

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760663

研究課題名(和文) 相分離・粘弾性を利用した熱刺激応答材料の設計指針に関する研究

研究課題名(英文) Study on the design of thermal responsive materials with using a phase separation and viscoelasticity of polymeric materials

研究代表者

植松 英之 (Uematsu, Hideyuki)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：80536201

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高分子マトリクスの相分離と粘弾性が無機材料の分散性に及ぼす影響について明確にし、相分離と粘弾性を利用した熱刺激応答材料の設計指針を得た。多成分の高分子マトリクス、無機粒子から構成される複雑な材料であり、本研究の成果は、塗料・インク、接着材などのソフトな材料に応用できる。また、無機材料の分散制御技術が得られ、移動体の部材や建材などの高強度材料など幅広い材料へ展開できることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we found the effect of the phase separation and viscoelasticity of polymeric materials on the dispersion state of rigid filler. The material design to change the dispersion state of rigid filler by heat stimulus was clarified with using multi-components materials. This result can be applied to the soft material development such as paint, ink and adhesion material and so on. We found the dispersion control technique of rigid filler with using the phase separation of polymeric materials. It is implied that these results can be adjusted to the high intensity materials such as a movable body and fabric and so on.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：多成分系材料

### 1. 研究開始当初の背景

高分子材料に無機材料を添加すると、粒子同士が集まった強い凝集構造を形成することが一般的に知られている。塗料やインクの塗布性、材料の成形加工を考えた場合、強い凝集構造が流動の不均一性につながり、表面粗度や寸法安定性を低下させる。そのため、無機材料の分散性に関する研究が必要とされている。これまでは、pH を調整しゼータ電位を指標とした無機物同士の静電反発力と van der Waals 力を制御した手法が一般的であった。一方では、粒子表面に官能基を導入することによって高分子に良分散させた研究も報告されている。これら従来の方法は、溶液系に限定され、またラボレベルでの合成を行った研究であり適応範囲が狭い。

これまでに、アクリル系高分子、3 種類のエポキシ、シリカ粒子から構成された電子部品 (IC チップの積層化) に用いられる接着フィルムにおいて、シリカ粒子の添加量や温度変化によって粒子の分散状態が良分散から凝集分散へ変化することが明らかにされている。しかし、何故、粒子の添加量や温度によって分散構造を形成するのかが明らかにできていない。粒子の分散状態を温度や粒子の添加量で制御できれば、新たな粒子分散技術として工業的にも学術的にも意義深い。

### 2. 研究の目的

ICチップを接着するためのフィルムに3種類のエポキシが用いられており、アクリル高分子と比較すると分子量が非常に小さいエポキシが使われている。すなわち、アクリル高分子とエポキシの相溶性や粘弾性がシリカ粒子の分散性に影響を及ぼしている可能性がある。そこで、多成分で構成される高分子マトリクスの相溶性や粘弾性に着目して、熱刺激応答性材料の設計指針を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

アクリル高分子 AP とエポキシ EP (低分子量 1EP、オリゴマー oEP) とシリカ粒子 Si を用いて以下の内容について検討した。また、汎用的な高分子材料を用いて無機粒子の分散性に及ぼす相溶性の影響について検討した。

(a) AP と各種 EP ブレンドの相溶性と Si の分散性の関係

(b) Si 粒子径と Si の分散性の関係

(c) AP/EP ブレンドの粘弾性が Si の分散性に及ぼす影響

(d) ポリスチレン PS とポリメタクリル酸メチル PMMA とシリカ粒子 Si を用いた検討

### 4. 研究成果

(a) AP/ EP ブレンドの相溶性と Si 分散性

分子量が 200g/mol、2000g/mol のエポキシ 1EP、oEP、分子量が 200Kg/mol のアクリル高分子 AP を用いて、相溶性を確認した。ブレンドし作製されたフィルムは目視で観察すると、AP/1EP は透明、AP/oEP は不透明であることが確認できた。また、AP/1EP/oEP は不透明になったことから、oEP は AP に対して相溶しないことが確認できた。走査型電子顕微鏡を用いて内部観察した結果、oEP は AP 中で直径 100~500nm のサイズで分散していることが確認できた。

