

高分子 ナノテクノロジー ハンドブック

最新ポリマー ABC 技術を中心として

第 1 編 ポリマー ABC の進展

第 2 章 ナノコンポジット

第 5 節 クレイ系ナノコンポジット

豊田工業大学 岡本 正巳

第5節 クレイ系ナノコンポジット

1 はじめに

材料科学研究の究極の目標の1つに多機能材料の開発があげられる¹⁾。これらの材料はそれを構成する物質の特性が2つ以上同時に強化された結果、2つ以上の従来の材料を一度に代替することが可能となる。世界規模で急速な発展を遂げたポリマー／クレイ系ナノ複合材料 (Polymer-clay nanocomposites ; PCN) もこの多機能複合材料としてこれまでに技術発展してきた¹⁾。キーワード検索の結果、1991年から過去22年間に発表さ

れたクレイ系ナノコンポジットに関する研究報告・論文は、3,000件以上ある。ここ数年間では350報／年の割合にて推移している(図1)。現在この情報を利用して普遍的な現象が起こる起源を明らかにし、今後の新材料・新技術開発に繋げるため知識の構造化が行われているところである(本稿では、それらを限られた紙面のなかで解説する)。またこれまでにポリマー／クレイ系ナノコンポジット研究の全分野と用途を扱う総説や解説書は多数出版されている^{2)~12)}。

翻って、ナノコンポジット材料の世界市場は研

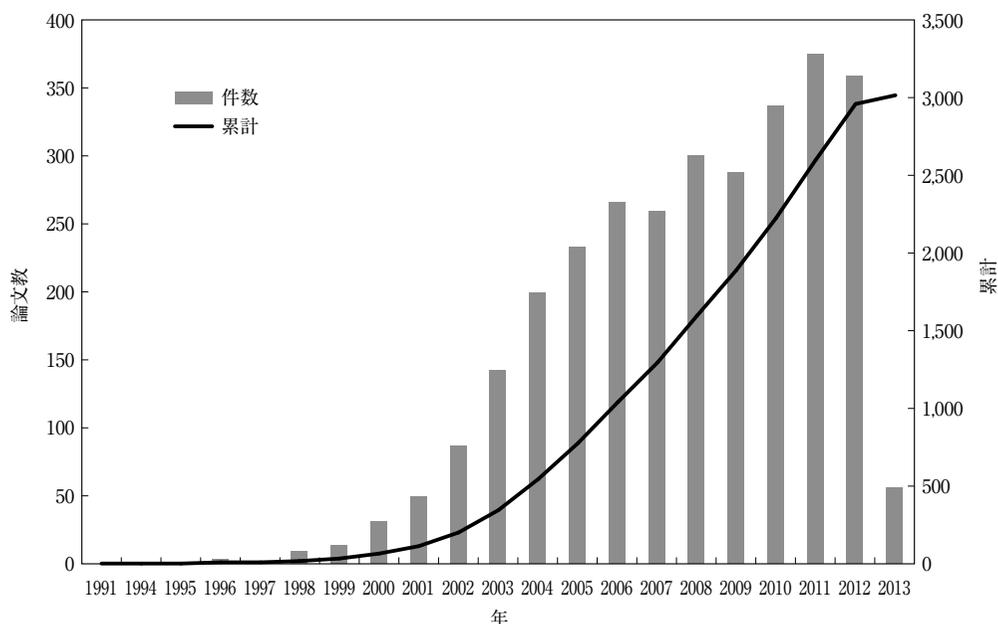


図1 Web of Scienceにてキーワード (Polymer, Clay, Nanocomposites) 検索より抽出された過去22年間に発表されたクレイ系ナノコンポジットに関する年代別研究論文数
Clay, Nanocompositesによるキーワード検索では4,817件の論文がヒットした。



図2 ナイロンナノコンポジットの応用例

左：トヨタ，三菱エンジンカバー，右：ガソリンタンク

究状況にみられるような劇的な変化はなく、むしろゆっくりとしたものである¹³⁾。

ナイロン6/クレイナノコンポジット¹⁴⁾が世界で最初に工業化されて以来、機械的な補強材としての使用が最も一般的であった。しかし、機械的な補強に加えて材料の熱変形温度も同時に改善されることから、エンジブロック付近の金属部品に代わる材料として軽量化をもたらした(図2)。

さらに、General Motors社も自動車用PP/クレイナノコンポジットを発表し、高耐衝撃性と低線膨張係数を合わせもつ材料開発に成功し、Hummer H2 SUT車や、Acura TL車に搭載した¹⁵⁾¹⁶⁾。これらナノコンポジットを使用することで軽量化が実現でき、年間の自動車生産におけるCO₂排出が50億kg削減できると予想されている¹⁷⁾。

またナノフィラーは難燃性添加剤に対してほぼ普遍的に相乗効果をもたらすことが明らかとなっている¹⁸⁾。このことから、Kabelwerk Eupen AG社やSud-Chemie社らは電線被服材料を開発してAudi A4, Volkswagen vanに、Geoflow, Nexans社は難燃性PE/クレイナノコンポジットをそれぞれ開発し、自動車以外のビル建築や航空宇宙産業にも展開がはじまっている¹⁹⁾。

一方で枯渇資源である石油の代替材料としてのバイオマスポリマーを用いたナノコンポジットの研究・開発にも社会的背景から多くの期待が寄せられている。すでにバイオマスポリマーとしての地位を固めつつあるポリ乳酸(PLA)においてはさらなる高性能化を目指した研究が行われている^{6)20)~22)}。

2 ナノコンポジットの種類とナノフィラー

ナノコンポジットとはナノサイズのフィラーがポリマーマトリックスに分散した系と定義できる。ナノフィラーの大きさはおよそ1~200nm程度が対象であるが、マトリックス中での分散構造を制御することにより1μmまでの大きさが範疇になる場合もある。ナノフィラーには古典的な炭酸カルシウム²³⁾、膨潤性グラファイト²⁴⁾²⁵⁾、単層グラフェン²⁶⁾、シリカ微粒子²⁷⁾から最新のカーボンナノチューブ¹⁾²⁸⁾、かご状構造のシリカナノ粒子(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane; POSS)¹⁾²⁹⁾、天然ナノファイバー(イモゴライト³⁰⁾、パリゴルスカイト³¹⁾)、さらには層状チタン酸(HTO)³²⁾等があげられるが、とりわけ鱗片状の層状ケイ酸塩(クレイ、正確にはシリケート)(図3)を対象にした研究が著しい発展をみせている。いわゆるPCNである。

おもな層状ケイ酸塩鉱物の分類を表1に示す⁴⁾。スメクタイトの層電荷は1/2単位胞あたり0.2~0.6の間にあり、モンモリロナイト(粒子径:100~200nm)、サポナイト(粒子径:50~100nm)がその代表的なナノフィラーである。八面体結晶部分に負電荷が局在している場合がほとんどであるが、サポナイト等四面体結晶に負電荷が発生しているものもある。四面体結晶の酸素原子間隔ならびに八面体結晶端面のOH基はナノコンポジットを設計するうえで大変重要な因子である。

Na型モンモリロナイト(MMT)の組成は $\text{Na}_{2/3}(\text{Al}_{10/3}\text{Mg}_{2/3})\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_4$ で化学式量は

