

|      |           |       |       |
|------|-----------|-------|-------|
| 整理番号 | H29-J-027 | 報告者氏名 | 渡邊 亮太 |
|------|-----------|-------|-------|

研究課題名

高分子ナノ複合材料の高機能化に向けた異種相界面構造の設計指針の構築

<代表研究者> 機関名：産業技術総合研究所 職名：研究員 氏名：渡邊 亮太

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

高分子中に無機材料が配合された高分子複合材料の高機能化において、高分子とフィラー間の密着性が高機能発現のカギとなるが、密着性を生み出す相互作用を評価する手法が十分に確立されていない。本研究では、相互作用を評価できる新規手法を開発し、メカニズム解明に基づく効率的な材料設計指針の構築に寄与することを目的とした。

**1. 陽電子消滅寿命測定法 (PALS) を用いた球状ナノシリカ配合複合材料の相互作用の評価**

密着性 (相互作用) の程度が異なるようにフィラー界面の構造を設計した2種の水酸基含有ポリプロピレン / シリカナノ粒子複合材料をモデルとし、陽電子消滅寿命測定法 (PALS) による構造解析を行った。高密着モデルの方が、低密着モデルと比べ、延伸により大きな自由体積空隙サイズの変化を示した。より大きなナノ構造的な変化が、高密着モデルにおける高い補強効果に寄与したものと考えられる。本研究により、PALS による解析が、複合材料の物性向上メカニズムの解明に活用できる可能性を見出すことができた。

**2. メソポーラスシリカ配合複合材料の相互作用の評価と高機能化に向けた設計指針の構築**

メソポーラスシリカを配合した複合材料について、細孔径の違いが、機械特性、細孔内への高分子の充填状態、界面相互作用にどのような影響を与えるのか評価した。大細孔シリカを配合した場合、小細孔シリカと比べ、高い物性を発現することを見出した。さらに、熱分解生成物の発生挙動と化学構造を同時に測定できる熱分解分析法を導入し、物性発現に強く寄与する構造・相互作用の評価を行った。通常の高分子の熱分解に加えて、大細孔シリカを配合した複合材料では、細孔内に拘束された高分子の分解に由来する特異的な熱分解が顕著に生じたことから、大細孔シリカの高い補強効果は、細孔内への高分子の高充填による高い相互作用に起因することが明らかとなった。

物性向上メカニズムについて考察するために、延伸時の高分子材料の構造変化を in-situ で解析可能なレオ・オプティカル近赤外分光法により、メソポーラスシリカ配合複合材料の高分子ダイナミクスを評価した。大細孔シリカにおいては、高分子の細孔充填した強固な密着界面での効率的な応力伝達が高い物性発現につながることを明らかにした。本研究により、メソポーラスシリカを配合した複雑構造を有する複合材料においても、構造および相互作用の評価手法を構築することで、物性向上メカニズムについて新たな知見を得ることができた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

#### 国際会議

1. Characterization of nanocomposites by dispersing mesoporous silica in functionalized polypropylene containing hydroxyl groups by evolved gas analysis, Ryota Watanabe, Hideaki Hagihara, Hiroaki Sato, 22<sup>nd</sup> International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 口頭発表, 2018年6月

#### 国内会議

1. 陽電子消滅寿命測定法を用いた高分子複合材料の延伸における自由体積空隙の評価, 渡邊亮太, 萩原英昭, 佐藤浩昭, 第55回アイソトープ・放射線研究発表会, 口頭発表, 2018年7月

2. 陽電子消滅寿命測定法による水酸化ポリプロピレン/シリカ複合材料の自由体積空隙の解析, 渡邊亮太, 萩原英昭, 佐藤浩昭, 第67回高分子討論会, 口頭発表, 2018年9月

3. レオ・オプティカル近赤外分光法によるメソポーラスシリカ含有高分子複合材料の強度向上メカニズムの解明, 渡邊亮太, 新澤英之, 水門潤治, 萩原英昭, 佐藤浩昭, 第23回高分子分析討論会, ポスター発表, 2018年10月

#### 論文発表

1. Structure-property relationships of polypropylene-based nanocomposites obtained by dispersing mesoporous silica into hydroxyl-functionalized polypropylene. Part 1: toughness, stiffness and transparency, Ryota Watanabe, Hideaki Hagihara, Hiroaki Sato, Polym. J. 50 (2018) 1057-1065.