0.5 $\mu$ m のシリカ粒子を 35vol% 添加した材料におけるシリカ粒子の分散性の温度依存性について溶融レオロジーから検証した。様々な温度における動的粘弾性から、AP/1EP に分散するシリカ粒子の分散状態は温度に依存せず、また凝集構造を形成することなく分散する (良分散する) ことが確認できた。一方、AP/oEP に分散するシリカ粒子は温度に依存せず凝集構造 (粒子ネットワーク) を形成することが示唆された。また、興味深いことに、AP/1EP/oEP に分散するシリカ粒子は、低温では良分散しているが、温度の増加と共に粒子ネットワークが形成する挙動が確認できた。図 1 に EP の平均分子量と各温度における粒子の分散状態の関係を示す。

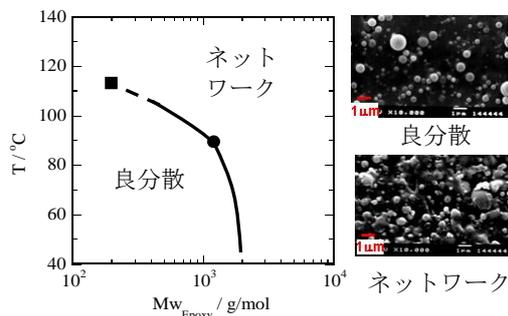


図 1 Si 粒子の分散状態の相図と SEM

分子量が高くなると広い温度範囲において粒子ネットワークが形成することがわかる。分散性を直接観察するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、室温における Si 粒子の分散状態について確認した。その結果、溶融レオロジーと粒子の分散状態が関連づけられた。また、興味深いことに、粒子がネットワークを形成している場合、粒子が球状に観察されなかった。また、AP/Si では球状の Si が確認されるにも関わらず、AP/1EP においても Si が明確に確認できなかった。すなわち、1EP や oEP が Si に吸着していることが示唆された。以上のことより、AP、Si と親和性が高い 1EP をブレンドすると、Si は凝集することなく分散しやすくなるが、一方で AP と親和性が低く Si と親和性が高い oEP を用いると、Si 間をつなぎネットワーク構造を形成させることが明らかになった。また、1EP/oEP を用いた場合、温度の増加と共に粒

子ネットワークが形成することから、AP と oEP の親和性が温度と共に低下することで、ネットワークを形成すると考えられる。

Si に EP が局在化することから、粘度と Si の添加量の関係について検討した。AP に Si を添加した場合の粘度は、Si の含有率の関数として経験則に従うことが確認できた。一方、IEP を用いた場合、Si が粘度に及ぼす効果が非常に小さいことが明らかになった。また、oEP を用い Si ネットワークを形成しない場合、粘度は Si の関数として経験則に従うが、ネットワークを形成した場合、粘度が顕著に増加した。これらのことから、低分子量成分が無機粒子に吸着することで、材料の粘度を抑える可能性が高い。言い換えると、機能性材料を成形する際に問題となっている、複合材の高粘度化を抑制できる可能性が示唆された。図 2 にマトリクスの粘度  $\eta_{matrix}$  で規格化したコンポジット  $\eta_{composite}$  の粘度と Si の含有率の関係について示す。

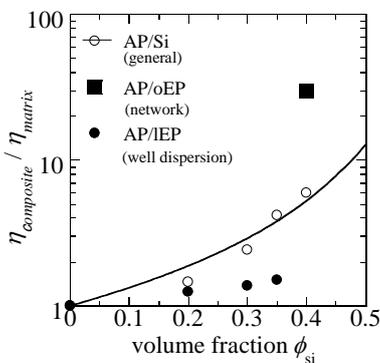
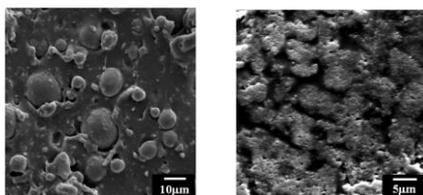


