

セッション報告

プレイベント・シンポジウム / ポリマーアロイ・ブレンド /
レオロジーと流動解析

岡本正巳*

はじめに

今回、初日開会式の前（午前中）に Inauguration Programの一環でプレイベント・シンポジウムがPPS会場近くのゴアインターナショナルセンター（写真1）において開催された。セッション報告では、このプレシンポジウムとポリマーアロイ&ブレンド（Polymer Alloys & Blends）ならびにレオロジーと流動解析（Rheology & Flow Analysis）について報告する。

プレイベント・シンポジウム

Pre-Event Special Symposium

このシンポジウムは2つのテーマ（Biopolymer ProcessingとNanocomposite Processing）で構成されており、前者はEcole des Mines de ParisのProf. Patrick Navardが、後者においてはIndian Institute of Technology（IIT）-MumbaiのProf. A.R.Bhattacharyya（PPS25 実行委員）がそれぞれ企画担当していた。私は後者に参加した。ナノコンポジット関連の分野から6件の基調講演（表1）が行われた。

Prof. Khakharは、RIMにて成形されるポリウレタンにナノフィラーとして

有機修飾クレイを用いて発泡成形体創製について報告した。Open-cell 構造をつくるためにナノフィラーの添加量は20～30wt%とかなり多い組成を研究している。セル構造（セル壁）を破壊できる組成として、20～30wt%の添加量が必要であるとの見解を示した。レオロジー的な観点からの考察は全く行われていなかった。これまでの我々の研究からは、高分子液体状態の粘度の時間発展（ひずみ硬化）挙動が重要であることが分かっている。フィラーの添加量が多く、かつその分散状態が制御されていないことから、この材料はひずみ軟化しやすくセル壁の崩壊が起こったものと予想された。

Prof. Münstedtは、PPにカーボンナノチューブ（CNT）を分散させる最良な方法としてポリプロピレン（PP）のin-situ重合を提唱している。Kaminskyらとの共同研究においてメタロセン触媒

を使って検討していた。しかし、十分に満足の得られる分散には至っていないのが現状であった。分散したCNTが形成するパーコレーションネットワーク構造を導電性とレオロジーの観点から研究し、それぞれの起源の違いについて報告した。結果的にはレオロジー測定から導かれた臨界点（組成）の方が導電性測定のそれよりも臨界組成は小さく、よって構造を敏感に反映しているらしい。Münstedtは、伸長流動レオロジーに代表される研究者である。彼はクリープ測定に注目し、図1に示すような操作（解析）を行って最終的にクリープとクリープ回復過程の時間依存性をlog-logプロットにて比較検討している新しい試みであった。

Dr. Leleは、ナノコンポジット材料のレオロジー研究では著名である。彼のテーマはレオロジー的手段にてモデルとの比較検討から材料の構造を分子レ



写真1 プレイベントシンポジウムが開催された会場：ゴアインターナショナルセンター

* 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

表1 基調講演の構成

講演時間	タイトル	発表者
9:00 ~ 9:15	Inaugural Address	Prof. Ashok Misra Chair PPS-25 Indian Institute of Technology Bombay (India)
9:15 ~ 9:55	Regulating Cell Structure and Properties in Polyurethane/Clay Nanocomposites	Prof. Devang V. Khakhar Director Indian Institute of Technology Bombay (India)
9:55 ~ 10:35	Morphology, Electrical and Rheological Properties of Various In-situ Polymerized Polypropylene/Carbon Nanotube Composites	Prof. H. Münstedt University of Erlangen-Nürnberg (Germany)
10:35 ~ 11:15	Flow-Structure-Property Relations in Intercalated Polymer Nanoclay Composites	Dr. Ashish Lele National Chemical Laboratory (India)
11:15 ~ 11:55	Melt Processing of Multiwalled Carbon Nanotube -Polymer Composites	Dr. Petra Pötschke Leibniz Institute of Polymer Research Dresden (Germany)
11:55 ~ 12:35	Challenges and Opportunities of Polymer Nanocomposites : An Engineer's View	Prof. Sadhan C. Jana The University of Akron (USA)
12:35 ~ 13:15	Carbon Nanotubes Based Polymer Composites : In Search of a Novel Modifier	Dr. Arup Ranjan Bhattacharyya Indian Institute of Technology Bombay (India)

