

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01640

研究課題名(和文) 架橋ポリマーアロイ/フィラー複合材の反応誘起型相分離とフィラー界面配列の熱力学

研究課題名(英文) Thermodynamics of reaction-induced phase separation and interfacial arrangement of fillers in cross-linked polymer alloy / filler composites

研究代表者

岸 肇 (Kishi, Hajime)

兵庫県立大学・工学研究科・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)：複合材中のフィラー選択配置場所は混合自由エネルギーを低下させるべく混合系が高次構造を選択する共通の熱力学的考え方で整理できると考えられる。但し、架橋(ゲル化)を伴うネットワークポリマーアロイゆえに熱力学的平衡状態に至る前にフィラーの移動が凍結され、速度論因子が重要となる。アルキル基表面処理等の分子性の強いフィラーの場合、ネットワークポリマーアロイ中の存在場所についてハンセン溶解度パラメータによる説明が可能であった。一方、未表面処理無機フィラーでは酸塩基相互作用の考慮が必要であった。さらに、表面処理無機フィラーの相界面配列について混合エントロピー項の寄与が大きいと考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

異種ポリマー成分が接する架橋ポリマーアロイ共連続相の片方や界面への機能性フィラーの自己組織的配列を導く熱力学の構築を学術目的とする。特に、架橋ポリマーアロイ/フィラー複合材の硬化過程における自己組織化機構の解明を目指す。ネットワークポリマーアロイ共連続相構造をテンプレートとしてフィラーを自己組織的に連続配列させ得れば、極少量のフィラーにてチャンネル形成が可能となり機能性複合材の創出を導くと期待できる。

研究成果の概要(英文)：The selective placement of fillers in the phase structures of polymer alloy composites can be explained by a common thermodynamic approach in which a mixed system selects a higher order structure to reduce the free energy of mixing. However, in the case of a networked polymer alloy with cross-linking (gelation), the mobility of the filler is frozen before a thermodynamic equilibrium state is reached and kinetic factors become important. In the case of fillers with strong molecular properties, such as those with alkyl group surface treatments, it was possible to explain their location in the network polymer alloy using the Hansen solubility parameter. On the other hand, for untreated inorganic fillers, acid-base interactions had to be taken into account. Furthermore, the mixing entropy term was found to be a major contributor to the interfacial arrangement of surface treated inorganic fillers.

研究分野：高分子系複合材料

キーワード：複合材料 フィラー エポキシ 相構造 界面 熱力学 平衡論 速度論

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ネットワークポリマー（架橋高分子）は力学特性、接着性、耐環境性等の信頼性に優れ、複合材、接着剤、電子材料等に多用されている。但し、架橋による分子運動の拘束は脆性を齎す。そこで、強靱化を目的として他ポリマー（エラストマーや熱可塑性樹脂）をネットワーク化する前のモノマー・オリゴマーに溶解させ、重合・架橋反応過程で様々なサイズの相分離を生じるポリマーアロイが研究された。モノマー・オリゴマーに均一溶解していた改質剤ポリマーが、エポキシ/硬化剤反応（高分子化）による混合自由エネルギー増加によりエポキシと相分離するので「重合（反応）誘起型相分離」と呼ぶ（Yamanaka K. et al., *Polymer*, **30**, 662-667 (1989), *Polymer*, **30**, 1839-1844 (1989)）。我々は、このネットワークポリマーアロイ技術を強靱化目的のみならず機能性フィラー添加複合材のテンプレートとして用いる着眼点で研究を行ってきた。まず、エポキシ樹脂/ポリエーテルスルホン（PES）ブレンドが形成する相構造をテンプレートとして銀フィラーの選択配置現象を見いだした。硬化前のブレンド組成に予め銀フィラーを共存させておけば、重合反応によって誘起される相分離過程で脂肪酸被覆銀フィラーはサブミクロン～ミクロンサイズのエポキシ連続相のみに選択配置された。その結果、PES 無添加の純粋なエポキシマトリックスの場合と比べて半分量の銀フィラーにて導電性が同程度まで発現する複合材が得られた（Self-assembled three dimensional structure of epoxy / polyethersulphone / silver adhesives with electrical conductivity, H.Kishi et al., *Polymer*, **82**, 93-99 (2016)）。PES リッチ相に比べてエポキシリッチ相の方が脂肪酸被覆銀フィラー表面との親和性に優れるゆえ、ブレンド系の界面自由エネルギーを低下させるべくエポキシ相中に選択配置し、結果、銀フィラーの連続チャンネルが自己組織的に形成されたと考えた（H24-26 年度科研費基盤研究 B 課題番号：24360280）。但し、このフィラー選択配置メカニズムは本研究開始時点では仮説であり、この仮説の検証が課題であった。

