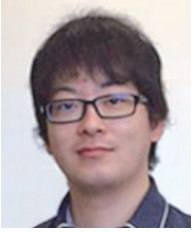
特集 異分野との融合

高分子系ミルフィーユ構造のキンク制御と材料創製



石神　明

山形大学大学院有機材料システム研究科有機材料システム専攻
[992-8510] 米沢市城南4-3-16
助教，博士（工学）．
専門は高分子成形加工，高分子構造・物性．
akira.ishigami@yz.yamagata-u.ac.jp
https://pep.yz.yamagata-u.ac.jp/

伊藤浩志

同左

教授，博士（工学）．
専門は高分子成形加工，繊維・複合材料．
ihiroshi@yz.yamagata-u.ac.jp
https://pep.yz.yamagata-u.ac.jp/

1. はじめに

高分子科学を専門とする読者にとって、折れ曲がり構造（キンク）はどの程度、馴染みがあるのだろうか？高分子分野のキンク構造は、約50年前、結晶性高分子の固相押出や外力（圧縮、引張り後に圧縮等）によって結晶ラメラの折れ曲がり構造を観察したという報告から始まった[1]。また、ブロック共重合体のミクロ相分離構造において、延伸などによりラメラ変形が生じ、シェブロン構造が観察されることが示唆された[2]。キンクは層界面、結晶と結晶の界面、微結晶間のタイ分子鎖変形による形態学的な観察が行われてきたが、キンク構造と力学物性の関係に関する報告はほとんどなかった。

一方、金属分野（とくにMg合金系）において、折れ曲がり構造（キンク）の導入により、材料の力学強度が向上する新規材料強化法（キンク強化法）が発見された[3]。この現象は、マグネシウム合金の中で硬質層と軟質層の交互積層という特異な長周期積層（Long Period Stacking/Order：LPSO）構造を有し、LPSO構造に圧延加工を施すことで、キンクが形成されること、それにともなう著しい強度向上が確認された。しかし、キンクによる材料強化メカニズムは必ずしも解明されておらず、経験的な強化条件が明らかになりつつある。そこで、この強化概念が3大材料（金属、無機、高分子）においても普遍的な強化法なのか、つまりキンク形成によって高分子の強化（タフ化）を実現するため、科学研究費補助事業新学術領域（研究領域提案型）において、2018年、「ミルフィーユ構造の材料科学－新強化原理に基づく次世代構造材料の創製－」の研究プロジェクトが立ち上がった[4]。ミルフィーユ（（フランス語で）千枚の葉）であり、本領域ではミクロスケールで、原子同士が強く結合した硬質層と比較的弱く結合した軟質層との積層構造と仮定し、パイ生地層（硬質層）とクリーム層（軟質層）が積層した「ミルフィーユ洋菓子」に例えている。この新たな強化法の学理を追求するため、多くの高分子科学者も参画して研究を進めている。

2. 高分子ミルフィーユ構造の創製

新学術領域ミルフィーユ構造の材料科学において、筆者は「A04班　構造制御＆キンク制御による領域の展開」に属しており、この領域の研究班長（農工大・斎藤拓教授）と連携し、とくに「高分子系ミルフィーユ構造のキンク制御と材料創製（実験系）」という課題に絞り研究を進めている。これまでの金属系の研究成果より、経験的なミルフィーユ条件は、1）硬質層と軟質層からなる層状構造であること、2）相間距離はサブミクロン程度以下であること、3）結晶の容易すべり系が層面に限定されていること、4）キンク形成時において層間剥離を起こさないこと、等と示唆されてきた。しかし、高分子は金属系に比べて結晶性高分子においても大部分は非晶状態であり、長い分子鎖と緩和時間より、必ずしもすべて条件を満たすとは限らない。

ここでは、筆者らが高分子の力学特性がキンク構造の導入により強化されるのか、を調査するために硬質・軟質層からなる高分子ミルフィーユ構造を作製し、その層間制御された高分子に対してキンク形態構造を形成し、キンク加工条件とキンク強化の関係を評価してきた。高分子系におけるミルフィーユ構造形成の対象として、1）結晶高分子の結晶／非晶ラメラ制御、2）ブロック共重合体による相分離構造制御、3）精密多層押出加工による層構造制御、4）扁平形状充填材添加による層構造制御、等が挙げられるが、これまでの対象材料について一部成果を紹介する。

3. 多層押出による ミルフィーユ構造の作製とキンク形成

硬質層としてポリスチレン（PS，弾性率（GPa）：3.3）、軟質層としてスチレン－エチレン－ブチレン－スチレン共重合体（SEBS，弾性率（GPa）：＜1）を試料として組み合わせ、多層共押出装置（**図1**）を用いてPS/SEBS（2種交互32層）多層フィルムを作製した[5]。さらに、32層フィルムを10枚積層し、熱プレス機を用いて熱プレス加工を施すことで超多層PS/SEBSフィルム（2種交互320層）を作製した。その後、作製したフィルムに