ベルで明らかにすることであり，今回はPP/nano-clay系材料についての報告であった．小角X線散乱とレオロジー測定を組合せた手法（Rheo-SAXS）にて系全体の緩和時間（1,000秒）を測定して，理論値（ 10^6 秒）との比較検討を行った．そしてこの系においては分散したナノフィラーにおけるPP鎖の閉じ込め効果は見られないと報告した．ナノコンポジットの構造解析は，ナノコンポジットを創製するのと同様に困難である．よって構造と物性との相関の議論に必要な信頼できる情報を得ることが，この分野では極めて重要となっている．必要な全情報を一つの解析技

術だけでは得ることはできない．最近では，ナノフィラーの分散状態の定量化については透過電子顕微鏡像を画像処理し，更に高速フーリエ変換（FFT）してX線回折（散乱）実験と比較検討して論じられるようになってきている（*Macromolecules*, 41, 2134, 2008）．

Dr. Pötschkeも類似の研究を報告した．女史は，1wt%のCNTを分子量の異なった3種類のポリカーボネート（PC）に溶融状態にて分散させて，光学顕微鏡像からマクロ分散指数を評価していた．高粘度のPCの場合，CNTの分散は低粘度PCを用いた場合と比較して良くなるが，導電性に関しては，

むしろ低粘度PCを用いた方が良い結果を導いた（図2）．関連の発表は，Compounding & Reactive Processingのセッションでも報告された．

本報告に見られるように，ナノフィラーの分散方法に関する検討は活発に行われている感じを受けた．一方で，我々は従来方法から大きく脱却した概念が必要であると思っており，溶融状態での樹脂とナノフィラーの混合ではなく，固相状態を利用した全く新しい手法でナノフィラーを高度に分散させる技術を検討してきている（図3）．

Prof. Janaは，Cincinnati大学のProf. Dale W. Schaeferらの研究を紹介し，ナ

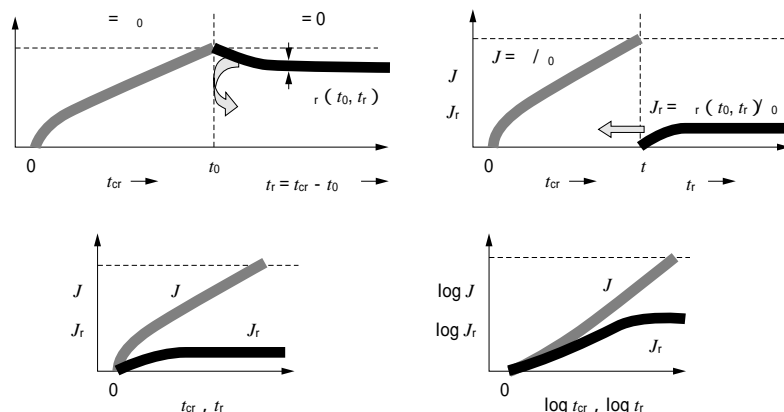


図1 クリープ回復実験におけるデータ処理方法
詳しい解説は論文（*Macromolecules*, 41, 9777, 2008）に掲載

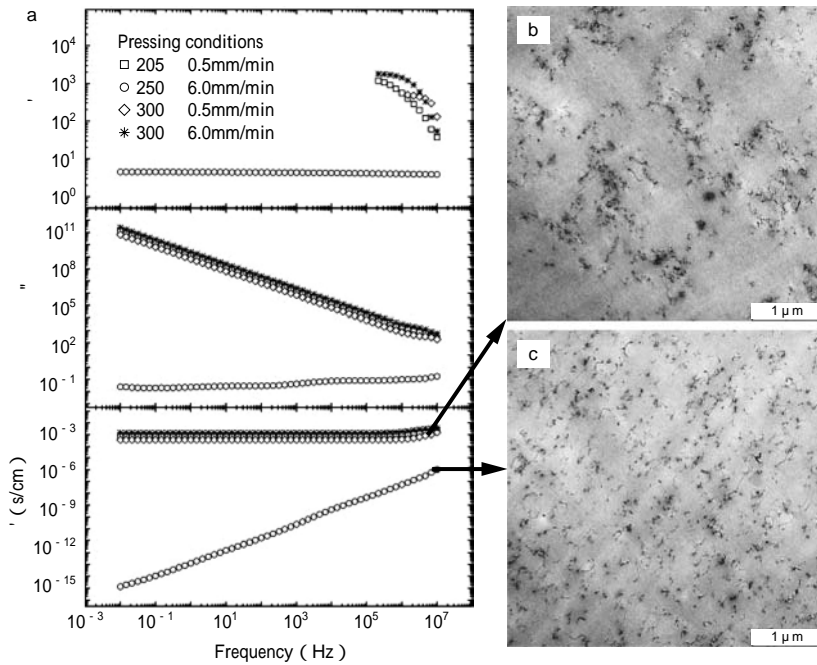
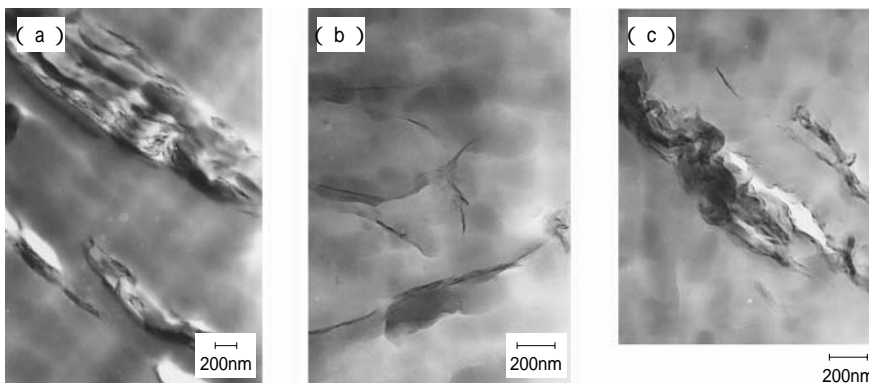


