



セッション報告(2)

ナノテクノロジー/セル構造材料の加工

岡本正巳*

ナノテクノロジー

Nanotechnology

本セッションは、2日目の午前から行われ、3日目の夕方までプログラムされた。5件のKeynote (KN) 講演と24件の一般講演がプログラムされていたが、当日になって何件かはキャンセルされた。発表の中心はナノコンポジットであった。筆者が興味を持ったものを紹介する。

KN講演では、Akron大学のProf. Janaがブレイント・シンポジウムでの講演と同様な報告を行った。内容はナノフィラーの凝集状態と力学特性(剛性)に関するものであった。詳細は先月号参照。

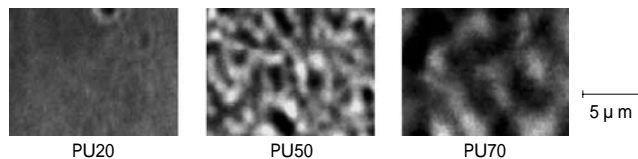
もう一つのKN講演では、インド/Banaras Hindu大学のP. Maitiらがポリウレタン(PU)における複雑なナノ構造をレオロジーから明らかにする試みを報告した。PUはhexamethylene diisocyanate (HMDI), 4,4'-methylene bis(diphenyl isocyanate) (MDI), tolylene diisocyanate (TDI), 更にpolytetramethylene glycol (PTMG), そしてbutane diol (BD) から重合された。Hard segment content (HSC) を組成によって調

製して様々なPUを合成した。図1はX線回折の結果をHSCに対して示したもので、MaitiらによるとHSC = 80%では回折角 = 6度付近に約1.6nm程度の構造が現れる。これはPU中に存在する水素結合的相互作用がその構造形成の起源であると解説し、図2に示すようなPU鎖のループ構造(HSC)と並行な鎖(HSC)とに起因する結果をシミュレーションにより示した。図3はその材料のレオロジー特性であり、代表的な粘度の周波数依存性とその時間発展の様子である。HSCが高くなる

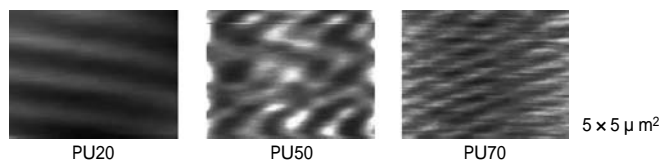
につれて非平衡状態が強く反映されたように粘度は時間とともに上昇する。詳しい解説はなされていなかったが、筆者が想像するには、せん断誘起水素結合形成による粘稠化であると考えられた。

ブラジル/Sao Carlos大学のProf. L. A. Pessanらは70~90nmの粒子サイズを有するCaCO₃とポリプロピレン(PP)からなるナノコンポジット材料の研究を報告した。これまでの研究例ではCaCO₃をPPに充てんとするとタフネスが低下することが知られているが、この

