

令和3年度  
修士学位論文

溶液成形した高分子膜の  
引張強度と溶液濃度の関係

岐阜大学大学院  
自然科学技術研究科  
物質・ものづくり工学専攻

藤村 侑樹

# 目次

第1章 序章.....	3
1.1 はじめに.....	3
1.2 分子鎖の絡み合い.....	5
1.3 溶媒キャスト法.....	6
1.4 湿式製膜法.....	7
第2章 実験.....	9
2.1 試料.....	9
2.1.1 ポリメタクリル酸メチル (PMMA).....	9
2.1.2 ポリスチレン (PS).....	10
2.2 溶液濃度の決定.....	11
2.3 実験方法.....	13
2.3.1 溶媒キャスト成形 (PMMA).....	13
2.3.2 溶媒キャスト成形 (PS).....	15
2.3.3 湿式製膜.....	16
2.3.4 t 検定.....	17
2.4 試験片の評価.....	19
2.4.1 キャストフィルムの密度測定.....	19
2.4.2 絡み合い点間分子量および絡み合い密度.....	20
2.4.3 力学特性.....	24
2.4.4 走査型電子顕微鏡 (SEM) による湿式 PMMA フィルム断面の観察.....	26
2.4.5 Eshelby の弾性率予測を用いた湿式 PMMA フィルムのボイド率計算.....	27
第3章 結果および考察.....	28
3.1 密度測定.....	28
3.2 絡み合い点間分子量および絡み合い密度.....	30
3.2.1 キャスト PMMA フィルム.....	30
3.2.2 キャスト PS フィルム.....	35
3.3 力学特性.....	39
3.3.1 キャストフィルム.....	39
3.3.2 湿式フィルム.....	46
3.4 走査型電子顕微鏡 (SEM) による湿式 PMMA フィルム断面の観察.....	51
3.5 Eshelby の弾性率予測を用いた湿式 PMMA フィルムのボイド率計算.....	54
結論.....	55

謝辞 .....	56
参考文献 .....	57
付録 1 カひずみテンソルおよび Eshelby テンソル .....	58
付録 2 ゴム状平坦領域初期部分の判別 .....	59
付録 3 GPC 測定 .....	60

## 第1章 序章

### 1.1 はじめに

高分子フィルム成形方法は、大別すると、熔融成形と溶液成形の2つに分類される。前者の熔融成形は、高分子材料を融点以上に加熱することによって流動性を付加し、賦形した後、冷却固化させることで成形を行う方法であり、最も一般的な成形方法である。一方、後者の溶液成形法は、溶媒を用いて高分子材料を溶解させ、粘度を下げることで流動性を与え、賦形した後、溶媒を取り除くことで成形を行う方法である。この成形法は、高温にすると熱分解するような、熔融成形に不向きな樹脂に対して用いられることが多く、溶媒キャスト法や湿式製膜法がその主要な手法として挙げられる。ここで、溶媒キャスト法とは高分子材料を有機溶媒で溶かした溶液を型に流し、乾燥させて製品を取り出す方法であり、湿式製膜法とは高分子材料を良く溶かす良溶媒と、まったく溶かさない貧溶媒の2種類の溶媒を用いて、その溶解度の差を利用して成形を行う方法である。

ところで、溶媒キャスト法においては、一般的にその成形品中の分子鎖の絡み合いの形態（疎密）は溶液濃度に依存しないとされる。すなわち、溶媒キャスト法では、例えば使用する高分子が低分子量（分子鎖が短い）かつ溶液が希薄であっても、溶液乾燥過程（溶液濃厚化過程）において、分子鎖同士が絡み合うと考えられているということである。言い換えれば、乾燥濃厚化した溶液と元々（作製時から）濃厚な溶液は同じ構造を取ると考えられている（Fig.1.1）ということであるが、それを証明したという報告は我々の知る限り無い。一方、分子鎖の絡み合い密度と成形品強度の間の相関関係に関しては多数の報告例<sup>1)</sup>がある。そこで、本研究では溶媒キャスト法において、分子鎖の絡み合いというミクロな観点から、溶液濃度が成形品強度に影響を与えるか否かを調べた。具体的には、種々の濃度で作製したポリメタクリレート（PMMA）、ポリスチレン（PS）キャストフィルム、絡み合い密度の測定と引張試験を実施した。

また、湿式製膜法においては、高い確率で成形品中にボイドが発生することが知られている。しかし、そのボイドの形態や成形されたフィルムの力学特性に対して溶液濃度が及ぼす影響を調査した例は、我々の知る限り無い。そこで、本研究ではこのボイドを含むフィルム内部構造というマクロな観点から溶液濃度と力学特性の関係を調査した。具体的には、種々の濃度で作製したポリメタクリレート（PMMA）湿式フィルムについて引張試験とフィルム断面の観察、およびボイド率の評価を行った。

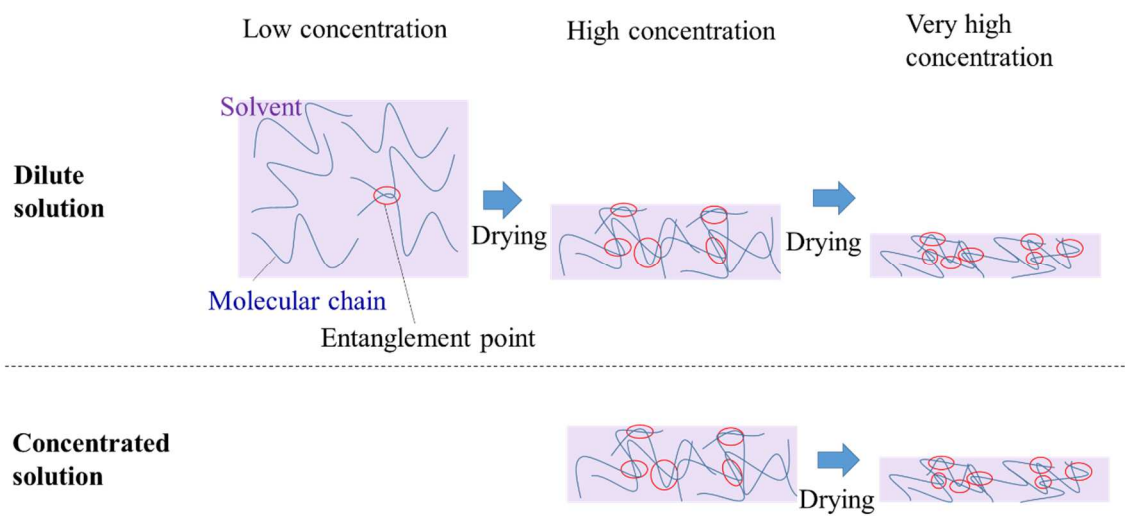


Fig. 1.1 Schematic diagrams of general theory for relation between solvent casting concentration and molecular chain entanglement of solvent casted film.

## 1.2 分子鎖の絡み合い

高分子とは多数の原子が強い共有結合でつながってヒモ（あるいは糸，鎖）状になっている分子であり，高分子材料はこのヒモ状の分子（分子鎖）が絡み合うことで形成されている．この分子鎖の絡み合いは橋かけと同様の役割を果たすと報告されており，そのため橋かけを持たない高分子が，橋かけ網目を持つ高分子と同様にゴム弾性を示す<sup>2)</sup>．分子鎖の絡み合いの模式図を Fig. 1.2 に示す．

分子鎖同士の絡み合い点と絡み合い点間の分子量が，絡み合い点間分子量 ( $M_e$ ) と定義されている<sup>2)</sup>．これは，材料の性質を大きく左右する重要な因子である． $M_e$  は材料固有の値であり，ポリメタクリレートの絡み合い点間分子量は  $M_e = 9200 \text{ g/mol}$ ，ポリスチレンの絡み合い点間分子量は  $M_e = 18700 \text{ g/mol}$  とされている<sup>3)</sup>．

一般的に高分子は， $M_n$  が特性分子量  $M_c (=2M_e)$  以上において，分子鎖同士の絡み合いが形成される．しかし， $M_c = M_n$  では，1 本の分子鎖に対し，他の 1 本の分子鎖しか絡み合えず，3 次元ネットワーク構造を形成できない．3 次元ネットワーク構造を構築するためには最低でも  $M_n = 3M_e$  である必要がある<sup>4)</sup>．

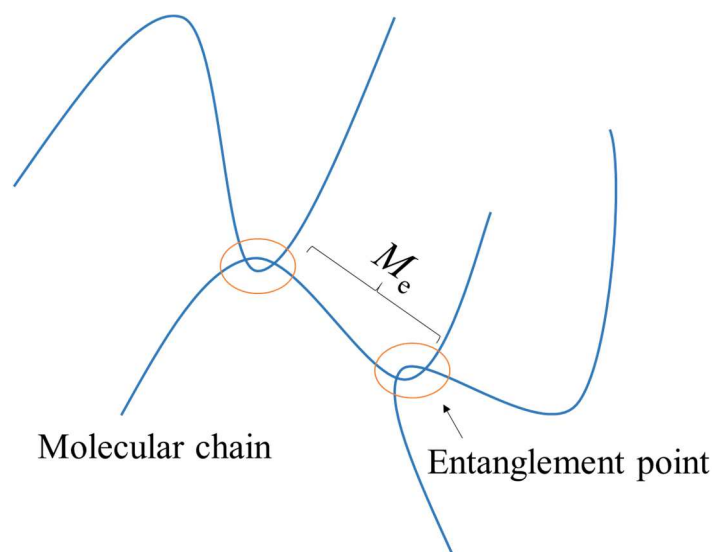


Fig. 1.2 Schematic diagram of entanglement molecular weight ( $M_e$ ) for polymer chain.

### 1.3 溶媒キャスト法

溶媒キャスト法とは高分子材料を有機溶媒で溶かした溶液を型に流し、乾燥させて製品を取り出す方法であり、溶液流涎法とも呼ばれる。この成形方法は主に光学フィルムのような、高い厚み精度が求められる製品に利用されている。この他に、高分子材料を用いたフィルムの主な成形方法として、ポリマーを押出後ただちに半溶融、半固化状態で製膜とチューブラ延伸が行われるインフレーション法や、溶融ポリマーを押出後冷却固化して製膜し、製膜後にフラット延伸が行われる T ダイ法、さらに、複数のローラーを用いて、予め溶融状態に加熱した熱可塑性樹脂を挟んでフィルム上に圧延し成形するカレンダー法がある。

溶媒キャスト法における最大の特徴は、厚み精度が高いことである。また、キズのつきにくいことから透明性の高いフィルムを成形できることが長所として挙げられる。しかし溶媒の乾燥に時間がかかるため、生産性が低い。また、大量の溶剤と原料の攪拌、乾燥の際に揮発する有機溶剤を環境に排出することを防ぐための溶剤回収設備など、大型の設備と多くのエネルギーを必要とすることから、工業的には高コストのプロセスとされている<sup>5)</sup>。

#### 1.4 湿式製膜法

湿式製膜法とは高分子材料を良く溶かす良溶媒と、まったく溶かさない貧溶媒の2種類の溶媒を用いて、その溶解度の差を利用して成形を行う方法である。良溶媒を用いて高分子材料を溶解させて溶液を作成し、それを基板に塗布した後、貧溶媒に浸すことで溶剤を抽出し、成形を行う。湿式製膜法の模式図を Fig. 1.3 に示す。

使用する溶媒には高分子材料を溶解するものであれば特に限定されず、使用する材料も選択した溶液に対し高い溶解度を示し、溶媒抽出によるフィルムの形成が可能な高分子材料であれば使用可能である。具体的には芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、ポリカーボネードなど、様々な高分子材料を使用できる。この湿式法で得られるフィルムの中でも、芳香族ポリアミドフィルムは、強度、耐熱性に優れた特性を有しているために、電子基板材料、磁気記録材料等への用途に用いられている<sup>6)</sup>。

また、湿式製膜において、成形の過程で多孔質層を生成することが知られている。湿式法において多孔質層は高い確率で発生すると考えられており、その制御は容易ではなく、現在も研究が行われている。その一例として、湿式製膜の過程で生じるボイドを制御することで、気体分離膜を作製した報告がある<sup>7)</sup>。Fig. 1.4 に湿式製膜の過程でフィルム内部に空孔を含む様子を示す。まず、基板に溶液を塗布した際、空気に触れることで表面が乾燥し、孔のないスキン層が生成される。この時、フィルムの内部にはまだ溶媒が残っている。その後、基板を貧溶媒に浸すと膜表面から貧溶媒が侵入し溶媒と混合する。すると溶媒中の高分子の溶解性が低下し、溶媒と高分子が分離する。これを相分離と呼ぶ。時間がたつと膜内の溶媒が置き換わり、高分子は相分離した状態で凝固する。溶液中において良溶媒と高分子は均一に混ざり合っているため、貧溶媒がフィルム内の一部分にまとまって侵入し、大きな欠陥を生むことはなく、ある程度分散してフィルム内に存在することになる。こうして膜内は凝固した高分子と侵入した貧溶媒で構成され、多孔質層構造となる。このとき、膜の外観が白色に変化する。膜を取り出し乾燥すると、内部の貧溶媒が抜けて、空孔が生じる。表面に孔の無いスキン層と内部にスポンジ状の多孔質層が存在するフィルムとなる。



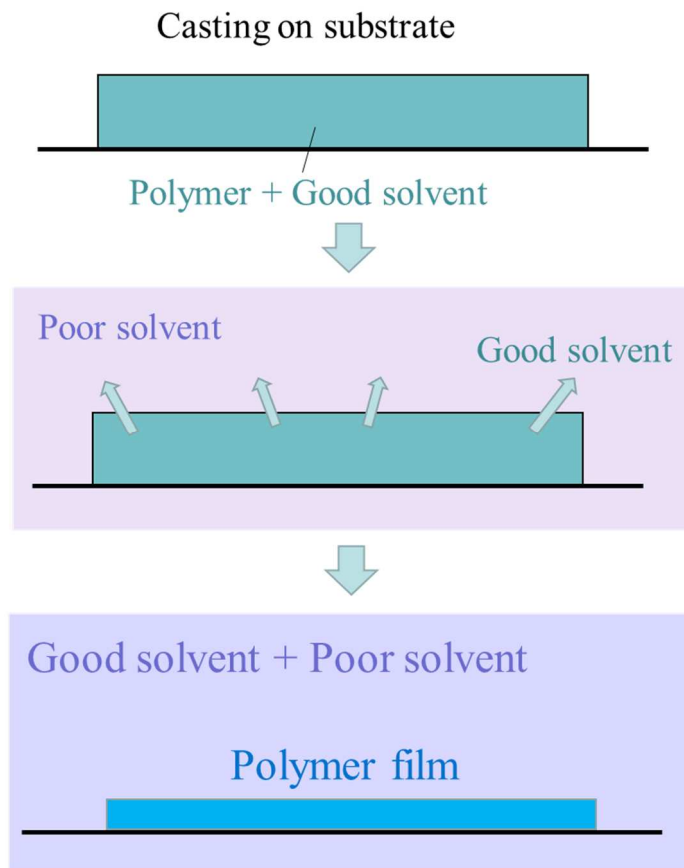


Fig. 1.3 Schematic diagram of wet-deposited film.

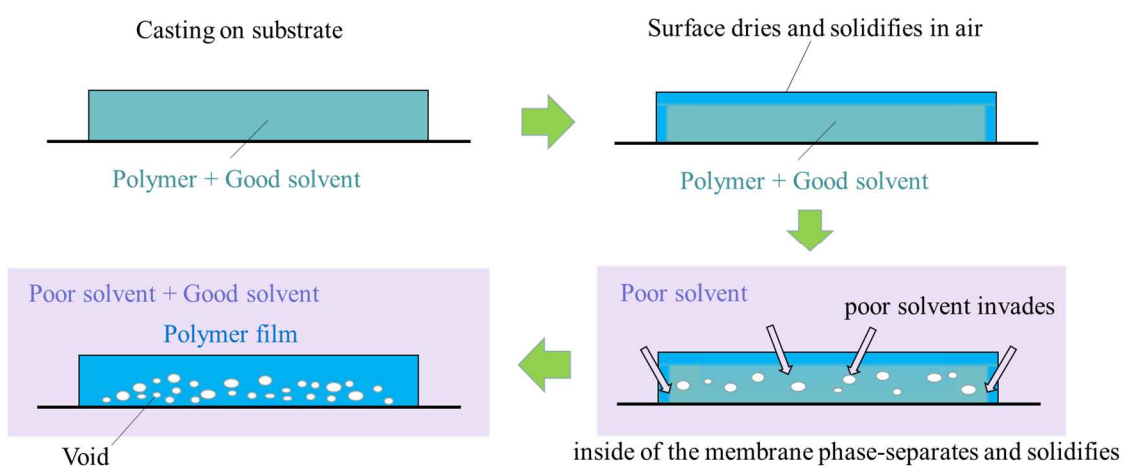


Fig. 1.4 Process of forming void in wet-deposited film.

## 第2章 実験

### 2.1 試料

#### 2.1.1 ポリメタクリル酸メチル (PMMA)

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) はアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルの重合体であり, 非晶性の熱可塑性樹脂である. 透明性に優れており, 比較的高い耐衝撃性から, レンズ, 時計の窓医療用品など広い分野で活用されている. Fig. 2.1 に PMMA の分子構造を示す.

本研究では Scientific Polymer Products 製, Cat#037B を用いた. Table 2.1 に試料の数平均分子量 ( $M_n$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ), 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ), 絡み合い点数の指標となる  $M_n/M_e$  を示す.  $M_n$ ,  $M_w$  の値はあいち産業技術総合センターに依頼した GPC 分析の測定結果 (詳細は付録に記載) を用いており,  $M_e$  については 1.2 に記述した文献値  $M_e = 9200 \text{ g/mol}$  を使用した.

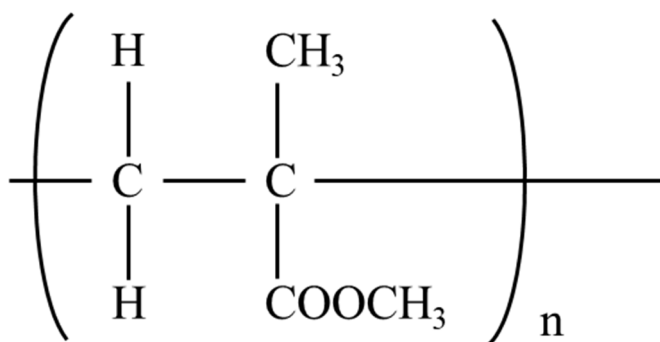


Fig. 2.1 Molecular structure of PMMA

Table 2.1 Number average molecular weight, weight average molecular weight, molecular weight distribution, and  $M_n/M_e$  of PMMA.

Product Number	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	$M_n/M_e$
037B	47652	84950	1.78	5.18

### 2.1.2 ポリスチレン (PS)

ポリスチレン (PS) は原油, ナフサを原料としたスチレンモノマーを重合させて作られる非晶性の熱可塑性樹脂である. 透明性が高く, 硬いという特徴を持ち, 加工しやすく, 形状再現性の高さから電気製品, 雑貨, 食品容器など幅広い用途に使用されている. Fig. 2.2 に本研究で用いた PS の分子構造を示す.

本研究の試料には Scientific Polymer Products 製, Cat#845 を用いた. Table 2.2 に試料の数平均分子量 ( $M_n$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ), 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ), 絡み合い点数の指標となる  $M_n/M_e$  を示す.  $M_n$ ,  $M_w$  の値はあいち産業技術総合センターに依頼した GPC 分析の測定結果 (詳細は付録に記載) を用いており,  $M_e$  については 1.2 節に記述した文献値  $M_e = 18200 \text{ g/mol}$  を使用した.

