

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05047

研究課題名(和文) 界面相互作用と物性の相関に基づくナノコンポジットの高機能化に向けた設計指針の構築

研究課題名(英文) Development of characterization technique for design of high-performance nanocomposites based on the correlation between interfacial interactions and properties

研究代表者

渡邊 亮太 (Watanabe, Ryota)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：50736832

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ナノコンポジットの物性に関わる支配要因である、高分子とフィラー界面の相互作用や、界面近傍の構造を解析する技術開発を推進した。顕微赤外分光法によるスペクトルデータ群の取得、および、二次元相関解析によるデータマイニングにより、界面の相互作用や化学結合を直接解析することに成功した。さらに、当該解析技術により、熱的・力学的な摂動を与えた時の界面構造の変化をリアルタイムで計測することで、界面での結合生成過程の直接観測に成功するとともに、界面密着が関わる物性発現メカニズムの解明につなげた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノコンポジットは、優れた強度や熱・電気伝導性を有しているため、先端材料として活用されている。近年、部材の樹脂化や薄肉化による軽量化技術が強く求められており、ナノコンポジットへの要求性能が高まっている。そのため、構造と物性の相関を解明し、要求性能の達成に向けた材料設計指針の構築の重要性が高まっている状況である。本研究課題で開発した分析技術群により、ナノコンポジットの機能発現の支配要因である界面構造を評価可能とした。本分析技術は、物性向上にむけた設計指針構築に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed the analytical techniques to characterize the interaction and structures at interface between the polymer matrix and filler of the polymer composites. The interaction and structure at the interface play a key role related to the physical properties of the polymer composites. We have successfully analyzed the interactions and chemical bonds at the matrix-filler interface by combination of the measurement using Fourier transform infrared microscopy, and data mining by two-dimensional correlation analysis and principal component analysis. Furthermore, we directly observe the bond formation process at the interface and elucidate the mechanism of physical property expression related to interfacial adhesion by in-situ measurements by the characterization techniques.

研究分野：高分子分析

キーワード：界面 複合材料 顕微赤外分光法 二次元相関解析 引張試験 配向 相互作用 化学結合

### 1. 研究開始当初の背景

自動車などの輸送機の燃費向上に向けた、部材の樹脂化や薄肉化による軽量化技術が強く求められており、樹脂部材の高強度化とともに安全性・信頼性の保証が求められている。フィラーを樹脂中に配合した複合材料は、高強度を満たす樹脂部材として注目されている。一方で、フィラーの配合により、硬く脆い性質となり、柔軟性や靱性が大幅に低下してしまうことが課題である。そのため、ナノコンポジットの高強度を保持したまま、靱性・耐久性を改善できるような材料設計が重要である。

これまでに申請者は、高分子複合材料のマトリクスとフィラー界面で相互作用を形成するように界面構造を設計することで、強度や靱性などの特性が向上することを明らかにしてきた。しかし、界面密着がどのようなメカニズムで機能向上につながるのかを明らかにするための界面分析技術が十分に確立されていない。そのため、複合材料の界面設計において、明確な指針がなく、何度も試作しては修正するといった、経験と勘に頼った非効率なアプローチで材料開発が進められてきた。

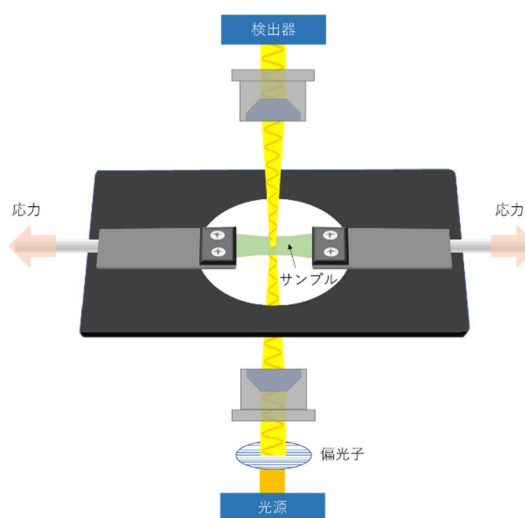


図1 装置概略図

### 2. 研究の目的

上記の状況から、高分子複合材料の界面密着がどのようなメカニズムで高強度をもたらすのか解明するための技術開発が重要であると強く認識し、新規解析技術の構築に向けた取組みを行った。延伸時の高分子材料の局所的な分子配向挙動を解析できる、レオ・オプティカル赤外分光 (IR) イメージング技術の開発を進めた (図1)。当該技術の応用により、複合材料の高分子配向変化の観測により、界面密着性の向上による、高強度発現メカニズムに関する知見を得ることを目的とした。当該メカニズムの解明により、正確かつ迅速な材料設計に大きく寄与すると考えた。

