

(農工大院・工) 齋藤拓

## 【緒言】

高分子結晶を適当な条件で熱延伸すると、硬質の結晶層と軟質の非晶層から成り、延伸方向に対して垂直方向に長い層状のミルフィーユ構造が形成されることが期待される。本研究では、結晶性高分子やそのブレンド試料の熱延伸により層状構造が形成される組成や温度条件を探索して、熱延伸試料の小角 X 線散乱測定の結果から得られる構造に関する知見や力学物性の結果に基づいて、高分子材料におけるミルフィーユ構造の形成による高強度化の可能性について考察する。

## 【実験】

種々の結晶性高分子のフィルム試料を熱延伸した。熱延伸試料の引張試験により力学物性を評価し、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により構造の評価を行った。

## 【結果と考察】

結晶化させたポリフッ化ビニリデン (PVDF) /アクリル樹脂ブレンドの熱延伸試料に対して小角 X 線散乱測定を行ったところ、子午線方向の上下に層状の散乱像が観察されたことから、熱延伸により延伸方向に対して垂直方向に長い層状構造が形成されることが示唆された。層状構造は硬質の PVDF 結晶層と軟質の PVDF/アクリル樹脂非晶層からなることから、層間のサイズが数十ナノメートルのミルフィーユ構造が形成されていると考えられる。未延伸試料では弾性変形後に降伏点が現れて、降伏後の応力の大きな増加はなく、結晶性高分子に一般的な挙動が見られた。それに対して、熱延伸試料では降伏を示さず、弾性変形後に応力が大きく増加し続ける加工硬化が発現することが見出された。このような大きな加工硬化は高分子材料に一般的ではなく、金属材料に見られる現象である。延伸倍率が高くなるほど加工硬化の度合いが高くなり、500%に熱延伸した試料では未延伸試料に比べて応力が約 10 倍も高くなることがわかった。

ポリプロピレン (PP) にゴムを 20%ブレンドすると、200%以下の低ひずみでは PP 単体に比べて応力が 1/3 以下と、機械的強度が大きく低下した。ところが、このブレンド試料を熱延伸するとゴムをブレンドしているにも関わらず破断強度が 200MPa 以上と、PP 単体の熱延伸試料と近い値を示し、高強度化された PP 単体において生じる開織による破壊も抑制されることが見出された (図 1)。小角 X 線散乱測定の結果から熱延伸により延伸方向に対して垂直方向に長い層状構造いわゆるミルフィーユ構造が形成されて熱延伸後や引張試験後もミルフィーユ構造が維持されていることがわかった。

これらの結果から、熱延伸したブレンドにおける高強度化の発現にはミルフィーユ構造の存在が寄与すると考えられ、ラメラ内の結晶鎖がほどけて伸び切り鎖を形成することで高強度化するという一般の結晶性高分子において考えられているメカニズムでは説明できない。

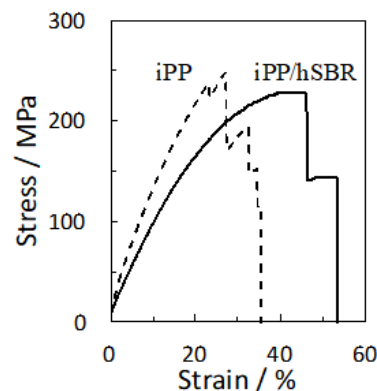


Fig.1 Stress-strain curve of the elongated PP and the blend.

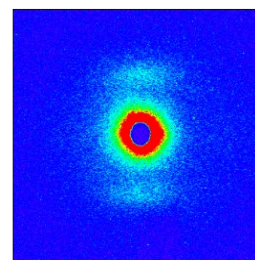


Fig.2 SAXS patterns of the fractured PP blend.

### Possibility of mille-feuille structure and high tensile strength of crystalline polymers

Hiroumu SAITO: Tokyo University of Agriculture and Technology (2-24-16 Nakacho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588, Japan, Tel:042-388-7294, e-mail: hsaitou@cc.tuat.jp)