、PS フィルム及び PMMA フィルム (M_n : 250,000) は、溶媒キャスト法により作成し、その膜厚はそれぞれ約 28 μm 及び約 25 μm であった．結果を Table 4.3 に示す．処理角度及び処理速度が同一の場合、PS は PP よりも低い処理応力でクレーズが発生した．つまり、同一処理条件下であれば、PP よりも PS の方がクレーズが発生しやすいことが分かる．これより、PS/PP フィルムでは、クレーズはコート層 (PS) 表面から発

生し始めるため、その複合形態は PS 層由来の値となり、さらに、この時、PS 層でクレーズが発生した位置と同じ位置に PP にもクレーズが発生すると考えられる。

また、表より、同一処理条件下であれば、PP は PMMA よりもクレーズが発生しやすいことが分かる。これより、PP 上に PMMA を被膜した積層フィルムでは、クレーズはコート層 (PMMA) 表面から発生し始め、その複合形態は PP 層由来の値になると考えられる。つまり、積層フィルムのクレーズの複合形態に対し、積層の効果が現れない可能性がある。そこで、次項ではこれを調べる。

Table 4.3 Difficulty of craze generation for polymer films (PP, PS, PMMA) on the same processing condition.

	Processing stress [MPa]					
	5	10	15	20	25	30
PP	×	△	○	◎	◎	◎
PS	△	○	◎	◎	◎	◎
PMMA	×	×	×	△	○	◎

M_n of PS and PMMA are 210,000 and 250,000, respectively. Thickness of PP and PS, PMMA are 29.6 μm and 28 μm , 25 μm , respectively. Processing condition: 160°, 0 mm/min (static processing). × shows that craze didn't generate. △ shows that craze generated around micro-edge on crazing blade. ○ shows that craze generated sparsely. ◎ shows that craze generated periodically.

4.3.2 PP 上に PMMA を被膜した積層フィルムに対する周期クレーズの複合形態

4.3.2.1 コート層の膜厚（分光干渉式膜厚測定）

本項では、スピncコート法により PP フィルム上に PMMA をコーティングした積層フィルムを作成した。なお、以降は、この積層フィルムを PMMA/PP フィルムと表記する。また、そのうち、 M_n が 250,000 の PMMA をクロロホルムに溶解させた溶液から作成した積層フィルムを PMn25/PP と表記し、 M_n が 22,000 の PMMA をクロロホルムに溶解させた溶液から作成した積層フィルムを PMn2.2/PP フィルムと表記する。

Table 4.4 に、分光干渉式膜厚測定装置により測定した PMMA/PP フィルムのコート層のコート厚と作成条件の関係を示す。これより、PMn25 だけでなく、支持体なしでは成形できないほどに低分子量な PMn2.2（第 3 章参照）でも、スピncコートにより積層フィルムを作成できることが分かる。また、PS/PP フィルムの場合と同様に、コート厚は、溶液濃度が高くなるにしたがい、また、スピncコート時の台座の回転速度が遅くなるにしたがい、厚くなることが分かる。さらに、同一条件でスピncコートを行った場合、PMn25 の方が PMn2.2 より厚い膜となる。これは、分子量が高い方が高粘度となるためである。

以上より、種々の厚さのコート層を持つ積層フィルムが作成できることが分かった。次の 4.3.2.2 では、静的接触角測定および表面元素分析により、ぬれ性の観点からもコート層形成の可否（コート層の有無）を調べる。その上で、ぬれ性がコート厚に依存するかを調べる。

Table 4.4 Thickness of coated layer at various preparation conditions. (PMMA/PP film).

Polymer	Solute M_n [g/mol]	Solution Solvent	Concentration [wt%]	Spin-coating		PMMA/PP film Thickness [nm]
				Volume of solution [ml]	Spin speed [rpm]	
PMMA	250,000	Chloroform	2.0	0.5	8000	165
PMMA	250,000	Chloroform	2.5	0.5	8000	285
PMMA	250,000	Chloroform	3.0	0.5	8000	400
PMMA	250,000	Chloroform	4.0	0.5	8000	590
PMMA	250,000	Chloroform	5.0	0.5	8000	850
PMMA	250,000	Chloroform	5.0	0.5	5000	2430
PMMA	22,000	Chloroform	5.0	0.5	5000	440

4.3.2.2 表面のぬれ性評価

4.3.2.1 で作成した PMn25/PP フィルムのコート層側表面の O/C 比（炭素原子量に対する酸素原子量の割合）と PMn25/PP フィルムの静的接触角を評価した。まず、PMn25/PP フィルムの表面のぬれ性を調べる。Fig. 4.15 に、PMn25/PP フィルムに対する O/C 比のコート厚依存性を示し、Fig. 4.16 に、PMn25/PP フィルムに対する水の接触角のコート厚依存性を示す。Fig. 4.15 より、PMn25/PP フィルムは、PMMA の構成単位内に炭素原子を 5 つ、酸素原子を 2 つ有するため、PP 上に PMMA をコーティングすることにより、コート厚が約 100 nm 以上では、コート厚に関係なく O/C 比が約 40% となることが分かる。また、Fig. 4.16 より、PMn25/PP フィルムに対する水の接触角も同様に、コート厚が約 100 nm 以上では、コート厚に依存せず、ほぼ一定となり、PMMA フィルムの水の接触角と同等となることが分かる。つまり、PMn25 が PP 上に形成できていることが分かる。また、PMMA/PP フィルムでは、PS/PP フィルムと異なり、積層フィルム表面のぬれ性に対しコート厚依存性が現れないことも分かった。

次に、PMn2.2/PP フィルムの表面のぬれ性を調べる。Fig. 4.17 には、PP フィルム及び PMn25 フィルム、PMn25/PP フィルム、PMn2.2 フィルム、PMn2.2/PP フィルムに対する水の静的接触角測定の結果を示す。ここで、PMn2.2 は 3 章で示したとおり、分子量が低く、支持体なしでは成形できないため、PP 上に十分に厚い（3780 nm）PMn2.2 を形成した積層フィルムに対する水の接触角を、PMn2.2 に対する水の接触角として採用した。Fig. 4.17 より、PMMA/PP フィルムの水の接触角は、コート層を形成する高分子に対する水の接触角と同等となることが分かる。これより、PMn2.2 も PP 上に形成できていることが分かる。なお、PMn2.2 の水の接触角は PMn25 に比べ、若干低い。これは、PMn2.2 は数平均分子量が低く、分子鎖の末端が多いため、表面の分子運動性が高く、PMn25 に比べ、より多くの親水基が表面方向に配向していたためと考えられる⁹⁵⁾。

以上より、XPS による O/C 比の測定と、水の接触角測定の結果からも、PP フィルム上にコート層（PMMA 層）が形成できていることが確認できた。次の 4.3.2.3 では、PMMA/PP フィルムにクレーズ処理を施し、コート層の存在が周期クレーズの複合形態に与える影響を調べる。その上で、コート厚と周期クレーズの複合形態の関係を調べる。

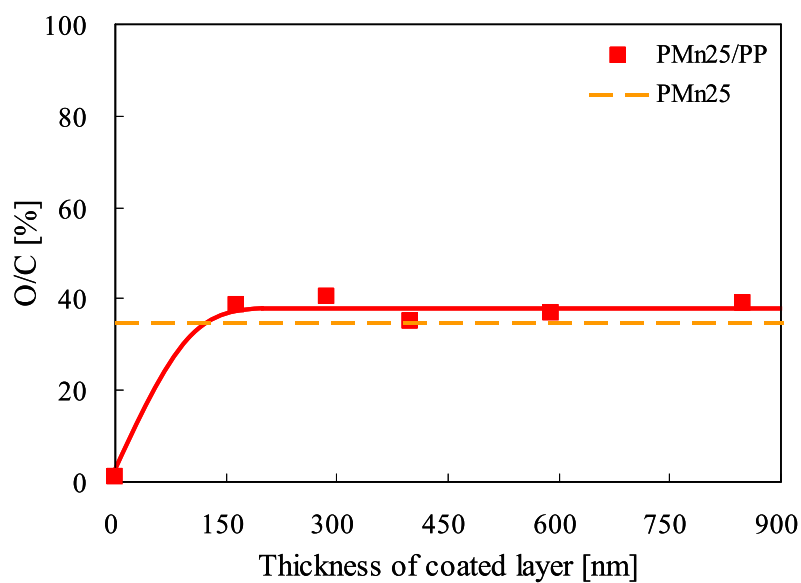


Fig. 4.15 O/C ratio depending on thickness of coated layer.

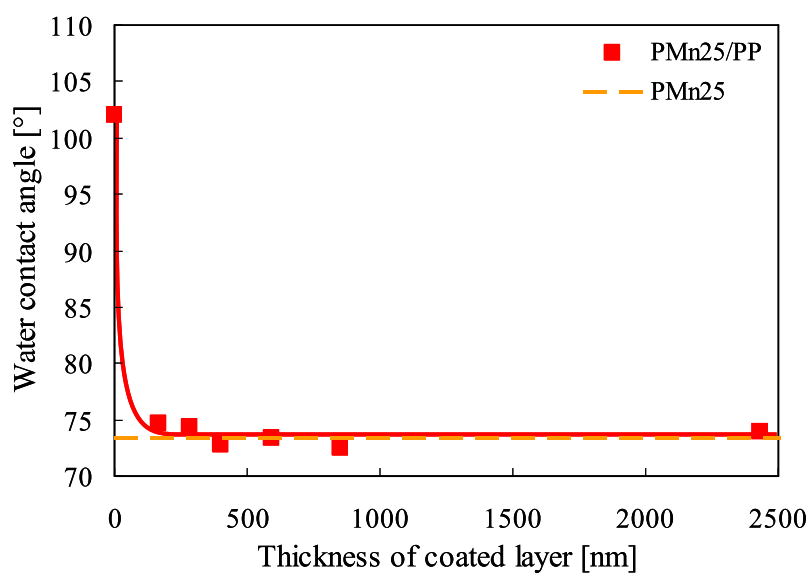


Fig. 4.16 Water contact angle depending on thickness of coated layer.

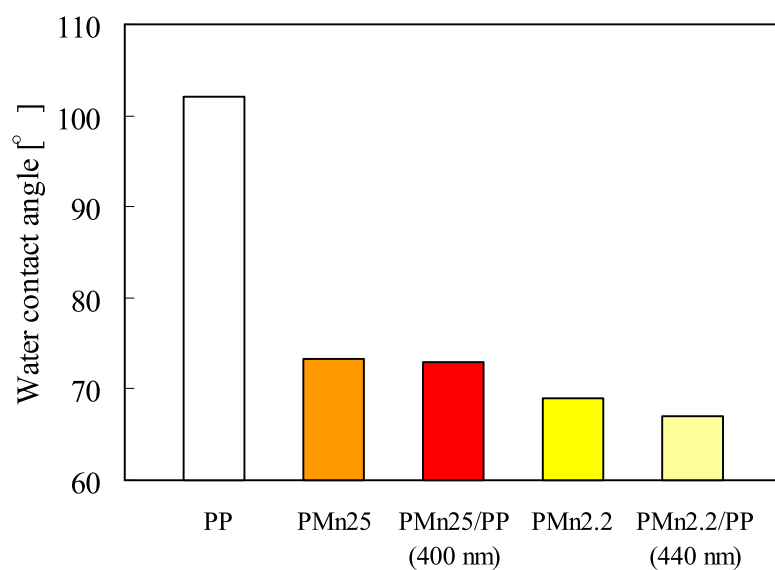


Fig. 4.17 Water contact angle of PP film and PMMA/PP films. White bar shows PP film. Orange bar shows PMn25 film. Red bar shows PMn2.5/PP film (coated layer thickness is 400 nm). Yellow bar shows PMn2.2 film. Flesh color bar shows PMn2.2/PP film (coated layer thickness is 440 nm).

4.3.2.3 周期クレーズの複合形態

PMMA/PP フィルムにクレーズ処理を行い、周期クレーズの複合形態を評価した。Fig. 4.18 及び Fig. 4.19 に、クレーズ複合 PMn25/PP フィルムの表面及び断面の光学顕微鏡写真をそれぞれ示す。図より、PP フィルムや PMMA フィルムにだけでなく、PMMA/PP フィルムにも周期クレーズを複合できていることが分かる。また、Fig. 4.20 に、クレーズ複合 PMn25/PP フィルムのコート層 (PMMA) がはく離した箇所の表面の光学顕微鏡写真を示す。図中、中央の黒線よりも上側は、クレーズ複合後にコート層を除去した部分である。これより、PMMA/PP フィルムでも PS/PP フィルムと同様に、クレーズはコート層のみに発生しているのではなく、母材にも発生していることが分かる。

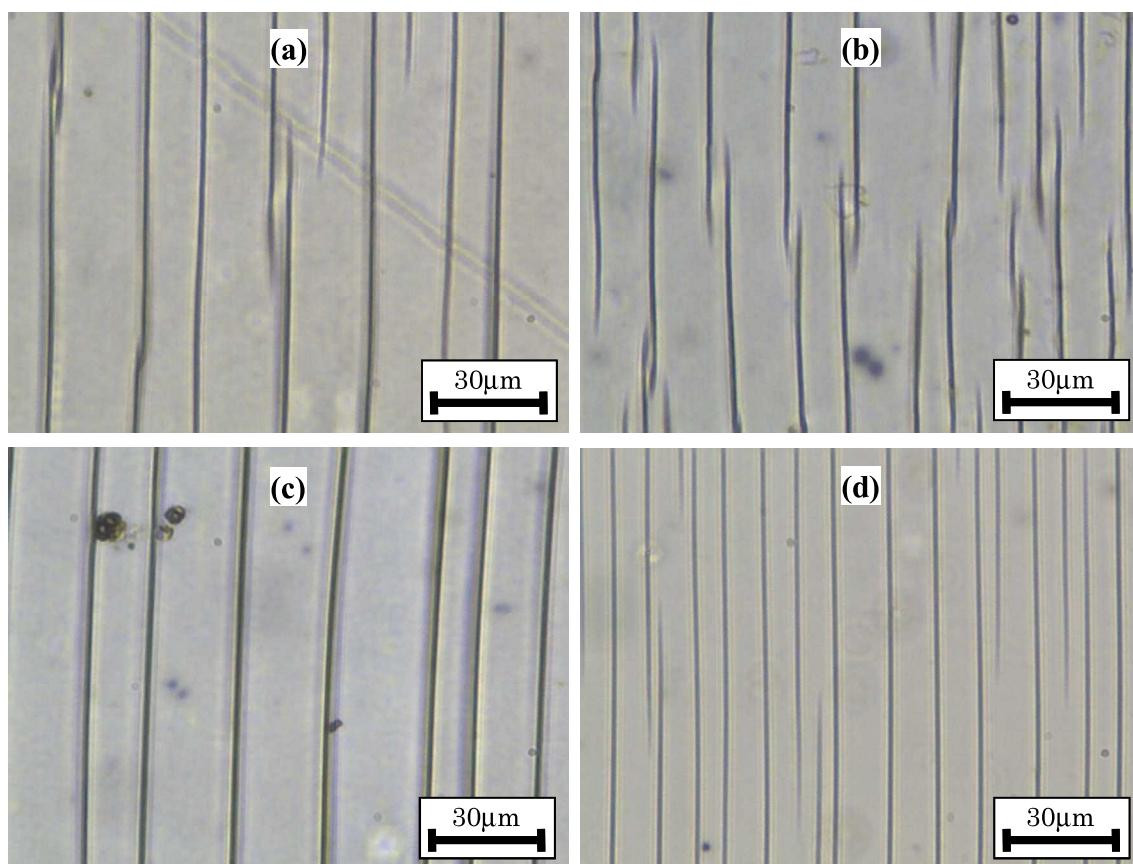


Fig. 4.18 Optical micrographs of surface of crazed films. (a) Crazed PP film (thickness is 29.6 μm), (b) crazed PMn25/PP film (thickness of coated layer is 165 nm), (c) crazed PMn25/PP film (thickness of coated layer is 2430 nm), (d) crazed PMn25 film (thickness is 25 μm). Craze processing condition: 13 MPa, 110°, 10 mm/min.

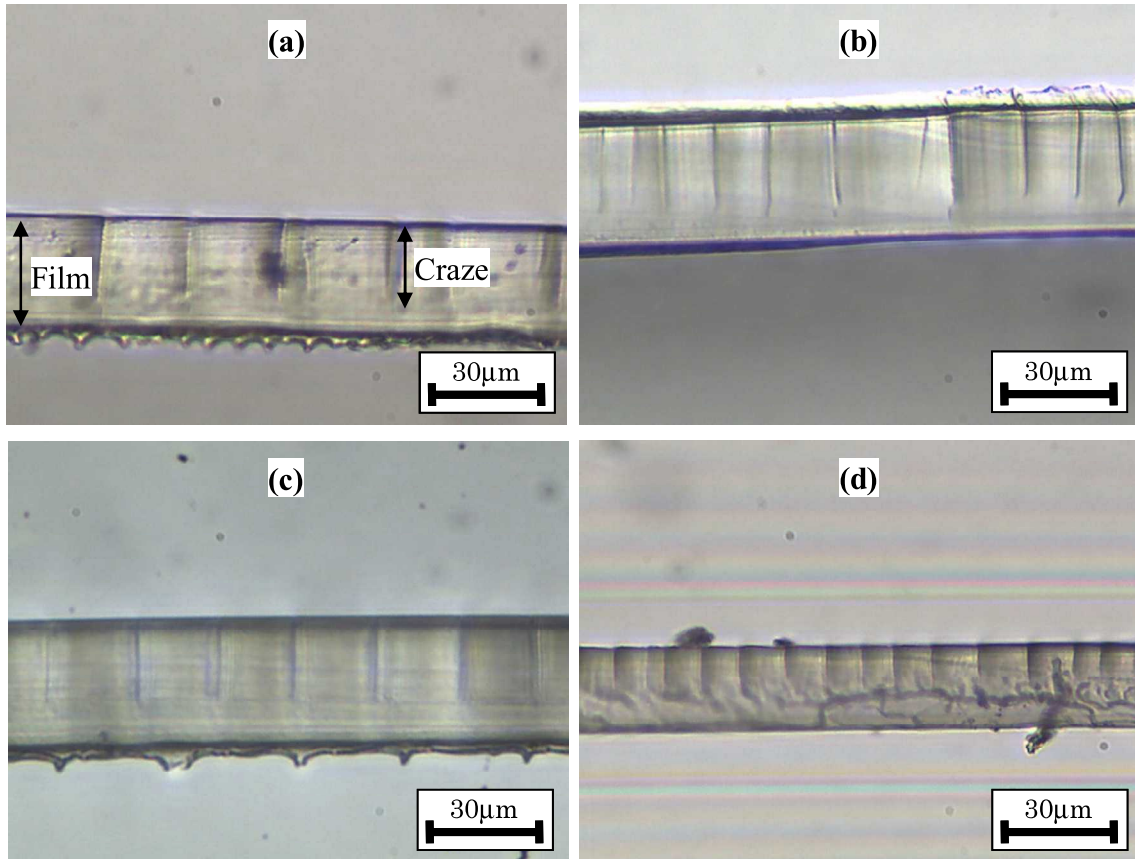


Fig. 4.19 Optical micrographs of cross section of crazed films. (a) Craze PP film (thickness is 29.6 μm), (b) crazed PMn25/PP film (thickness of coated layer is 165 nm), (c) crazed PMn25/PP film (thickness of coated layer is 2430 nm), (d) crazed PMn25 film (thickness is 25 μm). Craze processing condition: 13 MPa, 110°, 10 mm/min.

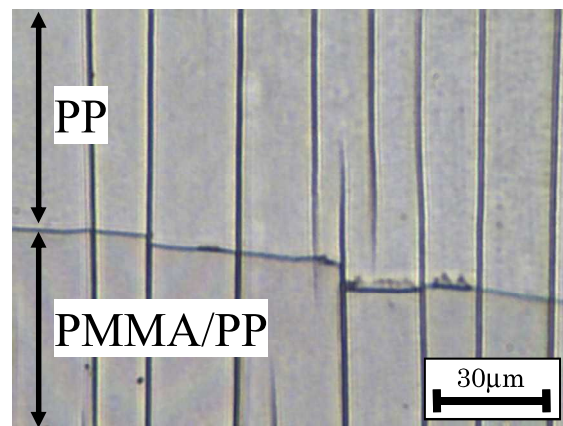


Fig. 4.20 Optical micrographs of surface of crazed PMn25/PP film (thickness of coated layer is 850 nm). Upper side of center black line shows the part of which coated layer (PMMA) was removed from matrix (PP film). Craze processing condition: 13 MPa, 110°, 10 mm/min.

Fig. 4.21 はクレーズ複合 PMn25/PP フィルムに対するクレーズ間隔のコート厚依存性及びコート厚率依存性を示し、Fig. 4.22 はクレーズ深さのコート厚及びコート厚率依存性を示す。両図とも、コート厚 0 nm の点は、クレーズ複合 PP フィルムにおけるクレーズの複合形態を表し、オレンジの破線は、クレーズ複合 PMMA フィルムにおけるクレーズの複合形態を表す。まず、Fig. 4.21 より、クレーズ複合 PMn25/PP フィルムのクレーズ間隔は、クレーズ複合 PP フィルムのクレーズ間隔と同等である。また、Fig. 4.22 より、PMn25/PP フィルムの 90%以上が PP フィルムから成るため、本実験条件下（コート厚約 2500 nm 以下、クレーズ処理条件一定）では、PMn25/PP フィルムのクレーズ深さはクレーズ複合 PP フィルムのクレーズ深さと同等の値となる。以上より、前項において推定した通り、PMMA/PP フィルムでは、PS/PP フィルムと異なり、周期クレーズの複合形態に対して積層の効果が現れないことが分かった。これは、処理角度及び処理速度が同一の場合、PP は PMMA よりも低い処理応力でクレーズが発生するためである。これより、PMMA/PP フィルムでは、クレーズは PP 表面から先に発生し始めるため、その複合形態は PP 層由来の値となり、さらに、この時、PP 層でクレーズが発生した位置と同じ位置に PMMA にもクレーズが発生すると考えられる。

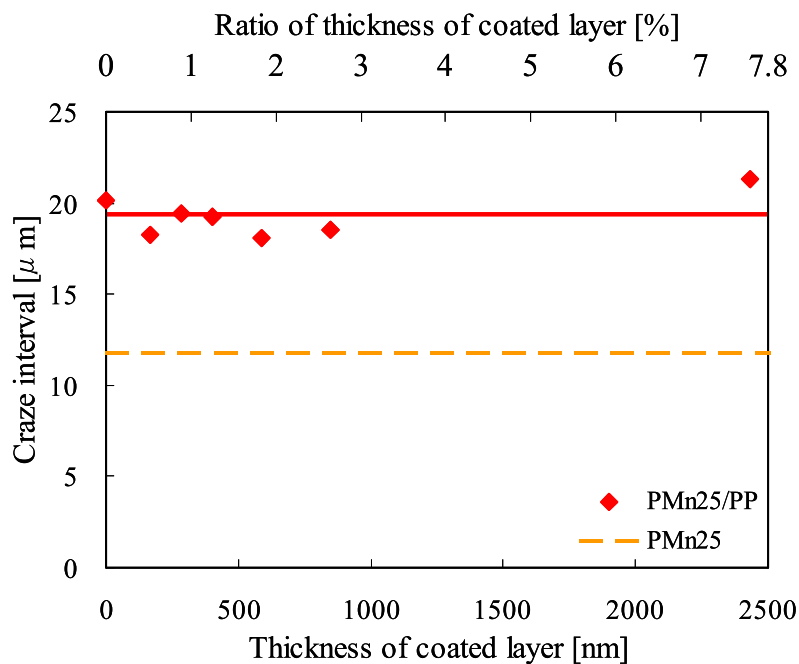


Fig. 4.21 Craze interval of crazed films depending on thickness of coated layer (primary horizontal axis), ratio of thickness of coated layer (secondary horizontal axis). Craze processing condition: 13 MPa, 110°, 10 mm/min.