©2022 The Society of Polymer Science, Japan

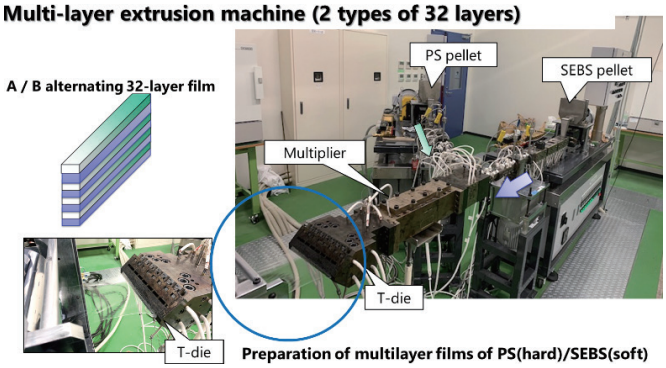


図1　多層共押出システム（2種交互32層の例）

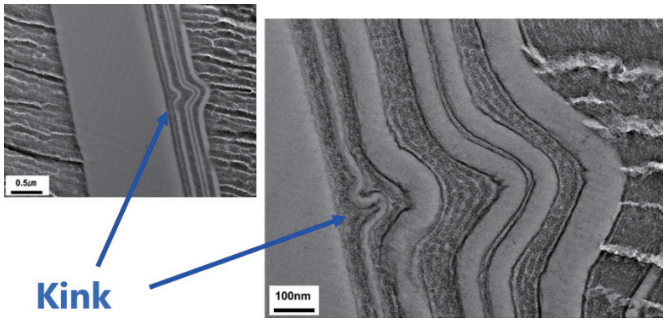


図2　多層フィルムの延伸緩和によるキンク形成

キンク形成加工として、一軸延伸と熱収縮を制御した。**図2**は32層フィルムに対するキンク形成加工（一軸延伸）後のTEM画像を示す。層厚の薄いPS層では、延伸（MD）方向と幅（TD）方向の両方向でキンク構造が形成された。しかし、層厚が厚い（1 μm以上/層）PS層では、折れ曲がらずに割れるクラックが生じることも明らかにした。キンク形成には最適な層厚および層間距離があることを示唆した。キンクの導入を試みた多層フォルムの引張試験を行った結果、キンクの導入により降伏応力および破断伸度が増加した。また、320層フィルムは32層フィルムと比較し、若干これら力学特性が向上した。しかしながら、キンク形成には延伸による分子配向の効果も同時に生じており、キンク形態による力学特性への影響を単純には比較できない。今後は、分子配向、キンク形態（キンクのサイズや周期等）の影響を詳細に調査予定である。

4. ブロック共重合体による ミルフィーユ構造形成とキンク形成

ここでは、ミルフィーユ構造と類似するラメラ状のミクロ相分離構造をもつスチレン－ブタジエン－スチレン共重合体（SBS）に着目し、この強化現象の可能性を調べた。とくに、長周期にわたる配列を有するSBSのラメラ構造の自己組織化に与える射出成形条件および熱処理条件の影響について、ミルフィーユ構造の形成と力学特性の評価を行った。射出成形後に熱処理を

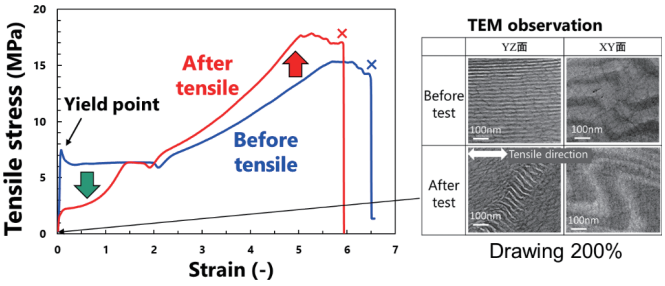


図3　SBSブロック共重合体の層構造制御およびキンク形成

施すことで、ラメラ構造を確認することができた。その後、温度を制御した一軸延伸と応力緩和によって、SBS成形品にはキンク構造のような折れ曲がり構造が確認された。**図3**にはキンク構造導入有無の一軸引張試験の結果を示す。キンク導入によって、降伏応力は低下するが、ひずみ2以上では急激な応力増加を示し、破断応力も高くなることが示唆された。しかし、破断伸度は低下することも明らかとなった。

5. おわりに

これまで高分子系ミルフィーユ構造の作製とキンク導入を、多層押出成形やブロック共重合体による多層構造制御と、その後の延伸や緩和によってキンク形成の実現を検討してきたが、未だ解明は不十分であり、とくにミルフィーユ層構造の層厚や各層の弾性率差、キンク導入については、キンク周期やサイズ等が力学特性にどの程度影響を及ぼすかを明らかにする必要がある。これらの関係を解明することで、新たな材料強化原理を展開することが可能であると確信をしている。

謝　辞

本研究は、科研費新学術領域研究「ミルフィーユ構造の材料科学」領域番号6004の計画研究「新規金属・高分子系ミルフィーユ構造のキンク制御と材料創製」JP18H05483の助成を受けて実施したものである。また本研究は、研究室学生諸氏、西辻祥太郎助教、黒瀬隆准教授（静岡理工科大学）、瀧健太郎教授（金沢大）等多くの方々との共同成果である。ここに謝意を表する。

文　献

1）代表的なものとして：K. Imada, T. Yamamoto, K. Shigematsu, and M. Takayanagi, *J. Mat. Sci.*, **6**, 537（1971）
2）Y. Cohen, R. J. Albalak, B. J. Dair, M. S. Capel, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **33**, 6502（2000）
3）河村能人, *Form Tech Review*, **20**, 56（2011）
4）新学術研究（研究領域提案型）ミルフィーユ構造の材料科学HP：https://www.mfs-materials.jp/
5）渡邉裕貴，石神　明，西辻祥太郎，黒瀬　隆，伊藤浩志, プラスチック成形加工学会第28回（令和2年度）成形加工シンポジア'20，C-103（2020）（2020年11月　オンライン開催）

©2022 The Society of Polymer Science, Japan