一方、ネットワーク化する前のモノマー・オリゴマーに PEO-*b*-PEE 等の両親媒性ジブロック共重合体(BCP)を溶解させることで、高親和性ブロック鎖と低親和性ブロック鎖の分子量に応じた様々な形態の数十ナノメートルサイズの周期的相構造（ミセル構造）を形成し得ることが F.S. Bates らによって見出された（Hillmyer M. A., Lipic P. M., Bates F. S. et al., *JACS*, **119**, 2749-2750 (1997)）。高分子化反応を推進力とする重合誘起型相分離とは異なり、このナノ相構造は重合反応開始前から存在する「自己組織的ナノミセル」を基礎とする。但し、重合過程においてナノミセル構造形態が変化しない場合と変化する場合がある。我々は、H21-23 科研費基盤 B（課題番号：21360331）において、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/硬化剤ブレンド樹脂中に形成される相構造について研究した。BCP 中のハードブロック鎖（PMMA 鎖）を相溶しうるエポキシ硬化系を組み合わせる際に、ソフトブロック鎖（PnBA 鎖）集合体からなる約 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。また、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の濃度を可変因子として作り分け、強靱性発現や弾性率制御を齎す機構を明らかにした（H. Kishi et al., *Polymer*, **52**, 3, 760-768 (2011); *eXPRESS Polymer Letters*, **9**, 23-35 (2015); *eXPRESS Polymer Letters*, **11**, 10, 765-777 (2017); *Polymer*, **176**, 89-100, (2019)）。さらに、自己組織化ナノ相構造を有するネットワークポリマーブレンドをナノフィラー複合材のテンプレートとして用い、フィラーを含む高次構造形成や機能発現に活用する研究を科研費基盤研究 B（課題番号：15H04135、18H01725）にて行った。具体的には、未硬化状態のエポキシ/BCP ポリマーブレンドに分散性良好な炭酸銀(Ag₂CO₃)をナノ銀 in-situ 形成のための前駆体として加え、炭酸銀の in-situ 還元反応により銀ナノフィラーが生成する。これら銀ナノフィラーがブレンド硬化マトリックス中において PnBA 相（BCP 中の PnBA ソフトブロック鎖の集合体）に沿って部分的に配列することを見出した。但し、この段階において銀ナノフィラーの選択配置メカニズムの詳細（熱力学的平衡論と速度論を分離した理解）は不明であった。

まとめると、「重合誘起型相分離」と「自己組織的ナノミセル」に大別されるエポキシ樹脂系ポリマーアロイをベース樹脂としたフィラー系複合材について、重合・硬化過程におけるフィラーの選択的存在場所を決定する熱力学的説明が学術的課題であった。大局的には、混合系が界面自由エネルギーを低下させるべく構造を選択する共通の熱力学的考え方が基本にある。但し、架橋（ゲル化）によって構造凍結されるネットワークポリマーであるゆえに、熱力学的平衡状態に至る前に高次構造が凍結される。故に、ゲル化以前のどの段階でフィラー配置構造が定まるのかという速度論的解析が重要であり、混合系の分子運動性にも依存すると予想される。こうした平衡論と速度論の競争関係に関するさらなる研究が必要であった。

2. 研究の目的

異種ポリマー成分が接する架橋ポリマーアロイ共連続相の片方や界面への機能性フィラーの自己組織的配列を導く熱力学の構築を目的とする。特に、架橋ポリマーアロイ/フィラー複合材の硬化過程における自己組織化機構の解明を目指す。ネットワークポリマーアロイ共連続相構造をテンプレートとしてフィラーを自己組織的に連続配列させ得れば、極少量のフィラーにてチャンネル形成が可能となり機能性複合材の創出を導くと期待できる。

3. 研究の方法

本研究において実験系としたネットワークポリマーアロイ・フィラー複合材は次の2種に大別される。両系について熱力学的因子（成分間相互作用、硬化反応を含む重合過程での変化）と最終硬化物におけるフィラー選択配置場所の関係を検証した。

- (1) 自己組織型相分離にて数十ナノメートルサイズの共連続構造を形成するエポキシ/BCP ポリマーアロイをマトリックスとしたアルキルアミン被覆銀ナノフィラー複合材
- (2) 反応誘起型相分離にてマイクロメートルサイズの共連続構造を形成するエポキシ/熱可塑性樹脂ポリマーアロイをマトリックスとした無機フィラー複合材

