

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630296

研究課題名(和文) ネットワークポリマーアロイ中でのバイオインスパイアドナノフィラー形成と複合化

研究課題名(英文) Nano-composites from bio-inspired nano-filler synthesis in networked polymer alloys

研究代表者

岸 肇 (Kishi, Hajime)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60347523

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：機能性フィラーを位置選択的にナノ相構造中に配列させた階層構造を有する新規ナノ複合材の創出を目指し、ナノ相構造を有するネットワークポリマーアロイをテンプレートとし、ポリマー組成物中でのin-situ ナノフィラー合成を試みた。具体的には、エポキシ樹脂/アクリル系ブロック共重合体(BCP)ブレンド樹脂中で金属塩を原料としたin-situフィラー合成を試みた。結果、ナノラメラ相構造を有するエポキシ/BCPマトリックス中において、炭酸銀の還元反応により数十nmサイズの銀ナノフィラーがin-situ合成され、銀フィラーが位置選択的にエポキシ連続相にのみ配置された複合材が得られた。

研究成果の概要(英文)：Objective of this research is to create new class nano-composites with hierarchical structure, in which functional nano-fillers are synthesized in networked polymer alloys, and the in-situ nano-fillers are selectively localized in a nano-phase as template. Epoxy / acrylic block co-polymer (BCP) blends were applied as the matrix polymer, and several metallic salts were examined as the source of the in-situ nano-fillers. Reduction reaction of silver carbonate succeeded in the in-situ synthesis of silver nano-fillers, and the silver fillers were selectively localized in an epoxy continuous phase of the nano-lamella structures of the epoxy/BCP polymer matrix composites.

研究分野：高分子材料工学

キーワード：エポキシ ブロック共重合体 ポリマーブレンド ナノフィラー 複合材料

1. 研究開始当初の背景

貝殻や生物の骨、歯におけるナノサイズ～ミクロンサイズの階層構造はバイオミネラリゼーションによって位置選択的に無機ファイラーが形成され構築された構造体である。ここから発想を得て、架橋ソフトマター（ポリマーアロイ）のナノ相構造中における位置選択的なファイラー形成手法を研究することを着想した。有機高分子中での in-situ ファイラー形成はこれまでも報告されており、例えば、メチルメタクリレート中にビス（アセチルアセトナート）白金を溶解させ、重合後に白金クラスターを成長させた報告（Y. Nakao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 826, (1993)）や、ジエン系ゴム中でシリカを合成した報告（Y. Ikeda et al., *J. Mater. Chem.*, 7, 455 (1997), S. Poompradub et al., *Chem Lett.*, 43, 672 (2005)）がある。ゾルーゲル法を用いた有機-無機ハイブリッドも広い意味でポリマー中での in-situ ファイラー形成と捉えることができる。したがって、ポリマー中でナノファイラーを in-situ 合成する考え方自体は斬新とは言えない。しかしながら、架橋ポリマーと他ポリマーをポリマーアロイ化してナノサイズの相構造を形成し、その相構造をテンプレートとして用いて位置選択的な in-situ ナノファイラー合成を行い、ファイラー形状・サイズおよび存在場所の制御により新機能を生み出そうとする考え方は、これまで例を認めない。

本研究開始時点までに我々はリビング重合によって分子量を制御したアクリル系ブロック共重合体とエポキシ樹脂/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形成を先導研究し（H21-23 科研費基盤研究 B 課題番号 21360331「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」）、ネットワークポリマー中に規則正しい配列シリンダー状構造、湾曲ラメラ状構造、ランダムシリンダー状構造、球状構造等の種々のナノ相構造を形成させることに成功していた（H. Kishi et al, *Polymer*, 52, 760-768, (2011)）。そこで、このエポキシ/ブロック共重合体ナノアロイ相構造を上記の位置選択的なファイラー形成のテンプレートとして用いることを考えた。

