

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月23日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360331

研究課題名(和文) ブロック共重合体の自己組織化能による架橋高分子複合材中の
ナノシリンダー相構造形成研究課題名(英文) Nano-cylindrical phase formation in network polymer composites using
self-assembly ability of block copolymers

研究代表者

岸 肇(KISHI HAJIME)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60347523

研究成果の概要(和文)：リビングアニオン重合により分子量分布を制御した PMMA-PnBA-PMMA トリブロック共重合体(BCP)を用い、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂/硬化剤とのブレンド樹脂中に形成される相構造を、硬化剤系を変えて比較した。結果、BCP の PMMA セグメントと相溶するエポキシ硬化系を組み合わせた際に、PnBA を主成分とする約 20~40nm の規則的なナノ相構造が硬化樹脂中に形成されることがわかった。得られたナノ相構造形態は、球、配列シリンダー、ランダムシリンダー、湾曲ラメラ等であり、BCP のブロック組成、分子量、およびエポキシ樹脂中の濃度により形態を制御できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Phase structures of cured epoxy resins modified with several PMMA-*b*-PnBA-*b*-PMMA triblock copolymers (BCP) were studied. The BCPs synthesized by living anionic polymerization were applied as the modifiers for the epoxy resin: diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA). An aromatic amine, an acid anhydride and an anionic polymerization catalyst as curing agents resulted in macro-phase separation of the DGEBA / BCP blends during the cure process. However, a phenol novolac (PN) as the curing agent created nano-phase structures in the DGEBA / BCP blends by activating the self-assembling ability of the BCPs in the epoxy blends. The miscibility of the PMMA block in the BCPs to the PN cured epoxy resin was a key factor to keep the phase structures in nano size. Several nano-phase structures, such as spherical micelles, cylindrical micelles, and curved lamella-like micelles were found in the blends. The size of the nano-phases was 20-40 nm in terms of the diameter or the thickness. The types of the nano-phase structures could be controlled by the resin composition of the blends, the block composition and the molecular weight of the BCPs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2010年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2011年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
総計	13,500,000	4,050,000	17,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・ 複合材料・物性

キーワード：複合高分子、樹脂、界面、ナノコンポジット

1. 研究開始当初の背景

エポキシ樹脂等のネットワークポリマーは強度・弾性率といった静的力学特性、接着性、耐環境性に優れており、電子材料、繊維強化複合材、接着剤等の形で種々の用途に使用され現代社会を支えている。しかし一方では、ネットワーク（架橋）構造ゆえの分子運動拘束の結果として、比較的脆く耐衝撃性に乏しい材料になりやすい。ネットワークポリマー強靱化技術の1つとして、改質剤ポリマー（反応性エラストマーや熱可塑性樹脂）を未硬化段階の樹脂に一旦溶解させ、ネットワーク形成過程で相構造を形成する、いわゆる反応誘起型相分離を用いたポリマーアロイがこれまでに行われてきた。エポキシ樹脂と改質剤ポリマーの種類や組成比に応じて、改質剤ポリマーが分散相を形成する場合と連続相を形成する場合があります、組み合わせ次第では数倍程度の強靱化効果が得られている。この技術にて形成される相構造は、多くの場合サブミクロン～ミクロンサイズであった。

そのような中、我々はリビングアニオン重合にて分子量分布を制御したPMMA-PnBA-PMMA トリブロック共重合体とエポキシ樹脂/フェノール系硬化剤からなるネットワークポリマーブレンドの相構造を先導研究し、架橋高分子中に規則正しい連続シリンダー状ナノ相構造（シリンダー直径約40nm）が形成されることを見出した。次いで、この“ネットワークポリマーナノアロイ”の破壊靱性を評価したところ、最大で未改質エポキシ樹脂の約20倍の強靱性（臨界ひずみエネルギー解放率）を発現することを見出した。

2. 研究の目的

本研究の第1の目的は、ネットワークポリマー中に上記の特徴的なナノシリンダー相構造が形成されるメカニズム・原理原則を明らかにすることにある。

第2の目的は、ナノシリンダー相構造形成が著しい強靱化効果をもたらしたメカニズムを解明することにある。

また、ナノシリンダー相構造を強靱性発現のキーテクノロジーとするだけでなく、ネットワークポリマー中に形成された“ナノサイズの連続パス”と認識し、機能性ナノコンポジット創出への糸口を見出すことも目指す。

