

テネシー州立大学材料工学科建物

## テネシー大学高分子化学 & 工学分野の研究活動

J.E. Spruiell\*1・(訳) 金井俊孝\*2

テネシー大学はアメリカの東南部に位置し、アトランタから北西に車で4時間ほどのノックスビル市にある。この町の人口は約18万人で、そのうち学生、教職員が3万人強を占める、大学を中心とした町である。また、この町は、世界大恐慌の時、ルーズベルト大統領が国家的大事業としてテネシー川流域の統合治水事業を行ったTVA (Tennessee Valley Authorities) の根拠地でもある。

緯度は東京とほぼ同じで、気候は温暖、東にアパラチア山脈のスモークマウンテン国立公園があり、町の周囲には川幅の広いテネシー川が流れ、また多くの湖に囲まれ、非常に風光明媚なところである。アメリカ南部の小都市であり、治安に関しても問題のない住みやすい町である。

筆者(金井)は、1981年から1983年の2年3か月の間、テネシー大学の当時の高分子工学科にフィルム成形加工の研究で留学していたが、その頃は高分子物性や成形加工の研究が活発に行われていた。今年の8月末、テネシー大学を訪問し、材料工学科の主任教授であるSpruiell教授に、最近の研究活動の紹介および新設の研究棟を含めた全研究センター内の案内をしていただいた。Spruiell教授の筆によるテネシー大学の高分子研究を中心とした活動内容を以下に紹介したい。

### 1. はじめに

テネシー州立大学ノックスビル校(UTK)は、アメリカ合衆国の最も古い高等教育機関の一つで、その起源は1794年にさかのぼる。当時、テネシー州は連邦領で、2年後に州になったが、その連邦領の知事であるWilliam Blountに敬意を表して、Blount大学と名付

けられた。1879年に州の立法機関により、新しくテネシー州立大学と改称された。現在、テネシー州立大学ノックスビル校は、26000人の学生と300以上の学位を授与する大学となっている。

UTKの高分子工学科は、1967年にJames L. White教授が化学工学科教授に就任後、高分子工学および高分子化学分野の教授に呼びかけて新しく組織された。設立当初には、レオロジーや高分子の構造解析で有名なD.C. Bogue教授やJ.E. Spruiell教授がいた。高分子工学科の学位は、1975年に正式に承認され、E.S. Clark教授とJ.F. Fellers教授が新たに加わった。

1983年にアクロン大学で高分子工学科を設立するため、White教授がテネシー大学を去った後、高分子工学科は金属工学科と統合し、現在の材料工学科に新しく名称変更された。UTKの高分子化学&工学は、1つの研究分野にとどまらず、化学、機械工学、材料工学および繊維工学の4つの分野に分かれており、また、2つの主要な研究センターを有している。その2つのセンターとは、材料工学センターと繊維&不織布開発センターである。材料工学センターは、高分子だけでなく金属およびセラミック等、すべての材料の加工をカバーするテネシー州/産業サポートセンターとなっている。

繊維&不織布開発センター(TANDEC)は、合成樹脂を原料としてメルトブローやスパンボンドなどのプロセスによって製造された不織布に重点を置いた研究を行っている。このセンターは、エクソン化学を代表とする多くの不織布メーカーや州政府によってサポートされている。

### 2. 主な研究エリア

表1は主要な教職員とその研究分野を簡潔にまとめたものであり、UTKのプログラムは4つから成り立っている。

それは、(1)高分子形態学、結晶学、(2)高分子加工、(3)高分子ブレンドと複合材料、(4)不織布の4つ

\*1 J.E. Spruiell

Department of Materials Science and Engineering,  
University of Tennessee  
Knoxville, TN 37996-2200, USA

\*2 Kanai, Toshitaka

出光石油化学㈱ 応用研究所  
市原市姉崎海岸1-1 (〒299-0193)  
1998.11.2 受理

Table 1 Polymer science and engineering faculty at UTK and their primary interests

