

# 磁場を用いた高分子複合材料の階層構造制御

## Hierarchical structure control of polymer composite material using a magnetic field

山登正文<sup>1</sup>, 高橋弘紀<sup>2</sup>, 渡辺和雄<sup>2</sup>

<sup>1</sup>首都大・都市環境, <sup>2</sup>東北大・金研

M. Yamato<sup>1</sup>, K. Takahashi<sup>2</sup>, K. Watanabe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. はじめに

高分子複合材料が示す多様な高次構造を磁場により制御することを目的に研究を行っている。今年度は結晶性高分子にカーボンナノファイバーが分散した系に注目して研究を行った。ポリエチレンにカーボンナノチューブが分散した系ではカーボンナノチューブが“シシ”に、ポリエチレンラメラ結晶が“カバブ”に相当するナノハイブリッドシシカバブ構造の形成が報告されている。[1] ナノ構造が周期的に配置されるこの構造は“カバブ”部分に機能性を持たせることで新たなナノ材料としての応用が期待されている。

一方、アイソタクチックポリプロピレン(iPP)においても気相炭素繊維(VGCF)を分散させた試料をせん断場に置くと同様なナノハイブリッドシシカバブ構造を形成することが報告されている。[2] しかしながら、直接的な証拠は得られておらず、詳細な構造や形成メカニズムについて不明な点も多い。VGCF がせん断場で配向し、その表面からエピタキシャル成長によって iPP 結晶が成長することでナノハイブリッドシシカバブ構造が生成しているのであれば磁場により配向した VGCF 表面でも同様の現象が期待される。そこで、VGCF の磁場配向によりナノハイブリッドシシカバブ構造の形成を試みた。

### 2. 実験

#### 2-1. 試料

ポリプロピレンに所定量の VGCF を溶融混練した。混練したものをホットプレスにより成型し、フィルム状試料を作製した。得られた試料を磁場内で熱処理を行い、磁場配向試料を作製した。

#### 2-2. 構造評価

得られた配向試料は広角 X 線回折測定、小角 X 線散乱測定により構造を評価した。いずれも RIGAKU の NanoViewer を用いて 2 次元イメージを測定した。

さらに偏光顕微鏡によりリタレーションの評価を行った。

### 3. 結果および考察

#### 3-1. VGCF の iPP に対する造核作用

まず VGCF の iPP に対する造核作用について検討を行った。VGCF と iPP に関して何らかの相互作用が働くのであれば、iPP の造核剤として VGCF が作用すると期待されるからである。造核作用の有無は DSC 測定による結晶化開始温度の評価によって容易に判別できる。Fig.1 に冷却過程での VGCF 添加 iPP の DSC カーブを

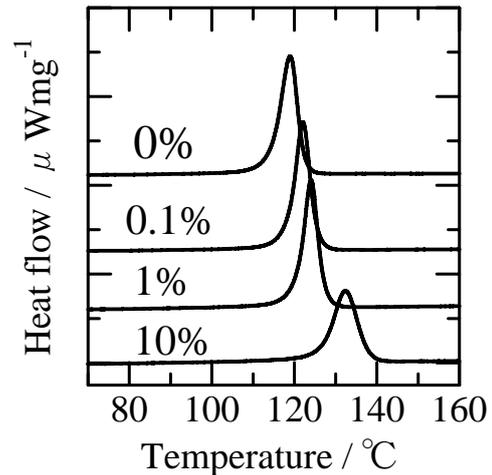


Fig.1 DSC curves of iPP/VGCF composite during cooling process. The content of VGCF is shown in figure.