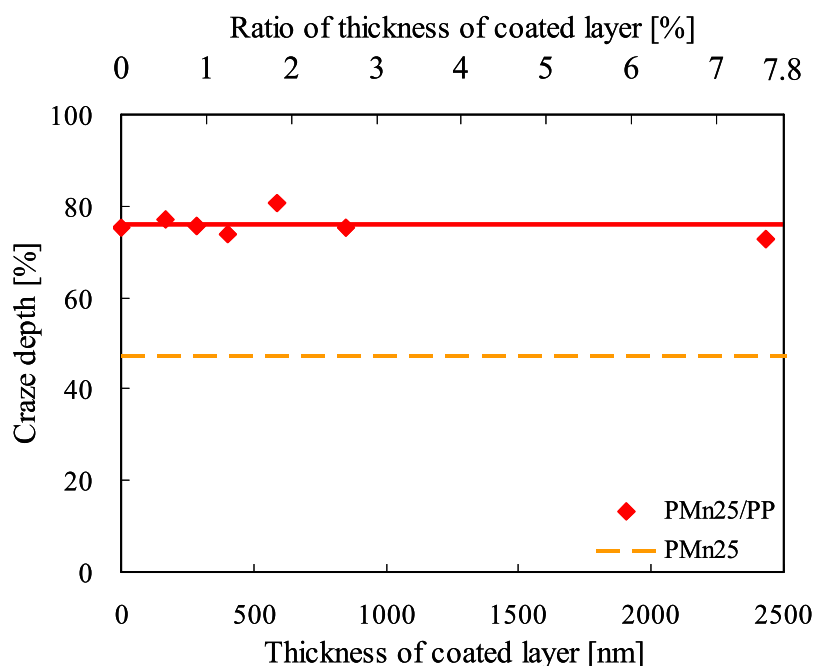


Fig. 4.22 Craze depth of crazed films depending on thickness of coated layer (primary horizontal axis), ratio of thickness of coated layer (secondary horizontal axis). Craze processing condition: 13 MPa, 110°, 10 mm/min.

また、これに関連して第3章では、低分子量PMMAは高分子鎖の絡み合いが疎になるため、そのクレーズ発生応力が低下することを明らかにした。そこで、数平均分子量 (M_n) が250,000のPMMAと M_n が22,000のPMMAを用い、クレーズ発生応力の差が、クレーズの複合形態に対する積層の効果を引き出すかを調べる。なお、第3章のFig.3.6より、PMn25とPMn2.2の絡み合い点間分子量 (M_c) を見積もると、その値はそれぞれ、9000 g/mol及び12500 g/molとなる。ここで、ともに密度を1.17 g/cm³とする⁴⁹⁾と、式 (1-4) より、クレーズ発生応力は、それぞれ24.4 MPa ($v_e=0.130$ mmol/cm³), 20.7 MPa ($v_e=0.094$ mmol/cm³) となる。Fig. 4.23及びFig. 4.24に、クレーズ複合PPフィルムとクレーズ複合PMMA/PPフィルムのクレーズ間隔及びクレーズ深さをそれぞれ示す。両図より、クレーズ複合PMn2.2/PPフィルムのクレーズ間隔及びクレーズ深さは、クレーズ複合PPフィルムやクレーズ複合PMn25/PPフィルムのそれらと同等である。これより、本実験で用いたPPフィルムのクレーズ発生応力は、PMn2.2のクレーズ発生応力 (20.7 MPa) よりも小さいと分かる。そのため、PMn25よりも絡み合いが疎なPMn2.2をPP上にコーティングを行っても、そのクレーズ間隔に対し、積層の効果が現れなかったと考えられる。

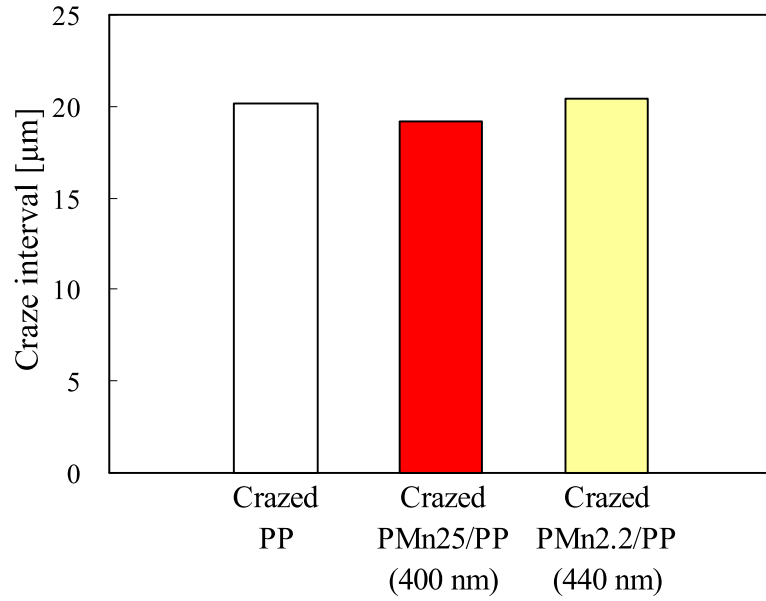


Fig. 4.23 Craze interval of crazed films. White bar (left) shows crazed PP film. Red bar (center) shows crazed PMn25/PP film (thickness of coated layer is 400 nm). Flesh color bar (right) shows crazed PMn2.2/PS film (thickness of coated layer is 440 nm). Craze processing condition: 13 MPa, 110°, 10 mm/min.

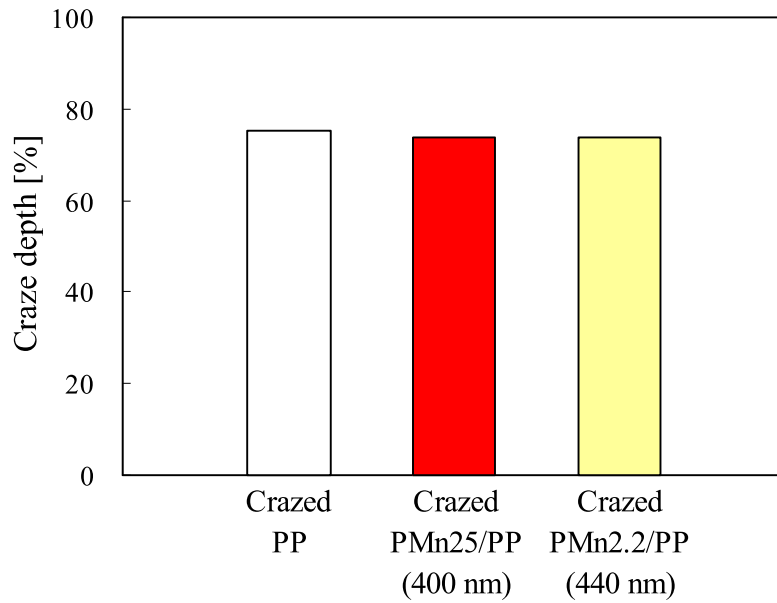


Fig. 4.24 Craze depth of crazed films. White bar (left) shows crazed PP film. Red bar (center) shows crazed PMn25/PP film (thickness of coated layer is 400 nm). Flesh color bar (right) shows crazed PMn2.2/PS film (thickness of coated layer is 440 nm). Craze processing condition: 13 MPa, 110°, 10 mm/min.

4.4 まとめ

曲げを利用した力学的なクレージングでは、クレーズは曲げ部分の外周側表面より発生する。本章では、高分子フィルム表面に異種の高分子をコーティングし、積層により作成された新たな表面が、周期クレーズの複合形態に対して与える影響を検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) PS/PP フィルムに対する周期クレーズの複合形態

クレーズ複合 PS/PP フィルムのクレーズ間隔は、コート厚の増加にしたがって狭まり、クレーズ複合 PS フィルムのクレーズ間隔と同等の値に漸近していった。この傾向は、PS/PP フィルムに対する水の接触角のコート厚依存性の傾向と類似しており、スピncコート時に PS を溶解させた溶媒（キシレンとクロロホルム）の違いによらなかった。また、PS/PP フィルム表面にはピンホールが見られず、PS/PP フィルムに PP 側からクレーズを発生させた場合も、そのクレーズ間隔はクレーズ複合 PP フィルムのクレーズ間隔と同等となった。さらに、同一の処理角度及び処理速度下のクレーズ処理においては、PS の方が PP よりもクレーズ発生開始時の処理応力が小さかった。これより、PS/PP フィルムのクレーズの複合形態に対する積層の効果は、溶媒及び曲げ剛性、表面のピンホールの影響ではなく、クレーズ発生応力の差によるものと推定される。

(2) PMMA/PP フィルムに対する周期クレーズの複合形態

クレーズ複合 PMMA/PP フィルムのクレーズ間隔は、PS/PP フィルムの場合とは異なり、常にコート厚によらず一定（クレーズ複合 PP フィルムのクレーズ間隔と同等）であり、この傾向は、PMMA/PP フィルムに対する水の接触角のコート厚依存性の傾向と一致した。また、同一の処理角度及び処理速度下のクレーズ処理においては、PP の方が PMMA よりもクレーズ発生開始時の処理応力が小さかった。これより、PMMA/PP フィルムでは、クレーズは PP 表面から先に発生し始めるため、その複合形態は PP 層由来の値となる。

コート層を形成する高分子が、母材を形成する高分子に比べ、クレーズを発生しやすい場合に、積層フィルムに対する周期クレーズの複合形態はコート層由来のものとなり、その周期クレーズの複合形態はコート層の膜厚により制御できることが明らかとなった。また、逆の場合には、コート層は母材に対する周期クレーズの複合形態に影響を与えず、クレーズを有するカバー層となる。つまり、表面コーティングは、簡易に周期クレーズの複合形態を制御でき、しいてはクレーズ複合フィルムの機能性を制御及び向上させることができる技術として期待される。

5.1 序論

5.1.1 背景および目的

前章までに、周期クレーズの形成機構⁷³⁾や、絡み合いとクレーズ発生応力の関係、表面とクレーズ発生の関係など、周期クレーズの基礎的な知見を得てきた。そこで、本章では、クレーズ複合フィルムの機能と応用を検討する。

クレーズ処理は、曲げを利用した簡易かつ安価なプロセスであり、クレーズという多孔質層を高分子フィルム中もしくは高分子繊維中に周期的に複合する方法である^{58,61)}。この処理によって作成されたクレーズ複合フィルム及びクレーズ複合繊維の特徴は、クレーズの複合によりその材料が力学的もしくは光学的な異方性を示すことである⁵⁷⁾。さらに、クレーズ内部のボイド内への物質の複合により、新たな機能性を付与できることも大きな特徴である。例えば、クレーズ層がフィルムの厚さ方向に成長したフィルムは、正面からは透明だが、斜めからは不透明に見える視界制御性フィルムとなる^{57,59)}。この視界制御性は、光がクレーズ層と非クレーズ層（クレーズが発生していない部分）の界面において散乱することにより、クレーズ層がブラインドの羽根の様な働きをするため発現する。また、フィルムにポリピロールを複合することにより異方導電フィルム⁶⁰⁾を、繊維に竹炭を複合することにより抗菌・防臭繊維をそれぞれ作成できる。さらに、クレーズのボイド内へは染料を複合することも可能であり、ポリプロピレン（PP）繊維の後染め加工に表面処理法以外の方法では世界で初めて成功している⁶¹⁾。

このクレーズ複合フィルムのクレーズ層内部のボイドは、クレーズの生成条件あるいはフィルム素材の違いなどにより、独立気泡あるいは連続気泡となる⁹⁶⁾。特に、クレーズをフィルムの深さ方向に貫通させ連続気泡とした場合は、気体透過性の飛躍的な向上が見込める。

このクレーズの多孔構造と気体透過性を活かせる応用の一つとして、リチウムイオン電池用のセパレータ^{4, 97)}があげられる。電池セパレータは、電池の短絡を防ぎつつ大量のイオンを透過させる必要があるため、多孔質高分子フィルムが広く用いられている^{4, 97)}。また、素材には、電解液との反応性が低く、かつ安価であるポリオレフィン系樹脂が用いられている。そのため、PPフィルムに対し深さ方向に貫通したクレーズを複合すれば、電池セパレータへ応用できる可能性がある。

ただし、クレーズ複合フィルムは、局所的に多孔化しているため、フィルム全体としてのイオン導電性においては不利である。そこで、本研究では、PPフィルムに形成されるクレーズの形態を制御し、クレーズ複合フィルムのボイド率を向上させ、イオン導電性の指標となる気体透過性を向上させることを目指した。その上でセパレータ特性、および電池特性を評価し、さらに多孔層が局所的に存在し、独立している点に着目した。

5.1.2 リチウムイオン電池

リチウムイオン電池⁹⁸⁾とは、一般的に、負極にリチウムイオンを挿入することの可能な炭素材料（グラファイト、コークス）を使用し、さらに正極にもリチウムイオンを挿入することができる遷移金属酸化物 LiNiO_2 （ニッケル酸リチウム）、 LiCoO_2 （コバルト酸リチウム）、 LiMn_2O_4 （マンガン酸リチウム）を用いている電池をいう。

電池の出力は、電極材料の持つポテンシャルに依存する起電力と出力電流の積に比例しているため、リチウムのように軽い元素で単位重量当たりのエネルギー密度の高い物質は二次電池として高容量化、高出力化が可能と考えられている。他の二次電池と比べても同じエネルギーに対して最も小さく、最も軽い電池であり、電池一つの電圧はニッカド電池、ニッケル水素電池に対して約 3 倍と高電圧である。さらに、浅い充放電を繰り返すことによって容量が減少してしまうメモリー効果が全くなく、充放電を繰り返すサイクル寿命が長い。また、急速充電が可能であり、電池を使わずに放っておくと自然に少しずつ放電する自己放電の割合が月にわずか 5%である。これは、ニッカド電池、ニッケル水素電池に対して約 5 分の 1 以下である。このように、多くの利点を有するため、現在その利用範囲が広がっている。高出力、低重量であることが必要な携帯電話、ノートパソコンのようなポータブル機器はその代表である。

また、現在ガソリン車による大気汚染物質は NO_x 、炭化水素、炭酸ガス、一酸化炭素など多岐にわたり、環境汚染に対する改善法としてハイブリット車の開発が進められている。これまでハイブリットカーのエネルギー源の主流はニッケル水素電池であったが、前述の特性を生かし、大型化したリチウムイオン電池が開発、利用されている。以上のように、リチウムイオン電池は、様々な分野への応用が期待されている。

5.1.3 電池セパレータ

リチウムイオン電池等の高出力電池は主に正極，負極，セパレータの構成からなっている．セパレータは，正極材と負極材を隔離し，両極の接触による短絡を防ぎつつイオンを通過させるという役割を持つ．いわば，安全と電池特性にかかわる重要な部材である^{4,97)}．

セパレータには，上記以外にも様々な性能が要求されている．それらを以下に示す．

- ・膜の電氣的絶縁性が高いこと．
- ・電解液に対して濡れやすく，電解液の保持性がよいこと．
- ・電解液に対して化学的に安定であると同時に，電気化学的にも安定であること．
- ・電解液を保持した状態では電解質・イオン透過性がよく，電気抵抗が低いこと．
- ・大容量化のための高密度充てんに対応できるように，膜厚を薄くできること．
- ・電池組立時・使用時に必要とされる力学的強度を有すること．
- ・家庭用電源において熱暴走時の安全装置として細孔が閉鎖するシャットダウンが低温で起こること．
- ・イオン透過が集中することによるイオンの析出を防ぐため，細孔径が均一であること．

これらの要求を満たすため，セパレータには電解液との反応性が低く，かつ安価であるポリオレフィン系樹脂が素材として用いられることが多い⁴⁾．また，これを多孔化するプロセスとしては，乾式の二軸延伸法や湿式の抽出法などがある⁹⁷⁾．一般的に用いられるリチウムイオン電池のセパレータとしては，延伸により多孔化された PP フィルムや，三相構造 (PP/PE/PP) のフィルム，不織布などがある．延伸により多孔化された PP フィルムは，加工が簡易で工場での製造に優れており，膜厚は 20 ~ 50 μm と薄い．また，細孔径分布，強度等は一般的な性能を持っている．三相構造 (PP/PE/PP) のフィルムは，シャットダウン温度，強度等に優れているが，製造が比較的，困難である．不織布は，布状となっているため多孔率が高く，細孔径が整っている．しかし，膜厚が 150 ~ 200 μm と厚い．

このように，セパレータには要求される性能が多く，激しい開発競争が続いている．

5.2 実験

5.2.1 試料

試料には、第4章と同じく、Tダイ押出成形によって得られた厚さ 29.6 μm のポリプロピレン (PP) フィルムを用いた。また、セパレータ性能の比較評価用に、同 PP フィルムを二軸延伸処理により多孔化したフィルム（以下、セパレータ A）を用意した。この比較用フィルムはリチウムイオン電池のセパレータ用として設計されている。

今回、使用した PP の性質を Table 5.1 に示し、その応力—ひずみ曲線を Fig. 5.1 に示す。溶融押出成形時の試料の流れに垂直な方向 (TD: Transverse Direction) に対して平行な方向に引張った場合は、ヤング率が 1.33 GPa、破断応力が 32.9 MPa、破断ひずみが 10%であった。一方、流れ方向 (MD: Machine Direction) に平行な方向に引張った場合は、ヤング率が 1.62 GPa、破断応力が 98.2 MPa、破断ひずみが 320%であった。これは、分子鎖が MD 方向に配向しているためである。また、一般的な PP の特性を Table 5.2 に示す。

Table 5.1 Properties of polypropylene.

Item	TD	MD
Young's modulus [GPa]	1.33	1.62
Breaking stress [MPa]	32.9	98.2
Breaking strain [%]	10	320
Density [g/cm^3]	0.91	
Melting point [$^{\circ}\text{C}$]	160	
Charpy impact strength [kJ/m^2]	13	
Temperature of deflection under load [$^{\circ}\text{C}$]	115	
Rockwell hardness	100	

TD: Transverse Direction, MD: Machine Direction

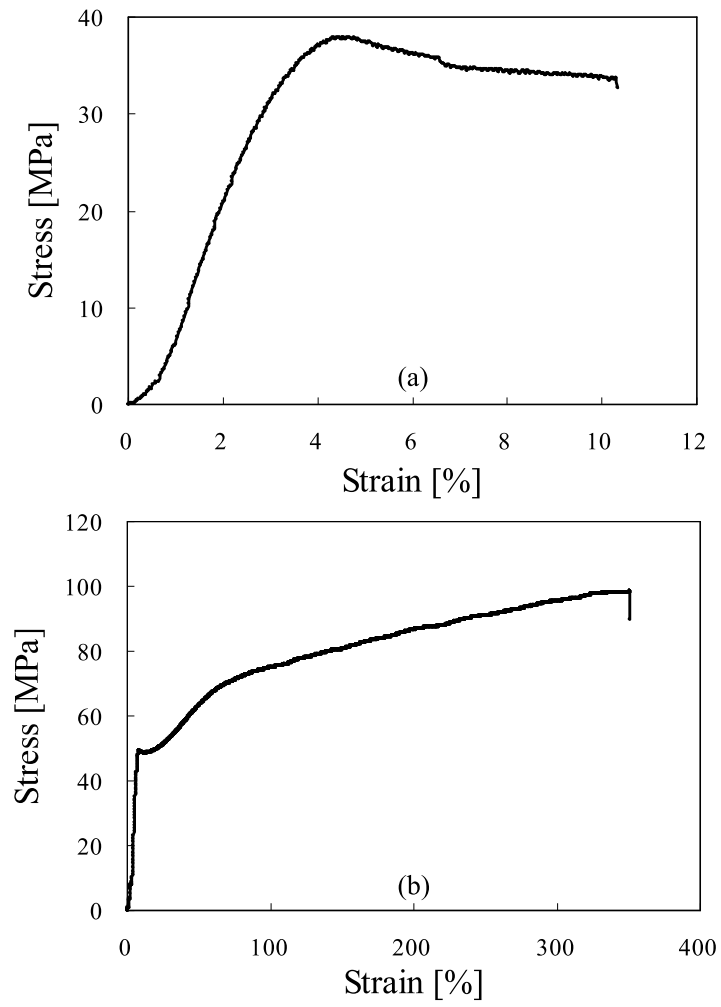


Fig. 5.1 Stress-strain curve of PP film. (a) TD, (b) MD (gage length : 50 mm , specimen width 10 mm , tensile speed 20 mm/min).

Table 5.2 Properties of general polypropylene.

Item	Value
Young's modulus [GPa]	1.3
Breaking stress [MPa]	35
Breaking strain [%]	600
Density [g/cm ³]	0.90
Melting point [°C]	165~167
Glass transition temperature [°C]	-20
Continuous working temperature [°C]	65
Load-deflection temperature [°C]	100~115
Refractive index	1.478
Impact strength [J/m] (Izod , notch)	30~40
Rockwell hardness	95
Friction factor	0.4
Critical surface tension [mN/m]	29
Absorption coefficient [%]	<0.03
O ₂ concentration index [%]	3.9~18
Volume resistivity value [$\Omega \cdot \text{cm}$]	1.3×10^{16}
Permittivity	2~2.3
Chemical resistance (organic solvent)	○
Chemical resistance (strong acid/base)	◎

5.2.2 クレーズ処理

クレーズ処理の概要および処理方法に関しては、第2章の2.2.4.2と同様である。ただし、本章では、フィルムを巻き下げる方向でクレーズ処理を行った。

Table 5.3 に、PP フィルムのクレーズ処理条件を示す。なお、処理応力は、クレーズの発生が確認できた 16 MPa 以上から、処理角度 65°においてクレーズ処理中にフィルムの破壊が起きる 22MPa までを条件範囲とし、処理角度および処理速度はクレーズ処理装置が可能とする条件の範囲内で実験を行った。また、処理回数は 5 回までとし、片面 (Single side) 処理とした。クレーズ処理時のフィルムの送り方向は、フィルムの TD 方向に平行な方向であり、クレーズ処理は室温で行った。

Table 5.3 Craze processing condition for PP film.

