

磁場配向結晶性高分子の力学特性評価

Mechanical Properties of Magnetically Aligned Crystalline Polymer

首都大・都市環境 山登 正文
東北大・金研 高橋 弘紀, 渡辺 和雄

M. Yamato¹, K. Takahashi², K. Watanabe²

¹ Faculty of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

結晶性高分子を磁場中で熔融固化させると高分子結晶が配向する[1-7]. 従来の配向方手法である延伸とは異なり, 試料形状に依存しない, 内部まで均一な配向, 結晶部分のみが配向するなどの特徴を有するため, 高分子材料の新規配向方法として期待されている. しかし, 今までは配向様式[1-6]やそのメカニズム[3,4,7,8]に着目した研究が先行しており, 得られた材料の特性を評価することは光学特性を除き試みられていない[9]. 特に高分子の力学特性は結晶部分のみならず非晶部分の配向も大きく影響する. 磁場配向で得られる高次構造は従来の延伸などの機械的配向とは大きく異なるため[7], 力学特性において, 特異な力学特性の発揮が期待される.

昨年度は磁場配向した iPP/NA11 の力学特性を高次構造との観点から検討を行った. WAXD および SAXS 測定から iPP/NA11 の高次構造を明らかにした. iPP は b 軸が磁場と平行に配向し, 長周期構造は磁場と垂直に配向していたが, ヤング率に顕著な異方性を示さなかった. 一方, 破断現象は顕著な異方性を示し, 分子鎖の絡み合い密度の異方性によるものであると推測された. この特徴は iPP/NA11 だけで観察されるものであるか興味をもたれるところである. そこで, 今年度は他の結晶性高分子の磁場配向試料を作製し検討を行った.

2. 実験

2-1. 試料

本研究で用いた試料は代表的な生分解性高分子であるポリ乳酸 (PLLA, 大神薬化製) である. この試料は D 体を 4.67% 含んでおり, 重量平均分子量は 11.81×10^4 である.

PLLA は結晶性高分子であるが結晶化速度が小さく, 結晶化しにくいことが知られている[10]. そのため, 結晶化を促進する造核剤の検討が行われている[11,12]. 本研究では PLLA への造核剤と期待されるオクタンジカルボン酸ジベンゾイルヒドラジド (ADEKA 製 T-1287N) を PLLA に添加したのもも検討を行った. 混練押出機を用いて PLLA に 0.3% から 1.5% の重量分率で分散させたものを, ホットプレスを用いてフィルム状に成形した. 造核剤を含まないものはホットプレスだけでフィルムを作製した. このフィルム状試料を 10T までの磁場内で種々の条件で熱処理を行い, 磁場内熱処理を作製した.

2-2. 熱分析

PLLA の磁場内熱処理条件を決定するためにホットプレスにて作製した試料の DSC 測定を行った. DSC 測定は Seiko Instrument 製 DSC6200 に電気冷却器を設置したものをを用いて行った. 熱処理条件は, 非等温測定するとき, 室温から 200 °C までの昇降温を 10 °C/min で行った. 等温測定は 10 °C/min で室温から 200 °C まで昇温し, 結晶化温度 T_c まで 50 °C/min で急冷させたのち, T_c で等温保持し, 十分結晶化を行った. 試料重量は 2~3 mg である.

2-3. 構造解析

得られた試料の構造解析は広角 X 線回折 (WAXD) と小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて行った. いずれも RIGAKU の NanoViewer を用いて 2 次元イメージを測定した.

3. 結果および考察

3-1. PLLA の結晶化挙動

Fig.1 には T-1287N を 0.5wt% 含む PLA-0.5 と含んでいない PLA-0 の DSC 曲線を示した. PLA-0 では冷却過程では結晶化に伴う発熱ピークが観察されていない. 一方, PLA-0.5 では 100°C 付近に結晶化に伴う発熱ピークが観察されており, T-1287N の添加は結晶化を促進していることがわかる. 冷却後に再度昇温したときの DSC 曲線は PLA-0 の場合は多少複雑であるが, 100°C で結晶化できなかった部分が結晶化し, 145°C 以上で融解再結晶化がおきている. PLA-0 では 120°C 付近にブロードな発熱が観察され, その後に融解している. いずれの場合も 160°C 以上では PLA は完全に融解していることがこの結果からわかった.

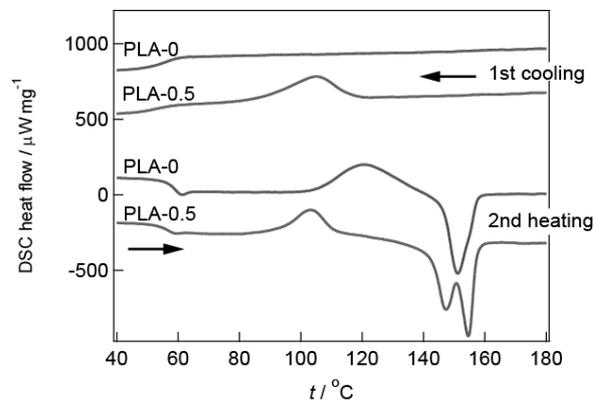


Fig.1 DSC thermogram of neat PLA (PLA-0) and PLA containing a nucleating agent of 0.5 wt% (PLA-0.5).