(a) 光学顕微鏡像



(b) 対応するAFM像



(c) X線回折プロフィール

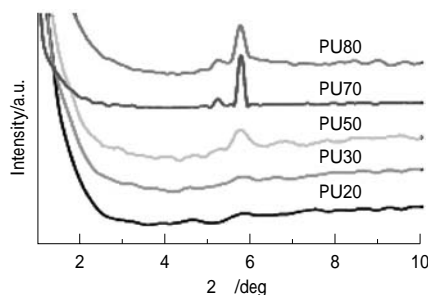


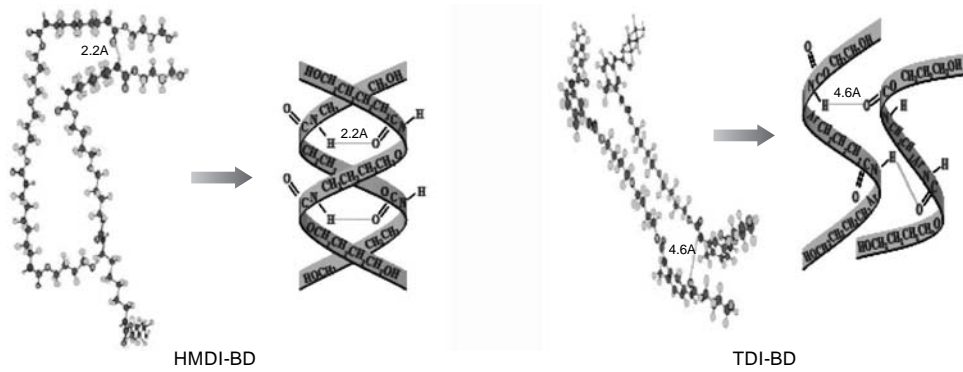
図1 HSCを変化させたPUにおけるメソ構造

* Masami Okamoto

豊田工業大学大学院 工学研究科 研究教授

Tel. 052-809-1861

Fax. 052-809-1864



(a) HSC なる場合に対応：脂肪族リッチなセグメントから形成される水素結合的相互作用
(b) HSC なる場合に対応：芳香族リッチなセグメントから形成される水素結合的相互作用

図2 PUのモレキュラーモデル

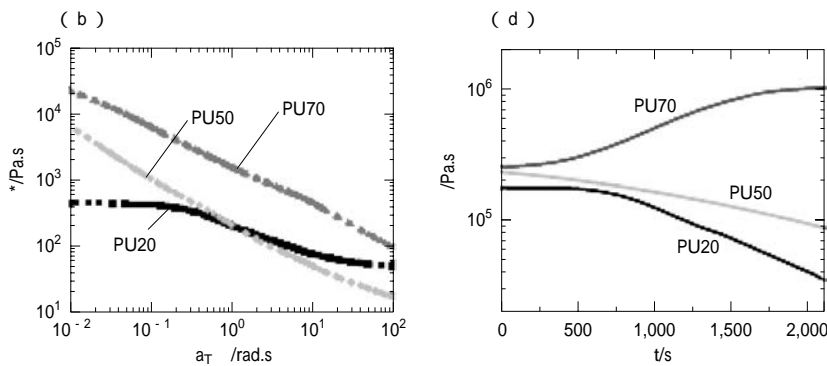


図3 HSCを変化させたPUにおける粘度の周波数依存性 (b) とその時間発展曲線 (d)

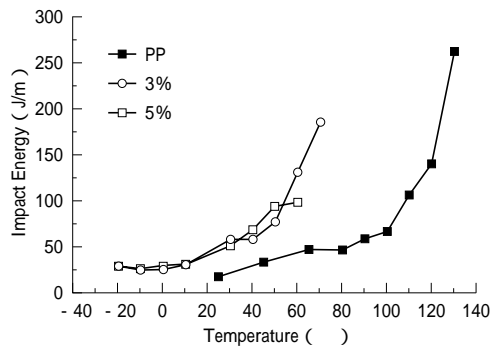
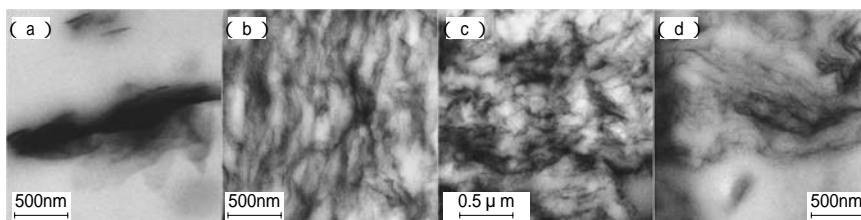


図4 PP/CaCO₃系ナノコンポジットの耐衝撃挙動



(a) 未改質グラファイト (5wt%) 溶解混合
(b) FGS (3wt%) 溶解混合,
(c) FGS (3wt%) in-situ重合
(d) iGO (3wt%) 溶液法

図5 TPU/グラファイト系ナノコンポジットの分散状態

研究では逆の結果であった (図4). 理由として, PessanらはCaCO₃の添加によるPPのβ-晶の形成を説明した. DSC測定から得られた融点151はβ-晶に由来するもので(β-晶は167に現れる), このピークが添加量とともに強調される結果が示された. ナノコンポジットは通常二軸押出機を用いて調製されているが, CaCO₃の分散は極めて良好という印象をもった. これまでの, Pessanの研究は解析が丁寧に行われている. 今回もそうであった. 彼にはこれまで以上に大きな期待が寄せられるとともに, ナノコンポジットの新たな局面が観られることを期待したい.

