

第4回討論会レポート

2013年3月21日（木）開催

東京工業大学 大岡山キャンパス 南8号館623号室

第4回討論会を3月21日に開催しました。多数のご参加ありがとうございます。今回も、充実した討論、交流ができました。

当日の講演、発表をレポートします。

<講演1> 「高圧二酸化炭素処理した結晶性高分子の構造と物性」

東京工業大学 大学院理工学研究科 浅井 茂雄 氏

超臨界二酸化炭素(scCO₂)は不燃性、低毒性、低コストおよび回収・再利用が可能であり、環境に優しい新たな媒体として注目されている。

浅井茂雄先生は scCO₂ や高圧 CO₂ 雰囲気という特殊な条件下で高分子を結晶化させた時の結晶化挙動、結晶高次構造形成、それにより発現する興味深い物性について研究を紹介した。講演では scCO₂ 処理したポリエチレンナフタレート(PEN)、植物由来で生分解性を有するポリ-L-乳酸(PLLA)および PLLA ベースのポリマーブレンドを高圧 CO₂ 処理し、その構造と物性、高次構造と発泡挙動の関係について説明した。

広角X線回折より冷結晶化および scCO₂ 処理 PEN フィルムの結晶化度と熱処理温度の関係から scCO₂ 処理フィルムでは T_g が 50°C 低温側にシフトすること、小角X線散乱より両試料の長周期、ラメラ厚は scCO₂ 処理フィルムでは長周期、ラメラ厚とも冷結晶化フィルムより小さく微細な結晶高次構造を有することを示した。又処理方法によらずラメラ厚は処理温度の低下に対して、ほぼ直線的に減少するという重要な実験結果を得た(図1参照)。光散乱測定より PLLA では CO₂ 処理温度が 15°C より高温では球晶が形成され低温ではナノオーダーの棒状又は板状の微結晶が形成され、大きな破断歪を有する透明な結晶化 PLLA フィルムが作製できることを示した。このような条件では従来報告されている α 晶や α' 晶とは異

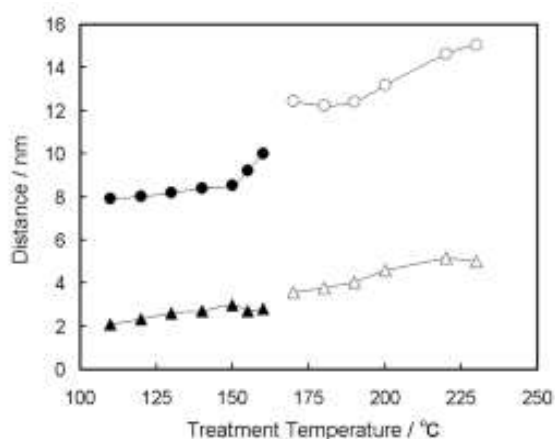


図1 scCO₂処理したPENフィルムの長周期(●,○)、ラメラ厚(▲,△)と処理温度の関係(●▲: scCO₂処理, 20MPa, 90分; ○△: 冷結晶化, 90分)

なる結晶系（ α ”晶）が形成され α ”晶は CO₂ 処理中に形成された PLLA と CO₂ とのコンプレックスから処理後に CO₂ が脱離してできた歪んだ α 晶であり Tg 付近の温度で α 晶に転移することを明らかにした。又一般的に結晶性高分子では結晶化の影響により均一な微細発泡は困難であるが、PLLA や PLLA/PMMA ブレンドでは低温での高圧 CO₂ 処理により微結晶が均一分散した高次構造が形成されることから均一な微細発泡が可能であることを実証した。

<講演 2> 「弾性混練法による CNT セルレーション複合材料設計と応用」

信州大学地域卓越研究室 特任教授 野口 徹 氏

1970 年代後半に発見され、2000 年代にはナノテクのキーマテリアルとして注目を集めてきた CNT（カーボンナノチューブ）は、期待されている割には実用化の実績に乏しかった。その要因の一つとして CNT は凝集しやすく、分散制御が難しいことが挙げられる。

野口先生のプロジェクトではゴムを用いた弾性混練法によって、CNT 凝集塊の解繊、ナノ分散制御技術を開発した（図 1 参照）。弾性混練法によって得られた CNT/ゴム（Elastomer：天然ゴム、フッ素ゴム等）複合材料は細胞（Cell）に例えられるゴムナノ粒子の周囲をひも状の CNT が取り囲む“セルレーションモデル”の構造（図 2 参照）を有し、このような構造上の特徴によって CNT/ゴム複合材料は耐熱性、弾性率に優れ、石油などの資源探査・掘削用シール材、流体制御シール材等に実用化が始まり、世界中の油田で革命を起こしつつある状況が解説された。



