

高分子系ナノコンポジット材料の開発と応用 Development and Application of Nano-filler/Polymer Composites

永田 員也

Kazuya NAGATA

旭化成ケミカルズ株式会社 樹脂総合研究所 基盤技術開発部

Advanced Technology Development Department, Laboratory of Plastics, Asahi Kasei Chemicals Corporation

Abstract

Many researchers were reported that the mechanical properties of plastics were improved by filling with inorganic particles of the particle size from 100nm to 1 μ m in a polymer matrix. These studies are utilized for various plastic car parts. Nanocomposites that inorganic various nano-particles homogeneously dispersed to a polymer matrix exhibit hybrid properties synergistically derived from the two components. Moreover, the nanocomposites exhibit unexpected high-performance properties by filling with a little fillers of nm order, and attract attention as lightweight alternative materials of metals or glasses.

Summaries of nano-filler/polymer composites and the possibility of applications of the nano composites are introduced in this lecture.

1. はじめに

ナノフィラー充填コンポジットのマトリックスであるポリマーの力学特性を決定する主因子の一つは高次構造である。高次構造の代表例は結晶ポリマーでは結晶ラメラ、球晶、ブロック共重合体やポリマーアロイなどでは相分離構造がこれに当たり、そのサイズはナノメートル～マイクロメートルオーダーである。この様なマトリックスに100nm 前後の無機粒子（フィラー）が充填される系を想像するとどの様なことが起こるであろうか。粒径が1 μ mの球形粒子と100nmの球形粒子を同量（重量）充填した場合、100nmの球形粒子充填ナノコンポジットではマトリックスと接する表面積は10倍となり、充填される個数は1000倍であり、粒子間距離が1/10に接近する。例えばナノメートル粒子表面で高分子結晶を生成したり、ブロック成分の一つの相分離構造が変化すると考えると、ポリマーの高次構造が大きく影響されることは容易に想像される。

フィラー充填コンポジットは1980年代の数ミクロン

メートルのフィラー充填によるプラスチックの特性改善の開発により著しく進展した。これらのコンポジットは自動車部品に幅広く用いられており、今後ますます車両の軽量化を目的にさらに多用されると予想される。求められているプラスチックは高耐熱、低線膨張率、高剛性、耐久性などの金属代替だけではなくプラスチックの特徴である高靱性や易加工性をも併せ持った新素材としての開発が望まれている。この様な状況で、ナノコンポジットは少量のフィラーとの複合化でプラスチックの性能を飛躍的に向上させることができる可能性がある、あるいは、高度な機能付与できることから注目が集まっている。