Minnesota大学のProf. C. Macoskoらは熱可塑性ポリウレタン (TPU) にナノフィラーとして膨潤性グラファイトを混合したナノコンポジット材料の研究を報告した. グラファイトには反応性グラファイト (FGS) (BET ~ 800 m²/g) とisocyanate修飾グラファイト (iGO) が調製された. FGSはグラファイトが熱処理されたもので, TPU中で分散しやすく改良されている (詳細は論文 : *J. Phys. Chem., B*, 110, 8535 (2006)). 混合は二軸押出機, 溶媒法及びin-situ重合であった. 図5は電子顕微鏡像である. グラファイトを改質することでその分散性は格段に良くなることが報告された. 3wt%のFGSを二

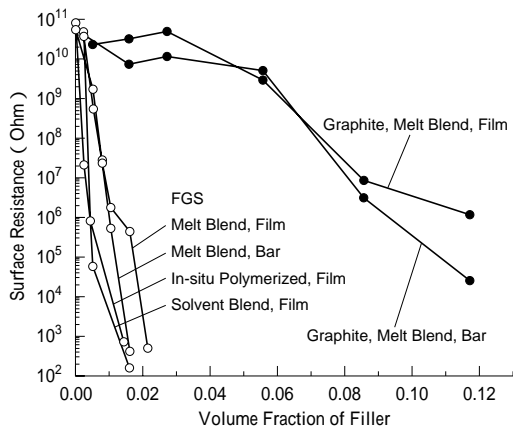


図6 TPU/グラファイト系ナノコンポジットにおける表面抵抗値のフィラー量依存性

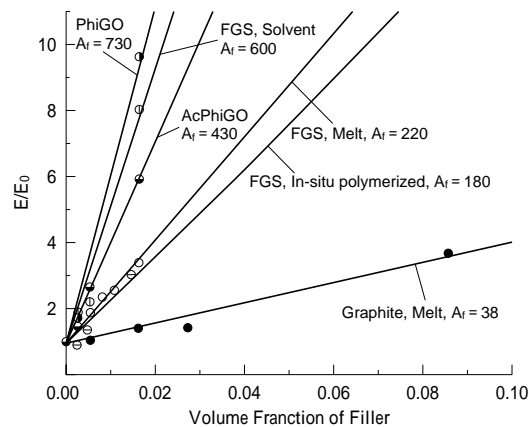


図7 TPU/グラファイト系ナノコンポジットにおける相対弾性率のフィラー量依存性

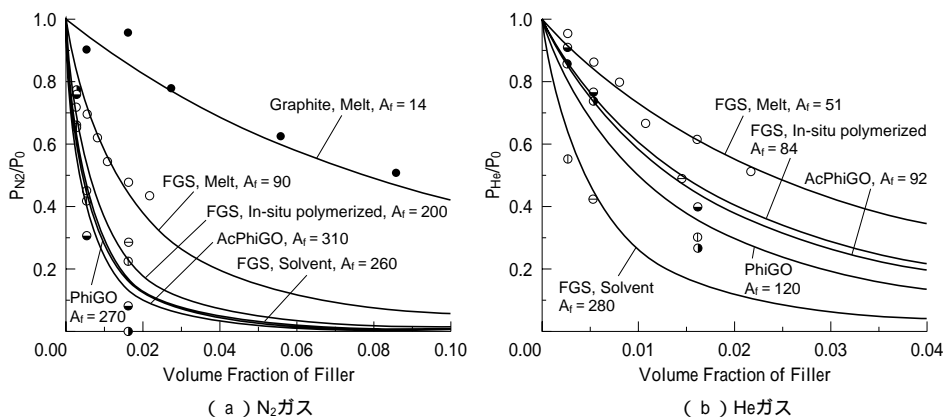


図8 TPU/グラファイト系ナノコンポジットにおけるガスバリアー性のフィラー量依存性

軸押出機で溶融混合するだけでも効果は見られた。図6は得られた材料の表面抵抗について測定された結果である。改質グラファイト系はいずれも良好であった。図7は相対弾性率のグラファイト添加量（体積分率）依存性である。単層グラファイトの弾性率は1TpaとしてMori-Tanakaの理論からTPU中で分散しているグラファイトのアスペクト比が700程度と見積もられた。更にナノコンポジット材料のN₂とHeに対する高いガスバリアー性についても評価された（図8）。ここで得られたグラファイトのアスペクト比は300程度であり、相対弾性率から得られたものとは大きな差が見られる。詳細な理由については言及していない。

