

ナノフィラー分散ポリマーブレンドの高次構造制御と組織観察

[研究代表者] 福森健三 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

カーボンナノチューブ (CNT) に代表されるナノフィラーは、1nm~10nmオーダの直径を有し、かつ高強度・高弾性を示す高分子材料に対する高補強性フィラーとしての応用が期待される。ナノフィラーと高分子材料との複合化において、ナノフィラーの少量添加 (1vol%以下) により、軽量、易成形性等の高分子の特長を維持して系の力学物性向上が達成できる。さらに実用系で一般的な相分離構造をもつ非相容系ポリマーブレンド(PB)へのナノフィラーの適用では、ナノフィラーをPBの相分離構造における特定相に配置することで、高分子の効率的な高機能化が実現されることが確認されている。

本研究では、高補強性ナノフィラーの複合化による各種PBの力学物性向上を達成し、その補強機構の解析の一環として、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)や走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いた組織観察により、狙いとしたPBの相分離構造制御と系内でのナノフィラーの分散制御の実現をそれぞれ確認した。

研究分野: 高分子材料化学、高分子材料工学

キーワード: ポリマーブレンド、ナノフィラー、高機能化、高次構造制御、組織観察

1. 研究開始当初の背景

高分子材料は、軽量、易成形性等の特長を活かし様々な製品・部品に幅広く採用されている中で、自動車用途を例に上げると、剛性と耐衝撃性の両立のような相反する要求に対し、複数の高分子から成るポリマーブレンド(PB)としての適用が一般的である。さらに近年の電子・電気用部品用途において、本来電気絶縁性や低熱伝導率の高分子への導電性付与や高熱伝導化の要求が高まっており、それらを満足するため無機・金属系機能性フィラーの多量(数10wt%)配合による材料設計が行われている。しかしながら、高分子本来の特長に反する高密度(比重)化、成形性低下等の問題点が生じることになる。

カーボンナノチューブ(CNT)、セルロースナノファイバー(CNF)等に代表されるナノフィラーは、直径が1nm~10nmオーダにあることより、1 μ mオーダ以上の直径を有する通常フィラーとの比較において、特異な機能を発現するナノサイズ効果とともに、フィラーの単位体積当たりの表面積が100倍以上であることに起因した高分子との界面での高い接触の機会を通じて、少量添加で

高分子に対する補強効果が極めて大きくなることが期待できる。したがって、実用高分子で一般的な非相容系PBを対象に、系の相分離構造制御とナノフィラーの少量添加および特性相への分散制御により、高分子の特長を維持して、系の高機能化が達成される^{1,2)}。

2. 研究の目的

本研究では、ナノフィラー分散PBの力学物性向上に資する、狙いとする高次構造(ポリマーA/ポリマーB相分離構造/ナノフィラー分散構造)形成を確認することを目的に、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)や走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いた組織観察を行った。

3. 研究の方法

(1) FE-SEM 観察

日本電子製JSM-6700型FE-SEM装置を使用し、加速電圧は2kVとした。FE-SEM観察用PB試料として、圧縮成形品から液体窒素を用いた凍結破面を作製し、次にカーボン或いは白金による表面の導電処理を行った。

(2) SPM 観察

SII ナノテクノロジー製 SPM 装置および共鳴周波数 150Hz、バネ定数 9N/m のカンチレバーを使用して、位相モードでの組織観察を行った。SPM 観察用試料として、薄膜成形品からフェザーカッター用いて平滑断面を作製した後、カーボンテープ上に貼り付けた。

4. 研究成果

(1) FE-SEM 観察

①CNT 分散エポキシ樹脂系解体性接着剤

これまでに、エポキシ樹脂系接着剤に解体性を付与する膨張黒鉛(EG)配合系について、異物である EG 配合に伴う接着物性低下抑制のための構造設計・制御手法として、系の高靱性化に有効なコアシェルゴム (CSR) 粒子および多層 CNT(MWCNT)の分散制御の有効性を見いだした³⁾。そこで、次のステップとして、MWCNT に比べてより高い補強性が期待される単層 CNT(SWCNT)の添加系の高次構造制御により、MWCNT に比べて約 1/5 の添加量で同等の接着物性向上を達した。図 1 は、SWCNT および CSR 分散エポキシ系 EG 配合接着剤の FE-SEM 写真を示す。SWCNT および CSR 分散エポキシ樹脂の FE-SEM 写真には、樹脂マトリックス中に約 100nm の CSR 球状粒子の均一分散と SWCNT の単分散の様子がそれぞれ観察された。

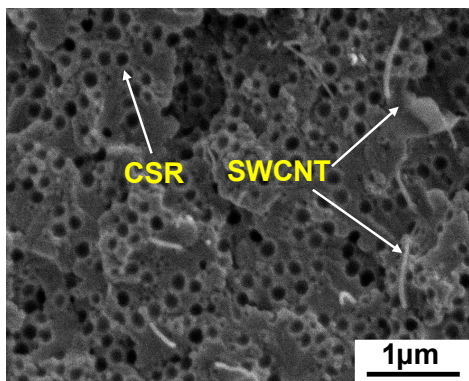


図 1 CNT 分散エポキシ樹脂の FE-SEM 像

②CNF 分散オールバイオベース熱可塑性エラストマー

難リサイクルの架橋ゴムからの置換として、易リサイクル性、かつゴム弾性を示す熱可塑性エラストマー (TPE)が注目されている。汎用的な TPE である動的架橋 TPE は、ポリプロピレン(PP)とオレフィン系ゴムのエチ

