

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360280

研究課題名(和文)自己組織化ネットワークポリマーナノコンポジットの高次構造制御と機能発現

研究課題名(英文)Controlled highly order structures and functional properties of self-assembly networkpolymer nano-composites

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) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：銀フィラー添加複合材マトリックスとして、反応誘起型相分離機構(マイクロメートルサイズの相構造)を持つエポキシ/ポリエーテルスルホンブレンド、および自己組織型ナノ相構造形成機構(数十ナノメートルサイズの相構造)を持つエポキシ/ブロック共重合体ブレンドを検討した。反応誘起型相分離ブレンドでは、銀フィラーがエポキシリッチ連続相に選択配置され連続化し、その複合材は高導電率、高熱伝導率、高接着強さを兼備した。また、自己組織型ナノ相構造形成ブレンドにおいても、銀ナノフィラーはブロック共重合体由来のエラストマー相と比較して親和性の高いエポキシ連続相中に選択的に存在することが知られた。

研究成果の概要(英文)：Both epoxy / polyethersulfone blends with reaction-induced phase separation mechanism (scale of the phase structure: micrometers) and self-assembly nanostructured epoxy / block copolymer blends (scale of the phase structure: a few tens of nanometers) were applied as the matrices of epoxy / silver filler (Ag) composites. In the blends with the reaction-induced phase separation, the connected Ag fillers were selectively located in the epoxy-rich continuous matrices. The composite structures gave high electrical and thermal conductivity, and high adhesive strengths using a relatively small amount of the Ag fillers. In the self-assembly nanostructured epoxy blends also, Ag nano-fillers were selectively located in the epoxy continuous phases which had high affinity to the Ag fillers than the elastomer phases of the block copolymers.

研究分野：高分子材料工学、複合材料工学

キーワード：ナノコンポジット エポキシ フィラー ポリマーアロイ 相分離 導電性

### 1. 研究開始当初の背景

エポキシ樹脂をはじめとするネットワークポリマー原料(オリゴマー)と相溶性熱可塑性樹脂とのブレンド組成物を硬化反応進行中の分子量増大に伴い相分離させる“反応誘起型相分離”技術は、ネットワークポリマー強靱化技術として古くから知られていた。

また、エポキシオリゴマーと相溶-非相溶の組み合わせとなるセグメントから構成されるブロック共重合体ブレンド組成物を用い、硬化樹脂中に自己組織的に数十ナノサイズの規則正しい相構造を形成する技術も、本研究開始当初の背景知見であった。具体的には、我々の H21-23 科研費基盤 B (課題番号: 21360331) の研究成果として次の知見があった。すなわち、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(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について硬化剤系を比較し検討したものである。研究の結果、BCP 中の PMMA セグメントと相溶しうるエポキシ硬化系を組み合わせる際に、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を見出した。球、配列シリンダー、ランダムシリンダー、湾曲ラメラ等のナノ相構造形態を、BCP のブロック組成、分子量、およびエポキシ樹脂中濃度を可変因子とすることにより作り分ける技術を見出したのである。

しかしながら、こうした自発的相構造形成能力を有するネットワークポリマーブレンドをフィラー添加複合材のマトリックスポリマーとして捉え、フィラー複合材の高次構造形成や機能発現に積極的に活用する視点での研究は、未検討の状況にあった。

### 2. 研究の目的

本研究は、フィラー添加樹脂系複合材中の界面自由エネルギーの最小化を推進力とした高次構造形成を複合材自ら自己組織的に行う新しいナノコンポジットの創出を目指したものである。また、フィラー複合材の高次構造形成メカニズムに関する知見を構築し、得られた高次構造・相構造とフィラー複合材の機能発現との関係を明らかにすることも本研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

ミクロン~数十ナノサイズの相構造を形成するエポキシ樹脂系ポリマーアロイをマトリックスポリマーとして活用し、高機能なフィラー含有樹脂系複合材(ナノコンポジット)を創出することを目指した。その際、マトリックスポリマー組成とフィラーの表面処理剤の両方を可変因子と考え、それらの組み合わせにより多様なフィラー複合材を形成できると期待した。

