AWPP 2012 報告

Structure & Property (1)

時 久 昌 吉*

本稿では、講演日程初日（8月29日）に行われた Structure & Property セッションについて報告する。本セッションでは2件のキーノート講演と、4件の一般講演が行われた（1件はキャンセル）。

1件目のキーノート講演では、Tsai (KN-01) から台湾における近年の無機クレイ系ナノコンポジットの適用分野と研究動向について報告が行われた。応用製品として、熱硬化性樹脂ではボートと電子回路基板を、熱可塑性樹脂としてはボトル容器と繊維を代表的な製品として示し、ナノフィラー添加による機械強度、難燃性および寸法安定性向上等の効果を示した。また、クレイの有機化処理・合成、材料配合、製造、物性評価について最近の研究事例を交えて紹介が行われた。2件目のキーノート講演では、Zhao (KN-03) から自己組織化によるナノスケールでのブロックコポリマーの構造制御方法と、それによる熱硬化性樹脂の靱性向上について、材料、メカニズムおよび諸物性の発現要因を最新の研究成果を交えて報告が行われた。

次に、一般講演の内容について報告する。Ariyawiriyanan (OA-01) は、尿素を用いて天然ゴムからタンパク

質を除去する手法の有用性について報告を行った。従来のアンモニウムを用いる方法との対比し、タンパク質の除去効率、医療用ゴム手袋としての機械特性において優れていることを示した。Zhao (OA-02) は、アイソタクチックポリプロピレン (iPP) がせん断流動により結晶化が誘起されていく様子を偏向顕微鏡、小角 X 線回折 (SAXS) および広角 X 線回折 (WAXS) によりリアルタイムで観察した結果と、その挙動をモンテカルロシミュレーション法により数値解析した研究について報告を行った。Hiramatsu (OA-03) は、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) の延伸性を改善することを目的に異なるポリエチレン (HDPE, LDPE) を添加した効果と、延伸性の発現メカニズムについて、高次構造の観点から評価した結果について報告を行った。Thumsorn (OA-05) は、ナノからマイクロサイズの種々の大きさの炭酸カルシウム (CaCO₃) の添加が、ポリ乳酸 (PLA) の結晶化促進と、可塑剤のブリード抑制与える影響について検討した研究について報告を行った。

本セッションで対象としていた材料は、ゴム、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂と種類が多く、着目する現象・構造も多岐にわたっていたが、成形を経て機能を発現する材料の設計という観点でまとめられており、最近の研究のトレンドであるといえよう。

* Tokihisa, Masayoshi
(株)日本製鋼所 広島研究所
広島市安芸区船越南 1-6-1 (〒736-8602)
masayoshi_tokihisa@jsw.co.jp
2012.11.1 受理

AWPP 2012 報告

Structure & Property (2)

村 上 裕 人*

1日目の Room A で行われた午後のセッションでの講演発表について報告する。本セッションでは、2件のキーノート講演と5件の一般口頭発表が行われた。

セッションの第1講演者として、Deakin University の Qipeng GUO 先生が、ブロック共重合体を基体としたナノ構造をもつ熱硬化性樹脂（特にエポキシ）の加工、自己組織化、そして強化についてキーノート講演 (Keynote 05) を行った。トピックが多かったため、ここでは項目のみを

羅列する。前半は、ブロック共重合体を基体としたナノ構造をもつ熱硬化性樹脂のデザイン、ブロック共重合体の自己組織化によるナノ構造と階層構造の形成メカニズム、ナノ構造をもつ熱硬化性樹脂中の結晶化速度におけるナノスケール制限効果について講演された。後半は、GUO 先生の最近の研究結果である反応性ブロック共重合体を修飾した熱硬化性樹脂の高配向ナノ構造形成、ブロックイオノマーを用いたナノ構造をもつ熱硬化性樹脂の新規作成方法、ナノ構造パラメータと破壊靱性の間の相関について講演された。

第2講演者のカネカの Yoshihara は、射出成形された六方晶形の窒化ホウ素粒子 (h-BN) を含む主鎖型スメクチック液晶ポリエステルの熱伝導性について発表した。射

* Murakami, Hiroto
長崎大学大学院 工学研究科物質科学部門
長崎市文教町 1-14 (〒852-8521)
hiroto@nagasaki-u.ac.jp
2012.10.17 受理

出成形時の剪断流動によって液晶ポリエステルのラメラ結晶が成形面に対して平行に配向し、ノーマル方向に液晶ポリエステル鎖が揃うため、ノーマル方向に高い熱伝導性 ($1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) が発現していた。また、h-BN と複合させるとその複合割合の増加と共に熱伝導性も増加し、さらに熱伝導性の向上はノーマル方向のみならず面内方向にもみられていた。この理由は、液晶ポリエステルが h-BN 間のよい熱導体として働いているためとしていた。

