

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06462

研究課題名(和文) ポリマー/分散無機超微粒子界面制御による新しいナノコンポジットデザインと機能創出

研究課題名(英文) Novel Design and Functionalization of Nanocomposites based on Interfacial Control between Polymer and Dispersed Ultra Fine Inorganic Particles

研究代表者

棚橋 満 (Tanahashi, Mitsuru)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：70314036

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：シリカ/ポリプロピレン系とシリカ/エポキシ樹脂系ナノコンポジットに注目し、ポリマー/分散無機粒子界面制御に基づいた新規ナノコンポジットの材料設計と機能創出に関する基礎研究を実施した。前者の系では、シリカとPP母材間の界面付着力を制御することで剛性と靱性を兼ね備えたナノコンポジットが創製された。後者の系では、分散ナノシリカの親水性表面の水酸基に由来する界面相互作用によりエポキシ分子鎖の熱運動が拘束されるため、ナノコンポジットの大幅な熱膨張抑制とガラス転移温度上昇が確認された。本研究より、ポリマーと粒子間の界面制御が革新的ナノコンポジット創製に繋がる有用な設計パラメータとなり得ることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Using the silica/polypropylene (PP) and silica/epoxy resin nanocomposite systems as examples, a novel design and functionalization of nanocomposites have been investigated based on interfacial control between polymer and dispersed ultra fine inorganic particles. For the former system, the nanocomposite having both of rigidity and toughness could be fabricated by control an adhesive force acts at silica-PP interfaces. For the latter one, a chemical interaction between the hydroxyl groups on hydrophilic surfaces of dispersed nanosilicas and epoxy matrix might restrict strongly thermal molecular motion of the epoxy polymer chains, resulting in considerable reduction in the its thermal expansion coefficient and elevation of the glass transformation temperature. The results obtained in this study suggest that an interfacial control between polymeric matrix and dispersed inorganic nanoparticles might be a potential candidate for useful design criteria to develop innovative nanocomposites.

研究分野：材料物理化学

キーワード：コロイダルシリカ ポリプロピレン エポキシ樹脂 ナノコンポジット 界面制御 ナノ分散 力学特性 熱膨張率

### 1. 研究開始当初の背景

軽量かつ安価なポリマー材料は、剛性が低い、熱による寸法安定性が劣る、といった工業材料としての致命的欠点があるため、材料欠陥とならないナノオーダーの材料寸法を有する異種材料をフィラーとして添加することで上記欠点を補う複合化技術(ポリマー系ナノコンポジット開発)が注目されている。ナノコンポジットの従来型調製技術としては、ナノサイズのフィラーの親水性表面をポリマー母材に対してぬれる疎水性に改質することで分散性向上が図られている。この調製法では、コンポジット内部に形成される広大なフィラー/ポリマー界面は画一的な安定界面となる。この反面、もし、ぬれが悪くきわめて不安定なフィラー/ポリマー界面状態を維持したままで、ナノフィラーの均一分散が達成されるポリマー系ナノコンポジットが調製可能となれば、このような界面が材料全体で形成されているナノコンポジットは、良好なぬれ性のフィラー/ポリマー安定界面が形成される従来型ナノコンポジットとは大きく異なる特性を発現するはずである。すなわち、ナノコンポジットの設計パラメータにフィラーとの広大な界面の性状を加える(界面相互作用を能動的に活用すること)により、これまで見出されていない特性を発現する革新的ポリマー系ナノコンポジットが創製される可能性がある。ただし、ナノフィラーの分散技術は、表面疎水化処理が前提となっているため、フィラー/ポリマー界面制御に基づくナノコンポジット設計の概念は構築されていない。この設計概念を具現化し、従来型ナノコンポジットの性質を大きく凌ぐ優れた機能の発現を可能とする革新的ナノコンポジットの創製のためには、基礎的知見として、フィラー/ポリマー界面の物理的もしくは化学的性状の違いが、ナノコンポジットの特性に及ぼす影響について解明する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、前章1.の末尾に記載した基礎的知見を蓄積することを目的として、サブミクロンサイズの球状コロイダルシリカが一次粒子単位分散したポリプロピレン(PP)系および熱硬化性エポキシ樹脂系ナノコンポジットを対象とし、ポリマー中に分散・複合化させるシリカ一次粒子表面の親・疎水性を変化させたこれら2種類のナノコンポジットの特性を評価した。得られた評価結果を基に、分散シリカ表面の親・疎水性とナノコンポジットの特性の関係を明らかにすることで本研究の目的を達成することを試みた。なお、シリカ/PP系ナノコンポジットについては引張り特性や耐衝撃性に代表される力学特性を、シリカ/エポキシ樹脂系ナノコンポジットについては熱膨張率やガラス転移温度に代表される熱安定性を、それぞれ特性評価対象とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 分散シリカ表面の親・疎水性を制御したPP系およびエポキシ樹脂系ナノコンポジットサンプルの調製

