

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420817

研究課題名(和文)高分子マイクロ粒子の低環境負荷型量産化プロセスの開発とその応用

研究課題名(英文) Development of process of synthesis of micron polymeric particle and its applications

研究代表者

山本 徹也 (Yamamoto, Tetsuya)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10432684

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では油性開始剤を用いたソープフリー乳化重合による高分子マイクロ粒子の合成とそのプロセス化及び応用について検討した。その結果、電解質によりイオン強度を変化させることで微粒子径を300nm～20μmまで短時間で制御することに成功した。さらにN-ビニルアセトアミドと共重合することで粒子濃度の向上が可能である。これらの技術を利用して合成した微粒子を炭素繊維強化プラスチック(CFRP)へ応用した。具体的には、樹脂成分を含む微粒子を上記の方法で合成し、予め炭素繊維に吸着させる。この操作により、炭素繊維と樹脂との界面接着性が向上し、高強度のCFRPの作製が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：This study investigated the development of micron-sized polymeric particle by soap-free emulsion polymerization using oil-soluble initiator, and its application. As a result, the particle size was varied from 300 nm to 20 μm changing the ionic strength by electrolyte for short reaction time. Amphiphathic monomer, N-vinylacetamide, was used for the copolymerization to enhance the particle concentration. These techniques was applied to synthesize carbon fiber reinforced plastic (CFRP). The carbon fibers was coated with polymeric particles to improve the surface adhesion between the carbon fiber and the resin. This method was useful to enhance the performance of CFRP.

研究分野：化学工学

キーワード：ソープフリー乳化重合 ミクロン粒子 共重合 両親媒性モノマー 油性開始剤 高濃度化 炭素繊維強化プラスチック 界面接着性

### 1. 研究開始当初の背景

高分子ミクロン粒子の応用分野はトナーやクロマトグラフィーの充填剤、フィラーなど多岐に渡る。現在、このサイズの微粒子は懸濁重合やシード重合などの方法で合成されるのが一般的であり、界面活性剤や有機溶媒を用いる手法なので環境負荷が大きい。本研究では、このミクロンサイズの微粒子を有機溶媒や界面活性剤を用いずに短時間で合成することにより環境に与える負荷を低減することを目指した。また合成した微粒子の応用分野について開拓することも研究目的とした。

### 2. 研究の目的

(1) 油溶性開始剤を用いたソープフリー乳化重合を行い、これに電解質を援用することにより低環境負荷型のミクロン粒子合成プロセスを確立すること。

(2) (1) のプロセスが量産化に対応できるように発展させ、実用的な手法へ展開すること。

(3) 本研究で開発した方法により合成した高分子微粒子の応用分野を開拓すること。

### 3. 研究の方法

(1) 油溶性開始剤と電解質を用いることで高分子ミクロン粒子を短時間(従来の四分の一の時間)かつ低環境負荷で合成することができる。このとき、添加する電解質の種類や共重合させるモノマーが生成粒子径に与える影響についてコロイド科学的に分析する。

(2) 生産性を高めるために両親媒性モノマー(N-ビニルアセトアミド, NVA)を用いた共重合を行い、水相中でのモノマー濃度を向上させ反応速度を促進し、生成微粒子濃度と収率の向上を図る。

(3) 炭素複合材料への高分子微粒子の応用を図る。具体的には、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の炭素繊維と樹脂との界面接着性を向上させる為に、炭素繊維に予め樹脂微粒子を吸着させることで達成する。このときの微粒子吸着と界面接着性についての相関性についても調べる。



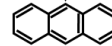
### 4. 研究成果

#### (1) 凝集成長を利用したミクロン粒子合成

油溶性開始剤アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)を用いたスチレンのソープフリー乳化重合を行った。分散安定性の高い単分散微粒子が調製できた。これについては表1に示すようにモノマーに含まれる芳香族環が大きくなると表面電位が大きくなっており、芳香環と帯電は深く関係していることが示唆されている。重合の際に電解質を添加し凝集成長を促進させる実験を行った。その結

果を図1に示す。添加する電解質濃度を0.7 mMで一定とした。

表1. モノマーに含まれる芳香族環が生成微粒子のゼータ電位に与える影響

X			
$\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{X} \end{matrix}$	-45.5 ± 5.37	-49.9 ± 5.07	-61.5 ± 7.57