第3講演者の地球環境産業技術研究機構の Taniguchi は、室温で加工できる分解性ポリマーについて発表した。ソフトセグメントとしてのカプロラクトンおよび2種類のカプロラクトン誘導体 (エーテル系とスピロ系) とハードセグメントとしてのL-ラクチドの逐次開環重合から得られた3種類のブロック共重合体 (PCL-b-PLLA, エーテル系の PmCL-b-PLLA およびスピロ系 PDXO-b-PLLA) の、加圧下 (34.5 MPa) での圧縮成形について検討していた。結果として、全てのブロック共重合体で、それらのソフトセグメントとハードセグメントの組成が40~60 wt %の範囲の時、ハードセグメントの融点より低い温度で圧縮成形が可能であった。特に、PmCL-b-PLLA と PDXO-b-PLLA は、それらのソフトセグメントのガラス転移温度がそれぞれ -32 と -55°C であるため、室温で圧縮成形が可能であった。小角 X 線散乱測定から、これらのブロック共重合体は、常圧ではミクロ相分離構造を形成しているが、加圧下では相混合した構造に変化していることが示された。また、これらのブロック共重合体の力学強度が、組成、分子量、化学構造によって制御できることも報告された。

第4講演者の金沢大学の Hosoda は、スルホン酸化ポリスチレン (酸性型とセシウム塩型) とフッ素化ポリイソプレンのブロック共重合体イオノマー (s-PS-b-f-PI) のミクロ相分離およびイオンクラスター形成に対する溶媒と熱アニリングの効果について発表した。乾燥 THF 溶液から作成した酸性型 s-PS-b-f-PI のフィルムは、綺麗に揃った蜂の巣の様のシリンダー形状を形成していた。これは、両成分の THF への溶解パラメータに支配されているためである。また、THF 中ではスルホン酸基の電離が困難であることから、電荷を帯びていないブロック共重合体と同様の挙動を示していた。 120°C でアニールすると細切れに揃った構造に変化しており、イオン凝集が原因だと考えられている。THF/水 ($98/2 \text{ wt/wt}$) から作成したセシウム塩型 s-PS-b-f-PI のフィルムは、無秩序形態の f-PI 連続相とイオンクラスターを形成していた。 140°C でアニリング後も全く形態に変化がないことから、少量の水の添加がイオンクラスター形成と安定なミクロ相分離構造を作りだしていると考えられている。DMSO から作成したセシウム塩型 s-PS-b-f-PI のフィルムは明らかにラメラ構造を形成していた。DMSO 中で両成分ともほぼ同じ有効容積を持つためとしていた。 140°C でアニールするとイオンク

ラスター形成が促進され、これに伴いラメラの厚みも増加していた。

第5講演者の Advanced Composites, Inc. の Kobayashi は、ポリプロピレン基板上への塗料の付着メカニズムを明らかにする目的で、塗料の付着を促すポリエチレン-ポリプロピレンコポリマー (EPC) と塩素化ポリプロピレン (CPO) の結晶化形態を、原子間力顕微鏡を用いて検討していた。EPC 表面で結晶化した PP は約 80° の角度で網目状交差した形態をとっており、PP の結晶が α 型結晶であることが示されていた。CPO 表面には、PP シーケンス由来の紐状のラメラ結晶が観察されており、また、ラメラ結晶の成長は CPO の塩素化度が低いほど向上していた。塗装プロセスのベーキング温度が $80\sim 120^\circ\text{C}$ の範囲であるので、融点が 120°C 未満である PEC の PP シーケンスは軟化温度が 80°C 付近である CPO との相互拡散に適しているだろうと考えられ、EPC と CPO の結晶部位が塗料付着のメカニズムに関係していると結論づけている。

第6講演者の東京工業大学の Komiyama は、銀ナノインクと炭酸ガスレーザーを用いて PMMA 基板上に導電性焼結銀ナノインク部分を作成する技術とその最適条件について発表した。炭酸ガスレーザー照射によって得られた導電性焼結銀ナノインク部位の電気抵抗値は、塗布した銀ナノインク中に含まれる銀ナノ粒子の直径に依存し、銀ナノ粒子のサイズがより小さいほどその電気抵抗値が低くなっていた。また、導電性焼結銀ナノインク部位の電気抵抗値は炭酸ガスレーザーの強度にも依存し、レーザー強度がより高いほどその電気抵抗値が低くなっていた。しかし、レーザー強度が高すぎると過熱によって基板が損傷してしまうようである。本実験における導電性焼結銀ナノインク部位作成のためのレーザー強度と走査速度の最適条件はそれぞれ $240 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ と $20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ であり、この最適条件で得られた導電性焼結銀ナノインク部位の電気抵抗値は $36.1 \times 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ (バルクの銀より 22.5 倍大きい値) となっていた。

本セッションの最後の講演者として、Universiti Sains Malaysia の Z. A. Mohd Ishak 先生が、樹脂トランスファー成形によって生産した不織ケナフ麻繊維を用いた強化エポキシ複合材料についてキーノート講演 (Keynote 06) を行った。良質な不織ケナフ麻繊維マットを作成するため、ニードルパンチングのステッチ密度 (SD) と挿入深度 (PD) を種々変化させ検討を行っていた。結果として、SD と PD がそれぞれ 50 cm^{-2} と 1.5 cm の時、材料の屈曲性と破壊靱性を強める最適なインターロック量を与え、SD が疎で PD が浅い場合、インターロック量が減少し繊維の緻密な絡み合いができないためルーズなマットになっていた。逆に SD が密で PD が深い場合、繊維が次々に破断し、結果として材料の屈曲性と破壊靱性が減少していた。

以上のように、本セッションでは構造と性質に関する最近のトレンドを拝聴することができた。