3. 研究の方法

同じブロック共重合体を添加した場合でも、硬化系によってはナノシリンダー相構造を形成せずに既存の反応誘起型相分離と同様のミクロンサイズの相構造が形成されることがわかっていった。つまり、共重合組成・分子量分布を精密制御したブロック共重合

体自身が有する自己組織化能力は必須だが、組み合わせるエポキシ樹脂/硬化剤との相溶性もナノシリンダー相構造形成のキープクターの1つと考えられる。この考え方に基づき、エポキシ/ブロック共重合体ポリマーアロイのナノシリンダー相構造形成メカニズムおよび物性発現メカニズム解明を進めるにあたり、次の研究方法を用いる。

(1)リビングアニオン重合によりブロック共重合体の共重合組成や分子量を精密に変更し、エポキシブレンド樹脂硬化物中に形成される相構造を観察し、相構造形成メカニズムを考察する。

(2)エポキシ/硬化剤種をブロック共重合体の各セグメントとの相溶性を鑑みて変更し、相構造との関係を追求する。その上で、ブロック共重合体セグメント組成の変更も行う。

(3)ブロック共重合体添加量（濃度）の変更、あるいは同一組成物において硬化温度（硬化速度）の違いによる相構造変化を観察し、熱力学的平衡論と速度論の両方の視点から相構造形成メカニズムを解明し、また、これらナノ相構造形成ネットワークポリマーの強靱化メカニズムを解析する。

4. 研究成果

リビングアニオン重合により分子量分布を制御したPMMA-PnBA-PMMAトリブロック共重合体（BCP）を用い、エポキシ樹脂/硬化剤とのブレンド樹脂中に硬化過程で形成される相構造を、硬化剤を変えて比較した。具体的にはエポキシ樹脂としてビスフェノールAジグリシジルエーテル(DGEBA, エポキシ当量189g/eq)を用い4種の硬化系を比較した。すなわち、芳香族アミン系硬化剤(4,4'-ジアミノジフェニルスルホン:DDS)、フェノール系硬化剤(フェノールノボラック:PN、但しトリフェニルホスフィンを硬化触媒とした)、酸無水物系硬化剤(メチルナジック酸無水物:MNA)、アニオン重合系硬化触媒(トリスジメチルアミノメチルフェノール:DMP)である。改質剤にはPMMA-PnBA-PMMAトリBCP(PnBA含有率69wt%,重量平均分子量149000,分散度1.41)を用い、樹脂中に20wt%添加した。

4種の改質剤添加樹脂硬化物のうちPN硬化系のみが透明性を有した。動的粘弾性評価(DMA)を行ったところ、アミン系、酸無水物系、アニオン重合硬化系ではPnBAのTg由来の弾性率低下(-40付近)が認められたが、PN硬化系はエポキシ樹脂/硬化剤のTgに相当する温度まで大きな弾性率低下を示さなかった。この結果は、同じBCPを用いても硬化剤により相分離構造形成メカニ

ムが異なることを示唆する。SEM、TEM および AFM を用いた相構造観察を行ったところ、アミン系、酸無水物系、アニオン重合硬化系にはミクロンサイズの相構造が存在するが、PN 硬化系のみが PnBA を主成分とする直径約 30~40nm の規則的なシリンダー構造を有することがわかった(図 1)。下記 TEM 像における暗相は PnBA 主体の相である。

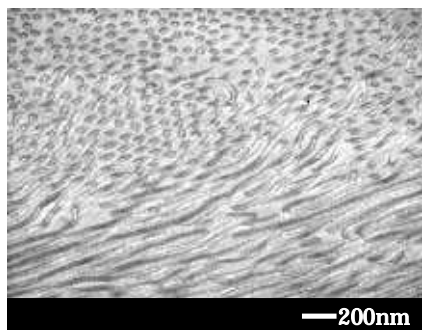


図 1 DGEBA/PN/アクリル BCP(PnBA 含有率 69wt%, 重量平均分子量 149000) 硬化樹脂の配列シリンダー相構造

そこで、ナノ相構造形成の必要条件を探究した。その結果、PnBA セグメントはエポキシ樹脂と非相溶である、PMMA セグメントは PN 硬化エポキシには相溶するが他の硬化系では相分離することがわかった。BCP の一方のセグメントと相溶性の高いエポキシ樹脂/硬化剤を選択したときに、BCP の自己組織化能力がエポキシブレンド樹脂中で活かされ、ナノサイズの相構造が形成されたと考えられる。したがって、組み合わせるエポキシ樹脂/硬化剤に対する相溶性を高めるように BCP の片セグメントを設計すれば、ネットワークポリマー中にナノ相構造を形成できるとの指針が得られた。

