

令和元年5月21日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04201

研究課題名(和文) 副資材の相間移動と局在化を利用した高分子材料の革新的設計

研究課題名(英文) Novel material design of polymer blends using localization and interphase transfer of additives

研究代表者

山口 政之 (Yamaguchi, Masayuki)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：40401947

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：非相溶系高分子ブレンド中に第三成分を局在化させたり、相間移動させることによる材料設計手法の確立を目指して研究を行った。熱力学的な因子と動力学的な因子を用いることで、フィラーや可塑剤などの第三成分を相分離ブレンド中に局在化させることができる。さらに、フローリー・ハギンスの相互作用パラメータの温度依存性を利用することで、第三成分の相間移動現象を温度によって制御することが可能となった。このような現象を利用することで新しい機能材料の設計が可能となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子多相系に添加した低分子化合物や充填材の偏在、相間移動現象などを系統的に調べることにより、これらが高性能材料の設計や機能性付与の手法となりえることを明らかにすることができた。非相溶系高分子ブレンドにおける第三成分の偏在状態などに関する研究報告例はこれまで極めて少なく、学術的にも価値があると考えている。また、プラスチックやゴム産業を中心に工業的な応用が比較的容易であることから、産業界へ大きな影響を及ぼすことが期待される。

研究成果の概要(英文)：Localization behavior and interphase transfer of a third component in an incompatible blend were carried out to establish a novel material design for polymer blends. It was found that the thermodynamic effect as well as kinetic effects can be applicable to localize a third component such as filler and plasticizer in an immiscible polymer blend. Furthermore, the temperature dependence of the Flory-Huggins interaction parameter can be utilized to show the interphase transfer of a third component according to the temperature change. These phenomena can be used for a new material design of a polymer blend.

研究分野：高分子レオロジー

キーワード：ポリマーブレンド レオロジー 高分子成形加工

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 副資材の相間移動と局在化を利用した高分子材料の革新的設計

#### 1. 研究開始当初の背景

新規な一次構造の高分子物質を工業化することの難易度は年々高まり、添加剤や充填材などの副資材による機能付与、特性向上が喫緊の課題となっていた。当該分野では、企業による個々の開発事業として研究が進められることが多かったと思われる。そのため、学術的に俯瞰した研究に乏しく、また、材料設計に対する新しい考え方が生まれにくい環境にあった。

#### 2. 研究の目的

上記の状況を鑑み、高分子材料における添加剤や充填材の分野を俯瞰する研究に取り組む。さらには、特定の技術案件として、高分子多相系における副資材の相間移動やそれに伴い生じる局在化、さらには温度勾配中で生じる偏析現象など、提案者が見出してきた新技術に着目し研究を実施する。期間内に、高分子中の物質移動と局在化に対する理解を深めると共に、新しい材料設計手段として確立する。また、一部の塩が高分子鎖の分子運動を抑制しガラス転移温度を向上させるといふ新規知見に関しても、添加剤としての応用の観点から検討する

#### 3. 研究の方法

研究テーマの裾野が広いとため俯瞰的な視点で下記に記す各テーマを遂行し、独創的な材料設計指針を数多く打ち立てる。これらの技術により、副資材による材料設計手法を一新すると共に新しい研究領域の構築を目指す。

##### (1) 低分子化合物の相間移動

低分子化合物の相間移動現象は、相互作用パラメータの温度依存性によって生じる可能性が高く、それが高分子対によって異なる必要がある。これまで下限臨界共溶温度を示す高分子対などに関する研究から、相互作用パラメータの温度依存性は理論的にも研究が進んでいるが、本課題では理論の精密化よりも応用的アプローチを先行させた。例えば、ブチルゴム (IIR) と EPR は相互作用パラメータの温度依存性が強いことが知られており、実際に本系では目的とする材料設計が実施できる可能性が高い。その他、一方の高分子を斥力の強いランダム共重合体とする方法も有効である。

##### (2) ナノ粒子の局在化

ナノ粒子を高分子多相系で局在化させる。例えば、ゴム分散型相分離ブレンドの剛性向上などをターゲットとする。自動車用途を中心にニーズが強い本特性付与のためには、カーボン系充填材を連続相にのみ偏在させる技術が必要となる。

##### (3) 相溶系ブレンドにおける組成分布の付与

低分子量成分などが成形体表面に局在化する現象に着目し検討を実施する。特に温度勾配と速度勾配が組成分布に及ぼす影響を把握し、材料設計に応用する。

##### (4) 塩による機能付与

ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリ乳酸、ポリアミドなどを対象とし、金属塩による性能向上を検討する。ガラス転移温度、力学特性、光学特性などに着目し、材料設計手段としての価値を見出す。