Craze processing condition	Set value
Stress [MPa]	16.0, 17.5, 19.0, 20.5, 22.0
Angle [°]	60, 80, 100, 120, 140, 160
Rate [mm/min]	20, 50, 100, 300, 600
Number of craze processing	1, 2, 3, 4, 5 (Single side)

5.2.3 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による複合形態の評価

第2章の2.2.5.2と同様の方法を用いた。

5.2.4 ボイド率の評価

フィルムの空孔（ボイド）率は、セパレータのイオン伝導性の指標となる気体透過性に大きく影響する。そこで、アルキメデス法による密度測定の結果から、クレーズ複合フィルム中のボイド率を求めた。密度の測定は第3章の3.2.3.2と同様の方法で行った。クレーズ複合フィルムに占めるボイドの割合は、密度測定の結果を用いて、下式によって算出した。

$$\phi_f[\%] = \frac{D - D_{crazed}}{D - D_{Air}} \times 100 \quad \dots (5-1)$$

ここで、 ϕ_f はボイド率[%]、 D はPP（クレーズ未処理）フィルムの密度[g/cm³]、 D_{crazed} はクレーズ複合フィルムの密度[g/cm³]、 D_{Air} は空気の密度[g/cm³]である。この時、 D_{Air} はボイド内が空気で満たされていると仮定したときの空気の密度である。なお、水に対する空気の密度は、0°C, 1 atm, 構成比(N₂=65.09%, O₂=34.91%)において、 1.293×10^{-3} g/cm³と試料の密度に比べ極めて小さいので、式に対して無視できるとして計算した。また、測定温度は室温（25°C）で行った。

なお、今回は測定溶媒としてエタノールを使用した。蒸留水を用いた場合、蒸留水はマトリックス（PPフィルムもしくはクレーズ複合フィルム）よりも表面張力が大きいため、ナノサイズのボイドに浸透しない。したがって、同一マトリックスにおいて、クレーズ処理によって生じるボイドの体積分が浮力となり密度差を生じる（(3-1)式参照）。一方、エタノールは、マトリックスよりも表面張力が小さいため、ボイドに浸透する。したがって、密度差を生じない。

5.2.5 気体透過性の評価

気体透過性は、前述のように、セパレータのイオン伝導性に大きく係わる．そこで、気体流量測定の結果から気体透過係数を算出し、フィルムの気体透過性を評価した．測定においては、まず、クレーズ複合フィルムまたはセパレータ A を気体透過性試験用ステンレスホルダに設置し、0.1 MPa の圧力で窒素を送り込んだ．この時、フィルムを透過した気体の量を、デジタル流量計（GL Science 製，Intelligent flow meter AMD1000）を用いて測定した．ただし、気体透過流量が 1000 ml/min 以上の場合は、デジタル流量計（HORIBASTEC 製，Flow line SEF-21）を用いた．なお、ホルダに設置されたフィルムの気体透過部分の面積は 14.8 cm² である．また、気体透過係数は式（5-2）を用いて算出した．

$$P = \frac{F \cdot t}{p_1 \cdot A} \quad \dots (5-2)$$

ここで、 P [cm³・cm/(cm²・sec・cmHg)] は気体透過係数、 F [cm³/sec] は気体流量、 t [cm] はフィルムの膜厚、 p_1 [cmHg] は圧力差、 A [cm²] はフィルム中の気体透過部分の面積である．なお、クレーズ複合フィルムの膜厚は 29.6 μm であり、セパレータ A の膜厚は 25 μm である．

Fig. 5.2 に実験系の模式図を示す．測定においては、クレーズの発生開始面（クレーズ処理において刃が接していない面）が、ガスの流入側に向くようにフィルムを設置した．また、測定は室温、大気圧下で行った．

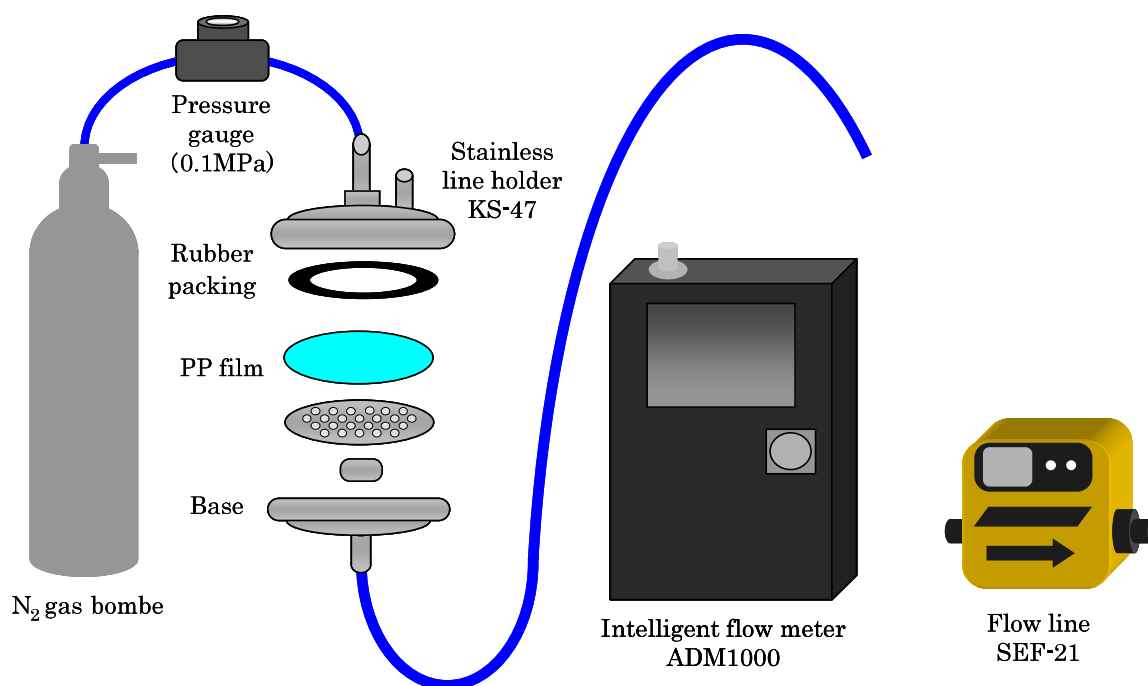


Fig. 5.2 Schematic diagram of gas permeability measurement.

5.2.6 セパレータ特性の評価

5.2.6.1 細孔径分布

高出力を必要とされるリチウムイオン電池において細孔径の均一化は重要な条件である。細孔径が不均一であると径の大きい孔にイオン透過が集中してしまい、デンドライト（樹枝状晶）状リチウムが発生しやすくなる。

本実験では、クレーズ複合フィルムとセパレータ A が電池セパレータとして使用される際、イオンの流入口となるフィルム表面のボイド（細孔）を、SEM を用いて観察し、そのボイド径を測定した。ボイドは楕円形であることが多いため、ボイドの長径をボイド径と定義し、評価した。

クレーズ複合フィルムは、処理応力 22 MPa、処理角度 80°、処理回数 1 回、処理速度 50 mm/min の処理条件で作成した。

5.2.6.2 力学特性

5.2.6.2.1 引張強度

第2章の2.2.3.2と同様の方法を用いた。

5.2.6.2.2 突刺強度

前述のように、細孔径の均一性が低いなど細孔領域に不具合があると、針状のデンドライトが発生しやすい。デンドライトの発生は故障の原因となるため、デンドライトに対するフィルムの抗力を示す突刺強度は、一般的なセパレータ強度の指標としてよく用いられている。そこで、クレーズ複合フィルム（クレーズ処理条件：処理応力 22 MPa，処理角度 80°，処理速度 20 mm/min，処理回数 2 回），およびセパレータ A の突刺強度を測定した。

突刺強度測定のための実験系の模式図を Fig. 5.4 に示す。この装置は引張試験機の圧縮モードを応用した。まず、20 mm 角のフィルムを用意し、10 mm 角の穴が開いた鉄製の土台に両面テープ等でしっかり固定する。引張試験機の上部チャックに鉄針を取り付け、フィルムの中心に鉄針がある様に設置した。引張試験機によって速度 50 mm/min で鉄針を下げ、突き刺し時にフィルムにかかる荷重を測定した。この時、土台には空洞があるため鉄針が土台に触れることはない。また、この実験は JIS Z 1707 を参考に行った。試験時の環境温度は室温である。

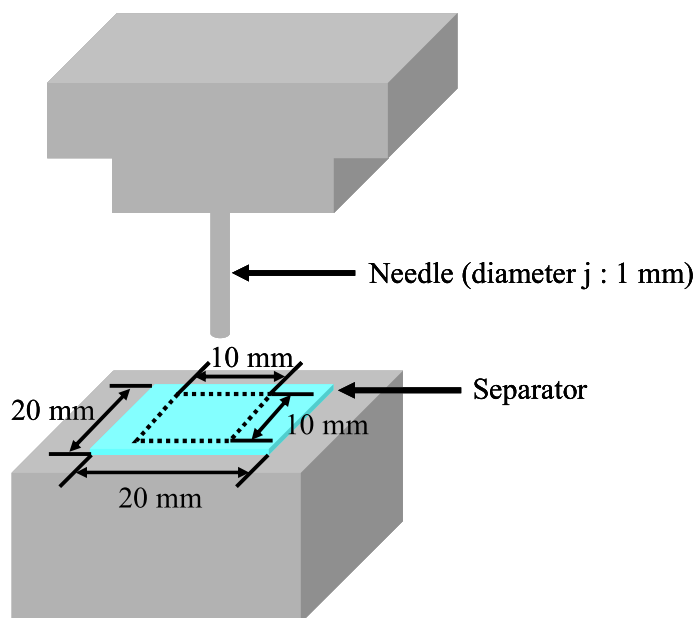


Fig. 5.4 Schematic diagram of puncture strength test.

5.2.6.2.3 圧縮特性

電池製造の過程においてセパレータには、ある程度の圧縮荷重がかかることが考えられる。その場合、圧縮により細孔が閉鎖する恐れがある。そこで、クレーズ複合フィルム（処理応力 22 MPa, 処理角度 80°, 処理速度 20 mm/min, 処理回数 3 回）、およびセパレータ A の圧縮特性を評価するため、50 mm 角に切り出したフィルムを、室温において小型プレス機（AH-2003）で圧縮後、室温、大気圧下で気体透過性を評価した。さらに、形状の評価として、圧縮前後のフィルム膜厚の測定も行った。

小型プレス機のプレス部はフィルムに対して面積が広いいため、プレス機の応力目盛りを面積比で換算した。フィルムと同様に 50 mm 角にした鉄板を 2 枚用意しフィルムを挟んでからプレス機に設置した。圧縮応力はプレス機の圧縮荷重とフィルム面積より計算した。実験系の模式図を Fig. 5.3 に示す。

フィルムは圧縮により細孔が閉鎖することが考えられるため、その評価として圧縮処理後、5.2.5 の様に気体透過係数を測定した。圧縮応力を変化させることで気体透過係数にどのような変化があるかを評価した。

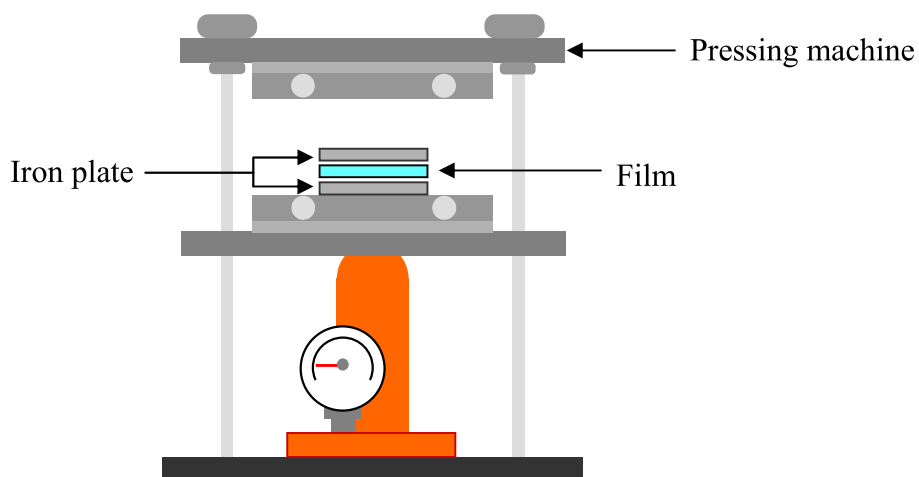


Fig. 5.3 Schematic diagram of compression test.

5.2.6.3 熱特性

5.2.6.3.1 動的粘弾性

第2章の2.2.3.1と同様の方法を用いた。

5.2.6.3.2 シャットダウン特性

セパレータは高出力電池において安全装置の役割を果たし、特に家庭用電源においてその必要性は高い。電池はショートすると大きな電流が流れることで温度が上がり続け、熱暴走状態となる。これにより電池が破損し、最悪の場合、燃える可能性もある。

ポリオレフィン系フィルムをセパレータとして使用した場合、電池温度がその樹脂の融点に達すると、セパレータが融解して孔が塞がれ、絶縁フィルムとなる。これをセパレータのシャットダウン効果といい、この状態になるとイオンがセパレータ中を透過できなくなり、それ以降、ショート電流が流れず、電池温度の上昇も止まる。

本実験では乾燥機によって、クレーズ複合フィルム及びセパレータ A に熱処理（50～160℃, 1 hour）を施し、細孔のシャットダウンの状態を、気体透過性を用いて評価した。フィルムは固定せず、乾燥機に放置した。熱処理はそれぞれのフィルムがシャットダウンし、完全に気体透過がなくなった時点で終了した。

また、視覚的評価として測定後のフィルムの形状を熱処理前のものと比較し、その変化を観察した。

5.2.7 電池特性の評価

5.2.7.1 ボルタ電池

電解質を含浸したクレーズ複合フィルムまたはセパレータ A を備えたボルタ電池を作成し、電池特性（電圧および電流密度）を評価した。電池の正極には銅（純度：99.9%），負極には亜鉛，電解質には塩化カリウム水溶液（KCl，モル濃度：3.33 mol/L）を用いた。なお，ボルタ電池の反応式は負極： $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 正極： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ であり，起電力は 0.76V である。電池は，銅板（長辺 3 cm，短辺 1 cm，厚さ 0.1 mm）と亜鉛板（長辺 3 cm，短辺 1 cm，厚さ 0.25 mm）により，電解質含浸フィルムを挟み込み作成した。その際，電極に一定荷重（50g）を加えながら，室温において電圧および電流を測定した（CUSTOM 製，DIGITAL MULTIMETER CDM-2000D）。模式図を Fig. 5.5 に示す。

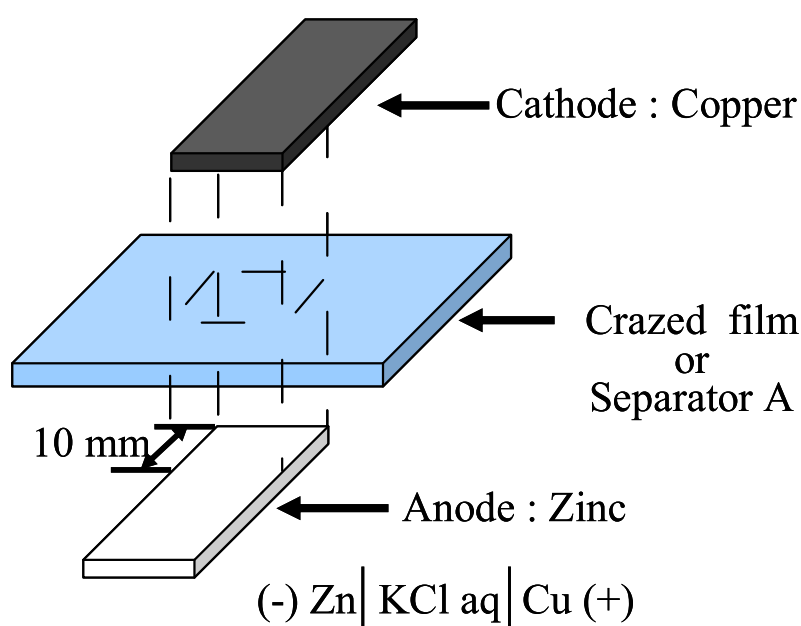


Fig. 5.5 Schematic diagram of the Volta battery with crazed film or separator A.

なお，イオン透過を安定させるためには，電解質をボイド内に十分に浸透させなければいけない。しかし，超純水はマトリックスよりも表面張力が大きいため，クレーズが厚さ方向に貫通したナノサイズのボイドに浸透しない。Table 5.4 に PP フィルム，超純水，エタノールの表面張力を示す。

本実験で電解質として使用する KCl はほぼ超純水と同様の表面張力を持つため，このような電解質はボイドに浸透しない。しかし，エタノールはマトリックスよりも表面張力が小さいため，ボイドに浸透する。また，エタノールと超純水は共に親水性であるので簡単に結び付き，エタノールに代わり超純水がボイドに浸透する。よって本実験ではボイドへのエタノール浸透後，電解質である KCl を入れ替えて浸透させる。エタノールを入れた PP カップに，クレーズ複合フィルム，およびセパレータ A を入れ，大気圧下で 1 日間放置した（エタノールが気化しない様にパラフィルムで密封した）。1 日後，エタノール入り PP カップからフィルムを取り出し，電解質（KCl）の入った PP カップに移し，同様に大気圧下で 1 日間放置した（エタノールと同様にパラフィルムで密封した。）。1 日後，フィルムを取り出し，1

日間乾燥後，電池のセパレータとして使用した． Fig. 5.6 に処理方法を示す．

Table 5.4 Surface tension of PP, H₂O, and Ethanol.

Material	Surface tension [mN/m]
PP film	29.0
H ₂ O	72.9
Ethanol (EtOH)	22.4

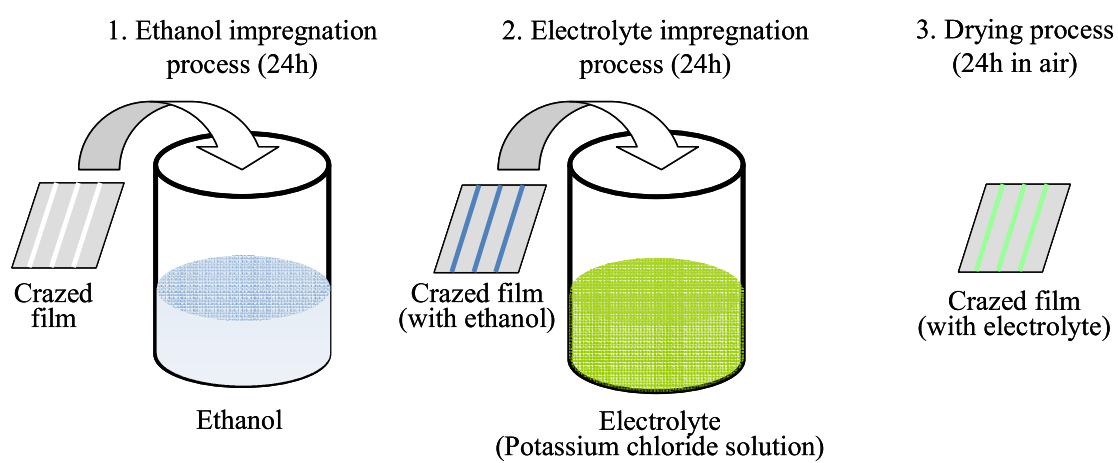


Fig. 5.6 Schematic diagram of electrolyte impregnating process.

5.2.7.2 リチウムイオン電池

電解質を含浸したクレーズ複合フィルム，または市販のセパレータ（Celgard2500）を備えたリチウムイオン電池を作成し，電池特性（レート特性およびサイクル特性）を評価した．レート特性とは，高速の放電により電池容量が低下する特性であり，レート特性の評価では，各 C レート^{*1}において容量維持率^{*2}を測定する．サイクル特性とは，充放電の繰り返しにより，電池容量が低下する特性であり，1C レートで充放電を繰り返し，各サイクルでの容量維持率を測定する．なお，電池特性評価に先立ち，ガーレー値の評価を行った．ガーレー値は，気体 100 cc がフィルムを透過するのに要する時間を表す．つまり，ガーレー値が小さければ，気体透過性が高い．

電池の正極は NCM (Ni-Co-Mn alloy)，負極は炭素，電解質は EC (Ethylene Carbonate) と EMC (Ethyl Methyl Carbonate) を 3 対 7 で混合した溶媒，支持電解質は LiPF_6 (モル濃度：1.2 mol/L) である．電池の形状は，2032 型コインセル (直径 20 mm，厚さ 3.2 mm) である．

なお，本実験は (株) 本田技術研究所の協力により行った．試験環境は室温，大気圧である．

^{*1}: C レートとは，電池の全容量を 1 時間かけて充放電する電流値を 1C レートとし，その何倍の電流値で充放電しているかを表したものである．例えば，100C レートは 1C レートの 100 倍の電流値で充放電することを意味し，100C レートの電池とは，全電池容量を 36 秒で充電し，かつ 36 秒で放電できる能力を持った電池のことである．0.2C は公称容量値の容量を有するセルが 5 時間で放電終了となる電流値である．これは，電池メーカーが電池容量を規定するのに一般的に使う電流値である．なぜなら，電池は大きさによって容量値が決まり，電池特性は電流の絶対値ではなく，容量値に対する相対的な大きさで決まるため，電池特性を示すには C レートを用いた相対表示が便利だからである．

^{*2}: 容量維持率とは，初期容量に対する再測定時の容量比である．なお，容量とは，電池がもつ電気量のことであり， $\text{容量[Ah]} = \text{放電電流[A]} \times \text{放電時間[h]}$ である．

5.2.8 クレーズ複合フィルムを用いた電池セパレータの特徴

5.2.8.1 多孔層の独立性

クレーズ複合 PP フィルム (22MPa, 80°, 2 回, 20 mm/min), またはセパレータ A に, その表面を移動可能な針状電極を取り付け, ボルタ型電池を作成した. 電池が作動可能な電極間距離の評価から, 多孔層の独立性を評価した. まず, 4 cm 角の窓穴が空いたプラスチック製の土台に, 平坦になるようにフィルムを固定した. 次に, フィルム中心の表面と裏面に, それぞれ針状の正極 (銅) と負極 (亜鉛) を相対するように設置し, それらに一定荷重を加えてフィルムを挟み込むことにより電池を作製した. そして, 正極のみをフィルム表面上で直線的に移動させながら電圧の変化を測定した (CUSTOM 製, DIGITAL MULTIMETER CDM-2000D). このとき, 正極をクレーズ層に対し垂直な方向 (縦断する方向) に移動させた. また, 針状電極の設置面の直径は 1 mm である. この実験系の模式図を Fig. 5.7 に示す. 測定温度は室温である.

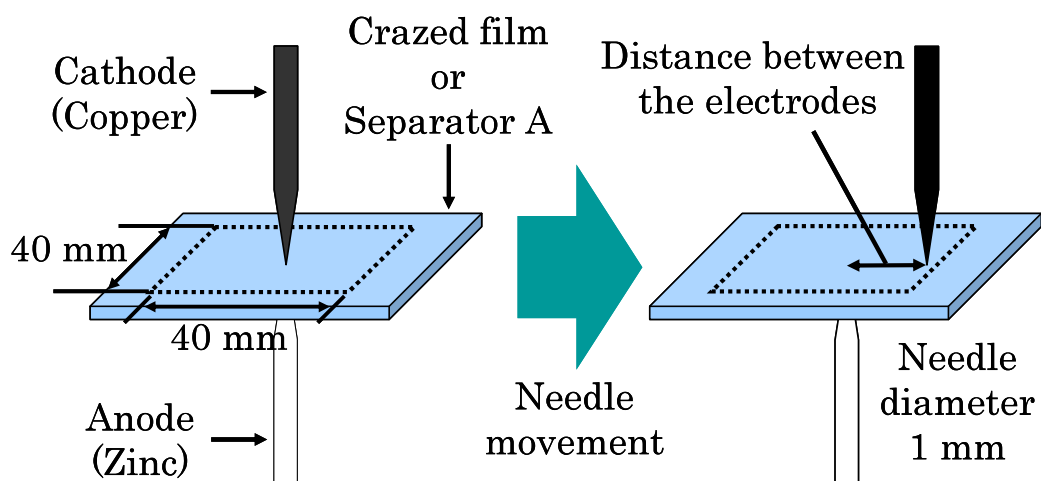


Fig. 5.7 Schematic diagram of the Volta battery using needle electrode with crazed film or separator A.

5.2.8.2 2つの電池を備えたセパレータ

クレーズ層の独立性の活用を検討するために、1枚のセパレータ上に極性の異なる2つの電池を形成し、直列に接続した。この電池は、1枚のセパレータ上に2つのボルタ電池を有する構造のため、それぞれの電池が独立していなければ正常に機能しない。そこで、2つの電池間の距離を近づけていった時、何 mm まで電池が正常に機能するかを調べた。

Fig. 5.8 にこの電池の概要図を示す。作成に当たっては、まず、クレーズ複合フィルム (22MPa, 80°, 2回, 20 mm/min), またはセパレータ A の表面と裏面に、それぞれ正極 (銅) と負極 (亜鉛) を相対するように設置し、ボルタ電池を作成する。次に、同じフィルムの表面において銅電極の隣に 1 mm の空間を空けて亜鉛を、フィルム裏面において亜鉛電極の隣に 1 mm の空間を空けて銅を、表面の亜鉛と相対するように設置し、2つめのボルタ電池を作成する。これらの極性の異なる2つのボルタ電池を直列につなぎ、試験用電池が完成する。そして、片方のボルタ電池の両電極をフィルム上で直線的に移動させながら電圧の変化を測定した (CUSTOM 製, DIGITAL MULTIMETER CDM-2000D)。このときの移動方向は、クレーズ層に対し垂直な方向 (縦断する方向) である。また、測定は室温で行った。なお、通常、同じ電池同士を直列に接続した電池の電圧は、1つの電池の2倍である。

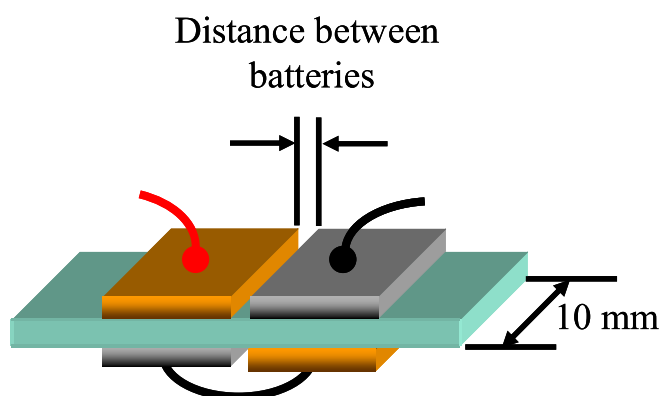


Fig. 5.8 Schematic diagram of series-connected battery on single separator.