### 3. 研究の方法

複合材料の異種界面の分析においては、マイクロスケールの構造情報を取得できる顕微赤外分光法は、有力なツールとなる。レオ・オプティカル IR イメージングでは、延伸時の材料に対して、偏光顕微 IR スペクトルを in situ で取得することで、延伸変形に伴う局所的な分子配向の変化を捉える。高分子の配向変化は、極めて微小なスペクトル強度の変化として現れるため、スペクトル変化が生じている波数領域や、吸光度変化の挙動について、感覚的に捉えることは困難である。そこで、スペクトル解析に二次元相関マッピングを活用することで、延伸時の局所的な変形挙動に関する情報を高感度で抽出し、可視化を試みた。

界面の化学構造が異なるように設計した2種類の複合材料について、レオ・オプティカル IR イメージングを適用した。界面の接着性と分子配向挙動の関係性を明らかにし、複合材料の高強度発現メカニズムについて考察を行った。

高分子マトリクスとして水酸基含有ポリプロピレン (PPOH)、フィラーとして未修飾シリカ粒子 (SS)、および、オクタデシルジメチル基で疎水化修飾したシリカ粒子 (mSS) を用いた。複合材料は、フィラーを 10 wt% の割合で PPOH に添加し、熔融混練して調製した。熱圧プレスにより、50 μm 厚の複合材料シートを作成し、分析に用いた。顕微赤外分光測定は、二次元アレイ検出器を装着した Bruker 製 Hyperion3000 を用い、延伸方向に偏光させた赤外光により透過モードで測定した。複合材料シートの延伸処理は、マイクロバイスホルダーを用いて行った。

### 4. 研究成果

引張試験により、調製した複合材料の機械物性を評価した。PPOH に SS を配合することで、引張強度が向上することが示された。一方、mSS の配合は、PPOH の強度向上にほとんど寄与しないことが確認された。一方で、SS と mSS 間で高分子中の分散性に違いがみられないことを確認しており、引張強度の違いは、界面の接着性の違いに起因することが示された。この界面接着性の違いが、延伸による分子配向の変化にどのような影響を与え、さらには、強度向上に寄与するのか明らかにするために、本課題にて開発したレオ・オプティカル IR イメージングにより分析を行った。

まず、PPOH の変形によるスペクトル変化を明らかにするために、0-200%のひずみを与えた時の偏光 IR スペクトルの変化について解析した (図 2)。842  $\text{cm}^{-1}$  と 810  $\text{cm}^{-1}$  において、明瞭な IR 吸収が観測された (図 2a)。一連のスペクトルについて、異時相関解析を行ったところ、842  $\text{cm}^{-1}$  と 810  $\text{cm}^{-1}$  に交差ピークが観測された (図 2b)。これは、PPOH を変形させる際に、柔軟な非晶部 (842  $\text{cm}^{-1}$ ) が、剛直な結晶部 (810  $\text{cm}^{-1}$ ) よりも、先に延伸方向へ配向変化する傾向があることを示している。これは、延伸変形により生じる、前述の 2 波数間の吸光度が不均一性を指標にして、延伸変形の評価ができる可能性を示唆している。

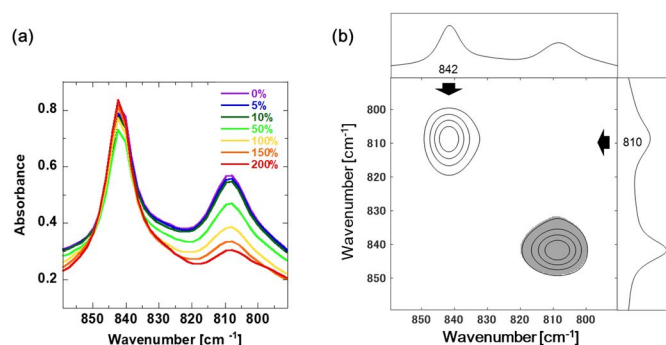


図 2 PPOH を延伸した時の IR スペクトル変化;