4. 研究成果

- (1) 自己組織型相分離機構にて数十ナノメートルサイズの共連続構造を形成するエポキシ/BCP ポリマーアロイをマトリックスとしたアルキルアミン被覆銀ナノフィラー複合材

銀ナノフィラーの in-situ 合成還元剤かつ表面処理剤となる脂肪族アミンにブチルアミンを用い、ナノフィラー表面被覆量を熱重量分析にて定量化し、エポキシ/BCP ポリマーアロイマトリックス中での銀ナノフィラー選択配置場所を SEM 反射電子像にて検証した（図1）。

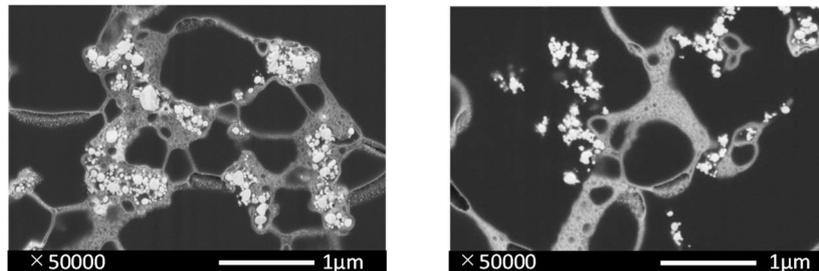


図1 DGEBF/10wt% PMMA-PnBA-PMMA BCP/MBOEA/ブチルアミン被覆 in-situ Ag 複合材断面
左：ブチルアミン被覆量 2.1×10^{-4} mol/g, 右：ブチルアミン被覆量 4.2×10^{-4} mol/g

図1左のブチルアミン被覆量 2.1×10^{-4} mol/g では銀ナノフィラーは PnBA 相に選択配置しているが、図1右のブチルアミン被覆量 4.2×10^{-4} mol/g では銀ナノフィラーはエポキシ相に選択配置し、ブチルアミン被覆量によって銀ナノフィラーの選択配置場所が変化することが知られた。

そこで、まず、複合材を形成する構成要素に当たるブチルアミン被覆 Ag、PnBA およびエポキシ相(DGEBF-MBOEA アミン硬化剤反応物)についてハンセン溶解度パラメータ (HSP) 3成分をハンセン球法により求めた。各構成要素のハンセン球の例を図2に示す

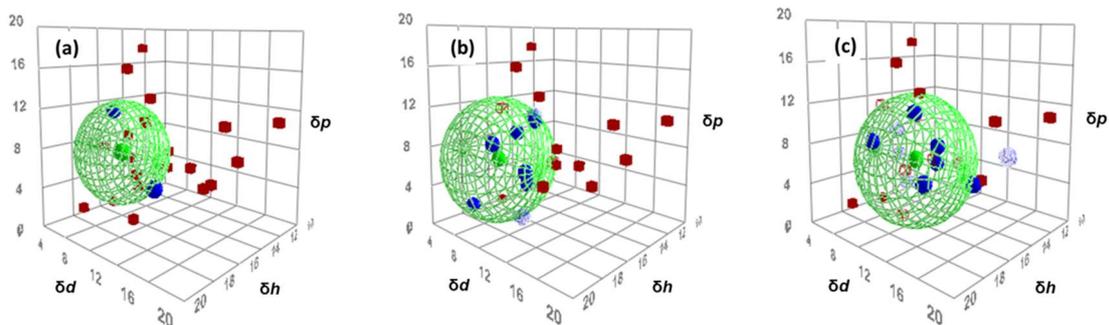


図2 ハンセン球 (a) DGEBF-MBOEA 反応物, (b) PnBA, (c) Ag with 4.2×10^{-4} mol/g butylamine

各構成要素のハンセン球の中心座標点をその構成要素の HSP と定義し、3次元図上にプロットしたうえで、各構成要素間の HSP 距離 R_a を求めた（図3）。この評価法により Ag のブチルアミン被覆量が変化すると HSP も異なることが知られた。まず、Ag/butylamine①と Ag/butylamine②の比較ではブチルアミン被覆量が増えると極性項 δ_p と水素結合項 δ_h の値が大きくなる。しかし、Ag/butylamine②と Ag/butylamine③の比較ではブチルアミン被覆量が増えると δ_p, δ_h の値は逆に小さくなっている。