2. Structure-property relationships of polypropylene-based nanocomposites obtained by dispersing mesoporous silica into hydroxyl-functionalized polypropylene. Part 2: Matrix-filler interactions and pore filling of mesoporous silica characterized by evolved gas analysis, Ryota Watanabe, Hideaki Hagihara, Hiroaki Sato, Polym. J. 50 (2018) 1067-1077.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

## 研究の目的

自動車等の軽量化や部材の高機能化に伴い、高分子材料の適用範囲が拡大している。高まる要求性能に応える材料として重要な役割を担っているのが、高分子中に無機材料が配合された高分子複合材料である。高分子とフィラー間の密着性が機能向上のカギとなるが、現状では密着性を生み出す相互作用を評価する手法が十分に確立されていない。そのため、複合材料の開発では、界面構造の明確な設計指針がなく、何度も試作しては修正するといった、経験と勘に頼らざるを得ない状況である。本研究では、相互作用を評価できる手法を開発することができれば、メカニズム解明に基づく効率的な材料設計の構築に大きく寄与すると強く認識し、高分子ダイナミクスや分解挙動の視点を取り込んだ相互作用を評価する新たな手法の開発を行った。

## 研究の経過

- ・界面相互作用が異なるように界面構造を変化させた高分子複合材料をモデルとして用い、相互作用を評価するための新規手法開発を進めた。陽電子消滅寿命測定法 (PALS) を用いて、複合材料を延伸した時の高分子マトリクスの自由体積空隙サイズの変化から相互作用の程度を評価し、物性との相関について考察した。

- ・ナノ細孔を有するメソポーラスシリカをフィラーとして用いた、複雑構造を有する高分子複合材料について、機能発現のカギとなる高分子の充填状態や、細孔壁との相互作用を、熱分解分析法により評価した。さらに、延伸時の高分子ダイナミクスを評価できるレオ・オプティカル近赤外分光法により、物性向上のメカニズムについての研究を進めた。

## 結果と考察

### 1. 陽電子消滅寿命測定法 (PALS) を用いた球状ナノシリカ配合複合材料の相互作用の評価

PALS により、フィラーの配合により、高分子マトリクスの自由体積空隙サイズに影響を与えることが見出されている [P. Winberg, et al., *Polymer*, **2005**, 46, 8239-8249.]. 界面相互作用が自由体積空隙サイズに与える影響を評価できれば機能向上のメカニズムについて新たな知見が得られると期待される。

本研究では、相互作用の程度が異なるようにフィラー界面の構造を設計した 2 種の水酸基含有ポリプロピレン (PPOH) / シリカナノ粒子 (SNS) 複合材料 [1. SNS/PPOH (高密着)、2. SNS 表面を界面活性剤で修飾した mSNS/PPOH (低密着)] をモデルとし、PALS による構造解析を行った。延伸によりシリカフィラーの構造変化が起きないと考えられることから、延伸による自由体積空隙サイズの変化は、高分子マトリクスの構造変化に由来すると考えられる。そこで、相互作用の程度が延伸による高分子マトリクスの自由体積空隙サイズ変化に与える影響を調べ、相互作用の向上による機械強度向上のメカニズムについて考察を行った。

SEM 観察、示差走査熱量測定、X 線回折測定より、SNS/PPOH と mSNS/PPOH の間でフィラーの分散性、結晶性、結晶構造に違いがないことを確認した。した

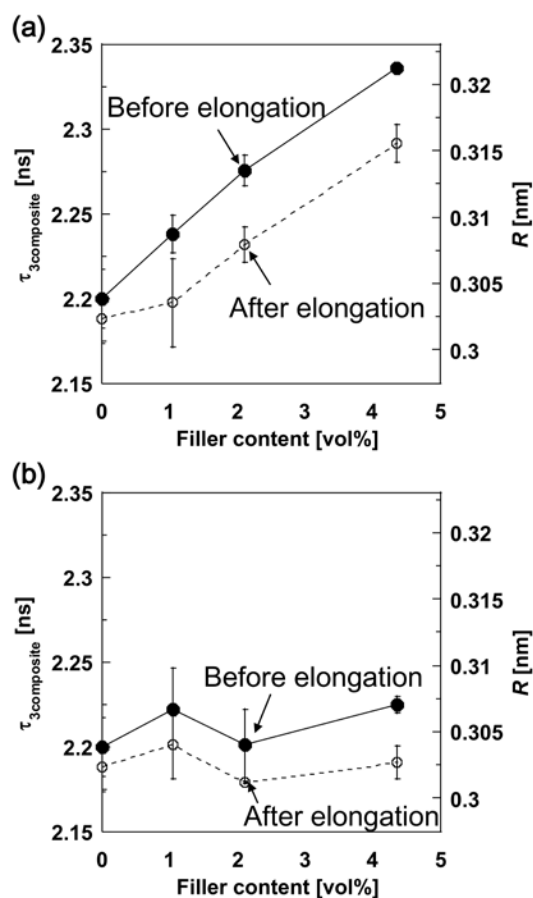


Fig. 1 Variation of  $\tau_3$  for (a) SNS/PPOH and (b) mSNS/PPOH by elongation. The hole radius  $R$  calculated from  $\tau_3$  is shown on the right axis.

