

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25年 4月 1日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350102

研究課題名（和文）ナノファイバーが示すブラウン運動と相間移動現象を利用した材料創製

研究課題名（英文）Material design of polymer composites with nanofibers

研究代表者

山口 政之（YAMAGUCHI MASAYUKI）

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授

研究者番号：40401947

研究成果の概要（和文）：

柔軟性の異なるさまざまなナノファイバーが分散したポリマー液体のレオロジー特性を検討した。柔軟なナノファイバーは繊維間の相互作用が特に強く、ごく少量の添加でも伸長粘度にひずみ硬化性が現れることを初めて明らかにした。さらに、ポリマーブレンド中のナノファイバーの局在化を検討し、混和性の違いが偏在量を決定づけていることを解明した。本特徴を利用することで、高分子表面にナノファイバーを局在化させることが可能になる。

研究成果の概要（英文）：

Rheological properties of polymer melts containing nanofibers with various flexibilities are studied. It is firstly found that a small amount of flexible nanofibers provides marked strain-hardening in elongational viscosity owing to interfibrous interaction. Moreover, localization of nanofibers in immiscible polymer blends is studied and found to be determined by the interfacial tension. The phenomenon can be applicable to the surface-modification of a polymer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2011年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2012年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	8,300,000	2,490,000	10,790,000

研究分野：高分子レオロジー、成形加工

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：ナノコンポジット、カーボンナノチューブ、ナノファイバー、レオロジー、導電性高分子、ポリマーブレンド、ブラウン運動、拡散

1. 研究開始当初の背景

直径が1 μm より十分に小さい繊維は、高分子液体中において顕著なブラウン運動を示す。しかしながら、このような微細繊維が分散した高分子液体のレオロジー特性は十分に解明されておらず、成形加工性を予測する上で大きな問題となっていた。また、非相

溶ポリマーブレンドに微粒子が分散した系では、各ポリマー（相）との混和性に応じてその偏在状態が決定することは知られているが、ブラウン運動が無視できないナノファイバーでどのような現象が生じるかは不明であった。

2. 研究の目的

(1) ナノファイバー分散系のレオロジー

ナノファイバー分散系高分子液体のレオロジー特性を解明し、繊維の柔軟性の影響を明らかにする。

(2) カーボンナチューブ (CNT) の局在化

CNT のマイクロブラウン運動、および、ポリマー種と CNT との混和性を検討し、CNT 移行現象の定量的予測を可能にする。

(3) 高分子ナノファイバーへの応用

CNT で得られた知見を高分子系ナノファイバーへ応用する。

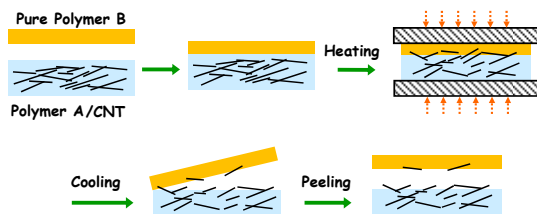
3. 研究の方法

(1) ナノファイバー分散系のレオロジー

非相溶なポリマーブレンドを熔融延伸することによりナノファイバー分散系ポリマーコンポジットを調製し、そのレオロジー特性を評価した。

(2) カーボンナチューブ (CNT) の局在化

異種高分子で構成されたポリマー積層体を熔融状態で熱処理することにより、CNT の相間移行現象に関する知見を得た。以下の図にその手法を示す。本図では CNT は本来ポリマー B との混和性に優れるが、初めにポリマー A 中に混合しておく。



(3) 高分子ナノファイバーへの応用

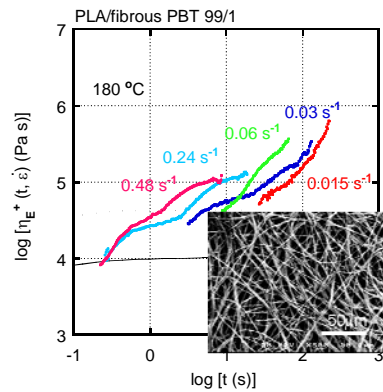
上記(2)の手法を高分子系ナノファイバーにも応用し、高分子表面の改質技術を確認する。