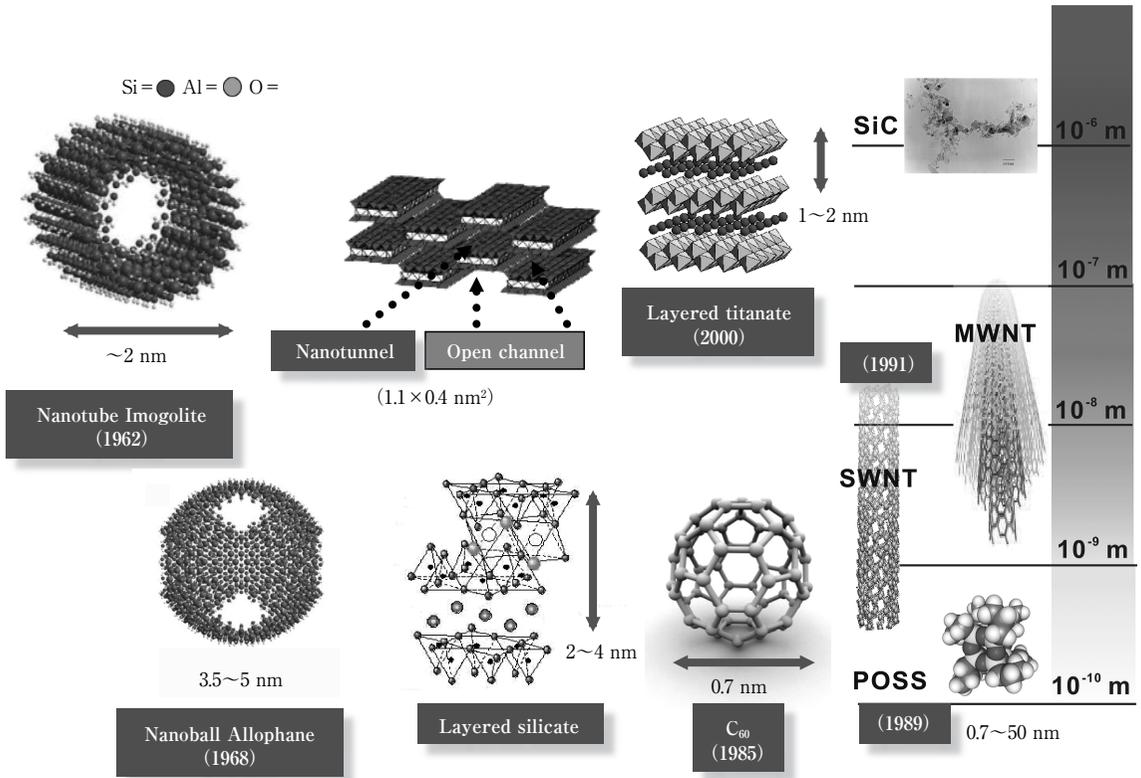


図3 ポリマー系ナノコンポジットに使われる主なナノフィラー¹⁾ (口絵4参照)
 () 内の数字は発見または合成された年を表す。

734 となり、667 meq の Na イオンが層間に存在しているの、理論陽イオン交換容量は 91.5 meq/100 g となる。完全に層剥離したと仮定して得られる表面積は $800 \text{ m}^2/\text{g}$ なので、層 1 枚当たりに (有機) カチオンは 7,000 個存在 (吸着) している ($0.7 \text{ Na}^+/\text{nm}^2$)³³⁾。よって有機処理後のインターカラント (有機カチオン) 分子は 7,000 本程度 1 層間 (面積で $100 \times 100 \text{ nm}^2$ に対応) に存在していることになる。さらに端面の -OH 基についても定量化されており、1 端面当たり 500-OH 基 / 100 nm^2 ($5 \text{ Si-OH}/\text{nm}^2$) と見積もられる。つまり、層面 (親油性) と端面 (親水性) が 4 : 1 のバランスで修飾されたナノフィラーがポリマー中に分散することになる。インターカラントの選択は極めて重要であり、端面結合は重要な構造形成因子である。こうしたナノスケールでの界面因子が十分に理解・解明されたのは最近になってからのことである³⁴⁾。

3 クレイの性質とナノ構造制御

PCN に発現する特異な物性は、そのフィラー (クレイ) が本来もっている性質に由来している。したがってナノコンポジット自身をより理解するためには、フィラーの性質を十分に理解することが何より重要となる。自然界に存在するクレイにはいくつかの重要な性質がある^{35)~38)}。最近の研究から明らかになった事実として、層間に高分子鎖を挿入して担持できる機能 (Intercalation)、クレイ端面における結合 (Flocculation) による異方性の増大、クレイの環境変化 (pH, 電場) に伴う自己集合組織化 (Self-assembly organization)、そしてクレイ層面での分子レベル相互作用 (Molecular control on the template) があげられる。ナノコンポジットのレオロジーを理解するにもまずこれらの知識が不可欠であることはいうまでもない。PCN におけるナノ構造にもこれらの性質が反映されている。図 4 は構造のカテ

表1 粘土鉱物（層状ケイ酸塩鉱物）の分類⁴⁾

層の型	群	亜群	種	四面体	八面体	層間
2:1 Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	パイロフィライト タルク (x ~ 0)	di.	パイロフィライト	Si ₄	Al ₂	—
		tri.	タルク	Si ₄	Mg ₃	—
	スメクタイト (0.25 < x < 0.6)	di.	モンモリロナイト	Si ₄	(Al ₂ , Mg) ₂	Na, Ca, H ₂ O
		tri.	サポナイト	(Si, Al) ₄	Mg ₃	Na, Ca, H ₂ O
	パーミキュライト (0.25 < x < 0.9)	di.	パーミキュライト	(Si, Al) ₄	(Al, Mg) ₂	K, Al, H ₂ O
		tri.	パーミキュライト	(Si, Al) ₄	(Mg, Al) ₃	K, Mg, H ₂ O
	雲母 (x ~ 1)	di.	白雲母	Si ₃ · Al	Al ₂	K
			パラゴナイト	Si ₃ · Al	Al ₂	Na
	脆雲母 (x ~ 2)	tri.	プロゴパイト	Si ₃ · Al	(Mg, Fe ²⁺) ₃	K
			黒雲母	Si ₃ · Al	(Fe ²⁺ , Mg) ₃	K
2:1:1 Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	緑泥石 (x の変化が大きい)	di.	ドンバサイト	(Si, Al) ₄	Al ₂	Al ₂ (OH) ₆
		di. -tri.	ストウ石	(Si, Al) ₄	(Al, Mg) ₂	(Mg, Al) ₃ (OH) ₆
		tri.	クリノクロア	(Si, Al) ₄	(Mg, Al) ₃	(Mg, Al) ₃ (OH) ₆
			シャモサイト	(Si, Al) ₄	(Fe, Al) ₃	(Fe, Al) ₃ (OH) ₆
1:1 Si ₂ O ₅ (OH) ₄	カオリン鉱物 蛇紋石 (x ~ 0)	di.	カオリナイト	Si ₂	Al ₂	—
			ハロイサイト	Si ₂	Al ₂	H ₂ O
		tri.	クリソタイル	Si ₂	Mg ₃	—
繊維状	セピオライト パリゴルスカイト (x ~ 0)	tri.	セピオライト	Si ₁₂	Mg ₈	(OH) ₄ · H ₂ O
			パリゴルスカイト	Si ₈	Mg ₈	(OH) ₄ · H ₂ O
非晶質～低結晶質			イモゴライト	SiO ₃ OH	Al(OH) ₃	—
			アロフェン ヒシングライト	(1-2)SiO ₂ Al ₂ O ₃ · (5-6)H ₂ O SiO ₂ —Fe ₂ O ₃ —H ₂ O		

x は層間電荷を示す。

di. は 2 八面体型, tri. は 3 八面体型を示す。

ゴリーを大きく 3 つに分類したものである。

(a) はケイ酸塩層間にポリマー鎖が挿入された構造で X 線回折においてピークの出現がしばしば起こり、ある種の結晶構造体を形成している (Ordered-Intercalation 型)³⁹⁾。(b) ではさらにクレイ端面の OH 基が端面・端面結合を形成してクレイの異方性を大きくし、結果として (a) より補強効率が向上する (Ordered-Flocculation 型)⁴⁰⁾。そして (c) ではクレイがほぼ単層に剥離して分散するもので、Exfoliation 型である (正確には、Delamination 型。ただし単層剥離には限られた条件がある⁴¹⁾)。いずれもクレイはナノスケールで均一に分散している。(a), (b) においてはその規則性が乱れた Disorder な構造もとることが可能である。この場合、力学的な補強効率は劣ることがわかっている³⁹⁾⁴²⁾。

3.1 高分子鎖の層間挿入

ほとんどのナノコンポジットは二軸押出機を使った熔融混練りにて調製されている¹⁾²⁾。比較的短時間でクレイ層間に高分子鎖の挿入、閉じ込めが完了される (Melt intercalation)⁴²⁾。クレイ層間には予めマトリックス高分子と相溶性の良好な有機カチオン (インターカレント) がイオン交換法によって挿入され、用いられている。しかし構造制御の因子としては、両者間の相溶性 (エンタルピー) は重要ではないことが最近報告された³³⁾⁴³⁾。

これまでの Melt intercalation の考え方としては、鎖のもつエントロピーバランスも支配的であるとされてきた。つまり、有機処理されたクレイへの層間挿入において高分子ランダム鎖のエントロピーは失われるが (3D → 2D)、有機カチオン (インターカレント) 鎖のそれが増大すること

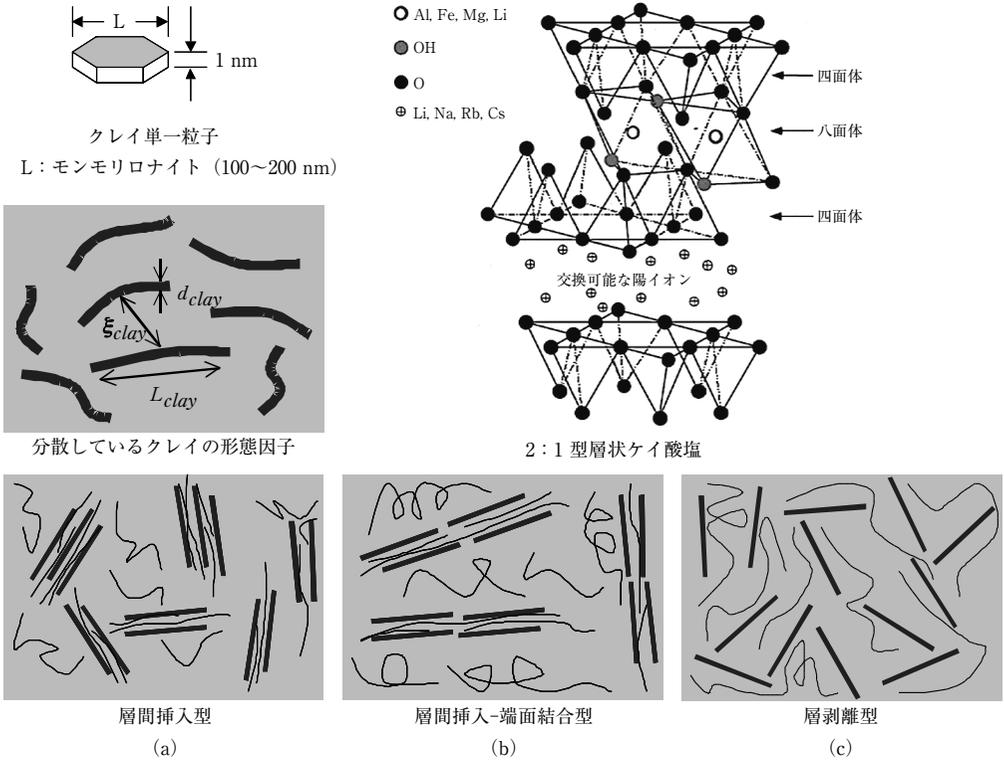


図4 ポリマー・クレイナノコンポジットにおけるナノ構造カテゴリー (口絵5参照)²⁾

で、結果として系全体のエントロピーは補償されているという考え方があった⁴⁴⁾。しかし現実にはクレイ (MMT) 粒子が高分散したナノコンポジットが調製できた場合でも、そのときのクレイ層間隔は元の値と比較して拡幅せずむしろ縮小した結果も報告されている (図6の $\Delta opening$ を参照)。

