精密高分子加工による新たなプラスチック・複合材料の創製

Development of New Plastics and Its Composites According to Precision Polymer Processing

~ Introduction of Polymer Precision Processing Laboratory ~

はじめに

伊藤研究室はこれまで主に高分子・繊維材料の成形加工について研究を行ってきた。これら材料の成形加工は非常に複雑な加工プロセスであり，溶融および固体材料特性，高次構造解析なども理解する必要があり，その研究対象は幅広い。成形加工という「ものづくり」のためには，使用する材料の様々な特性，最適な加工法，要求機能を実現する形状や物性などの評価，物性を決定する内部および高次構造解析などが必要不可欠である。このため，各ステージの基礎知識，総合的に判断できる理解力が必要であり，これら幅広い知識が新たな「ものづくり」を生み出す創造性にもつながると信じている。ここでは，ナノ・マイクロ成形加工および高分子ブレンド・複合材料についての最近の研究成果ついて紹介する。

ホットエンボスもしくはロール・ツー・ロール（RtR）ナノインプリントによる微細構造形成

近年，ホットエンボスやナノインプリントによる微細転写成形の研究は，より最終製品や応用部品を意識した内容が多く，電子デバイスや太陽電池部材の適用に関して報告もなされている。我々の研究グループは，熱式 RtR プロセスによって連続的に回折格子などの微細転写成形を行うとともに，様々なポリマーフィルムの構造・物性を評価している。一例として，粘度の異なるポリカーボネート（PC）の連続転写成形の場合，低粘度 PC の使用や高インプリント温度の条件によって，微細転写性が向上することが示唆された。また，得られたフィルムの複屈折計測を行った結果，フィルムのエッジ部分ではネッキングによってフィルム厚みが増し，光学異方性も高くなることが分かった。さらに，フィルムとロールの間でのせん断応力によっても複屈折が高くなった。

UV 式 RtR に関して，UV 樹脂の硬化挙動は連続プロセス時の樹脂・金型ロールとの付着を含む，様々な離型不良に対して重要な因子となる。連続プロセス課程の UV 硬化挙動や反応挙動を詳細に調べる必要がある。RtR 方式の UV ナノインプリントにおいて，離型が可能な操作条件を導出する方法を確立するため，その第一段階として，組成の明らかな UV 硬化性樹脂を用いて，UV 式 RtR ナノインプリント装置で作製された樹脂フィルムの反応率および押込表面弾性率と，ライン速度（照射時間）の関係について調べている。ライン速度 0.5，1.0m/min と比較的遅い場合は，光源の出力に関わらず十分反応し，硬化したため脆くなることも分かった。また，反応率が高いほど押込表面弾性率は増加するが，これらは照射強度，照射時間，照射量にも関係することを明らかにした。

直接表面加工もしくは精密射出成形による微細転写と表面機能制御

一般的に，射出成形では生産性を優先的に考えるため，金型温度をできるだけ低く設定する。しかし，プラスチック成形品の表面転写性を考えた場合，溶融樹脂が金型表面に接触した時点で固化してしまうため，その後の保時圧力では微細形状への流入が完全に行われず，転写不良が生じる。さらに射出成形の場合は，樹脂の流動を伴うため，成形品のゲート付近と流動末端部では樹脂にかかる圧力が均一ではない。転写性は樹脂の粘度と圧力の関係で，ある程度決定すると考えられている。特に，金型内キャビティが薄い（薄い製品厚）場合，せん断発熱が大きくスキン層の発達を抑制することができるとともに流動中の圧力も上昇する。

我々のグループは，精密機械加工や自己組織化を利用した金型技術とその加工技術について系統的に研究を行っている。医療，美容分野では様々な材料でマイクロニードルアレイの作製が検討されている。特に，生体適合性材料で作製したマイクロニードルアレイは、針が皮膚内に残留しても炎症が起こりにくく，比較的低侵襲である。これまで我々の研究室では，精密射出成形および熱インプリント法を用いてマイクロニードルアレイの作製を行い，構造物性を評価してきた。射出成形により作製された約 100μm 径で，内径約 30μm 孔のマイクロニードルアレイを作製した場合，成形品作製時間が長時間を要するという問題があり，現在は微細構造を連続で転写させる熱式ロールインプリント法によりフィルム上に様々な微細構造を付与する基礎検討を行っている。

