

平成 22 年 4 月 20 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20860073
 研究課題名（和文） エポキシナノコンポジットの優れた誘電特性に与かる樹脂/ナノ粒子界面相互作用の解明
 研究課題名（英文） EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE MECHANISMS UNDERLYING SUPERIOR DIELECTRIC PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES
 研究代表者
 布施 則一（FUSE Norikazu）
 早稲田大学・理工学術院・助手
 研究者番号：20514219

研究成果の概要（和文）：種々のポリマーナノコンポジットの誘電特性を評価した。エポキシの導電率は SiO₂ 添加では変化しないが、AlO(OH) 添加時には分散剤等の影響により上昇する。ポリアミドナノコンポジットでは樹脂/フィラー界面相互作用により分子運動が抑制され、導電率は低下する。ただし、少なくとも発光性の電子局在準位は形成されない。さらに、種々の高分子の真空紫外及び THz スペクトルを得、材料間のデータ比較や量子計算によりスペクトル帰属を行った。

研究成果の概要（英文）：Effects of nanofiller addition on several dielectric properties were evaluated for various polymer nanocomposites. Conductivity of epoxy resin is unchanged by the SiO₂ nanofiller loading, but it increases if AlO(OH) nanofillers. In the case of polyamide, carrier transport is restricted by the nanofiller loading and the relaxation time becomes longer by the nanofiller loading for several relaxation processes. Molecular motions involved in each relaxation seem to be restricted by the nanofiller loading. Photoluminescence and absorption spectra indicate that localized states are not induced by the nanofiller loading. Moreover, ultraviolet absorption and THz spectra are obtained for various electric insulating materials and assignments of some of the peaks observed are carried out using numerical calculations based on the density functional theory.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,310,000	393,000	1,703,000
2009年度	1,170,000	351,000	1,521,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,480,000	744,000	3,224,000

研究分野：誘電体材料

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：ポリマーナノコンポジット、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリオレフィン、複素誘電率、導電率、THz 分光、フォトルミネセンス

1. 研究開始当初の背景

ポリマーと nm サイズの無機粒子の複合体（ナノコンポジット：以下 NC と略す）はポリマーの機械的・熱的性質等を大幅に向上できるため、重要な材料に成長しつつある。誘電・絶縁材料分野では研究代表者を含むグループが平成 14 年に世界に先駆けてポリアミド NC の誘電特性を国際会議で報告して以来、急にこの材料の重要性が認識され、世界各地で研究競争が始まった。

国内外にポリマー-NC のワーキンググループや委員会が結成され、現在に至るまで情報交換・研究推進活動が展開されている。研究代表者は電気学会「ナノコンポジット誘電体の界面現象と応用技術調査専門委員会」の幹事補として各国の研究動向の把握に務めていた。その結果、ナノ粒子添加により様々な誘電特性が向上する傾向にある事とポリマーとナノ粒子が相互作用する結果欠陥構造が変化する可能性がある事がわかった。しかし、ポリマー-NC の優れた誘電特性を真に活かす事の出来る樹脂/ナノ粒子の最適組合せが確立しておらず、電気機器への実用化の障害となっていることもわかった。また、ポリマー/ナノフィラー間に生じる相互作用等についても、その詳細が不明であった。

2. 研究の目的

本研究では、上記状況を鑑み、電力機器用絶縁材料として最適なポリマー/フィラーの組合せの探求を第一の目的とした。具体的には、エポキシ、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレンに種々のナノフィラーを添加した NC について複素誘電率や導電率をインピーダンスアナライザにより評価し、ナノ粒子の効果に優劣の順を付けた。最適なポリマーとナノ粒子の組合せの探索に関する報告は少なく、重要性である。

さらに、第二の目的として、ポリマー-NC が優れた絶縁特性を持つ機構の解明を目指した。有機高分子は本質的に THz 波に対して透過性が良いので、THz 分光解析に適している。そこで、THz 時間領域分光法を用い、分子のマクロな構造に関連した分子間相互作用や格子振動などを評価した。さらに、これらにナノ粒子が与える影響を評価し、誘電特性の向上効果との相関の探求を目指した。

さらに、誘電特性向上機構解明のために、真空紫外分光によるシンクロトロン放射光励起フォトルミネセンスも評価した。ポリマー-NC ではポリマーとフィラーの相互作用の結果としてエネルギー禁制帯内部に電子局在準位が出現し、絶縁特性に影響する可能性