#### 4. 研究成果

各項目について以下の結果が得られている。

##### (1) 低分子化合物の相間移動と局在化

ゴムブレンドに低分子化合物として可塑剤を用い、環境温度の変化に伴って生じる可塑剤の相間移動現象について検討した。一部の系では、相分離したポリマーブレンド中の各相間を可塑剤が可逆的に移動することを見極めた。オールシーズンタイヤへの応用や、温度が変わると透明性が変化するスマートカーテンなどへの応用が期待できる。その様子を下図に示す。ただし、どのような系でこのような現象が生じるのか、十分に解明できておらず、今後の検討課題となる。

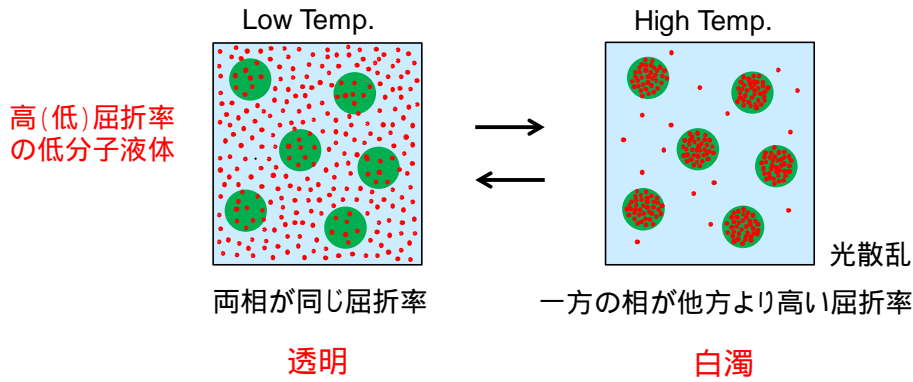


図1 相分離系ブレンドにおける相間移動のモデル図とサーモクロミック材料への応用

(2) ナノ粒子の局在化

工業的なニーズの高いポリプロピレン (PP) とエチレン・プロピレン系ゴム (EPR) のブレンドに着目し、カーボンナノチューブ (CNT) を各相に偏在させる技術の構築を試みた。検討の結果、混練条件を変えるだけで、CNT は連続相に局在化したり、ゴム分散相に局在化することが判明した。当然、前者は高剛性、高靱性材料となり優れている (図2の青線)

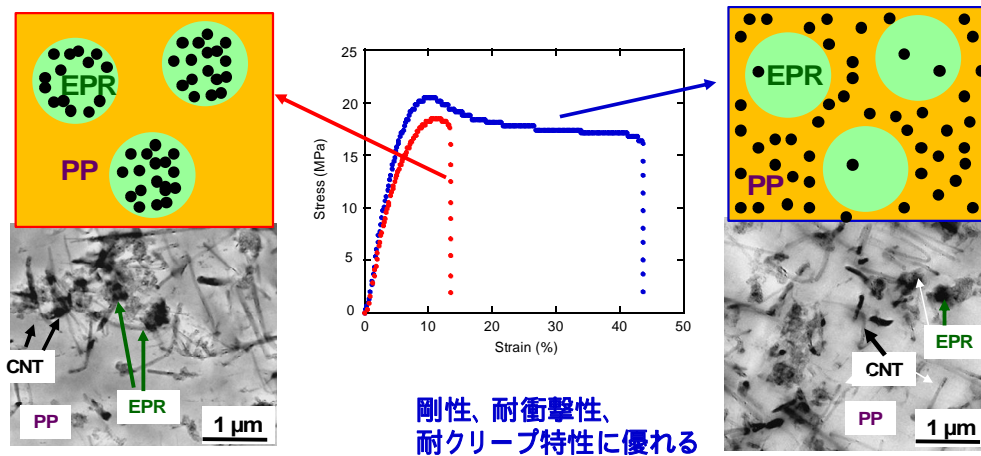


図2 PP/EPR ブレンド中における CNT の局在化と力学特性

(3) 相溶系ブレンドにおける組成分布の付与

相溶系ブレンドに温度勾配や速度勾配を与えると、低分子量成分が高温側、または、高せん断速度側に偏析することを実験的に見出した。表面機能材料などへ展開できる。また、今後、そのメカニズムを解明することで更なる技術革新が期待できる。