(a) IR スペクトルと (b) 異時相関

次に、PPOH/SS に延伸変形を与えた状態で偏光顕微 IR 測定を行い、842  $\text{cm}^{-1}$  と 810  $\text{cm}^{-1}$  の吸光度で二次元相関マップを作成した (図 3)。100%以上のひずみを与えた時に、SS 界面近傍に明瞭な相関強度の増加が観測された。相関値は、2 波数間の吸光度変化に不均一性がある場合に発生する。すなわち、界面とバルクでは、PPOH 分子の配向変化挙動が異なることを示している。界面近傍とバルクの IR スペクトル形状を比較したところ、界面近傍では、分子配向が抑制されていることがわかった。PPOH/mSS についても同様に測定を行ったところ、顕著な相関値が観測されなかった。これら結果より、PPOH/SS の界面相互作用が、PPOH と SS 間の強固な接着をもたらし、界面近傍の PPOH の配向を抑制していることが示された。この強固な界面接着による、分子運動性の抑制が、PPOH/SS の高強度発現に寄与したものと考えられる [1]。

さらに、本研究課題において、レオ・オプティカル IR イメージングを、実用材料への展開として、ガラス繊維強化樹脂中の高分子と繊維界面の密着性に着目した、高強度発現メカニズムの解明にも成功した [2]。また、顕微 IR 測定と二次元相関解析を併用した手法を、界面で形成した水素結合性の相互作用の可視化 [3] や加熱処理による化学結合の形成挙動の可視化 [4] 技術の開発等にも展開した。

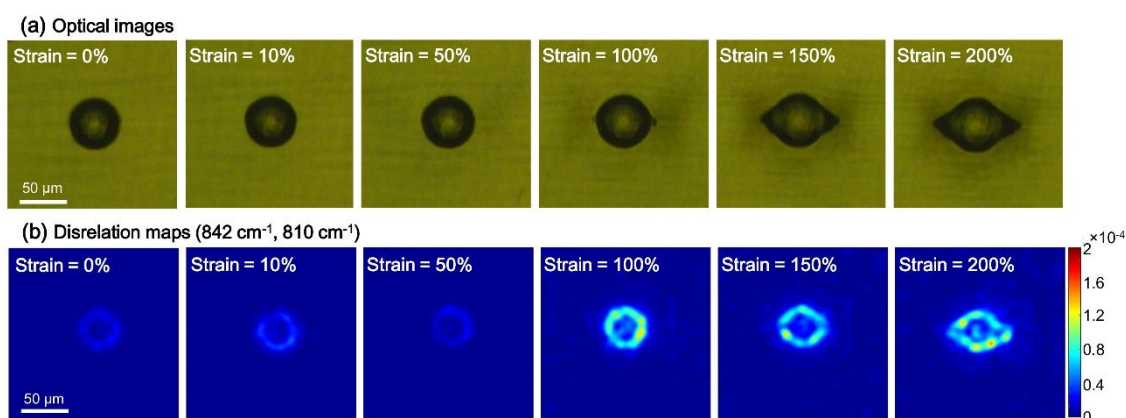


図 3 PPOH/SS 中の PPOH の変形挙動; (a) 光学顕微鏡像と (b) 二次元相関マップ

#### [参考文献]

- [1] R. Watanabe, A. Sugahara, H. Hagihara, J. Mizukado, H. Shinzawa, Molecular-scale deformation of polypropylene/silica composites probed by Rheo-optical Fourier-transform infrared (FTIR) imaging analysis combined with disleration mapping, *Anal. Chem.* 92, 12160-12167, 2020.
- [2] R. Watanabe, A. Sugahara, H. Hagihara, J. Mizukado, H. Shinzawa, Molecular-scale deformation of

glass-fiber-reinforced polypropylene probed by rheo-optical Fourier transform infrared imaging combined with a two-trace two dimensional correlation technique, *Polymer* 241, 124536, 2022.

[3] R. Watanabe, A. Sugahara, H. Hagihara, J. Mizukado, H. Shinzawa, Study of matrix-filler interaction of polypropylene/silica composite by combined infrared (IR) spectroscopic imaging and disrelation mapping, *Compos. Part A* 128, 105658, 2020.