PLA-0 および PLA-0.5 の等温結晶化における半結晶化時間を Fig.2 に示した. PLA-0.5 は PLA-0 に比べて, 同じ結晶化温度において早く結晶化し, より高温で結晶化することが確認できた. T-1287N の添加により PLA の結晶化が促進することが明らかになった. つまり, T-1287N は PLLA に対して造核剤として機能していることが明らかになった.

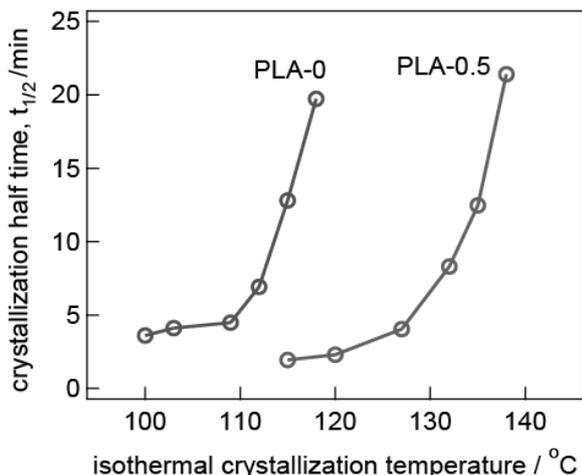


Fig.2 Crystallization half time, $t_{1/2}$, as a function of isothermal crystallization temperature.

3-2. PLLA の磁場配向

iPP/NA11 の場合と同様に造核剤の磁場配向を利用して PLLA も磁場配向することが期待できる. そこで, Fig.3 に示すような熱履歴で試料を作製し, 造核剤の磁場配向に誘起された形での PLLA の配向制御について検討を行った.

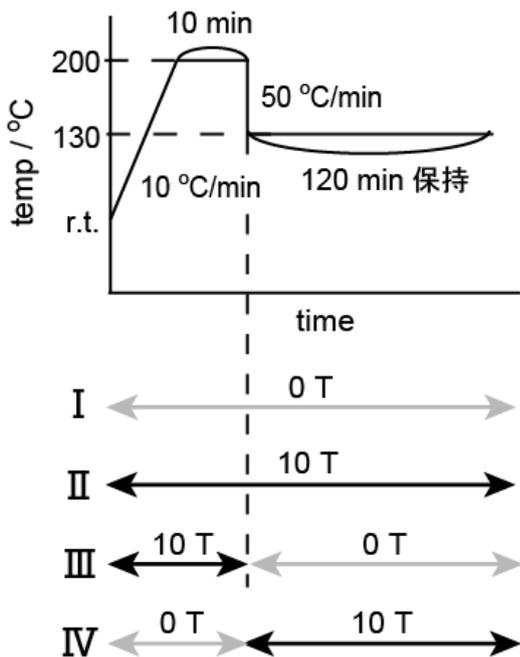


Fig.3 Thermal and applied field histories on sample preparation.

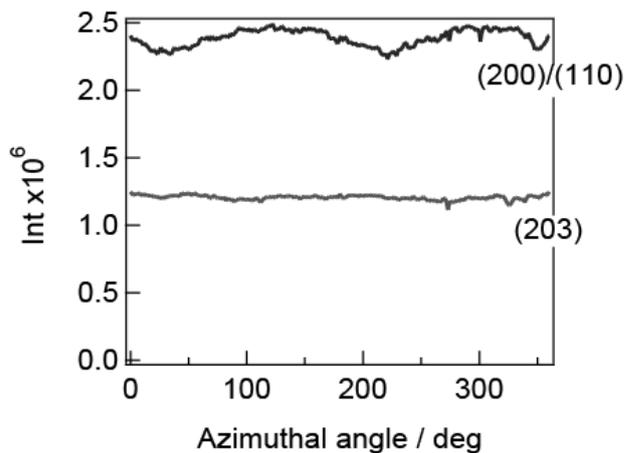


Fig.4 Azimuthal intensity distribution of PLA-1.5 annealed in a magnetic field of 0T (I).

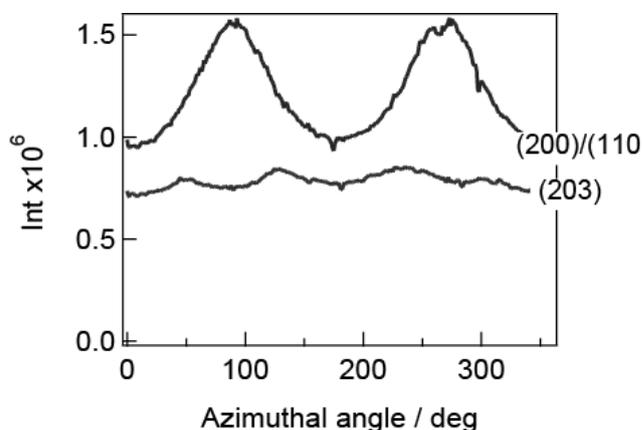


Fig.5 Azimuthal intensity distribution of PLA-1.5 annealed in a magnetic field of 10T (II).