豊田工業大学のHayashiらはポリエチ

レンアイオノマーの中和度をナノフィラーを触媒にして高めることに成功（～90%）、また同時にナノコンポジット材料を創製することに成功したとポスター発表にて報告した（詳細は論文：*Composites Part-A*, 39, 1924（2008））。高中和度としたことにより金属塩が凝集してイオンの架橋点となり、ポリマー鎖の安定なネットワーク構造が形成される。この構造は耐衝撃性、溶融粘度及び透明度など、材料特性の向上に大きく寄与することが期待される。また安定なネットワーク構造は、発泡成形における安定なセル形成とセルの成



写真1 PPS-25にてBest Poster Awardを受賞した林秀共君（修士1年）。左は鞠谷PPS会長。

長・合一に大きく寄与し、優れた高分子発泡体を創製できることを報告した。この発表に対して、PPS-25組織委員会からBest Poster Awardが授与された（写真1）。

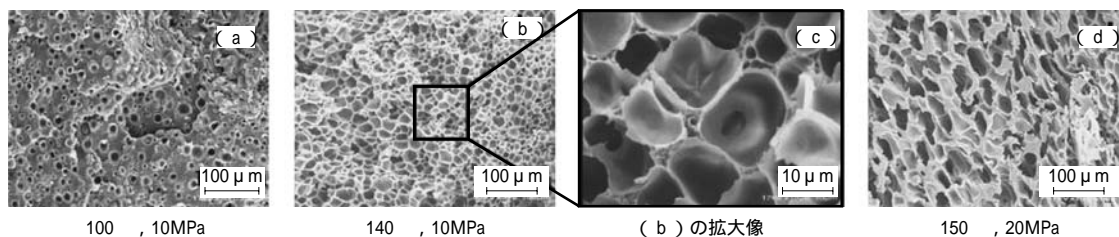


図9 PLA/PMMA/PS (80/10/10) における発泡実験

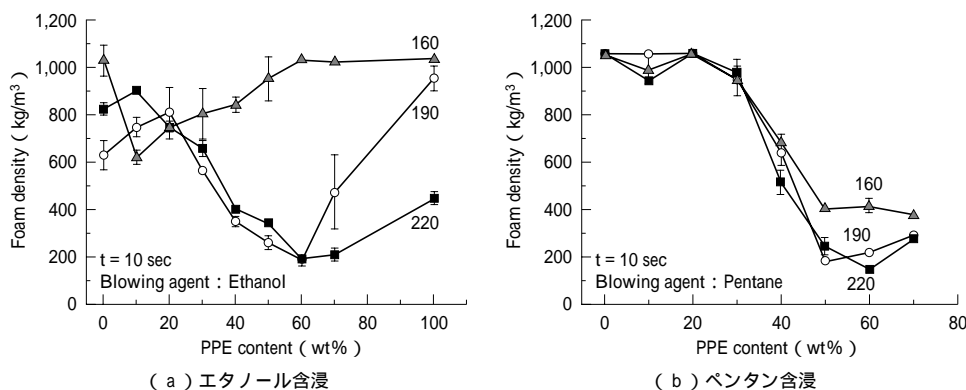


図10 異なる発泡温度で得られたPPE/SANブレンド発泡体：密度のPPE量依存性

セル構造材料の加工

Processing Cellular Materials

本セッションは、3日目の夕方から行われ、最終日である4日目の午前中にわたってプログラムされた。2件のKeynote (KN) 講演と12件の一般講演がプログラムされていた。発泡成形は常に注目されているセッションであり、今回もToronto大学のProf. C. B. Parkが中心になって論文が集められた。

KN講演では、ポリマーの発泡研究歴20年と経験豊かなシアトル/Washington大学のProf. V. Kumarがポリ乳酸 (PLA) 薄膜 (膜厚: 50 ~ 100 μm) の発泡について報告した。残念ながら要旨はCD-ROMには収められていなかったが、報告では超臨界CO₂を利用したPLAの発泡は難しく、一次セルとともに二次セルが形成されてしまいBi-Modalな構造となるらしい。しかし、ポリエーテルイミド (PEI) を用いる

と安定なセル形成が行われ、100nm程度のナノセル構造が簡単に調製された。理由は弾性率の効果であると解説した。つまりPEIはPLAよりも剛性率が高いので微細セル形成に適しているらしい。