5.3 結果と考察

5.3.1 気体透過性

5.3.1.1 周期クレーズの複合形態およびクレーズ複合フィルムの気体透過係数

フィルムに発生するクレーズ層は、処理刃に接していない側の表面より徐々に成長する。この時、表面からほぼ垂直に伸びたクレーズ層が裏面に到達すると大幅に気体透過率が上昇する。Fig. 5.9 は、クレーズ処理した PP フィルム（処理条件：処理応力 16 MPa，処理速度 120°，処理回数 1 回，処理速度 50 mm/min）の光学顕微鏡写真である。Fig. 5.9(a)はフィルムの表面写真であり、クレーズが周期的に複合されている様子が確認できる。Fig. 5.9(b)はフィルムの断面写真であり、クレーズ層がフィルム膜厚方向に成長し、この条件下においては裏面まで貫通していることがわかる。また、Fig. 5.10 に示すようにクレーズ層の内部は多孔構造になっており、クレーズ層内を気体が透過可能であることより層内は連通孔となっている⁹⁶⁾。つまり、このボイドを電解液で満たすことができれば、電池セパレータとして応用できる可能性がある。

まず、電池セパレータとしての可能性を検討するため、気体透過性を評価した。この気体透過性は、クレーズ複合フィルムをセパレータとして用いた時の性能指標として有効である。Fig. 5.9 に示したクレーズ複合フィルムと、セパレータ A の気体透過係数を比較した結果、クレーズ複合フィルムの気体透過係数が $55 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ であったのに対し、セパレータ A の気体透過係数は $781 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ とかなり高い値を示した。この時点では、セパレータとしてクレーズ複合フィルムはかなり劣っていることがわかる。その理由として、ボイド径が小さいことと、ボイド率の低さが挙げられる。実際、このクレーズ複合フィルムのクレーズ分率（クレーズ層の面積分率）は 7.4%に過ぎず、そのボイド率も 1.05%である。対して、セパレータ A は、フィルム全体が均一に多孔化されており、そのボイド率は 48.5%である。ただし、クレーズ分率から層のみの気体透過係数を推定すると、 $741 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ となり、セパレータ A と同等であることがわかる。よって、周期クレーズの複合形態を制御し、ボイド率を高めることができれば、クレーズ複合フィルムの気体透過性を高め、セパレータ A に匹敵する値を達成できると考えた。そこで、そのためのクレーズ処理条件を次項で検討する。

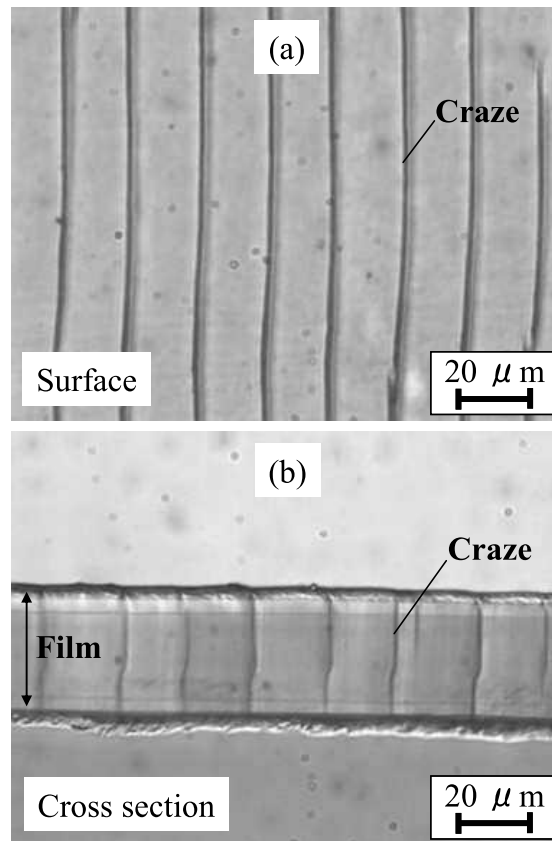


Fig. 5.9 Optical micrographs of crazed film. (a) Surface of crazed film (processing conditions: 16 MPa (processing stress), 120° (processing angle), 1 time (number of craze processing), 50 mm/min (processing rate)), (b) cross section of crazed film (processing conditions: 16 MPa, 120° , 1 times, 50 mm/min).

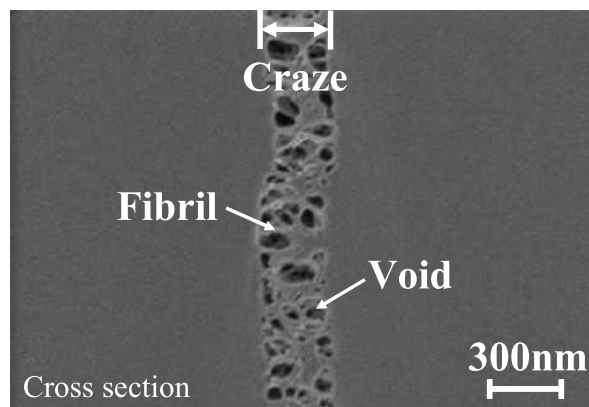


Fig. 5.10 SEM image of cross section for crazed film.

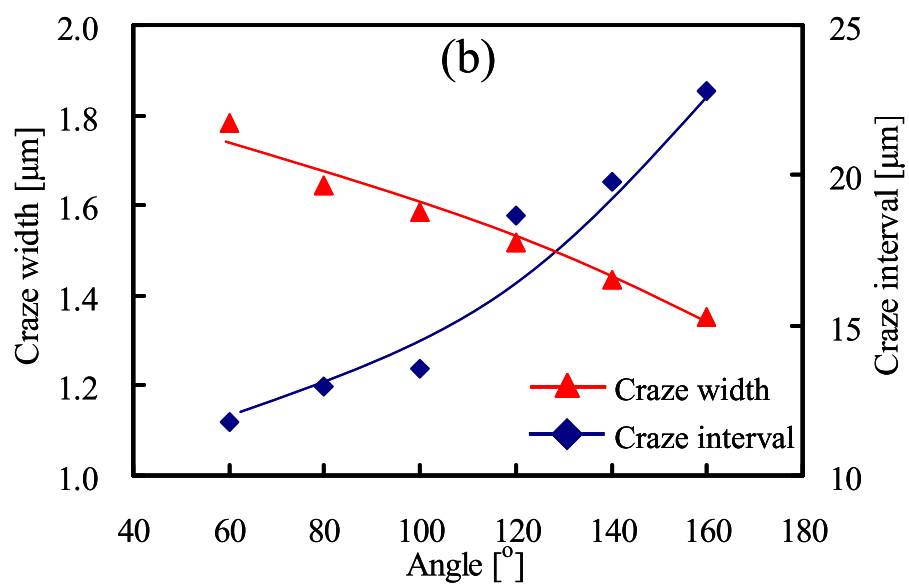
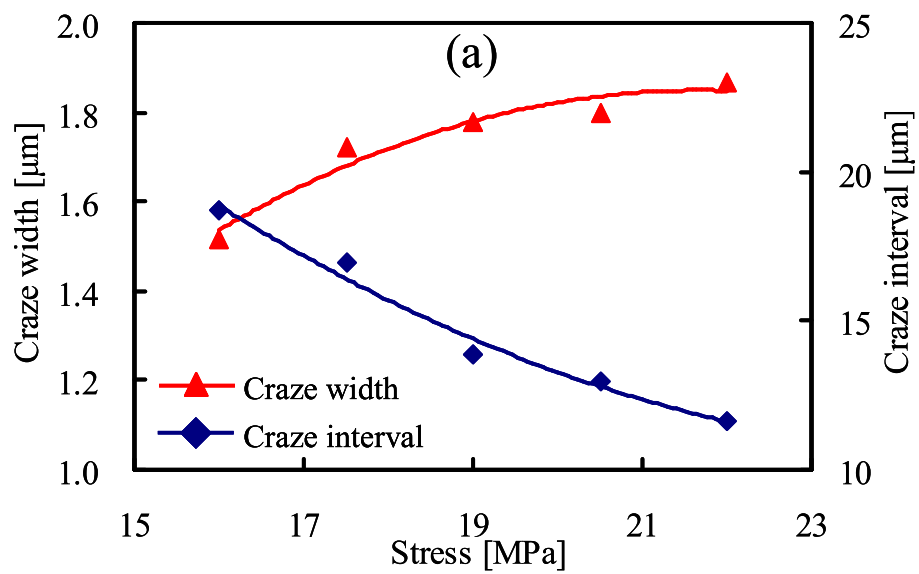
5.3.1.2 周期クレーズの複合形態制御による気体透過係数の改善

5.3.1.1 では、クレーズ層がフィルムを貫通することで、気体透過性が高まることを述べた。しかし、今回の条件ではすでにクレーズ層はフィルムを貫通した状態にあり、本来なら十分な透過性が得られる条件である。ここでは、さらにクレーズ層を成長させ、その中のボイド率を向上させる必要がある。そこで、クレーズ処理の条件を目的にしたがって精査する。Fig. 5.11(a) および Fig. 5.11(b) は周期クレーズの複合形態の処理応力依存性および処理角度依存性をそれぞれ示す。クレーズは、処理応力が大きくなるにしたがい、幅が広く間隔が狭くなった。つまり、クレーズ分率が増加した。また、処理角度が小さくなるにしたがい、クレーズ幅は広くクレーズ間隔は狭くなった。こちらも、クレーズ分率は増加した。この曲げによるクレージングでは、刃先を力点としたミクロな3点曲げが起こっていると考えることができる。そのため、処理角度を鋭角にすることは処理応力を大きくすることと等価である⁷³⁾。この時の、クレーズ複合フィルムのボイド率および気体透過係数を、それぞれ Fig. 5.12(a), Fig. 5.12(b) に示す。処理応力が大きくなる、もしくは処理角度が小さくなるにしたがい、ボイド率、気体透過係数ともに増加し、クレーズ層の成長と対応する。

Fig. 5.11(c) は周期クレーズの複合形態の処理回数依存性を示している。クレーズ間隔は、処理回数が2回のときに約 $5\ \mu\text{m}$ 狭まり、その後は処理回数の増加にしたがい、徐々に狭まった。これは、2回目の処理のときに、1回目の処理で十分に成長できていなかったクレーズの大半が、成長したためである。また、クレーズ幅は、処理回数の増加にしたがい、わずかに増加した。クレーズ処理を複数回行うことは、処理速度を遅くした場合に相当する。このクレーズ複合フィルムのボイド率および気体透過係数を、Fig. 5.12(c) に示す。処理回数が増加するにしたがい、ボイド率、気体透過係数ともに増加し、クレーズ層の成長と対応する。

次に、Fig. 5.11(d) に周期クレーズの複合形態の処理速度依存性を示した。処理速度の上昇にしたがい、クレーズ幅および間隔ともに狭くなり、クレーズが十分に成長できなくなることがわかる。クレーズ幅が狭くなると、その地点での応力の開放が十分でなくなるため、応力の集中と開放の周期が短くなる。この時の、クレーズ複合フィルムのボイド率および気体透過係数を Fig. 5.12(d) に示す。処理速度依存性においては、他の処理条件と異なり、クレーズ幅が狭くなるにしたがいボイド率が増加したが、逆に、気体透過係数は減少した。ボイド率の傾向がクレーズ分率の傾向と一致していることより、ボイド率が上昇した理由は、単位長さあたりのクレーズ層の個数が増えたためである。それに対し、処理速度が速くなるにしたがい、クレーズが十分成長できなくなるため、フィルム膜厚方向に貫通できないクレーズ層が徐々に増える。そのため、気体透過係数は急激に低下する。

これまで、気体透過係数を上げるためには、クレーズを膜厚方向に貫通させた上で、ボイド率を上げる必要があると分かった。そのためには、フィルムにかかる応力を大きくかつクレーズの成長に十分な時間をかける必要がある。一方、クレーズ層の連通孔の程度など、透過性に影響する多孔層の質的な差異については、考慮されていない。



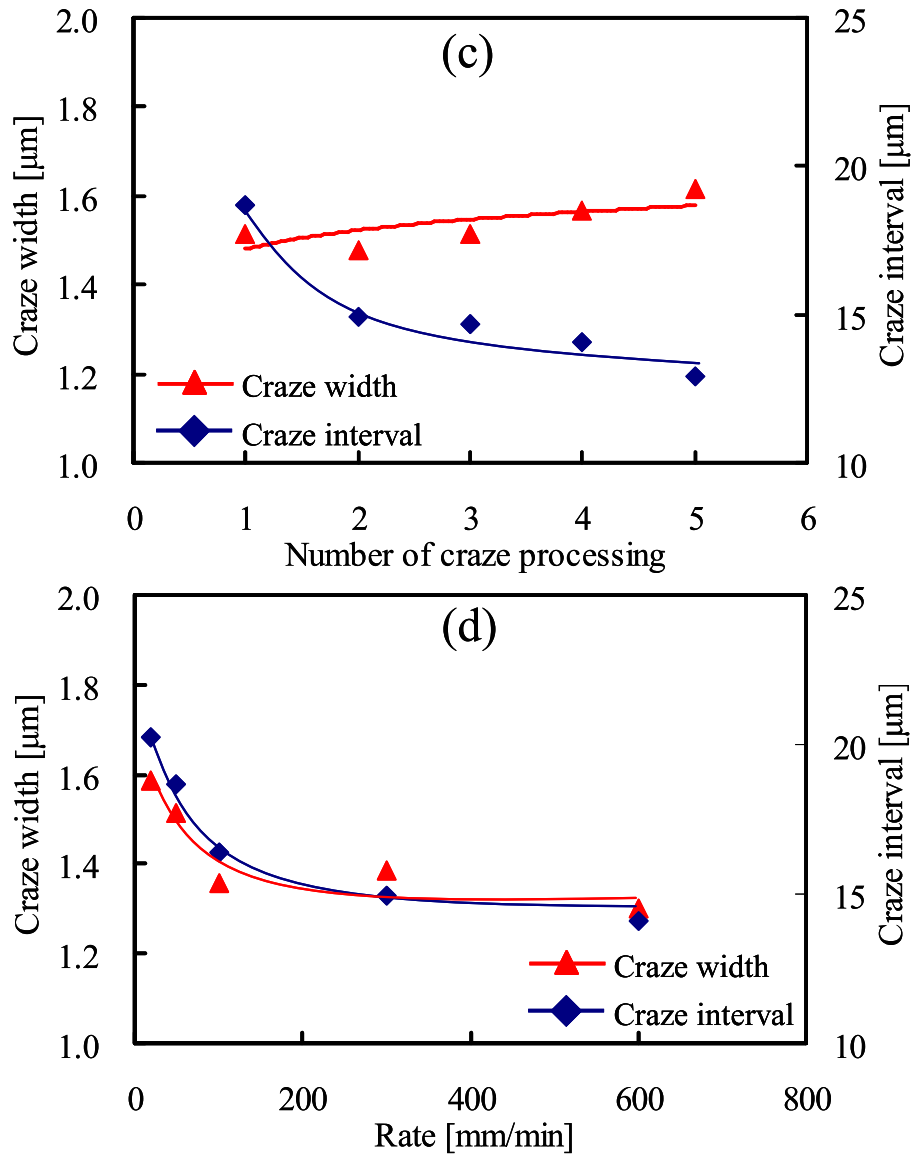
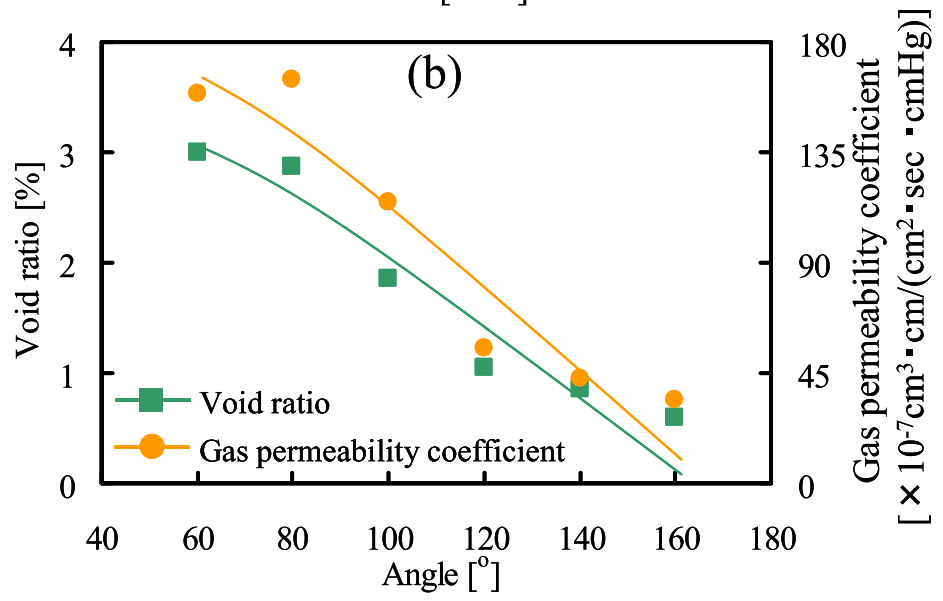
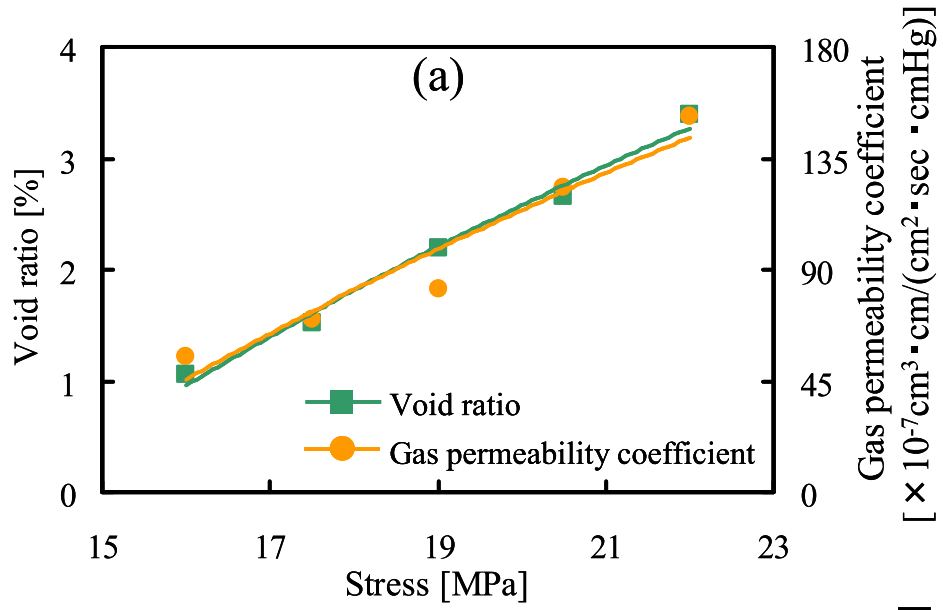


Fig. 5.11 Composite morphology of periodic craze (craze interval and craze width) of crazed film depending on processing condition. (a) Processing stress dependency (120° , 1 time, 50 mm/min), (b) processing angle dependency (16 MPa, 1 time, 50 mm/min), (c) number of craze processing dependency (16 MPa, 120° , 50 mm/min), (d) processing rate dependency (16 MPa, 120° , 1 time).



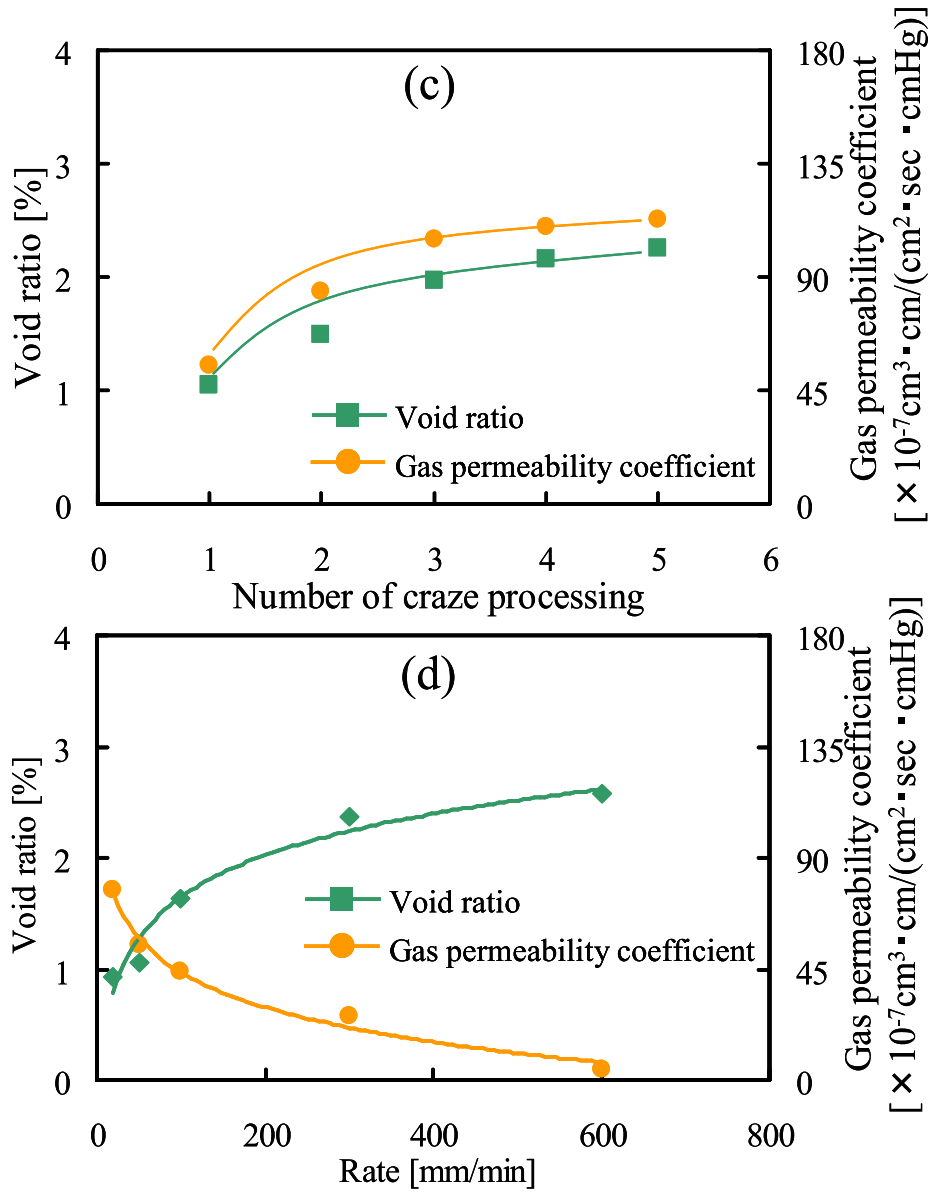


Fig. 5.12 Void ratio and gas permeability coefficient of crazed film depending on processing condition. (a) Processing stress dependency (120° , 1 time, 50 mm/min), (b) processing angle dependency (16 MPa, 1 time, 50 mm/min), (c) number of craze processing dependency (16 MPa, 120° , 50 mm/min), (d) processing rate dependency (16 MPa, 120° , 1 time).

