

学位論文

高分子クレーズに対する界面自由
エネルギーの寄与と応用

Impact and application of interfacial free
energy on polymer craze

2019 年度

岐阜大学大学院工学研究科

物質工学専攻

堀口 結以

目次

第1章 序論.....	1
1-1 クレーズとは.....	1
1-2 高分子に生じるクレーズの発生機構.....	3
1-3 周期性を有するクレーズについて.....	5
1-4 本論文の意義および目的.....	7
第2章 クレーズの発生と内部構造.....	8
2-1 緒言.....	8
2-2 実験.....	9
2-2-1 試料.....	9
2-2-2-1 クレージングについて.....	12
2-2-2-2 クレージング条件.....	13
2-2-3 クレーズ形態の評価.....	14
2-2-4 ボイド率測定.....	16
2-3 結果と考察.....	18
2-3-1 クレーズ表面および断面形態.....	18
2-3-2 クレーズ形態の処理条件依存性.....	22
2-3-3 クレーズ形態の環境温度依存性.....	29
2-3-4 クレーズ内のボイド形態.....	35
2-4 結論.....	39
第3章 クレーズの発生・ヒーリングと界面自由エネルギー.....	40
3-1 緒言.....	40
3-2 実験.....	41
3-2-1 試料.....	41
3-2-2 クレージング条件.....	41
3-2-3 静的引張試験.....	41
3-2-4 ボイド構造の評価.....	44
3-2-5 固体界面自由エネルギー測定.....	45
3-2-6 ヒーリング特性の評価.....	47
3-3 結果と考察.....	49
3-3-1 クレーズ内のボイド近傍の力学特性について.....	49
3-3-2 ボイド発生エネルギーと界面自由エネルギー.....	56
3-3-3 界面自由エネルギーとヒーリング.....	58

3-4 結論	61
第4章 高分子の変形と界面自由エネルギー	62
4-1-1 緒言	62
4-1-2 クレーズ相変形の温度依存性の評価	62
4-2 実験	64
4-2-1 試料	64
4-2-2 クレージング条件	64
4-2-3 クレーズ相の成長処理条件	65
4-2-4 ボイド収縮特性の評価	65
4-2-5 クレーズ形態の評価	66
4-2-6 クレーズ内のボイド構造の評価 -ガス吸着法、気液透過法-	66
4-3 結果と考察	68
4-3-1 クリープ特性の評価	68
4-3-2 クリープ前後でのクレーズ形態変化	71
4-3-3 クレーズ相変形によるボイド構造変化	75
4-3-4 クリープ後のヒーリング特性	81
4-4 結論	85
第5章 応用1—クレージングフィルムの透過膜への応用—	86
5-1-1 緒言	86
5-1-2 リチウムイオン電池	88
5-1-3 セパレータについて	90
5-2 実験	92
5-2-1 試料	92
5-2-2 クレージング条件	92
5-2-3 クリープ条件	92
5-2-4 クレーズの気体透過性の評価	93
5-2-5 クレージングフィルム気体透過性の温度依存性	93
5-2-3 電池機能の評価	95
5-2-3-1 シャットダウン性能	95
5-2-3-2 充電負荷特性およびサイクル特性の評価	96
5-3 結果と考察	97
5-3-1 イオン透過性の評価	97
5-3-2 気体透過特性の環境温度依存性	99
5-3-3 シャットダウン特性	101
5-3-4 電池特性の評価	107
5-3-4-1 充放電負荷特性の評価	107

5-3-4-2 サイクル特性の評価	109
5-4 結論	112
第6章 応用2—クレージングフィルムへの機能剤導入—	113
6-1-1 緒言	113
6-1-2 ポリプロピレンの結晶系について	115
6-2 実験	116
6-2-1 試料	116
6-2-1-1 ポリプロピレン(PP)	116
6-2-1-2 β 晶ポリプロピレン誘導核剤	116
6-2-1-3 アスタキサンチン	117
6-2-2 押出成形フィルムの作製	118
6-2-3 作製フィルムの結晶系、結晶化度の評価 -示差走査熱量測定 (DSC)-	120
6-2-4 静的引張試験	122
6-2-5 クレージング条件	122
6-2-6 クレーズ相内ボイドの特性の評価	123
6-2-7 クレージングフィルムへの機能剤導入	123
6-2-8 クレージングフィルムへの機能剤導入量の評価	125
6-3 結果と考察	127
6-3-1 β 晶 PP 生成の結晶化温度依存性	127
6-3-2 フィルムの力学特性の評価	131
6-3-3 クレージングによる PP フィルムの多孔化	139
6-3-4 クレーズ相内ボイドのヒーリングの評価	143
6-3-5 クレージングフィルムへの機能剤導入・固定化	145
6-3-5-1 機能剤固定量の環境温度依存性	145
6-3-5-2 機能剤固定量の含浸溶液濃度依存性	148
6-4 結論	151
第7章 総括—高分子クレーズに対する界面自由エネルギーの寄与と応用—	152
文献目録	155
謝辞	160

第1章 序論

1-1 クレーズとは

クレーズ (Craze) [1] [2] [3] [4]とは、もともと“陶器の表面にみられる細かなひび割れ”を語源に持つ。高分子材料に対しても、力学的に高負荷が加わった場合や貧溶媒が付着した場合に不規則に発生する [5] [6] [7] [8] [9] [10] [11] [12] [13] [14]。しかし、高分子に発生するクレーズは単なるひび割れではない [15] [16] [17] [18] [19] [20]。高分子のクレーズは高分子材料に特有な現象であり、微視的な様相としては破壊と降伏の中間帯である。日常生活の中ではプラスチック材料に対して過度な変形を与えた際や経年劣化、環境割れなどで見られる白化現象として観察され、ほとんどの場合“クレーズの発現＝製品寿命”を意味している。クレーズの発生は巨視的な破壊 (Crack) の前駆現象であり、高分子の破壊に関して重要な役割を担っている。以下、高分子に発生したクレーズを高分子クレーズ、クレーズが発生する現象を“クレージング”、クレーズが発生した高分子のフィルムを“クレージングフィルム”と表記する。

クレーズは高分子材料の中で、特性分子量（高分子鎖が互いに絡み合うために必要な最低限の分子量）よりも大きな分子量を持つ、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) やポリスチレン (PS) などのガラス状非晶材料の表面に現れやすく、条件次第では一部の結晶性高分子にも発生する [21] [22] [23] [24] [25]。

クレーズは圧縮や純粋ずりにおいては発生せず、一軸もしくは二軸の引張応力を与えられた場合に発生する。クレーズの形態は、引張応力に対して垂直に成長する“表面クレーズ”、亀裂先端から発生し引張応力に対して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引っ張り応力に垂直に成長する“内部クレーズ”に分けられ、それぞれ発生・成長形態に特長を有している。内部クレーズを発生させた高分子フィルムの断面を電子顕微鏡にて観察した画像を Fig. 1.1 に示す。クレーズ内部は共通して ϕ 10~50 nm のフィブリル（繊維束）と約 10~20 nm のボイド（微細孔）から成るスポンジ状のナノ多孔構造を有しており [3] [4] [26] [27] [28]、引張応力印加方向に配向している。また、クレーズの発生数は同じ力学条件下においても、空間的・時間的に大きく変動する。つまり、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する。

フィブリルは配向した分子束であり強度も高いため、クレーズ全体で相当量の応力を負担することができる。そのため、通常のクラックと異なり、弾性率の低下はあるものの破断強度の低下はほとんど見られず、材料全体にクレーズが走っても破壊には至らない。

クレージングを利用した多孔体は、その構造ゆえに特異な性質を有している。一般的な多孔高分子において、多孔材料中の細孔を閉孔するためには基材の融解を利用する。一方、クレーズ内のボイドは融点以下の温度で収縮・消滅することが報告されている [29] [30]。このような現象が発現する原因について、高分子の融解あるいは内部の残留応力の寄与であ

ると推測された報告が多数存在する [31] [32] [33]。

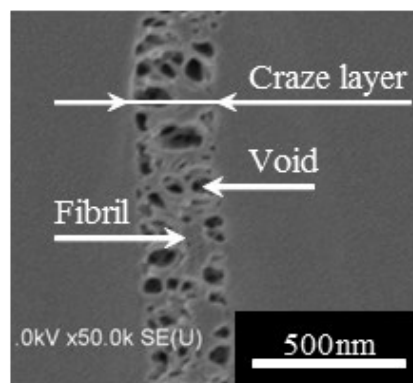


Fig. 1. 1 SEM image of cross section of crazed PP.
(Crazing conditions: 22 MPa, 80°, 20 mm/min, 1 time.)

1-2 高分子に生じるクレーズの発生機構

クレーズの発生と成長の原理として、先行研究がいくつも存在している。クレーズの発生および成長をミクロな視点で考えた場合、クレーズの発生・成長とは“メニスカス不安定現象 [34] [35] [36]”として説明されている。メニスカス不安定現象とは、メニスカスを形成する自由表面が乱れ成長する現象を指す。例を挙げると、剛性体である二枚の板の間に粘性の高い流体が挟まれている。この状態から二枚の板を引き離すと、挟まれていた液体はその高い粘性故に板間に糸引きを形成する、といった現象がある。この考え方をクレーズの発生・成長に当てはめると、Fig. 1.2 で示した様に、二枚の板とその隙間はバルクとクレーズの界面を、粘性の液体によって形成された糸引きがフィブリルに該当する [37]。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、引張による負の応力が印加されることで軟化された“活性層”にて分子鎖の絡み合いがほどけ、フィブリル内に取り込まれることでフィブリルが応力印加方向に成長するモデルが提案されている [7] [38] [39]。前述のモデルを踏まえ、ポリスチレン薄膜間に金微粒子を挟み延伸した試料を透過顕微鏡で観察したところ活性層と絡み合いから引き抜かれた分子鎖のフィブリルへの引き込みが確認されている [40]。この結果から、現在、クレーズの成長機構は表面の引き込みに起因するという考え方が支持されている [41] [42]。さらに、これらの研究成果を踏まえ、クレーズの発生・成長は高分子鎖の剛直性と絡み合いに依存すると報告されている [43]。

非架橋性の高分子材料は、分子鎖同士の絡み合いによって形を成しており、ミクロな視点ではクレーズは分子鎖の滑りによって発生する [39] [41] [42]。クレーズの発生しやすさはクレーズ発生応力（クレーズ発生閾値となる応力）の大きさに依存、値の小さな高分子ほどクレーズの発生が容易である [43]。クレーズ発生応力は絡み合い密度 (ν_e) との相関性が確認されている。絡み合い密度の小さな高分子ほどクレーズが発生しやすい [44] [45] [46]。クレーズ発生応力 (σ_c) と絡み合い密度との相関を式(2. 1. 1)に示す。

$$\log_{10}\sigma_c \cong \log_{10}\nu_e^{0.5} + 1.83 \pm 0.03 \quad (2. 1. 1)$$

高分子鎖の柔軟性を表す特性比 (C_∞) も重要な項目である。 C_∞ を表す関係式を式(2. 1. 2)に示す [47] [48] [49]。

$$C_\infty = \langle R_0^2 \rangle / nl^2 \quad (2. 1. 2)$$

l は主鎖の構成単位の長さ、 n は構成単位の数である。 $\langle R_0^2 \rangle$ はランダムコイル形態をとる分子鎖の末端間直線距離の平均の二乗値で、分子鎖の柔軟性に対応する。 C_∞ が大きいほど分子鎖が剛直である。 C_∞ の大きさに影響を受ける力学特性の一つにせん断降伏がある。せん断降伏は分子鎖の回転に依るため、せん断降伏強度（温度で補正された換算降伏強度）は

C_∞ に比例することが報告されている [43] [50]。

高分子鎖の柔軟性を表す“特性比 (C_∞)”と、高分子を構成する分子鎖の絡み合いの二点間距離である“絡み合い点間分子量 (M_e)”の関係式は式(2.1.3)のように表される [47]。

$$M_e = 3M_v \cdot C_\infty^2 \quad (2.1.3)$$

M_v [g/mol] は主鎖骨格結合単位（鎖の屈曲性の観点から考えられた単位、主鎖の基本構成単位長さとは異なる）あたりの分子量を表す。 C_∞ が大きいほど分子鎖が剛直であることから、屈曲性の高い分子であるほど M_e は小さくなる。つまり、分子鎖の絡み合い密度は大きくなる。なお、絡み合い密度 (ν_e) は式(2.1.4)から算出される。

$$\nu_e = \rho/M_e \quad (2.1.4)$$

ρ [g/cm³] は試料の密度を表す。 ν_e が小さく C_∞ が大きな値を有する高分子は、クレーズ発生応力 (σ_c) が相対的に小さくなるためクレーズ変形が発生する。

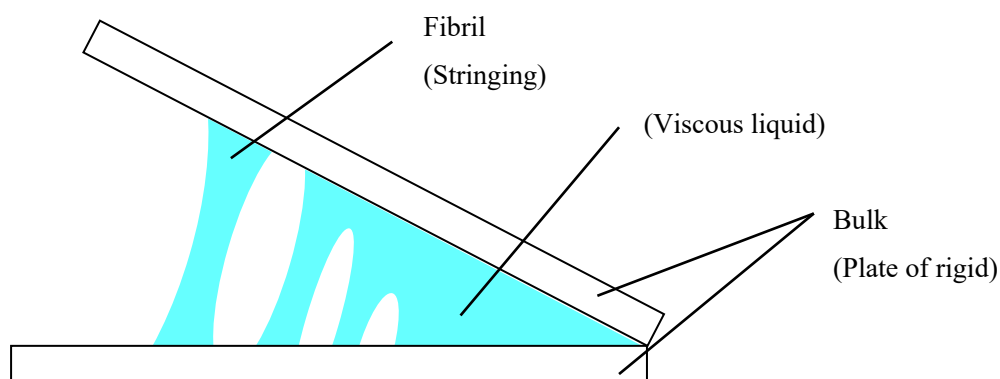


Fig. 1. 2 Schematic diagram comparing meniscus phenomenon to generate of craze.

1-3 周期性を有するクレーズについて

前章で述べたように、クレーズは高分子材料中に不規則に発生・成長することが一般的であり、クレーズが発生した材料や製品は欠陥品として分類されてしまう。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、クレーズ特有の“内部にナノサイズボイドが存在する”構造を活かし、材料の更なる機能化が期待できる。これに対し、曲げによる応力の集中を利用した力学的な方法により、高分子材料内に一定の周期を有するクレーズを発生させることが報告されている [51] [52] [53]。

このような周期性を有するクレーズは高分子フィルムや繊維への発生が報告されている。周期クレーズが発生した高分子材料の特徴として“力学的・光学的な異方性を有する”点が挙げられる。前章の Fig. 1.1 より、クレーズ内部は多数のボイドが存在している。つまり、高分子中に光の屈折率が異なる相（空気相）が一定周期で存在していることになる。クレーズ領域と非クレーズ領域を比較すると空気相を含むクレーズ領域の方が光の屈折率が低い。屈折率に差が存在する材料の界面では光の散乱が発生する (Fig. 1.3)。また、高分子材料中にクレーズ相が十分に発生・成長している材料では、クレーズ相がブラインドの羽根と同様のはたらきをする (Fig. 1.4)。つまり、クレーズ発生材料に対して垂直に光が入射した場合 (Fig. 1.4 (a)) と斜め方向から入射した場合 (Fig. 1.4 (b)) とでは光の透過率が異なる、視界制御性を有する材料となる [53] [54]。また、クレーズ相内にはボイドが多数存在していることから、クレーズ内のボイドを発生させた後、機能性を有する物質を後処理的に添加することで、機能剤を加熱することなく、母材中にマイクロカプセルを練り込んだ材料と同様の機能性を付与することが可能である [55] [56]。

クレーズの発生は、高分子中の分子配向および絡み合いが大きく影響する。クレーズは高分子鎖の絡み合いの一部を引き抜く形で発生する。つまり、高分子鎖配向に対して平行方向にクレーズは発生する。よって、高延伸倍率で成形された二軸延伸フィルムでは、応力集中による高分子鎖の引き抜きが発生せず、クレーズが発生し得ない。これらのように、特に周期性を有するクレーズを配向することのできる条件は狭い。しかしながら条件に合致した配向性等の特性を有する試料は、非常に簡単にクレーズを発生させることができる。

本論文では、前述した高分子材料に発生するクレーズ及びクレーズ内のボイドについて“固体内のナノボイドを界面自由エネルギーで制御する”という点に着目していく。

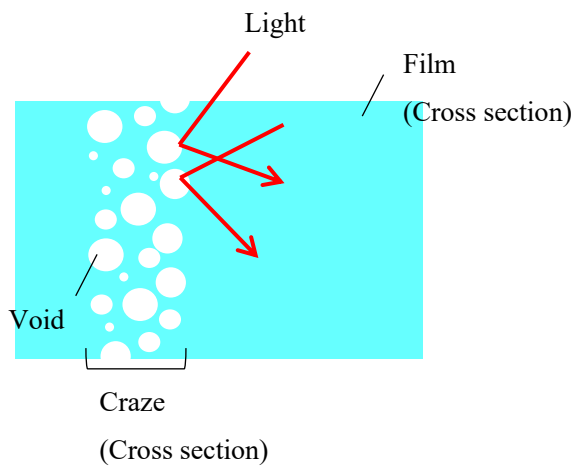


Fig. 1. 3 Schematic diagram of light scattering voids in craze phase.

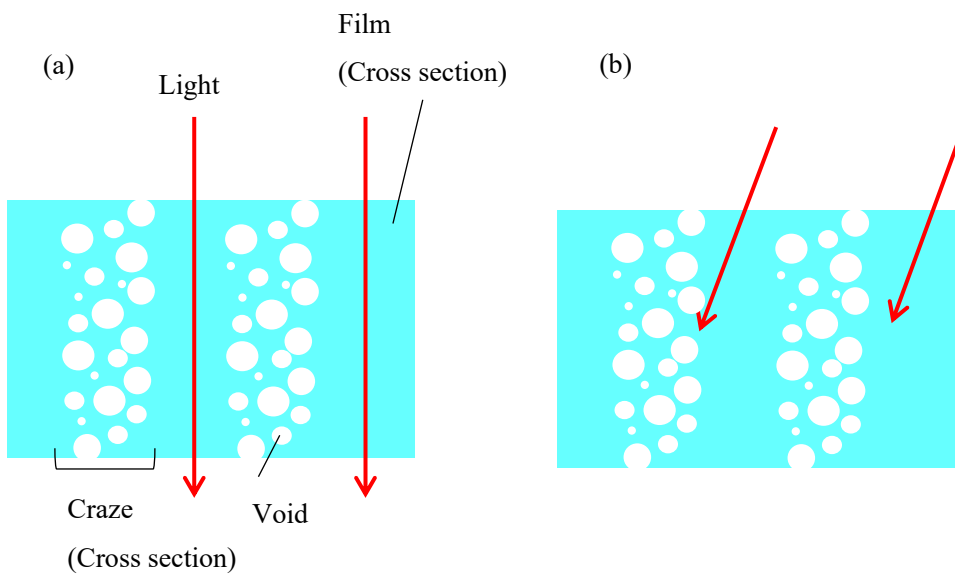


Fig. 1. 4 Schematic diagrams of light transmission in crazed polymer film with (a) incident light from the normal angle, (b) diagonal light by the craze phase.

1-4 本論文の意義および目的

我々の研究グループでは、材料の曲げによる局所的な応力の集中を利用した力学的な方法により、高分子材料内に一定の周期を有するクレーズを発生させることに成功している [51] [52] [53]。クレーズ内部にはナノサイズのボイドとフィブリルが存在し、ナノボイド同士が連結した構造を形成し、クレーズ相内に存在している。クレーズ相内のボイドには一般的な多孔材料とは異なる性質を有している。一般的な多孔材料の場合、材料中のボイドを閉じるためには材料自身の融点を利用する。しかし、クレージングフィルムの場合、クレーズ相内のボイドは融点以下の温度で収縮・消滅する [29] [30]。

この性質について、既存の研究では、分子鎖の絡み合いや高分子内に残存する残留応力に着目し、これらがクレーズ発生および消滅に寄与していると報告されている [31] [32] [33]。第 2 章では、結晶性、融点、ガラス転移温度が異なる試料や、残留応力が存在しない試料を用いた場合の、クレーズ発生および消滅機構の変化の有無について調査し、既存の報告では説明できない現象を発見した。これらの結果を踏まえ、第 3 章および第 4 章では、新たな考え方として“ボイド界面の発生・消滅”を取り入れる。クレーズの内部にボイドが発生することで、新たに界面が発生する。また、ボイドが消滅することで、界面もまた消滅する。ボイドの界面自由エネルギーがクレージングフィルム全体の力学変形機構にも影響を与えているのではないかと考えた。そこで、ボイドの有する界面自由エネルギーに着目し、ボイドの発生・消滅現象との関係や、クレージングフィルム全体に及ぼす影響について比較・検討する。

また、クレーズ相の構造を利用した応用についても検討する。クレーズ相は内部に多数のボイドを有しており、発生条件を選定することで、試料断面方向に貫通させることも可能である。第 5 章では、貫通孔を透過経路として、気体や液体の透過膜としての利用を検討する。さらに、クレーズ相内部のボイドについて、試料成型後にボイドの発生・収縮消滅が可能である。つまり、従来法である試料成型時からの練り込みでは使用できなかった、耐熱性の低い材料の導入が可能である。第 6 章では、この特性を利用し、ボイド内部に機能剤を後処理的に導入・付与する。ボイドをマイクロカプセルと見立てる。そして高分子への機能の付与を検討する。

第2章 クレーズの発生と内部構造

2-1 緒言

高分子に力学的負荷を印加した際 [11] [13] [20]、または貧溶媒を付着させた際に発生する [12] [14] [57] クレーズは、高分子破壊の初期現象に分類される [7] [8] [9] [10] [58]。クレーズはクラックと異なり、内部にナノメートルオーダーのフィブリル（繊維束）とボイド（微細孔）から構成された多孔構造を有している。我々の研究室では、このクレーズを試料の一方方向に対して一定周期に発生させることに成功している [51] [53] [54]。この手法を用いることで、試料に多孔相と非多孔相が交互かつ縞状に配列し、各多孔相が独立した形で存在する形態をとる。

また、クレージングを利用した多孔構造は特異な性質を有している。多孔材料中の細孔を閉孔するためには、一般的な多孔高分子は基材の融解を利用する。一方、クレーズ内のボイドは融点以下の温度帯で収縮・消滅することが知られている [29] [30]。このような現象が発現する原因について、高分子の融解あるいは内部の残留応力の寄与であると推測された報告が多数存在する [31] [32] [33]。一方で、熱的な緩和現象とは異なる挙動も確認されており、しばしば“ヒーリング”と呼称される。本論文においても、クレーズ内のボイドが収縮・消滅する現象をヒーリングと呼称することとする。本項では、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンなど、結晶性、融点、ガラス転移温度など特性の異なる樹脂に対してのクレージングおよびヒーリングに関して検討した。

2-2 実験

2-2-1 試料

試料として T ダイによる押出成形によって作製したポリプロピレン (PP) フィルムと、溶剤キャスト法によって作製したポリメタクリル酸メチル (Aldrich、 $M_w = 350,000$) とポリスチレン (Aldrich、 $M_w = 210,000$) フィルムを用いた。キャスト時の溶剤としてクロロホルム (和光純薬工業、純度 99.0%) を使用し、厚さ 30 μm となるよう調製した。

PP の化学構造を Fig. 2. 2. 1 (a) に、使用した PP フィルムの物性を Table 2. 2. 1 に示す。PP はプロピレンを重合することにより得られる。融点が 165~176°C と高く、耐熱性に優れる。また、比重が 0.91~0.96 と汎用プラスチックの中では最も軽く、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、高い結晶性と強い剛性を持つ。他にも耐摩耗性・透明性などに優れており、丈夫なフィルム・繊維・各種成形品にすることができる。

PMMA はメタクリル酸メチルの重合体である。化学構造を Fig. 2. 2. 1 (b) に、一般的な物性 [59] を Table 2. 2. 2 に示す。側鎖は嵩高いメチルエステル基から成る。PMMA は工業的に溶解重合、懸濁重合、塊状重合によって製造される。ラジカル重合で得られた高分子はシンジオタクチック成分に富んでおり、アセトン・クロロホルム・トルエンに可溶である一方でメタノール・ヘキサンに不溶である。アニオン重合を行うと高アイソタクチック・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 [60]。PMMA は非晶性であり硬度・透明度共に高い。そのため、高透過率・高屈折率を活かした “有機ガラス” として板状ガラス・光学レンズ・照明機器・大型水槽・車両部品・光ファイバー・液晶フィルムなど身近な分野から最先端機器の部材としてまで幅広く使用されている。

PS はスチレンの重合体である。化学構造を Fig. 2. 2. 1 (c) に、一般的な物性を Table 2. 2. 3 に示す [59]。側鎖は嵩高いベンゼン環を有している。一般的に用いられる PS はスチレンをラジカル重合することで得ており、アタクチック構造を持つ非晶性高分子である。汎用高分子の一種であり、安価で製造可能かつ成型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・日用品など身近な製品に使用されている。

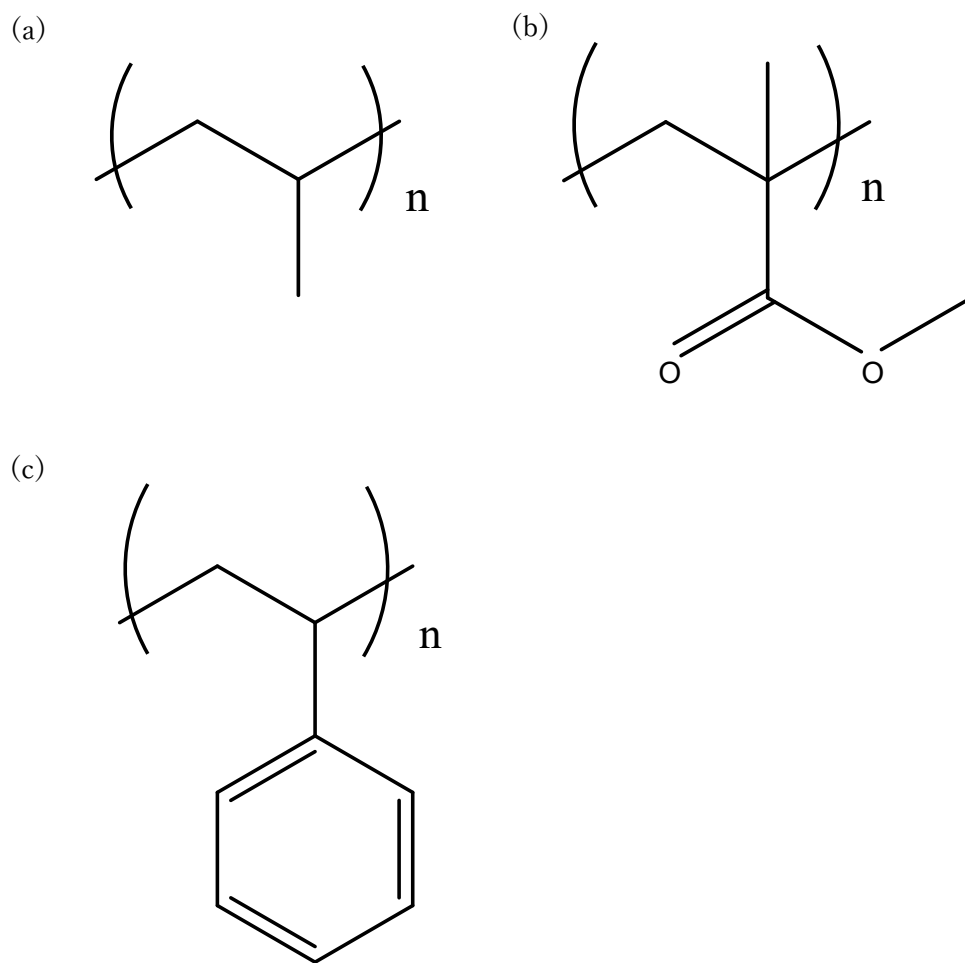


Fig. 2. 2. 1 Chemical structure (a) polypropylene, (b) polymethyl methacrylate, (c) polystyrene.

Table 2. 2. 1 Properties of PP

Property	Unit	Value	
		MD	TD
Breaking stress	MPa	98.2	33.8
Breaking strain	%	320	5.8
Young's modulus	GPa	1.6	1.1
Melting points	°C	164	
Glass transition temp.	°C	-20	
Density	g/cm ³	0.93	

Table 2. 2. 2 Properties of PMMA

Property	Unit	Value
Tensile strength	MPa	55-76
Elongation to break	%	2-5
Tensile modulus	GPa	2.4-3.1
Melting point	°C	-
Glass transition temp.	°C	105
Density	g/cm ³	1.17-1.20

Table 2. 2. 3 Properties of PS

Property	Unit	Value
Tensile strength	MPa	42
Elongation to break	%	2
Tensile modulus	GPa	3.2
Melting point	°C	-
Glass transition temp.	°C	100
Density	g/cm ³	1.04-1.065

2-2-2-1 クレージングについて

クレーズ相の複合には Fig. 2. 2. 2 に示すような処理装置を使用した。この装置にはフィルムを送るローラーと、局所的な曲げおよび応力を加えることができる刃が設置されている。任意の処理応力、処理速度、処理角度（図中 θ ）に設定できるため、局所的にかかる応力を制御できる構造となっている。クレーズ相は、フィルムにクレーズ発生応力を超える応力が加わると発生する。しかし、クレーズの発生がフィルムの破断に進展しやすいため、次に示すような方法を用いた。はじめにフィルムにクレーズ発生応力よりわずかに低い応力を加えておく。フィルムは一定応力下で処理方向に移動するが、刃の部分で進路変更とともに局所的な曲げが生じる。この時、初期応力に加えて外周（刃の当たらない面）に曲げ応力が加わるため、表面でのみクレーズ発生応力に達する。クレーズは処理方向に対して垂直方向と、表面から刃が接触する面への断面方向に成長する。クレーズが生じるとヤング率は大幅に低下するため、集中していた応力は解放され、クレーズの成長は止まる。つづいてフィルムが徐々に移動し、再び刃先に応力集中が起こるまでは次のクレーズは発生しない。このように、刃先で応力の集中と解放が自発的かつ周期的に起こることにより、規則性を持つクレーズが発生・成長する。

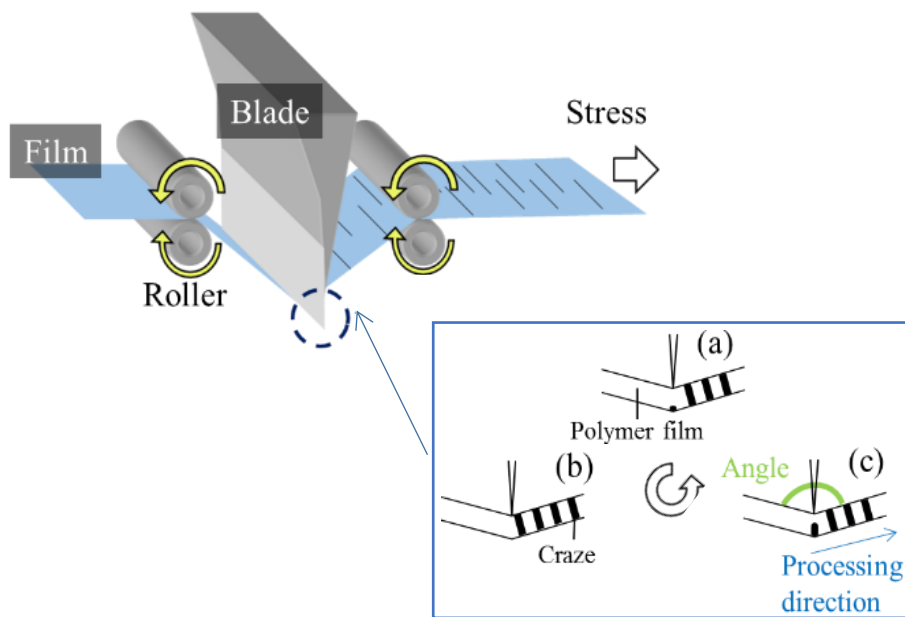


Fig. 2. 2. 2 Schematic diagrams of crazing process.

2-2-2-2 クレージング条件

試料フィルムを幅 2 cm、長さ約 20 cm の短冊状に切り出し、クレージングを行った。まず、試料フィルム的一端をガムテープでローラーに貼り付け、Fig. 2.2.3 に示すように試料フィルムが鉄製の刃先を通る経路で設置した。ここで、応力がかからない状態でフィルムをローラーへ巻き上げた。次にもう一方の端を両面テープと厚紙で作製したチャックにて補強し、厚紙の部分に重りを取り付けた。装置を作動させるとローラーが回転してフィルムが一定速度で巻き下がるため、局所的な曲げを伴う経路でクレーズ相が複合される。この装置は、重りによる応力の変更だけでなく、刃の設置場所による処理角度の変更とモーターの回転数に応じて処理速度の変更が可能である。各条件下でのフィルムにおいて、処理速度を 20 もしくは 30 mm/min とし、処理角度と重りを変更することによってフィルムに加わる応力を制御、室温でクレージングを行った。クレージング条件を Table. 2.2.4 に示す。なお、本実験は室温条件 (23°C) にて行い、応力集中を起こすための刃はステンレス製の刃を使用した。PP (1) はクレーズ形態評価で使用する試料の、PP (2) はボイド断面構造評価で使用する試料の処理条件である。

なお、PP (1)、PMMA、PS について、クレージング応力を印加することによる基材樹脂への力学的作用を揃えるために、各試料の降伏応力または破断強度に対する印加応力の割合を同一 (40%) にした。

Table 2. 2. 4 Conditions of craze formation process

	PP (1)	PMMA	PS	PP (2)
Stress [MPa]	22	22	15	26
Angle [deg.]	80	80	120	80
Speed [mm/min]	20	20	20	20
Time [-]	1	1	1	3

2-2-3 クレーズ形態の評価

高分子クレーズは、高分子を形成する分子鎖の絡み合いの一部を引き抜きによって発生・進展すると言われている。そのため、クレージングフィルムの表面および断面形態はクレーズ発生点の条件によって異なっていることが予想される。また、高分子クレーズの有する特性である環境温度の上昇に伴ってクレーズが消滅していくヒーリングの観察は、フィルム表面および断面に発生しているクレーズの構造を捉えるうえで非常に大切である。

クレージングフィルムのクレーズ形態を測定するため、表面形態を光学顕微鏡 (透過光使用) (Nikon, MEASURESCOPE MM-400) 、試料厚み方向の断面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) (Hitachi Hi-Technologies, SEM-4800) を用いた。

また、Table 2. 2. 4 に示した PMMA、PS、PP (1) の条件にて処理を行った各フィルムの環境温度変化に伴うクレーズ形態変化の観察も行った。光学顕微鏡のステージ上に透明導電性ガラスを置き、ガラス上にフィルムを設置した。フィルム設置後透明導電性ガラスの両端から電圧を印加、スライダックにて昇温速度を 5 °C/min 程度になるように調整し、測定温度でのクレーズ形態を観察した。なお、実験中の試料温度は赤外線サーモグラフィ (NEC Avio 赤外線テクノロジー(株)、ThermoGEARG120EX) にて測定した。

クレーズ形態評価方法として、Fig. 2. 2. 3 に示したような表面画像を基にクレーズ相の幅 (以下クレーズ幅) 、クレーズ相同士の間隔 (以下クレーズ間隔) を測定した。観察されるクレーズ幅および間隔は正確に一定の値を取るわけではない。そこで、複数の画像上のクレーズをランダムに 100 点抽出、幅および間隔の平均値を算出した。また、測定したクレーズ幅、クレーズ間隔を使用し、フィルム表面に占めるクレーズ相の割合を式 (2. 2. 1) にて算出した。

$$\text{Craze phase ratio} = \frac{\text{Craze width}}{\text{Craze interval} + \text{Craze width}} \quad (2. 2. 1)$$

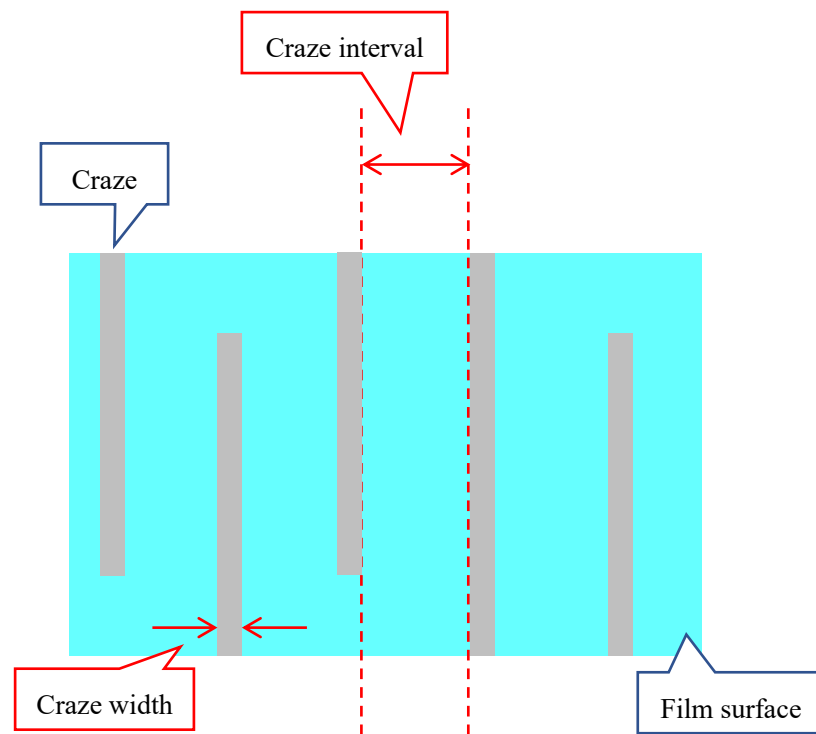


Fig. 2. 2. 3 Designation scheme of craze interval and craze width.

2-2-4 ボイド率測定

クレージングフィルムのボイド率は、クレーズ相内部構造の評価の指標として重要な項目の一つである。クレージングフィルムのボイド率を導出するにあたって、以下の方法を用いた。

内部にボイドが含有している場合、Fig. 2. 2. 4 ボイドが外気に通じている“開気孔”と固体内に閉じ込められている“閉気孔”が存在する。また、密度には大きく分けて“真密度”、“見掛け密度”、“嵩密度”が存在する。

真密 d_r は、物質自身が占める体積のみを密度算定に使用した密度を指し、式 (2. 2. 2) で表される。

$$d_r = \frac{m}{V_{solid}} \quad (2. 2. 2)$$

見掛け密度 d_a は、物質自身が占める体積に加え、閉気孔が占める体積を使用した密度であり、式 (2. 2. 3) で表される。

$$d_a = \frac{m}{V_{solid} + V_{closed}} \quad (2. 2. 3)$$

嵩密度 d_b は、見掛け密度で使した体積に加え、開気孔が占める体積を使用した密度であり、式 (2. 2. 4) で表される。

$$d_b = \frac{m}{V_{solid} + V_{closed} + V_{open}} \quad (2. 2. 4)$$

m は固体の質量である。これらの密度の値を用いることで、多孔試料全体の体積に対して固体が占める割合である“相対密度”、全体積に対する空隙が占める割合であるボイド率が算出可能である。相対密度 D は式 (2. 2. 5) で表される。

$$D = \frac{V_{solid}}{V_{solid} + V_{closed} + V_{open}} = \frac{\frac{m}{V_{solid} + V_{closed} + V_{open}}}{\frac{m}{V_{solid}}} = \frac{d_b}{d_r} \quad (2. 2. 5)$$

また、ボイド率 ε は式 (2. 2. 6) で表される。

$$\varepsilon = \frac{V_{closed} + V_{open}}{V_{solid} + V_{closed} + V_{open}} = \frac{V_{closed} + V_{open} + V_{solid} - V_{solid}}{V_{solid} + V_{closed} + V_{open}} = 1 - \frac{V_{solid}}{V_{solid} + V_{closed} + V_{open}} = 1 - D = 1 - \frac{d_b}{d_r} \quad (2. 2. 6)$$

ボイド率 ε は試料全体に対するすべてのボイドが占める割合である。先に述べたように、ボイドには開気孔と閉気孔が存在している。これらのボイドが試料に占める割合についても算出可能である。全体の体積に対して開気孔が占める割合である開気孔率 ε_{open} は式 (2. 2. 7) で表される。

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{open} &= \frac{V_{open}}{V_{solid} + V_{closed} + V_{open}} = \frac{V_{solid} + V_{closed} + V_{open} - (V_{solid} + V_{closed})}{V_{solid} + V_{closed} + V_{open}} \\
&= 1 - \frac{V_{solid} + V_{closed}}{V_{solid} + V_{closed} + V_{open}} = 1 - \frac{\frac{m}{\frac{V_{solid} + V_{closed} + V_{open}}{m}}}{\frac{m}{\frac{V_{solid} + V_{closed}}{m}}} = 1 - \frac{d_b}{d_a}
\end{aligned}
\tag{2.2.7}$$

全体の体積に対して閉気孔が占める割合である閉気孔率 ε_{closed} は式 (2.2.8) で表される。

$$1 - \frac{d_b}{d_r} - \left(1 - \frac{d_b}{d_a}\right) = \frac{d_b}{d_a} - \frac{d_b}{d_r} \tag{2.2.8}$$

本論文内では、各試料のボイド率を式 (2.5.5) を用いて算出した。なお、嵩密度 d_b をクレージング後のフィルムから、真密度 d_r をクレージング前のフィルムからそれぞれ測定し、使用した。また、クレーズ内のボイドはすべて開気孔であるとした。

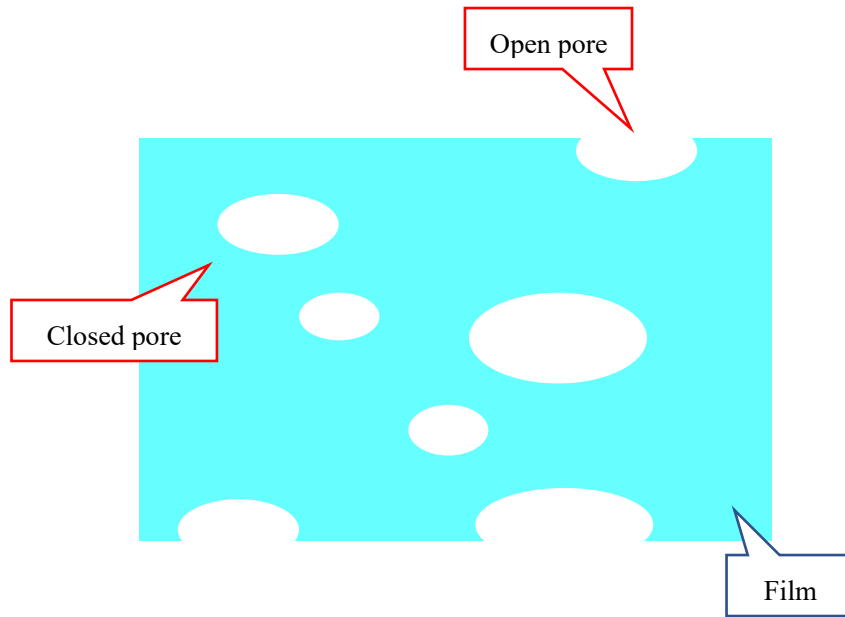


Fig. 2. 2. 4 Schematic diagram of film with pore.

2-3 結果と考察

2-3-1 クレーズ表面および断面形態

ボイドとフィブリルを形成している。Table 2. 2. 4 の条件にてクレーズを発生させた各試料の形態について検討した。クレージング前後の表面画像である Fig. 2. 3. 1 (a)-(c) から、フィルム表面の黒線がクレーズに該当している。いずれの高分子においてもクレーズがある程度の周期性をもって発生している。本研究にて用いたクレージング法は、2-2-2-1 で示した様に、試料の曲げによって生じる試料断面方向への応力の集中を利用している。曲げ部分では応力の集中と共に高分子鎖が絡み合いから引き出され、応力集中部の弾性率が局所的に低下する。クレーズ相の生成によって弾性率が低下することで応力の集中が緩和される。ここで、本研究で使用している処理法は静止している試料に対して曲げと張力を加える物ではなく、常に一定方向（クレージング方向）に移動し続けている。曲げの部分で応力が集中しクレーズが発生している過程で一時的に試料の移動は抑制されるが、応力集中の緩和と共に試料は刃の上を滑り移動する。移動した先で新たな応力集中点が発生し、クレーズが生成される。このような局所的な応力の集中と解放が繰り返されることで、クレーズ領域は周期的に形成されている。なお、この手法で作成されるクレーズ相は処理刃に対して平行方向に生成・成長している。また、Fig. 2. 3. 2 のクレーズ発生試料の断面観察より、クレーズ発生箇所の表面に凹凸は殆ど発生していない。処理方向に対するクレージング方向や試料表面に凹凸が発生しないことから、クレーズは試料を処理刃に押し当てたことによる“スティックスリップ現象”とは異なる現象である。

光学顕微鏡での観察においてクレーズ領域は黒い線として観察された要因について、クレーズ内部の構造に起因している。クレーズが発生した高分子は非クレーズ部（樹脂相）とクレーズ部（空気相）の二相が共存し、二相の接触界面では屈折率に差が生じる。可視光の場合、ボイドによって入射光が散乱し、透過光が減少するため、光学顕微鏡観察では影となり黒い線として観察される。

また、Table. 2. 3. 1 より光学顕微鏡画像から測定されるクレーズ幅が $3.2\ \mu\text{m}$ であったことに対して、SEM にて観察したクレージング後の PP の断面画像である Fig. 2. 3. 2 より測定したクレーズ幅は約 $400\ \text{nm}$ 程度であった。同じクレーズを観察しているにも関わらず測定値に差異が生じた原因も前述した“クレーズ相が黒く観察される”原因と同様であると考えられる。Fig. 2. 3. 2 より、画像中央部にフィルム表面から裏面まで貫通するように成長したクレーズが観察された。発生したクレーズ相は断面方向に一直線上に成長しているのではなく、フィルム断面中央付近で屈曲している。ここで、SEM での表面および断面観察は、光学顕微鏡での観察に比べ、試料内部の構造（クレーズ相の屈曲など）に由来する影からの影響を受けない。つまり、光学顕微鏡による観察像は屈曲したクレーズ相全体が一つのクレーズ相となる。

表面及び断面形状観察結果からクレーズ幅、間隔、クレーズ占有割合、ボイド率とクレーズ相内でのボイド率を 2-2-3 と 2-2-4 に示した手法にて算出したところ、クレージング試料は試料全体のボイド率 12.1%を試料全体に対するクレーズ相割合である 16.2%で負担している。よって、クレーズ相内のボイド率は 74.5%と高い数値となった。クレーズ相内のボイド率は高い値であるが、クレーズ相内部は多数のフィブリルによって支えられているため、試料全体の形状は維持される。クレーズの生成に伴って高分子鎖の絡み合い密度が局所的に低下している。つまり、生成されたクレーズ相は非クレーズ相と比べて力学強度が劣る。物質の破壊は物質内でより脆弱な場所から発生・進展することから、クレージングフィルムに対して外部張力を印加した際には、クレーズ相に印加張力が集中しクレーズ相から延伸や破壊に進展すると考えられる。

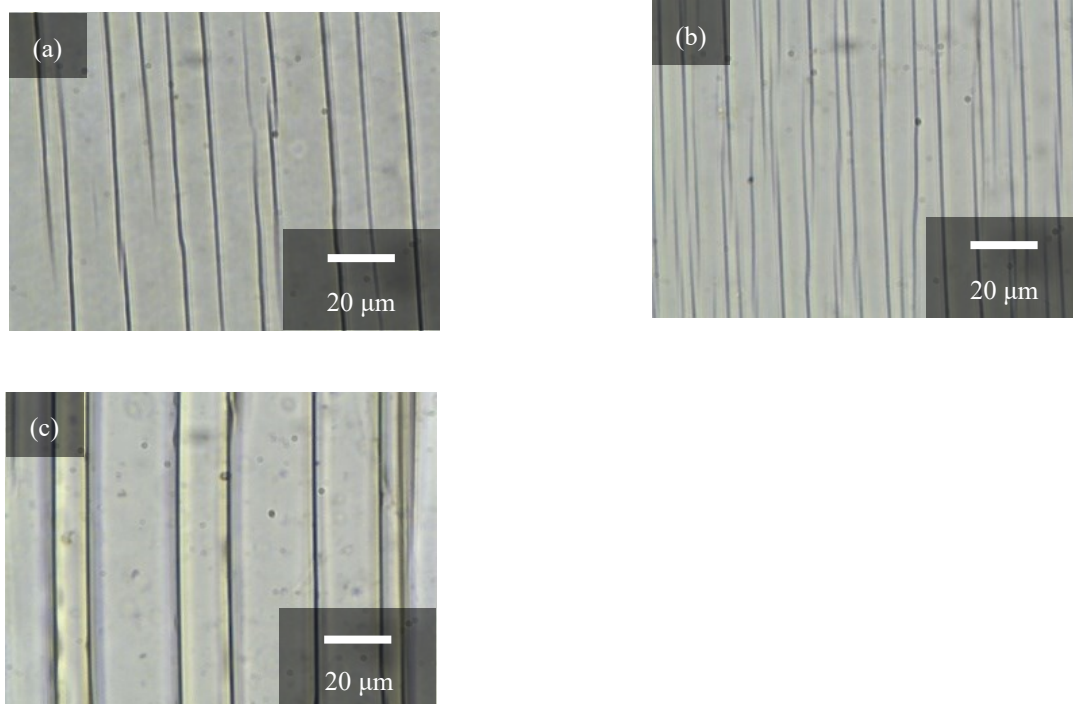


Fig. 2. 3. 1 Surface images of crazed films. (a) PP, (b) PMMA, (c) PS

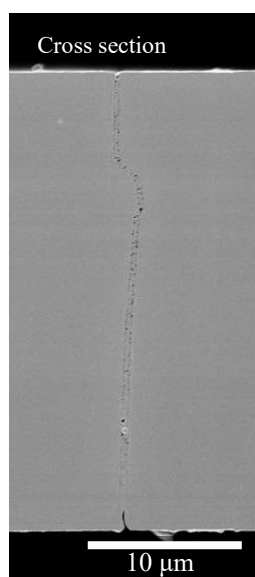


Fig. 2. 3. 2 Cross section image of crazed PP film.