ここまでは、1 種類の BCP を用いエポキシ硬化剤側を変更したが、逆にエポキシ/硬化剤を固定し、BCP の全体分子量やブロック組成を変更し、PN 硬化エポキシブレンド樹脂の相構造を探索した。まず、BCP 中の PMMA / PnBA セグメント比を固定(PnBA 含有率 68~70wt%) し、共重合体の重量平均分子量 M_w を 26,000、60,000、132,000 と変化させた。BCP 添加量は全樹脂中 20wt%である。

$M_w=26,000$ の BCP の場合、エポキシブレンド樹脂の相分離はミクロンサイズまで成長し、エポキシリッチな球状マクロドメインが PnBA リッチマトリックス中に分散する相構造となった。この BCP を示差走査熱量計(DSC)および DMA にて解析した結果、PMMA セグメント由来の T_g が明確でなく、BCP 自身のセグメント間の相分離能力が弱

いことがわかった。一方、同じ PnBA 含有率ながら全体分子量が大きい $M_w=60,000$ の場合は直径約 30nm のシリンダー相が形成された。但し、シリンダーの向きは 3 次的にランダムで湾曲しており配向は認められなかった(図 2)。偏光顕微鏡のクロスニコル下で光を通さないことからマクロには等方的性質を有する相構造といえる。

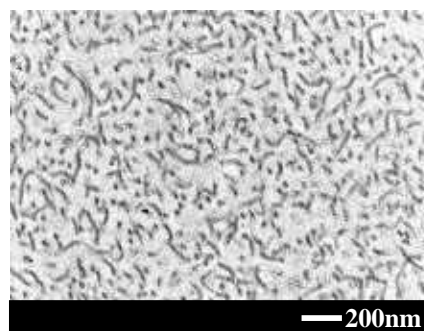


図 2 DGEBA/PN/アクリル BCP(PnBA 含有率 68wt%, 重量平均分子量 60000) 硬化樹脂のランダムシリンダー相構造

さらに分子量を $M_w=132,000$ にまで増加した BCP を用いると、前述の $M_w=149000$ の BCP の場合(図 1)と同様の配向シリンダー相構造になることがわかった。

一方、BCP 全体の分子量を $M_w=60,000$ ~ 72,000 の範囲に固定し、BCP 中の PnBA 含有率を 50~77wt%の範囲で変化させ相構造を比較した。PnBA 含有率 50wt%の BCP を添加した場合、エポキシ樹脂中に直径約 40nm の球状相構造が形成された(図 3)。

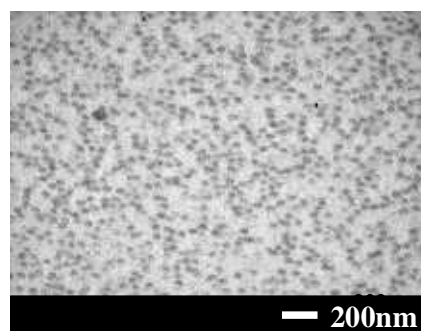


図 3 DGEBA/PN/アクリル BCP(PnBA 含有率 50wt%, 重量平均分子量 64000) 硬化樹脂の球状相構造

PnBA 含有率 77wt%の BCP を用いた場合は、約 100nm 間隔の湾曲したラメラ状相構造が形成された(図 4)。つまり、BCP 中の PnBA 共重合比の増加に伴い、エポキシブレンド樹脂中での PnBA 相の連続性が増し、球シリンダー湾曲ラメラへと相構造が変化したと考えられる。また、いずれの BCP

添加系においても添加量の増加に伴いエポキシ樹脂中に形成されるナノ相構造の構造周期は小さくなることもわかった。

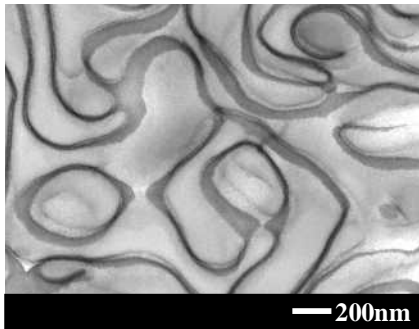


図4 DGEBA/PN/アクリルBCP (PnBA含有率 77wt%, 重量平均分子量 72000) 硬化樹脂の湾曲ラメラ相構造

以上の検討結果から、ナノ相構造形態の決定因子を考察したところ、ブレンド樹脂中における PnBA 成分の存在割合を横軸、添加した BCP 中の PnBA セグメント分子量を縦軸にして整理した場合に、同種の相構造形態がグラフ上で近接した相図を描くことがわかった (図5)。