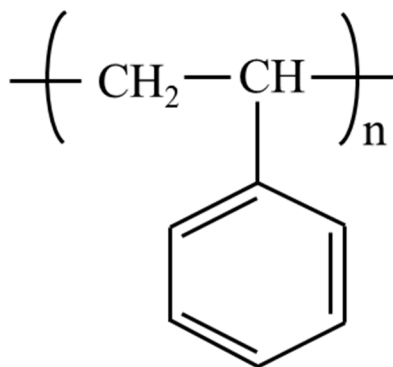


Fig. 2.2 Molecular structure of PS

Table 2.2 Number average molecular weight, weight average molecular weight, molecular weight distribution, and  $M_n/M_e$  of PS.

Product Number	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	$M_n/M_e$
845	86144	240705	2.79	13.23

## 2.2 溶液濃度の決定

高分子材料は溶媒に溶かして溶液とした場合，その溶液濃度によって溶液中の分子鎖の絡み合いの状態が異なる．溶液濃度  $C$  による分子鎖の絡み合いの状態を Fig. 2.3 に示す．溶液濃度  $C$  が重なり濃度  $C^*$  以下の場合，分子鎖はお互いに全く絡み合わない状態であり，重なり濃度  $C^*$  以上かつ臨界絡み合い濃度  $C_e$  以下の場合，分子鎖は重なりを生じているが絡み合いを形成することはできない．そして溶液濃度  $C$  が臨界絡み合い濃度  $C_e$  を超えた場合，分子鎖は十分に絡み合いを形成する．

本研究では溶液中の分子鎖の絡み合いの状態が成形品に及ぼす影響について注目するため，それぞれのフィルム成形において，上記の重なり濃度  $C^*$ ，臨界絡み合い濃度  $C_e$  を以下の式(2-1)，(2-2)から調べ，それらを参考に溶液濃度を決定した<sup>8)</sup>．

$$C^* = \frac{1}{[\eta]} \quad \dots (2-1)$$

$$C_e = 3C^* \quad \dots (2-2)$$

ここで， $[\eta]$ は固有粘度であり，Mark-Houwink-Sakurada の式(2-3)であらわされる．

$$[\eta] = KM^a \quad \dots (2-3)$$

式中  $K$  および  $a$  は定数であり，高分子材料，溶媒，および温度によって決定され，MKS パラメータと呼ばれる．Table 2.3 に本実験において作製したクロロホルムを溶媒とした PMMA と PS のキャストフィルム，テトラヒドロフラン (THF) を溶媒とした PMMA の湿式フィルムを作製する際に使用した MKS パラメータ<sup>9)10)</sup>とそれらを用いて算出した重なり濃度  $C^*$  [vol%]，臨界絡み合い濃度  $C_e$  [vol%] を示す．分子量  $M$  [g/mol]には，GPC 測定によって得られた  $M_w$  [g/mol]を採用した．なお，分子量  $M$  については，単分散試料であれば，数平均分子量  $M_n$ ，粘度平均分子量  $M_v$ ，重量平均分子量  $M_w$  がすべて等しいため，どの値を用いても問題はないが，多分散試料の場合には，粘度平均分子量  $M_v$  を用いるべきである．しかし，一般に，多分散試料では粘度平均分子量  $M_v$  と重量平均分子量  $M_w$  は近い値となるため，本研究では分子量  $M$  に重量平均分子量  $M_w$  を用いた．以上から，前述した MKS パラメータを基に，2.3 節に記載する溶液濃度を決定した．例えば，PMMA の溶媒キャストフィルムでは重なり濃度以下の濃度として 1.0vol%，重なり濃度以上かつ臨界絡み合い濃度以下の濃度として 7.0 vol%，臨界絡み合い濃度以上の濃度として 10.0 vol%，20.0 vol%とした．

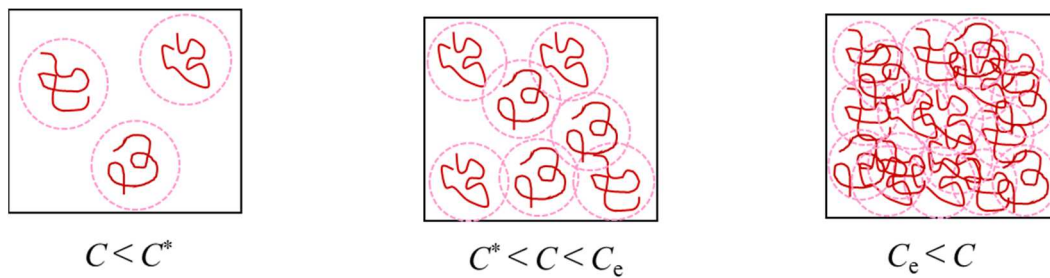


Fig. 2.3 State of entanglement of molecular chains in solution depend on solution concentration  $C$ .  $C^*$  is the overlap concentration, and  $C_e$  is the critical entanglement concentration.

Table 2.3 MKS parameters ( $K$  and  $a$ ), molecular weight  $M_w$ , intrinsic viscosity  $[\eta]$ , crossover concentration  $C^*$  and critical entanglement concentration  $C_e$  of each polymer solution.

	PMMA-Chloroform	PS-Chloroform	PMMA-THF
$K$ [mL/g]	$4.8 \times 10^{-3}$ <sup>9)</sup>	$7.16 \times 10^{-3}$ <sup>10)</sup>	$10.4 \times 10^{-3}$ <sup>9)</sup>
$a$	0.80 <sup>9)</sup>	0.76 <sup>10)</sup>	0.697 <sup>9)</sup>
$M_w$ [g/mol]	84950	240705	84950
$[\eta]$ [mL/g]	42.1	73.6	28.4
$C^*$ [vol%]	2.85	1.63	4.23
$C_e$ [vol%]	5.55	4.89	12.69

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 溶媒キャスト成形 (PMMA)

2.1 節の試料を使用して溶媒キャスト法により PMMA フィルムを作製した。Fig. 2.4 にフィルムの作製手順を示す。まず、PMMA の体積分率がそれぞれ、1.0 vol%, 7.0 vol%, 10.0 vol%, 20.0 vol%になるように、溶媒であるクロロホルムを加え、マグネットスターラーを用いて 300 rpm で 24 時間攪拌し溶解させた。続いて、1.0 vol%の溶液に関してはステンレス棒を用いて、7.0 vol%, 10.0 vol%, 20.0 vol%の溶液に関しては耐薬性の両面テープ（日東電工製、No. 501F）を用いてそれぞれガラス板上に型を作り、溶液を流し込んだ。但し、この時、20 vol%の溶液に関しては、粘度が高く溶液が自然には流れ広がらないため、流し込んだ後にガラス棒を用いて水平に押し延ばした。次に、流し込んだ溶液を室温で 24 時間乾燥させた後、ステンレスの棒を取り外し、ガラス板からフィルムを剥がした。この離膜は水中で行い、極力自然にはがれるようにすることで、フィルムに離膜に伴う残留応力が発生しないよう心掛けた。このフィルムは未だその内部に溶媒を含んでいるため、このフィルムを真空乾燥機（VACUUM DRYING OVEN SVD30P）を用いてゲージ圧-0.1 MPa, 30 °C の条件で 72 時間以上乾燥させ、残留溶媒を除去することにより、試料フィルムを完成させた。これにより得られたフィルムの厚みは、1.0 vol%, 7.0 vol%が 100  $\mu\text{m}$  程度であり、10.0 vol%, 20.0 vol%が 150  $\mu\text{m}$  程度であった。

なお、上記手順において、1.0 vol%のみ型枠をステンレス棒にした理由は、溶液の量が多く、枠の高さが 1 cm 程度必要であったためである。この高さはテープを積層することでも実現可能であるが、必要となるテープの量が膨大であり、そのコスト面からステンレス棒を使用した。

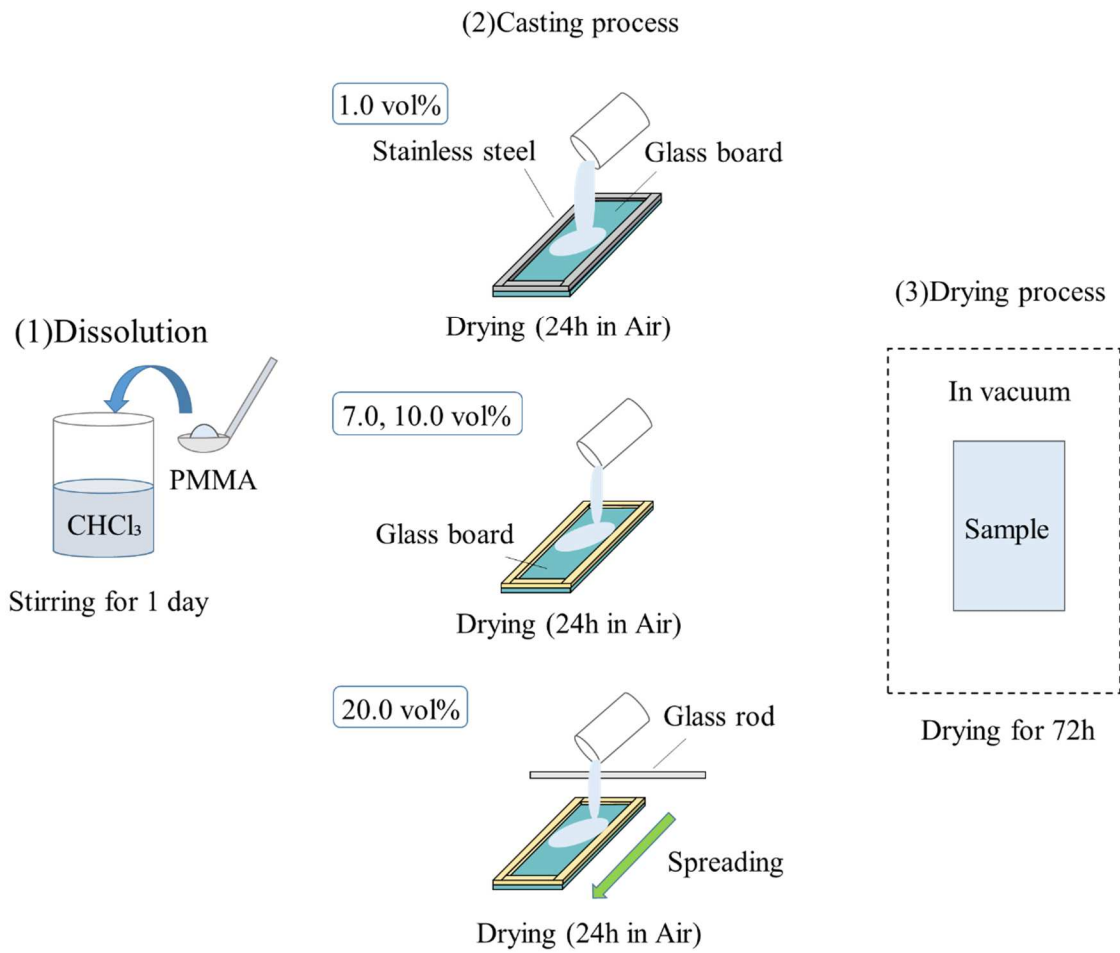


Fig. 2.4 Solvent-casting process for PMMA.

### 2.3.2 溶媒キャスト成形 (PS)

2.1 の試料を使用して溶媒キャスト法によりフィルムを作製した. Fig. 2.5 にフィルムの作製手順を示す. PS の体積分率がそれぞれ, 1.0 vol%, 3.0 vol%, 10.0 vol%になるように, 溶媒であるクロロホルムを加え, マグネットスターラーを用いて 300 rpm で 24 時間攪拌し溶解させた. PS フィルムにおいてはすべての溶液濃度で, ガラス板の上にステンレス棒を用いて型を作り, そこへ溶液を流し込んだ. その後, PMMA フィルムと同様に, 自然乾燥と真空乾燥を行い, フィルムを得た. なお, 得られたフィルムの厚みは 100~130 $\mu\text{m}$  であった.

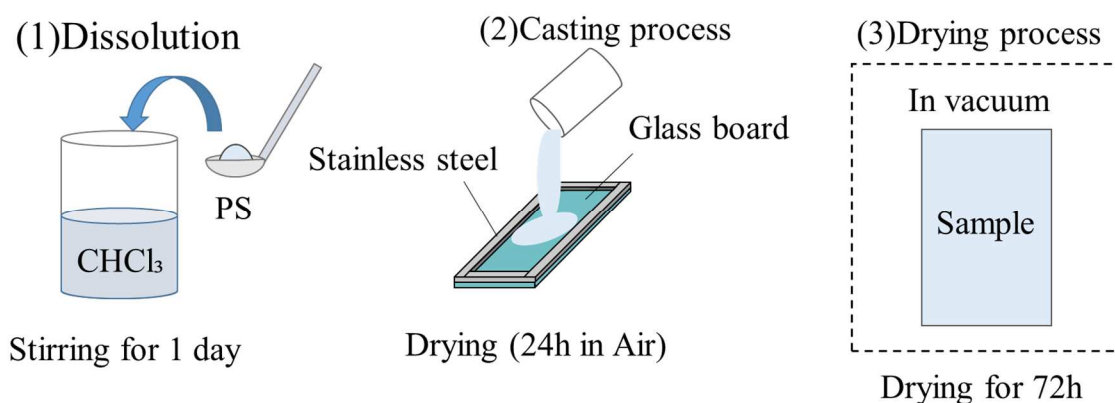


Fig. 2.5 Solvent-casting process for PS.



### 2.3.3 湿式製膜

2.1.1 の試料を用いて湿式製膜法によりフィルムを作製した。Fig. 2.6 に本研究で使用したフィルムの作製手順を示す。本研究では良溶媒にテトラヒドロフラン (THF)、貧溶媒には n-ヘキサンを使用した。PMMA の体積分率がそれぞれ、17.5 vol%, 20.0 vol%, 22.5 vol%, 25.0 vol%, 27.5 vol% になるように溶媒である THF を加え、マグネットスターラーを用いて 300 rpm で 24 時間攪拌し溶解させた。次に端に耐薬性の両面テープを貼ったガラス板に流し込み、ガラス棒を用いて水平に押し伸ばした。そしてすぐに、n-ヘキサンの入った浴槽にガラス板を 10 分間浸して成形を行った。その後フィルムをガラス板からはがし、30 分大気中で乾燥させた。こうして得られたフィルムの内部に残る溶媒を除去するため、2.2.1 項の溶媒キャストフィルムと同様に、真空乾燥機 (VACUUM DRYING OVEN SVD30P) を用いてゲージ圧-0.1 MPa, 50 °C の条件で 72 時間以上乾燥させた。なお、得られたフィルムの厚みは 150~200  $\mu\text{m}$  であった。

ここで、PMMA-THF の重なり濃度  $C^*$ 、および臨界絡み合い濃度  $C_e$  は 2.2 の Table 2.3 に示した通り、 $C^*=4.23 \text{ vol}\%$ 、 $C_e=12.69 \text{ vol}\%$  である。キャストフィルムと同様に、重なり濃度以下の溶液濃度や、臨界絡み合い濃度以上の溶液濃度からフィルムの作製を行ったが、臨界絡み合い濃度を十分に上回る溶液濃度でないと粒子が降り積もったような形となり、フィルムとならず、湿式製膜には少なくとも臨界絡み合い濃度以上の溶液濃度が必要であることが分かった。Fig. 2.7 に様々な溶液濃度で作製した PMMA 湿式フィルムの様子を示す。以上の実験結果を踏まえ、本研究では前述したとおりの溶液濃度で成形を行うこととした。

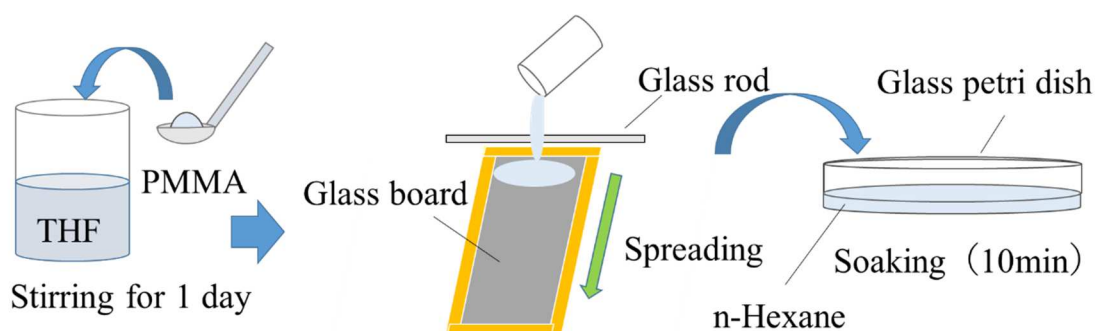
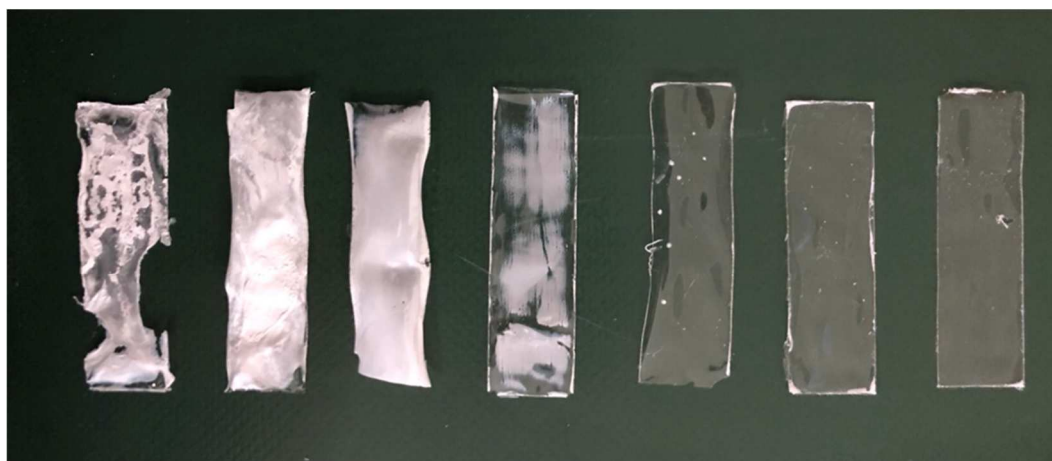


Fig. 2.6 Process of wet-depositing PMMA film.



10.0vol% 15.0vol% 17.5vol% 20.0vol% 22.5vol% 25.0vol% 30.0vol%

Fig. 2.7 Wet-deposited PMMA films made with various solution concentrations.