Table 2. 3. 1 Surface morphology and properties of crazed PP

Craze width [μm]	3.2
Craze interval [μm]	16.2
Craze area [%]	16.2
Porosity [%]	12.1
Porosity (in craze phase) [%]	74.5

2-3-2 クレーズ形態の処理条件依存性

先に述べたように、周期性を有するクレーズは、試料断面への応力の集中と解放の繰り返りで発生する。クレーズの発生機構の処理刃の先にある応力集中部での力のつり合いに着目する。クレージング時、試料であるフィルムには外部からの張力 T が印加されている (Fig. 2.3.3 (a))。フィルムを線形弾性体として扱う場合、張力 T は処理刃に対して垂直方向と水平方向の力に分解することができる (Fig. 2.3.3 (b))。水平成分 $2T\sin\theta$ はフィルムが水平方向に刃を押し力であり左右対称である。よって互いに打ち消しあいクレーズの発生機構に影響を与えない。垂直成分 $2T\cos\theta$ はフィルムが垂直方向に刃を押し上げる力である。つまり、応力集中部を支点、垂直成分を力点とした三点曲げの状態となっている。よって、垂直成分がクレーズの発生・成長に大きく影響し、クレージング条件を変更することで発生するクレーズの形態も変化することが予想される。そこで、処理応力、フィルムの曲げ角度 (以下“角度”と表記)、フィルムの送り速度 (以下“速度”と表記)、処理回数のいずれか一つを変更した条件で処理をし、発生したクレーズ同士の間隔、幅、全フィルム表面に対するクレーズ占有割合、試料全体に対するボイド率を測定した。なお、各条件にて固定した値は、応力集中部がクレーズ発生応力という閾値を超えればクレーズが発生・成長することができる条件を十分に満たした値を選定した。

クレーズ幅とクレーズ間隔について、クレーズ幅に該当する部分はクレーズ相であり、クレーズ間隔に該当する部分は非クレーズ相である。非クレーズ相はクレーズ発生前のマトリックスの特性をそのまま有している。つまり、二つの値が同時に上昇していくことはあり得ない。処理条件に依らずクレーズ内部構造 (ボイド径、単位体積当たりのボイド数等) が不変であれば、クレーズ相の発生・進展により非クレーズ相がクレーズ相に取り込まれるため、クレーズ幅が増加するとクレーズ間隔は減少しクレーズ相占有率が増加するはずである。逆にクレーズ幅が減少すればクレーズ間隔が増加しクレーズ相占有率が減少するはずである。一方で、クレーズ内のボイドが延伸され合一や消滅などが発生し、処理条件毎でクレーズ内のボイド構造が変化している場合、クレーズの発生によって弾性率が低下しているクレーズ相に応力が集中、様々な変化はクレーズ相のみで発生・進展・完結すると考えられる。この場合、非クレーズ相はクレーズ相からの影響を受けない。よって、クレーズ幅のみが増加もしくは減少し、クレーズ間隔は変化しないはずである。このことはクレーズ相占有率とボイド率との相関性にも当てはめることができる。クレーズ内部構造が処理条件に依らず変化しないのであれば、クレーズ相占有率とボイド率は正の相関を取るはずである。一方、クレーズ相のフィルム断面方向への成長やクレーズ内のボイドの形状変化が発生した場合、透過光観察から算出したクレーズ相占有率と密度差分から算出したボイド率は相関を示さないと考えられる。

これらのことを踏まえ、各条件での測定結果について考える。処理応力を変化させた試料

について、Fig. 2. 3. 4 (b)より、クレーズ相占有率とボイド率は同じ傾向を取り、それぞれの増減の差もほぼ同じであった。Fig. 2. 3. 4より、各条件でのクレーズ幅と間隔の変化は、処理応力が25 MPa未満の場合は互いに負の相関を取った。この結果より、処理応力がある閾値に達するまでは処理応力を増加と共にクレーズ相やクレーズ内のボイドが構造を大きく変化させることなく増加するものと考えられる。しかし、ある閾値を超えた条件では、クレーズは徐々にクレーズとしての形を保てなくなり、クラックやネッキングに進展してしまう。この現象は実際の処理フィルムの表面および処理前後でのフィルム全体の変化観察からも確認している。

処理角度を変化させた試料について、Fig. 2. 3. 5 (a)より、角度の増加に伴ってクレーズ間隔は増加しクレーズ幅は減少した。また、Fig. 2. 3. 5 (b)より、角度の増加と共にクレーズ相占有率は大きく減少、ボイド率はわずかな減少のみであった。Fig. 2. 2. 3で示したように、処理角度は試料断面方向（垂直方向）へのクレーズ発生・成長応力に大きく影響する。つまり、角度の上昇によって試料断面方向へ印加される応力が減少したことでクレーズの厚み方向および幅方向への成長が進まなかったのではないかと考えられる。また、クレーズ相占有率の減少率に対してボイド率の減少率が小さかったことから、処理角度の減少、すなわち試料断面方向への印加応力の増加に伴ってクレーズ相が非クレーズ相を取り込みと、クレーズ幅方向への相成長が促進されると推測される。

次に、処理速度を変化させた試料について検討する。先に述べた3つの処理条件では、いずれかの条件を変化させることで、クレーズ幅、間隔、クレーズ相占有率、ボイド率が変化した。しかし、Fig. 2. 3. 6より、処理速度を変化させた試料はいずれの条件においてもクレーズ形態およびボイド率に大きな変化は確認できなかった。これらの結果から、クレーズの発生・成長に対して処理速度は影響を与えないことが確認された。ただし、処理速度の上昇と共に処理刃と処理試料の間に生じる摩擦が大きくなり、試料自身に摩擦力や摩擦による熱が加わってしまう。試料の耐久しうる限界を超えた力や熱が加わると物性が変化、試料の破断へと進展してしまうため、条件の選定は慎重に行う必要がある。

最も変化が顕著であった条件は処理回数を変化させた試料であった。Fig. 2. 3. 7 (a)より、処理回数の増加と共にクレーズ幅が増加、クレーズ間隔は減少した。また、Fig. 2. 3. 7 (b)より、二者はほぼ同様の増加傾向を示し、クレーズ相占有率がボイド率よりも僅かながら大きな増加率を有した。Fig. 2. 3. 7で用いた処理条件は、処理回数が一回で試料断面方向にクレーズ相が貫通したことを確認している。よって、クレージングにおける処理回数を制御することでクレーズ相内の構造を大きく変えることなくクレーズ相およびクレーズ内のボイドの増減を制御可能であることが示唆された。一方で、処理回数を重ねることでクレーズ相占有率とボイド率との増加率に差が生じた。必要以上の回数増加はクレーズ内部のボイドの合一や弾性率低下によるネッキングへの進展につながる可能性がある。

以上の結果より、クレージング条件を選定・制御することで、クレーズ形態および試料全体に対するボイド率の制御が可能である。

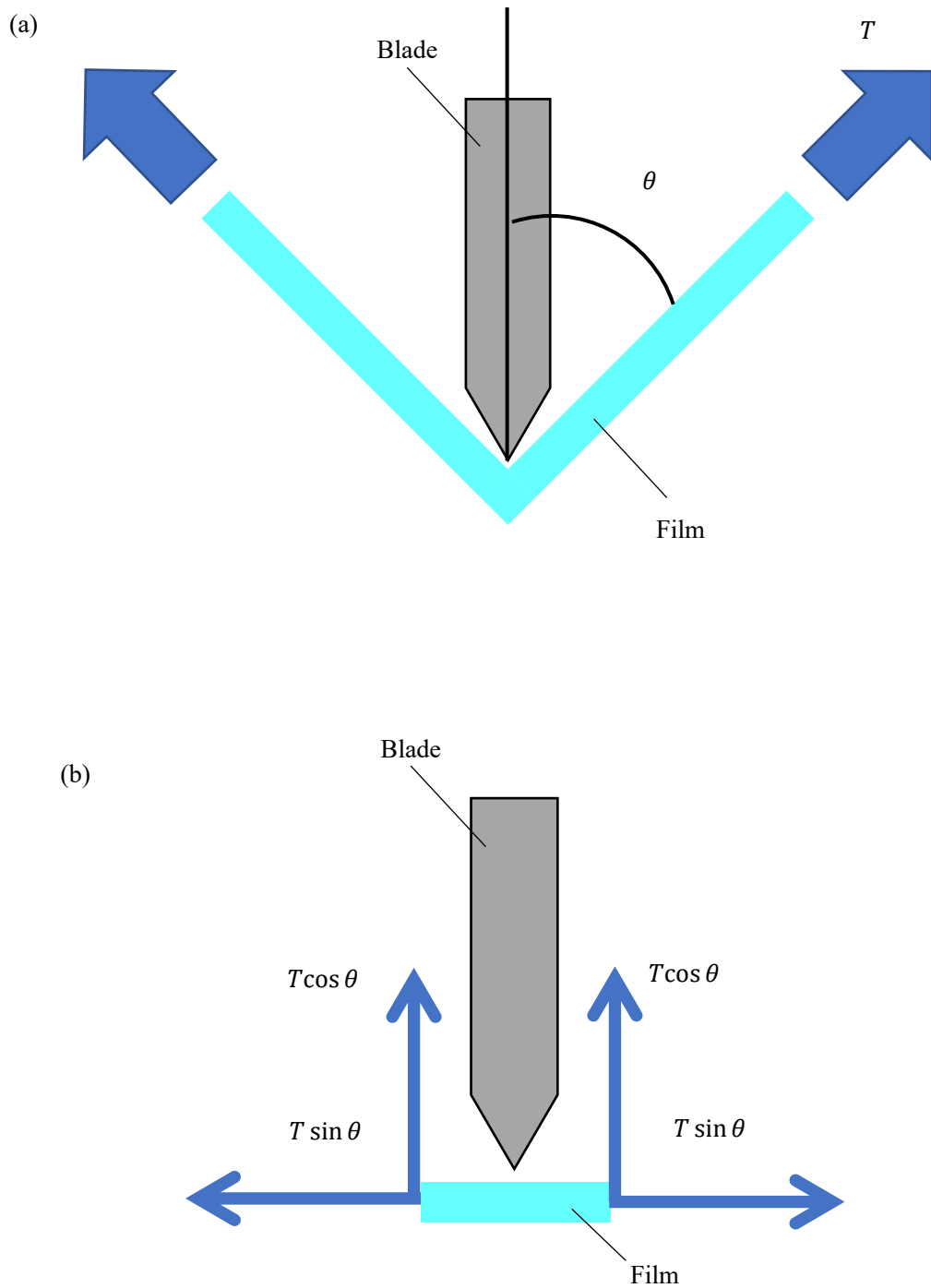


Fig. 2. 3. 3 Schematic diagrams of stress at craze generation point

(a) the film is bent by the tip under the 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 parallel.

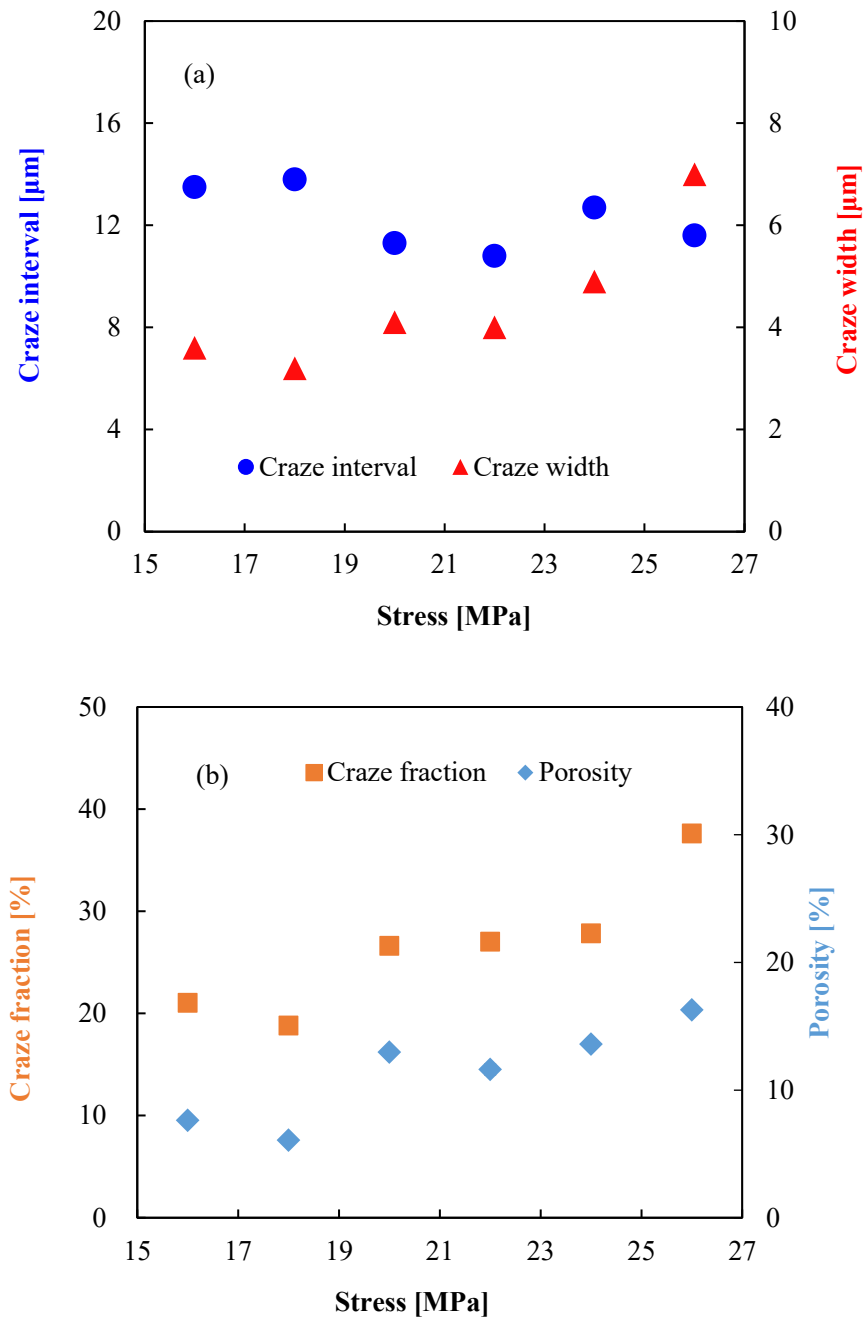


Fig. 2. 3. 4 Crazing stress dependence of craze form in crazed PP film (a) craze interval and width, (b) void ratio and porosity.
(Processing conditions: 80deg., 20 mm/min, 2 times)

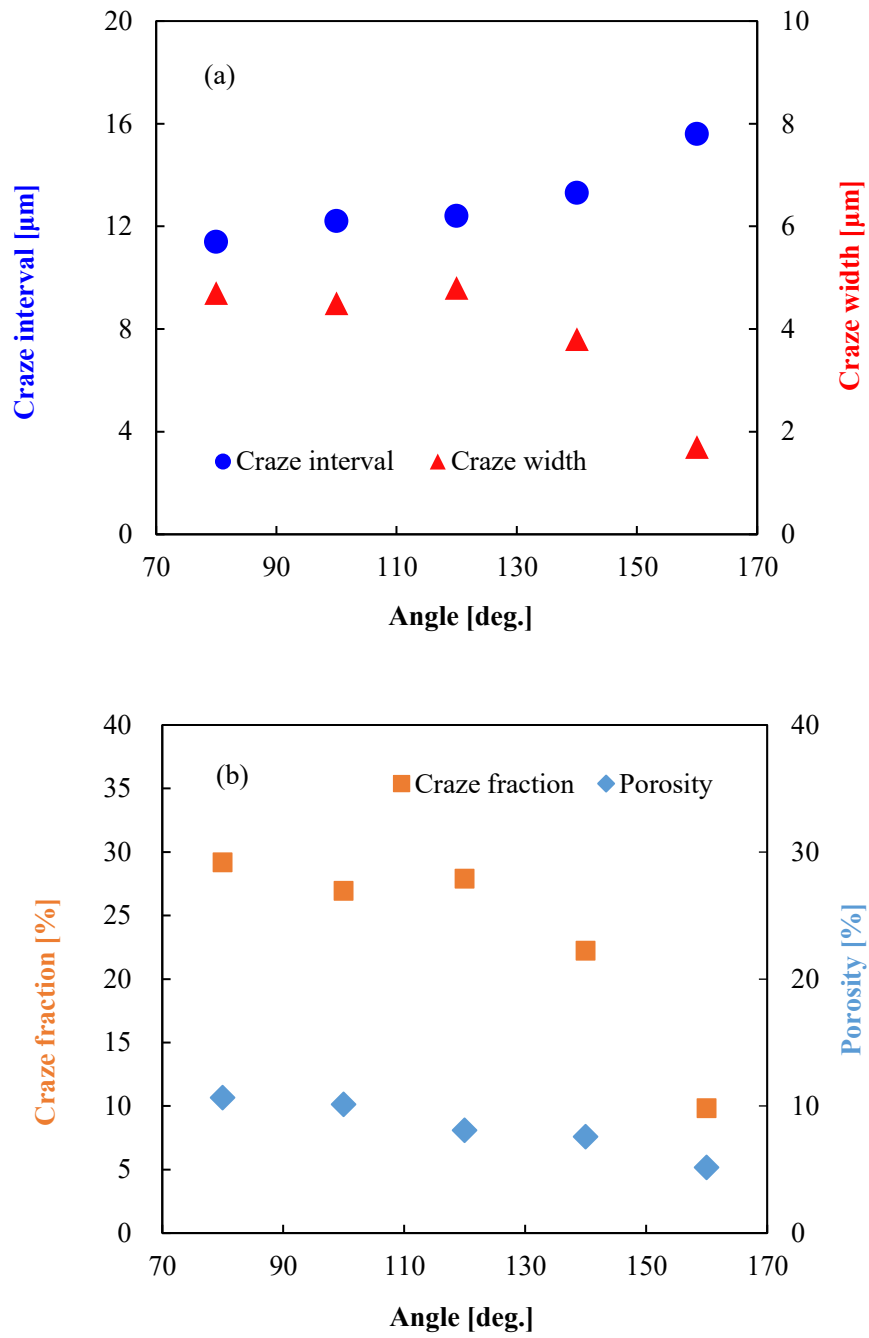


Fig. 2. 3. 5 Crazing angle dependence of craze form in crazed PP film (a) craze interval and width, (b) void ratio and porosity.
(Processing conditions: 20 MPa, 20 mm/min, 2 times)

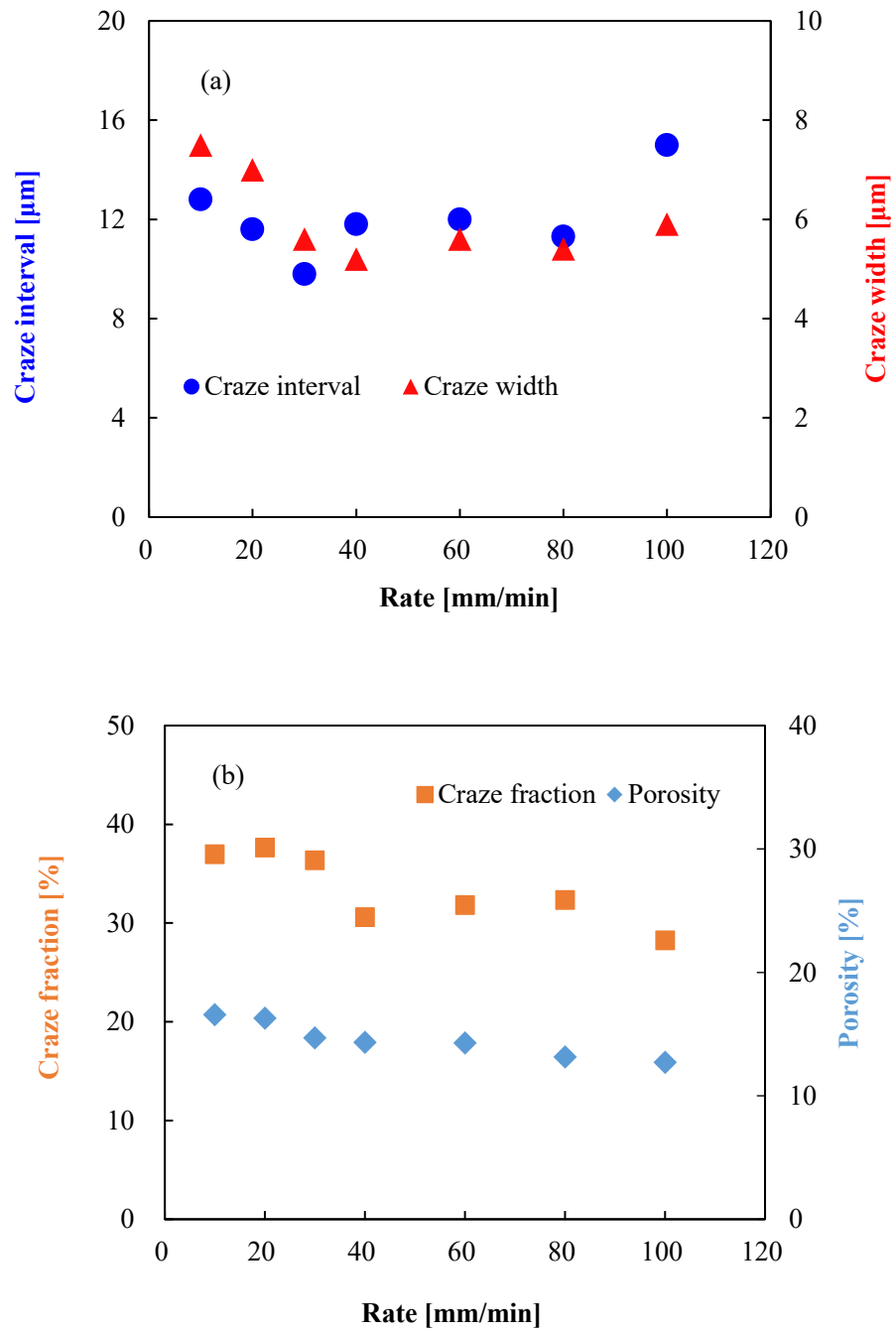


Fig. 2. 3. 6 Craze processing rate dependence of craze form in crazed PP film (a) craze interval and width, (b) void ratio and porosity.
(Processing conditions: 20 MPa, 80 deg., 2 times)

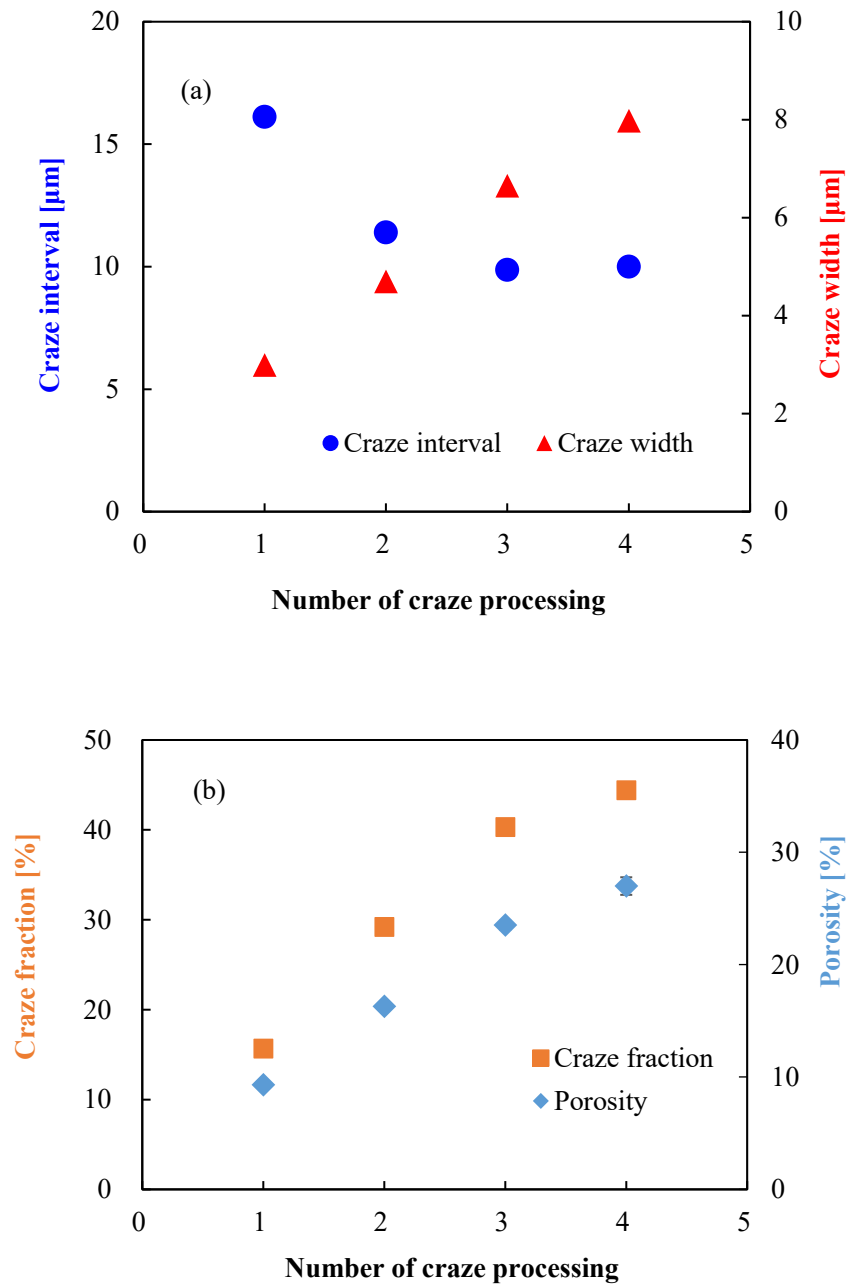


Fig. 2. 3. 7 Number of craze processing dependence of craze form in crazed PP film (a) craze interval and width, (b) void ratio and porosity.
(Processing conditions: 20 MPa, 80 deg., 20 mm/min)

2-3-3 クレーズ形態の環境温度依存性

クレーズ内部には非常に小さなボイドが多数存在している。そのような構造を有しているが故に、特異な性質を有している。その中の一つが環境温度に対する緩和挙動である。一般的な高分子多孔体について、内部の細孔を収縮・消滅させる際は材料自身の融解を利用する。つまり、材料自身の融点を超えた温度領域でのみ細孔を閉孔・消滅させることができる。一方、クレーズ内のボイドはこの事象とは異なる。

汎用高分子であるポリプロピレン (PP), ポリメタクリル酸メチル (PMMA) およびポリスチレン (PS) にクレーズを発生させ、所定の温度で熱処理を行った後の試料表面を光学顕微鏡にて観察したものである。環境温度が 60°Cを超えると、クレーズである黒い線が徐々に薄くなった。特に、PMMA と PS は 100°C付近まで温度を高めると、クレーズ相である黒線が完全に消滅した。ここで、PP は結晶性、PMMA と PS は非晶性高分子である。また、各高分子の融点は、PP: 165°C、ガラス転移温度は PP: -20°C, PMMA: 105°C, PS: 100°C である。つまり、今回使用した三種類の樹脂について、融点およびガラス転移温度よりも低温であるにも関わらず、クレーズ相の消滅の開始・進行が確認された。Fig. 2. 3. 7 - Fig. 2. 3. 9 より、クレーズ相が消えていく過程はまるで傷が癒えていくような形態変化が観察された。本研究において、温度上昇に伴うクレーズ相の消滅を熱緩和と区別し "ヒーリング" と称する。

Fig. 2. 3. 8 - Fig. 2. 3. 10 の画像からクレーズ幅とクレーズ間隔の温度依存性を測定したところ、Fig. 2. 3. 11 (a), (b), (c) より、すべての高分子において、温度の上昇に伴ってクレーズ幅は減少した。一方、クレーズ間隔の環境温度依存性はほとんど確認されなかった。クレーズに該当する黒線は、クレーズ内のボイドとマトリックスとの界面での光の散乱によって視認される。散乱像が変化するためにはクレーズ内のボイドもしくはマトリックスのいずれかの特性や構造が変化していると考えられる。クレーズ相内のボイドが収縮・消滅したことで光の散乱源が減少し、クレーズ幅の減少として観察されたと考えられる。ヒーリングが進行したことによるクレーズ内のボイドの収縮・消滅は、各温度で加熱したクレージングフィルムの断面 SEM 画像から確認している。ここで、ヒーリング開始温度 (60°C) は PP、PMMA、PS いずれにおいてもガラス転移温度や融点に該当しない。つまり、ヒーリング開始温度では高分子側の特性は変化していない。このことから、温度の上昇と共にヒーリングが進行し、クレーズ間隔が減少するためには、クレーズ内部の多孔構造に変化が起こる必要がある。

PP にクレーズを発生させた試料の表面観察画像について、環境温度が 120°Cを超えた条件でもクレーズの一部が残存している様子が確認された。Fig. 2. 3. 2 より、画像下側の表面にクラックが生じ、クラックの先端からクレーズ相が発生・成長している様子を観察することができる。この画像を撮影したクレージングフィルムは、刃を画像上側の表面に当てている。ここで、2-3-2 で述べたように、クレージングは、曲げが加わっている箇所の近傍で広

力が集中する。この際、処理刃と反対側、つまりクレーズ発生面側の応力集中点には 3 点曲げによる力が印加される。つまり、試料に沿って反対方向に局所的な強い引張の力が印加される。局所的な 3 点曲げによって表面付近の高分子鎖に高分子鎖同士の絡み合いから引き抜かれる力がはたらく。しかし、局所的かつ非常に強い力のため、最表面の分子鎖は破断、クラックが生成したと考えられる。クラックはクレーズと異なり基材の融点以下の温度領域では存在し続ける。また、ヒーリング後のクレージング PP フィルムの断面を観察したところ、セミナノメートルオーダーのボイドが残存していた。他のボイドと比べ系の大きなボイドが存在した原因として、クレージングの過程でボイド同士が合一したためではないかと考えられる。このように、大多数のボイドのヒーリングが進行・完了する温度帯であっても、クレーズ発生時の表面付近のクラックや径の大きなボイドが残存していることで、可視光の散乱源となり、光学顕微鏡での観察時に黒線が残り続けている様として観察されたのではないかと考えられる。

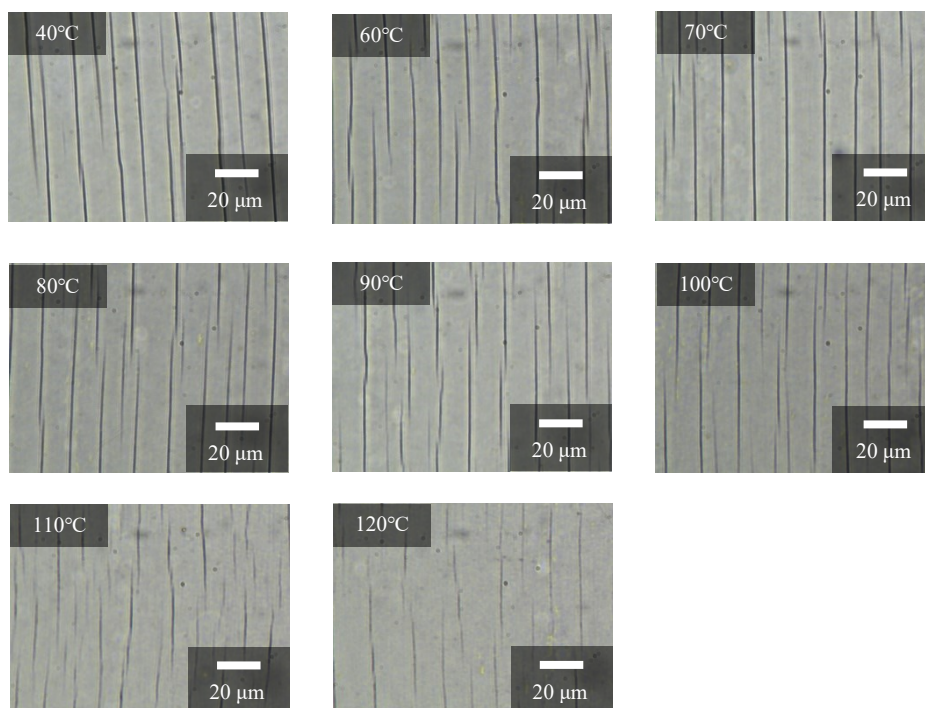


Fig. 2. 3. 8 Annealing temperature dependence of craze form in PP film.
 (10.51 MPa, 90 deg. (40% of yield stress in the vertical direction), 20 mm/min
 and 1 time, annealing time = 20 min)

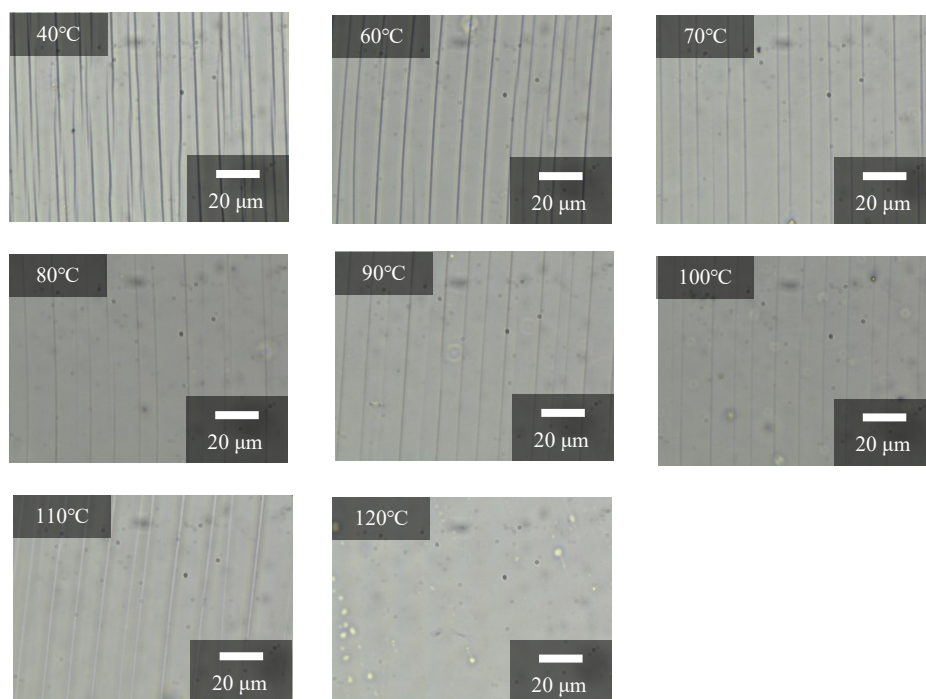


Fig. 2. 3. 9 Annealing temperature dependence of craze form in PMMA film.
 (13.33 MPa, 80 deg. (40% of yield stress in the vertical direction), 20 mm/min
 and 1 time, annealing time = 20 min)

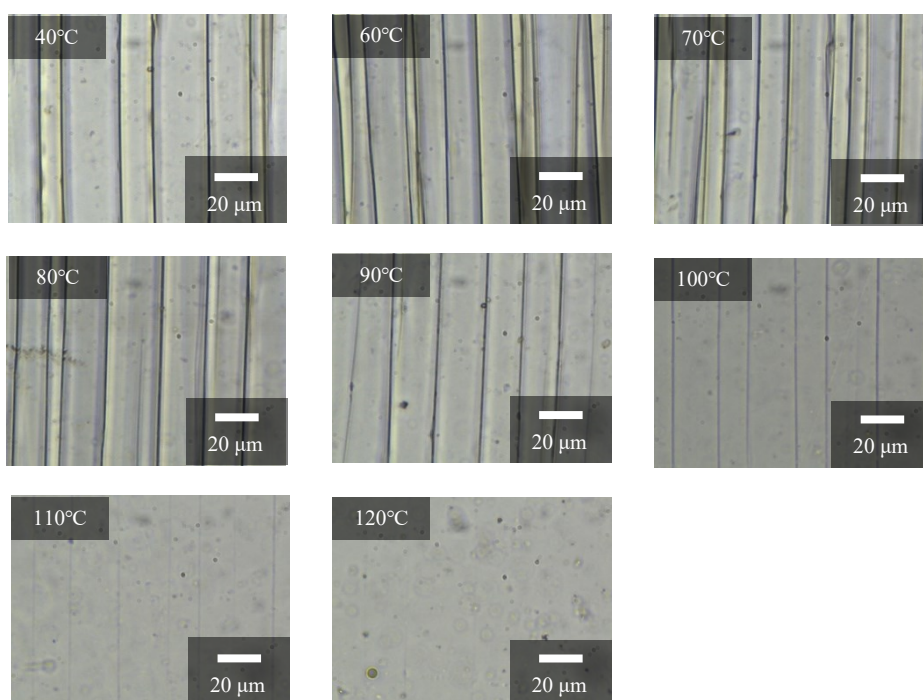
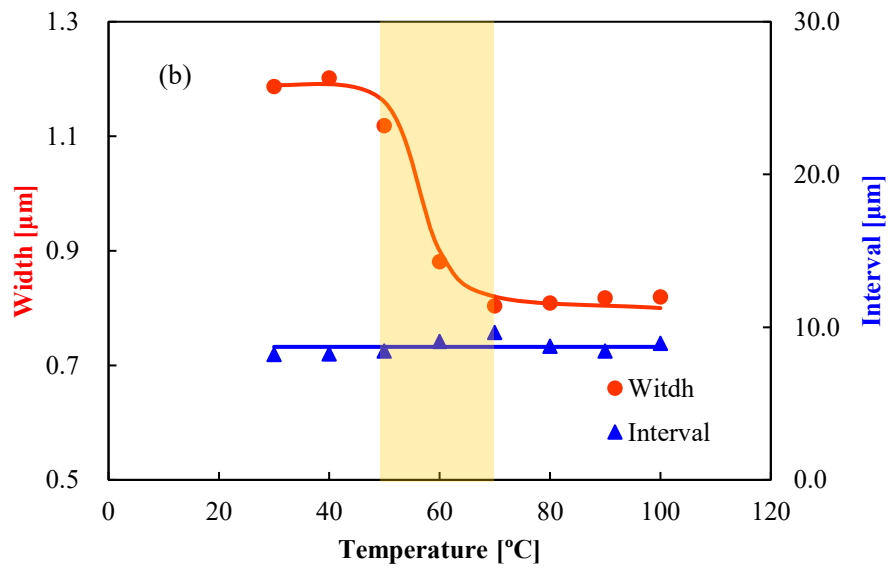
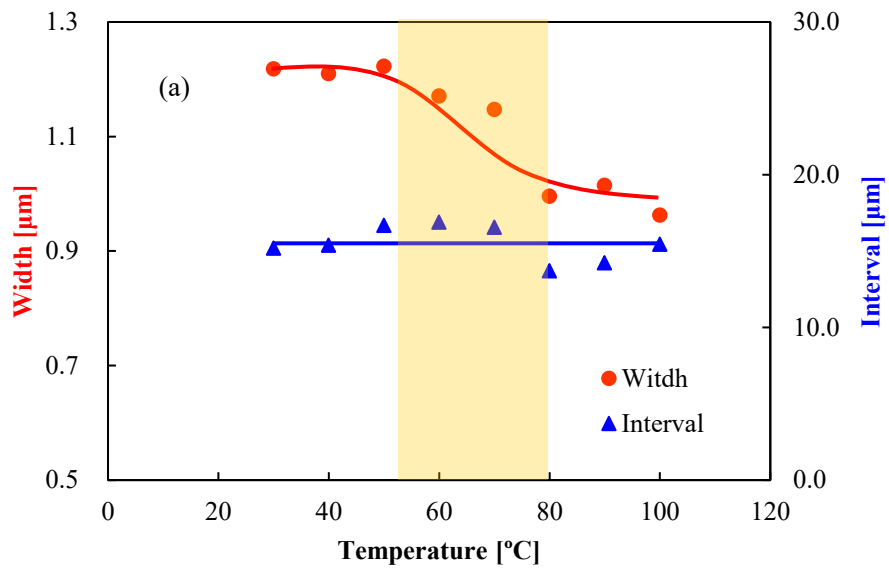


Fig. 2. 3. 10 Annealing temperature dependence of craze form in PS film.
 (13.43 MPa, 120 deg. (40% of yield stress in the vertical direction), 20 mm/min and 1 time, annealing time = 20 min)



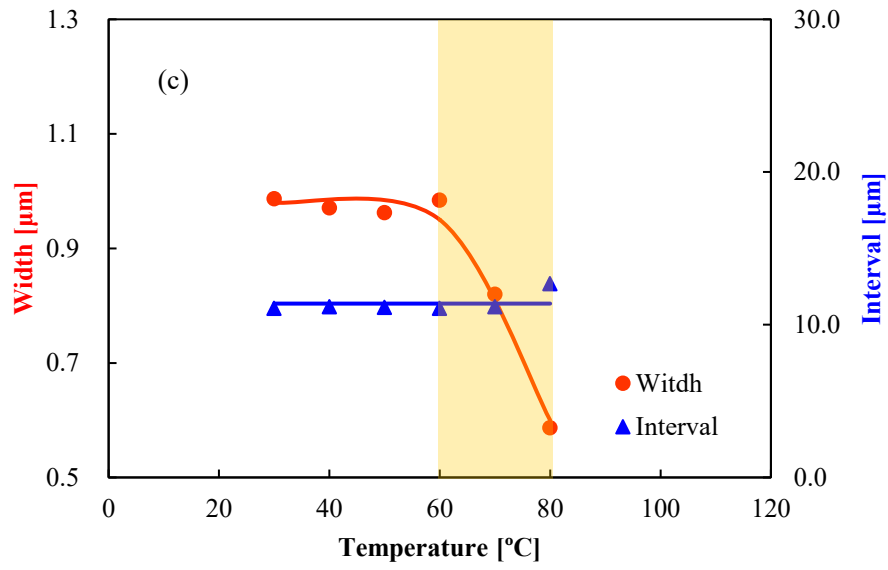


Fig. 2. 3. 11 Annealing temperature dependence of craze interval and width. (a) PP, (b) PMMA, (c) PS.

2-3-4 クレーズ内のボイド形態

Fig. 2. 3. 11 (a), (b), (c) より各高分子におけるヒーリング開始温度に注目すると、すべての高分子において 60°C 付近とほぼ同等の値となった。緒言でも述べたように、クレーズの緩和の原動力と報告されている残留応力および融点は高分子種によって異なる。今回用いた汎用高分子種である PP、PMMA、PS は結晶性、融点 (PP: 165°C)、ガラス転移温度 (PP: -20°C, PMMA: 105°C, PS: 100°C) などが異なっている。また、成型に伴う材料内の残留応力も異なる。これらのような差が高分子毎に存在しているにも関わらずヒーリング開始温度の差異は確認されなかった。さらに Fig. 2. 3. 12 より、各環境温度でのクレージング PP フィルムの応力緩和を測定したところ、クレージングフィルムは温度上昇初期段階から試験力の上昇が確認された。通常、温度が上昇すると試料内の分子鎖の拡散により応力が緩和される。つまり、環境温度の上昇と共に測定される応力は低くなる。しかし、クレージングフィルムでは逆の現象が確認された。このような現象は PP に限らずクレーズが発生した様々な高分子で発生する。また、ガラス転移温度以下という分子鎖の拡散性が低い温度帯や残留応力が極めて少ない試料においてもクレーズ内のボイドの閉孔は確認された。これらの結果から、クレーズ内のボイドのヒーリングは試料内の残留応力や分子拡散のみでは説明できない。

そこで、本研究では新たな力として、クレーズ内のボイド自身が有している界面自由エネルギーに起因する“ラプラス圧”に着目した。ラプラス圧は、液体中に存在する気泡が有している圧力として取り上げられることが多いが、既存の研究として、無機ガラスに微細孔を導入することで、機械的性質が変化することが確認されており [61]、固体と気体の界面においても存在が確認されている。式 (2. 3. 1) にラプラス圧算出式、Young-Laplace 式を示す。

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2. 3. 1)$$

ΔP [Pa] はラプラス圧、 γ [N/m] は表面張力、 R 、 R_1 、 R_2 [m] はボイド径 (R_1 、 R_2 は楕円の長軸と短軸径に対応) である。式 (2. 3. 1) より、ボイド径がマイクロオーダーの場合、ラプラス圧は高分子の破断応力に対してごく小さな寄与しか持たない。しかしボイド径が 100 nm を下回る場合、ラプラス圧は高分子の力学特性に影響を与えることのできるほどの力となる。高分子内ボイドは、自身の収縮力と収縮に対するボイド周辺の高分子からの抗力 (高分子自身がボイドの閉孔に伴う変形に抗う力) が釣り合っていることで自身の存在を維持していると考えられる。ボイドのヒーリングについて、式 (2. 3. 1) より、式内に温度項が存在しないことから、ラプラス圧に環境依存性は無い。一方で高分子自身が変形に抗う力、つまり力学強度は環境温度の上昇と共に低下する。環境温度の上昇によって力の釣り合いが崩れ、自己の収縮力 (ラプラス圧) が抗力に対して相対的に上回った際に発生・進行する。

ラプラス圧の大きなボイドから収縮・閉孔をすると考えられる。

Fig. 2. 3. 13 に断面画像から算出したクレージング後の PP フィルムの長軸ボイド径および短軸ボイド径の頻度分布を示す。ここで、クレーズ内のボイド径は Fig. 2. 3. 2 で示した様な切断面の像から計測している。そのため、測定された径は、真の直径を最大値として切断面がボイドの中心から離れるに従って値は小さくなる。実際の直径との差を補正するため、1.092 を測定値に掛けた [62]。長軸ボイド径は 10-250 nm の範囲内であったが、短軸ボイド径の範囲は 0-40 nm と分布が狭くなった。ここで、式 (2.3.1) よりラプラス圧を決定する要因である平均ボイド径は長軸ボイド径の逆数と短軸ボイド径の逆数の和である。長軸ボイド径由来項の値は短軸由来項と比較して非常に小さくなるため、平均ボイド径の値に影響を与えていないと考えられる。長軸径 250 nm のボイドが有するラプラス圧はボイド径 40 nm のそれに対して 16%の寄与にとどまる。つまり、長軸ボイド径が 250 nm であってもボイド径 40 nm のものと同等のラプラス圧を有していると考えられる。

クレージングフィルムの断面 SEM 観察画像より算出したラプラス圧を有するボイドの存在比を頻度分布としてプロットした (Fig. 2. 3. 14)。横軸にはラプラス圧とラプラス圧に対応するボイド径を記載している。Fig. 2. 3. 14 より、クレーズ内のボイド全体の平均ラプラス圧は 8.69 MPa であった。また、ラプラス圧は 6 MPa にピークを有し、ピーク付近のデータ区間にボイド存在頻度が集中する分布となった。ラプラス圧は頻度分布のピーク付近である 4-12 MPa の区分領域内に約 82%、ピーク近傍以外の領域で約 18%の割合でそれぞれの領域に該当するラプラス圧値を有するボイドの分布が確認された。

ここで、本研究で採用しているクレーズ及びクレーズ内のボイド発生法は、局所的な応力の集中による分子鎖同士の絡み合いからフィブリルを引き出すものである。引き出されるフィブリルは数ナノメートル程度である。フィブリル一本を引き出した際の隙間は数ナノメートル程度になる。つまり、フィブリルと同径のボイドは発生可能である。しかしながら測定されたボイド径は 5 nm を下回るボイドの存在は確認されなかった。式 (2.3.1) より、径 5 nm 以下のボイドが有するラプラス圧は基材の破断応力に匹敵する程度の圧力を有している。これらより、室温条件下でのボイド径には下限があり、微細なボイドの多くは発生した直後に自己収縮力効果によって閉孔・消滅していると予想される。

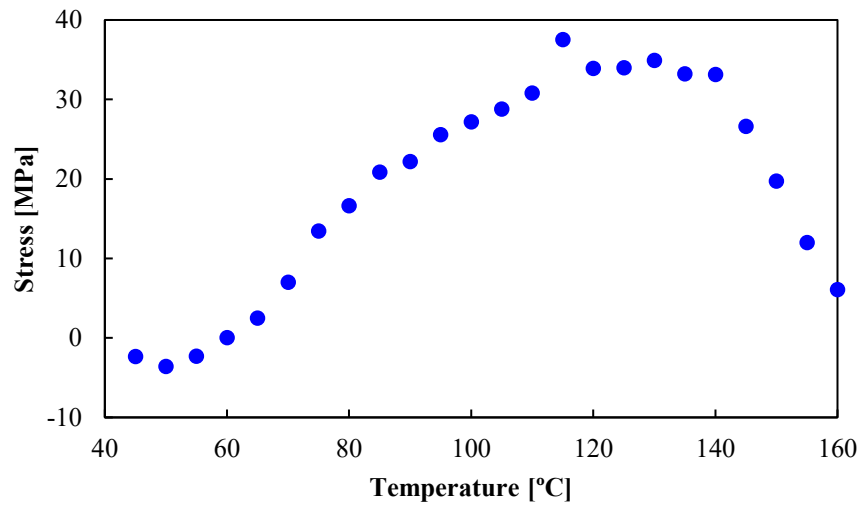


Fig. 2. 3. 12 The stress relaxation of crazed PP film (22 MPa, 80 deg., 20 mm/min and 1 time).

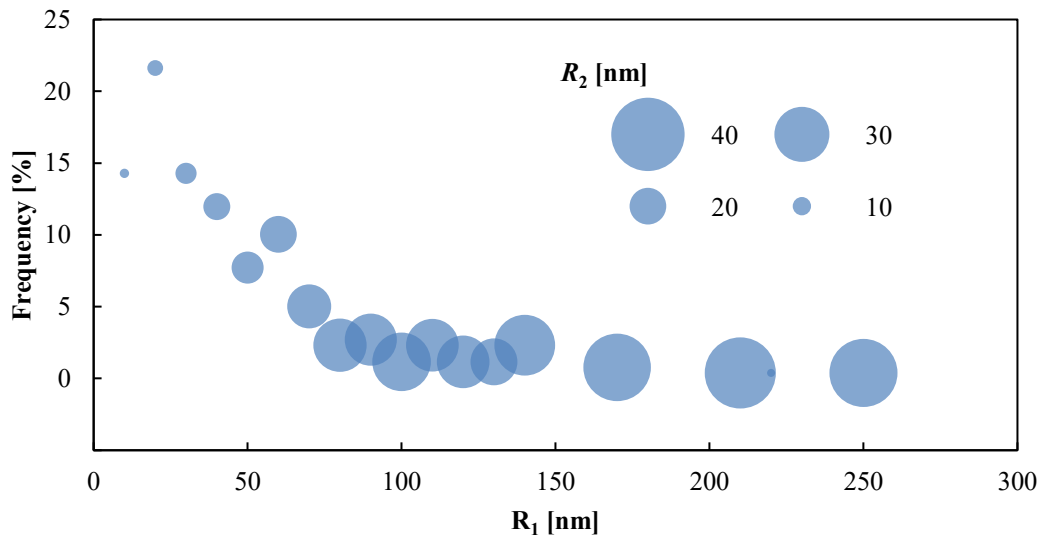


Fig. 2. 3. 13 Frequency of void diameter in crazed PP film.
(22 MPa, 80 deg., 20 mm/min and 1 time)

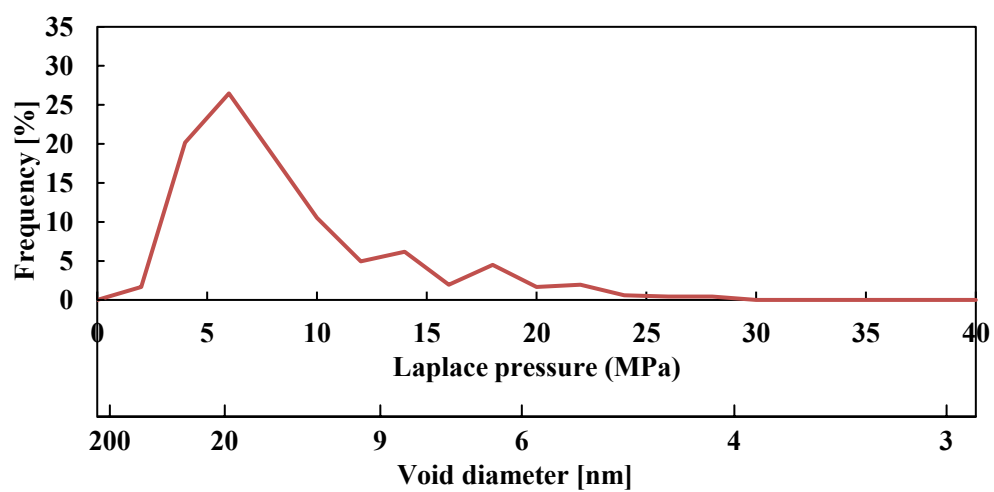


Fig. 2. 3. 14 Frequency of Laplace-pressure in crazed PP film.