4. 研究成果

(1) ナノファイバー分散系のレオロジー

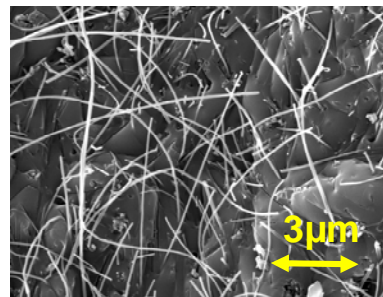
フレキシブルなナノファイバーがごく少量分散していることで、伸長粘度のひずみ硬化性が強く発現する新事実を発見した。

以下に示す図はポリ乳酸にポリエステルナノファイバーを1%添加した試料の伸長粘度である。その他に伸長粘度のひずみ硬化性に対する要求が強いポリプロピレンに対しても同様のレオロジー特性を得るに至っており、現在、発泡成形などへの応用展開を実施しているところである。



(2) カーボンナチューブ (CNT) の局在化

ポリマーブレンド中における CNT の偏在は、高分子との界面張力の違いにより決定づけられることが判明した。さらに、本特性を利用することにより表面に CNT が局在化した導電性高分子フィルムが得られることを明らかにした。以下にポリカーボネート表面に局在化した CNT の電子顕微鏡写真を示す。本研究では微粒子の安全性を考慮して比較的直径の太い Multi-walled CNT を用いているが、極細の CNT を用いることで透明性を損なわずに、ある程度の導電性を付与できると予想される。



(3) 高分子ナノファイバーへの応用

(2)と同様の手法は高分子系ファイバーにも応用展開可能であることを明らかにした。ポリテトラフルオロエチレンのナノファイバーをポリプロピレン表面に局在化させることで超撥水性の材料となることを明らかにしている。なお、本研究テーマを発展し、現在、その他のナノ粒子さらには機能性液体の相間移行に関しても研究を進めているところである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

1. M. Yamaguchi, T. Yokohara, M. B. A. Ali, Effect of Flexible Fibers on Rheological Properties of Poly(Lactic Acid) Composites under Elongational Flow, J. Soc. Rheology, Japan, referred, in press.

