東京農工大学工学部有機材料化学科 機能材料プロセス講座オープンラボ 斎藤拓研究室

斎 藤 拓*

1. はじめに

東京農工大学工学部は中央線の東小金井駅（東京駅から約35分）で下車、徒歩8分という交通の便のよい場所にあり、その利便性が民間企業との共同研究や交流に生かされている。本学には民間企業との共同研究を推進させるための「共同研究開発センター」やベンチャービジネスのシーズとなる独創的な研究を行う「ベンチャービジネスラボ」、さらには研究室の有するシーズと民間企業のニーズをマッチングさせる「リエゾン・コーディネーター制度」があり、産学連携活動に積極的に取り組んでいる。工学部有機材料化学科では化学合成や高分子物性などの基礎研究から光・電子機能材料などの応用研究に至る個性的かつ幅広い研究を行っており、数多くの企業と様々な分野で連携している。

2. オープンラボ

大学の門を入り樺並木、銀杏並木、桜並木を歩くと有機材料化学科のある5階建ての4号館にたどり着く。その4階に、面積が約400m²の機能材料プロセス講座オープンラボがこの7月に完成した。オープンラボには市原祥次教授、村瀬繁満教授、斎藤拓助教授の3つの研究室が入っている。各研究室は独立して研究を行っているが、各々が所有している実験装置はラボ内の共通の実験室に設置されている。実験室は物理実験室、化学実験室、成形加工室、機器室から成る。温調の必要な機器室以外の廊下側にはドアや壁がなく、学生たちが実験している様子を遠くからでも見ることができる。また、学生室にはドアがなく、研究室間の交流がしやすくなっている。市原研究室では20mm押出成形装置やDSC等によりフィルムの成形や熱分析など、村瀬研究室では溶融紡糸装置により作製された繊維の構造解析などに関する研究を行っている。

3. 主な研究テーマ

斎藤研究室は1999年9月に筆者が東工大から農工大へ異動して以来、ゼロからスタートした新しい研究室である。本研究室は「CCDカメラ装着型光散乱測定装置」、

「光増倍管装着型光散乱測定装置」、
「光変調素子装着型応力—複屈折同時測定装置」、
「デジタルカメラ装着型光学・偏光顕微鏡（オリンパス）」、
「長焦点デジタル顕微鏡（ハイロックス）」、
「超臨界場発生システム2台（50MPa用耐圧容器1台、20MPa用耐圧容器3台）（耐圧硝子）」、
「超臨界場観察用耐圧容器（耐圧硝子）」、
「小型混練射出成形装置」、
「誘電緩和測定装置（ソーラートロン）」、
「UVスペクトル測定装置（日本分光）」、
「走査型電子顕微鏡（日立）」、
「イメージングプレート装着型広角X線回折測定装置（リガク）」を所有しており、それらの装置をフル稼働させて、修士学生8人と学部学生6人と共に「ポリマーブレンド」、「非晶構造」、「結晶化」、「超臨界」の4つのテーマを柱に研究室の土台作りを行っている。

3.1 ポリマーブレンド

ポリマーブレンドの研究には主としてCCDカメラ装着型光散乱測定装置を利用している。本研究室の光散乱測定装置により、二次元光散乱像が3s間隔、一次元光散乱強度分布が0.2s間隔で高速時分割測定できる。また、コンピュータ自動制御可能な偏光板回転装置を装着しているので、Vv（偏光子と検光子の偏光方向が平行）光散乱とHv（偏光子と検光子の偏光方向が垂直）光散乱を0.3s間隔で交互に測定できる。Vv光散乱から液々相分離による密度揺らぎ、Hv光散乱から結晶化による光学異方性に関する知見が得られるので、Vv光散乱とHv光散乱の交互連続測定により、それらの分離評価が可能である。