示す。VGCF 添加により結晶化開始温度が高温側にシフトしていることがわかる。つまり、VGCF 添加により iPP は結晶化速度が遅い高温領域でも結晶化が可能となっていることを示している。これは VGCF が iPP に対して造核作用を示すことを表している。この造核作用の起源が VGCF と iPP のエピタキシーであれば VGCF の配向に

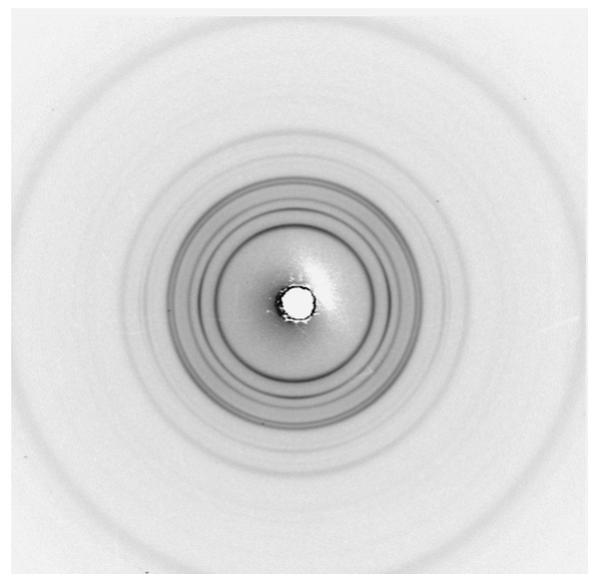


Fig.2 WAXD image of iPP/VGCF composite containing 1wt% VGCF, that was annealed in a magnetic field of 10T.

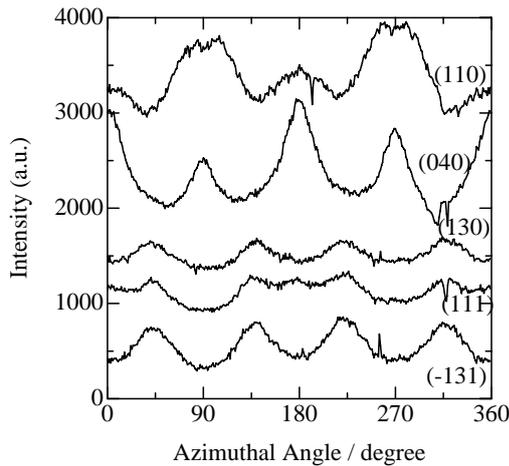


Fig.3 Azimuthal intensity distributions of some diffraction peaks of iPP  $\alpha$  crystal in iPP/VGCF composite containing 1 wt% VGCF that was annealed in the magnetic field of 10T

伴って iPP 結晶も配向することが期待される. さらに, その配向様式を解析することで VGCF と iPP のエピタキシーについても知見が得られるはずである.

### 3-2. VGCF 添加 iPP の磁場配向

Fig.2 には磁場内で熱処理した VGCF 添加 iPP の広角 X 線回折写真を示す. この試料は iPP に 1wt% の VGCF を添加したものを 10T の磁場内で熱処理を行ったものである. 低角側から iPP の  $\alpha$  型に帰属される(110), (040), (130), (111), (-131)由来の回折ピークが観察され, (040)では赤道方向および子午線方向の強度が強くなっていることが確認できる. つまり, VGCF の磁場配向により iPP の配向が誘起されたことが確認された.

### 3-3. WAXD による構造評価

Fig.3 は上述の 5 つに回折ピークの方角強度分布を示している. いずれの回折においても強度分布が観察された. (110), (111)では 6 点のピークが, 残りは 4 点のピークが観察された. iPP の  $\alpha$  晶は単斜晶系なのでこのようなピーク数は磁場による単純な一軸配向では説明することが出来ない.

Fig.4 には VGCF の添加量が 0.1wt% のものの方位角強度分布を示している. こちらも強度に分布が観察され配向していることが確認されたが, その様式は Fig.3 とは異なるものであった. 0.1wt% 添加試料の Fig.4 の強度分布は iPP の  $a^*$ 軸が磁場と平行に一軸配向していると考えると矛盾なく説明することができる.

その結果を踏まえて, Fig.3 において Fig.4 と共通で見られるピークは  $a^*$ 軸配向であると仮定して残りの部分の配向様式が考えると,  $a^*$ 軸の配向に加えて  $b$  軸配向が混在していると考えたと矛盾なく説明することが可能であることがわかった.

