シリコン樹脂の構造制御と物性発現

上 原 宏 樹¹・山 延 健¹・秋 山 映 一²

Structural Control and Property Development of Silicone Polymers

Hiroki UEHARA^{*1}, Takeshi YAMANOBE¹ and Eiichi AKIYAMA² (¹Division of Molecular Science, Faculty of Science and Technology, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan, ²Sagami Chemical Research Institute, 2743-1 Hayakawa, Ayase, Kanagawa 252-1193, Japan)

Typical silicones, including poly(dimethyl siloxane) (PDMS), are amorphous, but poly(tetramethyl-*p*-silphenylene-siloxane) (PTMPS) containing phenyl rings in the main chain is crystalline. A combination of *in-situ* X-ray and NMR measurements during heating of PTMPS indicates that the molecular motion of the phenyl rings exhibits remarkable anisotropy even in the molten state, suggesting rigidity of the PTMPS molecules. Therefore, a melt-drawing technique could be successfully applied to PTMPS. The obtained melt-drawn PTMPS membrane is transparent but exhibits an excellent tensile modulus and strength of 1.7 GPa and 20 MPa, which are enough for various industrial applications. Similar introduction of phenyl rings in the main chain is also effective for property development of silicone elastomer. Blend films of PTMPS and silicone elastomer exhibits the characteristic phase separation, depending on the blending compositions. Such blend films give the remarkably higher tensile strength than the original silicone elastomer, due to the crystalline component.

(Received on April 4, 2017)

Key Words : Silicone, Crystalline, PTMPS, *In-Situ* Measurements, Drawing, Elastomer, Blend, Strength

1. は じ め に

シリコンは、シロキサン結合の繰り返しから構成され、耐熱・耐寒性、化学安定性、生体適合性など、石油由来の炭化水素系ポリマーとは異なった特徴を示す。このような特性のため、自動車部材や医療材料として利用されている。さらに、流動性が高く柔軟であるため、加工性に優れており、コーティング剤や複製品の型などにも用いられている。また、架橋反応を利用することで接着剤としても用いられる。

その中でも、ポリジメチルシロキサン (PDMS) は幅広い用途で用いられているシリコンであり、その架橋体はシリコン・エラストマーとして利用されている。この架橋反応には、一般に白金錯体等の金属触媒が用いられているが、医用材料などへの応用を考えると、金属触媒フリーで架橋反応が進行することが望ましい。ここで、ハイドロ

ジェンシロキサンを多分岐型に改良したHyper-Branched Crosslinker (HBC) は多数の分岐末端にヒドロシルル基を有する反応性シリコンであり (図1 (a)), 金属触媒を用いずに架橋反応を進行させることができる。このような架橋反応の進展は、昇温過程で「その場 (*in-situ*)」NMR測定を行うことで追跡することが可能である¹⁾。

一方、同じシリコンでも、結晶性のものも存在する。ポリテトラメチル-*p*-シルフェニレンシロキサン (PTMPS) は主鎖に剛直なベンゼン環を有するシリコンである (図1 (b))。PTMPSはすでに1960年代に合成が報告されており²⁾、前述のPDMS等とは異なり、結晶性を示すことが知られている。このPTMPSについて、我々は、融点以上であってもフェニレン基の運動性は軸対象な異方性を持つことを見出した³⁾。これを利用して、融点以上で延伸を行うと、分子鎖が配向することで高い破断強度を持つフィルムを調製することができる⁴⁾。

図1 本研究で対象とした特殊構造シリコーン。

このようなフェニレン基の導入は、非晶性のシリコーン・エラストマーの改質にも有効である。我々は、PDMS主鎖の一部にフェニレン基を導入した新規シリコーン(DS-*r*-DVDS)を合成し(図1(c)),これを上記のHBCと熱架橋させたシリコーン・エラストマーを調製した。得られた架橋フィルムの引っ張り強度は、市販シリコーン・エラストマーの約3倍に達しており⁵⁾、フェニレン基の導入が極めて効果的であることを表している。