5.3.1.3 多孔層内の気体透過係数

同じ体積を持つクレーズ層であっても、その透過係数も同じとは限らない。Fig. 5.13 にクレーズ幅（体積）に対する、そのクレーズ層内のボイド率を示す。Fig. 5.13 において、◆は処理応力依存性のプロット群、■は処理角度依存性のプロット群、▲は処理回数依存性のプロット群、○は処理速度依存性のプロット群である（以下、Fig. 5.14, Fig. 5.15, Fig. 5.16 も同様.）。処理速度のプロットを除くと、クレーズ幅が広がるとそのボイド率も上昇する傾向がある。クレーズ層の成長の過程で、内部のボイドが拡大したと考えられるが、それぞれの処理条件により乱れも大きい。クレーズ層のボイド率は、その幅が同じであっても必ずしも同じではない。これは、処理条件の違いにより、クレーズ内部のナノ構造の形成が異なることを示している。

次に、横軸をクレーズ分率に、縦軸をフィルム全体に対するボイド率に変えたグラフを Fig. 5.14 に示す。処理速度依存性のプロットを除くと、処理応力、処理角度、処理回数依存性に関するプロットは、ほぼ一直線上に並ぶ。曲げを利用したクレージング法では、応力、角度、回数の各処理条件に関わらず、クレーズ分率とボイド率は比例関係にあり、その係数は 33.5 であった。ただし、これはクレーズが十分に成長できる程度の処理速度の場合であり、前述したように処理速度が速い場合には、クレーズが十分に成長できずこの基準から大きく外れることになる。ポリプロピレンの場合、概ね 10 mm/min 程度の処理速度であれば、クレーズ層は十分に成長する。また、この曲線を原点に向かって外挿すると、クレーズ分率が 0.041 の値でボイド率はゼロとなる。密度測定から求めたボイド率の値は若干小さめに見積もられた可能性がある。

Fig. 5.15 は、クレーズ層の気体透過係数のクレーズ分率依存性を示している。ここでも、処理速度依存性だけが他と異なる傾向を示す。それ以外の処理条件に関しては、直線傾向を示す。Fig. 5.14 で示したボイド率の傾向と同じく、クレーズ分率の増加に伴い増加する。クレーズ層内のボイドの成長が気体透過係数の向上につながっている。また、原点に向かって外挿すると、クレーズ分率がゼロになった時に、ほぼクレーズ層の気体透過係数がゼロになることがわかる。次に、縦軸をフィルム全体の気体透過係数としたグラフを Fig. 5.16 に示す。クレーズ分率が増すにつれて、クレーズ層の気体透過係数が増すだけでなく、フィルム中の気体透過領域も増すため、2 次の曲線で近似できることがわかる。以上のようにクレーズ複合 PP フィルムの気体透過性はクレーズ分率により決まる。実験条件により幅の広いクレーズが少量存在した場合も、逆に幅の狭いクレーズが多量に存在した場合もその分率が同じであれば、気体透過性は同じである。

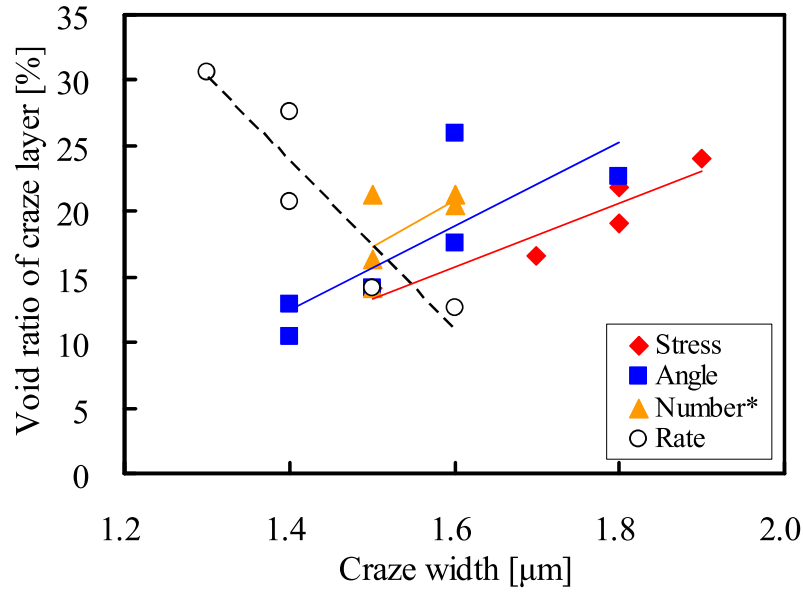


Fig. 5.13 Void ratio of craze layer depending on craze width. ● shows processing stress dependency. ■ shows processing angle dependency. ▲ shows number of craze processing (Number*) dependency. ○ shows processing rate dependency.

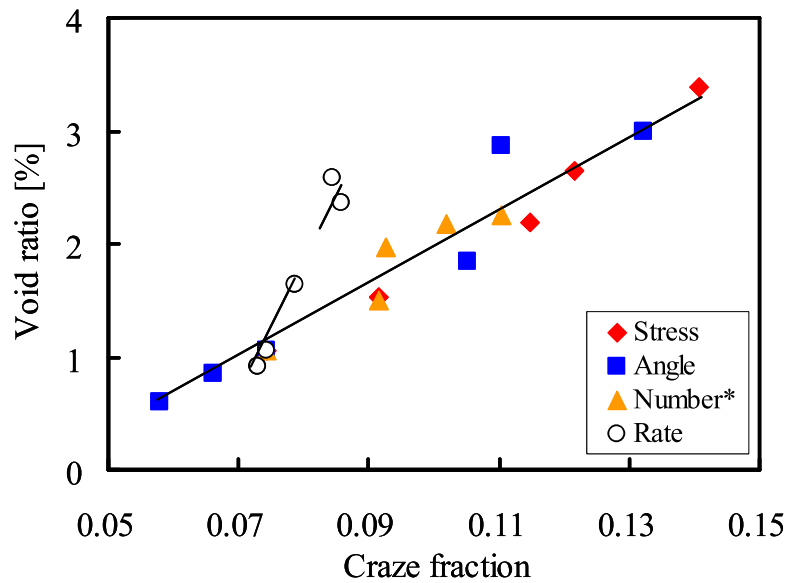


Fig. 5.14 Void ratio depending on craze fraction. ● shows processing stress dependency. ■ shows processing angle dependency. ▲ shows number of craze processing (Number*) dependency. ○ shows processing rate dependency. Solid line shows approximate line for processing stress dependency, processing angle dependency, and number of craze processing dependency. Dashed line shows approximate line of processing rate dependency.

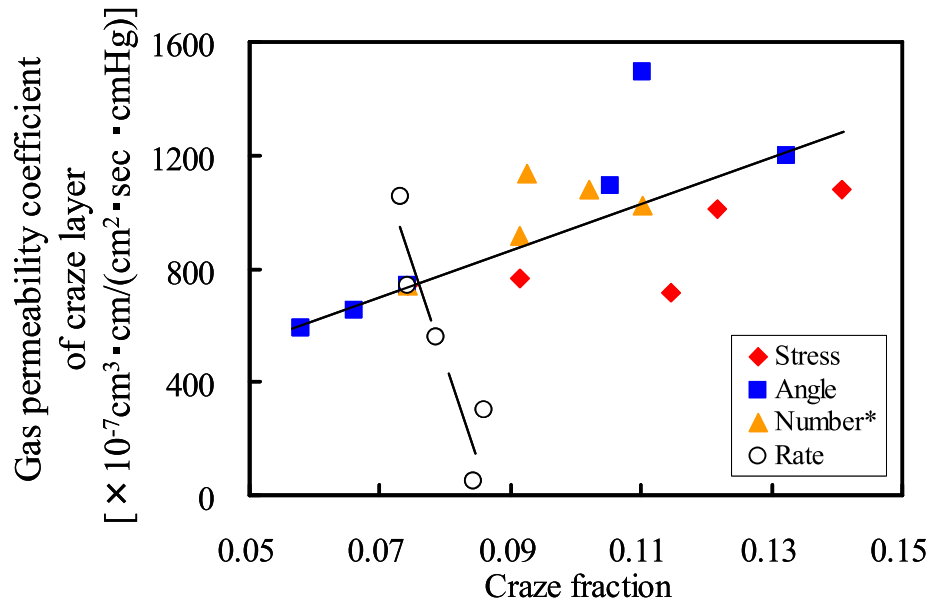


Fig. 5.15 Gas permeability coefficient of craze layer depending on craze fraction. ● shows processing stress dependency. ■ shows processing angle dependency. ▲ shows number of craze processing (Number*) dependency. ○ shows processing rate dependency. Solid line shows approximate line for processing stress dependency, processing angle dependency, and number of craze processing dependency. Dashed line shows approximate line of processing rate dependency.

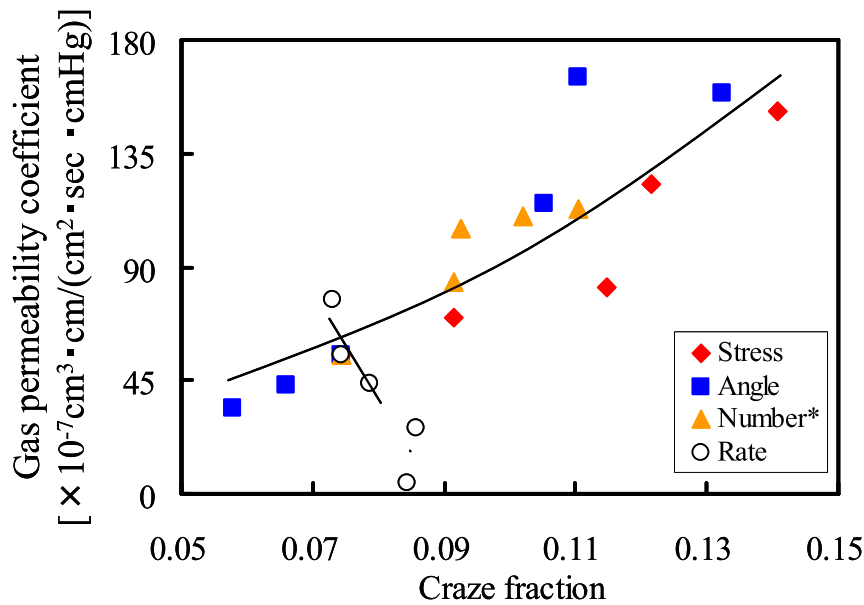


Fig. 5.16 Gas permeability coefficient depending on craze fraction. ● shows processing stress dependency. ■ shows processing angle dependency. ▲ shows number of craze processing (Number*) dependency. ○ shows processing rate dependency. Solid line shows approximate line for processing stress dependency, processing angle dependency, and number craze processing dependency. Dashed line shows approximate line of processing rate dependency.

5.3.1.4 クレーズ複合フィルムの気体透過係数の予測

5.3.1.2 において、クレーズ複合フィルムの気体透過係数に対するクレーズ処理条件の影響を調べた。ここでは、処理条件から気体透過係数の推定を試みる。クレーズ処理条件は互いに完全に独立ではなく、相互に影響しあうため、複数の独立変数（説明変数）同士は無相関という仮定が入る重回帰分析には向かない。そのため、気体透過係数のクレーズ処理条件依存性を調べた各グラフから、フィッティングにより線形近似式を作成し、お互いの寄与を掛け合わせる。また、第 1 章において、クレーズの発生は 3 点曲げによると結論付けた⁷³⁾。そこで、3 点曲げを考慮し、Fig. 5.17 の様に処理応力と処理角度を刃先における応力（刃先応力）として規格化した場合の推定式と、3 点曲げを考慮しない場合の推定式を作成する。

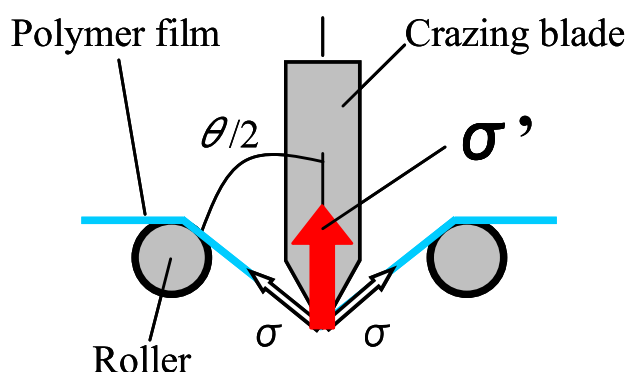


Fig. 5.17 Schematic diagram of three-point bending on craze processing. σ : Processing stress, θ : Processing angle, σ' : Stress at tip of the crazing blade.

まず、処理応力について考察する。5.3.1.2 の Fig. 5.12(a)に示されているように、気体透過係数は処理応力が大きくなるにしたがい増加する。この時の近似式を以下に示す。ただし、対数近似や累乗近似、多項式近似などの非線形近似ではプロットに沿う曲線を作成することができなかったため、変曲点を境に場合分けを行い、線形近似した。

$$\sigma = 16.47\sigma - 216.47 \quad \dots (5.3)$$

ここで、 σ [$\text{cm}^3\text{cm}/(\text{cm}^2\text{sec cmHg})$]は処理応力に依存する気体透過係数の推定値、 σ [MPa]は処理応力である。

次に、処理角度について考察する。Fig. 5.12(b)に示されているように、気体透過係数は処理角度が小さくなるにしたがい増加する。また、100°付近で近似線の傾きが変わっている。このため、100°未満と以上に分け、線形近似した。なお、気体透過係数は、16 MPa, 120°, 1 回, 50 mm/min でクレーズ処理を施した時の値である $55 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{cm}/(\text{cm}^2\text{sec cmHg})$ を基準（1.00）として規格化されている。

$$\begin{aligned}
P_{\theta} &= -0.02\theta + 4.26 \quad (\theta < 100) \\
P_{\theta} &= -0.04\theta + 5.89 \quad (\theta \geq 100)
\end{aligned}
\quad \dots (5-4)$$

ここで、 P_{θ} は処理角度に依存する気体透過係数の推定値、 θ [°]は処理角度である。

次に、刃先応力について考察する。刃先応力は、Fig. 5.17 のように、処理応力と処理角度から決定される。その算出法を式 (5-5) に示す。

$$\sigma' = 2\sigma \cos \frac{\theta}{2} \quad (5-5)$$

ここで、 σ' [MPa]は刃先応力、 σ [MPa]は処理応力、 θ [°]は処理角度である。Fig. 5.18 にクレーズ複合フィルムの気体透過性の刃先応力依存性を示す。気体透過係数は、刃先応力が大きくなるにしたがい増加する。

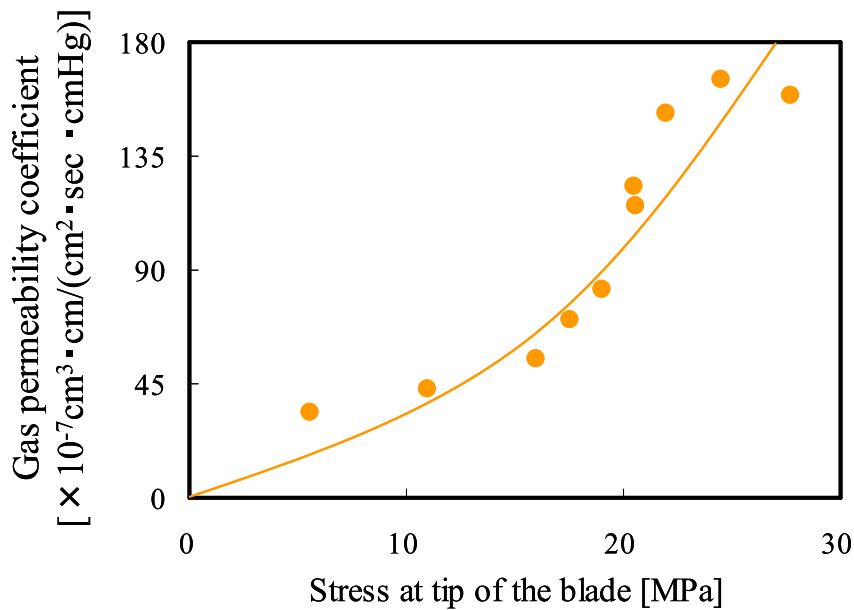


Fig. 5.18 Gas permeability coefficient of crazed film depending on stress at tip of the blade. (Processing condition: 1 time, 50 mm/min)

また、気体透過係数は、刃先応力 16 MPa 付近で傾きが変わっている。そのため、16 MPa 未満と以上に分け、以下の線形近似式 (5-6) を作成した。

$$\begin{aligned}
P_{\sigma} &= 4.00\sigma' \quad (\sigma' < 16) \\
P_{\sigma} &= 10.27\sigma' - 100.21 \quad (\sigma' \geq 16)
\end{aligned}
\quad \dots (5-6)$$

ここで、 P_{σ} は刃先応力に依存する気体透過係数の推定値である。

次に、処理回数について考察する．Fig. 5.12(c)に示されているように、気体透過係数は処理回数 2 回で大きく増加し、それ以上では徐々に増加する．そのため、2 回未満と以上に分け、以下の線形近似式 (5-7) を作成した．なお、気体透過係数は、 $55 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$ を基準 (1.00) として規格化されている．

$$\begin{aligned} P_n &= 0.92n \quad (n < 2) \\ P_n &= 0.73n + 1.70 \quad (n \geq 2) \end{aligned} \quad \dots (5-7)$$

ここで、 n は処理回数、 P_n は処理回数に依存する気体透過係数の推定値である．

最後に、処理速度について考察する．Fig. 5.12(d)に示されているように、処理速度が速くなるにしたがい気体透過係数は低下する．また、図より、処理速度 100 mm/min 付近で傾きが変わっている．そのため、100 mm/min 未満と以上に分け、以下の線形近似式 (5-8) を作成した．なお、気体透過係数は、 $55 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$ を基準 (1.00) として規格化されている．

$$\begin{aligned} P_v &= -0.007v + 1.47 \quad (v < 100) \\ P_v &= -0.001v + 0.90 \quad (v \geq 100) \end{aligned} \quad \dots (5-8)$$

ここで、 v は処理速度、 P_v は気体透過係数の推定値 (処理速度依存) である．

以上の P_σ 、 P_n 、 P_v を掛け合わせると、3 点曲げを考慮した場合の推定式が完成する．

$$P = P_\sigma \cdot P_n \cdot P_v \quad \dots (5-9)$$

ここで、 P はクレーズ複合フィルムの気体透過係数の推定値である．

また、以上の P_σ 、 P_θ 、 P_n 、 P_v を掛け合わせると、3 点曲げを考慮しない場合の推定式が完成する．

$$P = P_\sigma \cdot P_\theta \cdot P_n \cdot P_v \quad \dots (5-10)$$

作成した推定式 (5-9) および (5-10) を用い、本実験において実際にクレーズ複合フィルムが作成可能な範囲 (Table 5.5) 内で、気体透過係数が最も高くなる処理条件を調べる．そして、見出した処理条件で実際に作成したクレーズ複合フィルムの気体透過係数と推定値を比較し、どちらの推定式が実用的かを検討する．

Table 5.5 Applicable condition for craze processing on PP film.

Processing condition	Applicable condition
Stress, σ [MPa]	$0 \leq \sigma \leq 32.9$
Angle, θ [°]	$60 \leq \theta \leq 180$
Stress at tip of the blade, σ' [MPa]	$0 \leq \sigma' \leq 57$ (at $\sigma=32.9, \theta=60$)
Number of craze processing, n	$1 \leq n$
Rate, v [mm/min]	$v \leq 600$

気体透過係数は、5.3.1.2 より、刃先でフィルムにかかる応力が大きく、クレーズが成長するのに十分な時間を有する処理条件において大きくなることが分かっている。ここでは、これにしたがい、処理応力が大きく、処理角度が小さく、処理回数が多く、処理速度が遅い条件を選定した。なお、処理回数に関しては、クレーズ処理 2 回以上では気体透過係数の増加割合が小さくなったため、2 回とした。また、Table 5.5 に示すように、本実験で用いたクレーズ処理装置では、処理速度を 0~600 mm/min の範囲で調整できる。今回は、20 mm/min において、クレーズは貫通して十分に成長していたため、処理速度は 20 mm/min とした。そして、処理応力と処理角度を変化させながら検討した結果、処理応力 22 MPa、処理角度 80°, 処理回数 2 回、処理速度 20 mm/min の時、気体透過係数は最も大きくなり、その値は $626 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$ であった。この処理条件を 3 点曲げを考慮した場合の推定式 (5-9) に代入し、気体透過係数を求めると、その値は $602 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$ となる。また、3 点曲げを考慮しない場合の推定式 (5-11) に代入すると、気体透過係数は $950 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$ となる。それぞれの寄与を掛け合わせただけの単純な推定式にも関わらず、3 点曲げを考慮した場合の推定式では、かなり良い精度で気体透過係数を予測できた。これは、クレーズが 3 点曲げにより起こっているため、処理応力と処理角度の相関が高いことを示している。そのため、3 点曲げを考慮して予め刃先応力に規格化した場合は、精度良く予測できた。しかし、元々相関の高い処理応力と処理角度を掛け合わせてしまった場合には、互いの影響が増されてしまったため、予測値が実測値よりもかなり大きくなってしまったと考えられる。

また、これより、クレーズは刃先を力点とした 3 点曲げによりフィルムに発生する⁷³⁾とした第 2 章の結論が裏付けられた。

5.3.1.5 クレーズ複合フィルムとセパレータの気体透過係数の比較

Fig. 5.19 に、3 種の市販のセパレータ（Celgard 2500, Entak, Celgard 2400）とセパレータ A、クレーズ複合フィルムの気体透過係数を示す。なお、3 種の市販セパレータの気体透過係数は、各々の試料の技術情報書もしくは分析証明書に記載されているガーレー値⁹⁹⁻¹⁰¹⁾から、下記の式（5-11）を用いて換算した。

$$P = \frac{100 \cdot t}{G \cdot p_1 \cdot A} \quad \dots (5-11)$$

ここで、 $t[\text{cm}]$ はフィルムの膜厚、 $G[\text{sec}/100\text{cm}^3]$ はガーレー値（JIS P8117）、 $p_1[\text{cmHg}]$ は圧力差（ $=1.22 \text{ kPa}$ （JIS P8117））、 $A[\text{cm}^2]$ はフィルム中の気体透過部分の面積（ $=6.42 \text{ cm}^2$ （JIS P8117））である。

Celgard 2500 は $2186 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ という高い気体透過係数を示した。一方、Entak の気体透過係数は $834 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 、Celgard 2400 の気体透過係数は $683 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 、セパレータ A の気体透過係数は $781 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ であった。これより、Celgard 2500 は気体透過の観点において、市販セパレータの中でも群を抜いていると分かる。これに対し、クレーズ複合フィルムの気体透過係数は $626 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ となり、気体透過の面で高性能な Celgard 2500 を除く他の市販セパレータ及びセパレータ A に匹敵する値を示した。よって、イオン透過性の指標となる気体透過係数の観点からは、クレーズ複合フィルムは実用的であると分かる。

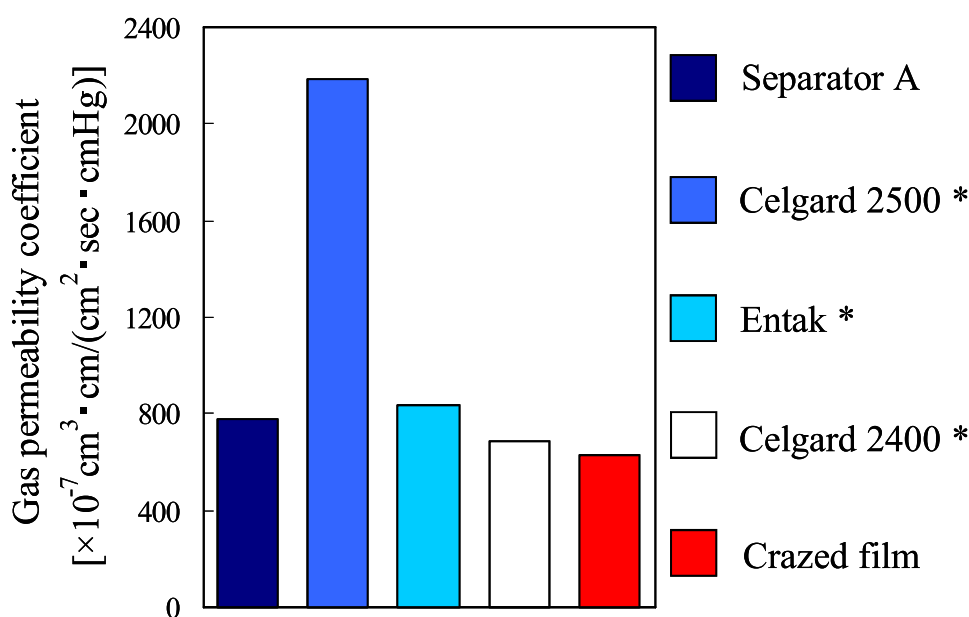


Fig. 5.19 Gas permeability coefficient of separators and the crazed film (22MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min). *Gas permeability coefficient of Celgard 2500, Entak, and Celgard 2400 were calculated from the Gurley value⁹⁹⁻¹⁰¹⁾.