2-4 結論

本章では、高分子材料破壊の前駆現象である「クレーズ」について、クレーズ形態(クレーズ幅、間隔、クレーズ相割合、ボイド率)の処理条件および環境温度依存性について検討した。

- ・クレーズ相は、局所的な応力の集中と解放を繰り返すことで、周期的に形成可能である。クレーズ発生個所の試料表面に凹凸が発生しないことから、スティックスリップ現象と区別できる。

- ・クレージング条件を選定することで、クレーズ相がフィルム断面方向へ貫通させるなど、クレーズ形態は制御可能である。クレーズ相の発生・成長には、試料断面方向への印加応力の影響が大きい。

- ・クレーズ相内ボイドは長軸径 10-250 nm、短軸径 0-40 nm の楕円型である。ボイド径には分布が存在し、ピーク値近傍に全体の 82%のボイドが集中する。

- ・クレーズ相のヒーリングは高分子の種類や成型方法に依存しない。つまり、試料中の残留応力による熱緩和現象ではない。

- ・ボイド界面が有するラプラス圧に着目すると、クレーズ相内全体の平均ラプラス圧は 8.69 MPa、頻度分布のピークは 4-12 MPa に存在する。この値は高分子の力学特性に対しては小さい。しかし、クレーズ相は非クレーズ相と比較して弾性率が著しく低下する。よって、クレーズ相内では、ボイド近傍の高分子に影響を与える可能性がある。

以上の結果から、局所的な応力の集中と解放を利用したクレージングでは、処理条件を制御することで、クレーズ相の形態を制御することが可能である。また、クレーズ相内のナノサイズ径のボイドは、高分子の種類に依らず、60°C付近から収縮・閉孔が開始・進行し、残留応力による熱緩和ではない力の存在が示唆される。

第3章 クレーズの発生・ヒーリングと界面自由エネルギー

3-1 緒言

クレーズの発生は、各高分子の分子鎖の絡み合いと剛直性に依存すると報告されている [41] [42] [43]。クレーズが発生する際、ボイドの生成によって新規界面が生成される。クレーズの生成と新規界面の生成エネルギーは関連性を有していることが予想される。しかし、新規界面生成時のエネルギーとクレーズ生成との関連性についての報告例は存在しない。そこで、本研究では、クレーズ生成時の環境を制御し、界面生成のエネルギーとクレーズ生成の関連性について調査した。

また、クレーズ内のボイド近傍の高分子鎖は、その生成の際に絡み合った高分子鎖の中からフィブリルが引き出されているため [7] [38] [39] [41] [42]、絡み合い密度が低下、バルク相とは異なる力学特性を有していることが示唆される。また、クレージングフィルムの断面観察から、クレーズ内のボイドは直径が数～数十 nm と非常に小さい。そのため、ボイドは自身の界面自由エネルギーによって収縮・消滅する方向へ力がはたらいている。クレーズ内のボイドは、自身を収縮させる力を有しているにも関わらず、形状を維持し続けている。この特性をふまえ、本項ではボイドおよびボイド近傍のフィブリルの力学強度の特定を試みた。さらに、高分子は試料温度の上昇と共に力学強度が低下する。それに伴ってボイド近傍のフィブリルの力学強度も低下するはずである。本項では環境温度が異なる条件下によってクレージングフィルムの力学強度を比較、クレーズ内のボイドに由来する挙動について検討した。

また、本研究で着目しているボイドの自己収縮力であるラプラス圧は、Young-Laplace 式より、ボイド径が同一である場合、界面自由エネルギーの値に依存する。ヒーリング進行の要因にラプラス圧が関係しているならば、ボイドの界面自由エネルギーを変化させた際のヒーリング現象は変化前のものと異なる挙動を示すはずである。このことを踏まえ、ヒーリングが発生・進行する機構を明確にするため、異なる界面自由エネルギーを有するボイドのヒーリング現象について比較・検討を行った。

3-2 実験

3-2-1 試料

試料として、2-2-1 にて記載したものと同様の PP フィルムを使用した。

3-2-2 クレージング条件

2-2-2-2 で示した手法にて、Table 3. 2. 1 の条件でクレージングを行った。

Table 3. 2. 1 Conditions of craze formation process for PP film

Stress [MPa]	Angle [deg.]	Speed [mm/min]	Cycle
26	80	20	3

3-2-3 静的引張試験

高分子フィルムの力学特性を測定する方法として、本節では静的試験である引張試験を採用した。試料を 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。フィルムの両端 10 mm のところで引張試験機（島津製作所製、EZ-L）の上下のチャック部分に固定し、ゲージ長 30 mm、引張速度 20 mm/min、処理温度室温（25℃）の条件で引張試験を行った。これらにより得られた応力-ひずみ曲線から、各条件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. 3. 2. 1 に一般的な応力-ひずみ曲線を示す。

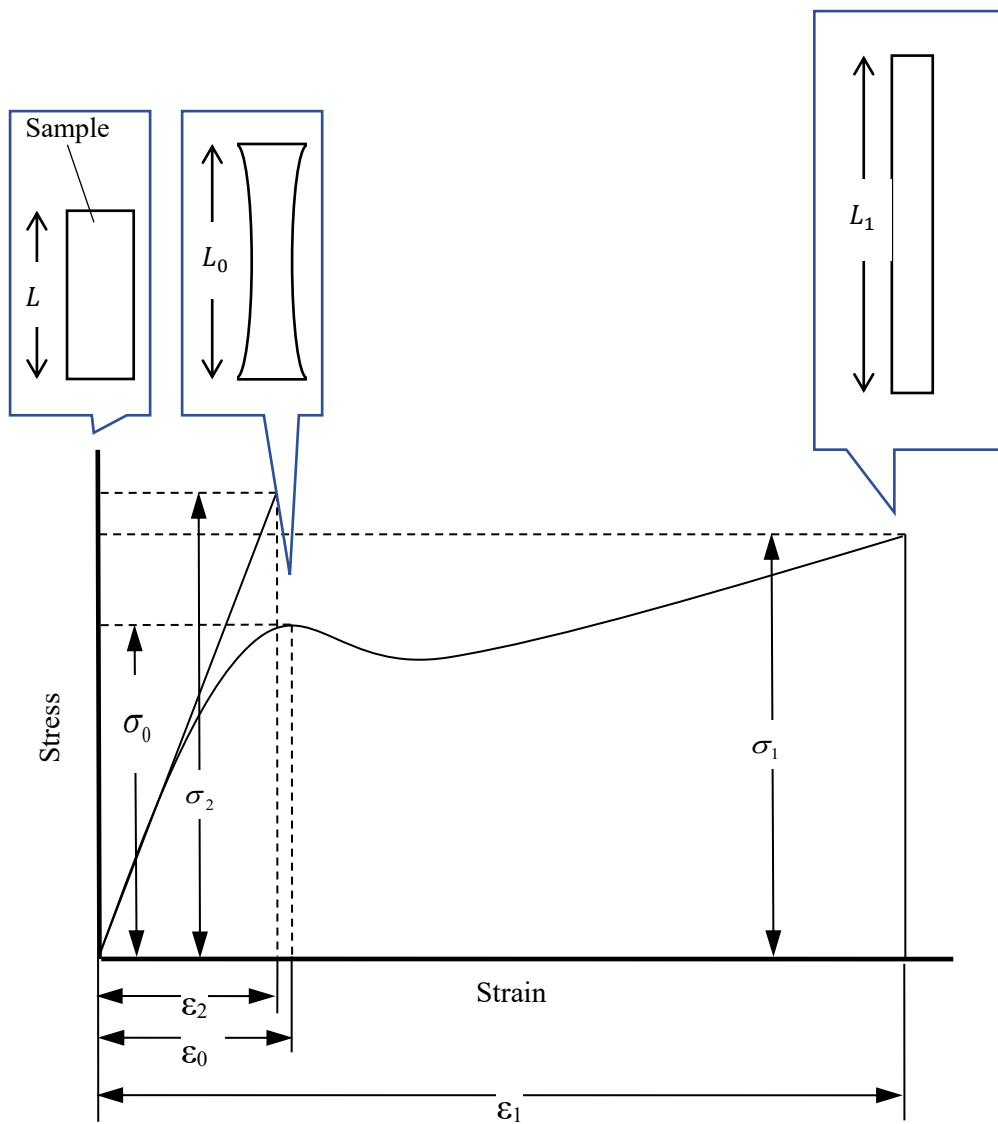


Fig. 3. 2. 1 Stress-Strain curve and sample shape of each point.

σ_0 : Yield stress (Pa)

σ_1 : Breaking stress (Pa)

ε_0 : Yield strain (%)

$$\varepsilon_0 = (L_0 - L) / L = \Delta L_0 / L$$

ΔL_0 : Expansion of stress maximum value (mm)

L : Gage length (mm)

ε_1 : Breaking strain (%)

$$\varepsilon_1 = (L_1 - L) / L = \Delta L_1 / L$$

ΔL_1 : The maximum expansion of sample (mm)

E : Young's modulus (Pa)

$$E = \frac{\sigma_2}{\varepsilon_2}$$

σ_2 : Stress value of ΔL

3-2-4 ボイド構造の評価

クレーズ相が試料断面方向に貫通している場合、クレーズ相を透過経路として気体や液体を透過させることができる [63][64]。気体や液体の透過量と透過速度は、透過経路の影響が大きい。そこで、透過経路、つまり試料内ボイドの径を気体および液体の透過速度定数比から、試料断面方向に対する貫通ボイド径と単位面積当たりのボイド数を算出し、ボイド構造評価を試みた。

気体透過試験として、はじめに、試料を透過試験用ステンレスシリンジホルダに設置し、そこに 0.2 MPa のゲージ圧で窒素ガスを送り込んだ。この際試料を透過した窒素の流量をデジタル流量計 (Digital flow meter, GFE1000) を用いて測定した。ホルダに設置した試料の気体透過部分面積は 0.9 cm² である。試料ホルダには貯水タンクを、貯水タンクとガスシリンジは耐圧チューブを介して接続した。試料をステンレスシリンジホルダに設置し貯水タンクに超純水を充填し、窒素ガスを一定圧力で供給し超純水を試料内に透過させた。試料を透過した超純水を計量し、ある体積の超純水が透過する時間を計測した。気体・液体透過試験共に試験結果を基に以下の式 (3. 2. 1), (3. 2. 2) を用いて気体および液体透過速度定数を算出した。

$$R_{liq} = \frac{V_{liq}}{A_{liq} \cdot t_{liq} \cdot \Delta P_{liq}} \quad (3. 2. 1)$$

$$R_{gas} = \frac{F_{gas}}{A_{gas} \cdot \Delta P_{gas}} \quad (3. 2. 2)$$

ここで、 R_{gas} [m³/m²・s・Pa] は気体透過速度定数、 R_{liq} [m³/m²・s・Pa] は液体透過速度定数、 V_{liq} [m³] は透過した液体の体積、 F_{gas} [m/s] は透過気体流量、 A_{liq} [m²] は液体透過部の面積、 A_{gas} [m²] は気体透過部の面積、 ΔP_{liq} [Pa] は液体透過時にかけた圧力、 ΔP_{gas} [Pa] は気体透過時の差圧である。また、 R_{gas} 、 R_{liq} を用いてボイド径、単位面積当たりのボイド数を式 (3. 2. 3), (3. 2. 4) 算出した。

$$d = \frac{32\eta\langle v \rangle}{3P_s} \cdot \frac{R_{liq}}{R_{gas}} \quad (3. 2. 3)$$

$$B = \frac{4\varepsilon}{\pi d^2 \tau} \quad (3. 2. 4)$$

ここで、 d [m] はボイド径、 B [μm²] は単位面積当たりのボイド数、 η [Pa・s] は液体の粘度、 v [m/s] は気体の分子速度、 P_s [Pa] は標準圧力 (=101325 Pa) である [65][66][67][68]。

3-2-5 固体界面自由エネルギー測定

固体、液体、気体のいずれにおいても、異なる種類の物質同士が接触した部分、必ず“界面”が発生する。新たな界面が発生する際にはエネルギーが必要であり、これは総じて“界面自由エネルギー”と呼称される。界面自由エネルギーの大小は、物質同士の接触に伴うぬれ広がりやすさや親和性に直結する。例として、基材表面の界面自由エネルギーを低くすることで成形金型の離型性や工業用部材の摩擦摩耗性が向上する。また、材料の界面自由エネルギーを高くすることで、材料同士の接着性の向上、親水性もしくは疎水性向上による防汚性防曇性向上等の効果が得られる。つまり、界面自由エネルギーの制御は、物質の表面状態を制御するために非常に重要である。

界面自由エネルギーについて、大気に接している液体を例に解説する。液体は各分子が比較的自由に運動ができる状態であるが、分子ひとつひとつに注目すると、バルク中の分子は周辺分子との間に“分子間力”がはたらき、お互いを引きあっている。物質全体としては引きあう力は打ち消しあっておりバルクに存在している分子は安定した状態を保っている。一方、表面に存在する分子はバルク側の分子のみならず大気側の分子との間にも分子間力がはたらいている。分子間力は様々な因子によって決定されるが、分子の有するイオンや双極子が大きいほど大きな力となる。表面に存在する分子の接している大気側の分子とバルク側の分子を比較すると、バルク側の分子からの分子間力が圧倒的に大きくなる。よって表面に存在する分子は常にバルク側に引き込まれている。この力が表面を縮めようとする力、すなわち界面自由エネルギーに該当する。上記より、一方が異なる物質であった場合、“界面自由エネルギー”に差が生じる。

固体表面に液体を滴下した際には Fig. 3. 2. 2 のように滴下した液体が球状となり、界面に力がはたらく。液体と固体の界面自由エネルギー γ_{SL} は、式 (3. 2. 5)より算出される。

$$\cos\theta = (\gamma_s - \gamma_{SL})/\gamma_L \quad (3. 2. 5)$$

θ は液体と固体の成す角度、 γ_s は固体界面自由エネルギー、 γ_{SL} は固液界面自由エネルギー、 γ_L は液体界面自由エネルギーである。固液界面自由エネルギーを算出するにあたって γ_L と γ_s の測定算出は不可欠である。

固気界面自由エネルギー γ_s は Zisman プロットから表面張力、つまり表面自由エネルギーが既知である液体数種を固体表面に滴下し、接触角を測定する。液体の界面自由エネルギーに対して接触角 θ もしくは $\cos\theta$ をプロットする。各プロットの延長線が $\cos\theta = 1$ に到達した際の液体界面自由エネルギーが固体の界面自由エネルギー(臨界表面張力)である。気液界面自由エネルギー γ_L は Wilhelmy 平板法、輪環法もしくは懸滴法から算出される [69] [70]。本実験では、気液界面自由エネルギー値は懸滴法を用いて、固気界面自由エネルギーは文献値を採用した。

懸滴法（ペンダント・ドロップ法）とは、Fig.3.2.3 のように、液体を細管から押し出し先端に懸滴を作成、懸滴の形状から界面自由エネルギーを算出する手法である。懸滴の形状は、液体の量、密度、界面自由エネルギーによって決定されたため、粘度の高い液体や熔融状態の高分子について、液体と液体の界面自由エネルギーを測定する際に有用な手段である。今回使用した方法では、懸滴の輪郭を Young-Laplace 理論曲線とフィッティングさせることでエネルギー値を算出した。

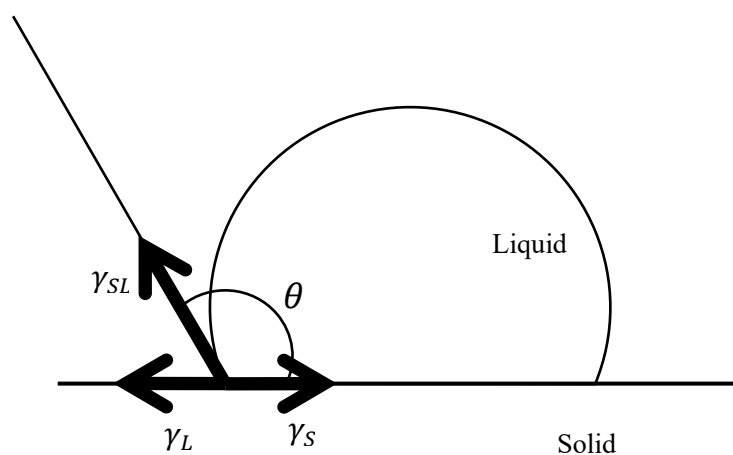


Fig. 3. 2. 2 Schematic diagram of static contact angle.

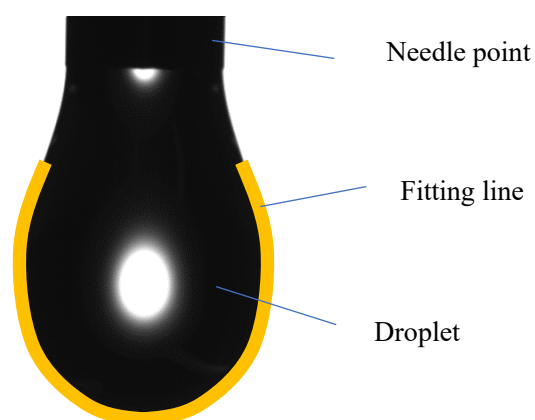


Fig. 3. 2. 3 Schematic diagram of suspension method.

3-2-6 ヒーリング特性の評価

クレーズ相を気体および液体の透過経路と見立てた場合、各物質の透過量および透過速度は透過経路の減少・消滅に対応する。ボイド内が空気相である場合は気体および液体の透過速度定数の変化から、透過経路およびボイド径の減少具合を推測することができる。この方法で得られるヒーリング特性データは、固体/空気界面を有するボイドのデータである。ボイド内に空気以外の物質を充填した場合、先に示した方法は使用できない。そこで、ボイド内部に空気以外の物質を充填した、ボイド界面自由エネルギーを変化させた際のヒーリング (ボイド閉孔) 温度を調査するため、電気抵抗率に着目した。試料断面方向に貫通したクレーズ内のボイドは気体・液体の透過経路として機能する。同じようにクレーズ相はイオン透過経路となり得る。ボイドが収縮・消滅すると、イオン透過量が減少し、電気抵抗率が上昇すると予想される。電気抵抗率の上昇から、ボイドの収縮・消滅具合を評価した。

クレーズ試料に対して、後述する有機溶媒性の液体に浸漬しボイド内部を液体に置換した。この状態で電気抵抗率の環境温度依存性を測定し、ボイド閉孔温度の界面自由エネルギー依存性を調査した。なお、本実験ではボイドの閉孔が進行・完了すると予想される 100°C 以上の環境下でもボイド界面が PP/液体である必要がある。そこで、沸点が高いプロピレンカーボネート (PC)、PC とジエチルカーボネート (DEC) の混合物 (混合比 = 5 : 1)、ジメチルスルホキシド (DMSO) の三種類を使用した。各溶液の界面自由エネルギーを 3-2-5 の手法にて算出した。値を Table 3. 2. 2 に示す。

電気抵抗率測定方法として、15×15 mm に切り出した試料を各電解液の塩化リチウム溶液 (0.05 mol/dm³) に一日以上浸漬させた。浸漬後、試料を取り出し、銅板 2 枚で挟み、固定した。この際、絶縁のためにゴムシートを銅板の外側に配置し、固定した。測定周波数を 100 kHz に設定した LCR メーター (三和電気計器、LCR700) にて電気抵抗値 (R) を測定した。その後、同一試料を塩化リチウム溶液に浸漬させた状態で任意の温度に設定した恒温槽内にて 15 分加熱し、再び抵抗率測定を行った。以下、試料が破膜するなど測定が行えなくなるまで、加熱温度を 10°C ずつ上昇させながら測定を繰り返した。電気抵抗率測定装置の概略図を Fig. 3. 2. 4 に示す。

Table 3. 2. 2 The interfacial free energy between solutions and polypropylene (PP).

Interfacial free energy between solution and PP	
	[mJ/m ²]
PC	6.30
PC : DEC = 5 : 1	3.99
DMSO	3.78
In air	28.5

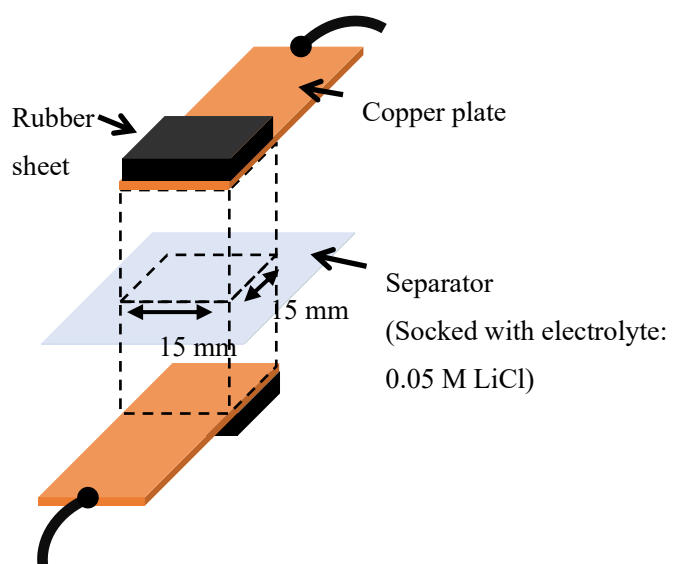


Fig. 3. 2. 4 Schematic diagram of electro conductivity measurement.

3-3 結果と考察

3-3-1 クレーズ内のボイド近傍の力学特性について

本研究で使用している試料に発生しているクレーズは、クレーズ相と非クレーズ相がマイクロメートルオーダーで周期的に繰り返されている。そのため、クレーズ相のみを取り出して特性を評価することは困難である。そこで、クレーズ相と非クレーズ相の力学特性の差異に着目した。高分子材料にクレーズが発生することで、高分子鎖の絡み合いが局所的に引き出され、ボイドとフィブリルが形成される。高分子鎖が引き出され、絡み合い密度が低下することで、高分子の弾性率が局所的に低下する。クレージング試料に対して張力を印加すると、弾性率が低下している箇所、つまりクレーズ相に張力が集中する。さらに、高分子の力学特性は試料温度に依存する。温度の上昇と共にクレーズ相内の高分子の力学強度は低下する。一方で、本研究で着目している、クレーズ内のボイドのラプラス圧（収縮力）は Young-Laplace の式に温度に関わる係数が存在しないことから、環境温度に依存することなく一定の値を保持すると考えられる。先行研究にてクレージングフィルムの破断応力とボイド単体のラプラス圧との比較を行っている [71]。しかし、破断応力に対してラプラス圧が大きく、二つの力のみでつり合いを説明することはできなかった。これらのことを踏まえ各温度での応力-ひずみ曲線の初期挙動に着目した。

Fig. 3. 3. 1 (a), (b) より、クレーズを発生させた試料にのみ曲線の低いひずみにて屈曲点が発現した。このクレージングフィルムにおける屈曲点の存在は高分子種に依らず見られた。また、環境温度によって屈曲点の応力は変化した。クレーズが発生した試料にのみこの屈曲点が発現し、環境温度依存性が確認できた。よって、第一降伏点はクレーズ内のボイド近傍の力学特性を反映した値であることが明らかとなった。ここで、屈曲点と一般的なフィルムの降伏点を区別するため、便宜的に屈曲点を「第一降伏点」、降伏点を「第二降伏点」と定義する。クレージングフィルムの第一降伏点の温度依存性を Fig. 3. 3. 2 (a), (b) に、第二降伏点の応力・ひずみとクレージングしていないフィルムの降伏応力・ひずみの温度依存性の比較を Fig. 3. 3. 2 (c), (d) に示す。Fig. 3. 3. 2 (c), (d) より、第二降伏応力は、クレーズの有無による違いがなく、温度の増加に伴い線形的に低下した。降伏ひずみの値は、クレーズが生じたことで高くなっている。ボイドの拡張による変形が先行して起こるためである。第二降伏点は高分子の塑性変形に伴う降伏点であり、第二降伏点での応力は環境温度依存性が高い。

一方、Fig. 3. 3. 2 (a) より、第二降伏点に比べ第一降伏ひずみは、温度依存性が無いことが分かる。また、Fig. 3. 3. 2 (b) より、第一降伏応力は、ヒーリング温度である 60°C を超えると急激に低下している。ヒーリング温度前後での試料の内部構造について比較すると、60°C 以上の試料では、ヒーリングが開始・進行している。つまり、クレーズ内のボイドが加熱によってヒーリングした試料を引っ張っている。一方で、60°C 以前の試料では、ヒーリン

グが開始していないことから、内部にボイドが存在している状態のものを引っ張っている。つまり、ヒーリング温度を境界として、試料内部構造は全く異なっており、引張に際した内部構造の変化の仕方も区別できるものと考えた。先行研究にて、一度ヒーリングしたボイドを再度延伸すると、再びボイドが開孔することが明らかとなっている。よって、第一降伏点の応力について、ヒーリング温度以上の場合、加熱によりヒーリングしたボイドが再開孔したことに由来すると予想できる。では、ボイドが存在している状態であるヒーリング前の試料に現れた応力が何に由来するかを考察する。本研究の中で使用しているクレージングフィルムは、クレージング処理の後、一日以上室温に静置したものである。Fig. 3. 2. 3 にて観察されたボイドは、クレーズ発生直後の構造とは異なっている。クレージングによってボイドが発生した直後には、発生と同時に自己収縮でヒーリングする、径の小さなボイドの存在が確認されている。つまり、60°C以下で発現した応力は、フィルムにクレージングを起こした直後に、室温で閉孔したボイドに由来する応力である。

室温でヒーリングしたボイドが引張によって再開孔することから、ヒーリング後の試料の引張で測定された応力は、発生と同時に室温でヒーリングしたボイドと加熱によってヒーリングしたボイドの影響が合算して現れている。ここで、Fig. 2. 3. 14 で測定したボイド径およびラプラス圧は、室温で存在したボイド、つまり、加熱によってヒーリングするボイドのみの値である。実測径から算出したラプラス圧と比較するためには、加熱によってヒーリングしたボイドのみの応力が必要である。Fig. 3. 3. 2 (b)のヒーリング温度以上の応力に対しての寄与分を求めなければならない。寄与分を算出するために、クレージング直後のフィルム表面画像と、静置した後の表面画像を基に、室温でヒーリングしたボイドの寄与分を算出したところ、全体の 50%であることが判明した。この結果から、加熱によってヒーリングしたボイドの寄与分もまた全体の 50%であることが明らかとなり、応力値は 1MPa であった。

ここで、上記応力は、引張試験の結果を基に得られた値である。つまり、フィルム全体に掛かっている応力である。全体に掛かっている応力からボイド一つ当たりの応力を算出するにあたって、クレーズ内ボイドの孔構造に着目する。クレージングフィルム内ボイドの径は数十 nm と非常に微細であり、クレーズ間隔も数 μm とごく狭いことから、クレーズ内のボイドはナノコンボジット中に分散するナノ粒子と同様のふるまいをすると推測される。ナノコンボジットに応力を印加すると、ナノ粒子が負担する応力は材料全体の平均値となる [72]。この考え方をクレーズ内のボイドに用いる。つまり、第一降伏点に到達するまでの範囲内では各場所に掛かる力は均一材料のように全体の平均値であると考えることができる。つまり、引張試験のようなマクロな測定で得られる値は、ラプラス圧を試料全体に対するボイド率分だけ試料全体に掛かっている値として観測されると推察できる。以上のことを踏まえ、単位体積当たり存在するボイドの数を考慮し、ボイド一つ当たりの応力を算出すると、8.3 MPa となった。この、第一降伏点の応力から算出した応力と、実測したボイド径から算出したラプラス圧である 8.7 MPa が非常に近い値となったことから、ボイドが

発生・閉孔する際の応力とラプラス圧、つまり界面自由エネルギーとの間に関係性があることが明らかとなった。

クレーズ内ボイドの持つラプラス圧 8.7 MPa について、フィルムの降伏応力と比較して小さな値となっている。つまり、バルクそのものを変形させる力は、8.7 MPa には備わっていない。しかし、クレーズ内部には多くの倍度が密集した形で存在している。つまり、ボイドの表面が支配的である。材料表面は融点やガラス転移温度が低いなど、バルクとは異なる性質を持っていることから、8.7 MPa 程度の応力であっても表面に対して十分に影響を与えることが出来ることが結果から明らかとなった。

また、ボイド近傍の力学特性について、クレーズの発生によってフィブリルが引き延ばされ、弾性率が 1.07 GPa から 0.081 GPa に低下している。このフィブリルに対して優先的に外部張力が付加される。また、クリープ試験にて、クレージングフィルムに第一降伏点の応力よりも小さな変形を印加したところ、加熱時に印加前の試料と同様のヒーリング挙動を示した。一方、第一降伏点を越えた応力を印加したところ、印加前の試料とは異なる、試料の伸長が発生した。これは、第一降伏点の応力以下では、ボイド近傍のフィブリルが応力の印加が解放されると印加前と同じ形態に戻る（弾性変形）。一方で、第一降伏点の応力以上の応力が印加されると、フィブリルは印加前と同じ状態には戻っていないと考えられる。第一降伏点の応力の前後で、フィブリルが弾性変形をするか塑性変形をするかが変化する。つまり、第一降伏点はボイドを形成するフィブリルの変形機構が弾性変形と塑性変形の境界であると考えられる。

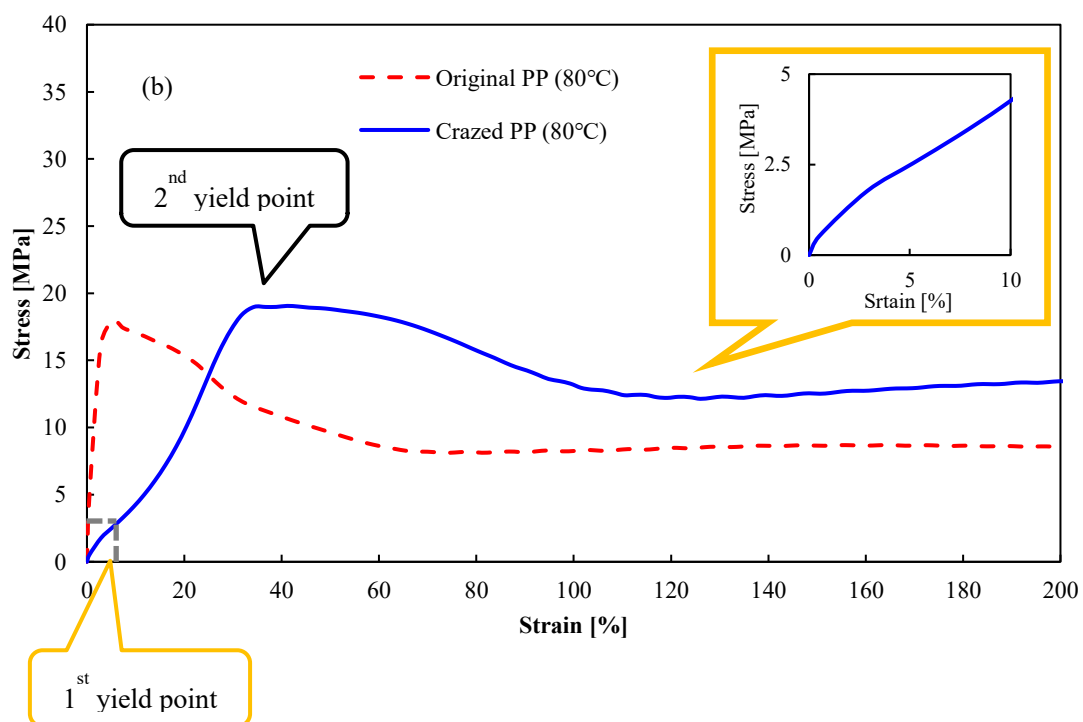
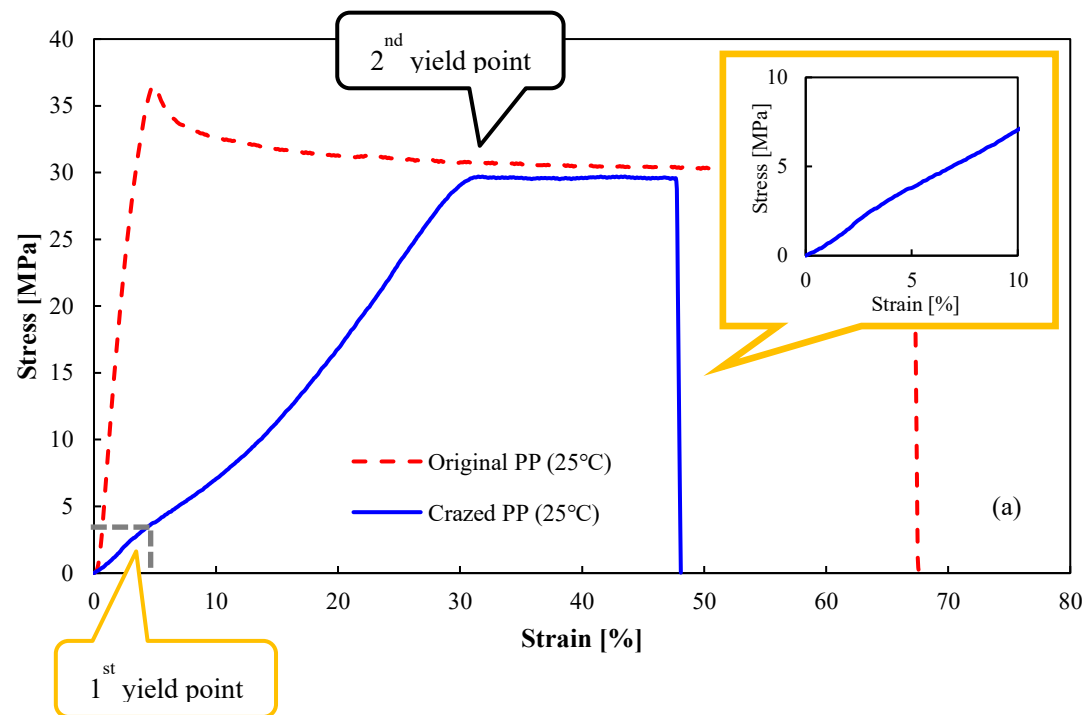
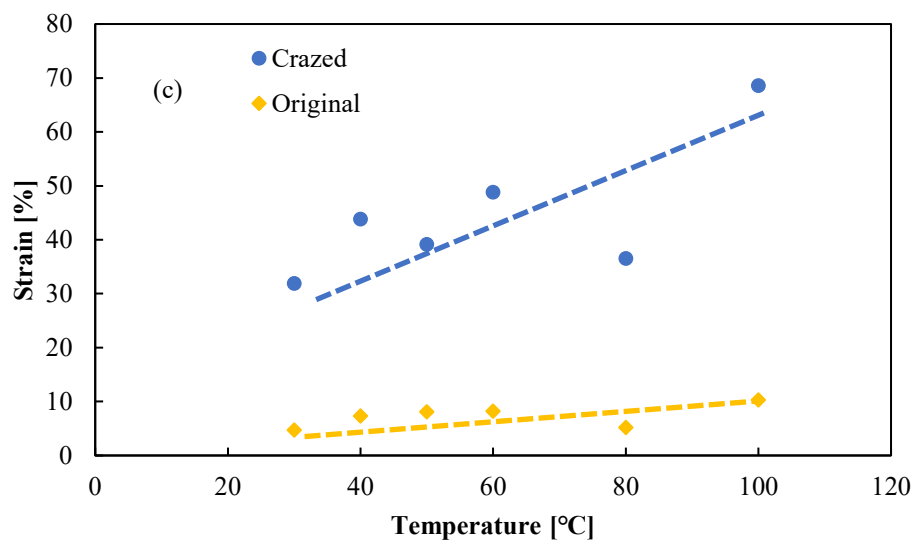
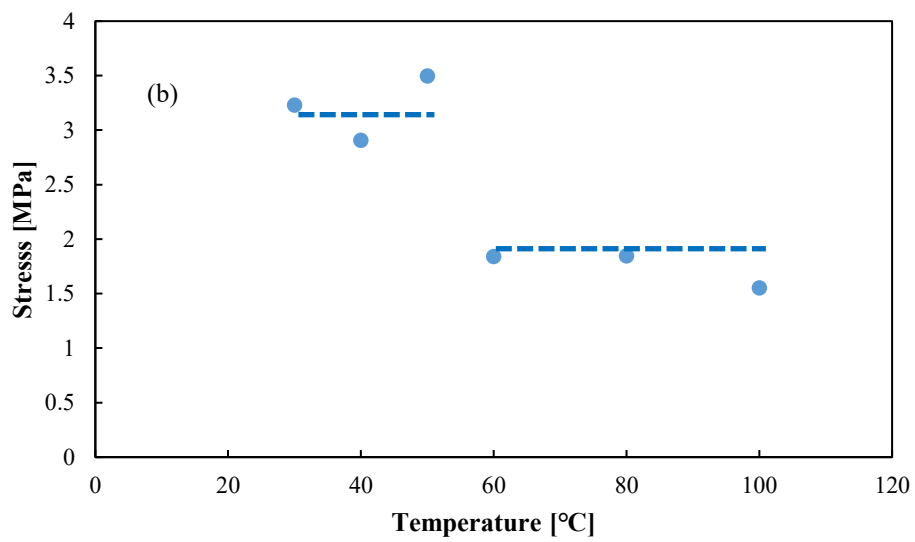
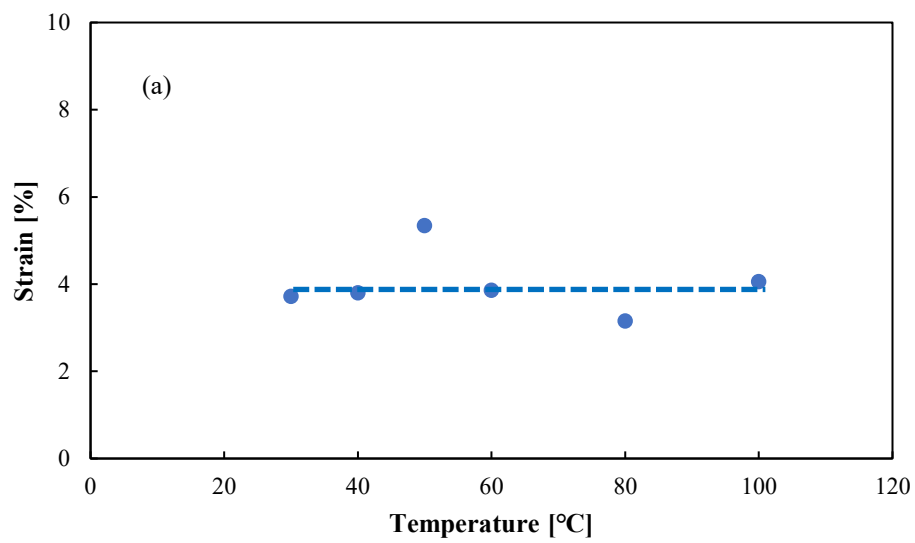


Fig. 3. 3. 1 Stress – Strain curves of crazed PP films at the temperature of (a) 25°C and (b) 80°C.



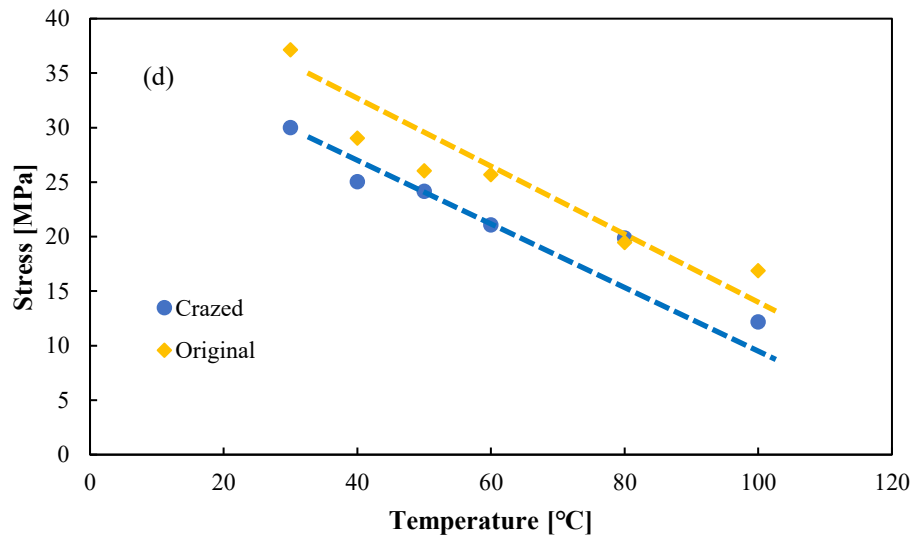
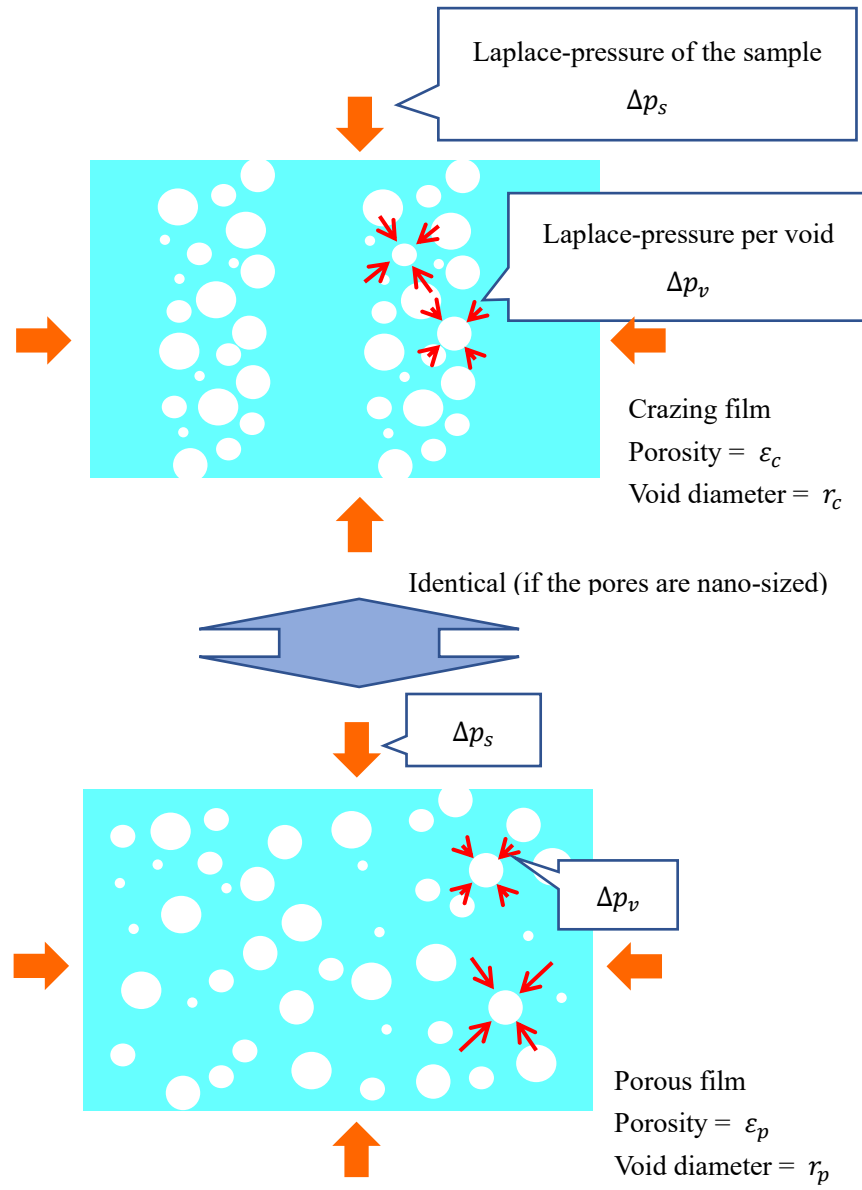


Fig. 3. 3. 2 Temperature dependence of crazed and original PP films at the value of (a) 1st yield strain, (b) 1st yield stress, (c) 2nd yield strain and (d) 2nd yield stress.



Porosity [%]: $\varepsilon_c = \varepsilon_p$
Void diameter [nm]: $r_c = r_p$

$$\Delta p_s = \Delta p_c \times \frac{\varepsilon_c}{100}$$

Fig. 3. 3. 3 Schematic diagrams of Laplace-pressure applied to the crazing film.

3-3-2 ボイド発生エネルギーと界面自由エネルギー

Wu らの先行報告によって、クレーズ発生応力は絡み合い密度と相関があることが示されている [39] [40] [41] [42] [43] [44] [45] [46]。ここで、実際にクレーズが発生する際の状況を再確認する。クレージング、つまりボイドが発生することは新たな界面が発生することである。クレーズの発生を破壊の初期現象であると考え、グリフィス理論による界面の影響も無視できないはずである [73]。新たな界面の発生に必要なエネルギーを外部から与えることで、クレーズひいてはクレーズ内のボイドは発生すると考えると、クレーズの発生条件の一つに界面エネルギーは大きく関わる。

本論文内で使用しているクレージング PP フィルムについて検討する。PP ($\gamma_{SV} = 29.4$ [mN/m]) フィルムに対して SEM によるクレーズ断面観察から実測した直径は $\phi = 13.4$ nm であった。高分子内の欠陥等を起点にこのボイド 1 つが発生するために必要な界面エネルギーは 3.69×10^{-14} mN/m、この値から算出された単位ボイド体積当たりの必要なラプラス圧は 13.1 MPa となった。この結果は、実測した PP フィルムへのクレーズ発生応力と同等の値となった。1 つのボイドが生成された後は欠陥や結晶、生成ボイドを起点に新たなボイドが生成されていくと推測する。界面自由エネルギーから算出されたボイド生成エネルギーとクレーズ発生応力が近い値となったことから、ボイドの発生に関して新たな界面を生成する際のエネルギーは無視できない関係であることが示唆される。

また、クレーズ発生理論から、PET へのクレージングも理論上は可能なはずである。しかし、PET は塑性破壊が脆性破壊よりも優先して発生する。また、実際にクレージングを試みたところ、力学試験で得られた降伏応力値よりも低い応力での処理にも関わらず室温条件下では降伏変形が発生、クレーズの発生に至らなかった。このことについて、クレージング時の応力と、PET フィルムに対して PP フィルムに発生したボイドと同径のボイドが発生するために必要な単位ボイド体積当たりの応力を比較すると、必要応力が 20.0 MPa であった。ここで、クレーズ発生時の曲げによる応力集中点に加わる応力の方向成分別の大きさを計算したところ、Fig. 3.3.4 より、クレーズ発生力となる垂直成分は 29 MPa、フィルムに対して延伸の力となる水平成分は 17.2 MPa であった。クレーズを発生させるためには試料に対するクレーズ発生応力が降伏応力を下回らなければならない。しかし、今回用いた PET フィルムはクレーズ発生点での降伏応力がボイド界面生成に必要なエネルギーを上回っている。これらの結果から、PET フィルムへのクレーズの発生が起こらなかったのではと考えられる。

ここまでの結果はすべてボイドの内部が空気相のものである。ボイド界面生成に必要なエネルギーを下げる方法として、ボイド界面の界面自由エネルギーを下げる、つまり、液体中でのクレージングを試みた。液体として水とテトラデカンを選定し、クレージングを行ったところ、テトラデカンを使用した場合、フィルム断面方向に貫通したクレーズの存在が確認された。ボイド内部を空気から水またはテトラデカンに置換した際の界面自由エネルギー

一、ボイド界面生成エネルギーおよび単位ボイド体積当たりの応力を Table 3. 3. 1 に示す。Table 3. 3. 1 より、ボイド内部を空気相からテトラデカンに置換することで界面自由エネルギーおよびボイド界面生成エネルギーは大きく減少、ボイド生成応力はクレーズ発生点での降伏応力を下回る結果となった。

これらの結果より、クレーズを発生させるにあたって、ボイド、つまり新たな界面生成は重要な要素であり、ボイドの界面自由エネルギーを制御することで、これまでにクレーズの発生が困難であるとされてきた高分子へのクレージングの可能性が広がった。

Table 3. 3 .1 Interfacial free energy of voids in the crazing PET and stress per void volume

	Interfacial free energy [mN/m]	Stress per unit volume of void [MPa]
H ₂ O	35.1	23.9
Tetradecane	2.97	9.31
Air	43.8	19.9

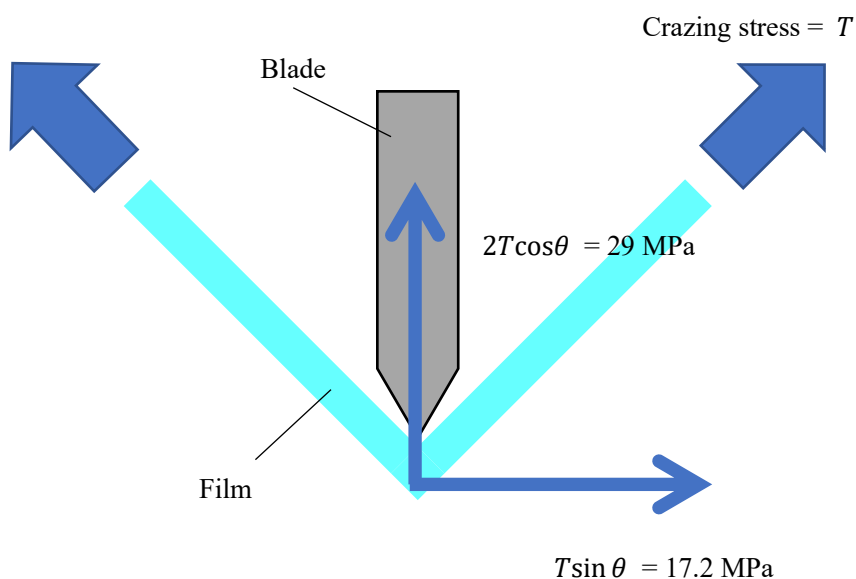


Fig. 3. 3. 4 Schematic diagram of stress decomposition near the blade.