ここで、市販のシリコーン・エラストマーは単体で用いられることは少なく、強度の補強や機能性の付与のためにカーボンブラック、シリカやガラスファイバーなどの無機フィラーが添加されている⁶⁻⁹⁾。しかし、フィラーとシリコーン・エラストマー界面で剥離が起きるため、エラストマーの重要な特性である伸度がエラストマー単体より低下する^{10,11)}。これを改善するために、フィラーの表面の改質等が行われているが、フィラーの添加に伴い、シリコーン・エラストマーの柔軟性や靱性は失われてしまう^{11,12)}。

そこで、シリコーン・エラストマー成分と親和性を有すると考えられるPTMPSをフィラーの代わりに添加すれば、破断強度に優れた新規エラストマーが創製できると考えた。具体的には、PTMPSと架橋前の反応性シリコーン原料が両方とも同一溶媒に溶解することを利用して、これらを溶液状態でブレンド後、架橋と溶媒揮発を同時進行させることで、架橋シリコーン特有の柔軟性を維持しつつ、かつ高強度を有するエラストマー材料の創製を試みた。その結果、特異な引っ張り特性を有する高強度エラストマーが得られている¹³⁾。

本稿では、これら我々の研究グループがこれまで行ってきた一連のシリコーン樹脂の構造制御と物性発現に関する研究例を紹介する。

2. In-situ NMR計測による架橋反応の追跡とエラストマーの物性¹⁾

フェニレン基を主鎖骨格に導入した新規シリコーン(DS-*r*-DVDS)と多分岐型架橋剤(HBC)を重量比1:1で混合し、これを昇温した際のin-situパルスNMR測定を行った。図2は、各測定温度で得られた緩和プロファイル(FID)を重ね書きしたものである。金属錯体触媒を用い

ていないため、ノイズのないプロファイルが得られている。まず、40℃～100℃までは温度が上昇するに従って、FID曲線の傾きが徐々に緩やかになっていることがわかる。一方、120℃～180℃では緩和時間の短い成分が出現するため、FID曲線が下がって見える。この緩和時間の短い成分は、運動性が制限されている成分、すなわち、架橋成分に対応する。なお、この昇温測定の後、NMR試料管を室温に冷却したところ、得られた試料はゴム状であり、架橋反応が起こっていることが確認できた。

そこで、これらの熱架橋反応で起こる構造変化を定量的に議論するために、FID曲線の成分解析を行った。一般に、パルスNMRのFID曲線は次のExponential関数(式(1))で表せることが知られている¹⁴⁾。

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \quad (1)$$

ここで、 t は時間、 $I(t)$ は時間 t における信号強度、 T_2 はスピン-スピン緩和時間である。図2のFID曲線は、2成分あるいは3成分でフィッティングすることができた。図3は、これら各成分の緩和時間 T_2 (a)と成分比(b)を温度に対してプロットした結果である。ここで、緩和時間 T_2 は、値が小さいほど分子運動性が低く硬いことを示しており、逆に T_2 が長いほど分子運動性が高く柔らかいことを意味している。まず、 T_2 の結果を見ると、室温では T_2 が長く柔らかいMobile成分と T_2 が中程度のIntermediate成分の2つが存在しており、熱架橋温度である110℃以上になると T_2 が短く硬いRigid成分が出現する。このRigid成分は前述したように架橋成分である。110℃以上になると、Mobile成分およびIntermediate成分の T_2 が徐々に減少している。これは、架橋反応の進行に伴い、その周りの成分の運動性も制限を受けるためであると推察される。一方、図3(b)の成分比の推移を見ると、室温ではMobile成分とIntermediate成分が50%ずつで存在し、

図2 DS-*r*-DVDS/HBCブレンドの昇温過程で記録したFID曲線。

110 °C 付近から Mobile 成分が急激に減少しており, 140 °C 付近から Intermediate 成分が徐々に減少していることがわかる. またそれと同時に架橋成分である Rigid 成分が 60 % 近くまで達していることがわかった. ここで, DS-*r*-DVDS 単体および HBC 単体を昇温して得られた結果から, Intermediate 成分は DS-*r*-DVDS に, Mobile 成分は HBC に帰属することができた.

