

グラファイト基板表面における熱可塑性高分子薄膜の
分子鎖凝集構造評価
**Characterization of Molecular Aggregation States of Thermoplastic
Polymer Thin Films on Graphite Substrate.**

小林 大悟^a, 高原 淳^b
Daigo Kobayashi^a, Atsushi Takahara^b

^a東レ株式会社, ^b九州大学
^aTORAY INDUSTRIES INCORPORATED, ^bKYUSHU UNIVERSITY

スピコートによりポリアミド 6 (PA 6) の薄膜をグラファイト基板上に形成し熱処理を行った。BL46XUにおいて、面内および面外のすれすれ入射 X 線回折 (GIXD) 測定を行うことにより平板炭素材料/PA 6 の界面近傍の結晶構造の評価を行った。測定には単色 X 線を用い、試料への入射角を調整することで薄膜内部の構造に起因する回折パターンを得た。グラファイト基板上では PA 6 は α 晶の (200) 面が垂直に立つ方向に配向することを確認した。

キーワード： 炭素材料、すれすれ入射 X 線回折、ポリアミド 6

背景と研究目的：

近年、自動車などの一般産業向けの炭素繊維強化複合材料 (CFRP) の開発が進んでおり、中でも安価かつ成形性の高い熱可塑性樹脂と炭素繊維からなる CFRP が注目を集めている。熱可塑性樹脂には熱により分子構造が変化するという特徴があり、構造材として使用するにあたりその性質を十分に理解する必要がある。しかしながら、nm オーダーでの界面領域の詳細な解析はほとんど行われておらず、非常に興味深いところである。前回の GIXD 測定において、CFRP の界面のモデルとして平板炭素材料 (グラファイト、アモルファスカーボン) / 熱可塑性樹脂 (PA 6) 界面層における PA 6 の結晶状態を評価し、基板によって PA 6 の結晶状態が変化することを確認した [1]。測定条件の最適化など時間的な制約のため結晶状態の詳細な議論を行う事ができなかった。今回は条件を適正化し、より詳細な解析を行った。

実験：

グラファイト基板に PA 6 溶液をスピンキャストすることで PA 6 の薄膜を調製し (図 1)、240°C のホットプレート上に 1 分静置し構造の安定化を行った。その後、室温で 6 時間真空乾燥、180°C の真空オーブンで 12 時間アニーリングしたサンプルを作製した。BL46XU において、面内および面外の GIXD 測定を行うことによりグラファイト/PA 6 界面近傍の結晶構造の評価を行った。測定には 1.0 Å の単色 X 線を用い、試料への入射角 $\theta = 0.16^\circ$ に設定することで、基板による影響を受けやすいと考えられる薄膜内部の構造に起因する回折パターンを得た。測定範囲は $\theta = 5 \sim 25^\circ$ とすることで、グラファイトの (100) 面による回折の影響を低減した。

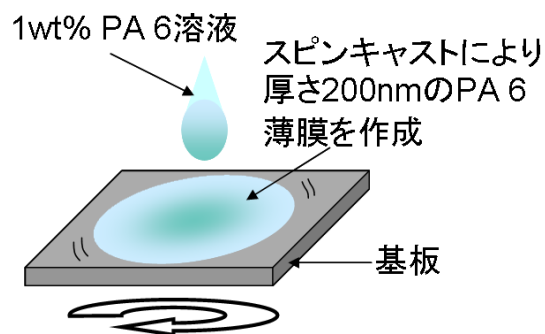


図 1. 薄膜の作成方法

結果および考察：

グラファイト基板上 PA 6 薄膜

図 1 にグラファイト基板上での面内測定のプロファイルを示す。横軸は散乱ベクトル ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$)、縦軸は回折強度である。入射角によってビームの侵入深さを変化させることで、PA 6 薄膜の内部(図 2) の情報を得た。 $q_{xy}=23.3$ の回折はグラファイトの (104) 面からの回折である [2]。通常のプレスによって作成した PA 6 フィルムの透過 X 線回折測定では PA 6 α 晶 (200) 面, (002) / (020) 面由来の回折 ($q_{xy}=14.4, 16.5 \text{ (nm}^{-1}\text{)}$) が確認できるが、基板上での薄膜 PA 6 の GIXD の場合、(200) 面のピークしか確認することができなかった。つまり、グラファイト基板表面において (002) 面が垂直に配向するように PA 6 が結晶化していることが示唆される (図 3)。