本研究において分散シリカ表面が最も親水状態で分散させたナノコンポジットは、以下の図1に示す著者らの提案技術[引用文献]をそのまま用いて調製した。まず、シリカ表面が母材となるポリマー成分とのぬれが悪い親水性であっても、ブレンドによる解凝集が容易なシリカナノ粒子弱集合体をコロイダルシリカ水分分散系(シリカゾル)を用いて事前準備した(図1の<第1工程>参照)。この工程に続く、シリカナノ粒子弱集合体とポリマー成分とのブレンドによる複合化では、熱可塑性のPPを母材とする場合は混練によるブレンド操作を行う溶融混練法を、熱硬化性エポキシ樹脂を母材とする場合は自・公転式遊星攪拌による溶液混合法をそれぞれ用いた(図1の<第2工程>参照)。

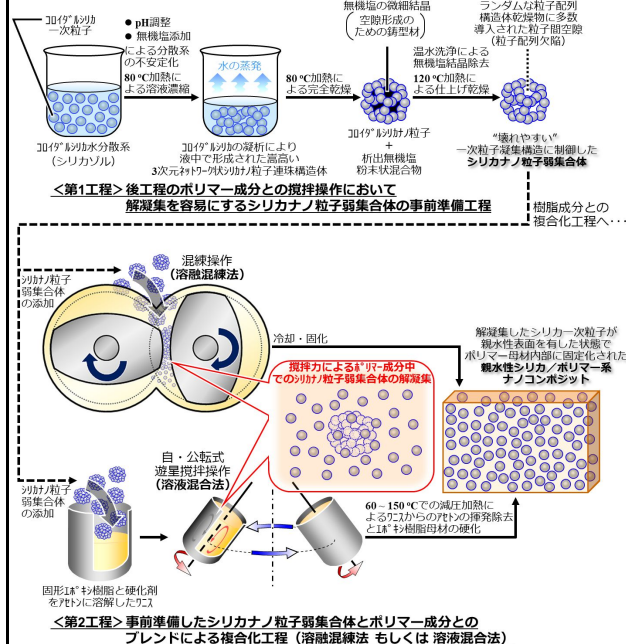


図1 最も親水性表面を有するシリカナノ粒子をPPもしくはエポキシ樹脂に分散させたナノコンポジットサンプルの調製フロー

分散シリカ表面を段階的に疎水化した状態でPP母相中に分散させたナノコンポジットサンプルについては、同一のコロイダルシリカの表面に炭素数18のアルキル基をもつ第4級アンモニウム塩型カチオン性界面活性剤を所定量静電吸着させることで、表面疎水化処理したシリカナノ粒子弱集合体を同様に事前準備してPPとの複合化を図った。これを先ほど同攪拌条件でPPと複合化し、ナノコンポジットを調製した。なお本研究では、シリカ表面の疎水化の程度を定量的評価法として、メタノールウェットピリティ値[引用文献]を用いることとした。この指標は、純水中に表面疎水化したシリカナノ粒子弱集合体を浮かべておき、攪拌状態で液面下にメタノールを徐々に添加していきシリカが

