

●反応誘起相分離とフィラー偏在技術を応用した高機能材料の創製

Creation of highly functional materials applying reaction induced phase separation and filler localization technique

宮田 勇悟*、高田 じゅん**
Yuugo Miyata*, Jun Takada**

Key Word : Reaction induced phase separation, Filler localization, Organic-inorganic composite, Thermally conductive resin, Electrically conductive resin, Flexible resin, Cost reduction

1 はじめに

本研究の目的は、反応誘起相分離によって2相に分離したポリマーブレンドの1相だけに無機フィラーを偏在させる技術の確立により、無機物とポリマーの特長を両立する高機能材料を創生することである。

一般にポリマーブレンドは、例えば2成分のポリマー同士を混練操作によって混ぜ合わせることで作られる。ただしほとんどの場合では分子レベルで均一に相溶することはなく、2成分は相分離している。このとき、多量成分が海(連続相)、少量成分が島(孤立相)となる「海島構造」となる。少量成分が島を形成した方がその逆の場合よりも海成分との接触面積が減り、界面自由エネルギーを小さくできるためであり、理論的に考えると自然に起こる相分離と言える。

一方で、片方の成分のポリマーを他成分のモノマーに溶かし、そのモノマーを重合反応することでポリマーブレンドにすることもできる。この過程で、1相(相溶)から2相への相分離が起こる(図1)。このように反応に伴い相分離が進行

反応誘起相分離では多量成分が島を、少量成分が海を形成するという重要な特徴がある(「逆海島構造」、図1)。この特異な相分離構造を形成する機構についてはいまだ明らかにされていない⁴⁾が、少量成分が海(連続相)を形成することには利用価値がある。連続相は、材料全体にネットワークを形成する。よって、その成分が少量であっても材料全体の特性を強く反映させることができる。

また、ポリマーに無機フィラーを充填することで熱伝導性や導電性を付与することは産業利用上しばしば行われるが、大量に充填すると柔軟性などのポリマーらしさが失われてしまう。そこで少量成分の連続相にフィラーを局所的に配置(=偏在、図1)させれば、少量の無機フィラーの添加であっても熱や電気の効率的な伝導経路を作ることができ、しかもポリマーらしさを損なわずに済む(図2)。

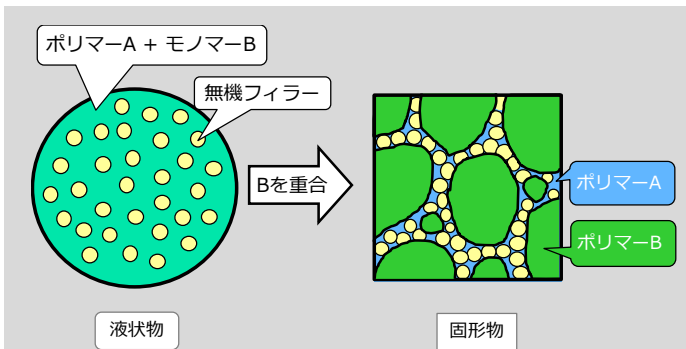


図1 反応誘起相分離とフィラー偏在の概念図

する現象は「反応誘起相分離」と呼ばれ、多くの研究が行われている¹⁻³⁾。反応誘起相分離では液状物を反応させるだけで相分離構造を作ることができ、一般的なポリマーブレンドとは異なり大掛かりな装置を使った混練を必要としないことは一つのメリットとなり得る。

	従来技術 - 1	従来技術 - 2	当社の 目指す技術
構造イメージ			
フィラー量	○少ない	×多い	○少ない
熱/電気伝導性	△	○	○
柔軟性	△	×	○
コスト	△	×	○

図2 有機無機複合材料の特徴イメージ

当社ではこの技術を「熱伝導性絶縁樹脂」「導電性樹脂」に応用することを目指しており、本稿ではそれら開発品を紹介する。

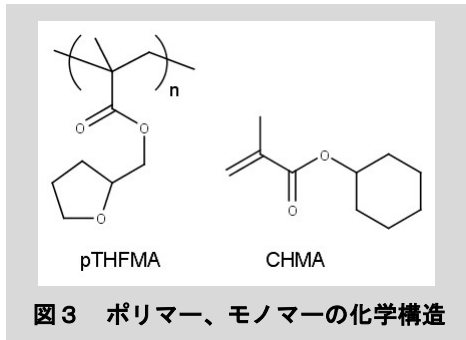
2 熱伝導性絶縁樹脂への展開

2.1 熱伝導性絶縁樹脂の作製例

ポリテトラヒドロフルフリルメタクリレート(自製、 $M_n=14,000$ 、 $M_w=55,000$ 、以下 pTHFMA、図3)、シクロヘキ

* 東亜合成株式会社 R&D総合センター 応用研究所、** 東亜合成株式会社 R&D総合センター 基盤技術研究所
* Applied Research Laboratory, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD., ** Base Technology Center, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD.