具体的には、ミクロンサイズの反応誘起型相分離構造を形成するエポキシポリマーア

ロイとして、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(DGBEA)とポリエーテルスルホン(PES)とのブレンド組成(硬化剤は芳香族ジアミンである 4,4'-ジアミノジフェニルメタン(4,4'-DDM)、あるいは 2-ウンデシルイミダゾール)を選択した。また、数十ナノメートルサイズのマイクロ相分離構造を自己組織的に形成するエポキシポリマーアロイとして、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂と種々の PMMA-PnBA-PMMA トリブロック共重合体(BCP)とのブレンド組成を選択した。PMMA と PnBA のセグメント比、あるいは分子量を変化させた BCP をリビングアニオン重合により調製して用いた。硬化剤はフェノールノボラック(PN)、硬化触媒としてトリフェニルホスフィン(TPP)を微量添加した。

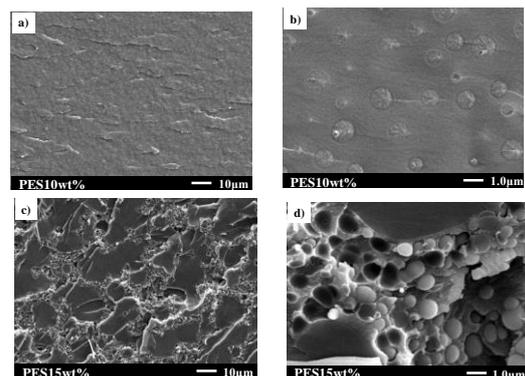
未硬化段階のエポキシ樹脂組成物(ブレンド)にフィラーを添加し硬化することにより、複合材を成形する。金属フィラーとして市販の銀フィラー(粒子径:約 800nm)もしくは銀フレーク(厚さ:約 50nm、長さ:約 2 μm)を用いた。銀表面処理剤は、ステアリン酸、ミスチン酸、オクタン酸等の脂肪酸である。

エポキシ樹脂組成物への銀粒子や銀フレークの分散は、超音波ホモジナイザーを用いた。相構造観察および成分同定には走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)および原子間力顕微鏡(AFM)を用い、反射電子像や X 線マイクロアナライザー(XMA)による元素分析を併用して行った。導電率は、低抵抗率計(株式会社三菱化学アナリティック, Loresta-GP MCP-T610)による 4 端子 4 探針法を用いて複合材の体積抵抗率を測定し、その逆数から導電率を求めた。また、熱拡散率はキセノンフラッシュ法を用いて測定した。

### 4. 研究成果

(1) 反応誘起型相分離機構を持つエポキシ/PES ポリマーアロイをマトリックスとした銀フィラー複合材

4,4'-DDM 硬化エポキシ/PES ポリマーアロイの相構造は PES 量に依存する。10wt% 配合では PES リッチ相が球状分散する海島構造、15wt% 配合は共連続構造、20wt% 配合は PES リッチ連続相中にエポキシリッチ相が分散する逆海島構造となった(図 1)。



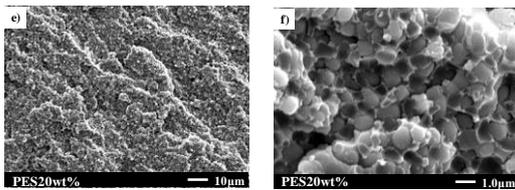


図1 DGBEA/PES ポリマーアロイ樹脂の破断面で見る反応誘起型相分離構造, a)b): 10wt%PES, c)d):15wt%PES, e)f):20wt% PES、それぞれ拡大倍率を変更し観察

マイクロメートルサイズの共連続相構造を示した PES15wt%配合エポキシ樹脂について、反射電子像-XMA を用いてイオウ元素が高濃度に存在する PES リッチ相を同定した(図2)。

