

Title	繊維状フィラーを利用した高分子複合材料の高機能化
Author(s)	西川, 理穂
Citation	
Issue Date	2021-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17484
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

博士論文

繊維状フィラーを利用した
高分子複合材料の高機能化

西川 理穂

主指導教員 山口 政之

北陸先端科学技術大学院大学
先端科学技術研究科 [マテリアルサイエンス]
令和3年3月

The state of fiber dispersion in a matrix polymer is significantly important to design fiber-reinforced plastics (FRPs), which have been studied for a long time in plastic industries. For example, when conductive fibers show network structure, the material has high conductivity. Furthermore, if fibers show nucleating activity for the matrix polymer and are aligned to flow direction, the modulus is greatly enhanced owing to a high level of molecular orientation.

The rotational diffusion, i.e., Brownian motion, of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) in molten polymers was firstly investigated in this study by the measurements of rheological properties of a compression-molded plate containing MWCNTs. Before the rheological measurement, MWCNTs were oriented by the applied squeeze flow at compression-molding. Because of the strong squeeze flow, leading to the MWCNT orientation, the oscillatory moduli of the sample prepared at low temperature were lower than those prepared at high temperature. Moreover, the moduli increased during post-processing annealing in the rheometer owing to Brownian motion, which resulted in the interarticular interaction of the MWCNTs, and eventually an MWCNT network. These structure developments of the MWCNTs can be expressed by a simple equation using only one characteristic time, i.e., the time required for MWCNT redistribution by Brownian motion. The obtained result revealed that the MWCNT orientation is barely relaxed at a conventional extrusion process.

Considering the slow relaxation process of the MWCNT orientation, the effect of the addition of MWCNT on the structure and properties for extruded high-density polyethylene (HDPE) was investigated. It was found that the MWCNT addition greatly enhanced the orientation of the HDPE chains with shish-kebab structure, although HDPE without MWCNTs showed no orientation at the same condition. The results demonstrate that the oriented MWCNTs greatly accelerate the flow-induced crystallization of HDPE because they act as shish for HDPE. Moreover, the high level of molecular orientation of HDPE affected the mechanical properties in the solid state greatly.

Poly(vinyl alcohol) (PVA) fiber was focused as another conventional fiber, which has lightweight, good cost-performance, and nucleation activity for some crystalline polymers. The fiber has a great potential to provide extremely high modulus and strength as well. In general, PVA is known to be immiscible with most conventional plastics due to its hydrophobicity and unavailable for melt processing due to the strong hydrogen bonding. Therefore, two novel techniques to produce polypropylene (PP) composites containing PVA fibers were proposed. One was to stretch in a molten state of PP with low-viscous PVA. The other was to introduce PVA aqueous solution into a molten PP directly in a twin-screw extruder. It was found that the PVA obtained from both methods formed fibrous shape. Furthermore, the PVA fibers greatly increased the orientation of PP chains and the modulus of the injection-molded specimen when the fibers aligned parallel to the flow direction.

Also, a new technique to show good electroconductivity was proposed using localization of MWCNTs at the phase boundary in co-continuous immiscible polymer blends of polycarbonate (PC) and ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE). When UHMWPE was added to PC/MWCNT in the molten state in an internal mixer, MWCNTs started to move to the UHMWPE phase. However, MWCNTs require a long time to diffuse into the UHMWPE phase because of a low diffusion constant, and thus they localized at the interface between PC and UHMWPE. As a result, a conductive path was developed by MWCNTs, leading to good electroconductivity when the blends have co-continuous structure, although the MWCNT dispersion at the interphase is not allowed at the equilibrium state.

Keywords: Fiber-reinforced plastics, Molecular orientation, Carbon nanotube, Diffusion, Nucleation activity

序文

繊維強化プラスチックの開発は、プラスチック産業の黎明期から行われており、現在は、航空機や自動車などの輸送機器、建築部材やスポーツ・レジャー用品まで我々の生活に欠かせない存在となっている。材料に望み通りの性能を発現させるためには、強化繊維の分散状態を制御する必要がある。近年注目すべきである、径がナノスケールの繊維は、ブラウン運動により分散状態が容易に変化するため、成形条件を特に吟味しなければならない。

本論文では、材料中の繊維状フィラーの拡散や、流動場においてマトリクスの高次構造に与える影響に着目し、高分子複合体設計に重要な現象の解明、および新規手法の提案を行う。特に、繊維上におけるポリエチレンやポリプロピレンの結晶化について詳しく述べる。本論文が、次世代の材料開発に少しでも役立つこととなれば幸いである。

西川 理穂

目次

第1章	序論.....	1
1-1	高分子材料とフィラー.....	1
1-2	繊維強化プラスチック.....	2
1-3	繊維強化プラスチックの課題と展望.....	5
1-4	高分子複合材料の成形加工.....	6
1-4-1	押出成形.....	6
1-4-2	射出成形.....	7
1-5	繊維の作製法.....	7
1-6	研究目的.....	8
1-7	本論文の構成.....	9
	参考文献.....	11
第2章	高分子溶融体中におけるカーボンナノチューブのブラウン運動とネットワーク構造	14
2-1	緒言.....	14
2-1-1	ナノ粒子のブラウン運動.....	14
2-1-2	ダイナミックパーコレーション.....	15
2-1-3	繊維状ナノ粒子のブラウン運動.....	15
2-1-4	カーボンナノチューブのブラウン運動.....	16
2-1-5	目的.....	16
2-2	実験.....	17
2-2-1	試料作製.....	17
2-2-2	測定.....	17
2-3	結果と考察.....	19
2-3-1	溶融粘弾性の周波数依存性.....	19

2-3-2	動的弾性率の時間成長曲線.....	21
2-3-3	カーボンナノチューブの配向緩和の特性時間.....	23
2-3-4	マトリクスの活性化エネルギー	26
2-3-5	走査型電子顕微鏡による観察	29
2-3-6	導電性の評価.....	30
2-4	結言.....	31
	参考文献	32
第 3 章	カーボンナノチューブからの結晶化を利用した高剛性材料の設計	34
3-1	緒言.....	34
3-1-1	結晶性高分子の分子配向.....	34
3-1-1-1	結晶性高分子のシシカバブ構造.....	34
3-1-1-2	ポリエチレンのシシカバブ構造	35
3-1-1-3	超高分子量成分添加による伸長鎖結晶の形成	36
3-1-2	繊維状結晶核剤	39
3-1-3	目的	39
3-2	実験.....	41
3-2-1	試料作製	41
3-2-2	測定	42
3-3	結果と考察.....	45
3-3-1	複合体の評価.....	45
3-3-1-1	溶融粘弾性の周波数依存性	45
3-3-1-2	定常流せん断応力	46
3-3-1-3	示差走査熱量測定による結晶化温度評価	47
3-3-2	押出物の評価.....	49
3-3-2-1	走査型電子顕微鏡による観察	49
3-3-2-2	二次元広角 X 線回折	50

3-3-2-3	二次元小角 X 線散乱	58
3-3-2-4	動的引張弾性率の温度依存性	59
3-4	結言	60
	参考文献	61
第 4 章 共連続ポリマーブレンド中におけるカーボンナノチューブの界面局在化		64
4-1	緒言	64
4-1-1	濡れ係数	64
4-1-2	カーボンナノチューブの表面自由エネルギー	65
4-1-3	カーボンナノチューブの相間移行とブラウン運動	66
4-1-4	速度論的效果	66
4-1-5	エチレンユニットのカーボンナノチューブへの吸着	68
4-1-6	目的	68
4-2	実験	70
4-2-1	試料作製	70
4-2-2	測定	70
4-3	結果と考察	73
4-3-1	ポリカーボネート/ポリエチレンの共連続構造	73
4-3-1-1	動的引張弾性率の温度依存性	73
4-3-1-2	走査型電子顕微鏡による観察	74
4-3-2	カーボンナノチューブの局在について	76
4-3-2-1	クロロホルムによる浸漬実験	76
4-3-2-2	熱キシレンによる浸漬実験	77
4-3-2-3	走査型電子顕微鏡による観察	78
4-3-3	ポリカーボネート/カーボンナノチューブ/ポリエチレンの導電性評価	80
4-4	結言	81
	参考文献	82

第 5 章	高分子溶融体中における繊維形成を利用したポリビニルアルコール繊維強化プラスチックの設計	85
5-1	緒言	85
5-1-1	ポリビニルアルコール繊維	85
5-1-1-1	用途例	85
5-1-1-2	繊維強化プラスチックへの応用	85
5-1-2	流動場における分散相の変形	86
5-1-3	目的	88
5-2	実験	89
5-2-1	試料作製	89
5-2-2	測定	91
5-3	結果と考察	95
5-3-1	一軸延伸による溶融ポリプロピレン中のポリビニルアルコール繊維化	95
5-3-1-1	溶融粘弾性の周波数依存性 (原料)	95
5-3-1-2	偏光顕微鏡による観察	96
5-3-1-3	溶融粘弾性の周波数依存性 (成形体)	96
5-3-1-4	示差走査熱量測定による結晶化温度評価	97
5-3-1-5	動的引張弾性率	98
5-3-1-6	イエローインデックス	99
5-3-2	水溶液添加法により得た押出物の構造評価	99
5-3-2-1	偏光顕微鏡による観察	100
5-3-2-2	溶融粘弾性の周波数依存性	101
5-3-2-3	第一法線応力差とせん断応力	101
5-3-2-4	定常流せん断応力測定 (キャピラリーレオメータ)	103
5-3-2-5	示差走査熱量測定による結晶化温度評価	103
5-3-2-6	等温結晶化による評価	104

5-3-2-7	イエローインデックス	107
5-3-3	射出成形体の構造評価	108
5-3-3-1	走査型電子顕微鏡による観察	108
5-3-3-2	示差走査熱量測定による結晶化度評価	109
5-3-3-3	一次元広角 X 線回折	110
5-3-3-4	二次元広角 X 線回折	111
5-3-3-5	二次元小角 X 線散乱	113
5-3-3-6	配向複屈折	114
5-3-3-7	ポリプロピレンの結晶化挙動の観察	115
5-3-4	射出成形体の物性評価	117
5-3-4-1	動的引張弾性率の温度依存性	117
5-3-4-2	引張試験	118
5-3-4-3	三点曲げ試験と荷重たわみ温度	119
5-4	結言	121
	参考文献	122
第 6 章 総括		125
業績		129
謝辞		133

第1章 序論

1-1 高分子複合材料とフィラー

プラスチックや繊維、ゴムとして使用される高分子材料は、セラミックスや金属と並び、日常生活や社会において重要な役割を担っている。近年、高分子材料の用途が多様化する中で、フィラー（充填材）の添加は、材料に新たな性能を付与する目的や、強度または耐久性などを改善する目的で行われており、このような材料を高分子複合材料と呼ぶ。フィラーの役割は、大きく分けて、コスト削減、高性能化、機能付与、成形加工性の改善である。フィラーの組成は無機塩からカーボン類までバラエティーに富み、形は球状や板状、繊維状などさまざまである。Table 1-1 から 1-3 にフィラーの用途別分類、組成別分類、および形状別分類をそれぞれ例とともに示す¹。本論文では、繊維状フィラーによる高機能化を取り扱う。

Table 1-1 フィラーの用途別分類¹

増 量 用	炭カル、タルク、クレー、シリカ
補 強 用	ウォラストナイト、チタン酸カリウム、ゾノトライト、石膏繊維、アルミボレート、MOS、アラミド繊維、炭素繊維、ガラス繊維、タルク、マイカ、ガラスフレーク、ポリオキシベンゾイルウィスカー
特殊機能付与用	
導 電 性	カーボン（カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維）、金属（粉、箔、繊維）、SnO ₂ 、ZnO、その他SnO ₂ などの導電性物をコートしたもの
磁 伝 導 性	各種フェライト（Sr-、Ba-など）、磁性酸化鉄、Sm-Co、Nd-Fe-B
熱 伝 導 性	アルミナ、AlN、BN、BeO
圧 電 性	チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛
制 振 性	マイカ、黒鉛、チタン酸カリウム、ゾノトライト、炭素繊維、フェライト
遮 音 性	鉄粉、鉛粉、硫酸バリウム
摺 動 性	黒鉛、BN（六方晶）、硫化モリブデン、テフロン粉、タルク
断熱・軽量性	ガラスバルーン、シラスバルーン、その他各種バルーン
電磁波吸収	フェライト、黒鉛、木炭粉
光散乱・反射	酸化チタン、ガラスビーズ、炭カル、アルミ粉
熱線輻射	酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、MOS、アルミナ、木炭粉末
難 燃 材	酸化アンチモン、水酸化アルミ、水酸化マグネシウム、ゾノトライト（PV Cに）、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、ドーソナイト
放射線防護	鉛粉、硫酸バリウム
紫外線防護	酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄
脱湿（水）材	酸化カルシウム、酸化マグネシウム
そ の 他	インターカレーション用フィラー（モンモリロナイト、カオリン、黒鉛、合成マイカ）、ゼオライト、活性白土（脱臭、ガス吸収用など）

Table 1-2 フィラーの組成別分類¹

酸化物	シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化アンチモン、フェライト類
水酸化物	水酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム
炭酸塩	炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイト
硫酸塩	硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏繊維
ケイ酸塩	ケイ酸カルシウム（ウォラストナイト、ゾノトライト）、タルク、クレー、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、シリカ系バルン
窒化物	窒化アルミ、窒化ホウ素、窒化ケイ素
炭素類	カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素バルン、木炭粉末
その他	各種金属粉、チタン酸カリウム、MOS（商品名）、チタン酸ジルコン酸鉛、アルミボレート、硫化モリブデン、炭化ケイ素、ステンレス繊維、ホウ酸亜鉛、各種磁性粉、スラグ繊維
有機物	テフロン粉、木粉、パルプ、ゴム粉、アラミドなど各種繊維

Table 1-3 フィラーの形状別分類¹

繊維状	ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ビニロン繊維、アルミナ繊維
針状	チタン酸カリウム、PMF（スラグ繊維）、ウォラストナイト、ゾノトライト、ホスフェートファイバー、石膏繊維、MOS、ドーソナイト、針状MgO、アルミニウムボレート、アスベスト、針状水酸化マグネシウム、その他ウィスカー
板状	タルク、マイカ、セリサイト、ガラスフレーク、各種金属箔、黒鉛、BN（六方晶）、MOS、MIO（板状酸化鉄）、板状炭カル、板状水酸化アルミ、ハイドロタルサイト
球・粒状その他	炭カル、シリカ、クレー、各種鉱石粉碎品、各種ビーズ、各種バルーン、テトラポット型酸化亜鉛

1-2 繊維強化プラスチック

繊維状、すなわち異方性を持つフィラーとプラスチックからなる高分子複合材料は、繊維強化プラスチック (Fiber-reinforced plastic: FRP) と呼ばれ、プラスチック産業の黎明期から開発されてきた。主な目的は、さまざまなプラスチックにさらなる剛性と靱性を付与し、セラミックや金属の代替として使用することである。特に、エンジニアリングプラスチックには古くから応用が進められ、航空機や自動車などの輸送機器、建築部材やスポーツ・レジャー用品まで幅広く応

用されてきた²。さらに、近年では優れた繊維の開発により、ポリプロピレン (PP) などの汎用高分子にも応用が広がっている³⁻⁷。

主な強化繊維について簡単に紹介する。ガラス繊維は、古くから工業的開発が行われている強化繊維の一つである。建築資材、パイプ、自動車用部材などに広く実用化されてきた。最近、アラミド繊維^{4,8-12}、炭素繊維^{8,13-16}、カーボンナノチューブ (CNT)¹⁷⁻²⁶、セルロースナノファイバー^{7,27-32} など、さまざまな強化繊維が開発されている。

アラミド繊維は、全芳香族ポリアミドで構成された合成繊維である (Figure 1-1)。引張弾性率・強度^{8,10}、耐熱性および耐摩耗性に優れること、さらにはその低い比重から、防火衣、防弾ベストとして使用されている。複合材料としては、船体の補強や航空産業などに使用されている。

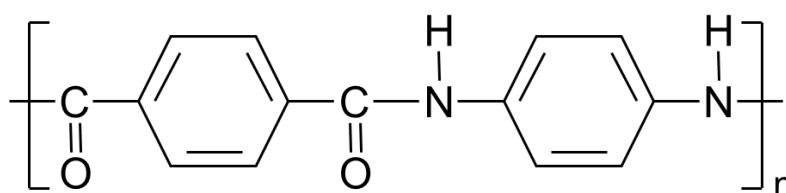


Figure 1-1 アラミド繊維の一つであるポリ-*p*-フェニレンテレフタルアミドの化学構造式

有機繊維を焼成することで得られる炭素繊維は、炭素の正六角環 (六方晶黒鉛) が重なった結晶が繊維軸方向に配向した構造をしている (Figure 1-2)。そのため、配向方向の弾性率や強度が極めて高い^{2,8,14}。さらに、軽量であることから炭素繊維強化プラスチック (CFRP) として、各種スポーツ用品や航空機などに使用されている。

CNT (Figure 1-3) は、1991 年、Iijima によって発見された比較的新しいナノマテリアルである¹⁷。高弾性率や高強度を持ち¹⁸⁻²¹、さらに代表的な導電性ナノファイラーの一つであるため、補強目的以外に、材料への熱伝導性や電気伝導性の付与にも用いられる^{20,22-26}。なお、層構造の違いから、単層 CNT と多層 CNT に分類される (それぞれ SWCNT、MWCNT と記す)。

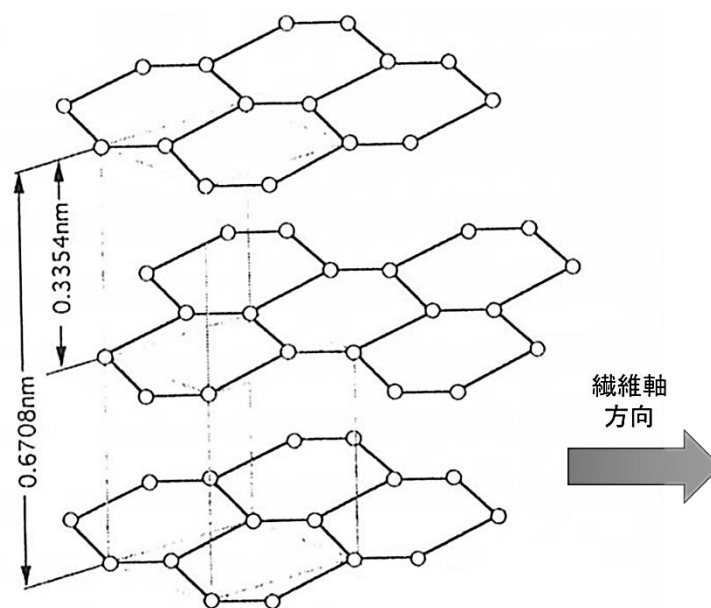
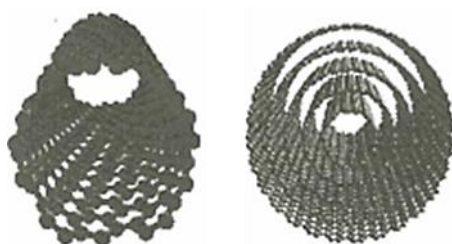
Figure 1-2 炭素繊維の構造である六方晶黒鉛²

Figure 1-3 カーボンナノチューブ

(単層カーボンナノチューブ (左)、多層カーボンナノチューブ (右))³³

セルロースナノファイバーは、木材から作製されたナノ繊維である。近年、地球温暖化やマイクロプラスチックによる海洋汚染に対する環境意識の高まりから、環境に配慮したサステナブル資源が注目されているため、近年本繊維の研究が盛んにおこなわれている²⁹。環境にやさしいだけでなく、鋼鉄の5分の1の比重であり、高強度（鋼の約5倍）、低熱膨張（ガラスの約2%）という利点も有している^{7,29}。

製品により多少の誤差はあるが、各繊維の密度、弾性率および引張強度を、比較試料として鉄のデータとともに Table 1-4 にまとめる。

Table 1-4 各繊維と鉄の密度、弾性率および引張強度

	密度 (g/cm ³)	弾性率 (GPa)	引張強度 (GPa)
鉄	8.0–10.0 ^(14,19)	180–240 ⁽¹⁹⁾	0.4–1.6 ⁽¹⁹⁾
ガラス繊維	2.5 ^(8,14,32)	70–84 ^(8,14)	3.4–4.7 ^(8,14)
<i>p</i> -アラミド繊維	1.4–1.5 ^(8,10,14)	55–175 ^(8,10,14)	2.3–3.4 ^(8,10,14)
炭素繊維	1.6–2.1 ^(8,14,32)	110–940 ^(8,14)	1.7–6.6 ^(8,14)
単層カーボンナノチューブ	1.3–1.5 ⁽¹⁹⁾	1000 ⁽¹⁹⁾	13–53 ⁽¹⁹⁾
多層カーボンナノチューブ	1.8–2.0 ⁽¹⁹⁾	270–950 ⁽¹⁹⁾	11–150 ⁽¹⁹⁾
セルロースナノファイバー	1.5 ⁽³²⁾	140 ⁽²⁹⁾	30 ⁽²⁹⁾
ポリビニルアルコール繊維	1.3–1.4 ^(8,34)	32–51 ^(8,34)	1.4–2.8 ^(8,34)

1-3 繊維強化プラスチックの課題と展望

FRP に使用されている従来の繊維は、比重が大きい、または価格が非常に高いといった問題がある。例えば、ガラス繊維は比重が2.5と大きく、自動車をはじめとする輸送機器への応用は困難である。価格に関しては、セルロースナノファイバーは数千～数万円/kg と非常に高く、さらに、MWCNT が数十万円/kg、SWCNT ではその千倍の値段である。

工業スケールで材料設計するにあたり、材料をより低コストに抑えることはもちろん重要であるが、加えて、軽量化も求められている。その傾向は、自動車や航空機等の輸送機器において顕著である。例えば、自動車の内装材に用いられる PP の強化繊維として、従来からタルクやガラス繊維が使用されている。しかし、これらは非常に重く、比重の小さい強化繊維が求められる。例えば、高分子系の繊維を取り入れることができれば、材料の軽量化につながる。

また、近年、CNT やセルロースナノファイバーのようなナノオーダー径の繊維が特に注目されている。繊維に限らずナノスケールの粒子を添加した複合材料はポリマーナノコンポジットと呼ばれる。径がナノスケールになると分子鎖のサイズに近づくため、マトリクス構造や物性に

影響を与えやすい。例えば、現在から100年ほど前、カーボンブラック (10 nm から 100 nm 径) のゴムに対する補強効果および耐摩耗性向上効果が判明し、それまでに使用されてきた炭酸カルシウム (数 μm 径) に代わりタイヤの補強材となった³⁵。また、ナノスケールの繊維が、結晶核剤として作用し、マトリクス of 構造や物性に与える影響が最近報告されている^{7,36-40}。それらによると、繊維状の核剤が高分子鎖の伸長鎖結晶 (伸び切り鎖結晶/シシ) のように振る舞い⁴¹、シシカバブ構造⁴²⁻⁴⁴と呼ばれる結晶構造を容易に形成する。流動方向における分子配向の向上は、同方向の弾性率を高める。

1-4 高分子複合材料の成形加工

プラスチック製品は、主に、熱を与えて溶融し、形をつくり、冷却により固化するという三段階で成形される。成形加工法の例として、押出成形と射出成形について以下に簡単に記す。

1-4-1 押出成形

押出成形では、主にスクリー型押出機 (Figure 1-4) を用いる。原料をホッパー (入口) から供給し押出機内部において溶融し、回転したスクリーによって先端 (出口) まで運ぶ。先端に達した材料は、ダイから連続的に押出される。なお、フィラーや異種高分子を混練する際には、スクリーが二本備わった装置 (二軸押出機) を用いる。

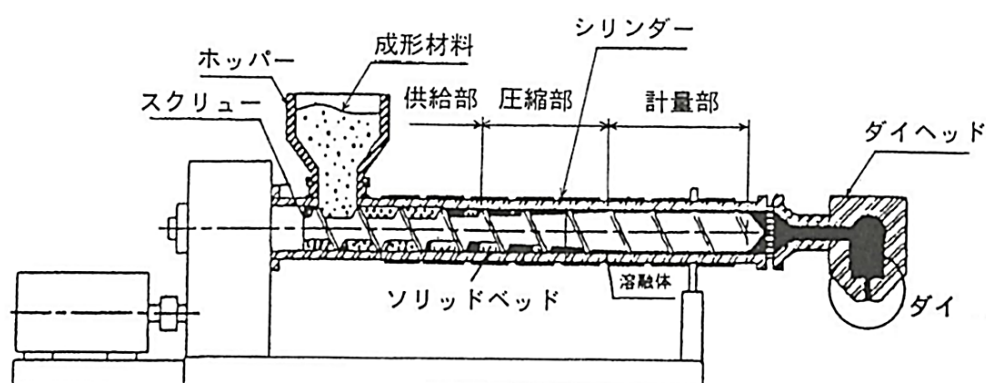


Figure 1-4 スクリュー型押出機⁴⁵

1-4-2 射出成形

日用雑貨や事務用品などさまざまな熱可塑性樹脂製品は、主に射出成形で製造されている。ホッパーから供給した原料を、スクリューの回転によって出口に運びながら圧縮し、バレルの熱とせん断発熱により溶融する。バレルの先端ははじめ閉じてあり、一旦出口付近で溶融高分子が溜まる。十分蓄えた後、スクリューが前進し、材料を金型内に射出する。金型内は水が循環しており、溶融高分子を冷却・固化した後、成形品として取り出す (Figure 1-5)。

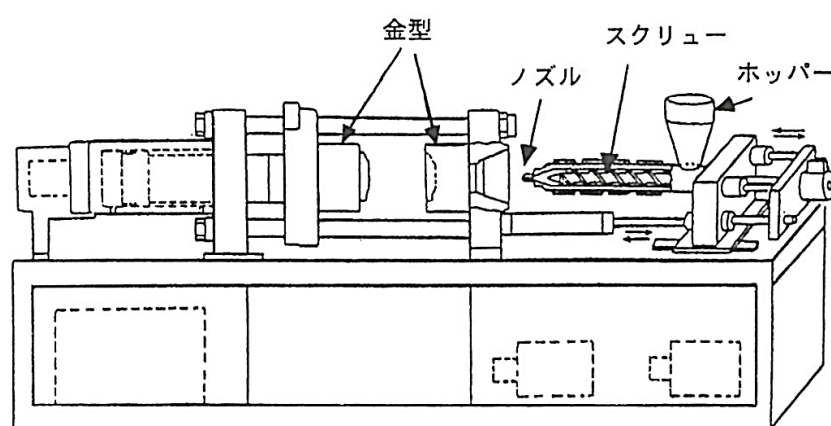


Figure 1-5 射出成形機⁴⁵

一般に、射出成形した高分子／繊維材料中は、繊維が金型内の流動方向に配向している。繊維の配向は成形品の力学特性に影響を及ぼす。金型内を溶融高分子が流動するとき、せん断速度は壁面とその近傍で最大となり、離れるにつれて低下する。金型の中央ではせん断速度はゼロである。したがって、通常繊維は壁面に近い場所、すなわちスキン層で流動方向と平行な方向に配向し、壁から遠い場所、すなわちコア層に近づくにつれ配向が緩やかになる。

1-5 繊維の作製法

炭素繊維は、ポリアクリロニトリル繊維またはピッチ繊維を不活性雰囲気下において炭化したものである⁸。CNT は、グラファイトを原料としたアーク放電法やレーザー蒸発法、または炭素を含むガスを原料とした化学気相成長 (CVD) 法により合成する¹⁹。セルロースナノファイバーは、木材の構成単位であるセルロース繊維 (パルプ) を解繊することにより得る。高圧ホ

モジナイザーや二軸押出機等を用いてせん断応力を与えることでマイクロフィブリル化する方法や、TEMPO 触媒酸化等で化学修飾して解繊する方法がある^{29,31}。

一方、アラミド繊維など有機高分子繊維は、紡糸法を用いて成形する。主に、熔融紡糸法、と溶液紡糸法、またはシンクタンク紡糸法が用いられる⁸。熔融法は、熔融原料をノズルから押出し、冷却・固化過程で巻き取る方法である。ガラス繊維も本方法で作製する。有機高分子繊維は、熔融紡糸後にガラス転移温度以上、融点以下の温度で延伸し、分子配向を向上する。例えば、ポリエステル繊維、ナイロン繊維などが本方法で作製されている。また、溶液法は熱分解等の理由で熔融紡糸が困難の場合に行われる。原料を溶媒に溶かし、高粘度の溶液としてノズルから押出した試料を巻き取る。溶媒の取り除き方は二種類あり、空気中にノズルから溶液を押出すことで溶媒を揮発させる方法を乾式紡糸、凝固液中に押出すことで溶媒を抽出する方法を湿式紡糸と呼ぶ。例えば、アラミド繊維は乾式、ポリビニルアルコール (PVA) 繊維は両方法で作製されている。なお、上記の二つの方法が適用できない場合、原料分子間を接着する物質を添加するシンクタンク法を用いる。添加剤は、繊維化後に焼き固めることで取り除かれる。

1-6 研究目的

プラスチック成形加工は、そのほとんど全てにおいて熔融時の流動場を利用して行われている。高分子複合体において、流動条件はフィラーの分散状態に影響し、さらに繊維状フィラーを用いた際はその配向の異方性にも影響を及ぼす。これらは複合材料の性能や物性に大きく関係する。また、コストパフォーマンスを高めるため、高価なフィラーに関しては可能な限り少量で効果を発現したい。ナノフィラーはマトリクスの構造に影響を与えやすいため、少量添加によって大きな効果が期待できるが、結晶構造の詳細など未だ不明な点が多い。

ナノフィラーを用いた成形加工では、流動場による影響とブラウン運動による拡散の競合によって、フィラーの分散／配向が決定される。本研究では、ナノフィラーとして MWCNT を用い、ブラウン運動の制御により MWCNT のネットワーク構造を効率的に形成させる方法や、拡散係数の制御により MWCNT のポリマー界面局在化を調査する。また、MWCNT の配向とマトリクスに対する結晶核剤効果を利用することで、マトリクスの分子配向の向上およびその結晶構造

の詳細を調べる。さらに、軽量かつ材料が汎用性に優れたフィラーとして PVA 繊維に着目し、FRP への応用を目指す。従来から、汎用高分子中における水溶性高分子である PVA の分散は困難とされてきた。そこで、PVA の粘度に着目することにより、熔融マトリクス中において PVA を繊維化する新たな技術を提案する。

1-7 本論文の構成

本論文は以下の章から構成されている。各章の概要を簡単にまとめる。

第1章 序論 (本章)

第2章 高分子熔融体中におけるカーボンナノチューブのブラウン運動とネットワーク構造

高分子熔融体中における MWCNT のブラウン運動による配向緩和を、レオロジー測定、走査型電子顕微鏡、電気抵抗率を評価することにより観察・評価した。熱処理中、ブラウン運動により MWCNT の粒子間相互作用の寄与が高まり、熔融状態の動的弾性率は時間とともに成長した。この弾性率成長は、低い温度よりも高い温度において顕著であった。ブラウン運動によって形成された MWCNT のネットワーク構造は、効率的な導電パスである。したがって、より高い温度で成形した MWCNT 含有複合材料は、より高い導電性を示した。

第3章 カーボンナノチューブからの結晶化を利用した高剛性材料の設計

MWCNT が流動場において高密度ポリエチレン (HDPE) 分子配向に与える影響および、結晶構造の詳細を調べた。HDPE にごく少量の MWCNT を添加し、キャピラリーレオメータにて押出成形することで試料を得た。MWCNT 無添加の HDPE ではほとんど配向を示さない条件において、わずか 0.1 wt.% の MWCNT 添加で HDPE 鎖は分子配向 (シシカバブ構造) を示すことが明らかになった。成形体中、流動方向に配向した MWCNT が HDPE の結晶核剤として働いたことにより、冷却中において MWCNT が HDPE 分子鎖のシシとして作用し、結晶化速度を速めたと考えられる。さらに、配向度の向上に伴い引張弾性率も飛躍的に増加した。

第4章 共連続ポリマーブレンド中におけるカーボンナノチューブの界面局在化

ポリカーボネート (PC) /ポリエチレン (PE) 共連続相の界面に MWCNT を局在化させることでポリマーコンポジットに良好な導電性を与える手法を提案した。PE 成分として超高分子量 PE (UHMWPE) を用いることで PE 相の粘度を高く設定したところ、MWCNT は PC 相と UHMWPE 相の界面に局在化した。これは、当初 PC 相に存在した MWCNT が混練中に UHMWPE 相へと移行しようとするが、MWCNT の低い拡散係数のため UHMWPE 相中に入り込めなかったことに起因する。さらに、本ブレンドは共連続構造を形成するため、MWCNT は効率的な導電パスとして機能し、試料は良好な導電性を示した。

第5章 高分子溶融体中における繊維形成を利用したポリビニルアルコール繊維強化プラスチックの設計

溶融 PP 中における PVA の繊維化を達成するために、以下の二つの方法を試みた。一つ目は、低分子量の PVA と PP を溶融混練した後、溶融延伸を行う方法である。二つ目は、PVA 水溶液を溶融 PP に添加し脱気を行いながら二軸押出機にて混練する方法である。両方法ともに、繊維状の PVA を得ることができ、さらに、PVA は PP に対して結晶核剤能力を示すことが判明した。したがって、得られたブレンドの射出成形中配向した PVA 繊維に沿って PP 鎖が結晶化し、成形後の試験片は高い分子配向度と力学特性を示した。

第6章 総括

参考文献

1. 相馬勲 複合材料とフィラー; フィラー研究会 編; シーエムシー出版: 東京, **2004**.
2. 高久明; 多田尚 複合材料をつくる; 高分子学会 編; 共立出版: 東京, **1995**.
3. Bogoeva-Gaceva, G.; Janevski, A.; Mader, E. *Polymer* **2001**, *42*, 4409.
4. Shao, Z.; Nakai, A.; Okubayashi, S. *J. Text. Inst.* **2014**, *105*, 129.
5. Chen, Y.; Wen, X.; Nie, M.; Wang, Q. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2017**, *23*, 284.
6. Sobczak, L.; Jerabek, M.; Lummerstorfer, T.; Salaberger, D.; Renner, K.; Haider, A. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, 4067.
7. Morita, A.; Matsuba, G.; Fujimoto, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *138*, 49896.
8. 宮坂啓象; 大塚保治; 丹沢宏; 三石幸夫 機能性繊維; 高分子学会 編; 共立出版: 東京, **1988**.
9. Zhao, X.; Hirogaki, K.; Tabata, I.; Okubayashi, S.; Hori, T. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *201*, 628.
10. Zhang, J. M.; Mousavi, Z.; Soykeabkaew, N.; Smith, P.; Nishino, T.; Peijs, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 919.
11. Demircan, O.; Kosui, T.; Ashibe, S.; Nakai, A. *Compos. Interfaces* **2014**, *21*, 287.
12. Suzuki, B. Y.; Uchimura, A.; Tabata, I.; Uematsu, H.; Hori, T.; Hirogaki, K. *AATCC J. Res.* **2019**, *6*, 28.
13. Ozaki, H.; Nakada, M.; Uzawa, K.; Miyano, Y. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2015**, *34*, 19.
14. 井塚淑夫 炭素繊維および CFRP/CFRTP の特性と製造・開発動向; 情報機構: 東京, **2015**.
15. Matsuo, T.; Kageyama, K. *Compos. Part A* **2017**, *93*, 117.
16. Nakada, M.; Miyano, Y.; Morisawa, Y.; Nishida, H.; Hayashi, Y.; Uzawa, K. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2019**, *38*, 938.
17. Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56.
18. Pötschke, P.; Fornes, T. D.; Paul, D. R. *Polymer* **2002**, *43*, 3247.
19. 中嶋直敏; 藤ヶ谷剛彦 カーボンナノチューブ・グラフェン; 高分子学会 編; 共立出版:

東京, 2012.

20. Cecen, V.; Thomann, R.; Mülhaupt, R.; Friedrich, C. *Polymer* **2017**, 132, 294.
21. Wiwattananukul, R.; Fan, B.; Yamaguchi, M. *Compos. Sci. Technol.* **2017**, 141, 106.
22. Du, F.; Scogna, R. C.; Zhou, W.; Brand, S.; Fischer, J. E.; Winey, K. I. *Macromolecules* **2004**, 37, 9048.
23. Yoon, H.; Okamoto, K.; Yamaguchi, M. *Carbon* **2009**, 47, 2840.
24. Marcourt, M.; Cassagnau, P.; Fulchiron, R.; Rousseaux, D.; Lhost, O.; Karam, S. *Polymer* **2018**, 157, 156.
25. Soares, B. G.; Calheiros, L. F.; Silva, A. A.; Indrusiak, T.; Barra, G. M. O.; Livi, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135, 45564.
26. Matos, M. A. S.; Pinho, S. T.; Tagarielli, V. L. *Scr. Mater.* **2019**, 166, 117.
27. Yano, H.; Sugiyama, J.; Nakagaito, A. N.; Nogi, M.; Matsuura, T.; Hikita, M.; Handa, K. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 153.
28. Uetani, K.; Yano, H. *Langmuir* **2012**, 28, 818.
29. Isogai, A. *J. Wood Sci.* **2013**, 59, 449.
30. Thakur, V. K.; Thakur, M. K. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 109, 102.
31. Ning, R.; Takeuchi, M.; Wu, C.; Saito, T.; Isogai, A. *Cellulose* **2017**, 24, 4861.
32. Semba, T.; Taguma, K.; Tawara, M.; Ito, A.; Kitagawa, K.; Sato, A.; Yano, H. *J. Soc. Rheol. Japan (Nihon Reoroji Gakkaishi)* **2017**, 45, 39.
33. 遠藤守信; 飯島澄男 ナノカーボンハンドブック, 東原秀和 編; エヌ・ティー・エス: 東京, 2007.
34. Wang, J.; Dai, Q.; Si, R.; Guo, S. *Constr. Build. Mater.* **2018**, 193, 631.
35. 西敏夫; 中嶋健 高分子ナノ材料, 高分子学会 編; 共立出版: 東京, 2005.
36. Ning, N.; Fu, S.; Zhang, W.; Chen, F.; Wang, K.; Deng, H.; Zhang, Q.; Fu, Q. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 1425.
37. Nie, M.; Kalyon, D. M.; Fisher, F. T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 14886.
38. Xiang, D.; Harkin-Jones, E.; Linton, D. *RSC Adv.* **2014**, 4, 44130.

-
39. Liu, D.; Li, X.; Song, H.; Wang, P.; Chen, J.; Tian, Q.; Sun, L.; Chen, L.; Chen, B.; Gong, J.; Sun, G. *Eur. Polym. J.* **2018**, *99*, 18.
 40. Phulkerd, P.; Nakabayashi, T.; Iwasaki, S.; Yamaguchi, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47295.
 41. Li, L.; Li, C. Y.; Ni, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1692.
 42. Keller, A.; Machin, M. J. *J. Macromol. Sci. Part B* **1967**, *1*, 41.
 43. Odell, J. A.; Grubb, D. T.; Keller, A. *Polymer* **1978**, *19*, 617.
 44. Schrauwen, B. A. G.; Breemen, L. C. A. V.; Spoelstra, A. B.; Govaert, L. E.; Peters, G. W. M.; Meijer, H. E. H. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8618.
 45. 大坪泰文; 尾崎邦宏; 梶山千里; 小山清人; 高橋雅興; 土井正男; 升田利史郎; 松本孝芳 講座・レオロジー; 日本レオロジー学会 編; 高分子刊行: 京都, **1992**.