レン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM) との親和性が高い組合せの PB にて、主成分 (約 80%) の EPDM が架橋ゴム分散相 (島)、また PP が連続相 (海) をそれぞれ形成することで熱可塑性を示すゴム弾性体となる²⁾。ただし、両ポリマーとの石油由来であることより、「カーボンニュートラル」の観点から、樹脂として植物由来および生分解性のポリ乳酸(PLA)、ゴムとして同じく植物由来の天然ゴム(NR)、そして高補強性ナノファイバーとして CNF を用いた CNF 分散オールバイオベース動的架橋 TPE の創製と高機能化を検討している。この TPE における大きな課題の一つとして、ベースとなる TPE を構成する親和性の低い、非相容な組合せである PLA と NR から得られる PB の相分離構造の適正化にある。図 2 は、PLA と NR の過酸化物共存下での混練プロセスにより作製した PLA/NR 系動的架橋 TPE について、PLA/NR 界面で相容化剤として作用するジメタクリル酸亜鉛(ZDMA)の配合効果を示す FE-SEM 写真である。ここでは、観察用試料断面のジクロロエタン処理により PLA 相の一部をエッチングすることで、架橋 NR 分散相のコントラストを高める工夫を施した。図 2(a)、(b)の比較により、ZDMA 配合に伴い、系の力学物性向上に有効な架橋 NR 分散相の大きさの均一・微細化が生じていることが確認された。

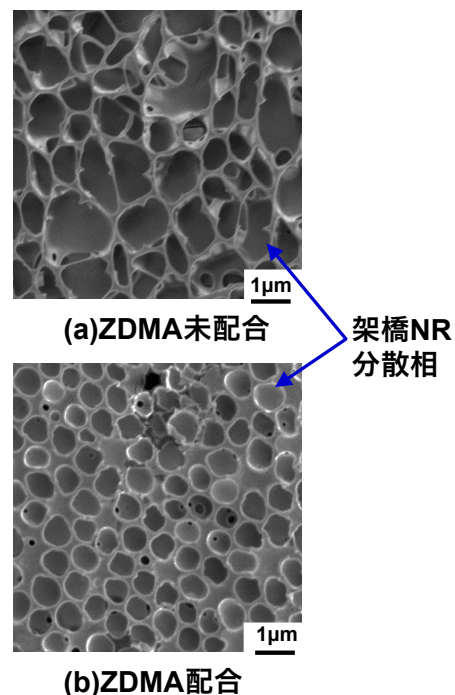


図 2 PLA/NR 系動的架橋 TPE の FE-SEM 像

(2) SPM 観察

(1)②にて記述の汎用的な PP/EPDM 系 PB ベースの動的架橋 TPE について、ZDMA の配合効果として、架橋 EPDM(ゴム)相の微細化とともに、ZDMA のポリマー (PZDMA) 化および球状ナノ粒子 (フィラー) 生成が同時進行することに起因した補強作用が推定された。透過電子顕微鏡 (TEM) による組織観察や放射光 X 線を利用した小角 X 線散乱法により PZDMA ナノ粒子の大きさを評価した結果、30-40nm の範囲にあることが見積もられた。図 3 は、モデル系として作製した架橋 EPDM 内に生成した PZDMA ナノ粒子試料を SPM 観察の対象とした位相像を示す。黒く見える領域は架橋ゴム相に比べて硬質な PZDMA ナノ粒子に相当し、その大きさは上述の TEM 観察や SAXS 法と同等なレベルにあることが見積もられた。

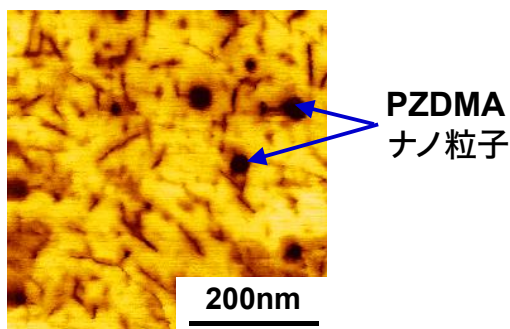


図 3 ZDMA 配合架橋 EPDM の SPM 位相像

5. 本研究に関する発表

(1) 深本健司、福森健三、“CNF 分散 PLA/NR 系動的架橋 TPE の構造制御と力学物性”、日本ゴム協会 2022 年年次大会研究発表講演会 (オンライン)、P-15、2022 年 5 月.

(2) 廣瀬威仁、福森健三、“多層 CNT 分散 TPE におけるメタクリル酸亜鉛の補強機構解析”、日本ゴム協会 2022 年年次大会研究発表講演会 (オンライン)、C-4、2022 年 5 月.

引用文献

1) 福森健三、“多層 CNT の分散構造制御による絶縁樹脂の高熱伝導化”、カーボンナノチューブ応用最前線、シーエムシー出版、2014 年.

2) 福森健三、“ポリマーブレンドにおけるナノフィラーの分散技術とその応用”、プラスチックエージ、67(4)、63-67 (2021).

3) 福森健三、吉田凌大、廣瀬威仁、“CSR および CNT 分散による膨張黒鉛含有エポキシ系解体性接着剤の接着物性改善”、成形加工シンポジウム'19、G-212 (2019).