

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14460

研究課題名(和文) 高密度ナノ発泡によるポリマー系ナノコンポジットの階層構造制御

研究課題名(英文) Hierarchical structure control of polymer-based nanocomposites by high-density nano-foaming processing

研究代表者

木原 伸一 (Kihara, Shin-ichi)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30284524

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：エラストマーの発泡体は、断熱・遮音・低誘電・軽量部材として利用が期待されるが、それら機能が十分に発揮できる階層構造的な高密度発泡体はない。本研究では二種類の架橋末端基を導入した相互侵入型ポリマーの架橋点間を調整したエラストマーを作成し発泡密度向上を検討した。超臨界二酸化炭素を利用したバッチ発泡を行い架橋密度の調整によりナノ孔は作られたが気泡数密度は未処理のエラストマーに比べ50倍程度しか向上せず不十分であった。他方で、異方性の高いナノファイラー成分を導入したナノコンポジット材料を作製したが、ナノ発泡体を作製するには研究期間内では至らなかった。今後も気泡数密度を向上させる発泡方法を検討する。

研究成果の概要(英文)：Elastomeric foams are expected to be used as insulation, sound insulation, low dielectric and lightweight components, but there is no high-density foam with a hierarchical structure that can fully demonstrate these functions. In this study, we developed an elastomer controlled the length between the crosslinking points of interpenetrating polymer with two kinds of crosslinking end groups introduced, and examined improvement of foaming density. Batch foaming using supercritical carbon dioxide was carried out and nanopores were made by controlling the crosslinking density, but the number density of bubbles improved only about 50 times compared with untreated elastomer and was insufficient. On the other hand, we prepared a nanocomposite material incorporating highly anisotropic nanofiller components, but nano-foams could not be produced in the period of study. We will continue to study foaming method that will improve bubble number density.

研究分野：高分子材料プロセッシング

キーワード：ナノ発泡 超臨界発泡 相互侵入型エラストマー 超臨界流体混練

## 1. 研究背景

ポリマー発泡体は、断熱材、遮音材、光反射材から再生医療における細胞培養の足場まで、様々な用途に利用されている。それらは発泡による比強度保持、高い比表面積などの特性が利用されている。しかしながら、発泡による力学強度の低下による低い形状保持特性や、表面特性の制御の難しさ、低い熱安定性などが課題であり、現在、一次元性（カーボンナノファイバー(CNF)等）や二次元性（板状結晶体やグラフェン等）の異方性の高いフィラー成分を導入したナノコンポジット材料を利用し、不均一気泡核形成サイトの付与、気泡成長を妨げる粘度上昇、さらには気泡壁を補強することによる、気泡径や気泡サイズ分布等のモルフォロジー制御が盛んに研究されている。気泡のモルフォロジーをナノフィラーにより制御することで、従来の発泡材に比べて、1)機械的特性の向上、2)音響特性の向上、3)電磁気シールド性の向上、4)断熱特性の向上、などが報告されている。これら機能付与において、気泡はフィラーの分散状態に影響を与えているはずであるが、気泡成長によりフィラーがどのように三次元配置されていったかの検討はなされていない。また、従来検討されている気泡は  $\mu\text{m}$  サイズであり、高密度で  $\text{nm}$  サイズの気泡発生によるポリマー発泡体形成方法はいまだ確立されていない。特に、低温で高圧ガスを固体状のポリマーに高溶解させる方法は、最近様々なポリマーに対して適用され、ガラス転移温度の高いポリマーほどナノ発泡が維持され、 $10^{21}$  個/ $\text{m}^3$  のナノ発泡体が報告されている。しかしながら、従来のマイクロセルラー発泡体と特性に大きな違いがない状況であり、ナノ粒子分散特性が顕在化した超高密度ナノ発泡体が必要とされている。

