

異種高分子をナノ分散・混合する技術

高せん断成形加工による非相溶性高分子ブレンドの高性能化

従来、非相溶性ポリマーのブレンドを機械的に行っても、その分散相のサイズはサブミクロンが限界とされていた。しかし、産総研で開発した「高せん断成形加工法」を用いることにより、分散相のサイズを限界より1桁以上改善したナノ分散構造を世界で初めて実現した。この技術を用いると、異種高分子のブレンドだけでなく、カーボンナノチューブなどの無機分散剤を添加する際にもナノ分散が可能となる。

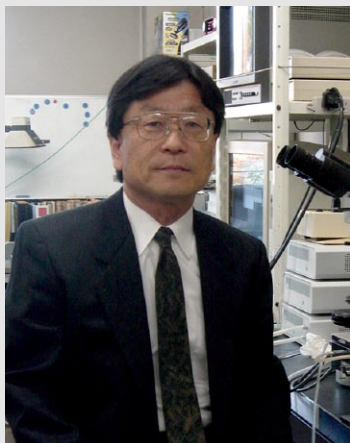
We have developed a new polymer-blending technique with a high-shear flow field without any additives. The technique realized nano-scale dispersion of immiscible polymers. The domain sizes of the dispersed polymer phase are over one order smaller than those prepared using conventional methods. Our technique is also considered to be useful for inorganic dispersants such as carbon nanotubes. As no additive is necessary, the technique is also applicable to medicines and cosmetics.

清水 博 しみず ひろし

shimizu-hiro@aist.go.jp

ナノテクノロジー研究部門
ナノ構造制御マテリアルグループ長
(つくばセンター)

1982年通商産業省繊維高分子材料研究所入所以来、次世代産業基盤技術研究プロジェクト「導電性高分子材料の研究開発」に従事し、ポリマーに電子受容体をドーブした系の電子構造を分光学的に明らかにし、導電機構を解明した。その後、熱刺激脱分極電流法によるポリマーの微細構造評価法を提案し、ガラス転移現象を詳細に解析した。産総研になってからは、高せん断成形加工法を用いたナノ分散高分子ブレンド材料の開発、ナノコンポジット材料の開発に従事している。高せん断成形加工機は、高せん断流動場と動的架橋等反応場を同時に与える手法としても利用できることから、エラストマーなどの創出にも活用していく。今後は、ニーズの明確な企業などとの共同研究を通じて、新規材料の創出から実用化までを目指す。



社会的背景

高分子材料は、広範な産業分野で機能材料や高性能材料として、あるいは基盤材料として利用されている。しかし、産業界の多様なニーズに対して単一の高分子材料では応えることができず、最近ではブレンド、アロイ、コンポジットといった方法での多成分化により材料が作られている。だが、多くの実用的な高分子どうしは分子レベルでは混ざらない(非相溶性)ため、それらを溶融して機械的に混ぜてもすぐに相分離してしまい、その分散相のサイズが数~数十マイクロメートルにもなってしまう。このため、材料物性の向上を期待してブレンドしても、期待される物性は得られないでいた。ブレンドに際して、相容化剤を混合する手法や、高分子末端を界面で反応させて相溶化を図る技術も開発されてきたが、両者ともに技術的な限界があった。

新しく開発した高せん断成形加工法

産総研は非相溶性高分子ブレンド系のナノ分散化を実現するための基盤研究として外部場を加えた状態で“その場”相挙動解析を行う研究を進めてきた。その結果、高せん断流動場を利用すれば非相溶性高分子ブレンドのナノ

分散が実現できると予想した。

われわれが開発した高せん断成形加工機(図1)は、最大スクリュウ回転数3000rpm時に4400sec⁻¹のせん断速度が得られる。また、フィードバック型スクリュウの採用により、混練時間を任意に設定できることを大きな特徴としている。すなわち、試料を高せん断流動状態で長時間滞留させることができるのである。

この装置を用いて非相溶性のポリフッ化ビニリデン(PVDF)とポリアミド11(PA11)とを添加剤を使わずに混合し、直径十~数十nm(ナノメートル:10億分の1メートル)のサイズのPA11相がPVDFマトリクス中に均一に分散しているポリマーブレンドの作製に成功した(図2)。この結果は、従来の非相溶性ポリマーブレンドの機械的混合では、その分散相サイズがサブマイクロオーダーだとされていた限界を1桁以上も上回るものである。

ナノ分散構造による物性の飛躍的向上

このようなナノ分散構造の形成により、物性も飛躍的に向上した。例えば、図3にPVDF/PA11=80/20ブレンド系の応力-ひずみ曲線を示す。曲線aに示されるように、従来法で成形加工し