走査型電子顕微鏡（ ）を用いてクレーズ複合フィルム、およびセパレータの表面の粗さ（表面粗さ）を測定した。図5.20はクレーズ複合フィルム表面の粗さの測定結果を示す。図5.20の左側の拡大図中の黒い円がボイドである。細孔径分布を図5.21に示し、図5.21にその数値を示す。クレーズ複合フィルムの平均細孔径は $0.12\mu\text{m}$ 、セパレータの平均細孔径は $0.25\mu\text{m}$ であり、クレーズ複合フィルムの方が細孔径が小さいことが分かる。また、クレーズ複合フィルムの標準偏差、変動係数（＝標準偏差／平均）は、それぞれセパレータよりも $0.01\mu\text{m}$ 、 0.08 小さかった。さらに、セパレータの細孔径分布が広くなだらかなのであるのに対し、クレーズ複合フィルムのボイド径分布は狭く鋭かった。以上より、クレーズ複合フィルムの方が、セパレータよりも細孔径が小さく、その均一性に優れていると分かる。そのため、イオンの析出による電池の故障が起き難いと考えられる。

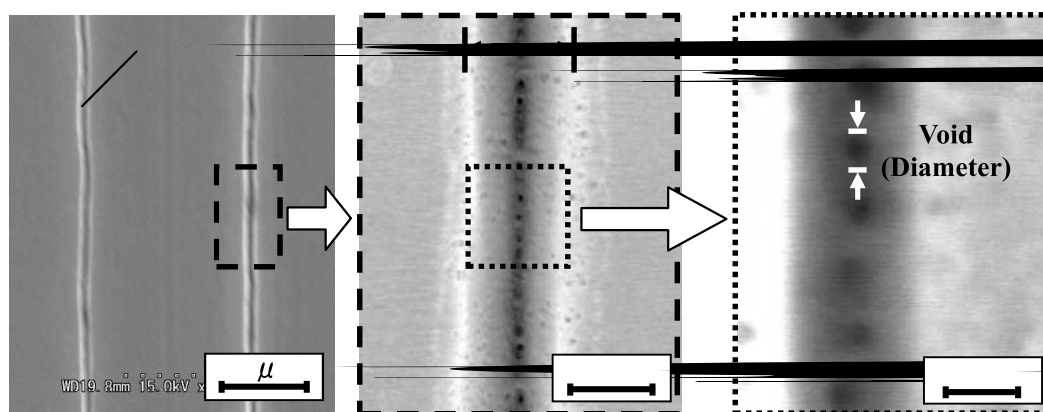


Fig. 5.20

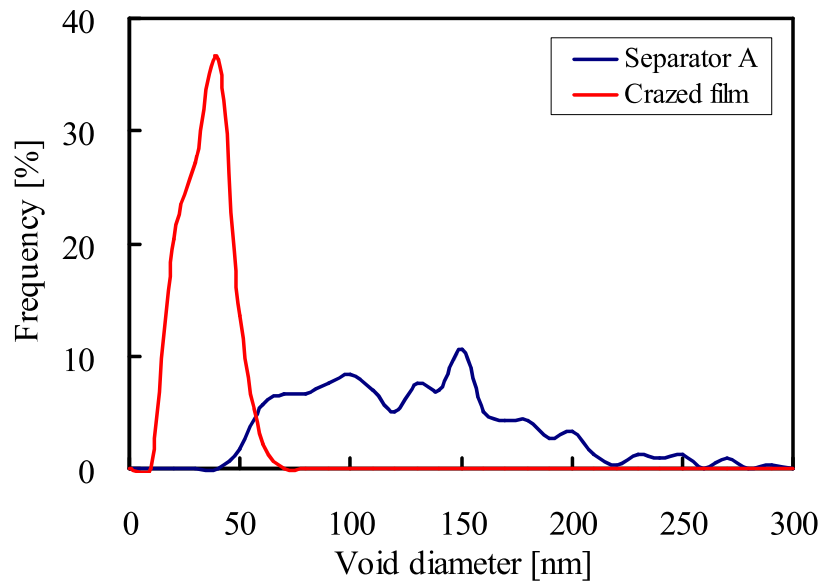


Fig. 5.21 Void diameter distribution for crazed film and separator A.
(Processing condition: 22 MPa, 80°, 1 time, 20 mm/min)

Table 5.6 Void diameter distribution for crazed film and separator A.

Sample	Average [nm]	Standard Deviation [nm]	Void diameter			
			Coefficient of Variation [-]	Min. [nm]	Max. [nm]	Max.—Min. [nm]
Crazed film	29	9	0.32	14	54	40
Separator A	124	49	0.39	45	290	245

5.3.2.2 力学特性

5.3.2.2.1 引張強度

Table 5.7 に、クレーズ複合フィルム (22 MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min), セパレータ A, および両者の素材となっている PP フィルムの力学特性を示す. クレーズは, TD に垂直な方向に複合されるので, 全てのフィルムに対し, TD に平行な方向に対し, 引張試験を行った.

クレーズ複合フィルムのヤング率は 0.16 GPa であり, クレーズの存在により素材の PP フィルムのヤング率 (1.33 GPa) に比べ大幅に低下する. しかし, クレーズ複合フィルムの破断応力は 29.8 MPa であり, 素材の PP フィルムの破断応力 (32.9 MPa) から, ほとんど低下しない. これは, クレーズのフィブリルが応力を担うためである. また, クレーズ複合フィルムの破断応力は, セパレータ A の破断応力 (30.0 MPa) と同等である. 破断ひずみに関しては, PP フィルムが 10%, セパレータ A が 12%, クレーズ複合フィルムが 52% である. これは, クレーズ複合フィルムの場合は, クレーズのフィブリルが伸びてから破断したためであると考えられる.

以上より, クレーズ複合フィルムは, 引張強度において, セパレータ A と同等の値を得ていることから, 電池セパレータとしての使用に問題がないと考えられる.

Table 5.7 Mechanical properties of PP film, crazed film, and separator A.

Sample	Young's modulus [GPa]	Breaking stress [MPa]	Breaking strain [%]
PP film	1.33	32.9	10
Crazed film	0.16	29.8	52
Separator A	0.76	30.0	12

5.3.2.2.2 突刺強度

クレーズ複合フィルム (22 MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min), およびセパレータ A の突刺強度 (JIS Z 1707) を測定した. Table 5.8 に, クレーズ複合フィルムとセパレータ A, および 3 種類の市販のセパレータの突刺強度を示した. なお, 表中の Celgard2500, Entek, Celgard2400 の突刺強度は, 各々の試料の技術情報書もしくは分析証明書に記載されている値である⁹⁹⁻¹⁰¹⁾.

資料から参照したデータより市販セパレータに必要な突刺強度は 3.35 ~ 4.50N 程度であることが分かる. それに対し, クレーズ複合フィルムの突刺強度は 3.78N であり一般的な電池セパレータとして用いるには問題がないということが分かる.

Table 5.8 Puncture strength and thickness of crazed film, separator A, and commercial separators.

	Crazed film	Separator A	Commercial separator		
			Celgard2500 ¹⁰⁰⁾	Entek ¹⁰¹⁾	Celgard2400 ⁹⁹⁾
Puncture strength [N]	3.78	4.30	3.35	4.32	4.50
Thickness [μm]	29.6	25.0	25.0	19.4	25.0

5.3.2.2.3 圧縮特性

小型プレス機によって圧縮処理を施したクレーズ複合フィルム (22 MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min), およびセパレータ A の圧縮応力と気体透過係数の関係を Fig. 5.22 に, 圧縮応力とフィルム膜厚の関係を Fig. 5.23 に示した. また, TD 方向に平行な方向に PP フィルムを引張った時の破断応力である 32.9 MPa 付近で圧縮破壊も起きると仮定し, 圧縮力 32 MPa 付近での値を比較した.

セパレータ A の気体透過係数は 32 MPa で圧縮することにより, $781 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$ から $417 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$ となり, 約 47% 低下した. また, 膜厚は 25 μm から約 17 μm となり, 約 32% 減少した. 一方, クレーズ複合フィルムの気体透過係数は, 32 MPa で圧縮することにより, $626 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$ から $430 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$ となり, 気体透過係数の低下は約 31% に留まった. また, 膜厚は 29.6 μm から 28 μm となり, 約 7% の減少に留まった.

以上より, クレーズ複合フィルムの方がセパレータ A に比べ, 圧縮処理された際の形状安定性が高く, 気体透過係数の低下度合いが小さいと分かった. これより, クレーズは圧縮後も多孔質構造を有していると考えられる. これは, クレーズ複合フィルムの特徴であるクレーズ領域と非クレーズ領域が交互に存在する構造によるものであり, 非クレーズ領域が柱の様な役割を果たすことで圧縮負荷の影響を抑制したと考えられる.

今回の実験により, 圧縮負荷に対し, セパレータ A よりもクレーズ複合フィルムの方が強いことが分かった. つまり, 圧縮強度の観点では, クレーズ複合フィルムは電池セパレータとして非常に優れている.

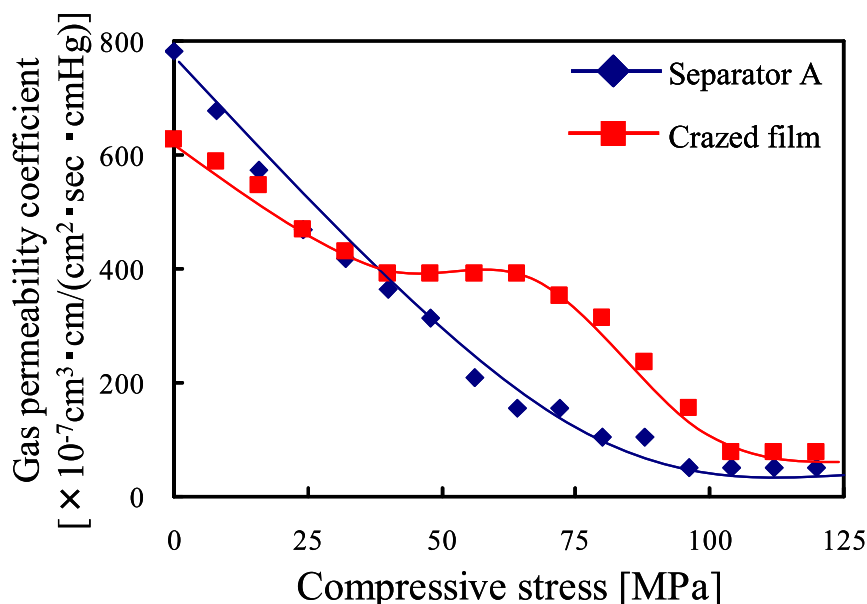


Fig. 5.22 Gas permeability coefficients of separator A and crazed film (Processing stress: 22MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min) after compression test.

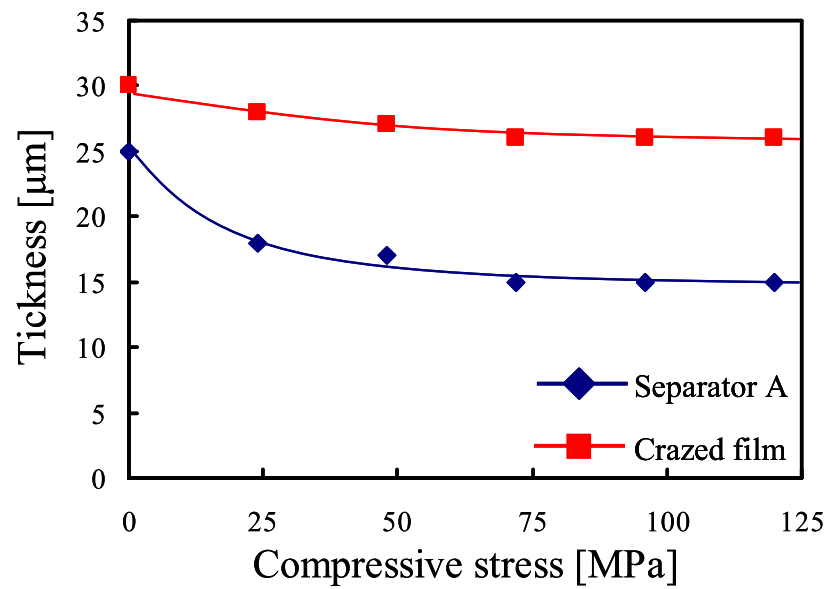


Fig. 5.23 Thickness of separator A and crazed film (Processing stress: 22MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min) after compression test.

5.3.2.3 熱特性

5.3.2.3.1 動的粘弾性

PP フィルム、クレーズ複合フィルム、セパレータ A の貯蔵弾性率と温度の関係を動的粘弾性測定 (DMA) 装置を使用して評価した。測定は、室温 (25°C) から 200 °C の温度範囲で、昇温速度 5 °C/min、静的応力 0.1N、振幅 1 μm、周波数 10 Hz で行った。

Fig. 5.24 に、静的応力 0.1N で測定した場合の、フィルムの貯蔵弾性率と温度の関係を示す。どのフィルムも室温 (25 °C) での貯蔵弾性率は約 900 MPa である。しかし、貯蔵弾性率が急低下し、その値が一桁になる時の温度が、PP フィルムとクレーズ複合フィルムの場合は 160 ~ 170 °C であるのに対し、セパレータ A の場合は約 180 °C であった。どのフィルムも、融点に達したため、貯蔵弾性率の急低下が起こったと考えられる。ただし、この時、セパレータ A の融点が素材の PP フィルムの融点 (160 ~ 170 °C) よりも高くなっている。これは、セパレータ A が多孔化される際に、延伸過程において熱処理され、結晶サイズが大きくなったためと考えられる。

次に、同様の測定を静的応力 0.01N で行った。この測定では、静的応力が低いため貯蔵弾性率が低く表れるが、フィルムに生じる微小な変化を検出することができる。Fig. 5.25 に、クレーズ複合フィルムの貯蔵弾性率と温度の関係を示す。クレーズ複合フィルムの貯蔵弾性率は温度上昇とともに徐々に増加していき、120 °C においてピークを示した後、再び低下する。120 °C 以下において、温度上昇とともに貯蔵弾性率が増加したのは、フィルム内のクレーズに熱緩和²⁴⁾が起き、クレーズが閉じて、フィルムが縮んだためである。また、120 °C 以上では、フィルムの融点に近づき、熱的安定性が損なわれたため、温度の上昇とともに貯蔵弾性率が低下したと考えられる。

つまり、クレーズ複合フィルムは、クレーズの熱緩和を利用することにより、120 °C 以下という、融点よりも 40 °C 以上低く、実用的に望まれる温度 (約 100 °C) 付近で細孔のシャットダウンを行える可能性が高い。そこで、次の 5.3.2.3.2 でクレーズ複合フィルムのシャットダウン特性を調べる。

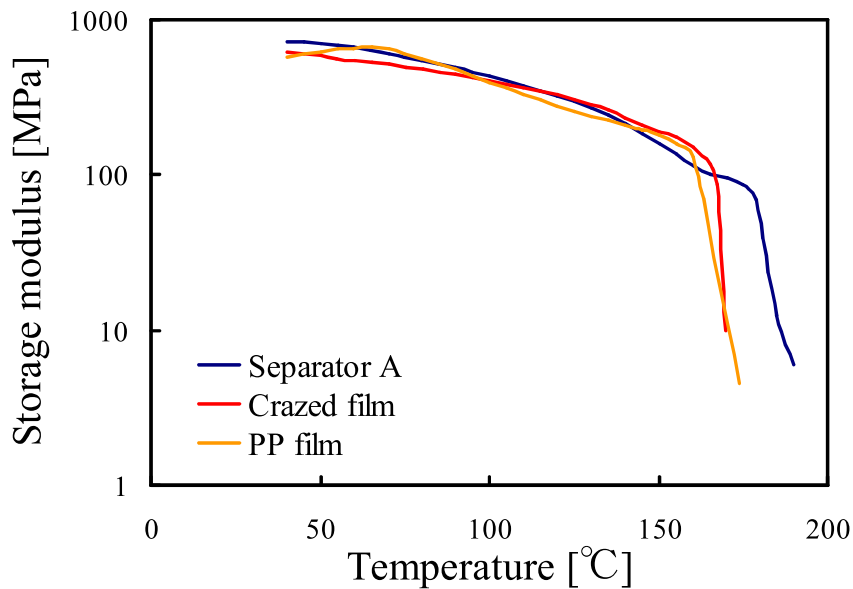


Fig. 5.24 Storage modulus depending on temperature. Yellow line shows PP film. Red line shows craze film (processing condition: 22 MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min). Blue line shows separator A. Static load is 0.1N.

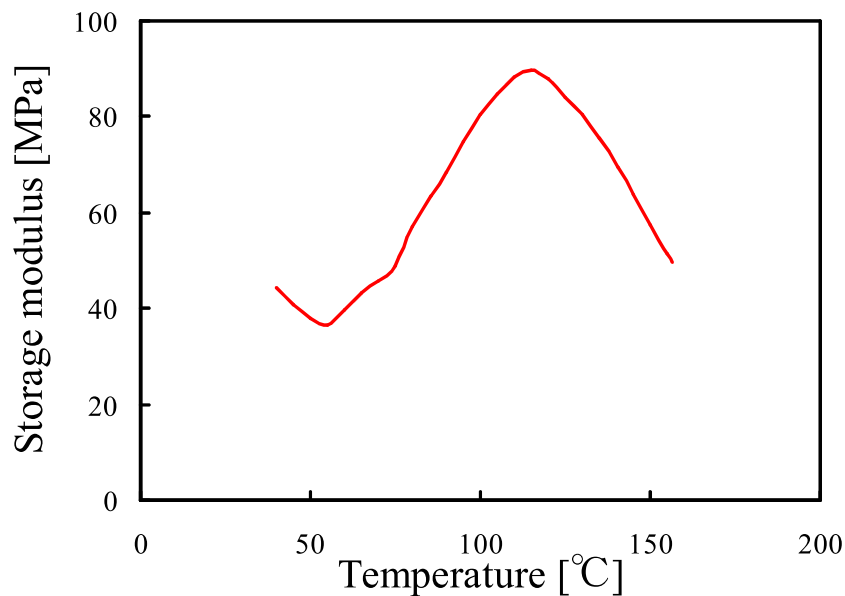


Fig. 5.25 Storage modulus of craze film depending on temperature. Static load was 0.01N (processing condition: 22 MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min).

5.3.2.3.2 シャットダウン特性

Fig. 5.26 に、熱処理を施したクレーズ複合フィルム、およびセパレータ A の気体透過係数と温度の関係を示す。市販セパレータは 120°C 付近で気体透過係数が低下し、150°C で気体透過係数が 0 になった。つまり、100°C 付近で細孔のシャットダウンが始まり、150°C で細孔は完全にシャットダウンされた。

5.3.2.3.1 の DMA 測定結果より、市販セパレータの融点は約 180 °C であるためフィルムの温度が融点に近づき、融解により細孔がシャットダウンしたと考えられる。

一方、クレーズ複合フィルムは、60°C 付近で気体透過係数が低下し、90°C で気体透過係数が 0 になった。5.3.2.3.1 の DMA 測定結果より、クレーズ複合フィルムの融点は約 160°C である。これより、クレーズ複合フィルムは、融点が近づいたため細孔がシャットダウンした訳ではない。この 60°C という温度は 5.3.2.3.1 中の Fig. 5.25 において、貯蔵弾性率が増加し始める時の温度と一致している。つまり、60°C 付近でクレーズの熱緩和²⁴⁾が起こり始め、細孔がシャットダウンし始めたと考えられる。

次に、熱処理前後のクレーズ複合フィルムとセパレータ A の形状変化を Fig. 5.27 に示す。熱処理前のセパレータ A は延伸による多孔質化のため白色のフィルムであったが、熱処理後は細孔がシャットダウンしたため透明なフィルムとなった。さらに、フィルムは延伸がかけられた方向に縮み、変形してしまった。一方、熱処理前のクレーズ複合フィルムは、クレーズ層の存在により透明度の低いフィルムであったが、熱処理を加えるとクレーズ層が閉じるため、素材の PP フィルムに近い透明度となった。また、熱処理後のフィルムは多少シワができて変形したが、ほとんど元の形状を維持していた。つまり、セパレータ A はシャットダウンしても、融解により短絡してしまう可能性があるが、クレーズ複合フィルムはシャットダウン後も、ほとんど元の形状を維持しているため、その可能性は低い。

以上より、クレーズ複合フィルムは、市販のセパレータに要求されているシャットダウン温度（約 100 °C）付近でシャットダウンすることが分かった。また、熱処理後の形状安定性が高いことも分かった。つまり、これらの観点において、クレーズ複合フィルムは市販セパレータよりも優れていることが分かる。

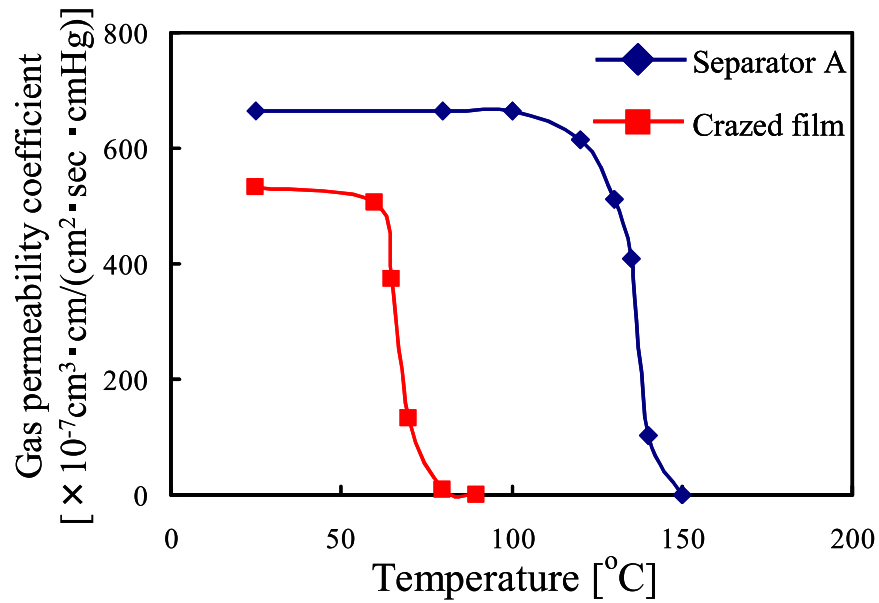


Fig. 5.26 Gas permeability coefficients of separator A and crazed film (processing condition: 22 MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min) after heat treatment.