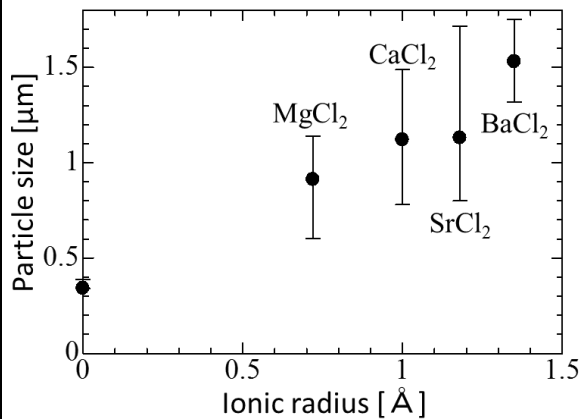


図1 二価のイオン半径が粒径に与える影響

電解質を添加することで電気二重層が圧縮され凝集が起こりやすくなる。よって微粒子同士の凝集が促進され短時間でミクロン粒子の合成が可能になった。二価のイオン半径が増加するにつれて、水和が弱くなり、電荷の影響を強く受ける。よって、イオン半径が大きい電解質を添加することがミクロン粒子の合成には有効であると言える。本手法は電解質を添加することでミクロン粒子を合成したが、電解質がバルクに残存するデメリットがある。そこで帯電に関係していないと考えられるモノマーを共重合させることで帯電を抑制し、粒子径を大きくすることを試みた。図2はメチルメタクリレートモノマー(MMA)をスチレンと共重合させた時の粒子径の推移である。

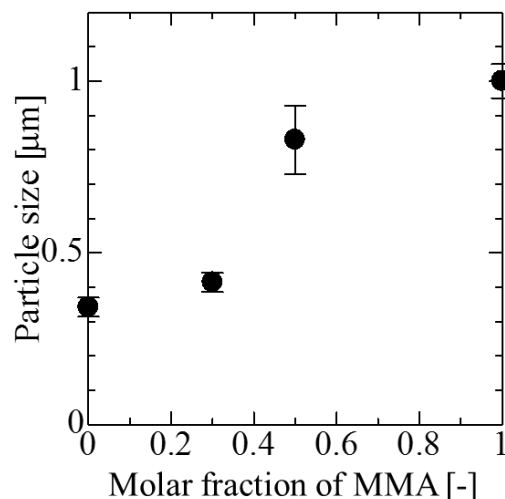


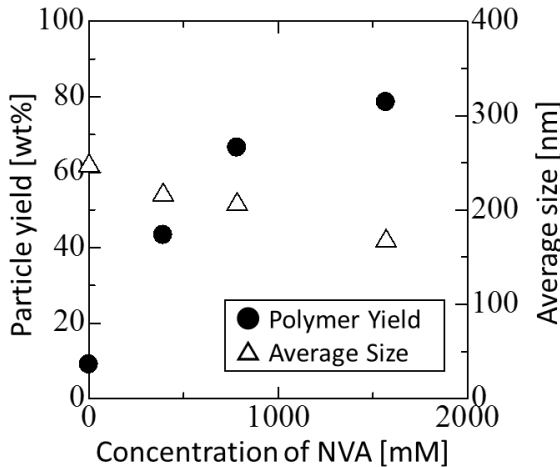
図2 MMAが粒径に与える影響

MMAのモル分率が上昇するにつれて、スチ

レンの帯電に対する寄与が弱まるため、表面電位の低下が起こる。よって凝集成長が促進され、マイクロサイズの微粒子が合成できることを明らかにした。本手法はバルク中に不純物を比較的残しにくい手法であると言える。

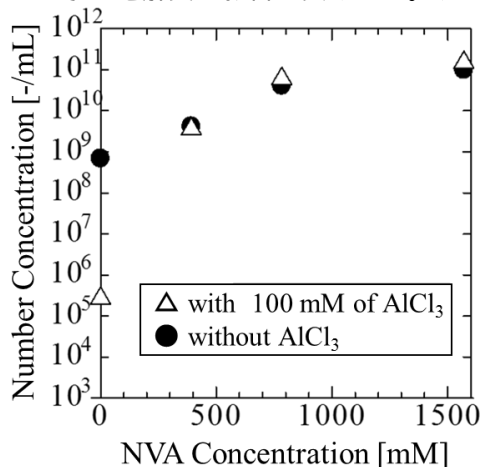
## (2) 両親媒性モノマーを利用した高濃度化

(1)の系に NVA を添加することによる共重合を行い、微粒子濃度の向上を試みた。**図3**は NVA 濃度が生成微粒子濃度に与える影響について示した図である。