これらの結果を基に DS-*r*-DVDS/HBC ブレンドの熱架橋挙動をモデル化すると, 図4のようになる. 架橋前の状態では, Mobile 成分に相当する HBC と Intermediate 成分に相当する DS-*r*-DVDS が 50% ずつ存在しているが, これを昇温していくと, 110 °C 以上で架橋成分である Rigid 成分が出現するとともに Mobile 成分量は急激に減少し, その後, Intermediate 成分量も 140 °C 付近から徐々に減少している. 従って, DS-*r*-DVDS/HBC ブレンドでは, 最初に HBC 同士での架橋反応が起こり, その後, 分子運動性が向上した DS-*r*-DVDS と HBC が架橋反応を起こすと考えられる.

これら熱架橋によって得られた新規シリコン・エラストマーの力学物性を室温での引張り試験により評価した (図5). これまでと同じ DS-*r*-DVDS : HBC = 1 : 1 の重量

比で調製した試料 (a) の他に, DS-*r*-DVDS に含まれるビニル基量と HBC に含まれるヒドロシリル基量が 1 : 1 となるようにブレンドした試料 (b), 比較として, 白金錯体触媒を用いて市販 PDMS を架橋した試料 (c) を準備した. 本研究の新規シリコンでは, 重量比 1 : 1 (a) では強度に劣るものの, 反応系内のビニル基量とヒドロシリル基量を適合させることにより, (b) では引張り弾性率 2 MPa, 破断強度 0.35 MPa が得られた. これらの値は, 市販シリコン (c) の約 20 倍および 3 倍に相当する. このことは, DS-*r*-DVDS の剛直性を反映している.

図4 DS-*r*-DVDS/HBC ブレンドの熱架橋に伴う分子構造変化モデル.

図3 DS-*r*-DVDS/HBC ブレンドの各温度で測定した FID から見積もった各成分の T_2 変化 (a) と比率変化 (b).

図5 得られたシリコン・エラストマーの応力・歪み曲線 (室温). (a) DS-*r*-DVDS : HBC = 1 : 1, (b) ビニル基 : ヒドロシリル基量 = 1 : 1 および (c) 市販シリコン (白金錯体触媒).

3. PTMPSの昇温過程における *in-situ* 計測³⁾

結晶性シリコンであるPTMPSを合成し、これを溶液キャストしてフィルムを調製した。これを昇温した際の相転移挙動を *in-situ* X線およびNMR測定により追跡した。図6 (a) に、PTMPSフィルムの80～180℃における *in-situ* 広角X線回折 (WAXD) 像から切り出したラインプロファイルを重ね書きしたものを示した。なお、青から赤になるに従い回折強度が高くなることを表している。130℃まではPTMPS結晶に由来する反射が明確に観察されているが、140℃付近で消失し、非晶ハローのみとなっていることがわかる。この温度はDSC測定における融解ピーク温度 (図6の点線) と一致している。ここで、ポリエチレン等の通常の高分子結晶では昇温による格子膨張によってピーク位置が低角側にシフトするが¹⁵⁾、PTMPSは融解に至るまで反射ピーク位置がほとんど変化しておら

図6 PTMPSフィルムの昇温過程で記録した *in-situ* WAXD 像 (a) および SAXS 像 (b) から切り出したライン・プロファイルの重ね書き。点線は、DSC 融解ピーク温度。