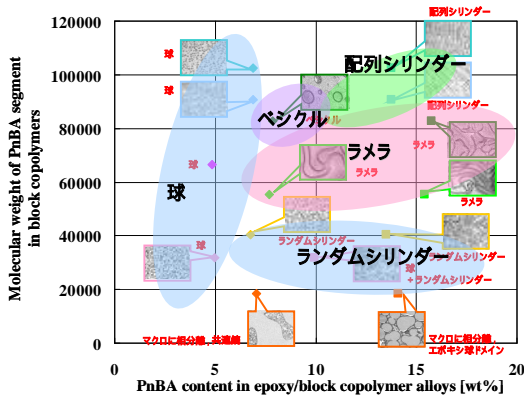


図5 DGEBA/PN/アクリルBCP 硬化樹脂の相図

前述したように、BCP 中の片方のブロックセグメントがエポキシ樹脂/硬化剤と非相溶であり、他方のブロックセグメントが相溶となる組み合わせにおいて BCP の自己組織化能力がエポキシ樹脂中で活かされナノ相構造が形成されるが、非相溶セグメントの分子量および樹脂中含量に応じて相構造形態が規則的に変化すると解釈できる。但し、上記の相図はある硬化条件に固定した検討結果から描いたものであり、相構造がゲル化速度の影響を受ける可能性が残されている。速度論の観点での検討については後述する。

これらの PN 硬化エポキシ/BCP ブレンド樹脂について硬化樹脂の力学特性とナノ

相構造の関係を解析した。その結果、相構造の形態、連続性、配向性により力学特性は変化し、なかでもランダムシリンダー相構造を形成した場合には、未改質樹脂の約 25 倍もの破壊靱性 (破壊ひずみエネルギー解放率 G_{1c} にて表現) を発現することを見出した (図6)。この著しい破壊靱性向上の発現メカニズムを顕微鏡的手法により解析した。試験片予亀裂先端に負荷時に働く 3 軸応力によってまずゴム状のナノ PnBA 相が空洞化して応力状態変化が生まれ、周囲のエポキシマトリックスが著しく塑性変形することにより効果的に強靱化されたことがわかった。

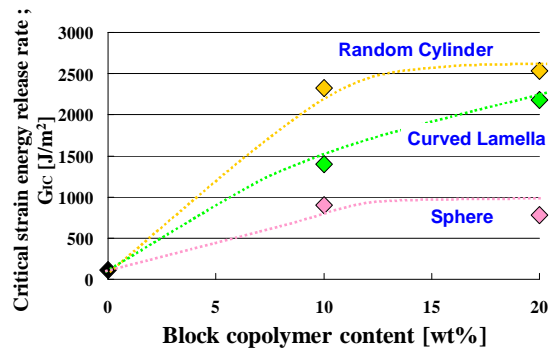


図6 DGEBA/PN/アクリルBCP 硬化樹脂の破壊靱性 (破壊ひずみエネルギー解放率: G_{1c})

一方、硬化樹脂の弾性率は、球状もしくはランダムシリンダー状ナノ相構造のものが相対的に高く、逆に湾曲ラメラ状相構造の場合は BCP の少量添加で弾性率を効果的に低減させることがわかった (図7)。湾曲ラメラ状相構造の場合、PnBA からなるナノサイズのゴム相の 3 次元的連続性が高いため、効果的に弾性率を低下させたと考えられる。

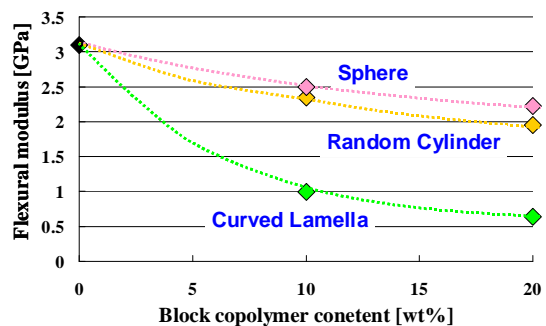


図7 DGEBA/PN/アクリルBCP 硬化樹脂の曲げ弾性率

以上の検討結果から、BCP の分子量 (特に PnBA セグメント分子量とセグメント組成比) およびエポキシ樹脂への添加量を制御すればナノ相構造形態を作りわけることができ、これによって硬化樹脂の破壊靱性や弾性