3-3-3 界面自由エネルギーとヒーリング

クレーズ内のボイドは、常温常圧下において、ボイド自身のラプラス圧とボイド近傍樹脂の降伏応力の間のバランスによってその形状を維持していると考えられる。このことを踏まえ、ボイドのラプラス圧を変化させた際のヒーリング開始温度および電気抵抗率の温度依存性を測定、ヒーリング特性とラプラス圧の関連性を調査した。ヒーリング開始温度の判定について、加熱によってヒーリングが進行することでボイドが閉孔、イオン透過経路が減少・遮断され電気抵抗率が上昇すると予想される。本実験では電気抵抗率の変動がない低温域のグラフ接線と、電気抵抗率が上昇している高温域のグラフ接線の交点を「ヒーリング開始温度」と、電気抵抗率が室温での値の10倍となった温度を「ヒーリング完了温度」と定めた。概略図を Fig. 3.3.5 に示す。

各溶液でボイド内部を置換した試料の各温度での電気抵抗率、ラプラス圧およびヒーリング開始温度を Fig. 3.3.6、Table 3.3.2 に示す。Fig. 3.3.5 より、すべての溶液においてすべての溶液において液体浸漬前後それぞれの引張試験を行ったが、力学強度の低下は確認されなかった。よって、本実験で使用した溶液による膨潤は発生していない。

抵抗率の温度依存性について、すべての溶液について、ある温度を境界として抵抗率が著しく増大した。また、先に述べた手法にて算出したヒーリング開始温度について、すべての溶液においてボイド内が空気であった際のヒーリング開始温度である 60°C より高くなった。また、Table 3.3.2 より、界面自由エネルギーの低下とともにヒーリング開始温度が上昇した。ここで、クレーズ内のボイドは、自身の界面自由エネルギーに起因するラプラス圧がボイド近傍のフィブリルが変形する力、つまり第一降伏応力を上回った際に収縮・消滅する。ボイド内部を電解液で満たしたことで、ボイド界面が「PP/空気相」から「PP/電解溶液」変化、ボイド界面自由エネルギー値が減少することでボイドのラプラス圧も減少し、自己収縮力が低下した。よってクレーズ内のボイドがラプラス圧によってヒーリングする。つまり、界面が「PP/電解液」であるボイドのラプラス圧が、第一降伏点の応力よりも大きくなるためには、「PP/空気相」である状態よりも PP の力学強度が低下しなければならない。熱可塑性樹脂である PP は環境温度の上昇と共に力学強度が減少する。このことから、ヒーリング開始温度がより力学強度が低下する高温側にシフトしたと考えられる。2-3-3 の Fig. 2.3.10 より、ヒーリング温度は高分子の種類に左右されないことから、PP にとどまらず、ボイドとマトリックスの界面自由エネルギーを制御することでボイドのヒーリング温度を制御することが可能である。

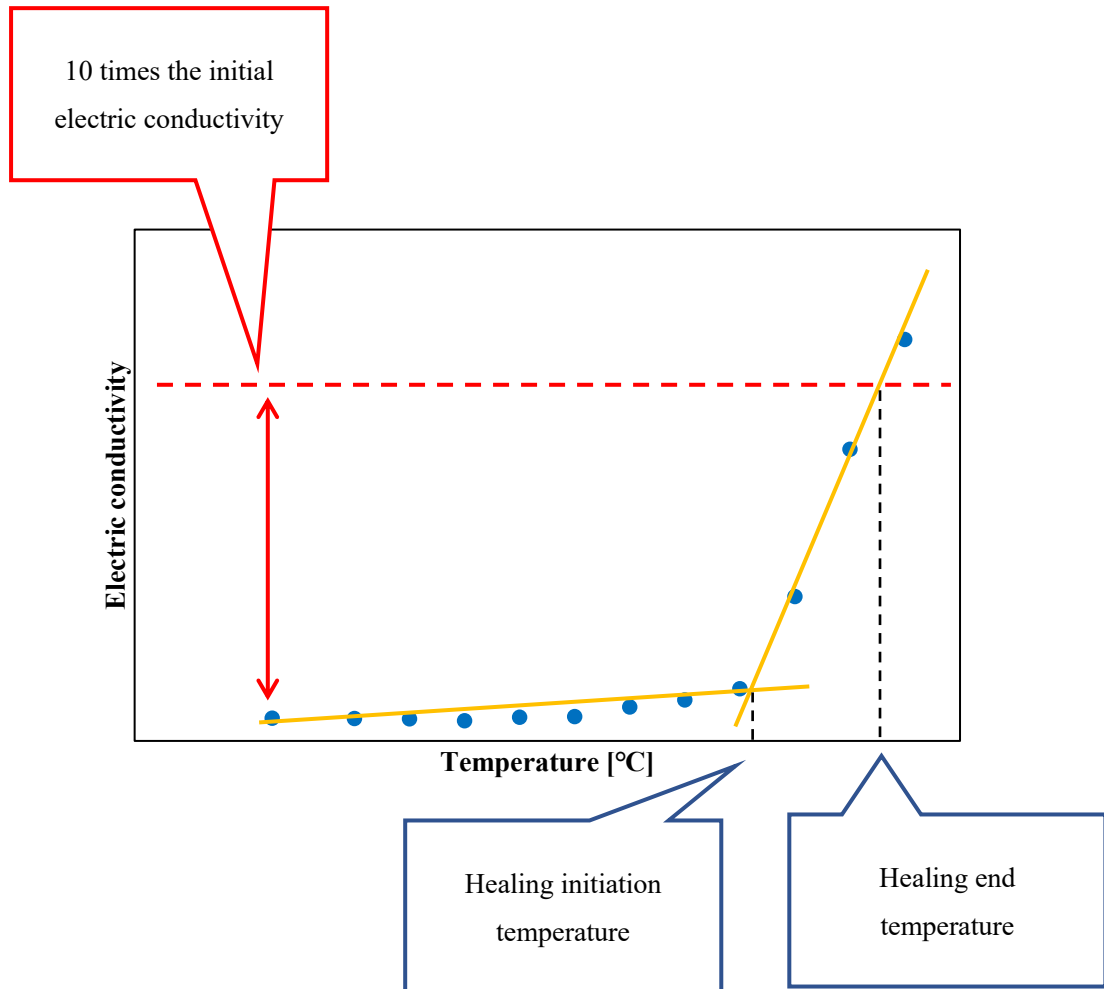


Fig. 3. 3. 5 Schematic diagrams for determining the initiation and completed temperature of healing.

(Initiation temperature: temperature of intersection of tangents with different slopes.
End temperature: temperature at which 10 times the initial electric conductivity.)

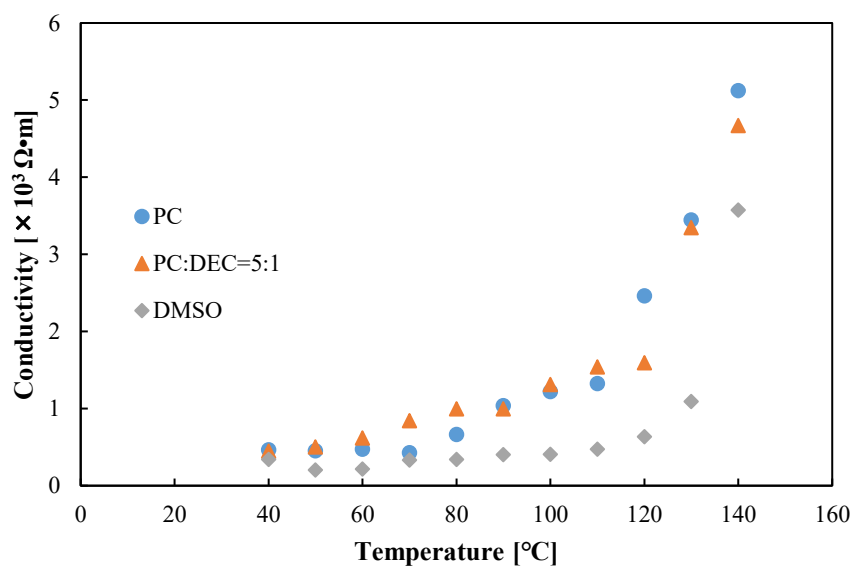


Fig. 3. 3. 6 The solvent dependence of healing temperature in crazed PP films.

Table 3. 3. 2 Interfacial free energy of PP/void interface and healing temperature of each conditions

	Interfacial free energy [mJ/m ²]	Healing temperature [°C]
PC	6.30	110
PC : DEC = 5 : 1	3.99	120
DMSO	3.78	130
In air	28.5	60

3-4 結論

クレーズ相の生成・成長に関して、高分子の分子鎖の絡み合いと剛直性に依存すると報告されている。これらに対して、本章では、クレーズの発生と、新規界面であるボイドの生成エネルギーとの関連性に着目した。また、ボイドは自身の界面自由エネルギーによって収縮・消滅する方向へ力がはたらいている。この力に対して、外部応力が印加された際の試料の応力とひずみ挙動を観察し、ラプラス圧との関係について調査した。

- ・試料に対して応力を印加すると、クレージングフィルムにのみ、試料変形の初期段階に降伏点（第一降伏点）が発現した。降伏点の有無はクレージングの有無にのみ依存した。クレージング条件に対する依存性は無い。これは、クレーズ相内ボイドの存在に起因する。

- ・降伏点のひずみについて、高分子材料自身の降伏点のひずみは温度の上昇と共に増大した。一方、第一降伏点のひずみに環境温度依存性は発現しなかった。

- ・降伏点の応力について、高分子自身の降伏点の応力は温度の上昇と共に減少した。また、クレージングの有無に関わらず傾向は変化しなかった。一方、第一降伏点の応力はヒーリング開始温度である 60°C に到達すると急激に減少した。

- ・クレージングフィルムに関して、第一降伏点前後では応力-ひずみ曲線の挙動が異なった。クレーズ相内ボイド近傍は、クレーズの発生によってフィブリルが引き延ばされ、局所的に弾性率が低下している。よって、外部張力はフィブリルに優先的に印加される。高分子鎖であるフィブリルは弾性変形も可能であるが、許容範囲を超えた張力下では塑性変形となる。つまり、第一降伏点の応力はフィブリルの変形機構が弾性変形と塑性変形いずれになるかの境界である。

また、クレーズ相内ボイドの界面自由エネルギーを変化させた際のクレージングおよびヒーリング挙動について、以下の知見が得られた。

- ・空気中では降伏変形が先行する PET フィルムにおいて、液体中でのクレージングによりクレーズが発生した。クレーズ発生の有無を、分子鎖の絡み合いから検証する Wu の式では、PET へのクレージングはできないと導かれる。よって、クレージングには高分子鎖の絡み合いと共にボイド発生時の界面自由エネルギーが大きく影響する。

- ・液体中でのヒーリング開始温度は、空気中のもの（60°C）と比べ高温側にシフトした。ヒーリング開始温度のシフト量は、試料と液体の固液界面自由エネルギーの大きさに対して負の相関関係を持った。これは、ボイドの収縮力であるラプラス圧が変化したことによる。ボイド径が同値の場合、ラプラス圧の大きさと界面自由エネルギーの大きさは正の相関を持つ。

ボイドの界面自由エネルギーが低下すると、ボイドの収縮力も低下する。ボイドは自身の収縮力が周囲の力学強度を上回った時に閉孔する。ボイドの収縮力が低下したため、周囲の力学強度がより低くなる条件であるより高温側でヒーリングが開始・進行した。これらから、ボイドの界面自由エネルギーを制御することで、ヒーリング温度の制御が可能である。

第4章 高分子の変形と界面自由エネルギー

4-1-1 緒言

クレーズ内のボイドの特徴的な性質として、試料温度の上昇とともにヒーリングによりボイドが閉孔・消滅することが挙げられる。ボイドが閉孔することで試料全体の寸法の変化が見られる。このボイド収縮によって、縞状に発生しているクレーズ相では、その長さ方向対して垂直方向に収縮力が生じる。

第3章では、クレーズ内のボイド近傍の力学的バランスを調査した。その際、印加された応力がボイドのみで負担できる範囲、つまりボイド自身が延伸によって変形しない応力の範囲に着目し議論を行ってきた。では、上記応力を超える、より大きな応力を印加した場合、ボイドおよびクレージングフィルム全体の挙動はどのように変化するのか、印加応力、環境温度および応力印加時間依存性を調査した。

4-1-2 クレーズ相変形の温度依存性の評価

高分子は、粘弾性体であり弾性と粘性の性質を兼ね備えている。また、高分子の粘弾性は無機物や金属に比べ、室温から 200℃程度の比較的低温度範囲で顕著に見ることができる。粘弾性挙動には「クリープ挙動」や「応力緩和挙動」が存在し、各々温度依存性を有している。

クリープ挙動について、通常、試験片に一定の荷重を印加した場合、印加荷重に対応した変形を示し、それ以上の変形は発生しない。しかし、高温条件下では緩やかな変形が持続される。これが「クリープ現象」である。実際の試験では、試験片に荷重を印加すると瞬間的にひずみ量が増加、その後は時間経過とともに一定のひずみ量で変形する。これが「クリープひずみ」である。変化したクリープひずみと元の形状との比率は「クリープ率」と呼称される。時間軸に対してひずみ量をプロットした曲線を Fig. 4.2.1 に示す。印加荷重が低い場合、クリープひずみは一定の値まで増加した後、漸近する。印加荷重が大きい場合、時間経過とともにクリープひずみは増加、クリープひずみの増加限界に達すると試料は破断する。その点が「クリープ限界」である。クリープ特性は、高温・高圧条件下での材料の耐久性や材料の寿命予測に活用可能である。

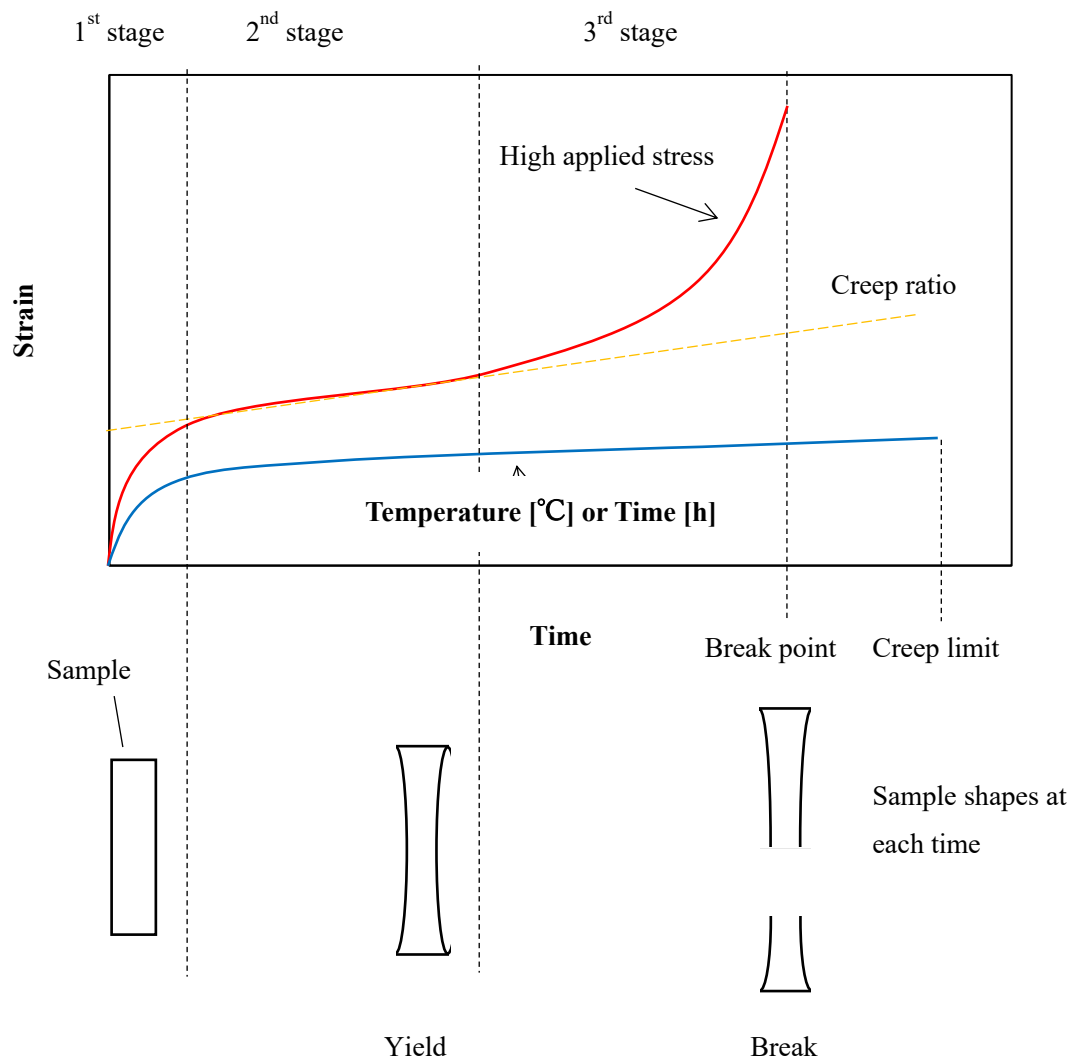


Fig. 4. 1. 1 Creep property of polymer and sample shape for each point.

4-2 実験

4-2-1 試料

試料として 1-2-1 で示した PP フィルムを使用した。

4-2-2 クレージング条件

2-2-2-2 と同様の手法にて、Table 2. 2. 4 内の PP(2)の条件でクレージングを施したフィルムを使用した。

4-2-3 クレーズ相の成長処理条件

クレージングを施したフィルムに対して、クレージング方向に引張荷重を加え熱処理（以下クリープ）を行った。40×40 mm に切り出したフィルムの両端をクランプで固定し、錘を取り付けた後、任意の温度に保持した恒温槽内で目的のひずみ値になるまで静置した。条件を Table 4. 2. 2 に示す。以下、クレーズ相成長処理を施したフィルムを「クレーズ成長フィルム」と呼称する。

Table 4. 2. 2 Conditions of craze growth process

Temperature [°C]	80
Stress [MPa]	8, 14
Creep ratio [-]	1.5

4-2-4 ボイド収縮特性の評価

環境温度を変化させた際、ボイドの閉孔が発生すると試料全体の寸法変化が生じる。また、フィルム作製時の残留応力による寸法変化も確認されるはずである。そこで、各フィルムの寸法変化をクリープ測定と同様の手法にて調査した。

測定方法として、クレージング前後の PP フィルムを動的粘弾性装置に取り付け、クレーズ内のボイドのヒーリングが進行する温度帯に試料を静置、時間経過による変位を測定した。さらに、クレーズ発生フィルムについて、任意の応力を印加した状態での変位挙動の測定を行った。測定条件を Table 4. 2. 1 に示す。

Table 4. 2. 1 Conditions of creep measurement

Initial tension [N]	0.001
Temperature [°C]	80
Time [min]	30
Applied tension [MPa]	0-12

4-2-5 クレーズ形態の評価

クレージングおよびクレーズ成長フィルムの表面およびクレーズ形態を、1-2-3 と同様に走査型電子顕微鏡にて観察した。

4-2-6 クレーズ内のボイド構造の評価 -ガス吸着法、気液透過法-

試料内ボイド径をガス吸着法と気体および液体透過試験から算出し、ボイド構造評価を試みた。

クレーズ内部は断面観察画像 (Fig. 4. 2. 1) から分かるように、ナノサイズのボイドが隣接・連結した状態で試料断面方向に連なっている。つまり、クレーズ内のボイドには、試料断面方向に貫通し気体や液体の透過経路と成り得る連結孔 (open pore) と試料の表面から反対側に繋がっていない独立孔 (closed pore) に分けられる。本実験では二者のボイド径を算出し比較するために、ガス吸着法で貫通・非貫通孔を合算した径を、気液透過速度定数比から貫通孔径を導出する。

ガス吸着法 [74]とは、表面積測定および細孔分布測定法として用いられるもので、物理吸着によるものである。細孔内部で吸着される気体分子 (吸着質) が多くなると吸着質は液体として存在することがある。これは毛管凝縮と呼ばれている。この毛管凝縮段階においては Kelvin の式

$$\ln(p/p_0) = -2V_L\gamma\cos\theta/r_pRT \quad (4. 1)$$

が成立する [75]。 p/p_0 は相対圧 (p : 測定圧力、 p_0 : 飽和蒸気圧)、 V_L は毛管凝縮によって液化したガス分子のモル体積、 γ は表面張力、 θ は接触角、 r_p は細孔半径、 R は気体定数、 T は絶対温度である。本研究で扱っている細孔径が数〜数十 nm 程度の細孔の分布測定はこの現象を利用している。式(4. 1)をもとに、ある相対圧 p/p_0 における細孔容積と細孔半径 r_p をガス吸着量から解析し、これらの関係をプロットしたものが細孔分布プロットとなる [76]。本実験では、吸着質として窒素ガスを使用した。各条件で処理を行ったフィルムを測定管に詰めたものを測定試料とし、フィルム同士の隙間と思われるマイクロメートルオーダーの値を測定結果から除外した。

気体および液体の透過速度定数の測定は 3-2-4 と同様の手法を用いた [65] [66] [67] [68]。得られた数値を基にボイド径、単位面積当たりのボイド数、曲路率を算出した。ここで、曲路率とは透過経路の直進性を表す指標であり、算出された数値が 1 に近いほど経路がより直線的であること示す。クレーズ内のボイドは試料の一部にボイドが配列し、その形態が一定周期で繰り返されている。このことから、一般的な高分子多孔材料と比べ、曲路率が低く、

より直進的な透過経路を有していると推測される。

クリープの有無、クリープ条件によってボイド径、ボイド数そして曲路率に変化が表れるか否か、それぞれの変化の傾向とクリープ条件との相関性を調査した。

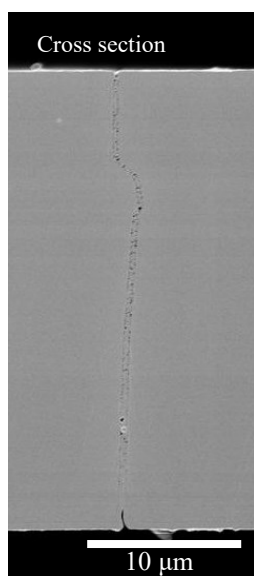


Fig. 4. 2. 1 Cross section image of crazed PP film.

4-3 結果と考察

4-3-1 クリープ特性の評価

クレージングフィルムに関して、環境温度の上昇とともにクレーズ相内ボイドの閉孔が進行する。これまでに確認しているクレーズ内のボイドのヒーリングは、外部からの印加応力が存在しない条件のみであった。ボイドのヒーリングが進行している温度条件において、外部から応力を印加した際の試料形態や試料形状変化の時間および印加応力依存性を調査した。

本研究で使用している PP フィルムおよびクレージング前後のフィルムのクリープ特性を調査した。なお、応力印加に伴う弾性変形の値は除いた。Fig. 4. 3. 1 より、本試験にて使用した PP フィルムは試験温度内では試料の変形は確認されなかった。このことは、未処理試料内には残留応力がほとんど存在しなかったことを示している。クレージングフィルムを加熱条件下に静置したところ、明確な変位の減少、つまりクレーズ内のボイドの閉孔が確認された。残留応力がほとんど存在しない試料であるにも関わらず、ボイドの閉孔が発生したことから、閉孔が残留応力によって発生するとは考えにくい。また、外部から応力を印加した状態で同様の試験を行ったところ、印加応力の大きさによって試料の変形の形状が大きく異なった。4~8 MPa の応力を印加すると、試料フィルムは降伏を起こさず均一に延伸が起こった。一方で 12 MPa 以上印加すると降伏変形を伴った破断に進展した。

ここで、本実験では、外部応力を印加しない条件ではクレーズ内のボイドの収縮・閉孔が発生・進行する温度帯にて測定をしている。室温条件下と比較すると、基材高分子の柔軟性やボイド近傍の高分子鎖の運動性などの力学特性が変化している。これは、ヒーリングが進行する温度でクレージングフィルムの第一降伏点の応力や基材自身の弾性率が大きく低下した結果(Fig. 3. 3. 2 (b)、Fig. 3. 3. 1)からも明らかである。これらから、本来ボイドが閉孔する温度であっても、外部から応力を印加することで、ボイド閉孔による試料全体の収縮が起こらないことが判明した。これらの結果から、ボイドの収縮力と外部応力のバランスが非常に重要であると推察される。応力印加によるクレージングフィルムのヒーリング挙動について、以下の点に着目する。

試験後の試料片の形状観察から、形状は印加応力の大きさによって異なっていた。応力を印加しなかった場合、クレージングフィルムは収縮した。これは、加熱によってボイドが閉孔し、ボイドが占有していた体積分が収縮したためである。印加応力が 8~12 MPa では、基材高分子の変形（ネッキング）が発生した。クレージングフィルムは、クレーズ相の発生によって弾性率が 1/3 に低下している。外部からの応力は弾性率の低いクレーズ相に優先して印加され、非クレーズ相に伝搬し、試料全体が降伏変形をした。一方、印加応力が 4~8 MPa では、試料全体が均一に伸長し、降伏変形しなかった。これらの結果から、印加応力が 4~8 MPa では、基材高分子全体の変形とは異なる変形機構を有していると考えられる。

つまり、力学特性がより脆弱なクレーズ相で優先的に変形が発生・進展したものと予測される。一方、印加応力が 12 MPa の場合、印加応力をクレーズ相のみでは支えることができないため、クレーズ相のみならず基材高分子の変形が同時に進展、降伏変形の後に破断したと考えられる。

印加応力が比較的小さな条件では、弾性率が低下しているクレーズ相に応力が集中しクリープ変形が発生する。試料の一部のみの変形のため、降伏に代表される基材の変形を伴う形状変化は発生しない。しかし、クレーズ相のみで支えきれない応力が印加された際はクレーズ相のみならず基材高分子も同時に変形し、破断へ進展する。このように、クレーズ相の変形と基材を伴った変形の境界は、クリープ測定の結果から 8 MPa と 12 MPa の間であり、この数値はクレーズ内のボイドが有している平均ラプラス圧である 8.7 MPa が該当する。前述したボイド近傍での弾性変形・塑性変形の境界点には温度依存性が存在し、クリープ測定温度での第一降伏点の応力である 1.8 MPa になる。一方、基材自身が降伏・破断する境界点はボイド自身のラプラス圧が起因しており、クレーズ内のボイド径が同一であれば境界点の応力も同一の値となる。

前章で示したように、クレージング PP フィルムのボイドが有する平均ラプラス圧は 8.7 MPa であった。ここで、室温条件下での第一降伏点の示す物性について、室温条件下でのクレーズ相内はクレージングによって発現したボイドが多数存在している。フィルムのクレーズ相断面付近の画像から、ボイド同士が密に隣接している様子を観察している。つまり、クレーズ相内ボイドの収縮や拡張には、少なからずボイド間の相互作用が生じると予想される。前述したように、クレーズ相はボイドの発生によって弾性率が著しく低下している。つまり、外部から印加された応力はクレーズ相に優先して印加される。印加された応力によるクレーズ相内構造の変形は、応力を印加したごく初期に発生すると考えられる。ここで、クレーズ相内のフィブリルは高分子鎖の束であるから、一定の応力範囲内では弾性変形をし、範囲を超えた応力では塑性変形をする。高分子フィルムの引張試験時には、これら二つの変形が切り替わった際の応力-ひずみ曲線上には降伏点が発現する。これらから、応力が加えられた際に測定される初期挙動は、クレーズ相内ボイドの集合体が弾性変形から塑性変形に切り替わる際の応力に該当すると推測した。つまり、第一降伏点の応力に満たない応力が印加された条件では、クレーズ内のボイド全体は弾性変形の範囲内であり、印加応力を除去すると応力印加前と同じ形態へと回復可能である。一方、第一降伏点の応力を超えた応力が印加された条件では、ボイド全体は塑性変形となる。応力-ひずみ曲線から得られた傾向と応力を印加した際のクリープ測定での応力依存性の傾向が一致した。

基材自身の降伏・破断境界点である、個々のボイドが有するラプラス圧値を超えた応力を印加すると、ボイドは拡張されクラックから破断へと進展すると考えられる。逆に個々のボイドが有するラプラス圧値以下の応力の印加であれば、4 MPa や 8 MPa の応力を印加してもボイドは拡張されずフィルムに応力を印加することが可能である。

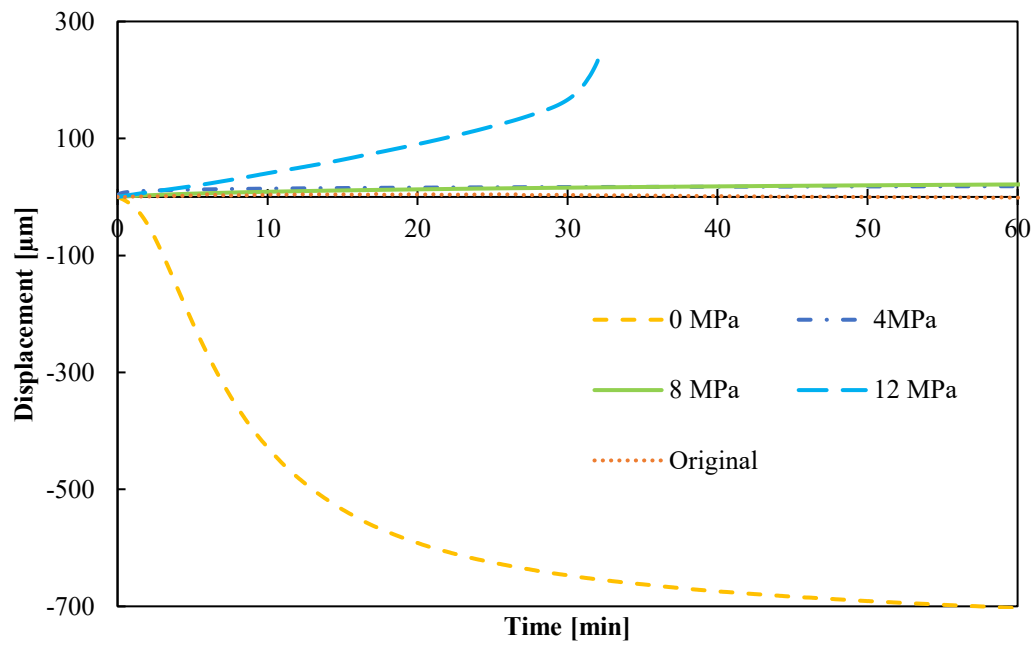


Fig. 4. 3. 1 Shrinkage properties of crazed or original samples (applied stress = 0-12 MPa).
Thermal shrinkage of sample (non-craze) itself or void in craze.

4-3-2 クリープ前後でのクレーズ形態変化

前節にてクレージングフィルムの変形形態は印加応力によって大きく異なることが判明した。また、印加応力の大きさによって、降伏変形の発生の有無など試料の変形時の形態が異なった。クレージングフィルムでは、クレーズの発生によって局所的に力学弾性率が低下している。つまり、応力が印加されるとクレーズ相およびボイド近傍のフィブリルに応力が集中するはずである。クリープ後の試料形態観察から、印加応力の大きさによっては、降伏変形することなく試料長が増加するものも確認された。試料長および試料形状が変化することで、クレーズ相内の構造もまた変化すると考えられる。そこで、クリープ後の試料について試料の伸長に伴う降伏の有無と試料構造との差異について、本項ではクリープ前後の試料の表面および断面 SEM 観察、表面観察画像から算出した各条件でのクレーズ幅、間隔、試料全体に対するクレーズの割合および気孔率を測定、クリープ後の試料形態との相関関係を調査した。

クリープ時の印加応力について、前項の Fig. 4. 3. 1 のクリープ曲線を参考に、降伏を起こさず試料全体が均一に伸長した 8 MPa の応力と、時間経過とともに降伏変形し破断した 14 MPa の応力を採用した。Fig. 4. 3. 2 (a) - (c) より、印加応力によってクリープ後のクレーズ相の表面構造は大きく異なった。Fig. 4. 3. 2 (a), (b) より、印加応力 8 MPa ではクレーズ相領域が大幅に増加、また、クレーズ相の両端 (Fig. 4. 3. 2 (a), (b) の白線部) に該当する部分に乱れや分岐が無く、クレーズを起点としたクラックなどの破壊現象は発生しなかった。一方、Fig. 4. 3. 2 (a), (c) より、降伏変形した試料ではクレーズ相を中心に凹凸のある構造へと変化した。また、Fig. 4. 3. 3 より、クリープ応力 8 MPa のクレーズ相内部は拡張したクレーズ相全体にボイドが分布していた。クリープ前のクレーズ相断面構造と比較して、延伸に伴うボイドの合一化などボイド径が著しく増大した様子は確認されなかった。

さらに、クリープ前後でのクレーズ幅・間隔を比較すると、Fig. 4. 3. 4 より、8 MPa でクリープしたクレーズはクレーズ間隔が変化することなく幅のみが大幅に増加したが、14 MPa のものは、クレーズ幅の平均値は先に述べた 8 MPa のものと同様の变化をしたが、クレーズ間隔はクリープ前のものと比較して減少した。クレージングフィルムのクレーズ相形態の印加応力依存性は、Fig. 4. 3. 1 にて示した、経過時間に対する試料長変化の応力依存性に共通性があった。

ここで、前節で述べた「基材自身の降伏・破断境界点である、個々のボイドが有するラプラス圧値」に着目する。単一のボイドが有するラプラス圧よりも小さな応力の印加であれば、応力は既存のクレーズ相にのみ印加、構造変化がクレーズ相内で完結するため、非クレーズ相はクリープ前後で変化がない。一方、個々のボイドが有するラプラス圧を超えた応力を印加した場合、クリープによる外部応力の印加でクレーズ相のみならず非クレーズ相にまで形態変化が伝搬、降伏・破断に進展し得ると考えられる。また、Fig. 4. 3. 5 よりフィルム全体に占めるクレーズ相割合はクリープ条件の異なる二者の間に差が生じたが、気孔率はほ

ば横ばいの数値となった。本実験では、クリープ後の試料のひずみ量が同一となるような条件を採用している。これらの条件および結果より、クリープの印加応力と単一ボイドラプラス圧の大小関係によってクレーズ内のボイドの形態大きく異なることが示唆される。

クリープ前後でのクレーズ相内ボイドについて、Fig. 4.3.4、Fig. 4.3.5 よりクレージングフィルムと比較してクレーズ領域や気孔率が上昇し、Fig. 4.3.3 より断面観察から大幅なボイド同士の結合や拡張が確認されなかったことから、条件次第では、従来の高分子のような延伸による内部形態の変化が発生せず、クレーズ相が内部形態を維持した状態で成長したことが示唆される。

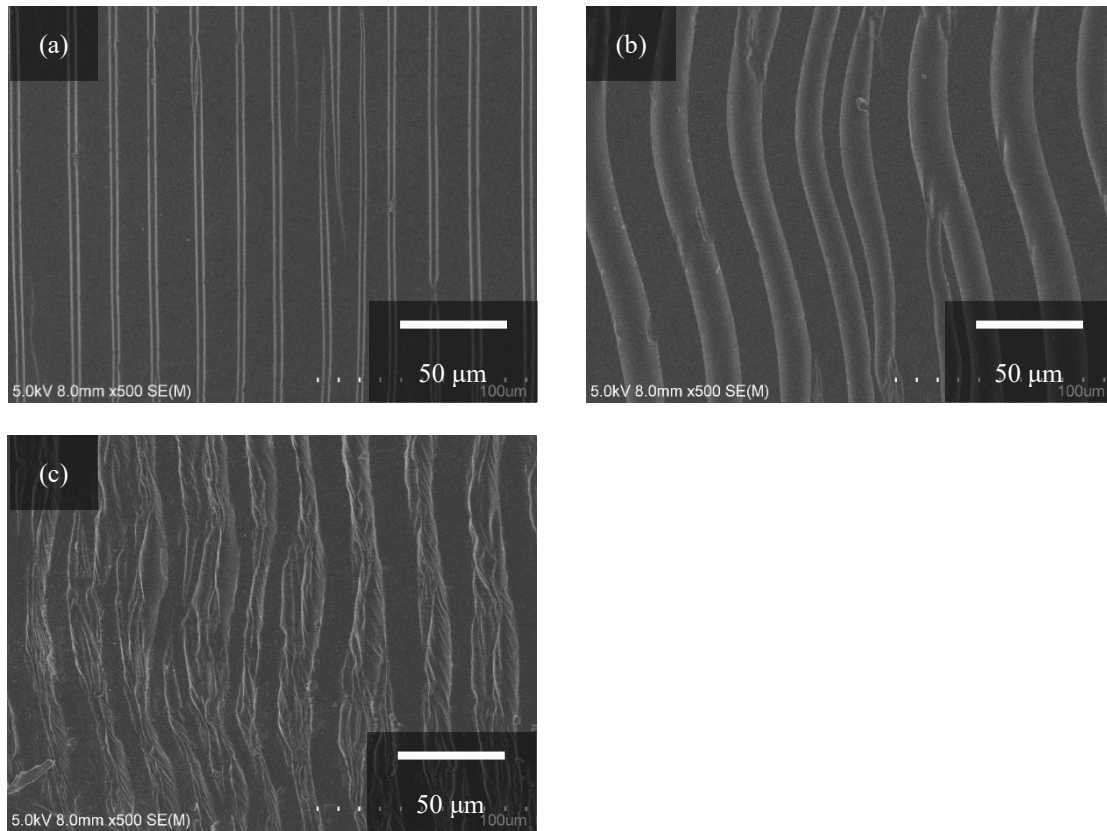


Fig. 4. 3. 2 Surface images of PP films by SEM. (a) as crazing (b) craze growth (8 MPa) (c) craze growth (14 MPa)

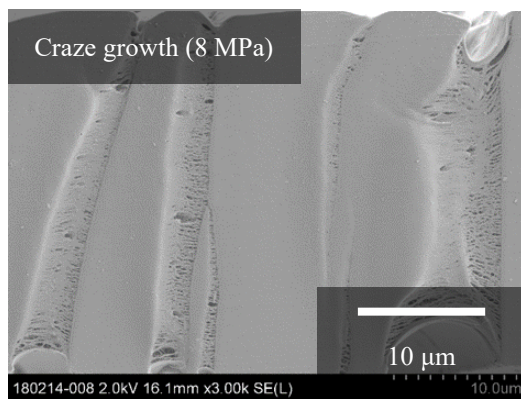


Fig. 4. 3. 3 Cross sectional image of craze growth (8 MPa) by SEM.

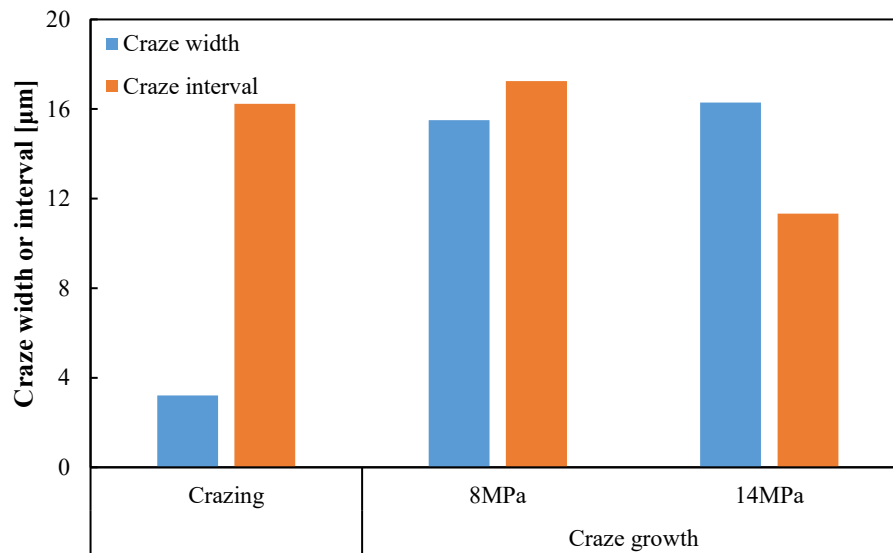


Fig. 4. 3. 4 Craze interval and width in each condition. (measured by SEM images).

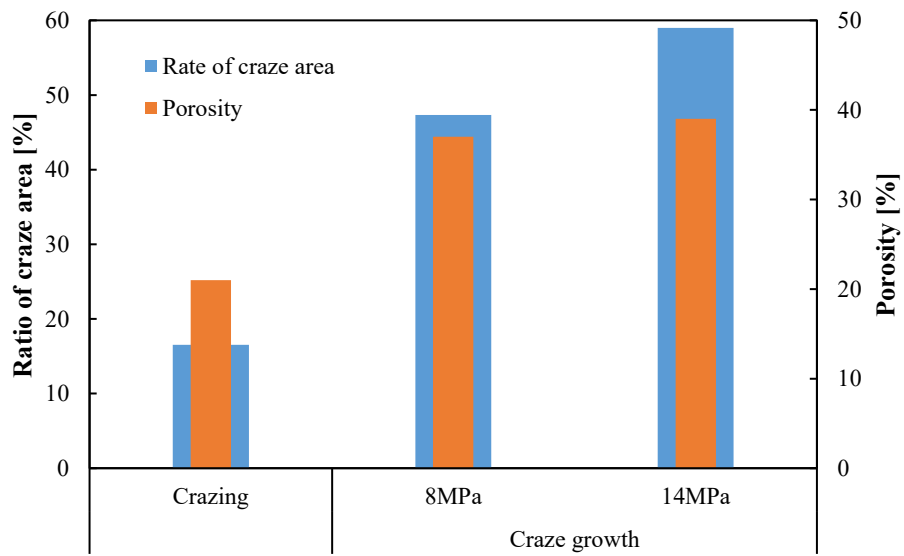


Fig. 4. 3. 5 Rate of craze area and porosity in each condition. (measured by SEM images).

4-3-3 クレーズ相変形によるボイド構造変化

前章にて、加熱条件下において、クレーズ内のボイドの有するラプラス圧と外部から印加される応力の大小関係によるクレージングフィルムの試料形態が変化した。また、クレーズ成長フィルムの断面 SEM 画像から、処理前後でボイドの大きさが著しく変化しておらず、クレーズ相が成長した様子も確認された。このクレーズ相の成長について、加熱条件下での応力の印加によるクレーズ相内の多孔構造の変化について調査した。クリープを行った試料に対して、二種類の測定方法で多孔構造を評価した。

多孔材料内部構造を調査する際に用いる測定方法としてガス吸着法がある。ガス吸着法は試料断面方向への貫通の有無に関わらず測定が可能である。しかし、高分子フィルムの内部構造を測定するためには、測定容器内に試料を充填するために多量の試料が必要となる。また、フィルムを充填した際の隙間が測定結果内に含まれてしまうなどの問題点も存在している。そこで、より少量の試料で測定可能な方法として、試料に対して気体および液体を透過させ、透過速度定数の比から多孔構造を算出した。

ガス吸着法は貫通孔・非貫通孔どちらの測定も可能であるが、気体と液体の透過速度係数(以下、気液透過速度係数)の比を用いる方法は貫通孔のみが算出される。まず、これらの測定方法の違いによって結果に差が生じるか否か確認を行った。Table 4. 3. 1 より、クレージングフィルムとクレーズ成長フィルムそれぞれのボイド径は 30 nm と 33 nm、Fig. 4. 3. 6 より 34 nm と 33 nm と、両者に明確な差は確認されなかった。この結果から、気液透過速度係数の比から算出されるボイド径などの多孔構造形態は信頼できる値である。また、クレージングおよびクレーズ成長フィルム内のボイドに関して、Fig. 4. 3. 6 より、クレーズ相の成長の有無によるボイド径の変化はなかった。一方で、単位面積当たりのボイド数は処理によって顕著に増加し、増加量は印加応力によって異なった。これらの結果より、応力の印加に伴う延伸によって、既存のクレーズが拡張しているのではなく、新たなボイドが発生していると判明した。

Fig. 4. 3. 4 より、単一のボイドのラプラス圧以下の応力 (8 MPa) を印加した場合、応力印加前後でクレーズ間隔は変化しなかった。ここで、本実験で使用しているクレーズ成長フィルムは、応力を印加し、試料長を 150%増加させたものである。Fig. 4. 3. 5 より、処理後のクレーズ領域の割合も約 150%であった。仮に、応力の印加によって非クレーズ領域に新たなクレーズ相が発現したならば、クレーズ間隔は減少するはずである。実際は、Fig. 4. 3. 2 の試料表面の SEM 画像や、Fig. 4. 3. 4 より、応力の印加でクレーズ相の間隔は変化せず、幅のみが増加した。また、Fig. 4. 3. 6 より、8 MPa の応力を印加したクレーズ成長フィルムは、単位面積当たりのボイド数のみが約 330%増大したことから、クレーズ相割合の増加は、新たなボイドが発現したこと起因している。これらの結果から、非クレーズ相に新たなボイドは発現せず、既存のクレーズ相近傍にのみ選択的に発現したと判明した。これは、クレーズ領域が非クレーズ領域と比較して高い塑性活性を有しているためと考えられる [77]。

新たなボイドの発生機構について検討する。本実験で採用しているクレーズ成長処理時の温度は、外部応力がない条件でボイドの収縮・閉孔が進行する温度である。ボイドのラプラス圧と同等の応力を印加する条件では、ボイド自身が収縮しようとするラプラス圧 (収縮力) と外部からの応力 (拡張力) が釣り合う。すると、ボイド自身が収縮も拡張も進行することができない状況となる。そのため、ヒーリングが進行する温度であるにも関わらず、既存のボイド径は変化しなかったと考えられる。既存のボイドの変形がなかったことから、印加されている応力は消費されず残存している。この応力が、クレーズの生成によって弾性率の低下している既存のボイド近傍に集中し、欠陥などを起点として既存のボイド近傍に新たなボイドが生成した。そして既存のボイドと同様にラプラス圧と印加応力 (収縮力と拡張力) が釣り合う大きさまで成長したと考えられる。

新たなボイドの生成と成長について、単一の温度及び印加応力の条件でのみ検討をしてきた。ここからは、印加応力、温度、試料伸長倍率を変更した場合のクレーズ相内構造の比較をする。ボイド径とボイド数について、Fig. 4. 3. 6 より、環境温度 80°C の場合、個々のボイドのラプラス圧以下の応力を印加した条件では、試料伸長倍率に依らず、ボイド数のみ大幅に増加した。また、個々のボイドのラプラス圧を上回る応力を印加した際は、ボイド径の増加や、試料全体の変形等、クラックへの進展と考えられる挙動が確認された。さらに、Fig. 4. 3. 7、Fig. 4. 3. 8 より、環境温度 110°C の場合、ボイド数が増加した際の印加応力を 80°C での応力と比較すると、伸長倍率 150% では 4 MPa、200% では 6 MPa と、より低い値となった。また、クレーズ相が成長する条件だけではなく、クラックへの進展が発生する応力もまた低い値となった。これらの結果から、ボイドのラプラス圧 (収縮力) と印加応力 (拡張力) の釣り合いが低応力側にシフトした。ここで、応力を印加しない条件では、110°C でナノメートルオーダーのボイドはすべて収縮・閉孔することを断面観察から確認している。

環境温度の上昇によって、クレーズ相の成長に必要な応力が低下した現象について考察する。環境温度 110°C では、80°C のそれと比較して、基材である高分子の力学強度がより低下する。さらに、クレーズ相の成長が進行する前に径の小さなボイドがヒーリングし、クレーズ相内ボイドの平均径が増加、平均ラプラス圧が減少した。ボイドのラプラス圧が減少したことも相まって、ボイド由来のラプラス圧と印加応力との釣り合いの点が低応力側にシフトしたと考えられる。さらに、環境温度の上昇によって、降伏変形が発生する応力の閾値もまた減少する。低い応力で降伏変形が発生するため、クラックへ進展する応力もまた低くなったと考えられる。

Fig. 4. 3. 8 より、延伸倍率が 200% に増加した条件においても、印加応力が増加するとともにボイド数が減少した。ここで、本実験で採用した処理条件は、伸長倍率が同じであれば試料の最終到達ひずみ値は同一である。一方で、既定のひずみ値に達するまでの時間、つまり単位時間当たりの試料の伸長速度には印加応力毎に差が存在する。印加応力が小さい、つまり伸長速度が小さい条件でクレーズ内のボイドは増加すると考えられる。また、クレーズ成長条件について、延伸倍率は無限に増加させられるわけではない。Fig. 4. 3. 9 より、延伸

倍率を増加させた条件では、測定された数値上はボイド数が増加した結果となった。しかし、クレーズ相が成長した後の試料表面は非クレーズ相であった領域でクレーズが発生、試料全体も降伏変形をし、先に述べたクレーズの成長とは異なる挙動を観察した。これらより、クレーズ内のボイドの増加条件には上限が存在する。限界を超えた条件ではクレーズがクラックやネッキングに進展すると考えられる。

クレーズ相内ボイド全体としての構造の比較として、曲路率に着目した。一般的な高分子多孔材料は材料全体が多孔化しているため、気体や液体の透過経路は複雑になる。透過高分子膜とクレージングフィルムの曲路率を比較すると、クレージングフィルムは試料全体の一部分のみが多孔化し、断面方向へ細孔が連結した形状であるため、透過経路がより直進的である。また、Table 4. 3. 2 より、クレージングフィルムと比較して、多くの条件で曲路率は更に減少した。これは、試料の伸長によって、クレーズ相内のボイドが引き揃えられたためと考えられる。一方で、一部の条件では、クレーズ相が成長する前の曲路率と比較して著しく値が増加した。クリープされた試料の形態観察にて降伏変形が確認されたことから、クレーズがクラックへ進展したことによって多孔相がランダムに生成されたと考えられる。

条件によってボイド径、ボイド数および曲路率が異なっていたことから、新たなボイドの生成・成長は既存のボイドと印加応力それぞれが有する力のバランスが非常に重要であることが示唆される。