Department	Faculty name	Faculty rank	Primary interests
Chemistry	Spiro Alexandratos	Professor	Design of polymer supported reagents
	Mark Dadmun	Assistant Professor	Polymer blends, applications of neutron scattering
	T. Francon Williams	Professor	Polymerization
	Bernhard Wunderlich	Professor	Thermal analysis, structure of the polymer solid state, nanophases
Materials science and engineering	Roberto S. Benson	Associate Professor	Biomedical materials, blends, composites
	Edward S. Clark	Emeritus Professor	Polymer crystallography, high strength fibers
	Jack F. Fellers	Professor	Composites
	Marion G. Hansen	Professor	Polymer processing, rheology
	Kevin M. Kit	Assistant Professor	Mechanical properties of polymers, polymer blends
	Paul J. Phillips	Professor	Morphology and crystallization kinetics
	Joseph E. Spruiell	Professor	Processing/structure/property relationships, fiber and film processing
Mechanical engineering and engineering science	Madhu S. Madhukar	Associate Professor	Composites
	Mancil W. Milligan	Professor	Melt blown nonwovens
	Y. Jack Weitsman	Professor	Composites
Textile science	Gajanan Bhat	Assistant Professor	Fiber formation, spunbond processing
	Randall R. Bresee	Professor	Characterization of nonwovens
	Sanjiv R. Malkan	Res. Assoc. Professor	Spunbonded and melt blown nonwovens
	Peter P. Tsai	Res. Assoc. Professor	Wetting and filtration efficiency of nonwovens
	Larry C. Wadsworth	Professor	All aspects of nonwovens

である。

これらのプログラムは相互に関係している部分もある。例えば、不織布または高分子加工に分類されるメルトブローおよびスパンボンド不織布の加工研究などである。

研究の分野の中から、現在進行中の研究のいくつかを簡単に紹介したい。

### 2.1 高分子形態学と結晶学

Bernhard Wunderlich 教授と数人の博士号を有する研究スタッフや大学院生からなる研究グループは、線状高分子の固体状態の研究をしている。

研究内容は、構造解析、モルホロジー、マクロなコ

ンホメーションやその動き、熱力学と機械的特性などである。特に興味をひくのは、高分子の微細な相構造 (nanophases) と中間相 (液晶, プラスチックの結晶, 立体配置的に不規則な結晶) の研究である。

この研究において、鍵を握るのは、熱量測定 (温度制御可能な DSC, 断熱熱量測定と原子間力顕微鏡—チップ温度の変調に基づいた微量熱量測定など) をベースとした機器である。

さらには、固体 NMR, 原子間力顕微鏡, 単分子分析, X 線回折技術がある。数学的モデルは、非可逆熱力学と分子力学シミュレーションを使って開発されている。また、オークリッジの国立研究所の高分子グル

ープ (Noidh 博士, Sumpter 博士, Habenshuss 博士, Annis 博士) や世界中の多くの研究者 (B. V. Lebedev, Nishny Novgorod 大学, ロシア; H. Bu, Fudan 大学, 中国; H. Baur, BASF, ドイツ; Kreitmeier 博士, Regensburg 大学, ドイツ) らとの共同研究が行われている。

新しい研究開発の内容は、

- 1) 高分子中のナノメートルレベルの相分離の研究 (過去 8 年間にわたる)
- 2) 2000 年に向けて、高分子材料の熱容量のデータベース ATHAS の更新、インターネットによる簡単なアクセスへの変更も含む
- 3) 生体高分子を含む新しい高分子の解析
- 4) 温度調節熱量計とマイクロ熱量計、後者は 1  $\mu\text{m}$  以下の解像度を有する

Paul Phillips 教授は、20 年以上にわたって高分子のモルホロジーと結晶化を制御する分子ファクターの研究をしている。彼は、結晶化過程における高圧力下の影響を広くにわたって研究をしている。最近の研究は、アイソタクチックポリプロピレンのモルホロジー、フェーズ安定性、結晶化動力学、低密度オクテン共重合ポリエチレン (LLDPEs) の平衡融点とモルホロジーの観察、およびナイロン 6 のランダム共重合ポリマーの結晶化における高圧力下の影響などに関するものである。