[4] R. Watanabe, A. Sugahara, H. Hagihara, J. Mizukado, H. Shinzawa, *In situ* Fourier transform infrared spectroscopic imaging for elucidating variations in chemical structures of polymer composites at the matrix–filler interface during reactive processing, *Macromolecules* 53, 10711-10717, 2020.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Watanabe Ryota, Sugahara Aki, Hagihara Hideaki, Mizukado Junji, Shinzawa Hideyuki	4. 巻 241
2. 論文標題 Molecular-scale deformation of glass-fiber-reinforced polypropylene probed by rheo-optical Fourier transform infrared imaging combined with a two-trace two-dimensional correlation technique	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124536 ~ 124536
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/J.POLYMER.2022.124536	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Ryota, Sugahara Aki, Hagihara Hideaki, Mizukado Junji, Shinzawa Hideyuki	4. 巻 101
2. 論文標題 Three-way evolved gas analysis-mass spectrometry combined with principal component analysis (EGA-MS-PCA) to probe interfacial states between matrix and filler in poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) (SBS) nanocomposites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Testing	6. 最初と最後の頁 107300 ~ 107300
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/J.POLYMERTESTING.2021.107300	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Ryota, Sugahara Aki, Hagihara Hideaki, Mizukado Junji, Shinzawa Hideyuki	4. 巻 53
2. 論文標題 In Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopic Imaging for Elucidating Variations in Chemical Structures of Polymer Composites at the Matrix?Filler Interface during Reactive Processing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 10711 ~ 10717
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.MACROMOL.0C01878	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Ryota, Sugahara Aki, Hagihara Hideaki, Mizukado Junji, Shinzawa Hideyuki	4. 巻 199
2. 論文標題 Insight into interfacial compatibilization of glass-fiber-reinforced polypropylene (PP) using maleic-anhydride modified PP employing infrared spectroscopic imaging	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Composites Science and Technology	6. 最初と最後の頁 108379 ~ 108379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/J.COMPSCITECH.2020.108379	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Ryota, Sugahara Aki, Hagihara Hideaki, Mizukado Junji, Shinzawa Hideyuki	4. 巻 92
2. 論文標題 Molecular-Scale Deformation of Polypropylene/Silica Composites Probed by Rheo-Optical Fourier-Transform Infrared (FTIR) Imaging Analysis Combined with Disrelation Mapping	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 12160 ~ 12167
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.ANALCHEM.0C00623	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Ryota, Sugahara Aki, Hagihara Hideaki, Sakamoto Kei, Nakajima Yumiko, Naganawa Yuki	4. 巻 5
2. 論文標題 Polypropylene-Based Nanocomposite with Enhanced Aging Stability by Surface Grafting of Silica Nanofillers with a Silane Coupling Agent Containing an Antioxidant	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 12431 ~ 12439
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACSOMEGA.0C01198	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryota Watanabe, Aki Sugahara, Hideaki Hagihara, Hiroaki Sato, Junji Mizukado, Hideyuki Shinzawa	4. 巻 128
2. 論文標題 Study of matrix-filler interaction of polypropylene/silica composite by combined infrared (IR) spectroscopic imaging and disrelation mapping	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Composite Part A: Applied Science and Manufacturing	6. 最初と最後の頁 105658
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.compositesa.2019.105658	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 渡邊亮太、管原明希、萩原英昭、水門潤治、新澤英之
2. 発表標題 In situ加熱赤外分光イメージングによる複合材料界面の結合形成過程の可視化
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第32回研究発表会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 渡邊亮太、管原明希、萩原英昭、水門潤治、新澤英之
2. 発表標題 レオ・オプティカル赤外分光イメージングによるポリプロピレン/ シリカ複合材料の変形挙動の可視化
3. 学会等名 第25回高分子分析討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊亮太、管原明希、萩原英昭、水門潤治、新澤英之
2. 発表標題 顕微赤外イメージングによるポリプロピレン複合材料の界面構造解析
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊亮太、管原明希、萩原英昭、坂本圭、中島裕美子、永縄友規
2. 発表標題 酸化防止剤修飾シリカナノ粒子を配合した高耐久性ポリプロピレン複合材料の創製
3. 学会等名 マテリアルライフ学会「第31回研究発表会」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryota Watanabe, Aki Sugahara, Hideaki Hagihara, Hiroaki Sato, Junji Mizukado, Hideyuki Shinzawa
2. 発表標題 Visualization of matrix-filler interaction of polypropylene composite containing silica particles by two-dimensional disrelation mapping
3. 学会等名 International Symposium on Polymer Analysis and Characterization (ISPAC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊亮太、菅原明希、萩原英昭、佐藤浩昭、水門潤治、新澤英之
2. 発表標題 二次元相関マッピングによる複合材料の界面相互作用の評価
3. 学会等名 第24回高分子分析討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------