シルメタクリレート(東亜合成(株)製、以下 CHMA、**図 3**) を 2 : 8 の重量比で溶解した。これに熱重合開始剤としてパーブチル O (日油(株)製)、熱伝導性



絶縁フィラーとして窒化アルミニウム粉(株トクヤマ製、HF-01(SK) : 直径 1 μm 、球状、熱伝導率 200 W/m \cdot K 程度、以下 AlN) を所定量添加した。これらをボルテックスミキサーでかき混ぜ、得られたペーストを 3 cm \times 3 cm \times 1 mm の型枠に流し込み、上下を PET フィルムで挟んで密閉した。90 $^{\circ}\text{C}$ 1 時間、120 $^{\circ}\text{C}$ 1 時間の加熱重合を実施して『pTHFMA/CHMA=2/8 +AlN』の試料を得た。

比較のため、相分離しない単体ポリマー系としてテトラヒドロフルフリルメタクリレート(和光純薬工業(株)(当時)製、以下 THFMA)に前述と同様にパーブチル O、AlN を添加し、加熱重合して『THFMA 単体+AlN』の試料を得た。

2.2 SEM による相分離構造とフィラー偏在の確認

2 相系『pTHFMA/CHMA=2/8 +AlN 0, 10, 20, 30, 40vol%』および単体ポリマー系『THFMA 単体+AlN 0, 10, 20, 30, 40vol%』の試料を作製し、それぞれをイオンリング(株日立ハイテクノロジーズ製 IM-4000)によって断面出しをして、走査型電子顕微鏡(株日立ハイテクノロジーズ製 S-4800、以下 SEM)で観察した(**図 4**)。

2 相系にフィラーを添加しない場合(0vol%)、海と島との相分離構造が確認された(**図 4 a**)。別途実施した顕微ラマン分光測定(データ非記載)により、海相が THFMA 相、島相が CHMA 相であると同定した。AlN フィラーを添加したと

ころ、AlN を増やすにつれてフィラーの網目状ネットワークの形成が顕著になった(**図 4 b, c, d, e**)。AlN は海島の海側に優先的に配置され、狙い通りに偏在したと言える。THFMA 単体に添加した場合、AlN フィラーは単に均一分散しているだけであり(**図 4 b', c', d', e'**)、反応誘起相分離系(**図 4 b, c, d, e**)と比べて見るとその違いは一目瞭然である。

AlN が海(THFMA 相)に偏在したのは、AlN 最表面と親和性が高いためと推測する。その理由としては例えば、比誘電率の値の近さが考えられる。THFMA の比誘電率は 8.7、CHMA は 4.9 であり(値は誘電率計による当社測定値)、THFMA の方が高い。当社で AlN 以外の無機フィラーとして酸化亜鉛などを添加した場合でも、フィラーは THFMA 相に偏在した。また、各種無機フィラーを pTHFMA/CHMA 以外のいくつかの反応誘起相分離系に添加した場合、より比誘電率が高い方のポリマー相にフィラーが偏在するケースが多かった。これらのことから、多くの場合の無機フィラーまたはその最表面は誘電率の高いポリマーと親和性が高いと考えられる。

2.3 熱伝導性

熱伝導性の指標として、各試料の熱伝導率を測定した(レーザーフラッシュ法を利用)。一例として AlN 添加量が 20vol% の場合、2 相系(反応誘起相分離の系、**図 4 c**)、THFMA 単体系(**図 4 c'**)のいずれも熱伝導率は 0.92 W/m \cdot K と測定された。ただしベースポリマー自体(フィラー 0vol%)の熱伝導率は前者は 0.19 W/m \cdot K、後者は 0.26 W/m \cdot K と、実は後者の THFMA 単体の方が高い。AlN を添加することで熱伝導率を THFMA 単体と同程度まで上げられたことから、反応誘起相分離の優位性が確認できたと言える。金成の経験式⁵⁾に基づいた熱伝導率の予測によれば、フィラー添加量を増やしていてもベースポリマーの熱伝導率