ず、結晶内の分子鎖パッキングが強固であることを示唆している。

In-situ 小角X線散乱 (SAXS) 像についても、同様にラインプロファイルを切り出して重ね書きした (図6 (b))。散乱ベクトル $q = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に長周期ピークが観察されていることから、ラメラ構造を形成していることがわかる。このピークの強度は120℃から次第に減少するが、融点である140℃を超えても依然として残存している。このことは、溶融状態であってもラメラ構造の長周期性がある程度維持されていることを示している。

次に、PTMPSの融解挙動をコンホメーションや分子運動の観点から検討するために、溶液キャストフィルムの昇温過程における *in-situ* 固体高分解能 ^{13}C -NMR 測定を行った。まず、室温で測定したCPMASスペクトルを図7に示した。フェニレン基のピークは、141 ppm (1) と132 ppm (2) に出現しているが、スピニングサイドバンド (SSB) が多く現れていることから異方性を有していることがわかる。一方、メチル基のピークは1～3 ppm (3) に現れている。これらのピークの面積を温度に対してプロットしたところ (図8)、130℃以上でメチル基とフェニレン基の両方のピーク強度が減少し始めていた。この温度ではメチル基の化学シフトは高磁場側にシフトしていたので、メチル基が結合したSiのまわりの結合の回転運動が活性化していると言える。これに対して、フェニレン基の化学シフトはほとんど変化が認められなかった。したがって、フェニレン基のピーク強度の減少はフェニレン基自体の回転運動によるものではなく、Siのまわりの結合の回転運動によってフェニレン基間の相互作用が減少すること起因すると推測される。そこで、フェニレン基に注目して化学シフト異方性 (CAS) を評価したところ、130℃以上で急激に減少し、異方性が平均化されることがわかった

図7 室温で測定したPTMPSフィルムのCPMASスペクトル。

(図9). しかしながら、完全にゼロにはなっておらず、融点以上であっても、フェニレン基が分子鎖軸に対称な滑り運動をしていることを示唆している。

これらの結果から、PTMPS結晶の融解は140℃付近で起こるが、120℃付近からフェニレン基の間の滑り運動が始まり、これによって元々あったラメラの長周期性が融解後もある程度保持されることが考えられる。このような溶融状態におけるPTMPS分子鎖の構造異方性を利用すれば、効果的な分子配向の導入が可能であると期待される。

4. PTMPSフィルムの溶融延伸⁴⁾

そこで、溶融状態であっても分子異方性を有するというPTMPSの特徴を利用するアプローチとして、配向処理を施すことで分子鎖の配向化を試みた。さらに、得られた配向フィルムの力学物性を引張試験によって評価し、これらが無配向フィルムと比較して、分子配向がPTMPSフィルムの諸物性に与える影響について考察した。

前項と同様に、PTMPSを*p*-キシレンに沸点近傍で溶解

し、これをキャストしてフィルムを成形した。これを融点近傍の120～160℃で引張り延伸したが、延伸開始とともに試料が破断してしまい、延伸フィルムは得られなかった。そこで、これらの温度でロール延伸を行ったところ、すべての延伸温度でフィルム形状を維持していた。特に、融点以上でのロール延伸により得られたフィルムは透明であった。

図10に各温度でロール延伸したフィルムのWAXD像およびSAXS像を比較した。なお、ロール延伸時のローラーの回転方向を延伸方向とし、これが上下方向になるように像を並べてある。まず、120℃ロール延伸では、WAXD像における各結晶反射がリング状であり、分子鎖の配向は認められないが、延伸温度の上昇とともにアーク状に変化していき、140℃ロール延伸では(hk0)が赤道線上に集中していることがわかる。図11(a)は、この140℃延伸フィルムのWAXD像を拡大し、面指数とともに示したものである。PTMPS結晶は、 $a = b = 0.902$ nm, $c = 1.543$ nmの正方晶系をとることが知られている^{17, 18)}。特に強い反射強度を示す(110)は、分子鎖パッキングの配列方向であり、フェニル環が互いに斜めになるように最密パッキングしている面である。この面が赤道線上に強く現れることから、分子鎖軸はロール延伸方向に平行に配列していることがわかる。また、PTMPS結晶の分子鎖軸方向はc軸であるので、これと垂直に配列した(004)反射が子午線上に集中していることも、このことを支持している。一方、SAXS像に赤道線方向に強いストリークが出現している。このような赤道線ストリークはポリエチレンを溶融延伸した際にも認められ¹⁸⁾、伸び切り鎖結晶の生成に由来するものと帰属されている。