### 2.3.4 t 検定

本研究では 3.1 節と 3.3 節において、得られたデータを比較する際に、その評価方法として t 検定を用いた。t 検定とは母平均を用いた検定であり、2 種類のデータに有意差があるか否かの検定を行うものである。本研究では、ウェルチの t 検定を用いた。なお、t 分布はもっとも一般的な分布である正規分布の母集団に関して、データの散らばり方（母分散）が分からない場合やサンプル数が少ない場合において母平均の値を推定する際に用いられる確率分布であり、ウェルチの t 検定は 2 種類のデータの分散が等しくない場合においても、適用することが可能である。

a 群、b 群の 2 種類の標本データについて考える際、t 検定ではまず、検定統計量  $T_s$  を式(2-4)より決定する。

$$T_s = \frac{A_a - A_b}{\sqrt{\frac{S_a^2}{n_a} + \frac{S_b^2}{n_b}}} \quad \dots (2-4)$$

ここで、式中の  $n$  は標本データの N 数を、 $A$  は標本データの平均値を、 $S$  は標本データの標準偏差を表している。この時、帰無仮説として、「a 群と b 群の母平均の値は同等」とすると、 $T_s$  は t 分布に従い、Fig. 2.8 のような t 分布のグラフにおいて、検定統計量より大きい値をとる場合（上側）の面積を  $p$  値として導出することが出来る。

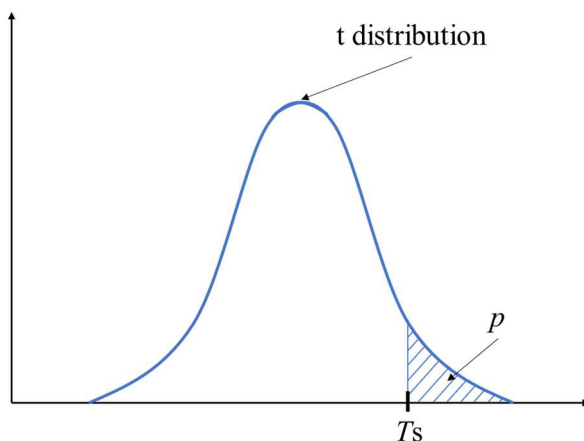


Fig.2.8 Relation between test statistic  $T_s$  and t distribution.

本研究ではこの  $p$  値の両側（上側と下側）で検定を行った。この時、両側の確立を  $p'$  とすると  $p'=2p$  となる。この  $p'$  について、有意水準  $\alpha=0.05$  として検定を行った。すなわち、 $p' < 0.05$  の時、有意差がある、 $p' \geq 0.05$  の時、有意差があるとは言えないと判断した。

## 2.4 試験片の評価

### 2.4.1 キャストフィルムの密度測定

作製した試料の密度測定を行い、溶液濃度が密度に与える影響を評価した。溶媒キャストフィルムは溶媒が揮発する際に気化熱の影響で空気中の水分を含む可能性があり、夏の時期に作製したフィルムにおいて、空気中の水分を含んだことでフィルム内部にボイドが発生し、フィルムが白く濁ってしまう現象が見られた。実験に使用したフィルムはすべて冬の時期に作製したものであり、PS キャストフィルムの 1 vol%を除いて、透明なものであった。そのため、透明なフィルムにおいて内部に含まれるボイドの量とその影響は少ないものと考えているが、密度測定を行うことで定量的に評価した。また、PS キャストフィルムの白化について、その影響を密度から評価した。

本研究ではアルキメデス法によって試料の見かけ密度を実測した。見かけ密度とは、内部に空隙を持つ物質の、その空隙を含めた単位体積当たりの質量を表し、かさ密度とも呼ばれる。一方、アルキメデス法は、液体に浸した固体が同体積の重力と同じだけ浮力を受けることを利用した測定方法である。Fig. 2.9 にアルキメデス法を示す。本試験では、音叉式高精度電子天びん（新光電子製，HT224R）と比重測定キット（新光電子製，HT224RDK）を用いて試料の空気中及び超純水中での重さを測定し、作製した試料の密度を次式(2-5)より算出した。

$$\rho_c = \frac{A}{A+B} \times (\rho_0 - d) + d \quad \dots (2-5)$$

ここで $\rho_c$ をキャストフィルムの密度、 $A$ を試料の空気中での重さ、 $B$ を試料の水中での重さ、 $\rho_0$ を超純水の密度（約 1.000 g/cm<sup>3</sup>）、 $d$ を空気の密度（約 0.001 g/cm<sup>3</sup>）とした。上記の実験から得られた実測値と製品のカタログ値<sup>11)12)</sup>、および各溶液濃度の試料同士の実測値について、2.3.4 項に記述した t 検定を用いて比較した。

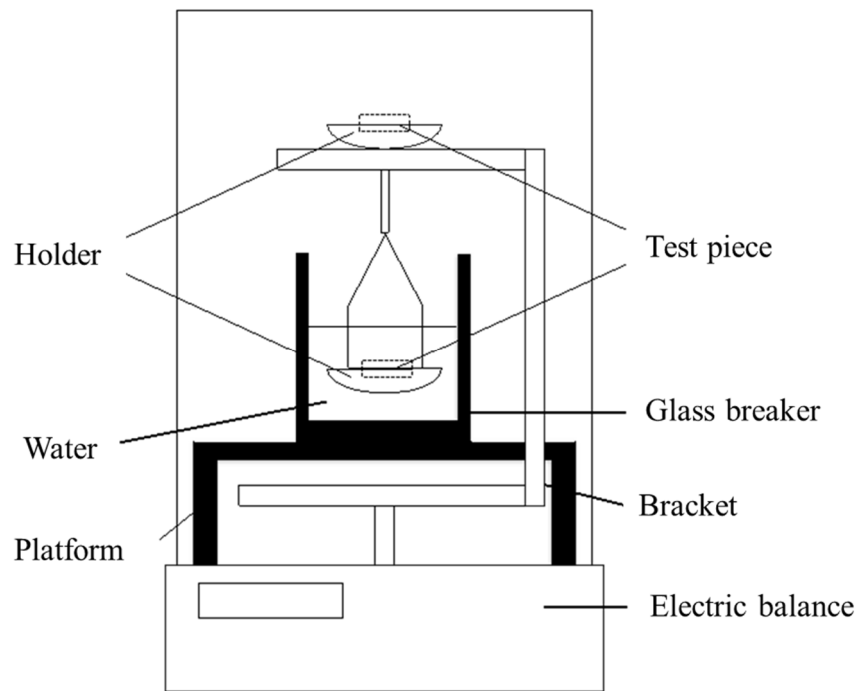


Fig. 2.9 Density determination based on Archimedes' principle.

## 2.4.2 絡み合い点間分子量および絡み合い密度

本項では、フィルム中の分子鎖の絡み合いを調べる。一般的には固体状態の絡み合いを評価することは困難とされるため、通常、絡み合い点間分子量  $M_e$  の算出は、レオメータ（動的せん断粘弾性測定装置）を用いた測定により得られるゴム状平坦弾性率  $G_N^0$  の値を基に行われている<sup>11)</sup>が、この方法では成形時の履歴が消えてしまう。これに対し、我々は、成形時の履歴も絡み合いに影響を及ぼすと考えているため、本研究ではレオメータではなく、動的粘弾性測定装置 (DMA) の引張 (Tension Film) モードを用いてゴム状平坦弾性率  $E_N^0$  を計測し、それを基に  $M_e$  を算出し、その値を用いて絡み合い密度  $\nu_e$  を評価した。

まず、DMA とは、高分子材料を主な対象とし、物質の弾性と粘性を同時に測定する装置である。試料に正弦波ひずみを与えた際に応答として生じる正弦波応力を検出し、その応力とひずみの関係から試料の動的粘弾性を評価する。

通常、動的粘弾測定では、内部に蓄えられた応力を保持する弾性成分に相当する貯蔵弾性率 ( $E'$ ) と、与えたエネルギーが熱となって逃げてしまう粘性成分に相当する損失弾性率 ( $E''$ )、また  $E''$  と  $E'$  の比であり、振動吸収性を反映する損失正接 ( $\tan\delta$ ) の温度依存性、周波数依存性を測定する。これにより試料の分子運動に起因する転位やその温度についての情報が得られる。

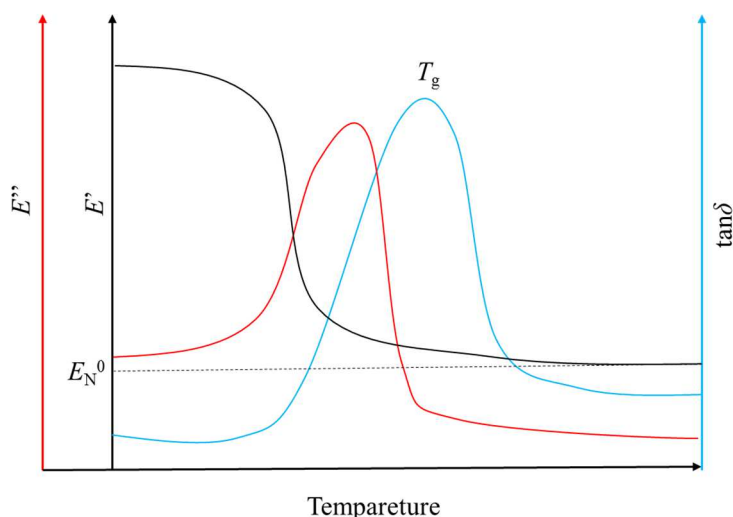


Fig. 2.10 DMA curves.  $E'$ ,  $E''$ ,  $E_N^0$ , and  $T_g$  are storage modulus, loss modulus, rubbery plateau modulus, and glass transition temperature, respectively.  $\tan\delta$  is loss factor.

動的粘弾性解析によって得られる DMA 曲線の例を Fig. 2.10 にしめす。  $\tan\delta$  が最大となる温度はガラス転移温度 ( $T_g$ ) である。  $T_g$  以上の温度において、温度が

上がっても弾性率が変化せずほぼ平坦となる領域が現れる．このゴム弾性が現れる平坦領域をゴム状平坦領域という．

ここで、絡み合い点とゴム弾性の関係について説明する．絡み合い点は化学結合と似た役割を果たす．例えば、ゴム弾性領域の条件下で外力を加えると、絡み合い点はほとんど動かず、その間の分子鎖が弾性的に引き伸ばされる．外力を取り除くとエントロピー的に安定な元の状態に戻る．この絡み合い点の寿命は分子量が大きいほど長く安定であるため、ゴム状平坦領域は分子量が大きいほど高温側まで現れる<sup>13)</sup>．逆に分子量が減少し、絡み合い点間分子量より小さくなると、平坦領域はあらわれず流動する．

DMA 解析による結果から得られたゴム状平坦領域での弾性率（ゴム状平坦弾性率  $E_N^0$ ）を用いて、以下の式(2-6)により絡み合い点間分子量を算出できる<sup>14)</sup>．

$$M_e = \frac{3\rho RT}{E_N^0} \quad \dots (2-6)$$

但し、試料の密度が同じ場合、数平均分子量が低くなるにしたがって分子鎖の数が増え、しいては分子鎖末端の数も増加する．分子鎖末端は分子鎖中心部に比べて運動性が高いため、緩和時間が短く、弾性率は減少する．末端の影響を考慮した場合、以下の式(2-7)により、 $M_e$ を修正できる<sup>15)</sup>．本研究において、この修正された式より  $M_e$ を算出した．

$$E_N^0 = \frac{3\rho RT}{M_e} \left(1 - \frac{2M_e}{M_n}\right)$$

よって、

$$M_e = \frac{3\rho RT}{\left(E_N^0 + \frac{6\rho RT}{M_n}\right)} \quad \dots (2-7)$$

ここで、 $M_e$ は絡み合い点間分子量[g/mol]、 $\rho$ は試料の密度[g/cm<sup>3</sup>]、 $R$ は気体定数、 $T$ は温度[K]、 $E_N^0$ はゴム状平坦弾性率[MPa]である．なお、高分子は温度が高くなるにつれて分子鎖の運動が活発になり、絡み合いをほどこいて流動してしまう．また、通常 DMA 測定では常に測定開始時（室温）の試料断面積を弾性率の計算に使用しているため、高温でフィルムが変形した際に、計算で用いられる断面積と実断面積にズレが生じてしまう．さらに、ゴム状平坦域到達後、時間経過とともに温度が上昇すると、分子鎖の絡み合いが抜け、弾性率が低下してしまう．よって、本研究ではこれらの影響を避けるために、 $E_N^0$ にはできる限りゴム状平坦領域到達直後の貯蔵弾性率を採用する必要がある．但し、得られたデータが荒れている場合も考えられるため、温度決定の際には、ゴム状平坦領域初期部分における貯蔵弾性率の平均値を計算し、その平均値に最も近い値をとる貯蔵弾性率を  $E_N^0$ 、その時の温度を  $T$ として採用した．このゴム状平坦領域初期部分の判別について、その詳細は付録に示す．

次に、絡み合い密度  $\nu_e$  について説明する。絡み合い密度は単位体積当たりの絡み合い点の数を表しており、以下の式(2-8)であらわされる<sup>15)</sup>。

$$\nu_e = \frac{\rho}{M_e} \quad \dots (2-8)$$

本実験では式(2-7)から以下の式(2-9)を用いて絡み合い密度を算出した。

$$\nu_e = \frac{(E_N^0 + \frac{6\rho RT}{M_n})}{3RT} \quad \dots (2-9)$$

本研究では 2.2 節で作製した試料から 10 mm×25 mm の短冊状試験片を切り出し、TA Instrument 製の動的粘弾性測定装置 (DMA2980) を使用して、フィルムの貯蔵弾性率 ( $E'$ ) などを測定した。また、本研究では、引張モード測定を行い、測定条件はそれぞれ、チャック間距離が 10 mm、測定温度が室温 (30 °C) から 200 °C、昇温速度が 3 °C/min、静的張力 (Static force: DMA 測定時に試料に加える初期張力) が 0.01 N、振幅が 1  $\mu$ m、周波数が 10 Hz であり、測定中はフォーストラックを 150% に設定して行った。なお、本試験の試験片数は各試料につき 1 つであった。



### 2.4.3 力学特性

作製した試料の力学特性を調べるために静的引張試験を行った。試験片については、2.3.1 項および 2.3.2 項で作成した各フィルムから超音波カッターを用いて切り出した。Fig. 2.11 に試験片の寸法を示す。

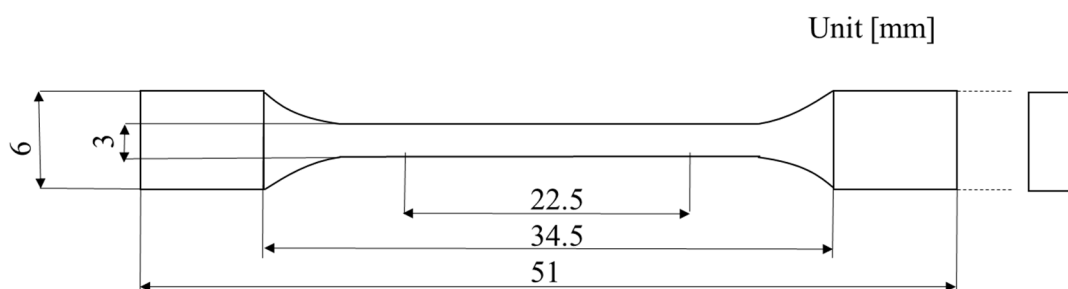


Fig. 2.11 Dimensions of dumbbell-shaped specimen.

試験においては、テンシロン万能試験機（エー・アンド・デイ製，RTG-1310）および 1 kN ロードセル（エー・アンド・デイ製，UR-1kN-D）を使用し，チャック間距離 34.5 mm，標線間距離 22.5 mm，引張速度 10 mm/min，試験温度約 25 °C（室温）の条件下で引張を行い，力学特性については，これにより得られた **Stress-Strain** 曲線から，ヤング率，破断強度，破断ひずみを求め，それを評価した。Fig. 2.12 に一般的な **Stress-Strain** 曲線の例を示す。

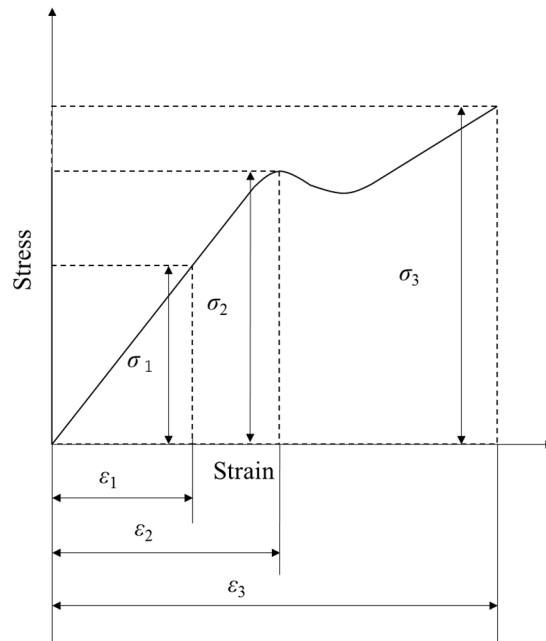


Fig. 2.12 Typical stress-strain curve,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , and  $\sigma_3$ , are proportional limit stress, yield stress, and braking stress, respectively.  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ , and  $\varepsilon_3$ , are proportional limit strain, yield strain, and breaking strain, respectively.