が考えられる。照射による電子励起と、その後の脱励起過程における光の放射（ルミネセンス）を観測することにより、電子局在準位の特性解明を目指した。

ただし、上記 2 種の分光法によるポリマーの構造解析は近年の著しい技術発展により急に注目を集め始めた分野であり、実際の研究例は未だほとんど無い。そこで、分光スペクトルそのものの解析とデータベース確立への貢献を本研究の第三の目的とした。

3. 研究の方法

試料としては、絶縁材料として重要なエポキシを宿主ポリマーとし SiO₂、TiO₂、および AlO(OH) ナノフィラーを添加した NC に加え、ポリアミド/クレイ、ポリエチレン/MgO、ポリプロピレン/クレイ NC を評価した。ポリマー/ナノ粒子間に生じる相互作用には、クーロン引力と分散力が関与していると考えられる。上述のフィラーにおいては、マイカと MgO において上記 2 つの力が、SiO₂、TiO₂、AlO(OH) では分散力のみが期待できる。さらに、本研究では、フィラー分散剤が NC の誘電特性に与える影響も調査した。

THz 分光分析は時間領域分光法により測定し、ポリマー/ナノ粒子間に生じる相互作用を評価した。0.1~12 THz といった広範囲でのスキャン測定から実験をはじめた。相互作用の影響が見られる分子振動ピークを発見したのち、偏光 THz 光を用いた角度分解測定も行った。さらに、複素誘電率スペクトルから分子振動に与える制動の影響を見積り、ナノ粒子の影響を解析した。

フォトルミネセンス測定には、主光源として岡崎分子科学研究所 UVSOR 施設のシンクロトロン放射光を用いた。マルチバンチオペレーション下のシンクロトロン放射光により紫外光吸収及びフォトルミネセンス測定を行い、局在準位のエネルギー状態の推定を試みた。また、シングルバンチオペレーション下のシンクロトロン放射光と単一光子計数法を用いて発光時定数を測定し、局在準位の起源を推定する手がかりとした。

さらに、上記第三の目的に従い、種々の有機高分子絶縁フィルム複素誘電率スペクトルを電氣的周波数と THz 周波数域において測定し、可視 - 真空紫外域の光吸収スペクトルと比較した。次世代環境調和型絶縁材料として注目を集めているポリ乳酸については、密度汎関数法を用いた量子シミュレーションより実験で得た THz スペクトルを解析した。さらに、水トリー検出法としての THz 分光法の適用可能性検討も行った。

4. 研究成果

- (1) エポキシ NC の複素誘電率を評価した。電荷移動に由来する ϵ_r' と ϵ_r'' より、導電率は SiO_2 添加では変化しないが TiO_2 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 添加では高くなるのが分かった (図 1)。エポキシには SiO_2 フィラーが最適であり、 TiO_2 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ はエポキシとそれほど強く相互作用しないことが考えられる。 $\text{AlO}(\text{OH})$ フィラー添加により導電率が上昇する原因としては、フィラー表面処理に用いた p-トルエンスルホン酸による H^+ 放出が考えられる。

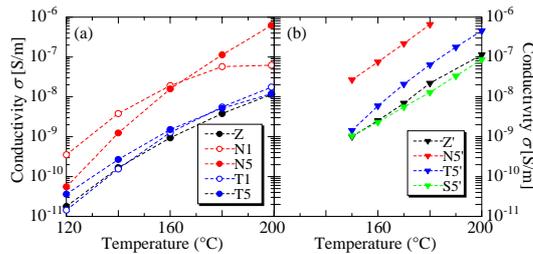


図 1 120 (a)と 200 (b)で硬化したエポキシの導電率。Z はフィラー無添加を、N、T、S はそれぞれ $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 TiO_2 、 SiO_2 添加 NC を表す。資料名の数字はフィラー充填量 (wt%)。

- (2) ポリプロピレン NC の空間電荷蓄積、複素誘電率、及び耐部分放電性を評価した。ナノフィラー添加により蓄積電荷量が増加し (図 2)、 ϵ_r' も増加する。後者は、フィラー分散処理剤による極性基導入と、分子鎖切断に由来すると考えられる。これらを抑制するためには、高温真空下での脱気など適切な後処理により不要な原因物質を除去する必要がある。一方、耐部分放電性は NC 化により格段に向上する。ナノフィラーによる劣化孔縮小効果や粒子衝撃に対するバリア効果の寄与が大きいと考えられる。