Table 4. 3. 1 Void diameter measurement by gas adsorption method

	As crazing	After craze growth (8 MPa)
Void diameter [nm]	30	40

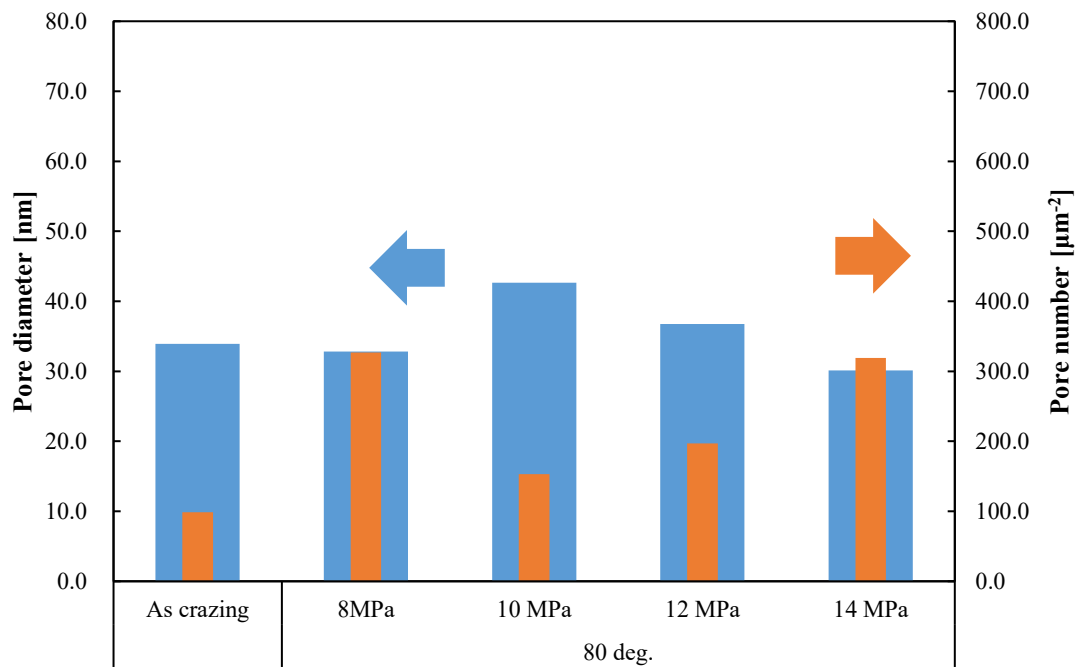


Fig. 4. 3. 6 Pore size and pore number of crazing PP film before or after craze growth.
(craze growth temperature = 80°C, ratio = 150%)

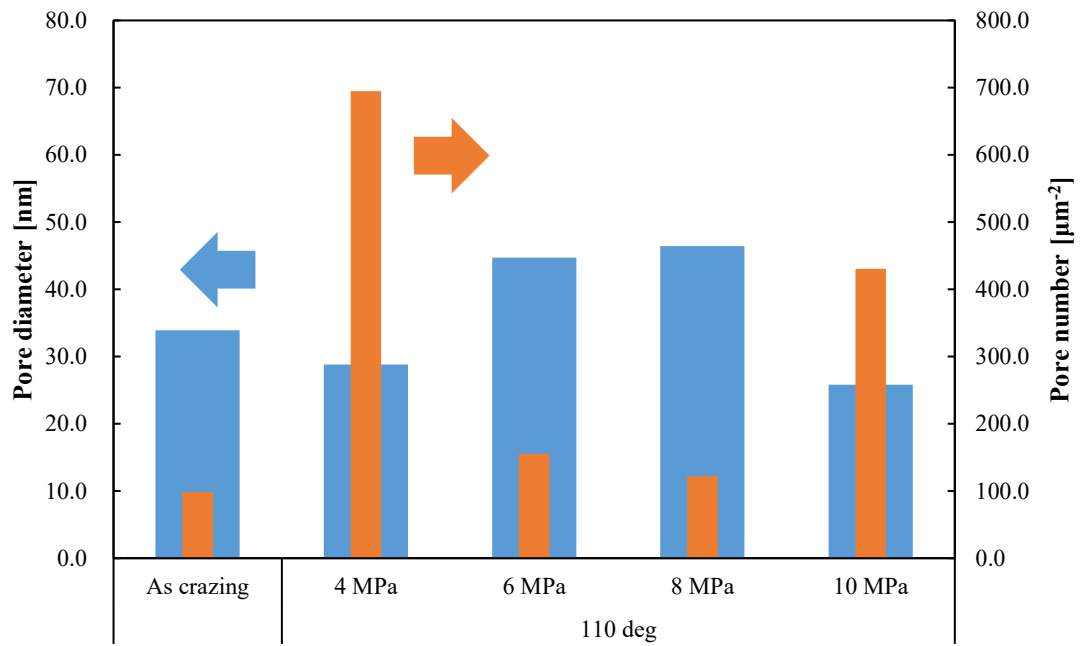


Fig. 4. 3. 7 Pore size and pore number of crazing PP film before or after craze growth.
(craze growth temperature = 110°C, ratio = 150%)

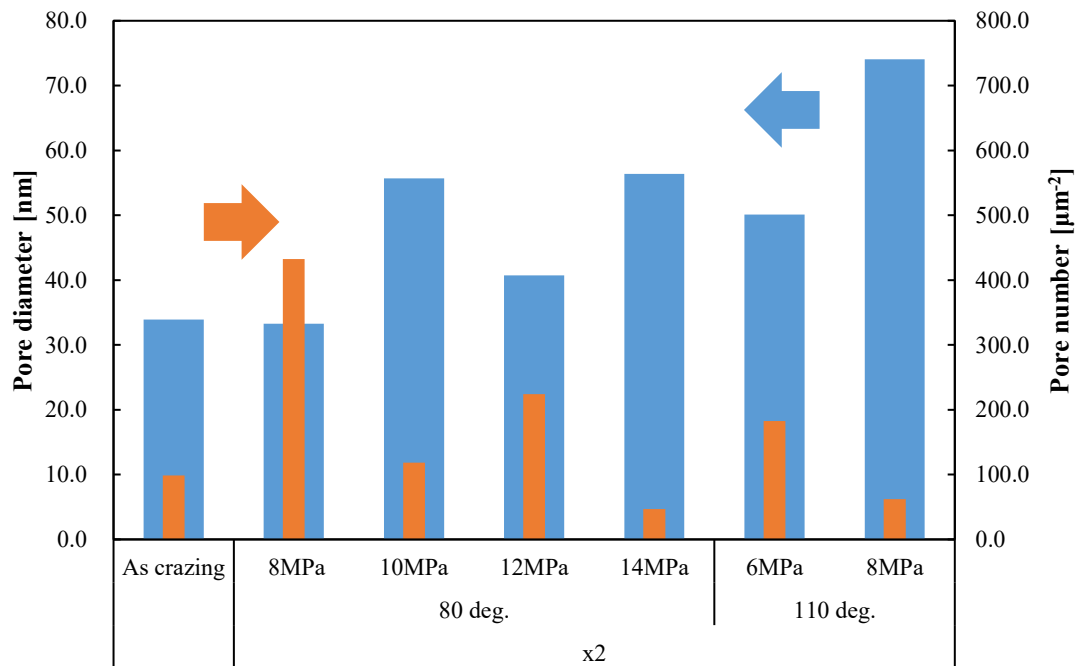


Fig. 4. 3. 8 Pore size and pore number of crazing PP film before or after craze growth.
(creep temperature = 80, 110°C, ratio = 200%)

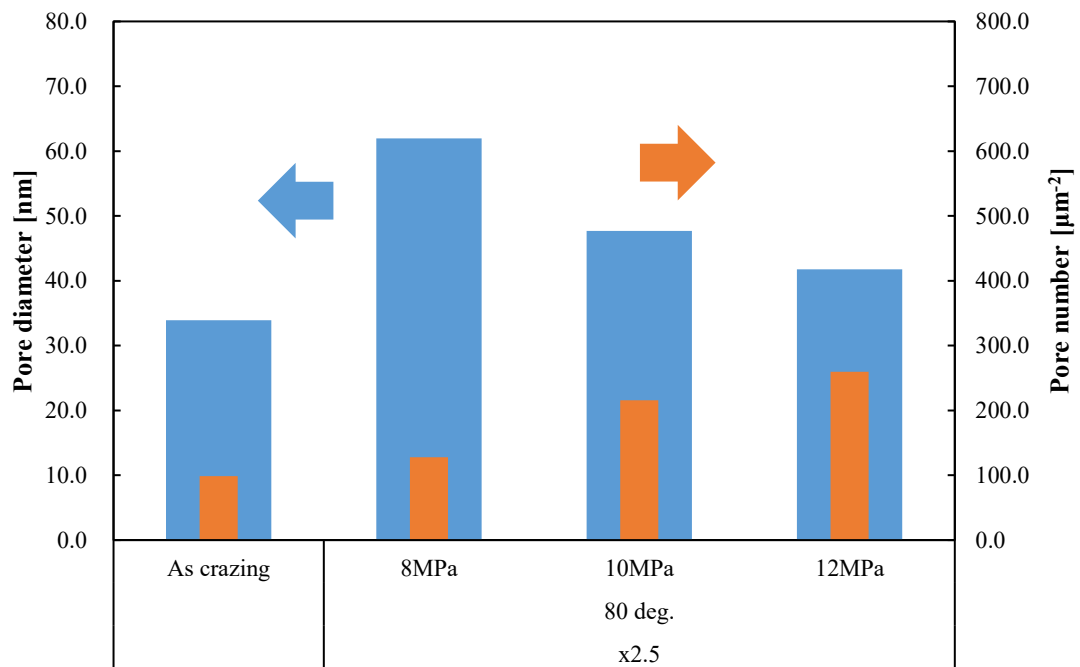


Fig. 4. 3. 9 Pore size and pore number of crazing PP film before or after craze growth.
(craze growth temperature = 80°C, ratio = 250%)

Table 4. 3. 2 Tortuosity of crazing PP film before or after creep

	condition	x1.5	x2	x2.5	x3
80 deg.	8MPa	1.3	1.4	1.5	-
	10 MPa	1.8	1.8	1.5	-
	12 MPa	1.9	1.6	1.5	-
	14 MPa	1.8	4.1	-	-
110 deg	4 MPa	1.1	1.4	-	-
	6 MPa	1.6	1.6	-	-
	8 MPa	1.8	-	-	-
	10 MPa	1.5	-	-	1.8
	As crazing	2.357095	-	-	-

4-3-4 クリープ後のヒーリング特性

3-3-3 にてクレージング PP フィルムのクレーズ内のボイドの有するラプラス圧を変化させた際のヒーリング温度について議論し、ラプラス圧とヒーリング温度との間に相関性を見出した。本項では、ボイドの界面自由エネルギーを変化させた状態でのクレーズ成長フィルムのヒーリング温度を測定し、クレーズ内のボイドのヒーリング開始温度と界面自由エネルギーの関係性について、3-3-3 と同様の手法である、電気抵抗率の変化を基にて評価・検討を行った。

電気抵抗率について、Fig. 4. 3. 10 (a), (b)より、クレーズ成長時の印加応力および電解液の種類に依らず、80～100℃付近まではほぼ一定の値であったが、ある温度を境界として抵抗率が増加を開始した。これらのグラフについて、3-3-3 で示したクレージングフィルムにおける抵抗率の温度依存性のグラフと酷似した傾向を示し、クレーズ相の成長による電気抵抗率の増加傾向に差はみられなかった。抵抗率の大小について、クレージングのみの試料と比べ、クリープを行った試料の方がヒーリング開始前および進行中である低温領域での抵抗値が小さくなった。ここで、クレーズ内のボイドがクラックへ進展した場合、イオン透過経路を閉鎖するためには基材の融点を利用しなければならない。よって、融点以下で電気抵抗率は増加しない。これらの結果より、イオン透過経路としてのクレーズ内のボイド構造はクリープ前後で変化しなかった。また、Fig. 4. 3. 6、Table 4. 3. 2 より、クレーズ相の成長によってボイド数が大幅に増加し、曲路率は低下している。イオン透過経路であるボイドがより多く、より密に存在するため、イオンが透過しやすくなり、室温領域での電気抵抗率が低下したと考えられる。

クレーズ成長応力の違いによるヒーリング開始温度と電気抵抗率の変化に着目した。電気抵抗率が一定値を保っている温度帯でのグラフ接線と、電気抵抗率が上昇している温度帯でのグラフ接線の交点を「ヒーリング開始温度」と定め、各条件でのヒーリング開始温度を算出した。Table 4. 3. 3 より、ヒーリング開始温度は両者に大きな差は生じなかった。しかし、測定終了温度付近での抵抗率の値は 8 MPa の試料に比べ 14 MPa のものがより小さな値にとどまった。これは、Fig. 4. 3. 2 のクレーズ成長フィルムの表面観察 SEM 画像や Fig. 4. 3. 6 – Fig. 4. 3. 9 のクレーズ内のボイド内部構造の差が示すように、14 MPa で処理を行ったフィルム内部のクレーズは、一部では既存のボイド径を維持した状態で新規ボイドの生成している。一方で、一部ではクラックへ進展し、クレーズ内のボイドの特性である融点以下でのボイドのヒーリングが発生しない領域が存在すると考えられる。つまり、イオン透過経路であるクレーズ相の一部がクラック化したことで、ボイドの閉孔が完了したとしても、融点以下では消滅しないクラック相をイオンが透過する。電気抵抗率の上昇が緩やかになり、高温領域でも通電状態を維持したと考えられる。

また、クレーズ成長応力 14 MPa の試料のみ、ヒーリングが進行している温度帯で試料自身が破膜し、140℃以上での測定が行えなかった。破断強度低下の原因も、クレーズ相のク

ラックへの進展が考えられる。クレーズ相内のフィブリルは配向した分子束であるため強度が高く、クレーズ全体で相当量の応力を負担することができる。一方で、クラックは内部にフィブリルのような構造が存在しない。クレーズからクラックに進展すると、弾性率のみならず破断強度も低下してしまう。また、クレーズ内のボイドがナノメートル径である場合、ヒーリングによってボイドは閉孔する。ヒーリングが完了することで、クレーズ相は消滅し、クレージングフィルムは基材フィルムと同様の力学特性に戻る。一方で、クレーズがクラックへ進展すると、閉孔するボイドの数が減少する。つまり、ボイドのヒーリングが完了しても、クラックはフィルム内に残存する。よって、クレージング前の試料と比べ、破断強度、破断ひずみが低下する。クレージングフィルムと比べ、フィルム自身の破断強度が低下したと考えられる。

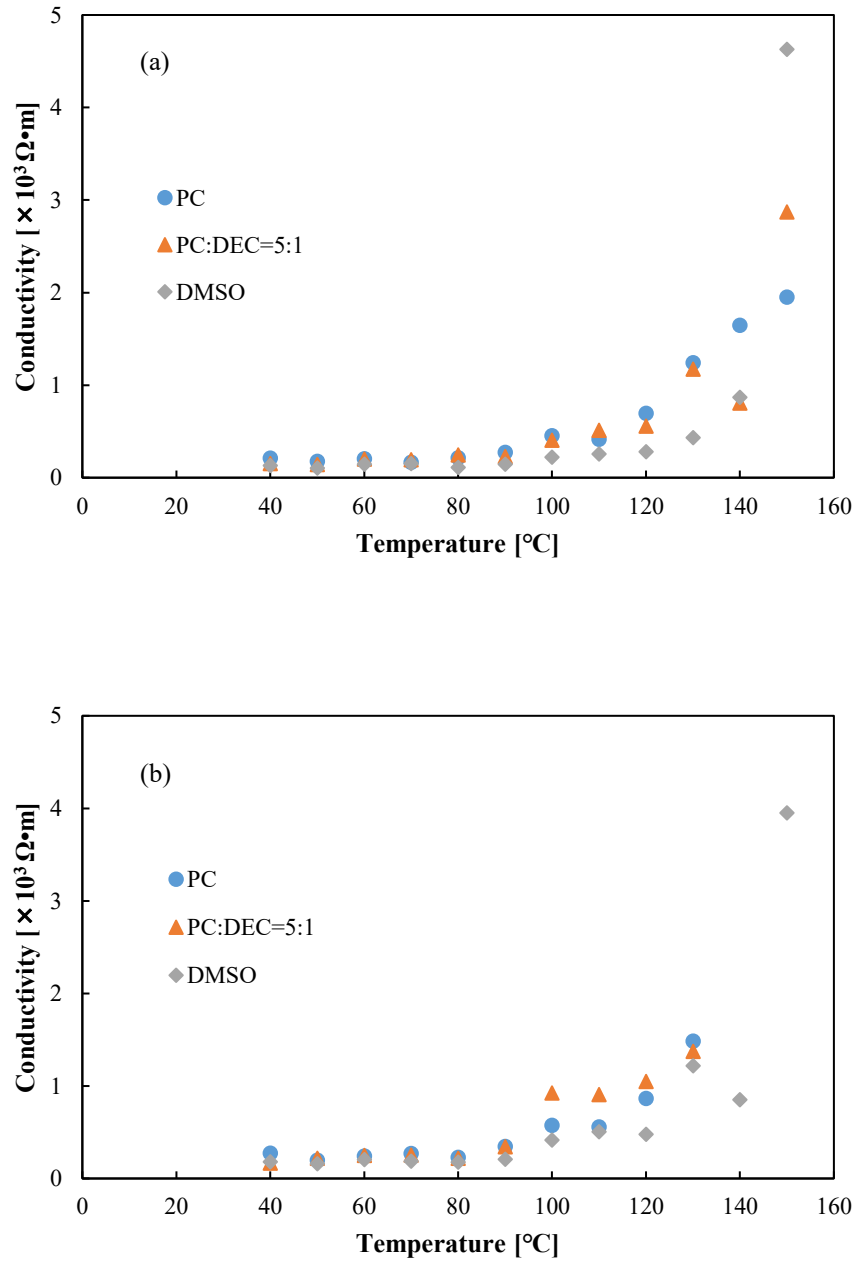


Fig. 4. 3. 10 Environmental temperature dependence of conductivity (healing started temperature) for each free energy at PP/void interface in craze growth PP films (a) craze growth stress = 8 MPa (b) craze growth stress = 14 MPa.

Table 4. 3. 3 Interfacial free energy and healing temperature in each condition

	Interfacial free energy [mJ/m ²]	Healing temperature [°C]		
		Crazing	Craze growth (8 MPa)	Craze growth (14 MPa)
PC	6.30	110	115	115
PC : DEC = 5 : 1	3.99	120	120	115
DMSO	3.78	130	135	125

4-4 結論

本章では、クレージングフィルムに対して温度と応力を印加し、クレージングフィルムの変形形態について調査した。

・応力を印加していない条件では、クレーズ相内ボイドはヒーリングし、試料全体は収縮する。一方、外部から応力を印加すると、応力によって異なる試料の変形挙動を示した。印加応力が 8 MPa 以下では、試料フィルムは降伏を起こさず均一に伸長した。一方、8 MPa を超えた応力を印加すると試料フィルムは降伏変形を伴い破断に進展した。応力印加後の試料形状が変化する境界の応力は 8 MPa であり、これはクレーズ相内ボイドが持つラプラス圧と同値であった。

・上記変形機構において、応力印加後のクレーズ相内構造にも異なる点があった。ボイドのラプラス圧以下の応力を印加することで、クレーズ相領域が成長した。応力印加前のボイドの大きさは変化せず、単位面積当たりのボイドの数が約 330% 増加した。クレーズ相の成長に際して、既存のクレーズ相のボイドの近傍に新たなボイドが選択的に発生・成長した。

・クレーズ相の成長前後で、ヒーリング開始温度に差は見られなかった。一方、ボイド内に液体を充填し、ボイド界面の自由エネルギーを 1/5 以上低下させた状態で試料を加熱したところ、ヒーリング開始温度が 50~70°C 高温側にシフトした。

以上の結果から、クレージングフィルムにおいて、試料全体の変形とクレーズ相内のボイドの界面自由エネルギーには相関がある。界面自由エネルギーの制御は高分子の変形を制御する上で重要である。通常の高分子材料であれば、外部からの応力によって高分子鎖が滑り、変形する。しかし、クレージングフィルムは、内部のボイドと外部からの応力のバランス、つまり、ボイドの大きさと界面自由エネルギーを考慮することで、新たなボイドの発生や、ボイドのヒーリング温度の制御が可能である。

第5章 応用1 クレージングフィルムの透過膜への応用一

5-1-1 緒言

ここまでの章では、クレージングフィルムそのものの特性に着目し、特異な現象について検討考察してきた。本章では、前章までで取り上げてきたクレージングフィルム特有の性質を活かした実用化を考える。クレージングフィルムの応用例として、クレーズ内のボイドの多孔相を気体透過膜として応用する「リチウムイオン電池用セパレータ」に着目した [1] [78]。

リチウムイオン電池は携帯電話をはじめとした家庭用電子機器に広く使用されている。日常的に使用するにあたって、電池の安全性の確保は非常に重要な課題であり、構造部材の一つであるセパレータにも様々な性能が要求される。電池用セパレータは電池内の正極と負極の間に設置され、電極同士の接触による短絡を防止すると同時に電極間を移動する大量のイオンの透過性を確保しなければならない。また、過剰な充放電による発熱を起こした際、イオン透過経路を遮断し電池としての機能を止める「シャットダウン」も重要である。そのため、市販の電池用セパレータはPPやPEなどの電解液との反応性が低く安価であるポリオレフィン系樹脂を延伸などによって全体を多孔化したフィルムが多く用いられている [1] [78]。

これらの特性をクレージングフィルムでも確保できるのではないかと考えた。しかし、Fig. 5.1.1で示した様に、クレージングフィルムは試料の一部のみ多孔化しているため、イオン透過経路の直進性および独立性は確保できる [79] もの、フィルム全体としてのイオン透過性は市販品と比較して不利である。また、実用化した際の性能を評価するにあたって、実際に使用する条件に近い測定や製品の中に組み込んだ状態での評価が不可欠である。そこで、本章ではクレーズ形態を制御、さらに第2章で述べたクレーズ相を成長させボイド率を向上させた試料について、イオン透過性の指標となる気体透過性や実際に電池セパレータとして組み込んだ際の性能として重要な充放電負荷特性およびサイクル特性評価、充放電を繰り返した際の電極表面の観察を行い、クレージングフィルムの電池用セパレータとして実用性を調査した。

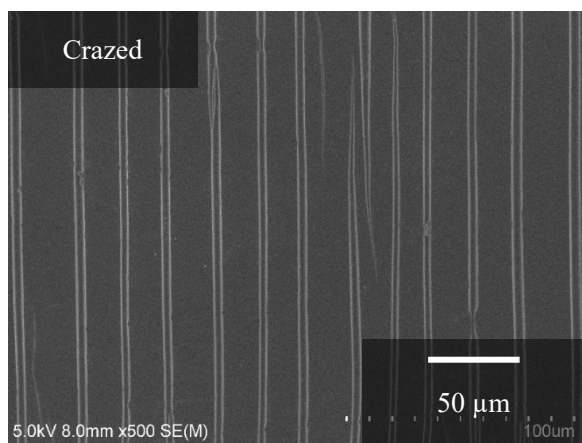


Fig. 5. 1. 1 Surface image of crazed PP film by SEM (stripe shape is craze phase).

5-1-2 リチウムイオン電池

リチウムイオン電池の構造部材には「集電体」「正極」「負極」「電解液」「セパレータ」がある。電池の主な構造概略図を Fig. 5. 1. 2 に示す。リチウムイオン電池において、各部材は以下のような材料が選択されている。

集電体には金属フィルムが使用され、正極側はアルミニウム、負極側は銅がそれぞれ使用されていることが多い。電極には活物質、結着剤、導電材の混合物が使用される。正極活物質はコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMnO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) といった遷移金属酸化物が使用され、電池の容量や寿命に影響を与える。負極活性物質はグラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーといった炭素材料が用いられる。正極・負極共にリチウムイオンを挿入可能な材料が用いられており、電池内において、充電時には電解液を介して正極から負極へ、放電時には負極から正極へとリチウムイオンの移動が起こる。電解液には炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチルといった非水系有機溶媒とヘキサフルオロ酸リチウム (LiPF_6) などのリチウム塩が使用されている。セパレータにはポリプロピレンやポリエチレンといったポリオレフィン系高分子を素材とした多孔膜が用いられており、正極と負極の接触を防いでいる。

電池の出力は“電極材料の持つポテンシャルエネルギーに依存する起電力”と“出力電流”の積に比例する。よって、リチウムのような軽い元素かつ単位重量当たりのエネルギー密度の高い材料を用いることで、高容量化・高出力化が可能である。ニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池と比較すると、電池扶突の電圧は約三倍と高電圧を取り出すことが可能である。他の電池を含めても、同一エネルギーに対して最小・最軽量の電池である。さらにリチウムイオン電池の強みとして

- I. メモリー効果（浅い充放電を繰り返すことによる電池容量の低下）が無い
- II. 電池としての寿命（充放電を繰り返すことのできるサイクル数）が長い
- III. 急速充電が可能である
- IV. 自己放電（電池を使用していない状態で自然に放電すること）の割合が 5%/month である。（ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池：25%/month）

以上のような優れた点が多く、現在では幅広い用途で使用されている。高出力かつ計量であることから、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り、今後も需要の増加が見込まれる。また、大型化したリチウムイオン電池が開発されたことによって、リチウムイオン電池の新たな需要も生まれている。現在自動車の中で最も普及しているガソリン車が排出する大気汚染物質は NO_x 、 SO_x 、炭化水素、炭酸ガス、一酸化炭素など多岐にわたり、環境汚染に対する対策としてハイブリット車や電気自動車の電気自動車の開

発・実用化が進められている。ハイブリットカーのエネルギー源として、これまでの主流はニッケル水素電池であったが、先に述べた大型化したリチウムイオン電池の登場により、自動車用電池としての需要も高まっている。

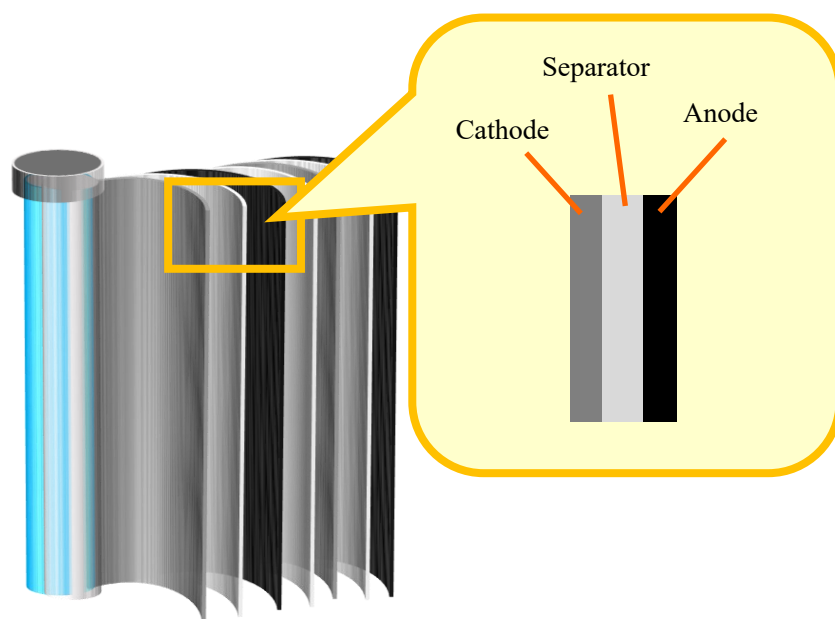


Fig. 5. 1. 2 Schematic diagrams of the battery.

5-1-3 セパレータについて

セパレーとは正極・負極間に位置する部材である。セパレータの基本的な役割は、正極材と負極材を隔離し両極の接触による短絡を防止すると同時に電解液を保持し両極へのイオンの行き来を確保する。材質そのものは電気エネルギーに寄与しない不活性なものであるが、充放電過程において、その物理的性質により電池性能および安全性に大きな影響を与える。電池の化学系・種類によってさまざまなセパレータが使用されてきたが、リチウムイオン電池ではこれまで他の電池で使用されてきたセパレータとは異なる特性が要求されており、開発がなされている。

リチウムイオン電池用セパレータに要求される主な性質は

- I. 膜の電氣的絶縁性が高いこと
- II. 電解液に対してぬれやすく、電解液の保持性が高いこと
- III. 電解液を保持した状態では電解質およびイオン透過性が良好であり、電気抵抗が低いこと
- IV. 電解液に対して化学的にも電気化学的にも安定であること
- V. 高容量化のための高密度充填を行うために、膜厚が薄いこと
- VI. 電池組み立て及び使用時に必要とされる力学強度を有すること
- VII. 電池の過剰な充放電による熱暴走時の安全装置として、イオン透過経路である細孔を閉鎖するシャットダウンが起ること
- VIII. 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

上記の要求を満たすために、セパレータには電解液との反応性が低く、安価であるポリプロピレンを代表としたポリオレフィン系高分子を素材とした微多孔フィルムが用いられることが多い。また高分子フィルムを多孔化するプロセスは、大きく分けて2種類あり、乾式プロセスと湿式プロセスのどちらかに分類できる。乾式プロセスの概要を Fig. 5. 1. 3 に、湿式プロセスの概要を Fig. 5. 1. 4 に示す。

乾式プロセスは、ヘキストセラニーズ社（現在の Celgard LLC）によって開発された方法であり、延伸開孔法とも呼ばれる。ポリオレフィン樹脂を溶融、フィルム状に成形しアニーリングしたものを低温で延伸することにより、分子鎖の絡み合いの一部を引き出し、初期段階の空孔を作製する。その後に高温で再延伸することで多孔質材料を得ることができる。この方法では原材料に樹脂以外を使用せず、乾式成形工程のみで製造されることから、作製されたセパレータは「乾式一成分系」と称される。製造工程が簡素でコスト的にも有利であるが、孔径や孔構造等の微妙な構造制御が困難であり、製品の多様さに欠けるという欠点もある。また、上記したリチウムイオン電池用セパレータに要求される性質VII.に関して、低融点成分を添加できないため、細孔の閉鎖には基材の融解を利用せざるを得なくなり、形状を

維持した状態でのシャットダウン機能の付与が難しいとされてきた。Celgard 社は、シャットダウン機能を付与するため、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレンの三層構造を持つ商品を開発しているが、三層構造が故に厚みが増してしまい、薄膜化が困難である。

湿式プロセスは、旭化成で開発された方法であり、有機溶媒（流動パラフィン、ジオクチルフタレートなど）を樹脂と混合、加熱溶融し成形した後に、成形機械方向（MD）と直行方向（TD）へ二軸延伸、最後に混合した有機溶媒を揮発性溶媒で抽出する。この方法で製造されたセパレータは「湿式二成分系」と称される。

さらに“三成分法”と称される方法も存在する。前述の有機溶媒、樹脂の他に無機物の粉体（シリカなど）の三成分を混合、成形し、二軸延伸を行う方法である。湿式プロセスでは樹脂及び有機溶媒の選択、無機粉体の有無などによって孔径や孔構造の制御範囲が広く、製品の多様性に富む。一方、プロセスに有機溶媒を使用することから、コスト面や環境負荷が乾式法に比べ高くなっている。

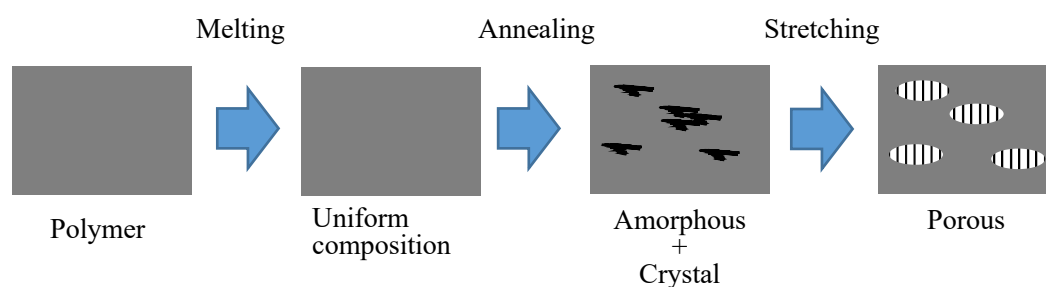


Fig. 5. 1. 3 Schematic diagrams of the dry process of porous.

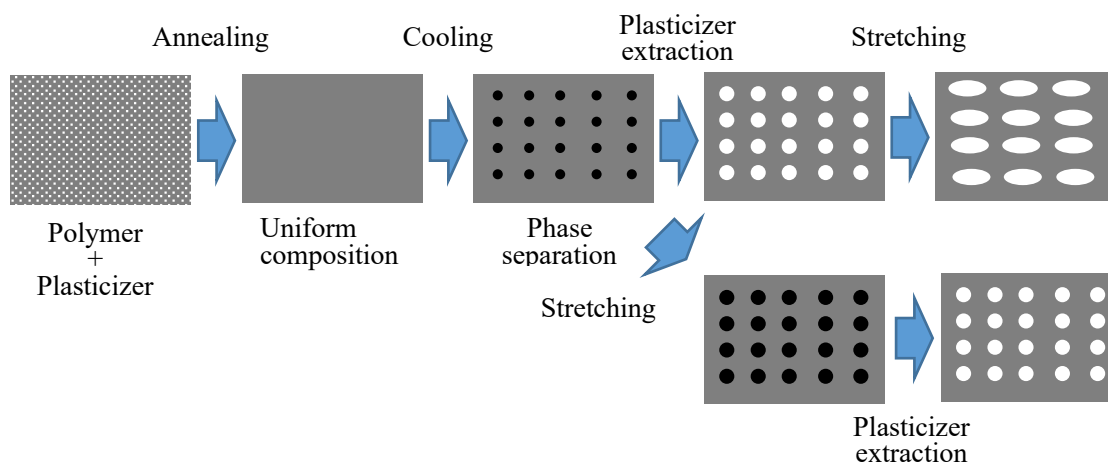


Fig. 5. 1. 4 Schematic diagrams of the wet process of porous.

5-2 実験

5-2-1 試料

試料として 2-2-1 で示した PP フィルムを使用した。

5-2-2 クレージング条件

2-2-2-2 と同様の手法にて、Table 2 内の PP(2)の条件でクレージングを行った。

5-2-3 クリープ条件

4-2-3 と同様の手法にて、3-3-3 で述べたようにクレーズ内のボイド数の増加が最も大きかった、80°C条件下、8 MPa の応力を印加し試料長が 1.5 倍になるまで静置した試料を使用した。

5-2-4 クレーズの気体透過性の評価

電池セパレータとしての実用性能を評価する上で、透過膜内のイオン透過性は電池性能の優劣に直結することから非常に重要な項目である。そこで、クレージングフィルム内のイオン透過性を評価する。本研究ではイオン透過性を直接測定することは困難であった。そこで「透過膜内のイオン透過性と気体透過性は同等の数値を有するものである」と仮定し、気体透過性評価としてガーレ値測定を行った。ガーレ値とは 100mL の気体が試料を透過するまでの秒数を示しており、JIS P8117 に定義されている。ガーレ値が小さいほど気体の透過性は高くなる。

ガーレ値測定は、透気度試験機（旭精工、王研式透気度試験機）を使用した。

5-2-5 クレージングフィルム気体透過性の温度依存性

1-2 で述べたように、クレージングを行うことでフィルム内部に細孔が発生する。この作業を試料断面積に一定以上の圧力が加わる条件で行うとフィルムの片面からもう一方の面までクレーズが貫通し、気体が透過できる細孔による経路が生まれる。フィルム内部の細孔割合を高くすれば気体を透過するトンネルが増えることになり、気体透過性は高くなる。またフィルムを加熱するとクレーズのボイドがヒーリング（緩和）し、経路中の細孔が閉孔するため、ボイド閉孔の進行に伴い気体透過性は失われていく。この特性を利用して各温度にてヒーリングすることでクレーズの状態を気体透過性から評価できる。

フィルムにクレージング（2 回処理）を行い、所定の温度まで昇温した恒温槽内にて熱処理を行った。その際、恒温槽内の温度をヒーリング温度とした。本実験ではシャットダウン温度をガーレ値と気体透過係数から、各温度での気体透過経路の閉鎖を気体透過係数の変動から求めた。

気体透過係数の算出に際して、気体透過量の測定を行った。まず、直径 14 mm の円形に切り出し、ステンレスシリンジホルダ（KS13）にセットした。その際ガス漏れが無いようフィルムのたるみに注意し、ゴムパッキンでしっかりと固定した。透過ガスとして窒素を使用した。窒素を封入したガスボンベとステンレスシリンジホルダ KS13 の間に圧力計を取り付け、フィルムへ加える気体圧力を 0.1 MPa とした。フィルムを透過した窒素ガス流量はデジタル流量計（ジーエルサイエンス(株)製、デジタルフローメーター GLF-1000）にて測定した。測定装置の概略図を Fig. 5.2.1 に示す。なお、測定は室温（20~25℃）、大気圧下で行った。気体透過性評価の一つである気体透過係数 P を、以下の（2.6.1）式を用いて算出した。

$$P = \frac{F \cdot t}{p_1 \cdot A} \quad (2.6.1)$$

P : 気体透過係数 [$\text{m}^3 \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$]

F : 気体流量 [m^3/sec]

A : フィルム内の気体透過面積 [m^2]

t : フィルム膜厚 [m]

p_1 : 気体圧力 [Pa]

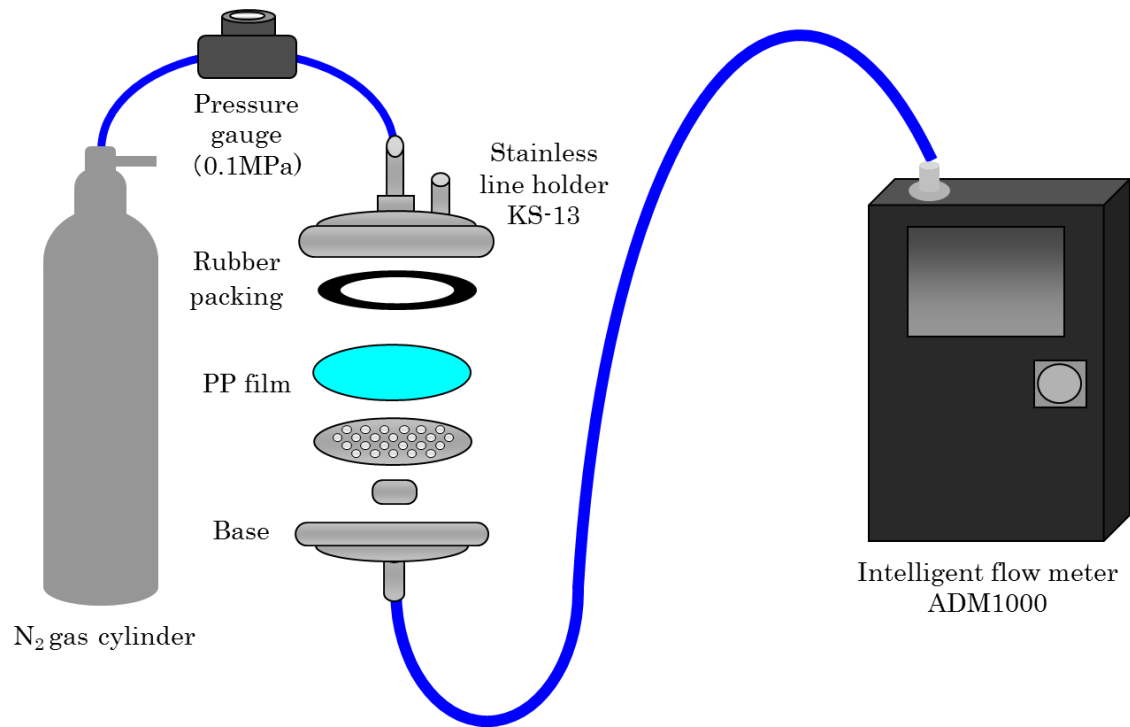


Fig. 5. 2. 1 Schematic diagrams of gas permeability measurement of crazing films.

5-2-3 電池機能の評価

5-2-3-1 シャットダウン性能

セパレータに要求される機能としてシャットダウン機能は安全性などに関わる非常に重要な性能である。クレージングフィルムを電池セパレータとして使用すると、温度上昇と共にイオン透過経路を担うクレーズ内のボイドが閉孔し、通電させた際の電気抵抗値が高くなると予想される。そこで、環境温度を変化させた際の電気抵抗値を測定し、試料のシャットダウン性能の評価を行った。

まず、 15×15 mm に切り出した試料を電解液（塩化リチウム炭酸プロピレン溶液, 0.05 mol/dm^3 ）に 1 日以上浸漬させた。浸漬後、試料を電解液中から取り出し、厚さ 0.3 mm の銅板 2 枚で挟み、絶縁のために厚さ 3 mm のゴムシートを銅板の外側に配置し、ダブルクリップで挟み固定した。銅板に LCR メーター（三和電気計器、LCR700）を接続し、測定周波数 100 kHz にて電気抵抗値を測定した。その後、同一試料を電解液に浸漬させた状態で恒温槽にて 15 分間加熱し、再び電気抵抗率を測定した。以下、試料が破膜するなどして測定が行えなくなるまで 10°C ずつ温度を上げながら測定を繰り返した。装置の概要図を Fig. 5.2.2 に示す。

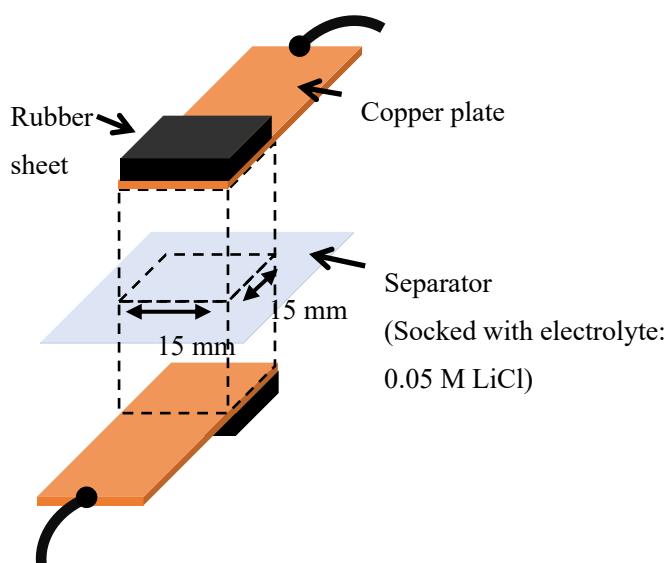


Fig. 5. 2. 2 Schematic diagrams of electric conductivity measurement.

5-2-3-2 充電負荷特性およびサイクル特性の評価

セパレータとしての実用性能を評価するために放電負荷特性として充電負荷電圧・電流形状測定とサイクル特性評価を行った。二次電池に対してCレート*を変化させ充放電を行うと電池容量の減少や構造部材への負荷が増大する現象が発生する。本実験ではCレートの変動による電池セパレータへの影響を調査するため、各Cレートでの定電流定電圧(CCCV)充電法**を行った際の充電負荷電圧・電流形状を測定、電池セパレータに破膜などの欠陥が生じるか否かを検証した。また、リチウムイオン電池は充放電を繰り返し行うことで電池容量が低下する。これをサイクル特性という。電池用セパレータにクレーシングフィルムを使用した際、サイクル特性について検証を行った。

充放電負荷特性および充電負荷電圧・電流形状を測定するために、充放電評価装置(東洋システム、TOSCAT 3100)を使用した。なお、電極材料にコバルトマンガンニッケル(正極)、黒鉛(負極)を、電解液として1 mol/Lヘキサフルオロリン酸リチウム溶液(炭酸エチレン:炭酸ジエチレン=3:7, ビニレンカーボネート3 wt.%)を使用した。CCC V充電時の制御電圧は4.2V、充電容量が100%となった点を試験終了点とした。また、サイクル特性評価でのサイクル数は0-200回を採用した。また、200サイクル後、負極表面形態をin-situ SEM分析にて観察した。

なお、充電負荷電圧・電流形状およびサイクル特性評価は(株)maxellの協力により行った。

*Cレート: “1Cレート=電池の全容量を一時間で充放電する際の電流値”と定め、その何倍の電流値で充放電を行ったかを表す指標である。例として、100Cレートは1Cレートの100倍の電流値で充放電を行うことであり、100Cレートの電池とは全電池容量を36秒で充電し、36秒で放電することができる能力を有する電池を指す。また、本実験内で使用している0.2Cレート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り、セルが5時間で充放電終了となる電流値である。

**CCC V充電: 定電流定電圧(Constant Current Constant Voltage)充電方式のこと。リチウムイオン電池の一般的な充電方式である。初めに定電流(一定の電流)で充電を行い、電池電が規定値に到達すると定電圧(一定の電圧)で充電を行う方法である。定電流での充電から定電圧での充電に切り替えるのは過充電を防ぐためである。定電圧で充電を進めると徐々に電流値が減衰していく。そして、既定の電流値まで下がったところで満充電と判断し、充電を終了する[80]。

5-3 結果と考察

5-3-1 イオン透過性の評価

本研究にて作製した試料の実用評価を行うため、実際に電池に組み込んだ際の性能評価および市販材料との比較を、5-2-4 の条件にて行った。各試料（クレージングフィルム: Crazing、クレーズ成長フィルム: Craze growth、市販多孔化試料 2 種: Film 1, 2）における細孔構造（気孔率、孔径、単位面積当たりの孔数、曲路率）を Table 5.3.1 に、各試料のガーレ値およびガーレ値の変化に基づくシャットダウン温度を Fig. 5.3.1 に示す。

Fig. 5.3.1 より、クレージングフィルムに対して、クレーズ成長フィルムのガーレ値は 1/10 程度減少し、大幅に気体透過性が向上した。一方、クレージングフィルムと市販の高分子多孔フィルムと比較すると、一定量の気体透過の所要時間に 20 倍以上の差があった。これらの結果から、クレージングフィルムは市販品に比べ気体透過性、つまりイオン透過性に劣っていた。しかし、クレーズ成長フィルムは、クレージングフィルムに比べ、ガーレ値が 930%増加、市販品に迫る値にまで向上した。また、シャットダウン温度について、市販品は基材の融解を利用するため、融点付近がシャットダウン温度となった。一方、クレージングフィルムとクレーズ成長フィルムは融点から 40~50°Cほど低温の領域でシャットダウンが完了した。ここで、クレージングフィルムのシャットダウンはクレーズ相がヒーリングし、イオン透過経路が遮断されることで発生・進行する。ボイドの収縮・消滅はラプラス圧に支配されており、ボイドのラプラス圧、つまりボイド径が変化すると、ヒーリング温度もまた変化する。本実験ではクレーズ相の成長前後でシャットダウン温度が変化していないことから、クレーズ相の成長によってクレーズの構造が変化していない、つまり、相内ボイドの構造が維持されていると判断できる。

また、Table 5.3.1 より、気孔率、孔径、単位面積当たりの孔数、曲路率を比較したところ、クレーズ成長フィルムは市販フィルムに対して、気孔率が約 76%、細孔径が約 38%と小さい一方で、単位面積当たりに存在する孔数が約 1360%と大きく、より直線的に気体透過経路である細孔が配列していることが明らかとなった。これらの結果より、断面方向へ気体が透過する際の経路長および摩擦などの損失がより少なくなったため、気孔率および細孔径が低いにも関わらず気体透過性が確保されたと考えられる。

Table 5. 3. 1 The structures of void in craze of each sample

(Crazing conditions: 26 MPa, 90 deg., 20 mm/min and 3 times

Craze growth conditions: 80°C, 8 MPa and $\times 1.5$)

	Porosity [%]	Pore diameter [nm]	Pore number [μm^{-2}]	Tortuosity
Crazing	21	34	99	2.4
Craze growth	37	33	327	1.3
Film 1	49	87	24	3.4

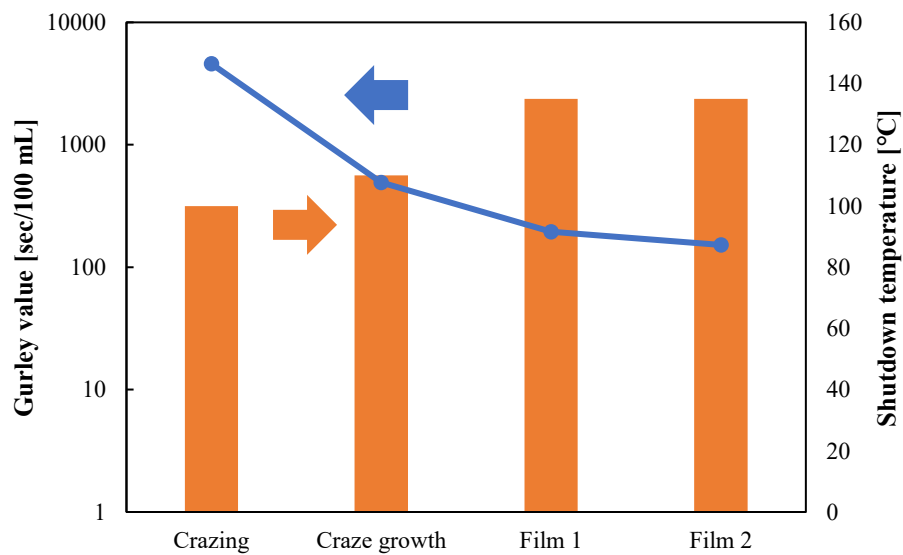


Fig. 5. 3. 1 Gurley value and shutdown temperature of each sample.

(Film 1 and 2 is refer to commercially-supplied films.)