2. 研究の目的

特徴的なナノ相構造を有するネットワークポリマーアロイをテンプレートとして用い、予め作られたファイラーを添加するのではなく、ファイラー前駆体を混合し、ネットワークポリマーの形成過程において in-situ にて位置選択的なナノファイラー形成を試みる。ナノアロイ相構造中に機能性ファイラーを配列させる等の特徴的な階層構造形成を意図し、新規ナノ複合材の創出を目指す。本研究期間においてこうしたコンセプトの証明を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

母材エポキシ樹脂/硬化剤の官能基が起こすネットワーク化反応と、ファイラー前駆体の官能基や in-situ ファイラー合成反応が干渉しない組み合わせを見出し、ファイラー種を選択する。また、ネットワークポリマーアロイマトリックスにナノ相構造を形成するためのブロック共重合体の化学構造、分子量、組成比と in-situ ファイラー前駆体との相溶性・分散性を検討し、エポキシ/ブロック共重合体 (BCP) ナノ相構造マトリックス中での in-situ ファイラー形成を試みる。得られた複合材中のファイラー形態・サイズ、結晶構造、存在場所等を評価し、エポキシナノアロイ相構造中で in-situ ナノファイラーの位置選択的合成を行い機能発現に導くための原理・原則を明らかにする。

4. 研究成果

第一段階として、エポキシ樹脂（有機相）中における無機材料もしくは金属材料からなる in-situ ファイラー合成に適切な硬化系や条件の探索を行った。

まず、無機材料の原料としてテトラエトキシシラン、エポキシ主剤にポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、硬化剤としてフェノールノボラック（硬化触媒としてトリフェニルホスフィンを併用）を用いた。これらのエタノール溶液を調製した後、塩酸を2段階添加してテトラエトキシシランの加水分解・縮合反応（ゾルーゲル反応）を生じさせ、エポキシ樹脂中での無機ファイラー合成を試みた（有機/無機体積比=50/50）。エポキシ樹脂の硬化後にフッ酸による無機成分のエッチングを行うことで凹凸を生じせし

め、SEM2次電子像によるモルフォロジー観察を行った。当初上記の組み合わせのみでは有機相と無機相へのマクロ相分離が生じたが、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS)の添加により相分離が抑制され、また両成分の界面接着が良好となりマクロ的には一体化して硬化樹脂の強度が増すことがわかった。但し、SEM観察された構造は μm サイズにまで成長していた。

一方、有機酸金属塩を原料とした還元反応によるエポキシ樹脂中での金属ナノフィラー合成にも取り組んだ。ビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂に金属塩であるベヘン酸銀、還元剤としてトリエチルアミンを加えた。トリエチルアミンはエポキシ樹脂のアニオン重合触媒としても働く。硬化樹脂中における銀粒子形成が SEM 反射電子像下において明相となる粒子が観察され、銀フィラーの in-situ 合成がなされたことが推定された。但し、この場合も粒子径は μm サイズにまで成長していた。

これらの結果から、加水分解・縮合反応(ゾルーゲル反応)を用いる無機フィラー合成について、あるいは金属塩の還元反応を利用する金属フィラー合成においても、エポキシ樹脂中での in-situ フィラー合成自体は可能であるが、粒子径成長や凝集速度を抑制し、ナノサイズのフィラー形成に留めるための原理(速度論)や技術が必要ということが分かった。また、トリエチルアミンは金属塩の還元剤として働くのみならず同時にエポキシ樹脂の硬化触媒として働くため、両反応の速度を分離した検討を行うためには自由度や汎用性が少ないという課題が明らかとなった。

2年目は、硝酸銀(AgNO_3)を銀フィラー前駆体として用い、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(DGEBA)の化学構造中に存在する2級水酸基を還元剤として利用する着想で検討を行った。アセトニトリルを DGEBA と AgNO_3 の共通溶媒として用いて混合溶液を作成し 23°C にて攪拌したところ混合初期には無色透明であった概観が黒色に変化した。DGEBA 成分をアセトンにて洗浄し、黒色沈殿物を広角 X 線散乱(XRD)にて解析した結果を Fig.1 に示す。 37.9° 、 44.1° 、 64.3° に明確に見られるピークは、銀の面心立方体の(111)、(200)、(220)面