本講演では高分子系ナノフィラー充填コンポジット（ここでは、一般名称のナノコンポジットと以下略記する）の概略とその可能性について述べたいと思う。

2. ナノコンポジットの概要

今から約100年前の1904年にカーボンブラックがゴムの補強剤となることを見出され、現在でもタイヤや

各種自動車部品などのゴム製品に幅広く用いられている。フィラーの原点が一次粒子径ナノメートルオーダーのカーボンブラックで、現在脚光を浴びているナノフィラーであることは興味深い。1980年代に熱可塑性ポリマーをマトリックスにナノメートル (nm) オーダーの無機粒子が分散したナノコンポジットは、無機分子と有機分子が分子レベル複合化されることから、高分子の特性が飛躍的に向上することや新しい機能が発現することが発表され、新素材としての期待が高まった。白杵らはポリアミド6 (PA 6) の重合反応過程で層間凝集力の小さな層状粘土鉱物 (クレイ) の層間剥離を利用して、厚さ数 nm のクレイシリケート層がマトリックスに均一に分散したナノコンポジットが調製できることを報告した^{2), 3)}。このナノコンポジットは、少量のナノ粒子分散により、力学特性や熱的特性が極めて優れていることから注目され、PA だけではなく、PET, PP, エポキシ樹脂などのプラスチックをマトリックスとしたナノコンポジットの研究が盛んに行われている。無機粒子としては層状粘土鉱物だけではなく、シリカや酸化チタンなどの金属酸化物や金、銀などの金属などの nm オーダーの微粒子についても力学特性や熱的性質などの性能の飛躍的改善および光学特性、導電性、ガスバリアー性などの高度機能付与を目指して多くの研究が行われている。自動車部品としては層状粘度化合物をナノフィラーとしたナノコンポジットによるドアミラー、エンジンカバー、燃料チューブ等の実用例がある。また、ナノベーマイト充填 PC によるガラス代替材料⁴⁾、CNT/エラストマーによる高性能エラストマー⁵⁾、有機処理モンモリロナイトを用いた熱可塑性ポリマーの耐熱性改善⁶⁾ など自動車部材適用への可能性を秘めている。しかし、コスト、十分な靱性、耐久性などが満足いくものではなく、ナノコンポジットが急速にその用途が拡大しているわけではない。これを打開するためには、ナノコンポジットの構造 (マイクロ構造と高次構造) と発現特性の関係の解明、nm オーダーのフィラーを分散制御するためのプロセス技術の確立などが必要である。これらを解決するためには、マイクロメートル (μm) から nm の中間領域である $1\mu\text{m} \sim 100\text{nm}$ のいわゆる、サブ μm のフィラー充填複合材料をベースにした研究開発を確立する必要があると考える。この数年、このサイズ領域のフィラー充填複合材料が研究開発され、実用段階に入ってきた (図1)。

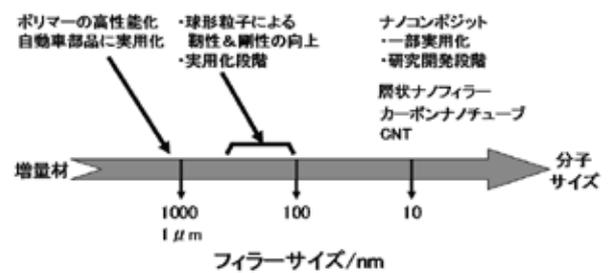


図1 フィラー粒子径から分類したコンポジット

3. ナノフィラー分散のための考え方

3.1 高せん断力によるナノフィラーの分散

フィラー混練装置としてバッチ式の密閉混練機やロール、連続式のスクリー式やローター式混練機などに大別される⁷⁻¹⁰⁾。ナノコンポジットを実用化、しかも自動車部品に適用するためには低コストで生産するプロセスの確立が不可欠である。そのためにも、これらの混練機の活用が最も現実的な開発である。凝集力の強いナノフィラーをポリマー中へ均一分散させるために、ポリマーのゴム状領域での混練が有効であると考えられる (図2)。それは、ポリマーの分子鎖の絡み合い、結晶や高Tgを持った高分子ドメインなどの物理架橋点が存在した状態 (ゴム状領域) において混練を行うと、フィラー凝集体に混練時のせん断力が有効に作用するため、フィラー凝集体を効率よく解砕、分散できるからである。ゴム状領域で混練するためには大きなトルクが必要であり、そのために、例えば、二軸押出機では押出機の構造、スクリーピースの設計、押出機材質の最適化などがなされている。さらに、材料面でも、ポリマーの分子鎖設計、フィラー