図2 PC/CNTナノコンポジット：誘電率と誘電損失ならびに導電性の周波数依存性
b, c は異なった分散状態を示したTEM像

ノフィラーの凝集状態と力学特性（剛性）との関係について講演した。シリカナノ粒子（一次粒子サイズ = 12.6nm）は凝集を繰り返し、44 μmにまで構造発展する。この過程で表面はラフになり、柔軟性を帯びてくる（図4）。図5はこの過程における粒子サイズと剛性率の関係を示している。エポキシ樹脂や一般的なゴム材料の有する弾性率にまで容易に低下してしまうことがよく分かる。この点をJanaは指摘して、自身のナノコンポジット材料の補強効果不足について解説を加えた。Dr. Bhattacharyyaは、ナイロン6とABSの共連続構造にNH₂-基修飾CNTを選択的に分散させる検討について報告した。得られたナノコンポジットの物性については言及していない。ポリマーブレンドにおける共連続相分離構造を利用した効果的なCNTの分散を意図しているらしく、ダブル・パーコレーションネットワークと命名していたのが印象的であった。



(a) 固相加工法前の混合物 (b) 固相加工法後（温度 = 150 °C, 印加圧力 = 33MPa, 印加時間 = 30秒を10サイクル） (c) 溶融混練法にて得られたナノコンポジット（いずれもクレイ量 = 5wt%）

図3 固相加工法にて得られたPPS/クレイナノコンポジットの透過電子顕微鏡像
詳しい解説は論文 (T. Saito *et al.*, *Polymer*, 48, 4143, 2007) に掲載

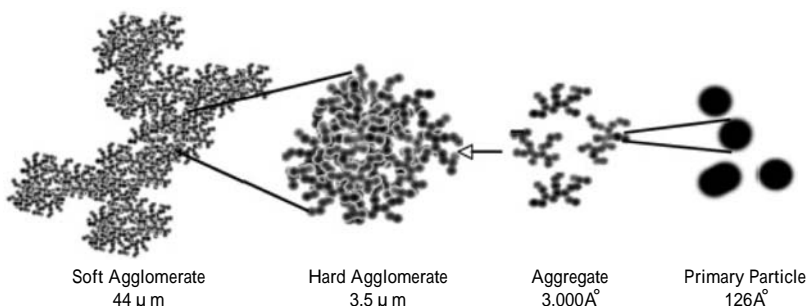


図4 シリカナノ粒子の凝集過程におけるモルフォロジー変化
詳しい解説は論文 (Macromolecules, 40, 8501, 2007) に掲載

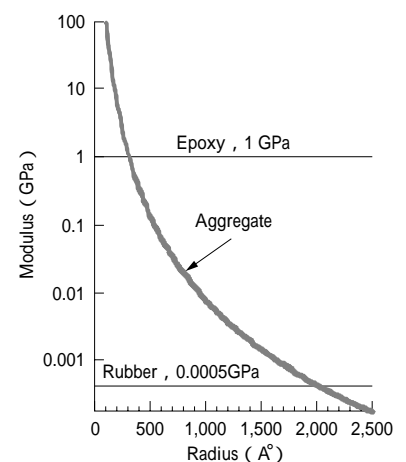


図5 シリカナノ粒子の凝集過程における粒子サイズと剛性率との関係 (10nmでの剛性率を100GPaと設定して計算された結果である)
詳しい解説は論文 (Macromolecules, 40, 8501, 2007) に掲載

