



# 岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

## 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

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-01-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 堀口, 結以 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/79518">http://hdl.handle.net/20.500.12099/79518</a>

氏名 (本籍)	堀口 結以 ( 岐阜県 )
学位の種類	博士 (工学)
学位授与番号	甲第583号
学位授与日付	令和2年6月30日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	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)
学位論文審査委員	(主査) 教授 伴 隆幸 (副査) 教授 武野 明義 准教授 木村 浩

### 論文内容の要旨

クレーズとは、高分子材料に対して、力学的に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し、クラックとは異なる物理現象である。高分子クレーズは高分子材料に特有な現象であり、巨視的な破壊であるクラックの前駆現象である。クレーズは圧縮や純粋ずりでは発生せず、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。クレーズの形態には複数の種類が存在するが、本研究では、力学的な条件のみで発生し最大引張応力に垂直に成長する「内部クレーズ」について扱う。クレーズ内部は $\phi 10\sim 50$  nmのフィブリル(繊維束)と $10\sim 20$  nmのボイド(微細孔)から成るスポンジ状のナノ構造を有しており、引張応力の印加方向に配向している。フィブリルは配向した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。通常のクラックと異なり、弾性率は低下するものの破断強度の低下は殆ど見られない。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持つ。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(ヒーリング)。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の報告が多数存在する。クレーズは様々な性質を有しているが、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で、クレーズ特有の「材料内部にナノサイズのボイドが存在する」構造を活かし、材料の更なる機能化が期待できる。本研究では、高分子の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方法を用いた。

クレーズおよびクレーズ内のボイドの発生・消滅について、既存の研究では、分子鎖の絡み合いや高分子内の残留応力が寄与していると報告されている。これらに対して、本研究では「ボイドの発生・消滅による新たな界面の発生」、「界面の発生・消滅時のエネルギー変化」に着目した。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について調査・検討した。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せず、既存の報告では説明できない現象を発見した。つまり、試料中の残留応力による熱緩和現象ではない。第3章では、クレージングフィルム内のボイドが発生および閉孔する機構について、ボイドの界面自由エネルギーとの相関性について検討した。Young-Laplace式より、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章では、「ボイドの有する界面自由エネルギー」と「ボイドの発生点近傍の高分子の力学強度」とのつり合いに着目した。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。これに対して、内部にナノサイズのボイドを有しているクレージングフィルムの形状が、二者の大小によってどのように変化するか、比較・検討した。得られた結

果より、クレージングフィルムにおいて、試料全体の变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確認された。つまり、界面自由エネルギーの制御は高分子の变形を制御する上で重要である。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、通常の変形形態では見られない、クレーズ相の変形機構を制御することができる。また、クレーズ相の構造を利用した応用についても検討した。クレーズ相は内部に多数のボイドを有している。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した。クレージングフィルムの特性を利用することで、各方面での応用が可能であり、更なる発展が期待される。

## 論文審査結果の要旨

本論文ではクレージングと呼ばれる高分子に特有の多孔化現象に対して、界面自由エネルギーの考え方を導入し、ソフトマテリアルの多孔物質に対する新しい見解を確立している。まず、第1章の序論に続き、第2章では環境温度によるクレーズの閉孔（ヒーリング）について詳細に検討し、従来の残留応力による緩和現象とする説に疑問を呈している。第3章で、残留応力に替え、孔の持つ界面自由エネルギーにより生じるラプラス圧に着目している。実測される孔径から求まるラプラス圧と応力ひずみ曲線の独自の解析により得たラプラス圧とが一致していることを示し、クレーズのヒーリングがラプラス圧によることを明らかにしている。第4章では、この考え方を進め、多孔高分子フィルムの変形時の挙動を検証している。孔の持つラプラス圧とバランスする力で変形を加えた場合には、孔は拡張したり縮小したりせずに周囲に新たな孔を生み出すことを明らかにしている。これにより、フィルム中の多孔領域を飛躍的に増加させることに成功し、以降の章の応用技術に大きく貢献している。第5章では、ここまでの研究成果を応用し、リチウムイオン電池セパレータとして優れた特性を示すことを明らかにし、第6章では、ヒーリング現象を利用した機能性の薬剤を担持した繊維の開発に成功している。アスタキサンチンを担持した試作品も作成している。最後に第7章にて総括している。以上の成果は、ナノ多孔高分子の界面自由エネルギーに着目し、応用したはじめての論文であり、学術面だけでなく産業面でも価値のあるものと判断した。

## 最終試験結果の要旨

第2章と第4章および第3章と第5章をまとめて、それぞれ査読付き学術論文に投稿し、掲載済み及び掲載が決まっている。また、令和2年5月22日に、31名の参加者に対して遠隔公聴会を開催し、活発な質疑応答が行われた。物質工学専攻における学位論文の基礎となる学術論文に関する判定基準を満たしており、博士学位論文に対する岐阜大学の指針も満たしている。以上のことから、審査委員全員一致で、本論文が岐阜大学大学院工学研究科の学位論文として相応しいものであると判定し、最終試験に合格とした。

---

発表論文（論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ）

1. Growth of craze phase and control of void diameter by Laplace-pressure in crazing films, Yui Horiguchi, Shinya Takahashi, Akiyoshi Takeno, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 58, pp. SAAD05-1 - SAAD05-6 (2019).
2. 高分子クレーズ内のヒーリングとクレーズ相成長, 堀口結以, 高橋紳矢, 武野明義, 日本接着学会誌, Vol. 56, No. 8, (2020). 印刷中