

周期的クレーズ生成を利用したメソポーラス層複合高分子フィルム及び繊維

Meso-porous Layers Formation in Polymer Films and Fibers by Periodic Crazing Phenomena

武野明義

クレーズとは

透明なプラスチック容器を長く屋外に置くと、不透明になることがある。また、不注意でプラスチック製品に無理な力を加え、白く変色させてしまう事も多い。これらは、高分子内に、光を散乱する異物が生じたためであり、それは微結晶であったり、ポイドと呼ばれる孔であったりする。特に後者のケースはクレーズと呼ばれる。クレーズとは、本来陶器に生じる細かいひびを意味するが、高分子材料では、フィブリル(繊維束)とポイドからなる初期破壊状態を意味し、IUPAC命名法にも記載されている。図1は、クレーズの電子顕微鏡写真である。フィルムの表面を観察し

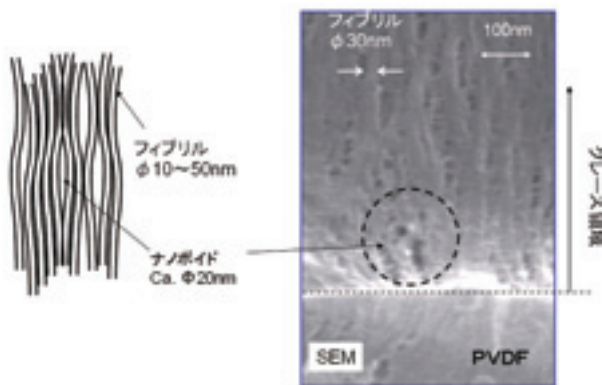


図1 クレーズによる多孔質高分子フィルム

たものだが、写真上下方向に繊維状のものが伸び、その間に色の濃いポイドが写っている。クレーズは、クラックとは明確に異なる形態を持ち、このフィルムでは直径10~50nmのフィブリルと孔径20~50nmのポイドから構成されている。この高分子の白化は、プラスチック製品の老化とも言えるものである。工業技術的には抑制することが求められるが、適切にクレーズ層を制御すると、ほとんど強度低下を起こさず、光学的異方性あるいは多孔性高分子素材

として応用が可能となる。そのためには次に示す自己周期的なクレーズ現象の利用が必要である。

自己周期的なクレーズ現象

脆性な高分子フィルムに強い張力を加えると、クレーズが発生した途端にクラックに成長し破断してしまう。この破壊プロセスを途中で停止し、一瞬の間に形成される組織構造を利用することは難しい。我々は、高分子フィルム上を応力集中域が移動すると、応力の集中と解放が自発的に起こり、数ミクロン間隔でクレーズ層が生じることを見出した^{1,2)}。このような自己周期性が生じる条件を、分子構造、高次構造および応力集中などの調整により見つけ出すことができる。例えば、ポリエステルの主鎖内に剛直鎖や屈曲鎖を組み込むと、クレーズの発生応力および形態は多様な変化を示す^{3,4)}。図2に一例を示す。このフィルムは、厚さ方向に貫通したクレーズが積層した構造を持ち、透過の顕

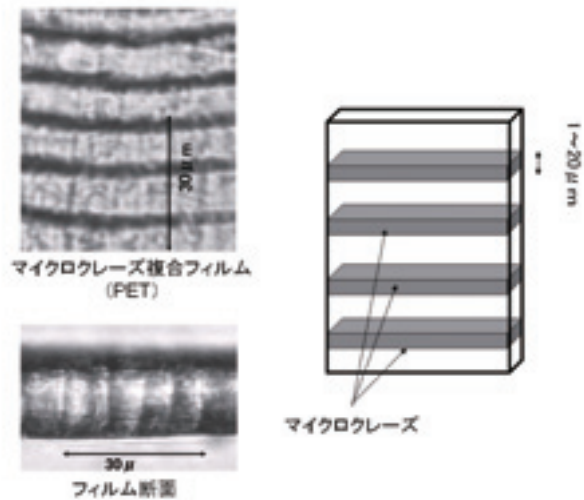
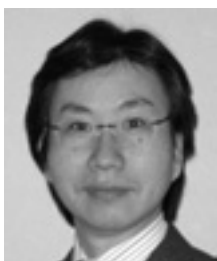


図2 周期的に生じたクレーズ層

微鏡観察では明暗の縞として観察することができる。暗部は光を散乱するクレーズ層である。クレーズが生じた領域は、メソポーラスとなり光を良く散乱し、そのスポンジ状のナノ構造からエラスティックな特性を示す。このような層がマイクロオーダーの積層構造を持つことがこのフィルムの特徴である。