沈降した瞬間の水溶液中メタノール濃度を測定することにより、表面疎水化率として以下の定義式を用いて決定した。

(メタノールウェッタビリティ値)

$$= \frac{\text{(シカ沈降に要するメタノール添加量 [ml])}}{\text{(シカ沈降に要するメタノール添加量 [ml])} + \text{(初期純水量 [ml])}} \times 100 [\%] \quad [1]$$

一方、シリカ/エポキシ樹脂系ナノコンポジットについては、親水性が劣る表面を有するシリカが分散したサンプルとして、図1の<第1工程>にしたがって準備した親水性シリカナノ粒子弱集合体をエポキシ樹脂と複合化する前に600℃の温度条件で加熱し、シリカ表面の水酸基導入量を可能な限り減少させた上で、エポキシ樹脂と複合化する手法を用いて調製した。

(2) ナノコンポジットサンプルの特性評価法

シリカ/PP系ナノコンポジットの力学特性評価としては、JIS K7113に準拠した静的引張り試験、JIS K7111-1に準拠したノッチ付きシャルピー衝撃試験を行った。同系ナノコンポジットの結晶化挙動評価として、示差走査熱量測定(DSC)、X線回折ならびに偏光顕微鏡によるPP結晶組織観察等を行った。シリカ/エポキシ樹脂系の熱安定性評価では、JIS K 7197に準拠した熱機械分析(TMA)による線熱膨張係数(CTE)測定の他、TMAおよびDSCによるガラス転移温度測定等も実施した。

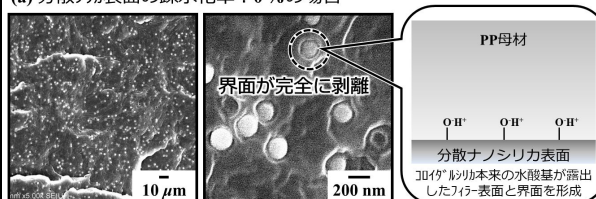
#### 4. 研究成果

##### (1) シリカ/PP系

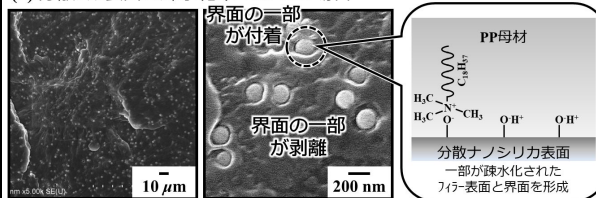
分散シリカ表面の親・疎水性がPP母材との界面のぬれ性に及ぼす影響について調査した結果を図2に示す。シリカ/PP系ナノコンポジットについては、分散シリカ表面の親・疎水性を3段階に分けて調製を試みたが、同図には、分散シリカ表面の疎水化率として、メタノールウェッタビリティ値が併記されている。界面活性剤を吸着させなかった最も親水性表面のシリカナノ粒子の場合は、純水を用いた初期状態においても直ちに沈降したため、メタノールウェッタビリティ値を0%と定めたのに対し、界面活性剤を吸着させた場合には、その吸着量に応じて疎水性が増していき、メタノールウェッタビリティ値として29%あるいは69%に相当するメタノール添加量でそれぞれ沈降を開始したことを示しており、界面活性剤の吸着量が増加するにしたがって、分散させるシリカ表面が親水性から疎水性に変化、すなわち表面疎水化率が増加することが定量的に確認された。また、走査型電子顕微鏡(SEM)像は、表面の疎水性を上記3種類とした一次粒子径190nmのシリカを体積配合率 $V_f = 0.05$ の条件でPP中に分散させたコンポジットサンプルの凍結破断面であるが、分散シリカ表面の疎水化率によらず、いずれもおおむね一次粒子単位