**図3** NVA 濃度が収率と粒子径に与える影響

NVA モノマーを添加することで水相中のスチレン濃度が増加し、重合速度が促進されたため、収率が向上したと考えられる。しかし、帯電に関与しない非芳香族ビルにモノマーである NVA を添加しているために、微粒子の帯電は低下していることが分かった。しかし、分散安定性は極めて高く、この原因について電解質を添加することで明らかにした。図4は塩化アルミニウムを添加した前後での粒子濃度変化を調べた図である。電解質を添加すると帯電により分散している系は、電気二重層圧縮効果により凝集し、粒子の個数濃度が減少する。これに該当するのが NVA を添加していない系である。一方、NVA を添加した系は電解質の影響を受けない。すなわ

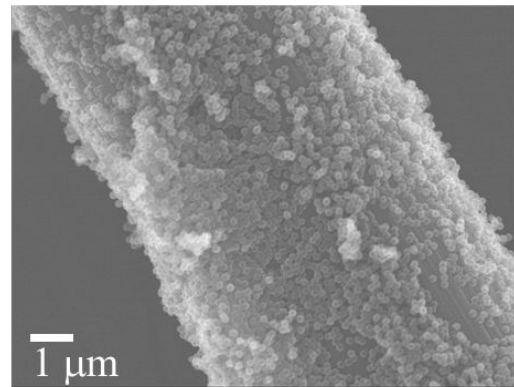


**図4** 電解質が粒子濃度に与える影響

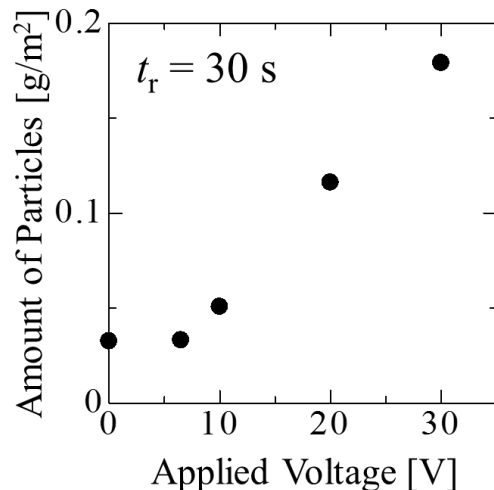
ち、帯電により分散安定性が保たれているのではないことが分かった。NVA モノマーは水素結合しやすいモノマーであることが知られており、バルクの水分子と水素結合し水層を形成することで分散安定性を維持していると考えられる。

## (3) 炭素繊維強化プラスチックへの応用

これまでの実験でソープフリー乳化重合法により高分子微粒子を合成できることを確立したので、この微粒子の炭素材料への応用を検討した。炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)の力学物性は繊維-樹脂間の界面接着性に依存する。そこで、炭素繊維に予め熱可塑性樹脂成分を含む高分子微粒子を吸着させておき、樹脂との界面接着性の向上を図った。炭素繊維は電解酸化処理を受けて出荷されており、水中で負に帯電する場合がしばしばある。これに従うと、正に帯電する微粒子を調製できれば、炭素繊維に静電的に吸着させることができる。本研究で正帯電の高分子微粒子を調製したところ、炭素繊維に大量の微粒子を吸着することができた。さらに吸着量を制御するために、電気泳動操作を利用した。微粒子を吸着させた炭素繊維の一例を**図5**に示す。印加電圧を30秒間与えた炭素繊維表面に吸着した微粒子量を示差熱・熱重量測定により定量化した。その結果