(Crazing conditions: 26 MPa, 90 deg., 20 mm/min and 3 times)

5-3-2 気体透過特性の環境温度依存性

通常多孔材料の孔径は、素材の合成あるいは成型時に決定される。リチウムイオン電池セパレータの用いられるオレフィン系高分子フィルムのように、加熱時の安全機構として孔が閉じるシャットダウン機能を持つ素材も存在するが、これは、多孔質材料内部に存在する微細孔が母材の融解により消失するに過ぎない。一方で、本研究で取り上げているクレーズは 100°C以下で熱処理をすることで母材の融点と関係なくクレーズ内のボイドを消失させることが可能である [29]。本章では気体透過性およびシャットダウン性能を気体透過測定および電気抵抗率測定法を用いて評価した。

はじめに、クレージングフィルムの気体透過性を測定した。5-2-2 に示した条件でクレージングを行ったクレージングフィルムおよび 4-2-3 と同条件で処理したクレーズ成長フィルムと、クレージングフィルムを各温度にて熱処理を行ったものに対して窒素ガスの気体流量を測定し、フィルム面積、フィルム膜厚、気体圧力を用いて規格化した気体透過係数を算出した。ヒーリング温度に対する気体透過係数の変化を Fig. 5. 3. 2 に示す。クレージングを行ったフィルム（熱処理前）の気体透過係数は $3.29 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 、クレーズ成長フィルムの気体透過係数は $1.79 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ であり、クリープによるクレーズ相の増加で気体透過性が著しく増加した。また、熱処理温度の上昇に伴って気体透過係数は減少し、110°Cにて測定限界以下になった。気体透過性はフィルム内を貫通する連結孔に関わる特性である。よって本実験の結果より、連結孔を持つクレーズは室温よりわずかに高い温度（40°C付近）から閉孔が開始し、温度の上昇に伴ってクレーズが徐々にヒーリングし、110°Cの温度にてヒーリングが完了する。なお、この結果は 2-3-3 で示した、クレーズ幅の環境温度依存性の結果と一致している。

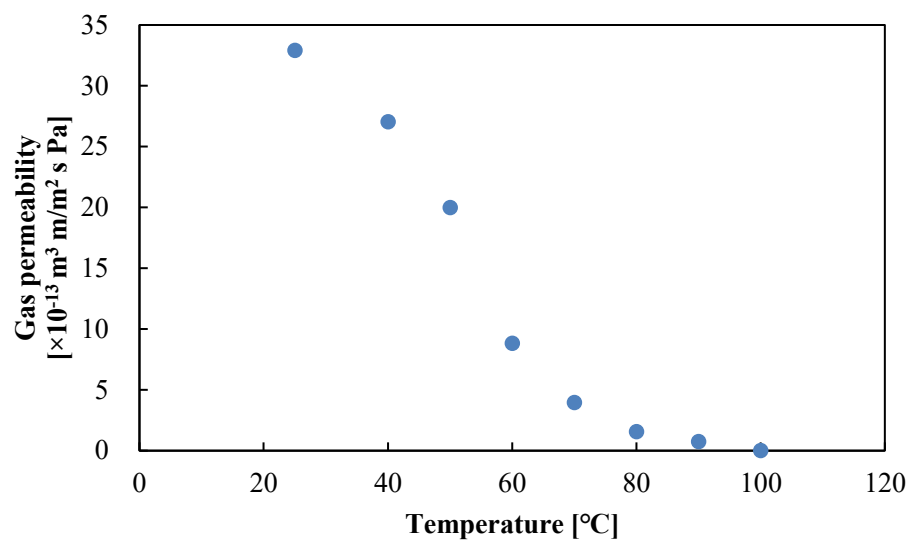


Fig. 5. 3. 2 Healing temperature dependence of N₂ gas permeability coefficient of crazed film.
(Crazing conditions: 26 MPa, 20 mm/min, 90 deg., and 3 times)

5-3-3 シャットダウン特性

5-3-1、5-3-2 にて、空気中でのクレージングフィルムおよびクレーズ成長フィルムの気体透過性を評価した。結果として、クレーズ相の成長によって、ボイドの大きさを変えることなく、クレーズ相が成長し、ボイド数や気体透過性が向上した。ここで、ボイドのヒーリングはラプラス圧によって発生することを考慮すると、ボイドの内部を空気以外で充填した際のヒーリング開始温度は、空気中のそれとは異なるはずである。本章でクレージングフィルムの応用例のひとつとして検討している電池用セパレータも、電解液に浸潤させた状態で使用するため、空気中のヒーリング特性とは異なると予想される。そこで、液体浸潤状態でのヒーリング特性を調査する方法として、電気抵抗率の温度変化を観察した。連結した孔を持つクレーズ相をイオン透過経路と見立て、ヒーリングの進行によってクレーズ内のボイドが閉孔、イオン透過経路が遮断され、電気抵抗率が上昇すると予想される。本項ではヒーリング開始温度と完了温度を 3-3-3 と同様の手法で決定した。

クレージングフィルムと市販のポリオレフィン系セパレータの各温度での電気抵抗率を Fig. 5. 3. 3 に、クレーズ成長フィルムの電気抵抗率を Fig. 5. 3. 4 – Fig. 5. 3. 7 に、各試料のヒーリング開始および完了温度を Table 5. 3. 2 に示す。Fig. 5. 3. 3 より、市販セパレータ A, B は 120°C 付近から抵抗率の増加が始まったが、融点以下の温度領域では電気抵抗率の上昇が小さく、シャットダウンは不完全であった。クレージングフィルムは加熱と共に電気抵抗率が上昇、フィルムの融点に到達する前に室温での電気抵抗率の 10 倍の値に到達し、ヒーリングが完了した。

また、クレーズ相の内部構造が異なる場合、ボイドの有するラプラス圧が変化する。つまり、界面自由エネルギーを低下させることで、ボイドの自己収縮力が低下し、ヒーリング開始および完了温度が空気中での温度と比較してシフトする可能性がある。そこで、4-3-3 でクレーズ相内構造を評価した試料のヒーリング開始および完了温度を測定・比較した。Fig. 5. 3. 4 – Fig. 5. 3. 7 より、すべての条件において、クレーズ内のボイドに電解液が浸漬することで、気体透過係数から算出した空気中でのヒーリング開始 (60°C) と完了温度 (110°C) と比較して高温側へシフトした。これは、2-3-4 で述べたように、ボイドの界面が、「空気/基材 (PP)」から「電解液/PP」に変化したことでボイドの界面自由エネルギーが減少、ラプラス圧から成る自己収縮力が小さくなった。ボイドのヒーリングは、自身の収縮力であるラプラス圧がボイド周辺の高分子から受ける力学強度を相対的上回った際に発生する。近傍高分子から受ける力学強度は、環境温度の増加に伴って減少する (Fig. 3. 3. 2 (d))。界面自由エネルギーが低下した状態のボイドのラプラス圧が、ボイド周辺の力学強度を上回るためには、空気界面と比べ、ボイド周辺の力学強度が低くなる環境、つまりより高温領域に到達した後にボイドの閉孔が発生・進行したためと考えられる。

また、ボイド径とヒーリング開始温度との関連性について、平均ボイド径が 50 nm を下回っている試料はヒーリング開始温度が 110°C 付近とほぼ同程度であった。一方で、クレー

ズ相が成長する前のボイド径と比べ、径が拡張され、ラプラス圧が小さくなった試料に関しても、フィルムの融点以下の温度でのシャットダウンが発生した。ここで、4章では「個々のボイドが有するラプラス圧を超えた応力を印加すると、クレーズがクラックへ進展する」という結果が得られている。気体やイオンの透過経路がクレーズからクラックへ進展した場合、透過経路全体のヒーリングは発生しない。シャットダウンはフィルムの融点を使用することになる。二者の結果に相違があるが、これらはクレージングフィルムの多孔相の構造が原因であると考えられる。クレージングフィルムの多孔相はボイドが連結することで気体などの透過経路を形作っている。このような構造であるため、連結しているボイドの一部がヒーリングによって収縮・消滅し、透過経路を塞ぐだけで、ボイドの大多数が残存している状態であっても、その経路（クレーズ相）は気体などの透過性を失う。ここで、各条件でのクレーズ成長フィルムに関して、試料の透過光観察から、ピンホールなどの断面方向に一つの穴が貫通した系は確認されなかった。この結果から、クレーズがクラックへ進展した試料であっても、相の一部にクレーズ由来のボイドが残存していると考えられる。残存したボイドがヒーリングし、透過経路を遮断することで、シャットダウン性能が発現したと推測される。

クレージングフィルムを電池セパレータとして使用する場合、空気中のヒーリング開始温度は 60℃であるため、機器の正常な動作による発熱であってもシャットダウンが進行する可能性があった。しかし、実際に電池内に組み込み、電解液が浸漬する条件であればシャットダウン温度が高温側にシフトした。電解液の界面自由エネルギーを変更・制御することで、シャットダウン開始温度の制御ができる可能性が示唆された。

気体透過性および電気抵抗率測定結果から、クレーズ発生・成長フィルムは気体透過およびイオン透過フィルムとして使用することができ、電池セパレータに必要なシャットダウン機能の発現を確認できた。

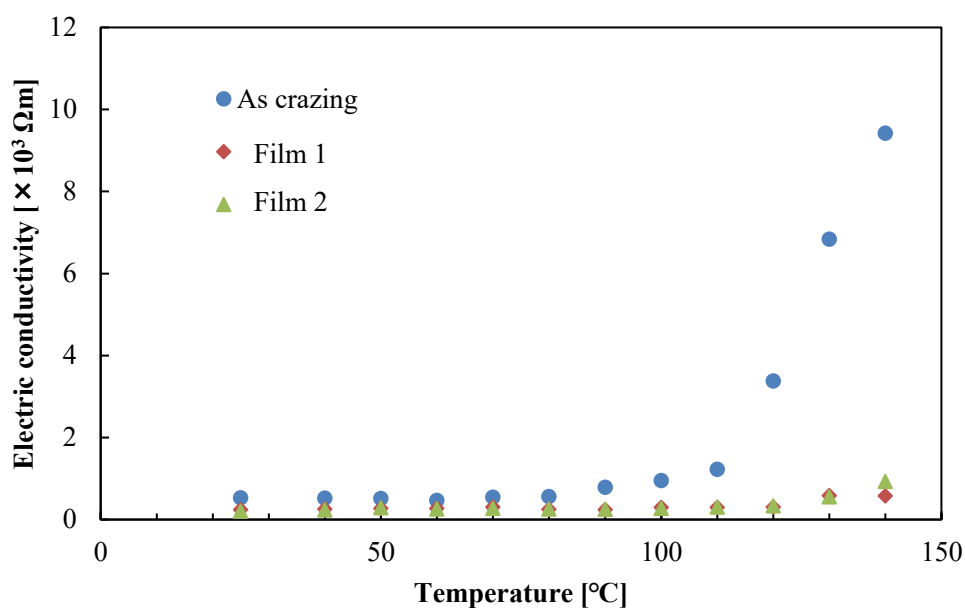


Fig. 5. 3. 3 Electric conductivity dependence of healing or annealing temperature for crazed PP film and commercially-supplied separator (based by polyolefin).
(Crazing conditions: 26 MPa, 90 deg., 20 mm/min and 3 times)

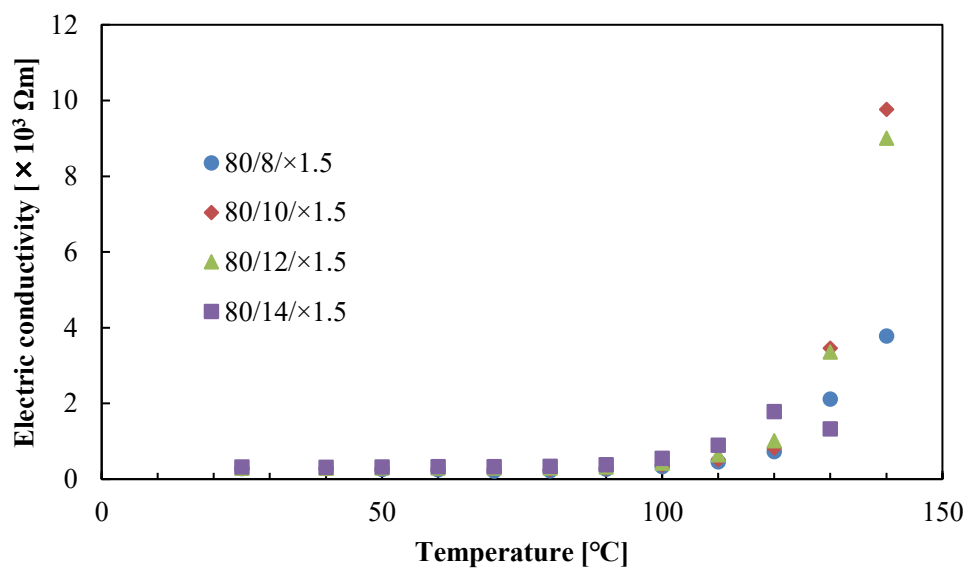


Fig. 5. 3. 4 Electric conductivity dependence of healing temperature for craze growth PP films.
(Crazing conditions: 26 MPa, 90 deg., 20 mm/min and 3 times
Craze growth temperature: 80°C, stress: 8, 10, 12 and 14 MPa, ratio: $\times 1.5$)

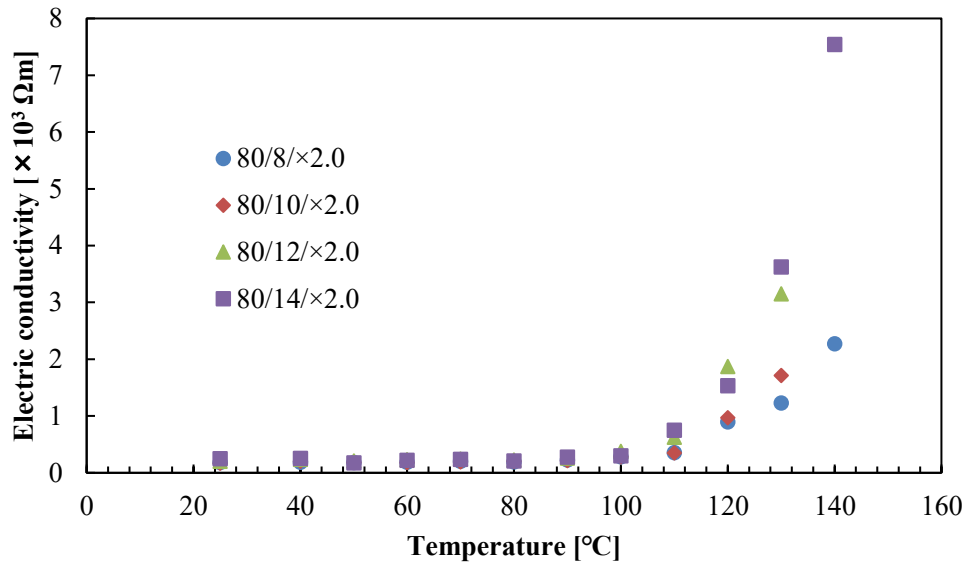


Fig. 5. 3. 5 Electric conductivity dependence of healing temperature in craze growth PP films.
 (Crazing conditions: 26 MPa, 90 deg., 20 mm/min and 3 times
 Creep temperature: 80°C/stress: 8, 10, 12 and 14 MPa/ratio: $\times 2.0$)

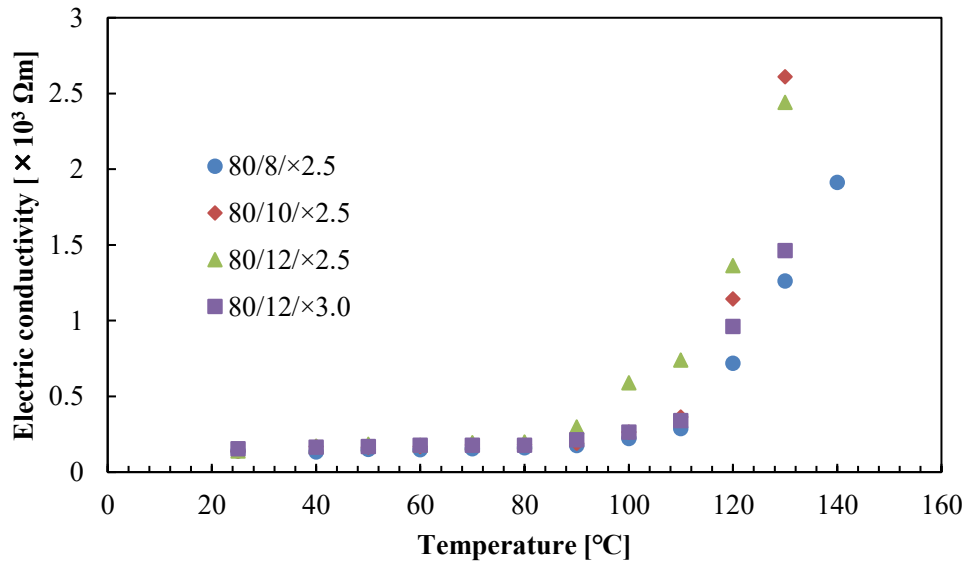


Fig. 5. 3. 6 Electric conductivity dependence of healing temperature in craze growth PP films.
 (Crazing conditions: 26 MPa, 90 deg., 20 mm/min and 3 times
 Creep temperature: 80°C/stress: 8, 10, 12 and 14 MPa/ratio: $\times 2.5, 3.0$)

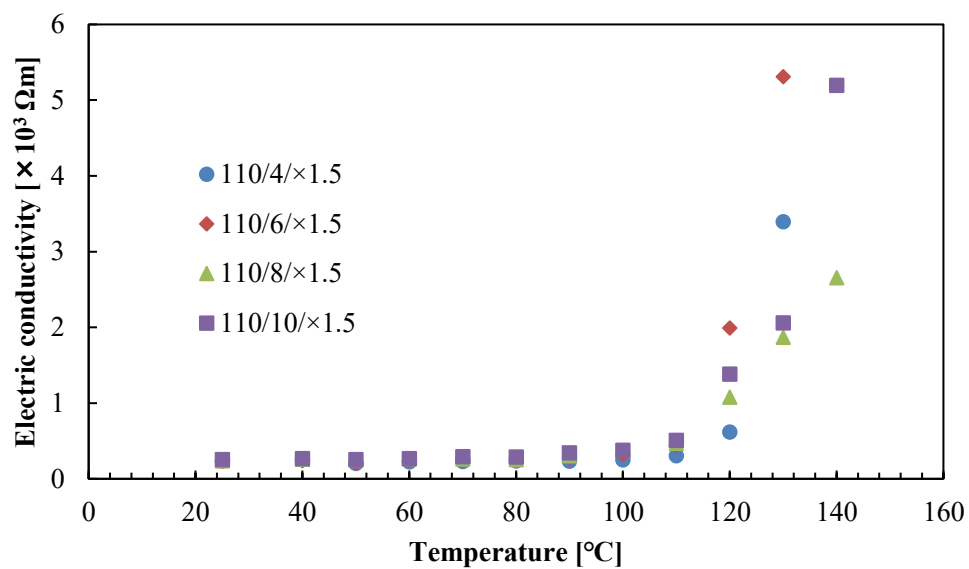


Fig. 5. 3. 7 Electric conductivity dependence of healing temperature in craze growth PP films.
 (Crazing conditions: 26 MPa, 90 deg., 20 mm/min and 3 times
 Creep temperature: 110°C/stress: 4, 6, 8 and 10 MPa/ratio: ×1.5)

Table 5. 3. 2 Healing initiation and end temperature of crazed and craze growth PP films.

(Crazing conditions: 26MPa, 90 deg., 20 mm/min and 3 times

Craze growth conditions: 80°C, 8 or 14 MPa and $\times 1.5$)

	Healing initiation temp. [°C]	Healing end temp. [°C]
As crazing	110	135
Craze growth (80/8/ $\times 1.5$)	115	140
Craze growth (80/14/ $\times 1.5$)	115	140

5-3-4 電池特性の評価

5-3-4-1 充放電負荷特性の評価

二次電池の電池性能を評価するにあたって、充放電電流、つまり C レートが変動し電池に掛かる電氣的負荷が増減した際に、内部短絡等の発生なく安定した動作を確認することは重要である。そこで、異なる C レートにおける充電負荷曲線を測定した。一定電池が正常に作動している場合、定電流充電領域の電流値は一定値を保つ。しかしセパレータ内のピンホールなど電池内で短絡が発生している場合、電圧印加時に電流の不規則な変動が発生する。また、リチウムイオン電池の最大充電電圧は 4.2V と定められている。測定時、電圧を徐々に増加させていくが、電圧が 4.2V に到達すると、規定の電圧値以上を印加しないようにするため電流値が絞られるため、電圧および電流値の変化に屈曲点が発現する。

クレーズ成長フィルムを電池セパレータとして組み込んだリチウムイオン電池に対して C レートを 0.2C ~ 2C に設定した際の充放電負荷曲線を Fig. 5.3.8 に示す。電圧・電流共に推移は安定しており、短絡由来の不規則電流は確認されなかった。よって、クレーズ成長フィルムの気体透過性およびイオン透過性は、ピンホールなど電池内短絡の原因となる局所的な大口径の孔によるものではなく、クレーズ内のボイドの連結による透過経路によるものであると証明された。また、本研究で用いているクレーズのような局所的に多孔化しているフィルムであっても、電池内に組み込んだ際に正常に作動し充放電を行えることを確認できた。

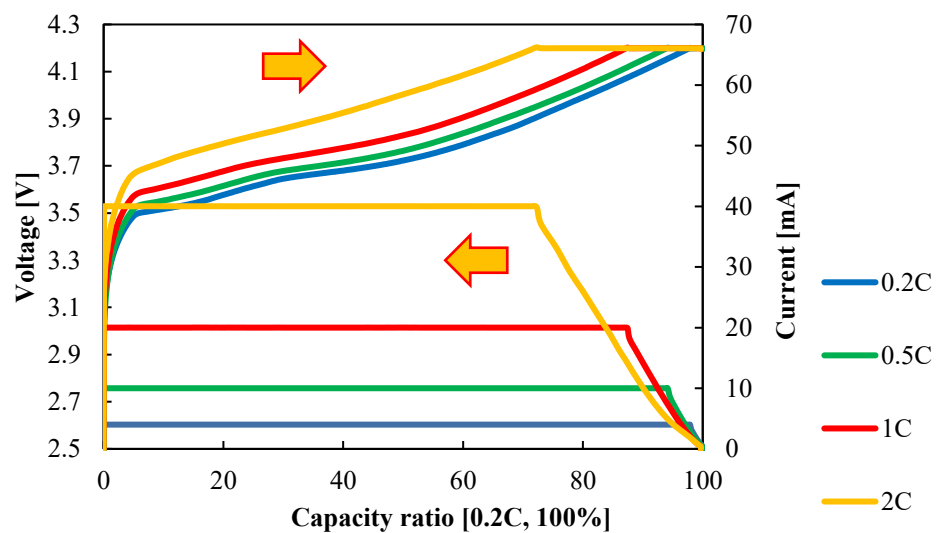


Fig. 5. 3. 8 Charging load voltage / current form of the battery incorporating the craze growth film.

(Crazing conditions: 26 MPa, 90 deg., 20 mm/min and 3 times

Craze growth conditions: 80°C, 8 MPa and $\times 1.5$)

5-3-4-2 サイクル特性の評価

充放電を繰り返すことによる電池容量の維持率を評価するため、クレーズ成長フィルムおよび比較用の市販セパレータを用いたサイクル特性を調査した。結果を Fig. 5. 3. 9 に示す。クレーズ成長フィルムの 200 サイクル後の電池容量維持率は 50% 前後であり、維持率の減衰は市販セパレータと同様の傾向となった。5-3-2 にて、クレージングフィルムはガーレ値では市販セパレータに劣っていたが、サイクル特性の面から市販セパレータと同等の性能を有していることが確認された。このことから、サイクル特性に関して、細孔数や曲路率などのフィルム内部の細孔構造もまた重要であり、ガーレ値の優劣を補い得るものであると考えられる。

充放電を繰り返したことによるデンドライトの析出形態を観察した。デンドライトとは、金属リチウムで構成された負極の放電反応（酸化）で溶解したリチウムイオンが充電反応（還元）によって金属リチウムに変化する際、樹枝状に析出したもののことである。デンドライトの生成は、蓄電池負極として「充放電効率」「サイクル寿命」「電池としての信頼性・安全性」の点で致命的な問題となる。すなわち、電極の利用効率の低下や、析出リチウムがセパレータを貫通し内部短絡が生じる原因となりうる [81] [82]。クレーズ成長フィルムおよび市販セパレータを組み込んだ電池に対して 200 回充放電サイクルを行った後の負極表面形態を in-situ SEM 分析で行った。観察画像を Fig. 5. 3. 10 (a), (b) に示す。先に述べたようにデンドライトは放電時に正極側に移動していたリチウムイオンが放電時に負極側へと移動し負極表面で金属リチウムに還元される際に発生する。よってイオン透過経路と負極の接触部で最も多く発生する。クレージングフィルムはイオン透過経路である多孔相が線状かつ局所的であるため、デンドライトの析出もイオン透過経路であるクレーズに沿った形で周期的かつ局所的に発生するものと予想された。しかしながら、Fig. 5. 3. 10 (a), (b) より、クレーズ成長フィルムの表面に析出したデンドライトである白色の物質は、負極表面全体で細孔周辺に絡みついている様子が確認され (Fig. 5. 3. 10 赤枠内)、市販セパレータでの析出形態と同様であった。これは、多孔相部を透過したイオンが還元作用発生前に負極表面に伝搬、その後デンドライトとして析出したためと考えられる。これらの結果より、充放電を繰り返した際も、電池セパレータおよび電池全体に著しい劣化は無く、電池内に組み込んで使用することに問題が無いことが確認された。

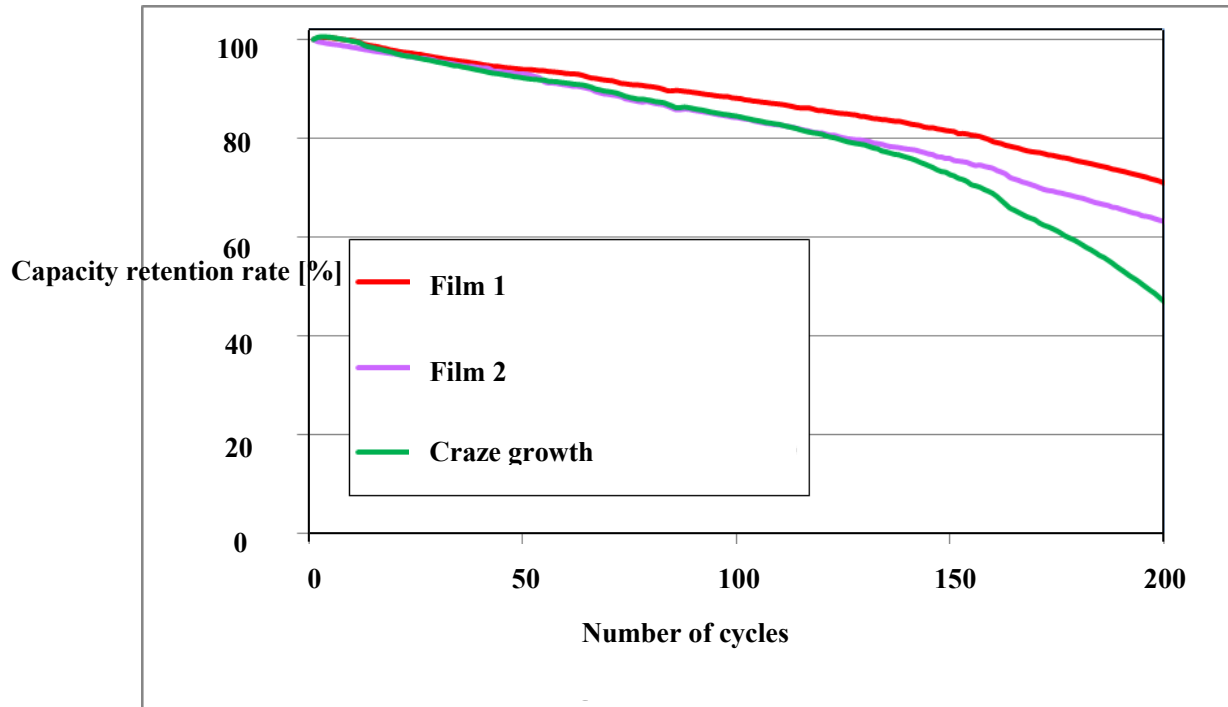


Fig. 5. 3. 9 Capacity retention rates of batteries incorporating each sample.
 (Crazing conditions: 26 MPa, 90 deg., 20 mm/min and 3 times
 Craze growth conditions: 80°C, 8 MPa and $\times 1.5$)

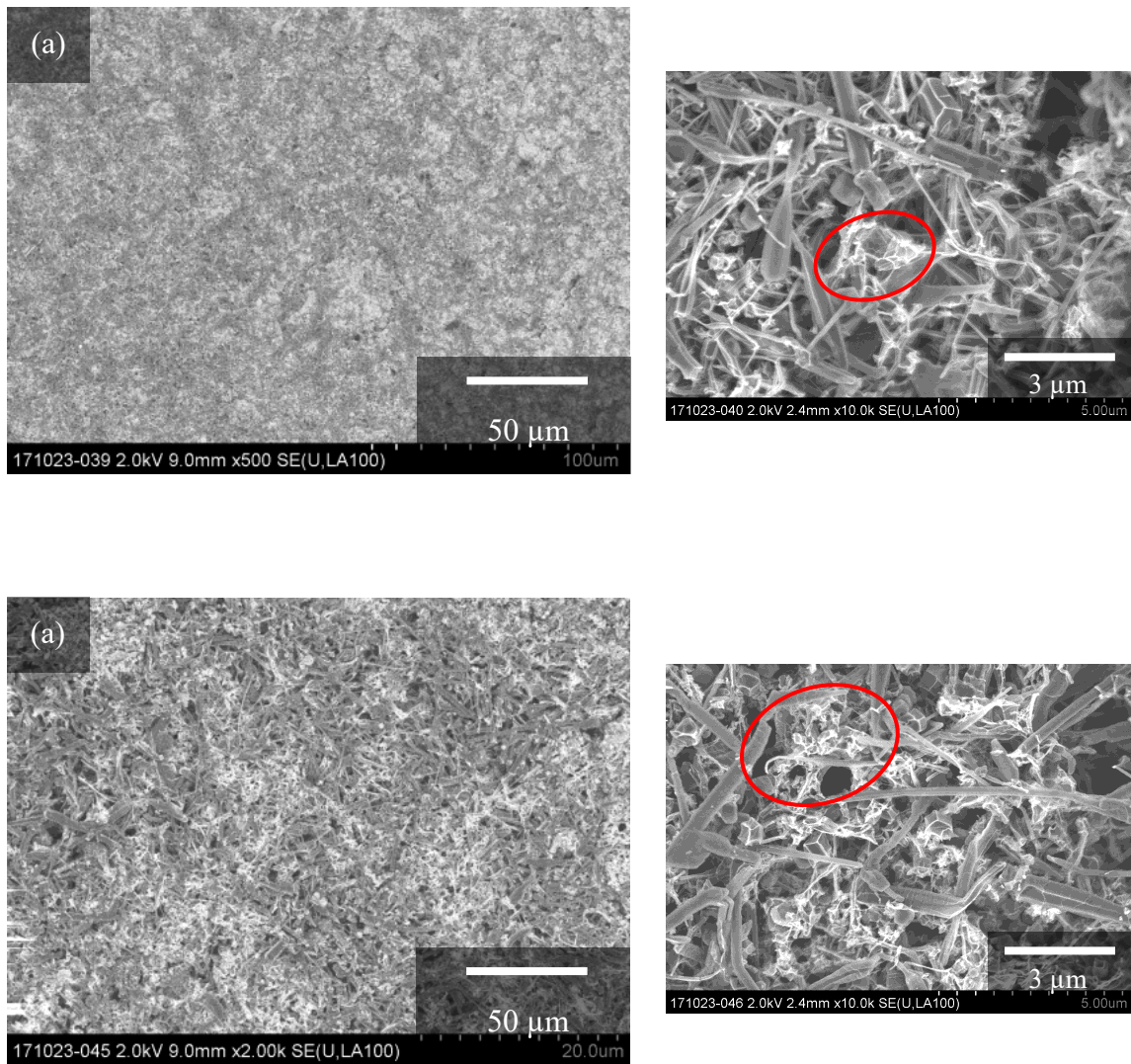


Fig. 5. 3. 10 Negative electrode surfaces after 200 cycles (a) membrane (b) craze growth PP.

Part of the dendrite is surrounded by a rea frame.

(Crazing conditions: 26 MPa, 90 deg., 20 mm/min and 3 times

Craze growth conditions: 80°C, 8 MPa and $\times 1.5$)

5-4 結論

本章では、クレージングフィルムの性質を活かした応用として、クレーズ内の多孔相をイオン透過膜として利用する「リチウムイオン電池用セパレータ」に着目した。クレージングフィルムは試料の一部のみが多孔化しているため、フィルム全体としてのイオン透過性は市販品と比較して不利である。そこで、クレーズ形態を制御、さらにクレーズ相を成長させボイド率を向上させた試料について、イオン透過性やセパレータとして電池内に組み込んだ際の性能を評価し、クレージングフィルムのセパレータとしての実用性を調査した。

クレージングフィルムおよびクレーズ成長フィルムは、シャットダウン時にフィルムの融解を利用しないため、より低い温度でのシャットダウンが可能である。また、ボイドと電解液との界面自由エネルギーを制御することで、シャットダウンが開始する温度を制御できる。電池に組み込んだ際の性能として、充電速度を変化させた条件でもフィルムは破膜しなかった。さらに充放電を繰り返した際の充電容量の低下も、市販セパレータと同等に抑えられた。セパレータとしてクレージングフィルムを組み込んだ場合でも、電池の性能を損なうことはない。

しかし、クレージングおよびクレーズ成長フィルムは市販品と比べ、ボイド率とガーレ値が劣り、イオン透過性フィルムとしての性能は市販品が優れている。また、クレーズ相内のボイドは温度の上昇に対する応答性が、フィルムの融解を利用する市販品に比べ遅い。

電池に組み込んだ場合の動作としては十分な性能を有していることから、電子回路によるシャットダウンの制御と併用するなど、熱に対する応答性を補う機構と共に使用することで、クレージングフィルムは電池用セパレータとして有用である。

第6章 応用2 クレージングフィルムへの機能剤導入ー

6-1-1 緒言

ここまでの章でも試料として用いてきたように、本研究室では、単一組成のフィルムに局所的な曲げを加え、応力を印加することで、修復性を有する多孔相を持つ高分子材料の作製に成功している [53] [56]。このクレーズについて、複合の可否および容易さは基材である高分子材料の分子構造から大きく影響を受ける。クレーズは配向方向に対して平行に発生する。つまり、基材高分子に分子配向が存在する場合、基材高分子の作製方法及び条件次第では成型後時の流れ方向とクレージング方向を変えなければならない。一般的な汎用高分子の成型法として多く用いられている“押出成型法”では分子配向は押出方向に対して平行である。成型後にクレージングを行う場合、成型品の方向を 90 度回転させなければならない。成型からクレージングまでを連続的に行えず、クレージング材料の長さが成型時の幅長そのものであり、長い距離に対して連続したクレージングが行えないことから、高コストとなり工業的に非常に不利であり、クレージングフィルムの実用化に対して超えるべき課題の一つとなっている。

ここで、熱溶解による成型法において、成型方向と分子の配向方向を異なる方向にする手法は幾つか報告されている。代表的なものとして、成型直後に TD への延伸を行う方法 [83]、電場及び磁場発生条件下にて分子鎖を整列させる方法 [84] などがあるが、いずれも専用の装置が必要となり、生産コストが非常に高い。そこで本研究では既存の押出成型機のみを用いて分子配向方向を変える方法として「アスペクト比の高い結晶誘導核剤」を用いた [85]。核剤を一定方向に整列させ、核剤長辺から結晶を成長させることでフィルム内の高次構造の制御を試みた。

機能性の物質を付与した高分子材料は数多く存在している。それらの作製方法として、材料の成型時に融解した樹脂に機能剤を添加する「練りこみ法」、材料成型後に表面に機能剤を塗布する「コーティング法」などがある。練りこみ法は、機能剤の導入が簡便である一方で、添加する機能剤を高分子の融解温度に曝すため、耐熱性の低い物質を用いることができない。コーティング法は、材料成型後に機能剤を添加するため、耐熱性の低い機能剤の仕様が可能である。しかし、機能剤は材料表面に塗布されているだけであるため、機能剤コート層の耐久性が低い。

これらの欠点を克服し、利点をより活かす方法として、クレーズ相内のボイドと、ボイドのヒーリングに着目した。クレーズ相内にはナノサイズのボイドが多数存在し、それらが連結することでフィルム断面方向に多孔相が貫通している。この多孔相を物質の導入経路とみなし、試料の成型およびクレージング後に後処理として機能剤の導入を試みた。クレージングフィルム内のボイドは径がナノサイズであるため、クレージングフィルムとのぬれ性の悪い液体は、常圧ではボイド内部に侵入できない。しかし、フィルムとのぬれ性の良い液

体の場合、ボイド内部に容易に侵入可能である。つまり、機能剤の溶液による導入も同溶媒での溶出も双方が容易に発生する。そこで、機能剤を導入後、ボイドをヒーリングすることで、ボイド内部に機能剤を固定する。ボイドのヒーリングは融点以下の温度で発生・進行・完了するため、耐熱性の低い機能剤を使用可能である。ボイドのヒーリングの進行具合を調整することで、「機能剤を材料内部に完全に固定する」、「ボイドの一部を開孔しておき、機能剤を徐々に放出する」などの固定具合の調整が可能である。

クレーズを利用した機能剤付与フィルムの作製について、機能剤固定量の加熱温度や機能剤を導入する溶液濃度依存性について検討・調査した。

6-1-2 ポリプロピレンの結晶系について

結晶性高分子であるポリプロピレンにはいくつかの結晶系が存在する。その中で本実験では α 晶と β 晶に注目した。二つの結晶系は異なる性質を持っている [86]。結晶化を行う温度により結晶成長速度を比較すると、90°C以下もしくは 133°C以上であれば α 晶の結晶成長速度 (G_α) が大きくなり、90°C以上 133°C以下であれば β 晶の結晶成長速度 (G_β) が大きくなる。二者の成長速度比 (G_β/G_α) の最大値での温度は 118°Cである [87]。

融点は α 晶が約 165°Cに対して β 晶は 150~155°Cであり、二者の融点間に β 晶から α 晶への転移が発生する。融解熱は α 晶が 168.5 J/g であるのに対し、 β 晶は 177.0 J/g となる [87]。また、示差走査熱量測定 (DSC) での最終加熱温度 (T_f) によって生成される結晶系が変化する。180 $\leq T_f \leq$ 205 のとき、150°Cにて β 晶が結晶化し T_f が上がるほど β 晶が減少する。220 $\leq T_f$ のとき、 α 晶のみが結晶化し β 晶は生成されない [88]。

結晶の成長には「一次核生成」と「二次核成長」の2つの因子が関わっている。一次核について、核剤等の誘導が無い場合、広い結晶化温度範囲 (30~120°C) で核成長が確認されている。一方、核剤を添加した場合、誘導時間が短くなる。 β 晶 PP 核剤を添加したものは、結晶化温度 85~120°Cにて核生成が確認されたが、75°C以下では α 核が優先的に発生したため、 β 核は観測されなかった [86]。

α 晶と β 晶の球晶が混在する場合、これらの球晶成長速度は結晶化温度が 90°Cおよび 133°Cの2ヶ所で交差する。結晶化温度 90°C以下および 133°C以上では α 晶球晶の成長速度が大きい、90°C~133°Cの温度範囲では、 β 晶球晶の成長速度が大きい [86]。また、 β 晶 PP 核剤を用いることにより、 β 核の発生を著しく増加させることができるが、その反対に α 核の発生は抑制される。この α 核発生の抑制は β 核の発生および β 晶結晶の成長により、試料中の空間が β 晶結晶によって占有され、 α 核が発生する空間的余裕がなくなったためと考えられる。核剤の添加量に対して、核生成速度が飽和するのは、核発生に必要な空間または核剤が核剤としてはたらく核剤の有効濃度などが関係している。

核剤から成長する結晶を利用して試料全体の配向性を制御するにあたって、核剤から成長した結晶と、核剤とは関係なく生成・成長した結晶を明確に区別する必要がある。そこで、本研究では、 β 晶 PP 誘導核剤を用いることで、先に述べた二種類の結晶を区別し、試料の配向性との関係性について調査・検討をする。

6-2 実験

6-2-1 試料

6-2-1-1 ポリプロピレン(PP)

PP は 6-1 で示した通り、汎用性高分子として幅広い用途で使用されている。一般的に使用されている PP の結晶系は α 晶であり、熱融解の後に冷却することでごく自然に生成・成長する。本実験では、後述する核剤から生成・成長した PP とそれ以外の領域から生成・成長した PP とを区別するため、 β 晶 PP が優先的に成長する環境下で成形を行った。

本実験では成形およびフィルムへのクレーズ発生効率を上げるため、分子量が低い工業グレード PP (MRF = 10 の PP (日本ポリプロ株式会社製、ノバテック PP)) を使用した。

6-2-1-2 β 晶ポリプロピレン誘導核剤

β 晶誘導核剤として、エヌジェスター NU-100 (新日本理化株式会社製、N, N'-dicyclohexyl-2, 6-naphthanedicarboxamide) を使用した。核剤の構造を Fig. 6. 2. 1 に示す。NU-100 は白色粉末であり、僅かながら PP 中に溶解し透明になる。PP に対する溶解度は、溶融 PP の温度によって変化する。核剤そのものの融点は 380 - 390°C であるが、PP に対して核剤の濃度が 1 wt.% 以下の場合、300°C 以下で核剤は溶解する。また、核剤そのものの形状は粒状であるが、PP に核剤を溶解させた後冷却し、PP 中にて再析出・結晶化をさせることにより核剤の形状を針状にできる。この時、押出成形法を用いることにより、針状核剤は流れ方向 (MD) に平行に配向し、 β 晶ポリプロピレンの分子鎖は針状核剤に対し垂直方向 (TD) に成長する [89]。なお、核剤が融点以下で溶解する理由や核剤が針状になるメカニズムについては、まだ明らかとなっていない。

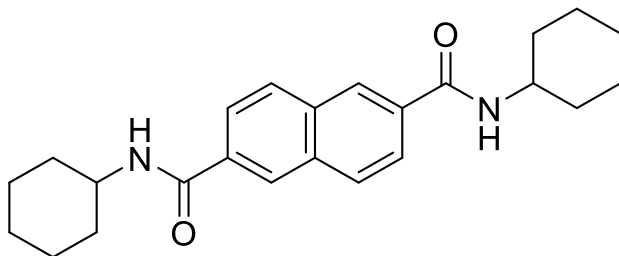


Fig. 6. 2. 1 Chemical structure of N, N'-dicyclohexyl-2, 6-naphthanedicarboxamide.

6-2-1-3 アスタキサンチン

アスタキサンチンとは、1938年に R. Kuhn らによって発見された、エビ・カニなどの甲殻類、サケ・タイなどの魚類などの体内に蓄えられている赤い色素である [90]。化学構造は、3, 3'-dihydroxy- β , β' -carotene-4, 4'-dione である。構造式を Fig. 6. 2. 2 に示す。吸収極大を 476 nm (エタノール中)、468 nm (ヘキサン中) に持つ、 β -カロテンと同じカロテノイドの一種キサントフィルに属する。アスタキサンチンは高い抗酸化作用を持ち (ビタミン E の 1000 倍)、脂質酸化化物反応から生体を防御する因子と考えられている。現在、アスタキサンチンを配合したサプリメントや健康食品、化粧品が多数発売されるなど注目が集まっている。本実験では、エタノール溶解性アスタキサンチン (富士化学工業株式会社製、アスタリールオイル 50F、アスタキサンチン含有量 : 5.0%以上) を使用した。なお、これ以降「機能剤」と表記する。

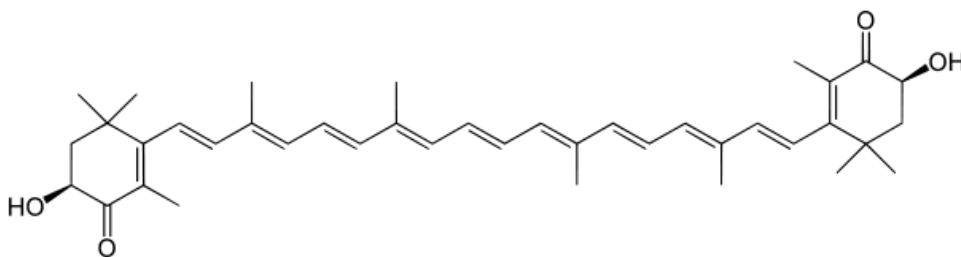


Fig. 6. 2. 2 Chemical structure of astaxanthin.

6-2-2 押出成形フィルムの作製

本章の実験にて使用した試料として、融解・混錬した試料を T ダイから押出し、表面温度をコントロールしたチルロール上に流し込み、巻き取ることでフィルムを作製した。使用した装置を Fig. 6. 2. 3 に示す。結晶性高分子を用いている場合、チルロール表面温度が結晶化温度となる。本研究では、結晶化温度の異なるフィルムを実験用試験機で作製した。シリンダ部・ホッパー部の温度を一定に保ち、T ダイ先端部・チルロール表面温度のみを変化させた。また、T ダイ内部のスクリーおよびチルロール回転速度も一定とした。フィルム作製における温度条件を Tab. 6. 2. 1 に、速度条件を Tab. 6. 2. 2 に示す。各フィルムの物性を Tab. 6. 2. 3 に示す。

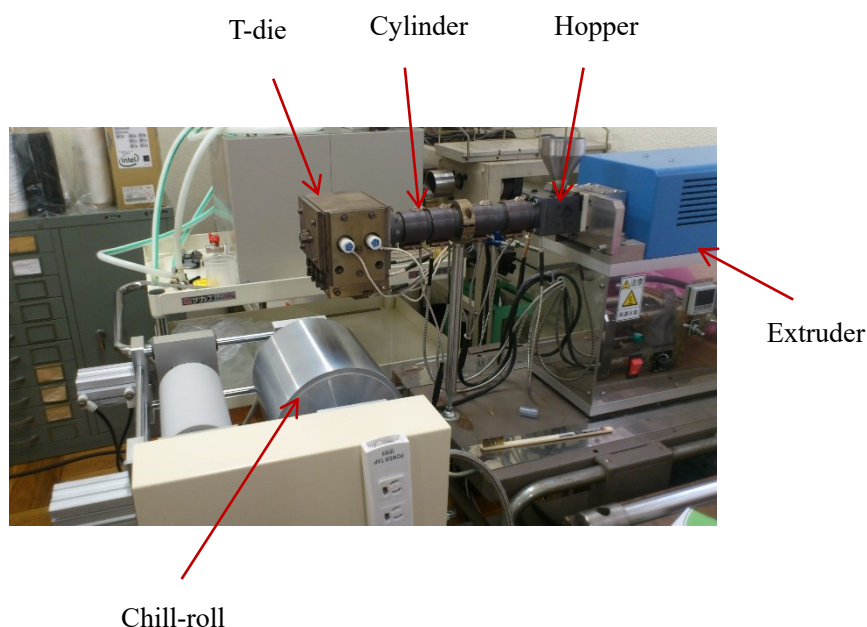


Fig. 6. 2. 3 Schematic diagrams of melt extrusion molding.