図 1 CNT の解繊、ナノ分散制御

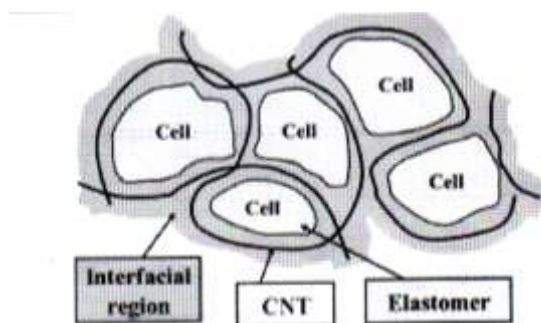


図 2 “セルレーションモデル”

<製品・技術紹介> 「バイオマスナノファイバー「BiNFi-s」(ビンフィス)」の特性と応用事例」

㈱スギノマシン 新規事業開発本部 小倉 孝太 氏

化石燃料など従来資源の枯渇予想、また環境問題への対応から、地球上に豊富に存在するセルロースやキチン、キトサンなどバイオマス資源の有効利用が急速に進められている。バイオマスナノファイバーは、高強度、低熱膨張、軽量、高い比表面積など優れた特徴を持っているが、その実用化はセルロースからバイオマスナノファイバーに至る解繊処理が難しい、コストがかかり過ぎ生産効率が低いことが大きな課題となっている。

㈱スギノマシンでは自社の持つウォータージェット技術を応用したバイオマスナノファイバーの

製

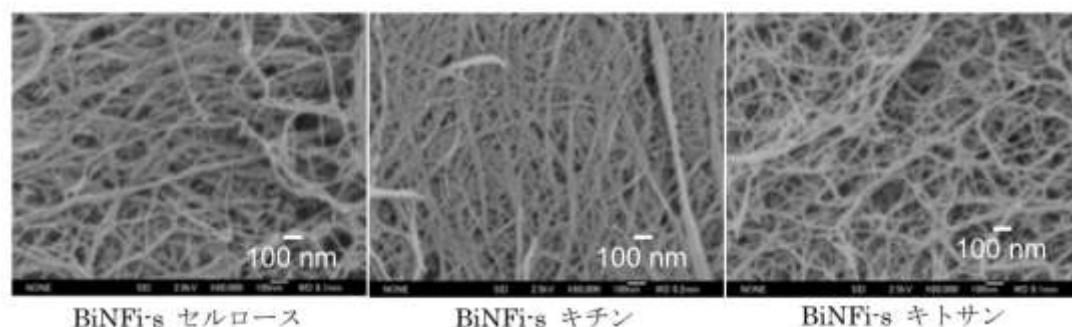


図1 BiNFisのFE-SEM画像

造技術を開発した。バイオマスを水に分散後、超高压で噴射し、原料同士を衝突させることでナノファイバーを製造する手法である。本講演では、その製造方法の概要、さらに販売を開始したバイオマスナノファイバー「BiNFis」(ビンフィス)の特徴および応用事例について紹介された。

いずれの原料もナノファイバー化前の粒径はマイクロオーダーであるが、処理後のBiNFisは、繊維径20~50nm、アスペクト比100以上のナノファイバー構造を示している。比表面積は処理前の100~200倍にも達する。

プラスチックコンポジット用フィラー、導電補助剤、また、低濃度で幅広い対象物に対して高い分散安定性を示すことから分散安定剤として、さらに食品、化粧品、医療・医薬品など幅広い分野で応用が期待される。

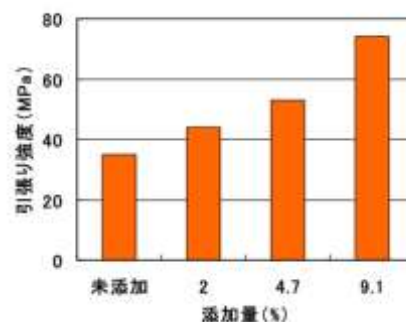


図2 BiNFisセルロース添加PVAフィルムの引張り強度

<発表>

1. 「ゼラチン/ポリウレタンの高次構造と機能性」

東京農工大学農学部 野村研究室 鈴木 拓馬 氏

ゼラチンは動物の骨・皮などに含まれるコラーゲンを煮て水溶性たんぱく質としたもので、温湯に溶け、冷却すればゼリー状に固まる。食用のほか局所止血剤や細菌類の培養基、写真感光膜などに用い、にかわとして接着剤として使用されている。近年、製革の製造工程から発生する副産物の処理のため屑皮や裁断革の有効利用や写真用フィルムの需要の急減などの問題を解決するためゼラチンの新たな利用用途の開発が求められている。