## 2. 研究の目的

ナノ発泡体のみでは特異的な機能発現は極めて限定的であり、上述の 1)~4)を補うためにはナノコンポジット材料を中心に発泡過程を検討していく必要がある。本研究の目的とする現状の発泡密度を大幅に超える超高密度ナノ発泡体を開発するには、ナノフィラーがポリマー鎖の運動性を阻害したガラス転移温度が高いポリマー系ナノコンポジットを使用してナノ発泡過程そのものを変化させねばならない。本研究期間において、部分的な架橋により運動拘束された半相互浸入型(semi-IPN)ポリマーアロイの他、長尺なCNT、グラフェンシートを内在させたコンポジットを利用し、高密度ナノ発泡化方法とナノフィラー配置方法を明らかにし、さらにナノフィラーにより安定化されたナノ孔に金属を被覆したナノ中空金属分散性ポリマーを開発することを研究目的とした。

制御された機能空間を意図的に利用する視点によりナノ孔をポリマーに多数形成させる本技術は、従来にない新規ポリマーを合成するのと同じレベルで学術的にも産業界にも意味がある。本研究によりナノ孔の高い比表面積を利用した電磁気シールド材、気泡壁の非常に薄い空間にナノフィラーを閉じ込める高配向・高接触空間形成による熱電変換材料への応用展開が期待される。

本研究の基礎は、ポリマー中にナノ発泡相を従来よりも 1000 倍以上多く形成する技術を開発することである。そのために、まず、ポリマー単体でなく、ポリマー自体の運動性を拘束する架橋点とナノフィラーを充填したナノコンポジット材料を利用する。斬新と思われるアイデアは、(1) 既定長の架橋点間をもつ相互侵入網目(IPN)構造あるいは semi-IPN 構造をつくり、その架橋点間のみで発泡させることで、必然的に既定サイズでナノ発泡化させる場を形成する。(2) CNT やグラフェンシート(GS)をポリマーと共にナノ分散させておいて、UV

等で(semi-)IPN 構造化し、気泡界面に沿ってCNTやGSを面配向させた特異的な気泡セル構造を形成することである。ナノ発泡させるための材料設計指針の確立とベースポリマー(ナノコンポジット)を、低温で二酸化炭素を数MPaで加圧し導入し、多量のガス成分を溶解させることができるかどうか、にチャレンジ性がある。ポリメタクリル酸メチルやポリカーボネートではそのような状況が報告されており、二酸化炭素と高い親和性のあるフッ素系ポリマーをIPN構造化させた材料でも同様にナノ発泡が可能と推定している。特に、本研究で重要な点は、エラストマーなどはガラス転移温度が低い材料では、ナノ発泡は弾性回復により収縮し消滅する可能性が高いため、CNTやGSを導入することで弾性回復を低減させ、架橋点(固定点)を起点にしてCNTやGSを三次元配置させることが可能となるのではないかと推定される。

### 3. 研究の方法

本研究では、【目標 semi-IPN 構造形成】

【目標 高密度ナノ発泡技術の開発】、

【目標 ナノ発泡界面修飾方法の開発】

の三つの目標に分けて順次実施する。低温での二酸化炭素の高溶解を考慮し、ベースポリマーは非晶性ポリマーを用いる。目標

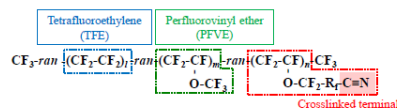
では、超臨界流体によるポリマーへの均一混合性を考慮し、両末端に官能基のあるフッ素系オリゴマー/UV架橋剤/CNT or GS/非晶性ポリマーを高圧流体混練法により均一混合後、フィルムにし、UV架橋することでsemi-IPN構造形成する。目標では、低温状態で高圧二酸化炭素を飽和溶解させた後、昇温発泡させ、発泡状態を観察・評価する。目標にて、の作成時に金属錯体も含め混練し、と同様にナノ発泡させてから水素で還元することで金属被覆性を評価する。以上により、階層性の高い高密度ナノ発泡体を創製する。