率を設計し得ることを見出した。

さて、従来の反応誘起型相分離においては改質剤ポリマー成分が未硬化樹脂に一旦均一溶解し、エポキシ/硬化剤の高分子化に伴い相分離を生じ、ゲル化までに相構造はマイクロサイズにまで成長する。しかし、このエポキシ/BCP ナノアロイ樹脂の相構造形成過程について SPring-8 を用いた超小角 X 線散乱により解析したところ、相構造の種は硬化前段階から存在すること、および反応中の構造サイズの変化は数十ナノメートルのスケールに留まることが明らかとなった (図 8)。

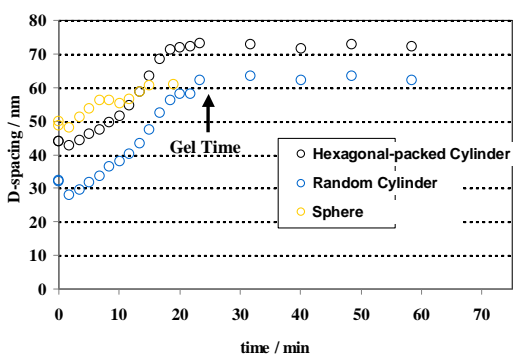


図 8 DGEBA/PN/アクリル BCP 樹脂の 120 硬化過程での相構造周期変化 (超小角 X 線散乱により測定)

この自己組織的ナノ相構造形成能力を活かした相構造形成であれば、従来の反応誘起型相分離 (同一組成であっても硬化速度や温度が異なれば相構造サイズや形態が大きく変化する) に比較して相構造制御が容易であり、工業的に有利と考えられる。そこで、このコンセプトを検証すべく、種々のブレンド組成について 120 での硬化速度 (ゲル化時間) と相構造形態の関係を調べた。ゲル化時間はフェノール硬化に併用する触媒量を僅かに変化させ制御した。

先の検討において球構造を形成した樹脂組成の場合、ゲル化時間を 15 分~230 分の範囲で変化させたがいずれも直径約 30nm の球構造を形成しており、相構造へのゲル化速度の影響は小さい。同様に先の検討においてランダムシリンダー構造を形成した樹脂組成も、ゲル化時間 15 分~230 分のいずれもが直径約 20nm のランダムシリンダー構造を形成し、やはりゲル化速度の影響は小さいことがわかった。一方、先の検討において配列シリンダー構造を形成した樹脂組成では、ゲル化時間 15 分~230 分のいずれもシリンダー構造を確認したが、ゲル化時間 15 分でのシリンダー配列は不十分であり、安定状態に至るまでに 30 分程度必要であった。湾曲ラメラ構造を形成する樹脂組成も同様に、15 分~230 分のい

れも湾曲ラメラ状であるが、ラメラの配列はゲル化時間が延びるほど明確になった。すなわち、等方性の高いナノ構造 (球、ランダムシリンダー) の場合は、反応初期段階から安定状態を形成しそのままゲル化する。一方、異方性の高いナノ構造 (配列シリンダー、湾曲ラメラ) の場合、BCP を溶解した高粘度樹脂中の相構造が熱力学的安定状態に達するのに比較的長時間が必要なため、ゲル化時間が短いと不安定な状態で相構造が固定されやすく相構造に影響が現れやすいといえる。

以上、BCP の自己組織的ナノ相構造形成能力を活かしたエポキシ樹脂系ブレンドについて、ナノ相構造の形態は基本的に樹脂組成にて決定されること、および硬化前段階から相構造の種は存在し、硬化過程で徐々に成長するもののゲル化点で相構造は凍結され、数十ナノメートルサイズに留まることが示した。本研究により BCP の自己組織化能力を利用し 3 次元的連続性の高いナノシリンダー相やナノラメラ相をネットワークポリマー中に目的に応じて形成する主導原理を見出すことができた。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 5 件)

Hajime Kishi, Yumi Kunimitsu, Jin Imade, Shinya Oshita, Yoshihiro Morishita, Mitsunori Asada, Nano-phase structures and mechanical properties of epoxy / acryl triblock copolymer alloys, *Polymer*, 52, 760 - 768, (2011), 査読有, DOI:10.1016/j.polymer.2010.12.025