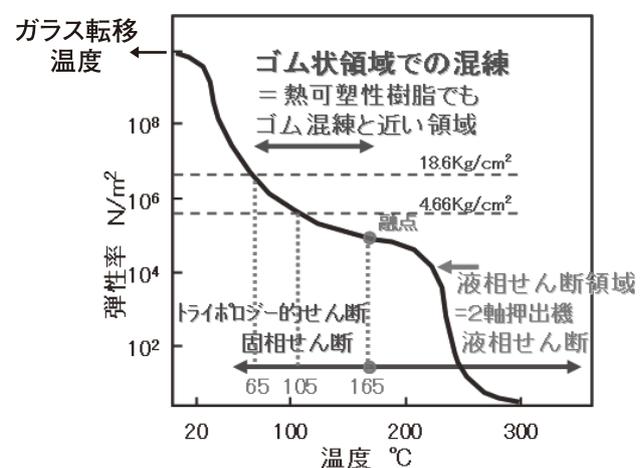


図2 混練温度とポリマー弾性率の関係の概念図

の表面処理などの研究開発が行われている。これまで均一分散が難しかったサブ μm オーダーのフィラーにこれらの成果が活用され、実用段階に至っている。しかし、ゴム状領域での混練ではポリマー分子鎖の切断や混練発熱によるポリマー分子鎖の分解などの問題点があり、プロセス条件の開発が肝要である。ゴム状領域での混練の判りやすい例は、複雑に絡み合ったCNTがゴムをマトリックスとした際に均一分散させる技術である。さらに、CNTの分散には高せん断力だけではなく、ゴム分子鎖とCNT表面における相互作用が関与していることが示唆されている⁵⁾。

3.2 ポリマー分子鎖の官能基の活用とナノフィラーによる高次構造の制御

熱可塑性エラストマー (TPE) は凍結相であるハードセグメントとソフトセグメントがマイクロ相分離構造を形成することによりゴム弾性を示す。この構造から架橋ゴムのようにカーボンブラックやシリカなどのナノオーダーのフィラーによる補強なしで架橋ゴムの代替材料として利用されている。このことからTPEにクレイがナノオーダーに分散するとさらに力学特性が改善されることが期待される。著者らはこれまで、SEBS末端にカルボキシル基を導入したSEBSに有機修飾されたフッ素化マイカ (OFM) を二軸押出機で混練することによりOFMの層間がnmオーダーまで剥離し、マトリックスに均一に分散することを報告してきている¹¹⁻¹⁴⁾。ここでは、マトリックスの変性部位がOFMの層間剥離に及ぼす影響を中心にのべる。