第2章 高分子溶融体中におけるカーボンナノチューブのブラウン運動とネットワーク構造

2-1 緒言

2-1-1 ナノ粒子のブラウン運動

ブラウン運動は、ナノサイズの微粒子が液体や気体中においてランダムに運動する現象である。ナノコンポジットの場合、熱や超音波の印加によってナノ粒子のブラウン運動を誘起することで、粒子の分散状態を変化させることが可能である。古くから、ブラウン運動は理論的¹かつ実験的²⁻⁸に研究されてきた。一般的に、球状ナノ粒子はブラウン運動によって並進拡散として物質移動し、拡散係数 (D) は Stokes-Einstein の式 ((式(2-1)) から計算できる。

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_m r} \quad (2-1)$$

なお、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 r は粒子の半径、 η_m はマトリクス粘度である。式(2-1)から、温度が高い、粒子サイズが小さい、またはマトリクス粘度が低いと、速く拡散することがわかる。粒子の拡散時間 (t_D) は、自身の半径 (r) と同距離を移動する時間として、以下のように定義されている (式(2-2))。

$$t_D \approx \frac{r^2}{D} = \frac{6\pi\eta_m r^3}{k_B T} \quad (2-2)$$

また、このような粒子分散系では、式(2-3) で定義されるペクレ数 (Pe) により挙動が異なる。

$$Pe = \frac{\eta_m r^3 \dot{\gamma}}{k_B T} \quad (2-3)$$

なお、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度である。すなわち、ペクレ数は流体力学的相互作用 (流動場の影響) と粒子のブラウン運動の比である。 $Pe > 1$ のとき、粒子の移動はブラウン運動よりも流動場の影

響を強く受ける。

Shikata ら^{3,5,6} は、剛体粒子の懸濁液中におけるブラウン運動の影響を調べている。彼らの報告によると、剛体粒子がブラウン運動を示すと懸濁液の弾性率はわずかに増加する。これは、粒子がせん断によって規則的に並んだ状態では粒子間相互作用が小さいものの、ブラウン運動によって動的平衡状態になると粒子間相互作用が無視できないためである。

2-1-2 ダイナミックパーコレーション

ポリマーに導電性ナノ粒子を添加した際、粒子がネットワーク構造を形成すると、そのポリマー材料は導電性を獲得する。ネットワーク構造の形成に粒子のブラウン運動が関与する場合を、特にダイナミックパーコレーションと呼ぶ。Wu ら⁹ によると、カーボンブラック (CB) 粒子は溶融高分子中、ブラウン運動によってネットワーク構造を形成する。彼らは、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) /CB をより高い温度で熱処理を施すと、パーコレーション時間 (ネットワーク構造を形成するまでに要した時間) が短縮することを報告している。

2-1-3 繊維状ナノ粒子のブラウン運動

Zhang ら¹⁰ は、導電性ナノ粒子である気相成長炭素繊維 (VGCF) を用い圧縮成形中におけるポリマーブレンド中のネットワーク構造の形成を観察し、この構造形成は温度と加熱時間に依存することを明らかにした。すなわち、温度が高いほど、また加熱時間が長いほど得られる成形体の導電性は高くなる。VGCF は繊維状であるため構造的に異方性を有することから、ブラウン運動によって並進拡散に加え回転拡散が生じる。この回転拡散の過程はナノ粒子の再分配であり、最終的に動的平衡状態であるネットワーク構造を形成する。式(2-4)に、剛直繊維の回転拡散係数 (D_r) を示す。

$$D_r = \frac{3k_B T \ln(l/d)}{\pi \eta_m l^3} \quad (2-4)$$

なお、 l は繊維の長さ、 d は直径である。VGCF と同様に繊維状のナノ粒子であるカーボンナノ

チューブ (CNT) は、直径がより小さいため、同じ体積分率の粒子を添加した場合を比較すると、 D_r はより高い値を示し、効率的にネットワークを形成できる¹。また、回転拡散のペクレ数 (Pe_r) も、並進拡散と同様に流体力学的相互作用とブラウン運動の競合で決定する (式(2-5))。

$$Pe_r = \frac{\dot{\gamma}}{D_r} = \frac{\pi \dot{\gamma} \eta_m l^3}{3 k_B T \ln(l/d)} \quad (2-5)$$

2-1-4 カーボンナノチューブのブラウン運動

Pötschke ら¹¹⁻¹³ は、ポリカーボネート (PC) に多層 CNT (MWCNT) を添加した際、添加量が増加するにつれて貯蔵弾性率と損失弾性率が、特に低せん断速度領域において著しく増加したと報告した。この弾性率の増加は、MWCNT が低せん断速度領域においてネットワーク構造を形成しているためであると考えられている。さらに、このネットワーク構造は良好な導電性を高分子材料に与えることが報告されている^{14,15}。MWCNT のネットワーク構造は、流動場によって MWCNT が配向した状態から、ブラウン運動によって動的平衡状態に戻る過程 (再分配) において生じる。しかしながら、再分配の過程をこれまでに詳細に研究した例はなく、材料設計上の問題となっていた。

2-1-5 目的

本章では、成形体中のナノフィラーのネットワーク構造を制御する方法として、成形時の温度と時間に着目した。PC と高密度ポリエチレン (HDPE) を用いて、高分子溶融体中で MWCNT がネットワーク構造を形成する過程を、溶融状態の弾性率の変化として評価した。具体的には、低温と高温それぞれにおいて弾性率を測定し、時間に対してプロットし、比較を行った。また、走査型電子顕微鏡により圧縮成形体中の MWCNT 分配状態を観察し、対応する試料の抵抗率を測定することで、熱処理温度が MWCNT の分配状態に与える影響を評価した。

2-2 実験

2-2-1 試料作製

本章では、PC (ビスフェノール-A ポリカーボネート; Panlite L-1225Y、帝人、メルトマスフローレート (MFR) = 11 g/10 分 (300 °C)) と HDPE (HJ590N、日本ポリエチレン、MFR = 40 g/10 分 (190 °C)) を用いた。数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) は、クロロホルムを溶離液、ポリスチレンを標準試料として使用したサイズ除去クロマトグラフィー (SEC) (HLC-8020、東ソー) により測定し、それぞれ $M_n = 1.9 \times 10^4$ (Da)、 $M_w = 9.7 \times 10^4$ (Da) であった。なお、試料の濃度は 1.0 mg/ml、測定温度は 40 °C であった。HDPE の M_n と M_w は、1,2,4-トリクロロベンゼンを溶離液、ポリエチレンを標準試料として 140 °C にて測定し、それぞれ $M_n = 8.7 \times 10^3$ (Da)、 $M_w = 4.9 \times 10^4$ (Da) であった。また、23 °C における PC と HDPE の密度はそれぞれ 1200 kg/m³ と 960 kg/m³ であった。20 wt.% の MWCNT (NT-7、保土谷化学工業) を添加した PC のマスターバッチと 3 wt.% 添加した HDPE のマスターバッチを原料とした。MWCNT は長さ $l = 10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ 、直径 $d = 40\text{--}80\text{ nm}$ 、密度 2300 kg/m³ である。本 MWCNT は、汎用的な混練条件において、PC や HDPE などの熱可塑性樹脂中ではバンドル構造を形成せずによく分散する¹⁴⁻¹⁷。

予め 120 °C にて 5 時間、真空乾燥を行った PC ペレットと PC/MWCNT (20 wt.%) マスターバッチを 30 cc のインターナルミキサー (IMC-1891、井元製作所) にて溶融混練し、MWCNT 濃度を 3 wt.% に薄めた。混練温度は 280 °C、ブレード回転数は 50 rpm、混練時間は 5 分であった。得られた PC/MWCNT (3 wt.%) と HDPE/MWCNT (3 wt.%) を、圧縮成形機 (Table-type testpress、テスター産業) を用いて圧縮成形し、厚み約 1 mm のフィルムを得た。PC 試料の加圧温度は 200 °C と 300 °C、HDPE 試料は 150 °C と 300 °C であった。3 分間 10 MPa で各温度にて圧縮した後、25 °C で冷却を行った。

2-2-2 測定

(1) 溶融粘弾性測定

MWCNT 添加が PC および HDPE の線形粘弾性に与える影響を調べるために、窒素雰囲気下、平行円板レオメータ (MR-500、UBM) を使用して溶融粘弾性の周波数依存性を

250 °Cで測定した。直径 25 mm パラレルプレートを用い、プレート間のギャップは約 1.0 mm とした。角周波数の範囲は 0.1–126 rad/s であった。

また、250 °C と 300 °C において、一定の角周波数 (1.0 rad/s) で PC/MWCNT (3 wt.%) の動的弾性率の時間成長曲線を得た。HDPE/MWCNT (3 wt.%) の場合は、150 °C または 250 °C において同様の条件下、測定した。

(2) 分子量測定

溶融粘弾性測定後の PC の熱劣化の程度を評価するために、PC/MWCNT (3 wt.%) 中の PC 分子量を、SEC を用いて測定した。測定前に、孔径 0.45 μm のフィルターを用いてろ過処理を行い、MWCNT を除去した。

(3) 走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) (S4100、日立製作所) を使用し、HDPE/MWCNT (3 wt.%) 中の MWCNT の分散状態を観察した。観察前に、液体窒素下で破断した試料の表面を OsO₄ でコーティングした。

(4) 抵抗率測定

低抵抗率計 (MCP-T610、三菱化学分析) を使用して、表面抵抗率 (ρ_s) と体積抵抗率 (ρ_v) を測定した。23 °C で各試料に対して 9 回測定を行い、平均値を計算した。なお、表面抵抗率と体積抵抗率はそれぞれ試料の単位面積 (1 cm²) あたりの表面抵抗値と試料の単位体積 (1 cm³) あたりの体積抵抗値であり、式(2-6)により算出した。

$$\frac{V}{I} = \rho_s \frac{x}{y} = \rho_v \frac{x}{yz} \quad (2-6)$$

なお、 V は電圧、 I は電流、 x は電極間距離、 y は電極の幅、 z は試料の厚みである。

2-3 結果と考察

2-3-1 溶融粘弾性の周波数依存性

Figure 2-1 に PC/MWCNT (3 wt.%) と HDPE/MWCNT (3 wt.%) の溶融粘弾性 (貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'')) の角周波数 (ω) 依存性を示す。300 °C にて圧縮成形した試料を用い、250 °C で測定したところ、両試料の両弾性率において、低周波数領域に第二平坦部が現れた。これは MWCNT のネットワーク構造に起因している。すなわち、溶融 PC と HDPE 中において MWCNT の粒子間相互作用が存在することを示唆している^{18,19}。

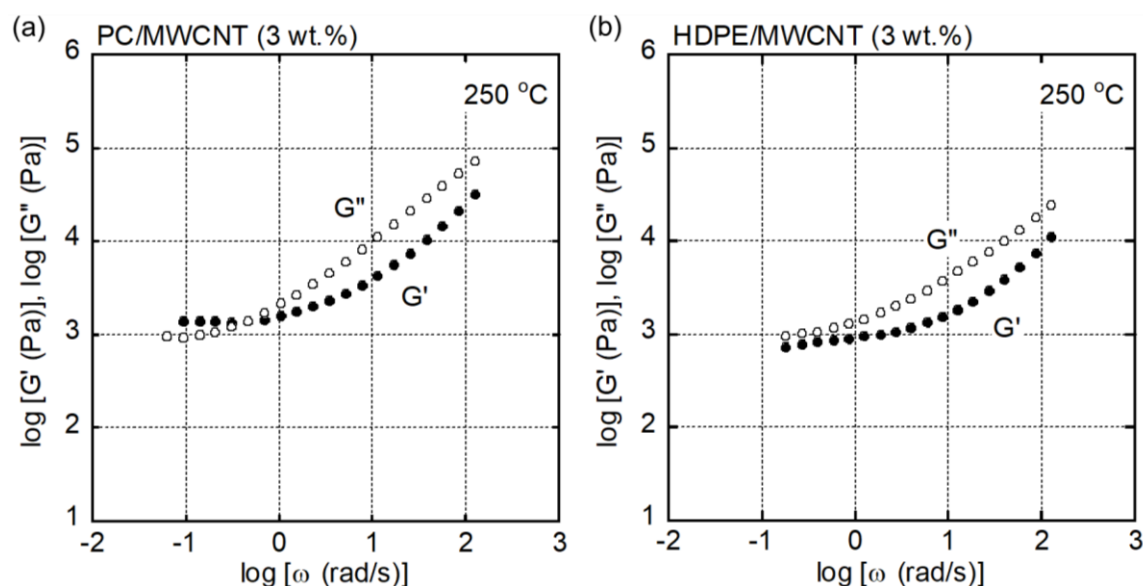


Figure 2-1 250 °C における (a) PC/MWCNT (3 wt.%) と (b) HDPE/MWCNT (3 wt.%) の貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'') の周波数依存性

剛体粒子分散系の溶融粘弾性の第二平坦部は、マトリクスの粘度、粒子濃度、粒子形状、および両相間の界面張力に依存する²⁰。マトリクスのゼロせん断粘度が低くなるほど²¹、また粒子添加量が多くなるほど平坦部はより高周波数領域 (より短い観測時間) から現れる。界面張力については、値が高い、すなわちマトリクスに対して濡れにくい粒子を添加したときにより現れやすい。形状に関しては、球状粒子よりも繊維状粒子が容易に粒子間相互作用を示す。Mason は、粒子間相互作用が生じる臨界体積分率 (Φ_{crit}) を以下の式(2-7)で表した²²。

$$\Phi_{crit} = \frac{3}{2(l/d)^2} \quad (2-7)$$

l/d は繊維状粒子のアスペクト比を表す。これに従い、Kerekesら^{23,24}は粒子間相互作用の寄与を以下の指標 (N) により表した (式 2-8)。

$$N = \frac{2}{3}\Phi(l/d)^2 \quad (2-8)$$

N は直径 l の球状の空間に存在する繊維状粒子の数、 Φ は粒子の体積分率である。 $N > 1$ のとき粒子間相互作用を無視できなくなる。本研究において用いた MWCNT ($l = 10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d = 40\text{--}80\text{ nm}$) のアスペクト比は 125–500 であり、3 wt.% の MWCNT 添加は第二平坦部を示すのに十分な濃度であったと考えられる。

また、粒子の形状と粒子間相互作用の程度は、排除体積効果によっても説明が可能である (Figure 2-2)²⁰。排除体積とは、ある粒子の周りに他粒子が入り込めない体積である。

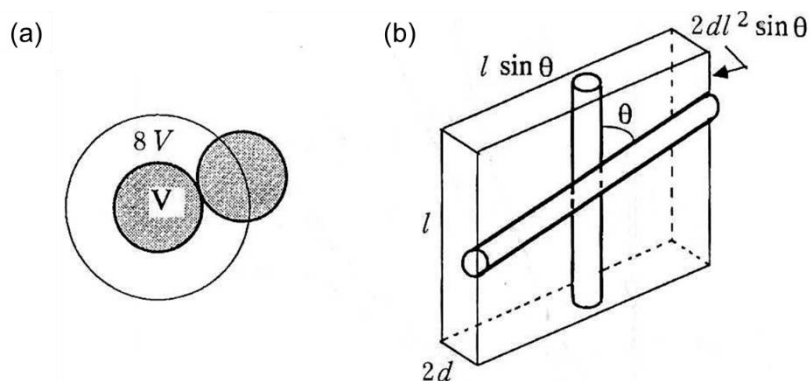


Figure 2-2 (a) 球状粒子と (b) 繊維状粒子の排除体積効果²⁰

半径 a の球状粒子に同サイズの球状粒子が近づくとき、それらの距離は $2a$ が限界である。すなわち、球状粒子一個分の体積を V とすると、他粒子が入り込めない体積は $8V$ であり、粒子一個あたりにすると $4V$ である。一方、長さ l 、直径 d の繊維状粒子に他の繊維状粒子が角度 θ で

近づくと、この粒子が入り込めない体積は $2dl^2 \sin^2 \theta$ の平行六面体の体積である。したがって、繊維状粒子の排除体積は、繊維状粒子一個分の体積を V' とすると

$$\frac{1}{2} \frac{\int_0^\pi 2dl^2 \sin^2 \theta d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta d\theta} = \frac{l}{d} V' \quad (2-9)$$

と見積もることができる。 $l \gg d$ のとき繊維状粒子の排除体積は非常に大きくなる。排除体積が大きいということは、粒子間相互作用を生じる粒子の数が多いということである。

2-3-2 動的弾性率の時間成長曲線

Figures 2-3 に、圧縮成形 (200 °C) によって得た PC/MWCNT (3 wt.%) の 250 °C および 300 °C における G' および G'' の時間成長曲線を示す。 G' および G'' の値は、レオメータ内の滞留時間、すなわち熱処理時間 (t_a) とともに徐々に増加したが、低温 (250 °C) 測定において両弾性率が一定になるまでにより長い時間を要した。高温測定 (300 °C) において、弾性率変化があまり確認できないのは、回転拡散によってネットワーク構造を形成するまでの時間が、この温度では非常に短いからである。なお、図中の実線は後述の式によるフィッティング曲線である。

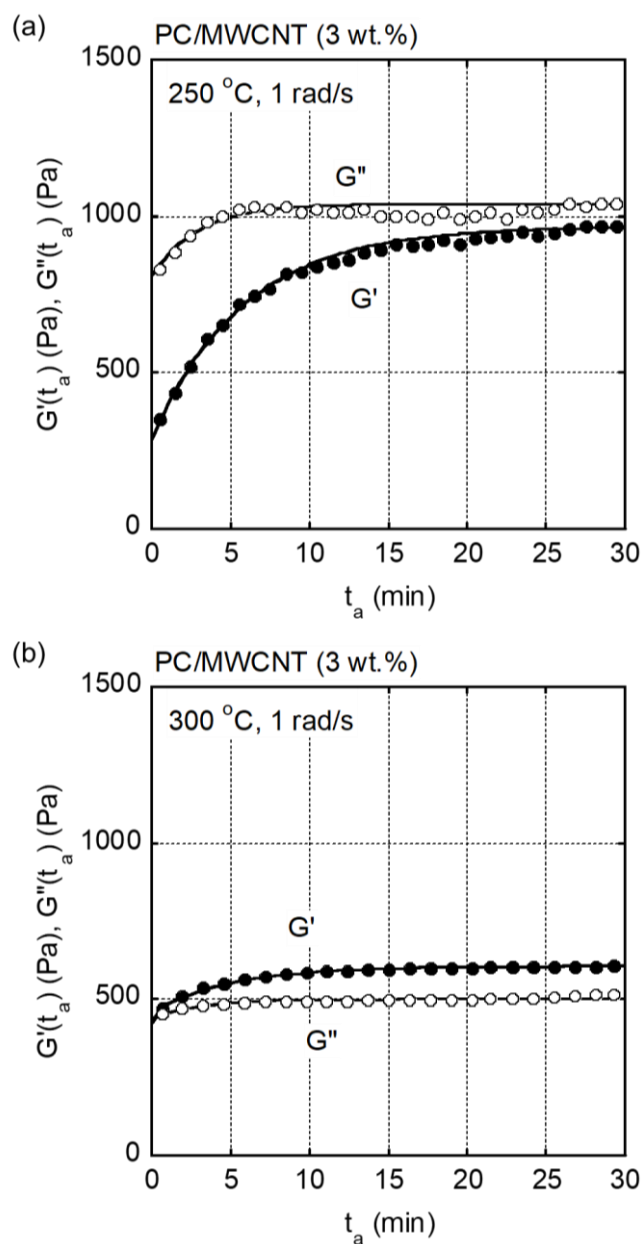


Figure 2-3 (a) 250 °C および (b) 300 °C における PC/MWCNT (3 wt.%) の
貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') の時間成長曲線
(実線は式(2-10)を用いたフィッティング曲線)

前述したように、回転拡散係数は温度とマトリクスの粘度に依存する。熱をかけると、PCは分子切断し、分子量が低下して粘度が低くなる。そこで、弾性率測定中におけるPCの熱劣化による粘度低下の温度依存を評価した。すなわち、200 °C および 300 °C で熱処理を施した試料を用いて SEC 測定を行った。結果を Figure 2-4 に示す。図から明らかなように、二つの試料間

で分子量と分子量分布にほとんど差がないことが判明した。したがって、本測定条件における回転拡散は、PC の熱劣化による粘度低下には起因しない。

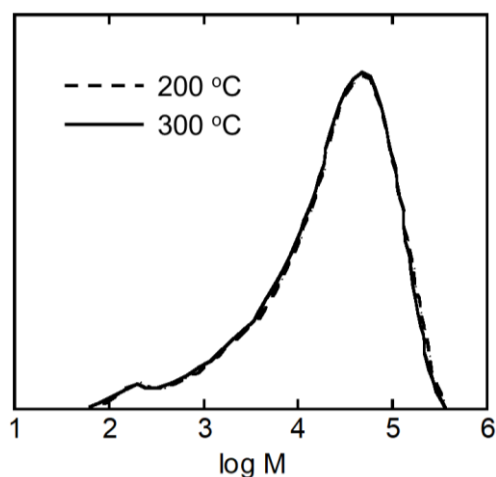


Figure 2-4 200 °C および 300 °C で熱処理を施した PC/MWCNT (3 wt.%) の分子量分布

2-3-3 カーボンナノチューブの配向緩和の特性時間

これまでの結果は、弾性率の時間成長曲線が MWCNT ネットワーク構造の形成によって決定されることを示唆している (Figure 2-5)。

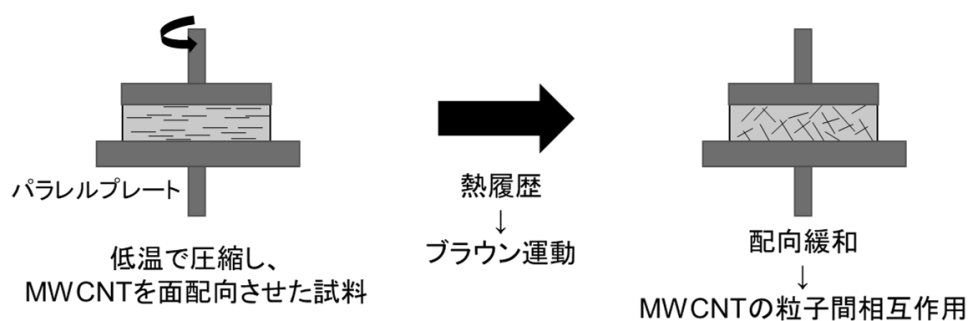


Figure 2-5 レオメータ内におけるカーボンナノチューブの配向緩和

すなわち、圧縮成形中に印加した二軸伸長流動は、先行研究¹⁶にて明らかにしたように、MWCNT を面配向させ、MWCNT の粒子間相互作用を小さくする。続くレオメータ内における熱履歴でブラウン運動が生じ、配向が緩和したことにより MWCNT はネットワーク構造を形成

する。なお、300 °C で圧縮した PC/MWCNT (3 wt.%) は、弾性率の時間変化は確認されなかった。これは、試料調製中に 300 °C で熱処理を施した際に、MWCNT が速やかに平衡状態に再分配したことを示している。

Figures 2-3 中の G' と G'' の時間成長曲線は、実線で示したように、次の簡単な式で表すことができる (式(2-10))。

$$G(t_a) = G_i + (G_{eq} - G_i) \left[1 - \exp\left(-\frac{t_a}{\tau_a}\right) \right] \quad (2-10)$$

G_i と G_{eq} はそれぞれ一定周波数における G' または G'' の初期値 ($t_a = 0$) と平衡状態の値 ($t_a = \infty$) である。同様の式はせん断履歴を受けた低密度ポリエチレンの弾性率回復曲線を説明する報告にて提案されている^{25,26}。また、 $(G_{eq} - G_i)$ は、平衡状態と初期の弾性率の差を表し、これは試料調製時の条件で決まる。したがって、熱処理中のブラウン運動は、たった一つのパラメータである τ_a のみで表すことができる。これは、配向緩和の特性時間ととらえることが可能である。なお、 τ_a を算出したところ、250 °C 測定では 348 秒、300 °C 測定では 234 秒であった。低温 (250 °C) 測定における値がより長く、これにはマトリックスの温度による粘度変化が重要な役割を果たす。

Figures 2-6 に、150 °C の圧縮成形によって得た HDPE/MWCNT (3 wt.%) の 150 °C および 250 °C における G' および G'' の時間成長曲線を示す。

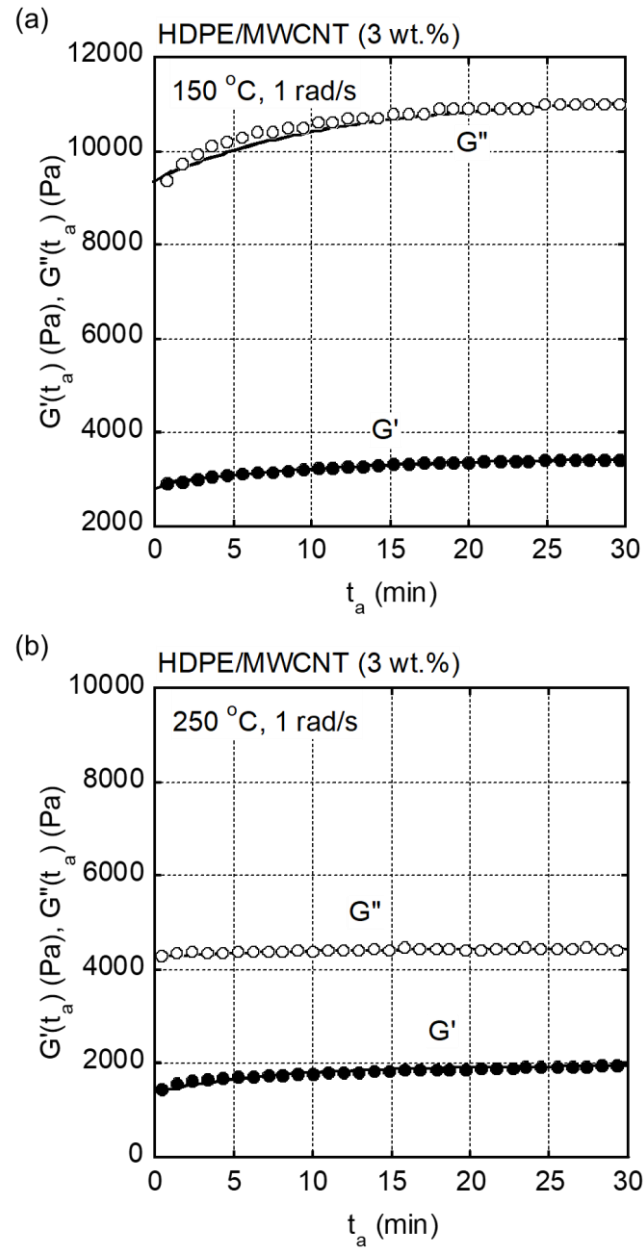


Figure 2-6 (a) 150 °C および(b) 250 °C における HDPE/MWCNT (3 wt.%) の
貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') の時間成長曲線
(実線は式(2-10)を用いたフィッティング曲線)

PC/MWCNT (3 wt.%) と同様に、両弾性率の値は、レオメータ内の滞留時間が長くなるにつれて徐々に増加した。この挙動を、式(2-10)によって図中にフィッティングしたところ (実線)、低温 (150 °C) での両弾性率は、高温 (250 °C) での弾性率と比較して、広範囲の熱処理時間にわたる増加を示した。また、 τ_a の値は 150 °C 測定では 690 秒、250 °C 測定では 450 秒であった。

2-3-4 マトリックスの活性化エネルギー

HDPE/MWCNT (3 wt.%) の τ_a の温度依存性は PC/MWCNT (3 wt.%) よりも小さかった。これは、PC と HDPE の流動の活性化エネルギーの違いに起因していると考えられる。回転拡散は、マトリックスのゼロせん断粘度 (η_0) の影響を受ける ($\eta_m = \eta_0$)。Figure 2-7 に PC 単体と HDPE 単体それぞれの溶融粘弾性の周波数依存性を示し、各試料、各温度における η_0 を式(2-11)より計算した。結果を Table 2-1 に示す。

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \quad (2-11)$$

Table 2-1 PC と HDPE のゼロせん断粘度

	η_0 (Pa s)			
	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C
PC	-	31,000	1,200	290
HDPE	1,100	-	320	160

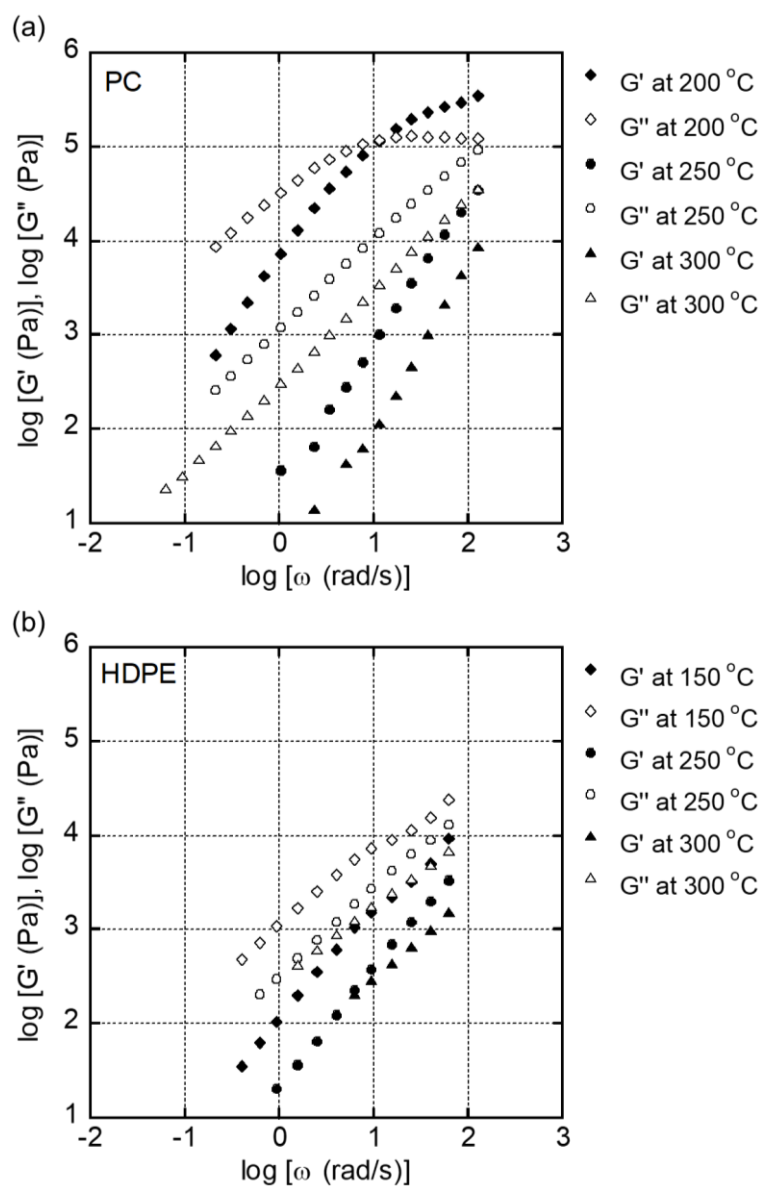


Figure 2-7 (a) PC および (b) HDPE の
貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'') の周波数依存性

Figure 2-8 は両試料の合成曲線である。式(2-12)を用いて、両試料の流動の活性化エネルギー (ΔH^*) を求めた。

$$\ln a_T = \frac{\Delta H^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \quad (2-12)$$

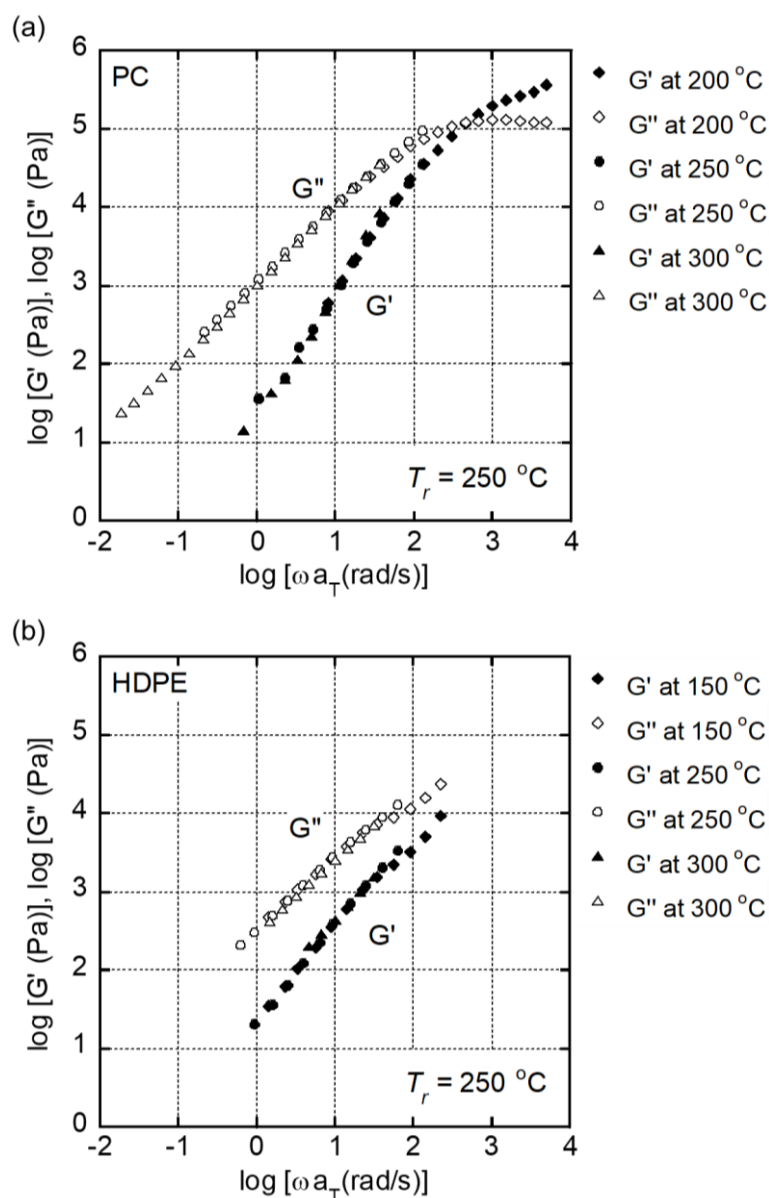


Figure 2-8 (a) PC と (b) HDPE の合成曲線 (基準温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$)

なお、 a_T はシフトファクター、 R は気体定数、 T は測定温度、 T_r は基準温度である。PC、HDPEの活性化エネルギーはそれぞれ 112 kJ/mol 、 26 kJ/mol であった。したがって、HDPEの活性化エネルギーが低い^{27,28}ため、温度依存性が小さい。

2-3-5 走査型電子顕微鏡による観察

MWCNT 分散に対する熱処理温度の影響を調べるために、150 °C および 300 °C においてそれぞれ圧縮成形した HDPE/MWCNT (3 wt.%) の破断面を、SEM を用いて観察した。Figure 2-9 から明らかなように、HDPE 中の MWCNT は低温 (150 °C) にて圧縮した際は、圧縮方向と垂直に、すなわち流動方向と平行に配向しているが、高温 (300 °C) にて圧縮した際は、ランダムな方向を向いている。同様の現象は先行研究^{15,17}においても報告されている。弾性率成長曲線の結果と同様に、これらの結果は熱処理過程における MWCNT のネットワーク構造の成長が、MWCNT の回転拡散、すなわちブラウン運動によることを示唆している^{14,16,29,30}。さらに、MWCNT 構造の温度による違いは回転拡散係数 (D_r) から考察できる。Table 2-1 より、HDPE の η_0 は 150 °C で 1100 Pa s、300 °C で 160 Pa s であった。すなわち、式 (2-4)から、300 °C の D_r は 150 °C の約 10 倍である。このように、MWCNT の速い回転拡散が、ランダムな MWCNT 分散の要因である。

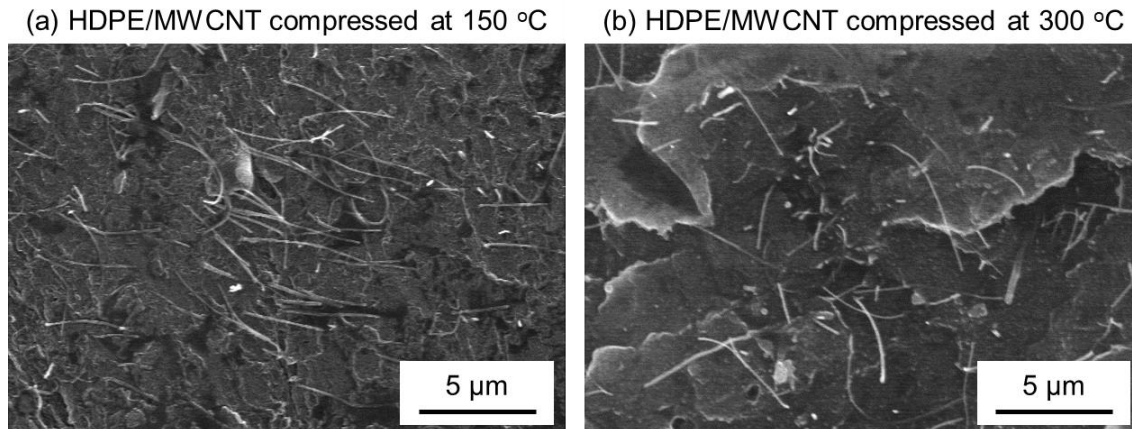


Figure 2-9 (a) 150 °C および (b) 300 °C にて圧縮成形した HDPE/MWCNT (3 wt.%) 破断面の走査型電子顕微鏡画像 (上下方向が圧縮方向)

2-3-6 導電性の評価

高分子溶融物中における、MWCNT のブラウン運動によるネットワーク構造の形成は、材料に導電パスを与える。すなわち、材料の導電性は、適切な熱履歴や流動履歴などの熱処理条件を選択することによって大幅に改善できる。150 °C および 300 °C で圧縮した HDPE/MWCNT (3 wt.%) フィルムの抵抗率を室温 (約 25 °C) において測定した。Table 2-2 は、各試料の表面抵抗率と体積抵抗率を示している。300 °C で圧縮成形した試料は、両抵抗率がより低い、すなわち導電性が高かった。この結果は MWCNT のネットワーク構造の形成に起因している。

Table 2-2 150 °C および 300 °C で圧縮成形した HDPE/MWCNT (3 wt.%) の表面抵抗率と体積抵抗率

圧縮温度 (°C)	表面抵抗率 ($\Omega/\text{sq.}$)	体積抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)
150	2.2×10^3	1.6×10^2
300	9.4×10	7.9

2-4 結言

高分子溶融体中の MWCNT のブラウン運動による平衡状態への再分配について研究した。圧縮成形を行うと、試料中の MWCNT は、二軸伸長流動により面配向、すなわち平衡状態であるネットワーク構造 (ランダム配向) から逸脱していた。ガラス転移温度または融点以上の温度で試料を熱処理したところ、ブラウン運動によりランダム配向に再分配した。再分配の過程は、溶融粘弾性の測定によって観察でき、弾性率の成長は、たった一つの特性時間を用いた式により表現することができる。この特性時間は、ブラウン運動による MWCNT の再分配に必要な時間であり、高温の熱処理ではより短い値を示した。MWCNT のような繊維状ナノフィラーは、配向により材料に物性に異方性を与え、また、導電性フィラーのランダム配向は導電パスとなる。したがって、高分子溶融体中におけるナノフィラーのブラウン運動を、溶融状態における弾性率として定量化し時間の関数として扱った本研究は、繊維状ナノフィラー含有コンポジット設計時に有用な知見となり得る。

参考文献

1. Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Oxford University Press: Oxford, **1986**.
2. Krieger, I. M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1972**, *3*, 111.
3. Shikata, T.; Pearson, D. S. *J. Rheol.* **1994**, *38*, 601.
4. Brady, J. F. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 472.
5. Shikata, T.; Niwa, H.; Morishima, Y. *J. Rheol.* **1998**, *42*, 765.
6. Watanabe, H.; Yao, M.; Osaki, K.; Shikata, T.; Niwa, H.; Morishima, Y. *Rheol. Acta* **1999**, *38*, 2.
7. Igarashi, K.; Norisuye, T.; Kobayashi, K.; Sugita, K.; Nakanishi, H.; Tran-Cong Miyata, Q. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 203506.
8. Konno, T.; Norisuye, T.; Sugita, K.; Nakanishi, H.; Tran-Cong Miyata, Q. *Ultrasonics* **2016**, *65*, 59.
9. Wu, G.; Asai, S.; Zhang, C.; Miura, T.; Sumita, M. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 1480.
10. Zhang, C.; Wang, P.; Ma, C. A.; Wu, G.; Sumita, M. *Polymer* **2006**, *47*, 466.
11. Pötschke, P.; Fornes, T. D.; Paul, D. R. *Polymer* **2002**, *43*, 3247.
12. Pötschke, P.; Abdel-Goad, M.; Alig, I.; Dudkin, S.; Lellinger, D. *Polymer* **2004**, *45*, 8863.
13. Abdel-Goad, M.; Pötschke, P. *J. Non-newton. Fluid Mech.* **2005**, *128*, 2.
14. Yoon, H.; Okamoto, K.; Yamaguchi, M. *Carbon* **2009**, *47*, 2840.
15. Wiwattananukul, R.; Fan, B.; Yamaguchi, M. *Compos. Sci. Technol.* **2017**, *141*, 106.
16. Yoon, H.; Okamoto, K.; Umishita, K.; Yamaguchi, M. *Polym. Compos.* **2011**, *32*, 97.
17. Fan, B.; Wiwattananukul, R.; Yamaguchi, M. *Eur. Polym. J.* **2017**, *96*, 295.
18. Tenma, M.; Yamaguchi, M. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 1441.
19. Yokohara, T.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. *J. Rheol.* **2011**, *55*, 1205.
20. 松本孝芳 分散系のレオロジー; 高分子刊行会: 京都, **1997**.
21. Graebling, D.; Muller, R.; Paliarne, J. F. *Macromolecules* **1993**, *26*, 320.
22. Mason, S. *Tappi* **1954**, *37*, 494.