ここで、応力  $\sigma = \text{力}[\text{N}] / \text{試料の断面積}[\text{m}^2]$  であり、ひずみ  $\varepsilon = \text{伸び}[\text{m}] / \text{自然長 (標線間距離)}[\text{m}]$  である。また、 $\sigma_1$  は比例限での応力、 $\varepsilon_1$  は比例限でのひずみ、 $\sigma_2$  は降伏応力、 $\varepsilon_2$  は降伏ひずみ、 $\sigma_3$  は破断応力、 $\varepsilon_3$  は破断ひずみである。この時、試料のヤング率  $E = \sigma_1 / \varepsilon_1$  である。本研究では、使用した PS, PMMA が降伏を起こさずに破断に至るため、強度の評価には最大点応力を引張強度として採用した。なお、試験から得られるヤング率、破断強度、破断ひずみについてはそれぞれについて、四分位範囲 (IQR) を用いて外れ値判定を行い、いずれかの値が外れ値とみなされた場合、そのデータは無効とした<sup>(注)</sup>。ここで、四分位範囲 (IQR) は第 3 四分位点から第 1 四分位点までの間の範囲である。また、各溶液濃度のヤング率、破断強度、破断ひずみについて、その有意差を判別するために、2.3.4 項に記述した t 検定を行った。

(注) 外れ値の除外は一度のみである。つまり、外れ値を有するデータを除外した後のデータ群を母集団として、再度外れ値の有無を確認するということを行わなかった。

#### 2.4.4 走査型電子顕微鏡 (SEM) による湿式 PMMA フィルム断面の観察

1.4 で記述したように、湿式フィルムは成形時にボイドを含むことが知られており、本研究で作成した湿式フィルムにもボイドが含まれていた。湿式製膜した PMMA のフィルムについて、その断面を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) を用いて観察し、その内部構造を評価する。

SEM は、電子銃で電子源より発生した電子線を加速させ、電子スポットとして集約して照射することで、観察したい試料上の表面を観察する装置で、一般的に電子線の加速電圧は数 100V~30kV 程度である。電子線照射点から発生した信号電子を検出器で検出し、信号電子の量から各点の明るさとして表示することで観察面の表面形態を確認することができる。また、電子源から発生した電子がガス分子と衝突することなく試料に到達するために、SEM 本体は真空ポンプで  $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$ Pa の真空状を維持している。そのため、観察試料は真空状態でも壊れないように前処理として水分の除去や、電子線照射による帯電を防ぐために試料表面に導電性を与える処理を行う。また、X 線検出器を取り付けることで、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy : EDX) により元素分析を行うこともできる。EDX は、試料から発生した特性 X 線を X 線検出器で検出し、電気信号に変えて分光分析する手法である。検出した特性 X 線のエネルギーに比例したパルス電流を生じさせ、これを多チャンネル波高分析器で選別して測定する。

本研究ではまず、アクリル板を用いて作製した円筒形の型の中に MultiClips (ストルアス社製) によりフィルムの断面が観察面を向くように固定したフィルムを設置した後、EpoFix Resin (丸本ストルアス製) 15 ml に対し EpoFix Hardener (丸本ストルアス製) 2 ml を混ぜ合わせたものを流し込み、一日乾燥させることで PMMA フィルムを樹脂埋めした。この試料を研磨機 (丸本ストルアス製、ラボポール 4) で研磨と琢磨を行った。なお、研磨と琢磨の際は、最初に 1000 番の研磨紙 (丸本ストルアス製、Sic 研磨紙#1000) で研磨を行い、その後、ダイヤモンドスプレー (丸本ストルアス製、DP-スプレー P-9  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ ) を塗布した布を用い、琢磨を行った。こうして作製した試料を試料台に貼り付けたカーボン両面テープで固定した。また、試験片に関しては、SEM 観察の前処理として、電子照射による帯電を防ぐためにオスミウムコーター (メイフォーシス製、Neoc-Pro) を用いて、オスミウムをコーティングして導電処理を行なった。その際のコーティング時間は 10 sec とした。また、本研究で使用した SEM は S-4300SE (日立ハイテクノロジーズ製) で、観測条件を加速電圧 5~15 kV, エミッション電流 15  $\mu\text{A}$ , ワークングディスタンス (W.D.) 約 15 mm の条件で観察した。

#### 2.4.5 Eshelby の弾性率予測を用いた湿式 PMMA フィルムのボイド率計算

2.4.4 で観察した湿式 PMMA フィルムについて、ボイドによる力学特性への影響を考慮するために、各フィルムのボイド率を調べた。ボイド率の計算には、Mori-Tanaka の平均場の理論<sup>16)</sup>を適用した Eshelby の等価介在物法<sup>17)</sup>を利用した<sup>18)</sup>。式 (2-10) に本研究で使用した弾性率予測式を示す。

$$\mathbf{D}_c = \mathbf{D}_m \{ (1 - \phi_f) (\mathbf{D}_f - \mathbf{D}_m) \mathbf{S} + \mathbf{D}_m \}^{-1} [ (1 - \phi_f) \{ (\mathbf{D}_f - \mathbf{D}_m) \mathbf{S} + \mathbf{D}_m \} + \phi_f \mathbf{D}_f ] \quad (2-10)$$

ここで、 $\mathbf{D}_c$  [Pa],  $\mathbf{D}_m$  [Pa],  $\mathbf{D}_f$  [Pa] はそれぞれ複合材料、母材、充填剤の応力ひずみマトリックスであり、 $\phi_f$  は充填剤の体積分率（本実験ではボイド率として扱う。）、 $\mathbf{S}$  は Eshelby テンソルである（詳細は付録に記載する。）。本実験では、実測した湿式フィルムのヤング率に対して、母材のヤング率を PMMA キャストフィルムの実験値とし、充填剤（ボイド）の体積分率を逆算した。Table 2.4 に使用した入力パラメータを示す。なお、本研究では充填材（ボイド）の形状を球状とみなし、ボイド率を計算した。

Table 2.4 Elastic properties and filler used for prediction of Young's modulus of composite materials.

$E_m$ [GPa] (PMMA)	1.07
$E_f$ [GPa] (Air)	0
$\nu_m$ (PMMA)	0.388 <sup>19)</sup>

### 第3章 結果および考察

#### 3.1 密度測定

Table 3.1, 3.2 に PMMA キャストフィルム, PS キャストフィルムについて, それぞれの見かけ密度を示す. PMMA, PS の密度のカタログ値はそれぞれ  $1.20 \text{ g/cm}^3$ <sup>11)</sup>,  $1.05 \text{ g/cm}^3$ <sup>12)</sup>であり, 両者ともに測定値はカタログ値よりも高くなった. まず, PMMA キャストフィルムについて, 見かけ密度とカタログ値に対して t 検定を行ったところ, 7.0 vol%を除いて有意差があると判定された. 一方, 各溶液濃度試料同士で t 検定を行ったところ, すべての溶液濃度で有意差はないと判断できた. このことから, 作製した PMMA キャストフィルムはすべてフィルム内部に不純物を含むことなく, フィルムごとに差異のない同等のものであると考えられる. 次に, PS キャストフィルムについて, 見かけ密度とカタログ値に対して t 検定を行ったところ, 1.0 vol%を除いて有意差があると判定された. 一方, 各溶液濃度試料同士で t 検定を行ったところ, すべての溶液濃度で有意差はないと判断できた. ここで, Fig. 3.1, Fig. 3.2 に各溶液濃度で作製した PMMA キャストフィルムと PS キャストフィルムの一部を示す. Fig. 3.2 に示すように 1.0 vol%のフィルムは白く濁っており, 明らかに他のフィルムと異なっている. この原因については 3.3.2 項において説明している. これらを踏まえると, PS キャストフィルムは透明なフィルムになった 3.0 vol%と 10.0 vol%では同等のフィルムとなっている. 一方で, 1.0 vol%では密度測定では検出できない程度の量ではあるが, ボイドを含んでいる. なお, フィルムの白化は, Mie 散乱によるものである. ここで, Mie 散乱とは光の波長よりも大きい球状の粒子による光の散乱現象である.

Table 3.1 Apparent density of Solvent-casting PMMA film at each concentration.

concentration [vol%]	Apparent density [ $\text{g/cm}^3$ ]
1.0	$1.236 \pm 0.009$
7.0	$1.206 \pm 0.016$
10.0	$1.218 \pm 0.004$
20.0	$1.225 \pm 0.010$

Table 3.2 Apparent density of Solvent-casting PS film at each concentration.

concentration [vol%]	Apparent density [g/cm <sup>3</sup> ]
1.0	1.061±0.011
3.0	1.072±0.004
10.0	1.071±0.005

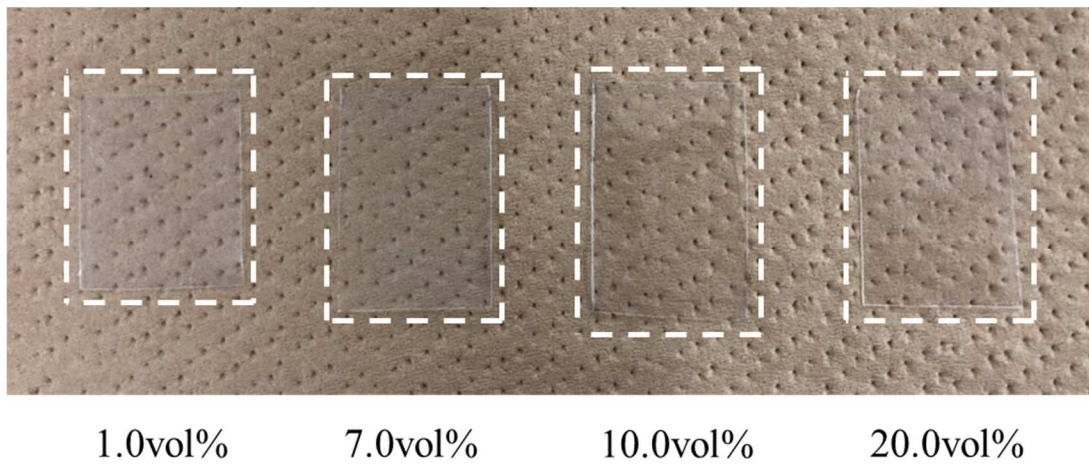


Fig. 3.1 State of Solvent-cast PMMA film at each concentration.

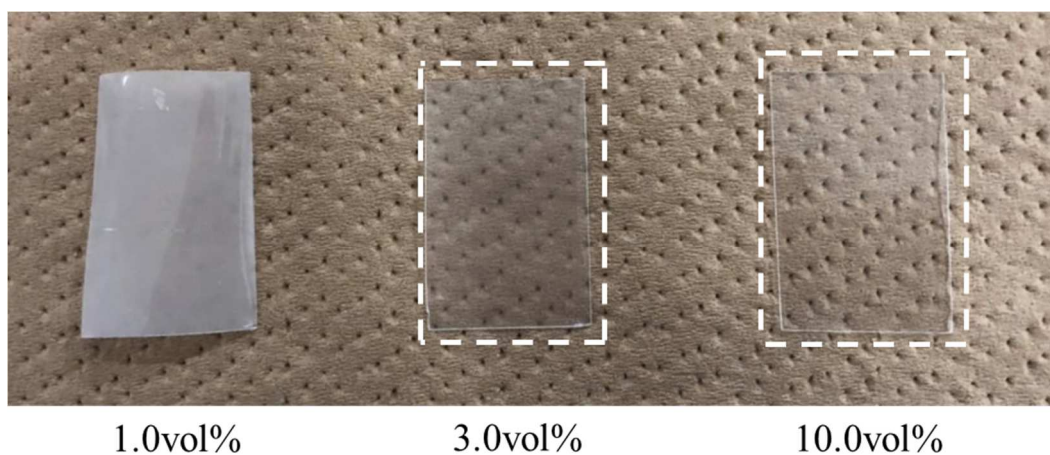


Fig. 3.2 State of Solvent-cast PS film at each concentration.

## 3.2 絡み合い点間分子量および絡み合い密度

### 3.2.1 キャスト PMMA フィルム

Fig. 3.3~Fig. 3.6 はそれぞれ、溶液濃度 1.0 vol%, 7.0 vol%, 10.0 vol%, 20.0 vol% で作製したキャスト PMMA フィルムの、試料の貯蔵弾性率および試験片長の温度依存性を示す。後者を図に記載した理由は、試料長の変化をもとに、試験片の状態変化を分かるようにするためである。また、 $\tan\delta$  がピークを示す温度をガラス転移温度 ( $T_g$ ) とみなし、その値を Table 3.3 に示す。

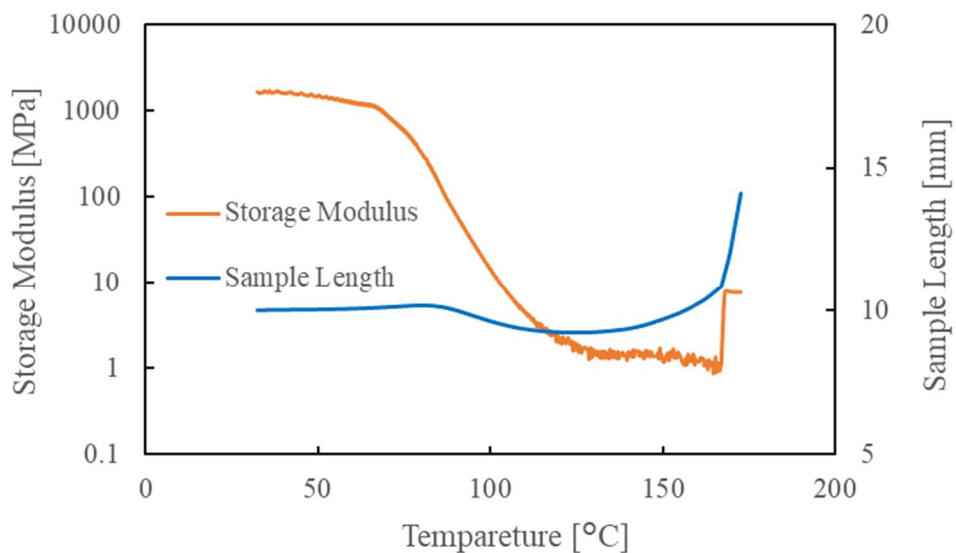


Fig. 3.3 Temperature dependence of storage modulus and sample length of Solvent-cast film of PMMA (1.0 vol%).

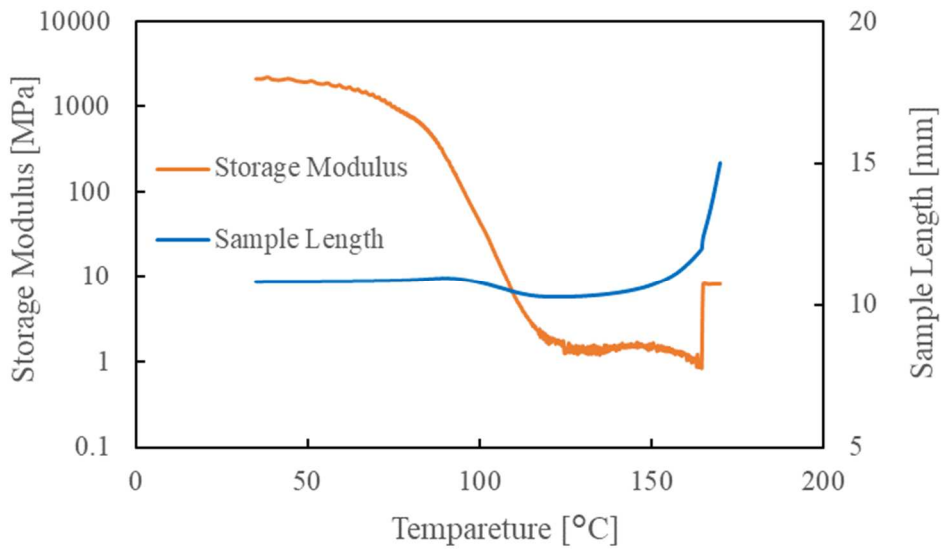


Fig. 3.4 Temperature dependence of storage modulus and sample length of Solvent-cast film of PMMA (7.0 vol%).

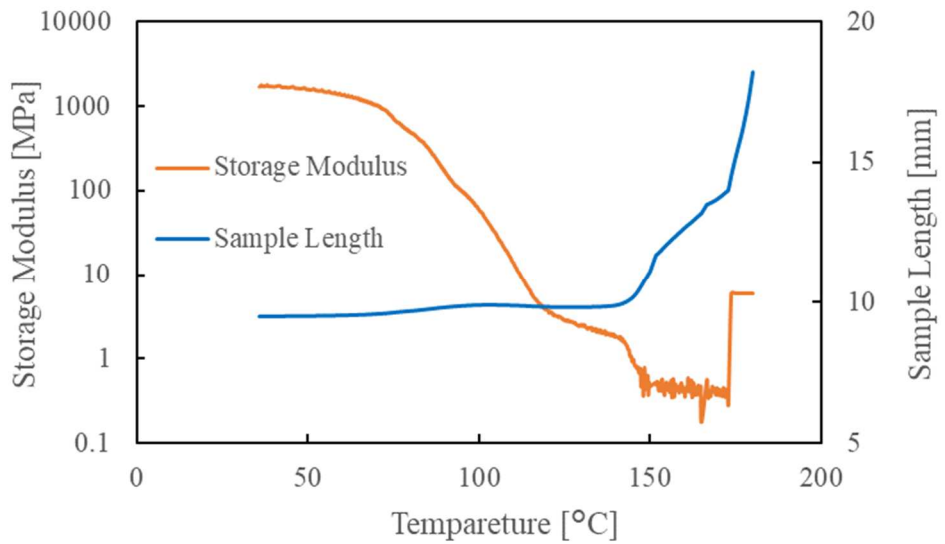


Fig. 3.5 Temperature dependence of storage modulus and sample length of Solvent-cast film of PMMA (10.0 vol%).



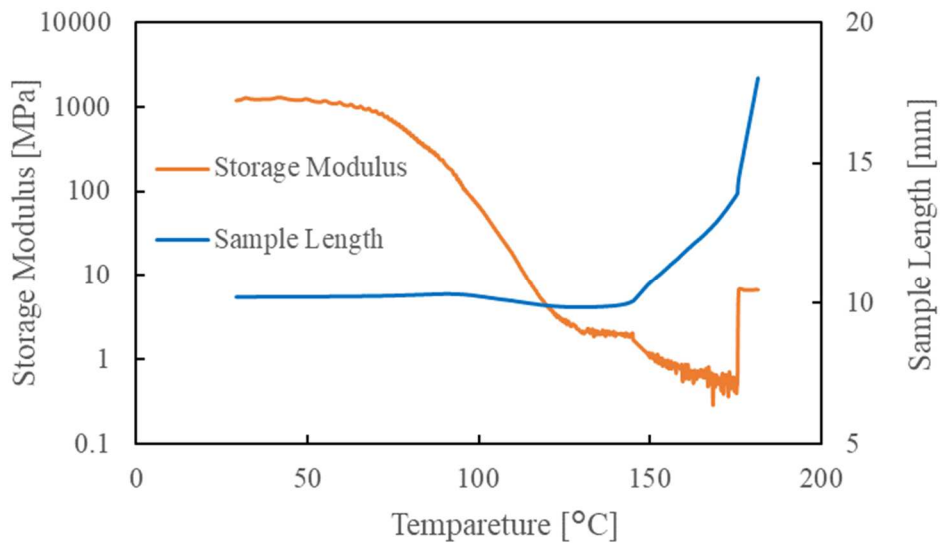


Fig. 3.6 Temperature dependence of storage modulus and sample length of Solvent-cast film of PMMA (20.0 vol%).

Table 3.3  $T_g$  of solvent-casting PMMA film read from  $\tan\delta$  at each concentration.

concentration [vol%]	Glass transition temperature	
	$T_g$ [°C]	
1.0	105	
7.0	112	
10.0	113	
20.0	114	

まず、どの試料も  $T_g$  が  $110^\circ\text{C}$  前後であり、文献値である  $90\sim 105^\circ\text{C}$ <sup>19)</sup> とよりもケルビン換算で 5% 程度高い値を示したが、常温での貯蔵弾性率がヤング率と同等の  $1\sim 2\text{GPa}$  程度であることより、測定に大きな問題はないと考えられる。

次に、どの試料も図の傾向は同様であるため、ここでは Fig. 3.3 を例にその傾向を説明する。まず、貯蔵弾性率は室温において約  $2.0\text{GPa}$  であり、室温から約  $70^\circ\text{C}$  の間では温度上昇と共に徐々に低下する。その後、約  $70^\circ\text{C}$  から約  $110^\circ\text{C}$  の間では温度上昇と共に急激に低下し、約  $110^\circ\text{C}$  から約  $150^\circ\text{C}$  までは再び徐々に減少する。そして、約  $150^\circ\text{C}$  以上では、温度上昇に依らず一定値 ( $1\text{MPa}$  程度) に収束する。つまり、この試料は約  $150^\circ\text{C}$  でゴム状平坦域に到達したとわかる。一方、試料長は室温から約  $60^\circ\text{C}$  の間では温度上昇によらず室温での自然長 (約  $10\text{mm}$ ) と同等であったが、約  $60^\circ\text{C}$  から約  $90^\circ\text{C}$  では温度上昇と共にわずかに長くなっていった。その後、約  $90^\circ\text{C}$  から約  $130^\circ\text{C}$  では試料長が減少しており、約  $130^\circ\text{C}$  以降では温度が上昇するにつれてわずかに長くなっていき、約  $150^\circ\text{C}$  を超えると急激に長くなっていった。なお、試料はガラス転移点手前付近でゴム弾性によって縮むが、ヤング率が急激に下がるためガラス転移点手前では静的張力による伸びが上回り、試料長が伸びる。そして、ガラス転移点を超えると両者の関係が逆転し、試料長が短くなる。その後、より高温では静的張力及び熱膨張の影響がゴム弾性を上回ることで試料長は長くなっていく。

ところで、2.3.1 項において述べた様に、 $M_e$  の算出に用いる  $E_N^0$  には、高温でのフィルム変形の影響を避けるために、ゴム状平坦域到達直後の温度での値を用いる必要がある。このゴム状平坦初期の判別については付録 2 に示した通りであり、そうして得られた  $E_N^0$  から式(2-7)、および式(2-9)を用いて  $M_e$  と  $\nu_e$  を算出した。

Table 3.4 に各成形濃度の試験片における採用した温度  $T$  [K], ゴム状平坦弾性率  $E_N^0$  [MPa], 絡み合い点間分子量  $M_e$  [g/mol], 絡み合い密度  $\nu_e$  [mol/cm<sup>3</sup>]を示す. 絡み合い点間分子量  $M_e$  について, 文献値である  $M_e=9200$  g/mol に対して, 80%程度の値となった. また, 絡み合い密度  $\nu_e$  について, 文献値  $1.27 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup><sup>20)</sup> に対して, 30%ほど増加した. 両者の値が文献値よりも高くなった理由は, ゴム状平坦弾性率  $E_N^0$  が高く測定されたためである.  $E_N^0$  の採用に関して, 本研究ではゴム状平坦域初期部分の弾性率を採用することを目指し, 付録に記載した方法で判別を行った. 2.4.2 項で述べたように, ゴム状平坦域到達後, 時間の経過と温度上昇に伴い, 絡み合いが抜けて弾性率が低下する. 他の研究例<sup>4)</sup>では, ゴム状平坦域での弾性率を平均して  $E_N^0$  としている一方, 本研究では平坦域の初期部分のみを考慮している. つまり, ゴム状平坦域において弾性率が低くなっていく部分を考慮していない. さらに, 分子量が低くなるとともに, 絡み合い点の数が減るため, ゴム状平坦領域となる温度域が狭まる上に, 前述した, ゴム状平坦域以降に弾性率が低下する割合も大きくなる. そのため,  $E_N^0$  が高くなったと考えられる. ここで, 本研究では, 各成形濃度における値の差異に注目する. 各溶液濃度の絡み合い点間分子量と絡み合い密度を比較したところ, どちらも同等の値を示した. したがって, PMMA キャストフィルムにおいて, 溶液濃度の違う溶液から成形した場合でも, その成形品における, 分子鎖の絡み合いの状態は同等のものになると考えられる.