SEBSとしては末端カルボキシル基およびアミン基変性、エチレン-ブチレンユニット (EB) カルボキシ

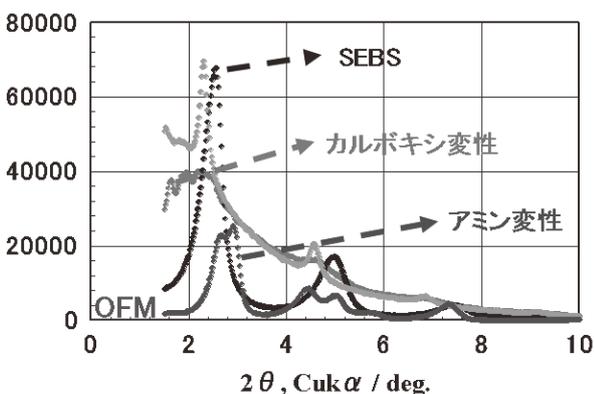


図3 X-線解析による層状フィラー/SEBS ナノコンの相剥離状態評価

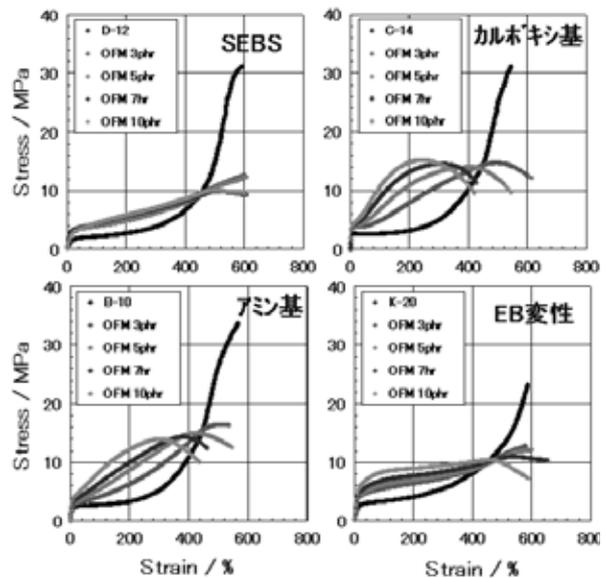


図4 層状フィラー/SEBS ナノコンの応力-ひずみ曲線

基変性したものをを用いている。各種SEBSに5 phrのOFMを充てんした試料のTEM観察およびX-線回折測定した結果、SEBSではOFMはほとんど層間剥離しておらず、層間挿入にとどまっている。カルボキシル基およびアミン基で変性したSEBSではOFMは層間剥離し、マトリックスに均一に分散している (図3)。EB鎖変性ではOFMは層間剥離しているが、一部層間剥離していない箇所も散在された。各種試料の応力-ひずみ (S-S) 曲線から、未変性SEBSではOFMを10phr充てんしても補強性 (ひずみ400%まで伸張した際の応力) は大きく向上しないが、変性SEBSの場合OFM充てんにともない補強性が著しく改善した (図4)。EB変性SEBSでは末端変性SEBSの補強性に比べ低かった。OFMの層間剥離および分散はSEBSの極性基に大きく影響される。これは、熔融したSEBS鎖がOFM層間とSEBS極性基との間の強い相互作用により層間挿入し、混練時のせん断力により層間剥離が進行したためであると考えられる。しかし、主鎖変性のSEBSでは末端変性に比べ著しい力学特性の向上が認められなかった。この力学特性向上には層間剥離、分散したOFMがマトリックスの相分離構造の変化に影響していると考えられ、変性部位によりSEBSの相分離構造に影響していることが示唆される。

参考文献

- 1) 村松 繁, 高分子, 54, 763 (2005).
- 2) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y.

- fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
- 3) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
- 4) 海野春生, 甲斐靖郎, 伊藤智啓, 諸星勝己, 村松宏信, 小田 崇, 加和 学, 藤田直子, *Polymer preprints, Japan* Vol. 57 (No.2), 5503-55034 (2008).
- 5) 野口 徹, 曲尾 章, 岩路 仁, 永田 員也, 日本ゴム協会誌, **78**, 205-210 (2005).
- 6) Kohei Saito, Liqian Huang, Yuji Kadowaki, and Takashi Inoue, *e-Journal of soft Materials*, Vol 1, 20-25 (2005).
- 7) 藤山和美, “樹脂/フィラー系 混練技術”, 技術情報協会, **1** (2000).
- 8) 井上公雄, “高分子・複合材料の成形加工”, 船津和守編, 信山社, 183 (1992).
- 9) 藤山光美, “ポリマー混練・分散技術および具体的な不良要因とその対策”, 技術情報協会, **23** (2003).
- 10) 中條 澄, プラスチックスエージ, **41** (8), 142 (1995).
- 11) K. NAGATA, S. HIKASA, S. YAHIRO and K. KATOH, E. YAMADA, Sixth Joint Canada-Japan Workshop on Composites, AUGUS(2006).
- 12) K. NAGATA, et. al, *Polymer Preprints, Japan*, **54** (No 2), 5414 (2005).
- 13) 永田員也, 日笠茂樹, 藤原正裕, 加藤清雄, *Polymer preprints, Japan*, Vol. 55 (No. 2), 5145 (2006).
- 14) 永田員也, 日笠茂樹, 成形加工**18**, 638-645(2006).

Captions

- Fig. 1 Classification of filler/polymer composites based on filler particle size
- Fig. 2 Schematic diagram of relationship between modulus of polymer and melting temperature
- Fig. 3 X-ray diffraction analysis for nanofiller/SEBS composites
- Fig. 4 S-S curves of nanofiller/SEBS composites