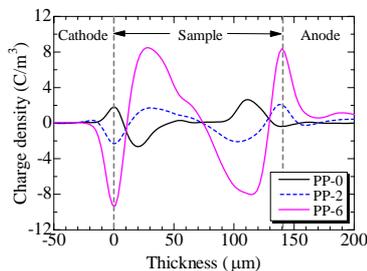


図 2 直流電界 80kV/mm を 5 分間印加し、短絡した直後のポリプロピレン NC の空間電荷分布。資料名の数字はマイカナノフィラー充填量 (wt%)。

- (3) ポリアミド NC の複素誘電率の温度及び周波数依存性より、分子や電荷の運動に与えるナノフィラー影響を推定した。NC

化により電荷の移動に基づく ϵ_r' と ϵ_r'' の急激な上昇は抑制されることから、イオンの移動がナノフィラーにより阻害されると考えられる。また、双極子配向に由来する α 緩和とアミド基の回転に由来する β 緩和の緩和時間がともに長くなることから、NC 化により分子運動が抑制されると考えられる。

- (4) ポリアミド NC の THz 分光測定を行い、2 THz と 3 THz 付近に誘電分散を観測した (図 3)。2 THz の誘電分散は、その ϵ_r'' がポリアミドの α 結晶に起因する X 線回折強度と正に相関し、THz 電界と試料延伸方向が平行の最大であることから、 α 結晶内の分子鎖と平行方向の分子振動に由来すると考えられる。一方、3 THz の誘電分散は、THz 電界と試料延伸方向が垂直のとき最大であることから、分子鎖と垂直方向の分子振動に起因すると考えられる。この 3 THz の ϵ_r'' ピークは NC 化により低周波数側にシフトする。ポリマー/ナノフィラー間に強い相互作用が生じ、3 THz の分散に關与する分子振動が抑制されていることを示唆している。

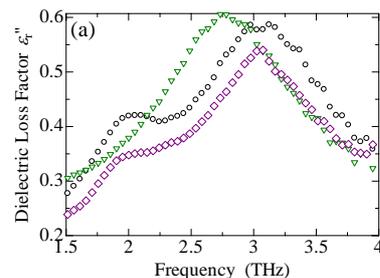


図 3 THz 時間領域分光法を用いて得た 1.5 ~ 4 THz におけるポリアミドの複素誘電率。○、△、□ はそれぞれフィラー無添加、ナノフィラー添加、マイクロフィラー (ガラス繊維) 添加試料を表す。

- (5) 真空紫外分光とフォトルミネセンス法を用いてポリアミド NC と及びポリエチレン NC の電子局在準位を評価した。光吸収スペクトルは NC 化しても本質的に変化せず、ポリアミドで 3.0 eV 付近に観測される発光帯、ポリエチレンで 4.3、3.7、2.9 eV 付近に観測される発光帯はいずれもベース樹脂に由来する。また、これら発光帯の発光、励起、及び減衰スペクトルはいずれもナノフィラーを添加しても本質的には変化しない。さらに、NC 化による新たな発光帯も観測されない (図 4)。したがって、ポリアミドあるいはポリエチレンを NC 化しても、発光性の電子局在準位は、少なくとも本研究の測定感度を越える密度以上には生じないと言える。

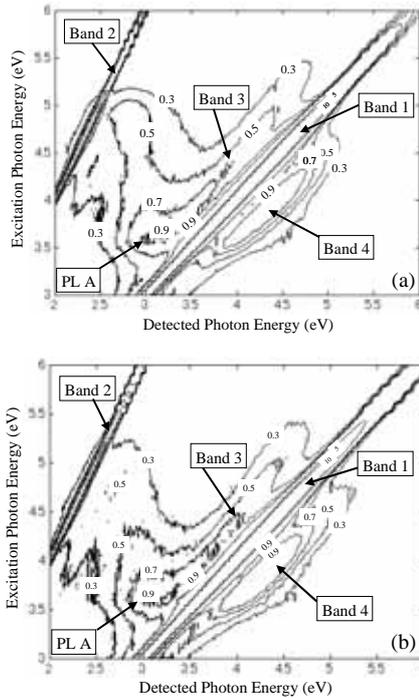
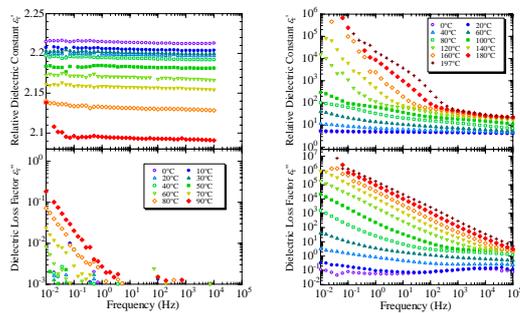