2. V. A. Doan, S. Nobukawa, S. Otsubo, T. Tada, M. Yamaguchi, Interface Transfer of Tackifier between Poly(butadiene) and Poly(styrene-co-butadiene), J. Mater. Sci., referred, **48 (5)**, 2046-2052 (2013).
 3. M. Yamaguchi, K. Fukuda, T. Yokohara, M. B. A. Ali, S. Nobukawa, Modification of Rheological Properties under Elongational Flow by Addition of Polymeric Fine Fibers, Macromol. Mater. Eng., referred, **297 (7)**, 654-658 (2012).
 4. V. A. Doan, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Localization of Nanofibers on Polymer Surface Using Interface Transfer Technique, Composites Part B, referred, **43 (3)**, 1218-1223 (2012).
 5. T. Yokohara, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Rheological Properties of Polymer Composites with Flexible Fine Fiber, J. Rheology, referred, **55 (6)**, 1205-1218 (2011).
 6. H. Yoon, K. Okamoto, K. Umishita, M. Yamaguchi, Development of conductive network of multi-walled carbon nanotubes in polycarbonate melt, Polym. Composites, referred, **32 (1)**, 97-102 (2011).
- [学会発表] (計 41 件)
1. 山口政之、カーボンナノチューブの相間移行現象とそれを利用した材料設計、第 24 回エラストマー討論会、2012/11/29-30、東京
 2. 遠藤隆臣, 信川省吾, 山口政之、非相溶ポリマー間におけるカーボンナノチューブの移行現象、平成 24 年度高分子学会北陸支部若手会、2012/11/16、福井
 3. M. Yamaguchi, Effect of flexible nanofibers on the rheological response under elongational flow, 16th International Congress on Rheology ICR2012, 2012/8/5-10, Lisbon, Portugal
 4. M. Yamaguchi, H. Yoon, Y. Hachiya, S. Nobukawa, Novel Material Design of Immiscible Polymer Blends with Localized Distribution of Carbon Nanotubes, 15th European Conference on Composite Material ECCM15, 2012/6/21-25, Venice, Italy.
 5. M. Yamaguchi, Novel Material Design of Immiscible Polymer Blends with Localized Distribution of Carbon Nanotubes, 7th International Symposium on High-performance Polymer Materials (HTPM-VII), 2012/6/17-21, Xi'an, China
 6. V. A. Doan, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Localization of nanofillers using interfacial transfer phenomenon, 3rd International Workshop on Polymer Engineering and Processing, 2011/11/21, Nomi, Ishikawa
 7. 八谷悠生、尹 好苑、信川省吾、山口政之、異種高分子界面におけるカーボンナノチューブの移動現象、高分子学会北陸地区研究発表会、2011/11/19-20、金沢、石川
 8. V. A. Doan, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Interphase Transfer of Silica Particles in Immiscible Rubber Sheets, International Symposium on Advanced Materials in Asia Pacific, 8th ISAMAP, 2011/11/3-5, Busan, Korea.
 9. 山口政之、ナノファイバー分散系における繊維の柔軟性と伸長流動特性の関係、第 59 回 レオロジー討論会、2011/10/6-8、桐生、群馬
 10. 八谷悠生、尹 好苑、山口政之、非相溶ポリマーブレンドにおけるカーボンナノチューブの局在化、第 60 回高分子討論会、2011/9/28-30、岡山
 11. M. Yamaguchi, Modification of Rheological Properties and its Application to Processing, 5th International Symposium on Engineering Plastics EP2011, 2011/8/21-24, Kunming, China
 12. 八谷悠生、尹 好苑、信川省吾、山口政之、異種高分子界面における CNT の拡散と相溶性、第 56 回高分子学会夏期大学、2011/7/6-8、福井
 13. M. Yamaguchi, H. Yoon, Carbon Nanotube Imprinting Technique Using Brownian Motion in Polymer Melts, European Polymer Congress EPF2011, 2011/6/26-2, Granada, Spain
 14. V. A. Doan, M. Yamaguchi, S. Otsubo, T. Tad, Control of Distribution of Silica Particles in Blends of Butadiene Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, 高分子学会第 60 回年次大会, 2011/5/25-2, 大阪.
 15. 八谷悠生, 尹 好苑, 山口政之, ブラウン運動を利用したカーボンナノチューブの局在化とその応用、高分子学会第 60 回年次大会, 2011/5/25-2, 大阪.
 16. V. A. Doan, M. Yamaguchi, Nanofiber Transfer between Immiscible Polymer Pairs by Brownian Motion, Annual Meeting of Polymer Processing Society PPS27, 2011/5/10-14, Marrakech,