に対応するため、 AgNO_3 が還元されて銀粒子が in-situ 合成されたことを確認した。

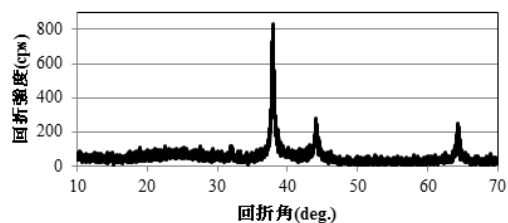


Fig.1 AgNO_3 を原料としてエポキシ樹脂中で in-situ 合成した銀フィラーの XRD

すなわち、意図的な還元剤を入れずとも DGEBA 中で AgNO_3 が還元されて銀フィラーが室温にて in-situ 合成できることがわかった。但し、生成した銀フィラーを観察したところ直径数十 nm 以下の1次粒子が凝集体を形成し、200nm 程度にまで成長していた(Fig.2)。

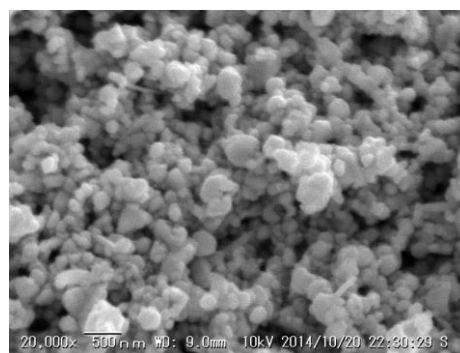


Fig.2 AgNO_3 を原料としてエポキシ樹脂中で in-situ 合成した銀フィラーの SEM 観察像

次のステップとしてエポキシ/BCP ポリマーアロイ中での銀フィラー in-situ 合成を試みた。ところがアセトニトリル溶媒中での AgNO_3 とアクリル系ブロック共重合体(アクリル BCP)との相溶性が悪く、 AgNO_3 を添加するとブレンド物から BCP がマクロに析出した。つまり、このままの組成では、in-situ 銀フィラーを分散・配列させるためのマトリックス樹脂側のナノ相構造形成(テンプレート形成)が困難という課題に直面した。

一方で、フィラーを配列分散させるためのネットワークポリマーアロイマトリックス候補であるエポキシ/アクリル BCP ポリマーアロイのナノ相構造形成機構を探求したところ、ブレンド樹脂中には硬化前段階においてナノ相構造が形成されていることが SPring8 放射光による小角 X 線散乱により明

らかになった(Fig.3)。樹脂硬化後に配列シリンダーナノ構造や湾曲ラメラナノ構造を生じる組成物には硬化前から同パターンの構造の種が既に自己組織化されていることを意味する。