がって、SNS/PPOH と mSNS/PPOH の間で、界面相互作用の違いによる影響を議論することが可能であると考えられる。引張試験により機械特性を測定したところ、フィラーを配合することで、弾性率と降伏応力が向上し、その補強効果は、mSNS よりも SNS の方が高いことがわかった (Fig. 1)。

短冊状試験片については、SNS/PPOH と mSNS/PPOH のいずれも引張りによりチャック間が均一に延伸された。延伸部を切り抜いて PALS 測定を行った。延伸前後のオルトポジトロニウム寿命 ( $\tau_3$ ) と自由体積空隙サイズにおいては、SNS/PPOH と mSNS/PPOH のいずれも延伸により空隙サイズが減少した。延伸による自由体積空隙サイズ変化の程度を評価するために、SNS/PPOH と mSNS/PPOH について延伸後 $\tau_3$ から延伸前 $\tau_3$ を差し引いた値を算出した (Fig. 2)。SNS/PPOH の方が、mSNS/PPOH と比べ、延伸による $\tau_3$ の変化が大きく、ナノ構造的に大きな変化が生じていることがわかった。

引張試験と PALS の結果から、SNS/PPOH における延伸時のより大きなナノ構造的な変化が、機械特性の向上に寄与したと推察される。さらに、「密着性の大きさ」と「延伸時の自由体積空隙変化の大きさ」との間で相関がみられたことから、「延伸時の自由体積空隙変化」が密着性の指標として活用でき、複合材料のさらなる高強度化に向けた界面設計に役立つものと期待される。

## 2. メソポーラスシリカ配合複合材料の相互作用の評価と高機能化に向けた設計指針の構築

### 2.1 機械特性の評価

これまでの研究により、高分子複合材料の物性向上に寄与する高分子とフィラー界面の相互作用の大きさは、接触面積の増加とともに向上することを見出している [R. Watanabe, et al., *Polymer*, 2016, 99, 63-71.]。そこで、メソポーラスシリカ (規則ナノ多孔体を有し、かつ、500 m<sup>2</sup>/g を超える高い比表面積を有する材料) をフィラーとして使用し、接触面積の増大とともに強固な相互作用を形成した高機能材料の調製を試みた。

細孔径が異なるメソポーラスシリカを配合したモデル複合材料を複数調製し、引張試験により機械特性を評価した。細孔構造を持たない球状粒子をフィラーとして加えた場合と比べ、高い強度・靱性、さらには、透明性を実現した (Fig. 3)。当初は、細孔内の総面積が大きい小細孔シリカの方が、高い補強効果が得られると予測したが、実際は面積が小さい大細孔シリカの方が高い補強効果を発現することを明らかにした。この結果から、小細孔のメソポーラスシリカでは高分子が十分に充填されておらず、相互作用の向上効果が十分に得られなかったと推察された。

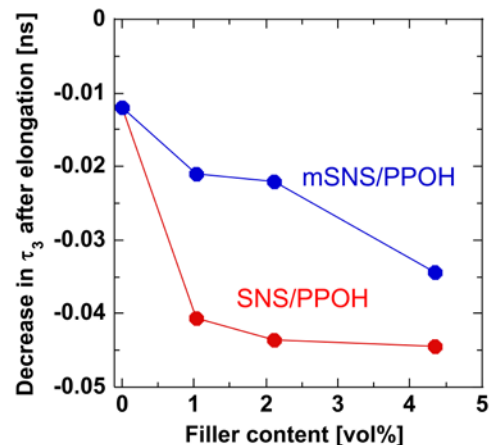


Fig. 2 Decrease in  $\tau_3$  of the nanocomposites after elongation.

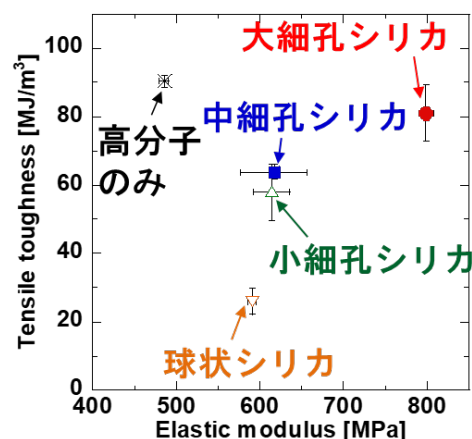


Fig. 3 Mechanical properties of nanocomposites containing mesoporous silicas with various pore size.