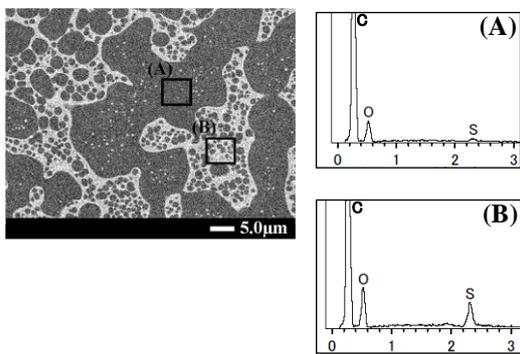


図2 DGBEA / 15wt%PES / DDM 硬化樹脂の相構造 (SEM 反射電子像+XMA 元素分析: 暗相(A)エポキシリッチ相、明相(B)PES リッチ相)

この組成物に銀フィラーを添加し、180°C で硬化させた複合材の内部構造を図3に示す。ポリマーアロイのエポキシリッチ連続相中に選択的に銀フィラーが配置されることがわかった。

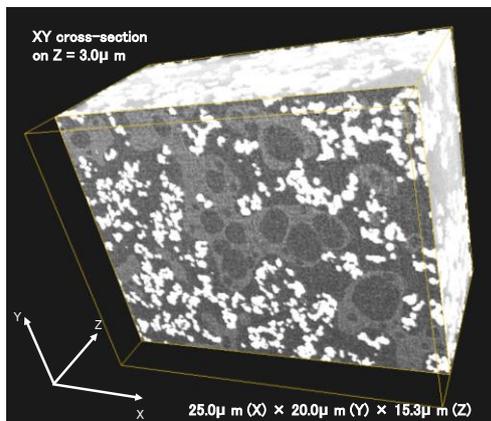


図3 DGBEA / 15wt%PES / DDM / Ag(14.6vol%)複合材の内部構造 (FIB 切断面を SEM にて観察、暗相:エポキシリッチ相、明相:PES リッチ相、白色粒子:銀フィラー)

複合材中の銀フィラー含有率と導電率の関係を図4に示す。PES15wt%配合エポキシ樹脂に銀フィラーを 21vol.% 添加した複合材は、相構造のない PES 無添加樹脂に同量の銀フィラーを添加した複合材に比べ約4ケタ高い導電率を示した。また、導電率  $1.0 \times 10^3$  S/cm に到達した組成同士で銀フィラー配合量を比較すると、PES 無添加樹脂の場合は約30vol%の銀フィラー配合が必要だが、エポキシ/PES ポリマーアロイ相分離樹脂 Ag 複合材では約 10vol%の銀フィラー添加により同じ導電率を発現する。PES 中で銀フィラーがエポキシ連続相に選択配置されることで銀フィラー相互の接触確率が増加し、しかもエポキシリッチ相をテンプレートとして銀フィラーが3次的に連続化するため、エポキシ/PES ポリマーアロイ複合材において、より少量の銀フィラー配合で高い導電率を発現するようになったと考えられる。

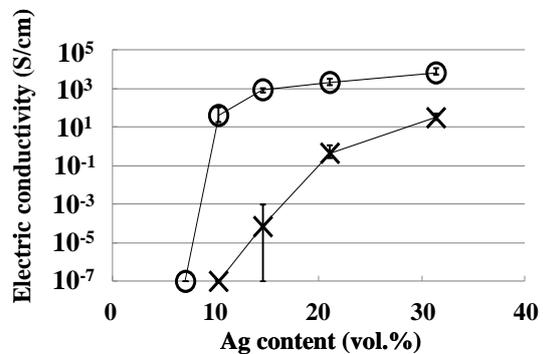


図4 エポキシ樹脂/銀フィラー複合材料の導電率と銀添加量の関係

○ : DGBEA / 15wt%PES / DDM / Ag  
× : DGBEA / DDM / Ag

銀フィラー添加複合材の熱拡散率を図5に示す。導電率と同様に PES ポリマーアロイ相分離樹脂 Ag 複合材の熱拡散率は PES 無添加複合材より明確に優位にあり、相分離構造を活かした銀フィラー選択配置コンセプトが高熱伝導率(熱拡散率)発現にも有効に働くことを証明できた。