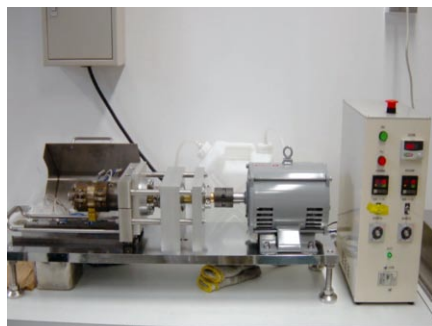


図1 高せん断成形加工機

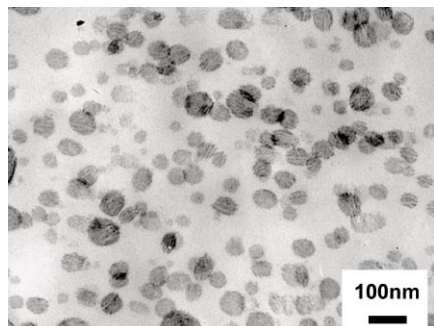


図2 高せん断成形加工により作製したPVDF/PA11ブレンドの電子顕微鏡写真【PVDFマトリクス(写真の白地部分)に直径十~数十nmのPA11(黒く染色された部分)が均一かつ密に混合分散している。】

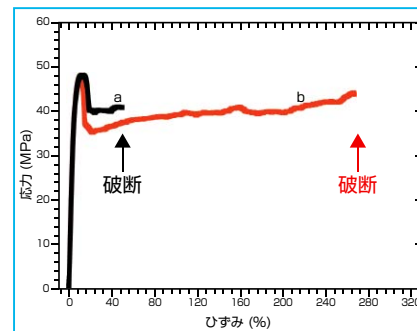


図3 PVDF/PA11 = 80/20ブレンド系の応力-ひずみ曲線

a: 従来法で成形加工したPVDF/PA11ブレンド

b: 高せん断成形法で作製したPVDF/PA11ブレンド

たブレンド試料では伸びが良くない。これに対して、高せん断成形加工法により作製した試料では直径数十nmレベルのPA11相がPVDF中に入り込んでいるため、曲線bで示されるように伸びが著しく改善され、aの5倍以上の伸びを示すことが分かった。

もともとPVDFとPA11はどちらも強誘電性ポリマーなので、ナノ分散構造をもつブレンドには優れた強誘電性が期待される。表1には従来法ならびに高せん断成形加工法によって作製したPVDF/PA11=90/10ブレンドの強誘電性ヒステリシス(D-E曲線)における残留分極値(Pr: 電界E=0のときの電気変位Dの値)を示す。本来、PA11単体のPrはPVDF単体(Pr=76)の半分程度であり、単純に考えればPA11がブレンドされたことにより平均化されて性能が低下してしまうと予想されるが、高せん断成形加工によりナノ分散化したブレンド系ではPVDF単体に匹敵、もしくはそれを凌ぐ性能を示すことが分かった。また、従来法で作製したブレンド試料に比べると、高せん断成形加工法により作製した試料では、3~4倍の残留分極値を示すことが分かった。この違いは、ブレンド試料の加工時にナノ分散構造が形成

されるかどうか起因している。このように、高せん断成形加工法を用いてPVDF/PA11ブレンドを作製すると、ナノ分散構造が形成されるだけでなく、PVDF単体の強誘電性を維持しながらPVDFの大きな短所であった接着性や伸びなどの機械的特性が著しく改善され、新しい高付加価値をもつ材料が得られた。なお、強誘電性の評価は東京理科大学理学部化学科・古川猛夫教授の研究室との共同研究の成果である。

今後の展開

今後、高せん断成形加工法を様々な高分子ブレンド系に適用し、相溶化、ナノブレンド化による新規材料の創出を目指す。また、カーボンナノチューブなどの充填材の分散性を高めるのに高せん断流動場が極めて有効なので、ナノコンジット材料の創製技術としても展開していく。特に、相容化剤などの余分な添加物を使用せずにナノレベルの分散化が図れるため、クリーンで安全な手法として医薬品・化粧品といった製品への展開も目指す。

表1 従来法と高せん断成形加工法により作製したPVDF/PA11=90/10ブレンドの強誘電性ヒステリシスにおける残留分極値の比較

残留分極値	従来法により作製したブレンド試料	高せん断成形加工法により作製したブレンド試料
Pr (mC/m ²)	20~30	75~91

関連情報:

- 共同研究者: 李 勇進(産総研)、井元俊之(井元製作所)、古川猛夫(東京理科大学)
- プレス発表 平成18年7月11日「異種高分子をナノ分散・混合する技術を開発—高せん断成形加工により非相溶性高分子ブレンドを高性能化—」
- 新聞掲載記事等: 化学工業日報、日経産業新聞、日刊工業新聞、フジサンケイビジネスアイ新聞(以上7月12日付)、毎日新聞(7月19日付)、化学工業時報(7月15日付)
- 関連特許: 特開2005-313608「微量型高せん断成形加工機とそれを用いたナノ分散高分子ブレンド押し出し物およびその製造方法」(清水 博・李 勇進・井元俊之)、特願2005-055095「強誘電体フィルム及びその製造方法」(清水 博・李 勇進)
- 参考文献: H. Shimizu, Y. Li, A. Kaito and H. Sano; *Macromolecules*, 38, 7880 (2005)., H. Shimizu, Y. Li, A. Kaito and H. Sano; *J. Nanosci. Nanotech.*, 6, in press (2006)., Y. Li and H. Shimizu; *Eur. Polym. J.*, 42, in press (2006).