## 4. 研究成果

### 4.1 架橋試料の作製

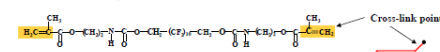
本研究で使用した試料をFig. 1に示す。ポリマーにはFFKM(テトラフルオロエチレン(TFE)基とパーフルオロビニルエーテル(PFVE)基と架橋末端基(-C=N)を持つ非晶性の三元系ランダムコポリマー、約50万g/mol(ダイキン工業))を用いた。フッ素系オリゴマーは1H,1H,12H,12H-Icosafluoro-1,12-dodecane-diol(IFD-diol)(東京化成)の両末端をウレタン結合で2官能、4官能のビニル基末端を導入したオリゴマー(IFD-2f, 4f)を作成して用いた。ポリマーと末端修飾したオリゴマーをTable 1の条件で超臨界CO<sub>2</sub>場において混練し未架橋ブレンドを作製した。オリゴマーの導入量および2,4官能基の末端数を変化させて架橋密度を変化させた。尚、オリゴマーの末端のビニル基を架橋反応させるため光重合開始剤を導入している。

- Fluoropolymer: ternary random copolymer (FFKM)



- Functional fluoropolymer: 1H,1H,12H,12H-Icosafluoro-1,12-dodecane (IFD)

◆ IFD-2f  $M_n \approx 872$  g/mol



◆ IFD-4f  $M_n \approx 976$  g/mol

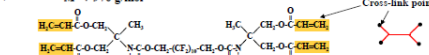


Fig. 1 Structure of the fluoropolymer (FFKM) and bi-, tetra-functional oligomers used in this study.

Table 1 Sample preparation conditions by the high-pressure CO<sub>2</sub> mixing.

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Time [h]	Introduce radical initiator [wt%]*	Introduce oligomer [wt%]
150	12	2	0.5	13 (2f : 4f = 2 : 1)
				15 (2f : 4f = 0 : 1)
				25 (2f : 4f = 2 : 1)

4.2 架橋方法 ブレンドした試料でまず、低沸点成分のオリゴマーを室温でラジカル架橋させるためUV照射によりN<sub>2</sub>雰囲気、1~10 min, 2.12 GJ/m<sup>2</sup>の条件で架橋させた。その後ポリマーの-C=N末端をNH<sub>3</sub>霧

囲気でセル温度 100~180 , NH<sub>3</sub>aq 温度 45~55 , 反応時間 2 h の条件でトリアジン架橋を行った。

**4.3 超臨界 CO<sub>2</sub> 混練によるオリゴマー導入量の算出** 高压流体混練により作成した IFD / FFKM 試料に IFD がどの程度導入されているか熱重量分析(TG) により測定した (Fig. 2)。FFKM の熱分解温度は 400 であり、オリゴマーの蒸発開始温度は IFD-2f で 93 、IFD-4f で 103 であったため 400 までに消失した重量を導入されたオリゴマー量として算出した。Fig. 2 から混練時のオリゴマー仕込み量 13 wt% 試料 (2f:4f=2:1) およびオリゴマー仕込み量 15 wt% 試料 (2f:4f=0:1) に対して導入量 5 wt%、混練時のオリゴマー仕込み量 25 wt% 試料 (2f:4f=2:1) は導入量 8 wt% であり、超臨界 CO<sub>2</sub> 中への溶解・蒸発により 1/3 程度導入された。

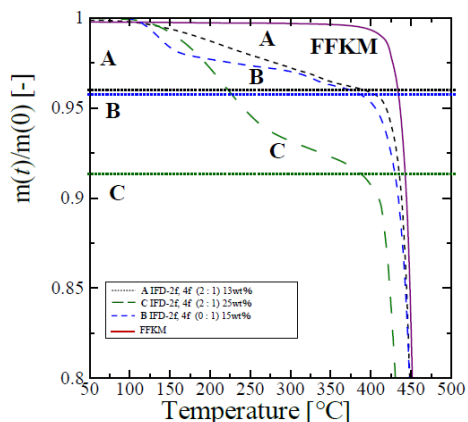


Fig. 2. TG measurement (+10 /min, N<sub>2</sub> atmosphere) A : IFD-2f, 4f (2 : 1) 13 wt%, B : IFD- 2f, 4f (0 : 1) 15 wt%, C : IFD-2f, 4f (2 : 1) 25 wt%.