Table 3.4 Temperature  $T$  [K], plateau modulus  $E_N^0$  [MPa], Entanglement molecular weight  $M_e$  [g/mol] and Entanglement density  $\nu_e$  [mol/cm<sup>3</sup>] of each PMMA film.

concentration [vol%]	Temperature $T$ [K]	Plateau Modulus $E_N^0$ [MPa]	Entanglement molecular weight $M_e$ [g/mol]	Entanglement density $\nu_e$ [ $10^{-4}$ mol/cm <sup>3</sup> ]
1.0	430	1.27	7100	1.69
7.0	430	1.31	7000	1.73
10.0	417	1.19	7300	1.65
20.0	423	1.19	7400	1.63

### 3.2.2 キャスト PS フィルム

3.3.1 項と同様に、Fig. 3.7~Fig. 3.9 はそれぞれ、溶液濃度 1.0 vol%、3.0 vol%、10.0 vol% で作製したキャスト PS フィルムの、試料の貯蔵弾性率および試験片長の温度依存性を示す。また、 $\tan\delta$  がピークを示す温度をガラス転移温度 ( $T_g$ ) とみなし、その値を Table 3.5 に示す。

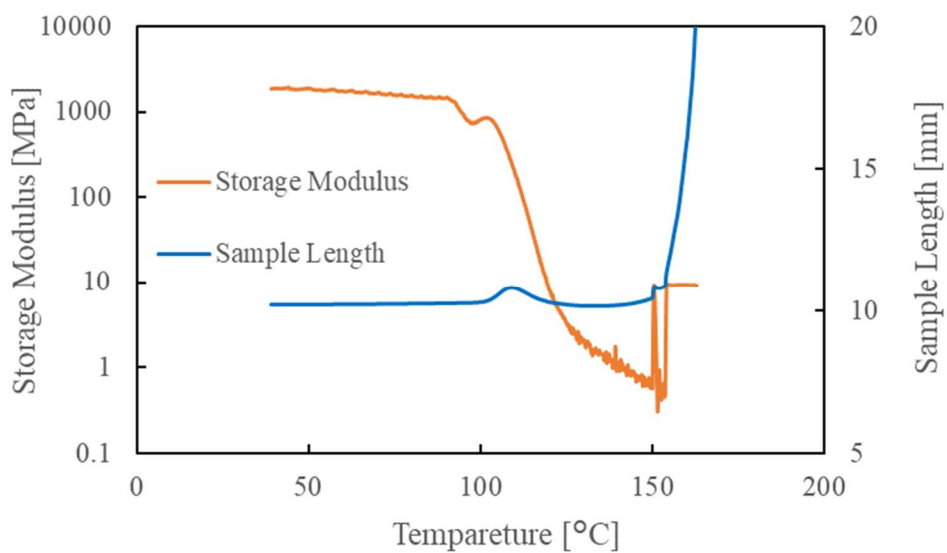


Fig. 3.7 Temperature dependence of storage modulus and sample length of Solvent-cast film of PS (1.0 vol%).

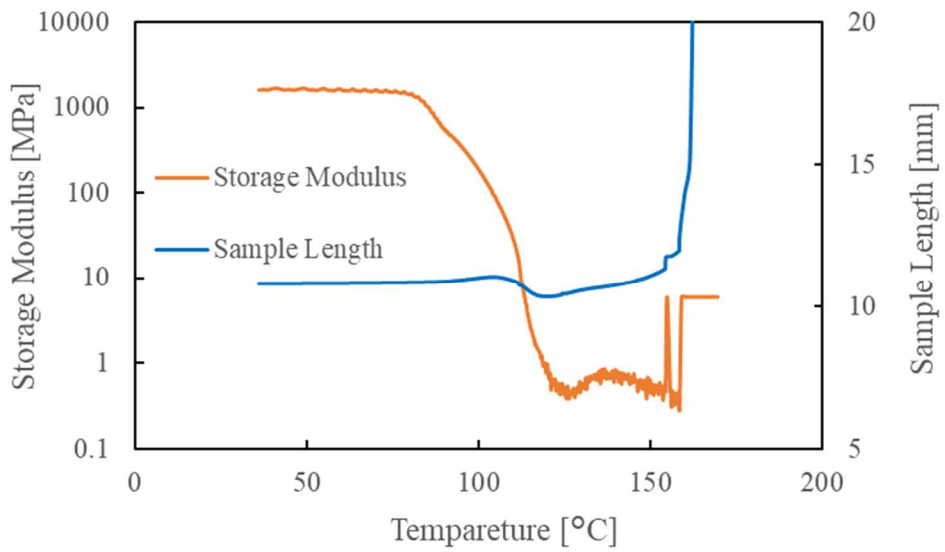


Fig. 3.8 Temperature dependence of storage modulus and sample length of Solvent-cast film of PS (3.0 vol%).

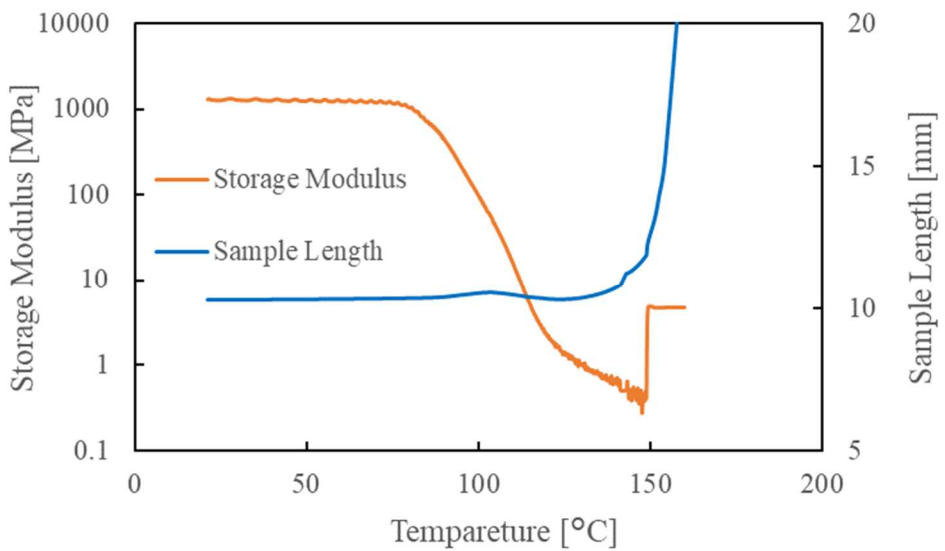


Fig. 3.9 Temperature dependence of storage modulus and sample length of Solvent-cast film of PS (10.0 vol%).

Table 3.5  $T_g$  of solvent-cast PS film read from  $\tan\delta$  at each concentration.

concentration [vol%]	Glass transition temperature
	$T_g$ [°C]
1.0	121
3.0	122
10.0	117

まず、どの試料も  $T_g$  が 120 °C 前後であり、文献値である 100 °C<sup>19)</sup> よりもケルビン換算で 5% 程度高い値を示したが、常温での貯蔵弾性率がヤング率と同等の 1~2GPa 程度であることより、PMMA の場合と同様、測定に大きな問題はないと考えられる。

キャスト PMMA フィルムと同様、どの試料も図の傾向は同様であるため、ここでは Fig. 3.7 を例にその傾向を説明する。まず、貯蔵弾性率は室温において約 1.6 GPa であり、室温から約 80 °C の間では温度上昇と共に徐々に低下する。その後、約 80 °C から約 120 °C の間では温度上昇と共に急激に低下し、約 110 °C から約 140 °C までは再び徐々に減少する。そして、約 140 °C 以上では、温度上昇に依らず一定値 (1 MPa 以下) に収束する。つまり、この試料は約 140 °C でゴム状平坦域に到達したとわかる。一方、試料長は室温から約 90 °C の間では温度上昇によらず室温での自然長 (約 10 mm) と同等であったが、約 90 °C から約 105 °C では温度上昇と共にわずかに長くなっていった。その後、約 105 °C から約 130 °C では試料長が減少しており、約 130 °C 以降では温度上昇と共に急激に長くなっていった。なお、試料はガラス転移点手前付近でゴム弾性によって縮むが、ヤング率が急激に下がるためガラス転移点手前では静的張力による伸びが上回り、試料長が伸びる。そして、ガラス転移点を超えると両者の関係が逆転し、試料長が短くなる。その後、より高温では静的張力及び熱膨張の影響がゴム弾性を上回ることで試料長は長くなっていく。

3.2.1 項と同様に、ゴム状平坦初期の判別については付録 2 に示した通りであり、そこから得られた  $E_N^0$  から式(2-7)、および式(2-9)を用いて  $M_e$  と  $\nu_e$  を算出した。

Table 3.6 に各成形濃度の試験片における採用した温度  $T$  [K], ゴム状平坦弾性率  $E_N^0$  [MPa], 絡み合い点間分子量  $M_e$  [g/mol], 絡み合い密度  $\nu_e$  [mol/cm<sup>3</sup>]を示す. 絡み合い点間分子量  $M_e$  について, 文献値である  $M_e = 18200$  g/mol<sup>3)</sup>に対して, 1 vol%では75%程度, 3.0 vol%, 10.0 vol%では84%程度の値となった. また, 絡み合い密度  $\nu_e$  について, 文献値  $0.56 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup><sup>20)</sup>に対して, 1 vol%では36%程度, 3.0 vol%, 10.0 vol%では23%程度増加した. 両者の値が文献値と異なった理由は, PMMA キャストフィルムと同様, ゴム状平坦弾性率  $E_N^0$  が高く測定されたためである. この原因は PMMA キャストフィルムにおいて  $E_N^0$  が高く測定された原因と同じく,  $E_N^0$  の算出方法, および分子量が低いことによるものであると考えられる. PS フィルムにおいても本研究では, 各成形濃度における値の差異に注目する. 各溶液濃度の絡み合い点間分子量と絡み合い密度を比較したところ, 1.0vol%を除いて同等の値を示した. したがって, PS キャストフィルムにおいても, 溶液濃度の違う溶液から成形した場合, その成形品における, 分子鎖の絡み合いの状態は同等のものになると考えられる.

Table 3.6 Temperature  $T$  [K], plateau modulus  $E_N^0$  [MPa], Entanglement molecular weight  $M_e$  [g/mol] and Entanglement density  $\nu_e$  [mol/cm<sup>3</sup>] of each PS film.

concentration [vol%]	Temperature $T$ [K]	Plateau Modulus $E_N^0$ [MPa]	Entanglement molecular weight $M_e$ [g/mol]	Entanglement density $\nu_e$ [ $10^{-4}$ mol/cm <sup>3</sup> ]
1.0	426	0.55	13800	0.76
3.0	426	0.47	15200	0.69
10.0	418	0.46	15300	0.69

### 3.3 力学特性

#### 3.3.1 キャストフィルム

Fig. 3.10~Fig. 3.13 に各溶液濃度における PMMA キャストフィルムの応力-ひずみ曲線 (SS カーブ) を示す.

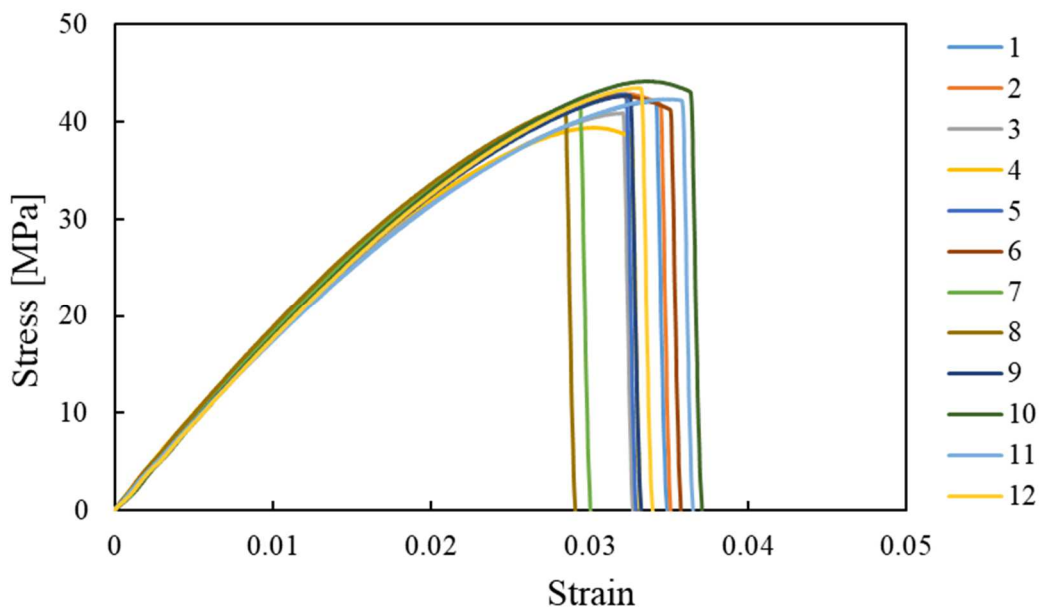


Fig. 3.10 Stress-strain curve of Solvent-cast film of PMMA (1.0 vol%). Numbers of legend are specimen number.

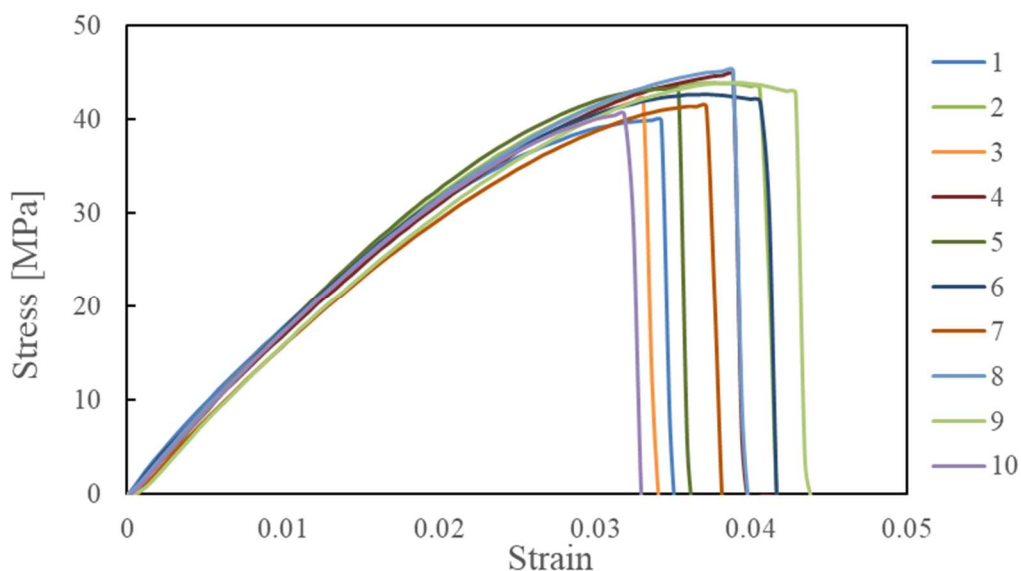


Fig. 3.11 Stress-strain curve of Solvent-cast film of PMMA (7.0 vol%). Numbers of legend are specimen number.



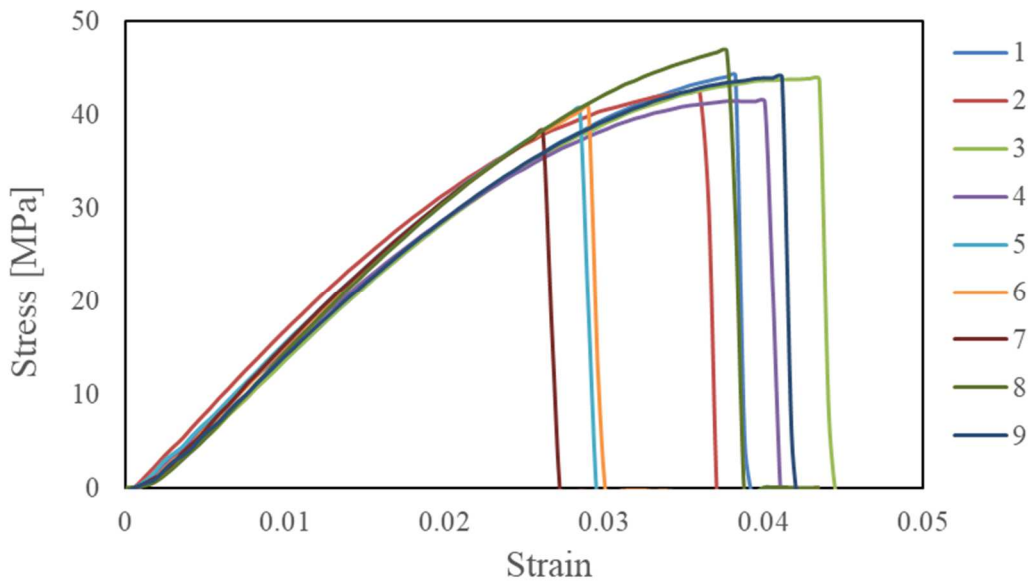


Fig. 3.12 Stress-strain curve of Solvent-cast PMMA film (10.0 vol%). Numbers of legend are specimen number.