Table. 6. 2. 1 Part temperature of extruder for PP film molding

	Temperature [°C]
Cylinder	210
Hopper	150
T-die	220
Chill-roll	30 – 120

Table. 6. 2. 2 Part velocity of extrusion for PP film molding

	Velocity
Screw rotation [min ⁻¹]	70
Chill-roll [m / min]	24

Table. 6. 2. 3 Thickness of samples (product in laboratory and manufactured) and concentration of added nucleating agent

	Lab. PP film	Manufactured PP film
Thickness of film [μm]	30~40	30
Concentration of nucleating agent in film [wt.%]	0.2	0.2

6-2-3 作製フィルムの結晶系、結晶化度の評価 -示差走査熱量測定 (DSC)-

試料を一定温度にて等温結晶化を行った際に生成される結晶系を判別し、各結晶系の融点および結晶ピーク時間の等温結晶化温度依存性を測定する方法として、示差走査熱量測定を行った。天秤で精密にはかりとった数 mg の試料を試料容器に入れたあと、温度制御された加熱炉内に置き、基準試料と測定試料間の熱量の差異を DSC の信号として計測する。熱の出入りを計測する仕方には二通りあり、熱抵抗体を介して外側にある温度センサーで試料や標準物質の温度を検知し、その温度差から試料と炉の間の熱のやりとりを求める熱流束型 DSC 法と、試料と標準物質を常に同じ温度に保つよう炉から試料や標準物質への熱の出入りを制御し、その出入りの差し引きから試料と炉の間の熱のやりとりを求める熱補償型 DSC 法がある。本論文では後者を用いた。

6-2-2 節にて作製した各結晶化温度の試料を、示差走査熱量計 (TA Instruments 製、Q2000) にて 30°C/min で 200°Cまで昇温させ、融点ピークより各試料中の結晶系を決定した。測定条件を Table 6.2.4 に示す。なお、チルロールを用いた結晶化より更に高温での結晶化は DSC 装置内にて行った。条件を Table 6.2.5 に示す。1st サイクルでは、DSC に試料を設置し、試料が完全に融解するまで 5°C/min で昇温した。その後、任意の結晶化温度まで 50°C/min で急冷し、5 min 静置し試料を十分に結晶化させた。結晶化後、2nd サイクル開始温度まで 10°C/min で冷却した。

ここで、本実験で選定した昇温速度は従来の測定時 (4~5 °C/min) と比較して 10 倍以上大きい。これは、高温領域 (各融解温度付近) において β 晶 PP が α 晶 PP に熱吸収ピークが観測される前に転移してしまうのを極力防ぎ、各結晶系の融解熱ピークを正確に測定するためである。

Table 6. 2. 4 Conditions of melting point and crystallinity measurement in DSC

Temperature [°C]	r. t. – 200
Rate [°C/min]	60

Table 6. 2. 5 Conditions of crystallization and melting point measurement in DSC

1 st cycle	Heating	Temperature [°C]	r. t. - 200
		Rate [°C/min]	10
	Cooling (before crystallization)	Temperature [°C]	Reach the crystallization temp.
		Rate [°C/min]	50
	Crystallization	Temperature [°C]	115, 118, 120, 123, 125, 128, 130, 133, 135, 138
		Time [min]	5
	Cooling (after crystallization)	Temperature [°C]	200 – 70
		Rate [°C/min]	10
2 nd cycle	Heating	Temperature [°C]	70 – 200
		Rate [°C/min]	10

6-2-4 静的引張試験

各条件で作成した PP フィルムの力学特性を測定する方法として、3-2-3 で述べた手法を採用した。測定条件を Table 6. 2. 6 に示す。

Table 6. 2. 6 Conditions of tensile test

Rate [mm/min]	20
Gage length [mm]	30
Temperature [°C]	25

6-2-5 クレージング条件

試料フィルムに対してクレージングを行った。処理条件（応力、速度、角度、回数）を Table. 6. 2. 7 に示す。

Table. 6. 2. 7 Craze processing condition

	PP
Stress [MPa]	14, 17.5, 20, 21, 23.1
Rate [mm/min]	20, 30
Angle [deg.]	60, 80, 90, 120
Number of cycles [-]	1, 2

6-2-6 クレーズ相内ボイドの特性の評価

クレージングフィルムは環境温度の上昇と共にクレーズ相内のボイドがヒーリングし、試料長が減少する。クレージングフィルムの環境温度に対する試料長の変化は、クレーズ相内のボイドのヒーリングの発生・進行を示す指標となる。 β 晶 PP に発生したクレーズ相内のボイドの収縮挙動を評価するため、環境温度の上昇に対する試料長の変化を測定した。測定条件を Table 6. 2. 8 に示す。

Table 6. 2. 8 Conditions of creep measurement (film size: 10 mm \times 15 mm)

Initial tension [N]	0.0010
Initial strain [%]	0.010
Ramp temperature [$^{\circ}$ C/min]	5
Frequency [Hz]	10

6-2-7 クレージングフィルムへの機能剤導入

クレージングを行ったフィルムに含浸法を用いてボイド内に機能剤の導入を試みた。しかし、蒸留水などは表面エネルギーが高く、空気相であるボイドに効率よく浸透しない。また、本研究で使用している PP は疎水性であり、親水性である蒸留水と相性が悪い。そこで、表面エネルギーが低く疎水基を有するエタノールを用い、機能剤が溶解したエタノール溶液のボイドへの含浸を行うこととした。一般的な溶媒の表面張力を Table. 6. 2. 9 に示す。

試薬濃度 2、5、10、20 wt.% (試薬中の機能剤濃度 0.01、0.025、0.05、0.1 wt.%) となるよう調製したエタノール溶液にクレーズフィルムを浸し、冷蔵庫内に丸一日静置した。溶液から取り出した後、大気圧下で一日乾燥させ、機能剤含浸フィルムとした。その後、2.6 節と同様に熱処理を行い、ボイド内部への機能剤固定を行った。フィルム表面に残った機能剤によって各種測定に支障をきたさないよう、乾燥前、乾燥後、熱処理後にそれぞれ残留する機能剤を除去した。

Table 6. 2. 9 Critical surface tension of each solvent and polymer

Critical surface tension	
	mN/m
Hexane	18.6
Acetonitrile	19.1
Ethanol	22.4
Methanol	22.6
Acetone	23.7
Methyl ethyl ketone	24.6
Ethylene glycol	48.4
H ₂ O	72.9

Critical surface tension	
	mN/m
Polytetrafluoroethylene	18
Polyvinylidene fluoride	25
Polypropylene	29
High density polyethylene	31
Polystyrene	33
Polyvinyl acetate	36.5
Polyvinyl alcohol	37
Polymethyl methacrylate	39
Polyvinyl chloride	39
Nylon 66	41-46
Polyethylene terephthalate	43
Epresin	46-47

6-2-8 クレー징フィルムへの機能剤導入量の評価

各温度にて熱処理を行ったフィルム内の機能剤導入量を評価するために、機能剤溶出溶媒の可視光吸光度測定と機能剤導入試料の紫外可視分光測定を行った。

吸光度とは、光吸収の強さを表す指標である。モル濃度 c 、厚さ l cm の溶液層に強度 I_0 の単色光（一定波長の光）が入射し、一部が吸収されて出口強度が I となったとき、式 (6. 2. 8. 1) が成り立つ。この式を「ランベール・ベール (Lambert-Beer) の式」、式 (6. 2. 8. 2) を「吸光度」という。比例係数 ε (モル吸光係数) は物質に固有の光吸収能を反映し、もっとも光吸収能の大きい物質で約 10^5 の値を持つ。 A と波長 λ の関係が物質の吸収スペクトルにほかならない。今回機能剤として使用した「アスタキサンチン」の ε は 210 である。

可視光吸光度測定には可視光分光光度計 (ティアンドティ (株) 製、SP-808) を使用した。各温度で熱処理を行った機能剤導入フィルムをエタノール 10.0 g で 20 sec 攪拌・洗浄し、洗浄に使用したエタノールの吸光度を測定し、式 (6. 2. 8. 3) を用いて溶出量に換算した。測定波長は 470 nm とした。

本実験において、熱処理によるヒーリングを行っていないフィルムの機能剤導入量はゼロである（洗浄の過程で、機能剤はすべてエタノール中に溶出する）と仮定し、ヒーリングを行っていないフィルムからの溶出量と、各温度でヒーリングしたフィルムからの溶出量の差分をフィルム内への機能剤導入量として算出した。

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cl} \quad (6. 2. 8. 1)$$

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \varepsilon cl \quad (6. 2. 8. 2)$$

I : Intensity of incident light

I_0 : Intensity of transmitted light

c : Molarity [M]

l : The thickness of the solution layer [cm]

ε : Molar extinction coefficient [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]

A : Absorbance

Molar extinction coefficient of Astaxanthin = 210

$$\text{Astaxanthin concentration} = \frac{A}{210 \times l} \times 1000 \quad [\mu g/mL] \quad (6. 2. 8. 3)$$

紫外可視分光法 (Ultraviolet-visible spectrometry) は分子の電子状態の変化に基づく吸収スペクトル、すなわち紫外と可視光領域 (およそ波長 200~800 nm) のスペクトルを測定するものである。分子の構造に関する情報を得ることができるが、吸収の波長幅が広く詳細な情報に欠けるため、核磁気共鳴法 (NMR) や赤外吸収分光法 (IR) のようにピーク解析によって化合物の構造解析に応用されることは少ない。一方で、たんぱく質のような紫外領域に吸収をもつ多数の有機化合物の濃度測定に頻繁に使われている。また、可視光領域に吸収をもつ色素のような呈色化合物との反応を利用して金属イオン、無機イオン、有機化合物の選択的な濃度測定法 (吸光光度法) にも使われる。

UV-vis は溶液から粉体、固体と、さまざまな形状の試料に適応できる。また、系を工夫すれば表面、界面などの不均一な系にも適応が可能である。測定法には「透過スペクトル測定」と「反射スペクトル測定」がある。本実験では固体 (フィルム) の測定を行うために「反射スペクトル測定」を用いた。反射スペクトル測定を行う場合には、一般に積分球を用いる。積分球による測定は、拡散反射分光法を利用するものである。球の側面に入射光入口、試料取り付け場所、検出器の窓が配置されて、残りの積分球の中空内面には、高い拡散反射率をもつ白色粉末物質が塗付されている。

本研究では測定装置として、自記分光光度計 (U-4000, 日立製ハイテクフィールドイング製) を使用した。測定装置の測定有効波長は 240~2600 nm、光源切換え点は 340 nm である。ベースラインを測定した後、試料取り付け場所に各試料 (フィルム) を固定し、測定波長範囲 340~700 nm、スキャンスピード 120 nm/min、スリット間距離 2.00 nm にて測定を行った。

6-3 結果と考察

6-3-1 β 晶 PP 生成の結晶化温度依存性

PP には複数の結晶系が存在する。エネルギー的に最も安定な結晶系は α 晶である。これは、他の結晶系と比べ、一次核の生成・成長速度が速いためである [87]。一方で、一次核生成・成長を結晶核剤の添加によって補助し、結晶化温度を適切に制御することで、 β 晶 PP を優先的に生成・成長させることができる [86]。本研究では、核剤から成長する結晶を利用することで、試料全体の配向性の制御を試みた。核剤から成長した結晶と、核剤とは関係なく生成・成長した結晶とを区別するために、 β 晶 PP 誘導核剤を採用した。一定温度にて結晶化を行うことでフィルムを成形する際に生成される結晶系を判別し、各結晶系の融点および結晶ピーク時間の等温結晶化温度依存性を調査した。

Fig. 6. 3. 1 より、結晶化温度、つまりチルロール温度 90°C 以下では $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ の温度領域にて吸熱ピークが観測された。これは、 α 晶の融解温度に相当する。一方、結晶化温度 100°C 以上では $145\sim 150^{\circ}\text{C}$ に吸熱ピークがシフトし、結晶化温度が上昇するにつれピーク面積が増大した。この温度域は β 晶の融解温度であるため、主に β 晶が形成されていることが分かる。 α 晶の PP フィルムから β 晶のフィルムへと、結晶化温度 100°C 付近で切り替わっている。また、両結晶系とも、結晶化温度の上昇に従い徐々に吸熱ピーク温度が高温側に移動しており、結晶サイズが拡大していると考えられる。この結果より、結晶化度を求めた Fig. 6. 3. 2 より、結晶化温度が 115°C 以上であるとき、フィルム全体の結晶化度は横ばいに推移し、 135°C にて減少した。また、結晶全体に占める β 晶の割合は温度の上昇に伴って増加し、 135°C で最大値をとった。結晶全体に占める β 晶の割合は、結晶化温度が上がると共に大きくなる。しかし、ここで DSC 測定の際に、 β 晶の融解温度まで試料が加熱された場合に、 β 晶は α 晶に転移することを忘れてはならない。そこで、Fig. 6. 3. 3 では、同様の条件で作製したフィルムについて、昇温速度を変えて測定を行った。昇温速度が小さくなると β 晶 PP の融解ピークが減少し、再結晶化に伴う発熱ピークが $148\sim 155^{\circ}\text{C}$ に出現した。昇温速度 $4\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では、 α 晶 PP の融解ピークが明確になっている。本論文で用いた実験装置では、これ以上の昇温速度で測定することは不可能であるが、Fig. 3. 2 の図で示した α 晶と β 晶の存在比が 95% を超えたフィルムでは、ほぼ完全に β 晶と考えてもよい。

ここで、得られた PP フィルムについてまとめる。 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ の温度域は α 晶 PP 融解温度であり、結晶化温度 90°C 以下では α 晶 PP フィルムとなる。一方、 $145\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度域は β 晶 PP 融解温度であり、結晶化温度 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ では β 晶 PP フィルムとなる。また、最大結晶化度に達する結晶化温度は 120°C 付近である。ここで、核剤を用いない場合は、今回の結晶化温度と条件では α 晶になることが知られている。本研究では β 晶 PP 誘導核剤を使用していることから、生成結晶系が α 晶であれば核剤の存在に依存しないランダム

な球晶が現れた可能性が高く、 β 晶であれば核剤由来のトランスクリスタルが成長したことが分かる。後述する力学試験の結果を加味すると、核剤から α 晶のトランスクリスタルが成長する可能性は、非常に小さい。一方で β 晶として成長したトランスクリスタルが α 晶に転移する可能性はある。120°Cにて結晶化させたフィルムは、結晶化度および β 晶の割合は高いが、昇温過程における結晶の相転移が発生し、針状核剤に付随したようなトランスクリスタル状の α 晶 PP の存在が示唆される。また、120°Cにて結晶化を行ったフィルムについて、昇温速度によって α 晶および β 晶 PP の融解ピーク面積が変化していることから、 α 晶 PP は DSC 測定前から存在していたのではなく、測定中に β 晶 PP からの相転移によって生成したと推察される。

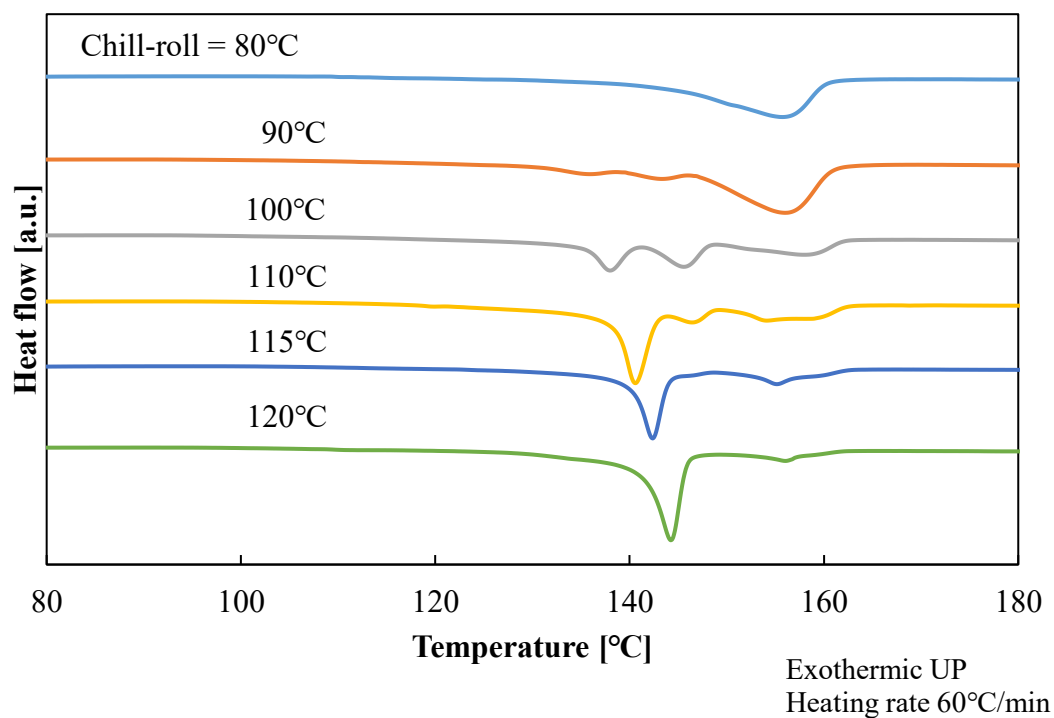


Fig. 6. 3. 1 DSC heating curve of PP films after the isothermal crystallization at various temperature.

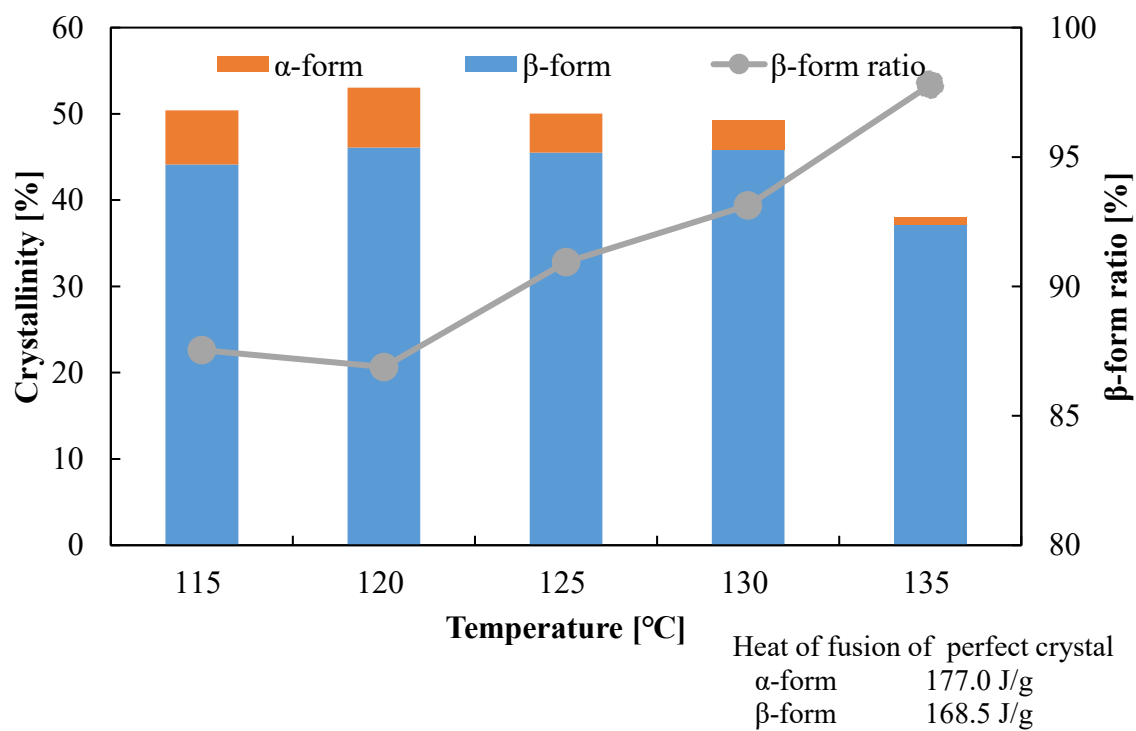


Fig. 6. 3. 2 Crystallization temperature dependence of crystallinity.

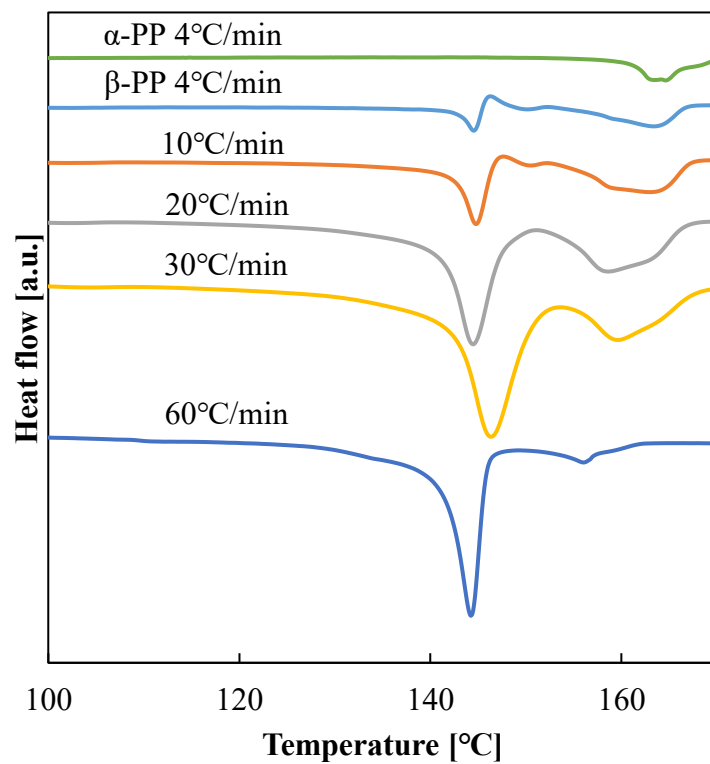


Fig. 6. 3. 3 Heating rate dependence of the generated crystal form for PP film with β -form nucleating agent.

6-3-2 フィルムの力学特性の評価

6-2-2 にて作製したフィルムの力学特性を評価するために、静的引張試験を行った。結晶化温度を変化させた各フィルムの MD (押出し方向) および TD (押出しに垂直方向) それぞれについて試験を行った。

α 晶 PP フィルムの応力-ひずみ曲線である Fig. 6. 3. 4 と β 晶 PP フィルムの Fig. 6. 3. 8 より、破断ひずみに着目すると、 α 晶 PP は MD・TD 間に明確な差は生じなかった。一方、 β 晶 PP は TD の破断ひずみが MD より大きくなり、顕著な違いが見られた。これは、結晶系の問題ではなく、結晶の成長方向の違いである。すべての試料には β 結晶核剤が同量入っているが、それでも α 晶が成長する条件では、核剤とは別に 1 次核が形成し球晶が生じたと考えられる。一方、 β 晶となったフィルムでは、同条件で核剤が存在しない場合には、 α 晶となることから、生じた β 晶はすべて核剤から成長したものと言える。つまり、熔融押出し時に針状の結晶核剤は、MD に配向する。そこから β 晶が成長するため、フィルムの結晶成長方向は TD となる。破断応力を比較すると、Fig. 6. 3. 10 より、 β 晶 PP は異方性を示さないが、 α 晶 PP では MD が高くなっていた。これは、押出し成形時に生じた分子配向性のためである。先行研究において、試料形成後、一定方向に延伸を行うことによって試料の機械的性質が変化したという報告がある [91]。降伏応力および降伏ひずみに関しては、確認できる異方性がなく、Fig. 6. 3. 11 より、弾性率は総じて β 晶 PP が高い値を示した。Fig. 6. 3. 9 より、結晶化温度の上昇に伴って MD の破断ひずみが急激に減少し、結晶化温度 50°C 以下と 120°C では MD と TD の大小関係が逆転している。一方、Fig. 6. 3. 12-6. 3. 13 より、降伏応力および降伏ひずみは、結晶化温度の変化に関わらずほぼ同等の値が得られた。また、Fig. 6. 3. 9~Fig. 6. 3. 13 に共通して、結晶化温度 70、90°C の際に、その他の温度と比べ、測定誤差が非常に大きくなった。これは、フィルム中に α 晶 PP と β 晶 PP が共存していることが原因の一つと考えている。結晶化温度 70 および 90°C では、核剤からの β 晶 PP 生成および成長が非常に不安定になり、 β 晶 PP の生成が少ない、あるいは局所的に成長をしたことで二つの結晶系が混在し、フィルムの物性に場所による偏り (センチメートルオーダーで α 晶 PP と β 晶 PP のドメインの混在) が生じ、 α 晶 PP と β 晶 PP による複合構造を形成、このことによりサンプリング部分によって大きく結果が異なったものと考えられる。

ここで、 α 晶から不安定な α/β 状態を経て β 晶になるまでの経過を応力-ひずみ曲線から考察する。Fig. 6. 3. 4 から Fig. 6. 3. 8 がその結果となる。結晶化温度 30°C の場合 (Fig. 6. 3. 4) は、安定した α 晶であり、熔融押出しに伴う MD への分子配向を示唆している。同じ α 晶であっても結晶化温度が 50°C (Fig. 6. 3. 5) になると、異方性がほとんど見られなくなっている。これは、DSC 曲線では見られないが、結晶核剤が結晶成長方向に影響を与え始めていることを示している。さらに 20°C 上昇し 70°C で結晶化すると (Fig. 6. 3. 6) TD の破断ひずみが急激に減少する。Fig. 6. 3. 9 に見られるように、この温度域でのエラー

バーは非常に広く、図はある一例に過ぎない。しかし、その平均と傾向を見れば TD の破断ひずみの減少は明らかである。結晶核剤表面からの β 晶の成長が始まっているが、成長が不十分であるため結晶核剤とその周囲の微結晶が欠陥として作用していること、前述した α 晶と β 晶がドメインを作るためその界面がはく離する可能性等が考えられる。実際に TD の急激な破断ひずみの減少につれて、MD も低下しており、前述の傾向を示唆している。その後、結晶化温度 90°C 程度まで、この傾向が続き、120°C になると再び TD の値が上昇に転じ、それと同時にエラーバーは小さくなり安定な β 晶になっていく。この時、MD の破断ひずみは低下したままであるため、破断ひずみの異方性が α 晶から β 晶に変化したことで、傾向が逆転する。このドラスティックな変化に比べ、降伏応力、破断応力等の値は変化が小さい。そこで、これらについてさらに検討する。破断応力 (Fig. 6. 3. 10) は結晶化温度の上昇に従って低下傾向にある。破断ひずみに見られる α 晶と β 晶の混在温度域のエラーバーの拡大もほとんど起こっていない。120°C で結晶化しフィルムでは、MD と TD では破断ひずみが大きく異なり、破断に至るまでの試片の変形過程における分子配向の変化等も異なる予想でき、このひずみ硬化による差異が異方性として現れている。Fig. 6. 3. 14 のように、破断ひずみと破断応力のグラフを作成すると、破断ひずみの大きい試料では破断応力も高い傾向にあることが分かる。この傾向は弾性率 (Fig. 6. 3. 11) に当てはまらない。そのため、MD と TD に関わらず結晶化温度の上昇に従い上昇しており、破断応力の傾向とは反対である。これらのことから、PP の結晶形や結晶の配向性に起因する力学特性の違いは、破断ひずみの差異に集約され、塑性の異方性と言える。さらには、 β 晶を持つ PP フィルムでは、針状核から TD にラメラが成長することになり、TD に高分子鎖を解きほぐして変形することを困難にしていると予想できる。そこで、降伏ひずみ (Fig. 6. 3. 12) と降伏応力 (Fig. 6. 3. 13) について結晶化温度依存性を検討する。降伏応力は、分子鎖間の静摩擦係数のようなものであるが、結晶化温度および TD と MD による差異が非常に小さい。一方、降伏ひずみは、破断ひずみと同様に結晶化温度 70°C において非常にエラーバーが大きくなり不安定な状態であることが分かる。低結晶化温度と高結晶化温度において破断ひずみが低くなり安定化する傾向を示した。Fig. 6. 3. 17 に示すように降伏応力と降伏ひずみを軸にとっても傾向は見えてこない。結晶化温度や結晶形態の違いが降伏挙動に与える影響は、限定的である。

以上をまとめると、試料中で成長する結晶が α 晶球晶から、核剤から成長した β 晶トランスクリスタルへと変化する。このとき、針状の核剤は樹脂の流れ方向である MD に配向しているため、トランスクリスタルは TD に向かって成長することになる。これにより、成形加工では不可避な樹脂の流れ方向に依存しない高次構造制御が可能になる

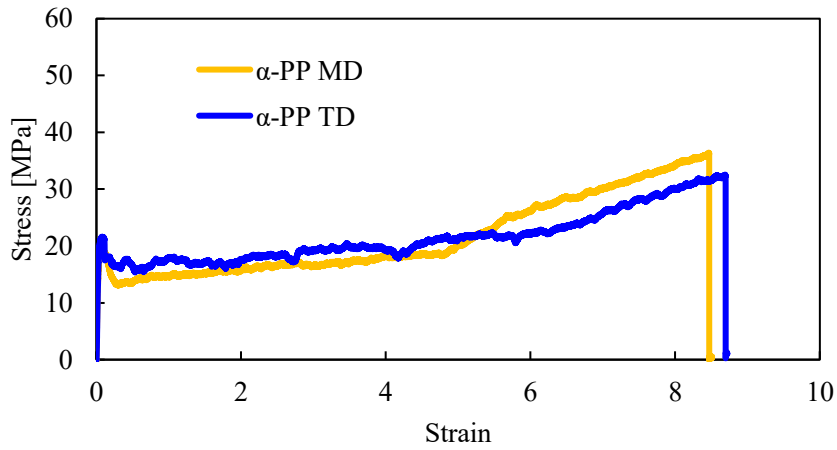
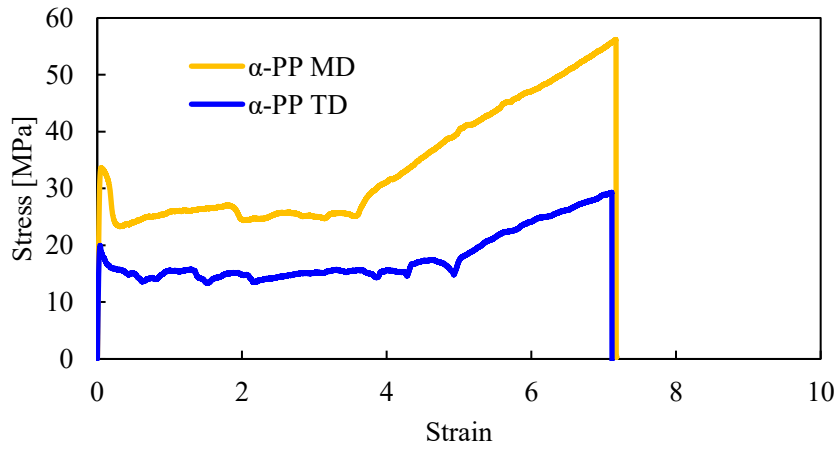


Fig. 6. 3. 5 Anisotropic mechanical properties to MD and TD directions for stress – strain curve of α -form PP films.
(Isothermal crystallization temperature = 50°C, Crystal form : α)

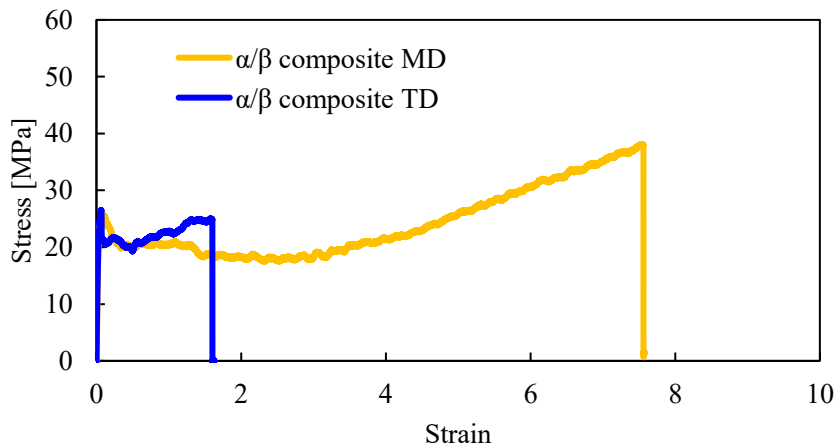


Fig. 6. 3. 6 Anisotropic mechanical properties to MD and TD directions for stress – strain curve of α -form PP films.
(Isothermal crystallization temperature = 70°C, Crystal form : α/β composite structure)

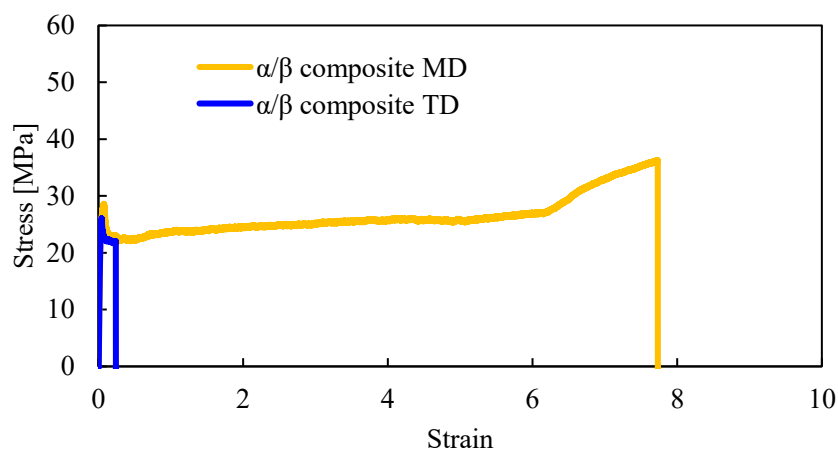


Fig. 6. 3. 7 Anisotropic mechanical properties to MD and TD directions for stress – strain curves of α and β -form PP films.
(Isothermal crystallization temperature = 90°C, Crystal form : α/β composite structure)

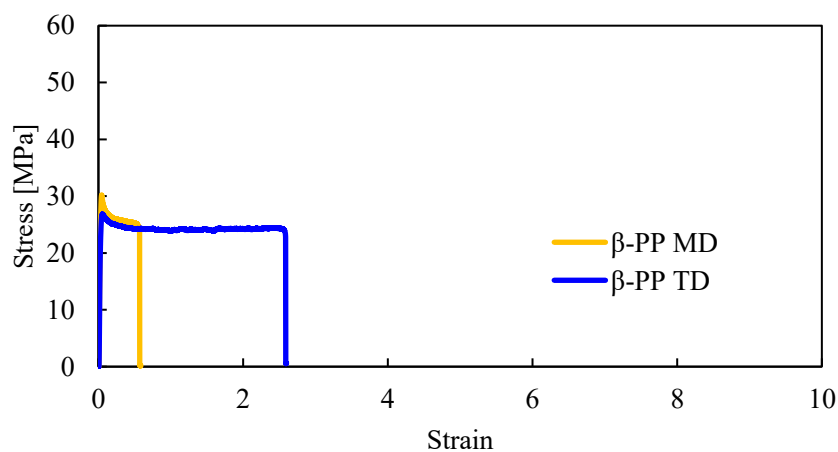


Fig. 6. 3. 8 Anisotropic mechanical properties to MD and TD directions for stress – strain curves of β -form PP films.
(Isothermal crystallization temperature = 120°C, Crystal system : β)

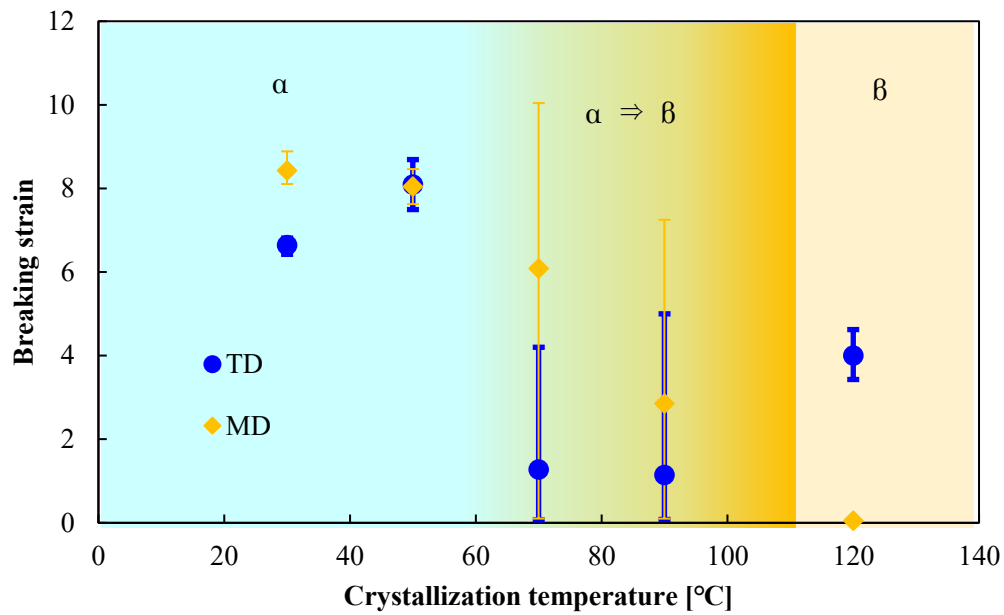


Fig. 6. 3. 9 Isothermal crystallization temperature on Chill –roll dependence of breaking strain for various crystal forms of PP films.

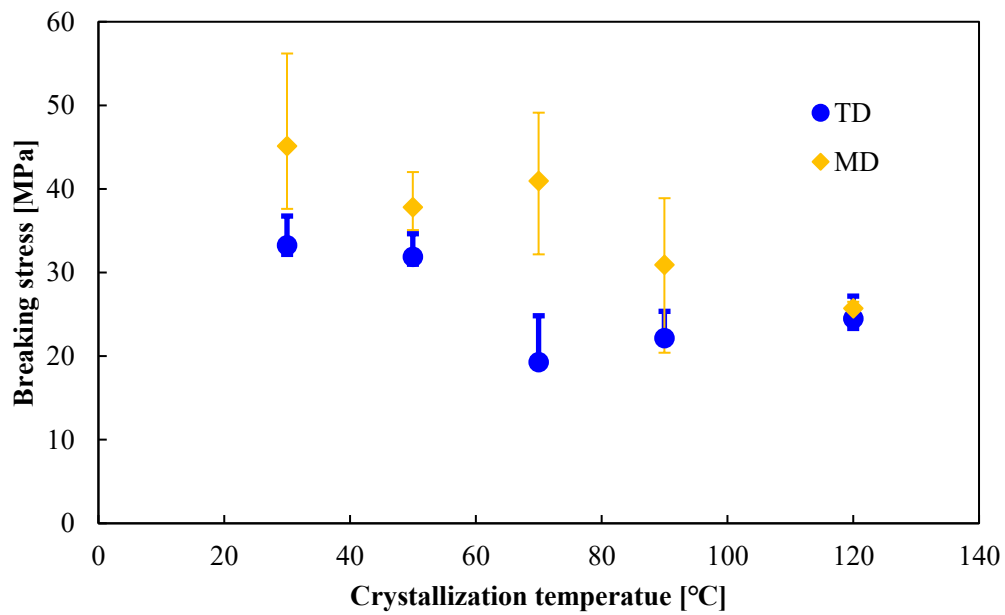


Fig. 6. 3. 10 Isothermal crystallization temperature on Chill –roll dependence of breaking stress for various crystal forms of PP films.

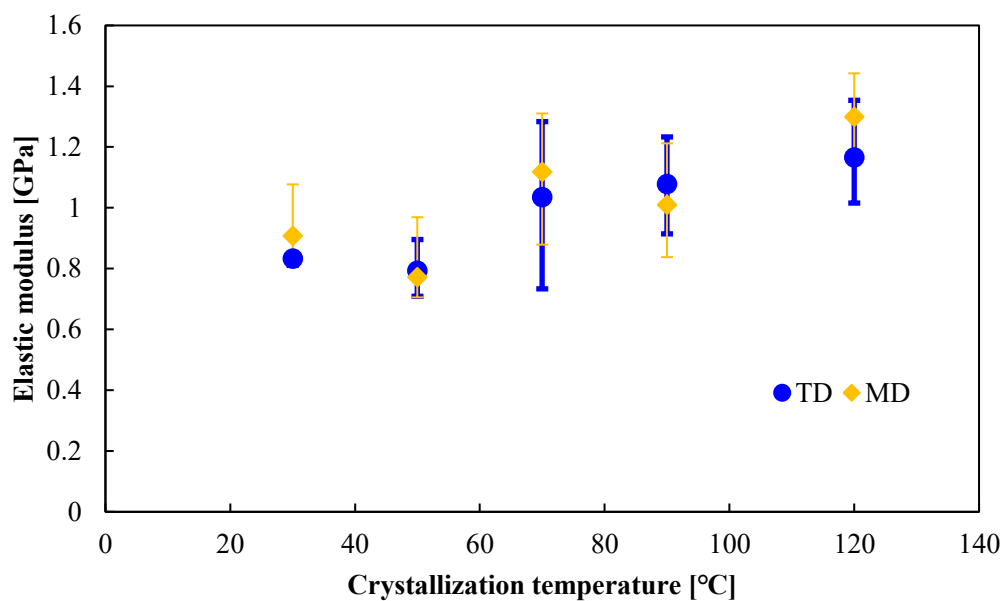


Fig. 6. 3. 11 Isothermal crystallization temperature on Chill –roll dependence of elastic modulus for various crystal forms of PP films.

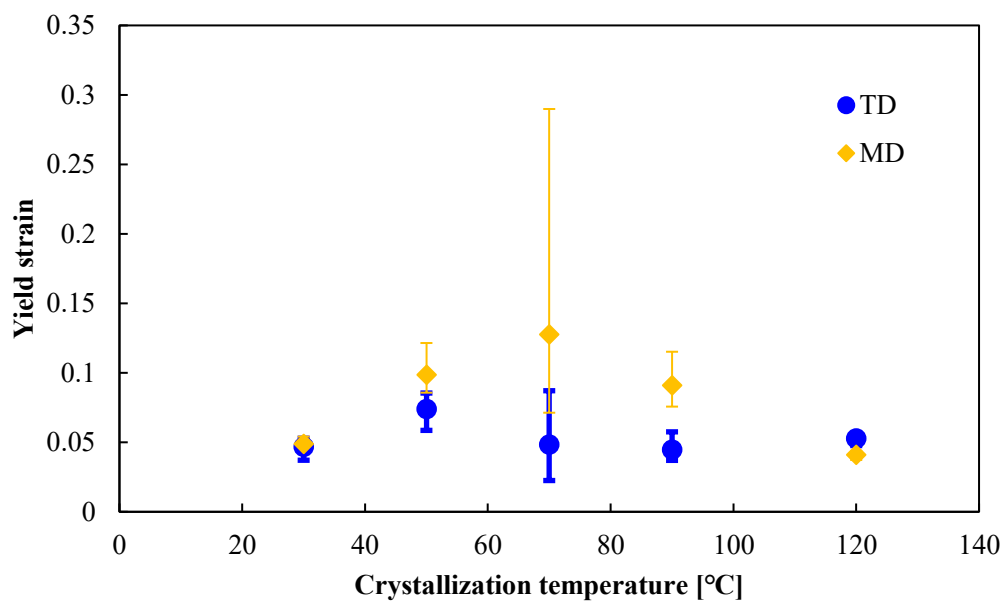


Fig. 6. 3. 12 Isothermal crystallization temperature on Chill –roll dependence of yield strain for various crystal forms of PP films.

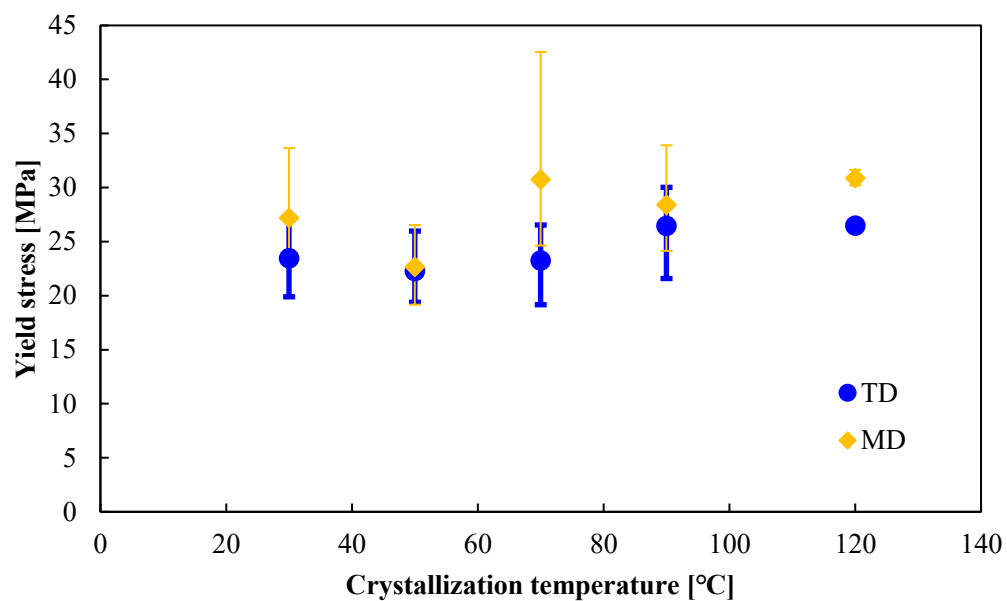


Fig. 6. 3. 13 Isothermal crystallization temperature on Chill –roll dependence of yield stress for various crystal forms of PP films.

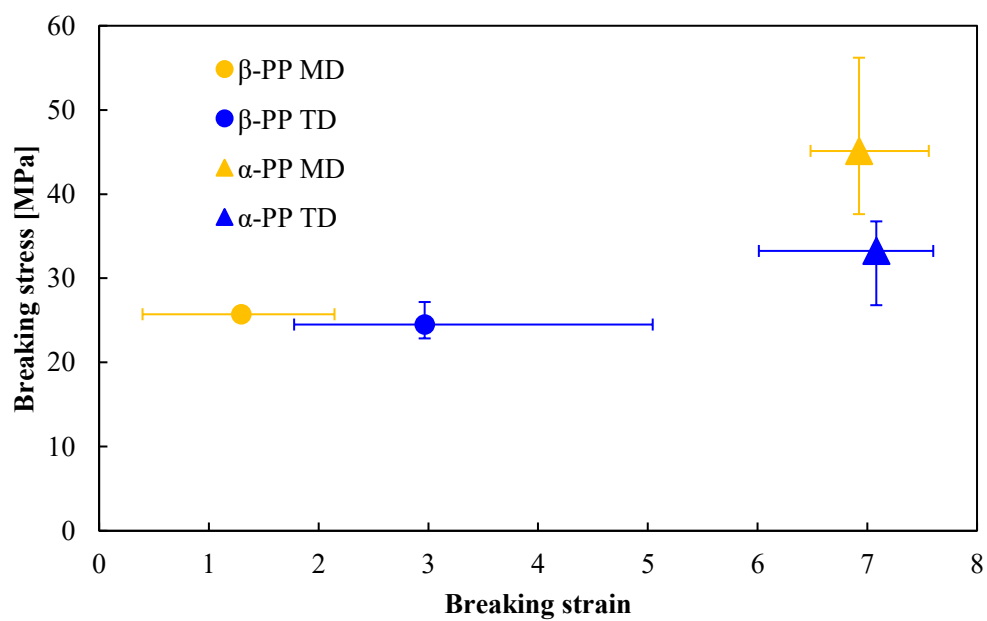


Fig. 6. 3. 14 Crystal form and tensile direction dependence of breaking stress and breaking

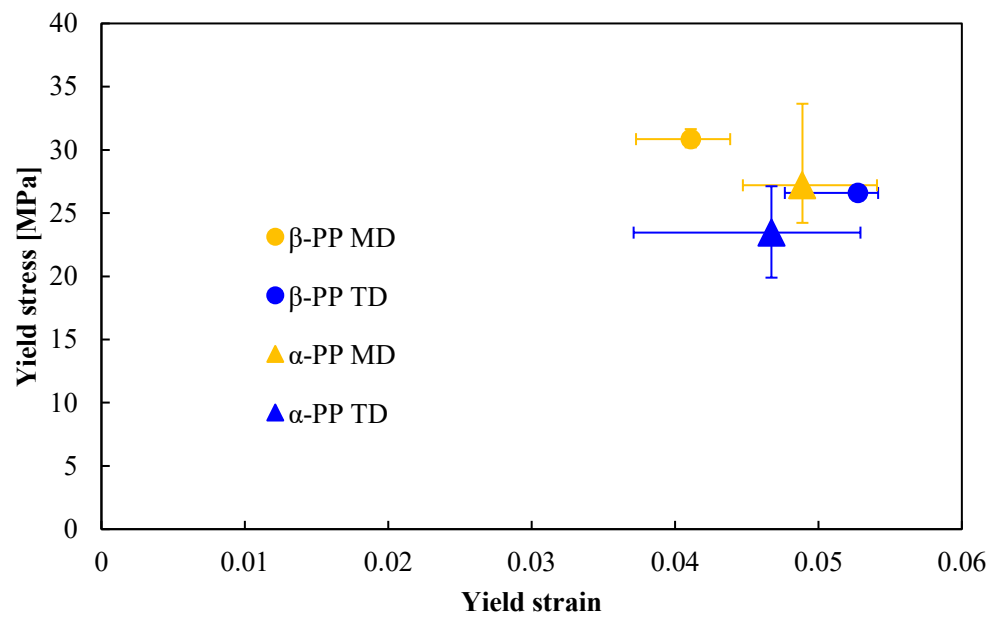


Fig. 6. 3. 17 Crystal form and tensile direction dependence of yield stress and yield strain.

6-3-3 クレージングによる PP フィルムの多孔化

一般的な多孔化法として乾式の二軸延伸法や湿式の抽出法などがあるが [92]、本研究ではフィルムに局所的な曲げを加えることでクレーズ相を周期的に複合することで多孔化した。試料フィルムに対して、セラミックス刃にてクレージングを行った。結晶化温度 30°C (α 晶)、120°C (β 晶) で作製したフィルムのクレーズ形態の処理条件依存性を調査した。

試料フィルムの MD を処理方向としてクレージングを行った。Fig. 6. 3. 18 より、結晶化温度 120°C のフィルムにのみ、周期的なクレーズが発生した。クレーズ形態の処理条件依存性に注目すると、Fig. 6. 3. 19、Fig. 6. 3. 20 より、すべての処理角度において処理応力とクレーズ幅・間隔は比例関係となった。処理応力の増加に伴ってクレーズ間隔が減少し、クレーズ幅は増加した。一方、処理角度が増加するとクレーズ間隔・幅共に増加した。各測定プロットを結ぶ直線の傾きは、処理角度が大きいほど大きくなった。また、処理応力の増加に伴って同一応力でのクレーズ間隔の差が小さくなっていったのに対して、クレーズ幅は処理応力の増加に伴って同一応力における差が大きくなった。また、各直線を前方もしくは後方に延長すると、クレーズ間隔では 31 MPa、クレーズ幅では 8 MPa で処理角度に関係なくほぼ同一の値となり直線が交差した。この点については詳しく後述する。

結晶化温度 120°C の PP フィルムにのみクレージングが可能となった原因として、結晶化温度を 120°C と高温で保持することで、 β 晶 PP の二次核成長速度が α 晶 PP のそれを上回ると考えた。一次核となる結晶核剤の表面からより優先的に生成し、フィルム内の高次構造が変化したためと考えられる。Fig. 6. 3. 19、Fig. 6. 3. 20 について、クレージングにおけるフィルムに加える張力と処理刃から受ける応力を模式的に Fig. 6. 3. 21 に示す。クレージングを行う際、Fig. 6. 3. 21 (a) で示したように、フィルムは張力 T によって処理刃の先端部で曲げられている。ここで、フィルムに加える張力は、クレーズの発生点、つまりフィルムが処理刃から受ける応力ではない。フィルムに加えた張力からクレーズを発生させるための応力を算出するために Fig. 6. 3. 21 (b) で示した考え方をを用いた。フィルムに作用している張力 T を垂直成分および平行成分に分解し、Fig. 6. 3. 21 (c) のように、垂直成分の合計 $2T\cos(\theta/2)$ を処理刃から垂直に受ける力とした。処理角度 θ が減少すると、張力 T に対して処理刃から受ける応力 $2T\cos(\theta/2)$ が増加する。単純な引張張力と異なる点は、刃先では $2T\cos(\theta/2)$ の荷重により曲げが起こり外周側（支持点側）に張力、内側（支点側）に圧縮力が加わる点にある。刃先にあるフィルム外周には、この $2T\cos(\theta/2)$ による曲げ張力と $2T\sin(\theta/2)$ の張力が加わる。角度 θ が変わると、この張力と曲げ張力の配分比が変化する。 θ が 180° になると単純引張になる。試料のネッキング発生応力もしくはクレーズ発生応力を超える張力は加えることできないため、無限に増大もしくは減少することはできず、ある値を最大もしくは最小値として角度依存性が無くなり、クレーズ幅・間隔が角度に関係なく同一の値になると考えられる。このとき、 $2T\sin(\theta/2)$ の張力のみで変形が起こり、 $2T\cos(\theta/2)$ による曲げの効果を必要としなくなったと言える。このことから、Fig. 6.

3. 19 のクレーズ間隔を高処理応力側に延長した点は、クレーズの発生応力を超えて降伏応力に達する点を意味し、Fig. 6. 3. 20 のクレーズ幅を低処理応力側に延長した点は、 $2T\sin(\theta/2)$ の値がクレーズ発生応力を下回るため角度依存性が失われる点と考えることができる。つまり、各直線を延長した交点がネッキング発生応力およびクレーズ発生応力に相当するのではと考えられ、実際にネッキング発生応力は降伏応力の実測値と一致している。

ここまでの考察をまとめる。Fig. 6. 3. 19, Fig. 6. 3. 20 より、単純引張によって生じるクレーズの幅と間隔は各グラフでの収束点の値になる。また、単純引張でのクレーズ発生応力は 30 MPa であるが、曲げによる局所的なクレージングでは 8 MPa になる。つまり、曲げを利用することでクレーズ発生応力は 30 MPa から 8 MPa まで低下する。PP は単純引張試験での破断応力は 30 MPa 以下だが、曲げの効果でクレージングが可能となっている。

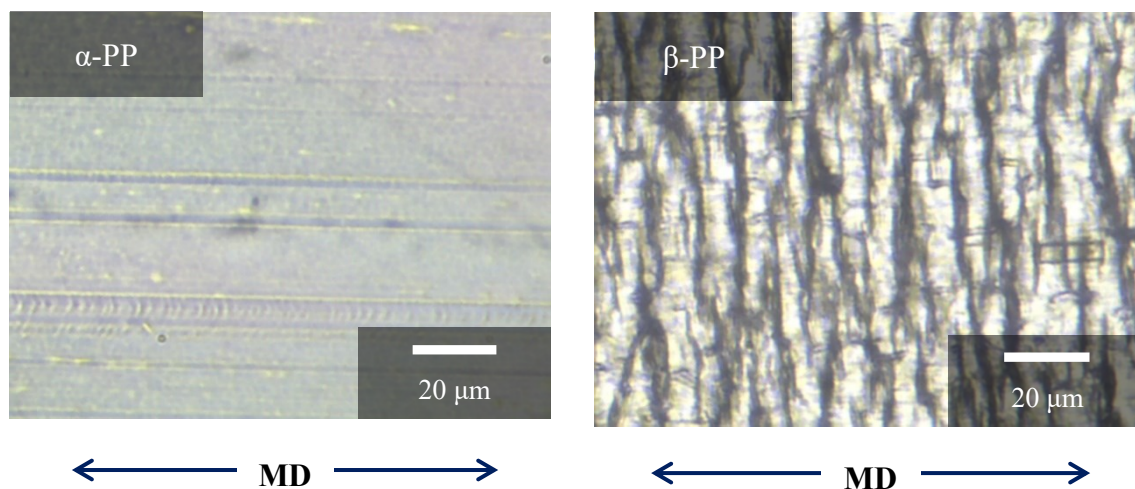


Fig. 6. 3. 18 Optical microscope images for PP film after crazing treatment. Crystal form (a) α -form (b) β -form.