また，特に最近，アルミニウム陽極酸化（AAO）膜を用いて，微細転写成形をホットエンボスもしくは射出成形を行い，ナノ構造の微細転写を実現している。AAO ナノ多孔の直径を 200nm から 50nm まで変化させて，様々なサイズのナノ微細転写を行った。成形品全体を均一に転写することは難しいが，50nm 径のナノ微細構造が転写されている様子が伺える。また，図３には，アルミ基板にマイクロスケール（約 50μm）とナノスケール（約 200nm）の階層構造を付与し，そのテンプレートを用いてポリスチレン（PS）へ微細転写を行った製品の表面構造を示す。成形条件を最適化することで，純水との接触角を 160°以上に制御することが可能であり，またその安定性は２ヶ月以上を実現した。

マイクロ・ナノ微細転写成形を利用した応用として，異種材料との接合技術が挙げられる。特に金属材料と樹脂の接合技術は，電子部品や自動車部材など様々な部材の軽量化，機能化を実現する技術として注目されている。我々は，様々な結晶性樹脂，非晶性樹脂，さらにはエラストマー材料と，金属材料の接合挙動を評価している。レーザー照射によって表面に微細な凹凸が刻まれた金属板を射出成形機にてインサート成形することで樹脂/金属複合材を作製し，成形条件が樹脂/金属間の充填状態と，その接合強度に及ぼす影響について

調べている。具体的には，結晶性樹脂 PBT や PPS，非晶性樹脂 PS や ABS を用いて評価を行った。凹凸微細構造を有する金属板を用いてインサート成形を行い，その転写成形後に剥離強度と転写性の関係を系統的に評価した。金型温度を最適に設定し，金属表面の微細構造へ樹脂を流動させて，金型微細構造の深さへの流入率（転写性）を約 40%以上に実現することで，金属板からの界面剥離ではなく，樹脂の母材破壊が生じることが分かった。

マイクロスケールの微細転写成形における樹脂と金型の離型挙動については多くの報告がなされてきた。我々は最近，ナノスケールの精密転写射出成形において，そのナノ形状転写性と離型性の関係を調べている。ここでは，蛾の目（モスアイ）構造有するスタンパを用いて微細表面転写を行い，様々な材料の表面転写性と離型時の突出し力の相関を議論した。さらに，通常の鋼材金型構造と断熱構造金型を比較して，その相違を議論した。これらの結果，鋼材金型，断熱金型どちらも転写率が増加するにつれて，突出し力が増加する正の相関があることが分かった。また，断熱金型を用いて成形した場合，鋼材金型に比べて高い転写率となるが低い突出し力になることを示した。断熱金型，鋼材金型において全体的に同程度の転写率の場合，突き出し力は断熱金型の方が小さい。この理由を明らかにするため，AFM を用いて転写構造の形態を詳細に測定した。低 Tg 材料の転写率は，高 Tg 材料に比べて，一般的に高いことが分かっている。しかし，転写率を同程度 30%時における材料間の比較からは，低 Tg 材料では構造幅が狭くなっていることが分かる。ここで，点線が金型形状，実線が構造形状を示す。ガラス転移点が低い材料は，同じ設定金型温度では固化速度が遅くなり，冷却固化中に樹脂内の残留応力が緩和され，冷却固化後の弾性回復が小さくなる。そのため，金型と樹脂の間の摩擦が小さくなり，結果として低い突出し力になると考えられる。さらに，断熱金型で成形したナノ構造の形状（幅）は，鋼材金型で成形した形状幅に比べて狭くなっていることが分かった。断熱金型は熱伝導率が低く，金型内の樹脂冷却速度が鋼材金型に比べて遅くなるため，冷却固化中に樹脂内の残留応力が緩和されて冷却固化後の弾性回復が小さくなると思われる。そのため，金型と樹脂の間の摩擦が小さくなり，結果として低い突出し力になると考えられた。