このような結果を矛盾することなく説明するにはクレイ層間におけるインターカントのナノ構造を理解する必要がある、異なった層電荷密度をもった (無機合成された) ほかのナノフィラーが研究対象としてとりあげられた⁴⁵⁾。同時にインターカントの分子の大きさについて、その安定構造をシミュレーションから予測し、クレイ層間におけるインターカントのX線回折、熱分析結果と比較しながら検討された³³⁾⁴³⁾。

インターカントで修飾された、これら異なった層電荷密度のナノフィラーはいずれも図5に描かれたような Interdigitated layer 構造をとる^{33)45)~47)}。

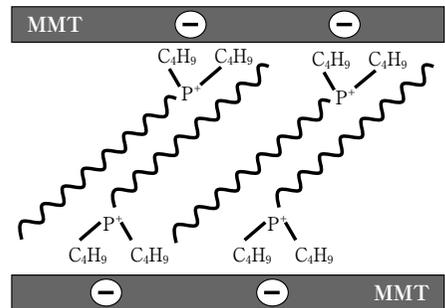


図5 ナノフィラーが形成する Interdigitated layer 構造^{33)45)~47)}

同じインターカントで修飾されてもその層内部の構造と層間隔は大きく異なる。つまり、層電荷の値が大きいナノフィラーではインターカントは密に充填されインターカントの配向角度は大きくなり、結果として層間隔 (≡インターカントが占める厚み, Layer opening) が広がることになる。一方、層電荷密度の小さなクレイ [MMT, 合成マイカ: syn-FH ($Na_{0.66}Mg_{2.6}Si_4O_{10}(F)_2$)]

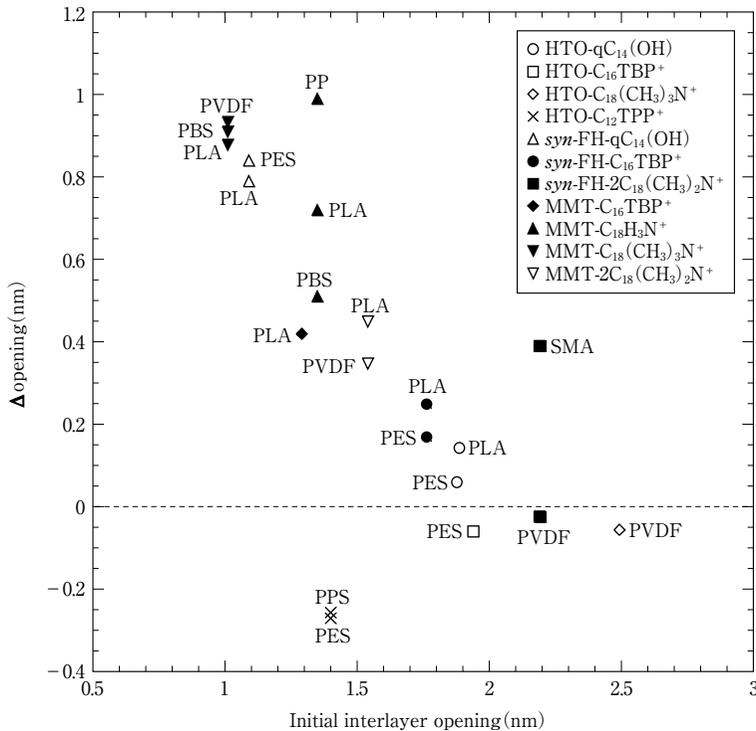


図6 さまざまなポリマーを melt intercalation させた結果⁴⁵⁾

PBS : poly (butylene succinate), PVDF : poly (vinylidene fluoride), PP : polypropylene, PLA : poly (L-lactide), PES : sulfonated poly (ethylene terephthalate) copolymer, SMA : poly[styrene-co-(maleic anhydride)], PPS : poly (*p*-phenylenesulfide). 各種インターカレント [*N*-(cocoalkyl)-*N*, *N*-[bis(2-hydroxyethyl)]-*N*-methyl ammonium (qC₁₄(OH)), octadecylammonium (C₁₈H₃N⁺), octadecyl *tri*-methylammonium (C₁₈(CH₃)₃N⁺), dioctadecyldimethylammonium (2C₁₈(CH₃)₂N⁺), and *n*-octyl *tri*-phenyl phosphonium cations (C₁₂TPP⁺)) で修飾されているナノフィラー (HTO, *syn*-FH そして MMT) が用いられている。

では配向角度の小さな Interdigitated layer 構造が優先的であることがわかり、これらの構造と挿入されているインターカレントの結晶化度 (ΔH) との間には強い相関があることも見出されている³³⁾⁴³⁾⁴⁷⁾。

高分子鎖の挿入はインターカレント分子との相溶性とインターカレント分子間に存在している空隙が原因で発現するナノフィラーの毛管作用から起こると考えられている。最新の研究結果によると前者よりも後者のほうが Melt intercalation に支配的に作用していると推察される⁴³⁾。そして Interlayer opening が小さいものほど、高分子鎖の挿入は起こりやすく、結果としてクレイ粒子が高分散したナノコンポジットを調製することができるのである³³⁾⁴³⁾。Interlayer opening (つまり配向角度) が大きいと高分子鎖はインターカラ

ントによる立体障害を受けて Melt intercalation しにくい状況が起こるものと考えられる。ここで無理にでも高分子鎖が挿入される場合は配向角度が大きく変化し、結果として層間隔の縮小が起こることになる。またたとえ拡幅してもその変化量 ($\Delta opening$) は挿入されているはずの高分子鎖の分子サイズ (PLA の場合は $0.76 \times 0.58 \text{ nm}^2$) と比較して小さくなる (図 6)。ほとんどの研究者はこの事情を理解することなく “Melt intercalation が進行した” と論文では報告している¹⁾²⁾。ナノフィラーの層電荷密度とインターカレントの分子サイズはナノコンポジットを調製するうえで最も重要なナノ構造制御因子である。初期の層間隔 (Initial interlayer opening) が小さいほど Melt intercalation 後の変化量が大きいことは、ナノフィラーの毛管作用が Intercalation の原因であ

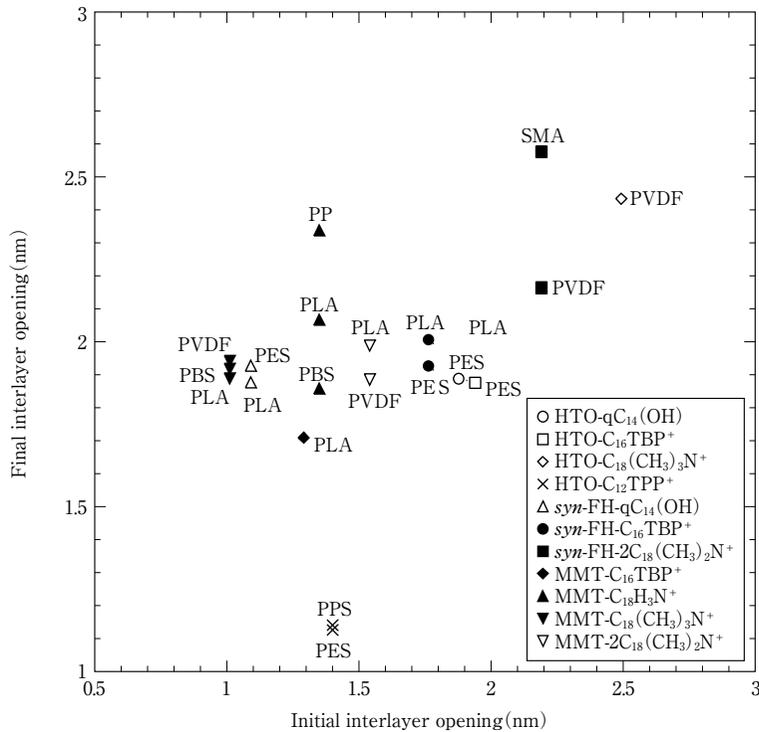


図7 さまざまなポリマーを melt intercalation させた場合における挿入後の層間隔⁴⁵⁾

ることの証拠である。

さらに注目すべきは挿入後の層間隔（≡インターカレントと高分子鎖が占める厚み，Final interlayer opening）である。異なる層電荷密度のナノフィラーを異なる分子サイズをもつインターカレントで修飾し，異なる高分子（7種類）を Melt intercalation させた結果，得られた final interlayer opening は系によらず，およそ 2 nm の値に落ち着いている（その結果を図7に示してある）。この理由はおそらく層間に働く力，つまり負の圧力であると考えられる。2つの壁の間に働く界面自由エネルギーを考慮して，この圧力を見積もった結果，およそ -24 MPa（圧力損失）となり大気圧（～0.1 MPa）の20倍以上大きいことがわかった。この力によって高分子鎖の Melt intercalation は制限されていると推察される⁴³⁾⁴⁵⁾⁴⁸⁾。また Melt intercalation 法では高分子が溶融しているためにずり応力は最大でも 0.1 MPa 程度³³⁾（PLA の場合，混練温 200℃）となり，せん断力でナノフィラーの層を剥離させるにはかなり工夫が必要である。よって Melt

intercalation 法では層間挿入型ナノコンポジットは創れても，層剥離型のナノコンポジットを創ることは容易でない理由がここにある。従来の Melt intercalation 法ではない，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が最近になって報告された⁴⁵⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾。