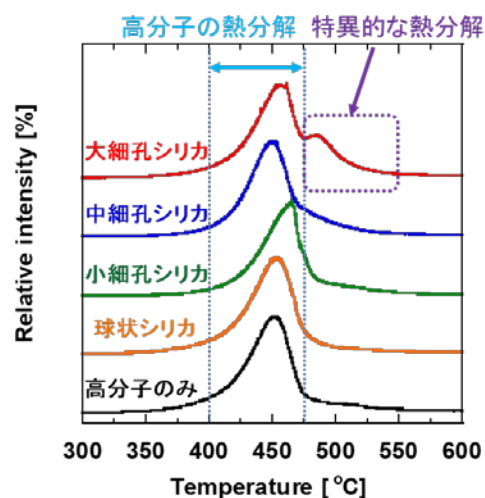


Fig. 4 Evolution profiles of pyrolysis products from nanocomposites containing mesoporous silicas with various pore size.

## 2.2 熱分解分析法を用いた相互作用評価

細孔内への高分子の充填状態の評価においては、電子顕微鏡による直接観測が困難である。そこで、細孔内に充填された高分子は細孔壁との相互作用により、熱分解機構が変化すると考え、熱分解生成物の発生挙動および化学構造を同時に測定できる熱分解分析法を導入し、相互作用の種類・強さを解析した。通常の高分子の熱分解に加えて、大細孔シリカを配合した複合材料では、その他シリカフィラーと異なり、より高温で特異的な熱分解が顕著に生じること、また、この特異的な熱分解は細孔内に拘束された高分子の分解に由来することを明らかにした (Fig. 4)。すなわち、大細孔シリカの高い補強効果は、高分子の細孔内への高充填構造、および、アンカー効果による高い相互作用に起因すると考えられる (Fig. 5)。

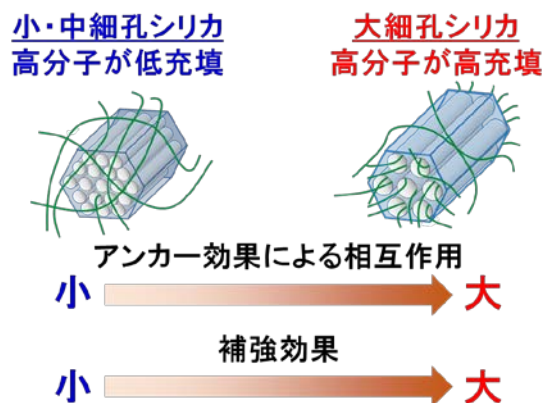


Fig. 5 A schematic illustration of the correlation between the pore-filling structure and toughness of the nanocomposites containing mesoporous silica.

## 2.3 レオ・オプティカル近赤外分光法を用いた相互作用評価

熱分解分析法により、メソポーラスシリカが配合された複合材料の細孔内への充填構造の解析、および、相互作用の評価に有効であることが示され、メソポーラスシリカ細孔内への高分子の高充填が高い補強効果に寄与することが明らかとなった。しかし、延伸時の高分子ダイナミクスが十分に明らかになっておらず、強度向上メカニズムについて解明されていない部分が多く残されている。

そこで本研究では、延伸変形時の高分子材料の構造変化を分子レベルで *in-situ* 解析することができる「レオ・オプティカル近赤外分光法」により、メソポーラスシリカを配合した複合材料を延伸した時の高分子ダイナミクスを観測し、強度向上メカニズムについて新たな知見を得ることを目的とした。

引張試験により測定した応力ひずみ曲線を Fig. 6 に示す。メソポーラスシリカの添加により強度が向上し、特に、SBA-15-L (大細孔) の方が SBA-15-S (小細孔) より高い強度を示した。延伸時の水酸基含有ポリプロピレン (PPOH) の近赤外スペクトル変化を Fig. 7 に示す。PPOH の非晶と結晶に由来する吸収ピークが観測され、延伸が進むにつれピーク強度が減衰した。このピーク強度の減衰は、各高分子成分の延伸方向への配向変化の影響を受けると考えられることから、ピーク強度変化を解析することで、延伸時の高分子ダイナミクスを評価できると考えられる。しかし、ピーク同士が重なりあっているため、スペクトルを見ただけではピーク強度変化の解析が困難である。

