

## 平板炭素材料表面での熱可塑性高分子薄膜の結晶状態解析 Characterization of Crystal Structures of Thermoplastics on the Surface of Layered Graphite Materials.

小林 大悟<sup>a</sup>, 高原 淳<sup>b</sup>  
Daigo Kobayashi<sup>a</sup>, Atsushi Takahara<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東レ株式会社, <sup>b</sup>九州大学  
<sup>a</sup>TORAY INDUSTRIES INCORPORATED, <sup>b</sup>KYUSHU UNIVERSITY

スピコートにより Nylon 6 の薄膜を二種類の平板炭素材料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/Nylon 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最表面および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Nylon 6は面方向に結晶化し、アモルファスカーボン基板上では結晶化が確認されなかった。

キーワード：炭素材料、すれすれ入射 X 線回折、Nylon 6

### 背景と研究目的：

藁を含んだ煉瓦、砂利を混合したコンクリート等、優れた構造材の作製には古くから複合材料が用いられてきた。近年では軽くて強い材料として、炭素繊維やガラス繊維を含んだ複合材料が宇宙開発からスポーツまで様々な場面で用いられている。この複合材料における物性を最大限に発揮させる上で、強化材料とマトリックス材料の物性の向上はもちろん、それぞれを接着する界面領域の研究は避けては通れない。これまで、航空機材料や宇宙産業等、高価でも需要のある分野で炭素繊維複合材料(CFRP)の利用が進んでおり、その主となるマトリックス材料はエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂であった。近年は、自動車などの一般産業向けの開発が進んでおり、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 CFRP の界面に関する研究は 1970 年代に盛んに行われ、結晶性樹脂においては炭素繊維表面を核として樹脂の結晶化が進行するトランスクリスタルという現象が知られている[1]。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もある。本研究ではすれすれ入射 X 線回折(GIXD)を利用し、CFRP の界面のモデルとして平板炭素材料/熱可塑性樹脂(Nylon 6)界面における Nylon 6 の結晶状態の評価することを目的とする。

### 実験：

スピコートにより Nylon 6 の薄膜を二種類の平板炭素材料上(グラファイト・アモルファスカーボン)に調製し、150°C, 5 時間、または 180°C, 1 時間熱処理を行った(表 1)。BL46XUにおいて、面内および面外の GIXD 測定を行うことにより平板炭素材料/Nylon 6 の界面近傍の結晶構造の評価を行った。測定には 1.1807 Å の単色 X 線を用い、試料への入射角  $\theta=0.08^\circ, 0.16^\circ$  に設定することで最表面および薄膜内部の構造に起因する回折パターンを得た。

表 1. 測定サンプル

	Annealing treatment		Graphite	Amorphous Carbon
			In: angle=0.08,0.16 Out: angle=0.08,0.16	In: angle=0.08,0.16 Out: angle=0.08,0.16
Nylon 6	0.5wt% Ny 6 solution, Spin cast (30nm)	150°C, 5hours	In: angle=0.08,0.16	In: angle=0.08,0.16
		150°C, 5hours	In: angle=0.08,0.16 Out: angle=0.08,0.16	In: angle=0.08,0.16 Out: angle=0.08,0.16
	180°C, 1hour, vacuum oven	In: angle=0.08,0.16	In: angle=0.08,0.16	

## 結果および考察：

### グラファイト基板上 Nylon 6 薄膜

図 1, 2 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、Nylon 6 薄膜の最表面(図 1) および、内部(図 2) の情報を得た。 $q_{xy}=23.3, 29.6, 32$  ( $\text{nm}^{-1}$ )の回折はそれぞれグラファイトの(104), (100), (101) 面からの回折である[2]。いずれの試料においても Nylon 6 の  $\alpha$  晶由来の回折( $q_{xy}=14.4, 16.5$  ( $\text{nm}^{-1}$ )) を観測することができ、高分子の動きが制限されてしまうであろうグラファイト基板表面においても Nylon 6 が結晶化していることが分かった。また、図 3 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。 $q_{xz}=9.5, 18.6, 37.4$  ( $\text{nm}^{-1}$ )はそれぞれグラファイトの(001), (002), (004) 面による。こちらはビームの入射角によらず、Nylon 6 由来の回折は観察されなかった。