図 2 Si 粒子の割合と粘度の増加量

#### (b) Si 粒子径と Si の分散性の関係

平均粒子径が  $8\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$  の Si を AP/EP に 35vol% 添加した材料について、Si の分散構造と Si 粒子径の関係を検討した。 $0.5\mu\text{m}$  の Si を用いた場合、低温では良分散状態である Si が温度の増加と共にネットワークを形成するのに対して、 $8\mu\text{m}$  の粒子では温度によらず Si は良分散したままであった。一方、 $0.3\mu\text{m}$  の粒子を用いた場合、温度によらずネットワークを形成することがレオロジーから判明した。図 3 に室温での Si 粒子の分散状態を示す。面心立方晶として粒子が分散していると仮定すると、 $8\mu\text{m}$  では粒子間距離が数  $\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$  では  $0.1\mu\text{m}$  程度であることが計算される。このことから、 $0.1\mu\text{m}$  程度で



粒子径  $8\mu\text{m}$

粒子径  $0.2\mu\text{m}$

図 3 Si 粒子のサイズと分散性

AP 中に分離した EP 成分が Si を橋かけすることでネットワークが形成されたことが示唆された。

#### (c) AP/EP の粘弾性と Si 分散性

粘弾性が Si の分散性に及ぼす影響について検討した。分子量が  $800\text{Kg/mol}$  の AP (H-AP)、平均粒子径が  $0.5\mu\text{m}$  の Si を用いて (a) と同様な実験を行った。その結果、温度によらず Si は AP マトリクス中で分散状態を変えずに良分散していることがレオロジー的に確認できた。また (a) で用いた AP と同じ分子量 ( $300\text{Kg/mol}$ ) で長鎖分岐型の AP (b-AP) を用いて同様な実験を行った結果、Si は温度によらず良分散することが確認できた。AP の分子量が等しい場合、熱力学的には AP と EP の相溶性は等しいことになる。また、長鎖分岐型の高分子は緩和時間が長いことが良く知られている。これらのことから、AP 鎖が緩和できる条件で粒子が拡散、あるいは EP ドメインが Si へ吸着することでネットワーク構造が温度刺激によって形成されると考えられる。

#### (d) PS/PMMA/Si 系

汎用の高分子材料を用いて無機粒子の分散性に及ぼす相分離の影響について検討した。ポリスチレン PS とポリメタクリル酸メチル PMMA は完全に非相溶の関係から PS、PMMA、平均粒子径が  $0.5\mu\text{m}$  のシリカ粒子 Si を用いて相分離構造と Si の分散状態の関係を検討した。PS もしくは PMMA に Si を 20vol% 添加した場合、Si は凝集せず PS あるいは PMMA 全体に分散した。しかし、Si を全体に対して 20vol% とし、PS を主成分とした PS/PMMA に Si を添加した場合、Si は PMMA ドメインに優先的に分散した。一方、PMMA を主成分とした PMMA/PS に Si を添加した場合、PMMA マトリクスに Si が分散した。また、Si が分散した PMMA ドメインは、肥大化しドメインが分裂しにくいことがわかった。Si は PMMA に親和性が高いことで、PMMA に局在化したと考えられる。PS/Si を作製した後、PMMA をブレンドした場合も PMMA ドメインへ分散することが明らかになった。このことより、PMMA ドメインは混練過程で衝突と分裂を繰り返す際に Si をドメイン内部に取り込むことが示唆された。また温度によらず Si の分散状態は変わらないことから、Si と親和性が異なる完全に非相溶な高分子ブレンドでは無機粒子を用いた熱刺激応答材料はできないことが確認できた。言い換えると、無機粒子へ吸着しやすい成分が、主成分とする高分子材料にミクロに相分離することで、粒子ネットワークができる可能性が示唆された。