Hajime Kishi, Yumi Kunimitsu, Jin Imade, Shinya Oshita, Yoshihiro Morishita, Mitsunori Asada, Nano-phase structures and mechanical properties of epoxy / acryl block copolymer alloys, *Proceedings of 241st ACS National Meeting*, 103, ID:14328, Paper No.:121 (CD ROM), (2011) 査読有

Hajime Kishi, Yumi Kunimitsu, Jin Imade, Shinya Oshita, Yoshihiro Morishita, Mitsunori Asada, Nano-phase structures and properties of epoxy/acryl block copolymer alloys, *Proceedings of W CARP-IV (4th World Congress on Adhesion and Related Phenomena)*, 4, 125, (2010) 査読無

Yumi Kunimitsu, Hajime Kishi, Jin Imade, Shinya Oshita, Yoshihiro Morishita, Mitsunori Asada, Nano-phase structures and adhesive properties of epoxy/acryl block copolymer networks, *Proc. of The Third Asian Conference on Adhesion*, (CD ROM), (2009) 査読無

Yumi Kunimitsu, Hajime Kishi, Jin Imade, Nano-phase structures of epoxy/acryl block copolymer networks, Proc. of International Symposium of East Asian Young Scientists Follow-up Program on Environment- and Bio-Engineering, 16, (2009) 査読無

[学会発表](計12件)

北村隼、岸 肇 他, 官能基付与ブロック共重合体添加エポキシ樹脂の相構造と物性 (ベストポスター賞), 高分子学会 精密ネットワークポリマー研究会 第5回若手シンポジウム, 2012.3.9, 横浜国立大学

中島康彰、岸 肇 他, 官能基含有ブロック共重合体/エポキシ樹脂のモルフォロジーと物性, 第61回ネットワークポリマー講演討論会, 2011.10.13, 関西大学

岸 肇 他, エポキシ/アクリルブロック共重合体ブレンドのナノ相構造形成過程, 第60回高分子討論会(依頼講演), 2011.9.28, 岡山大学

Hajime Kishi, "Nano-phase structures and mechanical properties of epoxy polymer alloys modified with self-assembling acryl block copolymers" Baekeland 2011 (招待講演), 2011.9.13, Toyohashi, JAPAN

Y. Nakashima, Hajime Kishi et al., "Nano-phase structures in epoxy polymer alloys with acryl block copolymers", Baekeland 2011, 2011.9.12, Toyohashi, JAPAN

中島康彰、岸 肇 他, エポキシ/アクリルブロック共重合体ポリマーアロイのナノ相構造形成 (ベストポスター賞), 高分子学会 精密ネットワークポリマー研究会 第4回若手シンポジウム, 2011.3.10, 兵庫県立大学

安部琢磨、岸 肇 他, エポキシ/アクリルブロック共重合体ポリマーアロイの相構造変化と物性, 高分子学会 精密ネットワークポリマー研究会 第4回若手シンポジウム, 2011.3.10, 兵庫県立大学

岸 肇, 國光佑美, 大下晋弥, 森下義弘, エポキシ/アクリルブロック共重合体ナノアロイの変形と破壊, 第59回高分子討論会(依頼講演), 2010.9.16, 北海道大学

岸 肇, 國光佑美 他, エポキシ/アクリルブロック共重合体ポリマーアロイの相構造と破壊靱性, 第48回日本接着学会年次大会, 2010.6.25, 関西大学

國光佑美, 岸 肇 他, エポキシ/アクリルブロック共重合体ポリマーアロイのナノ相構造と強靱化機構 (ベストポスター賞), 第59回ネットワークポリマー講演討論会, 2009.10.15, 関西大学

岸 肇, 國光佑美 他, エポキシ/アクリル

ルブロック共重合体ポリマーアロイのナノ相構造, 第58回高分子討論会(依頼講演), 2009.9.16, 熊本大学

國光佑美, 岸 肇 他, アクリルブロック共重合体を添加したエポキシ樹脂の相構造と物性, 第58回高分子学会年次大会, 2009.5.27, 神戸国際会議場(大会中止)

[図書](計1件)

越智光一, 岸 肇, 福井太郎 (監修および分担執筆), シーエムシー出版, エレクトロニクスシリーズ 「電子部品用エポキシ樹脂の最新技術」, 100-108 および 144-149 (2011)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸 肇 (KISHI HAJIME)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60347523

(2) 連携研究者

松田 聡 (MATSUDA SATOSHI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 40316047