での分散を達成していることが分かった。シリカ/PP界面近傍に着目すると、疎水化率0%の親水性シリカを分散させた場合は、界面が完全に剥離しており界面での付着力はほとんどないことが分かる。また、69%疎水化したシリカを分散させた場合は、分散シリカ粒子が完全にPP母相に埋没しており界面が強固に付着している様子が確認された。一方、29%疎水化したシリカを分散させた場合は、分散シリカのPP母相との界面の一部が剥離し、残りの部分が母相と付着した状態であり、疎水化率69%の場合と比べ、界面付着力が弱い状態にあることが示唆される結果となった。

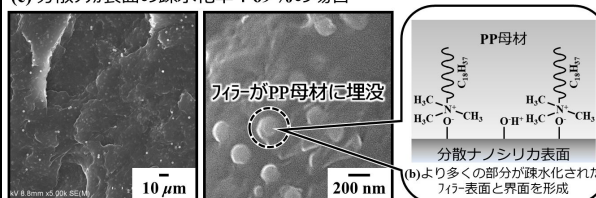
(a) 分散シリカ表面の疎水化率：0%の場合



(b) 分散シリカ表面の疎水化率：29%の場合



(c) 分散シリカ表面の疎水化率：69%の場合



SEM像 (低倍率) SEM像 (高倍率)

図2 表面疎水化率の異なる一次粒子径190nmのコロイダルシリカを用いて調製したシリカ/PP系ナノコンポジット [ $V_f = 0.05$ ] のシリカ分散性とそれぞれの材料中で形成されたフィラー/PP母材界面の観察結果 (SEM像)

次に、本系ナノコンポジットの力学特性の評価例として、静的引張り特性の結果について解説する。図2のSEM観察に供した3種類のコンポジットサンプルの応力-ひずみ線図の代表例を図3に示す。図中には、比較データとしてシリカ無添加PPの結果も併せて示している。試験条件の範囲で破断することなく引張り変形が進行したシリカ無添加PPに対し、シリカがナノ分散している3種類のナノコンポジットは全て破断に至っているが、図中×で示された破断ひずみを含む変形挙動は分散シリカ表面の疎水化率により異なっている。

応力-ひずみ線図から読み取り可能な引張り特性の一例として、構造部材としての適用可能性の判断材料となる弾性変形領域のする場合に弾性変形領域の力学特性であるヤング率について検討した。

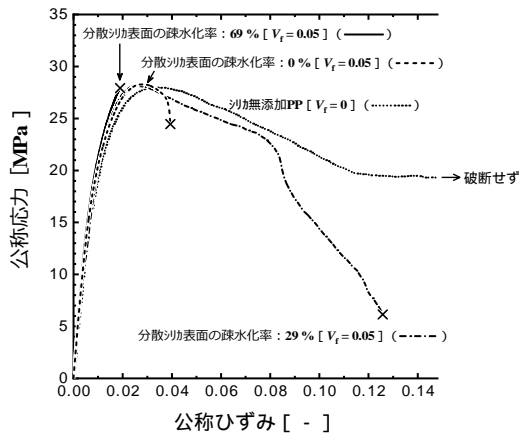


図3 表面疎水化率の異なる一次粒子径 190 nm のコロイダルシリカをそれぞれ用いて調製した 3 種類のシリカ / PP 系ナノコンポジット [ $V_f = 0.05$ ] とシリカ無添加 PP の応力-ひずみ線図

疎水化率 0 % の最も親水性表面を有するシリカと疎水化率 69 % の最も疎水性表面を有するシリカをそれぞれ分散させた 2 種類の PP 系ナノコンポジットのヤング率を、 $V_f$  に対してプロットし図 4 に示す。図中破線は、Lewis-Nielsen の複合則に基づく本系複合材料のヤング率の予測値である。