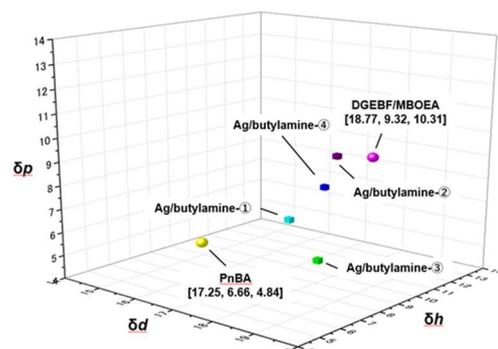


図3 DGEBF/MBOEA アミン硬化反応物, PnBA, ブチルアミン被覆 Ag nanofiller の HSP 3成分

さらに Ag/butylamine③と Ag/butylamine④の比較ではブチルアミン被覆量が増えると、再び δ_p と δ_h の値は大きくなる。このようにブチルアミン被覆量増加に伴い δ_p, δ_h の値が増減を繰り返すことがわかった。この理由として、Ag フィラー表面に積層被覆したブチルアミン分子の向きが変化していると考えられる。すなわち、図4に示すように第1層のアルキルアミンはアミノ基 (-NH₂) を介し Ag 表面に配位結合すると考えられる。次いで、第2層アルキルアミンの Ag フィラー被覆時はアミノ基を Ag 側に向け配位した第1層アルキルアミンのアルキル鎖の上に積層していく。この時、第2層アルキルアミンは向きを反転させアルキル鎖を内側、アミノ基を外側に向け積層すると思われる。第3層アルキルアミン被覆では分子の向きに再度反転が起こり、以降これを繰り返すと考えられるが、より外側層になるにつれ規則性の乱れた状態になると思われる。アミン硬化エポキシリッチ相はヒドロキシ基を多く含み相対的に親水性であり、PnBA 相は相対的に疎水性である。したがって、Ag フィラー上のアルキルアミン層表面にてアルキル鎖が外側を向いた場合は最表面が疎水性であり PnBA 相に選択配置される。逆にアミノ基が外側を向く割合が増えると最表面は相対的に親水性となり、かつエポキシとの共有結合性も有することとなる。そのためエポキシリッチ相に選択配置されたと考えられる。

このように、エポキシ/BCP ナノ相構造中にアルキルアミンによって被覆された Ag ナノ粒子が選択的に存在する場所については、構成要素相互の HSP 3 成分座標上の距離関係と概ね良い一致を示すことが知られた。