非晶性高分子として知られているポリカーボネート（PC）にポリエチレンオキシド（PEO）をブレンドすることで、PCがわずかに数十秒で結晶化することをHv光散乱および偏光顕微鏡観察により見出している。PC/PEOブレンドは温度上昇に伴い一相→二相→一相へと相転移するループ型の相図を有し、その二相域でのみ結晶化する。また、その結晶化はスピノーダル分解と競争的に生じることを明らかにしている。臨界点近傍ではスピノーダル分解と結晶化の競争により、相互連結構造のPCリッチ相に沿って数珠状球晶が形成される（図1）。PC/PEOブレンド以外でも、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートにポリトリメチレンテレフタレートをブレンドすることで、結晶化速度が数倍から数十倍も速くなることを見出している。ブレンドにおける結晶化の誘発や加速はスピノーダル分解中のup-hill拡散を介した結晶核形成

* Saito, Hiromu
東京農工大学 有機材料化学科
東京都小金井市中町 2-24-16 (〒184-8588)
2001.9.1受理

頻度の増加による、スピノーダル分解と結晶化が競争的に進行することは、Vv 光散乱と Hv 光散乱の交互連続測定により得られる密度揺らぎと光学異方性の分離評価の結果から考察している。

ポリマーブレンドの液々相分離と界面でのイオン偏析を利用して、ポリマーコロイドのコア-シェル構造の制御を試みている。例えば、ポリビニルアルコール/水/塩ブレンドは、低温で相溶するが高温で液々相分離する下限臨界共溶温度 (LCST) 型の相図を有する。それを一相域から二相域に温度ジャンプさせると、スピノーダル分解による液々相分離が生じて、その後の相構造の界面でのイオン偏析により相分離が停止する。液々相分離とイオン偏析の速度論的な違いにより、球形から連結構造に至る多様な形体のコア-シェル構造を得ている。

二相系ポリマーブレンドの PC/変性ポリメタクリル酸メチル (変性 PMMA) ブレンドを延伸すると、偏光分離特性が得られる。偏光分離特性の発現は延伸方向とそれに垂直な方向の相間での屈折率差の違いによる。このような相間での屈折率差の方向依存性を有する二相系試料では四つ葉のクローバー型の Hv 光散乱像が出現して (図 2)、その散乱像の解析により相間での屈折率差の方向依存性を論じることができる。光散乱用加熱延伸器を利用した高温延伸中の光散乱像の追跡結果から屈折率差の知見を得て、偏光分離特性を得るための最適条件を探索している。

二相系ポリマーブレンドの PC/ポリメタクリル酸メチル (PMMA) ブレンドを延伸すると球形からフィブリル状へと相分離構造が変化して、白色からパール光沢へと光学特性が変化する。このような相構造の変化機構や相構造

図 1 PC/PEO 系における数珠状結晶

図 2 非晶性の二相系ポリマーブレンドを延伸して得られる Hv 光散乱像

と光学特性との関係を明らかにするために、熱延伸に伴う相構造変化の光散乱等による追跡や、透過・反射光強度の波長依存性に関する UV スペクトル測定を試みている。

3.2 非晶構造

本研究室の応力-複屈折同時測定装置 (図 3) により、フィルム試料の一軸延伸中、応力緩和中、クリープ中の応力と複屈折を 0.1 s 間隔で同時に測定できる。これらの測定結果から高分子の変形機構、分子運動、コンホメーションなどに関する基礎科学的知見が得られる。また、光変調素子の利用により数 nm という小さな retardation も検出できるので、低複屈折光学ディスク基盤材料の光学特性の評価にも用いることができる。

一般に、応力緩和過程において「ガラス転移領域」と「ゴム状平坦領域」の間に屈曲が現れる。ところが、複屈折緩和過程において、PMMA ではそれぞれの領域間に屈曲が現れるのに対して、PC では屈曲が現れない。両者の複屈折緩和挙動の大きな違いはガラス領域における変形機構の違いによる。応力緩和と複屈折緩和の重ね合わせ曲線を Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 式と修正ラウス式でカーブフィットすることにより「ひずみ」成分と「配向」成分への分離評価が可能になる。延性材料の PC では「配向」成分の分率が高く、ぜい性材料の PMMA では「ひずみ」成分の分率が高いことを明らかにしている。