3.2 層状有機修飾フィラーの層剥離を目的とした研究例

さまざまな特徴をもった層状有機修飾フィラー（Organically modified layered filler；OMLF）を含む PCN 材料に関する研究が広く行われてきた¹⁾²⁾。OMLF をフィラーとする PCN では，フィラーの各層が完全に剥離してポリマーマトリックス中に分散している状態が理想的であるとされている。Gardolinski と Lagaly⁵⁰⁾ は，剥離（Exfoliation）と層剥離（Delamination）の違いについて，Exfoliation は大きな凝集体が小さな粒子に分解されることであり，Delamination は粒子を構成する1枚1枚の層が分離する変化であると述べた。しかしながら，ポリマーマトリックス

途中で OMLF を完全に層剥離させることは十分には達成されておらず、依然としてナノコンポジット研究分野における難題となっている。このため、現在も斬新なナノコンポジット作製法の研究が進められている。

そのなかで超臨界 CO₂ を用いたものがある⁵¹⁾⁵²⁾。マトリックスのナイロン6中にさまざまな有機イオンで修飾された MMT を分散させることを目的として、タンデム型の押し出し機に超臨界 CO₂ を注入する実験が行われた⁵¹⁾。超臨界 CO₂ を使用しない場合、印加された圧力はポリマーの自由体積を減少させることでポリマー鎖間の相互作用を増加させる。その結果、溶融粘度が増加することで MMT の層剥離を改良できるが、超臨界 CO₂ を使用した場合は溶融粘度が減少するため MMT の分散は改良されなかった。

そのほかの興味深いアプローチとしては、ポリマーナノコンポジットの作製中に超音波を印加するものがある。これはポリマーと MMT の溶融相に超音波を印加するもの⁵³⁾であり、マトリックスの熱可塑性プラスチック中における OMLF の層間挿入と剥離、分散を向上させる方法として報告されている。ポリプロピレン (PP) をベースにしたポリマーナノコンポジットで同様な実験を行った例⁵⁴⁾では、最大出力と周波数がそれぞれ 300 W と 20 kHz の超音波発生器を用いる方法が試みられている。超音波処理 (100 W) の後にマトリックス PP 中にケイ酸塩層が分散したと述べているが、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察結果からは超音波振動は OMLF の層剥離に対してわずかな効果しかないことがわかる。超音波振動処理についてはカーボンナノチューブ (CNT) の分散にも検討されているが、超音波振動により CNT や OMLF が損傷し破壊されることが問題になっている⁵⁵⁾⁵⁶⁾。

したがって、溶融混練中の超臨界 CO₂ の注入や超音波処理では、いったんナノフィラーの状態が決まってしまうと、ナノフィラーの分散状態が改良されない。現状では、ポリマーマトリックス中へのナノフィラーの分散は OMLF の選択に左右されているのが現実である。

これに関連し、Saito らは Poly (*p*-phenylenesulfide; PPS) をマトリックスとするポリマーナノコンポジットの創製法を報告した⁴⁵⁾⁴⁸⁾。彼らの手

法は、温度調節機能をもったホットプレスを用いて、PPS と OMLF の混合粉末に PPS の融点よりも低い 150°C または室温にて 7 ~ 33 MPa の圧縮力を 30 秒間加えるものである。調製されたサンプルは、PPS 中に厚さ 40 ~ 80 nm のケイ酸塩ナノフィラーが分散していた。マトリックスポリマーを固相の条件で処理することから Solid-state processing と名付けたこの手法は、ケイ酸塩層の層剥離と分散を達成可能な方法であることがわかった。Wang ら^{57)~59)} はパン型ミルを用いた同様な方法 (Solid-state shear processing) を報告しているが、TEM 観察結果をみる限り、PP マトリックス中でのタルクの層剥離は達成されていない。

Torkelson ら⁶⁰⁾ は連続処理可能な方法 (Solid-state shear pulverization) によって PP 中にグラファイトを分散させることで、PP に比べて弾性率が 100% 増加する結果を得た。彼らは高いせん断と圧縮力を繰り返し印加することによってナノフィラーが分散したポリマーナノコンポジットを得ることができたと報告している。

剥離形ナノコンポジットを創製するための最も重要な要素は、OMLF 層間のナノ空間に作用する負の圧力 (毛管力) を弱めることである。毛管力を弱めることは、OMLF とポリマーの効果的な混練を制御し層剥離を達成するために非常に重要な役割をもつ。Solid-state processing はナノ空間の毛管力を弱め、層状フィラーを層剥離させる革新的な技術になりうる。OMLF の層剥離が成功すればポリマーナノコンポジットの応用範囲は格段に広がることが期待される。

Saito らは PP パウダー (平均粒径約 5 μm, 融点 151°C) と (tri-*n*-butyl phosphonium (C₁₆TBP) カチオンにて修飾された) OMLF の混合粉末 (重量比 95 : 5) を作製し、混合粉末を PP の融点よりも十分に低い 65°C に加熱したアルミナ乳鉢で 8 時間すりつぶしを行った⁴⁹⁾。別途、2 軸混練機を用いた Solid-state processing を行っている。50°C、50 rpm で 5 時間の混合処理によって、ケイ酸塩層の分散モルフォロジーはアルミナ乳鉢の場合と同様な傾向を示し、OMLF の層剥離に成功している。

これらの結果から、Solid-state processing はナノ空間中にはたらく毛管力 (~ 24 MPa) を克

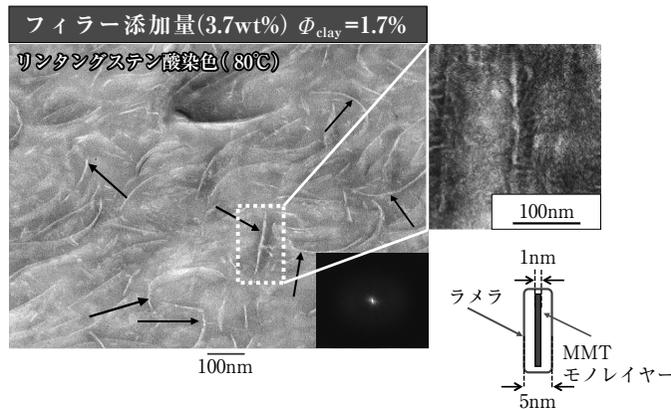


図8 ナイロン6/クレイナノコンポジットの透過型電子顕微鏡像⁶³⁾

図中右下には対応するフーリエ変換パターンが示されている。クレイ量は3.7 wt%(N6C3.7)。ナイロン6のラメラ結晶が白く長く分散しておりそのなかに黒く線状に存在しているのが単層剥離したクレイ(厚さは1 nm)(拡大図)。単層剥離したクレイは軟らかい(平均曲率: 0.008 nm^{-1})。最近の研究ではその剛性率は2~30 GPa程度であると報告⁶³⁾。

服し、ポリマーマトリックス中にOMLFを分散させる非常に効果的な方法であると確認された。

そのほかのSolid-state processing法としては古くから行われているBall millingがある。しかし、ミル中ではOMLFは破壊されはするものの分散は全く改善されない。一方CNTでは、ミル中にCNTの破壊は進行するが NH_4HCO_3 を介在させることで、アンモニア、二酸化炭素、水が生成してCNTの*in-situ*アミノ化が可能となるChemo-mechanical法となる。CNTの場合は少し事情が異なるようである⁶¹⁾。

3.3 完全な層剥離型PCN

筆者の知る限り、OMLFの完全な層剥離を溶融混練だけで得ることは困難である。多くの論文では溶融混練中に部分的に剥離が起こった非常に小さな領域を観察しているにすぎない。したがって、ナノ構造制御のメカニズムの理解と、ナノフィラーが個々に層剥離したナノコンポジット材料の創製というPCN研究のゴールからは遥かに遠い所に位置している。PCNにおける層状フィラーの層剥離は材料物性の改良を制御するための究極の目標である。

一方、完全な層剥離型PCNの報告は文献に数例¹⁴⁾⁶²⁾⁶³⁾ある(図8)。いずれも重合過程にて創製されている。ナイロン6をベースにしたPCN

(N6C3.7: MMT量 = 3.7 wt%)の重合上りのペレットから超薄切片(~80 nm)を切り出し、12-tungstophosphoric acid処理を80°C, 2時間行った後にTEM観察した結果である(図8)。ナイロン6の結晶ラメラが白く細長く分散しており、そのラメラの内側に黒く線状に存在しているMMT粒子(矢印)が観察された。MMT粒子はラメラによって挟まれる形となっており、ラメラの成長は分散したMMT粒子の両側で起こっていることが観察された。クレイ層を包み込むように厚さ2 nm程度の結晶化した領域を形成している(拡大図)。つまりすべてのクレイが結晶化時の核形成に関与している(このような結晶核剤は希少である)。

PCNにおいて分子動力学(Molecular dynamics; MD)シミュレーションにてナノコンポジットのクレイ界面近傍の分子鎖の運動性や界面構造が予測されている⁶³⁾⁶⁴⁾。その結果では、クレイ界面からおおよそ3 nmまでは分子鎖のセグメント運動性が極端に束縛されており⁶⁴⁾、N6C3.7の場合、約12°Cガラス転移温度の上昇が観測されている⁶³⁾。MMT端面のSi-OH基がナイロン6分子鎖との間の強力な界面相互作用を誘発していると推定され、この相互作用がナイロン6鎖のセグメントの分子運動を束縛している。