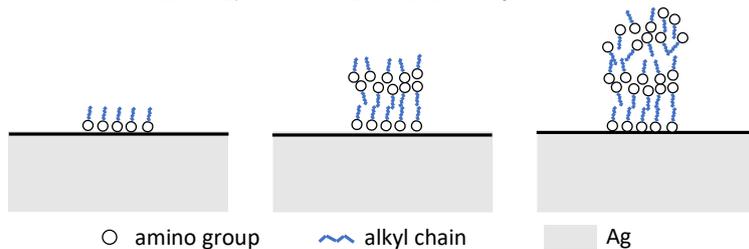


図4 アルキルアミン被覆 Ag ナノ粒子表面構造の模式図

(2) 反応誘起型相分離にてマイクロメートルサイズの共連続構造を形成するエポキシ/熱可塑性樹脂ポリマーアロイをマトリックスとした無機フィラー複合材

エポキシ主剤としてビスフェノール A 型ジグリシジルエーテル(エポキシ当量 189g/eq、以下 DGEBA と略記)を、改質剤にポリエーテルスルホン (以下 PES と略記)を、硬化剤に 4,4'-ジアミノジフェニルメタン (活性水素当量 49.5g/eq、以下 DDM と略記)を、フィラーとして表面未処理のアルミナ粒子 (粒子径 0.1~10 μ m、球状)、ビニルトリメトキシシラン (VTMS) で表面処理したアルミナ粒子 (平均粒子径 0.3 μ m、球状)、表面未処理のシリカ粒子 (平均粒子径 0.5 μ m、球状)、VTMS で表面処理したシリカ粒子 (平均粒子径 0.5 μ m、球状)を用い、次の手法により硬化複合材を作製した。まず、DGEBA に PES を添加した後、120 $^{\circ}$ Cに温めたオイルバス中で 4 時間加熱撹拌し、PES を DGEBA 中で溶解させた。PES 添加量は DGEBA/PES/硬化剤マトリックスに対し 15wt%である。DGEBA/PES ブレンド樹脂にフィラーを添加し 120 $^{\circ}$ Cに温めながら 10 分間手撹拌し自転公転真空ミキサーで撹拌・脱泡した後に 120 $^{\circ}$ Cで 1 分間加熱するプロセスを 5 回繰り返した。粒子添加量は最終的な DGEBA/PES/DDM マトリックス中に 15vol%とした。このフィラー含有 DGEBA/PES ブレンド樹脂に硬化剤 DDM を添加した後、80 $^{\circ}$ Cに温めながら 3 分間手撹拌し、自転公転真空ミキサーで真空撹拌・脱泡を行い、あらかじめ離型処理を行い温めておいたアルミニウム型に混合物を流し込んだ。その際、DGEBA のエポキシ当量と DDM の活性水素当量が化学量論にて当量になるように配合した。150 $^{\circ}$ Cでゲル化するまで保持した後、180 $^{\circ}$ Cで 2 時間後に自然冷却させ硬化複合材を得た。硬化複合材のクロスセクションポリリッシャー断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、重合誘起型相分離構造中への各フィラーの選択配置場所を検証した (図 5)。マトリックスポリマー組成も硬化条件も同じであるが、フィラー種および表面処理の有無により各フィラーが選択配置する相・場所が異なることが分かった。すなわち、ビニルシラン処理シリカはエポキシリッチ相に選択配置した。すなわち、未処理シリカはエポキシリッチ相に選択配置していた(図 5a)。VTMS 処理シリカもエポキシリッチ相に選択配置していた(図 5b)。他方、未処理アルミナは PES リッチ相に選択配置していた(図 5c)。VTMS 処理アルミナはエポキシリッチ相側から両相界面に配列するように選択配置していた(図 5d)。

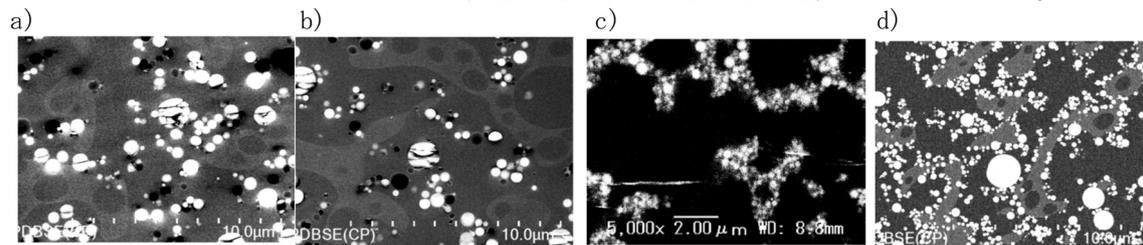


図5 エポキシ/PES 相分離マトリックス中への各フィラーの選択配置場所 (SEM 観察像)
a) 未処理シリカ b) VTMS 処理シリカ c) 未処理アルミナ d) VTMS 処理アルミナ

フィラーの種類や表面処理有無によって相構造中の選択配置場所が異なった理由を探るべく、

相分離した各相と各フィラーの HSP 座標点およびハンセン球の相互作用半径 R_0 を求め、成分間の HSP 距離 R_a を算出した。その際、エポキシ/DDM の反応過程で HSP 3 成分が変化することを考慮し、硬化反応途中でサンプリングした樹脂の反応率を示差走査熱量計で定量化しつつ、一方で HSP 測定を行い HSP 3 成分の硬化反応率依存性を求めた。反応率 40% 弱の時点でエポキシリッチ相と PES リッチ相に相分離することが知られ、成分間の HSP 距離 R_a をマトリックスポリマーハンセン球の相互作用半径 R_0 にて除した相対エネルギー差 (RED) をフィラー/樹脂成分間相互作用の強弱判断基準として用いた。