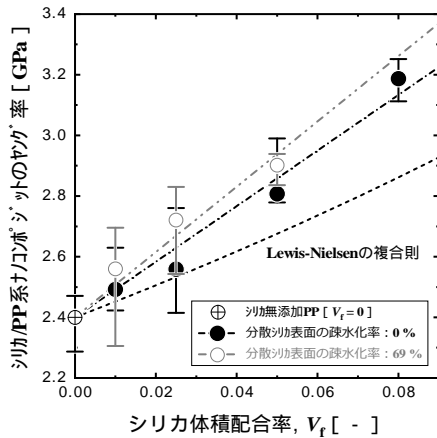


図4 表面疎水化率が 0 % と 69 % の一次粒子径 190 nm のコロイダルシリカをそれぞれ用いて調製した 2 種類のシリカ / PP 系ナノコンポジットのヤング率とシリカ体積配合率の関係

本研究にて調製した 2 種類のナノコンポジット系はいずれも複合則を上回るヤング率を有しており、シリカとの複合化による剛性の効率的な増加が達成され、 $V_f$  の増加に伴い、複合則からの逸脱がより大きくなる傾向を示している。これは、複合則では考慮していない分散シリカの体積効果以外の因子がヤング率に影響を及ぼしていることを示唆する結果である。本系ナノコンポジットのヤング率に関して、本来考慮すべき影響因子の一つが、分散シリカがナノサイズまで小さくなることによるシリカ / PP 母材界面積の増加の効果であり、この界面近傍に形成される PP 分子鎖がシリカにより強く拘束される界面層領域 (バウンドポリマー) が剛性向上に寄与したものと考えられる。ただし、バウンド

ポリマーは、分散シリカと PP 母材のぬれが良好な疎水化率 69 % のシリカが分散した PP 系ナノコンポジットにおいては形成されるもの、PP 母材とのぬれ性が劣る疎水化率 0 % の親水性シリカが分散した PP 系ナノコンポジットにおいては形成されるとは考えにくく、図 4 の黒丸プロットの結果で見いだされた複合則を逸脱するヤング率の増加傾向を説明することができない。すなわち、ナノコンポジットに形成されるバウンドポリマー以外の影響因子が存在することを示唆する結果である。本系ナノコンポジットの母材成分である PP が結晶性ポリマーであることを考慮すれば、剛性の大幅な向上は PP 結晶組織における非晶部の PP 分子の運動性が著しい低下が生じることで引き起こされたと考えるのが妥当である。すなわち、親水性シリカとのナノコンポジットにおいては、バウンドポリマーは形成されないものの、ナノシリカが非常に接近した状態で分散固定化されているために、分散シリカ粒子間に強い引力が作用することで、シリカ粒子間に存在する PP 母材の結晶組織の非晶部の PP 分子鎖の運動性を拘束する結果となったと予想される。この影響因子に関する考察については、本研究により詳細を明らかにすることはできなかったが、本研究のターゲットであるファイバー / ポリマー間界面相互作用を制御することによる機能性ポリマー系ナノコンポジットの設計という観点では非常に興味深い知見であり、今後、さらなる研究による深耕が期待される。

以上、本報告書では紙面の都合上、本系ナノコンポジットのごく一部の力学特性に関する知見のみの紹介にとどめざるを得なかったが、図 3, 4 の結果からも明らかのように、ヤング率の他にも破断伸びに関しても、分散シリカと PP 母材間界面のぬれ性の違いによる影響も確認されており、この界面のぬれ性がシリカ / PP 系ナノコンポジットの力学特性の支配因子となる可能性が示された。

## (2) シリカ / エポキシ樹脂系

本研究にて対象とした本系ナノコンポジットは、側鎖に水酸基を有したエポキシ樹脂が母材成分である。分散シリカが多くの水酸基が導入された親水性である場合には、図 5 に示されるように、シリカとの界面において水酸基由来の水素結合が作用することにより、母材を構成するエポキシ分子鎖の熱運動は強く拘束され、結果として、ナノコンポジット系の熱特性は向上することが期待される。そこで、分散シリカの表面に導入された水酸基量がナノコンポジットの線熱膨張係数 (CTE) とガラス転移温度 ( $T_g$ ) に及ぼす影響を調査した。図 6 は、一次粒子径が 190 nm であり、表面の水酸基導入量が異なる 2 種類のシリカがそれぞれ  $V_f = 0.25$  の条件にて一次粒子単位で分散したエポキシ樹脂系ナノコンポジットの CTE と  $T_g$  の結果であり、シリカ無添加エポキシ樹脂の各熱特性値が