23. Kerekes, R. J.; Soszynski, R. M.; Tam, D. P. A. *Papermaking Raw Materials*; Punton, V., Ed.; Mechanical Engineering Publications: London, **1985**.
24. Kerekes, R. J.; Schell, C. J. *J. Pulp Pap. Sci.* **1992**, *18*, 32.
25. Yamaguchi, M.; Gogos, C. G. *Adv. Polym. Technol.* **2001**, *20*, 261.
26. Yamaguchi, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 1078.
27. Vega, J. F.; Santamaría, A.; Muñoz-Escalona, A.; Lafuente, P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3639.
28. Seemork, J.; Itoh, T.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. *J. Soc. Rheol. Japan (Nihon Reoroji Gakkaishi)* **2016**, *44*, 23.
29. Doan, V. A.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. *Compos. Part B* **2012**, *43*, 1218.
30. Yamaguchi, M.; Hachiya, Y.; Yoon, H.; Wiwattananukul, R.; Nobukawa, S. *J. Mat. Test. Res. Assoc. Japan* **2015**, *60*, 140.

第3章 カーボンナノチューブからの結晶化を利用した高剛性材料の設計

3-1 緒言

3-1-1 結晶性高分子の分子配向

結晶性高分子は、その高い剛性や強度から主に包装フィルムやコンテナ等に使用されている。包装フィルムに関しては、材料中の高分子鎖の配向状態によって力学特性に異方性が生じるため¹⁻⁶、フィルム成形時の構造制御が重要となる。結晶性高分子の物性は結晶化度によって決まり、さらにその異方性は分子配向に依存する。一部のスーパー繊維を除くと結晶性と配向度が極限值よりも著しく低いいため、成形体の弾性率は完全結晶の理論値を大きく下回る。

3-1-1-1 結晶性高分子のシシカバブ構造

分子鎖がシシカバブ構造⁷⁻⁹ (Figure 3-1) を形成すると、成形体の弾性率が急激に高くなることが知られている。シシカバブ構造は、まず流動方向に伸長鎖結晶（伸び切り鎖結晶／シシ）が生成し、それを核としてラメラが垂直方向に成長することで得られる。したがって、全体として分子鎖が高度に配向した構造となっている。

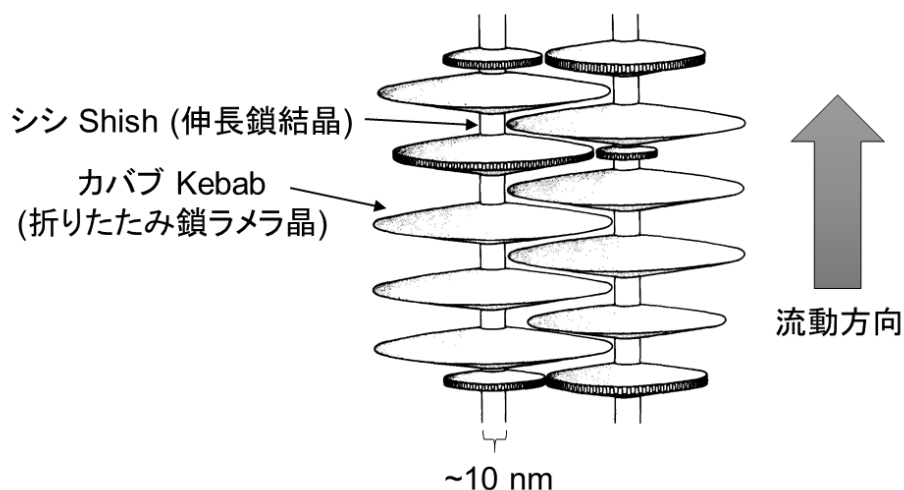


Figure 3-1 シシカバブ構造⁸

3-1-1-2 ポリエチレンのシシカバブ構造

汎用的な結晶性高分子の一つであるポリエチレン (PE) は、熔融延伸後の冷却過程において斜方晶を形成する。さらに、PE は高度な延伸条件では Row-nucleated structure と呼ばれるシシカバブ構造を形成し、これはカバブの成長方法に応じて *a*-構造 (Keller–Machin type I) と *c*-構造 (Keller–Machin type II) の二種類に分類できる (Figure 3-2)⁹。両構造ともにシシが流動方向に配向しており、カバブの成長方向 (ラメラの長軸) は流動方向と垂直な方向 (*b*-軸) である。*a*-構造のラメラは捻じれながら成長するが、球晶のラメラのような規則的な捻じれではなく、流体力学的な応力を受けるため厚みの薄い方が選択的に流動方向に配向する。その結果、ラメラの幅方向 (*a*-軸) が流動方向に配向する。一方、*c*-構造は、ラメラ内の分子鎖 (*c*-軸) が流動方向に配向しているため、全体として分子配向がより顕著な構造である。

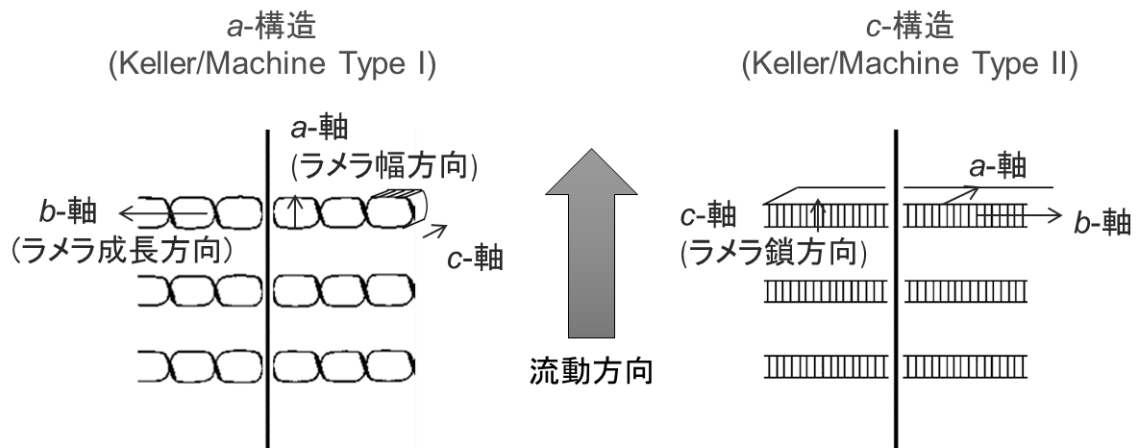


Figure 3-2 ポリエチレンのシシカバブ構造⁹

PE の *a*-構造と *c*-構造は、二次元広角 X 線回折像および方位角分布にて容易に判別可能である (Figure 3-3)。図に示すように、PE の測定からは主に(110)、(200)、(020)面の三種類の回折像が得られる (括弧内の数字はミラー指数)。*c*-構造は全ての回折像で 90°および 270°、すなわち赤道上に極大ピークを示すが、*a*-構造がやや特徴的であり、(110)面で赤道上に割れた二つのピークを示し、(200)面で 0°と 180°、すなわち子午線上に極大を示す。(020)面のみ *c*-構造と共通している。

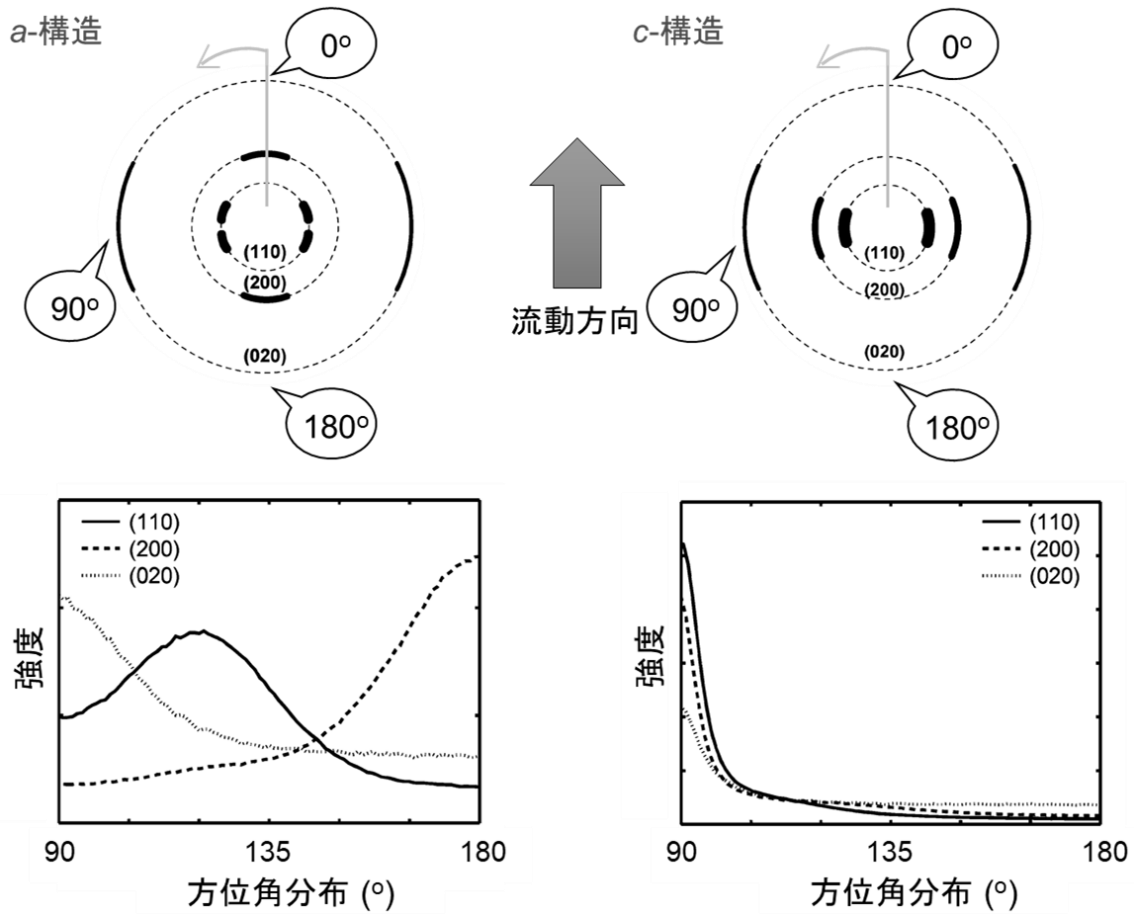


Figure 3-3 シシカバブ構造を形成したポリエチレンの二次元 X 線回折像と方位角分布⁹

3-1-1-3 超高分子量成分添加による伸長鎖結晶の形成

一般的に、*a*-構造は比較的低いひずみ速度領域において得られ、*c*-構造は高いひずみ速度で結晶化を促進した状況下において得られる (Figure 3-4)。材料や成形条件によって異なるシシカバブ構造が形成されるが、構造形成の初期段階はシシの形成であることは、両構造に共通している¹⁰。

最近の報告から、ラウスの緩和時間 (τ_R) がひずみ速度 ($\dot{\gamma}$) の逆数より長い超高分子量成分の存在が、シシの形成を容易にすることが明らかになった¹¹⁻¹⁹ (式(3-1))。なお、ラウスの緩和時間は分子量 (M) の二乗に比例する (式(3-2))。

$$\tau_R > \dot{\gamma}^{-1} \quad (3-1)$$

$$\tau_R \propto M^2 \quad (3-2)$$

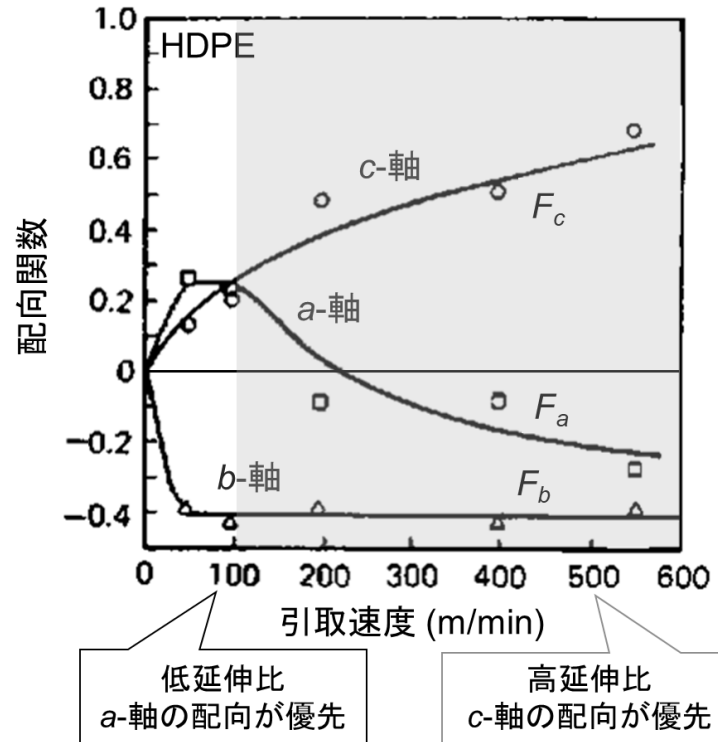


Figure 3-4 各方向への配向関数と延伸比の関係¹⁰

伸長により分子鎖に与えた変形は二つの緩和機構 (ラウス緩和 (Figure 3-5) とレプテーション緩和 (Figure 3-6)) によって平衡状態に戻る (Figure 3-7)。ラウス緩和は、伸長やせん断によって生じた分子鎖の変形が平衡状態まで収縮する現象である。レプテーション緩和は、分子鎖間のからみ合いを考慮する際に、一つの分子鎖が管内に存在すると仮定し、分子鎖が管から抜け出す運動を言う。レプテーション運動の緩和時間 (τ_{rep}) は分子量の約三乗に比例する (式(3-3))。

$$\tau_{rep} \propto M^3 \quad (3-3)$$

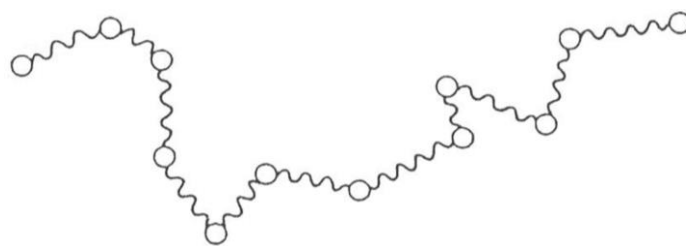


Figure 3-5 ラウス緩和モデル²⁰

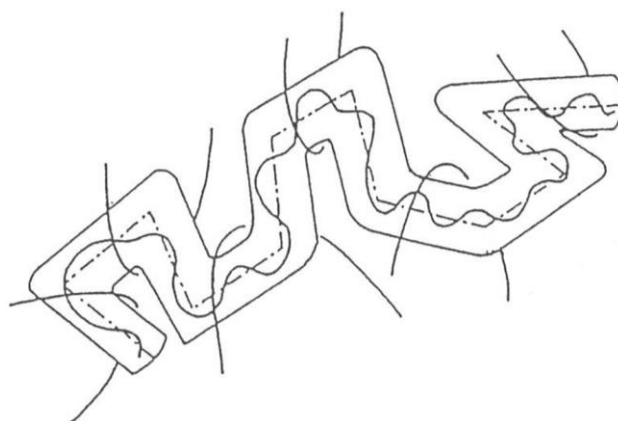


Figure 3-6 レプテーション緩和モデル²⁰

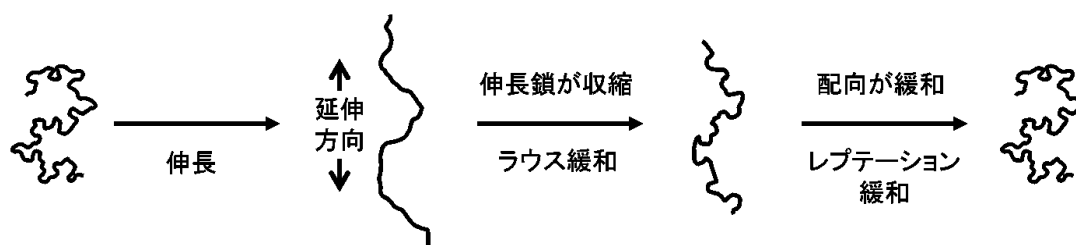


Figure 3-7 ラウス緩和とレプテーション緩和

Keum ら¹³は、高密度 PE (HDPE) に超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) を 2.0 wt.% 添加すると、流動を止めた後の等温結晶化においてシシカバブ構造を形成しやすくなることを報告した。しかし、工業的には超高分子量成分を均一に分散することは極めて困難であるため、高度に分子配向した試料を得るためには、高いひずみ速度を用いて成形する必要がある¹⁰。

3-1-2 繊維状結晶核剤

繊維状粒子の直径がナノオーダーかつ結晶核剤として働くとき、その繊維は超高分子量成分のように“シシ”としての役割を果たし、高分子固体の構造と物性に大きく影響を与えることがわかっている²¹⁻²⁷。Yamasakiら²⁸は、ソルビトール誘導体の一種でありアイソタクチックポリプロピレン (PP) の結晶核剤として働く 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene)-sorbitol (DMDBS) が、高分子溶融体中に溶解した後の冷却過程において直径約 10 nm の繊維状結晶として析出することを発見した²⁹⁻³¹。さらに、Phulkerdら²⁶は、流動方向に配向した押出物中の DMDBS 繊維が PP のシシとして働くことにより、PP の分子配向が向上することを見出した (Figure 3-8)。

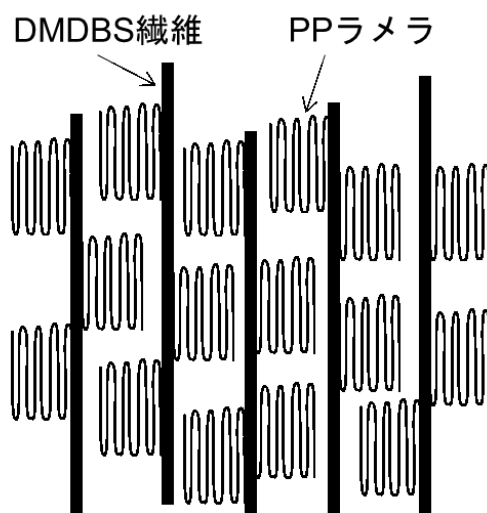


Figure 3-8 PP のシシとして働く DMDBS 繊維

3-1-3 目的

本章では、HDPE に対する多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の核形成能力に着目し、流動場におけるシシカバブ構造の形成に対する影響を調査した。MWCNT は、導電性付与や弾性率向上といったナノフィラーとしての役割に加え、いくつかの結晶性高分子の結晶核剤として働くこともわかっている^{32,33}。その場合、マトリクスの結晶性や分子配向も高めることがある^{25,34,35}。しかし、流動場における結晶化促進の効果についてはほとんど検討が行われておらず³⁶⁻³⁸、MWCNT 表面上で成長したマトリクスの結晶構造の詳細も不明である³⁹。

一般的に、MWCNTのような剛直繊維は、一軸伸長流動を与えると流動方向に容易に配向する。成形体の配向度を向上するためには、MWCNT自身の配向を保つ必要があるが、前章において、MWCNTの配向緩和はある程度時間を要することがわかった。温度やマトリクスの種類など条件によるが、例えば、HDPEのような比較的ゼロせん断粘度の低いポリマー中において、面配向したMWCNTは、高温 (250 °C) での熱処理において、平衡状態に達するまでに450秒かかった。すなわち、MWCNTは、汎用的な成形条件において配向緩和しないと考えられる。したがって、ごく少量のMWCNTを添加したHDPEに流動場を与えると、流動方向に強く分子配向した成形体を得られるのではないかと考えた。得られた複合体の構造を調査することで、流動場においてナノ繊維がHDPEの結晶化に与える効果を明らかにする。

3-2 実験

3-2-1 試料作製

本章では、HDPE (HJ590N、日本ポリエチレン、メルトマスフローレート (MFR) = 40 g/10 分 (190 °C)) を用いた。数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) について、1,2,4-トリクロロベンゼンを溶離液、PE を標準試料として 140 °C で測定したところ、それぞれ $M_n = 8.7 \times 10^3$ (Da)、 $M_w = 4.9 \times 10^4$ (Da) であった。23 °C における HDPE の密度は 960 kg/m³ であった。なお、3.0 wt.% の MWCNT (NT-7、保土谷化学工業) を添加した HDPE マスターバッチを試料とした。MWCNT は長さ 10–20 μm、直径 40–80 nm、密度 2300 kg/m³ である⁴⁰。

HDPE ペレットと HDPE/MWCNT (3.0 wt.%) マスターバッチを 30 cc のインターナルミキサー (Labo-Plastmill、東洋精機) にて熔融混練し、MWCNT 濃度を 0.1–1.0 wt.% に薄めた。混練温度は 160 °C、ブレード回転数は 50 rpm、混練時間は 5 分であった。作製した複合体と比較試料としての HDPE 単体を、圧縮成形機 (Table-type testpress、テスター産業) を用いて圧縮成形し、厚み約 1 mm のフィルムを得た。温度 300 °C、圧力 10 MPa の条件を 3 分間保持した後に、25–30 °C で冷却を行った。作製したフィルムは、レオロジー測定やキャピラリーレオメータによる押出成形等に用いた。

キャピラリーレオメータ (140 SAS-2002、安田精機) を用いて 160 °C、管壁における見かけのせん断速度 36.5 s⁻¹ および 1000 s⁻¹ で押出成形を行った (Figure 3-9)。長さ (L) (mm) /直径 (D) (mm) がそれぞれ 3/1、20/1、40/1 の円筒ダイを使用した。ダイの流入角は 180° とした。延伸せずに約 23 °C の室温下で冷却した押出ストランドは、滑らかな表面で均一な直径を有していた。回収したストランドは、示差走査熱量測定、二次元広角および小角 X 線測定と動的引張弾性率による構造評価に使用した。

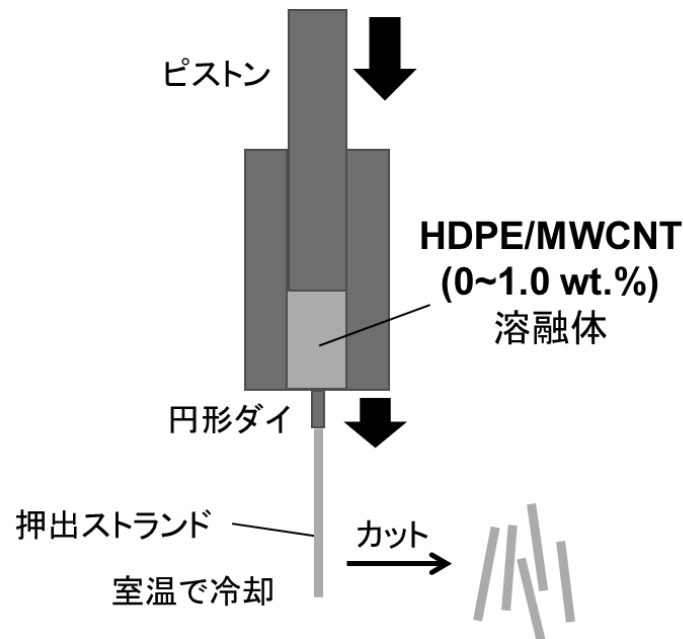


Figure 3-9 本章で用いたキャピラリーレオメータの模式図

3-2-2 測定

(1) 溶融粘弾性測定

MWCNT 添加が HDPE の線形粘弾性に与える影響を調べるために、窒素雰囲気下、平行円板レオメータ (AR2000ex、TA インストルメンツ) を使用して、溶融粘弾性の周波数依存性を 160 °C で測定した。HDPE 単体にはコーンプレート (コーン直径 25 mm、コーン角度 4°) を使用し、HDPE/MWCNT には平行プレート (直径 25 mm) を使用した。角周波数の範囲は 0.01–628.3 rad/s であった。

(2) 定常流せん断応力測定

$L/D = 20/1$ の円筒ダイを取り付けたキャピラリーレオメータを用いて、各試料の定常流せん断応力を 160 °C で測定した。なお、試料は粘度が低いためダイ入口と出口の圧力損失は大きくないと思われる。したがって、Bagley 補正は施していない。また、Rabinowitsch 補正を施しておらず、すなわち、管壁での見かけのせん断速度を用いている。

(3) 示差走査熱量測定

窒素雰囲気下、示差走査熱量計 (DSC) (DSC8500、パーキンエルマー) を用いて、各試料の HDPE の結晶化温度 (T_c) を評価した。230 °C で 3 分間保持し、結晶を完全に熔融した後、約 10 mg の試料を 10 °C/分の降温速度、約 1 mg の試料を 100 °C/分の降温速度で 50 °C まで下げた。

(4) 冷却速度評価

キャピラリー押出の際に、赤外線サーモカメラ (FLIR C2、FLIR システムズ) を用いてストランドの冷却速度を評価した。カメラの誤差は ± 2 °Cで、ピクセルは 4800 である。Figure 3-10 は本カメラにてキャピラリーレオメータにおける試料の押出の様子を撮影した画像である。

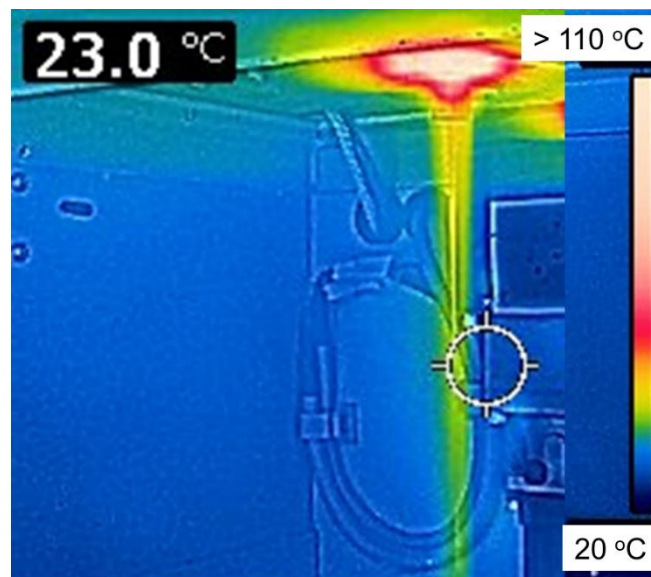


Figure 3-10 サーモカメラにて撮影したキャピラリーレオメータ

(5) 走査型電子顕微鏡観察

押出ストランド中における MWCNT の分散状態を調べるために、走査型電子顕微鏡 (SEM) (S4100、日立製作所) を使用して押出ストランドの破断面を観察した。液体窒素中、流動方向と平行な面で試料を破断し、OsO₄ でコーティングした。

(6) 二次元広角 X 線回折／小角 X 線散乱測定

各押出ストランド中における HDPE の結晶性や配向状態を評価するために、二次元広角 X 線回折 (2D-WAXD) および二次元小角 X 線散乱 (2D-SAXS) 測定を行った。イメージングプレートを取り付けた XRD 測定機器 (SmartLab、リガク) を用い、電流と電圧はそれぞれ 45 kV および 200 mA で、グラファイト単色 $\text{CuK}\alpha$ 放射線をストランドに入射した。露光時間は、2D-WAXD では 1 分、2D-SAXS では 30 分であった。

(7) 動的引張弾性率測定

MWCNT 添加が押出ストランドの引張弾性率に与える影響を調べるために、動的粘弾性装置 (Rheogel-E4000、UBM) によって動的引張弾性率を測定した。20 °Cにおいて、10 Hz の周波数で線形領域の正弦波ひずみを押出ストランドの流動方向と平行に加えた。

3-3 結果と考察

3-3-1 複合体の評価

3-3-1-1 溶融粘弾性の周波数依存性

Figure 3-11 に、160 °C における HDPE/MWCNT (0–1.0 wt.%) の溶融粘弾性 (貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'')) の角周波数 (ω) 依存性を示す。MWCNT 無添加の HDPE のゼロせん断粘度を式(3-4)から計算したところ、450 Pa s であった。

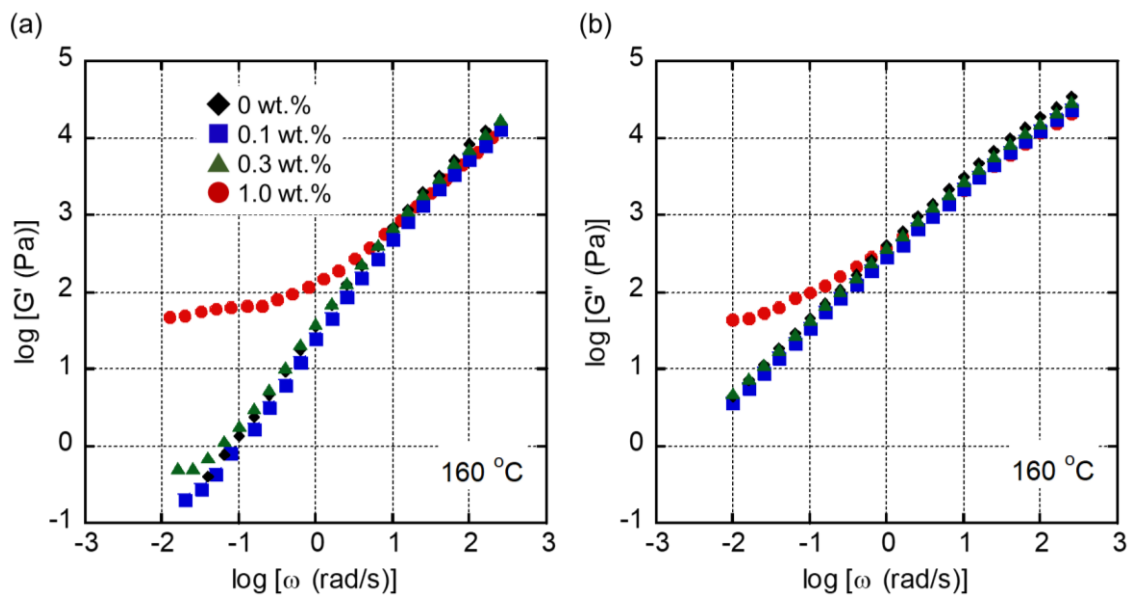


Figure 3-11 160 °C における HDPE/MWCNT (0–1.0 wt.%) の
(a) 貯蔵弾性率 (G')、(b) 損失弾性率 (G'') の周波数依存性

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \quad (3-4)$$

また、図から明らかなように、MWCNT 無添加の HDPE および、MWCNT を 0.1–0.3 wt.% 添加した HDPE は周波数の低下とともに弾性率の値が単調に低下している。これは、単純な高分子溶融体を示す典型的な終端域の粘弾性挙動であり、式(3-5)と式(3-6)に示すように、低周波数領域において G' は ω^2 に、 G'' は ω にそれぞれ比例する。

$$G' = G \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3-5)$$

$$G'' = G \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3-6)$$

なお、 τ は緩和時間である。すなわち、ごく少量 (≤ 0.3 wt.%) の MWCNT 添加は、この測定周波数範囲 ($\omega = 0.01\text{--}628.3$ rad/s) において線形粘弾性にほとんど影響を及ぼさない。一方、1.0 wt.%の MWCNT を添加した HDPE の G' と G'' の傾きは、周波数の低下とともに小さくなり、低周波端数領域では平坦部を示した。これは第二平坦部と呼ばれ、MWCNT のネットワーク構造の形成に起因する⁴¹⁻⁴⁴。また、 G' の平坦部が G'' よりも顕著な理由は、式(3-5)と(3-6)からわかるように、 G' がより長時間の緩和機構に影響を受けるためである ($G' \propto \omega^2$ 、 $G'' \propto \omega$)。

3-3-1-2 定常流せん断応力

Figure 3-12 に、管壁におけるせん断応力 (σ_w) を管壁の見かけのせん断速度 ($\dot{\gamma}_{aw}$) に対してプロットした流動曲線を示す。1.0 wt.%の MWCNT を添加した HDPE の動的溶融粘弾性は無添加の HDPE と異なる挙動を示したにもかかわらず、定常流せん断応力にはほとんど影響を及ぼさなかった。これは、剛直な繊維が分散した高分子溶融体の典型的な流動曲線である^{45,46}。すなわち、MWCNT は円筒ダイ中において流動方向に配向し、粒子間相互作用が減少した。

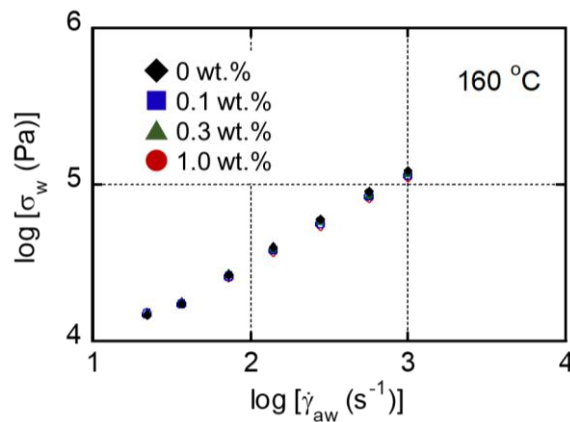


Figure 3-12 160 °C における HDPE/MWCNT (0–1.0 wt.%) の流動曲線

3-3-1-3 示差走査熱量測定による結晶化温度評価

Figure 3-13 に、DSC の降温曲線を示す。降温前に、HDPE の熱履歴を消去するために試料を 230 °C において 3 分間保持した。

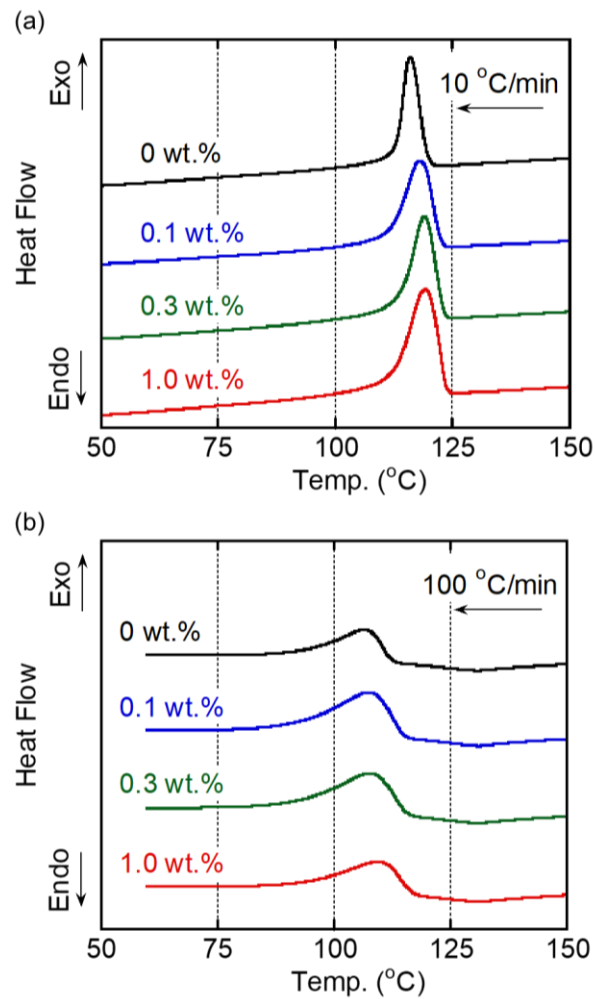


Figure 3-13 HDPE/MWCNT (0–1.0 wt.%) の DSC 降温曲線:
降温速度 (a) 10 °C/分、(b) 100 °C/分

さらに、Figure 3-13 から得た結晶化開始温度と極大温度を Table 3-1 と Figure 3-14 にまとめた。

Table 3-1 結晶化開始温度と極大温度

MWCNT 添加量 (wt.%)	降温速度: 10 °C/分		降温速度: 100 °C/分	
	開始温度 (°C)	極大温度 (°C)	開始温度 (°C)	極大温度 (°C)
0	119.9	115.9	113.3	106.4
0.1	122.6	118.0	115.4	107.3
0.3	123.2	119.0	116.5	107.5
1.0	123.8	119.2	117.6	109.3