VTMS 処理シリカ粒子は相分離直後において、対 PES リッチ相よりも対エポキシリッチ相との RED 値が小さく、また 1 より小さい値であった。そのため、相分離後に VTMS 処理シリカ粒子はエポキシリッチ相に選択配置した状態でゲル化に至ったと説明可能であった。次に未処理シリカ粒子の場合、相分離直後における RED 値は、対エポキシリッチ相、対 PES リッチ相ともに概ね 1 であり、HSP では選択配置の理由付けが不明であった。但し、電位差滴定法により未処理シリカの表面 pH を測定したところ pH=5.0 と酸性であった。エポキシリッチ相には硬化剤 DDM (アミン) が含まれ塩基性と考えられる。ゆえに未処理シリカとアミンの酸塩基相互作用を考慮すると、相分離直後に未処理シリカ粒子がエポキシリッチ相に選択配置し、ゲル化したと説明できる。同様に、未処理アルミナ粒子についても相分離直後の RED 値は対エポキシリッチ相と対 PES リッチ相が同等で 1 を超えたが、未処理アルミナ粒子表面は pH=9.0 と塩基性であった。本研究に用いた PES はフェノール性 OH 末端 (つまり酸性) を有するゆえに未処理アルミナ表面は PES リッチ相と酸塩基相互作用を持ち、対エポキシリッチ相より親和性が高いと説明できる。最後に VTMS 処理アルミナ粒子の場合、相分離直後の RED 値は対エポキシリッチ相、対 PES リッチ相が概ね同等であり 1 を超えた。また、VTMS 処理アルミナ粒子の表面は pH=7.0 であり酸塩基相互作用は期待できない。つまり、ここまで考察に用いた HSP および酸塩基相互作用では、VTMS 処理アルミナ粒子がエポキシリッチ相側から両相界面に配列するように選択配置した理由が説明できない。そこで、系全体の混合自由エネルギーについて次のように考察した。相分離開始段階において、高分子である PES よりオリゴマーであるエポキシ成分の方が分子量は小さい。ゆえに、PES リッチ相/フィラー混合系よりエポキシリッチ相/フィラー混合系の方が混合エントロピー項の負の絶対値が大きくエントロピー得となる。他方、HSP および酸塩基相互作用は共に混合エンタルピー項の概念である。対エポキシリッチ相、対 PES リッチ相と VTMS 処理アルミナ粒子との相互作用に差がない場合、VTMS 処理アルミナ粒子は混合エントロピー得となる低分子側のエポキシリッチ相を選択すると考えられる。但し、エポキシ/アミンの重合反応による分子量増加に伴い混合エントロピー項の負の絶対値は小さくなり混合自由エネルギーが増加するため、VTMS 処理アルミナ粒子はエポキシリッチ相から排除される方向に移動すると考えられる。一方で、硬化温度 (150°C) より T_g が高い PES リッチ相はエポキシリッチ相より先にガラス化し、エポキシリッチ相内から排除され外側へ移動した VTMS 処理アルミナ粒子は PES リッチ相との界面付近に配列し動けなくなりゲル化・硬化に至ったと考えた。すなわち、成分間相互作用 (混合エンタルピー項) に加え、混合エントロピー項の効果を考慮し、混合自由エネルギー全体がより低くなるようにブレンド系中のフィラー位置が定まると考えた。

