

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¹, 高橋弘紀², 渡辺和雄²

¹首都大・都市環境, ²東北大・金研

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

生物が作りだす鉱物を「バイオミネラル」と呼び、その作りだす作用は「バイオミネラリゼーション」と呼ばれている。代表的なバイオミネラルとして真珠・貝殻・骨・甲殻類の外骨格などが挙げられ、これらは階層構造が3次的に制御されている[1]。これからの高機能・低環境負荷・省エネルギー性の新しい機能性マテリアルのデザインとして、これらの構造は非常によい手本であるといえる。従来のバイオメテリックな複合材料は単分子膜や不溶性有機薄膜と可溶性高分子を利用した2次的な構造制御が主であった[2-7]。磁気プロセスを導入することでバルクでの複合材料の配向制御やパターン制御が可能となる。その結果、複合材料中の足場となる繊維や結晶の配向とともにそこから成長する結晶を含む階層構造を制御することが期待でき、バイオミネラルに近い構造や特性をもつ複合材料の創成が期待できる。複合材料の構造制御に有用である磁気プロセスを用いることでバイオメテリックな複合材料を構築することを研究全体の最終目的としている。今年度は炭酸カルシウムを原料とした複合材料について検討を行った。

2. 実験

2-1. 試料

炭酸カルシウムには丸尾カルシウム製のものを用いた。これを二酸化炭素をバブリングしながら蒸留水に溶かし、0.1wt%の炭酸カルシウム水溶液を調節した。さらに添加剤としてMw=2000のポリアクリル酸を使用し、濃度は 5.0×10^{-3} wt%とした。

炭酸カルシウムを結晶化させる足場としてキチン薄膜とポリビニルアルコール(PVA)膜を用いた。キチン薄膜はN,N-ジメチルアセトアミドとメチルー2-ピロリドン、塩化リチウムの混合溶液に溶かした溶液をガラス基板にスピコーティングして作製した。PVA膜は10wt%のPVA水溶液を作製し、それをガラス基板にキャストして作製した。得られてフィルムの一部は延伸により配向処理を施した。未延伸、延伸フィルムともさらに140°Cで結晶化処理を施した。

ガラス製のシャーレにポリアクリル酸を添加した炭酸カルシウム水溶液を入れ、この中にキチン薄膜やPVA膜を置き、アルミ箔を被せた。20時間後に取り出し、純粋で洗浄、室温で乾燥させた。

2-2. 配向評価

炭酸カルシウムの配向評価は広角X線回折(WAXD)

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。

2-3. 形態観察

得られた炭酸カルシウムの形状は走査型電子顕微鏡を用いて行った。用いた走査型電子顕微鏡はKeyence社製VE-8800を用いた。

3. 結果および考察

3-1. 炭酸カルシウムの磁場配向

まず炭酸カルシウムの磁場配向を確認した。PVA水溶液に原料の炭酸カルシウムを分散させ、3Tの磁場内で乾燥させて試料を作製した。これを2次元X線回折測定を行った。結果をFig.1に示す。炭酸カルシウムは異なる3種類の結晶系を示す。最安定なものはカルサイトとよばれ原料として用いたものはカルサイトであった。また、カルサイトは3方晶系なのでc軸が磁場に平行または垂直に配向するはずである。(110)面において子午線方向の強度が強くなっていることからc軸が磁場と垂直に配向していることが示唆された。c軸が磁場と垂直に配向するとして4点反射が観察される(104)面の方位角を計算すると実験結果とよい一致を示し、カルサイトのc軸は磁場に対して垂直に配向することが明らかとなった。

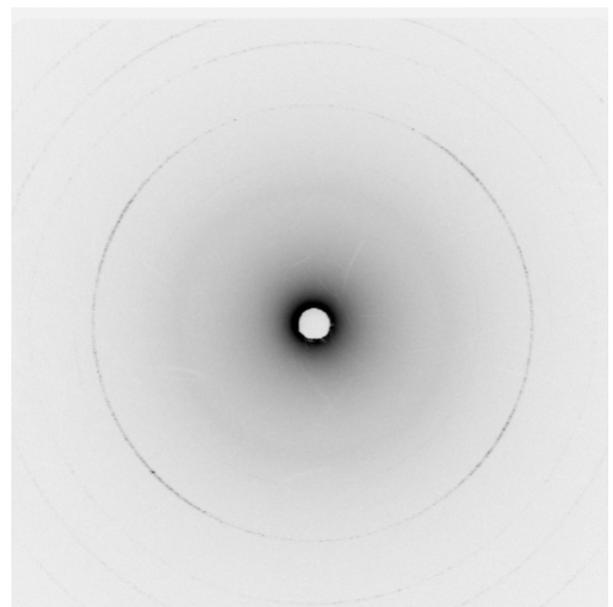


Fig.1 WAXD pattern of the PVA/CaCO₃ composite prepared in a magnetic field of 3T.

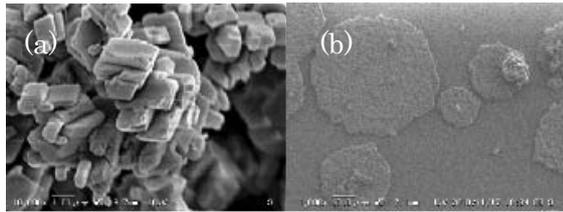


Fig.2 Microphotograph of recrystallized CaCO_3 (a) and crystallized CaCO_3 on chitin film(b).

3-2. キチン上での炭酸カルシウム成長

Fig.2 には単純に炭酸カルシウムを再結晶させたものとキチン薄膜上で結晶成長させたものの SEM 写真を示す。単純に結晶成長させたものではカルサイトで一般に観察される稜面体構造由来の結晶粒が確認された。一方、キチン薄膜を用いた場合には既に報告されているように[6]円盤状の薄膜が観察された。これはキチンと添加しているポリアクリル酸による効果である。ここでできている結晶はカルサイトであった。

この円盤状の結晶成長段階を 10T の磁場中で行ったが、WAXD の結果から磁場の効果を確認することが出来なかった。円盤状に結晶成長する際にキチン基板との相互作用が大きいため、磁気トルクで回転できなかったものと考えられる。

3-3. PVA 上での炭酸カルシウム成長

Fig.3 には PVA 膜上で炭酸カルシウムを結晶成長させたものの SEM 写真を示す。未延伸のものはキチン薄膜上と同様の円盤状の薄膜結晶が形成した。キチン薄膜上とは異なりこの結晶は準安定相であるアラゴナイトとなった[7]。一方、延伸した PVA 上ではひし形の薄膜結晶が観察され、基板となるフィルムを延伸することで成長するモルフォロジーの変化が観察された。さらに X 線回折測定と FT-IR 測定からこの結晶はもともと不安定なバテライトであることを明らかにした。このことから PVA 膜上でカルサイトではなく、より不安定な結晶が成長することが分かった。しかも、延伸処理により結晶系が変化することも見出した。これは結晶系を決定する直接因子は基板ではなく、添加されているポリアクリル酸の基盤への吸着状態であることを示唆するものである。

PVA 上での炭酸カルシウムの成長を 10T の磁場中で行ったが炭酸カルシウムの配向を確認することは困難であった。原因は成長する結晶が薄すぎて十分な回折強度が得られていないことに加えて、基板との相互作用により配向が極めて弱いことであると予想している。

4. まとめ

キチンや PVA フィルムを用いて炭酸カルシウムの薄膜結晶成長に成功した。キチンではカルサイト、PVA ではアラゴナイトとバテライトがそれぞれ成長し、PVA の延伸処理により結晶系やモルフォロジーの制御が可能であることが示唆された。これらは添加されているポリアクリル酸の基板への吸着状態が重要な因子となっていることが示唆された。今回は磁場内処理により炭酸カルシウムの配向を確認することが出来なかったが、試料調整

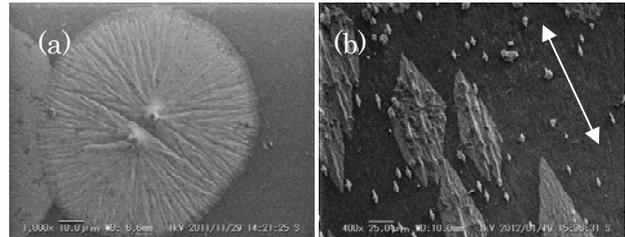


Fig.3 Microphotograph of CaCO_3 crystals on isotropic PVA film (a) and uniaxially drawing PVA film(b). Drawing direction is shown in figure.

法を改善し次年度にははっきりと確認する予定である。今回の結果から基板そのものを微細化し磁場により配向させると炭酸カルシウム複合材料の配向制御が可能であると予想される。次年度以降、基板の配向も含めて検討する予定である。

参考文献

- [1] 渡部哲光, バイオミネラリゼーション, 東海大学出版(1997).
- [2] Y. Kitano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1960, **32**, 1980.
- [3] Y. Kojima, A. Sadatomo, T. Yasue, Y. Arai, *J. Cera. Soc. Jpn.* 1992, **9**, 1145.
- [4] A. Gutjahr, H. Dabringhaus, R. Lcaman, *J. Cry. Growth* 1996, **158**, 310.
- [5] T. Kato, T. Suzuki, T. Amamiya, T. Irie, *Supramol. Sci.* 1998, **5**, 411.
- [6] H. Hosoda, T. Kato, *Chem. Mater.* 2001, **13**, 688.
- [7] H. Hosoda, A. Sugawara, T. Kato, *Macromolecules* 2003, **36**, 6449.