そこで、重なりあったピークの強度変化解析において有用な解析ツールである、二次元相関法による解析を行った。Fig. 8 に、延伸前と 5% 延伸後の 2 本のスペクトルから算出した異時相関スペクトルを示す。非晶 (1720 nm) と結晶 (1700 nm) の間で負の交差ピークが現われた。これは、5% 延伸時において、相対的に非晶部の寄与が少なくなっている、すなわち、非晶部が優先的に配向したことを示している。また、得られた等高線の高さ (交差ピーク強度) がこの配向の程度を示している。

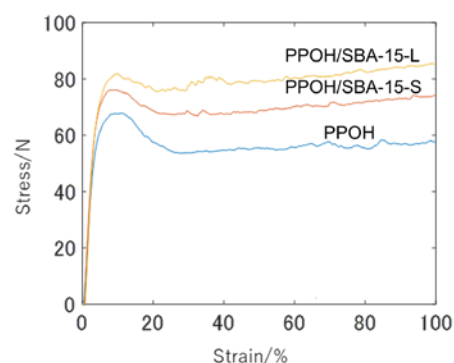


Fig. 6 Stress-strain curves of neat PPOH and PPOH nanocomposites.

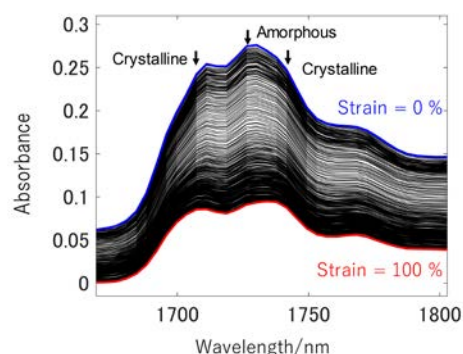


Fig. 7 Strain-dependent near infrared spectra of neat PPOH.



次に、PPOH、PPOH/SBA-15-S、PPOH/SBA-15-L に対し、全ての延伸過程における交差ピーク (1720 nm, 1700 nm) の強度変化を解析した (Fig. 9)。メソポーラスシリカを添加した場合、延伸初期 (ひずみ 10-40%) において交差ピーク強度が特異的に減少する傾向がみられた。これは、メソポーラスシリカの配向変化と連動し、細孔内に充填されている非晶分子の強制的な配向変化が生じていることに起因していると考えられる。特に SBA-15-L を添加した場合には、この傾向が顕著に現われるとともに、より早い段階で非晶部の配向変化が進行することが明らかとなった。

以上の結果から、SBA-15-L 細孔内には、より多くの高分子が充填されており、高分子と SBA-15-L が強固に密着している状態になっていると考えられる。そのため、高分子から SBA-15-L への応力伝達が速やかに進行し、強度向上に寄与したと推察される。これらの結果より、メソポーラスシリカを配合した高分子複合材料の構造解析、および、相互作用評価に適用できる手法として、熱分解分析法とレオ・オプティカル近赤外分光法を活用した方法論を構築できた。

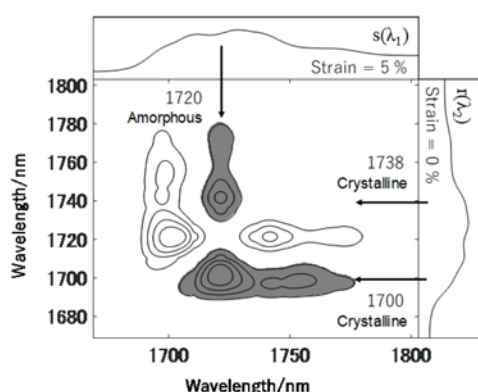


Fig. 8 Representative 2D asynchronous correlation spectra of neat PPOH constructed with initial spectrum and deformed sample (strain=5%).

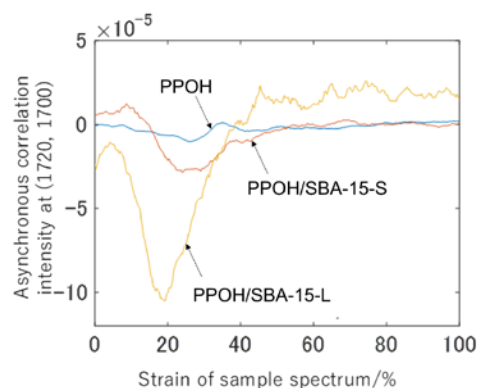


Fig. 9 The variation of 2D asynchronous correlation intensity of neat PPOH and PPOH nanocomposites.