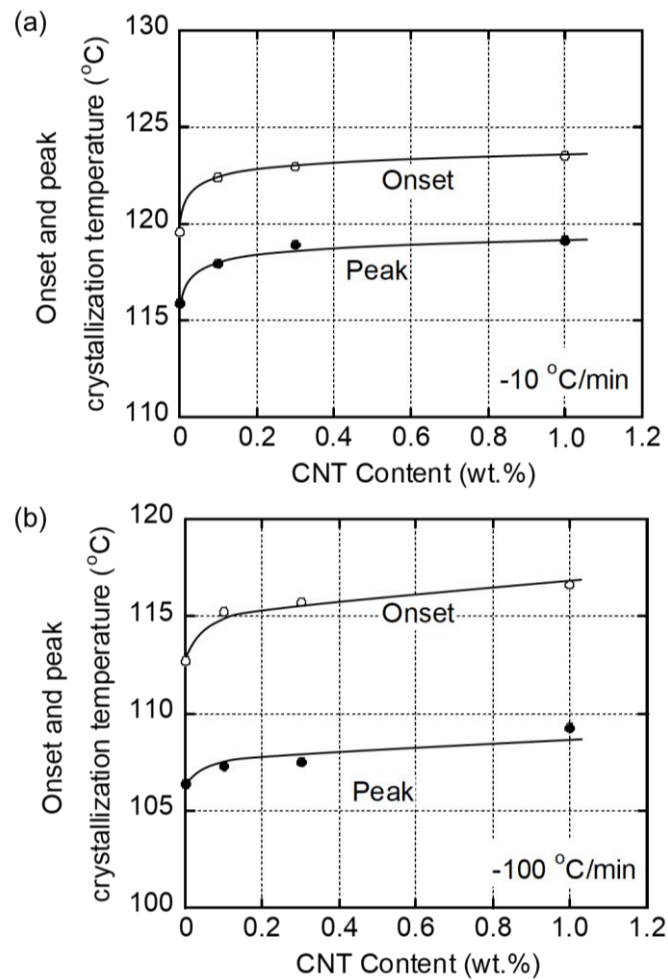


Figure 3-14 結晶化開始温度と極大温度とMWCNT添加量の関係:
降温速度 (a) 10 °C/分、(b) 100 °C/分

表と図から、MWCNT が T_c を高めたことがわかる。すなわち、MWCNT は HDPE の結晶核剤として機能する。また、100 °C/分で降温した際に、結晶化開始温度と極大温度の差がより大きくなっていることから、高速で降温する際には MWCNT 添加が T_c に与える影響は小さいと予想できる。

Li ら³²によると、CNT 上における PE の結晶化は、エピタキシャル成長とソフトエピタキシーに起因する。エピタキシャル成長は、強い結晶格子マッチングのために CNT 表面のグラファイト格子に沿って分子鎖が結晶化する現象である。一方、ソフトエピタキシーは、分子鎖が CNT を剛直な分子鎖とみなすことで繊維方向に沿って結晶化する現象である。後者は強い格子マッチングを必要とせず、CNT のナノスケールの直径が重要なポイントとなる。HDPE はもとより結晶化速度の速い結晶性ポリマーであるが、今回、ごく少量 (0.1 wt.%) の MWCNT の添加であっても HDPE の T_c を高めた。したがって、本研究で使用した MWCNT は強い核形成能を示す。

3-3-2 押出物の評価

3-3-2-1 走査型電子顕微鏡による観察

押出ストランド中の MWCNT 分散状態を観察するために、流動方向に平行なストランドの破断面を SEM によって観察した (Figure 3-15)。図から明らかなように、ストランド中 MWCNT は流動方向に配向していた。これは流動曲線 (Figure 3-12) の結果からも明らかであったように、円筒ダイ中で配向していた MWCNT が、配向緩和を起こさずにダイを通過し、固化したためである。第2章の結果にあるように、MWCNT は高分子溶融体中において、ブラウン運動により配向緩和を生じるが、平衡状態に達するまでにある程度時間を要する。150 °Cで HDPE/MWCNT (3.0 wt.%) の弾性率成長曲線を測定した際、配向緩和の特性時間 (τ_a) は 690 秒であった。本章における押出ストランドの成形条件は、160 °C、 $L/D = 20/1$ 、 $\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$ の場合、ダイ中の平均滞留時間は約 4.4 秒と十分短く、さらに流動場も存在するため、ほとんど配向緩和しない条件であると考えられる。

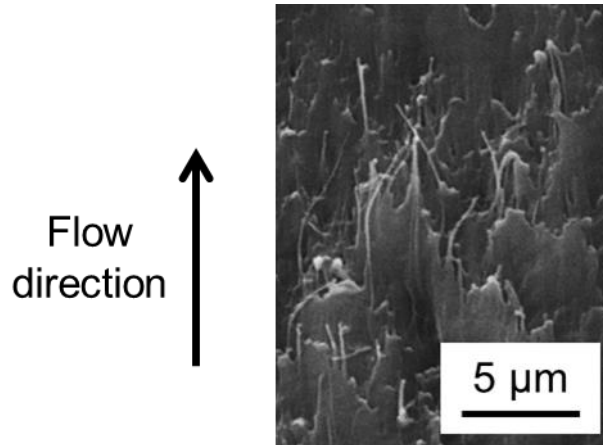


Figure 3-15 HDPE/MWCNT (3.0 wt.%) 押出ストランド (円筒ダイ $L/D = 20/1$) の走査型電子顕微鏡画像 (流動方向と平行に破断)

3-3-2-2 二次元広角 X 線回折

Figure 3-16 は、 $\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$ または 1000 s^{-1} で押出したストランドの 2D-WAXD 画像を示している。X 線はストランド全体を通過したため、画像はストランドの表面だけでなく中心部に関する情報も含んでいる。本章で用いた HDPE は粘度が低いため、キャピラリーレオメータにより得たデータは Rabinowitsch 補正を施しておらず、見かけのせん断速度 ($\dot{\gamma}_a$) を用いている。試料のニュートン性が強いとき、流速の分布はダイ中心から距離の二次関数となり、ダイ中心で最大の値となる (Figure 3-17(a))。また、せん断速度は距離に比例する。したがって、ストランド全体の $\dot{\gamma}_a$ の平均は、 $\dot{\gamma}_{aw}$ の 2 分の 1、すなわち、それぞれ 18.3 s^{-1} と 500 s^{-1} である。Figure 3-17(b) に、円筒ダイ中における、 $\dot{\gamma}_a$ および Rabinowitsch 補正によって得られる真のせん断速度 ($\dot{\gamma}$) の分布を示す。

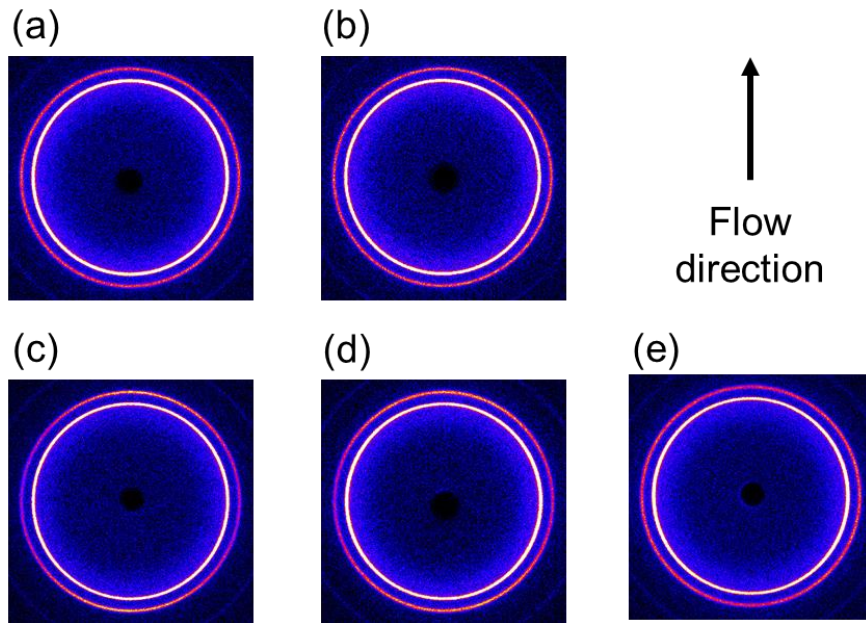


Figure 3-16 押出ストランド (円筒ダイ $L/D = 20/1$) の 2D-WAXD 像:

- (a) HDPE ($\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$)、(b) HDPE ($\dot{\gamma}_{aw} = 1000 \text{ s}^{-1}$)、
 (c) HDPE/MWCNT (0.1 wt.%) ($\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$)、
 (d) HDPE/MWCNT (0.3 wt.%) ($\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$)、
 (e) HDPE/MWCNT (1.0 wt.%) ($\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$)

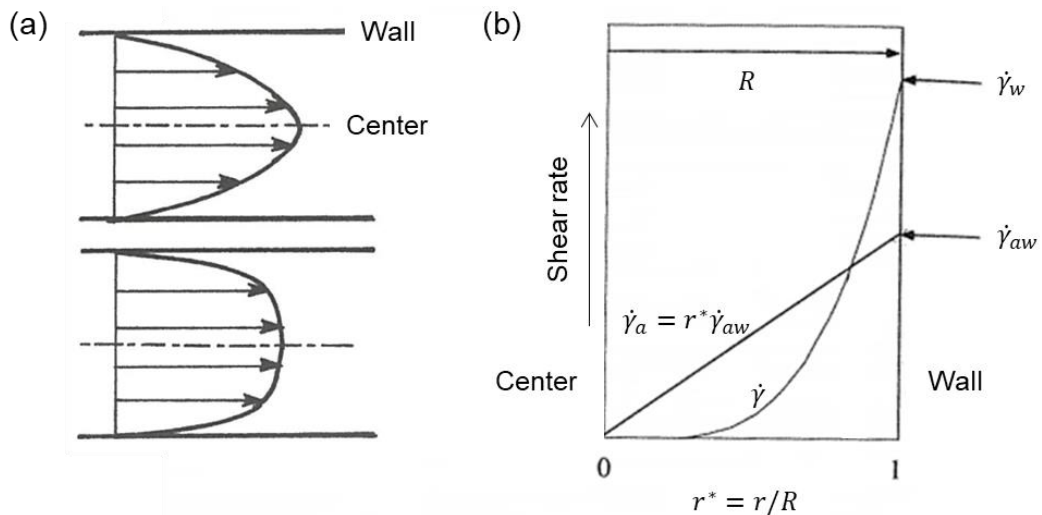


Figure 3-17 (a) 円筒ダイ中の流速分布 ((上) ニュートン流体、(下) 非ニュートン流体)²⁰

(b) 見かけのせん断速度 ($\dot{\gamma}_a$) と真のせん断速度 ($\dot{\gamma}$) の分布⁴⁵

(R はダイの半径、 r は中心部からの距離、 $\dot{\gamma}_{aw}$ は管壁の $\dot{\gamma}_a$ 、 $\dot{\gamma}_w$ は管壁の $\dot{\gamma}$)

Figure 3-18 に 2 θ プロファイルを示す。HDPE の(110)面と(200)面に起因する二つのピークが確認できる。図に示した結晶化度 (χ) は、式(3-7)から算出した。

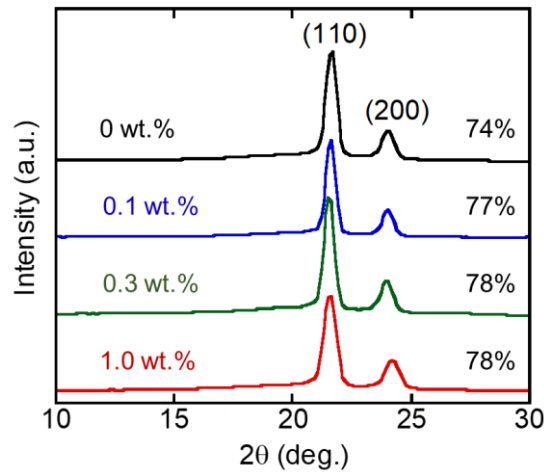


Figure 3-18 押出ストランド (円筒ダイ $L/D = 20/1$, $\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$) の 2 θ プロファイル

$$\chi = \frac{\sum_i I_{c_i}}{\sum_i I_{c_i} + I_a} \quad (3-7)$$

ここで、 I_{c_i} と I_a はそれぞれ結晶部と非晶部のピーク面積である。MWCNT の添加により結晶性はわずかに増加することがわかった。

カバブの成長方法により、PE のシシカバブ構造は a -構造 (カバブ内のラメラが捻じれた構造) と c -構造 (カバブ内のラメラが捻じれていない構造) の二種類に分類できる。Figure 3-19 に各試料の(110)面および(200)面の方位角分布を示す。

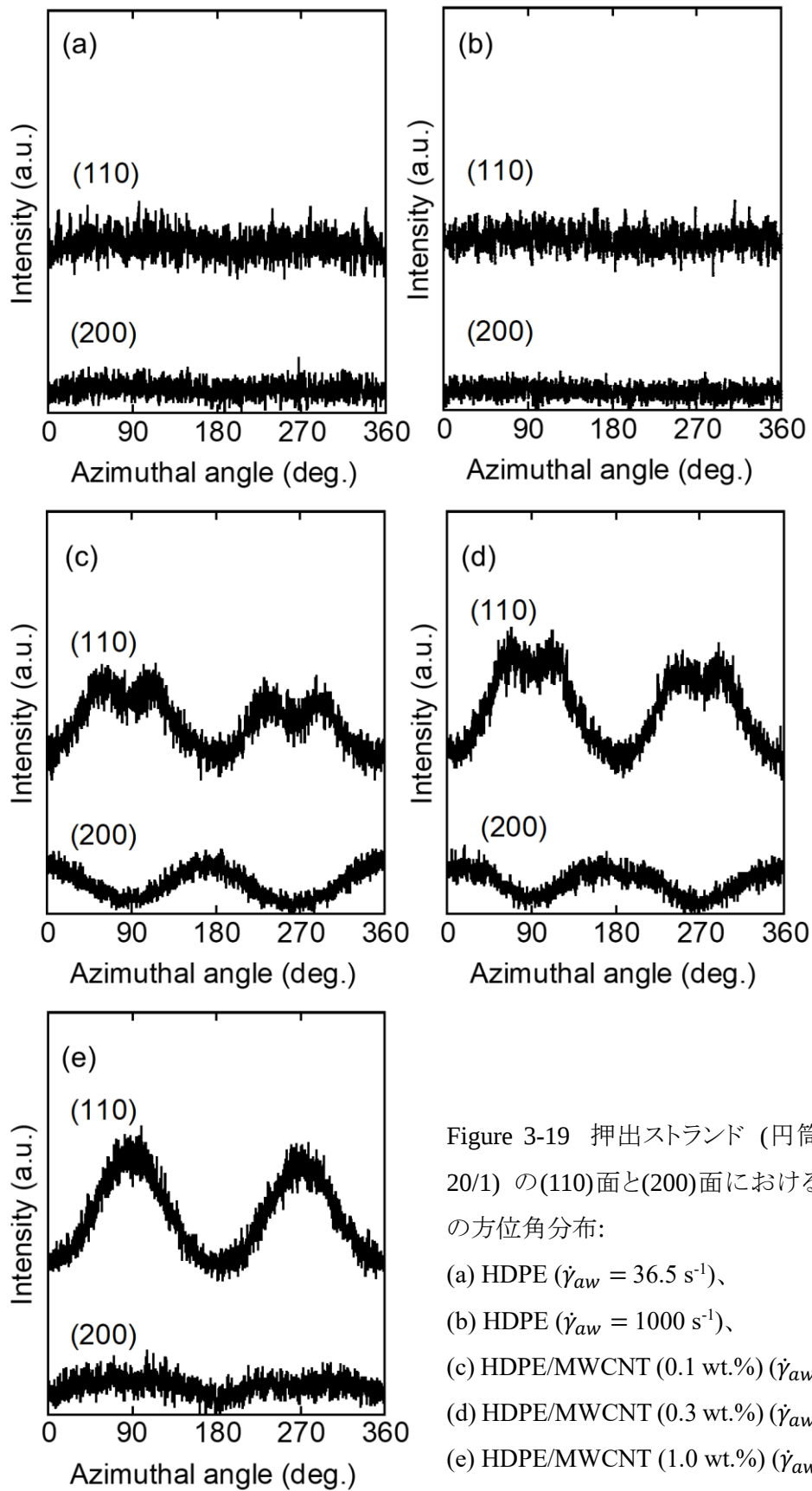


Figure 3-19 押出ストランド (円筒ダイ $L/D = 20/1$) の(110)面と(200)面におけるピーク強度の方位角分布:

- (a) HDPE ($\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$),
- (b) HDPE ($\dot{\gamma}_{aw} = 1000 \text{ s}^{-1}$),
- (c) HDPE/MWCNT (0.1 wt.%) ($\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$),
- (d) HDPE/MWCNT (0.3 wt.%) ($\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$),
- (e) HDPE/MWCNT (1.0 wt.%) ($\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$)

Figure 3-19(a)から明らかなように、 $\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$ で押出した MWCNT 無添加の HDPE スtrand には、ほとんど分子配向が存在しなかった。さらに、 $\dot{\gamma}_{aw} = 1000 \text{ s}^{-1}$ で押出した試料も測定した (Figure 3-19(b))。キャピラリーレオメータで試料を押出した際の冷却速度は、 $\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$ 押出は $3.8 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ ($2.3 \times 10^2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$)、 1000 s^{-1} 押出は $70 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ ($4.2 \times 10^3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$) であり^{47,48}、高せん断速度による押出成形は、吐出後の冷却過程において迅速に結晶化すると考えられる。しかしながら、 1000 s^{-1} 成形strandは 36.5 s^{-1} と比べほとんど変化がなかった。これは、円筒ダイ中の流動場において誘発された分子配向が、結晶化の前に迅速に緩和したことを示唆している。一方、Figure 3-19(c)–(e)は、わずかな量の MWCNT 添加が分子配向を与えることを示した。すべての MWCNT 添加strandにおいて、(100)面では 90° および 270° すなわち赤道上にピークを示したが、 $0.1 \text{ wt.}\%$ および $0.3 \text{ wt.}\%$ の MWCNT 添加strandにおいてはピークが二つに割れていた。また、(200)面では、 $0.1 \text{ wt.}\%$ および $0.3 \text{ wt.}\%$ 添加strandは 0° と 180° 、すなわち子午線でピークを示し (Figure 3-19(c),(d))、 $1.0 \text{ wt.}\%$ の MWCNT 添加strandは、赤道上にピークを示した (Figure 3-19(e))。これは、本条件において、MWCNT のわずかな添加 ($\geq 0.1 \text{ wt.}\%$ 、 $< 1.0 \text{ wt.}\%$) は HDPE 成形体に *a*-構造を与え、さらに、 $1.0 \text{ wt.}\%$ 添加は *c*-構造を与えるということを示している。流動方向に配向した MWCNT の表面上における迅速な結晶化が PE 分子鎖の配向緩和を抑制し、その結果、高度な分子配向を与えたと考えられる。

方位角分布から、式(3-8)と式(3-9)^{9,49}を用いて *a* 軸と *c* 軸と配向関数 (F_a 、 F_c) をそれぞれ求め、Table 3-2 にまとめた。なお、 $F = 1$ は分子鎖が流動方向に配向していることを示し、 $F = 0$ に近づくと分子鎖はランダムに配向している。また、 $F = -0.5$ は分子鎖が流動方向と垂直に配向していることを示す。

$$F_a = \frac{3\langle \cos^2 \varphi_{200} \rangle - 1}{2} \quad (3-8)$$

$$F_c = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (3-9)$$

なお、 ϕ は、流動方向に対する分子鎖の平均角度であり、 $\langle \cos^2 \phi \rangle$ は Wilchinsky 法により導き(式(3-10))^{9,49}、 $\langle \cos^2 \varphi_{200} \rangle$ および $\langle \cos^2 \varphi_{110} \rangle$ は式(3-11)により計算した^{9,49}。

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = 1 - 0.565 \langle \cos^2 \varphi_{200} \rangle - 1.435 \langle \cos^2 \varphi_{110} \rangle \quad (3-10)$$

$$\langle \cos^2 \varphi_{hkl} \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\varphi_{hkl}) \cos^2 \varphi_{hkl} \sin \varphi_{hkl} d\varphi_{hkl}}{\int_0^\pi I(\varphi_{hkl}) \sin \varphi_{hkl} d\varphi_{hkl}} \quad (3-11)$$

ここで、 $I(\varphi_{hkl})$ は(hkl)面の方位角 (φ) における強度である。値からも明らかなように、MWCNT 添加は HDPE 分子鎖にシシカバブ構造を与え、その程度は、0.1–0.3 wt.%で a -構造、1.0 wt.%で c -構造である。

Table 3-2 a 軸と c 軸における配向関数と MWCNT 重量の関係 (1)

MWCNT 添加量 (wt.%)	F_a	F_c
0	-0.03	0.02
0*	-0.01	0.02
0.1	0.18	0.04
0.3	0.15	0.11
1.0	-0.04	0.28

※ $\dot{\gamma}_{aw} = 1000 \text{ s}^{-1}$ 。他はすべて 36.5 s^{-1} 。

ひずみ速度とラウス緩和時間の関係に加え、ひずみを与えた時間もシシカバブ構造を形成するための重要な要素である^{14,19,50,51}。そこで、ダイ内の滞留時間が PE 分子配向に与える影響を調べた。より長いダイを用いると、ダイ内で分子鎖のからみ合い密度が低下するため迅速に結晶化が生じ、分子配向が強に残る可能性がある。キャピラリー押出に短いダイ ($L = 3 \text{ (mm)}$) と長いダイ ($L = 40 \text{ (mm)}$) を使用し、MWCNT 無添加の HDPE と 0.3 wt.%の MWCNT

を添加した HDPE の押出ストランドを作製した。それぞれの構造を 2D-WAXD で評価し、Figures 3-20 から 3-22 に回折像と方位角分布、Table 3-3 に各軸の配向関数を示す。

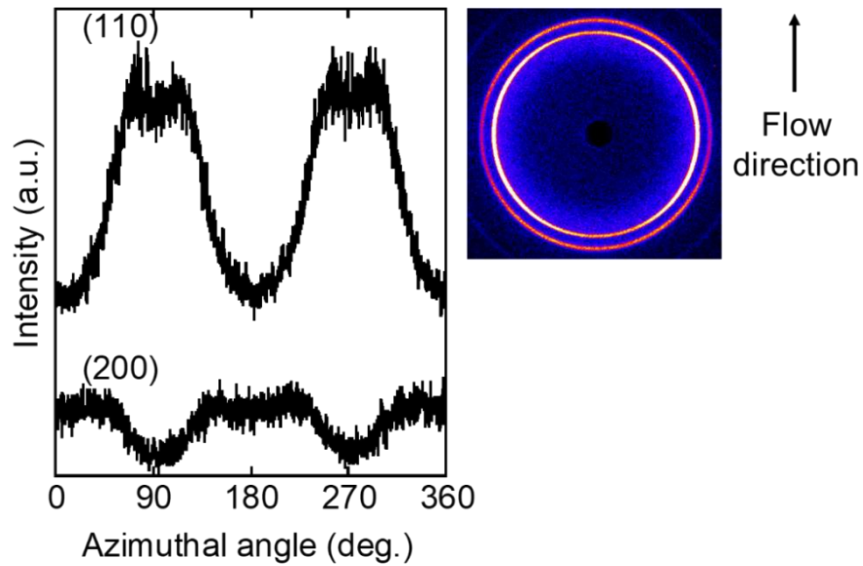


Figure 3-20 HDPE/MWCNT (0.3 wt.%) 押出ストランド
(円筒ダイ $L/D = 3/1$ 、 $\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$) の回折像と方位角分布

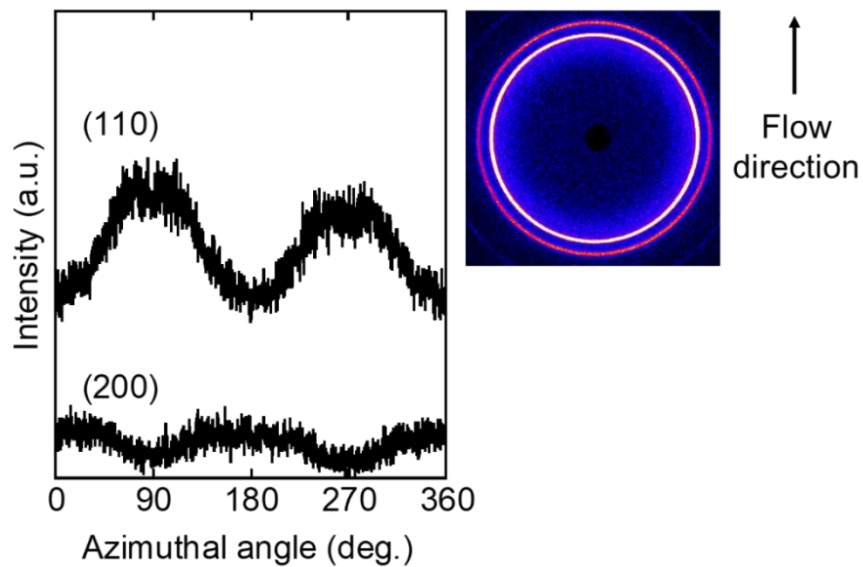


Figure 3-21 HDPE/MWCNT (0.3 wt.%) 押出ストランド
(円筒ダイ $L/D = 40/1$ 、 $\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$) の回折像と方位角分布

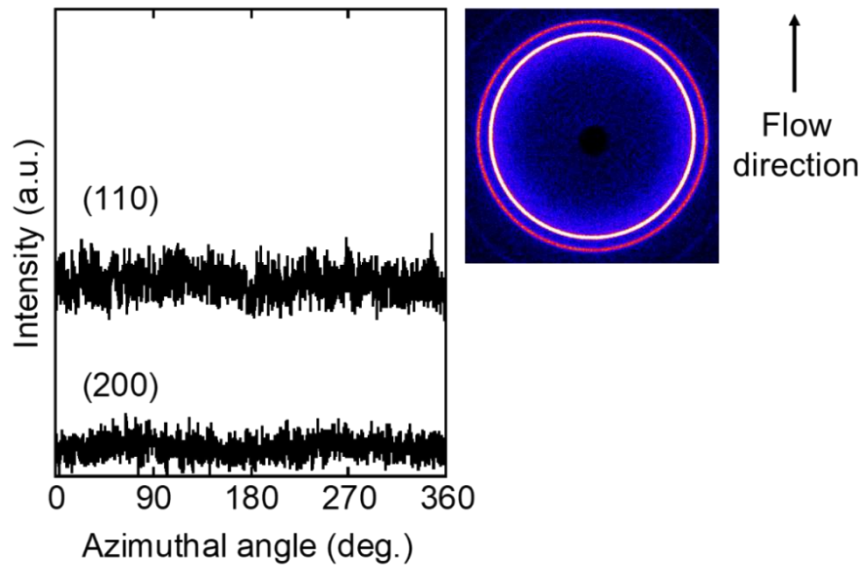


Figure 3-22 HDPE 押出ストランド (円筒ダイ $L/D = 40/1$ 、 $\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$) の回折像と方位角分布

Table 3-3 a 軸と c 軸における配向関数と MWCNT 重量の関係 (2)

MWCNT 添加量 (wt.%)	L/D	F_a	F_c
0	20/1	-0.03	0.02
0	40/1	-0.03	0.03
0.3	3/1	0.16	0.17
0.3	20/1	0.15	0.11
0.3	40/1	0.10	0.15

図と表からわかるように、ダイの長さは分子配向にほとんど影響を与えないことがわかった。本条件においては、MWCNT が伸長鎖結晶の役割を担っているため、これは合理的な結果である。

3-3-2-3 二次元小角 X 線散乱

Figure 3-23 は、各 MWCNT 濃度の HDPE スtrand の 2D-SAXS 画像を示している。

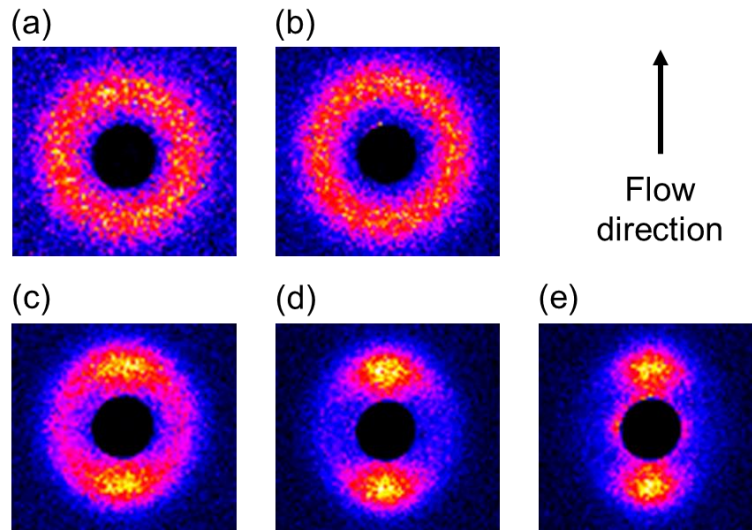


Figure 3-23 押出ストランド (円筒ダイ $L/D = 20/1$) の 2D-SAXS 像:

- (a) HDPE ($\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$)、(b) HDPE ($\dot{\gamma}_{aw} = 1000 \text{ s}^{-1}$)、
- (c) HDPE/MWCNT (0.1 wt.%) ($\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$)、
- (d) HDPE/MWCNT (0.3 wt.%) ($\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$)、
- (e) HDPE/MWCNT (1.0 wt.%) ($\dot{\gamma}_{aw} = 36.5 \text{ s}^{-1}$)

図から、MWCNT を含むストランドは子午線方向に高い強度を示し、ラメラが流れ方向に垂直に配向していることがわかる。垂直方向の強度分布から導き出したラメラの長周期は、すべての試料において約 20 nm であったが、2D-SAXS 像から明らかなように、MWCNT 添加量を増やすことによって極大ピークがより明瞭になった。すなわち、MWCNT の添加によってカバブの成長が進んでいる。これは WAXD の結果と一致している。

今回用いた MWCNT の直径は、シシカバブ構造のシシに匹敵するほど小さかった。流動場を与えることによって、分子鎖と MWCNT の分子配向が一致し、吸着に有効な MWCNT の表面積が増加したため、効率的にシシとしての役割を果たしたと考えられる。その結果、HDPE 鎖の配向緩和を抑制し、高度に配向した成形体を得ることができた。

3-3-2-4 動的引張弾性率の温度依存性

Figure 3-24(a)に押出ストランドの動的引張弾性率 (引張貯蔵弾性率 (E') と引張損失弾性率 (E'')) の温度依存性を示す。 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近のガラス転移温度に関しては、MWCNT 添加によりほとんど差がない。一方、MWCNT 添加量に応じて (E') が増加した。剛直なフィラーは、マトリクス高分子の構造を変えなくても弾性率を高めることが知られているが⁵²、本研究ではMWCNTの量が非常に少ないため、この弾性率の増加はHDPE鎖の分子配向が主な原因であると考えている。さらに、1.0 wt.%のMWCNTを添加した際に (E') が急激に上昇したのは、HDPE鎖が c -構造を形成したためであると考えられる。また、Figure 3-24(b)に1.0 wt.%添加体とHDPE単体のストランドの損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性を示す。1.0 wt.%のMWCNTを添加したことにより、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近の α 分散が、僅かではあるが高温側にシフトしているのがわかる。これはMWCNT添加によりHDPEの結晶化度が僅かに増加したためである。この結果は、2D-WAXDの結果と一致する。

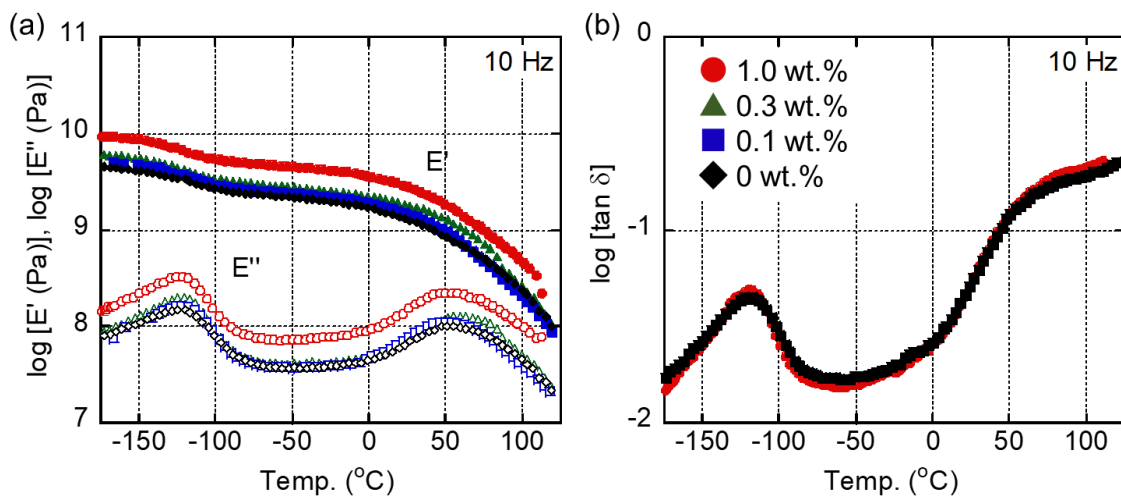


Figure 3-24 押出ストランドの動的引張弾性率の温度依存性:

(a) 引張貯蔵弾性率 (E') と引張損失弾性率 (E'')、(b) 損失正接 ($\tan \delta$)

3-4 結言

本章では、キャピラリーレオメータにて押出成形した際の、HDPE の構造に対する MWCNT の影響を調査した。MWCNT は HDPE の結晶核剤として働くことがわかっており、前章において MWCNT は汎用的な成形条件において配向が緩和しないことを見出した。本章ではこれらの MWCNT の性質を利用した。まず、MWCNT を添加しない場合には分子配向が確認できない成形条件を明らかにし、その条件を用いて MWCNT を添加した HDPE の押出成形を実施した。その結果、MWCNT の添加は HDPE の分子配向を飛躍的に高めることが判明した。すなわち、0.1 wt.%および 0.3 wt.%の MWCNT 添加は、カバブ内のラメラが捻じれたシシカバブ構造を与え、1.0 wt.%の添加はラメラが捻じれない、より高度に配向したシシカバブ構造を与えた。SEM による観察から、MWCNT は HDPE 成形体中において流動方向に配向していたことから、MWCNT が HDPE の流動誘起結晶化に大きく影響したことが考えられる。すなわち、流動場において HDPE 分子鎖と MWCNT の向きが一致したことにより、核剤として有効な表面が広くなることで MWCNT は効率的に伸長鎖結晶“シシ”の役割を果たす。さらに、このような HDPE の顕著な分子配向は、流動方向の弾性率を大幅に増加した。

もとより結晶化速度の速いポリマーとして知られる HDPE の結晶化をさらに速める結晶核剤として MWCNT を提案する。さらに、本手法は HDPE/MWCNT のみならず、他の複合体にも応用可能であると考えられる。すなわち、結晶核剤として作用するナノ繊維をごく少量添加し、流動場を与えることによってマトリクス分子の分子配向を大幅に改善することが期待される。

参考文献

1. Takayanagi, M.; Imada, K.; Kajiyama, T. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **1967**, *15*, 263.
2. Yamaguchi, M.; Suzuki, K.-I.; Miyata, H. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, *37*, 701.
3. Zhang, X. M.; Elkoun, S.; Ajji, A.; Huneault, M. A. *Polymer* **2004**, *45*, 217.
4. Phulkerd, P.; Hirayama, S.; Nobukawa, S.; Inoue, T.; Yamaguchi, M. *Polym. J.* **2014**, *46*, 226.
5. Phulkerd, P.; Nobukawa, S.; Uchiyama, Y.; Yamaguchi, M. *Polymer* **2011**, *52*, 4867.
6. Zhang, Y.; Sun, T.; Jiang, W.; Liu, Y.; Han, G. *Polym. Sci. Ser. A* **2019**, *61*, 128.
7. Keller, A.; Machin, M. J. *J. Macromol. Sci. Part B* **1967**, *1*, 41.
8. Odell, J. A.; Grubb, D. T.; Keller, A. *Polymer* **1978**, *19*, 617.
9. Schrauwen, B. A. G.; Breemen, L. C. A. V.; Spoelstra, A. B.; Govaert, L. E.; Peters, G. W. M.; Meijer, H. E. H. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8618.
10. Choi, K.-J.; Spruiell, J. E.; White, J. L. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1982**, *20*, 27.
11. Ogino, Y.; Fukushima, H.; Takahashi, N.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Kanaya, T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7617.
12. Matsuba, G.; Sakamoto, S.; Ogino, Y.; Nishida, K.; Kanaya, T. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7270.
13. Keum, J. K.; Zuo, F.; Hsiao, B. S. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4766.
14. Mykhaylyk, O. O.; Chambon, P.; Impradice, C.; Fairclough, J. P. A.; Terrill, N. J.; Ryan, A. *J. Macromolecules* **2010**, *43*, 2389.
15. Yan, T.; Zhao, B.; Cong, Y.; Fang, Y.; Cheng, S.; Li, L.; Pan, G.; Wang, Z.; Li, X.; Bian, F. *Macromolecules* **2010**, *43*, 602.
16. Fernandez-Ballester, L.; Thurman, D. W.; Zhou, W.; Kornfield, J. A. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6557.
17. Balzano, L.; Ma, Z.; Cavallo, D.; Van Erp, T. B.; Fernandez-Ballester, L.; Peters, G. W. M. *Macromolecules* **2016**, *49*, 3799.

18. Wingstrand, S. L.; Shen, B.; Kornfield, J. A.; Mortensen, K.; Parisi, D.; Vlassopoulos, D.; Hassager, O. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 1268.
19. Nazari, B.; Tran, H.; Beauregard, B.; Flynn-Hepford, M.; Harrell, D.; Milner, S. T.; Colby, R. H. *Macromolecules* **2018**, *51*, 4750.
20. 大坪泰文; 尾崎邦宏; 梶山千里; 小山清人; 高橋雅興; 土井正男; 升田利史郎; 松本孝芳 講座・レオロジー; 日本レオロジー学会 編; 高分子刊行: 京都, **1992**.
21. Li, C. Y.; Li, L.; Cai, W.; Kodjie, S. L.; Tenneti, K. K. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1198.
22. Tenma, M.; Yamaguchi, M. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 1441.
23. Patil, N.; Invigorito, C.; Gahleitner, M.; Rastogi, S. *Polymer* **2013**, *54*, 5883.
24. Chen, Y.; Wen, X.; Nie, M.; Wang, Q. J. *Vinyl Addit. Technol.* **2017**, *23*, 284.
25. Liu, D.; Li, X.; Song, H.; Wang, P.; Chen, J.; Tian, Q.; Sun, L.; Chen, L.; Chen, B.; Gong, J.; Sun, G. *Eur. Polym. J.* **2018**, *99*, 18.
26. Phulkerd, P.; Nakabayashi, T.; Iwasaki, S.; Yamaguchi, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47295.
27. Morita, A.; Matsuba, G.; Fujimoto, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *138*, 49896.
28. Yamasaki, S.; Ohashi, Y.; Tsutsumi, H.; Tsujii, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 146.
29. Shepard, T. A.; Delsorbo, C. R.; Louth, R. M.; Walborn, J. L.; Norman, D. A.; Harvey, N. G.; Spontak, R. J. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2617.
30. Kobayashi, T.; Takenaka, M.; Saijo, K.; Hashimoto, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *262*, 456.
31. Simanke, A. G.; De Azeredo, A. P.; De Lemos, C.; Mauler, R. S. *Polimeros* **2016**, *26*, 152.
32. Li, L.; Li, C. Y.; Ni, C. J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1692.
33. Nie, M.; Kalyon, D. M.; Fisher, F. T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 14886.
34. Ning, N.; Fu, S.; Zhang, W.; Chen, F.; Wang, K.; Deng, H.; Zhang, Q.; Fu, Q. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1425.
35. Xiang, D.; Harkin-Jones, E.; Linton, D. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 44130.