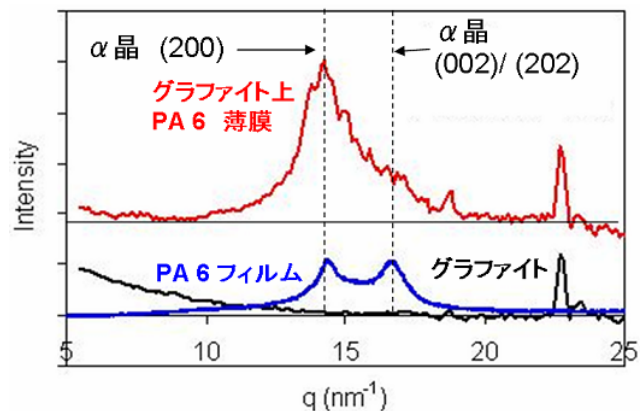


図 2. グラファイト基板上 PA 6 面内測定, 入射角 $\theta=0.16^\circ$

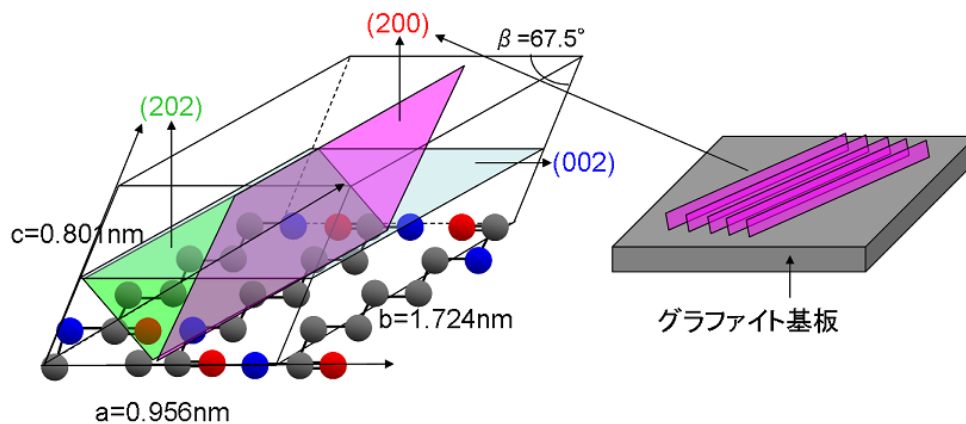


図 3. PA 6 α 晶の結晶格子 (左)
グラファイト基板上での配向状態 (右)

また、図 4 にグラファイト基板上での面外測定のプロファイルを示す。 $q_{xz}=9.5, 18.6$ はそれぞれグラファイトの (001), (002) 面による。面外測定では PA 6 由来の回折は観察されなかった。グラファイトの積層方向のピーク強度 (グラファイト (002) 面) が強すぎたため、面内測定から予測される PA 6 の縦方向の配向である (002) / (020) 面のピークが埋もれてしまったと考えられる。

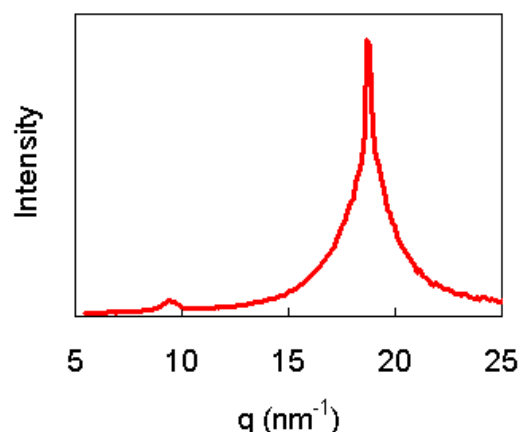


図 4. グラファイト基板上 PA 6 面外測定, 入射角 $\theta=0.16^\circ$

今後の課題：

グラファイト基板による他の熱可塑性樹脂の界層での構造変化の解析は、今後の検討課題である。

参考文献：

- [1] 小林大悟, 高原 淳, 重点産業利用課題報告書, 2009B2041 (2009B).
- [2] 大谷杉郎著, 炭素・自問自答, 裳華房, (1997).