

(農工大院・工)○大熊晃司, 斎藤拓, (東大院・工)椋本健太郎, 江草大佑, 阿部英司

【緒言】

硬質層と軟質層から成る層状のミルフィーユ構造を、層構造に対して垂直方向に延伸することで、高強度材料を創製できることがマグネシウム合金において発見されている。本研究では、硬質層と軟質層から成る結晶性高分子を熱延伸してナノメートルスケールのラメラ構造を延伸方向に対して垂直方向に形成させることで高分子系ミルフィーユ構造物質の作製を試みた。得られた高分子系ミルフィーユ構造物質における高強度化発現の可能性を調べ、その力学物性と高次構造の関係について論じる。

【実験】

フッ素系高分子ペレットを熱プレスして厚さ $200\mu\text{m}$ のフィルム状試料を作製した。作製したフィルムをダンベル状に切り出し、熱延伸した。熱延伸試料を常温で 10mm/min で破断まで引張試験を行い、力学物性を評価した。また、小角 X 線散乱(SAXS)測定と示差走査熱量(DSC)測定により構造の評価を行った。

【結果と考察】

未処理試料と熱延伸試料の室温における応力-ひずみ曲線を Fig.1 に示す。未処理試料では、降伏後に強度が低下する一般的な高分子と同様の力学挙動を示す。熱延伸倍率 200% 以上では、一般的な高分子では見られない金属材料に特有な降伏後の著しい強度の増加、いわゆる加工硬化が生じた。大きな加工硬化のために、400% 热延伸試料では未延伸試料に比べて 5 倍以上も破断強度が増加することが見出された。

未処理試料と 400% 热延伸試料に対する室温延伸後の SAXS 像を Fig.2 に示す。未処理試料では、延伸することで赤道方向にブロードなストリークが現れていることから延伸方向に平行に長いサイズがナノメートルのフィブリル構造が形成されていることがわかる。それに対して熱延伸試料では、子午線方向にブロードな層状の散乱像が現れていることから、延伸方向に対して垂直方向に長いラメラ晶と非晶領域から成る層状構造、いわゆる硬質層(ラメラ晶)と軟質層(非晶領域)から成るミルフィーユ構造が形成されることが示唆された。SAXS 像の解析結果から、層状構造の間隔は熱延伸倍率を 100% 以上で変えてほとんど変化しないこと、ミルフィーユ構造を保持したまま高強度化したことが明らかになった。これは、ラメラが解けて延伸方向に長いシシケバブ構造のような新たな結晶構造が形成されることで高強度化するという一般に知られた高強度化のメカニズムとは全く異なる。ミルフィーユ構造の形成による高強度化発現のメカニズム解明は今後の課題である。

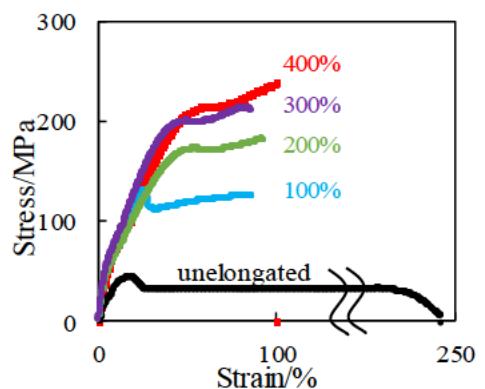


Fig.1 Stress-strain curve of the elongated and unelongated fluorinated polymers.

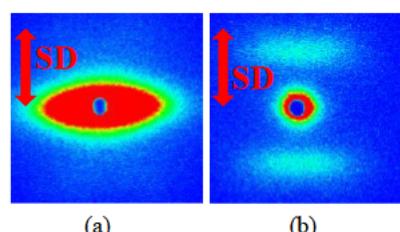


Fig.2 SAXS patterns of unelongated (a) and broken sample after tensile test (b).