新しい技術として、Spruiell 教授と学生らは冷却速度約 5000°C/min での高分子の結晶化動力学の研究をしている。これは通常の DSC を使って測定できる最大の冷却速度より 2 オーダー速い速度である。

この技術は、偏光顕微鏡を使用しているが、サンプルの温度を急速に変化でき、また注意深く観察できるようになっており、現在、多くの加工条件で重要な冷却条件の下での結晶化を調べる手掛かりとして多くの高分子に適用されている。

高分子材料として、ホモおよび共重合ポリプロピレ



図 1 執筆者の Spruiell 教授 (左) と訳者の金井

ン、高密度ポリエチレン、ナイロン 6, 66, 脂肪酸ポリケトン (Shell's Carillon 樹脂) などを検討している。

## 2.2 高分子加工

この分野の研究活動は、繊維およびフィルム成形から不織布の成形、さらには、反応器、押出機ラインや他のプロセスのオンライン計測技術に及んでいる。後者の研究は、Marion Hansen 教授によって進められている。彼の研究グループは、化学および重合過程のオンライン計測技術を開発することを目的にしている。最終的には、高度な分光分析法を駆使し、フィードバック制御ができる分子ベースのオンラインプロセス計測を開発することである。

過去 10 年間において、この研究は重合反応器と押出機に直接据えつけることができる光ファイバプローブの生産に寄与してきた。これらのプローブは、最大の温度 325°C、圧力 2000 psi でも操作できる。この成果は、クローズドループフィードバック制御により、共重合体を製造する際の共重合体比を制御する商業用の重合反応器に活用されている。

現在の研究プロジェクトは、

- (1) 溶融樹脂流動過程の高分子添加剤の紫外線インライン光ファイバ分光測定
- (2) 溶融樹脂流動過程の高分子組成物とレオロジー関係の近赤外インライン光ファイバ分光測定
- (3) 溶融樹脂流動過程の高分子組成物とレオロジー関係のインライン分極ラマン分光測定
- (4) バッチエマルジョン重合のインライン光ファイバラマン分光測定
- (5) 溶融樹脂流動過程の高分子組成とレオロジー関係のインライン光ファイバの近赤外偏光分光測定

Spruiell 教授は繊維とフィルムの成形におけるオンライン構造形成に関する研究で著名な研究者の一人である。彼の研究は、成形加工条件と成形品の構造と物性に関する研究に重点が置かれている。最近の研究活動は、インフレーションフィルム成形過程の理論解析や、チーグラナーナツタ触媒とメタロセン触媒ポリプロピレンの加工-構造-物性の関係の比較についての詳細な研究である。この後者の研究は、融点、結晶化、溶融紡糸や不織布の成形過程の両者の成形性や物性の差やその差の生じる原因究明を目的としている。

他の最新の研究は次のような内容である。

- (1) ポリ L-乳酸の高速紡糸の研究
- (2) ポリケトン樹脂の溶融紡糸と延伸の研究

ポリ L-乳酸は、再生可能な資源 (コーン) から作られており、生分解性が重要とされる分野に応用できるポテンシャルをもっている。ポリケトンの研究は、高

張力高弾性繊維の製造、および射出成形のような成形過程での結晶化過程を理解することに重点を置いた研究がなされている。

R. R. Bresee 教授と M. W. Milligan 教授は、チームを組んでメルトブローのウェブで問題となる shot 形成のメカニズム、発生原因の究明について検討している。メルトブローのウェブは非常に細いフィラメント（主に直径が 1~5  $\mu\text{m}$ ）を製造する押出成形であり、ノズルから押し出された溶融樹脂が高速熱風により細化し、回収装置の上にウェブが堆積する。shot とはメルトブローのウェブの中に時々存在する非繊維状の塊部分を意味している。Bresee 教授は、コンピューターベースの定量的な顕微鏡技術を開発し、shot のサイズ、形、数およびウェブの中の位置を特定する研究をしている。

Milligan 教授は、メルトブローウェブ形成の動力学、および高速写真あるいは高速ビデオ技術によるウェブ形成過程における shot 形成のオンライン評価の研究をしている。