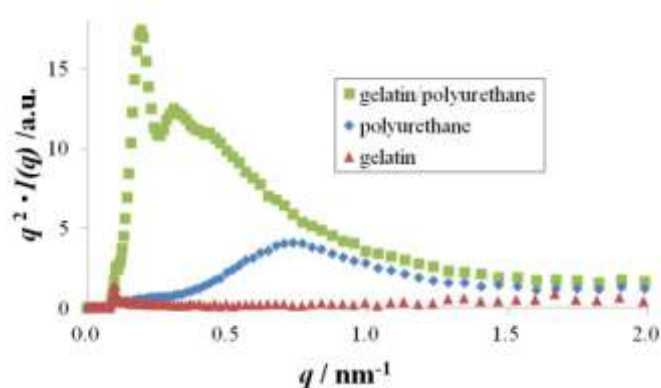


図1 小角X線散乱の解析結果

鈴木拓馬氏はゼラチンの新たな有効利用方法の開発を目的として、ゼラチンとポリウレタンをブレ

ンドし、付加価値を持たせたフィルム状のプラスチックを創製した。ブレンドフィルムの引張試験、小角X線散乱、ゼラチン溶出試験、吸水試験、生分解特性、金属イオン吸着特性を行った。このゼラチン/ポリウレタンブレンドフィルムの力学特性はゼラチンおよびポリウレタンフィルムとは大きく異なり、ウレタンフィルムと比べ高い弾性を示した。小角X線散乱による構造解析から、ゼラチンを混合することによりウレタンのハード相間の距離が広がり、ハード相間にゼラチン分子が入り込んでいる構造をとっている事を明らかにした。(図1参照)

この高次構造に由来してブレンドフィルムが、水分吸水特性、土壌中での生分解性、金属イオン吸着特性を有していることを確認している。創製されたブレンドフィルムの吸水特性から美容用保湿シート・フェイスパックや創傷被覆材への利用、土壌での分解性や肥料効果があることから、農業用のマルチシートへの応用が期待される。

2. 「ナノマトリックス構造を有する天然ゴムの動的粘弾性」

長岡技術科学大学大学院河原研究室 小杉 健一朗 氏

脱蛋白質化天然ゴムラテックス(DPNR)にスチレンをグラフト共重合して得られる脱蛋白質化天然ゴム-ポリスチレングラフト共重合体(DPNR-*graft*-PS)は、平均直径約 1 μm の天然ゴム(NR)粒子が厚さ数十 nm の PS マトリックスに分散しているナノマトリックス構造を形成していることが既に明らかにされている。

このナノマトリックスを有する天然ゴムの粘弾性特性を、少量成分の PS が多量成分の NR マトリックスに海島構造で分散している DPNR/PS ブレンドの粘弾性特性と比較した結果が報告された。

貯蔵弾性率(G')の 10Hz での温度依存性測定結果(図参照) および移動因子の温度依存性測定結果より、ナノマトリックス構造を有する DPNR-*graft*-PS の動的粘弾性は少量成分のマトリックス高分子と多量成分の分散質高分子の両方に支配されることが明らかにされた。

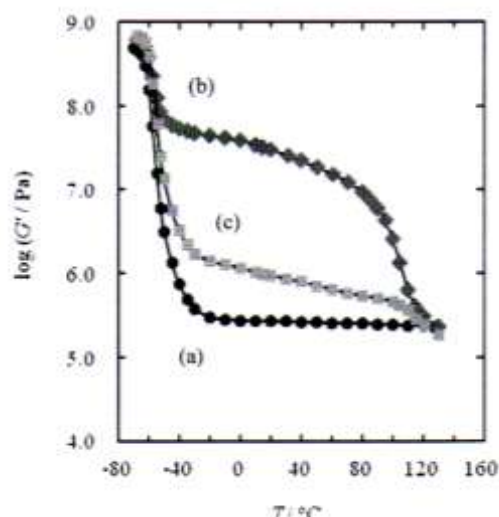


図 貯蔵弾性率(G')の 10Hz での温度依存性測定結果
(a) DPNR, (b)DPNR-*graft*-PS
(c)DPNR/PS blend

終了後の交流会は、多数の参加がありました。講師を囲んで密度の濃い討論、技術・研究開発にまつわる様々の議論で盛り上がりました。