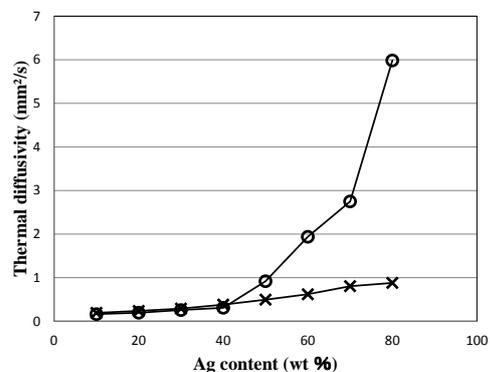


図5 エポキシ樹脂/銀フィラー複合材料の熱拡散率と銀フィラー添加量の関係

○ : DGBEA / 15wt%PES / DDM / Ag  
× : DGBEA / DDM / Ag

さらに、これらの樹脂組成物について鋼板に対するせん断接着強さを評価した (図6)。その結果、エポキシ/PES ポリマーアロイ相分離樹脂/Ag 複合材の接着強さがエポキシ/Ag 複合材の接着強さを大きく上回ることが知られた。接着評価後の破断面から、エポキシ/PES ポリマーアロイ相分離樹脂/Ag 複合材においては PES リッチ連続相が大塑性変形した様相が観察された (図7)。破壊に至るまでに PES リッチ連続相が大塑性変形し、多くの力学エネルギーが必要とされることが高接着強さ発現の主たる機構と考えられる。

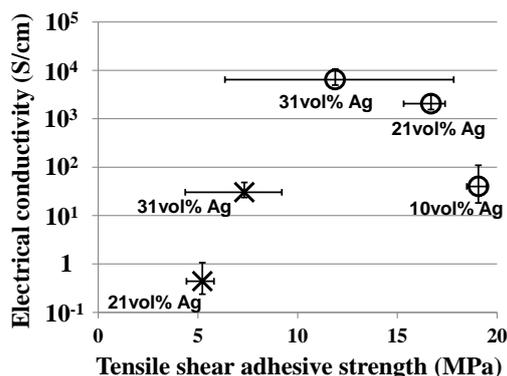


図6 エポキシ樹脂/銀フィラー複合樹脂の引張せん断接着強さ (被着体: 鋼板)  
○: DGBEA / 15wt%PES / DDM / Ag  
×: DGBEA / DDM / Ag

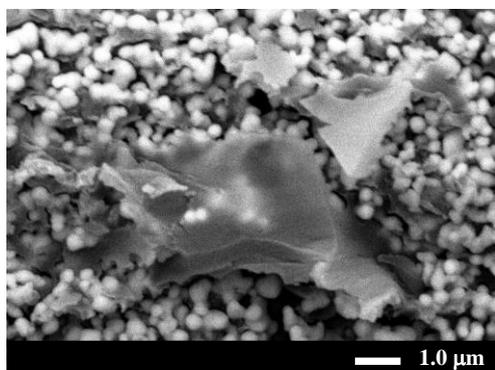


図7 DGBEA / 15wt%PES / DDM / Ag 複合材を接着剤として鋼板を貼り合わせ、せん断接着強さを評価した後の破面様相 (中央の樹脂部分が PES リッチ相、白色の粒子状物は銀フィラー)

以上、反応誘起型相分離機構を有するエポキシポリマーアロイマトリックスのミクロンサイズの相構造を活用して、導電性フィラーを片側の連続相に選択配置させることにより、高導電率、高热伝導率、高接着強さという多機能を兼備するエポキシ樹脂系複合材料が得られることを見出した。

同様の相構造活用複合材のコンセプトは、芳香族アミン硬化型エポキシのみならず、アニオン重合機構でエポキシ基を開環重合さ

せるイミダゾール硬化型エポキシについても成立することを確かめた。その際、銀フィラーの表面処理剤 (ステアリン酸、ミリスチン酸、オクタン酸等の脂肪酸) によって、エポキシ/PES ポリマーアロイマトリックスの相構造が変化し、銀フィラーの選択的存在場所も変化させようという知見も得た。フィラー添加樹脂系複合材中の界面自由エネルギーの最小化が高次構造形成の推進力となっていることを示唆する証拠である。