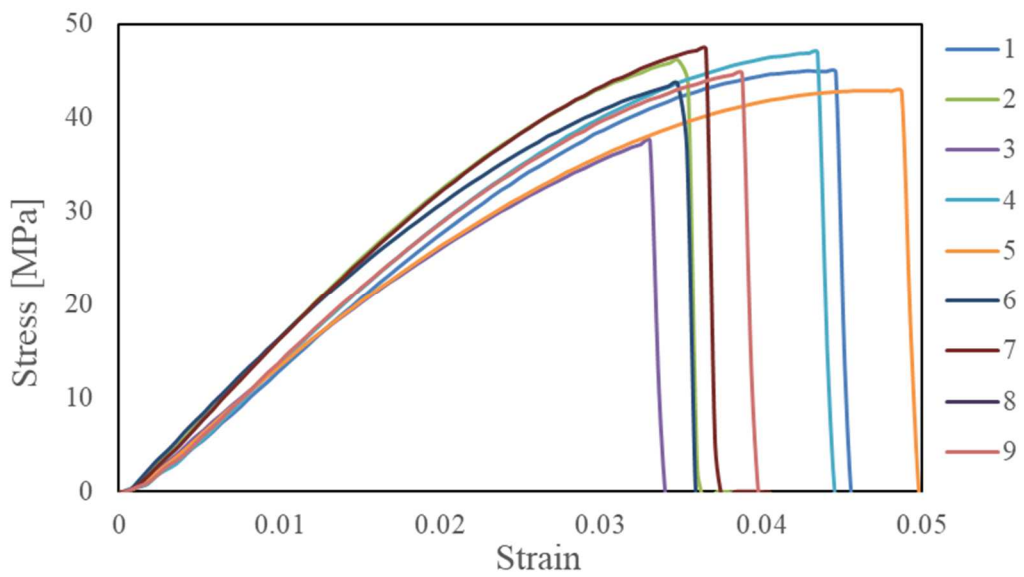


Fig. 3.13 Stress-strain curve of Solvent-cast PMMA film (20.0 vol%). Numbers of legend are specimen number.

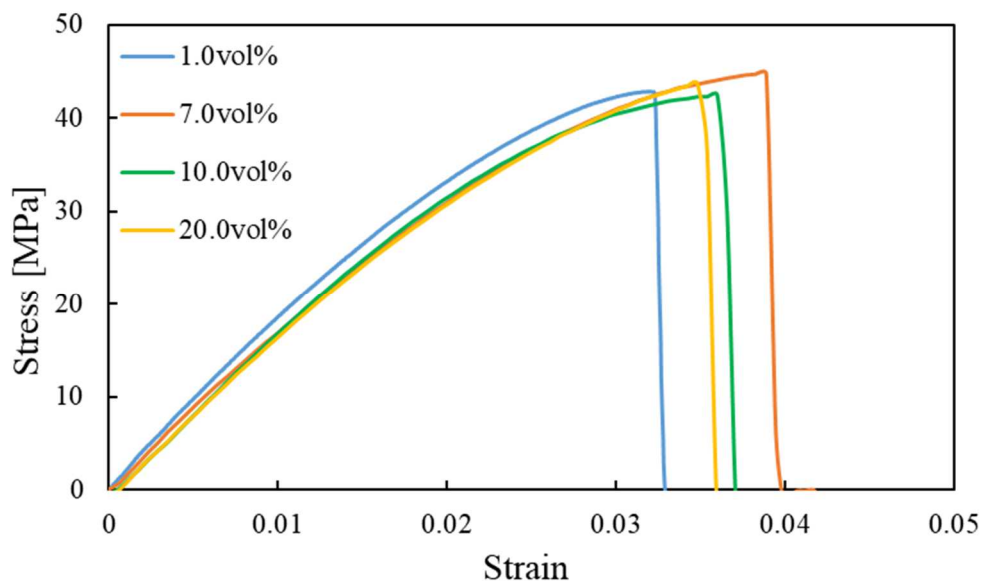


Fig. 3.14 Stress-strain curves of Solvent-cast PMMA film at each concentration

Table 3.7 Young modulus, maximum point stress and breaking strain of each Solvent-casted PMMA film.

concentration [vol%]	Young's modulus [GPa]	Tensile strength [MPa]	Breaking strain
1.0	1.8±0.0	42.2±1.2	0.033±0.003
7.0	1.7±0.1	42.6±1.6	0.037±0.003
10.0	1.7±0.1	42.1±2.4	0.035±0.006
20.0	1.7±0.1	42.9±4.7	0.037±0.006

Fig. 3.14 に PMMA キャストフィルムの、それぞれの溶液濃度における試験片の SS カーブの代表例を示す。また、Table 3.7 に PMMA キャストフィルムの各溶液濃度における測定値の平均値、標準偏差を示す。

測定から得られたヤング率、引張強度、破断ひずみはそれぞれ、各溶液濃度で同等の値を示した。これらの測定値についてそれぞれ t 検定を行ったところ、ヤング率においては 1.0 vol% の値が有意差ありと判断されたが、その他の値に関してはすべての成形濃度に対して有意差なしと判断された。このことから、PMMA に関しては一般的に認知されている通り、溶媒キャスト法において溶液濃度は成形品の強度に影響しないものだと考えられる。

次に、Fig. 3.15~Fig. 3.17 に各溶液濃度における PS キャストフィルムの SS カーブを示す。

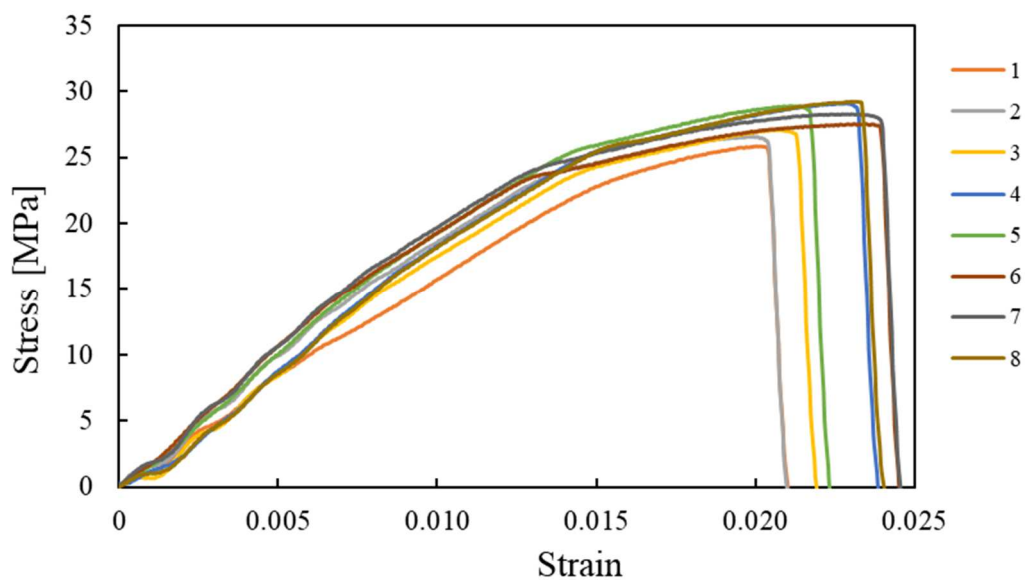


Fig. 3.15 Stress-strain curve of Solvent-cast PS film (1.0 vol%). Numbers of legend are specimen number.

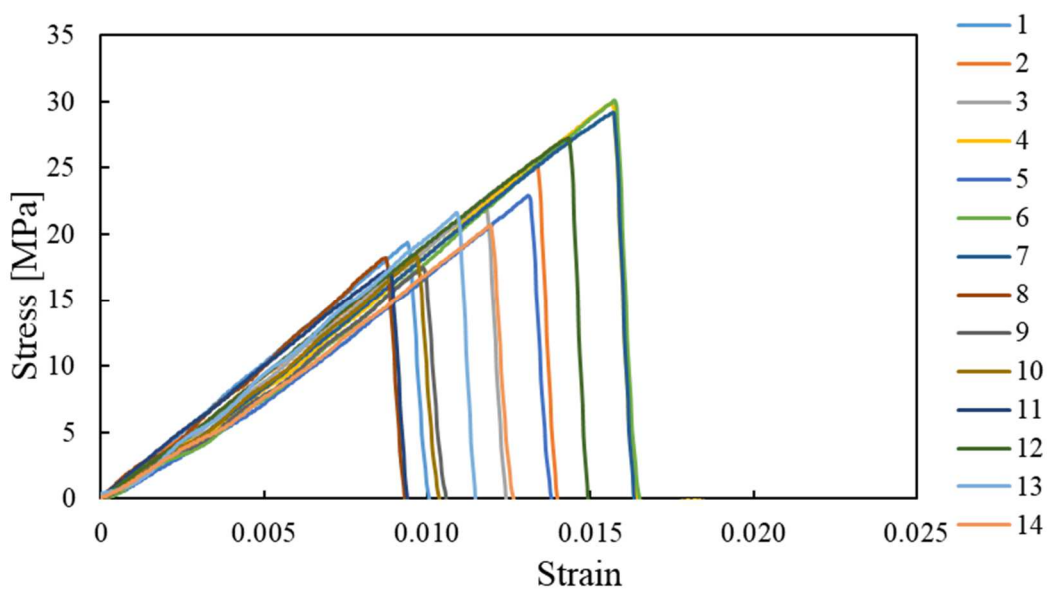


Fig. 3.16 Stress-strain curve of Solvent-cast PS film (3.0 vol%). Numbers of legend are specimen number.

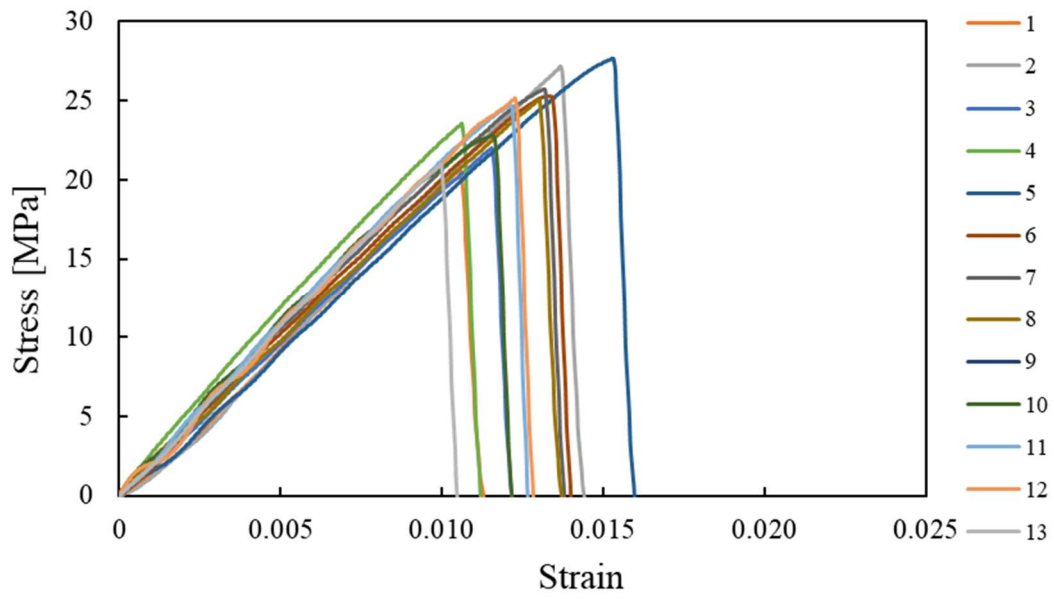


Fig. 3.17 Stress-strain curve of Solvent-cast PS film (10.0 vol%). Numbers of legend are specimen number.

Fig. 3.18 に PS キャストフィルムの、それぞれの溶液濃度における試験片の SS カーブの代表例を示す. Table 3.8 に PMMA キャストフィルムの各溶液濃度における測定値の平均値, 標準偏差を示す.

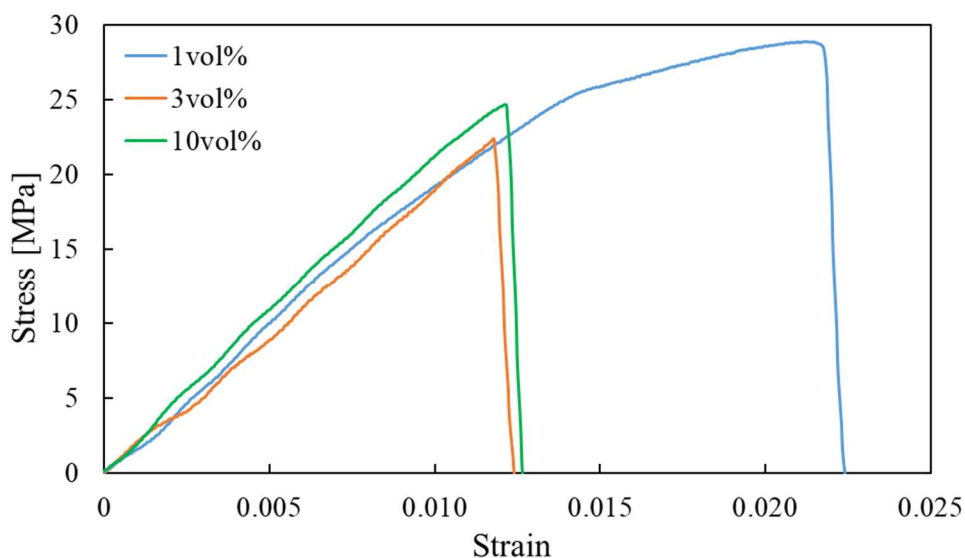


Fig. 3.18 Stress-strain curves of Solvent-cast PS film at each concentration.

Table 3.8 Young modulus, maximum point stress and breaking strain of each Solvent-casted PS film.

Concentration [vol%]	Young's modulus [Gpa]	Tensile strength [MPa]	Breaking strain
1.0	2.0±0.2	27.8±1.3	0.022±0.002
3.0	2.0±0.1	22.8±5.1	0.012±0.003
10.0	2.1±0.1	24.4±2.2	0.013±0.002

3.0vol%と10.0vol%のヤング率，引張強度，破断ひずみそれぞれについて t 検定を行ったところ，有意差はないと判断できた．1.0vol%のフィルムにおいて，ヤング率は他の溶液濃度と同等の値を示したが，引張強度と破断ひずみは高い値を示した．この原因としては，3.1 節の Fig. 3.1 に示したように，1 vol%のフィルムが白化していたこと，そしてフィルムがほかのもの比べて反っていることが考えられる．まず，白化について，低濃度溶液の場合，乾燥過程で溶媒が揮発する際に周囲の熱を奪うため，空気中の水蒸気が結露して水滴となり，それが乾燥中の溶液に付着してしまう．乾燥が進むと，付着した水分はフィルムの内部に取り込まれ，乾燥を経て空隙となり，フィルムはボイドを含む．このボイドにより，3.1 節で述べたように Mie 散乱が起き，フィルムは白化する．1 vol%の溶液濃度でフィルムの作製は何度も行ったが，改善は見られず，すべてのフィルムで白化が見られ，フィルムにはボイドが生じた．そのため，他の溶液濃度から作ったフィルムとは異なる変形挙動を示した．次に，フィルムが反っていることについて，これはフィルムに残留応力が生じている可能性が高い．当然，すべてのフィルムは同じ手順で作製されており，残留応力が生じないよう気を付けて離膜を行った．

以上の結果から，透明なフィルムに限り，PS に関しても一般的に認知されている通り，溶媒キャスト法において溶液濃度は成形品の強度に影響しないものと考えられる．

### 3.3.2 湿式フィルム

各溶液濃度における PMMA 湿式フィルムの SS カーブを Fig. 3.19~Fig. 3.23 に示す.

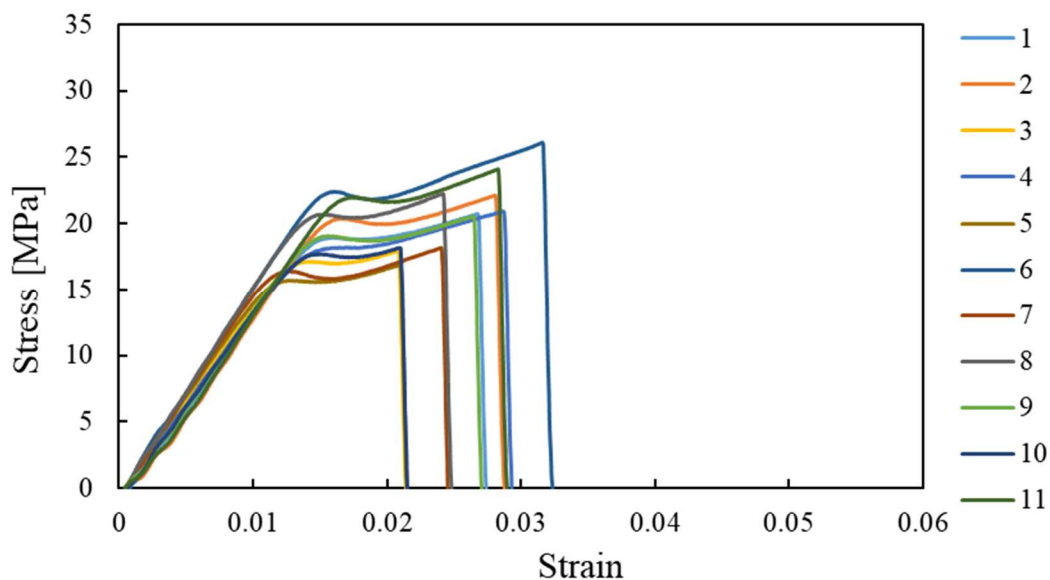


Fig. 3.19 Stress-strain curve of Wet-deposited PMMA film (17.5 vol%). Numbers of legend are specimen number.

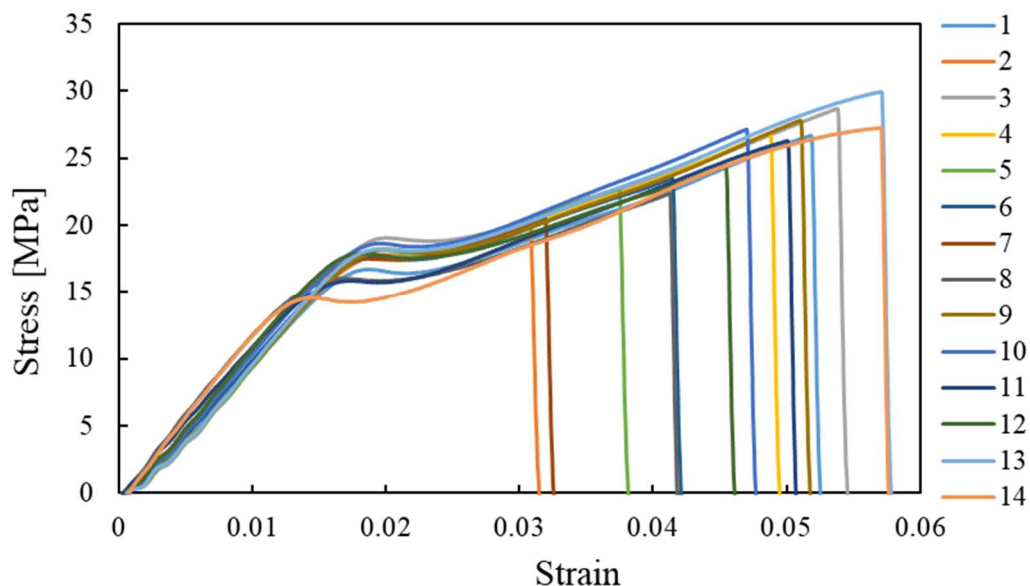


Fig. 3.20 Stress-strain curve of Wet-deposited PMMA film (20.0 vol%). Numbers of legend are specimen number.

