

【助成 38 -11】

金属材料における LPSO 構造/ミルフィーユ構造による『革新的材料物性増強理論』の 高分子材への適用

研究者 埼玉大学大学院理工学研究科 准教授 藤森 厚裕

〔研究の概要〕

Mg 合金の分野で提唱された革新的材料強化理論である「LPSO 構造/ミルフィーユ構造」を、高分子材料やその複合材にも適用可能であることを立証するため、①ミルフィーユ構造形成により、力学物性が強化された高分子複合体の創出、②硬軟ナノ粒子層積層体(「ナノ・ミルフィーユ構造体」と呼称)の調製と評価による、物性増強挙動の解明、という 2 つの観点での研究進行を実施した。この結果、フッ素樹脂中で、カーボンナノチューブがミルフィーユ状の構造形成、更には高倍率延伸によりキック導入された状態構築による力学物性の増強が確認された。加えて、キック導入ナノ・ミルフィーユが、変形環境下に於いて優れた秩序維持特性を発現することが明らかになった。

〔研究経過および成果〕

今世紀に入り、機械工学/金属材料の分野に於いて、従来の常識を打ち破る革新的な学説が生まれた。LPSO 構造(Long Period Stacking Ordered structure; 長周期積層構造)と称されたその構造体の力学物性は、従来、柔らかい軽量金属と認識されていた Mg 合金の従来の降伏強度を遥かに凌駕するものであり、この合金の適用範囲を大幅に拡大する新素材となった。

この LPSO 構造についてはその後、「ミルフィーユ構造」などの呼称も加わり、数々の国家レベルの大型プロジェクトに展開する中で、普遍的な学説として、①他の金属材料には適用可能か? ②セラミックス材料には、適用可能か? ③高分子/繊維/プラスチック材料には適用可能か? …等がアクティブに研究展開されている。本申請課題は、③に重きを置きつつ、①~③に通じる普遍的な学理の検証を目的とした。

図 1 上図に示すように、高分子と無機ナノフィ

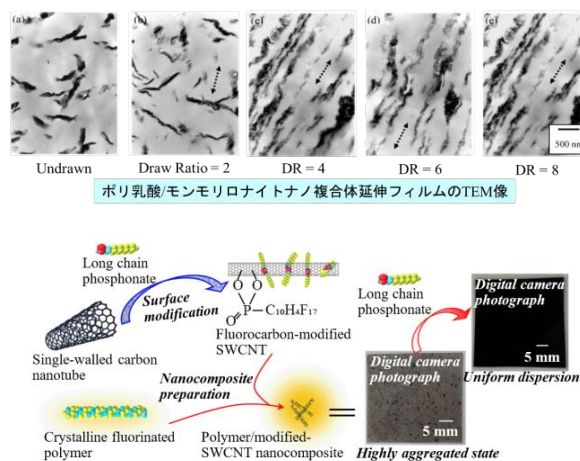


図 1. (上) 延伸によりミルフィーユ状に層状化する PLLA/clay nanocomposite の TEM 像. (下) PVDF/有機化カーボンナノチューブ複合材の調製と分散化: ナノチューブの表面修飾とデジカメ像による分散化確認.

ラーの複合材料のうち、長軸方向に発達した特殊形状フィラーは、複合材料調製後、簡便な延伸加工によってミルフィーユ状の形態が達成できる。今回はフッ素樹脂の中でも強誘電性が報告されているポリフッ化ビニリデン(PVDF)と単層カーボンナノチューブ(SWCNT)のナノ複合材を用いて、延伸による力学物性の増強挙動を検討した(図 2 下図)。この結果、ミル

フィーク構造形成前の未延伸状態に於けるヤング率の値が 1980 MPa から、ミルフィーユ構造形成後の 7 倍延伸では 6308 MPa まで、革新增強されることが判明した。このときの最大応力値も 44 MPa から 368 MPa まで増加した。7 倍延伸は、硬軟のナノ周期に加え、座屈状の「キンク」が導入された LPSO ライクな構造であるが、硬軟のナノ周期のみが形成されている 3 倍から 5 倍延伸程度でヤング率が 5000 MPa 程度に留まっていることから、キンク導入の重要性も同時に示された。

さて、このキンクの重要性については、硬軟ナノ粒子層の交互積層体である、「ナノ・ミルフィーユ」構造体を用いた、独立の研究で実証することが出来た。ポリスチレンナノ粒子と、有機修飾マグネタイトナノ粒子のそれぞれ単粒子膜を交互積層した「ナノ・ミルフィーユ」に対し、これらを乗せた樹脂基板ごと延伸加工処理と施すと(図 2)、キンク導入前は 1.5 倍延伸でほぼ層状秩序が消失したのに対し、キンクの導入は 1.5 倍の変形には確実に耐え、1.75 倍までその秩序を維持した。これは、粒子層間にキンク導入による層間摩擦が加わることにより、力学変形に対する秩序の維持を示したとも考えられる。従って、こうした高

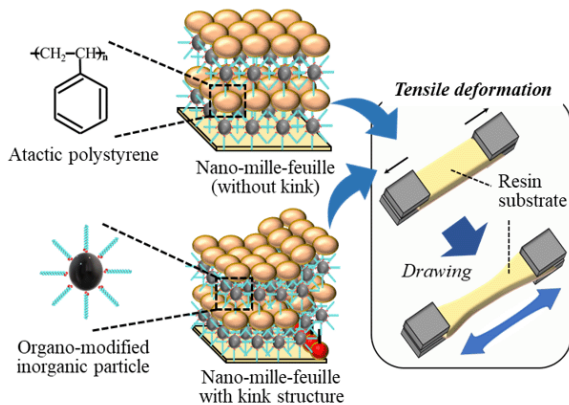


図 2. キンク導入前後におけるナノ・ミルフィーユの変形時秩序維持実験.

分子と無機素材の各種複合材料系に於いて、従来の力学的特性を 3 倍以上にも高めた素材の創出と、更にナノ粒子層で簡易モデル化したキンク導入ナノ・ミルフィーユ構造体の系で、学説としてのキンクの重要性/層間摩擦の必須性が同時に証明された。この検証により、将来、柔らかくて軽量な高分子系素材が、金属に代わって車体材料などに活用される可能性が生まれ、燃費がよく、事故によって失われる命も保全される自動車のボディ材に革新が起こる可能性がある。また、近年のマイクロプラスチック問題の解決の糸口とされながら脆さが問題となる生分解性プラスチックも、ミルフィーユ構造の導入により実用に足る、力学強度を発現できる可能性が得られたらう。

[発表論文]

1. T. Hayasaki, Y. Yamada, X. Kai, AA. Almarasy, S. Akasaka, A. Fujimori*, "Study on the Improvement of Dispersibility and Orientation Control of Fluorocarbon-Modified Single-Walled Carbon Nanotubes in a Fluorinated Polymer Matrix.", *Polym. Compos.*, **2021**, 42(9), 4845-4859. (DOI: 10.1002/pc.26194)
2. T. Ohashi, N. Kikuchi, A. Fujimori*, "Regularity maintenance properties under deformation of kink-introduced Nano-mille-feuille structures derived from interfacial friction.", *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 22766-22777. (DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c05386)
3. S. Hirayama, T. Hayasaki, AA. Almarasy, H. Yabu, M. Tokita, A. Fujimori*, "Influence of Uniaxial Orientation of Fluorinated Polymer/Phosphonate-Modified Needle-Like Nanofiller Composite by Drawing.", *Polym. Compos.*, **2020**, 41(8), 3062-3073. (DOI: 10.1002/PC.25598)