

研究室訪問記 2009 年度 特定研究助成

訪問日 2016 年 6 月 8 日

兵庫県立大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 岸 肇 教授

研究題名：軽量強靱複合材創出のためのエポキシ系ポリマーナノアロイ

兵庫県立大学・岸 肇先生を訪ねて

先生の所属は英語名で、Dept. of Chemical Engineering and Materials Science で、化学工学と材料科学の教育を一体化させていて、日本では馴染みないかもしれませんが米国にはしばしば見られる学科です。研究室全体のキーワードを絵にしたものを見せてもらいました（下図）。先生は企業出身のこともあり、求められるものを実現するために幅広い視野から考え取り組む姿勢を教育しています。さりとて技術の足掛かりが必要であり、それが先生が長い間携わってきた樹脂、ネットワークポリマー、架橋高分子材料です。架橋させることで高機能化し、高靱性・耐疲労性・耐環境特性などの信頼性を意識した研究を進めてきたそうです。最近始めたものでは、導電、イオン伝導、熱伝導とかの機能を目的とした研究も研究室の柱になってきたとのこと。手段としては、相構造とかゲル構造とか、分子の集合体、階層構造に着目し、構造と特性との関係を中心に研究しています。サイズで言えば数十 nm からサブミクロンの大きさの構造が極めて重要とのこと。

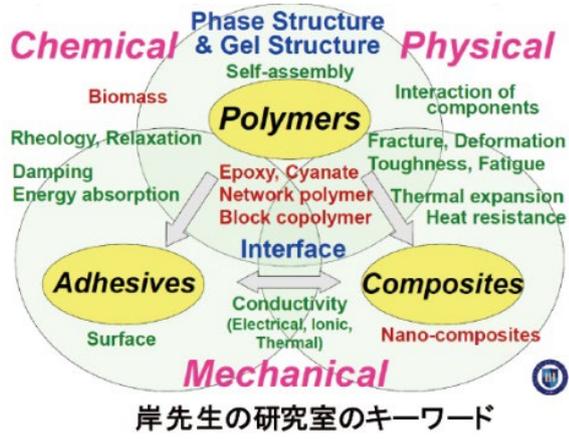
接着剤のエポキシ樹脂を強靱化する研究をされており、強靱化すると接着性能としては剥離方向の接着強度が非常に上がります。接着には大きく2つの重要な観点があるそうで、その一つは界面の問題で、界面的な相互作用を作り、充分分子間力が働くところまで近づくことが必要条件です。二つ目は接着剤の樹脂の破壊靱性を高くすることで、特に剥離方向に応力を掛けたときに、非常に強くなります。しかし、靱性と耐熱性・耐溶剤性はトレードオフのようです。もう一つ接着に関し興味深いことをお聞きしました。接着をやっている人にとっては、剪断接着強さと剥離接着強さは昔からトレードオフの関係と見られてきたようです。剪断方向の応力には耐えられても、剥離方向の応力には耐えられないことはよくあるようです。それを解決するには、接着剤の樹脂の部分の靱性を上げることが重要です。ちなみに単位では、剪断接着強さは N/m^2 で Pa(pascal)、力ですが、剥離接着強さは N/m 又は Nm/m^2 で、Nm はジュールでエネルギーです。破壊靱性はエネルギーで、エポキシ樹脂の破壊靱性を上げていくと、剥離接着強さと剪断接着強さが両立するとのこと。異種材料の接着にはこの種の接着剤の樹脂が有効です。異種材料を組合わせたマルチマテリアルが最近注目されており、接着技術が重要な役割を担うことが期待されています。

助成研究では、エポキシ樹脂とブロック共重合体(BCP)を用いて、各種の硬化系で試し、フェノール硬化剤を用いた時のみ、数十 nm サイズの規則正しい構造が出来、普通のエポキシ樹脂に比べて 20 倍以上の強靱化ができました。BCP は、いわゆるアクリル樹脂、PMMA (Polymethyl methacrylate) の真中にアクリル系のゴム成分を入れた化学構造を持っており、これをエポキシ樹脂とブレンドすると、様々な相構造ができることを見出しました。力学特性は、出来上がる高次構造によって同じ量の BCP を入れても異なります。従って、破壊靱性と弾性率を両軸に出来上がる高次構造をプロットすると、必要特性から相構造を選択でき、目的に応じて相構造を設計できることを明らかにしました。