(2) 自己組織型相構造を持つエポキシ/BCP ポリマーアロイをマトリックスとした銀フィラー複合材

PMMA-PnBA-PMMA トリブロック共重合体(BCP)をエポキシ樹脂(DGBEA)にブレンドし、硬化触媒として TPP を併用しつつフェノールノボラック (PN) 硬化で得られる硬化樹脂において、BCP のブロック組成、分子量、エポキシ樹脂中濃度を可変因子とすることで数十ナノメートルサイズの規則正しい相構造を作り分ける技術を我々は有する。このナノ相構造は、(1)項記載の反応誘起型相分離とは異なり、硬化前の段階において既に樹脂中に形成されていることを Spring-8 の超小角 X 線散乱測定により確かめた (図8)。これにより、相構造形成機構や構造サイズが (1)項とは異なる自己組織型エポキシポリマーアロイマトリックスを用いた銀フィラー複合材検討を行う基盤技術を得たと言える。

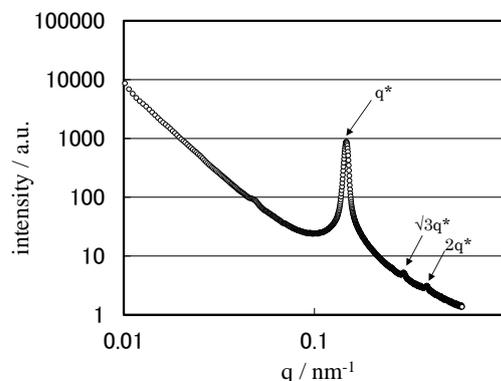


図8 DGBEA / 20wt%BCP / PN / TPP 未硬化樹脂の超小角 X 線散乱プロファイル (未硬化段階において既に規則正しい周期構造の存在を示す散乱角が高次ピークも含めて認められる)

そこで、H21-23 科研費基盤 B (課題番号: 21360331) の研究成果として見出した種々のナノ相構造の中から湾曲ラメラナノ相構造を自己組織形成するエポキシ/BCP ポリマーアロイを銀フィラー複合材用マトリックス樹脂として選択した。(図9: エポキシポリマーアロイに用いた BCP 中の PnBA 含有率は 77wt%。TEM 観察において暗相である PnBA 相の厚みは約 40nm。明相は BCP の PMMA セグメントを含むエポキシ相)

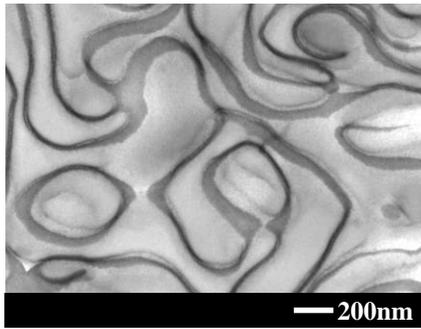


図9 DGBEA / 10wt%BCP / PN 硬化樹脂の湾曲ラメラナノ相構造(RuO<sub>4</sub> 染色された PnBA 相は TEM 観察においては暗相となる)

このエポキシポリマーアロイマトリックス組成物中に厚み約 50nm の銀ナノフレークを 5 vol% 分散し、硬化複合材を作成した (図 10)。銀ナノフレークはすべてエポキシ相中に選択的に配置されることがわかった。さらには部分的には銀ナノフレークが狭いエポキシ相中で連続化する様子も伺える。図 10 の銀ナノフレークには脂肪酸による表面処理を施している。しかし、未表面処理の銀ナノフレークであっても同様にエポキシ相中に選択的に配置されることも知られた。

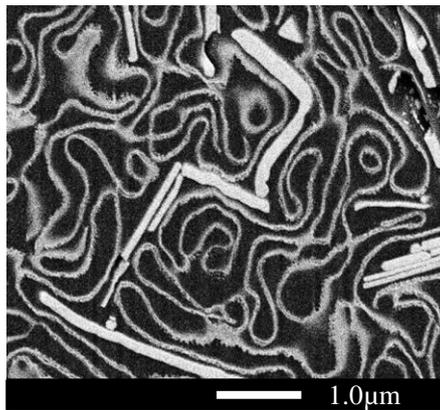


図 10 DGBEA / 10wt%BCP / PN / Ag フレーク複合材(RuO<sub>4</sub> 染色された PnBA 相は SEM 反射電子像観察においては明相となり、暗相がエポキシ相。そのエポキシ相中に白色の銀ナノフレークが選択配置されている)