**4.4 架橋反応進行の確認** 架橋反応の進行を調べるため、架橋反応前後の試料をレオメーター (MCR 302, SRF12, Anton Paar 社) を用いて室温で引っ張り試験 (引っ張り速度 0.5 mm/s) で行い、古典的ゴム弾性理論からヤング率  $E$  を求め、単位体積当たりの架橋密度  $\nu$  を次式から算出した。

$$\sigma = 3\nu RT(\lambda^2 - 1/\lambda) = E(\lambda^2 - 1/\lambda)$$

ただし、 $\sigma$ : 引張応力,  $R$ : 気体定数,  $T$ : 絶対温度,  $\lambda (= \varepsilon + 1)$ : 歪み,  $E$ : ヤング率であ

る。なお、絡み合いなどの物理的な架橋点を差し引いた化学的架橋密度  $\nu_x$  により架橋の進行を判断した。Fig. 3 に初期の架橋末端数に対する化学的架橋密度の関係を示す。semi-IPN, IPN と順に化学的架橋密度が増加し、混練により導入された架橋末端数に比例して化学的架橋密度が増加している。

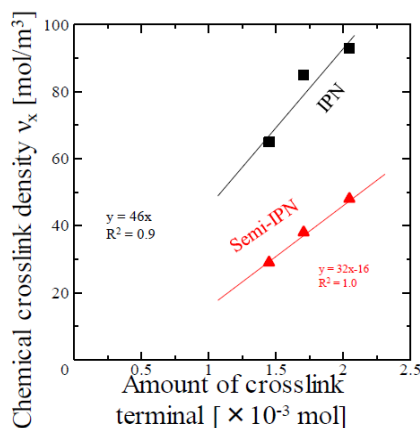


Fig. 3 Relationship between the amount of crosslink terminal and chemical crosslink density. (IFD-2f, 4f (2 : 1) 8wt%)

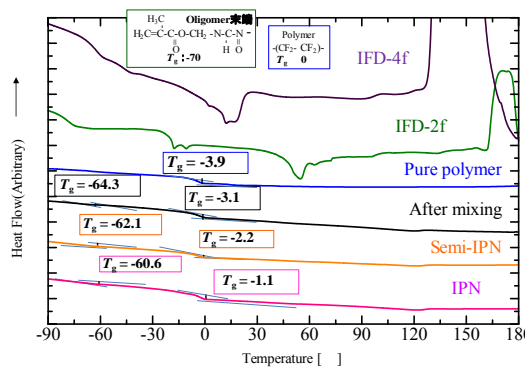


Fig. 4 Differential scanning curves of polymer and mixtures (IFD-2f, 4f (2 : 1) 8wt%).

一方、Fig. 4 に示す DSC 曲線より -4 付近のポリマーに由来するガラス転移温度がブレンドおよび架橋により上昇し、オリゴマーに由来する -65 付近のガラス転移温度も上昇し、架橋による効果が熱特性にも見られる。しかし、ほぼ同一種のセグメントで形成されたブレンドであること、また導入されたオリゴマー量が少ないため、その変化は小さいこともわかった。

#### 4.5 減圧バッチ発泡による気泡形成

FFKM, IFD / FFKM ブレンド試料の混練後架橋を行っていない試料 (after mixing)、semi-IPN, IPN を CO<sub>2</sub> 圧力 20 MPa, 120 , 2 h 含浸し 40 ~ 50MPa/s で急減圧発泡を行った。計画当初予定した高 CO<sub>2</sub> 含浸 (30wt% 程度) による低温発泡は装置のガスリークのため発泡実験ができなかったため、当研究室で開発した既存の発泡装置でバッチ発泡実験を実施した。