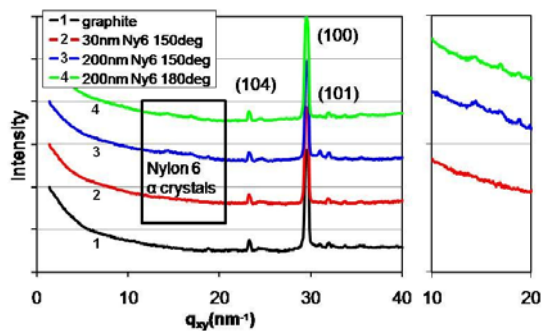


図 1. グラファイト基板上 Nylon 6 面内測定, 入射角  $\theta=0.08^\circ$

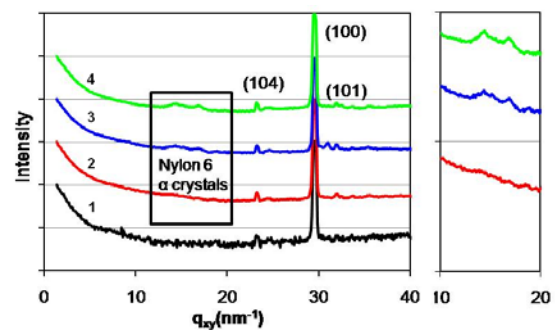


図 2. グラファイト基板上 Nylon 6 面内測定, 入射角  $\theta=0.16^\circ$

### アモルファスカーボン基板上 Nylon 6 薄膜

図 4, 5, 6 にアモルファスカーボン基板上での GIXD プロファイルを示す。Nylon 6 の有無・入射角・面内/面外によらず、いずれのプロファイルもほぼ同様である。回折はアモルファスカーボン由来のもので、(002), (100), (004) 面が観察され、それぞれのピークはブロードであった。Nylon 6 の結晶由来の回折は観測されなかった。基板のグラファイト面の配向性がそれほど高くないアモルファスカーボン表面では、Nylon 6 の結晶化は誘起されないようである。

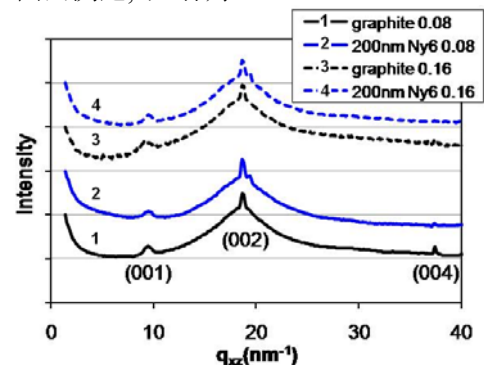


図 3. グラファイト基板上 Nylon 6 面外測定

本測定では、グラファイト基板上での Nylon 6 スピンキャスト膜の面方向での微結晶の配向性を確認することができた。これは Nylon 6  $\alpha$  晶の面間隔 ( $d=0.436, 0.381\text{nm}$ ) がグラファイトの面間隔 ( $d=0.212, 0.197\text{nm}$ ) の倍数となっていることから、グラファイトの結晶核剤としての機能が、高分子の動きが制限される界面近傍であっても有効に働いているためと考えられる。

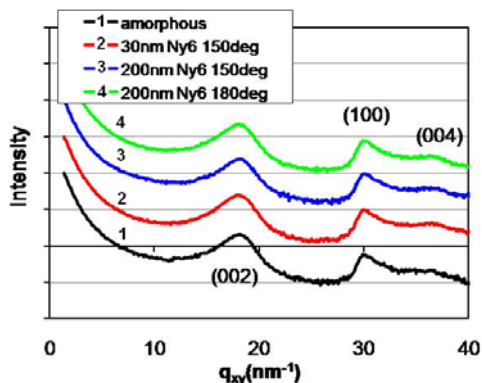


図 4. アモルファスカーボン基板上 Nylon 6 面内測定, 入射角  $\theta=0.08^\circ$

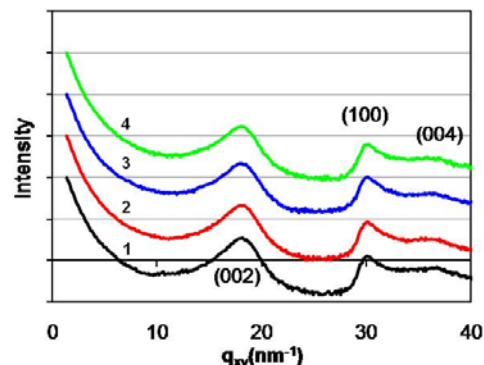


図 5. アモルファスカーボン基板上 Nylon 6 面内測定, 入射角  $\theta=0.16^\circ$

#### 今後の課題：

本測定ではグラファイトの回折ピークを含めて測定を行い、配向性の高いグラファイト由来のピークにより検出器の限界強度を超えることを懸念してビーム強度を小さくして測定した。そのため、Nylon 6 由来の回折強度が非常に小さくなってしまい、結晶化度の詳細な解析が困難であった。また、平板炭素材料の表面修飾が Nylon 6 薄膜の結晶化挙動に及ぼす影響は今後の検討課題である。

#### 参考文献：

- [1] T. Bessell, et.al. *J. Mater. Sci.* (1975) **10**, 2035-2043
- [2] 大谷杉郎著 炭素・自問自答 裳華房

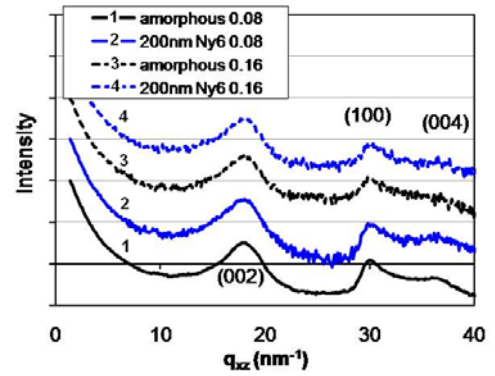


図 6. アモルファスカーボン基板上  
Nylon 6  
面外測定