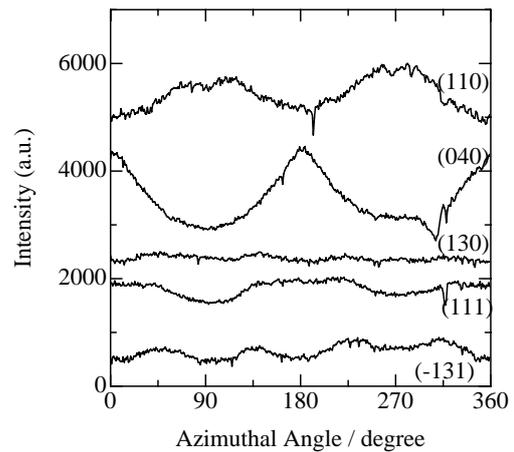


Fig.4 Azimuthal intensity distributions of some diffraction peaks of iPP  $\alpha$  crystal in iPP/VGCF composite containing 0.1 wt% VGCF that was annealed in the magnetic field of 10T

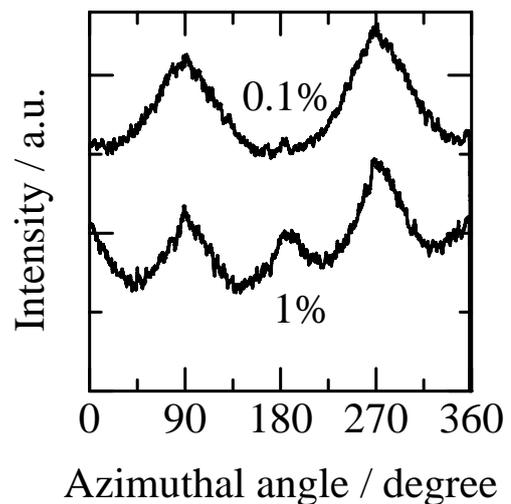


Fig.5 Azimuthal intensity distributions of scattering from long period structure in iPP/VGCF composites containing 0.1 and 1 wt% VGCF that were annealed in the magnetic field of 10T

### 3-4. SAXS による高次構造評価

Fig.5 に SAXS で得られた iPP の長周期構造の方角強度分布を示す. VGCF 濃度の高い 1% では 0.1% で見られる 90, 270°のピークに加え, 0, 180°の強度も強く見られた. これは VGCF 濃度増加に伴い, 異なる方向様式が混在していることを示している. 強度比から, 大部分は磁場と平行に分子鎖が配向しており, 磁場と垂直に分子鎖が配向しているものは 1/3 程度と見積もられる. この配向様式では大部分の配向は  $c$  軸配向であることを示唆しており WAXD で得られている  $a^*$ 軸配向と  $b$  軸配向の混在モデルと矛盾する.

### 3-5. 顕微鏡観察による配向評価

磁場内熱処理した VGCF 添加 iPP を偏光顕微鏡により観察を行った。白黒画像だと判別できないので画像は示さないが、鋭敏色板を用いることで試料のリタレーションの正負の判別が可能である。試料を右に 45 度回転させることで、観察される画像の色は紫色から青色に変化し、逆に左に回転させると黄色に変化した。この変化はリタレーションが正の場合に対応する。リタレーションが正ということは試料の複屈折が正であることを意味し、さらに iPP の場合は分子鎖が磁場と平行に配向していることを意味する。これは SAXS の結果と一致している。

## 4. まとめとして

残念ながら現在のところ iPP/VGCF が形成する構造について詳細は明らかになっていない。SAXS と偏光顕微鏡の結果は c 軸配向を支持しており、ナノハイブリッドシシカバブ構造の形成を期待させる。DSC 測定の結果は VGCF と iPP との間の相互作用を示しており、それぞれの結晶間でのエピタキシーの存在が期待される。しかしながら WAXD の解析による結晶の配向様式はそれとは矛盾する結果であり、他の情報と合わせた解釈が必要であることを示している。現在、透過型電子顕微鏡を用いて直接高分子ラメラ構造の観察を検討している。この結果と合わせることで、妥当な結晶配向モデルの再構築が可能であると期待している。

## 参考文献

- [1] Lingyu Li et al., *JACS* **2006**, 128, 1692-1699.
- [2] Yan-Hui Chen et al., *Macromolecules* **2011**, 44, 8080-8092.