発泡試料を液体窒素に浸し割った断面の SEM 観察結果を Fig. 5 に示す。純 FFKM の発泡では数 μm の成長した気泡が観察されたが、架橋させると気泡成長が抑制されることがわかる。複数の SEM 画像から算出した気泡径分布を Fig. 6 に示す。4 官能基のみを分散、架橋させた場合、気泡径分布は広くオリゴマー同士の結合または凝集が多くなった可能性があり、平均気泡径は 1 μm 程度であった。一方で、2 官能と 4 官能基をもつオリゴマーを分散させた場合、気泡径は 1 μm 以下 (400nm) が多くなり、オリゴマー量が多いほど分布がシャープになることがわかる。オリゴマー相が発泡核剤効果として作用しているが、ネットワークが広がると気泡成長が抑制され、気泡径は小さくなることを確認できる。Fig. 7 に架橋密度に対する平均気泡径の関係を示す。IFD-2f: 4f = 2:1 で導入した試料は架橋密度が増加すると平均気泡径は小さくなるが、IFD-4f の場合、平均気泡径および気泡数密度が純 FFKM と同程度であった。これら発泡挙動から、物理的架橋では気泡制御は限界があるが、オリゴマー分布に依存する化学的架橋ネットワークを調整することで、そのネットワークサイズによる気泡成長抑制が見られることがわかった。

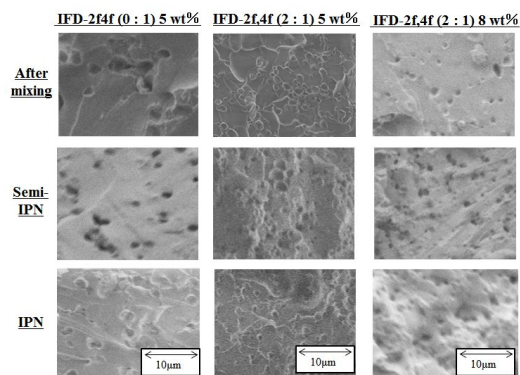


Fig. 5. SEM image. foaming condition CO<sub>2</sub> 20 MPa, 120 , soaking time 2 h, depressurization rate 50 MPa/s (Batch foaming).

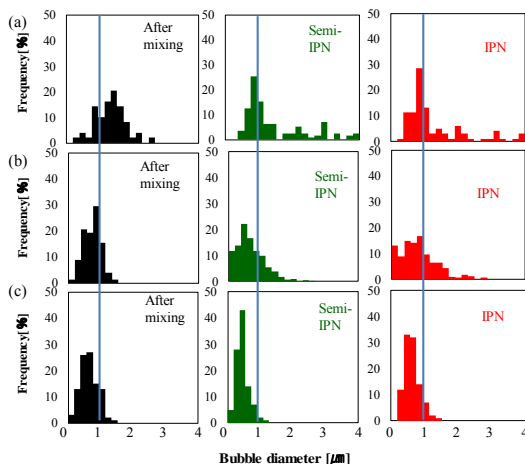


Fig. 6. Bubble size distribution of (a) IFD-2f, 4f (0:1) 5 wt%, (b) IFD-2f, 4f (2:1) 5 wt% and (c) IFD-2f, 4f (2:1) 8 wt%.

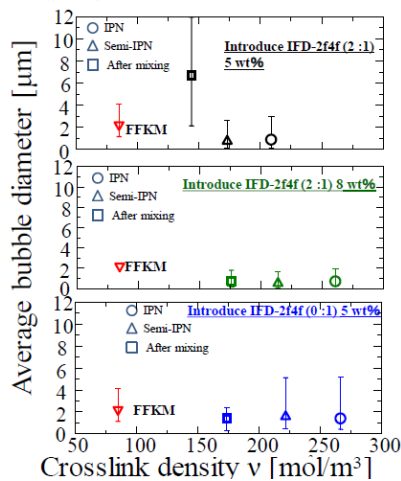


Fig. 7 Relationship between crosslink density and average bubble diameter. Error bar indicates the maximum and minimum bubble size.