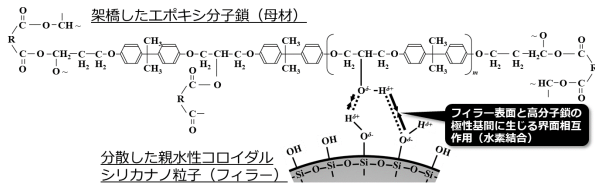


図5 研究対象としたシリカ/エポキシ樹脂系ナノコンポジットのフィラーと母材ポリマー間の界面相互作用

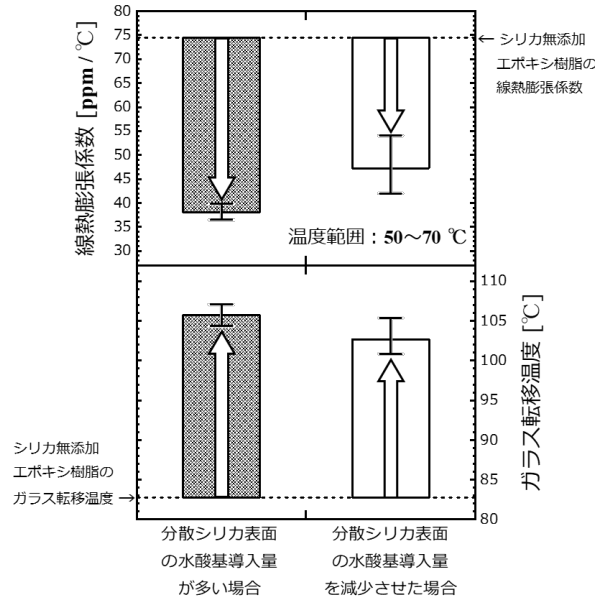


図6 表面水酸基導入量が異なる一次粒子径 190 nm のコロイダルシリカをそれぞれ用いて調製した2種類のシリカ/エポキシ樹脂系ナノコンポジットの線熱膨張係数とガラス転移温度 (母材成分としてのエポキシ樹脂の熱特性値からの変化量)

らの変化として示されている。なお、CTE については、本系ナノコンポジットのガラス転移温度より低い 50~70 の温度範囲における結果である。一方、 $T_g$  値は DSC 分析から得られた結果である。

シリカとの複合化により、母材であるエポキシ樹脂と比較して CTE は低減し  $T_g$  は上昇している。また、それらの変化量は、分散シリカ表面に導入された水酸基量が多いナノコンポジットの方が大きくなっている。これらの結果から、分散シリカの表面水酸基量が、エポキシ樹脂の熱膨張挙動や耐熱性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

図6において、より顕著な熱膨張抑制 (CTE の低減) と耐熱性向上 ( $T_g$  の増加) が確認された表面水酸基導入量が多い粒子径 190 nm の親水性シリカを一次粒子単位分散させたエポキシ樹脂系ナノコンポジットに注目して、ナノコンポジットの  $T_g$  より低温 (50~70 ) および高温 (120~150 ) の温度範囲における TMA 曲線からそれぞれ読み取った CTE の実測値、ならびに DSC から得られた  $T_g$  実測値を、各々  $V_f$  に対してプロットし図7に示す。CTE については、実測値と比較可能な理論予測値として、フィラーの体積効果

のみが考慮された複合則に加え、母材ポリマーとフィラーが完全に密着した界面が形成された場合を仮定した母材ポリマー鎖の熱運動の力学的拘束効果も加味された Kerner モデルもプロットされている。