- Morocco
17. M. Yamaguchi, Impact on Rheological Properties by Addition of Flexible Nanofibers, Annual Meeting of Polymer Processing Society PPS27, 2011/5/10-14, Marrakech, Morocco
 18. H. Yoon, M. Yamaguchi, Novel approach for CNT localization on polymer surfaces, Asian Workshop on Polymer Processing in Hanoi, 2010/12/7-9, Hanoi, Vietnam.
 19. V. A. Doan, M. Yamaguchi, Localization of Nanofibers on Surface of a Polymer Sheet, Asian Workshop on Polymer Processing in Hanoi, 2010/12/7-9, Hanoi, Vietnam.
 20. K. Fukuda, M. Yamaguchi, Rheological modification of polypropylene by flexible nanofibers, Asian Workshop on Polymer Processing in Hanoi, 2010/12/7-9, Hanoi, Vietnam.
 21. M. B. A. Ali, M. Yamaguchi, Morphology development of polytetrafluoroethylene by shear flow in a molten polypropylene, Asian Workshop on Polymer Processing in Hanoi, 2010/12/7-9, Hanoi, Vietnam.
 22. 福田敬子、横原 忠、MAB. Ali, 山口政之, フレキシブルナノファイバーの少量添加による溶融ポリプロピレンのレオロジー改質, 高分子学会北陸支部研究発表会, 2010/11/20-21, 富山.
 23. 八谷悠生、山口政之, 異種高分子間における CNT の移行現象を利用した半導電性高分子材料の設計, 高分子学会北陸支部若手会, 2010/11/19, 富山.
 24. H. Yoon, M. Yamaguchi, Novel method of surface modification of polymer sheets by interphase diffusion of CNT, Polymer Processing Society, The Regional Europe-Africa Meeting, 2010/10/20-23, Istanbul, Turkey.
 25. M. B. A. Ali, M. Yamaguchi, Morphology development of polytetrafluoroethylene in a polypropylene melt, Polymer Processing Society, The Regional Europe-Africa Meeting, 2010/10/20-23, Istanbul, Turkey.
 26. 横原忠, 山口政之, 微細繊維充填系ポリ乳酸複合材料のレオロジー特性, 第 58 回レオロジー討論会, 2010/10/4-6 仙台, 宮城
 27. 尹 好苑、山口政之, カーボンナノチューブ分散系高分子溶液体の構造とレオロジー特性, 第 58 回レオロジー討論会, 2010/10/4-6 仙台, 宮城
 28. T. Yokohara, M. Yamaguchi, Enhancement of melt elasticity of PLA by blending flexible nanofibers, 7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific (7th ISAMAP), 2010/9/30-10/1, Nomi, Ishikawa.
 29. M. B. A. Ali, M. Yamaguchi, Formation of polytetrafluoroethylene nanofibers in a polypropylene melt, 7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific (7th ISAMAP), 2010/9/30-10/1, Nomi, Ishikawa.
 30. H. Yoon, M. Yamaguchi, CNT Imprinting Technique for Producing Conductive Polymer Sheets, 7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific (7th ISAMAP), 2010/9/30-10/1, Nomi, Ishikawa.
 31. V. A. Doan, M. Yamaguchi, Immigration of Polymeric Nanofibers between Immiscible Polymer Pairs, 7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific (7th ISAMAP), 2010/9/30-10/1, Nomi, Ishikawa.
 32. 福田 敬子、横原 忠、MAB. Ali、山口 政之, 有機ナノファイバーによるレオロジー特性の制御, 第 59 回高分子学会討論会, 2010/9/15-17, 札幌, 北海道.
 33. H. Yoon, M. Yamaguchi, New Approach of Carbon Nanotube Imprinting to Produce Conductive Polymer Composites, 5th Pacific-Rim Conference on Rheology, 2010/8/1-6, Sapporo, Japan.
 34. M. Yamaguchi, Novel methods to control the viscoelastic properties for polymer melts, 5th Pacific-Rim Conference on Rheology, Sapporo, Japan, 2010/8/1-6.
 35. T. Yokohara, K. Okamoto, M. Yamaguchi, Enhancement of melt elasticity of PLA by addition of flexible nanofibers, Annual Meeting of Polymer Processing Society PPS26, 2010/7/4-8, Banff, Canada.
 36. H. Yoon, J. U. Ha, M. Xanthos, M. Yamaguchi, Nanofillers transfer between sheets of immiscible polymers, Annual Meeting of Polymer Processing Society PPS26, 2010/7/4-8, Banff, Canada.
 37. M. Yamaguchi, Rheological Modification of Polymer Melts by Flexible Nanofibers, The International Conference on Engineering Mechanics and Automation (ICEM2010), 2010/7/1-2, Hanoi, Vietnam.

38. M. Yamaguchi, Novel Method to Localize Carbon Nanotubes on Polymer Surface, 14th European Conference on Composite Materials ECCM14, 2010/6/7-10, Budapest, Hungary.
39. V.A. Doan, H. Yoon, T. Yokohara, M. Yamaguchi, Interface Diffusion of Nanofibers between Immiscible Polymer Pairs, 第 21 回プラスチック成形加工年次大会, 2010/6/1-2, 東京.
40. 横原 忠, 藤井丈晴, 岡本健三, 山口政之, 微細繊維充填系 PLA 複合材料の結晶化挙動, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010/5/26-28, 横浜, 神奈川.
41. 尹 好苑, 岡本健三, 山口政之, CNT 移行現象を利用した高分子表面の電気特性の改質, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010/5/26-28, 横浜, 神奈川.

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 政之 (YAMAGUCHI MASAYUKI)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアル
サイエンス研究科・教授
研究者番号：40401947

(2) 研究分担者

()
研究者番号：

(3) 連携研究者

()
研究者番号：