図 4 フィラー無添加ポリアミド(a)とマイカを 5 wt% 添加した NC (b) の PL 強度分布 (二次元マップ表示)

- (6) 種々の有機高分子絶縁フィルムの電気的周波数と THz の両周波数域における複素誘電率スペクトルを比較した。ポリエチレンの ϵ_r' は周波数に全く依存せず、 ϵ_r'' も極めて小さい (図 5)。また、この ϵ_r' は温度と負の相関を示す。一方、ポリアミドは ϵ_r' 、 ϵ_r'' とも周波数と負の、温度と正の相関を示し、高温では 10^6 や 10^7 に達する。これは可動電荷が多いことに由来する。また、ポリエチレンの ϵ_r' は電気的周波数と THz 域で一致しており、電子分極や C、H など軽い元素の原子分極が ϵ_r' の主要素であることを反映している。



(a) ポリエチレン (b) ポリアミド

図 5 電気的周波数で測定したポリエチレンとポリアミドの複素誘電率。

- (7) さらに、種々の高分子を用いて可視 - 真空紫外域の光吸収測定も行った。どの試料も紫外 - 真空紫外域で価電子帯上端と

伝導帯下端とのエネルギー差に相当する光吸収を示す。さらに、無機材料で広く知られている E_g と誘電率の負の相関性も確認された。

- (8) 密度汎関数法によりポリ乳酸の THz スペクトルを解析した。結晶化度の増大に伴い 50 cm^{-1} 付近に観測される ϵ_r'' ピークは減少し、 65 cm^{-1} 付近のピークが大きくなる (図 6)。前者は入射電界と試料延伸方向が平行のとき強くなる。1 本のオリゴマーモデルを用いた振動計算より、この吸収は分子螺旋軸方向の基準振動に由来することが分かった (図 7)。一方、 65 cm^{-1} 付近の ϵ_r'' ピークは、上記振動計算では再現できない。この振動吸収には、一本の分子鎖のみでは考慮されない、分子間相互作用が関与すると考えられる。

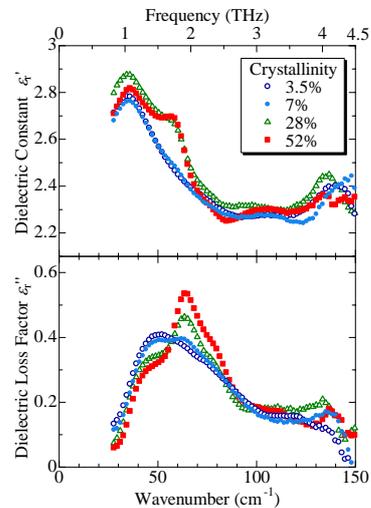


図 6 種々の結晶化度のポリ乳酸の THz スペクトル。

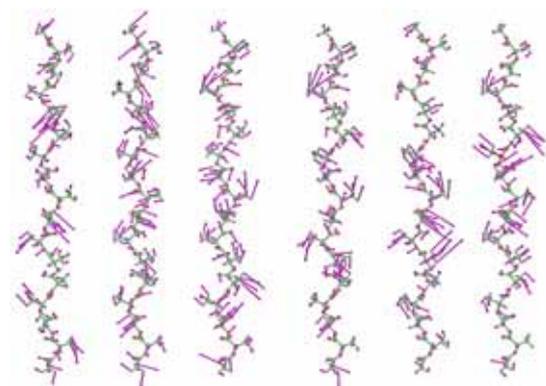


図 7 量子シミュレーションより得た 50 cm^{-1} ピークを形成する分子振動の振動ベクトル。

- (9) THz 分光法が水トリー検出法として適用できるかについて、ポリエチレンを試料として検討した。直径 $80 \mu\text{m}$ 、深さ $300 \mu\text{m}$ 程の孔の中に水を注入した試料とそれに交流電圧を 1 週間印加し水トリーを発生

させた試料からは 4.0 THz 付近に吸収の立ち上がりが観測される(図 8)。4.6 THz 付近にピークを持つ水分子の振動吸収に由来すると考えられる。一方 0.1~1.0 THz のパルス反射光を用いたイメージング測定では反射強度と水の有無に相関はみられない。