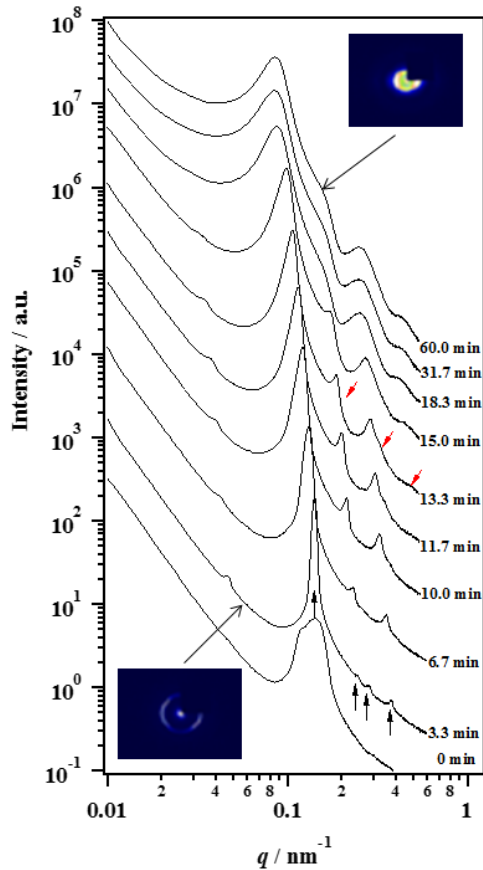


Fig.3 エポキシ/アクリル BCP ポリマーアロイの硬化過程における小角 X 線散乱変化

そこで、このブレンドマトリックス樹脂をネットワークポリマー化する前段階（未架橋状態）において、安定的に固体分散状態を形成しうるフィラー前駆体を実験的に探索した。結果として固体微粉末である炭酸銀 (AgCO_3) が有望であることを見出した。固体原料を用いると不均一分散の懸念はあるが原料間の相溶性への影響は少なく、また AgCO_3 を原料とする場合、還元反応で生じる副生成物である CO_2 や水は樹脂中に残存せずに除去できるという利点もある。

これらの結果を受けて最終年度は、 AgCO_3 を in-situ 銀フィラー前駆体とし、その微粒子化、良分散化の検討を行った。ジルコニアボールを用いた遊星型ボールミル中で少量の蒸留水を分散媒として固体の AgCO_3 の粉碎を行った。こうして得た AgCO_3 微粒子を

エポキシ樹脂に混合した後、水を除去し、超音波照射を行うと AgCO_3 微粒子はエポキシ樹脂に良好に分散することがわかった。また、 AgCO_3 の還元剤を探索したところ 2-プロパノールのようなアルコール類が有効とわかった。具体的には、 AgCO_3 を原料とし 2-プロパノールを還元剤に用いて DGEBA 樹脂中で 60°C にて in-situ 合成を試みたところ、銀フィラーの生成を確認した(Fig.4)。

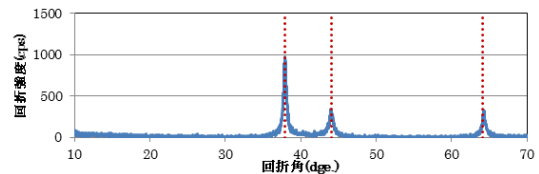


Fig.4 AgCO_3 原料から DGEBA 樹脂中で in-situ 合成した銀フィラーの XRD

エポキシ/アクリル BCP ポリマーアロイに上記の手法を適用して銀フィラーを in-situ 合成し、なおかつフィラー凝集体の生成を抑制し、良好な分散状態を保つ手法を検討した。まず、エポキシ樹脂とアクリル BCP の所定量を共通溶媒としてのアセトンに溶解した。ここにボールミル粉碎 AgCO_3 (水分散液) を加えて均一化させた後、水とアセトンを真空引きにより除去した。このブレンド樹脂に還元剤となる 2-プロパノールを加えて一度超音波照射分散処理を行い 60°C の加熱攪拌を行った。in-situ 銀フィラー合成はこの工程でなされたことを XRD により確認した。硬化剤（フェノールノボラック）を加えてから再度超音波照射を行い、 60°C にて加熱攪拌しつつ真空引きにより 2-プロパノールを除去した。このブレンド樹脂について 120°C での予備硬化と 150°C でのポストキュアにより樹脂（複合材）硬化板を得た。四酸化ルテニウム染色を施した硬化樹脂断面の SEM 反射電子像を Fig.5 に示す。PnBA からなる白色の湾曲ナノラメラ相構造を形成したエポキシ/アクリル BCP マトリックス中に数十 nm サイズの銀フィラーが in-situ 合成され分散されたナノコンポジットを得ることができた。in-situ 合成された銀フィラーはエポキシ連続相（暗相）にのみ位置選択的に存在し、PnBA ナノ連続相（明相）には存在しないことがわかった。