図中右下はTEM像のFFTパターンを示している。二次元TEM像から隣接しているフィラー

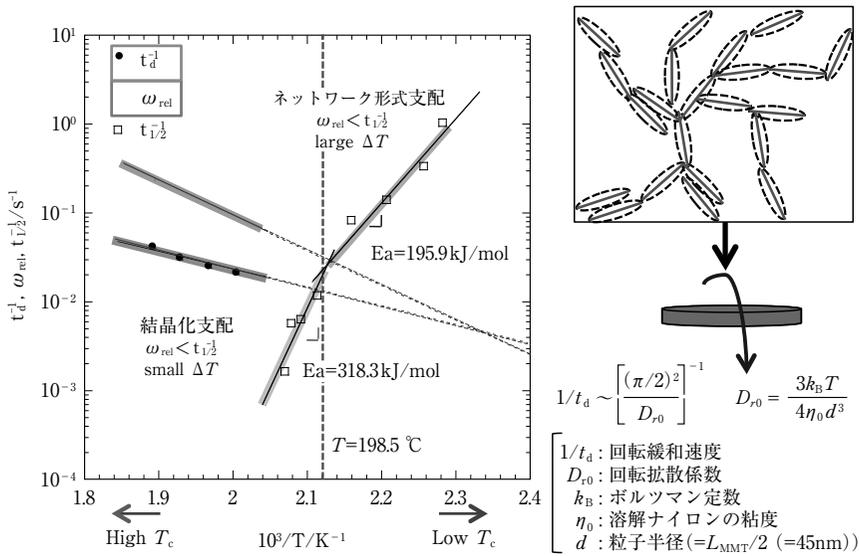


図9 完全層剥離型 N6C3.7 における半結晶化時間 ($t_{1/2}$), MMT 粒子の回転緩和時間 ($1/t_d$), ネットワーク構造の緩和時間 ($1/\omega_{rel}$) の温度依存性⁶²⁾ (口絵 5 参照)

間の相関距離 (ξ) を測定したところ 20 nm であった。ナイロン 6 の分子量に対するポリマー鎖の広がり (慣性半径: $\langle S^2 \rangle^{0.5}$) はおよそ 9 nm であることから、ポリマー鎖のランダムコイルサイズ ($2 \langle S^2 \rangle^{0.5}$) と ξ 値とはほぼ同じ大きさである⁶³⁾。

PCN の自由体積を PVT 測定から評価してクレイとポリマーとの相互作用を考察している興味ある報告がある⁶⁵⁾⁶⁶⁾。N6C1.6 (MMT 量 = 1.6 wt%) の密度はナイロン 6 のそれと比較して 0.88% 増加しているにもかかわらず、逆に自由体積は (液体状態で) 14% も低下していることが報告されている。これはポリマー・ポリマー間の相互作用よりクレイ・ポリマー間の相互作用が 10 倍強いことから説明されている。すでに説明したようにクレイ・クレイ間隔はコイルサイズと同程度であるので N6C3.7 のナノ構造は特異的な構造といえる。またポリスチレン系ナノコンポジットについては自由体積の低下は 5% 程度起こっていると報告されている⁶⁶⁾。最近陽電子消滅法にて自由体積を評価する試みがはじまっている⁶⁷⁾⁶⁸⁾。

3.4 メソ構造 (ネットワーク) 形成⁶⁹⁾

ナノフィラーであるクレイ粒子が高分散した場合にはナノフィラーによって形成される Network 構造の存在がポリマー鎖のダイナミクスに対して

大きく影響することが予測される。しかしこれまで、このメソ構造 (Network) の形成とその構造解析についての詳細な研究はほとんど行われていないのが現状である。Network 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ことが知られている。必要な全情報を 1 つの解析技術だけでは得ることはできない。レオロジー測定は間接的な手法ではあるが、ナノフィラーとポリマーマトリックスとの界面近傍での相互作用や構造の時間発展を調査するための有力な手法として確立されている。加えて、透過電子顕微鏡を画像処理しさらに高速フーリエ変換 (FFT) して X 線散乱実験と比較検討してより明確なナノスケールとメソスケール構造の情報を得ることが可能になる⁶³⁾⁷⁰⁾。

PCN における結晶化過程のダイナミクスを検討するために、光散乱測定による等温結晶化過程の追跡とインバリエント解析から半結晶化時間 ($t_{1/2}$) を見積もり、またレオロジー測定から MMT 粒子の回転緩和時間 ($1/t_d$) を、さらにネットワーク構造由来の緩和時間 ($1/\omega_{rel}$) が評価された (図 9)。N6C3.7 ではナイロン 6 マトリックスにおける単層 MMT の回転運動は完全に阻害されていることがわかり、ネットワーク構造の形成が確認されている⁶²⁾。

それぞれの緩和速度と結晶化速度の温度依存性

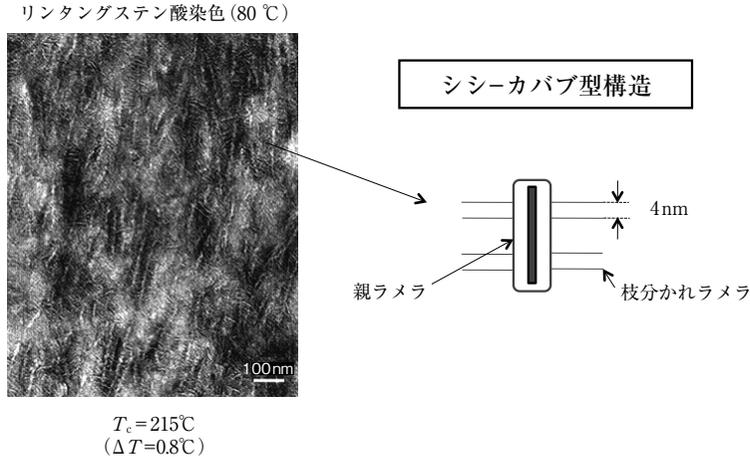


図 10 215°Cにて等温結晶化させられた N6C3.7 の透過型電子顕微鏡像⁶²⁾

より求められた MMT 粒子の回転緩和時間の範囲は、225 ~ 255°C の温度領域で、およそ $0.02 \sim 0.04 \text{ s}^{-1}$ であり、これらの値は実際の ω_{rel} の値 $0.066 \sim 0.25 \text{ s}^{-1}$ と比較して小さく、ネットワーク構造の緩和の起源は単純な MMT 粒子のブラウン運動ではない。また、200 ~ 210°C の温度範囲において、ネットワークの緩和速度と結晶化速度を比較すると前者のほうが十分高い値であることから、ネットワーク構造の影響を受けないで結晶化できる。クレイ面に対して Epitaxial 成長が起これ、結果として一種の Shish-kebab 構造がつけられる (図 10)。

α 型結晶 (実測結晶弾性率 = 168 GPa) よりも延性な γ 晶 (実測結晶弾性率 = 28 GPa) からなる三次元構造は N6C3.7 の耐衝撃性を向上させることにつながるものと考えられる⁷¹⁾。さらにこのケイ酸塩層との相互作用は N6C3.7 の高い熱変形温度 (高荷重 1.81 MPa にて約 145°C) を発現している。結晶温度が 160 ~ 190°C の大きな過冷却を伴う結晶化条件では、結晶構造成長の時間不足のために、 γ 晶の安定成長をも妨げる要因となる。

時間分解型フーリエ変換赤外分光法にて、N6C3.7 の結晶化のダイナミクスが分子レベルにて明らかにされている⁷²⁾。ナイロン 6 単独では結晶化温度への温度ジャンプ後、まずナイロン 6 鎖の水素結合が形成されてから、 α 晶由来の amide III バンドの強度増加が起これ、鎖の折り畳みが進行する。一方、N6C3.7 では、温度ジャンプ後、とくに低温側 (結晶化温度: 150 ~ 168°C)

ではネットワーク構造が鎖の折り畳みを妨げるため、直にフリーの N-H 基伸縮バンド強度が減少し、同時に ν (N-H) バンドの低波数シフトと強度増加が起これる。また γ 晶由来の amide VI バンド強度もほぼ同時に増加する。このことから、ナイロン 6 鎖の水素結合と γ 晶の形成が、1 秒以下の早い時間内で同時に起これり結晶化が進行している。

3.5 PLA 系 PCN における結晶化過程のダイナミクス

PLA はポリエステルであるためにナイロン 6 系 PCN のようなケイ酸塩層との強固な相互作用は今のところ見出されていない (エステル結合と SiO_4 格子との相性は必ずしもよくない)。PLA 系 PCN (PLACN) の結晶系は PLA 単独の場合と同じく α 晶であり、低結晶化温度側 (結晶化温度 < 90°C) ではヘリックスの向きがランダムな Disorder 型 α 晶、高結晶化温度側 (結晶化温度 > 130°C) ではヘリックスの向きが逆平行にパッキングされた Order 型 α 晶が形成される⁷³⁾。中間温度 (90°C < 結晶化温度 < 130°C) ではそれらが混在することになる。時間分解型フーリエ変換赤外分光法にて測定された PLACN の結晶化過程のダイナミクス (結晶化温度: 105°C) のスペクトル情報を、相互相関解析を用いて二次元相関スペクトルに変換した (図 11, 12)⁷⁴⁾。1,212 と $1,182 \text{ cm}^{-1}$ はともに C-O 対称伸縮振動と CH_3 の逆対称横揺れ振動のカップリング振動 ($\nu_{\text{as}}(\text{C-}$