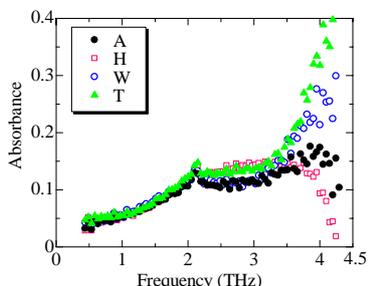


図 8 種々のポリエチレンの THz 領域における吸収スペクトル。A、H、W はそれぞれ下記のいずれの処理も施していない試料、超硬針を刺し深さ約 300 μm の孔を作成した試料、この孔に NaCl 水溶液を注入した試料を表す。T は W の孔を水針電極とし、交流電圧 (3 kV, 2 kHz) を印加して水トリーを発生させた試料。

- (10) いくつかのポリオレフィン用いて光吸収及びフォトルミネセンスを測定した。全ての試料で吸収スペクトルに大きな差異はなく、6.5 eV 付近に構造欠陥由来の吸収ピークが観測される(図 9)。また、全試料で 4.3 eV 付近に発光帯 α が観測される。発光帯 α は 6.5 eV に励起ピークを持つことから、上記欠陥が発光原因と考えられる。さらに、この発光帯は紫外光レーザー照射により減少し、その後大気中に放置しても回復しない。よって発光の原因は大気中に存在する多環芳香族化合物ではない。結局、上記吸収と発光は、ポリエチレンとポリプロピレン分子鎖中に共通して生じる α 、 β -不飽和カルボニルを原因として生じると考えられる。

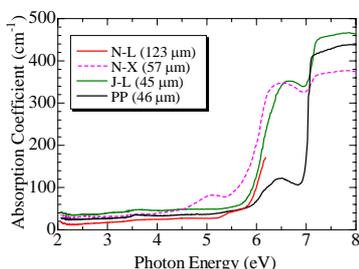


図 9 種々のポリオレフィンの真空紫外吸収スペクトル。N と J はメルトインデックス 3.2 及び 1.0 のポリエチレン。添字の X はジクミルパーオキサイドで架橋処理したことを示す。PP は一般的な製法で作成したポリプロピレン。

- (11) 生分解性高分子であるエステル化澱粉、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリカプロラク톤の光吸収およびフォトルミネセンスを測定した。全試料で 3 および 4 eV 付近に発光帯が観測される。前者は飽和カルボニル、後者は不飽和カルボニルに由来すると思われる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

N. Fuse, Y. Ohki, and T. Tanaka, "Comparison of nano-structuration effects in polypropylene among four typical dielectric properties", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., in press (査読あり).

N. Fuse, H. Sato, Y. Ohki, and T. Tanaka, "Effects of nanofiller loading on the molecular motion and carrier transport in polyamide", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 16, No. 2, pp. 524-530 (2009-4) (査読あり).

Y. Ohki, M. Okada, N. Fuse, K. Iwai, M. Mizuno, and K. Fukunaga, "Terahertz time-domain spectroscopic analysis of molecular behavior in polyamide nanocomposites", Appl. Phys. Express, Vol. 1, No. 12, 122401 (2008-12) (査読あり).

N. Fuse, M. Okada, Y. Ohki, Y. Murata, Y. Sekiguchi, and T. Tanaka, "Photoluminescence in polyamide/mica and polyethylene/MgO nanocomposites induced by ultraviolet photons", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 15, No. 5, pp. 1215-1223 (2008-10) (査読あり).

[学会発表](計 24 件)

布施、荒井、大木、「真空紫外吸収とフォトルミネセンスによるポリオレフィンの電子局在準位評価」、平成 22 年電気学会全国大会、東京 (2010 年 3 月 19 日)。
荒井、布施、大木、「紫外 - 真空紫外吸収による高分子絶縁体の禁制帯幅の見積り」、平成 22 年電気学会全国大会、東京 (2010 年 3 月 19 日)。

布施、佐藤、水野、福永、伊藤、大木、「テラヘルツ領域におけるポリ乳酸の誘電分散に与える結晶化度の影響」、2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会、平塚 (2010 年 3 月 17 日)。

平井、布施、大木、「4 種の生分解性高分子における SR 光励起フォトルミネセンス」、平成 22 年電気学会全国大会、東京 (2010 年 3 月 17 日)。

片山、布施、佐藤、小迫、田中、大木、「エポキシ/AIO(OH)ナノコンポジットの誘電特性に与える硬化剤添加量の影響」、平成 22 年電気学会全国大会、東京 (2010 年 3 月 17 日)。