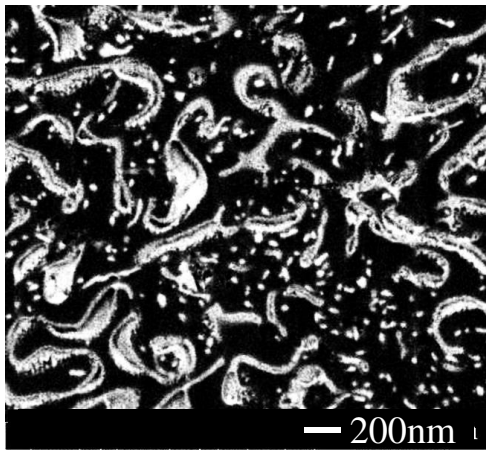


Fig.5 エポキシ/アクリル BCP/in-situ 銀フィラーナノコンポジット (白色の帯状相が BCP 中の PnBA からなる相、黒色部分がエポキシ相、白色粒子状部分が in-situ 合成された銀フィラー)

ここまでの研究成果を振り返る。本研究において、エポキシポリマーアロイ中での銀フィラー in-situ 合成に成功した銀原料や還元剤、溶媒の組み合わせは一つの手段であって最適化されたものでは決してない。今後は、よりスマートな方法・技術を見出す必要がある。例えば、最終年度は AgCO_3 を銀フィラー合成原料として用いたが、固体状金属塩のまま用いたゆえの分散性の課題が常にある。2年目の検討においては、BCP との相溶性には課題があったが、アセトニトリルに溶解させた AgNO_3 を銀原料として用いてエポキシ樹脂中での銀フィラー in-situ 合成自体は成功した。エポキシ/BCP ナノアロイ組成はこれまで我々が検討した組み合わせ以外にも多々あり、あり得る組成設計の自由度は大きい。したがって、成分間の相溶性やネットワークポリマーマトリックスのナノ相構造形成に対する阻害作用をもたらさない共通溶媒を見出す等によって液体状銀原料を活用したほうが固体状原料に比較して銀フィラーをより小さなサイズで均一生成させる可能性が高い。現状はそういう意味で未だ研究ステージ初期段階と認識するが、ここまでの検討によって本研究の当初目的である「ナノ相構造を持つネットワークポリマーアロイ中での位置選択的ナノフィラー合成による新規複合材創製」というコンセプトは実現できることが証明され、挑戦的萌芽研究としての一定の成果が得られた。

5. 主な発表論文等
〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 7 件)

- ① 坂口和記、有村健、岸肇、「エポキシ/ブロック共重合体ナノアロイを用いた in-situ 銀フィラーの分散性制御」、高分子学会精密ネットワークポリマー研究会第 9 回若手シンポジウム、2016 年 3 月 4 日、兵庫県立大学姫路工学キャンパス書写記念会館 (兵庫県姫路市)
- ② 岸肇、「エポキシポリマーアロイを活用したフィラー系複合材料の機能発現」、高分子学会 H27 年度東海シンポジウム (招待講演)、2016 年 1 月 26 日、名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)
- ③ Hajime Kishi, “Epoxy / functional filler composites using phase structures of epoxy polymer alloys”, The 5th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-5) (Invited Lecture), 2015 年 11 月 1 日、Busan, Korea
- ④ Hajime Kishi, “Functional networked polymers derived from nanostructured epoxy / block co-polymer blends”, IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, (Invited Lecture), 2015 年 10 月 18 日、Yokohama, Japan
- ⑤ 坂口和記、有村健、岸肇、「エポキシ/ブロック共重合体ナノアロイを用いた銀フィラーの分散性制御と導電率」、第 65 回ネットワークポリマー講演討論会、2015 年 10 月 7 日、新潟大学 (新潟県新潟市)
- ⑥ 坂口和記、有村健、岸肇、「エポキシ/ブロック共重合体ナノアロイを用いた銀フィラー分散性」、高分子学会精密ネットワークポリマー研究会第 8 回若手シンポジウム、2015 年 3 月 6 日、近畿大学東大阪キャンパス (大阪府東大阪市)
- ⑦ 有村健、岸肇、「ナノ相構造を有するエポキシ樹脂中での in-situ 合成銀粒子の分散制御」、第 64 回ネットワークポリマー講演討論会、2014 年 10 月 22 日、関西大学 100 周年記念会館 (大阪府吹田市)

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

柿部剛史 (KAKIBE, Takeshi)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：00633728