<u>新規加工プロセスによる高分子ブレンドおよび複合材料の機能化</u>

プラスチック製品は高機能化、多機能化に伴い、様々な産業分野で用いられており，これまでに単一の高分子では得られない性能を二種類以上の高分子をブレンド・アロイ化することで賦与する検討が行われている。

我々も様々なポリマーの組み合わせおよび特殊混錬技術によって新たなポリマーブレンドの創製を行っている。この結果，より延性破壊を示し，機械特性が格段に向上した報告も行ってきた。特に，PA6 の軽量化，低コスト化，吸水率の改善および機械特性の向上を目

的とし，安価で軽量な結晶性高分子であるポリプロピレン(PP)を用いて，新規溶融混練方法である高せん断加工技術や８軸溶融混練技術により，PA6/PP アロイ材料への影響を評価してきた。ポリマーブレンドのモルフォロジーの SEM 観察から，２軸混練では 10μm～30μm 程度，また高せん断加工においても 10μm～20μm 程度の粗大な PP ドメインを確認した。一方，８軸溶融混練においては，PP ドメインが 5μm 程度で分散されており，さらに相溶化剤（PP-g-MAH）を添加することでより微分散を促進させることが示唆された。これら新たなポリマーブレンドの各種機械特性も詳細に調べており，自動車部材や新たな機能部材への適用を模索している。本研究の一部は，総合学術会議・イノベーション会議により制度設計された革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)・伊藤耕三 PM（超薄膜化・強靭化「しなやかなタフポリマー」の実現）により，国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）を通して委託されたものである。

さらに，繊維強化複合材料の基礎研究としては，炭素繊維もしくはガラス繊維強化複合材料の基礎物性，さらに熱可塑性樹脂をマトリクスに用いた繊維強化材料の作製と評価を系統的に行っている。特に最近，ε-カプロラクタムを出発原料とした現場重合型樹脂反応成形（RTM）を行い，成形品を作製し，その高次構造と物性評価を行った。その結果，DSC 測定と曲げ試験により，成形品の曲げ弾性率と曲げ強さは結晶化度が関与していることが示唆された。また、アニール処理により弾性率と曲げ強さを著しく増加させられることが明らかになった。モノマー溶融温度の違いによる結果も併せて示すが，炭素繊維強化複合材料ではガラス繊維強化複合材料と比べて，同程度の結晶化度でも高い物性値を示した。さらに，これらの新規複合材料と金属等の異種材料の接合技術に関して，その接合メカニズムや新規プロセスの提案を行っている。

まとめ

微細転写成形技術は，様々な電子デバイス，バイオデバイス，記録媒体への応用，光学素子や MEMS などの素子基板作製技術として注目されている。特に，環境・エネルギー，情報通信，バイオ・医療などの応用分野において，これらの各分野を支える要素技術として，ナノ加工技術，ナノ計測技術，シミュレーション技術が挙げられている。しかしながら，ナノインプリント技術や精密転写技術は個々の用途やコストに合わせた開発展開が必要であり，未だ不十分な点もある。そのため，金型加工，材料，加工技術などの原理を相互に関連して理解する取り組みが重要となる。また，新規加工プロセスより，材料のナノ・マイクロスケールの構造制御による新機能化も熱望されている。これらの成形技術は様々な要素技術から成り立っており，系統的な議論が必要であり，今後とも継続的に取組み，新材料および加工技術の提案を通じて，新素材創製，さらに最終的には産業創成に寄与したいと考えて

いる。
　本研究は，多くの伊藤研究室の卒業生，学生およびスタッフによるものである。ここに謝意を表する。