さらに延伸温度が高くなると、WAXD像のアーク状反射の強度は次第に減少し、160℃でロール延伸したフィルムでは、無配向な結晶リングと非晶ハローが観察されている。160℃では分子緩和が起こりやすくロール延伸した際の変形が保持されずに室温に急冷された結果であると推測される。一方、低温の120℃では分子鎖間の相互作用による束縛が強く、ロール延伸を施しても分子配向化はあまり

図8 CPMASスペクトルから見積もったメチル炭素およびカルボニル炭素のピーク強度の昇温に伴う変化。

図9 CPMASスペクトルから見積もった化学シフト異方性(CAS)の昇温に伴う変化。

図10 各温度でロール延伸したPTMPSフィルムのWAXD像(上段)とSAXS像(下段)。ロール延伸方向は縦方向。(a) 未延伸フィルム, (b) 120℃, (c) 130℃, (d) 140℃, (e) 150℃, (f) 160℃。

進行しないと考えられる。これに対して、130℃以上では、PTMPSの結晶が解け始めることでフェニル基の束縛が解放されるとともにすべり運動が顕著化し、ロール延伸による応力印加が有効に作用した結果、分子鎖が高度に配向したものと考えられる。

以上、140℃でロール延伸したフィルムには、伸び切り鎖結晶が含まれていることが明らかとなった。このフィルムのDSC測定を行ったところ、未延伸フィルムと同じ130℃付近の融解ピークの他に、160℃にも融解ピークが現れていた(図11 (b))。このロール延伸フィルムの昇温過程における*in-situ* X線計測を行ったところ、この高温側ピークは伸び切り鎖結晶の融解に起因することが明らかとなった。したがって、ロール延伸フィルムは高い物性を有していることが示唆される。そこで、未延伸フィルムと物性を比較するために、引張り試験を室温にて行なった(図12 (a))。応力・ひずみ曲線の初期勾配から引張り弾性率を、また、破断時の最大応力から破断強度を算出したところ、それぞれ、1.7 GPaおよび20 MPaが得られ、各種フィルム材として利用可能な値であった。また、これらの値は、未延伸フィルムの約2倍および4倍であり、特に、破断強度の値が顕著に高くなっている。さらに、前述したように、極めて透明であり(図12 (b))、その高い分子配向性を利用して偏光フィルム等への応用が期待される。

図11 140℃でロール延伸したPTMPSフィルムのWAXD像における各反射の指数付け (a) と昇温速度10℃/minで得られたDSC融解曲線 (b)。

5. PTMPSとシリコーン・エラストマーのブレンド¹³⁾

このような結晶性PTMPSと架橋前の反応性シリコーンを両成分を溶解可能な1,2-ジクロロベンゼン(DCB)中でブレンド後、架橋を進行させることで、高強度かつ高伸度を兼ね備えたシリコーン・エラストマーの創製を試みた。PTMPSを約5%の濃度で溶かしたDCB溶液を調製した。所定量のこの溶液に、反応性シリコーン原料として、末端にビニル基を持つPDMSと末端と側鎖にビニル基を持つビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー(VDV) およびHBCを加え、これを200℃に昇温することで溶媒の除去と架橋反応を同時進行させた。この時、PTMPSの比率が1～50 wt%となるフィルムを作製した。