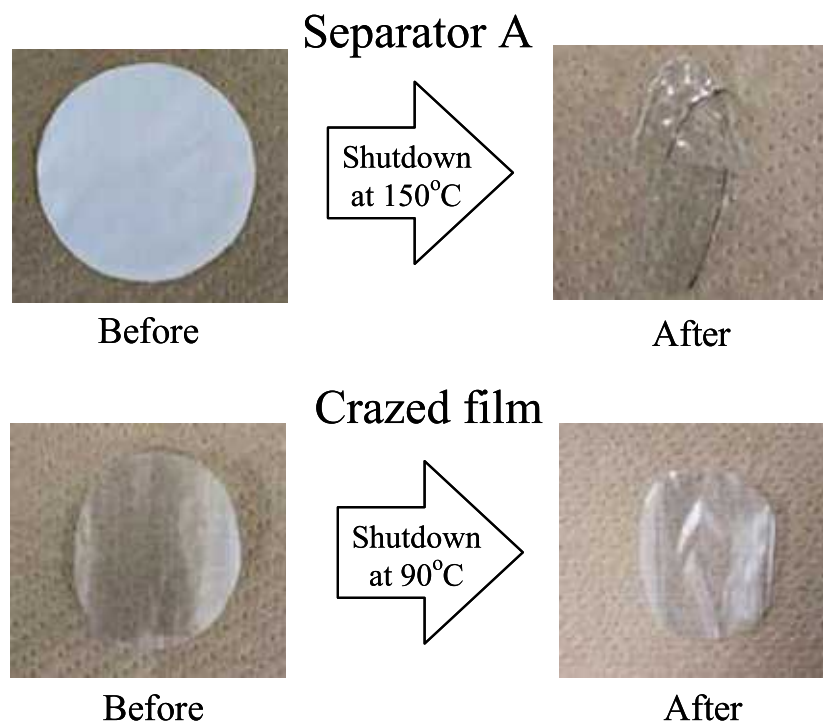


Fig. 5.27 Images of separator A and crazed film (processing condition: 22 MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min) after shutdown.

電池特性の評価

ボルタ電池

二は、クレーズ複合フィルム（

ボルタ電池の電池特性を示す。

二）は電圧、

は電流密度を示す。電圧は、電流密度

成が同じため、どちらもボルタ電池の起電力と等しい約

を示した。また、クレーズ複合

の電流密度は、セパレータの電流密度と同等であった。クレーズ複合フィルムとセパレータは、

その気体透過係数も同等であったことより、電流量、つまりイオンの移動量が気体透過量に依存していることが分かる。

次に、多孔領域に限った場合の電流密度、つまりイオン移動について考えてみる。クレーズ複合フィルムの電流密度は μ ²であった。それに対し、光学顕微鏡で測定した場合、クレーズ複合

合フィルムのクレーズ分率は約

（クレーズ間隔：

μ

、クレーズ幅： μ ）を測定した。

の近似式 ($Y = X$ 、 Y ボイド率、 X クレーズ分率)より求めたボイド率は約

であった。クレーズ分率より多孔領域に限った電流密度を求めると

μ

²となり、この値は、セパレータの電流密度の約

倍であった。つまり、このことから、クレーズ層はイオン透過性が高いと分かる。

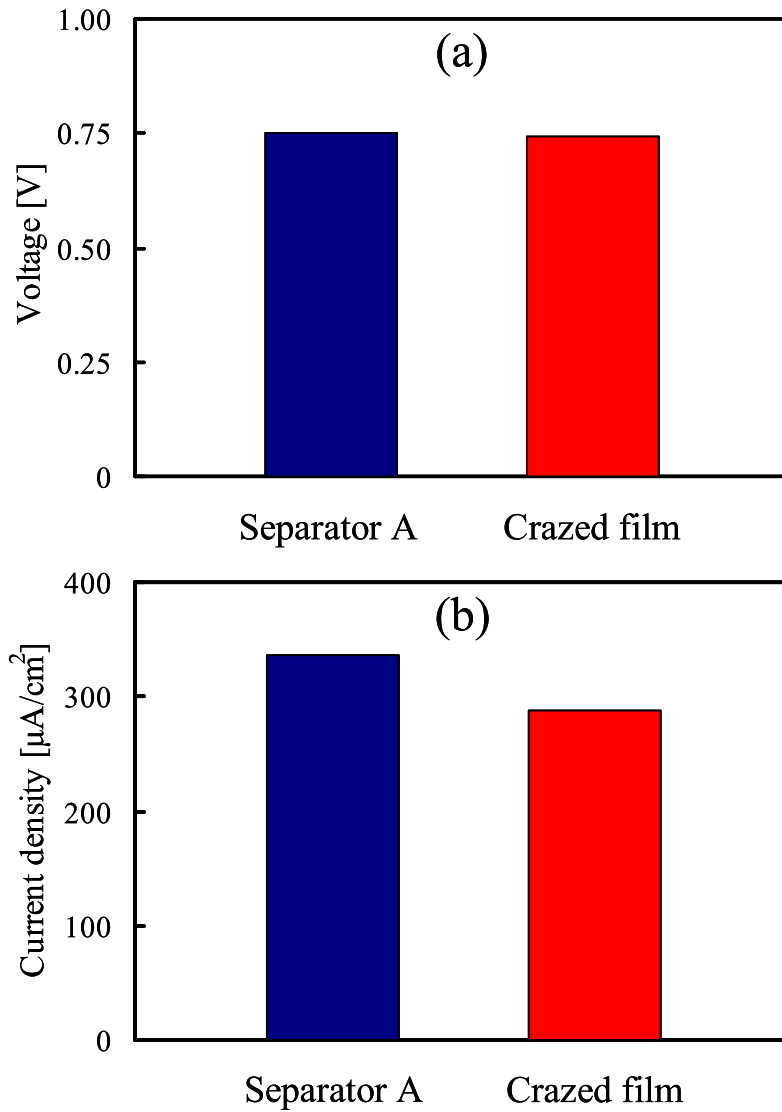


Fig. 5.28 Battery performance of voltaic battery with separator A or crazed film (processing condition: 22 MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min). (a) Voltage, (b) current density.

5.3.3.2 リチウムイオン電池

Fig. 5.29 に、市販のセパレータ (Celgard2500) とクレーズ複合フィルムのガーレー値を示す。クレーズ複合フィルムは、Celgard2500 に比べてガーレー値が約 13 倍高く、気体が流れ難いという結果であった。この結果は、5.3.1.5 の Fig. 5.19 における気体透過係数の測定結果と同様であるが、ガーレー値の差は、気体透過係数の差 (Celgard2500 の気体透過係数はクレーズ複合フィルムの気体透過係数の約 3.5 倍) よりも高かった。これは、細心の注意を払ったつもりであったが、作業工程や依頼先に試料が届くまでの間に、熱緩和が起こり、ボイドが閉じてしまった等の理由が考えられる。なお、このクレーズ複合フィルムのガーレー値を 5.3.1.5 の式 (5-11) を用いて気体透過係数に換算すると、その値は $152 \text{ cm}^3\text{cm}/(\text{cm}^2\text{sec cmHg})$ となる。これは、22 MPa, 120°, 1 回, 50 mm/min でクレーズ処理を行った場合のクレーズ複合フィルムの気体透過係数に相当する。

Fig. 5.30 に、このクレーズ複合フィルムまたは Celgard2500 を備えたリチウムイオン電池のレート特性を示す。Celgard2500 の容量維持率は 5C レートという急速な放電でも、約 72% である。それに対し、クレーズ複合フィルムの容量維持率は 5C レートで約 60% であり、この値は、気体透過の観点においては、クレーズ複合フィルムよりも遥かに高性能である Celgard2500 に匹敵する値であった。

Fig. 5.31 に、このリチウムイオン電池のサイクル特性を示す。Celgard2500 の容量維持率は 100 サイクル後も、約 95% である。それに対し、クレーズ複合フィルムの容量維持率は 100 サイクル後で約 94% であり、これも高性能な市販品である Celgard2500 と同等であった。

以上より、電池特性の観点では、クレーズ複合フィルムはリチウムイオン電池用のセパレータとして、実用化が期待できる。

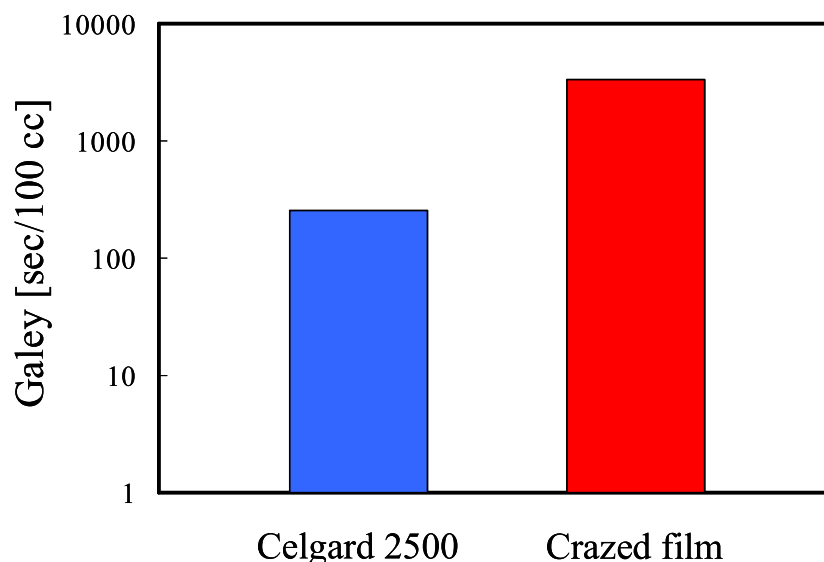


Fig. 5.29 Galey value of Celgard 2500 and crazed film. The gas permeability coefficient of celgard2500 is $1653 \text{ cm}^3\text{cm}/(\text{cm}^2\text{sec cmHg})$. The gas permeability coefficient of crazed film is $152 \text{ cm}^3\text{cm}/(\text{cm}^2\text{sec cmHg})$. This value is corresponding to that value of crazed film which is processed on the following processing conditions, (22 MPa, 120°, 1 times, 50 mm/min).

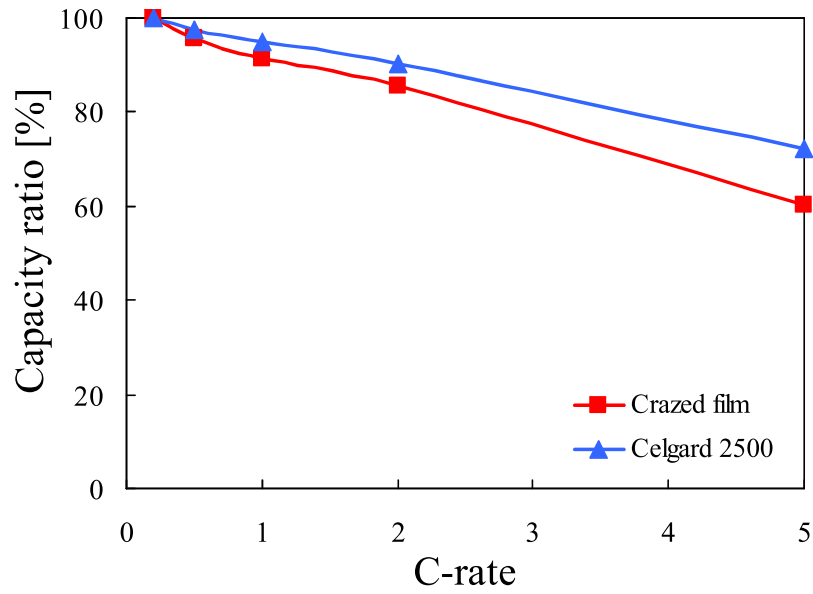


Fig. 5.30 Capacity ratio of Li-ion battery depending on C-rate. The Li-ion battery has Celgard 2500 or crazed film (processing condition: 22 MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min).

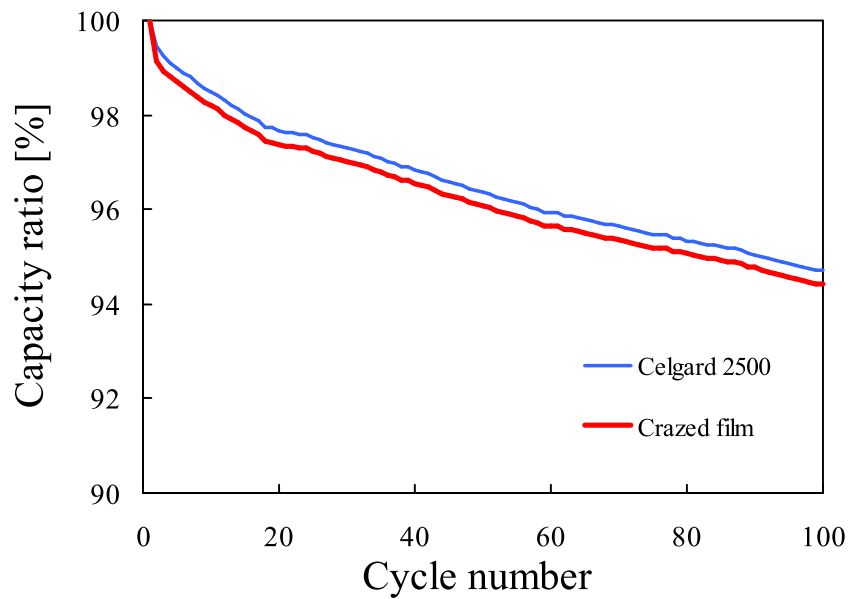


Fig. 5.31 Capacity ratio of Li-ion battery depending on cycle number. The Li-ion battery has Celgard 2500 or crazed film (processing condition: 22 MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min).

5.3.4 クレーズ複合フィルムを用いた電池セパレータの特徴

5.3.4.1 多孔層の独立性

クレーズ複合フィルムおよびセパレータ A の表裏に針状電極を取り付け、表裏の電極位置を移動しながらボルタ型電池の電圧変化を測定した (Fig. 5.32). 表裏の電極が対面する位置を電極間距離 0 mm とした. この時, クレーズ複合フィルムおよびセパレータ A とともに, 約 0.76V の電圧を示した. 次に, 一方の針状電極を移動し電極間距離が広がると, 徐々に電圧も低下し 30 mm 付近まで移動した時点でゼロとなった. 一方, クレーズ複合フィルムについて同様に針状電極を移動させ, クレーズ層を横切るように動かすと電極間距離 1 mm で電圧が 0 になった. 針状電極の先端直径が約 1 mm であることを考えると, わずかな電極のずれによって, イオンの移動が妨げられることが分かった. 以上のように, フィルムに形成された多孔層の独立性は高く, 例えば 1 mm あたりに 100 個の電池が並列に存在するような状態である.

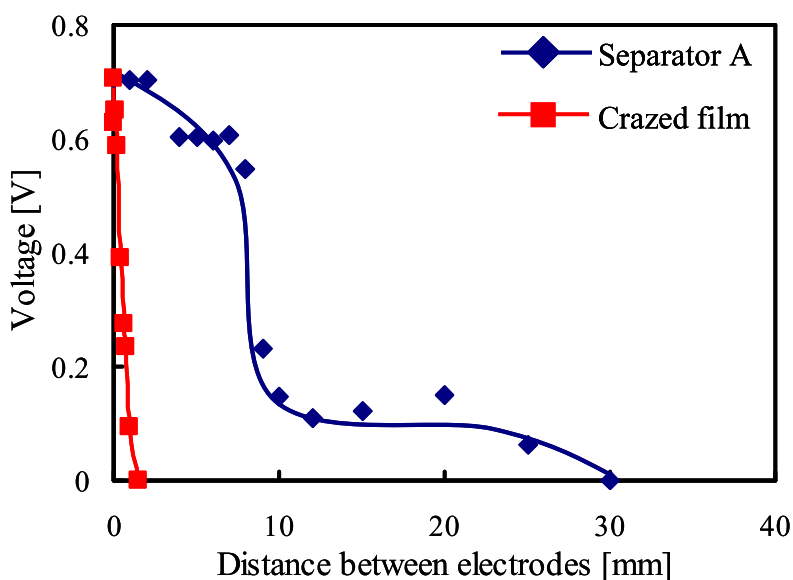


Fig. 5.32 Needle electrode distance dependence of voltage with crazed PP separator (22 MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min) (voltaic battery : (-) Zn | KCl aq | Cu (+)).

5.3.4.2 2つの電池を備えたセパレータ

5.3.4.1 においてクレーズ処理セパレータの多孔層の独立性が高いことが分かった．よって1枚のセパレータ上に極性の異なる電池の作成が可能かを試みる．電池の構成は, 5.2.7.2 の Fig. 5.8 で示した．1 cm 角の電池が2つ直列接続した形をとっており, 正常に電池として機能していれば1つの電池の起電力である 0.76V の2倍である 1.52V の起電力が発生するはずである．Fig. 5.33 に, この電池の電圧と電池間距離の関係を示す．

クレーズ複合フィルムの場合, 電池間距離 1 mm の時, 約 1V の起電力が発生する．電池間距離を 8 ~ 10 mm に広げると正常の起電力である約 1.5V が発生する．一方, セパレータ A の場合も, 電池間距離 8 ~ 10 mm においてはクレーズ複合フィルムと同様に約 1.5V の起電力が発生する．しかし, 電池間距離が 8 mm 未満になると, 電圧は距離に比例して小さくなり, 1 mm においてはほぼ 0V となる．この電池間距離 8 mm というのは 5.3.4.1 中の Fig. 5.32 において, セパレータ A の電圧が急降下する時の電極間距離と一致している．

クレーズ複合フィルムでは, 電池間距離 1 mm において約 1V が発生したことより, 十分ではないが, クレーズ層により二つの電池をそれぞれ独立させることができた．電圧が理論値である 1.52V より低かった原因は, フィルム表面の電解質によるショートが考えられる．一方, セパレータ A では, 電池間距離 1 mm においてほぼ起電力を発生しなかったことより, 二つの電池を独立させられなかった．これは, セパレータ A では, 孔がフィルム全体に存在して繋がっており, イオンの移動が自由な方向に行われ, ショートしたためであると考えられる．

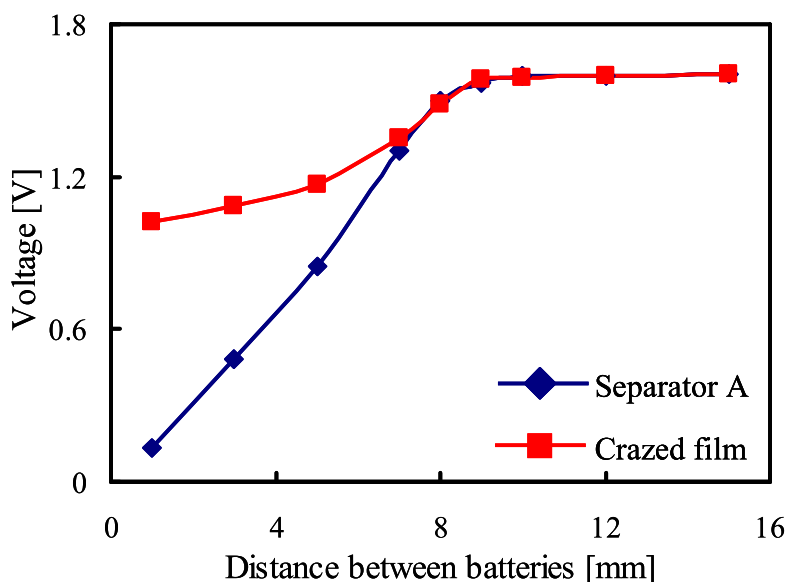


Fig. 5.33 Voltage depending on the distance between electrodes for series-connected battery on separator A or crazed film (processing condition: 22 MPa, 80°, 2 times, 20 mm/min).

まとめ

クレーズ処理により、気体透過性フィルムを作成し、セパレータへの応用を検討した結果、以下のことが明らかになった。

() 気体透過性

クレーズ複合フィルムのボイド率は、通常のセパレータより低いため、イオン伝導の指標となる気体透過性が劣っていたが、クレーズ処理時の条件の調整により、クレーズ分率を高め、ボイド率を増加させた結果、気体透過係数を増加させることができた。また、実験結果を元に、気体透過係数を予測する推定式を作成し気体透過係数が最も高くなる処理条件を検討した。この条件で作成したクレーズ複合フィルムの気体透過係数は推定値と同等の値を示し、比較用セパレータと同等の性能を示した。なお、推定式により、クレーズの発生は点曲げによることが裏付けられた。

() セパレータ特性

クレーズ複合フィルムは、細孔径の均一性が高く、引張強度、突刺強度ともに比較用セパレータと同等以上であり、圧縮後の気体透過性、および形状安定性においても優れていた。シャットダウン温度に関しても、比較用セパレータが融点付近の約 $^{\circ}$ と高いのに対し、クレーズ複合フィルムは実用上望まれる温度である $^{\circ}$ に近い約 $^{\circ}$ であった。このシャットダウン温度は約 $^{\circ}$ を含む範囲で、初期張力で動的粘弾性を測定した結果でも、 $^{\circ}$ 付近に動的粘弾性の増大が観察されたことから、これはクレーズの熱緩和によると考えられる。また、クレーズ複合フィルムは、シャットダウン後の形状安定性も高かった。

() 電池特性

ボルタ電池特性の評価において、クレーズ複合フィルムは比較用セパレータと同等の性能を示した。また、リチウムイオン電池特性の評価においても、市販の高性能セパレータに匹敵する性能を示した。

() クレーズ複合フィルムを用いた電池セパレータの特徴

クレーズ複合フィルムの多孔層は高い独立性を持つ。そのため、電池の故障リスクの軽減が期待される上、各層を電池と見立てると、理論的には各のフィルム上に個の電池を組み込む超薄型高出力電池となり得る。今後、この多孔層の独立性を活かしたセパレータとしての実用化が期待される。

クレーズ処理により、イオン透過性に関しては市販のセパレータと同等であり、力学的強度、シャットダウン特性に関しては、市販品よりも優れ、電池特性に関しても市販の高性能セパレータに匹敵する性能を示すセパレータが得られた。このセパレータは、多孔層が周期的に複合された構造を持ち、各層の独立性が高いため、電池の故障リスクを低減させるばかりでなく、超薄型電池などへの応用も期待できる。

第6章 結論

本論文では、故意にクレージングを起こすことで、破壊形態を制御すると共にそれを活かした機能性材料の開発を行った。一般に、クレーズは材料に加わった力に対し不規則に発生するため、欠陥である。しかし、その内部はナノサイズの多孔構造となっており、 100°C 以下の熱処理によって消失させることもできる。この特徴に注目し、筆者と共同研究者はこれまでに、曲げを利用した独自の力学的処理法を開発し、クレーズを高分子フィルム中に周期的に発生させた多孔材料の研究を行ってきた。しかし、周期的なクレーズの形成機構、およびその精密な制御方法の検討には至っておらず、クレーズ複合フィルム中の多孔層の形状や多孔率、およびそれらに由来する機能性を効率的に制御できていなかった。そこで、本研究では、周期的なクレーズの形成機構の解明を試みると同時に、高分子鎖の絡み合いおよびフィルム表面層の状態から周期クレーズの複合形態を制御することを試みた。さらに、それらの知見を活かし、高機能電池セパレータへの応用を目指した。その結果、以下のことが明らかになった。

① 周期クレーズの複合およびクレーズの形成機構（第2章）

鋭い刃による曲げを利用した独自のクレージング法により、高分子フィルムにクレーズを周期的に発生させ、フィルムの物性やクレーズ処理条件とクレーズの複合形態の関係を調べた。その上で、クレーズの形成機構を検討した。まず、曲げによるクレージング法では、刃先において局所的な応力集中が起こり、さらに、フィルムの移動によって、その局所的な応力の集中と開放が自発的に繰り返し起こる。その結果、クレーズは数～数十ミクロンの間隔で、高分子フィルム中に周期的に複合される。このクレーズの層は、フィルムの表面及び断面において、フィルム移動方向に対し垂直方向に細長く真っ直ぐ成長するため、クレーズ複合フィルムはクレーズ層と非クレーズ層が交互に積層されたような構造になっている。また、周期クレーズは PS や PMMA などの非晶性高分子のフィルムにだけでなく、結晶性高分子である PVDF や PP のフィルムにも発生する。ただし、非晶性高分子フィルムの方が、結晶による障害がない分、クレーズが直線的に複合され、PS よりも PMMA の方が、クレーズ発生応力が高く、欠陥の影響を受けにくいいため、その乱れが小さい。また、高分子量な試料の場合、同一条件下におけるクレーズ処理では、クレーズ間隔は、分子量の影響を受けない。これは、クレーズ発生応力は、高分子種が同じであれば、分子量の影響を受けないためである。さらに、クレーズは、刃先においてフィルムに加わる応力が大きく、クレーズの成長に十分な処理速度の時に、局所的な応力の集中と開放の周期が短くなるため、密に深く複合される。そして、この周期クレーズは、フィルムが刃先における3点曲げによって決定された曲率にしたがって曲がり、応力が起こった結果、発生する。つまり、クレーズ処理条件の制御による周期クレーズの複合形態の制御法、及び周期クレーズの形成機構が明らかとなった。

