

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.

今まで検討から, 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るが, ヤング率に顕著な異方性を示さないこと, 破断現象は顕著な異方性を示すことが判明した[10]. 今年度はこれらの原因を明らかにするため粒子径の異なる造核剤を用いて検討を行った.

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)に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 と NA-11UY 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. 粒度分布測定

用いた造核剤の粒度分布を粒度分布計により測定した. 測定には大塚電子の ELSZ-2 を用いた.

2-3. 配向度評価

得られた試料の配向度評価は広角 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. 粒度分布

Fig.1 には NA-11 と NA-11UY の粒度分布測定の結果

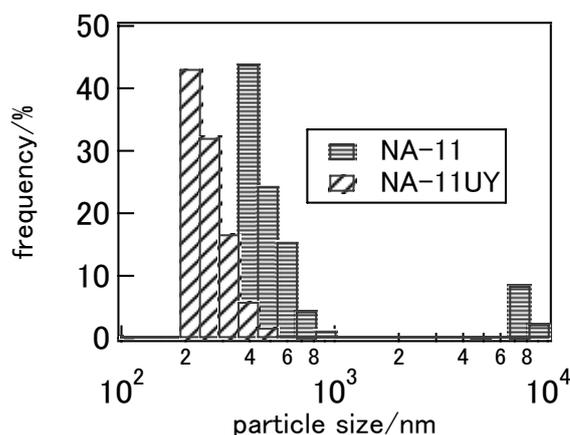


Fig.1 Particle size distribution of the nucleating agents.

を示す. 以前の偏光顕微鏡での観察から予想されたように NA-11 では $10 \mu\text{m}$ 程度の粒子に加えて, サブミクロンオーダーの粒子が多数含まれていた. 一方, NA-UY ではサブミクロンオーダーの粒子のみで構成されており, さらに NA-11 よりもその分布は粒子径の小さいほうに偏っていた. NA-11UY の粒子径を 300nm , NA-11 の小さいものの粒子径を 500nm , NA-11 の大きい粒子を $8 \mu\text{m}$ と大雑把に見積もれば, それぞれの粒子に働く磁気トルクの大きさは NA-11 の大きい粒子を基準にして NA-11 の小さい粒子で 2×10^3 倍, NA-11UY では 4×10^4 倍と大ききわめて小さいということが見積もられる. 作用する磁気トルクが小さいということはその粒子の配向を達成させるためにはより強い磁場が必要であることを意味する. このように昨年まで検討してきた NA-11 には非常に大きな粒度分布が存在していることが明らかとなった. この粒度分布が粒子の配向分布に大きな影響を与えた結果, 特異な力学特性が得られたと考えられる.

3-2. 粒子サイズと配向度

Fig.2 には NA-11 と NA-11UY を含んだ iPP を磁場内で熱処理した試料の WAXD から求めた配向度を示す. いずれの試料も磁場強度を増加させるに従い配向度は増加し, 7T 以降では飽和しているように見える. 7T 以下では NA-11 を含む試料が NA-11UY を含む試料よりも配向度は高かった. これは NA-11 の方が NA-11UY よりも粒子径が大きいことと矛盾しない.

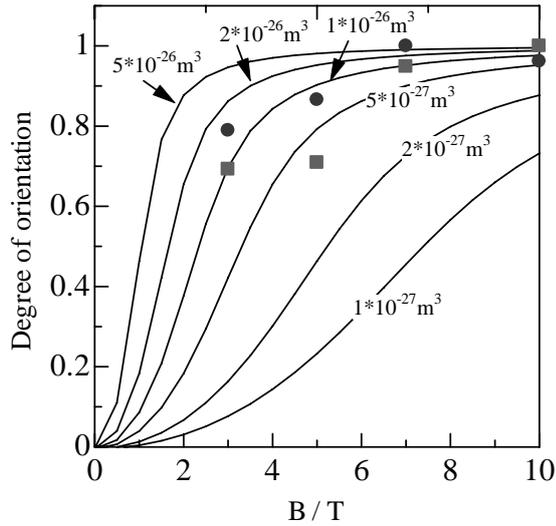


Fig.2 Relationship between the applied magnetic fields and degree of orientation of iPP containing the nucleating agents. The solid circle and rectangular represent NA-11 and NA-11UY, respectively. The solid lines represent the estimated value at several $\Delta\chi V$ values that are shown in the figure.

また磁場配向による配向度 f はいくつかのパラメーターがわかると次式から求めることができる。

$$f = \frac{3\langle \cos^2(\theta) \rangle - 1}{2}$$

$$\langle \cos^2(\theta) \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2(\theta) p(\theta) \sin(\theta) d\theta}{\int_0^{\pi/2} p(\theta) \sin(\theta) d\theta}$$

$$p(\theta) = \exp\left(-\frac{\Delta E_m(\theta)}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta\chi V B^2 \cos^2(\theta)}{2\mu_0 kT}\right)$$

ここで θ は磁場と磁化容易軸との角度、 $p(\theta)$ は配向分布関数、 k はボルツマン定数、 T は温度、 $\Delta\chi$ は異方性磁化率、 V は体積、 μ_0 は真空の透磁率を表す。

ここで不明なパラメーターは $\Delta\chi$ および V であるが V は粒度分布測定から求めた値を用いることで代用することができる。そこでWAXDから求めた f と磁場強度の関係から $\Delta\chi$ の概算値を求めた。NA-11 では粒度分布が極端な 2 山であったためNA-11UYに注目すると $\Delta\chi V = 5 * 10^{-27} \text{ m}^3$ を用いた計算値に近いことが読み取れる。この値から $\Delta\chi$ を計算すると $\Delta\chi = 3.5 * 10^{-7}$ が得られた。粒度分布などもあり、この値はかなりの誤差を含むものであるが、この造核剤の異方性磁化率の目安となる。

3-3. 力学測定

本来は力学測定を検討すべきところであるが 1 月の実験では磁石のクエンチにより、3 月の実験は地震により力学測定用の大きな試料を作製することが出来なかったため、実施には至らなかった。今後、機会を見て検討する予定である。

4. まとめ

今回は力学測定が出来る試料を作製することが出来なかったため粒子の大きさと力学特性の違いについて比較検討することが出来なかった。しかしながら、粒度分布測定により用いた造核剤の大きさを評価し、得られた配向度との比較から異方性磁化率の概算値を評価することが出来た。また、小さいサイズの造核剤を用いた場合は低磁場で配向度が小さいことから、磁場配向させた高分子材料の力学特性はマイクロな部分の配向に大きく依存しているといえる。昨年までの検討結果とあわせて考えると、微小領域の配向により分子鎖の絡まりに大きな異方性が生じたことが特異な破断挙動の原因であると予想される。加えて、今回の造核剤では分子鎖が磁場と垂直になる配向様式であったため、多くの力学特性に異方性が観察されなかった。異なる造核剤を用いることでより、高強度高弾性材料の開発につながると期待される。

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] 山登正文, 高橋弘紀, 渡辺和雄, 東北大学金属大学研究所強磁場超伝導材料研究センター平成 20 年度年次報告書, 162 (2009).