側鎖にフェニル基を有するポリスチレン系のポリマーをガラス転移温度以下のガラス状態で一軸延伸すると、延伸に伴い複屈折が正から負へと変化するを見出している。また、ガラス状態での応力緩和中の複屈折が正から負へと変化するも見出している (図 4)。これらの結果は応力緩和中あるいは一軸延伸中の応力と複屈折の比が一定になるという光弾性則からの背異を意味し、それは応力緩和あるいは延伸中のフェニル基のコンホメーション変化による。コンホメーション変化が KWW 型の関数で表される緩和過程で、その緩和時間が 0.03 s と極めて長く、従来知られている β 緩和とは異なることを明らかにしている。

非晶の分子運動の評価に誘電緩和測定も利用している。一相系ポリマーブレンドの PMMA/ポリフッ化ビニリデン (PVDF) ブレンドにおける誘電損失の周波数依存性の Havriliak-Negami 式による解析から得られる緩和時間が熱処理時間に伴い長くなることから、熱処理に伴い秩序性の増加することが示唆された。この解析法の応用として、プラスチック成形品のような分子配向あるいは結晶化した

図 3 応力-複屈折同時測定装置

試料における非晶構造の評価が今後の課題である。

非晶構造の直接的な評価には微弱な散乱光を検出可能な光電子増倍管型光散乱測定装置を用いている。一相系ポリマーブレンドにおける Hv 光散乱強度が二乗平均光学異方性の加成値よりも大きく、それが温度の上昇に伴い低下することから、水素結合的な相互作用による局所的な秩序構造の形成が示唆された。また、高分子ガラスの physical aging に伴い Vv 散乱強度が増大することから aging に伴う密度揺らぎの増加が示唆された。

3.3 結晶化

結晶性ポリマーのブレンドや熱処理の違いによるナノメートル次元（例えばラメラ晶）の高次構造制御を試みている。例えば、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）を高温で等温結晶化させた後に降温させると既存の厚いラメラ晶の間に熱的に不安定な薄いラメラ晶が連続的に形成され、それに伴い Hv 光散乱強度は増加する。LLDPE に高密度ポリエチレン（HDPE）をブレンドして高温で結晶化させると、降温中の LLDPE ラメラ晶の形成が抑制されて、光散乱強度の増加する温度域が低温側まで広がることを見出している。それはラメラスタック間非晶領域中に存在する HDPE 鎖が LLDPE ラメラ晶の成長を抑制しているためと考えられる。それに対して、LLDPE/HDPE ブレンドを低温で結晶化させると、降温中に HDPE ラメラ間非晶領域に新たに LLDPE ラメラ晶が規則正しく形成された後に LLDPE ラメラ間非晶領域に LLDPE ラメラ晶が不規則に形成されることで、光散乱強度が降温中に増加した後に低下することも見出している。

光散乱を利用して配向結晶化挙動も調べている。ポリエチレンナフタレート（PEN）を熱延伸すると、低延伸では円形の Hv 光散乱像が現れるのに対して、高延伸では広角側のロッド状散乱像と小角側のストリークが重なった八つ葉状の散乱像が見出された。それらの光散乱像に対する修正 Hosemann 式による解析により（図 5）、低延伸では微結晶がランダムに配列しているが、高延伸で板状結晶の積層体が形成されて、延伸比の増加に伴い積層体中の板状結晶の数とサイズが増加して板状結晶間距離は短くなり、さらには積層体の配向度が高くなることを明らかにしている。応力測定可能な熱延伸器を利用した冷延伸あるいは溶

融せん断中の Hv 光散乱像の追跡結果から得られる応力一ひずみ挙動と高次構造形成の関係を調べている。

液晶性ポリエステルを熔融状態から温度ドロップして熱処理すると、単一のポリマーであるにもかかわらずスピノーダル分解による液々相分離が生じて、液晶相と非晶相の相互連結構造が形成されることを見出している。相互連結構造の形成に伴い、液晶構造の形成は途中で止まる。このような特異な高次構造形成は剛直分子鎖の排除体積効果によると考えられ、それを利用した高強度材料等の設計や結晶性ポリエステルとのブレンドが今後の課題である。