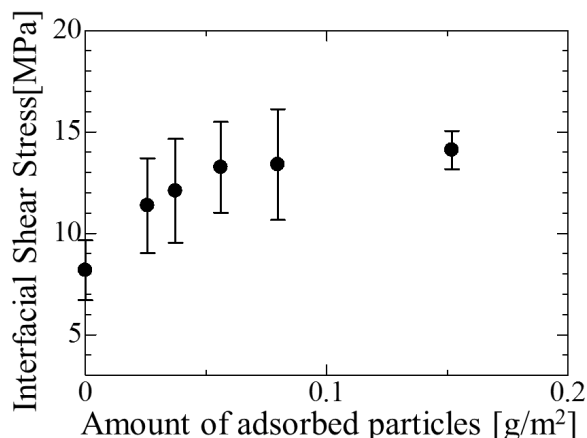


**図5** 樹脂微粒子を吸着させた炭素繊維



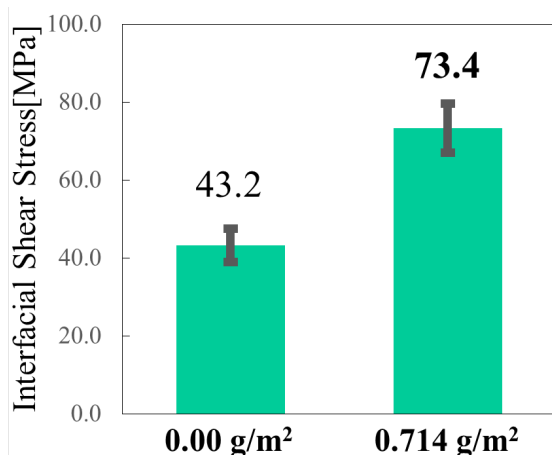
**図6** 印加電圧による微粒子吸着量の制御

を**図6**に示す。吸着量を印加電圧により制御できることが明らかになった。このように微粒子で表面修飾した炭素繊維一本を熱可塑性樹脂に挟み込み、フラグメンテーション試験により界面剪断強度を測定することにより繊維-樹脂間の界面接着性を評価した。



**図7** 繊維表面微粒子吸着量と界面剪断強度の関係

微粒子吸着量と界面剪断強度の関係を**図7**に示す。本図より、樹脂成分を含む微粒子を炭素繊維に表面に吸着させることで界面剪断強度の向上を確認することができた。また、微粒子吸着量を制御することで界面剪断強度をコントロールすることができることを明らかにした。本技術を実用レベルで検討するために、汎用性の高いナイロン樹脂に適用した。ナイロン粒子粉末を界面活性剤によりコロイドを作製した。そのゼータ電位を測定したところ負に帯電していたため、正極に炭素繊維を繋ぎ、電気泳動させ炭素繊維にナイロン粒子を吸着させた。ナイロン微粒子を吸着させた前後の炭素繊維をそれぞれナイロン樹脂に埋込、界面剪断応力を測定した。その結果を**図8**に示す。



**図8** 炭素繊維に吸着したナイロン微粒子が界面剪断強度に与える影響

樹脂を微粒子化し、更にコロイド化して電気泳動操作を援用する本手法はCFRTPの実用化、具体的には車体の軽量化への応用に向けた技術であり、界面接着性を制御し、望みの

力学物性を得る手段として今後有効であると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8件)

1. Yamamoto, T.: Synthesis of nearly micron-sized particles by soap-free emulsion polymerization of methacrylic monomer using an oil-soluble initiator," *Colloid & Polymer Science*, 291, 2741-2744 (2013) 査読有  
DOI: 10.1007/s00396-013-3059-x
2. Yamamoto, T.: Effect of Amount of Pi Electrons in Aromatic Monomer on Surface Potential of Polymeric Particle through Soap-Free Emulsion Polymerization Using AIBN, *Chemistry Letters*, 44, 1555-1556 (2015) 査読有  
DOI: <http://doi.org/10.1246/cl.150759>
3. Yamamoto, T. and Yokoyama, T.: Effect of Counter Ionic Radius in Initiator on Particle Size in Soap-Free Emulsion Polymerization of Styrene, *Chemistry Letters*, 44, 824-825 (2015) 査読有  
DOI: <http://doi.org/10.1246/cl.150148>
4. Yamamoto, T. and Kawaguchi, K.: Effect of electrolyte species on size of particle through soap-free emulsion polymerization of styrene using AIBN and electrolyte, *Colloid & Polymer Science*, 293, 1003-1006 (2015) 査読有  
DOI: 10.1007/s00396-015-3511-1
5. Yamamoto, T. and Kawaguchi, K.: Relationship between Surface Potential and Particle Size in Soap-free Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate using a Water- or Oil-soluble Initiator, *Colloid & Polymer Science*, 294, 281-284 (2016) 査読有  
DOI: 10.1007/s00396-015-3780-8
6. Yamamoto, T., Kawaguchi, K., Takahashi, Y. : Particle Size Control in the Soap-free Emulsion Polymerization of Styrene by an Oil-soluble Initiator with a Weakly Acidic Water-soluble Initiator, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 502, 1-5 (2016) 査読有  
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.04.048
7. Yamamoto, T., Uematsu, K., Irisawa, T., Tanabe, Y.: Enhancement of Surface Adhesion between Thermoplastic Resin and Carbon Fiber Using Polymer Colloids, *The Journal of Adhesion*, in press (2016) 査