Toronto大学のProf. Parkらはナノコンポジット材料、特にナノフィラーに有機修飾クレイを用いた系において、かつてL. A. Utrackiらが報告 (詳細は論文: *Macromolecules*, 37, 10123(2004)) したナノフィラー近傍における高分子鎖の運動性低下から起こるガラス化相の存在 (厚さおよそ6nm) について言及した。溶融 (液体) 状態におけるPP系ナノコンポジットのCO₂含浸量をその圧力依存性に評価した。ナノフィラーが添加されるとCO₂含浸量は低下するが、これはナノフィラーの大きなアスペクト比に起因するガスバリア性の効果でもあるために、実験結果を十分に議論するには問題があると思われる。事実、Parkもこの点については納得した解説を示した。この問題 (ガ

ラス化相の存在) は先月号で紹介した、Soft Materの非平衡状態における構造的拘束に密接に関係している。

京都大学のAbachaらはPLA/ポリスチレン (PS)/ポリメチルメタクリレート (PMMA) の3成分ブレンドの発泡について報告した。溶液を使ってブレンドは調製された。結果として、連続相はPLA, PMMAが島相となり、その中にPSが分散する3相構造をとる。CO₂含浸温度と圧力を変化させることで、PS相のみを発泡 (含浸温度 < 150 °C, 圧力 < 10MPa) 及びPLAとPSの両相を発泡 (含浸温度 ≥ 150 °C, 圧力 ≥ 10MPa) させることが可能となる (図9)。PLA/PMMA系は相溶するものと理解していたが、彼らの報告では異なった見解であった。PMMAの分子量 (120,000g/mol) が原因なのかよく分らなかった。特に説明もなかった。

ドイツ/Bayreuth大学のP. Gutmannらもポリマーブレンドの発泡実験について報告した。ポリフェニレンエーテル (PPE) /スチレン・アクリロニトリル

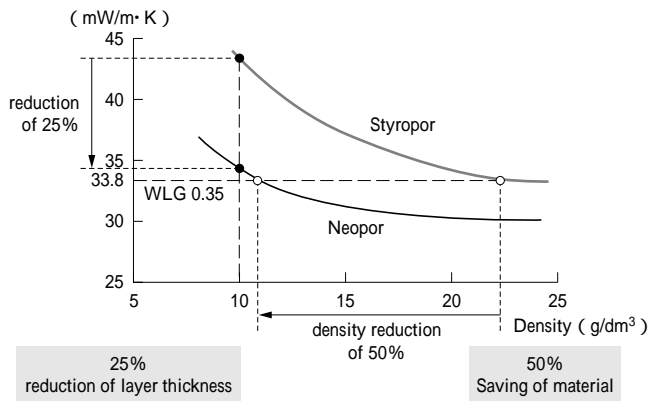


図11 新奇なナノ発泡ポリスチレン Neopor と Styropor の比較 (熱伝導率と密度)

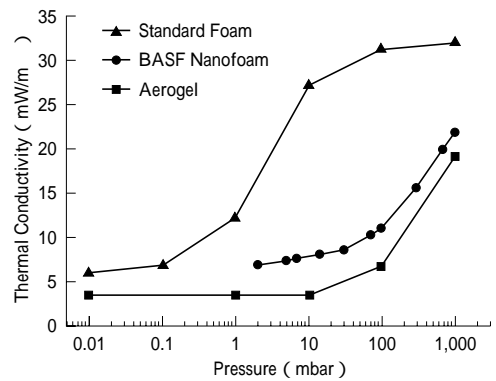


図12 熱伝導率のセルガス圧力依存性

共重合体 (SAN) ブレンドにおいて発泡剤にはエタノール (Et: 沸点78) とペンタン (Pt: 沸点36) をそれぞれ用いた。EtはSAN相に優先的に含浸、一方PtはPPE相に優先的に含浸する。発泡は160 から220 の温度にて行われた。図10は発泡体の密度変化をPPE量に対してプロットしたもので、Et、Ptいずれの場合もPPE量が60wt%において高倍率の発泡体が形成された。ブ

ロックコポリマーやポリマーブレンドの発泡実験はこのセッションに参加した研究者には大変人気があるようであった。

ドイツ/BASFのR. Hingmannらは新奇なPS発泡体 Neopor の紹介をした。BASFはPSビーズ発泡の老舗である。Neopor は従来の Styopor と比較して熱伝導率を25%低下させ、かつ密度も50%低下した画期的な材料である

ことを紹介した(図11)。図12はこの材料における熱伝導率のセルガス圧力依存性である。Aerogelに近い性質を示している。