② 高分子鎖の絡み合い制御による周期クレーズの複合形態制御（第3章）

上記の研究の過程で、高分子鎖の絡み合いが低分子量域において疎になる傾向を得たため、分子鎖の

絡み合いの制御による，周期クレーズの複合形態の制御を試みた．ただし，低分子量品は支持体なしでは成形困難なため，低分子量 PMMA に超高分子量の PMMA を補強鎖としてブレンドすることにより，フィルムを作成した．ブレンドフィルムの絡み合い点間分子量 (M_c) は，その数平均分子量 (M_n) が小さくなる，すなわち短い分子鎖の割合が増加するにしたがって増加し，低分子量 PMMA の割合が一定量以上になるとフィルムの成形が困難となった．つまり，高分子量に対して低分子量をブレンドすることで絡み合いを疎にする制御が可能である．また，ブレンドフィルムの弾性率，破断応力，および破断ひずみは， M_c が増加するにしたがって，いずれも低下した．特に， $M_n \div 4M_c$ を境に成形の可否が分かれ， $M_n \div 6M_c$ を境に力学特性が急激に変化した．なお，この現象はブレンドフィルムに限った現象ではなく，単体フィルムでも見られた．さらに，ブレンドフィルムのクレーズ間隔は M_c が大きくなるにしたがって狭まった．これは，絡み合いが減少したことによりクレーズ発生応力が低下し，クレーズ処理時の刃先での応力の集中と開放の周期が短くなったためである．つまり，バルクの絡み合い（高次構造）の制御による，周期クレーズの複合形態の制御が可能であることが明らかとなった．

③ 表面層の形成による周期クレーズの複合形態制御（第 4 章）

周期クレーズは，曲げ部分の外周表面から発生するため，周期クレーズの複合形態に対する表面の影響を検討した．具体的には，高分子フィルム表面に異種の高分子をコーティングし，積層により作成された新たな表面が，周期クレーズの複合形態に対して与える影響を検討した．まず，PP フィルム上に PS をコーティングした積層フィルム (PS/PP フィルム) にクレーズ処理を行った結果，そのクレーズ間隔は，コート厚の増加にしたがって狭まり，クレーズ複合 PS フィルムのクレーズ間隔の値に漸近していった．一方，クレーズ複合 PMMA/PP フィルムのクレーズ間隔は，コート厚によらず一定であり，クレーズ複合 PP フィルムのクレーズ間隔と同等であった．PS/PP フィルムと PMMA/PP フィルムに対するクレーズの複合形態に差が表れた原因としてはコート層を形成する高分子のクレーズ発生応力の差が最も支配的であると推定される．つまり，高分子フィルム表面に，そのフィルムよりもクレーズが発生しやすい高分子の層を形成することにより，作成された積層フィルムに対する周期クレーズの複合形態はコート層由来のものとなる上，コート層の膜厚により制御できることが明らかとなった．

④ クレーズ複合フィルムの機能および応用（第 5 章）

クレーズ処理により，気体透過性フィルムを作成し，電池セパレータへの応用を検討した．まず，クレーズ複合フィルムは，空孔率が通常のセパレータより低いいため，イオン伝導の指標となる気体透過性が劣っていた．しかし，クレーズ処理時の条件の調整により，クレーズ分率を高め，空孔率を増加させた結果，気体透過係数を増加させることができた．この結果を元に，気体透過係数を予測する推定式を作成し，気体透過係数が最も高くなる処理条件を検討した結果，導出された条件で作成したクレーズ複合フィルムの気体透過係数は推定値と同等の値を示し，それは比較用セパレータの値と同等であった．この時，推定式により，クレーズの発生は 3 点曲げによることが裏付けられた．また，クレーズ複合フィ

フィルムは、細孔径の均一性が高く、引張強度、突刺強度ともに比較用セパレータと同等であり、圧縮後の気体透過性、および形状安定性においても優れていた。熱暴走に対するシャットダウンに関しても、比較用セパレータのシャットダウン温度が融点付近の 160°C と高いのに対し、クレーズ複合フィルムは実用上望まれる温度である 100°C に近い約 90°C であった。その上、クレーズ複合フィルムは、シャットダウン後の形状がほとんど変わらず、高い形状安定性を示した。なお、シャットダウンは約 60°C から始っており、この温度は初期張力 0.01N で動的粘弾性を測定した際に貯蔵弾性率の変化が観察される温度と一致した。つまり、シャットダウンはクレーズの熱緩和によるものである。そして、最終的にクレーズ複合フィルムをセパレータとして使用した電池の特性評価を行った結果、ボルタ電池の特性評価では、クレーズ複合フィルムは比較用セパレータと同等の性能を示し、リチウムイオン電池の特性評価では、市販の高性能セパレータに匹敵する性能を示した。つまり、曲げを利用したクレージングにより、クレーズ内部の多孔構造、およびその熱緩和を利用した、高性能なセパレータの開発に成功した。さらに、その複合構造に注目すると、クレーズ複合フィルムの多孔層は高い独立性を持つため、電池の故障リスクの軽減が期待される。その上、それぞれのクレーズ層を電池として扱うと、理論的には 1 cm 各のセパレータ上に 1000 個の電池を組み込んだ超高出力電池となり得る。今後、この多孔層の独立性を活かしたセパレータとしての実用化が期待される。

本論文では、周期クレーズの形成機構を明らかにし、さらに、バルクの高分子鎖の絡み合いや、表面層の状態により、周期クレーズの複合形態を制御することに成功した。また、クレーズ内部の多孔構造、周期的複合構造、熱緩和を活かした応用品の開発にも成功した。クレージング現象を利用したナノ多孔高分子は、世界的にもほとんど例がなく、本研究による本格的な実用化が期待される。

参考文献

1. 岡田聖香, 彦坂正道, *日本結晶学会誌*, **54**, 74-80 (2012)
2. 原口和敏, *高分子論文集*, **65**(10), 619-633 (2008)
3. 三輪 實, *日本複合材料学会誌*, **21**(3), 83-88 (1995)
4. P. Arora, and Z. Zhang, *Chem. Rev.*, **104**, 4419-4462 (2004)
5. G. Maier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**(21), 2960-2974 (1998)
6. W.J. Lau, A.F. Ismail, N. Misdan, and M.A. Kassim, *Desalination*, **277**, 190-199 (2012)
7. E. J. Kramer, *Adv. Polym. Sci.*, **52/53**, 1-56 (1983)
8. E. J. Kramer, *Polym. Eng. Sci.*, **24**(10), 761-769 (1984)
9. E. J. Kramer, and L. L. Berger, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 1-68 (1990)
10. R. Schirrer, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 215-261 (1990)
11. 成澤郁夫, *高分子*, **42**(5), 384-388 (1993)
12. R. Marissen, *Polymer*, **41**, 1119-1129 (2000)
13. W. Luo, and W. Liu, *Polym. Test.*, **26**, 413-418 (2007)
14. M. G. A. Tijssens, E. Giessen, and L. J. Sluys, *Mech. Mater.*, **32**, 19-35 (2000)
15. A. V. Volkov, A. A. Tunyan, M. A. Moskvina, A. I. Dement'ev, N. G. Yaryshev, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev, *Polym. Sci. Ser. A.*, **53**(2), 158-165 (2011)
16. A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev, *Polym. Sci. Ser. C.*, **53**(1), 35-47 (2011)
17. R. Schirrer, *Polymer*, **29**(9), 1615-1618 (1988)
18. E. Paredes, and E. W. Fischer, *Makromol. Chem.*, **180**(11), 2707-2722 (1979)
19. H. R. Brown, and E. J. Kramer, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B19** (3), 487 (1981)
20. E. Paredes, and E. W. Fischer, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 929 (1982)
21. H. R. Brown, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 483 (1983)
22. A. C. M. Yang, and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1353 (1985)
23. L. L. Berger, D. J. Buckley, E. J. Kramer, H. R. Brown, and R. A. Bubeck, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1679 (1987)
24. A. L. Volynskii and N. F. Bakeev, *Polym. Sci. Ser. A*, **51**(10), 1096-1126 (2009)
25. J. A. Sauer, J. Martin, and C. C. Hsiao, *J. Appl. Phys.*, **20**, 507-517 (1949)
26. C. C. Hsiao, and J. A. Sauer, *J. Appl. Phys.*, **21**, 1071-1083 (1950)
27. A. S. Argon, *Mater. Sci. Technol.*, **6**, 461-508 (1993)
28. Y. Sha, C. Y. Hui, A. Ruina, and E. J. Kramer, *Acta. Mater.*, **45**(9), 3555-3563 (1997)
29. B. Sun, H. S. Hou, and C. C. Hsiao, *Eng. Fract. Mech.*, **30**(5), 595-607 (1988)
30. M. G. A. Tijssens, E. Giessen, and L. J. Sluys, *Int. J. Solids. Struct.*, **37**, 7307-7327 (2000)
31. D. E. Morel, and D. T. Grubb, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 5 (1984)
32. D. E. Morel, and D. T. Grubb, *Polymer*, **25**, 417 (1984)
33. I. Narisawa, and M. Ishikawa, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 353-391 (1990)
34. 浜田文将, *高分子*, **42**(5), 389-393 (1993)

35. 石川 優, 杉本昌隆, 畑田浩一, 田仲 直, *高分子論文集*, **52**(3), 134-140 (1995)
36. 高分子の物理—構造と物性を理解するために— (P 365), G. R. Strobl 著, 深尾浩次, 宮地英紀, 宮本嘉久, 林 久夫 訳, 1998 年, SPRINGER UNIVERSITY TEXTBOOKS
37. 石川 優, *高分子論文集*, **47**(2), 83-97 (1990)
38. I. Narisawa, T. Kuriyama, and K. Ojima, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **41**, 87 (1991)
39. M. Ishikawa, and H. Takahashi, *J. Mater. Sci.*, **26**, 1295-1300 (1991)
40. P. G. Saffman, and G. Taylor, *Proc. R. Soc. A.*, **245**, 312-329 (1958)
41. H. J. Kull, *Phys. Rep.*, **206**(5), 197-325 (1991)
42. A. S. Argon, and M. M. Salama, *Phil. Mag.*, **36**(5), 1217-1234 (1977)
43. H. R. Brown, *Mater. Sc. Rep.*, **2**(7), 320-370 (1987)
44. A. M. Donald, and E. J. Kramer, *Philos Mag.*, **43**, 857 (1981)
45. P. Miller, D. J. Buckley, and E. J. Kramer, *J. Mater. Sci.*, **26**, 4445-4454 (1991)
46. P. Miller, and E. J. Kramer, *J. Mater. Sci.*, **26**(6), 1459-1466 (1991)
47. H. R. Brown, A. S. Argon, R. E. Cohen, O. S. Gebizlioglu, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **22**, 1002 (1989)
48. A. S. Argon, R. E. Cohen, O. S. Gebizlioglu, H. R. Brown, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **23**, 3975 (1990)
49. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(13), 753-761 (1990)
50. T. Yamamoto, and H. Furukawa, *Polymer*, **36**(12), 2393-2396 (1995)
51. S. Basu, D. K. Mahajan, and E. V. Giessen, *Polymer*, **46**, 7504-7518 (2005)
52. D. S. A. Focatiis, and C. P. Buckley, *Polym. Test.*, **27**, 136-145 (2008)
53. S. Wu, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **27**, 723-741 (1989)
54. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **32**(12), 823-830 (1992)
55. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **33**(5), 289-292 (1993)
56. L. L. Berger, *Macromolecules*, **22**, 3162 (1989)
57. A. Takeno, Y. Furuse, and M. Miwa, *Adv. Compos. Mater.*, **4**(2), 129 (1994)
58. 武野明義, *繊維学会誌*, **64**(12), 432-435 (2008)
59. A. Takeno, N. Nakagaki, and M. Miwa, *Adv. Compos. Mater.*, **7**(1), 35-46 (1998)
60. 武野明義, 吉村昌也, 三輪 實, 横井輝之, *繊維学会誌*, **57**(11), 301-304 (2001)
61. A. Takeno, M. Miwa, T. Yokoi, K. Naito, and A. M. Merati, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**(6), 3564-3569 (2013)
62. アクリライト® 技術資料：樹脂技術統括質 三菱レイヨン株式会社
63. 高分子辞典 第3版, 高分子学会編, 2005 年, 朝倉書店
64. 基礎高分子科学 第1版 (P 320), 高分子学会編, 2006 年, 東京化学同人
65. 高分子化学 第4版 (P 260), 村橋俊介, 藤田 博, 小高忠男, 蒲池幹治 編著, 1993 年, 共立出版
66. 高分子と複合材料の力学的性質 (P 109), L.E.Nielsen 著, 1976 年, 化学同人
67. S. Onogi, T. Masuda, and K. Kitagawa, *Macromolecules*, **3**(2), 109-125 (1970)
68. R. P. Kambour, *Polym. Commun.*, **24**, 292-296 (1983)

69. R. P. Kambour, and C. L. Gruner, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16**, 703 (1978)
70. A. S. Argon, and M. M. Salama, *Phil. Mag.*, **36**(5), 1217-1234 (1977)
71. V. A. Kefakas, and A. S. Argon, *J. Mater. Sci.*, **23**, 253-258 (1988)
72. R. Schirrer, and C. Goett, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 355-357 (1982)
73. K. Naito, A. Takeno, and M. Miwa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**(3), 2307-2313 (2013)
74. A. C. M. Yang, E. J. Kramer, C. C. Kuo, and S. L. Phoenix, *Macromolecules*, **19**(7), 2020-2027 (1986)
75. S. Wu, *Polym. Int.*, **29**, 229-247 (1992)
76. J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., Wiley, New York (1980)
77. H. Odani, N. Nemoto, and M. Kuruta, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **50**(2), (1972)
78. M. Kishine, N. Nemoto, T. Inoue, and K. Osaki, *J. Soc. Rheol.*, **18**, 133-139 (1990)
79. A. N. Gent, and A. G. Thomas, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **10**(3), 571-573 (1972)
80. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2048 (1945)
81. D. T. Turner, *Polymer*, **23**, 626-629 (1982)
82. N. Nakano, and S. Hasegawa, *Zairyo*, **33**(372), 1206-1212 (1983)
83. K. Tanaka, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **29**, 3232 (1996)
84. K. Akabori, T. Tanaka, N. Satomi, T. Nagamura, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Polymer J.*, **39**, 684 (2007)
85. C. B. Bucknall, *Polymer*, **53**, 4778-4786 (2012)
86. 山本武志, 古川博章, *高分子論文集*, **52**(3), 187-193 (1995)
87. C. X. Zhu, S. Umemoto, N. Okui, and T. Sakai, *J. Mater. Sci.*, **23**, 4091-4096 (1988)
88. B. B. Sauer, and D. J. Walsh, *Macromolecules*, **27**(2), 432-440 (1994)
89. J. J. Benkoski, G. H. Fredrickson, and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **39**, 2362-2377 (2001)
90. R. Y. F. Liu, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, and E. Baer, *Macromolecules*, **37**(18), 6972-6979 (2004)
91. R. N. Li, A. Clough, Z. Yang, and O. K. C. Tsui, *Macromolecules*, **45**, 1085-1089 (2012)
92. S. Horiuchi, *Kobunshi Ronbunshu*, **69**(7), 326-333 (2012)
93. 高分子データハンドブック, 高分子学会編, 1986 年, 培風館
94. 溶剤ハンドブック, 浅原照三, 戸倉仁一郎, 大河原信, 熊野谿 従, 妹尾 学 編著, 1976 年, 講談社
95. 高橋紳矢, 日本接着学会誌, **46**(10), 372-378 (2010)
96. 武野明義, 三輪 實, コンバーテック, **361**(4), 42-45 (2003)
97. X. Huang, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 649-662 (2011)
98. A. Yoshino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **340**, 425-429 (2000)
99. Celgard2400 Technical Information Brochure, Celgard, LLC, Charlotte, NC (2008)
100. Celgard2500 Technical Information Brochure, Celgard, LLC, Charlotte, NC (2008)
101. Teklon Certificate of Analysis, ENTEK Membrane LLC, Lebanon, OR (2009)

謝辞

本研究を行うにあたり、終始懇切なる御指導を賜りました、武野明義 准教授、三輪 實 名誉教授、高橋紳矢 助教に心より感謝申し上げます。また、学士・博士前期課程在学中に御指導を賜りました、横井輝之氏（元・助教）、渡辺 明氏（元・准教授）、本研究の共同研究者である、森藤良太氏、笹川 翔氏に心より感謝致します。

博士後期課程在学中の海外インターンシップにおいて御世話になりました、岐阜大学イノベーション創出若手人材育成センターの皆様、ワシントン大学の田谷 稔 教授、機械工学科の玉川浩久 准教授に心より感謝申し上げます。また、本論文の力学的解析についての御指導を下さった、機械工学科の永井学志 准教授に心より感謝致します。

本研究のために試料を御提供頂きました、三菱レイヨン株式会社様、リチウムイオン電池の評価に御協力いただきました、株式会社本田技術研究所の大久保壮吉氏に厚く御礼申し上げます。長年御世話になりました、機能材料工学科の諸先生方、しばしば激励を頂いた、米華眞一郎氏（元・産官学連携コーディネーター）、教授秘書の井上久美代氏、本論文の審査を引き受けて下さった、化学・生命工学科の土田 亮 教授、上宮成之 教授に、心より感謝申し上げます。また、工学部の皆様、岐阜大学の皆様に心より感謝致します。

そして、実験遂行にあたって御協力頂きました、学友の方々（諸先輩方、同級生の皆様、後輩の皆様）に深く感謝致します。特に、同学年の友人である、飯田将理氏、伊藤竜大氏、宇佐美拓也氏、大久保壮吉氏、古賀健志氏、村瀬浩司氏、森藤良太氏、二学年先輩の水谷真人氏、伊藤政広氏には多くの励ましを頂きました。心より感謝申し上げます。岐阜大学イノベーション創出若手人材育成センターのプログラムで出会った、斉藤史恵氏（現・助教（山梨大学））をはじめとする博士後期課程の学生やポストドクターの友人達とは、研究や悩み等を相談し合い、励ましあうことができました。心より感謝申し上げます。

末筆ながら、私の博士後期課程進学に理解を示し、支援してくれた家族、祖父・内藤一郎、父・内藤謙二、母・内藤美登里、妹・五藤（旧姓：内藤）有李子、祖母・小嶋紗綾香に心より感謝致します。また、激励を下さいました、親戚や友人の皆様に感謝致します。

なお、本研究の一部は、文部科学省地域イノベーションクラスタープログラム（グローバル型）・東海広域ナノテクものづくりクラスターにより行いました。

平成 25 年 10 月

内藤圭史

原著論文

1. Periodic crazing on polymethylmethacrylate film by localized bending,
Keishi Naito, Akiyoshi Takeno, Minoru Miwa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**(3), 2307-2313 (2013)
2. クレージングにより多孔層を周期的に複合した PP フィルムの電池セパレータへの応用
内藤圭史, 武野明義, 笹川 翔, 三輪 實, 高橋紳矢, *高分子論文集*, **70**(1), 1-9 (2013)
3. クレージングフィルムのカレーズ構造と気体透過性
武野明義, 鏡 織恵, 内藤圭史, 三輪 實, *繊維学会誌*, **68**(7), 198-204 (2012)
4. A new technique for generating regularly spaced crazes to facilitate piece dyeing of polypropylene filaments
Akiyoshi Takeno, Minoru Miwa, Teruyuki Yokoi, Keishi Naito, Ali Akbar Merati, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**(6), 3564-3569 (2013)
5. リサイクル熱硬化性樹脂の衝撃特性に及ぼす粒子径の影響
横井輝之, 内藤圭史, 武野明義, 三輪 實, *繊維学会誌*, **68**(9), 241-247 (2012)

学会発表

1. ポリメタクリル酸メチルフィルムを使用したクレーズ構造の精密化, 口頭発表, 平成 19 年 10 月 (京都), 平成 19 年度繊維学会秋季研究発表会, 内藤圭史, 川畑陽介, 横井輝之, 武野明義, 三輪 實
2. ポリメタクリル酸メチルフィルムへのクレーズ形成とマイクロ形態, ポスター発表, 平成 20 年 11 月 (広島), 第 17 回ポリマー材料フォーラム (高分子学会), 内藤圭史, 横井輝之, 武野明義, 三輪 實
3. ポリメタクリル酸メチルフィルムへの規則性クレーズの複合 — ポリスチレンコーティングの効果 —, 口頭発表, 平成 22 年 9 月 (山形), 平成 22 年度繊維学会秋季研究発表会, 内藤圭史, 武野明義, 三輪 實
4. 高分子フィルムの表面状態がクレージングに及ぼす影響, ポスター発表, 平成 22 年 12 月 (愛知), 第 19 回ポリマー材料フォーラム (高分子学会), 町田敏佑, 内藤圭史, 武野明義, 三輪 實
5. クレーズのマイクロ形態への表面プラズマ処理の効果, 口頭発表, 平成 22 年 12 月 (愛知), 第 24 回東海支部若手繊維研究会 (繊維学会), 内藤圭史, 武野明義, 三輪 實
6. Nano porous polymer film by plasma assisted craze processing, Poster presentation, March 2011 at Aichi, ISPlasma 2011, Keishi Naito, Akiyoshi Takeno, Minoru Miwa
7. Nano porous polymer film and fiber by craze processing, Oral presentation, March 2011 at Aichi, ISPlasma 2011, Akiyoshi Takeno, Keishi Naito, Minoru Miwa
8. ポリメタクリル酸メチルフィルムへの周期的クレージング — プラズマ前処理によるクレーズ発生の促進 —, 口頭発表, 平成 23 年 6 月 (東京), 第 22 回プラスチック成形加工学会年次大会, 内藤圭史, 武野明義, 三輪 實
9. クレージングを利用した多孔 PP フィルム電池セパレータ, 口頭発表, 平成 24 年 6 月 (東京), 平成 24 年度繊維学会年次大会, 内藤圭史, 笹川 翔, 武野明義, 三輪 實
10. Battery separator of nano-porous PP film by periodic crazing, Poster presentation, September 2012 at Gifu, 7th Chonnam National University – Faculty of Engineering Gifu University Joint Symposium, Keishi Naito, Kakeru Sasagawa, Shinya Takahashi, Akiyoshi Takeno, Minoru Miwa, **Best Poster Award**

11. ナノ多孔構造を持つクレーズ複合 PP フィルムを利用した電池セパレータ，口頭発表，平成 24 年 9 月（愛知），第 60 回高分子討論会，内藤圭史，笹川 翔，高橋紳矢，武野明義，三輪 實
12. クレージングを利用した多孔 PP 電池セパレータのシャットダウン特性，平成 24 年 11 月（愛知），第 20 回プラスチック成形加工学会秋季大会，山田将人，内藤圭史，笹川 翔，高橋紳矢，武野明義，三輪 實
13. 超高分子量 PMMA を補強鎖とした PMMA-PMMA ブレンドフィルムの絡み合いと破壊，平成 25 年 9 月（愛知），平成 25 年繊維学会秋季研究発表会，内藤圭史，森藤良太，三輪 實，高橋紳矢，武野明義
14. 多孔体を利用した複合材料の作成 ―クレーズの緩和挙動―，平成 25 年 9 月（愛知），平成 25 年繊維学会秋季研究発表会，宮田利彰，内藤圭史，高橋紳矢，武野明義

招待講演

クレージング制御によるナノ多孔高分子フィルムの開発 ―電池セパレータへの応用―，平成 24 年 12 月（愛知），第 11 回産官学接着若手フォーラム（接着学会），内藤圭史，高橋紳矢，武野明義