AKIYOSHI TAKENO
 岐阜大学工学部 機能材料工学科
 准教授 工学博士
 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1
 Tel: 058-293-2629 Fax: 058-293-2629
 E-mail: takeno@gifu-u.ac.jp
 <専門> 高分子物性、機能性高分子材料
 <趣味> 熱帯魚観賞

クレージング技術

故意にクレージングを起こす材料の選択基準として、前述の鎖の剛直性や絡み合いは目安になる。しかし、実際にはその分子配向性や結晶性と言った高次構造の寄与も大きく、試行錯誤しながら材料を選定することになる。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)⁵⁾やポリスチレン(PS)⁶⁾と言ったクレージングを起し易い非晶性高分子は、比較的緻密な周期性を持つクレーズ層が生じる。また、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレンテレフタレート(PET)^{7,8)}やポリ乳酸(PLA)⁹⁾と言った結晶性高分子にも処理が可能である。しかし、これらの材料も高次構造の制御は欠かせない。例えば、汎用性プラスチックのPPの場合には多くのグレードの市販フィルムが存在するが、手を加えずに十分な周期性を持つクレーズ層を複合できるものは1%にも満たない。逆に、ひとたびフィルムの条件が決められると、手持ちの定規と2本の手だけで処理ができてしまう。表1に、代表的な高分子に生じたクレーズ層の形態を示した。フィルムの成形条件にもよるが、傾向と

表1 高分子フィルムに生じる周期性クレーズとネックング

フィルム	厚さ	型	幅	間隔	深さ	メモ*
PVDF	25		~7	7~	~25	△
PP	25		~17	9~	~25	△
PMMA	120		<1	<1	~15	U(M)
PLA	25		<1	3~	~25	△
PS	25		~3	1.5~	~25	W(△)
PET	700		<1	13~	~60	△
PC	100		105~110	105~110	4~20	
PC	50		45~70	45~70	3~8	

/μm, * 光散乱異方性のタイプ

してマイクロオーダーの周期性を持つことが分かる。表中メモの記号は、入射角度に対する光の透過曲線を模式的に示しているが、詳しくは後述する。一方、表中のポリカーボネート(PC)フィルムでは、クレージングせずにネックングが生じる。この場合は、厚さが周期的に変化するフィルムとなり、その断面形状をレンチキュラーレンズのように作ることやプリズムシートに近い形状に作ることもできる。

クレーズによる光学的機能性

PVDFやPETの透明フィルムに、数μm周期のクレーズ層を複合する。すると、フィルムに垂直に可視光が入射した時に最も透過率が高く、入射光が傾斜するにつれ急激に低下する異方性光散乱を示す。これは、クレーズ層がブラインドの板の役目を果たすと考えると分かりやすい(図3)。図3右側のグラフは、このフィルムに入射角度の異なる光を照射した場合の透過率の変化を示している。ゼロ度の時には、フィルムに垂直に光が入射したことを示す。表

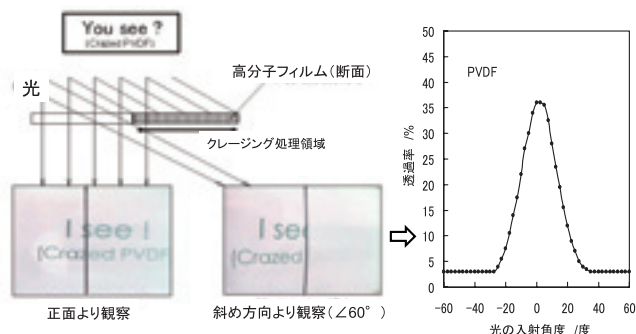


図3 クレーズによる視界制御性(写真右半分)

1メモの項では、その曲線の形から「△」と示した。このフィルムをホテルの窓に取り付けると、正面の眺望を觀賞することができるが、スリガラスのように不透明になるため、足下の民家を見下ろすことはできない。このタイプは、携帯電話の覗き見防止フィルムとして実用化されている。ここで、層の周期を徐々に密にすると、ある時点で光学的異方性が逆転し、正面方向に対する透過率が最も低くなることも見出した。この時のクレーズ間隔は、1μm以下となり可視光は、クレーズ間を透過できない。表1では、「U」の記号で示した。また、色素を充填することで、特定の波長の光に対して異方性を持つフィルムも得られ、ポイド内で導電性高分子を重合すれば、異方導電性を持つフィルムを作成できる¹⁰⁾。