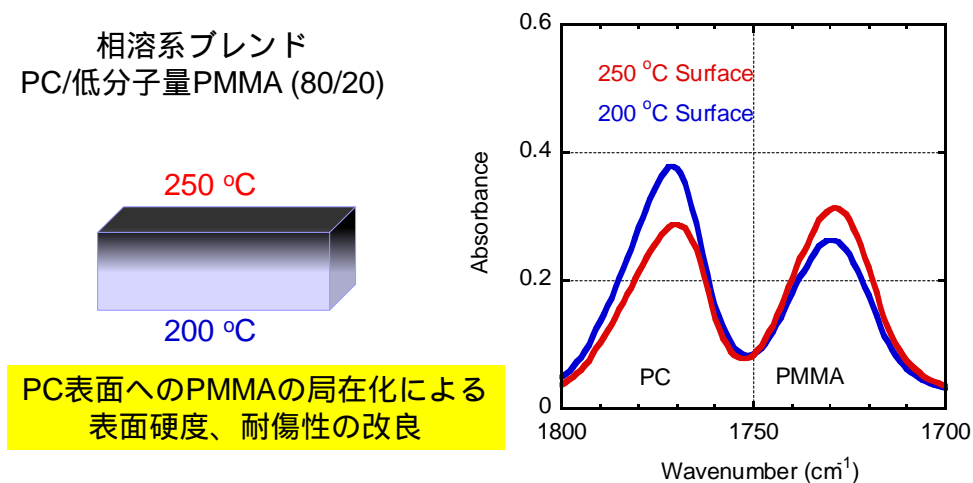


図3 温度勾配下で生じる相溶系ブレンドの表面偏析現象 (右 ATR-IR スペクトル)

#### (4) 塩による機能付与

各種高分子に対して塩添加の効果を調べた。特に、ポリアミド6 (PA6) では結晶性が失われ透明になると共に、ガラス転移温度が80 程度も向上するという現象を見出した。高耐熱の非晶性高分子であり、これまで認識されていたPA6とは全く異なる物質と言える。今後の研究開発につながる発見である。

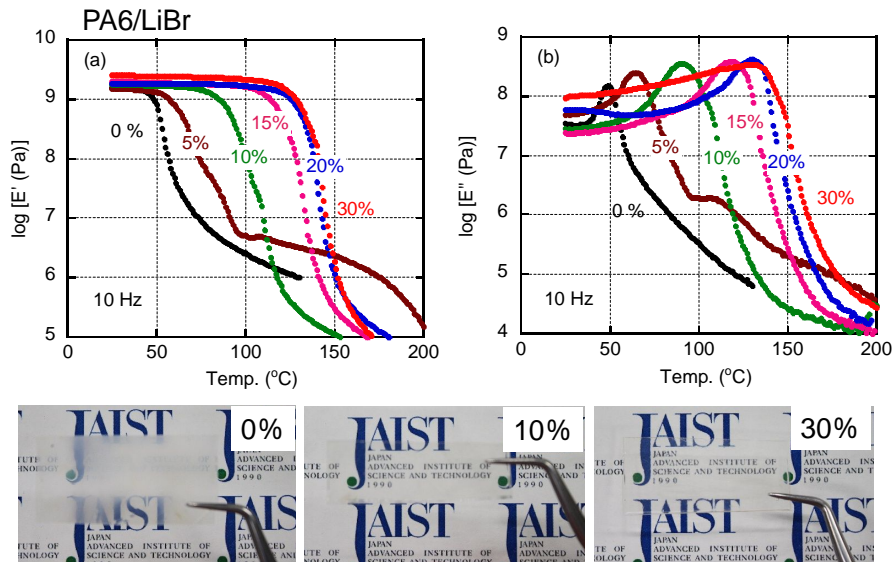


図4 PA6/LiBr 混合系の動力学特性と透明性

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計16件)

1. Sako Takumi, Date Jitsuhiro, Hagi Misaki, Hiraoka Tatsuhiro, Matsuoka Shinji, Yamaguchi Masayuki, Anomalous viscosity decrease of polycarbonate by addition of polystyrene, *Polymer*, referee reading, 170, 2019, 10.1016/j.polymer.2019.03.015
2. Hachisuka Ryosuke, Inomata Toshiki, Yamaguchi Masayuki, Transfer of a low-molecular-weight compound between two immiscible polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, referee reading, 136, 2018, 10.1002/app.47386.

〔学会発表〕(計30件)

1. M. Yamaguchi, Unique Material Design of Polymer Blends with Aid of Flow Field, The First International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University, 2019.
2. T. Sako, M. Yamaguchi, Viscosity Drop and Segregation Behavior of Polycarbonate/Poly(Methyl Methacrylate) Blend, 2018 Annual European Rheology Conference, 2018.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