PTMPSなしのフィルムは透明であったが、PTMPSの比率が多くなるにつれて白濁した。また、PTMPS比率が10 wt%を超えると白濁した部分と透明な部分が巨視的に分離してしまったが、30 wt%以上では、均一なフィルム形態を示していた。そこで、PTMPS比率が0, 1, 3, 30, 50 wt%のフィルムについて、応力・ひずみ曲線を比較した(図13)。得られた曲線の傾きから算出した引張り弾性率を図14に示した。1, 3 wt%含有フィルムはPTMPSを

図12 140℃でロール延伸したPTMPSフィルムの引張り試験結果 (a) と実物写真 (b)。引張り試験は、未延伸フィルムと比較した。写真における延伸方向は縦方向。

含まないフィルムとほぼ同じ弾性率を示している。一方、30, 50 wt%含有フィルムは高い弾性率を示したが、高ひずみ領域では曲線の傾きが数分の1に減少する2段階の応力・ひずみ挙動を示した。これにより、応力・ひずみ曲線の面積が非常に大きくなっていた。この面積値は、材料の耐久性の指標となるので、各フィルムについて比較を行った(図15)。これを見ると、1, 3 wt%含有フィルムに比べ、30, 50 wt%含有フィルムでは、100倍以上の高い値を示していることがわかる。

これらの異なるPTMPS比率で作製したフィルムの構造を解析するために、SEM観察を行った。30 wt%含有フィルムについて、PTMPSをクロロホルムに浸漬して抽出除去し、エラストマー相のみとしたところ、球状の形態が集合している様子が観察できた(図16)。したがって、PTMPS相は、球状のエラストマー相の間隙を埋めるように充填され、PTMPS相が連続相として存在すると考えら

れる。2段階の応力・ひずみ挙動を示す理由は、このような相分離構造に起因すると考えられる。すなわち、連続相であるPTMPS相が低ひずみ領域で破壊されるのに対して、高ひずみ領域では、球状の柔らかいエラストマー相が変形するため、応力・ひずみ曲線の傾きが減少すると考えられる。これらのことから、PTMPS 30および50 wt%ブレンドフィルムは耐衝撃材料としての利用も期待できると考えられる。

6. お わ り に

本稿では、構造制御の側面から、シリコン樹脂の高性能化について検討した事例を紹介した。フェニレン基のシリコン主鎖への導入や多分歧型架橋剤など、分子構造制御による高性能化とともに、結晶性成分の導入や延伸による配向処理といった高次構造制御による高性能化を組み合わせることで、従来の炭化水素系エラストマーとは違った応用展開が図れると期待される。

図13 異なるPTMPS比率で調製したブレンドフィルムの引張り試験結果(室温で測定)。

図15 引張り試験時の応力・ひずみ曲線の面積。

図14 異なるPTMPS比率で調製したブレンドフィルムの引張り弾性率の比較。

図16 PTMPS30 wt%含有フィルムをクロロホルム抽出して得られたSEM像。スケールバーは1 μ m。

謝辞

本研究の一部は、中谷電子計測技術振興財団・開発研究助成金により行われました。深く謝意を表します。なお、本研究におけるSAXS測定は、SPRING-8放射光を用いて行われた(2008A1148, 2008B1989, 2009B1780, 2015B1069)。