ポリマーアロイ・ブレンド

Polymer Alloys & Blends

本セッションでは、3件のKeynote (KN) 講演と16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。この事情は他のセッションでも頻繁に見られた。筆者が興味を持ったものを紹介する。

KN講演では、ドレスデン/Leibniz高分子研究所のPötschkeらはポリマーブレンドにおけるMultiwalled-CNT (MWNT) の選択的局在化について報告した。PC/スチレン・アクリロニトリル共重合体 (SAN: AN = 23%) ブレンドを用いて研究した。MWNTにはBaytubes®のC150HPを用いた。PC/SAN (60/40) ブレンドにおいて、2wt%

のMWNTを最初PCに分散させる場合、又はSANに分散させる場合、そしてブレンドに同時添加した場合のいずれのケースにおいてもMWNTは選択的にPC相に局在化して分散することが分かった (図6)。この現象の説明として、界面張力を用いたぬれ係数 () で考察した。

$$\gamma_{i-j} = \frac{\gamma_{CNT-PC} - \gamma_{CNT-SAN}}{\gamma_{SAN-PC}} \quad (1)$$

ここで、 γ_{i-j} は成分 i と j 間の界面張力を表している。しかし、PC-SAN間の γ_{SAN-PC} は非常に小さな値 (0.02 ~ 0.04 mJ/m²) であることが Prof. Kresslerらによって報告されているので、ぬれ係数では議論できないことになる。そこで、Pötschkeらはぬれ角 () がフィラーのアスペクト比によって変化する概念を持ち込んだ (詳細な論文は *J. Adhesion*, 81, 869, 2005) (図7)。アスペクト

比が1よりも大きくずれると、つまり異方性が増すと θ が変化してどちらか一成分にぬれやすくなると解説した。この説明には議論の余地はあるが、実験事実については説明可能であった。

一般講演では、ベルギー/Louvain大学のBaudouinらがナイロン6/12 (PA) と反応性ポリエチレン (f-PE) ブレンドにおけるCNTの分散性について報告した。Pötschkeらと同じ混練手法にて3種類のブレンド (PA/f-PE = 10/90) を調製した。Method-1は最初PAに分散させる場合、Method-2は最初f-PEに分散させる場合、そしてMethod-3は同時に分散させる場合である (図8)。結果の解釈では式 (1) の値を3通りに分ける、つまり $\theta > 1$ (CNTはポリマーBに分散)、 $-1 < \theta < 1$ (CNTはポリマーA/Bの界面に分散)、 $\theta < -1$ (CNTはポリマーAに分散) である。ここでA, Bは式 (1) ではそれぞれPCとSANに対応している。Method-1混合法ではCNTを界面に局在化させることが

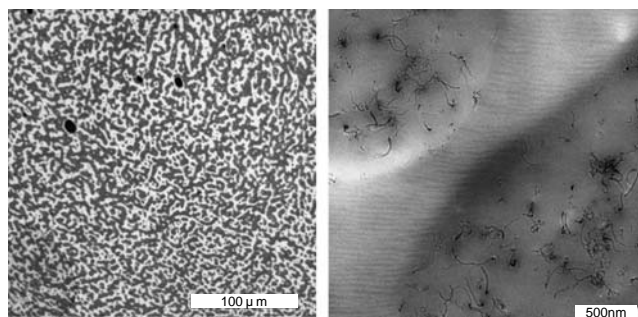


図6 PC/SAN (60/40) ブレンドにおけるMWNT (2wt%) の分散状態

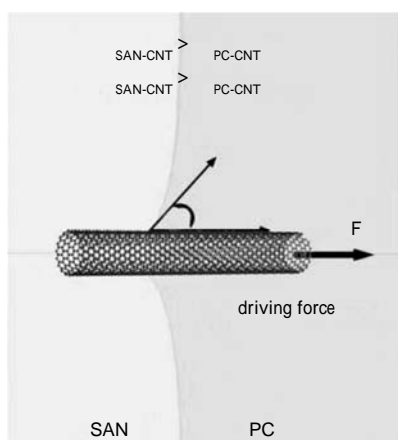
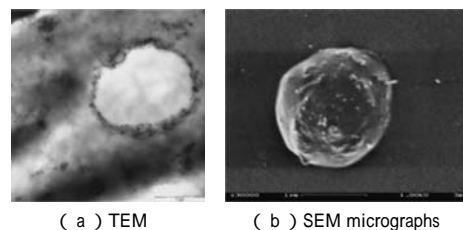