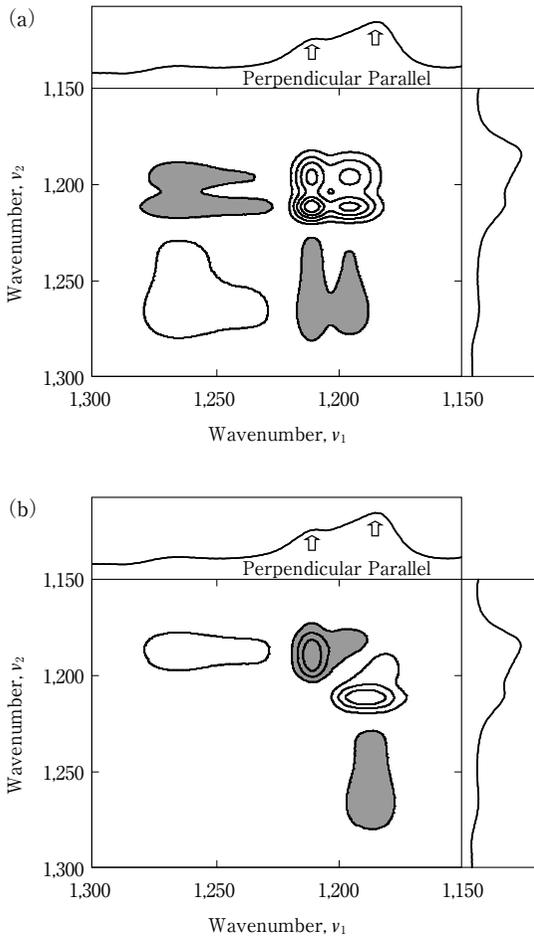


図 11 105°Cでの等温結晶化過程における PLA の二次元相関スペクトル⁷⁴⁾

(a) 同時相関二次元スペクトル。(b) 異時相関二次元スペクトル。交差ピークの符号が負の場合は灰色、逆に正の場合は白色。

CO-O) + $r_{as}(\text{CH}_3)$ に帰属され、前者はヘリックス (c) 軸に対して垂直なモード (E_1) であり、逆に後者は平行なモード (A) である⁷⁵⁾。中間温度 (結晶化温度: 105°C) にて等温結晶化させると PLACN と PLA 単独の場合では同時相関と異時相関二次元スペクトル (波数 (ν_1, ν_2) 依存性) との間には顕著な違いがみられる。対角線上に位置する同時相関ピークの強度は、動的信号の自己相関関数であり、その波数での分子振動の遷移モーメントの再配向の程度、つまり局所的回転運動のしやすさに対応している。対角線から外れた位置にある同時相関交差ピークの出現は2つの波数で測定されて動的赤外二色差の時間変動が同期 (相互作用) していることを意味する。交差ピー

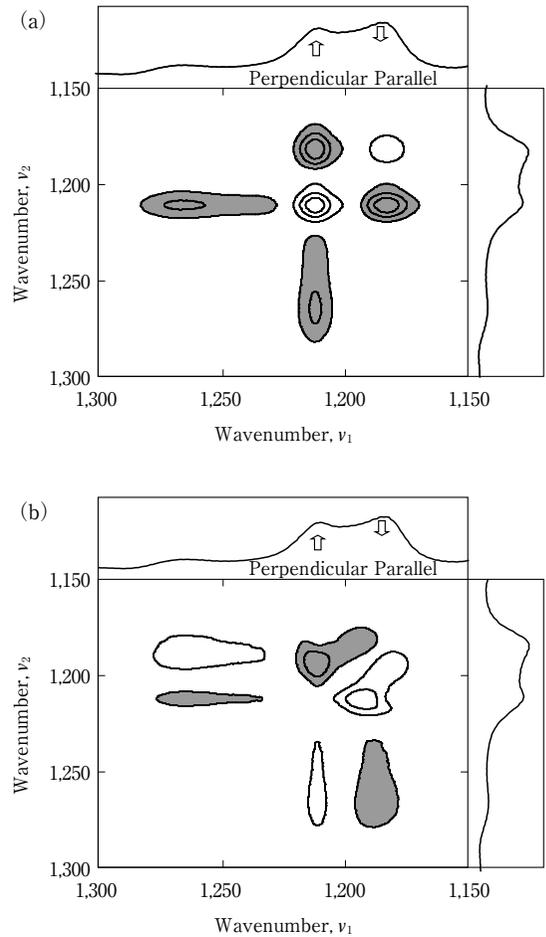
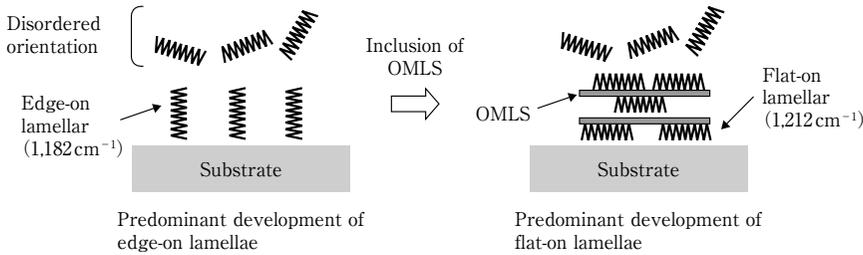


図 12 105°Cでの等温結晶化過程における PLACN の二次元相関スペクトル⁷⁴⁾

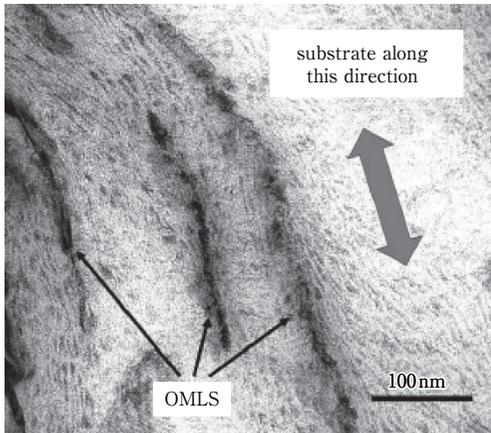
(a) 同時相関二次元スペクトル。(b) 異時相関二次元スペクトル。交差ピークの符号が負の場合は灰色、逆に正の場合は白色。

クの符号が負の場合 (灰色) は、お互いの垂直方向に同時に再配向している。

異時相関二次元スペクトルは上述の同時相関関数の虚部にあたり、交差ピークのみで構成されている。これは異なった遷移モーメントの再配向過程が、完全には同期していない、つまり相互作用や化学基の連結が存在していないことを意味する。符号は、同時相関スペクトルが配向方向を示すのに対して、異時相関スペクトルでは順番を表す。それが正の場合 (白色) は ν_1 に対する遷移モーメントの再配向が ν_2 のそれに先行している。逆に負 (灰色) であれば、 ν_2 が先に配向する。図 11, 12 から PLACN (syn-FH 量 = 2.1 wt %) の結晶化過程において E_1 と A 両モード間の垂直

図13 結晶ラメラの成長方向⁷⁴⁾

Edge-on lamellar 型成長は基盤に対してヘリックスが垂直に配向して成長する (PLA 単独の場合)。一方、Flat-on lamellar 型成長は基盤に対してヘリックスが平行方向に優先して配向して成長する (PLACN の場合)。

図14 105°Cにて等温結晶化させられた PLACN の透過型電子顕微鏡像⁷⁴⁾

リンタンクステン酸染色を 80℃, 5 時間行っている。

同時再配向が PLA 単独の場合と比較して顕著であることから、結晶ラメラの成長はナノフィラー表面に対して平行方向に優先して起こる (Flat-on lamellar) (図13)。このことは観察結果と一致している (図14)。

この結果より PLACN の熱変形温度は N6C3.7 にみられるような向上は期待できないと結論づけている⁷⁶⁾。低荷重値は融点に強く依存するため差が現れ難いが、中間荷重ではクレイによる補強効果で何らかの耐熱性向上が期待できる。Ray らはさまざまな荷重で測定された PLACN の熱変形温度を報告している。予想どおり中間荷重 (0.98 MPa) にて、各種クレイを用いた系 (MMT 量 ~ 4 wt%) において PLA 単体と比較して約 40℃ もの顕著な熱変形温度の向上がみられる。

4 微細発泡体と二次加工

超臨界 CO₂ を利用したナノコンポジット発泡体創製は注目すべき研究分野である。とくにナノフィラーが核形成効果を発現してセル数密度を増加させることが報告されてから⁷⁷⁾、研究はますます活発化している。ある限られた条件で発泡成形を行うと、セル形成の初期成長過程において密度がほとんど低下することなく超微細 (ナノ) セル構造が形成されていることが見出されている⁷⁸⁾。つまりセルの合一を阻止することがナノセル構造を構築するためには重要な要素である。そしてこのナノセル構造創製にはポリプロピレンよりも剛性率の高い PLA が適している。セル形成条件を詳細に検討した結果、半結晶性ポリマーの融点より少し低い温度領域でマイクロセル構造からナノセル構造への劇的な転移が起こる領域が存在することが見出された。図15 はナノコンポジット発泡体の密度と発泡温度との関係を示している。ここでは超臨界 CO₂ が含浸することで低下したガラス転移温度を Gibbs-DiMarzio らの理論を使って補正してある。140 ± 4℃ をしきい値にして転移が起こっていることがわかる。低温領域で得られたナノセル構造は高温領域で得られたマイクロセル構造と比較してセルが不均一な分布をしている。電子顕微鏡観察からポイドは必ず MMT 近傍から形成されていることが確認できる。発泡での核剤効果が証明されている。平均のセル径は 200 nm, セル数密度は 5 × 10¹³ 個/cm³ である。