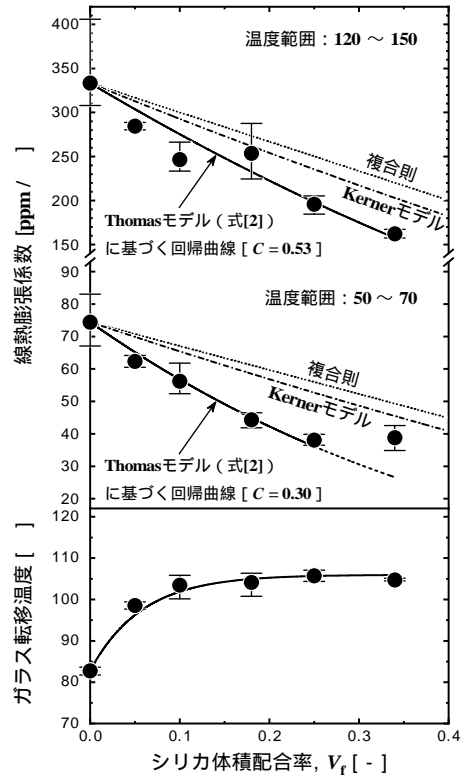


図7 表面水酸基導入量が多い一次粒子径 190 nm の親水性コロイダルシリカを分散させたエポキシ樹脂系ナノコンポジットの線熱膨張係数とガラス転移温度のシリカ配合率依存性

本系ナノコンポジットの熱特性としては、分散シリカが高配合率となるにしたがって、CTE は低減すると同時に  $T_g$  は増加している。とりわけ、CTE の低減に関しては、エポキシ樹脂母材がガラス状態にある 50~70 の温度条件でも、いずれも複合則や Kerner モデルに基づく変化予測を遙かに凌ぐ結果が得られた。なお図7の CTE の結果については、フィラーの  $CTE_f$  (CTE)<sub>f</sub> と母材の  $CTE_m$  (CTE)<sub>m</sub> からなる  $V_f$  の関数:

$$(CTE)^C = (CTE)_f^C V_f + (CTE)_m^C (1 - V_f) \quad [2]$$

で表される Thomas モデル [引用文献] に基づく実測値の回帰曲線が描かれている。上式[2]のべき指数  $C$  の値を 1 として論じるのが複合則であり、 $C$  が 1 から小さくなればなるほどフィラーとの相互作用により CTE がより効果的に低減したことを意味する。すなわち、実測値に対するフィッティング解析にて決定した  $C$  の値を評価することにより、親水性シリカとエポキシ分子鎖の界面相互作用の強さを相対比較することができる。樹脂母材がガラス状態の場合の CTE 値の解析結果から求められた  $C$  の値 ( $C = 0.30$ ) は、樹脂母材がゴム状態の場合における  $C$  の値 ( $C =$

0.53)より小さくなる傾向を示した。樹脂母材がゴム状態の場合は架橋しているエポキシ分子主鎖の熱運動が激しく、親水性シリカ表面の水酸基との水素結合による熱運動の拘束効果は比較的小さくなるのに対し、主鎖が凍結されたガラス状態の母材では分子鎖の熱運動が側鎖部分の局所運動に限定される。すなわち、シリカとの界面に作用する水素結合で側鎖の熱運動を十分拘束することが可能であることが、式[2]のべき指数 $C$ の両者の値の差に反映されたものと考えられる。すなわち、シリカ/エポキシ樹脂系ナノコンポジットの熱特性は、分散した親水性シリカナノ粒子と母材であるエポキシ分子鎖の界面に形成される分子間化学結合の影響を受けることが明らかとなり、エポキシ分子鎖の熱運動の拘束に起因する本系ナノコンポジットの熱特性として、CTEの効果的な低減と $T_g$ の高温シフトが観測された。