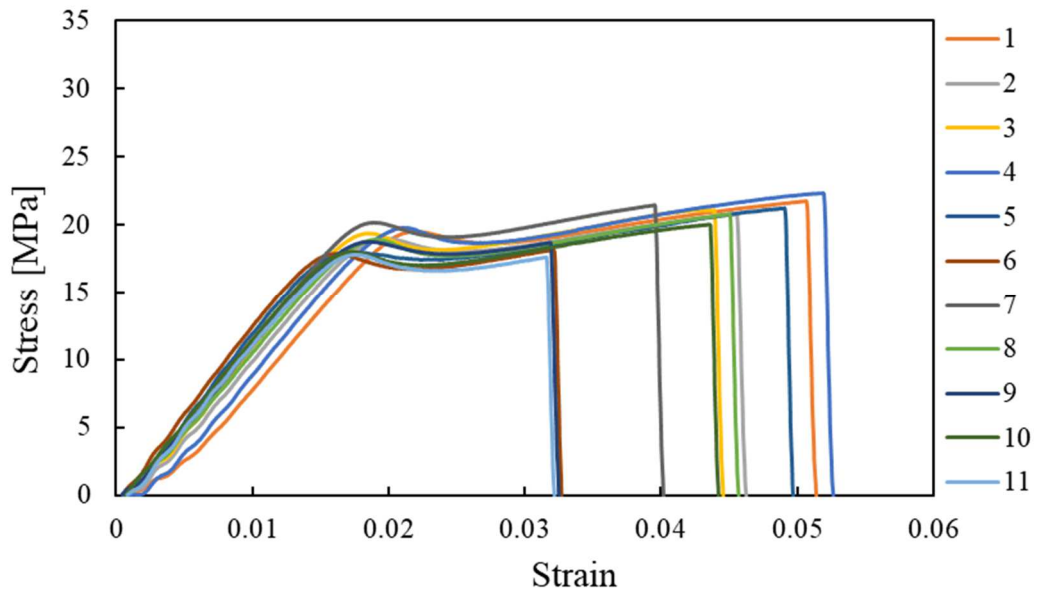


Fig. 3.21 Stress-strain curve of Wet-deposited PMMA film (22.5 vol%). Numbers of legend are specimen number.

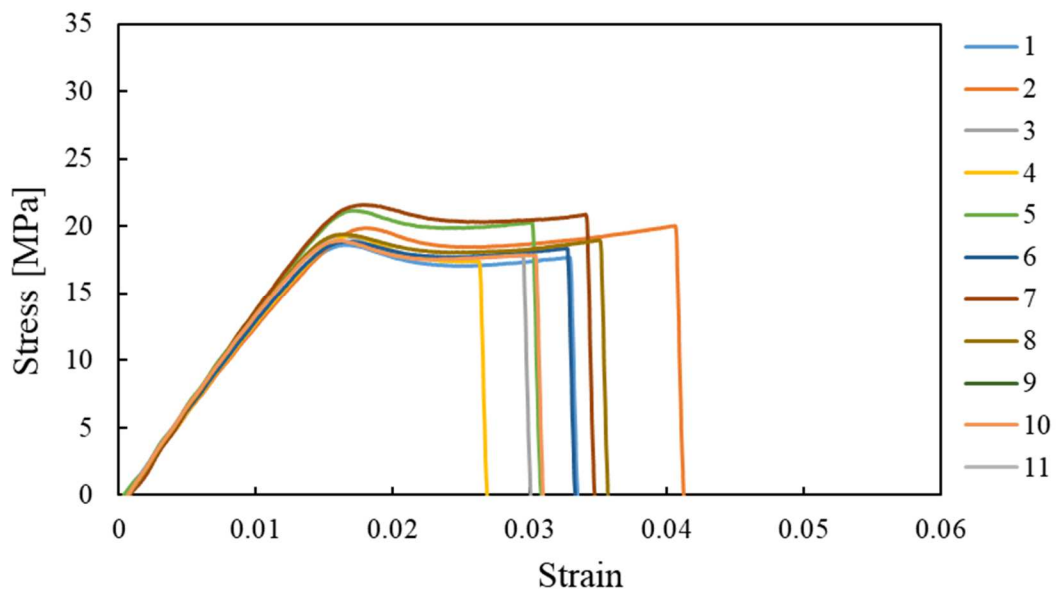


Fig. 3.22 Stress-strain curve of Wet-deposited PMMA film (25.0 vol%). Numbers of legend are specimen number.



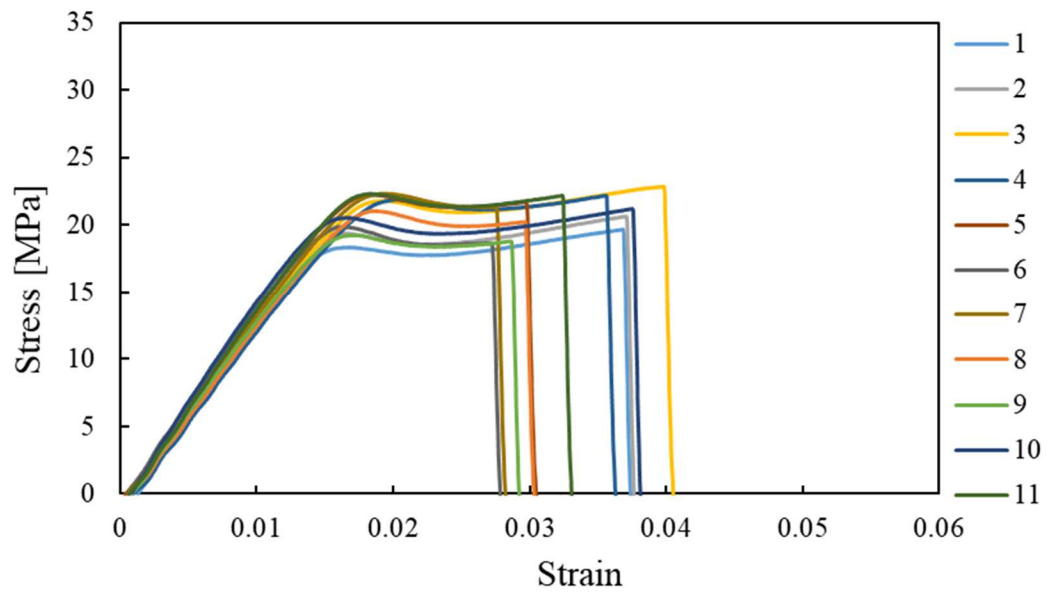


Fig. 3.23 Stress-strain curve of Wet-deposited PMMA film (27.5 vol%). Numbers of legend are specimen number.

Fig. 3.24 に PMMA 湿式フィルムの、それぞれの溶液濃度における試験片の SS カurve の代表例を示す。また、Table 3.7 に PMMA 湿式フィルムの各溶液濃度における測定値の平均値、標準偏差を示す。

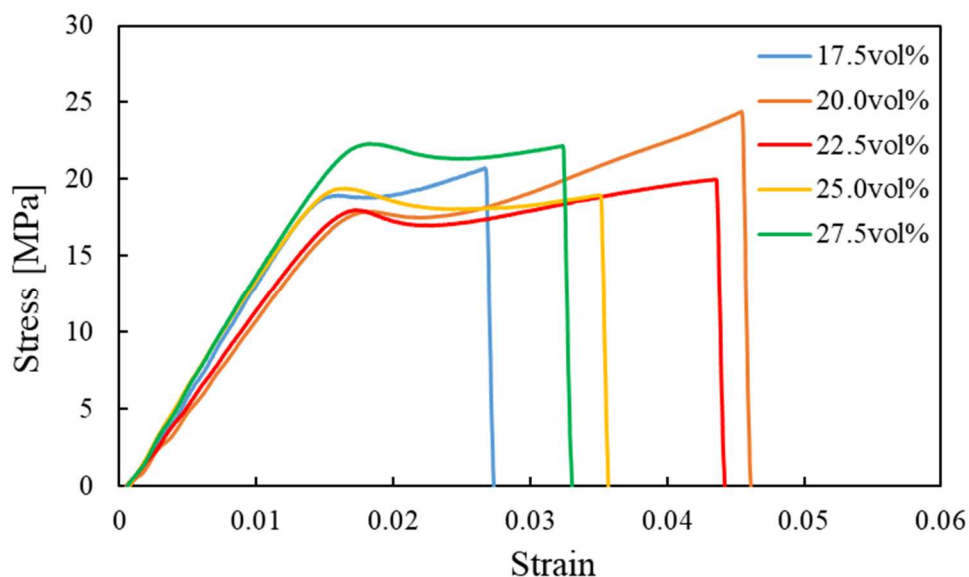


Fig. 3.24 Stress-strain curves of Wet-deposited PMMA film at each concentration.

Table 1.9 Young modulus, maximum point stress and breaking strain of each Wet-deposited PMMA film.

concentration [vol%]	Young's modulus [GPa]	Tensile strength [MPa]	Breaking strain
17.5	1.5±0.1	20.7±2.8	0.026±0.004
20.0	1.2±0.0	25.3±3.1	0.046±0.009
22.5	1.2±0.1	20.4±1.5	0.042±0.008
25.0	1.5±0.1	18.2±1.2	0.032±0.004
27.5	1.5±0.1	21.2±1.2	0.033±0.005

湿式フィルムの各溶液濃度における測定値は、キャストフィルムにおける各溶液濃度の測定値と比べて、ヤング率が 20 ~30 %ほど低下し、引張強度は 40~57 %ほど低下した。なかでも、20.0 vol%と 22.5 vol%の破断ひずみはキャストフィルムに対して、25 %ほど増大した。その他の溶液濃度における破断ひずみは、キャストフィルムと同等の値であった。また、PMMA は一般的に脆性破壊をするが、湿式フィルムでは一度降伏し、その後破断するような変形挙動を示した。これは、1.4 で述べたように、湿式製膜したフィルムが、ボイドが含まれるボイド層とボイドの無いスキン層から構成されていることが原因だと考えられる。湿式製膜したフィルムのうち、20.0 vol%では引張強度、破断ひずみが特に大きな値を示した。湿式フィルムにおいて、溶液濃度と引張強度に相関性は見られなかった。

### 3.4 走査型電子顕微鏡 (SEM) による湿式 PMMA フィルム断面の観察

湿式フィルムの内部構造を調べるために SEM による断面観察を行った. Fig. 3.20 ~Fig. 3.24 に PMMA 湿式フィルムの各溶液濃度におけるフィルム断面の SEM 画像を示す.

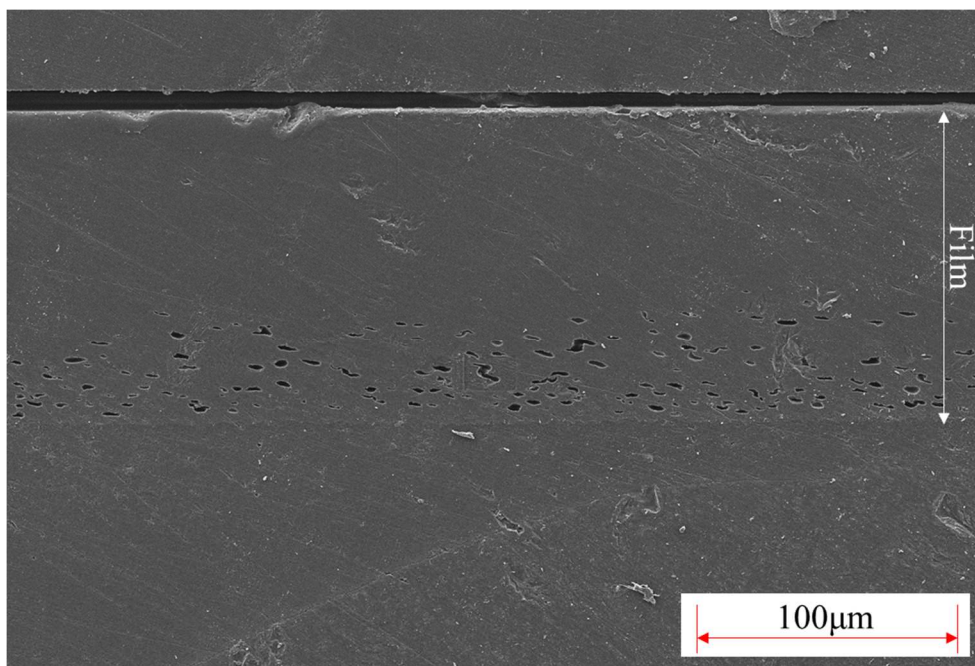


Fig. 3.20 SEM image of cross section of Wet-depositing PMMA film (17.5vol%).

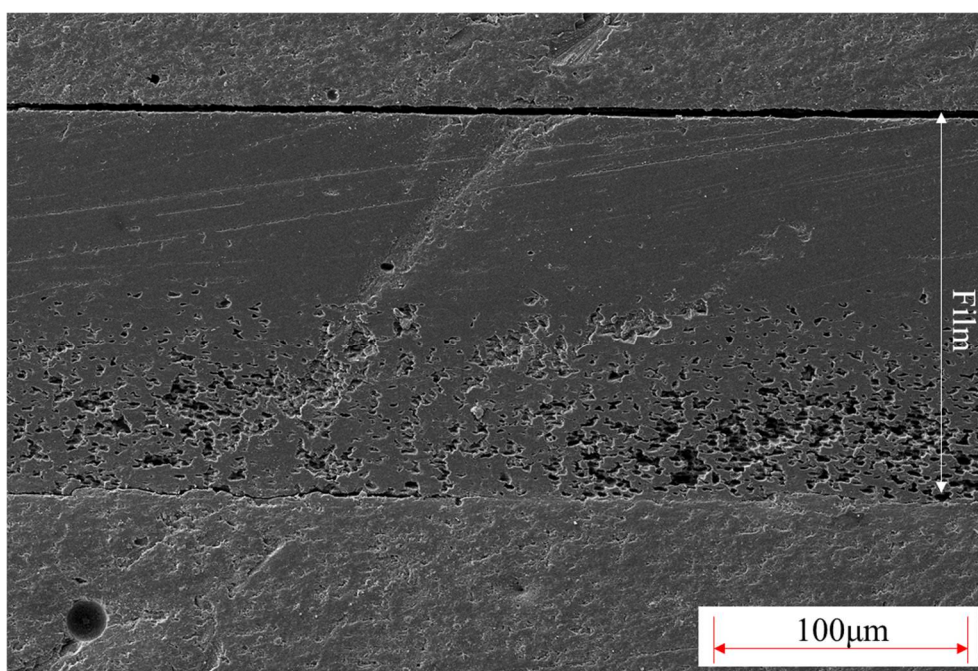


Fig. 3.21 SEM image of cross section of Wet-depositing PMMA film (20.0vol%).

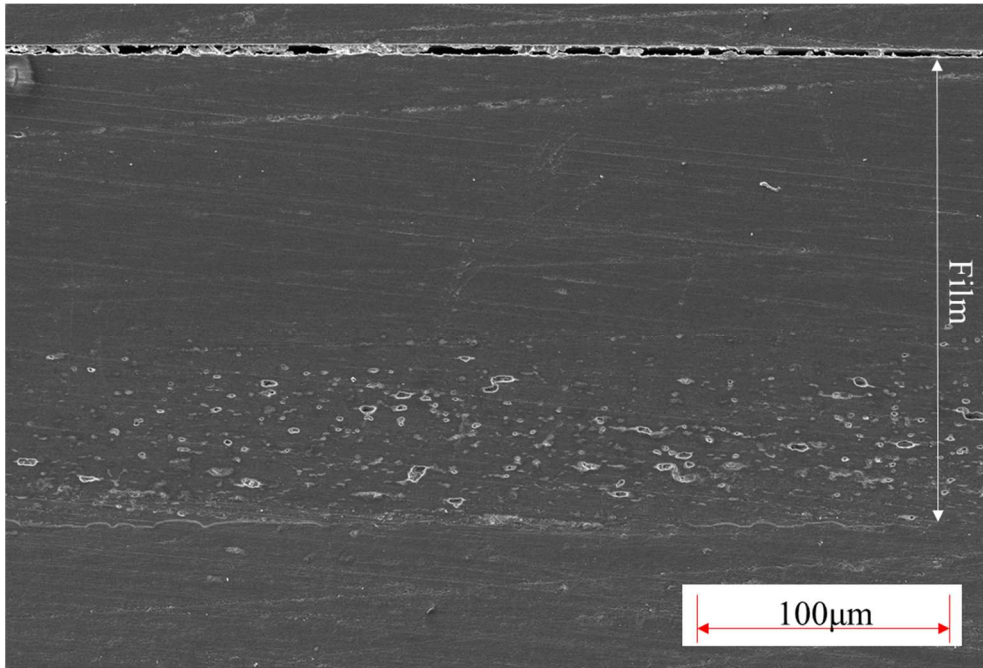


Fig. 3.22 SEM image of cross section of Wet-depositing PMMA film (22.5vol%).

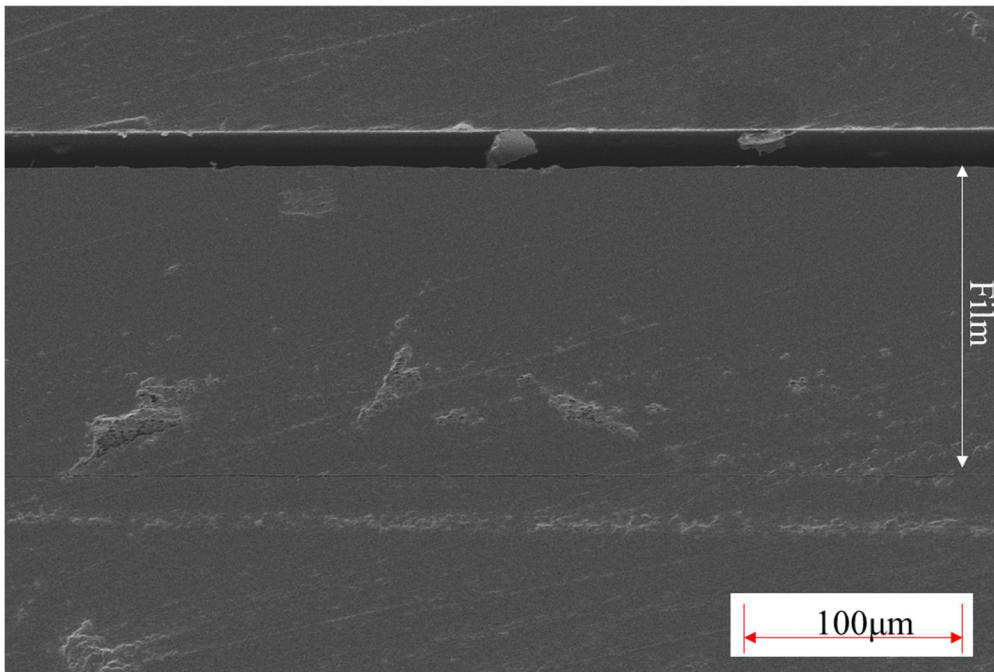


Fig. 3.23 SEM image of cross section of Wet-depositing PMMA film (25.0vol%).