36. Liang, S.; Wang, K.; Chen, D.; Zhang, Q.; Du, R.; Fu, Q. *Polymer* **2008**, *49*, 4925.
37. Patil, N.; Balzano, L.; Portale, G.; Rastogi, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6749.
38. Li, L.; Wang, W.; Laird, E. D.; Li, C. Y.; Defaux, M.; Ivanov, D. A. *Polymer* **2011**, *52*, 3633.
39. Wiwattananukul, R.; Hachiya, Y.; Endo, T.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. *Compos. Part B* **2015**, *78*, 409.
40. Yoon, H.; Okamoto, K.; Yamaguchi, M. *Carbon* **2009**, *47*, 2840.
41. Pötschke, P.; Fornes, T. D.; Paul, D. R. *Polymer* **2002**, *43*, 3247.
42. Pötschke, P.; Abdel-Goad, M.; Alig, I.; Dudkin, S.; Lellinger, D. *Polymer* **2004**, *45*, 8863.
43. Abdel-Goad, M.; Pötschke, P. *J. Non-newton. Fluid Mech.* **2005**, *128*, 2.
44. Wiwattananukul, R.; Fan, B.; Yamaguchi, M. *Compos. Sci. Technol.* **2017**, *141*, 106.
45. Macosko, C. W. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*; Wiley: New York, **1994**.
46. Yokohara, T.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. *J. Rheol.* **2011**, *55*, 1205.
47. Seemork, J.; Itoh, T.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. *J. Soc. Rheol. Japan (Nihon Reoroji Gakkaishi)* **2016**, *44*, 23.
48. Seemork, J.; Sako, T.; Bin Md Ali, M. A.; Yamaguchi, M. *J. Rheol.* **2017**, *61*, 1.
49. Wilchinsky, Z. W. *J. Appl. Phys.* **1960**, *31*, 1969.
50. Housmans, J.; Steenbakkens, R. J. A.; Roozmond, P. C.; Peters, G. W. M.; Meijer, H. E. H. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5728.
51. Hamad, F. G.; Colby, R. H.; Milner, S. T. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3725.
52. Nielsen, L. E.; Landel, R. F. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*; 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, **1993**.

第4章 共連続ポリマーブレンド中におけるカーボンナノチューブの界面局在化

4-1 緒言

4-1-1 濡れ係数

第2章において、ブラウン運動により多層カーボンナノチューブ (MWCNT) のネットワーク構造の形成過程を観察し、ネットワーク形成とともに導電性が向上することを証明した。このように、構成高分子が一種類の場合、その導電性はフィラーの性能の他に、形状や大きさ¹⁻⁵、分散状態に依存する (パーコレーション理論)^{6,7}。構成高分子が二種類かつそのポリマーブレンドが相分離構造を形成している場合、フィラーをマトリクス相に選択的に分散させることで、より少量のフィラーで材料に導電性を付与することが可能である (Figure 4-1)。これはダブルパーコレーション理論と呼ばれ、近年様々なポリマーブレンド系に応用されている⁸⁻¹⁴。

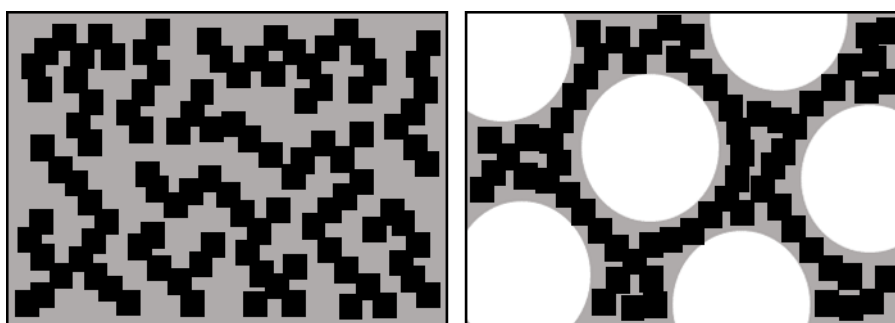


Figure 4-1 構成高分子が一種類の場合 (パーコレーション理論) (左) と二種類の場合 (ダブルパーコレーション理論) (右)

平衡状態では、フィラーの分散は各材料間の表面張力 (Γ) のバランスによって決まる。すなわち、熱力学的効果である濡れ係数 (ω_a) によって説明が可能である (式(4-1))^{8,15}。

$$\omega_a = \frac{\Gamma_{A-filler} - \Gamma_{B-filler}}{\Gamma_{A-B}} \quad (4-1)$$

$\omega_a < -1$ のとき、フィラーはポリマーAに局在化する (Figure 4-2)。それに対して、ポリマーBへの局在化は $\omega_a > 1$ のときに生じる。また、 $-1 < \omega_a < 1$ のとき、フィラーは両ポリマーの界面に局在化する。

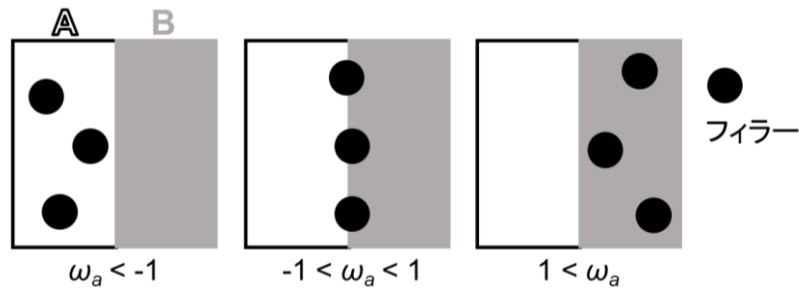


Figure 4-2 濡れ係数 (ω_a) とフィラーの局在

なお、表面張力は Girifalco–Good 式 (式(4-2))^{16,17} によって計算できる。なお、 γ は表面自由エネルギーである。

$$\Gamma_{1-2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (4-2)$$

Jia ら¹⁰は、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) /CNT ブレンドに、CNT と濡れの相性がより良いエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) を少量添加することで、EVA 連続相に CNT が分散した材料を設計した。粘度の高い UHMWPE がサイズの大きな分散相を形成することで、EVA は効率的に CNT の導電パスを形成することができる。

4-1-2 カーボンナノチューブの表面自由エネルギー

代表的な導電性ナノフィラーの一つである CNT¹⁸⁻²⁴ は、アスペクト比が極めて高いため、ごく少量の添加でマトリクス中において導電パスを形成可能である。CNT の表面自由エネルギーは、製造方法によって違いはあるが、45.3 mN/m⁽²⁵⁾ または 78.4 mN/m⁽²⁶⁾ であると報告されており、この値はほとんどの汎用プラスチックの値よりもはるかに高い。すなわち、 $\omega_a < -1$ 、あるいは $\omega_a > 1$ となるため、CNT は非相溶性ブレンドのどちらか一方の相に留まる例がほとんど

である。例えば、ポリエチレン (PE) の場合は、200 °C で 25.4 mN/m、ポリカーボネート (PC) の場合は 32.1 mN/m であり²⁷、CNT 複合材料としては $\omega_a > 1$ となるため、PE/PC ブレンドの場合、PC 相に CNT が分散すると予測できる。

4-1-3 カーボンナノチューブの相間移行とブラウン運動

近年、濡れ係数を利用したポリマーブレンド中における CNT の相間移行についての研究が行われている^{28,29}。Yoon ら²⁹は、ポリプロピレン (PP) /MWCNT フィルムに PC フィルムを積層し、熱処理を施すことで PC 表面に MWCNT を印刷する技術を報告した。はじめに PP に存在していた MWCNT は、より低い界面張力を有する PC に移行した。この相間移行は、MWCNT のブラウン運動に起因し、温度と時間を制御することで少量の MWCNT により材料表面に機能を付与することができる技術である。

4-1-4 速度論的効果

ポリマー材料中において、速度論的にフィラーを局在化させることにより添加量を削減する方法が研究されている^{14,30-35}。粘度の高いポリマーを使用することにより、フィラーの拡散係数を小さくすることで、一般的な成形条件（観測時間）ではフィラーが材料内部に侵入しないようにする。その結果、フィラーは材料表面でダイナミックパーコレーションを形成することで効率的に導電パスを形成し、さらにより低いパーコレーション閾値を達成できる。なお、拡散係数は粘度の逆数に比例する。例えば、繊維状粒子の並進拡散係数は式(4-3)と(4-4)のように表すことができる³⁶。 $D_{\parallel}$ 、 $D_{\perp}$ はそれぞれ繊維の向きに平行な方向と垂直な方向への拡散係数、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 l 、 d はそれぞれ繊維の長さ、 η_m はマトリックスの粘度である。

$$D_{\parallel} = \frac{k_B T \ln(l/d)}{2\pi\eta_m l} \quad (4-3)$$

$$D_{\perp} = \frac{k_B T \ln(l/d)}{4\pi\eta_m l} \quad (4-4)$$

Lee ら³⁰は、導電性フィラーをコーティングした少量のゴム粒子を圧縮成形することで導電性ゴムシートを作製した。ここでは、ゴム中のナノフィラーの遅い拡散が導電パス形成の要因である。Chan ら³¹と Zhang ら³³は UHMWPE を用いて同様の技術を提案した。ポリマーのゼロせん断粘度は分子量の3.4乗に比例する (式(4-5))。すなわち、超高分子量成分中のフィラーの拡散はきわめて遅い。

$$\eta_0 \propto M^{3.4} \quad (4-5)$$

また、Grunlan ら³²はラテックスゴムに応用することにより、カーボンブラックのパーコレーション閾値を減少させた。他にも、Wu ら³⁵は、CNT をコーティングした PP 顆粒を融点以下、高圧で圧縮成形することにより、CNT が高度に導電パスを形成した PP 複合材料を作製した (Figure 4-3)。

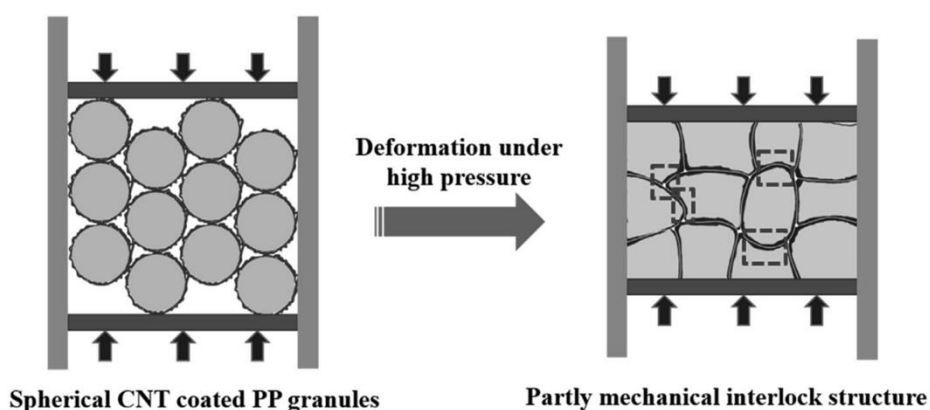


Figure 4-3 CNT をコーティングしたポリプロピレン顆粒の高圧圧縮成形³⁵

Zheng ら¹⁴は、ポリ乳酸 (PLA) /ポリウレタン (PU) ブレンドに応用した。動的加硫前、CNT は PU 中に分散するが、加硫後は PU の粘度上昇により CNT が界面または PLA 中に分散すると報告している。

4-1-5 エチレンユニットのカーボンナノチューブへの吸着

先行研究²⁸において、MWCNT が PC/高密度 PE (HDPE) 非相溶ブレンドの HDPE 相に分散することが判明した。これは、濡れ係数を用いた予想に反する。また、PP 中に分散すると予想された PP/エチレン-プロピレンコポリマー (EPR) 非相溶ブレンドにおいて、MWCNT は EPR 相に分散した³⁷。これらの結果は、熔融混練中における HDPE および EPR 分子の MWCNT への吸着に起因する。さらに、HDPE は EPR よりも MWCNT に吸着しやすく^{28,38}、これはエチレンユニットが吸着の原因であることを示唆している (Figure 4-4)。PP/EPR ブレンドについて、低温かつ窒素雰囲気下の混練時には、MWCNT は PP 中に分散したことから、このエチレンユニットの吸着はフリーラジカルの生成によると考えられている。

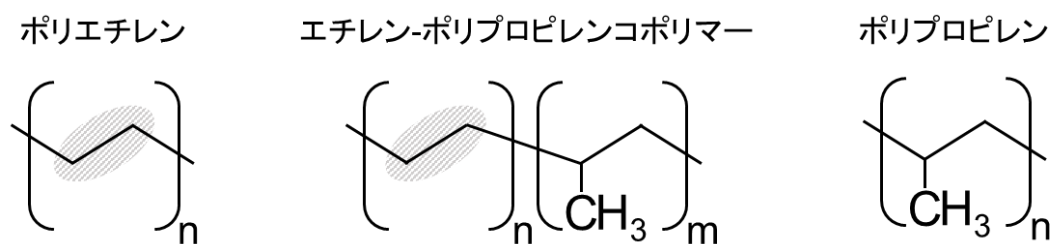


Figure 4-4 各種高分子の構造 (網掛け部位はエチレンユニット)

4-1-6 目的

本章では、速度論的効果の応用、すなわち PC/UHMWPE 共連続相の界面に MWCNT を局在化させることで複合体に良好な導電性を与える手法を提案する。濡れ係数による予想では、PC/PE ブレンド中において MWCNT は PC 相に分散するが、実際は熔融混練中の分子鎖の吸着により PE 相に分散する^{28,38}。さらに、PE 相として HDPE の代わりに UHMWPE を用いることで、PC/PE の界面に MWCNT を局在化可能であると考えられる。すなわち、当初 PC 相にあった MWCNT は混練中に UHMWPE 相へと移行しようとするが、MWCNT の UHMWPE に対する低い拡散係数のため、PE 相中には入り込めず、界面に局在化すると考えられる。このような界面局在化は、共連続構造において利用することにより、導電性フィラーの添加量を削減することができる (Figure 4-5)。

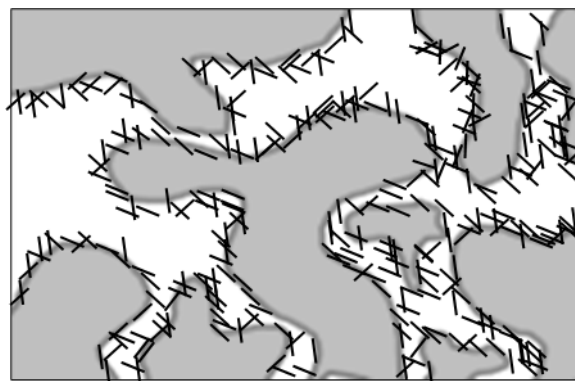


Figure 4-5 共連続相を形成したポリマーブレンドとその界面に局在化したカーボンナノチューブ

4-2 実験

4-2-1 試料作製

本章では、PC (ビスフェノール-A ポリカーボネート; Panlite L-1225Y、帝人、メルトマスフローレート (MFR) = 11 g/10 分 (300 °C)) と UHMWPE (UH900、旭化成) を用いた。PC の数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) は、クロロホルムを溶離液、ポリスチレンを標準試料として使用したサイズ除去クロマトグラフィー (SEC) (HLC-8020、東ソー) により測定し、それぞれ $M_n = 1.9 \times 10^4$ (Da)、 $M_w = 9.7 \times 10^4$ (Da) であった。また、UHMWPE の分子量は固有粘度から算出し、 3.3×10^6 (Da) であった。23 °C における PC と UHMWPE の密度はそれぞれ 1200 kg/m^3 と 940 kg/m^3 であった。20 wt.% の MWCNT (NT-7、保土谷化学工業) を添加した PC マスターバッチを原料とした。MWCNT は長さ 10–20 μm 、直径 40–80 nm、密度 2300 kg/m^3 であった。

PC の加水分解を防ぐため、混練前に 120 °C にて 8 時間、PC ペレットと PC/MWCNT (20 wt.%) マスターバッチの真空乾燥を行った¹²。PC、PC/MWCNT (20 wt.%)、UHMWPE を 30 cc のインターナルミキサー (Labo-Plastmill、東洋精機製作所) にて熔融混練した。混練温度は 250 °C、ブレード回転数は 50 rpm、混練時間は 20 分であった。PC/MWCNT/UHMWPE の重量比は、60/8/32、46/8/46、32/8/60 であり、UHMWPE に対して 5000 ppm の熱安定剤 (Sumilizer-GP、住友化学) を混練時に添加した。圧縮成形機 (Table-type testpress、テスター産業) を用いて、作製した複合体を 250 °C、10 MPa で 6 分間圧縮した後に 25 °C で冷却を行うことで、厚み約 1 mm のフィルムを成形した。

4-2-2 測定

(1) 動的引張弾性率測定

試料の共連続構造を確認するために、動的粘弾性装置 (Rheogel-E4000、UBM) によって動的引張弾性率の温度依存性を測定した。温度範囲は 100 °C から 220 °C、昇温速度は 5 °C/分であった。10 Hz の一定周波数で線形領域の正弦波ひずみを加えた。

(2) 抵抗率測定

低抵抗率計 (MCP-T610、三菱化学分析) と高抵抗率計 (MCP-HT450、三菱化学分析) を使用して、表面抵抗率と体積抵抗率を測定した。23 °C で各試料に対して 9 回測定を行い、平均値を計算した。

(3) 浸漬実験

各試料の PC 成分を除くために、PC/MWCNT/UHMWPE フィルムを 23 °C で 3 日間、クロロホルム中に浸漬した。不溶分を乾燥し、重量測定後、式(4-6)を用いて溶解分の重量比 (S) を計算した。

$$S = \frac{w_i - w_f}{w_i} \times 100 \quad (4-6)$$

ここで、 w_i は浸漬前の重量、 w_f は乾燥後の不溶分の重量である。続いて、クロロホルムにおける不溶分を 140 °C で 4 時間、キシレンに浸漬した。不溶分を乾燥し、重量測定を行った。

(4) 赤外吸収スペクトル測定

溶解分の同定のために、フーリエ変換赤外吸収スペクトル (FTIR) (Spectrum 100、パーキンエルマー) を測定した。乾燥後のクロロホルム溶解分とキシレン溶解分を試料として用いた。

(5) 示差走査熱量測定

不溶分の同定のために、窒素雰囲気下、示差走査熱量計 (DSC) (DSC8500、パーキンエルマー) を用いて試料の熱特性を評価した。まず、融点 (T_m) を評価するために試料を 10 °C/分の昇温速度で 200 °C まで昇温した。続いて、結晶化温度 (T_c) を評価するために試料を 10 °C/分の降温速度で 25 °C まで下げた。

(6) 走査型電子顕微鏡観察

PC/UHMWPE の相状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) (TM3030Plus、日立製作所) のエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) により観察した。PC を着色するため、以下の方法を用いた。まず、試料の破断面を 70 °C の 15 wt.%のヨウ化カリウム水溶液に浸漬した。続いて、5 wt.%のヨウ素水溶液を加え 4 時間攪拌後、ろ過して溶液を除き、真空乾燥した。

また、各試料のクロロホルム不溶分における MWCNT の分散状態を、SEM (S4100、日立製作所) にて観察した。観察前に、試料の表面と液体窒素中で破断した面を OsO_4 でコーティングした。

4-3 結果と考察

4-3-1 ポリカーボネート/ポリエチレンの共連続構造

4-3-1-1 動的引張弾性率の温度依存性

まず、MWCNT を含まない複合体の PC と UHMWPE の相分離状態を評価するために、動的引張弾性率を測定した。貯蔵弾性率 (E') と損失弾性率 (E'') の温度依存性を Figure 4-6(a) に示す。UHMWPE の T_m は約 135 °C であり、PC のガラス転移温度 (T_g) は約 165 °C であるため、UHMWPE の T_m と PC の T_g の両方において、共連続構造を形成したブレンドの E' はステップワイズに降下するはずである。図からわかるように、PC/UHMWPE (65/35) の E' および E'' は、UHMWPE の T_m においてほとんど変化がなかった。これは、UHMWPE の高い粘度のために、UHMWPE が分散相となり PC マトリクス相に分散しているためである。一方、PC/UHMWPE (50/50) の E' はステップワイズに降下した。UHMWPE の T_m 由来の降下が比較的小さかったのは、両高分子種の重量が同じとはいえ PC の粘度がより低い分、PC がメインの連続相を形成しているためであると考えられる。PC/UHMWPE (35/65) の E' はステップワイズかつ明確な降下を示し、 E'' では PC の T_g に由来するピークが確認できた。PC の T_g を超えると、UHMWPE 成分が多い系、すなわち PC/UHMWPE (50/50) と PC/UHMWPE (35/65) では、両曲線に平坦部を示す。これは、UHMWPE が連続相を形成していることを示唆している。これらのブレンド比では PC の T_g においてもはっきりとした E' の降下を確認できるため、PC もまた連続構造を形成している。これらの結果は、PC/UHMWPE (50/50) と PC/UHMWPE (35/65) における共連続構造の存在を示唆している。

MWCNT を含む系の動的引張弾性率の温度依存性を Figure 4-6(b) に示す。PC と UHMWPE のブレンド比は Figure 4-6(a) と同じである。剛直なフィラーを加えたことにより弾性率は向上するが、曲線の挙動に大きな変化は観測されなかった。したがって、PC/MWCNT/UHMWPE (46/8/46) と PC/MWCNT/UHMWPE (32/8/60) において両ポリマー種が共連続構造を形成していると考えられる。

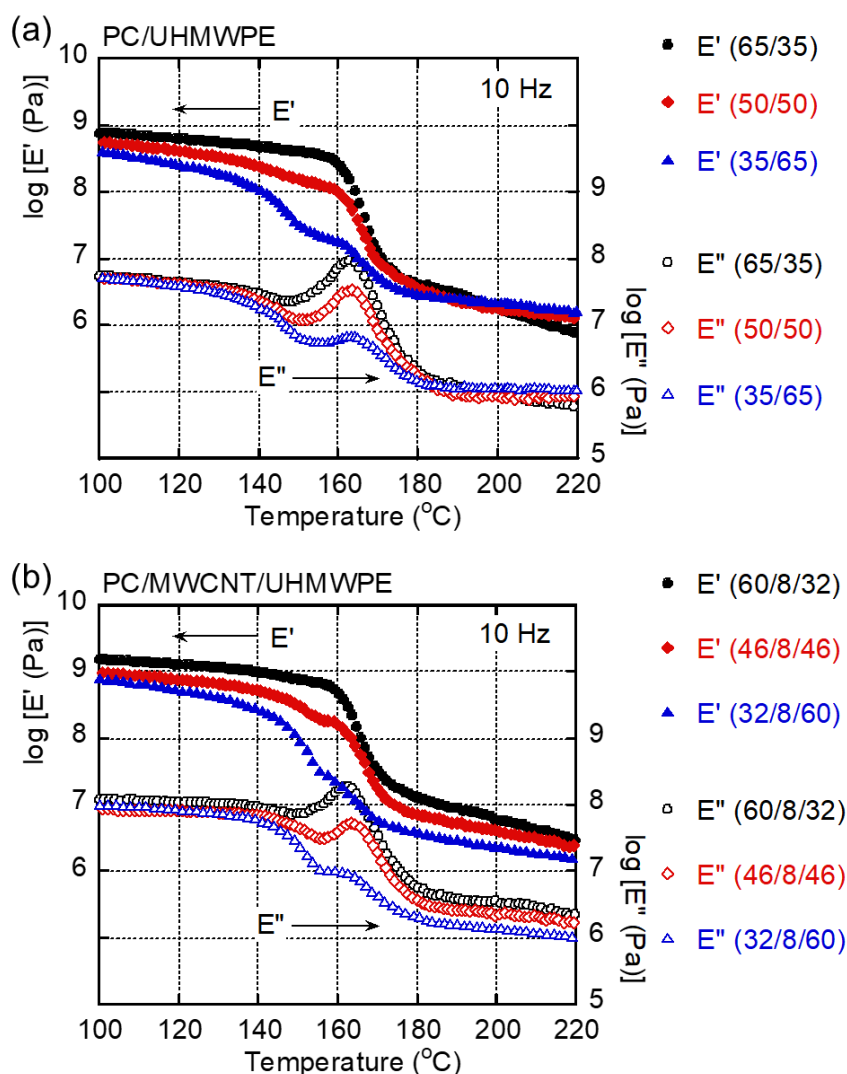
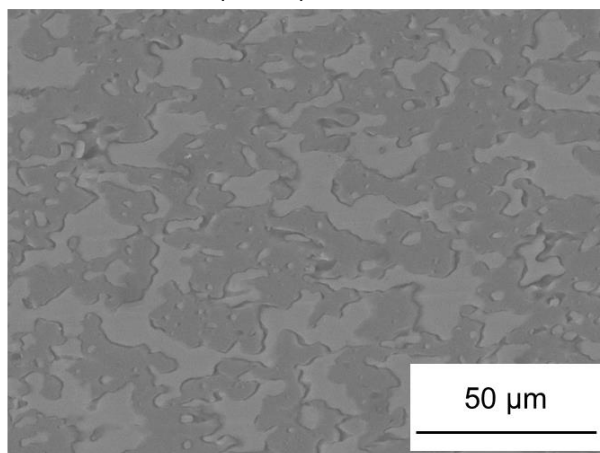


Figure 4-6 さまざまなブレンド比の (a) PC/UHMWPE ブレンドと
(b) PC/MWCNT/UHMWPE の動的引張弾性率の温度依存性

4-3-1-2 走査型電子顕微鏡による観察

MWCNT 添加がブレンド比 50/50 の試料の相分離構造に与える影響を SEM により調べた。PC と UHMWPE の判別を可能にするために、ヨウ素にて染色を行い、EDX 測定法により観察した。Figure 4-7 中の暗い領域が PC、明るい領域が UHMWPE である。MWCNT の有無にかかわらず、両試料において共連続構造を確認した。

PC/UHMWPE (50/50)



PC/CNT/UHMWPE (46/8/46)

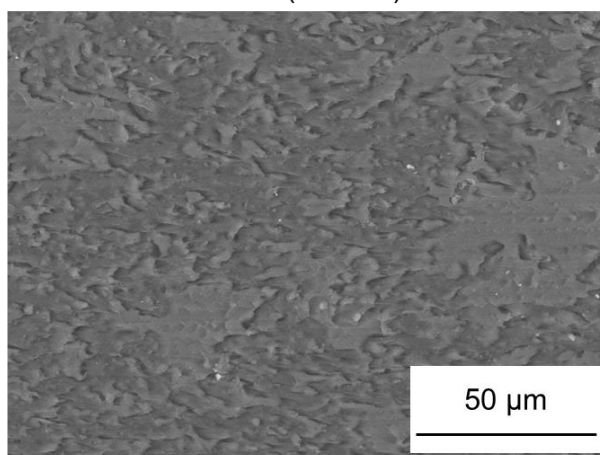


Figure 4-7 PC/UHMWPE (50/50) と PC/MWCNT/UHMWPE (46/8/46) の
走査型電子顕微鏡画像

さらに、MWCNT の添加は、PC 相の粘度増加に関与することによって相構造の微細化をもたらすことを見出した³⁹。PC 相の粘度増加は PC と UHMWPE の粘度差を小さくする。粘度差が小さいことが、非相溶ポリマーブレンドの相微細化に重要な役割を果たすことはよく知られている^{40,41}。なお、Figure 4-7 は低倍率であるため、ブレンド中の MWCNT 分散は確認できない。これについては後述する。

4-3-2 カーボンナノチューブの局在について

4-3-2-1 クロロホルムによる浸漬実験

MWCNT が分散している相を調べるために、クロロホルムを用いた浸漬実験を行った。この方法は、結晶性高分子と非晶性高分子から成るブレンドの構造を調べる際によく用いる手法である^{12,28,38}。クロロホルムに試料を浸漬し、3 日後に撮影した写真を Figure 4-8 に示す。



Figure 4-8 クロロホルムによる浸漬実験

FTIR (Figure 4-9(a)) によって、可溶分は PC 成分であると確認された。また、可溶分の重量分率を乾燥後に測定し、得られた結果を Table 4-1 に示す。表に示したように、PC/MWCNT/UHMWPE (60/8/32) および PC/MWCNT/UHMWPE (46/8/46) の可溶分の重量分率は元の PC 重量とほぼ同じであった。PC/MWCNT/UHMWPE (32/8/60) のみ元の PC より少ない値となるのは、UHMWPE が PC の一部を包み込み、そのような PC がクロロホルムに溶解しないためであると考えられる。Figure 4-8 に示すように、PC を含む溶液は先行研究²⁸の PC/MWCNT/HDPE の場合と同様にかなり透明であり、これは、MWCNT がクロロホルム不溶分、すなわち UHMWPE 相に局在していることを示している。MWCNT がはじめに PC 成分に存在していたことを考慮すると、ほとんどの MWCNT は混合中に PC 相から UHMWPE 相に移動したと考えられる。先行研究²⁸にあるように、MWCNT 表面へ PE 鎖が吸着するため、本現象が生じる。

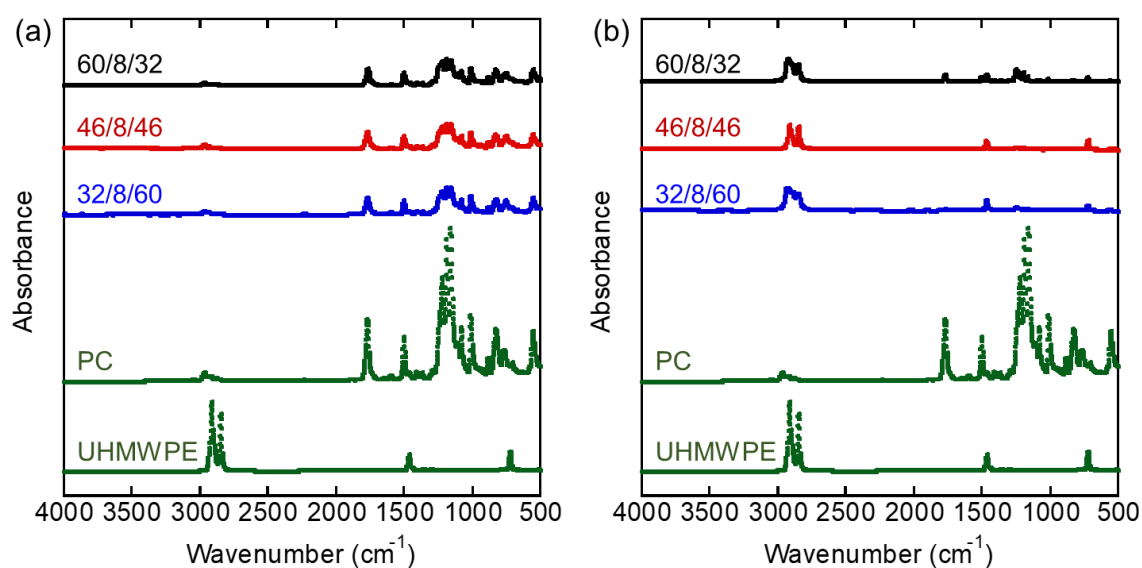


Figure 4-9 (a) クロロホルム可溶分と (b) 熱キシレン可溶分の赤外吸収スペクトル

Table 4-1 クロロホルムと熱キシレン不溶／溶解分の重量分率

試料	クロロホルム 可溶分 (wt.%)	クロロホルム不溶分 (wt.%)	
		熱キシレン可溶分 (wt.%)	熱キシレン不溶分 (wt.%)
PC/MWCNT/UHMWPE (60/8/32)	62	29	9
PC/MWCNT/UHMWPE (46/8/46)	44	45	11
PC/MWCNT/UHMWPE (32/8/60)	25	59	16

4-3-2-2 熱キシレンによる浸漬実験

クロロホルムによる浸漬実験の不溶分を、140 °C のキシレンに 6 時間浸漬した。なお、本実験前に、UHMWPE は熱キシレンに溶解することを確認している。溶液は透明であり、黒色不溶分が存在することがわかった。熱キシレン可溶分は FTIR によって UHMWPE であると確認

した (Figure 4-9(b))。また、PE 鎖の MWCNT への吸着のため、熱キシレン不溶分は MWCNT と PE 成分で構成されているはずである²⁸。なお、いずれの試料においても、不溶分の重量比率は MWCNT の重量比率 (8 wt.%) よりもわずかに高かった (Table 4-1)。さらに、成分の同定のために、不溶分の熱特性を、試料乾燥後に DSC によって評価した。昇温曲線と降温曲線を Figure 4-10 に示す。不溶分から、UHMWPE の T_m と T_c を検出した。この T_c は UHMWPE 単体よりもわずかに高かったが、これは MWCNT の強い結晶核剤能力によると考えられる⁴²。したがって、熱キシレン不溶分は MWCNT と PE 成分で構成されている。

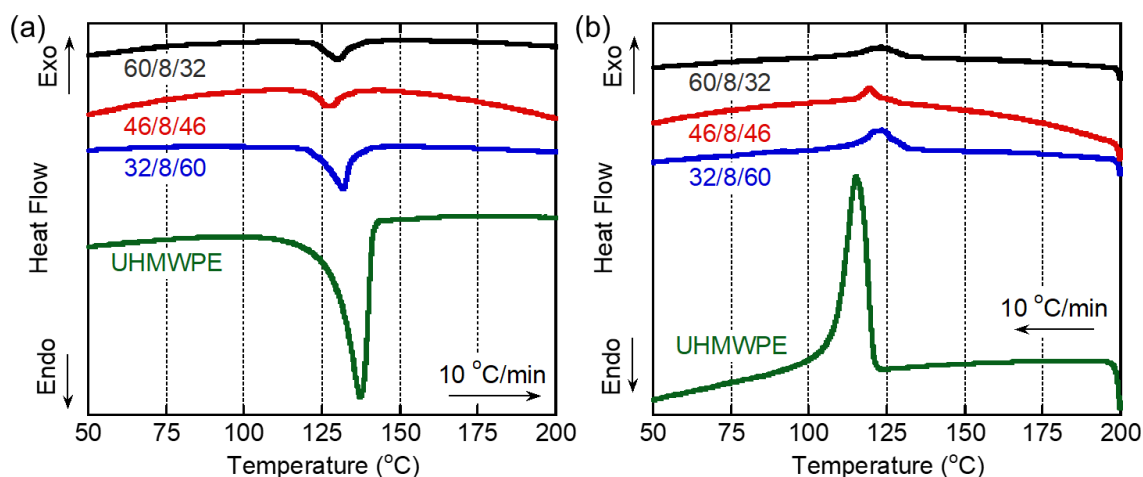


Figure 4-10 熱キシレン不溶分の DSC 曲線: (a) 昇温、(b) 降温

4-3-2-3 走査型電子顕微鏡による観察

クロロホルム不溶分の表面と内部における構造を SEM により観察した。不溶分の内部の観察では、液体窒素下で破断した試料を用いた。Figure 4-11 の左側の写真からわかるように、MWCNT は不溶分の表面に均一分散している。これは、ブレンド比にかかわらず MWCNT は UHMWPE 相に移行したことを示している。一方、Figure 4-11 の右側の写真からわかるように、図中矢印で示した UHMWPE 相の破断面、すなわち UHMWPE 相の内部に MWCNT が存在しない。これらの結果は、MWCNT が PC 相と UHMWPE 相の界面に局在化したことを示している。先行研究²⁸では、PC/MWCNT/HDPE の場合、MWCNT は HDPE 相の内部に均一分散した。

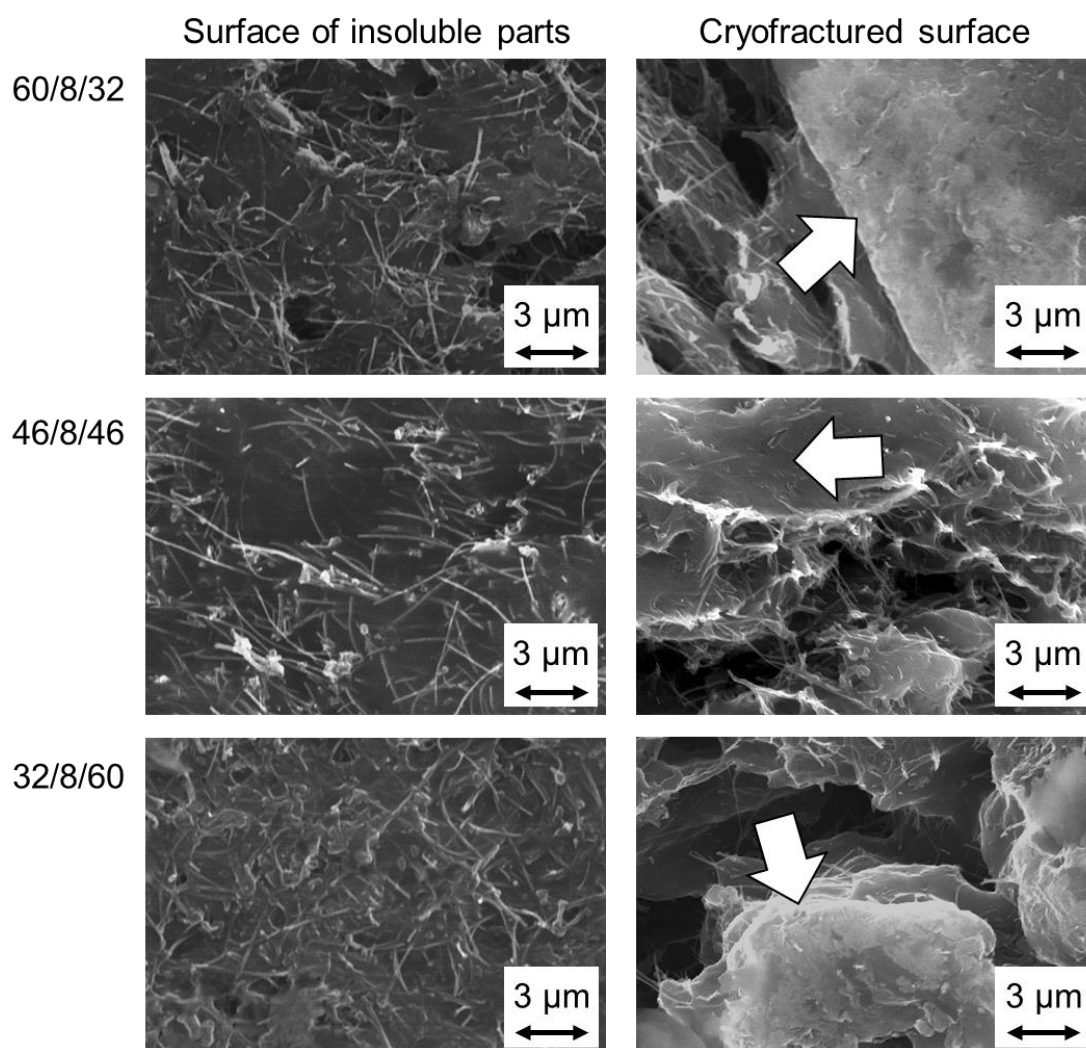


Figure 4-11 各ブレンド比のクロロホルム不溶分の表面と破断面の走査型電子顕微鏡画像

緒言にて述べたように、粒子の拡散係数はマトリクスの粘度の逆数に比例することが知られている (式(4-3)および(4-4))。今回用いた UHMWPE の分子量は、先行研究²⁸ で用いた HDPE の約 60 倍であるため、分子量の 3.4 乗に比例するゼロせん断粘度は約 1,000,000 倍である。すなわち、UHMWPE 中の MWCNT の拡散係数は HDPE 中の約 1,000,000 分の 1 である³⁶。その結果、Figure 4-12 に示すように、ほとんどの MWCNT は UHMWPE の表面に局在したと考えられる。