以上をまとめる。(1)項の自己組織型相分離系 (エポキシ/PMMA-PnBA-PMMA BCP ブレンド) の場合、エポキシの硬化反応開始前から数十 nm サイズの相構造周期を有するマトリックスの中にフィラーが共存する。それに対し、(2)項の重合誘起型相分離系 (エポキシ/PES ブレンド) の場合、エポキシが低分子状態の際は PES と均一相溶したマトリックス中にフィラーが存在する。このブレンド系はエポキシの高分子化の過程で μm サイズにまで相分離が進行し、その過程でフィラーが存在場所を選択するものであった。つまり、(1)項記載の自己組織型ナノ相分離系と(2)項記載の重合誘起型相分離系は最終的な相構造サイズが 2 桁異なるだけでなく相分離メカニズムが異なる。しかしながら、複合材におけるフィラー選択配置場所支配因子については、大局的には混合自由エネルギーを低下させるべく混合系が高次構造を選択する共通の熱力学的考え方での整理できると考えられる。但し、架橋 (ゲル化) によって構造凍結されるネットワークポリマーであるゆえに、熱力学的平衡状態に至る前に構造凍結される。故に、ゲル化点以前のどの段階でフィラー配置構造が定まるかという速度論的要因が重要である。また、(1)項記載の銀フィラーはアルキルアミンで被覆されておりアルキル鎖を外側に向けた分子性の強いフィラーであった。一方、(2)項記載の無機フィラーは特にシランカップリング処理の無い状態ではフィラー表面の酸性・塩基性が強く、マトリックスとの酸塩基相互作用を考慮する必要があるという点で違いがある。成分間相互作用の強弱に酸・塩基相互作用が強く働く混合系においては、フィラー選択配置場所を現状の HSP 距離のみでは説明できず、酸・塩基相互作用あるいは電荷移動錯体形成を含む複合材への理論拡張が必要ということが明らかとなった。さらには、成分間相互作用 (混合エンタルピー項) に加え、混合エントロピー項の効果も併せて考慮する必要があるとわかった。硬化過程において混合の自由エネルギー全体がより低下する方向に向かいブレンド系中のフィラー存在位置が変化するが、硬化した複合材のフィラー存在位置決定には、ガラス化・ゲル化という速度論の影響も大きいといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hajime Kishi, Yutaka Nomura, Ryota Hamano, Ryota Yamada, Satoshi Matsuda, Takeshi Kakibe, Yoshihiro Oka, Yoshiaki Urahama	4. 巻 139
2. 論文標題 Impact energy absorption of block copolymer/tackifier blends: Effect of compatibility, viscoelasticity, and laminate structures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Polymer Science	6. 最初と最後の頁 e52654
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/app.52654	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 本塚武雅、茂村創太、上杉瑠太、望月絢由、柿部剛史、松田聡、岸肇	4. 巻 43
2. 論文標題 シアネート / ポリエーテルスルホンブレンドの相構造と難燃性	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ネットワークポリマー論文集	6. 最初と最後の頁 189 ~ 197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11364/networkedpolymer.43.5_189	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hajime KISHI, Ken ARIMURA, Akira IDESAKI, Takeshi KAKIBE, Satoshi MATSUDA	4. 巻 33
2. 論文標題 Effect of ray irradiation on epoxy network polymers with different curing agents	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymers for Advanced Technologies	6. 最初と最後の頁 3740 ~ 3749
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pat.5825	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 松田聡、亀高航平、石田大、柿部剛史、岸肇	4. 巻 59
2. 論文標題 グラフェンを添加した凝集破壊型エポキシ接着剤の接着疲労特性	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 41-48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 松田聡, 中野晋也, 上杉瑠太, 川北凌平, 柿部剛史, 岸肇	4. 巻 59
2. 論文標題 オキサゾリドン環型エポキシを用いた凝集破壊型エポキシ接着剤の疲労き裂進展特性	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 73-80
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 古野すず, 川上聡太, 有村健, 坂口和記, 山田和義, 柿部剛史, 松田聡, 岸肇	4. 巻 58
2. 論文標題 n-situ Agフィラー/エポキシ/ブロックコポリマー導電性接着剤のナノ構造	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本接着学会誌 (掲載決定)	6. 最初と最後の頁 331 341
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計27件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Hajime KISHI, Kazuyoshi YAMADA
2. 発表標題 Nanostructured and toughened epoxy / acrylic BCP blends via in-situ control of interfacial curvature
3. 学会等名 EURADH & WCARP 2023@Garmisch-Partenkirchen/Germany ((国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hajime KISHI, Ayana KUBO, Ayu MOCHIZUKI, Katsuya TANAKA, Takeshi KAKIBE, Satoshi MATSUDA
2. 発表標題 Nanostructure control and toughening on methacrylic polymer / BCP blends
3. 学会等名 ACS Fall 2023@San Francisco, USA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hajime Kishi, Ryoko Hara, Suzu Furuno, Natsumi Kimura, Kazuyoshi Yamada, Takeshi Kakibe, Satoshi Matsuda
2. 発表標題 Conductive epoxy polymer blend / Ag filler composites with in-situ manipulation of the placement of Ag fillers and phase structures of matrices
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hajime KISHI