新規ナノセル構造体はこれまでのマイクロセル構造体では発現されなかった軽量・高剛性特性が見出されている。図16 は PLA ナノセル構造体

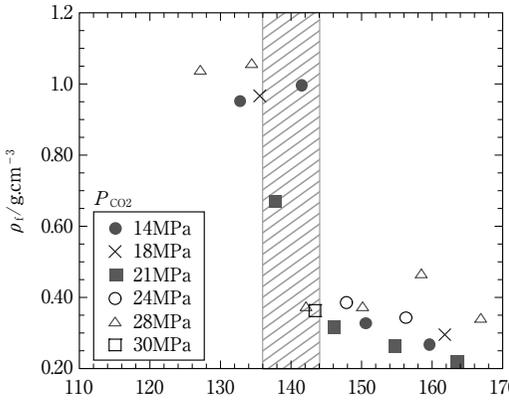


図 15 異なる含浸圧力で得られたポリ乳酸系ナノコンポジット発泡体の密度 (ρ_f) と発泡温度 ($T_f + \Delta T_g$) との関係⁷⁸⁾

(PLA/MMT-ODA と PLA/MMT-SBE) で得られた発泡体における比弾性率 (K_f/K_p) と密度比 (ρ_f/ρ_p) との関係を示している⁷⁹⁾。図中の実線は力学モデルから予測される値である。ナノセル構造体 ($\rho_f/\rho_p \sim 0.8$) は力学モデルの予想をはるかに上回り高い補強効率を示す。ほぼ同程度の相対密度をもつナノセル構造体と比較すると、より大きな補強効率はより小さなセル径で発現している。このことは Weaire らの予測とよい一致を示している⁸⁰⁾。ナノセル構造体は PLA 発泡体と比較して 5 倍以上 ($23 \rightarrow 122 \text{ J/m}$) の衝撃強度が発現する。エラストマーを添加することなくナノセル構造体のみで衝撃強度の向上がはかれることは、すでにシミュレーションにて確認されているが、PLA 単体よりも高い剛性率で、なお耐衝撃性が付与された材料が創製されている。

しかし構造材料としての用途を考えると、三次元ナノ多孔体をより高精度に加工することが要求される。そのために近年大きく発展してきた、ラピッド製造 (Rapid Manufacturing ; RM) 法を用いて、ナノセル構造体の二次加工を行い新しい構造材料の創製とその加工プロセスを構築することが検討されている。RM 法は製品の設計、生産サイクルの短縮を目指して開発された革新的な加工方法で、従来の射出成形では実現不可能な三次元複雑構造体を容易に創製するための技術としてこれまで発展してきた。RM 法では CAD を用いて複雑な形状の成形体を設計し、高分子材料の微

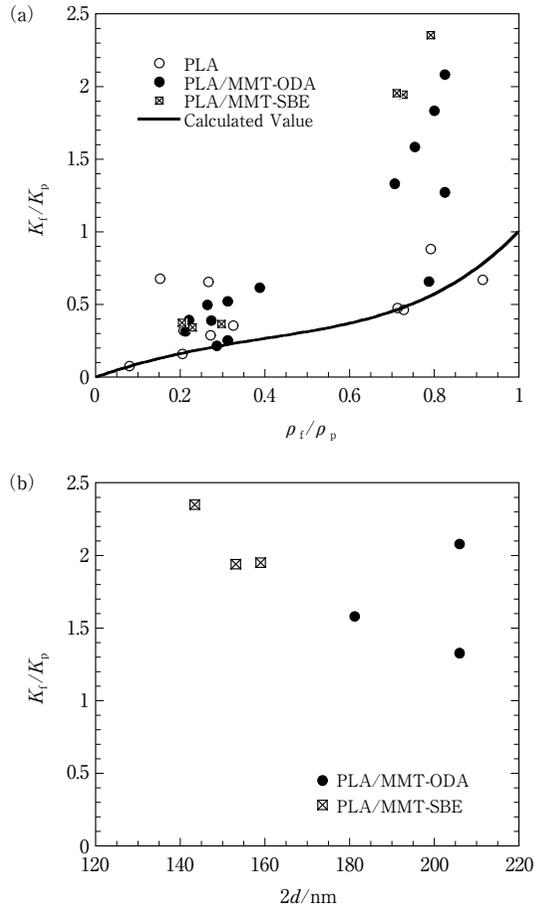


図 16 (a) ポリ乳酸系ナノコンポジット発泡体における比弾性率 (K_f/K_p) と密度比 (ρ_f/ρ_p) との関係⁷⁹⁾。(b) 同程度の相対密度をもつナノコンポジット発泡体における比弾性率 (K_f/K_p) とセル径 ($2d$) との関係

粒子 (約 $50 \mu\text{m}$) を積層して選択的レーザー焼結 (Selective Laser Sintering ; SLS) にて界面を融着する。このプロセスを繰り返し (連続層化) 行うことで成形体を得られる (図 17)⁸¹⁾⁸²⁾。

5 まとめと展望

国際的な動きとしては、2006 年 11 月に韓国・ソウルで開催された Versailles Project on Advanced Materials and Standards (VAMAS)⁸³⁾ 運営委員会でポリマー系クレイナノコンポジットに関する新規 Technical Working Areas (TWA) が提案され、2007 年 11 月に TWA-33 として VAMAS から正式に承認された。この国際プロジェクト

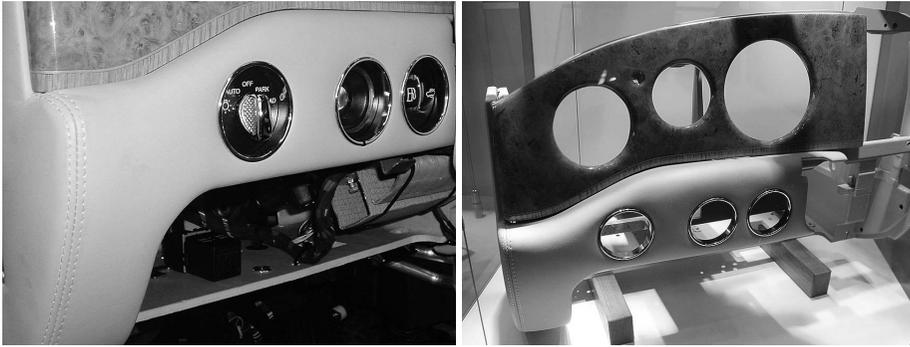


図 17 選択的レーザー焼結ラピッド法にて作製されたベントレー車のダッシュボード¹⁸⁾

(2007～2014年)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みられることを期待したい。

ナノコンポジットは機械的特性、可燃特性やガスバリア性を改善する目的で今後も使用されていくと思われるが、クレイ化学の基本原則に基づく制約が、電子伝導性や熱伝導性を必要とする用途や光学的用途で使用するのを妨げている。将来的な用途として、本当の意味での多機能材料開発に焦点を当てなければならない。筆者らはナノコンポジットの新奇な学際研究領域がみられることを期待して、このクレイ化学の基本原則を基軸とした新規な研究に着手している⁸⁴⁾⁸⁵⁾。

最後に、紙面の関係上割愛したPCNの他の物理的性質については是非とも文献^{2)～12)}を参考にしたい。

【引用・参考文献】

- 1) F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto and R.E. Gorga: *J. Comp. Mater.*, **40** (17) 1511 (2006).
- 2) S. Sinha Ray and M. Okamoto: *Progress in Polym. Sci.*, **28** (11), 1539 (2003).
- 3) L.A. Utracki: Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, Rapra Technology Ltd., Shawbury (2004).
- 4) 岡本正巳監修: ポリマー系ナノコンポジットの新技術と用途展開, シーエムシー出版 (2004).
- 5) S. Advani Ed.: Processing and Properties of Nanocomposites, World Scientific & Imperial College Press (2007).
- 6) E. Ruiz-Hitzky, K. Ariga and Y. Lvov Eds.: Bio-inorganic hybrid Nanomaterials, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2008).
- 7) A.K.-T. Lau, F. Hussain and K. Lafdi Eds.: Nano- and Biocomposites, CRC Press, Taylor and Francis (2009).

- 8) L. Avérous and E. Pollet Eds: Environmental Silicate Nano-biocomposites, Springer-Verlag (2012).
- 9) S. Thomas and R. Stephen Eds.: Rubber Nanocomposites: Preparation, properties and application, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd. (2010).
- 10) F. Gao Ed.: Advances in polymer nanocomposites: Types and application, Woodhead Publishing Ltd. (2012).
- 11) B.K.G. Theng: Formation and properties of clay-polymer complexes in Developments in Clay Science Vol 4, Elsevier (2012).
- 12) V. Mittal Ed.: Characterization Techniques for Polymer Nanocomposites, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2012).
- 13) 岡本正巳: ナノコンポジット材料の用途展開に向けて, 成形加工, **25** (3) 63 (2013).
- 14) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito: *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993).
- 15) H.S. Lee, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers and D.R. Paul: *Polymer*, **47**, 3528 (2001).
- 16) H.S. Lee, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers and D.R. Paul: *Polymer*, **46**, 11673 (2005).
- 17) Q.H. Zeng, A.B. Yu, G.Q. Lu and D.R. Paul: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5**, 1574 (2005).
- 18) A.B. Morgan: *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 206 (2006).
- 19) Nanocomposites 2007, Brussels, Belgium, March 14-16 (2007).
- 20) M. Okamoto: Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites: A review In: S. Mallapragada and B. Narasimhan editors.: Handbook of Biodegradable polymeric materials and their applications. American Scientific Publishers pp. 153-197 (2006).
- 21) S.S. Ray and M. Bousmina: *Prog. Mater. Sci.*, **50**, 962 (2005).
- 22) P. Bordes, E. Pollet and L. Averous: *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 125 (2009).
- 23) H.S. Nalwa Ed.: Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites. American