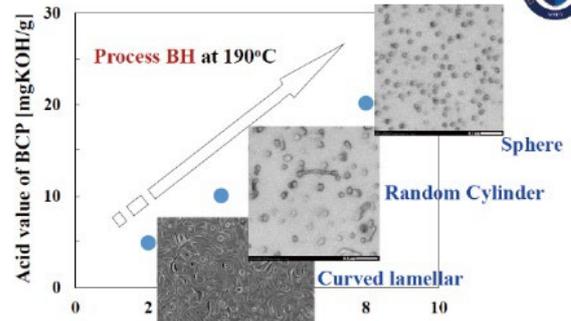
ここまでが助成研究で、硬化系がフェノールに限定されるという課題が残りました。硬化系として他にアミン硬化とか酸無水物などもあります。通常、改質剤はエポキシに最初溶かして、それから硬化剤を入れて硬化させます。しかし、プロセスの順番を変えて、硬化剤のアミンの方に BCP を溶かしてからエポキシに加えた所、ナノ相構造ができることを共同研究企業から来られた社会人ドクター学生が見出しました。塩基性のアミン（液状アミン）に BCP を入れて加熱すると、BCP の酸価が次第に上がります。これは BCP の PMMA のエステルが加水分解されカルボン酸に変わることを示しています。原料は全く同じなのですが、プロセスを逆にすることで、プロセス中、in-situ で官能基ができ、それが硬化剤のアミンと強く相互作用しナノ相構造ができることが分かりました。今までフェノールでしかできなかったものをプロセスの工夫により、もう一つの代表的な硬化剤であるアミンでもできるようになりました。これがここ 2 年位の成果とのこと。更にフェノール硬化でも極最近、新たな発見をしました。フェノール硬化では、反応を促進するために何らかの塩基性触媒を極僅か入れたりしますが、その成分を変えるだけで前述の相構造を制御できることを見出しました。モデル実験により、エポキシマトリックスの構造が触媒の種類により変化し、PMMA との相溶性が変わり、その相溶性の差により、各種のナノ相構造が形成され、破壊靱性も大きく変わることが分かりました。少ない BCP 量で、力学特性と機能性に優れた相構造を有する材料を創出していきたいとのこと。

前述とは目的が異なりますが、エポキシ系の相分離構造を使った導電性接着剤の研究をしています。従来の導電性接着剤はエポキシ樹脂などに銀フィラーを大量に(80wt%程度)に入れています。少ない銀フィラーで同レベルの導電性を出す研究です。共連続の相分離構造を作って片側の相だけに銀フィラーを選択配置させます。カーボンフィラー入り熱可塑性ポリマーブレンドにおける帯電防止材料と発想は似ていますが、反応誘起型相分離法を使う点がエポキシ樹脂ならではです。2成分の均一溶液の中に銀フィラーを入れ、フィラー存在下でエポキシを高分子化する過程で相分離が生じ、一方の相にフィラーが局在化されます。自己組織化ネットワークポリマーナノコンポジットです。FIB で百 nm 間隔で断面を切って観察した動画を見せていただきましたが、確かに銀フィラーは終始エポキシリッチな相に存在し、その相構造が厚さ方向に連続していることが分かりました。銀フィラー量は半分程度で済み、片方の相にエンジニアリングプラスティックのポリエーテルスルホンを使うことで、その連続相の存在により機械的特性も向上します。熱伝導樹脂も同じ考え方で試行中ですが、熱伝導パスの形成は導電パスより原理的に難しいようです。

自己組織的にナノ相構造を形成させる妙味と、先生の常に実用化を念頭にした研究に聞き惚れた訪問でした。（2016年6月9日訪問、技術参与・飯塚）

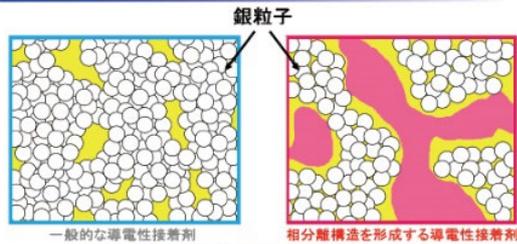


BCP酸価とエポキシポリマーアロイ相構造



エポキシ/BCP組成は元々同じであるが、加熱プロセス条件に応じた酸価の増加(=PMMAブロックへのカルボン酸導入)に伴い、湾曲ラメラ ⇒ ランダムシリンダー ⇒ 球 と ナノ相構造が変化

相分離構造を活かしたエポキシ樹脂系導電性接着剤



【コンセプト】

1. エポキシ系ポリマーアロイによる相分離構造制御
2. 親和性の高い相に銀粒子を選択配置 → 少量銀粒子で導電チャンネル形成