Si が局在化した材料の力学特性は学術的に興味深く、工業的にも新たな材料設計の指針になる可能性があることから、各材料の引張特性を評価した。PS 及び PMMA の弾性率は約  $2\text{GPa}$  であり、PS/PMMA の弾性率はブレンド

比に依存せず約 2GPa であった。また、PS、PMMA へ Si を 20vol% 添加した結果、弾性率が 1.4 倍程度増加した。しかし、PS 成分に分散する PMMA ドメインに Si が分散した場合、PS/PMMA の弾性率と比較して 1.8 倍増加した。一方、PMMA/Si に PS ドメインが分散した場合、PS/PMMA の弾性率と比較して 1.5 倍増加した。図 4 にマトリクスの弾性率で規格化されたコンポジットの弾性率比  $E_{\text{composite}}/E_{\text{matrix}}$  と PMMA の添加量の関係と、内部構造を示す。このことから、Si がドメインへ局在化することで、弾性率が大きく増加することが明らかになった。言い換えると、移動体の部材や建材などの高強度材料など幅広い材料へ展開できる新たな指針が得られた。

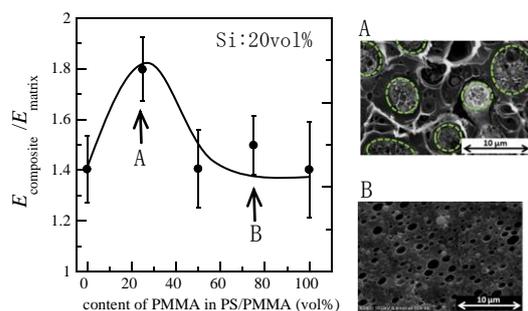


図 4 弾性率  $E$  と PS/PMMA 比の関係と A と B の内部構造

## 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 1 件)

Hideyuki Uematsu, Takashi Nishimoto, Shuichi Tanoue, Yoshiyuki Iemoto, Yuji Aoki, Masataka Sugimoto, Kiyohito Koyama, Dynamic Mechanical Properties of Three Component (Acrylic Polymer/Epoxy/SiO<sub>2</sub>) Composites in the Glass Transition Region, Journal of applied polymer science, 査読有、2014、accepted

[学会発表] (計 6 件)

- ① 植松英之、高分子/高分子/無機フィラーの内部構造とレオロジー特性、高分子材料自由討論会 (2013 年 7 月 28 日)
- ② H. Uematsu, S. Tanoue, Y. Iemoto, EFFECT OF CARBON FIBER ON THE CAPILLARY EXTRUSION BEHAVIORS OF POLYETHYLENE, Polymer Processing Society 29th Annual Meeting, Nuremberg, Germany (2013 年 7 月 14 日)
- ③ 植松英之、藤元泰弘、家元良幸、田上秀一、3 成分系材料の内部構造と力学特性、日本繊維機械学会 (2013 年 5 月 31 日)
- ④ 植松英之、田上秀一、家元良幸、西本聖、青木雄二、杉本昌隆、小山清人、アクリル高分子/エポキシ/SiO<sub>2</sub> のガラス転移現

象、プラスチック成形加工学会 (2012 年 6 月 12 日)

- ⑤ 植松英之、田上秀一、家元良幸、青木雄二、杉本昌隆、小山清人、SiO<sub>2</sub>/(エポキシ/アクリル高分子)分散系の非線形レオロジー -エポキシの分子量の影響-、プラスチック成形加工学会 (2011 年 10 月 15 日)
- ⑥ 植松英之、田上秀一、家元良幸、青木雄二、杉本昌隆、小山清人、SiO<sub>2</sub>/(エポキシ/アクリル高分子)分散系の線形レオロジー -エポキシの分子量の影響-、日本レオロジー学会 (2011 年 10 月 8 日)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

植松 英之 (UEMATSU Hideyuki)

福井大学工学研究科・講師

研究者番号：80536201