- Science Publishers, California (2003).
- 24) A. Celzard, E. McRae, J.F. Mareche, G. Furdin, M. Dufort and M. Deleuze: *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 715 (1996).
- 25) H. Kim, Y. Miura and C.W. Macosko: *Chem. Mater.*, **22**, 3441 (2010).
- 26) K-H. Liao, Y. Qjan and C.W. Macosko: *Polymer*, **53**, 3756 (2012).
- 27) M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Y.X. Zheng, H.M. Zeng, R. Walter and K. Friedrich: *Polymer*, **42**, 3301 (2001).
- 28) S. Subramoney: *Adv. Mater.*, **10**, 1157 (1998).
- 29) L. Zheng, R.J. Farris and E.B. Coughlin: *Macromolecules*, **34**, 8034 (2001).
- 30) K. Yamamoto, H. Otsuka, S. Wada, D. Sohn and A. Takahara: *Soft Matter*, **1**, 372 (2005).
- 31) G. Qipeng, X. Liang, H. Jinyu, C. Tianlu and W. Kuiren: *Eur. Polym. J.*, **26**, 355 (1990).
- 32) R. Hiroi, S.S. Ray, M. Okamoto and T. Shiroi: *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1359 (2004).
- 33) O. Yoshida and M. Okamoto: *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 751 (2006).
- 34) M. Okamoto: Polymer/Layered Filler Nanocomposites: An overview from science to technology. in *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*, K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 2071-2134 (2007).
- 35) H. van Olphen: *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Wiley (1977).
- 36) F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly Eds.: *Handbook of Clay Science*, Elsevier (2006).
- 37) 日本粘土学会編: 粘土ハンドブック 第3版, 技法堂出版 (2009).
- 38) 小川誠監修: 機能性粘土素材の最新動向, シーエムシー出版 (2010).
- 39) P. H. Nam, M. Okamoto, P. Maiti, T. Kotaka, N. Hasegawa and A. Usuki: *Polymer*, **42**, 9633 (2001).
- 40) S.S. Ray, K. Okamoto and M. Okamoto: *Macromolecules*, **36**, 2355 (2003).
- 41) M. Okamoto, H. Taguchi, H. Sato, T. Kotaka and H. Tatayama: *Langmuir*, **16**, 4055 (2000).
- 42) P. Maiti, P. H. Nam, M. Okamoto, N. Hasegawa and A. Usuki: *Macromolecules*, **35**, 2042 (2002).
- 43) T. Saito, M. Okamoto, R. Hiroi, M. Yamamoto and T. Shiroi: *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 1367 (2006).
- 44) R.A. Vaia and E.P. Giannelis: *Macromolecules*, **30**, 7990 (1997).
- 45) T. Saito, M. Okamoto, R. Hiroi, M. Yamamoto and T. Shiroi: *Polymer*, **48**, 4143 (2007).
- 46) O. Yoshida and M. Okamoto: *J. Polym. Eng.*, **26**, 919 (2006).
- 47) M. Kajino, T. Saitou, M. Okamoto, H. Sato and Y. Ozaki: *Apply. Clay Sci.*, **48**, 73 (2010).
- 48) T. Saito, M. Okamoto, R. Hiroi, M. Yamamoto and T. Shiroi: *Macromole. Rapid Commun.*, **27**, 1472 (2006).
- 49) T. Saito and M. Okamoto: *Polymer*, **51**, 4238 (2010).
- 50) J.E.F.C. Gardolinski and G. Lagaly: *Clay Miner.*, **40**, 547 (2005).
- 51) K. Yang and R. Ozisik: *Polymer*, **47**, 2849 (2006).
- 52) R.J. Bellair, M. Manitiu, E. Gulari and R.M. Kannan: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **48**, 823 (2010).
- 53) E.C. Lee, D.F. Mielewski and R.J. Baird: *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1773 (2004).
- 54) L. Zhao, J. Li, S. Guo and Q. Du: *Polymer*, **47**, 2460 (2006).
- 55) K.L. Lu, R.M. Lago, Y.K. Chen, M.L.H. Green, P.J.F. Harris and S.C. Tsang: *Carbon*, **34**, 814 (1996).
- 56) K. Mukhopadhyay, C.D. Dwivedi and G.N. Mathur: *Carbon*, **40**, 1373 (2002).
- 57) W. Shao, Q.Wang and K. Li: *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 451 (2005).
- 58) W. Shao, Q. Wang and H. Ma: *Polym. Int.*, **54**, 336 (2005).
- 59) W. Shao, Q. Wang, F. Wang and Y. Chen: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **44**, 249 (2006).
- 60) J. Masuda and J. M. Torkelson: *Macromolecules*, **41**, 5974 (2008).
- 61) P.C. Ma, S.Q. Wang, J.K. Kim, B.Z. Tang and J. Nanosci: *Nanotechnol.*, **9**, 749 (2009).
- 62) Y. Katoh and M. Okamoto: *Polymer*, **50**, 4718 (2009).
- 63) C. Mizuno, J. Baiju and M. Okamoto: *Macromole. Mater. Eng.*, **298**, 400 (2013).
- 64) W. Xu, Q. Zeng and A. Yu: *Polymer*, **53**, 3735 (2012).
- 65) R. Simha, L.A. Utraki and A. Garcia-Rejon: *Composite Interfaces*, **8**, 345 (2001).
- 66) S. Tanoue, L.A. Utracki, A. Garcia-Rejon, J. Tatibouet, K.C. Cole and M.R. Kamal: *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1046 (2004).
- 67) Y. Wang, Y. Wu, H. Zhang, L. Zhang, B. Wang and Z. Wang: *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1973 (2004).
- 68) P.W. Winberg, M. Eldrup, N.J. Pederson, M. van Es and F.H.J. Maurer: *Polymer*, **46**, 8239 (2005).
- 69) M. Okamoto: "Rheology in polymer/clay nano-composites: Mesoscale structure development and soft glassy dynamics" in *Nano- and Biocomposites*, A.K-T. Lau, F. Hussain, K. Lafdi Eds., CRC Press, Taylor and Francis, pp. 57-78 (2009).
- 70) L.F. Drummy, Y.C. Wang, R. Schoenmakers, K. May, M. Jackson, H. Koerner, B.L. Farmer, B. Mauryama and R.A. Vaia: *Macromolecules*, **41**, 2135 (2008).
- 71) G.M. Kim, D.H. Lee, B. Hoffman, J. Kressler and G. Stoppelmann: *Polymer*, **42**, 1095 (2001).
- 72) T. Ishisue, M. Okamoto and T. Tashiro: *Polymer*, **51**, 5585 (2010).
- 73) J.Y. Nam, S.S. Ray and M. Okamoto: *Macromolecules*, **36**, 7126 (2003).
- 74) Y. Ando, H. Sato, H. Shinzawa, M. Okamoto, I. Noda and Y. Ozaki: *Vib. Spectrosc.*, **60**, 158 (2012).

- 75) E. Meaurio, N. Lopez-Rodriguez and J.R. Sarasua: *Macromolecules*, **39**, 9291 (2006).
- 76) S.S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto and K. Ueda, *Polymer*, **44**, 857 (2003).
- 77) M. Okamoto, P.H. Nam, M. Maiti, T. Kotaka, T. Nakayama, M. Takada, M. Ohshima, A. Usuki, N. Hasegawa and H. Okamoto: *Nano Lett.*, **1**, 503 (2001).
- 78) Y. Ema, M. Ikeya and M. Okamoto: *Polymer*, **47**, 5350 (2006).
- 79) M. Okamoto: "Nano-structure Development and Foam Processing in Polymer/Layered Silicate Nanocomposites" in *Polymeric Foams: Recent Development in Technology and Regulation, Process and Products*, S. Lee Eds., Taylor and Francis, pp. 176-218 (2009).
- 80) D. Weaire and T. Fu J: *Rheol.*, **32**, 271 (1988).
- 81) Loughborough 大学(英国)の Innovative Manufacturing & Construction Research Center は, 1.2M ポンドの研究予算を計上して, 選択的レーザー焼結ラピッド製造法による高分子材料の加工に関するプロジェクトを 2007 年から推進している. 筆者らは The Royal Society の国際ジョイントプロジェクトに採択され共同研究を推進している. 2013 年から研究拠点は Nottingham 大学に移された. <http://www.nottingham.ac.uk/engineering-rg/manufacturing/3dprg/index.aspx>
- 82) R.D. Goodridge, C.J. Tuck and R.J.M. Hague: *Prog. Mater. Sci.*, **57**, 229-267 (2012).
- 83) VAMAS は材料や測定方法等に関する世界標準を提案し決定する国際組織であり, これまでの G7 (サミット構成国) に加え, 韓国, 中国, オーストラリアなどの参加希望国があり, VAMAS の組織・体制が拡大されつつある. 日本では(独)物質・材料研究機構(NIMS)が標準化関係を担当しておりこの活動に参加, 筆者は第一期(2007-2010)でのとりまとめ(World coordinator)とプロジェクトリーダーとして参加. 現在は第二期目(2011-2014) <http://www.vamas.org/>
- 84) A. Taki, B. John, S. Arakawa and M. Okamoto: *European Polym. J.*, **49**, 923 (2013).
- 85) Y. Matsuura, F. Iyoda, S. Arakawa, B. John, M. Okamoto and H. Hayashi: *Mater. Sci. Eng. C*, **33**, 5079 (2013).

<岡本 正巳>