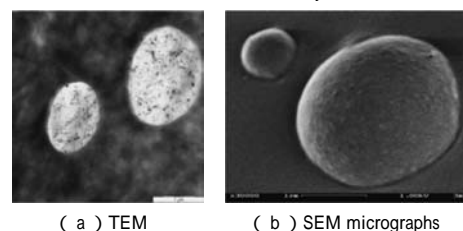
図7 PC/SANブレンド界面におけるMWNTのぬれ性
MWNTはPC相によくぬれるために接触角 () は90°以下になる

Blend of f-PE, PA and CNTs obtained by Method 1



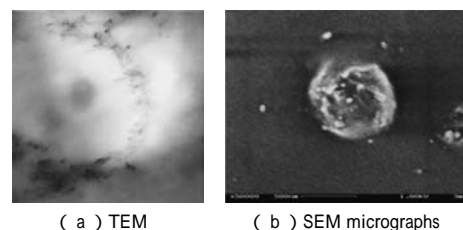
(a) TEM (b) SEM micrographs

Blend of f-PE, PA and CNTs obtained by Method 2



(a) TEM (b) SEM micrographs

Blend of f-PE, PA and CNTs obtained by Method 3



(a) TEM (b) SEM micrographs

図8 PA/f-PE (10/90) ブレンドにおけるCNTの分散状態

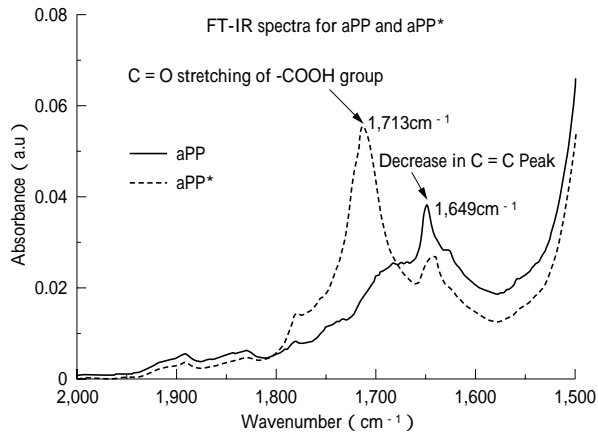


図9 電子線照射によって非晶PPにカルボキシル基が導入された結果

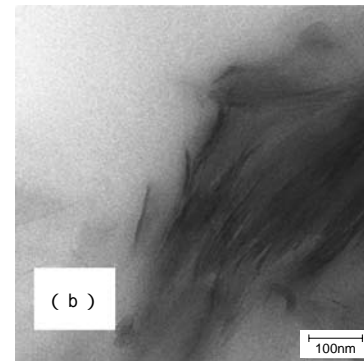


図10 カルボキシル基修飾PPにナノフィラー10wt%を分散させた場合の透過電子顕微鏡像

可能らしい。

ドレスデン/Leibniz高分子研究所のThakurらは、Prof. Bhowmickらと共同でPP系ナノコンポジットにおけるナノフィラーの分散性改良について電子線照射(200kGy, 10kGy/h)を施すことにより検討した。非晶性PPに電子線照

射することでカルボキシル基が形成され(図9), その結果, 分散性が向上したと解釈している。工業的な利点としては変性PPを用いることなくナノコンポジットが調製できるらしいが, 電子顕微鏡像から判断された分散性はいま一步であった(図10)。

レオロジーと流動解析

Rheology & Flow Analysis

本セッションでは、4件のKeynote (KN) 講演と16件の一般講演がプログラムされていた。KN講演では、Prof. MünstedtがPMMAをマトリックスにしたナノコンポジットのナノフィラーの分散性をレオロジー的立場から明らかにする試みを報告した。この内容は上述の内容と重複していた。電子顕微鏡像から判断されにくいフィラーの分散度(図11)をクリープ回復過程の時間依存性から明らかにした。溶液ブレンドされたナノフィラーを更にPMMAに溶融混合した場合(ケース: TS)は、単純に溶融混合した場合(ケース: MM)と比較して大きな回復挙動を示した(図12)。図12は図1の手法にて得られた結果である。Münstedtは物事の本質を明らかにすることができる素晴らしい研究者である。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見られることを期待したい。