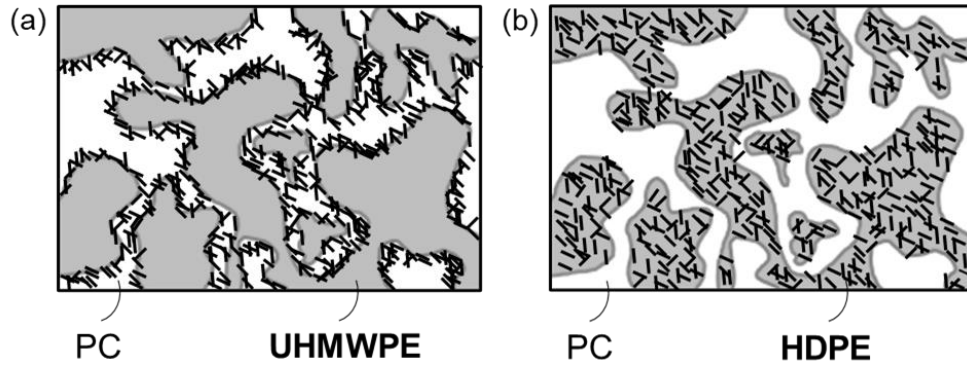


Figure 4-12 (a) PC/MWCNT/PE 相構造と MWCNT 分散状態の模式図:
PE 成分は (a) UHMWPE および (b) HDPE

4-3-3 ポリカーボネート/カーボンナノチューブ/ポリエチレンの導電性評価

Figure 4-13 に、表面抵抗率と体積抵抗率をまとめた。MWCNT を含まないブレンドの表面抵抗率と体積抵抗率は測定限界を超えるが（表面抵抗率は $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ まで、体積抵抗率は $1.0 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$ まで測定可能）、PC/MWCNT/UHMWPE (46/8/46) は良好な導電性を示した。これは、このブレンドが共連続構造を形成し、PC/UHMWPE の界面に MWCNT が局在するためである。なお、PC/MWCNT/HDPE (46/8/46) の抵抗率を比較データとして評価したところ、表面抵抗率は $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 、体積抵抗率は $1.0 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$ 以上であった。すなわち、PE 種として UHMWPE を使用したことによって、複合体の導電性を改善した。

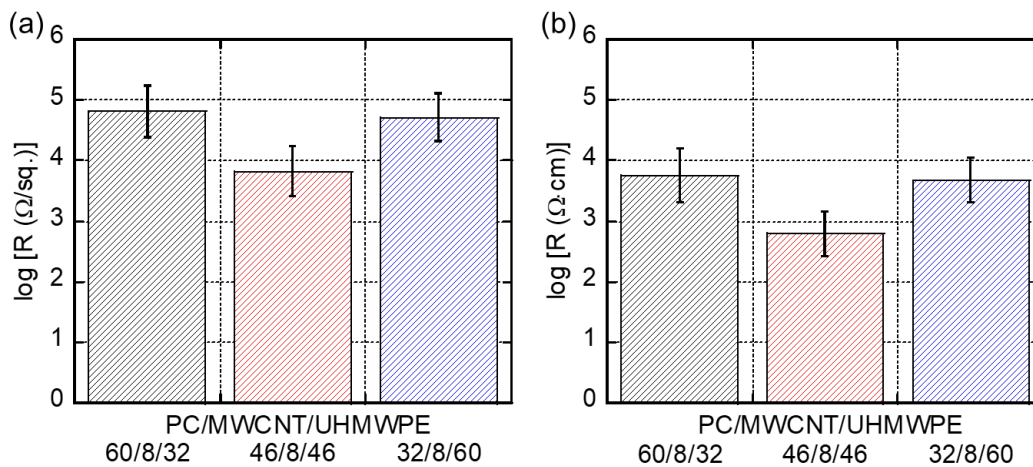


Figure 4-13 各ブレンド試料の (a) 表面抵抗率と (b) 体積抵抗率

4-4 結言

本章では、PC、UHMWPE、MWCNT から成る複合体の構造と導電性について調査した。MWCNT は UHMWPE との親和性が高いにもかかわらず、MWCNT の UHMWPE 中における遅い拡散係数のために、UHMWPE 相の表面にとどまった。このような、MWCNT の界面局在に加え、本ブレンドは共連続構造を有するために、MWCNT は効率的な導電パスを形成した。その結果、試料は良好な導電性を示した。熱力学、すなわち濡れ係数の観点からは、限られたブレンド系のみがナノファイラーの界面局在を示し、PC/PE ブレンド系の平衡状態では不可能であると予想されていた。したがって、本章で得た知見は、他の繊維状フィラーや他の非相溶ポリマーブレンドに適用できると考えている。例えば、UHMWPE のみならず、分子量の高い他のポリマー種、例えばゴムを利用したポリマーブレンドに応用可能である。

参考文献

1. Kortschot, M. T.; Woodhams, R. T. *Polym. Compos.* **1985**, 6, 296.
2. Grady, B. P. *Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications*; Wiley: Hoboken, **2011**.
3. Grossiord, N.; Hermant, M. C.; Koning, C. *Polymer Carbon Nanotube Composites: The Polymer Latex Concept*; Pan stanford publishing: Singapore, **2012**.
4. Tjong, S. C. *Polymer Composites with Carbonaceous Nanofillers: Properties and Applications*; Wiley: Hoboken, **2012**.
5. Punetha, V. D.; Rana, S.; Yoo, H. J.; Chaurasia, A.; McLeskey, J. T.; Ramasamy, M. S.; Sahoo, N. G.; Cho, J. W. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, 67, 1.
6. Pike, G. E.; Seager, C. H. *Phys. Rev. B* **1974**, 10, 1421.
7. Stauffer, D. *Introduction to Percolation Theory*; Taylor & Francis: Oxford, **1985**.
8. Sumita, M.; Sakata, K.; Hayakawa, Y.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Tanemura, M. *Colloid Polym. Sci.* **1992**, 270, 134.
9. Mamunya, Y. P. *J. Macromol. Sci. Part B* **1999**, 38, 615.
10. Jia, L. C.; Yan, D. X.; Cui, C. H.; Ji, X.; Li, Z. M. *Macromol. Mater. Eng.* **2016**, 301, 1232.
11. Hoseini, A. H. A.; Arjmand, M.; Sundararaj, U.; Trifkovic, M. *Eur. Polym. J.* **2017**, 95, 418.
12. Wiwattananukul, R.; Hachiya, Y.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. *Polym. Compos.* **2017**, 38, 1103.
13. Poothanari, M. A.; Abraham, J.; Kalarikkal, N.; Thomas, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 4287.
14. Zheng, L. J.; Li, Y. D.; Weng, Y. X.; Zhu, J.; Zeng, J. B. *Compos. Part B Eng.* **2019**, 167, 683.
15. Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*; Marcel Dekker: New York, **1982**.
16. Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*; 6th ed.; Wiley: New York, **1997**.

17. Ross, S.; Morrison, I. D. *Colloidal systems and interfaces*; Wiley: New York, **1988**.
18. Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56.
19. Pötschke, P.; Fornes, T. D.; Paul, D. R. *Polymer* **2002**, *43*, 3247.
20. Cecen, V.; Thomann, R.; Mühlaupt, R.; Friedrich, C. *Polymer* **2017**, *132*, 294.
21. Huang, Y.; Wang, W.; Zeng, X.; Guo, X.; Zhang, Y.; Liu, P.; Ma, Y.; Zhang, Y. *J. Appl. Phys.* **2018**, *135*, 46517.
22. Marcourt, M.; Cassagnau, P.; Fulchiron, R.; Rousseaux, D.; Lhost, O.; Karam, S. *Polymer* **2018**, *157*, 156.
23. Soares, B. G.; Calheiros, L. F.; Silva, A. A.; Indrusiak, T.; Barra, G. M. O.; Livi, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 45564.
24. Matos, M. A. S.; Pinho, S. T.; Tagarielli, V. L. *Scr. Mater.* **2019**, *166*, 117.
25. Nuriel, S.; Liu, L.; Barber, A. H.; Wagner, H. D. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 263.
26. Hamester, M. R. R.; Dalmolin, C.; Becker, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 48195.
27. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. *Polymer Handbook*; 4th ed.; Wiley: New York, **1999**.
28. Wiwattananukul, R.; Hachiya, Y.; Endo, T.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. *Compos. Part B* **2015**, *78*, 409.
29. Yoon, H.; Okamoto, K.; Yamaguchi, M. *Carbon* **2009**, *47*, 2840.
30. Lee, B. L. *Polym. Eng. Sci.* **1992**, *32*, 36.
31. Chan, C.; Cheng, C.; Bay, C. W. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 1127.
32. Grunlan, J. C.; Gerberich, W. W.; Francis, L. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 692.
33. Zhang, C.; Ma, C.-A.; Wang, P.; Sumita, M. *Carbon* **2005**, *43*, 2544.
34. Doan, V. A.; Nobukawa, S.; Ohtsubo, S.; Tada, T.; Yamaguchi, M. *J. Polym. Res.* **2013**, *20*, 145.
35. Wu, H. Y.; Jia, L. C.; Yan, D. X.; Gao, J. feng; Zhang, X. P.; Ren, P. G.; Li, Z. M. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *156*, 87.

36. Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Oxford University Press: Oxford, **1986**.
37. Wiwattananukul, R.; Fan, B.; Yamaguchi, M. *Compos. Sci. Technol.* **2017**, *141*, 106.
38. Fan, B.; Wiwattananukul, R.; Yamaguchi, M. *Eur. Polym. J.* **2017**, *96*, 295.
39. Yoon, H.; Okamoto, K.; Umishita, K.; Yamaguchi, M. *Polym. Compos.* **2011**, *32*, 97.
40. Favis, B. D.; Therrien, D. *Polymer* **1991**, *32*, 1474.
41. Meijer, H. E. H.; Janssen, J. M. H.; Anderson, P. D. In *Mixing and Compounding of Polymers*; Manas-Zloczower, I., Ed.; Hanser: Munich, **2009**; pp 41–182.
42. Seven, K. M.; Cogen, J. M.; Gilchrist, J. F. *Polym. Eng. Sci.* **2016**, *56*, 541.

第 5 章 高分子溶融体中における繊維形成を利用したポリビニルアルコール繊維強化プラスチックの設計

5-1 緒言

5-1-1 ポリビニルアルコール繊維

第 3 章では、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を高密度ポリエチレン (HDPE) のシシとして作用させることにより、分子配向を向上した。このような効果は MWCNT に限らず、ほとんどの繊維状結晶核剤に期待できる。本章では安価な繊維としてポリビニルアルコール (PVA) 繊維を提案し、ポリプロピレン (PP) 材料の補強を試みた。

5-1-1-1 用途例

PVA 繊維は、高い弾性率と強度を有する¹。このような物性は、分子鎖の直径が小さいため単位面積当たりの分子鎖数が膨大であること、および分子間水素結合が強力であることに起因すると考えられている。高度な物性に加え軽量であることから、漁網やロープなどに用いられ、コンポジットとしては、例えばセメント系複合材料の靱性改良^{2,3}およびゴム加工コンクリートの物性改善⁴を達成している。さらに、原料が安価であることも PVA 繊維の魅力である。

5-1-1-2 繊維強化プラスチックへの応用

剛性や強度、値段や比重の観点からは、PVA 繊維をプラスチック用の強化繊維として利用したい。しかしながら、PVA 繊維を用いた高分子複合材料については数少ない研究しか行われていない⁵⁻⁸。その理由は、PVA は親水性ポリマーであることから^{9,10}、ほとんどの汎用高分子中に分散させるのが困難であること、その強い分子内／分子間水素結合により、溶融成形が困難であること、さらには融点と分解温度が近いことである。PVA の高い融点は、強力な分子内／分子間水素結合に起因し、また、側鎖の水酸基が脱離する分解は、融点 (230 °C) 付近で生じることがわかっている¹¹⁻¹³。

近年、Sobczak ら⁸は PVA 繊維の添加が PP の剛性を向上したと報告した。Phong ら⁶はエポキシ樹脂を用いて同様の効果を報告した。これらの報告は PVA 繊維をプラスチックと直接

混練しているが、一般的には、疎水性の高分子溶融体中における親水性繊維の均一分散は工業的には困難である。また、この方法では繊維径の微細化が不可能である。

5-1-2 流動場における分散相の変形

繊維分散型高分子複合体は、非相溶な二種類の高分子を用いて溶融成形することで調製可能である¹⁴。一般的に、マトリクス高分子中の分散相の形状は粘度比、界面張力、流動場および冷却過程によって決まる。マトリクス相のせん断応力 (σ) と界面応力 ($2\Gamma_{m-d}/d$: Γ_{m-d} はマトリクス相と分散相間の界面張力、 d は分散相の直径) の比はキャピラリー数 (Ca) と呼ばれ、式(5-1)のように表すことができる。

$$Ca = \frac{\sigma d}{2\Gamma_{m-d}} = \frac{\eta_m \dot{\gamma} d}{2\Gamma_{m-d}} \quad (5-1)$$

η_m はマトリクス相の粘度、 $\dot{\gamma}$ はひずみ速度である。すなわち、 Ca は分散相を引き延ばす力と界面張力により元の球形に戻ろうとする力の比である。ある臨界値 (Ca_{crit}) を超えると ($Ca > Ca_{crit}$)、分散相は変形し、やがて分裂する。 $Ca \cong Ca_{crit}$ のときは、引き延ばす力と界面張力が競合する。 $Ca < Ca_{crit}$ のときは、界面張力の影響が大きいため分散相は安定している。また、 Ca_{crit} は流動場の種類 (単純なせん断流動または延伸) に加えマトリクス相と分散相の粘度比 (p) (式(5-2)) に依存する。

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (5-2)$$

η_d は分散相の粘度である。 Ca_{crit} と p の関係を Figure 5-1 に示す。図から、 p が 1 を超えると単純なせん断流動では分散相は変形・分裂しないことがわかる。

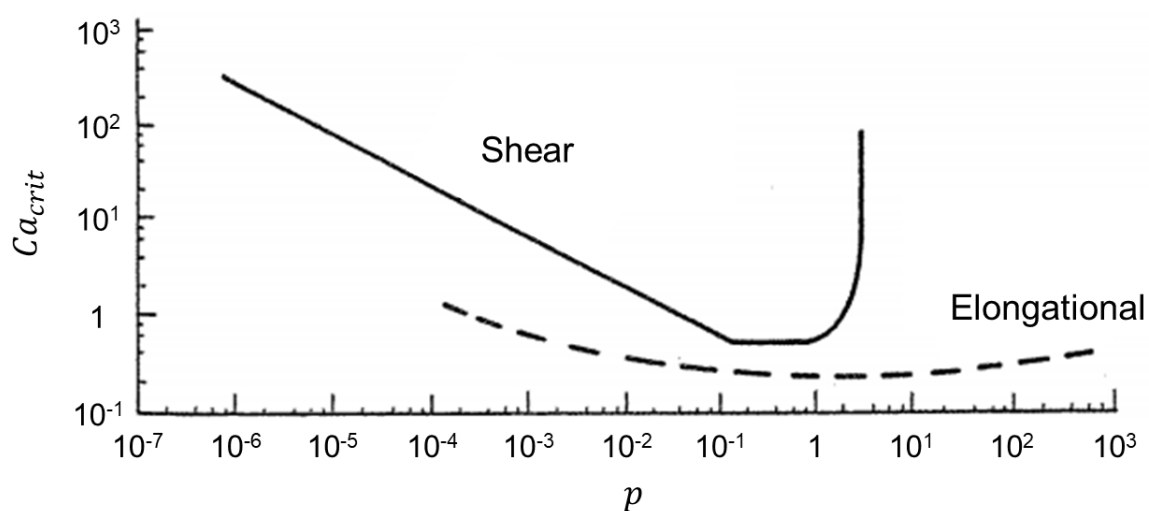


Figure 5-1 キャピラリー数の臨界値 (Ca_{crit}) と粘度比 (p) の関係^{14,15}

さらに、分散相の変形速度も p に依存する。 $p < 1$ の場合、分散相はマトリクスの変形に追随するが、 $p > 1$ の場合、マトリクスより変形量が少なくなる。また、引き延ばされた分散相は、流動を停止した後、界面で生じるゆらぎによって分裂する場合があります、この界面張力によるゆらぎを Rayleigh disturbance と呼ぶ (Figure 5-2)。すなわち、試料を Rayleigh disturbance 前に迅速に固化させた場合、繊維形状を保ったブレンドを得ることができる¹⁶⁻²⁰。

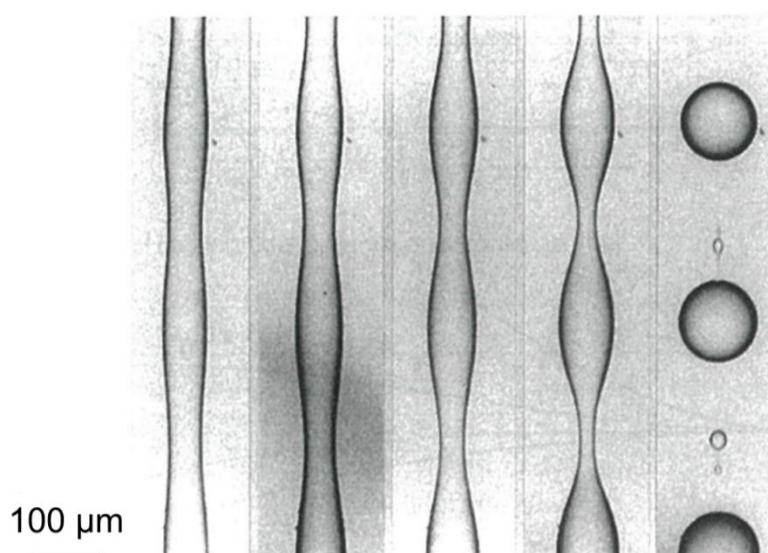


Figure 5-2 Rayleigh disturbance の例
(230 °C におけるポリスチレンマトリクス中のポリアミド-6 分散相)^{14,21}

5-1-3 目的

本章では、PP 中における PVA の繊維化に対して二種類の方法でアプローチした。一つ目は、従来困難であると考えられていた、溶融混練による疎水性高分子中への PVA の分散を、分子量が低い、すなわち粘度の低い PVA を用いて行い、続いて溶融延伸により PVA 分散相の繊維化を試みる方法である。二つ目は、より低い温度にて溶融混練を行うために、特殊な構造の二軸押出機、すなわち脱気の機能が備わった押出機を用いて PVA 水溶液を溶融 PP に直接添加、混練する方法である。この方法では、比較的低温での成形加工が可能であるため、PVA 熱劣化の抑制が可能と考えられる。

5-2 実験

5-2-1 試料作製

(1) 試料

本章では、二種類の PP (アイソタクチックポリプロピレン; PP-1; PM600A、サンアロマー、メルトマスフローレート (MFR) = 7.5 g/10 分 (230 °C)、および PP-2; Novatec-PP MA1B、日本ポリプロ、MFR = 21 g/10 分 (230 °C)) と二種類の PVA (PVA-1; PVA103、クラレ、および PVA-2; Nichigo G-Polymer OKS-1011、三菱ケミカル、1-ブテン-3,4-ジオールを共重合体として少量含む) を用いた。PVA はいずれも重合度 300、けん化度 98%以上である。PP の融点はいずれも約 165 °C、PVA の融点は PVA-1 が 221 °C、PVA-2 が 206 °C であった。また、PP の密度はいずれも 900 kg/m³ であった。PP-1 と PVA-1 を 5-3-1、PP-2 と PVA-2 を 5-3-2 以降の実験において用いた。

(2) 一軸延伸による溶融ポリプロピレン中のポリビニルアルコール繊維化 (5-3-1)

PP-1 と PVA-1 を 30 cc のインターナルミキサー (Labo-Plastmill、東洋精機製作所) にて溶融混練した。混練温度は 230 °C、ブレード回転数は 50 rpm、混練時間は 1 分とした。PP/PVA の重量比は 90/10 (w/w) であり、PP に対して二種類の熱安定剤 (Irganox1010 および Irganos168、チバガイギー) を 5000 ppm ずつ混練時に添加した。PVA 無添加の試料に対しても同様の条件を用いて熱処理を施した。作製した試料を、圧縮成形機 (Table-type testpress、テスター産業) を用い、180 °C、10 MPa で 1 分間圧縮した後に、25 °C で冷却を行うことで厚み約 1 mm のフィルムに成形し、各種測定に用いた。

続いて、 L (長さ) / D (直径) = 40 (mm) / 1 (mm) の円筒ダイを取り付けたキャピラリーレオメータ (140 SAS-2002、安田精機製作所) (Figure 5-3) を用いて、上記の操作により得られた複合体の一軸延伸を行った。見かけのせん断速度は 36.5 s⁻¹、円筒ダイ中の温度は 225 °C であった。巻取ローラーと張力測定器を用いて延伸比 20 で試料を巻き取った。ダイ出口と張力測定器間の距離は 235 mm であった。作製した試料を上記の条件にて圧縮成形し、厚み約 1 mm のフィルムに成形し、各種測定に用いた。

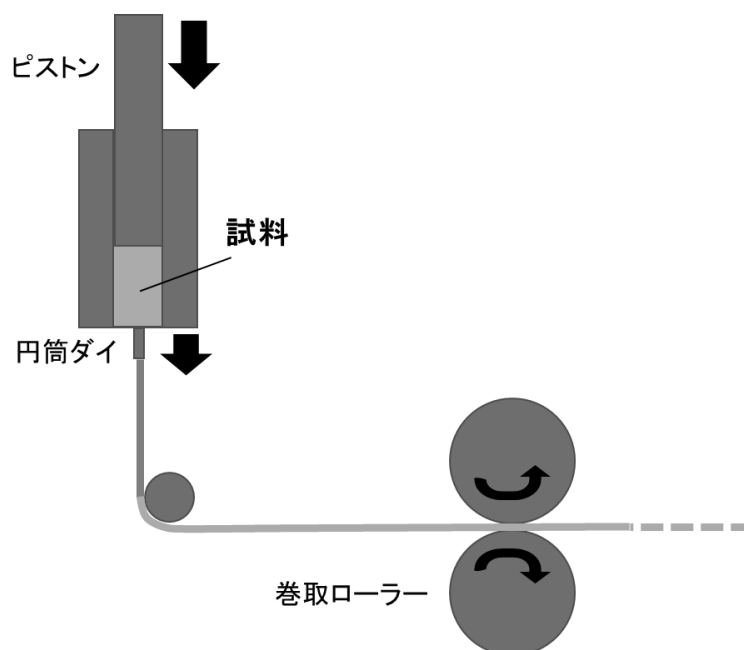


Figure 5-3 本章にて用いた一軸延伸方法の模式図

(3) 水溶液添加法により得た押出物の構造評価 (5-3-2 から 5-3-4)

Figure 5-4 に示すように、二軸押出機 (TEM37SS、東芝機械) にて PP-2 と PVA-2 の混練を行った。ブレード回転数は 150 rpm であった。重量フィーダーより供給された PP ペレットは、ホッパーを通して押出機内に入り、液注ノズルに到達する前に溶融する。20 wt.% の PVA 水溶液は、ポンプにて液注ノズルに運ばれ、溶融 PP に直接添加した。なお、PP と PVA 水溶液の重量比は 90/50 (w/w) であった。バレル内の温度は 200 °C、ホッパーと液注ノズル付近の温度は 150 °C に保った。ダイ (出口) から試料を押出する前に、試料中の水分は、通常の装置よりも広いベント装置にて揮発した。押出物は水浴にて冷却し、ストランドカッターにてペレット状に切断した。なお、作製した PP/PVA 押出物のブレンド比は 90/10 (w/w) であった。なお、押出物中に気泡は観測されなかったため、ベントにて水分は十分揮発したと考えられる。また、同様の条件を用い、PP-2 と純水を混練して比較試料とした。得られたペレットは十分に乾燥後、各種測定に用いた。

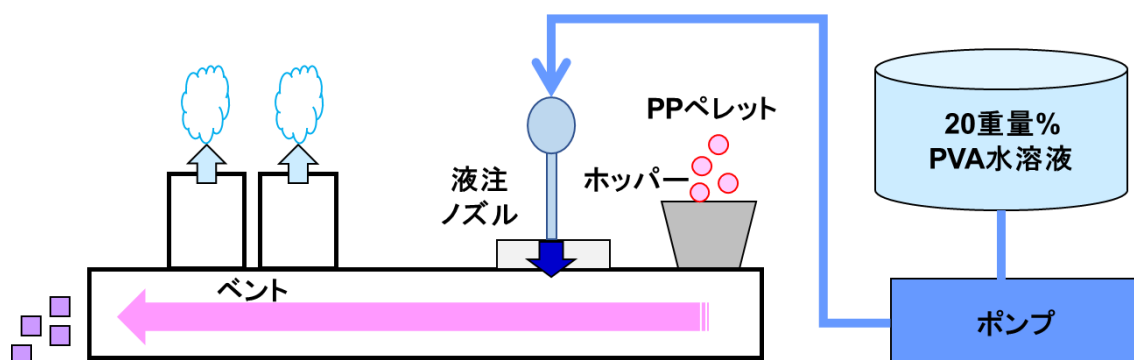


Figure 5-4 本章にて用いた押出成形機の模式図

続いて、上記の操作によって得られたペレットを用い、射出成形機 (SI-80IV-D150B 200t (東洋機械金属)) によって厚み 4.0 mm のダンベル型試験片 (150 mm 長、10 mm 幅) を作製した。バレルとノズルの設定温度は 175 °C、金型温度は 50 °C、ゲート形状はフィルムゲート (多目的試験片) であった。得られた射出成形体は、構造評価と力学試験に用いた。

(4) PVA キャストフィルムの作製

溶液キャスト法を用いて PVA フィルムを作製した。PVA 粉末を 80 °C の熱水中において 2–4 時間攪拌することで溶解した。完全に溶解した後、溶液をシャーレに移し、80 °C で水をある程度蒸発させた後、23 °C で真空乾燥した。作製した PVA フィルムは溶融粘弾性測定や動的引張弾性率測定に用いた。

5-2-2 測定

(1) 偏光顕微鏡観察

試料中の PVA 相の分散状態は偏光顕微鏡 (Leica DMLP、ライカ) を用いて直交偏光子系にて観察した。ホットステージ (Mettler FP90、メトラー・トレド) を取り付け 180 °C に昇温することで、PP を溶融した状態で観察した。また、PP/PVA (90/10) 複合体を 140 °C の熱キシレンに 4 時間浸漬し、PP 成分を取り除いた後に PVA 相を平行偏光子系の顕微鏡で観察した。

(2) イエローインデックス測定

PVA 劣化の程度を評価するために、イエローインデックスを、色彩計 (TCR200、北京 TIME ハイテクノロジー) を用いて測定した。

(3) 溶融粘弾性測定

原料の粘度や、PVA 形状が PP の線形粘弾性に与える影響を調べるために、窒素雰囲気下、180 °C で平行円板レオメータ (AR2000ex、TA インストルメンツ) を使用して溶融粘弾性の周波数依存性を測定した。コーンプレート (コーン直径 25 mm、コーン角度 4°) を使用し、角周波数の範囲は 0.01–628.3 rad/s とした。また、定常状態におけるせん断応力と第一法線応力差を、180 °C で同装置を用いて測定した。

(4) 定常流せん断応力測定

$L/D = 10/1$ の円筒ダイを取り付けたキャピラリーレオメータ (140 SAS-2002、安田精機製作所) を用いて、各試料の定常流せん断応力を 180 °C で測定した。ダイの流入角は 180° である。なお、試料は粘度が低いためダイ入口と出口の圧力損失は大きくないと考えられる。したがって、Bagley 補正は施していない。非ニュートン流体の試料に適用するために Rabinowitsch 補正を行い、管壁における真のせん断速度を求めた。

(5) 示差走査熱量測定

窒素雰囲気下、示差走査熱量計 (DSC) (DSC8500、パーキンエルマー) を用いて、各試料の PP の結晶化温度 (T_c) を評価した。約 10 mg の試料をアルミニウムパンに入れ、190 °C で 10 分間保持することで PP の結晶を完全に溶融した後、10 °C/分の降温速度で 50 °C まで下げた。さらに、同装置を用いて等温結晶化を行った。上記の方法で PP 結晶を溶融した後、試料を 60 °C/分の降温速度で特定の結晶化温度 ($T_c' = 128, 130, 132$ °C) まで下げ、30 分間その温度を保持した。また、10 °C/分で試料を室温から 190 °C まで昇温することによって射出成形体の融解熱を測定し、PP の結晶化度を評価した。

(6) 走査型電子顕微鏡観察

射出成形体中における PVA 相の分散状態を調べるために、走査型電子顕微鏡 (SEM) (TM3030Plus、日立) を用いて試料を観察した。液体窒素中で破断した面を Pt-Pd コーティングした試料を使用した。

(7) X 線回折測定

各射出成形体中の PP の結晶性を調べるために、集中法 (反射法) を用いて一次元広角 X 線回折 (1D-WAXD) 測定を行った。スキャン速度 10 °C/分、電流と電圧はそれぞれ 40 kV および 30 mA であった。グラファイト単色 CuK α 放射線を射出成形体の MD (Machine direction)-TD (Transverse direction) 面に入射した。

各射出成形体中の PP 配向状態を評価するために、イメージングプレートを取り付けた X 線回折 (XRD) 測定機器 (SmartLab、リガク) を用いて、二次元広角 X 線回折 (2D-WAXD) および二次元小角 X 線散乱 (2D-SAXS) 測定を行った。電流と電圧はそれぞれ 45 kV および 200 mA で、グラファイト単色 CuK α 放射線を射出成形体の MD-TD 面に入射した。露光時間は 2D-WAXD では 30 秒、2D-SAXS では 15 分であった。

(8) 配向複屈折測定

PVA の添加が射出成形体のスキン層とコア層に与える影響を調べるために、TD-ND (Normal/neutral direction) 面の配向複屈折を、コンペンセーターを取り付けた偏光顕微鏡の直交子にて観察した。射出成形体からマイクローム (RX-860、大和光機工業) にて約-80 °C で切り出した厚み 40 μ m の薄片を試料とした。

(9) 結晶化挙動の観察

各試料中における PP の結晶化の様子を、鋭敏色板を取り付けた偏光顕微鏡を用いて観察した。まずホットステージ上に試料を乗せ、180 °C に昇温し 10 分間保持することで PP 結晶を融解した。続いて 30 °C/分の速度で 130 °C まで降温した後、等温結晶化の様子を観察した。

(9) 動的引張弾性率測定

PVA 添加が射出成形体の力学特性に与える影響を調べるために、動的粘弾性装置 (Rheogel-E4000、UBM) によって PVA フィルムの動的引張弾性率の温度依存性を測定した。射出成形体に関しては、切り出した直方体の試料を用いた。温度範囲は-50 °C から 180 °C、昇温速度は 2 °C/分であった。10 Hz の周波数で線形領域の正弦波ひずみを射出成形体の流動方向と平行に加えた。

(10) 力学試験・耐熱性評価

射出成形体の引張試験および三点曲げ試験を、一軸引張試験機 (オートグラフ AG-X、島津製作所) を用いて行い、それぞれの応力-ひずみ曲線を得た。23 °C にて、引張試験は日本産業規格 (JIS) K7162、三点曲げ試験は JIS K7171 を基準とした。各測定は 3 回行われ、平均値を使用した。さらに、荷重たわみ温度 (HDT) を 1.8 MPa の圧力下、HDT 試験機 (3M-2、東洋精機製作所) を用いて、JIS K7191-1 と JIS K7191-2 を基準に評価した。

5-3 結果と考察

5-3-1 一軸延伸による溶融ポリプロピレン中のポリビニルアルコール繊維化

5-3-1-1 溶融粘弾性の周波数依存性 (原料)

試料の溶融粘弾性を確認するために、回転型レオメータを用いて 230 °C における PP と PVA の貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') の角周波数 (ω) 依存性を測定した。結果を Figure 5-5 に示す。

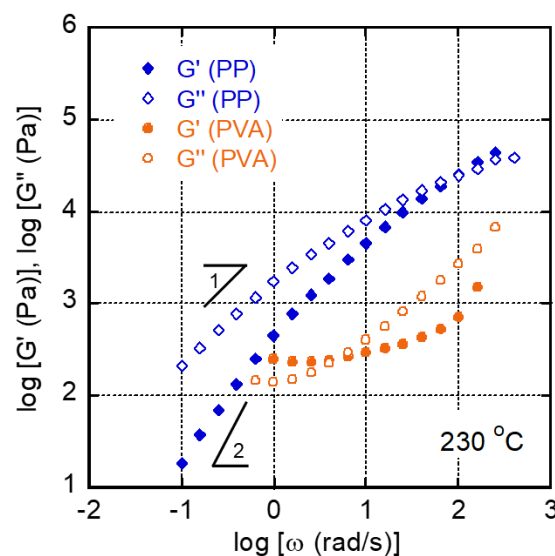


Figure 5-5 230 °C における原料の貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') の周波数依存性

この周波数領域において、PVA は PP と比べ低い G'' を示した。したがって、本 PVA は 230 °C において PP 中にある程度分散すると考えられる。なお、PVA の G' と G'' の曲線は低周波数領域において平坦部を示した。これは、PVA の強い水素結合によるネットワーク構造に起因する

5-3-1-2 偏光顕微鏡による観察

Figure 5-6 に、PP/PVA (90/10) 複合体の延伸前と延伸後の偏光顕微鏡画像を示す。なお、偏光子と検光子を直交に設定して観察を行った。ホットプレートを 180 °C に昇温することで試料の PP 成分を溶融した後、試料をカバーガラスの上から押し付け、スライドガラスと密着させた。

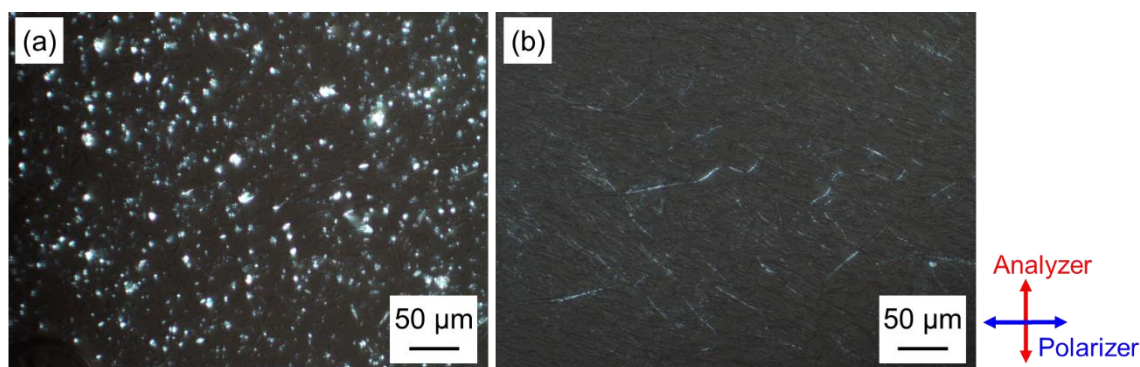


Figure 5-6 180 °C にて観察した PP/PVA (90/10) の直交偏光子系偏光顕微鏡画像:

(a) 延伸前、(b) 延伸後

図から明らかなように、延伸後の試料中、PVA は直径数 μm から十数 μm の球状粒子として分散しているが、延伸後は直径数 μm の繊維状で分散している。この結果は、インターナルミキサー内で PVA が PP 中にある程度分散し、さらに溶融延伸にて繊維化したことを表している。

5-3-1-3 溶融粘弾性の周波数依存性 (成形体)

Figure 5-7 に、延伸前後の PP と PP/PVA (90/10) の溶融粘弾性の周波数依存性を示す。コーンプレートを用い、180 °C で G' と G'' を測定した。PP の両弾性率は周波数の減少と共に低下した。これは、単純な高分子溶融体が終端領域で示す典型的な挙動である ($G' \propto \omega^2$ 、 $G'' \propto \omega$)。一方、PP/PVA (90/10) の弾性率、特に G' は、低周波数領域において PP と重ならなかった。延伸前と後で比較すると、延伸後の複合体において、 G' は第二平坦部を示したが、延伸前の弾性率はわずかな増加のみであった。この第二平坦部は、PVA 粒子の形状が関与している^{18,27}。球状粒子は粒子間相互作用の寄与が小さく、繊維状粒子は大きいためである²⁸⁻³¹。

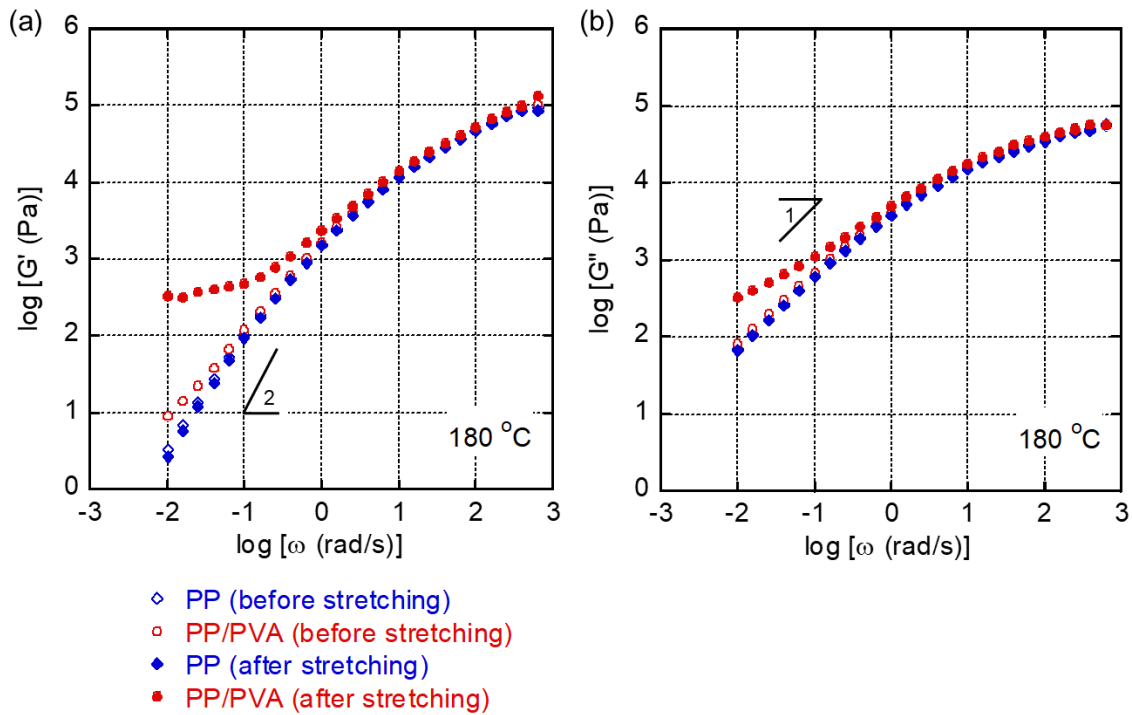


Figure 5-7 180 °C における PP と PP/PVA (90/10) の
(a) 貯蔵弾性率 (G') と (b) 損失弾性率 (G'') の周波数依存性