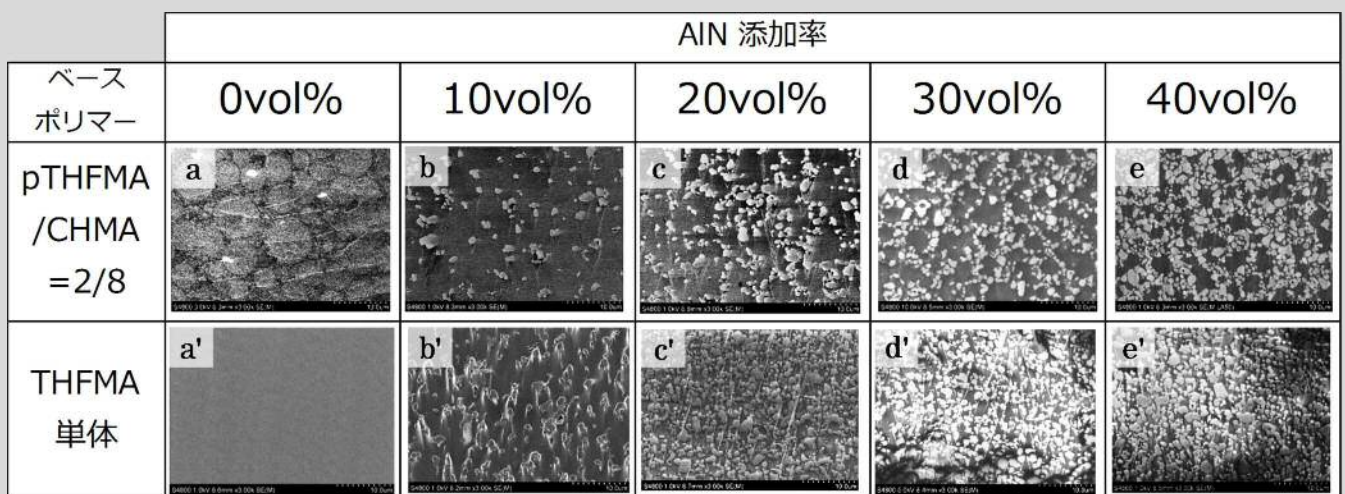


図 4 熱伝導フィラーを添加した複合材料の SEM 像

10 μm

が低いと複合材料の熱伝導率は非常に上がりにくい⁶⁾。このことを考慮に入れても、今回の結果は反応誘起相分離の有用性を示している。

本系では、ポリマー/モノマー溶液とフィラーを混ぜる装置の混合能力の限界から、AlNの添加量は40vol%程度が上限であった。今回、2相系（反応誘起相分離の系）に40vol%添加した場合の熱伝導率は1.9 W/m・Kであった。

3 導電性樹脂への展開

3.1 導電性樹脂の作製例

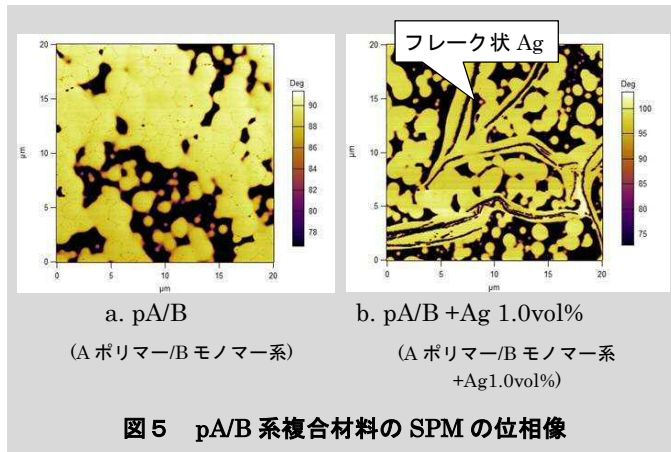
ここでは、原料としたアクリルポリマーをAポリマー（ガラス転移温度20℃）、アクリルモノマーをBモノマー（ガラス転移温度-50℃）と表記する。これらを所定の重量比で溶解した。これに熱重合開始剤としてパーブチルO、導電性フィラーとしてフレーク状の銀粉を所定量添加した。これらを遊星式攪拌機で攪拌し、得られたペーストを3cm×3cm×1mmの型枠に流し込み、上下をPETフィルムで挟んで密閉した。加熱重合を実施し、柔軟性の高い『pA/B+Ag』のシート状試料を得た。