最後に述べる UTK の高分子分野の研究例として、J. F. Fellers 教授は繊維強化熱可塑性複合材料を製造する新規な方法を開発している。彼は、マトリックスの中に樹脂含浸ガラス繊維を連続的に配置させるプロセスに関して特許を取得している。これにより、3 点曲げテストで 5000 psi 以上の曲げ強度を有する補強セメント構造が生み出された。“rebar” 補強コンクリートの曲げ強さの通常値は 500~1000 psi の範囲である。

### 2.3 ポリマーブレンドおよび複合材料

ポリマーブレンドの研究は、Mark Dadmun 教授と Roberto Beusom 教授によって行われている。Dadmun 教授は 6 名の大学院学生と 1 名の博士号取得の研究員と一緒にポリマーブレンドの研究を行っている。1 つのプロジェクトは、種々な構造の共重合体による非相容ポリマーブレンド物の界面の改良や水素結合の利用による非晶性と液晶ポリマー (LCP) の相容化によって、ポリマーブレンドの材料特性がどのように最適化されるかについての研究を行っている。水素結合があるモノマーとないモノマーを共重合させた非晶性ポリマーを利用することにより、系統的に水素結合量を変化させている。この共重合体の構成を変えることによって、分子間水素結合の量が変わられる。

他のプロジェクトは、界面の相溶化剤として作用する共重合体を用いて、非相容ポリマーブレンドの 2 相界面を強化する研究をしている。ブレンド物の中にこの共重合体を入れることで、2 つのホモポリマー間に相互作用を生み出す。加工中にリビングフリーラジカ

ル重合や反応重合を利用することによる新規な共重合体を付加する方法である。

また、もう 1 つの研究はポリマーブレンドやポリマー溶液中のせん断によって生み出される構造を決定するための顕微鏡や光散乱の利用である。

高分子複合材料の研究は、主に次のような分野について行っている。

- (a) 成形加工の解析、プロセスのモデル化とディメンション制御のための加工の最適化
- (b) 複合材の耐久性
- (c) ファイバーマトリックス界面の力学
- (d) 構成式によるモデル化
- (e) 室温、高温、超低温下の機械的特性
- (f) 複合材の損傷、破壊のメカニズム

この研究は、Madhu Madhukar 教授、Jack Weitsman 教授、Roberto Benson 教授らと前述した Fellers 教授によって行われている。

熱硬化性複合材料の硬化過程中、材料の体積は含浸されている繊維中の硬化誘起応力の発達によって膨張と収縮の両方に大きな変化が生じる。

この応力は、複合材、繊維の波立ち、マトリックスのマイクロクラックなど寸法制御を困難にする。そこで、この誘起応力を最小にするための最適な硬化サイクルを決定する方法が研究されている。この技術は、多くの航空材料に応用され、応力を約 20% 低減する硬化サイクルの改良が可能であることで実証されている。

最近の研究は、高温あるいは超低温下での界面特性の研究で一般に使用されている“単糸破断法”の改良である。種々な繊維マトリックスを用いた実験から、界面特性は温度に大きく依存した関数であることがわかった。この結果、複合材料の挙動を温度の関数にすることにより優れた予測が可能となった。

また、放射線硬化のような硬化手法の研究や過酷な環境、複雑な応力/時間履歴 (疲労) における複合材の

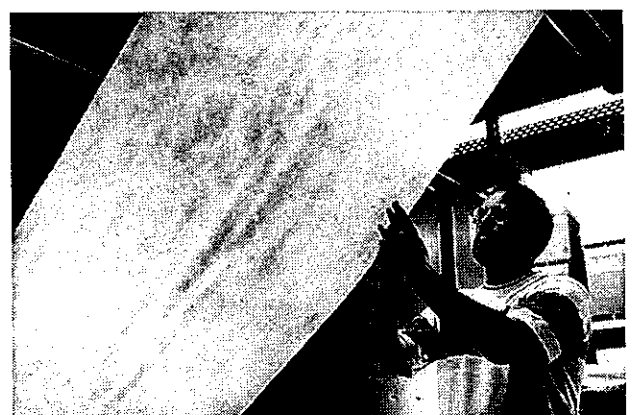


図 2 TANDEC にある 1 m 幅サイズのスパンボンド設備で製造される不織布

耐久性、また“スワールマット”複合材開発の研究がある。スワールマット材は反応型射出ポリウレタンをマトリックスにする繊維強化複合材である。繊維はマットの中にランダムに置かれ、その後、マトリックスとなる反応剤によって満たされる。この開発は自動車産業における展開が主なターゲットである。