佐藤、布施、中道、森田、小西、水野、福永、谷本、大木、「テラヘルツ時間領域分光による水トリーの観測」、平成 22 年電気学会全国大会、東京 (2010 年 3 月 17 日)。

N. Fuse, R. Sato, K. Itoh, Y. Ohki, M. Mizuno, and K. Fukunaga, "Analysis of terahertz spectra of amorphous polylactide using density functional theory", 2nd Int. Workshop on Terahertz Technol., Osaka, Japan (2009 年 12 月 1 日)。

Y. Ohki, N. Fuse, M. Mizuno, and K. Fukunaga, "Broadband dielectric spectroscopy as a tool for polymer analysis", 2nd Int. Workshop on Terahertz Technol., Osaka, Japan (2009 年 12 月 1 日)。

N. Fuse, Y. Ohki, and T. Tanaka, "Evaluation of dielectric properties in polypropylene/clay nanocomposites", IEEE 2009 Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom., Virginia Beach, USA (2009 年 10 月 21 日)。
Y. Ohki, N. Fuse, S. Hikosaka, Y. Takemura, M. Mizuno, and K. Fukunaga, "Complex permittivity spectra of several insulating polymers at electrical and THz frequencies", IEEE 2009 Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom., Virginia Beach, USA (2009 年 10 月 19 日)。

布施、本間、田中、大木、「ポリプロピレン/クレイナノコンポジットの誘電特性評価(II)～空間電荷蓄積と複素誘電率～」、平成 21 年電気学会全国大会、札幌 (2009 年 3 月 18 日)。

布施、松井、宮田、本間、田中、大木、「ポリプロピレン/クレイナノコンポジットの誘電特性評価(I)～耐部分放電性～」、平成 21 年電気学会全国大会、札幌 (2009 年 3 月 18 日)。

布施、大木、「ナノコンポジット化による誘電特性の変化」、平成 21 年電気学会全国大会、札幌 (2009 年 3 月 17 日)。

N. Fuse, H. Sato, T. Tanaka, and Y. Ohki, "Effects of mica nanofillers on the complex permittivity of polyamide nanocomposites", IEEE 2008 Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom., Quebec City, Canada (2008 年 10 月 29 日)。

Y. Ohki, M. Okada, N. Fuse, K. Iwai, M., and K. Fukunaga, "Terahertz spectroscopy as a new analyzing tool for dielectric properties of various insulating materials", IEEE 2008 Conf. Electr. Insul. Dielectr.

Phenom., Quebec City, Canada (2008 年 10 月 27 日)。

K. Iwai, M. Okada, N. Fuse, Y. Ohki, K. Fukunaga, and M. Mizuno, "Terahertz dielectric relaxation spectroscopy in polyamide nanocomposite", 2008 Int. Symp. Electr. Insul. Mater., Yokkaichi, Japan (2008 年 9 月 10 日)。

布施、大木、遠山、田中、「ポリマーナノコンポジット誘電体の電気特性と説明可能なメカニズム(II)」、電気学会誘電・絶縁材料研究会、東京 (2008 年 7 月 25 日)。

その他、学会発表 7 件

〔その他〕

平成 20、21 年の 4 月～12 月において、大学夏期休業期間を除き 3 週間毎に 1.5 時間、所属研究室が開く学部学生向け授業「プロジェクト研究 A・B」にてティーチング・アシスタントとして研究内容及び成果を報告した。

平成 21 年 3 月出版の電気学会技術報告第 1148 号「革新的なポリマーナノコンポジットの性能評価と電気絶縁への応用」において 4.8 節「ルミネセンス」と 4.9 節「特性間のメカニズム説明における相互一致と矛盾について」を執筆した。平成 21 年 11 月に電気学会で開催された電気学会東京支部主催の「革新的なポリマーナノコンポジットの性能評価と電気絶縁への応用」講習会において、講師として、「ナノコンポジット化が誘電特性・空間電荷特性に与える影響」と題した講演を行った。熱可塑性樹脂をベースとするナノコンポジットの世界的な研究動向をメーカーエンジニア、大学及び高専の研究者に概説した。

平成 22 年 3 月出版の「高分子絶縁材料技術とその実例・評価」(サイエンス&テクノロジー)において、3.2 節「高分子ナノコンポジット(有機・無機ナノコンポジット)」を執筆した。

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

布施 則一 (FUSE Norikazu)
早稲田大学・理工学術院・助手
研究者番号：20514219

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし