

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.

そこで, 本研究では磁場配向が確認されている結晶造核剤添加アイソタクチックポリプロピレンを用いて, 磁場配向により形成される高次構造と力学特性について明らかにすることを目的とし, 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結晶性高分子であるアイソタクチックポリプロピレン (iPP, 日本ポリプロ社製 MA03, MFR=25g/10min) である. iPP は単独では磁場配向しにくいので, 造核剤を添加して造核剤の磁場配向を通じて iPP を配向させた. 造核剤には ADEKA のアデカスタブ NA-11 を用い, 混練押出機を用いて iPP に 1% の重量分率で分散させた. 得られた試料はホットプレスを用いてフィルム状に成形した. このフィルム状試料を 10T までの磁場内で 180°C 10 分間熱処理を行い, 磁場配向試料を作製した.

2-2. 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.

2-3. 引っ張り試験

作製した試料を 25mm(L) × 5mm(W) × 0.3 ~ 0.4mm(H) となるように切り出し, 引っ張り試験の試験片とした. 測定は小型材料試験機 (Rheometric Scientific, Inc. MINIMAT2000) を用いて, 引張速度 1mm/min, 測定温度 18~20°C, 標点間距離 $L_0=15\sim16\text{mm}$ で印加磁場に対して平行及び垂直方向について測定を行った.

3. 結果および考察

3-1. 得られる高次構造

Fig.1 には 10T で磁場配向させた試料の WAXD 測定および SAXS 測定により得られた 2 次元写真を示した. 写真の上下方向が磁場方向である. WAXD パターンから iPP の α 晶の (010) に由来する回折ピークが子午線上に集中しており, iPP の b 軸が磁場と平行であることが確認された. また, 写真ではわかりにくいですが NA11 の (004) に由来する回折ピークも子午線上に集中しており, NA11 の c 軸が磁場と平行に配向していることも確認された. NA11 の結晶表面から iPP の α 晶はエピタキシャル成長することが知られている [10]. その関係は $[010]_{\text{NA11}} // [001]_{\text{iPP}}$, $(001)_{\text{NA11}} // (010)_{\text{iPP}}$ であり上述の磁場配向様式と矛盾せず, NA11 が磁場配向したのち, NA11 の ab 面から iPP がエピタキシャル成長した結果, iPP の配向が誘起されたものと考えられる. また, SAXS の測定結果から結晶ラメラと非晶部分が形成する長周期構造も配向していることが確認された. これらの結果から Fig.2 に示すような高次構造が形成されていることが予想される.

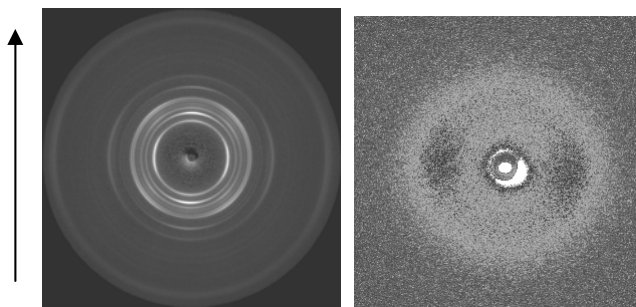


Fig.1 2D images of WAXD (left) and SAXS (right) for the sample annealed in a magnetic field of 10T.

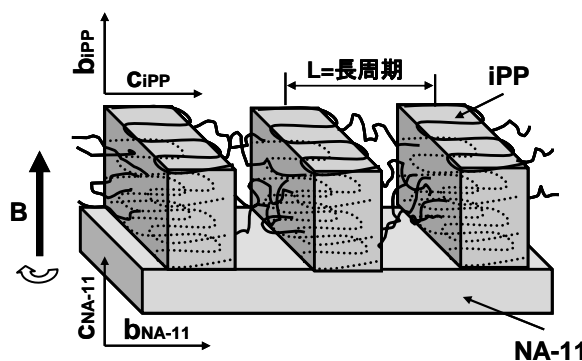


Fig.2 Schematic drawing of the high order structure of iPP/NA11.

3-2. 配向度制御

また力学特性と磁場配向の関係を明らかにするために、力学特性の配向依存性を調べる必要がある。配向度の制御のために磁場強度や熱処理条件を変化させることが考えられるが、力学特性は配向度のみならず熱処理条件にも大きく依存することから、熱処理条件一定で磁場強度の変化により配向度の制御を試みた。Fig.3にはiPPのb軸の配向度と印加磁場の関係を示した。わずか0.5Tの磁場でもNA11は磁場配向し、iPPの配向を誘起することがわかった。そのため、得られる配向度の範囲は極めて狭い範囲となることがわかった。

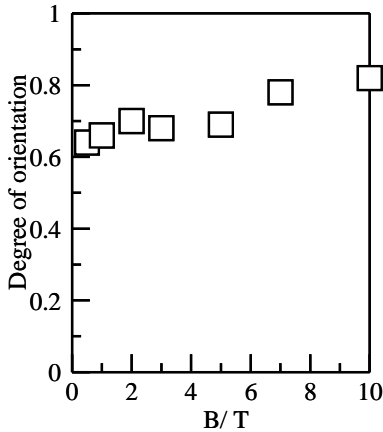


Fig.3 Degree of orientation plotted against the applied magnetic field.

3-3. ヤング率

Fig. 4にはヤング率の配向度依存性を示す。印加磁場方向に対して平行にひずみを加えた場合(○)と垂直に加えた場合(□)を示している。延伸による配向試料と比べていくつか異なる挙動を示すことがわかった。

まず、得られるヤング率の値が小さいことが挙げられる。一般にiPPの場合、数GPa程度のヤング率が得られる。今回、試料作製過程で急冷しているため結晶化度や結晶サイズの低下も原因のひとつであると考えられるが、iPPの磁場配向様式も大きな原因である。今回得られた試料ではiPPのb軸が磁場と平行に配向している。b軸のヤング率はc軸のヤング率に比べて一桁程度小さい。延伸ではc軸配向が達成できるので、その分大きなヤング率を示す材料が得られる。回転磁場などを使いc軸配向が達成できればより大きなヤング率を示す材料が作製できると期待される。

もうひとつの特徴は配向にしているにもかかわらずヤング率に異方性を示さないことである。延伸では極めて大きな異方性を発現するが、今回得られた試料ではほとんど異方性が観察されなかった。この理由については現在検討中であるがb軸配向していることに加えて、非晶部分が配向していない磁場配向材料特有の性質であると予想している。

3-4. 破断現象

Fig.5に10Tで作製した試料の応力ひずみ曲線を示す。ヤング率では大きな異方性は発現しなかったが破断現象には大きな異方性が確認された。印加磁場に平

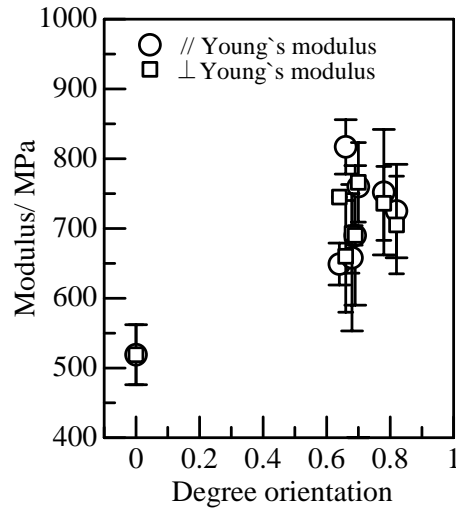


Fig.4 Dependence of Young's modulus on the degree of orientation.

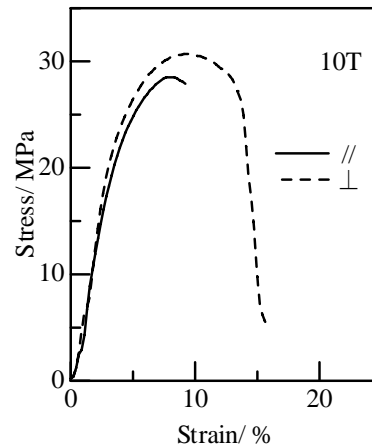


Fig.5 Stress-strain curves of iPP/NA11 annealed in a magnetic field of 10T.

行にひずみをかけると試料は10%程度のひずみで脆性破断することが確認された。配向していないものは脆性破断することなくネッキングが生じてよく伸びるのは対照的である。一方、印加磁場に垂直にひずみをかけた場合、降伏点を過ぎたあと応力は徐々に減少していくという非常に興味深い挙動を示した。破断後の試料を観察するとひずみ方向に裂けている部分とネッキングしている部分が観察された。この観察の結果からFig.6に示すようなモデルが考えることができる。

高分子の破断現象はクラックの形成とその進行で考えることができる。応力が集中した部分にクラックが形成し、それが大きく成長することで試料は巨視的に破断する。通常、高分子は非晶部分が多く存在し、分子鎖が絡み合った部分がクラックの進行を妨げる役割を演じている。磁場外で作製された試料は結晶の配向がランダムであり分子鎖の絡み合い点もランダムに存在している。そのため、クラックの成長が著しく押さえられるため延性的な振る舞いをしていく。一方、磁場配向させた試料では結晶が一軸配向しているため、分子鎖の絡み合い点

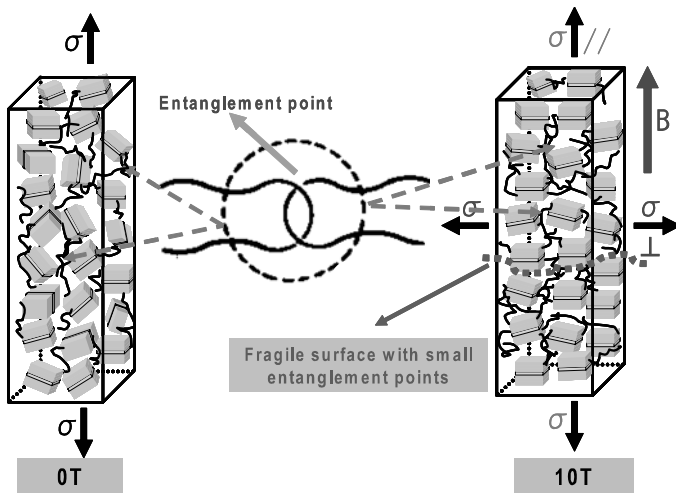


Fig.6 Schematic drawing of distribution of the entanglement points of iPP chains.

の分布も異方的になっていると予想される。WAXD 測定の結果から iPP 結晶の c 軸は磁場に垂直方向に分布している。分子鎖の絡み合い点は結晶ラメラ間に存在するので磁場と垂直方向に多く分布していると予想される。そのため磁場と垂直方向にひずみを加えた場合にはすぐには破断せず、クラック形成とネッキングが同時進行したと思われる。一方、磁場と平行にひずみを加えた場合には絡み合い点が少ないため脆性的に破断したと思われる。

4. まとめ

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。また、ヤング率は磁場配向させると若干増加したが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り定性的には説明することができた。他の配向手法で得られる力学特性と大きく異なる特性を示すことが確認された。今後、磁場配向試料の特性を理解するためにさらに詳細に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] S. Yoshimoto et al. *Polymer* **42**, 9627, (2001).