3.4 超臨界

上述のポリマーブレンドや結晶化などに関する基礎的な知識を活かして、ポリマーに超臨界流体を含浸させることによるポリマーの高次構造制御を試みている。本研究室では超臨界場観察用耐圧容器と長焦点デジタル顕微鏡あるいは CCD カメラ装着型光散乱測定装置を組み合わせた、「超臨界顕微鏡システム」あるいは「超臨界光散乱システム」を利用して、超臨界雰囲気下での結晶高次構造や多孔構造の形成過程を in-situ に追跡している。

ポリプロピレン（PP）を超臨界 CO₂ 雰囲気下で結晶化させることで、ドメイン内に一方向の光学異方性を有するモザイク構造が形成されることを見出した。モザイク構造を TEM 観察したところ、厚さ数十 nm のラメラ晶が数 μ m の長さにならって規則正しく平行に配列していることが明らかになった。また、その融点が大气圧下で得られるものに対して 10℃ 以上も高く、融解ピークが極めて狭くなることから、厚さが均一で厚いラメラ晶が形成されていることが示唆された。このような液晶性ポリマーに特有な高次構造が柔軟性ポリマーである PP において形成されることは、超臨界 CO₂ 雰囲気下で PP の分子鎖が剛直な熔融構造を有することによると考えられる。

PP/層状ケイ酸塩（clay）コンポジットを超臨界 CO₂ 雰囲気下で溶融結晶化させることにより、網目状あるいはフィブリル状の結晶高次構造を見出している（図 6）。それは超臨界 CO₂ 雰囲気下での伸び切りラメラ晶の形成と clay の結晶核剤効果によるものであり、clay 同士の間隔が数十 μ m と長いためにラメラスタック同士が衝突するまでにフィブリル状に結晶が成長すると考えられる。結晶化初期に多数の結晶核が形成された後に細長い棒状の結晶になり、それらが衝突するまでにフィブリル状に成長する様子を超臨界顕微鏡システムにより観察している。また、clay がナノ分散した PP/clay ナノコンポジットでは、PP ラメ

図 4 ポリスチレン系ポリマーの応力緩和中における複屈折緩和挙動

図 5 配向結晶化試料の Hv 光散乱像（計算結果）

ラ晶がナノオーダーの clay の間でしか成長できないために、光の波長オーダーでのラメラスタック構造が形成されず、光学異方性のほとんどない微細結晶が形成されることがわかった。このように、clay の分散状態の違いを利用した結晶高次構造の制御を可能にさせている。

図6 超臨界雰囲気下で得られる PP/clay のフィブリル状結晶

図7 PC と CO₂ のスピノーダル分解により得られた連結多孔構造

PC を超臨界 CO₂ 雰囲気下で熱処理すると、ポリカーボネートと超臨界 CO₂ のスピノーダル分解による液々相分離が生じることで相互連結構造が形成されることを見出している。相互連結構造を急冷・急速減圧により凍結することで、連結多孔構造を得ている（図7）。超臨界 CO₂ 雰囲気下での熱処理によりスピノーダル分解が生じることは、超臨界光散乱システムから得られる Vv 光散乱強度が時間に対して指数関数的に増加するという Cahn の線形理論で表されることから確認している。140℃ 付近ではスピノーダル分解による連結構造が形成されるが、180℃ 付近の高温では核形成・成長機構による球形の多孔構造が得られ、240℃ 以上の高温では多孔構造が消失することから、PC/CO₂ 系はループ型の相図を有することを明らかにしている。このような相図を利用した多孔構造制御が今後の課題である。また、ポリマー/無機ナノコンポジット中の無機物による液々相分離の抑制を利用した多孔構造制御も試みている。

これら超臨界に関する基礎科学的知見を実用面で生かすためには超臨界場での成形加工技術の確立が今後の課題であろう。超臨界場でのせん断、口金からの押し出し、フィルム成形などの過程が観察可能な小型超臨界せん断成形装置を試作中である。

4. おわりに

本研究室では、研究計画から実験結果の考察に至るまでのほとんどが学生の自主性に委ねられている。ゆえに、上述の研究内容は2年間一緒に研究を行ってきた研究室所属学生の能力と熱意によるものである。最後に、山形大学の井上隆教授、東京農工大学の宮田清蔵学長をはじめ、本研究室の立ち上げにご支援頂いた方々に心から感謝致します。