クレーズによる多孔性

次にポイドの形態に着目する。PS系のフィルムは、ポイドが独立気泡であることが多く、その気体透過係数の上

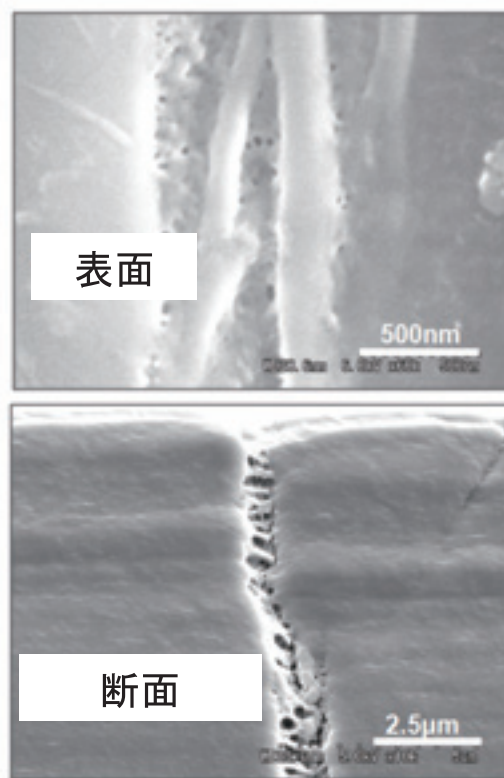


図4 クレーズによるトンネル構造(PP)

昇は、クレーズ領域の増加に従う。一方、PPやPVDFフィルムは、連続気泡を形成するため、層が表裏を貫通した時点で、急激に気体透過係数が高まる。このとき、連結ボイドによるナノサイズのトンネルが形成されたことになる。図4は、クレーズ層を複合したPPフィルムのSEM写真である。表面に露出したクレーズ層には、直径数十ナノの孔が開き(図4上)、層は深さ方向に成長していることが分かる(図4下)。このボイドによるトンネルから水中に気体を送り出すと、径が数十 μm 程度のマイクロバブルが発生し、水耕栽培など農業から水産業、環境分野において用いられている^{11,12)}。

ボイドによるナノトンネル

一方、フィルムの内側に目を向け、このトンネルを意図的にフィルム中に張り巡らすことを試みた。例えば、酸化チタン粒子を充填した樹脂に対し、粒子界面とフィルムの表裏を貫通するクレーズを段階的に発生させると、外環境と酸化チタン表面の間にナノトンネルのパスが形成される。図5は、共焦点レーザー顕微鏡によりフィルム内部の形態を観察したものである。左側のふたつの写真は、中央がフィルム面の像であり、右と上に各断面像が示してある。図5

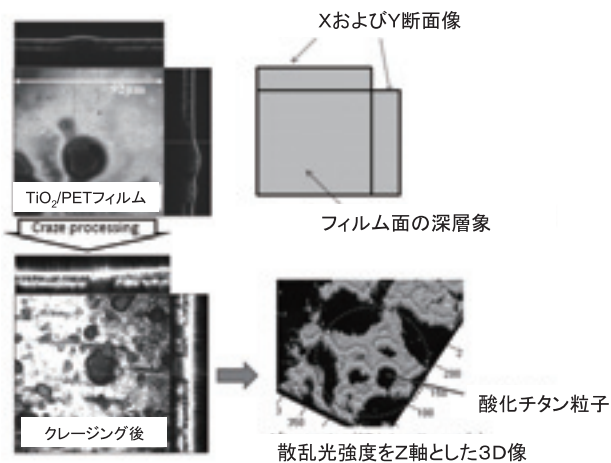


図5 共焦点レーザー顕微鏡によるクレージングフィルム内部の観察

左上の写真に写った丸い粒子状のものは、充てんした酸化チタン粒子である。このフィルムにクレーズを複合すると光の散乱が顕著になる。粒子周辺の像から散乱光の強度をZ軸とした3D像を図5右下に示した。球形に平坦に見える部分が粒子であり、その周囲を囲むようにクレーズが発生し、光を散乱している様子が分かる。このフィルム中に汚染された気体を透過させると、気体はフィルム表面から酸化チタン周囲を通り、裏面へとクレーズを透過するため、その間に酸化チタンと効率的に接する。そのため、飛躍的に高い光触媒効果が期待できる(図6)¹³⁾。