自己組織型ナノ相構造を形成するエポキシ/BCP ポリマーアロイマトリックスは、硬化前から数十ナノサイズの周期的相構造が形成する。そこに添加された銀ナノフレークは PnBA 相に比較して相対的に親和性の高いエポキシ相中に硬化前から硬化後まで選択的に存在すると推測される。

エポキシ/PES ポリマーアロイ複合材とエポキシ/BCP ポリマーアロイナノ複合材の両者ともに、全体としての界面自由エネルギーを最小化する機構がフィラー分散高次構造形成の推進力になっていると考えられる。

ナノフレークの添加量を増やすと粘度増加が著しく現状では検討の範囲が限られているが、原理的にはエポキシ/BCP ポリマーアロイマトリックスの活用により、より低含有率の銀フィラーをナノ相構造中で連続化させ高導電性を発現する技術が期待できる。本コンセプトにて今後も研究を継続する。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① [Hajime Kishi](#), Yumi Kunimitsu, Yasuaki Nakashima, Takuma Abe, Jin Imade, Shinya Oshita, Yoshihiro Morishita, Mitsunori Asada, "Control of nanostructures generated in epoxy matrices blended with PMMA-b-PnBA-b-PMMA triblock copolymers", *eXPRESS Polymer Letters*, Vol.9(No.1), 23-35 (2015), DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.4, (査読有)
- ② [Hajime Kishi](#), Takashi Saruwatari, Sanae Tanaka, Yuki Kotani and Hiroyoshi Yoden, "Dispersion Control of Functional Fillers using Phase Structure of Epoxy Polymer Composites", *Proceedings of the 5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena*, 11-1050-A, 220, USB (2014) (査読無)
- ③ K. Yamada, A. Kanou, T. Sato, [Hajime Kishi](#), "Nanostructured epoxy blends using pre-dissolved block copolymers in amine", *Proceedings of the 5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena*, PA041, 91, USB (2014) (査読無)
- ④ Tomohiro Muraoka, [Satoshi Matsuda](#), [Hajime Kishi](#), "Mechanical Properties of Epoxy Resin with Different Molecular Weight Distribution", *Proceedings of the 5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena*, PB043, 184, USB (2014) (査読無)
- ⑤ Yuya Harada, [Takeshi Kakibe](#), [Hajime Kishi](#), "Ionic Conductivity of Polymer Electrolytes Composed of Nanostructured Block Copolymer and Ionic Liquids", *Proceedings of the 5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena*, PB032, 173, USB (2014) (査読無)
- ⑥ Tomohiro Mori, Masanobu Endo, [Hajime Kishi](#), "Surface modification using nano-phase structures of epoxy / block-copolymer blends for electroless copper plating", *Proceedings of the 5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena*, PB048, 189, USB (2014) (査読無)