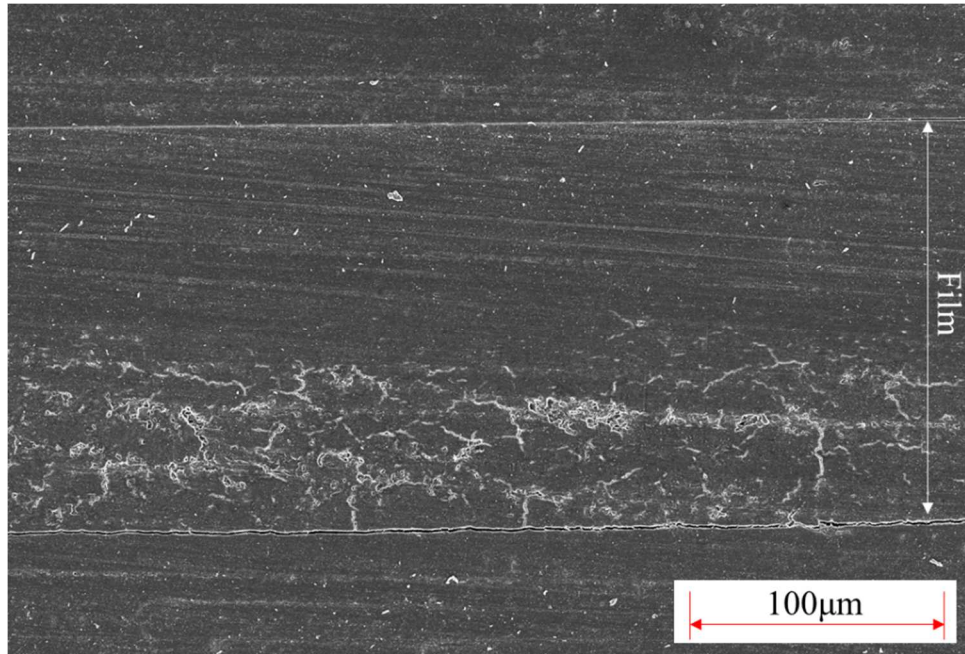


Fig. 3.24 SEM image of cross section of Wet-depositing PMMA film (27.5vol%).

写真中上部の溝と下部を横切るように存在する線がフィルムと埋め込み用樹脂の境界であり、矢印で示した部分が湿式フィルムである。1.4節で述べたように、フィルム内部にボイドが存在しており、湿式フィルムはボイドの存在している層（ボイド層）と含まれていない層（スキン層）で構成されていることがわかる。フィルム内の複数個所を観察した結果、ボイドが独立している17.5 vol%のフィルムに対し、20.0 vol%では特にフィルム内部にボイドが多く存在しており、かつボイドが連結し、フィルムの一部がスポンジ状になっていた。一般的にボイドが多く含まれるほど、その破断ひずみと引張強度は低下するとされているが、スポンジ状の構造は引張力を分散することができるため、破断ひずみがより大きくなったと考えられる。

### 3.5 Eshelby の弾性率予測を用いた湿式 PMMA フィルムのボイド率計算

Table 3.10 に、湿式 PMMA フィルムの各溶液濃度における、ヤング率の実測値とその値を基に式 (2-9) を用いて計算したボイド率を示す。一般的に、ボイドを含んだ成形品は、ボイドを含まないものに比べて強度が低下する。これは、ボイドが存在することで応力集中が起こるためである。また、ボイド率と成形品強度に関して、ボイドを含んだ炭素繊維織物強化ポリカーボネートに対して曲げ試験を行った研究例<sup>21)</sup>がある。この研究では、ボイド率が高くなるにつれ、強度と破壊する際のひずみが低下した。しかし、3.3.2 項の Fig.3.19 において破断ひずみが大きくなった 20.0vol%, 22.5vol% のフィルムが高いボイド率を示した。これは、フィルム内部の構造が関係していると考えられる。3.4 節の Fig.3.21 と Fig.3.22 に示した断面の様子から、これらのフィルムは多くのボイドを含み、スポンジ状の構造を有していることがわかる。この構造により、応力集中が起こることなく、高い破断ひずみを示したものと思われる。対して、ボイドが少なく、スポンジ構造を持たないフィルムでは、3.3.2 で述べたように、ボイド層の破壊が起こった後、ボイドを含まないスキン層が引っ張られ、破断に至る。そのため、破断ひずみはキャストフィルムと同等、もしくはそれよりも低い値となったと考える。

溶液濃度によってフィルムに含有されるボイド率が大きく変化した。これはキャストした良溶媒溶液の中に含まれる高分子材料の割合が、溶液濃度によって変化するためだと考える。溶液濃度が低いほど、良溶媒が多く含まれるため、貧溶媒に置き換わる部分、つまりボイドになる部分が多くなると考える。その場合、低濃度溶液ほどボイド率が高くなると考えられるが、本実験ではキャストしてから貧溶媒に浸すまでの時間を統一できていないことから、前述した傾向が現れなかったのではないかと考える。

以上から、湿式製膜において、溶液濃度と成形品強度に相関性は見られなかったが、成形条件によって、孔の割合や構造（独立，連結）が変わり、それらがフィルムの性質（脆性，延性）に影響を及ぼすことが明らかになった。

Table 3.10 Measured Young's modulus and void ratio at each concentration.

Concentration [vol%]	Young's modulus [MPa]	Void ratio [vol%]
17.5	1483	7.8
20.0	1173	19.3
22.5	1230	17.0
25.0	1481	7.8
27.5	1456	8.7

## 結論

本研究では、溶液成形した高分子膜の引張強度と溶液濃度の関係に関し、溶媒キャスト法では分子鎖の絡み合いというミクロな観点から、また湿式製膜法では成形時に発生するボイド含むフィルム内部構造というマクロな観点から、これを調査した。その結果、以下のことが明らかになった。

1. 溶媒キャスト成形において、そのフィルム中の分子鎖の絡み合い密度は溶液濃度の影響を受けない。したがって、低濃度溶液から乾燥を経て高濃度になった溶液と、もともと高濃度で作製した溶液では、分子鎖の絡み合いが同等になる。
2. 溶媒キャスト成形において、そのフィルムの引張強度は溶液濃度の影響を受けない。破断ひずみ、ヤング率に関しても同様に、それらは溶液濃度の影響を受けない。結論 1 と併せて、溶媒キャスト法では、溶液濃度に関わらず、同等の成形品が製作できる。
3. 湿式フィルムにおいて、溶液濃度によりフィルム内部におけるボイドの形態が変化し、内部構造に差異が生じるため、その力学特性と溶液濃度の関係性を明らかにすることはできなかった。しかし、20.0 vol%および 22.5 vol%で成形した際には、ボイドが連結孔となり、フィルムが延性的な性質を示すことが明らかになった。

以上より、溶媒キャスト成形においては、溶液濃度は成形品強度に無関係であるという一般的な考えが正しいことが証明された。また、湿式製膜法においては、溶液濃度によって孔の割合や構造（独立、連結）が変わり、それらがフィルムの性質（脆性、延性）に影響を及ぼすことが明らかになった。



## 謝辞

本研究を進めるにあたり，終始懇切なるご指導をいただきました内藤圭史助教，屋代如月教授に心より感謝申し上げます．本研究を遂行するために必要な動的粘弾性測定装置をお貸し頂いた岐阜大学の武野明義教授に深く感謝申し上げます．最後に，共に切磋琢磨しあった同期の小川晃氏，郷卓磨氏，土屋周平氏，広瀬領祐氏，村井裕哉氏を始め，屋代・内藤研究室の学友の皆様には多くのご支援をいただきました．御礼申し上げます．

## 参考文献

1. B.H.BERSTED, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol24, No.1, 37-50 (1979).
2. 村橋俊介他, 高分子化学 第4版, 共立出版(1993).
3. SOUHENG WU, *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, Vol.32, No.12, 823-830(1992).
4. 内藤圭史, 博士論文(2013).
5. 松本喜代一著, フィルムを作る, 共立出版(1993).
6. 日本特許情報, 湿式製膜フィルムの製造方法,  
<http://tokkyoj.com/data/tk2002-120247.shtml>
7. 川上浩良, *MEMBRANE*, vol.26, No.3, 110-115(2001).
8. P.Gupta et al., *Polymer*, Vol.46, 4799-4810(2005).
9. *J.Phys. Chem.Ref.Data*, Vol.16, No.2, (1987).
10. *J.Phys. Chem.Ref.Data*, Vol.14, No.4, (1985).
11. Scientific Polymer Products, POLY(METHYL METHACRYLATE),  
<https://scipoly.com/shop/polymethyl-methacrylate-21/>
12. Scientific Polymer Products, POLYSTYREN,  
<https://scipoly.com/shop/polystyrene-71/>
13. S. Onogi et al., *Macromolecules*, Vol.3, No.2, 109-125 (1970).
14. L.E.Nielsen 著, 高分子と複合材料の力学的性質, 化学同人(1976)
15. 山村浩樹他, *JSR TECHNICAL REVIEW*, No.126(2019).
16. T. Mori and K.Tanaka, *Acta. Metall.*, Vol.21, No.5, 571 (1973).
17. J. D. Ehelby, *Proc. Royal Soc. Lond. A*, Vol.241, No.1226, 376 (1957).
18. 東郷敬一郎, 材料強度解析学, 内田老鶴圃 (2004).
19. 本間精一, 射出成型特性を活かすプラスチック製品設計法, 日刊工業新聞社 (2011)
20. 和田均他, 日本機械学会論文集 A 編, Vol.60, No.573, 1183-1187(1994).
21. 成澤郁夫, 高分子論文集, vol.42, 384-388(1993, 5).
22. 上田久偉他, *Journal of Fiber Science and Technology*, Vol.72, No.12, 258-264(2016).

付録1 カひずみテンソルおよび Eshelby テンソル

本研究では, 複合材料, 母材, 充填剤のいずれも, 等方性弾性体として扱った. 式(6-1)は等方性弾性体の合成マトリックスであり, 添え字  $i$  を  $c, m, f$  に変えれば, それぞれ複合材料, 母材, 充填剤の剛性マトリックスとなる. また, 式中の  $E$  および  $\nu$  はそれぞれ, 引張弾性率とポアソン比である.

$$D_i = \frac{E}{1+\nu_i} \begin{bmatrix} \frac{1-\nu_i}{1-2\nu_i} & \frac{\nu_i}{1-2\nu_i} & \frac{\nu_i}{1-2\nu_i} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\nu_i}{1-2\nu_i} & \frac{1-\nu_i}{1-2\nu_i} & \frac{\nu_i}{1-2\nu_i} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\nu_i}{1-2\nu_i} & \frac{\nu_i}{1-2\nu_i} & \frac{1-\nu_i}{1-2\nu_i} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \dots (6-1)$$

また, 式(6-2)は Eshelby テンソルを表す. 本研究では充填剤が球状粒子 (球状介在物) であるため, Eshelby テンソルの各成分は式(6-3)から式(6-5)に示す通りになる.

$$S = \begin{bmatrix} S_{1111} & S_{1122} & S_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ S_{2211} & S_{2222} & S_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ S_{3311} & S_{3322} & S_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2S_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2S_{3131} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2S_{1212} \end{bmatrix} \quad \dots (6-2)$$

$$S_{1111} = S_{2222} = S_{3333} = \frac{7-5\nu_m}{15(1-\nu_m)} \quad \dots (6-3)$$

$$S_{1122} = S_{1133} = S_{2211} = S_{2233} = S_{3311} = S_{3322} = \frac{5\nu_m-1}{15(1-\nu_m)} \quad \dots (6-4)$$

$$S_{2323} = S_{3131} = S_{1212} = \frac{4-5\nu_m}{15(1-\nu_m)} \quad \dots (6-5)$$

## 付録2 ゴム状平坦領域初期部分の判別

本研究では、絡み合い密度、絡み合い点間分子量の算出について、ゴム状平坦領域到達直後の貯蔵弾性率を採用することを目指した。

Fig.1 に例として 1 vol% の溶液濃度から成形した PMMA キャストフィルムの試験結果を示す。150 °C 付近から、静的張力と熱膨張がゴム弾性に起因する収縮力を上回り、急激に試料長が増加している。この間、貯蔵弾性率は低下し続けており、正しい絡み合い点間分子量の算出には、ゴム状平坦域初期部分の判別が必要となる。そこで、試料長の変化率からゴム状平坦域到達を判断した。具体的には、DMA 測定において 0.05 s 毎にサンプリングされる試料長のデータについて、連続する 2 データから算出した変化率 [%] が試料のガラス転移点以降で初めて 0.01 % を超えた部分をゴム状平坦域の開始位置とみなし、そのうえで、そこから連続する 10 データをゴム状平坦領域初期部分として採用し、その範囲内で 10 データの平均値に最も近い値を  $E_N^0$  (絡み合い密度  $\nu_e$  の算出に用いる) とした。Fig.1 に示した  $E_N^0$  はこの方法で算出したものである。

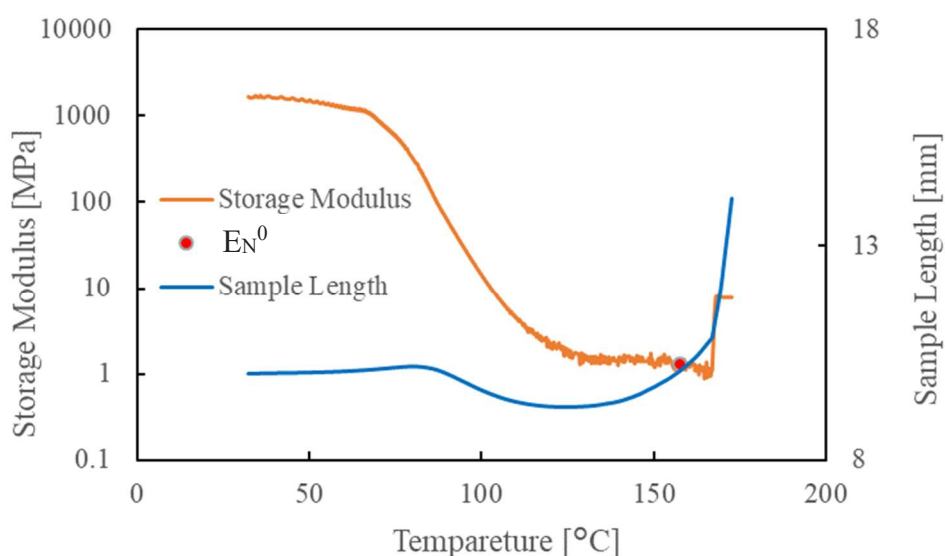


Fig. 1 Temperature dependence of storage modulus and sample length of casting PMMA. (Casting concentration 20 vol%)

### 付録3 GPC 測定

本研究で使用した PMMA および PS について、重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$  を得るため、あいち産業技術総合センターに、それぞれの試料について GPC 測定（ゲル浸透クロマトグラフィー）を依頼した。GPC は高速クロマトグラフィー（HPLC）の一種であり、溶媒に溶かした試料を、多孔質充填剤を詰めたカラムに通し、分子の大きさ（体積）によりカラムを通過する速度（溶出速度）が異なる原理を利用した分析方法である。分子量既知の標準高分子試料（標準ポリスチレン等）を用いて、分子量と溶出時間から較正曲線（検量線）を作成し、この較正曲線を用いて、測定試料の溶出時間から分子量を算出します。この方法は SEC 法（サイズ排除クロマトグラフィー）とも呼ばれる。GPC は一度の測定で、数平均分子量  $M_n$ 、重量平均分子量  $M_w$ 、Z 平均分子量  $M_z$ 、多分散度 ( $M_w/M_n$ ) などを求めることができる。Fig.2, Fig.3 にそれぞれ PMMA, PS の分子量分布、積分分子量分布を示す。また、GPC 測定によって得られた数平均分子量  $M_n$  [g/mol]、重量平均分子量  $M_w$  [g/mol]、 $M_w/M_n$  を Table1 に示す。

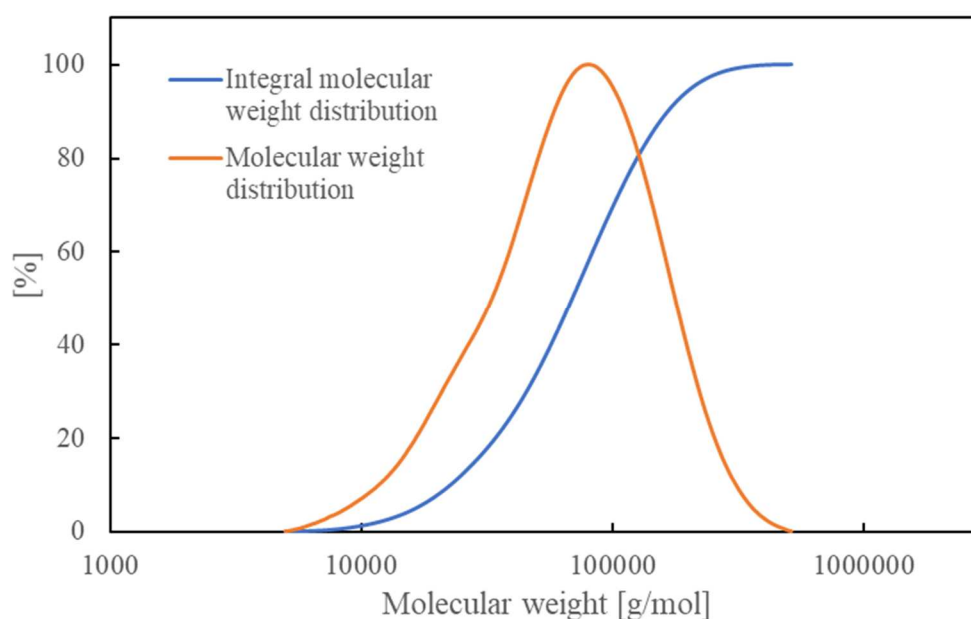


Fig. 2 Integral molecular weight distribution and molecular weight distribution of PMMA.

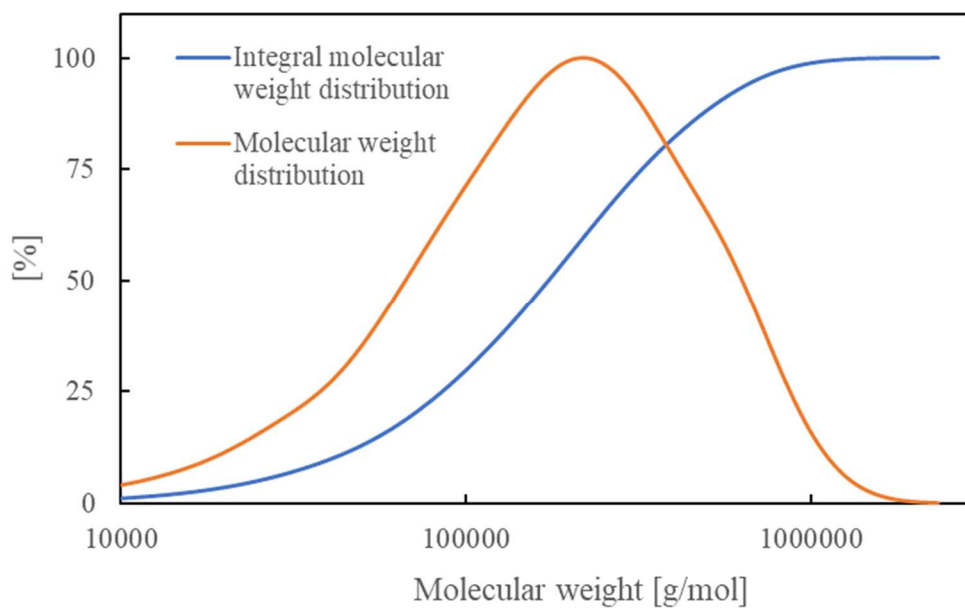


Fig. 3 Integral molecular weight distribution and molecular weight distribution of PS.

Table 1 Number average molecular weight, weight average molecular weight, molecular weight distribution, of each sample.

Sample	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$
PMMA	47652	84950	1.78
PS	86144	240705	2.79