もう一つのKN講演では、IIT-KanpurのYogeshらがSoft Materの非平衡状態における構造的拘束についての実験結果を報告した。試料にはラポナイト(2.5wt%)にポリエチレンオキサイド

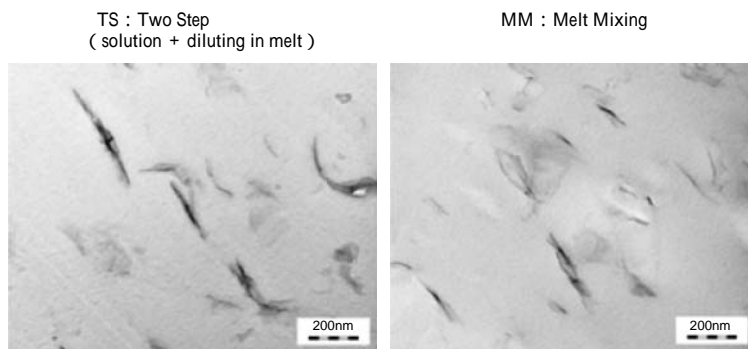


図11 調製方法の異なるPMMA系ナノコンポジット

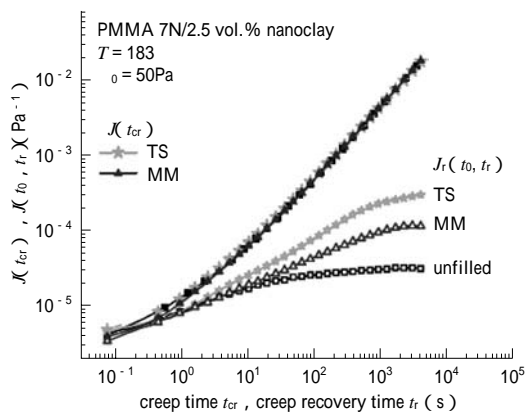
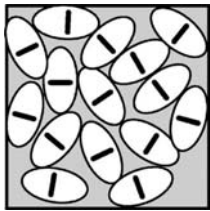
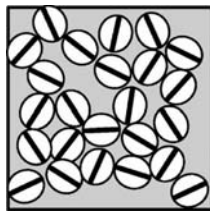


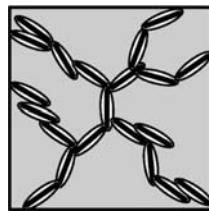
図12 調製方法の異なるPMMA系ナノコンポジットのクリープ回復挙動の時間発展



(a) 反発性ガラス
長距離反発相互作用が働く



(b) 引力的ガラス
引力的相互作用が構造因子のサイズ程度に働き、依然反発相互作用も存在して系のダイナミクスに大きな影響を及ぼす。



(c) ゲル
引力的相互作用が優先的に働き、系の弾性を支配するパーコレーションネットワーク構造が形成される。

図13 電荷を有するコロイドサスペンション
詳しい解説は論文 (*Physical Review*, 69, 031404, 2004) に掲載

(PEO) が5wt%混合されたサスペンションである。この系におけるナノフィラーの分散の様子は、図13に示すような反発性 (Wigner) ガラスとなっており、長距離反発相互作用が働いている。ナノフィラーの周りの楕円で示された部分はケージと考えてよい。このサ

スペンションを流動させて、その粘度の時間発展の温度依存性を調べると、温度の上昇とともに粘度の絶対値が上昇するという、奇妙な現象に遭遇するらしい。この現象の理解には、D. J. Lacks が提案しているポテンシャルエネルギーの最小値がひずみ誘起によって変

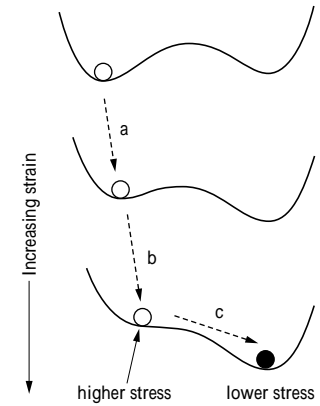


図14 ひずみ誘起緩和プロセス.系にひずみが印加されることで、ポテンシャル曲線が変化してエネルギーの最小値が変化、消失し再構成されるという概念。
詳しい解説は論文 (*Physical Review Letter*, 87, 225502, 2001) に掲載

化、消失し再構成するという(あくまでも)概念で説明した(図14)。詳細に関して興味のある方はぜひ原著論文を参照願いたい。