### (3) 研究成果のまとめ

シリカ/PP系ナノコンポジットでは、フィラーとして用いたナノシリカと母材ポリマーとの界面相互作用としては、比較的巨視的な視点で捉えたぬれ性や界面付着力を変化させることで当該コンポジット全体の力学特性の変化を調査した。一方、シリカ/エポキシ樹脂系ナノコンポジットでは、フィラー/ポリマー界面相互作用として、PP系よりも微視的な分子間結合に注目し、コンポジットの熱特性に及ぼす影響を評価した。両ナノコンポジット系の結果から、巨視的、微視的いずれのフィラー/ポリマー界面相互作用においても、ナノコンポジット全体の特性を大きく変化させる可能性が示唆された。この知見は、フィラー/ポリマー界面相互作用の制御が新規機能を発現する従来型複合材料の延長線上にない革新的ポリマー系ナノコンポジット創製に向けての材料設計パラメータとなり得る可能性が示されたことを意味している。本研究を足がかりとして様々な界面制御型ポリマー系ナノコンポジット系を対象とした展開研究に発展し、この設計概念に基づくナノコンポジット開発技術が、新規を含む広範な用途・産業分野で実用化に向けて技術移転されることを期待する。

### <引用文献>

- M. Tanahashi, Materials, 3(2010), 1593-1619; doi:10.3390/ma3031593.  
M. Tanahashi, M. Hirose, Y. Watanabe, J.-C. Lee, and K. Takeda, J. Nanosci. Nanotechnol., 7(2007), 2433-2442.  
室田 正道, 坪川 紀夫, 色材, 74(2001), pp. 178-184.  
J. P. Thomas, U. S. Commerce Rept. AD 287826.

### 5. 主な発表論文等

#### [雑誌論文](計5件)

棚橋 満, 上田 章雅, 服部 徳人, シリ

カナノフィラーのポリプロピレン母相との界面における親和性が本系無機/有機ナノコンポジットの機械的特性に及ぼす影響, 第24回フィラーシンポジウム講演予稿集, 2016, 13-22, 査読無

M. Tanahashi and K. Hirota, Nanocomposite Design of Silica/Epoxy Resin System with Low Thermal Expansion Coefficient via Uniform Dispersion of Hydrophilic Colloidal Silica Nanospheres, Online Proceedings of the 17th European Conference on Composite Materials (ECCM17), 2016, [Paper #: MON-4\_NAP\_2.06-17, 8 Pages], 査読無

#### [学会発表](計22件)

棚橋 満, 無機ナノフィラーとの複合化による透明アクリル樹脂の屈折率制御, プラスチック成形加工学会第160回講演会「光学材料とその技術動向」, 2017年10月24日, スクエア荏原(東京都品川区), 依頼講演

M. Tanahashi and K. Hirota, Material Design of Silica/Epoxy Resin Nanocomposites with Low Thermal Expansion, 2015 International Conference on Nanospace Materials (ICNM2015), Jun. 24, 2015, National Taiwan University (Taipei, Taiwan [R.O.C.])

#### [図書](計3件)

棚橋 満, 第1編 第2章 1. ポリプロピレン/親水性シリカ系ナノコンポジットの簡易調製法と機械的特性, ポリマーナノコンポジットの開発と分析技術, 岡本正巳監修, シーエムシー出版, 2016, 37-52, 依頼分担執筆

棚橋 満, 第4章 第4節 シリカ/ポリプロピレン系ナノコンポジットの結晶化とその制御因子, ポリプロピレンの構造制御と複合化、成形加工技術 - フィラー、強化繊維との界面制御/異種材料との接着 -, 技術情報協会, 2016, 204-218, 依頼分担執筆

#### [産業財産権]

##### 出願状況(計1件)

名称:(メタ)アクリル樹脂複合体組成物の製造方法

発明者:遠藤 晋旦, 麻生 宏美, 棚橋 満, 年光 勇太

権利者:三菱レイヨン(株), 名古屋大学

種類:特許

番号:特願 2015-209037

出願年月日:平成27年10月23日

国内外の別:国内

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

棚橋 満 (TANAHASHI, Mitsuru)

名古屋大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号:70314036