5-3-1-4 示差走査熱量測定による結晶化温度評価

Figure 5-8 に、延伸後の PP と PP/PVA (90/10) の、DSC 降温曲線を示す。降温速度は 10 °C/分であり、発熱時のピーク温度を T_c として図中に示した。

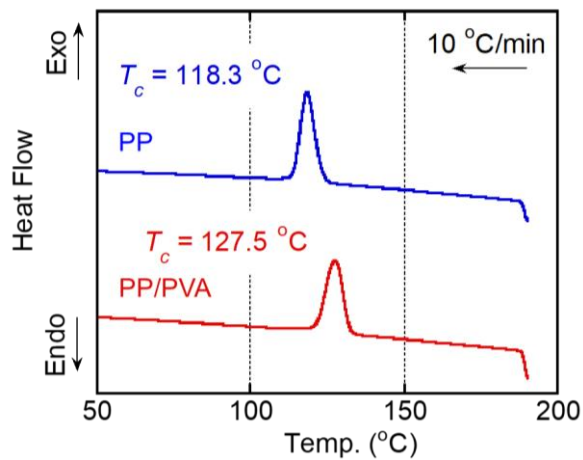


Figure 5-8 PP と PP/PVA (90/10) の DSC 降温曲線

なお、測定前に試料を 190 °C で 10 分間保持することで、PP の熱履歴を消去している。この温度は PVA の融点以下であり、PVA は繊維形状を保つことを偏光顕微鏡において確認している。PP の T_c は 118.3 °C、PP/PVA (90/10) は 127.5 °C であった。したがって、PVA 繊維は PP の結晶核剤として作用した。

5-3-1-5 動的引張弾性率

各成形体の動的引張弾性率の測定結果を Figure 5-9 に示す。延伸物は径が非常に小さく、測定が困難であるため、PVA の融点以下で成形した押出ストランドを使用し、25 °C、10 Hz で測定した。また、PP 単体および PP/PVA (90/10) の押出ストランドに加え、参考試料として PVA フィルムを使用した。なお、PVA フィルムは溶液キャスト法によって作製したため、試料内に分子配向の異方性を持たない。

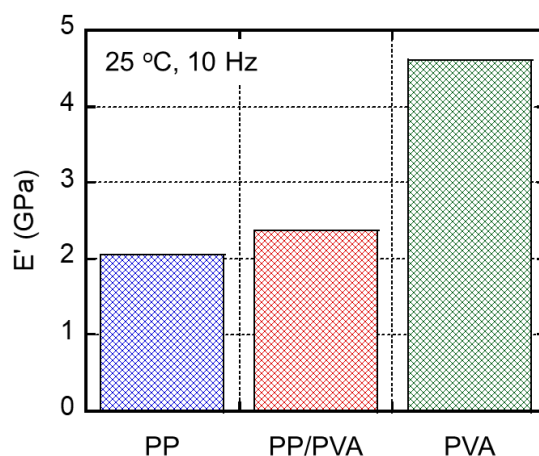


Figure 5-9 押出ストランド (PP および PP/PVA (90/10)) と PVA キャストフィルムの動的引張弾性率 (10 Hz) (PP/PVA は延伸後の試料の押出物)

PP の弾性率は 2.05 GPa、PP/PVA (90/10) は 2.36 GPa、PVA は 4.61 GPa であった。したがって、高度な引張弾性率を示す PVA 繊維を添加することにより、押出成形体の弾性率が向上した。

5-3-1-6 イエローインデックス

一軸溶融延伸によって、PP 中における PVA の繊維化および成形体の引張弾性率の向上を達成した。しかし、本操作は PVA の融点以上で行っており、PVA の熱劣化が懸念される。実際、試料中において PVA の劣化に起因する黄変を確認した (Figure 5-10)。さらに、イエローインデックスの測定結果を Figure 5-11 に示す。図から、PVA 添加により明らかに試料に着色が起こっているのがわかる。

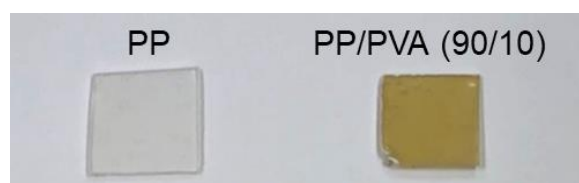


Figure 5-10 溶融混練後の試料の色の比較

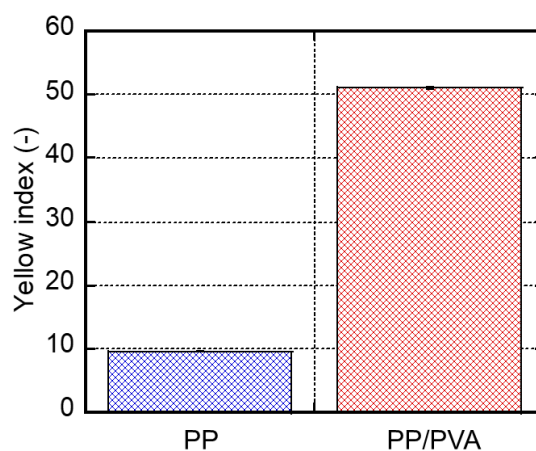


Figure 5-11 溶融混練後の試料のイエローインデックス

5-3-2 水溶液添加法により得た押出物の構造評価

PP と PVA の混練を比較的低い温度にて行うために、PVA 水溶液を用いた脱気混合法を試みた。なお、PVA はより水に溶けやすい試料 (PVA-2)、PP は続く射出成形のために粘度のより低い試料 (PP-2) を用いた。

5-3-2-1 偏光顕微鏡による観察

PP/PVA (90/10) 押出物中の PVA 相の観察を、偏光顕微鏡により行った。Figure 5-12(a)に直交子を用いて得た写真を示す。180 °C に昇温したホットステージ上で PP 成分を溶融した後、カバーガラスの上から圧縮し、スライドガラスに密着させた。

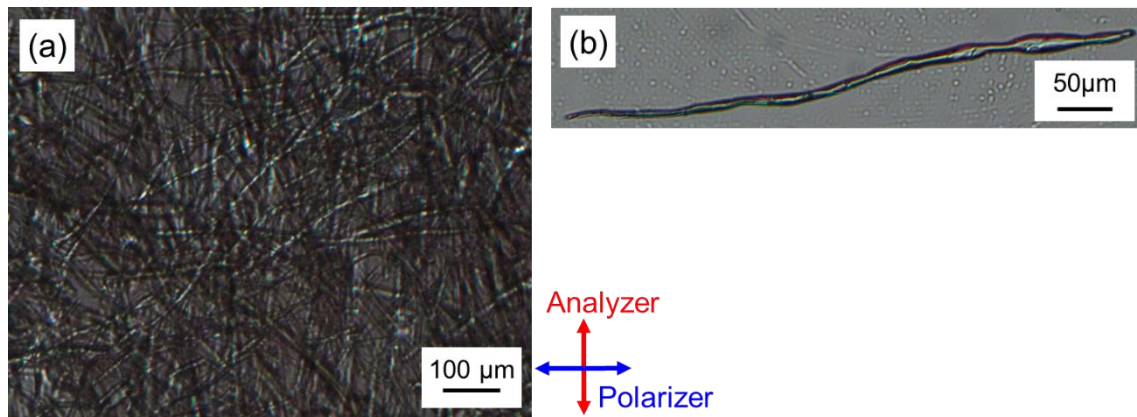


Figure 5-12 180 °C にて観察した偏光顕微鏡画像:

(a) PP/PVA (90/10) 押出物 (直交偏光子系)、(b) 抽出した PVA 繊維 (平行偏光子系)

図から明らかなように、PVA は直径約 5 μm の繊維状で存在していることがわかった。さらに、径の大きな粒子は検出されなかったことから、押出機において PVA が十分に PP 中に分散したと考えられる。また、本 PVA 繊維は融点付近の 200 °C においては繊維形状を保ったが、230 °C においては溶融し、球状になった。

さらに、押出物を熱キシレン中に浸漬し PP 成分を除いた後、不溶分である PVA 相を観察したところ、同様に、繊維状の PVA を確認した。平行偏光子系の偏光顕微鏡を用いて得た一本の繊維の写真を Figure 5-12(b)示す。

5-3-2-2 溶融粘弾性の周波数依存性

Figure 5-13 に、PP と PP/PVA (90/10) 押出物の溶融粘弾性の周波数依存性を示す。コーンプレートを用い、180 °C で G' と G'' を測定した。

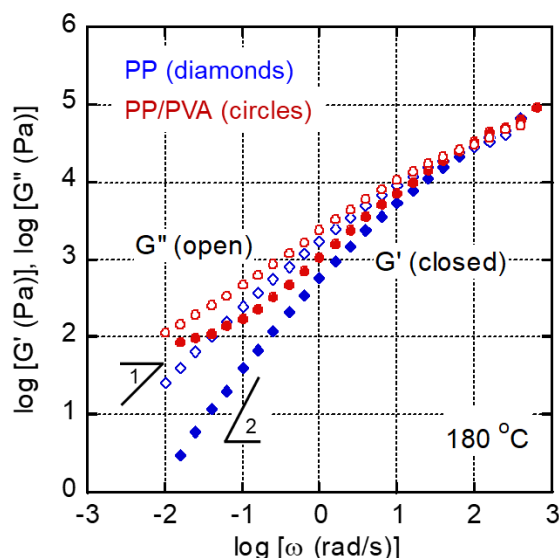


Figure 5-13 180 °C における各押出物の貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'') の周波数依存性 (試料: PP-2、PP-2/PVA-2)

Figure 5-7 と同様に、PP の両弾性率は周波数の低下とともに低い値を示したが、PP/PVA (90/10) の G' には第二平坦部が現れた。これは、PVA 繊維の形成を示唆している。

5-3-2-3 第一法線応力差とせん断応力

Figure 5-14 に、定常流動時のレオロジー特性を示す。コーンプレートを用い、180 °C で第一法線応力差 (N) とせん断応力 (σ) を測定し、せん断速度 ($\dot{\gamma}$) に対してプロットした。両試料において、 $\dot{\gamma}$ の増加とともに N と σ の値は増加した。PP/PVA (90/10) は特に高い N の値を示したが、 σ に関しては PP の値とあまり変わらなかった。これらの結果は、Figure 5-13 に示す線形粘弾性特性と一致している。さらに、Figure 5-15 に示すように、 σ に対して N をプロットしたところ、PP/PVA (90/10) から得た N の値は、PP の値を上回った。これは、PVA 繊維の添加により溶融 PP の弾性が増加したことを示している³²。

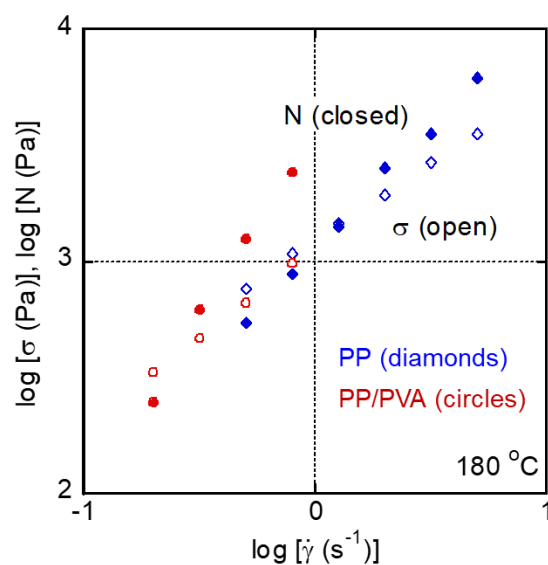


Figure 5-14 180 °C における各押出物の第一法線応力差 (N) とせん断応力 (σ)

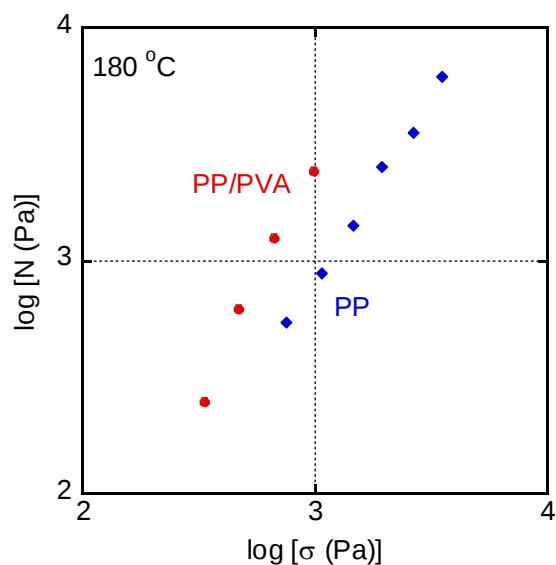


Figure 5-15 180 °C における各押出物の N と σ の関係

粘弾性流体にせん断流動を与えた際、せん断応力の他に流動方向に張力が発生し、流動方向と垂直方向に応力の異方性が生じる³¹。これが法線応力差の原因である。法線応力が発生するためには、曲げ弾性率を有する繊維状粒子などの存在が必要であるとされている^{33,34}。

5-3-2-4 定常流せん断応力 (キャピラリーレオメータ)

Figure 5-16 にキャピラリーレオメータにより得た流動曲線を示した。管壁におけるせん断応力 (σ_w) をせん断速度 ($\dot{\gamma}_w$) に対してプロットした。なお、試料は粘度が低いためダイ入口と出口の圧力損失は大きくないと考えられる。したがって、Bagley 補正は施していない。また、非ニュートン流体の試料に適用するために Rabinowitsch 補正を行った。

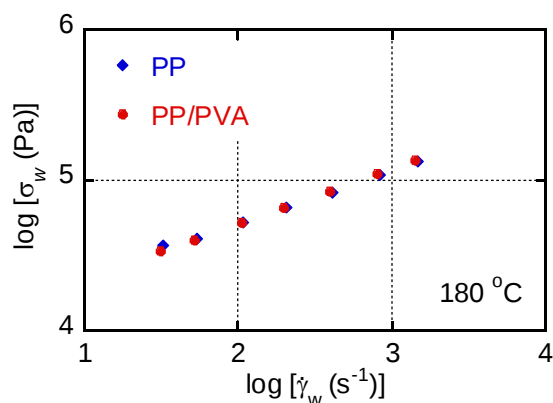


Figure 5-16 180 °C における PP と PP/PVA (90/10) の流動曲線

定常流せん断応力は、PVA の添加によりほとんど影響を受けないことがわかった。これは、PVA 繊維の配向によって、粒子間相互作用の影響が小さいためであると考えられる^{18,35}。

5-3-2-5 示差走査熱量測定による結晶化温度評価

Figure 5-17 に、押出物の DSC 降温曲線を示す。降温速度は 10 °C/分であり、発熱時のピーク温度を T_c として図中に示す。なお、測定前に試料を 190 °C で 10 分間保持することで、PP の熱履歴を消去した。この温度は PVA の融点以下であることから、試料中 PVA は繊維形状を保つ。図中に記したように、PP 押出物の T_c は 115.1 °C であり、PP/PVA (90/10) 押出物は 124.6 °C であった。したがって、本 PVA 繊維も PP の結晶核剤として作用する。

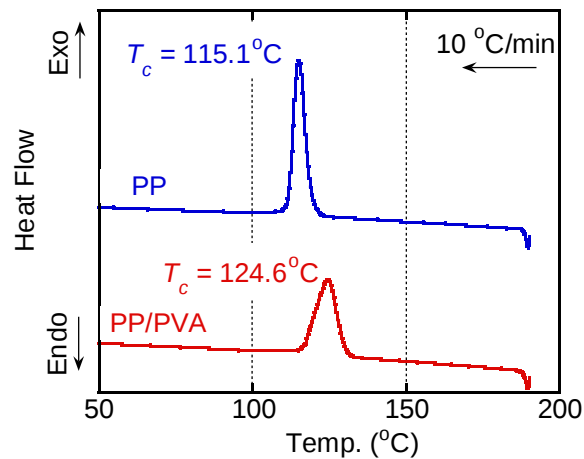


Figure 5-17 PPとPP/PVA (90/10) のDSC 降温曲線

5-3-2-6 等温結晶化による評価

等温結晶化により、PVA の結晶核剤能力についてさらに調査した。Figure 5-18 に、等温結晶化の DSC 曲線を示す。 T_c' は 128、130、132 °C とした。試料の温度が各 T_c' に達した時間を 0 分としている。

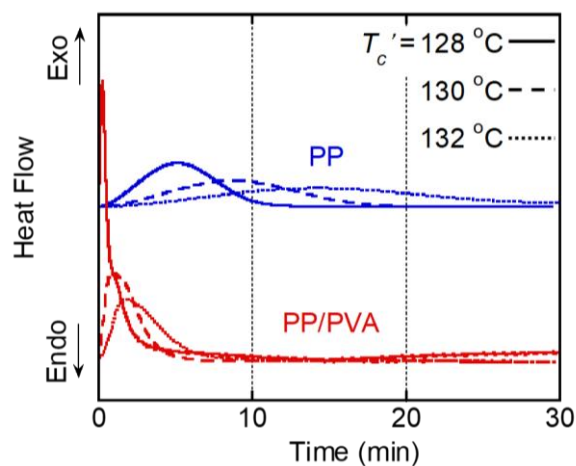


Figure 5-18 さまざまな結晶化温度 (T_c') における等温結晶化により得た DSC 曲線

各 T_c' で試料を比べると、PP/PVA (90/10) 中の PP は、PP 単体よりも短い時間で結晶化した。すなわち、降温結晶化の DSC 曲線と同様に、PVA 繊維が PP の結晶核剤として働くことを証明した。

また、Table 5-1 に DSC 降温結晶化 (Figure 5-17) と等温結晶化 (Figure 5-18) において、各試料が結晶化時に発した熱量を示す。PP/PVA の重量比が 90/10であることを考慮すると、PVA は PP 成分の結晶化に要する時間に影響を与えたが、結晶化度には影響を与えなかったことが示唆される。なお、結晶化度については後述する。

Table 5-1 降温結晶化および等温結晶化で得られた PP の結晶化熱量

	PP	PP/PVA (90/10)
降温結晶化	102 J/g	91 J/g
等温結晶化 ($T_c' = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$)	95 J/g	87 J/g

Figure 5-18 から、結晶核形成と成長速度の詳細を明らかにするために、Avrami パラメータ (K_A) と Avrami 指数 (n) を、Avrami 式(5-3)を用いて計算した³⁶⁻³⁹。

$$1 - V_c(t) = \exp(-K_A t^n) \quad (5-3)$$

ここで、 $V_c(t)$ は結晶成分の相対体積分率である。すなわち、結晶体積分率を十分に結晶化した後の結晶体積分率で規格化している。Figure 5-19 は式(5-3)の両対数である式(5-4)から得た Avrami プロットを示している。

$$\log[-\ln(1 - V_c(t))] = \log K_A + n \log t \quad (5-4)$$

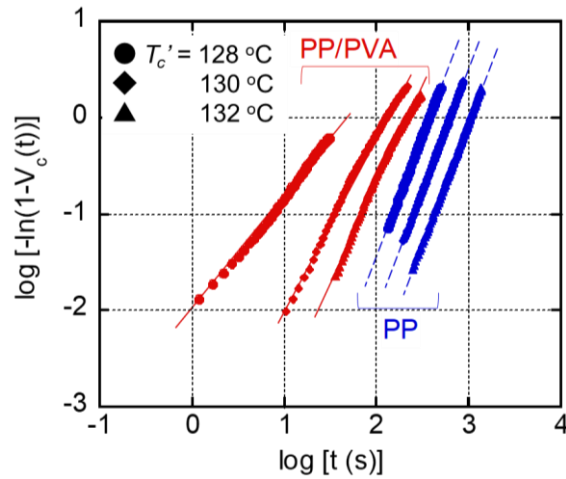


Figure 5-19 さまざまな結晶化温度 (T_c') における Avrami プロット

算出した値を Table 5-2 にまとめ、さらに $\log K$ を T_c' に対してプロットし Figure 5-20 に示した。Table 5-2 および Figure 5-20 は、 T_c' が低くなるにつれ、または PVA 繊維の添加により K_A の値が高くなることを表した。さらに、PP 単体の試料の n 値は T_c' の違いにあまり影響を受けないが、PP/PVA (90/10) の n 値は、 T_c' が高くなるにつれて大きな値を示した。その結果、最も低い n 値は 128 °C 結晶化時の PP/PVA (90/10) の値である。Avrami 理論によると³⁷、1 に近い n 値は PP 分子鎖が PVA 繊維に沿って結晶化したことを意味する。

Table 5-2 Avrami パラメータ (K_A) と Avrami 指数 (n)

結晶化温度 (°C)	パラメータ	PP	PP/PVA (90/10)
128	K_A	2.8×10^{-7}	8.5×10^{-3}
	n	2.5	1.3
130	K_A	6.5×10^{-8}	1.9×10^{-4}
	n	2.6	1.8
132	K_A	2.3×10^{-8}	2.4×10^{-5}
	n	2.5	2.0

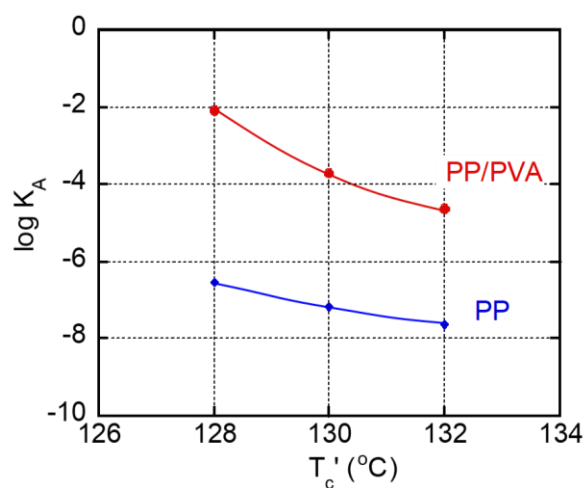


Figure 5-20 Avrami パラメータ (K_A) と結晶化温度 (T_c') の関係

5-3-2-7 イエローインデックス

PVA 水溶液を直接溶融 PP に添加する方法によって、PVA の繊維化を達成した。本方法により得られた試料のイエローインデックスを測定したところ、5-3-2 において得た試料において観測した黄変度上昇と比べ、大幅に抑えることができた (Figure 5-21 および 5-22)。

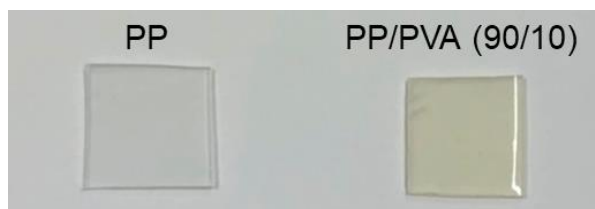


Figure 5-21 成形体の色の比較

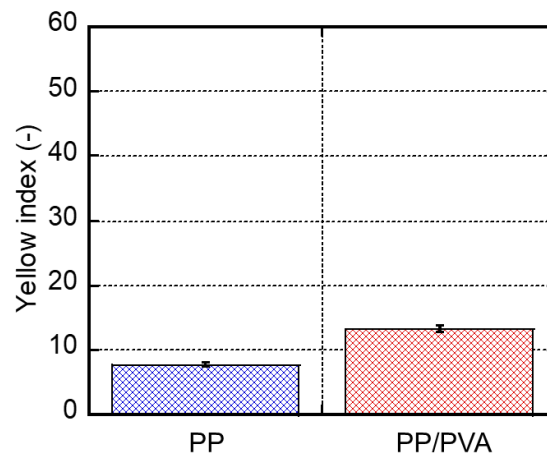


Figure 5-22 成形体のイエローインデックス

5-3-3 射出成形体の構造評価

本技術（水溶液添加法）により得られた PP/PVA (90/10) 射出成形体の構造と力学特性について調査した。

5-3-3-1 走査型電子顕微鏡による観察

PP/PVA (90/10) 射出成形体中の PVA 繊維の分散状態を、SEM により観察した。Figure 5-23 に MD-TD、MD-ND、TD-ND 面のスキン層の破断面の写真をそれぞれ示す。MD-TD、MD-ND 面の画像において、繊維状の相が確認できる。この繊維の直径は約 $5\ \mu\text{m}$ であり、偏光顕微鏡にて検出した PVA 繊維の径と一致する。すなわち、この分散相は PVA 繊維であり、さらに MD に配向していることがわかった。なお、TD-ND 面に分散している円形の相は、繊維径の断面であると考えられる。射出成形体において繊維が凝集せずによく分散していることから、押出物中においても繊維の凝集はなかったと予想できる。

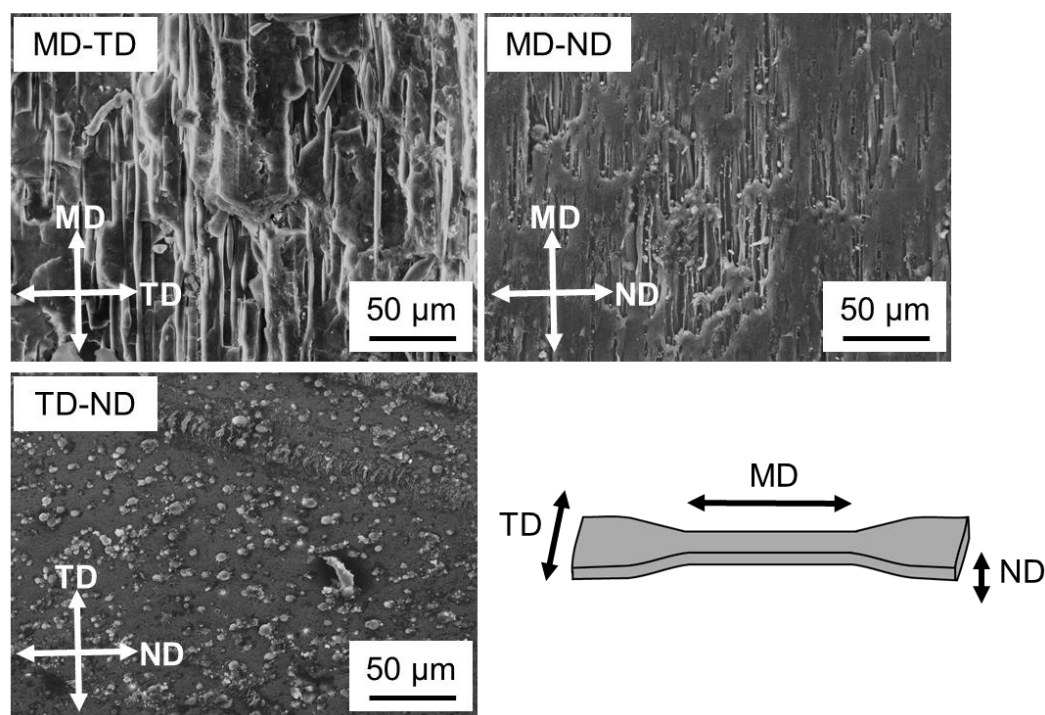


Figure 5-23 射出成形体の走査型電子顕微鏡画像

5-3-3-2 示差走査熱量測定による結晶化度評価

射出成形体中の PP の結晶状態を評価するために、DSC を用いて融解熱 (ΔH_{f-s}) を求めた。射出成形体のスキン層とコア層両方を含むように TD-ND 面を削り、試料とした。昇温速度 10 °C/分で各試料を 25 °C から 250 °C に昇温することによって得られた第一昇温曲線を、Figure 5-24 に示す。さらに、観測した融点 (T_m) と ΔH_{f-s} を図中に示した。両成形体の融点は、約 166 °C であり、PVA の有無により変化はなかった。なお、PP/PVA (90/10) の曲線上における 206 °C 付近のピークは、PVA の T_m である。 ΔH_{f-s} に関しては、PP 成形体が 89.3 J/g、PP/PVA (90/10) 成形体が 80.4 J/g であった。重量結晶化度は、DSC から得られた ΔH_{f-s} を用いて求めることができる。したがって、重量比を考慮した式(5-5)を用い、結晶化度 (χ) を計算した。ところ、両試料共に 43% であった。すなわち、PVA の添加は PP の結晶化度には影響を与えなかった。

$$\chi = \frac{\Delta H_{f-s}}{\Delta H_{f-p}} \times \frac{1}{W} \times 100 \quad (5-5)$$

なお、 ΔH_{f-p} は完全結晶の融解熱であり、209 J/gを用いた⁴⁰。また、 W はPPの重量比である。
すなわち、PP 成形体には 1.0、PP/PVA (90/10) 成形体には 0.9 を用いた。

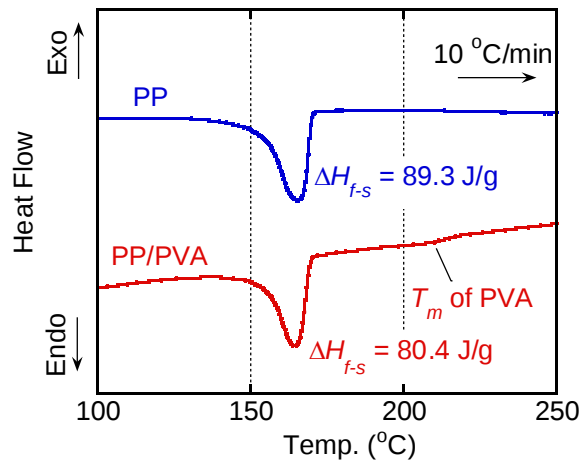


Figure 5-24 PP と PP/PVA (90/10) 射出成形体の DSC 昇温曲線

5-3-3-3 一次元広角 X 線回折

Figure 5-25 は集中法 (反射法) の 1D-WAXD 測定により得た射出成形体の 2θ プロファイルである。

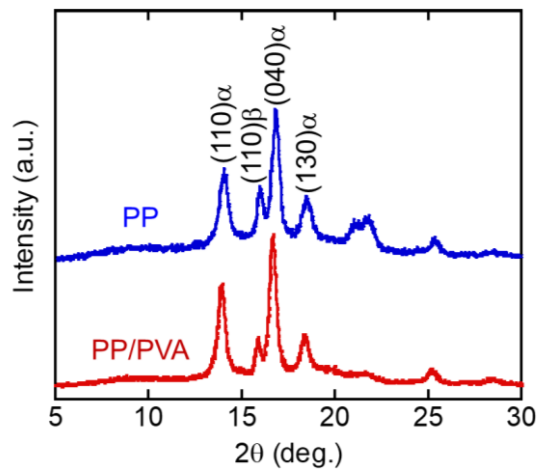


Figure 5-25 1D-WAXD 測定により得た射出成形体の 2θ プロファイル

両試料に、非晶に由来するブロードと識別して 3 つのピーク、(110)、(040)、(130)面が確認できる (括弧内の数字はミラー指数)。これらのピークは PP の α 単斜晶に由来する。また、 16.1° のピークは PP の β 三方晶に由来し、両試料間に強度の差異はほとんどない。 β 晶は温度勾配下におけるせん断誘起結晶化、または特定の核剤添加に起因する⁴¹⁻⁴⁵。 β 晶含有の程度を、 K_β 値を計算することにより評価した。 K_β 値は Turner-Jones らが提案した式(5-6)⁴⁶により算出できる。

$$K_\beta = \frac{I_{(110)\beta}}{I_{(110)\alpha} + I_{(040)\alpha} + I_{(130)\alpha} + I_{(110)\beta}} \quad (5-6)$$

ここで、 $I_{(110)\beta}$ は β 晶の(110)面によるピークの積分強度であり、 $I_{(110)\alpha}$ 、 $I_{(040)\alpha}$ 、 $I_{(130)\alpha}$ は α 型結晶の(110)、(040)、(130)面にそれぞれ起因するピークの積分強度である。PP 単体の成形体の K_β 値は 0.17、PP/PVA (90/10) の K_β 値は 0.10 であった。したがって、PVA 繊維には β 晶の生成を促進する能力はない。

5-3-3-4 二次元広角 X 線回折

各射出成形体の MD-TD 面を通過する X 線から得た 2D-WAXD 像を、Figure 5-26 に示す。

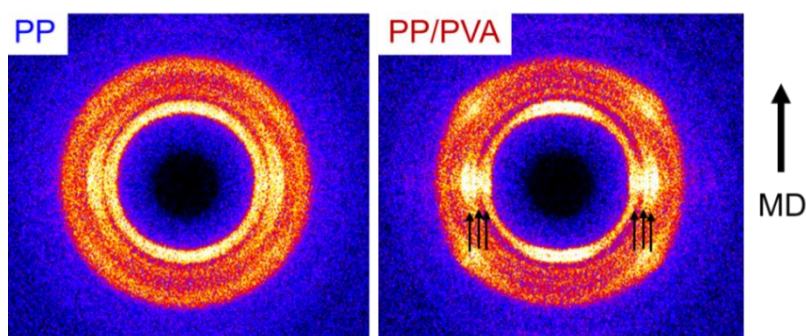


Figure 5-26 射出成形体 (MD-TD 面) の 2D-WAXD 像

X 線は厚み 4 mm の試料全体を通過したため、各回折ピークはブロード化していたにもかかわらず、矢印で示した α 晶の (110)、(040)、(130)面の赤道上で強いピークを確認した。したがっ

て、PP 分子鎖は主に流動方向に配向していた。さらに、PP/PVA (90/10) によって生成したピークは、PP 単体のピークよりもはっきりしていた。これは、PP 分子鎖がより配向していることを示している。この結果をより詳細に考察するために、方位角分布を作成した。

Figure 5-27 は、Figure 5-26 の 2D-WAXD 像から得た(040)面の方位角分布である。この回折面は、PP 鎖の分子配向を特徴づけるために使用される⁴⁷。

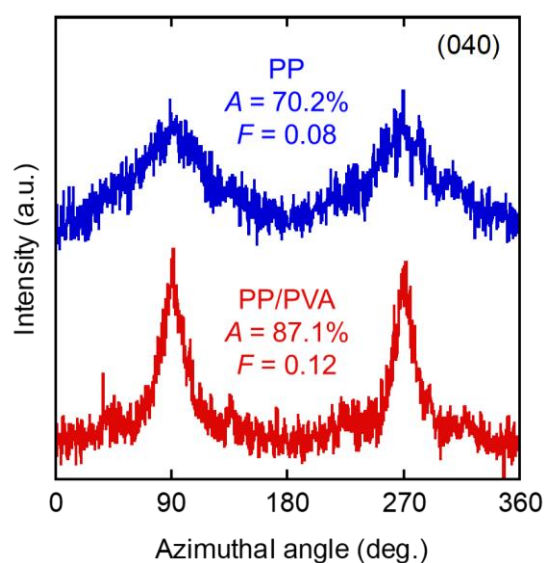


Figure 5-27 2D-WAXD 像から得た(040)面におけるピーク強度の方位角分布

PP と PP/PVA (90/10) 成形体は強いピークを 90° と 270° (赤道上) に示した。これは、前述したように、両試験片において PP 鎖が主に流動方向に配向していることを示唆している。試料間の配向状態の差を数値化するために、配向度 (A) を、方位角分布と式(5-7)を用いて計算した。

$$A = \frac{360 - \sum w_i}{360} \times 100 \quad (5-7)$$

ここで、 w_i は最大強度の半値幅である。また、Hermans の配向関数 (F) を、式(5-8)によって計算した。

$$F = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (5-8)$$

$\langle \cos^2 \phi \rangle$ は Wilchinsky 法により導いた (式(5-9))⁴⁷⁻⁵⁰:

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = 1 - 1.090\langle \cos^2 \varphi_{110} \rangle - 0.901\langle \cos^2 \varphi_{040} \rangle \quad (5-9)$$

ϕ は MD に対する分子鎖方向の平均の角度であり、 $\langle \cos^2 \varphi_{110} \rangle$ および $\langle \cos^2 \varphi_{040} \rangle$ は式(5-10)により計算した^{49,50}。

$$\langle \cos^2 \varphi_{hkl} \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\varphi_{hkl}) \cos^2 \varphi_{hkl} \sin \varphi_{hkl} d\varphi_{hkl}}{\int_0^\pi I(\varphi_{hkl}) \sin \varphi_{hkl} d\varphi_{hkl}} \quad (5-10)$$

ここで、 $I(\varphi_{hkl})$ は方位角分布 φ における(hkl)面の強度である。 A および F の計算値は Figure 5-27 中に記した。なお、 A は 100%に、 F は 1 に近づくほど分子鎖が流動方向に配向していることを示す。値から明らかなように、PP 鎖の分子配向は PVA 繊維添加によって大きく向上した。

5-3-3-5 二次元小角 X 線散乱

Figure 5-28 は、射出成形体の MD-TD 面の 2D-SAXS 像を示している。図から明らかなように、PVA を含む射出成形体は子午線方向に強い強度を示し、ラメラが流れ方向に垂直に配向していることがわかる。垂直方向の強度分布から導き出した長軸は、両試料において約 16 nm であったが、2D-SAXS 像から明らかなように、PVA の添加によって、ピークがより明瞭になった。すなわち、PP のラメラ形成がより進行している。これは 2D-WAXD の結果と一致している。

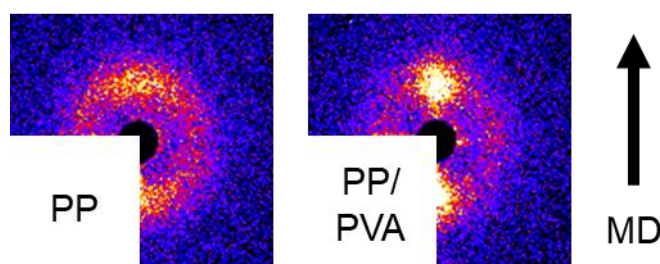


Figure 5-28 射出成形体 (MD-TD 面) の 2D-SAXS 像

5-3-3-6 配向複屈折

配向複屈折を測定することにより、PP 分子配向のさらなる評価を行った。偏光顕微鏡を使用し、MD-ND 面に平行に試料をスライスして得た薄膜の画像を Figure 5-29 に示す。

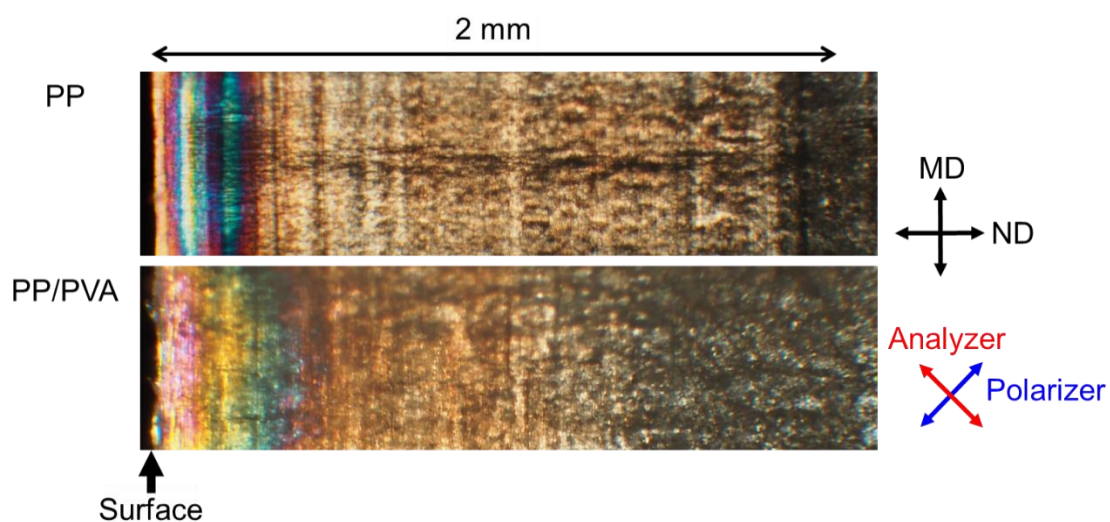


Figure 5-29 射出成形体の薄片 (MD-ND 面) の偏光顕微鏡画像 (直交偏光子系)