References

- 1) Uehara, H.; Saitoh, M.; Morita, R.; Akiyama, E.; Yamanobe, T.: *Macromolecules*, **47**, 888 (2014)
- 2) Merker, R. L.; M. J. Scott, J.: *Polym. Sci., Pt. A*, **2**, 15 (1964)
- 3) Uehara, H.; Obana, T.; Kakiage, M.; Akiyama, E.; Yamanobe, T.: *Macromolecules*, **45**, 7446 (2012)
- 4) Uehara, H.; Obana, T.; Kakiage, M.; Tanaka, H.; Masunaga, H.; Yamanobe, T.; Akiyama, E.: *J. Mater. Chem. C*, **2**, 373 (2014)
- 5) Uehara, H.; T. Yamanobe, T.; Akiyama, E.: *Plastics*, **65**, 34 (2014)
- 6) Yao, Y.; Lu, G.-Q.; Boroyevich, D.; Ngo, K. D. T.: *Polymer*, **55**, 4232 (2014)
- 7) Dewimille, L.; Bresson, B.; Bokobza, L.: *Polymer*, **46**, 4135 (2005)
- 8) Clément, F.; Lapra, A.; Bokobza, L.; Monnerie, L.; Ménez, P.: *Polymer*, **42**, 6259 (2001)
- 9) Paul, R.; Mark, J. E.: *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 893 (2010)
- 10) Yang, D.; Zhang, W.; Jiang, B.; Guo, Y.: *Compos. Pt. A-Appl. S.*, **44**, 70 (2013)
- 11) Pan, Y.; Wang, M. Z.; Xiao, H.: *Compos. Sci. Technol.*, **77**, 81 (2013)
- 12) Wang, L.; Liu, Q.; Jing, D.; Zhou, S.; Shao, L.: *J. Dent.*, **42**, 475 (2014)
- 13) Isogai, Y.; Morita, R.; Uehara, H.; Yamanobe, T.; Akiyama, E.: *Kobunshi Ronbunshu*, **72**, 110 (2015)
- 14) Uehara, H.; Yamanobe, T.; Komoto, T.: *Macromolecules*, **33**, 4861 (2000)
- 15) Kakiage, M.; Sekiya, M.; Yamanobe, T.; Komoto, T.; Sasaki, S.; Murakami, S.; Uehara, H.: *J. Phys. Chem. B*, **112**, 5311 (2008)
- 16) Kojima, M.; Magill, J. H.: *J. Polym. Sci.*, **12**, 317 (1974)
- 17) Gardner, K. H.; Magill, J. H.; Atkins, E. D. T.: *Polymer*, **19**, 370 (1978)
- 18) Kakiage, M.; Sekiya, M.; Yamanobe, T.; Komoto, T.; Sasaki, S.; Murakami, S.; Uehara, H.: *Polymer*, **48**, 7385 (2007)

日本語表記参考文献

- 5) 上原宏樹, 山延健, 秋山映一: プラスチックス, **65**, 34 (2014)
- 13) 磯貝由紀子, 森田涼介, 上原宏樹, 山延健, 秋山映一: 高分子論文集, **72**, 110 (2015)

上原 宏樹: 群馬大学大学院理工学府分子科学部門 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町1-5-1) 教授。博士(理学)。平成9年, 東京理科大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了。同年, 群馬大学工学部材料工学科・助手。平成19年, 大学院工学研究科・准教授。平成28年, 大学院理工学府・教授。現在に至る。専門は, 高分子固体物性, 高分子構造。高分子学会関東支部常任幹事, 繊維学会関東支部委員。

山延 健: 群馬大学大学院理工学府分子科学部門 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町1-5-1) 教授。工学博士。昭和61年, 東京工業大学理工学研究科高分子工学専攻博士課程修了。昭和61年, 東京工芸大学工学部・助手。平成5年, 群馬大学工学部・助教授。平成19年, 群馬大学大学院工学研究科・教授。専門は, 高分子構造。複合材料懇話会会長。

秋山 映一: (公財)相模中央化学研究所高分子化学グループ (〒252-1193 神奈川県綾瀬市早川2743-1) グループリーダー・主席研究員。博士(理学)。平成4年, 東京理科大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。同年(公財)相模中央化学研究所・研究員補。平成12年, (株)荏原総合研究所化学研究室・研究員。平成17年(公財)相模中央化学研究所高分子化学グループ・グループリーダー・主任研究員。平成29年, 主席研究員。現在に至る。専門は, 高分子化学, 有機ケイ素化学。高分子学会関東支部常任幹事。

*

*

*

*

*