- ⑦ Hajime Kishi, Sanae Tanaka, Yasuaki Nakashima, Takashi Saruwatari, “Conductive composites of epoxy / Ag fillers using self-assembly phase structures”, Proceedings of the 9<sup>th</sup> Japan-Korea Joint Symposium on Composite Materials, D2-4-2, 321 (2013) (査読無)
- ⑧ Hajime Kishi, Sanae Tanaka, Yasuaki Nakashima, “Functional composites of epoxy / silver-filler using self-assembly phase structures”, Proceedings of the 19<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials, CD-ROM (2013) (査読有)
- ⑨ 岸肇、ブロック共重合体を改質剤としたエポキシ樹脂系ポリマーブレンド、ネットワークポリマー, 34, 3, 144-150 (2013) <http://www.networkpolymer.jp/> (査読無)
- ⑩ 岸肇、エポキシ樹脂系ポリマーブレンドの相構造と機能発現、日本接着学会誌, 49, 1, 24-30 (2013) <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/adhesion/char/ja> (査読無)
- ⑪ Hajime Kishi, Sanae Tanaka, Yasuaki Nakashima, “Electric conductive epoxy / silver filler adhesives with self-assembly micro-phase structures”, Proceedings of the 9<sup>th</sup> European Adhesion Conference (EURADH2012), No.3178, CD-ROM (2012) (査読無)
- ⑫ Hajime Kishi, “Phase structures and functional properties of epoxy polymer alloys”, Proceedings of The 13<sup>rd</sup> Summer Technical Forum of the Society of Adhesion and Interface, Korea, p49-63, (2012) (査読無)
- ⑬ 田中沙苗、中島康彰、岸肇、相分離構造を活かした Ag-エポキシ系導電性接着剤、ネットワークポリマー, 33, 3, 140-145 (2012) <http://www.networkpolymer.jp/> (査読有)
- [学会発表] (計 9 件)
- ① Hajime Kishi, Takashi Saruwatari, Sanae Tanaka, Yuki Kotani and Hiroyoshi Yoden, “Dispersion Control of Functional Fillers using Phase Structure of Epoxy Polymer Composites”, The 5<sup>th</sup> World Congress on Adhesion and Related Phenomena, 7-11 September, 2014, Nara, Japan
- ② 岸肇、“ブロック共重合体を用いたエポキシ樹脂系ポリマーアロイの自己組織化と物性” 高分子学会 東海シンポジウム, 2014.1.23 (名古屋国際会議場) (招待講演)
- ③ Hajime Kishi, Sanae Tanaka, Yasuaki Nakashima, Takashi Saruwatari, “Conductive composites of epoxy / Ag fillers using self-assembly phase structures”, The 9<sup>th</sup> Japan-Korea Joint

- Symposium on Composite Materials, 2013.9.25, Kagoshima, Japan
- ④ 岸肇、“自発的相構造形成を活用した導電・高熱伝導エポキシ/銀フィラー複合材” 第 62 回高分子討論会, 2013.9.11 (金沢大学) (依頼講演)
- ⑤ Hajime Kishi, Sanae Tanaka, Yasuaki Nakashima, “Functional composites of epoxy / silver-filler using self-assembly phase structures”, The 19<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials, 28 July – 2 August, 2013, Montreal, Canada
- ⑥ 岸肇、“ポリマーアロイによるエポキシ樹脂の新機能発現” 日本接着学会中部支部 接着マスターコース, 2013.1.25 (名古屋工業研究所) (招待講演)
- ⑦ Hajime Kishi, Sanae Tanaka, Yasuaki Nakashima, “Functional composites of epoxy / silver-filler using self-assembly phase structures”, 9<sup>th</sup> European Adhesion Conference (EURADH2012), 2012.9.16-22, Friedrichshafen, Lake Constance, Germany
- ⑧ Hajime Kishi, “Phase structures and functional properties of epoxy polymer alloys”, The 13<sup>rd</sup> Summer Technical Forum of the Society of Adhesion and Interface, Korea, , 2012. 8.23, Asan, Korea (招待講演)
- ⑨ 岸肇、“エポキシ樹脂系ポリマーブレンドの相構造形成と機能発現に関する研究”、第 50 回日本接着学会年次大会, 2012.6.29, (コラッセ福島) (学会賞受賞講演)

[図書] (計 2 件)

- ① 岸肇、第 2 章 エポキシ樹脂の強靱化と高熱伝導化技術、第 2 節 ポリマーブレンドによるエポキシ樹脂の強靱化 『エレクトロニクス用エポキシ樹脂の“特性改良”と“高機能/複合化”技術』, pp.34-39, 技術情報協会, (2015. 2. 27 発刊)
- ② 岸肇、第 2 編 機能性、第 5 章 熱-機械特性、第 1 節 強靱性 エレクトロニクス材料・技術シリーズ 電子部品用機能性粘着・接着剤, pp.103-109, シーエムシー出版, (2013.8.1 発刊)

## 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