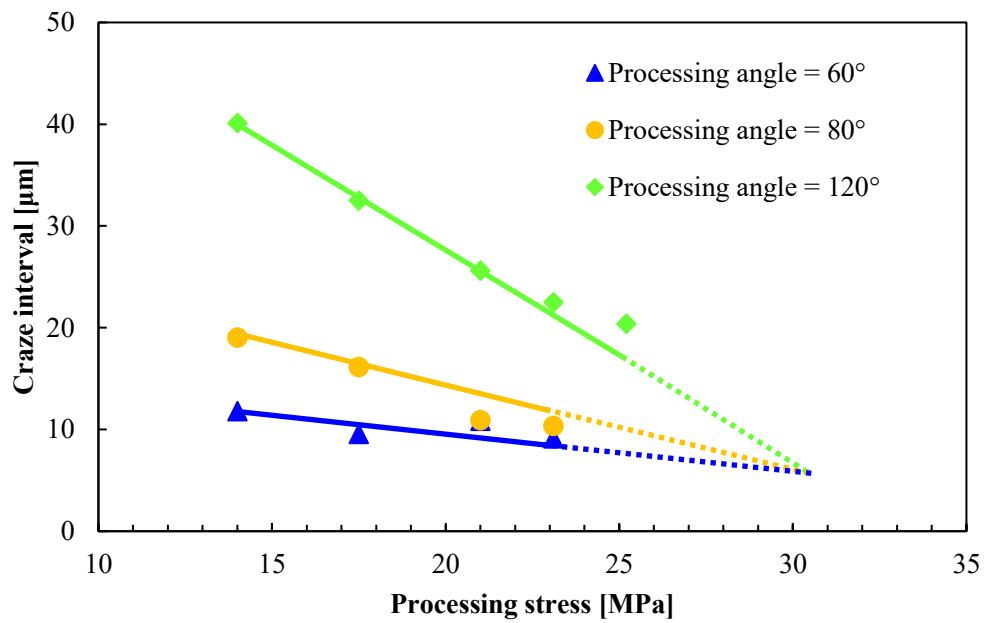


Fig. 6. 3. 19 Processing stress dependence of craze interval. (Processing speed = 30 mm/min)

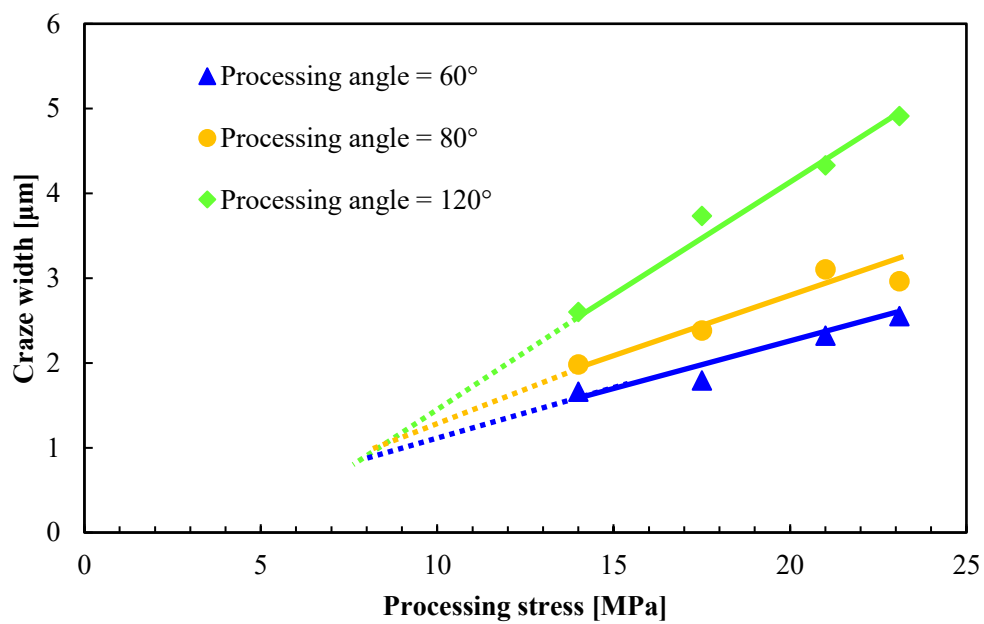


Fig. 6. 3. 20 Processing stress dependence of craze width. (Processing speed = 30 mm/min)

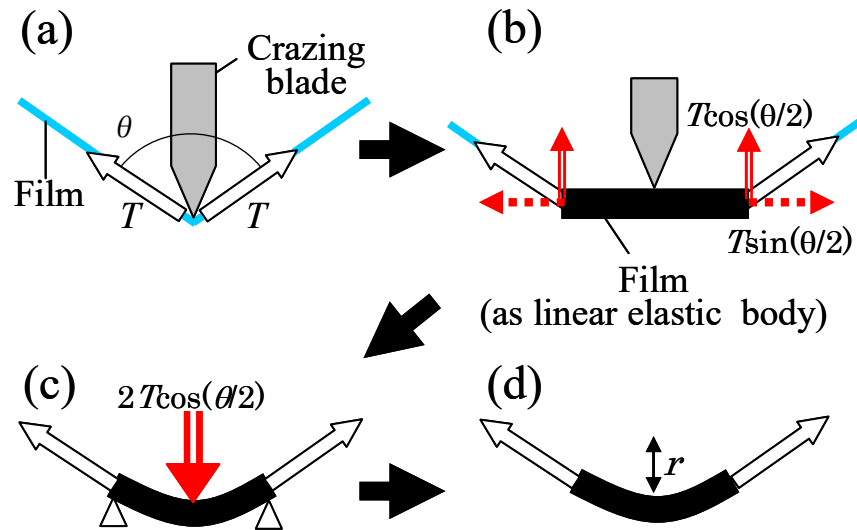


Fig. 6. 3. 21 Pattern diagrams of the craze processing (a) the film is bent by the tip under a constant tension (b) Force applied to the film, it is assumed to be resolved into vertical and parallel components (c) the vertical components is the action force of the three-point bending of the film (load point)

6-3-4 クレーズ相内ボイドのヒーリングの評価

β 晶 PP フィルムおよびクレージング PP フィルムのひずみと温度の関係について、クリープ特性を評価した。測定は、35°Cから 160°Cの温度範囲で行った。この測定では縦軸がプラス値であるときはフィルムが伸び、マイナス値であるときはフィルムが縮んでいる状態である。

Fig. 6.3.22 より、PP フィルム自身は温度の上昇に伴って変位の増加が続いた。一方、クレージングフィルムは、60°Cまでの低温域では変位の増減が無かった。60°Cを上回ると、温度の上昇に伴って変位が逆に減少した。130°C付近からは PP フィルムと同様に変位が増加に転じた。PP フィルムは、熱膨張によりプラス方向にほぼ温度に比例して変位が大きくなるが、多孔化フィルムは、クレーズ相が熱によってヒーリングが発生する。クレーズ内のボイドが閉孔することで収縮が起こり、これが熱膨張を上回る。これにより、フィルム全体が縮んだと考えられる。このことを踏まえると、本研究で使用しているクレージング PP フィルムのヒーリング完了温度は 130°C付近であると考えられる。また、PP フィルムおよびクレージング PP フィルム共に 150°Cを超えると曲線に乱れが生じた。これは、融点付近の温度領域であるため微結晶の融解と急激な粘度低下が原因であると考えられる。

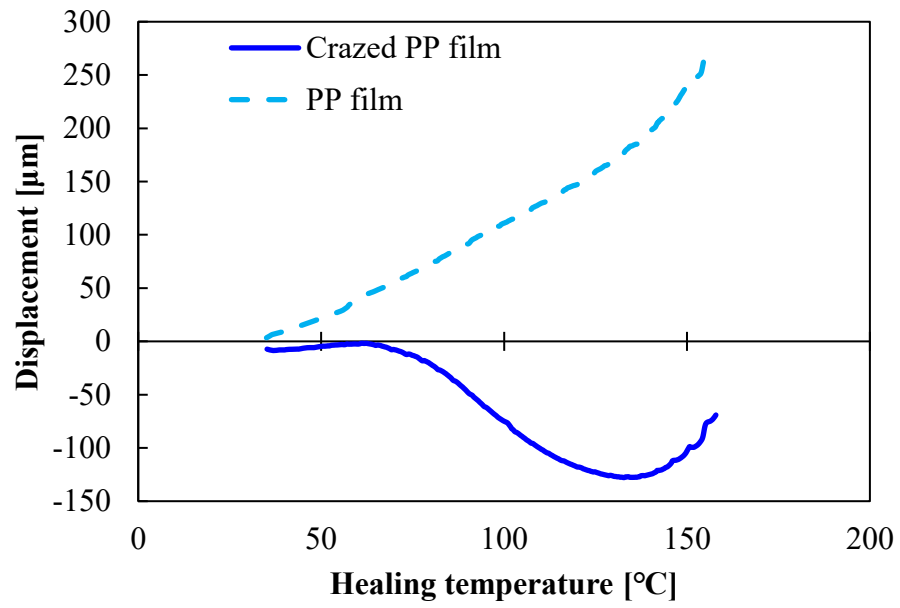


Fig. 6. 3. 22 Healing temperature dependence of creep test for crazed PP film.
(Vertical scale is displacement of the sample end to length 30mm)
(Processing conditions: 20 MPa, 20 mm/min, 90 deg., and 1 time)

6-3-5 クレージングフィルムへの機能剤導入・固定化

6-3-5-1 機能剤固定量の環境温度依存性

クレージングフィルム内部には多数のボイドが存在する。クレージング後、ボイド内部に物質を導入させ、機能性の付与を試みた。また、前節で述べたように、ボイドは融点以下の温度域で閉孔する。これによって導入物質の固定化が可能であると考えた。物質固定量の環境温度依存性についても調査した。導入量や固定量は、質量差分や吸光度測定から算出した。

Fig. 6. 3. 23 (a)より、機能剤を導入したクレージングフィルムは、クレーズ相部のみが着色した。この色は機能剤自身の色である。本来、PP は、成型後の着色が非常に困難である。これはPP の分子構造からも明らかである。クレージングフィルムに対しても、非クレーズ相は着色していない。また、機能剤導入フィルムをエタノールでふき取ると、色が落ちる。これらの結果から、クレーズ相内部のボイドに物理的に導入されたと判断できる。また、Fig. 6. 3. 23 (b)より、ヒーリング後の試料は、全体に機能剤の色が広がった。この色はエタノール洗浄後も変わらず残存したため、試料表面に付着した機能剤ではなく、試料内部に固定化された機能剤によるものである。ここで、今回使用している機能剤は生体分子である。熱や紫外線などの外部刺激に弱く、分解されやすい。分解されると色が消えてしまう。PP フィルム表面に機能剤を塗布した試料と、クレージングフィルムに機能剤を導入した試料それぞれを加熱し、色の変化を吸光度から測定した。機能剤塗布試料は機能剤由来の色の劣化および分解の傾向が確認された。しかし、機能剤を固定化した試料は、着色された状態を維持した。この結果から、機能性材料は分解されることなく試料内部に固定されたことが分かった。また、ヒーリングによって試料全体が着色した現象について、機能剤とPP の親和性が影響していると推察される。クレーズ相内に導入した機能剤は、ボイドが閉孔すると試料全体に拡散した。拡散後は「練り込み式」と同様の状態になったと考えられる。

各温度に昇温した試料の機能剤固定量について検証する。本実験では、機能剤固定量をエタノールへの溶出量から導出した。つまり、ヒーリング前の試料から溶出した機能剤量とヒーリング後の試料からのものの差分を用いた。Fig. 6. 3. 24 より、60℃以下では試料への固定量はゼロであった。つまり、試料内に導入した機能剤は、洗浄の過程ですべて流出した。一方、60-100℃では温度の上昇に伴って固定量が増加した。100℃以上では抽出液へ機能剤が流出しなかった。つまり、導入した機能剤が試料フィルムにすべて固定化された。これは、ヒーリングが進行し、抽出液や機能剤が試料表面から出入りする経路が減少・消失したためと考えられる。また、ヒーリング完了後の機能剤固定量は最大で20 wt.%となった。従来法の練り込み式では5 wt.%程度が最大とされている。この割合を超えると添加物が可塑剤として振る舞う。基材の力学強度の低下を引き起こすためである。クレージングフィルムを用いることで、機能剤固定量を従来法に比べ各段に増大させることに成功した。

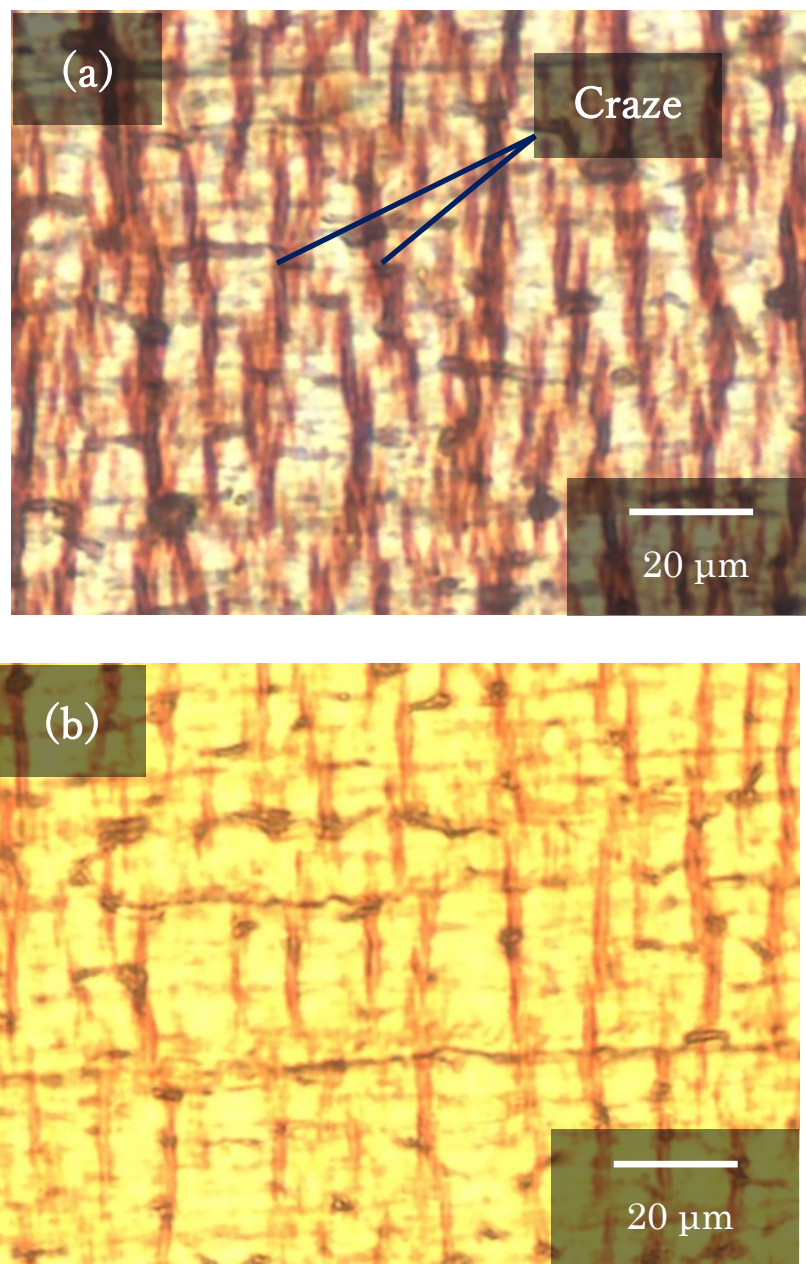


Fig. 6. 3. 23 Microphotographs of crazed PP films with function-impregnated in crazed region (a) as impregnated (b) after healing treatment.

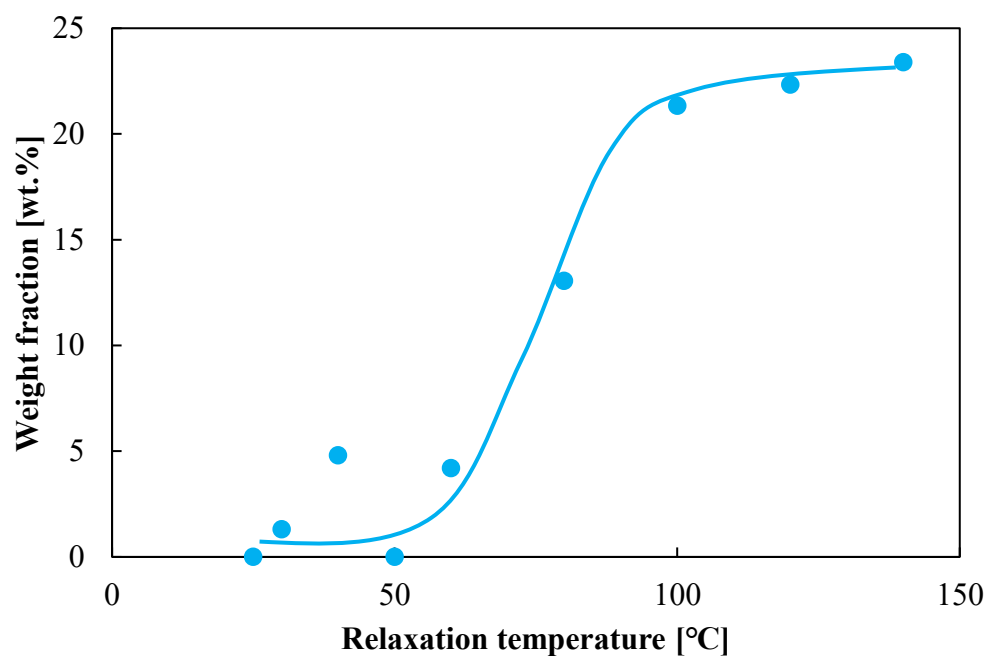


Fig. 6. 3. 24 Relaxation temperature dependence of weight fraction (based on the absorbance).
(20 MPa, 20 mm/min, 90 deg., and 1 time)

6-3-5-2 機能剤固定量の含浸溶液濃度依存性

前節では機能剤導入溶液の濃度を固定した条件のみであった。溶液濃度を変化させ、試料フィルムへの機能剤固定量の変化を調査した。可視光および紫外光領域での吸光度測定から、最大吸収波長と固定量変化を導出した(測定波長 : 340~700 nm)。未処理フィルム (オリジナル)、クレージングフィルム、クレージングの後に 120°C で熱処理を行ったフィルムの各機能剤濃度および熱処理有無それぞれの吸光度および最大吸収波長変化を測定した。なお、測定によって得られたデータは、PP フィルムおよびクレーズによる吸収・反射の影響を除いている。

各条件での吸光度について、Fig. 6. 3. 25 (a), (b) より、熱処理の有無に関わらずピークが出現した。Fig. 6. 3. 25 (b) より、ピークの出現した波長は、加熱条件が同じであれば、溶液濃度に依らず一定の値であった。また、Fig. 6. 3. 26 より、熱処理前後の吸光度は、すべての条件において、加熱後に増大した。各条件での最大吸収波長について、加熱前は 486.8 nm、加熱後は 477 nm となった。これは、機能剤単体の最大吸収波長 (476 nm: 実測値) と比べると、加熱前試料の波長とずれが生じた。原因として、機能剤の希釈溶液の影響が考えられる。熱処理で希釈溶液が揮発・消失したため、機能剤本来の吸収波長と同じ値に変化したと推察される。

ヒーリング後の機能剤固定量について、Fig. 6. 3. 27 より、0.01 - 0.05 wt.% の範囲では、固定量は溶液濃度の上昇と共に増大した。一方で、0.05 wt.% と 0.1 wt. % について、溶液濃度は 2 倍になったが、吸光度は 0.05 wt. % での固定量がより大きくなった。つまり、低濃度域では、濃度と固定量は正の相関を持ち、0.05 wt.% で最大になった。ここで、本研究で用いた機能剤はアスタキサンチンであり、溶解前は固体である。機能剤含有溶液を作製すると、0.1 wt. % では沈殿として固体成分が残存した。クレーズ相内ボイドへの機能剤の導入・固定は物理的なものである。ボイド径を超える大きさの物質導入は不可能である。溶液内に残存した固体が試料表面に付着し、クレーズ相内への溶液浸潤を妨げたと考えられる。以上の結果から、クレーズ相内ボイドへの機能剤導入・固定は、含浸溶液濃度と溶液内の均一性が重要である。機能剤の溶解性や液体分散時の物理的な大きさも考慮すべきである。これらを制御することで、試料フィルム内へ導入・固定する機能剤の量を制御可能である。

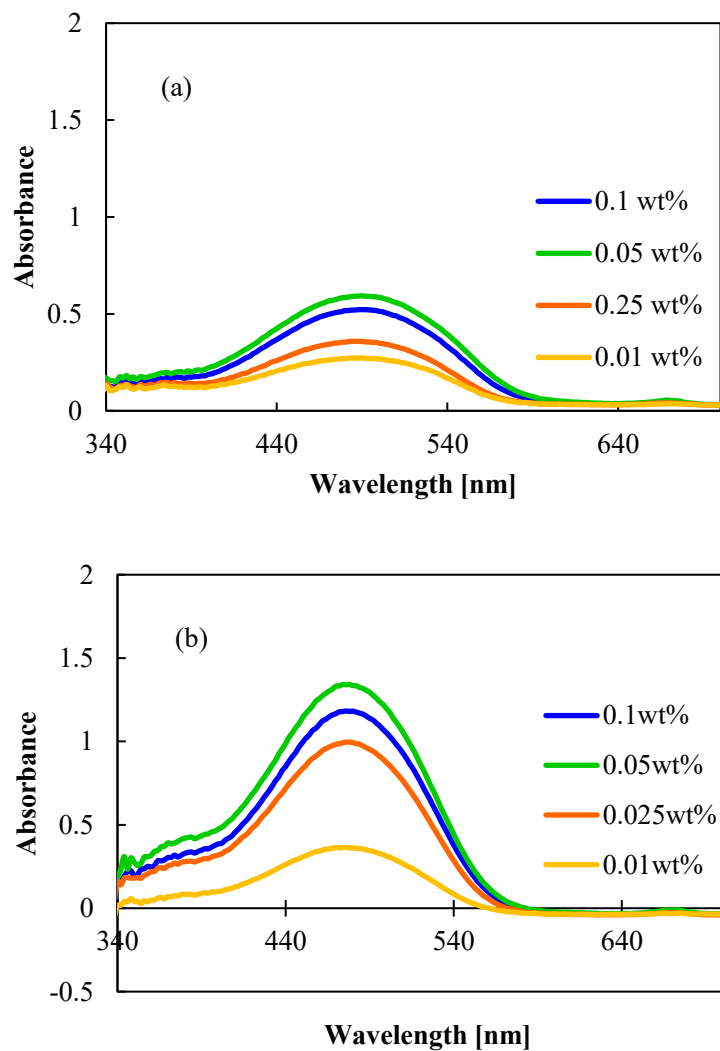


Fig. 6. 3. 25 Relationship between the wavelength and the absorbance at each functional concentration
 (a) PP with astaxanthin (b) after healing treatment (120°C, 1h).
 (20 MPa, 20 mm/min, 90 deg. and 1 time)

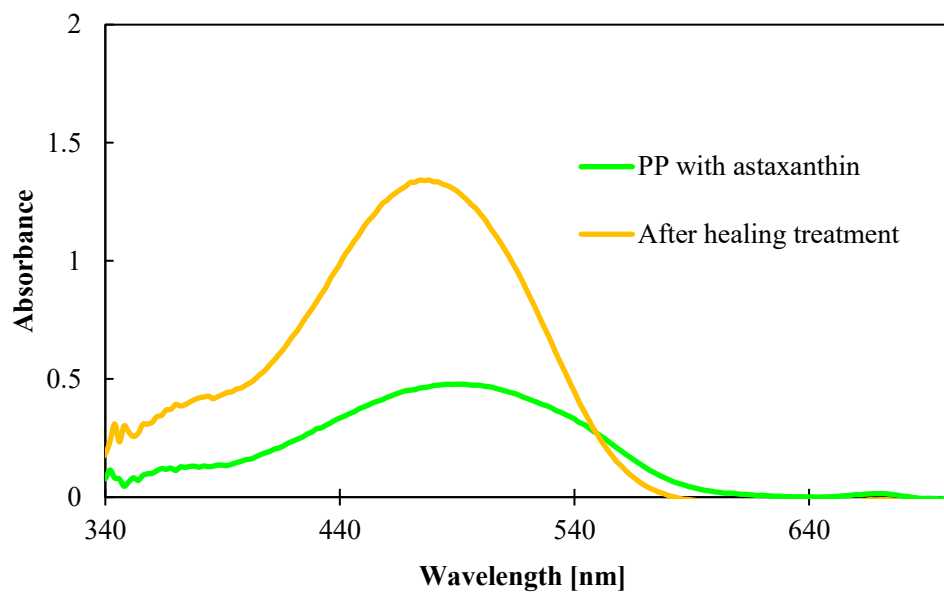


Fig. 6. 3. 26 Absorbance peak comparison of before and after healing treatment/
 (Astaxanthin concentration: 0.05 wt.%)
 (Healing conditions: 120°C, 1h)

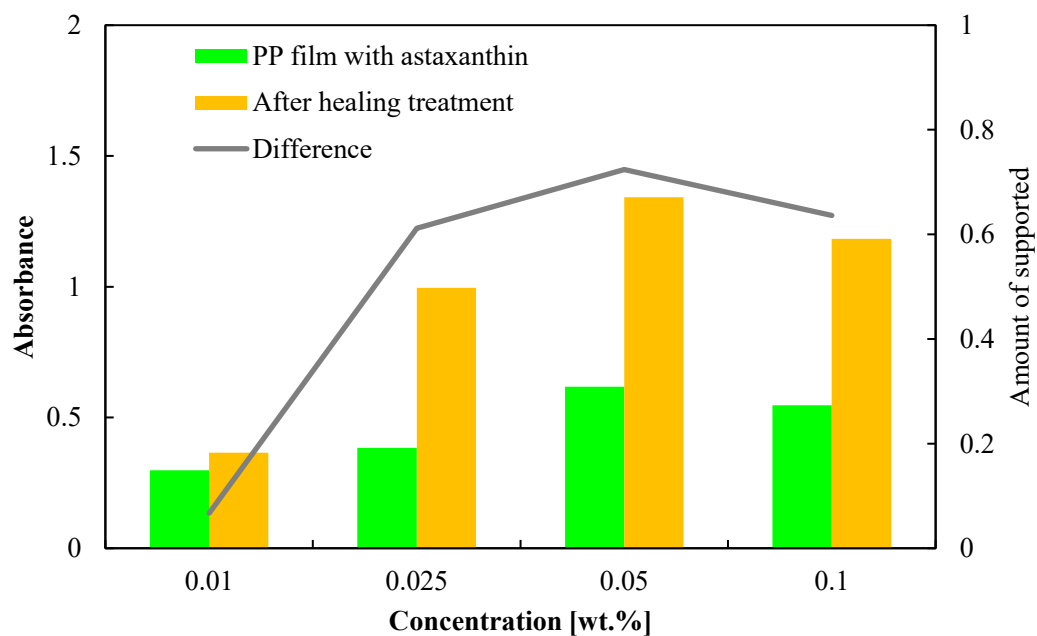


Fig. 6. 3. 27 Absorbance of PP film with astaxanthin and after healing treatment.
 (Crazing conditions: 20 MPa, 20 mm/min, 90 deg. and 1 time)
 (Healing conditions: 120°C, 1h)

6-4 結論

本章では、 β 晶結晶による高次構造制御とクレーズ相内のボイドへの機能剤の固定手法の開発と応用について検討・調査した。

β 晶結晶による高次構造制御について、 β 晶結晶の二次核が優先的に生成される 120°C で結晶化することで、生成される結晶のほぼすべてを β 晶にすることが可能である。また、アスペクト比の大きな結晶誘導核剤を用い、試料成型時に混練することで、樹脂の流れ方向に垂直な配向性を持つ試料の作製に成功した。

上記の試料にクレージングを試みたところ、試料成型方向と同一方向へのクレージングに成功した。クレージングフィルムの量産化への壁であった、成型からクレージングまでを連続して行うことが可能となった。

さらに、クレーズのヒーリングを利用して、ボイド内への機能剤導入・固定を試みた。機能剤固定量の最大値は、フィルム全体の重量に対して約 20 wt.% となった。機能剤の固定量や徐放量は、含浸溶液濃度とヒーリング温度にて制御可能である。

以上のことから、針状の結晶誘導核剤を用いることにより、既存の成形方法では困難であった樹脂の流れ方向に逆らった高次構造制御が可能となる。また、クレージングを行うことで発生するボイドを利用して、機能剤の固定・徐放など、各方面での今後の応用が期待される。

第7章 総括 ―高分子クレーズに対する界面自由エネルギーの寄与と応用―

本論文では「固体内に生じるボイドを界面自由エネルギーで制御する」と題して、高分子クレーズ内に発生するナノサイズのボイドに着目し、高分子クレーズの発生、消滅などの機構について調査、検討した。それと同時に、高分子クレーズの新たな用途として、電池用セパレータと機能性材料固定フィルムへの応用と実性能の評価を行った。

以下に各章で明らかとなった点をまとめる。

○第2章では、結晶性、融点、ガラス転移温度などの特性が異なる高分子フィルムに対してクレージングを施し、発生したクレーズの表面や断面形態、ボイド径の頻度分布、環境温度の変化に伴うクレーズ形態の変化（クレーズ相のヒーリング）について検討した。

クレーズ相は局所的な応力の集中と解放を繰り返すことで、周期的に発生させることができる。また、クレーズ発生個所の試料表面に凹凸は発生しないことから、クレージングはスティックスリップとは区別できる現象である。また、クレーズ相のヒーリングが開始する温度は高分子の種類に依らず一定であった。つまり、試料中の残留応力による熱緩和現象ではないことが明らかになった。クレーズ相内の平均ボイド径に分布が存在したが、ボイド全体の80%以上がピーク値近傍に集中していた。また、界面自由エネルギーとボイド径の両者を加味する、ボイド自身の収縮力であるラプラス圧に着目すると、クレーズ相内全体の平均ラプラス圧は8.69 MPaであった。これは高分子フィルムの力学強度に対しては小さな値である。しかし、クレーズ相は非クレーズ相と比較して弾性率が著しく低下しているため、ボイドのラプラス圧はボイド近傍のフィブリルに影響を与える可能性が示唆される。

○第3章では、クレーズの発生と、新規界面であるボイドの生成エネルギーとの関連性に着目した。ボイドは自身の界面自由エネルギーによって収縮・消滅する方向へ力がはたらいっている。この力に対して、外部応力が印加された際の試料の応力とひずみ挙動を観察し、ラプラス圧との関係について調査した。また、ボイド径が同一である場合、ラプラス圧は界面自由エネルギーの値に依存する。ヒーリング進行の要因にラプラス圧が関係しているならば、ボイドの界面自由エネルギーを変化させた際のヒーリング現象は変化前のものと異なる挙動を示すはずである。このことを踏まえ、ヒーリングが発生・進行する機構を明確にするため、異なる界面自由エネルギーを有するボイドのヒーリングについて比較・検討した。

クレージングフィルムに引張応力を加えると、試料変形の初期段階に降伏点（第一降伏点）が発現した。第一降伏点の有無はクレージングの有無にのみ依存した。第一降伏点の応力に環境温度依存性は無かったが、ひずみはヒーリング開始温度である60°Cに到達すると急激に減少した。クレーズ相内ボイド近傍は、クレーズの発生によってフィブリルが

引き延ばされ、局所的に弾性率が低下している。よって、外部張力はフィブリルに優先的に印加される。高分子鎖であるフィブリルは弾性変形も可能であるが、許容範囲を超えた張力下では塑性変形となる。つまり、第一降伏点の応力はフィブリルの変形機構が弾性変形と塑性変形いずれになるかの境界であると考えられる。

また、クレーズ相内ボイドの界面自由エネルギーを変化させた際のクレージングおよびヒーリング挙動について、液体中でのヒーリング開始温度は、空気中のもの（60℃）と比べ高温側にシフトした。ヒーリング開始温度のシフト量は、試料と液体の固液界面自由エネルギーの大きさに対して負の相関関係を持った。これは、ボイドの収縮力であるラプラス圧が変化したこと起因する。ボイドの界面自由エネルギーが低下すると、ボイドの収縮力も低下する。ボイドは自身の収縮力が周囲の力学強度を上回った時に収縮・閉孔する。ボイドの収縮力が低下したため、周囲の力学強度がより低くなる条件であるより高温側でヒーリングが開始・進行した。これらの結果から、ボイドの界面自由エネルギーを制御することで、ヒーリング温度の制御が可能である。

○第4章は、クレーズ内のボイド近傍の力学的バランスに着目し、ボイド自身が延伸され変形する程度の応力を印加した場合に、ボイドおよびクレージングフィルム全体の挙動はどのように変化するのか、印加応力、環境温度および応力印加時間依存性を調査した。

応力を印加していない条件でクレージングフィルムを加熱すると、クレーズ相内ボイドはヒーリングし、試料全体は収縮する。一方、外部から応力を印加すると、応力によって異なる試料の変形挙動を示した。応力印加後の試料形状が変化する境界の応力は8 MPaであり、これはクレーズ相内ボイドが持つラプラス圧と同値であった。また、ボイドのラプラス圧以下の応力を印加することで、クレーズ相が成長した。応力印加前のボイドの大きさは変化せず、単位面積当たりのボイドの数が約330%増加した。クレーズ相の成長に際して、既存のクレーズ相のボイドの近傍に新たなボイドが選択的に発生・成長した。さらに、クレーズ相の成長前後で、ヒーリング開始温度に差は見られなかった。一方、ボイド内に液体を充填し、ボイド界面の自由エネルギーを1/5以上低下させた状態で試料を加熱したところ、ヒーリング開始温度が50～70℃高温側にシフトした。これらの結果から、クレージングフィルムにおいて、試料全体の変形とクレーズ相内のボイドの界面自由エネルギーには相関があることが判明した。界面自由エネルギーの制御は高分子の変形を制御する上で重要である。クレージングフィルムは、ボイドの大きさと界面自由エネルギーを考慮することで、新たなボイドの発生や、ボイドのヒーリング温度の制御が可能となる。

○第5章は、クレージングフィルムの応用の1つ目として、電池用セパレータに着目した。クレージングフィルムは試料の一部のみ多孔化しているため、イオン透過経路の直進性および独立性は確保できるものの、フィルム全体としてのイオン透過性は市販品と比較して不利である。そこで、クレーズ形態を制御、クレーズ相成長にてボイド率を向上させた試

料について、イオン透過性の指標となる気体透過性や実際に電池セパレータとして組み込んだ際の性能評価を行い、実用性を調査した。

クレージングフィルムおよびクレーズ成長フィルムは、融点以下の低い温度でのシャットダウンが可能である。また、ボイドと電解液との界面自由エネルギーを制御することで、シャットダウンが開始する温度を制御できる。電池に組み込んだ際も、電池の性能を損なうことはなく、市販セパレータと同等の性能を引き出すことができた。電子回路によるシャットダウンの制御と併用するなど、熱に対する応答性を補う機構と共に使用することで、クレージングフィルムは電池用セパレータとして有用である。

○第6章では、クレージングフィルムの応用の2つ目として、クレーズ相内のボイドへ機能剤を導入・固定する手法について検討した。また、クレージングフィルムの応用、実用化に際して大きな壁となっている、クレージングフィルムをより効率的に作製する手法を検討した。針状の結晶誘導核剤を用い、配向性を制御した高分子フィルムを作製し、クレーズ相のヒーリング特性などを評価した。

機能剤の導入量について、最大値がフィルム全体の重量に対して約 20 wt.%となった。機能剤を高分子材料内に固定する一般的な手法である「練り込み式」は試料全体に対しての固定量は 5 wt.%程度である。クレージングを利用した手法を用いることで、機能剤の固定量を 400%程度まで大幅に増加させることができた。機能剤の固定量や徐放量は、含浸溶液濃度とヒーリング温度にて制御が可能である。

また、針状核剤を用いた配向性の制御は、結晶化温度を適切に制御することで、フィルム押出方向に対して垂直方向に配向を変更することができた。また、作製したフィルムに発生するクレーズもヒーリング開始温度が 60°C、ヒーリングの進行によってフィルム全体が収縮するなど、クレージングフィルムとしての特性を十分に有したフィルムが作製できた。

これらの結果より、固体内に生じるボイドの界面自由エネルギーを制御することで、高分子クレーズの発生、消滅のみならず、外部から応力を印加された際の試料全体の形態をも制御することが可能である。また、クレージングを行うことで発生するボイドを利用することで、気体や液体の透過フィルム、高分子内への機能剤の固定・徐放が可能な材料など、各方面での今後の応用が期待される。

文献目録

- [1] X. Huang, J. Solid State Electrochem, 15, p.649, 2011.
- [2] H. R. Brown , E. J. Hramer, J. macromol. Sci. Polym. Phys. Ed., 23, p.1353, 1981.
- [3] E. Pareders , E. W. Fischer, J. Polym. Phys. Ed., 20, p.929, 1982.
- [4] A. C. M. Yang , E. J. Kramer, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 23, p.1353, 1985.
- [5] A. P , Z. Z, Chem. Rev., 104, p.4419, 2004.
- [6] M. R, Polymer, 41, p.1119, 2000.
- [7] E. J. Kramer, Polym. Sci. 52/53, p.1, 1983.
- [8] E. J. Kramer, Polym., Eng., Sci., 24[10], p.761, 1984.
- [9] E. J. Kramer , L. L. Berger, Adv. Polym. Sci., 91/92, p.1, 1990.
- [10] R. Schirrer, Adv. Polym. Sci., 91/92, p.215, 1990.
- [11] W. Lou , W. Liu, Polym. Test, 26, p.413, 2007.
- [12] A. V. Volykov, A. A. Tunyah, M. A. Moskyina, A. I. Dement'ey, N. G. Yarysher, A. L. Volynskii, N. F. Bakeev; Volykov, A V;, Polym. Sci., Ser. A, 53, p.158, 2011.
- [13] R. Marissen, Polymer, 41, p.1119, 2000.
- [14] A. L. Volyslii , N. F. Bakeev, Polym. Sci. Ser. C., 53(1), p.35, 2011.
- [15] J. A. Sauer, J. Maetin , C. C. Hsiao, J. Appl. Phys., 21, p.507, 1949.
- [16] C. C. Hsiao , J. A. Sauer, J. Appl. Phys., 21, p.1071, 1950.
- [17] A. S. Argon, Mater. Sci. Technol., 6, p.461, 1993.
- [18] Y. Sha, C. Y. Hui, A. Ruina , E. J. Kramer, Acta. Mater,45(9), p.3555, 1997.
- [19] B. Sun, H. S. Hou , C. C. Hsiao, Eng. Fract. Mech., 30(5), p.595, 1988.
- [20] M. G. A. Tijssans, E. Giessen , L. J. Sluys, Int. J. Solids. Struct., 37, p.7307, 2000.
- [21] D. E. Morel , D. T. Grubb, J. Mater. Sci. Lett., 3, p.5, 1984.
- [22] D. E. Morel , D. T. Grubb, Polymer, 25, p.417, 1984.
- [23] I. Narisawa , M. Ishikawa, Adv. Polym. Sci., 91/92, p.353, 1990.
- [24] 浜田文将, 高分子, 42(5), p.389, 1993.
- [25] 石川優, 畑田浩一, 田仲直杉 , 杉本昌隆, 高分子, 52(3), p.134, 1995.
- [26] E. Paredes , E. W. Fischer, Macromol. Chem., 180(11), p.2707, 1979.
- [27] H. R. Brown , E. J. Kramer, J. Macromol., Sci. Phys. Ed., B19(3), p.487, 1981.

- [28] H. R. Brown, J. Polym., Phys. Ed., 21, p.483, 1983.
- [29] A. Takeno, O. Kagami, K. Naito, M. Miwa, Sen'i Gakkaishi, 68, p.198, 2012.
- [30] K. Naito, A. Takeno, M. Miwa, J. Appl. Polym. Sci., 127, p.2307, 2013.
- [31] K. Jud, H. H. Kaush , J. G. Williams, J. mater. Sci., 16, p.204-210, 1981.
- [32] Y. M. Boiko, G. Guérin, V. A. Marikhin , R. E. Prud'homme, Polymer, 42, p.8695-8702, 2001.
- [33] 東京化学同人, 高分子学会編 "基礎高分子科学", 2006.
- [34] A. S. Argon , M. M. Salama, Phil, Mag., 36(5), p.1217, 1977.
- [35] P. G. Saffman , G. Taylor, Proc. R. Soc. A., 245, p.312, 1958.
- [36] H. J. Kull, Phys. Rep., 206(5), p.195, 1991.
- [37] H. R. Brown, Mater. Sc. Rep., 2(7), p.320, 1987.
- [38] A. M. Donald , E. J. Kramer, Philos Mag., 43, p.857, 1981.
- [39] P. Miller, D. J. Buckley , E. J. Kramer, J. Mater. Sci., 26, p.4445, 1991.
- [40] P. Miller , E. J. Kramer, J. Mater. Sci., 26(6), p.1459, 1991.
- [41] H. R. Brown, A. S. Argon, R. E. Cohen, O. S. Gebizlioglu , E. J. Kramer, Macromol., 22, p.1002, 1989.
- [42] A. S. Argon, R. E. Cohen, O. S. Gebizlioglu , E. J. Kramer, Macromol., 23, p.3975, 1990.
- [43] S. Wu, Polym. Eng. Sci., 30(13), p.753, 1990.
- [44] T. Yamamoto , H. Furukawa, Polymer, 36(12), p.2393, 1995.
- [45] S. Basu, D. K. Mahajan , E. V. Giessen, Polymer, 46, p.7504, 2005.
- [46] D. S. A. Focatiis , C. P. Buckley, Polym., Test., 27, p.136, 2008.
- [47] S. Wu, Polym. Eng. Sci., 32(12), p.823, 1992.
- [48] S. Wu, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 27, p.723, 1989.
- [49] S. Wu, Polym. Eng. Sci., 33(5), p.289, 1993.
- [50] L. L. Berger, Macromol., 22, p.3162, 1989.
- [51] A. Takeno, Y. Furuse, M. Miwa, Adv. Compos. Mater., 4, p.129, 1994.
- [52] A. Takeno, M. Yoshimura, M. Miwa, T. Yokoi, Sen'i Gakkaishi, 57, p.301, 2001.
- [53] A. Takeno, Sen'i Gakkaishi, 64, p.432, 2008.
- [54] A. Takeno, N. Nakagawa , M. Miwa, Adv. Compos. Mater., 7(1), p.35, 1998.
- [55] 武野明義, 三輪實, 横井輝之 , 吉村昌也, 繊維学会誌, 57(11), p.301, 2001.
- [56] A. Takeno, M. Miwa, T. Yokoi, K. Naito , M. Merati, J. Appl. Polym. Sci., 128(8),

- p.3569, 2013.
- [57] R. Schirrer, *Polymer*, 29(9), p.1615, 1988.
- [58] 成澤郁夫, *高分子*, 42(5), p.384, 1993.
- [59] J. Brandrop, E. H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer handbook forth edition," JOHN WILEY & SONS, INC., 1999.
- [60] K. Naito, Ph. D. thesis, Gifu Univ., 2013.
- [61] T. Nakashima, M. Shimizu, M. Kukizaki, *J. Ceram Soc Japan*, 100(12), p.1411, 1992.
- [62] K. Matura, Ph. D. thesis, 2115/32669, 1993.
- [63] “微多孔性フィルム及びその製造方法並びに電池用セパレータ”. 特許番号: 特開 2011-256258, 22 12 2011.
- [64] “気体透過性フィルム及びその製造方法”. 特許番号: 特開 2011-168748, 1 9 2011.
- [65] “ポリオレフィン微多孔膜、及び蓄電デバイス”. 特許番号: 特開 2012-102199, 31 5 2012.
- [66] “電池用セパレータ及び非水系電解液電池”. 特許番号: 特開 2015-015096, 22 1 2015.
- [67] “電池用セパレータ”. 特許番号: 特開 2016-72142, 9 5 2016.
- [68] “ポリオレフィン微多孔膜の製造方法”. 特許番号: 特開 2016-121327, 7 7 2016.
- [69] S. Ebnesajjad, *Surface Treatment of Material for Adhesion Bonding*, p.9, 2006.
- [70] Y. Zheng, W. Xiaohao, *Macro and Nano Technologies*, p.453, 2017.
- [71] T. Miyata, Ph. D. thesis, 12099/56179, Gifu Univ., 2017.
- [72] Q.-Q. Ni, Y. Fu, I. Masaharu, *J. Soc. Mat. Sci.*, 53(9), p.956, 2004.
- [73] A. A. Griffith, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, 221, p.163, 1920.
- [74] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, 1938.
- [75] S. J. Gregg, S. W. Sing, "Absorption Surface and Porosity (Academic press in London)", p.160, 1967.
- [76] 野呂純二, 加藤淳, *日本分析化学会, ぶんせき*, 7, p.349, 2009.
- [77] D. K. Mahajan, A. Hartmaier, *Physical review*, 32, p.2172, 2012.
- [78] P. Arora, Z. Zhang, *Chem. Rev.*, 104, p.4419, 2004.
- [79] 武野明義, 三輪實, *コンバーテック*, 361(4), p.425, 2003.
- [80] *機械設計, 日刊工業新聞*, 11, p.32, 2015.
- [81] 辰巳国昭, “リチウムイオン電池の基本構成とその特長”.
- [82] 森田昌行, “リチウム電池と表面技術ー負極の表面改質ー,” 表面技術.

- [83] 山田敏郎, 繊維機械, 55(12), p.464, 2002.
- [84] W. Hanlin, M. J. Jin, R. C. Jarnajin , E. T. Samulski, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 89, p.1853, 1993.
- [85] 藤山光美, 成型加工, 3(8), p.556, 1991.
- [86] 仲村佳代, 梅本晋, 奥居徳昌 , 仲村佐武郎, 高分子学会誌, 66, p.470, 2009.
- [87] J. X. Li, W. L. Cheung , D. Jia, Polymer, 40, p.1219, 1999.
- [88] J. Varga , A. Menyhard, Macromolecules, 40, p.2422, 2007.
- [89] P. Phulkard, S. Nobukawa, Y. Uchiyama , M. Yamaguchi, Polymer, 52, p.4867, 2011.
- [90] N. A. SÖRENSEN , R. Kuhn, Z. Angew. Chem., 51, p.465, 1938.
- [91] 松本喜代一 , 田所信彦, 繊維学会誌, 3(8), p.105, 1994.
- [92] X. Huang, J. Solid State Electrochem, 15, p.649, 2011.
- [93] D. P. H. Hasselman, J. Am. Ceram. Soc., 53, p.490, 1970.

発表実績

1. クレーズ相のボイドに働くラプラス圧と多孔ポリプロピレンの力学特性、堀口結以、三谷亮、高橋紳矢、武野明義、2016 年繊維学会年次大会、2016 年 6 月 9 日
2. クレーズ相のボイドにはたらくラプラス圧と多孔ポリプロピレンの特性、堀口結以、三谷亮、高橋紳矢、武野明義、第 54 回日本接着学会、2016 年 6 月 17 日
3. クレーズ相内のナノボイドにはたらくラプラス圧、堀口結以、高橋紳矢、武野明義、第 46 回繊維学会夏季セミナー、2016 年 7 月 20 日
4. ラプラス圧による孔径制御と電池セパレータ、堀口結以、辻真平、高橋紳矢、武野明義、2017 年繊維学会年次大会、2017 年 6 月 7 日
5. クレージングフィルムの細孔特性と電池セパレータへの応用、堀口結以、辻真平、高橋紳矢、武野明義、第 47 回繊維学会夏季セミナー、2017 年 7 月 20 日
6. Orientation control of polypropylene film by crystal nucleating agent and healing properties of craze phase, Yui Horiguchi, Shinya TAKAHASHI, Akiyoshi TAKENO, H28 岐阜大学—全南大学ジョイントシンポジウム、2017 年 2 月
7. Nano-void Control According to Laplace Pressure in Crazed Polypropylene Film, Yui Horiguchi, Shinpei Tsuzi, Shinya Takahashi, Akiyoshi Takeno, ISPlasma2018, March 6th 2018
8. ラプラス圧によるクレージングフィルムのヒーリングと多孔相の成長、堀口結以、高橋紳矢、武野明義、2018 年繊維学会年次大会、2018 年 6 月 13 日
9. クレーズ複合高分子フィルムのクレーズ領域の成長と温度、田内佑哉、堀口結以、高橋紳矢、武野明義、第 39 回日本粘着テープ工業会粘着技術研究会、2018 年 11 月
10. ラプラス圧によるクレージングフィルムのヒーリングと多孔相の成長、堀口結以、第 17 回産官学接着若手フォーラム(依頼講演)、2018 年 12 月 14 日
11. クレーズ相ナノボイドにはたらくラプラス圧と多孔相の成長、堀口結以、高橋紳矢、武野明義、第 68 回高分子学会年次大会、2019 年 5 月 30 日
12. ナノ孔にはたらく界面張力によるポリプロピレンの機能性、堀口結以、高橋紳矢、武野明義、2019 年繊維学会年次大会、2019 年 6 月 7 日
13. 高分子フィルム内ナノ孔の界面張力を考慮したクリープによる孔生成・成長、堀口結以、高橋紳矢、武野明義、第 57 回日本接着学会年次大会、2019 年 6 月 19 日
14. 異なる界面環境下における PET フィルムのクレージング挙動、田内佑哉、堀口結以、高橋紳矢、武野明義、第 40 回日本粘着テープ工業会粘着技術研究会、2019 年 11 月 28 日
15. 異なる界面環境下における PET フィルムのクレージングと多孔化、田内佑哉、堀口結以、高橋紳矢、武野明義、第 33 回東海支部若手繊維研究会、2019 年 12 月 7 日

謝辞

本論文は、著者が岐阜大学大学院工学研究科博士後期課程 物質工学専攻に在学中の研究成果をまとめたものである。

所属研究室の工学部 化学・生命工学科教授 武野明義先生と、助教 高橋紳矢先生には、本研究を遂行するにあたり、終始優しく、辛抱強くご指導いただきました。また、学部4年生の頃から学会への参加や企業との共同研究など、研究室の外との繋がりを持つ機会を数多く与えていただきました。深く感謝申し上げます。

本論文の審査を引き受けてくださいました、工学部 化学・生命工学科教授 伴隆幸先生、准教授 木村浩先生に心より感謝致します。

そして、本研究は多くの方々のご協力なくしては遂行できませんでした。第6章で使用した β 晶ポリプロピレンフィルムの物性評価へのご協力および試料のご提供をいただいた株式会社アイセロの松田裕行氏、第5章での電池特性評価や試料の断面観察などの評価にご協力いただきましたマクセル株式会社の児島映理氏に深く御礼申し上げます。また、長年お世話になった岐阜大学の諸先生方、学友の方々(諸先輩方、同級生の皆様、後輩の皆様)には、様々な面で支えていただき、充実した研究生活を送れたことに対し、深く感謝致します。特に同学年の上野恭平さんには多くの励ましをいただきました。心より感謝しております。

末筆ながら、私の思う道を進みことに対し辛抱強く支援してくださった両親をはじめとした家族に対して深い感謝の意を表し、謝辞といたします。

2020年1月