読有 DOI: 10.1080/00218464.2016.1189332

8. Yamamoto, T., Uematsu, K., Irisawa, T., Tanabe, Y.: Controlling of the Interfacial Shear Strength between Thermoplastic Resin and Carbon Fiber by Adsorbing Polymer Particles on Carbon Fiber Using Electrophoresis, Composites Part A, 88, 75-78 (2016) 査読有 DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.05.021

〔学会発表〕(計 16 件)

1. 山本徹也: "低環境負荷型高分子ミクロン粒子の合成法" 第 7 回中四国若手 CE 宿舎・ホテル常盤 (2013)
2. 山本徹也: "微粒子表面物性を利用した粉体プロセスの開発" 化学工学会中国地区平成 25 年度総会・記念講演会(招待講演). 広島ガーデンパレス (2013)
3. 山本徹也: "油性開始剤を用いたソープフリー乳化重合によるミクロン粒子の合成" 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会. 東京理科大学 (2014)
4. 山本徹也: "油性開始剤を用いたソープフリー乳化重合によるミクロン粒子の合成" 化学工学会第 46 回秋季大会. 九州大学 (2014)
5. 山本徹也: "ソープフリー乳化重合系における対イオンの効果" 第 18 回高分子ミクロンスフェア討論会. 福井大学 (2014)
6. 山本徹也, 川口勘, 横山太一: "油性開始剤を用いたソープフリー 乳化重合によるミクロスフェアの調製" 化学工学会第 80 年会. 芝浦工業大学 (2015)
7. 川口勘, 横山太一, 山本徹也: "油性開始剤を用いたソープフリー乳化重合における電解質添加の影響" 化学工学会第 17 回学生発表会 (八戸大会). 八戸高専 (2015)
8. 横山太一, 川口勘, 山本徹也: "ソープフリー乳化重合による高分子ナノ粒子の合成と粒子径制御" 化学工学会第 17 回学生発表会 (八戸大会). 八戸高専 (2015)
9. Yamamoto, T., Kawaguchi, K., Yokoyama, T.: "Synthesis of Micron-Sized Particles Through Soap-Free Emulsion Polymerization Using Oil-Soluble Initiator" 15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists. Mainz, Germany (2015)
10. 山本徹也: "40nm から 20 $\mu$ m までの 高分子微粒子界面活性剤フリー調製法" 2015 年

度 第 1 回 粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会(招待講演). 滋賀 (2015)

11. 山本徹也, 川口勘, 高橋侑椰: "ソープフリー乳化重合による高濃度ミクロン粒子の調製" 化学工学会第 47 回秋季大会. 北海道大学 (2015)
12. 山本徹也, 上松克匡, 入澤寿平: "炭素繊維複合樹脂材料の高性能化を実現するコロイド技術" 化学工学会第 81 年会. 関西大学 (2016)
13. 川口勘, 山本徹也: "カーボンナノチューブ複合高分子微粒子の合成" 化学工学会第 81 年会. 関西大学 (2016)
14. 高橋侑椰, 川口勘, 山本徹也: "両親媒性モノマーを利用したソープフリー乳化重合の効率化" 化学工学会第 18 回学生発表会 (浜松大会). 静岡大学 (2016)
15. 金スルチャン, 山本徹也: "架橋性開始剤を用いたソープフリー乳化重合の微粒子表面形態" 化学工学会第 18 回学生発表会 (浜松大会). 静岡大学 (2016)
16. 上松克匡, 山本徹也, 入澤寿平: "ポリマーコロイドを利用した炭素繊維強化プラスチックの高性能化" 化学工学会第 18 回学生発表会 (浜松大会). 静岡大学 (2016)

〔図書〕(計 1 件)

「ナノ粒子の表面修飾と分析評価技術～各種特性を向上するためのナノ粒子表面関連技術とその評価～(分担)」, 株式会社 情報機構, 山本徹也, (2016)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称: ポリマーコロイド溶液及びそれを用いた分析マーカー、ナノカーボン溶液、樹脂粒子吸着炭素繊維、及び炭素繊維強化プラスチック

発明者: 山本徹也, 上松克匡, 入澤寿平

権利者: 名古屋大学

種類: 特許

番号: 特願 2015-209998

出願年月日: 2015 年 10 月 26 日

国内外の別: 国内

名称: 炭素繊維強化プラスチック製造用コロイド溶液、粒子吸着炭素繊維及びその製造方法、炭素繊維強化プラスチック、並びに制御方法

発明者: 山本徹也, 上松克匡, 入澤寿平

権利者: 名古屋大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-042601

出願年月日: 2016 年 3 月 5 日

国内外の別： 国内

取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

山本 徹也 (YAMAMOTO TETSUYA)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10432684