配向複屈折 (Δn) から求める配向関数 (f) を次の式(5-11)を用いて計算し、その分布を Figure 5-30 にプロットした。ここで、 Δn_0 は固有複屈折である。固有複屈折は、高分子鎖が完全に一軸配向した際の複屈折であり、PP の値として 0.040 を用いた⁵¹。

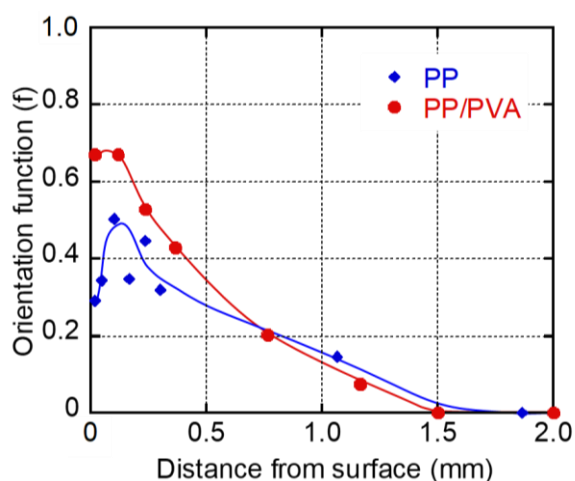


Figure 5-30 配向複屈折から計算した射出成形体の薄片 (MD-ND 面) の配向関数 (f)

$$f = \frac{\Delta n}{\Delta n_0} \quad (5-11)$$

Figure 5-29 と 5-30 から、PP/PVA (90/10) のスキン層は PP よりも厚く、高い配向複屈折を示したことを確認できる (PP: 約 300 μm 、PP/PVA (90/10): 400 μm)。この結果は、2D-WAXD から得た結果と一致する。

5-3-3-7 ポリプロピレンの結晶化挙動の観察

PVA 繊維上の PP 分子鎖の結晶化の様子を、直交子に設定した偏光顕微鏡を使用して観察した。試料を 180 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間保持して PP を完全に溶融した後、130 $^{\circ}\text{C}$ に下げ、30 分ほど放置した。鋭敏色板を差し込んで撮影した写真を Figure 5-31 に示す。130 $^{\circ}\text{C}$ に達した時間を 0 秒に設定した。0 秒時の PP/PVA (90/10) の写真 (Figure 5-31(a)右) から、鋭敏色板を用いてもなお、PVA 繊維の位相差は小さく、PVA 繊維中の分子鎖の配向度は低いことが予想される。また、図中の矢印は PVA 繊維の配向方向である。前操作とは異なり、PP を 180 $^{\circ}\text{C}$ で溶融した際に、試料をカバーガラスの上から圧縮しなかった。さらに、この PVA 繊維は直径が大きい ($\sim 5 \mu\text{m}$) ため、ブラウン運動による繊維の配向緩和はほとんど考えられない。したがって、PVA 繊維は観察中配向を維持したと考えられる。

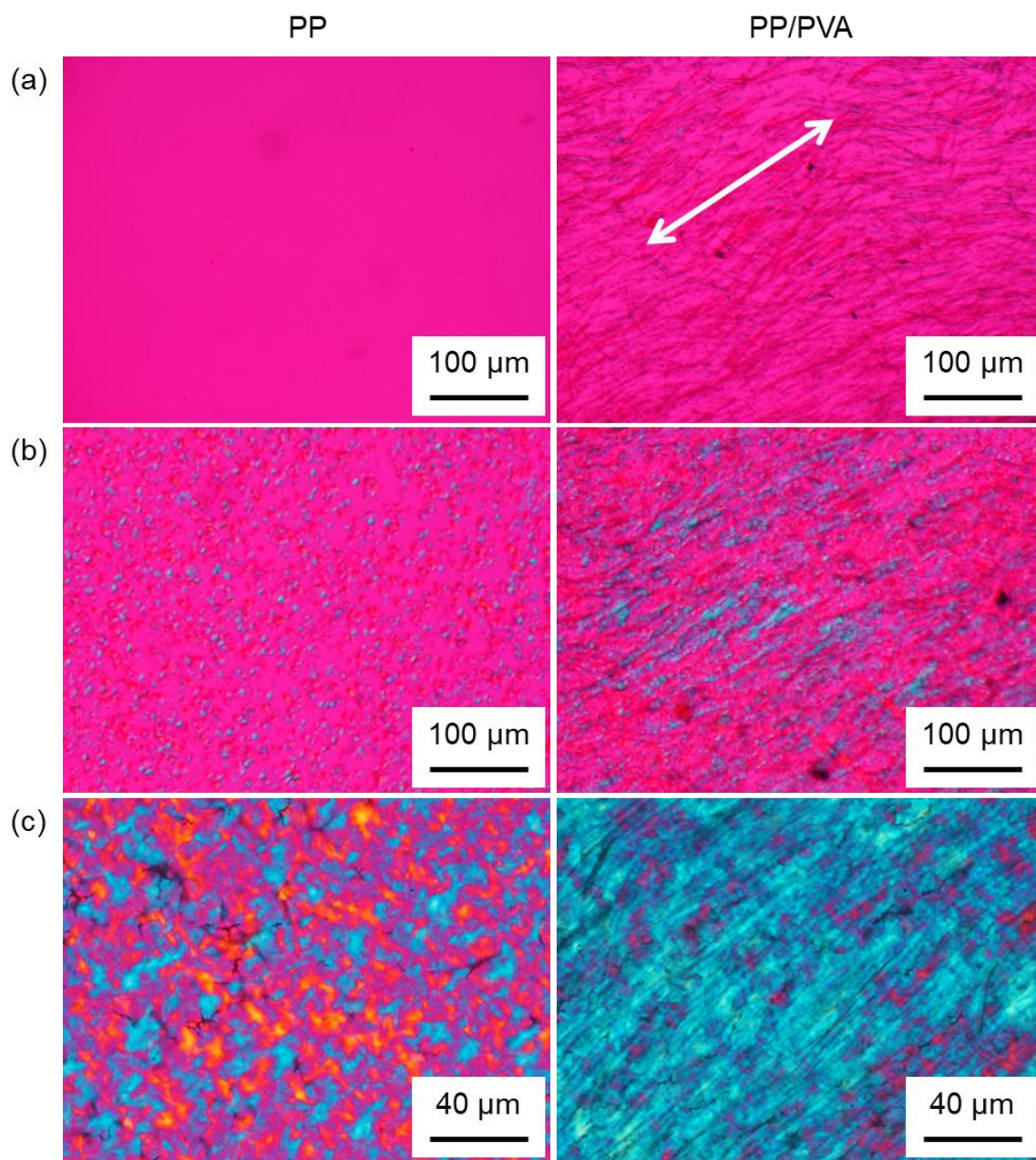


Figure 5-31 130 °C 等温結晶化における偏光顕微鏡画像 (直交偏光子):

(a) 0 秒後、(b) 20 秒後、(c) 完全に結晶化した後

図から明らかなように、PP 単体の試料においては、20 秒後に PP の球晶がランダムな箇所に出現したが、PP/PVA (90/10) においては、PP 分子鎖が PVA 繊維の長軸に平行に結晶化した。さらに、結晶化が完了した後、PP 試料中に成長した球晶を確認した一方で、PP/PVA (90/10) においては均一な位相差の高度に配向した PP の結晶を観察した。これらの結果は、繊維表面で結晶化が起こったことを示唆しており⁵²⁻⁵⁶、トランスクリスタルである。本実験のように、PP 分子鎖と PVA 繊維が同方向を向いている場合、核剤として有効な PVA 繊維の面積は広い。したがって、射出成形体中において PVA 繊維は MD に配向していたことから、PP 分子鎖も高度に配向した。

5-3-4 射出成形体の物性評価

5-3-4-1 動的引張弾性率の温度依存性

PVA 繊維の添加は、成形体の機械特性にも影響を与えた。動的引張弾性率 (貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'')、損失正接 ($\tan \delta$)) を一定周波数 (10 Hz) で測定し、2 °C/分で昇温した。Figure 5-32 に結果を示す。PP 単体の射出成形体と PP/PVA (90/10) 射出成形体に加え、溶液キャスト法にて作製した PVA フィルムを参考試料として測定に使用した。50 °C 以下の温度領域において、PP/PVA (90/10) 成形体は PP 単体の成形体よりも高い E' を示した。なお、 E'' と $\tan \delta$ については、両成形体の約 10 °C に PP の β 分散を確認できる。PP と PVA が相分離しているため、この温度は PVA 添加の影響を受けなかった。なお、ピーク強度が低下しているのは、PVA 添加により PP 成分の割合が減っているためである。同様の傾向を、DSC の昇温曲線においても観測した。また、PVA フィルムと PP/PVA (90/10) の E'' と $\tan \delta$ において、約 50 °C にピークが現れた。これは、おそらく PVA のガラス転移に起因する。すなわち、PVA 添加による E' の向上は、PVA の T_g 以下の温度領域において顕著であった。以上のことから、 E' 向上の要因は、PP 分子鎖の配向の向上に加え、PVA 自身の高度な弾性率であるといえる。

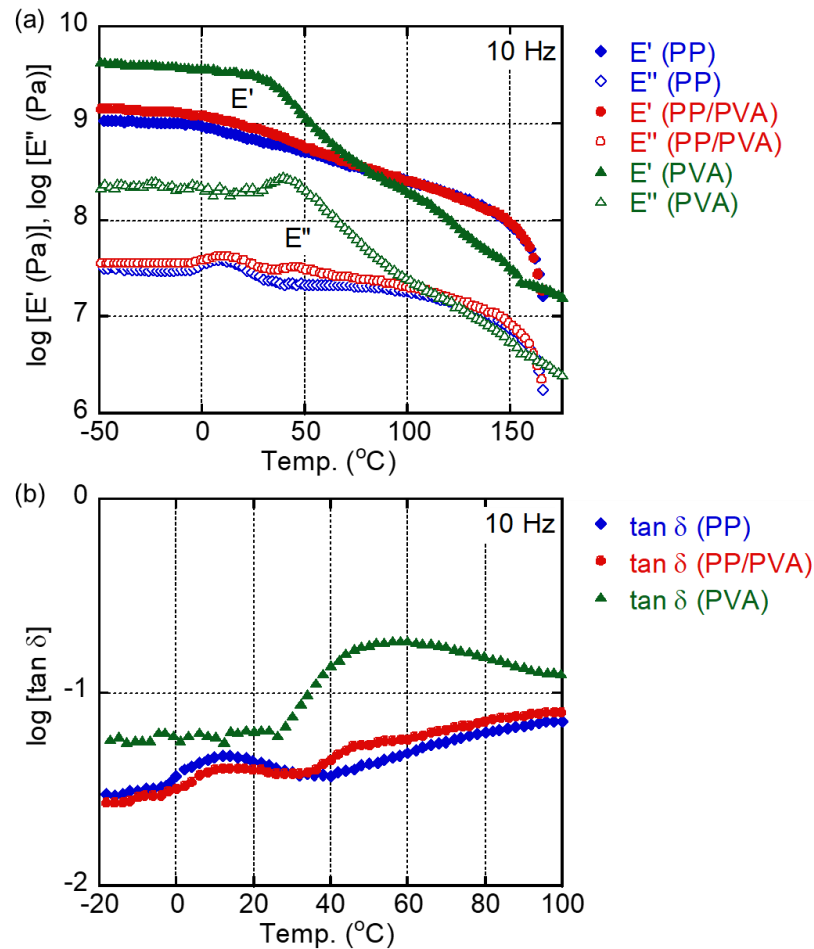


Figure 5-32 射出成形体の動的引張弾性率の温度依存性:

(a) 引張貯蔵弾性率 (E') と引張損失弾性率 (E''), (b) 損失正接 ($\tan \delta$)

5-3-4-2 引張試験

引張試験の応力-ひずみ曲線を Figure 5-33 に示す。ここでは、工学応力と工学ひずみを使用した。PP/PVA (90/10) の引張弾性率 (2.06 GPa) は、PP 単体の引張弾性率 (1.50 GPa) よりも大幅に高かった。この結果は、5-3-4-1 の動的引張弾性率測定における傾向と一致する。さらに、PP/PVA (90/10) (38.1 MPa) の降伏応力は PP (35.3 MPa) の降伏応力よりも高かった。なお、PVA 添加により降伏ひずみが低下、すなわち試験片が破断した際の伸びが小さいのは、PP/PVA (90/10) 成形体により高い応力が加わったためである。この性質は硬質プラスチックに典型的なものであり、PVA 繊維の添加により PP の剛性が大幅に向上したことを示している。

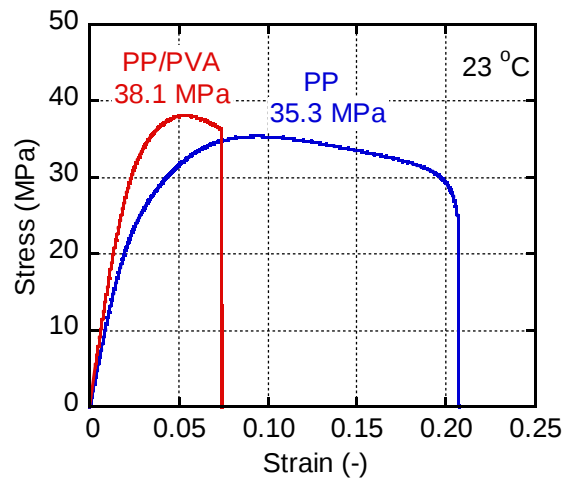


Figure 5-33 引張試験の応力-ひずみ曲線

5-3-4-3 三点曲げ試験と荷重たわみ温度

三点曲げ試験の応力-ひずみ曲線を Figure 5-34 に示す。引張試験と同様に、曲げ弾性率と曲げ強度は、PVA 繊維の添加によって大きく改善した。引張試験、曲げ試験に加え HDT (荷重たわみ温度) を測定し、これらの結果を Table 5-3 にまとめた。1.8 MPa の圧力を射出成形体に与えたところ、PP/PVA (90/10) の HDT は、PP の値よりはるかに高かった (PP: 53.8 °C、PP/PVA (90/10): 61.5 °C)。

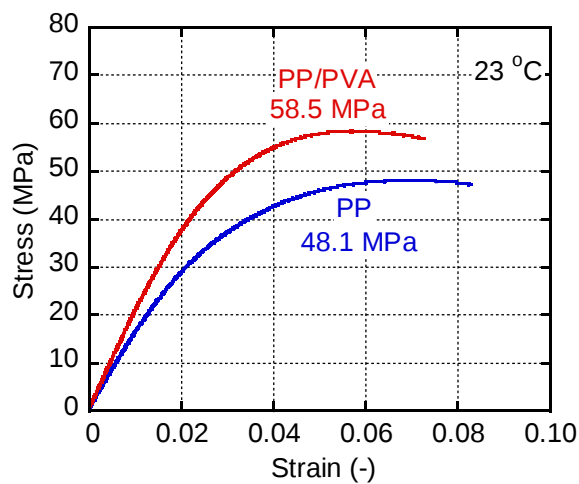


Figure 5-34 三点曲げ試験の応力-ひずみ曲線

Table 5-3 射出成形体の力学特性と耐熱性

	PP	PP/PVA (90/10)
引張弾性率 (GPa)	1.50 (0.01)	2.06 (0.01)
引張降伏応力 (MPa)	35.3 (0.17)	38.1 (0.14)
曲げ弾性率 (GPa)	1.64 (0.01)	2.14 (0.01)
曲げ強度 (MPa)	48.1 (0.12)	58.5 (0.21)
荷重たわみ温度 (°C)	53.8	61.5

(括弧内の値は標準偏差)

5-4 結言

本章では、二軸押出機を使用して、汎用的な疎水性高分子である PP に PVA 繊維を添加するための二つの新規技術を開発した。一つ目は、PP と PVA の粘度の差を利用し、溶融 PP 中において一軸延伸を行うことで PVA を繊維化する方法である。比較的分子量の低い PVA は、溶融混練によって PP 中にある程度分散したため、この複合体を溶融延伸したところ、PVA 相は変形し、数 μm 径の繊維となった。二つ目は、より低い温度での成形を達成するため、PVA 水溶液を直接溶融 PP に添加し混練する手法を試みた。液体注入ノズルから水溶液を溶融 PP に加え、広いベントから水分を揮発させながら混練したところ、作製した押出物は一つ目の方法と比較し PVA の劣化を抑えることができた。偏光顕微鏡より、PVA 繊維は押出物中において凝集せずに PP 中に均一に分散していることも確認した。さらに、PVA は PP の結晶核剤として働くことが判明した。この複合体の射出成形体において PVA 繊維は流動方向に配向し、PVA 繊維上で PP 分子鎖が結晶化したため、PP の分子配向は向上した。その結果、引張弾性率は増加し、さらに曲げ変形における力学特性および耐熱性も向上した。PVA 繊維の比重はガラス繊維や炭素繊維よりも低く、さらに CNT や CNF よりも安価であることを考えると、本手法は、工業的な応用が期待できる。

参考文献

1. Sakurada, I. *Polyvinyl Alcohol Fibers*; Marcel Dekker: New York, **1985**.
2. Xu, B.; Toutanji, H. A.; Gilbert, J. *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40*, 347.
3. Zhang, Y.; Zhang, Z.; Liu, Z. *Mater. Res. Express* **2018**, *5*, 025206.
4. Wang, J.; Dai, Q.; Si, R.; Guo, S. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *193*, 631.
5. Jang, J.; Lee, D. K. *Polymer* **2004**, *45*, 1599.
6. Phong, N. T.; Gabr, M. H.; Okubo, K.; Chuong, B.; Fujii, T. *Compos. Struct.* **2013**, *99*, 380.
7. Yan, X.; Cayla, A.; Devaux, E.; Salaün, F. *Polymers* **2018**, *10*, 1031.
8. Sobczak, L.; Jerabek, M.; Lummerstorfer, T.; Salaberger, D.; Renner, K.; Haider, A. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, 4067.
9. Lahalih, S. M.; Akashah, S. A.; Al-Hajjar, F. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 2366.
10. Zhang, W.; He, X.; Li, C.; Zhang, X.; Lu, C.; Zhang, X.; Deng, Y. *Cellulose* **2014**, *21*, 485.
11. Tsuchiya, Y.; Sumi, K. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1969**, *7*, 3151.
12. Ballistreri, A.; Foti, S.; Montaudo, G.; Scamporrino, E. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1980**, *18*, 1147.
13. Holland, B. J.; Hay, J. N. *Polymer* **2001**, *42*, 6775.
14. Meijer, H. E. H.; Janssen, J. M. H.; Anderson, P. D. In *Mixing and Compounding of Polymers*; Manas-Zloczower, I., Ed.; Hanser: Munich, **2009**; pp 41–182.
15. Grace, H. P. *Chem. Eng. Commun.* **1982**, *14*, 225.
16. Boyaud, M.-F.; Aït-Kadi, A.; Bousmina, M.; Michel, A.; Cassagnau, P. *Polymer* **2001**, *42*, 6515.
17. Cassagnau, P.; Michel, A. *Polymer* **2001**, *42*, 3139.
18. Yokohara, T.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. *J. Rheol.* **2011**, *55*, 1205.
19. Seemork, J.; Sako, T.; Bin Md Ali, M. A.; Yamaguchi, M. *J. Rheol.* **2017**, *61*, 1.
20. Phulkerd, P.; Nakabayashi, T.; Iwasaki, S.; Yamaguchi, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47295.

21. Elemans, P. H. M.; Janssen, J. M. H.; Meijer, H. E. H. *J. Rheol.* **1990**, *34*, 1311.
22. Takigawa, T.; Takahashi, M.; Urayama, K.; Masuda, T. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 509.
23. Liu, M.; Cheng, R.; Wu, C.; Qian, R. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2421.
24. Park, J. S.; Park, J. W.; Ruckenstein, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 1816.
25. Chen, N.; Li, L.; Wang, Q. *Plast. Rubber Compos.* **2007**, *36*, 283.
26. Saari, R. A.; Maeno, R.; Tsuyuguchi, R.; Marujiwat, W.; Phulkard, P.; Yamaguchi, M. *J. Polym. Res.* **2020**, *27*, 218.
27. Tenma, M.; Yamaguchi, M. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 1441.
28. Mason, S. *Tappi* **1954**, *37*, 494.
29. Kerekes, R. J.; Soszynski, R. M.; Tam, D. P. A. *Papermaking Raw Materials*; Punton, V., Ed.; Mechanical Engineering Publications: London, **1985**.
30. Kerekes, R. J.; Schell, C. J. *J. Pulp Pap. Sci.* **1992**, *18*, 32.
31. 松本孝芳 分散系のレオロジー; 高分子刊行会: 京都, **1997**.
32. Bin Md Ali, M. A.; Okamoto, K.; Yamaguchi, M.; Kasai, T.; Koshirai, A. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2009**, *47*, 2008.
33. Weissenberg, K. *Nature* **1947**, *159*, 310.
34. Nawab, M. A.; Mason, S. G. *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 1248.
35. Macosko, C. W. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*; Wiley: New York, **1994**.
36. Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103.
37. Harnisch, K.; Muschik, H. *Colloid Polym. Sci.* **1983**, *261*, 908.
38. Mucha, M.; Królikowski, Z. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *74*, 549.
39. Fernández, C. E.; Bermúdez, M.; Alla, A.; Mancera, M.; García-Martín, M. G.; Benito, E.; Roffé, I.; Galbis, J. A.; Muñoz-Guerra, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 2515.
40. Bu, H. S.; Cheng, S. Z. D.; Wunderlich, B. *Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **1988**, *9*, 75.

41. Varga, J. *J. Macromol. Sci. Part B* **2002**, *41*, 1121.
42. Huo, H.; Jiang, S.; An, L.; Feng, J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2478.
43. Yamaguchi, M.; Fukui, T.; Okamoto, K.; Sasaki, S.; Uchiyama, Y.; Ueoka, C. *Polymer* **2009**, *50*, 1497.
44. Phulkerd, P.; Arayachukeat, S.; Huang, T.; Inoue, T.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. *J. Macromol. Sci. Part B* **2014**, *53*, 1222.
45. Roozmond, P. C.; Erp, T. B. Van; Peters, G. W. M. *Polymer* **2016**, *89*, 69.
46. Turner-Jones, A.; Aizlewood, J. M.; Beckett, D. R. *Macromol. Chem. Phys.* **1964**, *75*, 134.
47. Seemork, J.; Siriprumpoonthum, M.; Lee, Y.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. *Adv. Polym. Technol.* **2015**, *34*, 21477.
48. Wilchinsky, Z. W. *J. Appl. Phys.* **1960**, *31*, 1969.
49. Tanaka, M.; Young, R. J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3312.
50. Arvidson, S. A.; Khan, S. A.; Gorga, R. E. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2916.
51. Russo, R.; Vittoria, V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 955.
52. Sukhanova, T. E.; Lednický, F.; Urban, J.; Baklagina, Y. G.; Mikhailov, G. M.; Kudryavtsev, V. V. *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 2201.
53. Bogoeva-Gaceva, G.; Janevski, A.; Mader, E. *Polymer* **2001**, *42*, 4409.
54. Li, H.; Jiang, S.; Wang, J.; Wang, D.; Yan, S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2802.
55. Quan, H.; Li, Z.-M.; Yang, M.-B.; Huang, R. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 999.
56. Zhang, S.; Lin, W.; Zhu, L.; Wong, C.-P.; Bucknall, D. G. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 1348.

第6章 総括

本論文では、繊維状フィラーを用いた結晶性高分子の分子配向制御と結晶構造の詳細、および非相溶ポリマーブレンド中のナノフィラー分散制御の手法を提案した。

(1) 高分子溶融体中におけるカーボンナノチューブのブラウン運動とネットワーク構造 (第2章)

第2章では、高分子溶融体中における多層カーボンナノチューブ (MWCNT) のブラウン運動を、レオロジー測定によって評価した。圧縮成形時の二軸伸長流動によって MWCNT が面配向したポリカーボネート (PC) /MWCNT および高密度ポリエチレン (HDPE) /MWCNT を用い、溶融弾性率の時間成長を観察したところ、弾性率は増加した。これは、試料中 MWCNT がブラウン運動を行うことにより配向緩和、すなわちネットワーク構造を形成することで粒子間相互作用が大きくなったことに起因する。なお、ネットワーク構造が平衡状態に達するまでに、高温よりも低温測定において時間がかかった。これは、ブラウン運動は温度が高いほど顕著になるためである。このような弾性率の成長は、MWCNT の再分配が平衡状態に達するまでの特性時間を用いた、簡単な式により表現することができる。また、材料中の MWCNT のネットワーク構造は、効率的な導電パスである。実際、高温にて圧縮成形した試料は、低温にて成形した試料よりも導電性が高かった。

本章の結果は、熱処理温度と時間を制御することにより試料中のナノフィラーのネットワーク構造や配向のコントロールが可能であることを示し、ナノコンポジット設計の有用な知見となり得る。

(2) カーボンナノチューブからの結晶化を利用した高剛性材料の設計 (第3章)

第3章では、ごく少量の MWCNT を HDPE に添加し流動場を与えることで、HDPE の配向状態を制御する技術を提案した。第2章において、高分子溶融体中で配向した MWCNT は、ブラウン運動により平衡状態に達するまでにある程度の時間を要する、すなわち通常の成形条件では配向緩和しないことを見出した。さらに、直径がナノスケールかつ HDPE の結晶核剤

として機能するMWCNTは、HDPE鎖の伸長鎖結晶（シシ）となり得る。したがって、HDPEにMWCNTを添加し流動場を与えることで、シシカバブ構造を形成した成形体を得ることができる。キャピラリーレオメータを用いてHDPE/MWCNT（0–1.0 wt.%）押出ストランドを作製したところ、ストランド中のMWCNTは流動方向に配向していることを確認した。さらに、HDPE単体の成形体には分子配向が生じない条件においても、MWCNTを添加した成形体は、高度な分子配向を示すことを確認した。すなわち、わずか0.1 wt.%のMWCNT添加は明瞭なシシカバブ構造（*a*-構造）を形成し、さらに1.0 wt.%の添加でより高度なシシカバブ構造（*c*-構造）を形成した。HDPE単体の押出ストランドでは分子鎖の配向緩和が生じていたことから、MWCNTがHDPE分子鎖のシシとして作用し結晶化を促すことによりHDPEの配向緩和を抑制したことが原因であると考えている。さらに、配向度の向上に伴い引張弾性率も飛躍的に増加した。

本成果は、ごく少量の繊維状結晶核剤を添加することで、汎用的な成形条件にて高分子鎖の分子配向を大きく向上できることを示唆している。

(3) 共連続ポリマーブレンド中におけるカーボンナノチューブの界面局在化 (第4章)

第4章では、非相溶ポリマーブレンドの相界面にMWCNTを局在させることで、ポリマーコンポジットに良好な導電性を与える手法を提案した。第2章においてMWCNTはネットワーク構造を形成することにより材料に効率的な導電パスを与えることを見出したが、ポリマーブレンド中に分散させることにより、添加量のさらなる削減に挑んだ。濡れ係数からは、PC/ポリエチレン（PE）ブレンドにおいてMWCNTはPC相に分散すると予想されるが、PE分子がMWCNTに吸着するため、実際はPE相に分散する。さらに、今回PE成分として超高分子量PE（UHMWPE）を用いることによりMWCNTの拡散係数を小さくし、速度論的にUHMWPE相の表面に局在化させることを試みた。まず、PC/MWCNTにUHMWPEを添加し、熔融混練を行った試料の破断面を観察したところ、共連続相を形成していることを確認し、さらに試料のPC相とUHMWPE相の内部にはMWCNTは確認されず、UHMWPE相の表面のみに存在していることが判明した。すなわち、MWCNTは、共連続相の界面に局在化したため、試料中にお

いて効率的に導電パスを形成し、試料は良好な導電性を示した。

濡れ係数を用いた予測では不可能であったフィラーの界面局在を、この章で実現した。したがって、ナノフィラーを用いた導電性ポリマーブレンドの新たな知見であり、材料設計の幅を広げると考えられる。

(4) 高分子溶融体中における繊維形成を利用したポリビニルアルコール繊維強化プラスチックの設計 (第5章)

第5章では、溶融ポリプロピレン (PP) 中においてポリビニルアルコール (PVA) を繊維化する手法を確立し、さらに作製した成形体の構造と物性を調べた。第3章において繊維状の結晶核剤がマトリクス分子鎖を高度に配向させる結果を得たため、他繊維への応用として PVA 繊維を選択した。PVA 繊維はその高い剛性・強度に加え、軽量かつ安価であることから強化繊維として高分子への応用が望まれる。しかし水溶性である PVA を汎用高分子中に分散させることは困難とされてきた。本課題に対して分子量が低い PVA を PP に添加し、溶融混練を試みたところ、PP 中において PVA は分散し、続く溶融一軸延伸によって PVA の繊維化を達成した。さらに、より温和な方法で溶融混練および PVA の繊維化を行うために、特殊な二軸押出機を用いて PVA 水溶液を溶融 PP 中に直接添加し、混練と繊維化を同時に行った。その結果、本方法においても繊維化した PVA を得ることができた。PVA は PP に対して結晶核剤能力を示すことが判明し、さらに射出成形体中では、PVA 繊維は流動方向に配向したため、PP の分子配向が向上した。その結果、弾性率も大きく増加した。

PVA 繊維はガラス繊維よりも軽量であり、さらに近年着目されているセルロースナノファイバーや CNT よりも安価であるため、本手法は自動車部品などへの応用が期待される。さらに、他の高分子へも本技術は応用可能と考えられるため、汎用性も高い。

今後の展望

流動場において剛性繊維が存在すると、繊維間のマトリクス分子に局所的な大変形が生じ、その程度は、アスペクト比の大きな繊維分散系で顕在化する。また、流動場では分散繊維の

みならず、高分子鎖も流動方向に配向するため、エピタキシャルな結晶成長や高度な分子配向が達成されやすいことがこれまでの実験結果より明らかになった。しかし、せん断、伸長等の流動様式やひずみ速度の影響、さらには粒子サイズやアスペクト比の影響等、解明しなければならない課題は多い。上記の課題を踏まえ、まずはアスペクト比の高い剛性繊維を用いて高分子の配向制御を行う。粒子サイズや流動場の影響を理論的に考察するとともに、それを実験により検証する。例えば、MWCNT より径の小さい、すなわちアスペクト比のより高い単層CNT (SWCNT) をHDPEに添加し、MWCNTによる結果との比較実験を検討したい。

また、MWCNTはポリアミド (PA) やポリアセタール (POM) 等他の結晶性高分子に対しても結晶核剤として働く。したがって、流動場におけるMWCNT添加による構造制御をこれらの高分子にも適用し、普遍性の高い技術として確立する。本概念はMWCNTのみならずアスペクト比の高い結晶核剤全てに適用できるはずであり、結晶核剤の分野で革新的な技術となり得る。

ポリマーブレンド中のナノフィラー偏在制御に関しては、相溶性ポリマーブレンドにも応用可能と考えている。一部の相溶性ブレンドでは温度勾配や速度勾配の存在により組成分布が生じることが最近報告されている。このような系にナノ粒子を添加することで粒子濃度に傾斜を与え、場所や方向によって異なる機能を示す材料を設計する。

PVAを繊維状にして疎水性高分子中に分散する技術に関しては、まだ予備検討段階と認識している。今後、分散繊維の長さや直径を制御する技術を確立させなければならない。なぜなら、繊維径が数百ナノメートル程度以下になると伸長粘度のひずみ硬化性が顕在化することがわかっているからである。ひずみ硬化が発現すると、分岐ポリマーのように優れた成形性を示す。したがって、繊維径の微細化は大きな目標である。

業績

原著論文

1. Nishikawa, R.; Yoon, H.; Yamaguchi, M.
“Rheological evaluation of carbon nanotube redistribution in polymer melt”
Journal of Society of Rheology Japan (Nihon Reoroji Gakkaishi) **2019**, 47 (3), 105–110.
2. Nishikawa, R.; Yamaguchi, M.
“Effect of carbon nanotube addition on structure and properties for extrudates of high-density polyethylene”
Journal of Applied Polymer Science **2019**, 136 (40), 48010.
3. Nishikawa, R.; Tamaki, K.; Notoya, O.; Yamaguchi, M.
“Carbon nanotube localization at interface in co-continuous blends of polyethylene and polycarbonate”
Journal of Applied Polymer Science **2019**, 137 (10), 48676.
4. Nishikawa, R.; Aridome, N.; Ojima, N.; Yamaguchi, M.
“Structure and properties of fiber-reinforced polypropylene prepared by direct incorporation of aqueous solution of poly(vinyl alcohol)”
Polymer **2020**, 199, 122566.

その他の論文

5. Fujii, Y.; Nishikawa, R.; Phulkerd, P.; Yamaguchi, M.
“Modifying the rheological properties of polypropylene under elongational flow by adding polyethylene”
Journal of Rheology **2019**, 63 (1), 11–18.

-
6. Fujita, H.; Nishikawa, R.; Sasamoto, O.; Kitamura, M.; Kunishima, M.
“Substitution of the dimethylamino group in gramines and one-pot cyclization to tetrahydro- β -carboline using a triazine-based activating agent”
Journal of Organic Chemistry **2019**, *84* (13), 8380–8391.
 7. Kitamura, M.; Sasaki, S.; Nishikawa, R.; Yamada, K.; Kunishima, M.
“Imido-substituted triazines as dehydrative condensing reagents for the chemoselective formation of amides in the presence of free hydroxy groups”
RCS Advances **2018**, *8* (40), 22482–22489.
 8. Iwasaki, S.; Inoue, M.; Takei, Y.; Nishikawa, R.; Yamaguchi, M.
“Modulus enhancement of polypropylene by sorbitol nucleating agent in flow field”
Polymer Crystallization **2021**, in press.

学会発表

国際学会ポスター発表

9. Nishikawa, R.; Yamaguchi, M.
“Effect of CNT addition on structure of HDPE”
Asian Workshop on Polymer Processing 2018, Asian Workshop on Polymer Processing 2018,
Chiang Mai, Thailand, December 2018.
10. Nishikawa, R.; Yamaguchi, M.
“Impact of carbon nanotube addition on structure of high-density polyethylene”
Annual Technical Conference of Society Plastics Engineers 2019, Detroit, America, March
2019.
11. Nishikawa, R.; Yamaguchi, M.
“Structure change of high-density polyethylene by addition of carbon nanotube”
European Polymer Congress 2019 Crete, Greece, June 2019.

-
12. Nishikawa, R.; Yamaguchi, M.

“Effect of carbon nanotube addition on molecular orientation of polyethylene”

Novel Trends in Rheology VIII, Zlin, Czech, July 2019.

13. Nishikawa, R.; Aridome, N.; Ojima, N.; Phulkerd, P.; Yamaguchi, M.

“Structure and properties of polypropylene containing poly(vinyl alcohol) fibers”

Polymer Connect 2020, Lisbon, Portugal, February 2020.

国内学会口頭発表

14. 西川理穂; 藤田光; 國嶋崇隆

(ジメチルアミノ)トリアジンの高脱離能を利用したグラミン類の化学変換反応

日本薬学会 第 137 年会, 仙台, 2017 年 3 月

15. 西川理穂; 山口政之

カーボンナノチューブ添加による高密度ポリエチレンの配向状態制御

第 64 回 レオロジー討論会, 彦根, 2019 年 10 月

16. 西川理穂; Panitha Phulkerd; 山口政之; 小島直紀; 有留憲文

ポリビニルアルコール水溶液添加による高性能ポリプロピレンの設計

プラスチック成形加工学会 第 27 回 秋季大会, 高松, 2019 年 11 月

17. 西川理穂; 山口政之; 小島直紀; 有留憲文

ポリビニルアルコール水溶液の添加により調製したポリプロピレン系コンポジットの構造と物性

第 69 回 高分子討論会, オンライン, 2020 年 9 月

18. 西川理穂; 山口政之; 小島直紀; 有留憲文

水溶液添加法により調製したポリプロピレン/ポリビニルアルコールの構造と物性

第 65 回 レオロジー討論会, オンライン, 2020 年 10 月

19. 西川理穂; 山口政之

カーボンナノチューブを利用したポリエチレンの配向制御

プラスチック成形加工学会 第 28 回 秋季大会, オンライン, 2020 年 12 月

国内学会ポスター発表

20. 西川理穂; 山口政之

高分子溶融体中でのカーボンナノチューブのブラウン運動について

第 67 回 高分子討論会, 札幌, 2018 年 9 月 (北海道胆振東部地震の為に中止)

21. 西川理穂; 山口政之

ポリマー溶融体中におけるカーボンナノチューブのネットワーク形成

プラスチック成形加工学会 第 26 回 秋季大会, 浜松, 2018 年 11 月

22. 西川理穂; 山口政之

カーボンナノチューブ添加による高密度ポリエチレンの構造変化

第 68 回 高分子学会 年次大会, 大阪, 2019 年 5 月

23. 西川理穂; 山口政之

カーボンナノチューブを利用したポリエチレンの配向制御

プラスチック成形加工学会 第 28 回 秋季大会, オンライン, 2020 年 12 月

受賞等

24. 日本学術振興会 特別研究員 DC2 採用 (令和 2 年度)

謝辞

本研究の遂行にあたり、研究の心構えから論文の執筆、発表の方法に至るまで丁寧にご指導、ご助言を頂いた、指導教員である本学先端科学技術研究科物質化学領域、山口政之教授に厚く御礼申し上げるとともに、深く感謝の意を表します。また、お忙しい中、本博士論文の審査を行っていただき有益な助言を頂きました、本学先端科学技術研究科、谷池俊明教授、松見紀佳教授、松村和明教授、山口大学 大学研究推進機構、前田修一教授に心から感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、試料の提供を頂きました新日本理化株式会社、セツナン化成株式会社、株式会社プライムポリマー、保土谷化学工業株式会社に深く感謝いたします。また、“高分子溶融体中における繊維形成を利用したポリビニルアルコール繊維強化プラスチックの設計 (第 5 章)”に関しまして、共同研究を行いましたセツナン化成株式会社に感謝するとともに、今後の研究のさらなる発展と実用化を心より祈念しております。

博士後期課程 3 年次においては日本学術振興会 特別研究員 DC2 に採用頂き、研究奨励金並びに科学研究費 (特別研究員奨励費:20J15359) の助成を頂きました。これらの支援に心から感謝の意を表します。

最後に、共に研究を行い公私ともにお世話になりました山口研究室の皆様、長きに渡る私の学生生活を支援してくださった家族、友人に感謝するとともに、皆様の今後さらなるご活躍を心からお祈りいたします。

令和 3 年 3 月

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 先端科学技術専攻

山口政之研究室

博士後期課程 3 年

西川 理穂