#### 2.4 不織布の研究

前述の通り繊維&不織布開発センター (TANDEC) は、UTK キャンパスの中にある。TANDEC は、通常の大学キャンパスにはない特別な設備をそろえている。その例として、1 m 幅の Reicofil 社製のスパンボンド不織布ライン、メルトブローウェブを製造できる3つのライン、ステープルファイバーウェブを製造するカード設備、ラボスケールの5本ロールカレンダー、不織布ウェブの特性を評価する試験機などがある。TANDEC のディレクターは、L.C. Wadsworth 教授である。

表1に示したように数人の教授・助教授が不織布の研究を行っている。不織布研究の主な内容は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリマーブレンドや他の特殊な樹脂を使用し、メルトブローやスパンボンド成形における成形-構造-物性の関係を検討することである。ポリマー物性と押出特性、延伸性の関係、ウェブ形成や熱接着条件が研究されている。加工条件や不織布の特性に関する顔料や添加剤の影響についても検討されている。先に述べたように、メルトブローの主な研究テーマの一つに“shot”形成の原因究明がある。また、熱接着過程の研究は、スパンボンドやステープルファイバー不織布の両方に重要である。これらの研究は、最適な接着温度や不織布強度に関して、単糸の配向や強度を含めた成形加工条件やポリマー特性の影響を理解することである。

不織布の応用研究についても検討中である。例えばエレクレット、フィルター、親水性の改良、染色性、接着性、滅菌やプラズマなど表面処理した不織布等がある。プラズマの研究は、経済的で、かつウェブのオンライン処理が可能な大気プラズマの発生に関するものである。他の重要な研究として合成皮革、医療用途のバリアー織物、伸縮性不織布やポリマーマトリックス複合材料の不織布などの開発がある。

### 3. おわりに

UTK は、高分子化学&工学の研究を活発に行っている。

研究プログラムは4つの主な分野を中心に実施されている。

- (1) ポリマーモルホロジーと結晶化、例えば、ポリマーの固体状態
- (2) 高分子加工
- (3) ポリマーブレンドと複合材料
- (4) 合成樹脂を原料とした不織布

今後の数年間で現職員の数名が退官することになっており、高分子化学&工学の研究に従事するエネルギーで、かつ積極的な若手の研究者に引き継がれることが、UTK 材料工学にとって非常に重要なことである。

この20年近くの間日本の多くの化学者やエンジニアがUTKを卒業、あるいは客員研究員として研究している。その中には、大学からは小高忠男、大柳康、松本孝芳、小野木禎彦、北尾敏男、島村薫、須藤新一、山根秀樹、松本喜代一、小山清人ら、公設機関からは西村哲夫、企業からは井手義明、高木、松井亨景、水川延彦、古田勲、青木潤、箕島亘、田中秀穂、土岐重之、下村泰志、金井俊孝、杉山博茂、末次義幸、芦沢氏ら多くの方々がいる。

われわれUTKのスタッフは、高分子化学&工学の研究を引き続き活発に、そして、さらなる発展のために、ともに活動してくれる日本人の学生、研究員の参加を大いに歓迎している。

<連絡先>

Prof. Joseph E. Spruiell

Department Head

Materials Science and Engineering

The University of Tennessee

434 Dougherty Engineering Building

Knoxville, Tennessee 37996-2200

USA

TEL 423-974-5336, FAX 423-974-4115

E-mail spruiell@utk.edu

<テネシー州立大学のホームページ>

<http://www.utk.edu>