2. 発表標題 Control of nanostructures of epoxy / BCP blends via in situ manipulation of interfacial curvature
3. 学会等名 China International Bonding Technology Congress (CIB '08)[Plenary Lecture] (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 原瞭子, 木村夏海, 藤田晶, 古井裕彦, 岸肇
2. 発表標題 エポキシ/in-situ重合メタクリル/Agフィラー複合材の電気・熱伝導性
3. 学会等名 第15回日本複合材料会議(JCCM-15)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 宮地洋平, 久保文奈, 原瞭子, 柿部剛史, 松田聡, 岸肇
2. 発表標題 レドックス重合型アクリル/ブロック共重合体ブレンドの強靱化機構
3. 学会等名 第19回日本接着学会 関西支部 若手の会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高田峻也, 中村夢乃, 原瞭子, 柿部剛史, 松田聡, 岸肇
2. 発表標題 スチレン系ブロック共重合体/PPEオリゴマーブレンドの架橋形成と耐クリープ性
3. 学会等名 第19回日本接着学会 関西支部 若手の会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村夢乃, 原瞭子, 高田峻也, 柿部剛史, 松田聡, 岸肇
2. 発表標題 スチレン系ブロック共重合体/PPEオリゴマーブレンドの架橋形成と物性
3. 学会等名 第72回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中島寛登, 澤田成生, 山田和義, 藤川麻美, 岸肇
2. 発表標題 エポキシポリマーブレンド中におけるシランカップリング処理無機フィラーの選択配置
3. 学会等名 第72回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 原瞭子, 木村夏海, 藤田晶, 古井裕彦, 岸肇
2. 発表標題 エポキシ/in-situ重合メタクリル/Agフィラー導電複合材の構造形成過程
3. 学会等名 第72回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岸 肇, 久保文奈, 望月絢由, 宮地洋平, 原瞭子, 田中克弥, 柿部剛史, 松田聡
2. 発表標題 弱架橋メタクリルポリマー/ブロックコポリマーブレンドのナノ相構造と強靱化機構
3. 学会等名 第72回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岸 肇
2. 発表標題 銀フィラー選択配置を用いたエポキシポリマーブレンド導電複合材
3. 学会等名 エポキシ樹脂技術協会 第1期第4回特別講演会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岸 肇
2. 発表標題 ネットワークポリマーを用いたポリマーブレンド・複合材料の物性・機能性
3. 学会等名 日本接着学会関西支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 原瞭子, 古野すず, 木村夏海, 岸肇
2. 発表標題 エポキシポリマーブレンドにおけるAgフィラー選択配置～反応誘起型相分離と自己組織型相分離を比較して～
3. 学会等名 日本接着学会 若手交流シンポジウム2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 原瞭子, 木村夏海, 藤田晶, 古井裕彦, 岸肇
2. 発表標題 エポキシ/in-situ重合メタクリル/Agフィラー複合材の構造形成機構
3. 学会等名 第61回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村夢乃, 原瞭子, 柿部剛史, 松田聡, 岸肇
2. 発表標題 スチレン系ブロック共重合体/反応性ポリフェニレンエーテルオリゴマーブレンドの架橋形成
3. 学会等名 第61回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中島寛登, 澤田成生, 山田和義, 藤川麻美, 岸肇
2. 発表標題 エポキシポリマーブレンド中における無機フィラー選択配置の支配因子
3. 学会等名 第61回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 久保文奈, 田中克弥, 柿部剛史, 松田聡, 岸肇
2. 発表標題 常温重合型アクリル/ブロック共重合体ブレンドの相構造と物性
3. 学会等名 第60回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原瞭子、木村夏海、古井裕彦、藤田晶、岸肇
2. 発表標題 メタクリルモノマーのin-situ重合を併用したエポキシ導電性接着剤
3. 学会等名 第60回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石田龍冴、濱野亮太、岸肇、浦濱圭彬
2. 発表標題 弱架橋アクリル共重合体/タッキファイヤブレンドのクリープ特性
3. 学会等名 第60回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保文奈、田中克弥、柿部剛史、松田聡、岸肇
2. 発表標題 レドックス重合型アクリル/ブロック共重合体ブレンドの相構造と強靱化
3. 学会等名 第 71 回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原瞭子、木村夏海、藤田晶、古井裕彦、岸肇
2. 発表標題 エポキシ/in-situ重合メタクリルモノマー/Agフィラー複合材の相構造と導電性
3. 学会等名 第 71 回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石田龍冴、濱野亮太、岸肇、浦濱圭彬
2. 発表標題 弱架橋アクリル共重合体タッキファイブレン드의クリープ特性と分子量分布
3. 学会等名 第42回粘着技術研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 澤田成生, 中島寛登, 山田和義, 岸肇
2. 発表標題 エポキシ/ポリエーテルスルホン/アルミナ複合材のフィラー配置因子
3. 学会等名 高分子学会精密ネットワークポリマー研究会 第16回若手シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 原瞭子, 木村夏海, 藤田晶, 古井裕彦, 岸肇
2. 発表標題 エポキシ/in-situ重合メタクリルブレンドの相構造を活用した導電性複合材
3. 学会等名 高分子学会精密ネットワークポリマー研究会 第16回若手シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 望月絢由, 久保文奈, 岸肇
2. 発表標題 弱架橋メタクリル/ブロックコポリマーブレンドの相構造
3. 学会等名 高分子学会精密ネットワークポリマー研究会 第16回若手シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 古野すず、川上聡太、岸肇
2. 発表標題 エボキシ/BCP/in-situナノAgコンポジットのフィラー選択配置
3. 学会等名 第59回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	松田 聡 (Matsuda Satoshi) (40316047)	兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授 (24506)	
連携研究者	柿部 剛史 (Kakibe Takeshi) (00633728)	兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授 (24506)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------