比較のため、相分離しない単体ポリマー系として、上記のAポリマーをBポリマーに替えた以外は全く同じ処方『B単体+Ag』の試料を得た。BモノマーだけでなくBポリマーも添加したのは、液粘度を上昇させてAgの沈降を防ぐためである。

3.2 SPMによる相分離構造とフィラー偏在の確認

Agを含まない『pA/B』およびAgを含む『pA/B+Ag 1.0vol% (9.6wt%)』の試料を作製し、それぞれをウルトラマイクロトム（ライカマイクロシステムズ(株)製 EM FC7）で断面出しをし、走査型プローブ顕微鏡（オックスフォード・インストゥルメンツ(株)製、MFP-3D Infinity、以下SPM）で測定した。

図5にSPMの位相像を示した。暗い部分が位相遅れの小さいAポリマー相、明るい部分が位相遅れの大きいBポリ



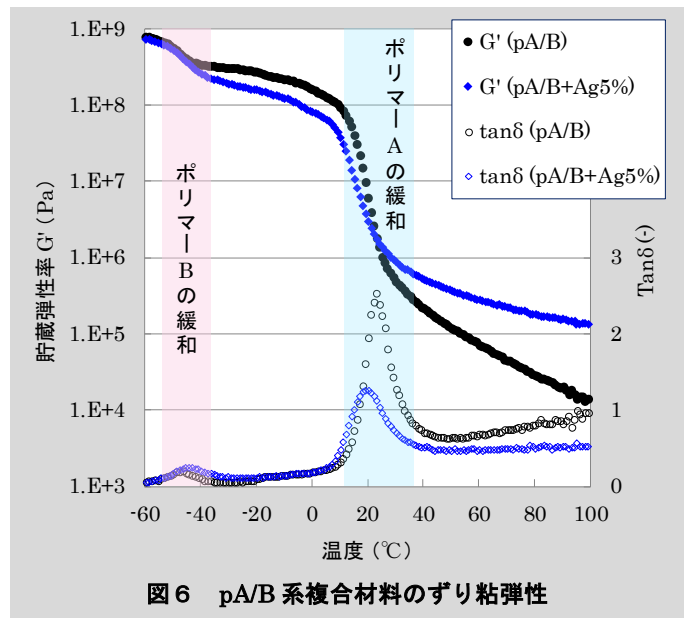
マー相をあらわしている。Aポリマー相の海（連続相）とBポリマー相の島（孤立相）が形成されていることがわかる。

これにAgを添加した場合、AgはBポリマー相に偏在した（図5b）。図中で黒く線に見えるものがAg（フレーク状）である。一般にAg粉末の表面は、分散性を改善したり環境中での硫化を防ぐために脂肪酸で処理されている。一方、AとBとでは後者の方が比誘電率が低い。つまりBポリマー相は脂肪酸の炭化水素鎖と親和性が高いと想像され、これがAgがBポリマー相に偏在する主要原因と考えられる。AgはBポリマー相の島を貫くようなかたちで存在しており、さらにはAg同士が繋がっている様子が見られるため、導電性が良好となりそうな構造となっている（実際の導電性については3.4で述べる）。

本結果は冒頭のコンセプトとは異なり、フィラーが海成分ではなく島成分に偏在したものの、「フィラーが偏在することによりフィラー同士が効率的な接触経路をつくる」という本来成し遂げたいことが達成できた事例である。冒頭のコンセプト通りにするにはAとBのポリマーとモノマーの役割を逆転させればよいと考えられ、別途検討によりそのような構造を作り出せること自体は確認済みである。

3.3 ずり粘弾性

『pA/B』および『pA/B+Ag 5.0vol% (35.6wt%)』の試料を作製し、それぞれをレオメータ（アントンパール社製、physica MCR301）を使ってずり粘弾性を測定した（図6）。



いずれの場合も-50℃付近と20℃付近の2か所にtanδピークが見られた。これらはそれぞれBポリマーとAポリマーのガラス転移温度に相当する。それぞれが別々に観測されたことは、相分離していることに対応する。また、Aポリマーの貯蔵粘弾性G'の緩和の方がBポリマーのそれに比べて