Fig.4 と Fig.5 に磁場外と磁場内で作製した試料の 2 次元 WAXD 測定の結果を示す. Fig.4 からわかるように磁場外で作製した試料では(200)/(110)および(203)からの回折は等方的であり, 配向していないことがわかる. 一方, Fig.5 では(200)/(110)からの回折は赤道方向に 2 点反射を示し, (203)からの回折は 4 点反射を示し, 磁場により配向していることが確認された. この配向様式は磁場と PLLA の c 軸が平行であることを示している.

磁場配向がどの時点で生じているかを調べるために磁場印加の時期を制御して配向の有無を調べた. 結果を Fig.6 に示す. PLLA が熔融状態である時に磁場を印加し, 結晶化温度到達時に 0T とした III の状態 (Fig.3 参照) では, Fig.5 と同様に(200)/(110)からの回折が赤道方向に 2 点反射を示した. 一方, 熔融状態までは 0T とし, 結晶化温度到達時に 10T を印加した IV の状態 (Fig.3 参照) では等方的であった. つまり, この結果は PLLA が熔融状態に時に存在する造核剤が磁場で配向することがこの試料では重要であることを意味している. 結晶化温度に到達してからの磁場を印加しても, 粘度が上昇してしまっているため, 磁場配向できなると予想される.

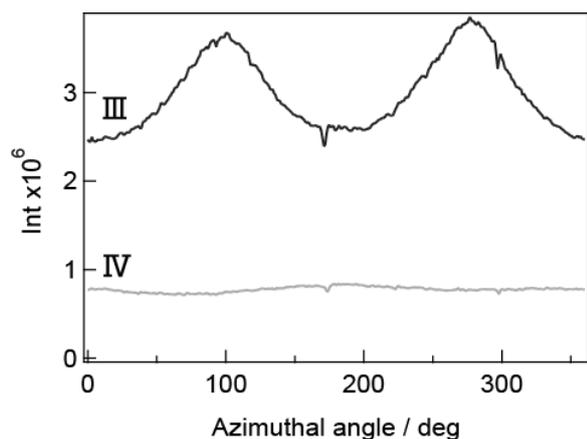


Fig.6 Azimuthal intensity distribution of PLA-1.5. The periods of applying field were during melt process (III) and crystallization process (IV).

3-3. 力学測定

得られた試料の力学測定を試みた。残念ながら今回作製した試料には気泡が含まれており、測定することが出来なかった。用いた試料の分子量が比較的高いため、造核剤を混練した際に混入した空気が十分に抜けきっていないためだと思われる。試料からの脱泡が次年度の課題である。

4. まとめ

PLLA に対してオクタンジカルボン酸ジベンズイルヒドロリドを添加したところ、顕著な造核作用があることが確認できた。この造核剤を添加した PLLA を磁場内で熱処理したところ、PLLA の磁場配向に成功した。その配向様式は PLLA の c 軸が磁場と平行になるものであった。また磁場を印加する時期を制御して配向メカニズムについて検討したところ、PLLA の熔融時に存在する造核剤が磁場配向し、その配向に誘起されて PLLA が磁場配向していることが示唆された。試料に混入した気泡のため力学測定を行うことが出来なかった。今後、力学特性を測定するために脱泡について検討する必要がある。

参考文献

- [1] H. Sata, T. Kimura, S. Ogawa, M. Yamato, and E. Ito, *Polymer*, 37, 1879 (1996).
- [2] H. Ezure, T. Kimura, S. Ogawa, E. Ito, *Macromolecules*, 30, 3600 (1997).
- [3] T. Kawai and T. Kimura, *Polymer*, 41, 155 (2000).
- [4] T. Kimura, T. Kawai, and Y. Sakamoto, *Polymer*, 41, 809 (2000).
- [5] H. Aoki, M. Yamato, and T. Kimura, *Chem. Lett.*, 2001, 1140.
- [6] M. Yamato and T. Kimura, *Trans MRS-J*, 27, 117 (2002).
- [7] F. Ebert and T. Thurn-Albrecht, *Macromolecules*, 36, 8685 (2003).
- [8] 山登正文, 木村恒久, 高分子論文集, 64, 464 (2007).

- [9] Technical Report of Industrial Technology Research Grant Program in '03, "Development of Optical Devices by using a Magnetic Field", New Energy and Industrial Technology Development Organization, Japan (2003).
- [10] B. Kalb and J. Pennings, *Polymer*, 21, 607 (1980)
- [11] N. Kawamoto, et al., *J.Appl.Polym.Sci.*,103, 244 (2007)
- [12] H.Tsuji, S-H. Hyon, Y. Ikada, *Macromolecules*, 24, 5657 (1991)