Fig. 8 に架橋密度に対する気泡数密度の関係を示す。気泡数密度  $v_b$  は、SEM 観察面積  $A_{SEM}$  中の気泡数  $N_b$  から次式より求めた。

$$v_b = \left( \frac{N_b}{A_{SEM}} \right)^{3/2}$$

引っ張り試験から求めた架橋密度が同等でも4官能のみでは気泡数密度は純 FFKM と同等であり、この化学的架橋効果は、気泡径を小さくするが気泡核形成にはほとんど影響していないことがわかる。一方で、2官能と4官能をブレンドした系では、化学的架橋密度が高くなるほど気泡数密度が増加し、気泡核形成に影響するネットワークを形成している。導入されたオリゴマー量が多いほど気泡数が増加することから、ネットワークが系全体に広がるほど気泡核形成が多くなることを示しており、Semi-IPN 化でのネットワーク形成が重要であることが示唆される。しかしながら、今回得られた気泡サイズはほぼ一定の  $400 \pm 100 \text{ nm}$  で、気泡数密度が  $3.5 \times 10^{16}/\text{m}^3$  と目標とする  $20 \text{ nm}$  径で気泡数密度  $10^{24}/\text{m}^3$  に比べ非常に小さいものであった。

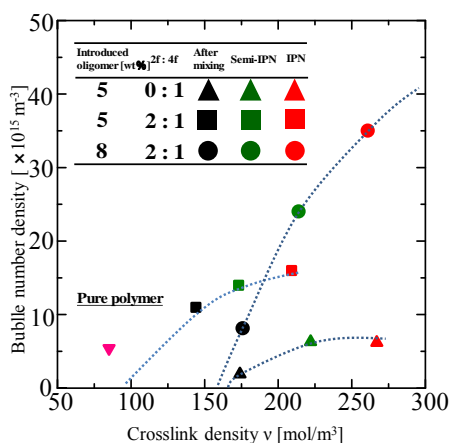


Fig. 8. Relationship between crosslink density and bubble number density.

#### 4.6 まとめと今後の展開

フッ素系エラストマーを架橋制御により高発泡体作製が可能どうかを検討した。フッ素系ポリマーとフッ素系オリゴマーを超臨界  $\text{CO}_2$  場で混練し、それぞれを段階的に架橋させ、semi-IPN、IPN を作成し減圧発泡を行って架橋密度と気泡径、気泡数密度との関係を調べた結果、2、4官能基オリゴマーブレンド試料は架橋密度が増加すると平均気泡径はほぼ一定で気泡数

密度が増加したが、4官能基オリゴマーのみのブレンド試料では純 FFKM と気泡径の違いはなかった。この結果は超臨界  $\text{CO}_2$  の溶解度が 10%wt%程度の急減圧発泡の結果であり、今後はガラス転移温度付近での 30wt%程度の高含浸による昇温発泡や、ナノ炭素材料などの導入による気泡核形成の促進を行う必要がある。

一方で、本試料で CNT や GPN をナノ分散させる条件を探索し、ナノ分散において、超臨界  $\text{CO}_2$  場での有機溶媒含浸が重要であることが分かったので、化学架橋やナノマテリアルとの界面接合によるガラス転移温度の上昇と気泡成長抑制による高密度ナノ発泡体を創製する新しい発泡プロセスの構築を今後も進めたい。

#### 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計2件)

1. S. Kihara, Y. Tsukuda, M. Asada, and S. Takishima, "Development of Polymer Composites Containing Nano-carbon Materials by High-pressure Fluid Mixing Method", S08-200, the Europe Africa Conference 2017 of the POLYMER PROCESSING SOCIETY (PPS), Dresden, Germany, June 26 to 29, (2017)
2. 田中位昌, 木原 伸一, 滝島 繁樹, 宇敷育男, 野口剛, "フッ素系架橋ポリマーの発泡構造制御", A205 & P83 プラスチック成形加工学会秋季大会 (大阪) 2017.11.1

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/highpres/>

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

木原 伸一 (KIHARA, Shin-ichi)

広島大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30284524

##### (2)研究分担者

滝島 繁樹 (TAKISHIMA, Shigeki)

広島大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10188120