大きいことから、A ポリマーの連続性が高いと言える。これは、A ポリマー相が海を形成しているという SPM 結果と合致する。

Ag フィラーを添加すると (図 6、◆)、フィラーなしの『pA/B』の場合 (図 6、●) と比べて、A ポリマーの G' の緩和量に対する B ポリマーのその比が大きくなった。これは SPM 結果の Ag フィラーが貫通して B ポリマー相の島同士をつなげる様子 (図 5b) に対応していると言える。

3.4 導電性

『pA/B+Ag』および『B 単体+Ag』の Ag 添加量を変えた試料をそれぞれ作製した。導電性は、抵抗率測定器 (株式会社アナリテック製、Loresta-GP MCP-T610) を用い、4 探針法で試料の表面を測定した (図 7)。

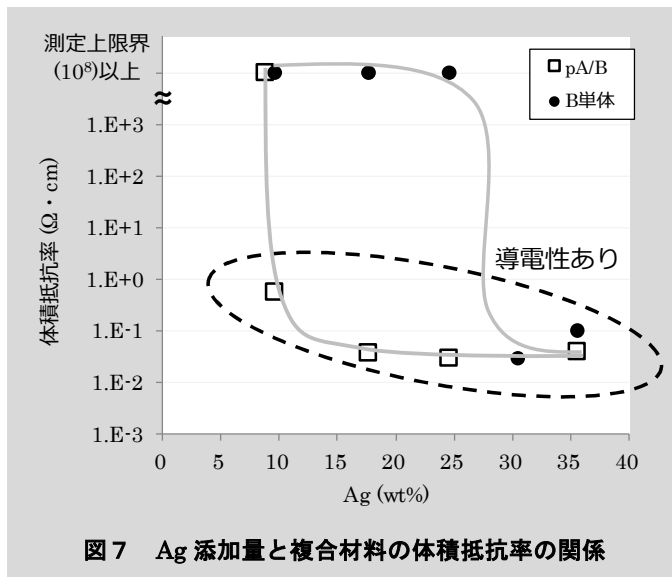


図 7 Ag 添加量と複合材料の体積抵抗率の関係

単体ポリマーの場合は、Ag 添加量が 30wt% を下回ると体積抵抗率が測定の上限界値 ($10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) 以上となり導電しない。それに対して、反応誘起相分離の系 (pA/B) は 10~20wt% でもある程度高い導電性を担保できている。これは前述の SPM の結果のとおり、Ag が偏在したことにより効率的に導電経路を形成したため、単体ポリマーの場合よりも電気が通りやすくなったためと考えられる。以上より、導電性フィラーを利用する場合においても、反応誘起相分離の系の方が単体のポリマーを使う場合よりも優位であることが確認できた。

4 おわりに

反応誘起相分離とフィラー偏在技術の熱伝導性絶縁樹脂および電気伝導樹脂への展開と開発状況について述べた。当技術では、反応誘起相分離の原料ポリマーの種類を変えることで柔軟性やフィラーの偏在先を変えることもできる。本稿で示したものの以外にも様々なポリマー/モノマーの組み合わせ

せにおいて反応誘起相分離が起こることとフィラーが偏在することを確認している。当技術ではアクリレート/メタクリレートポリマーを原料として用いており、その選択の仕方によっては柔軟性、粘接着性、水溶性など様々な物性を付与できる。さらに、やわらかいポリマーを利用する場合には架橋性官能基を導入することで材料全体にゴムのように伸び縮みする性質を付与することも可能である。これらの特長を活かし、高機能材料としての展開を図っていく。

引用文献

- 1) 井上隆, 日本ゴム協会誌, **62**, 555 (1989).
- 2) 田中早苗, 中島康彰, 岸肇, ネットワークポリマー, **33**, 140 (2012).
- 3) 高分子学会編, 扇澤敏明, “高分子基礎科学 One Point 7 構造 I: ポリマーアロイ”, 第 1 版, 共立出版 (2014) pp. 24~27.
- 4) 前掲書, p. 27.
- 5) 金成克彦, 高分子, **26**, 557 (1997).
- 6) 高分子学会編, 竹澤由高, 高橋昭雄, “高分子基礎科学 One Point 4 ネットワークポリマー”, 第 1 版, 共立出版 (2012) pp. 55~56.