繊維のクレージング

最後に本技術を繊維に適用した例について示す。図7上は、フィルムの場合と同様の処理によりクレージ

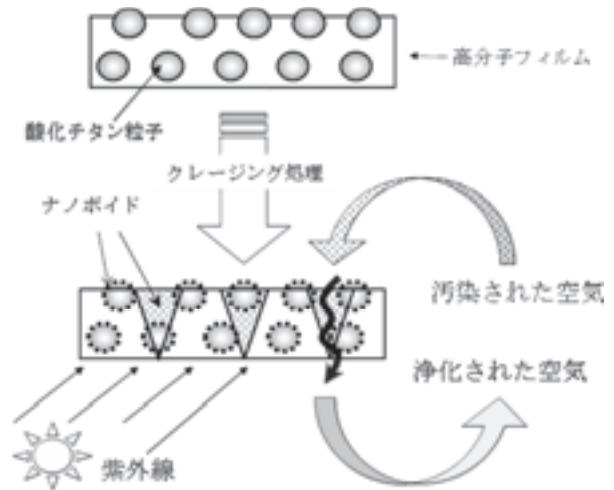


図6 クレーズによる気体透過トンネルを持つ酸化チタン含有高分子フィルム

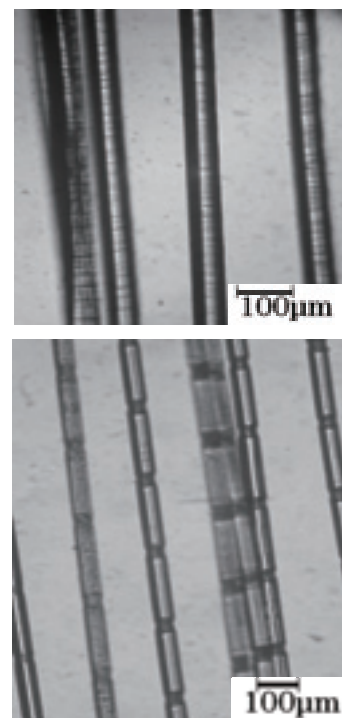


図7 クレーズ(上)およびネッキング(下)の周期構造を持つPET繊維

ングを起こした繊維の光学顕微鏡写真である。非常に細かいクレーズ層が繊維断面方向に成長していることが分かる。繊維は軸方向に分子配向性があるため、それを縦断する方向にクレーズを生じさせることは容易ではない。条件によっては、ネッキングを起こすが、フィルムと同様に周期性を持って現れることがある(図7下)。シックアンドシンヤーンと似ているが周期が $100\mu\text{m}$ 程度とマイクロメートルオーダーである点が特徴的である。従来の機能性繊維のほとんどは、その繊維断面に特徴的な構造を持つ、しかし、本繊維は繊維軸方向に周期的な構造を持つ点で、従来にない機能性が期待される^{14,15)}。

おわりに

クレーズを故意に複合して、高分子材料を機能化する試

みは他に例がない。幸い県下の産官学連携の先駆けとして工業化を果たしたが、これらの成果は研究グループの三輪實教授、横井輝之助教をはじめ、参加した学生諸氏、そして株式会社ナックと共に成したものである。ここに記して謝意を表す。今後、クレーズ層の複合構造の乱れと周期を精密に制御することで、波長オーダーの微細加工が可能になると考えられる。構造色を示すようなクレーズ複合フィルムも近いうちに作れるだろう。

参考文献

- 1) A. Takeno, Y. Furuse, M. Miwa and A. Watanabe, Adv. Composite Mater., **4**, 129-144(1994).
- 2) 三輪 實、武野明義、特許第 3156058 号。
- 3) F. Noguchi, Y. Iwashige, A. Takeno, M. Miwa and T. Yokoi, J. Adv. Sci., **13**, 382-385(2001).
- 4) A. Takeno, A. Hibi, M. Miwa, T. Yokoi, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, **29**(5), 2069-2072(2004).
- 5) 武野明義、三輪 實、月刊コンバーテック、361, 42-45(2003).
- 6) A. Takeno, N. Nakagaki and M. Miwa, Adv. Composite Mater., **7**, 35-46(1998).
- 7) 武野明義、三輪 實、工業材料、**48**, 104-108(2000).
- 8) 武野明義、三輪 實、高分子加工、**51**, 2-7(2002).
- 9) 麴谷雄士、武野明義他、加工技術研究会、コンバーティング・テクノロジー便覧—コーティングとその技術融合の可能性を探る—、761-769(2006).
- 10) 武野明義、吉村昌也、三輪 實、横井輝之、繊維学会誌、**57**, 301-305(2001).
- 11) 本宮達也、赤池敏宏、武野明義他、エヌ・ティー・エス、“ファイバー”スーパーバイオミメティックス—近未来の新技术創成一—、1031-1037(2006).
- 12) 三輪 實、武野明義、有限会社中島工業、特許第 3806008 号。
- 13) Y. Tosaki, H. Katsuhisa, M. Miwa, A. Takeno, T. Yokoi, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, **29**(5), 2199-2202(2004).
- 14) 本宮達也、梶 慶輔、武野明義他、シーエムシー出版、ISBN4-88231-424-X、ナノファイバーテクノロジーを用いた高度産業発掘戦略、159-167(2004).
- 15) 武野明義、尾関孝充、三輪 實、横井輝之、繊維学会誌、**63**(7), 172-176(2007).