表面疎水化処理を用いない無機ナノ粒子の ポリマーへの分散技術

棚 橋 満

Dispersion Technique of Inorganic Nanoparticles without Hydrophobic Modification on Their Surfaces into Polymer

Mitsuru TANAHASHI (Department of Mechanical Systems Engineering, Toyama Prefectural University, 5180 Kurokawa, Imizu, Toyama 939-0398, Japan) tanahashi@pu-toyama.ac.jp

The author and coworkers have proposed a novel blending method for the fabrication of polymer nanocomposites, wherein inorganic nanoparticles without any complicated hydrophobic surface modifications were dispersed through the breakdown of loose agglomerates of their primary particles in each polymeric matrix component. In this article, using the silica/perfluoropolymer and silica/epoxy resin nanocomposites as examples, experimental techniques of the proposed method were explained with the scope of the pre-control of packing structure of spherical primary silica particles as loosely as possible to enable easy breaking down to nano-dispersion level at a blending stage with polymeric matrix components. The strategy for high dispersion of highly thermally conductive hexagonal boron nitride (h-BN) fine particles having a plate-like shape with a high aspect ratio into epoxy resin was also described on the basis of the breakdown of the loose hybridized fillers having a card-house structure pre-formed via heterocoagulation of these h-BN and spherical silica nanoparticles. The experimental results of thermal conductivity of the nanocomposites loading h-BN without surface modifications fabricated by this method suggest that a dispersion of unmodified nanofillers into polymeric matrix might be a potential candidate for useful design criteria to develop innovative polymer nanocomposites superior to conventional ones loading modified nanofillers.

(Received on August 23, 2018)

Key Words : Polymer Nanocomposite, Colloidal Silica, Hexagonal Boron Nitride, Perfluoropolymer, Epoxy Resin, Blending Method, Packing Structure, Surface Modification

1. 緒 言

ナノサイズの無機フィラーがポリマー中で均一に分散したナノコンポジットは、内部に形成されるフィラー／ポリマー母材界面が爆発的に大きな面積となると同時に、隣り合うフィラー同士がナノオーダーの粒子間距離にまで極めて接近した状態で分散・固定化されるため、ミクロンサイズの巨大フィラーとポリマーが複合化されたマクロコンポジットとは大きく異なる材料特性の発現が期待される。一方で、ポリマー系ナノコンポジットの大きな特徴であり、

新機能発現の鍵を握るフィラー／ポリマー母材界面に注目すると、従来型ナノコンポジットにおいては、その主たる調製法がポリマー母材中でのナノフィラーの凝集抑制を目

棚橋 満：富山県立大学工学部機械システム工学科（〒939-0398 富山県射水市黒河5180）准教授。博士（工学）。1999年3月、名古屋大学大学院工学研究科 博士課程後期課程修了。同年4月、名大助手、その後、助教、講師を経て、2018年4月より現職。専門は、材料物理化学、コロイド化学、複合材料工学。

的としたフィラー表面の疎水化処理を伴う¹⁾ ために、フィラーとポリマー母材間に極性差がほとんど存在しない（フィラーとポリマーのぬれが良好で界面付着力が強い）という界面形成を前提とした材料設計方針により開発が進められている現状がある。このようなポリマー母材との付着力が強い表面を有するフィラーが分散した場合には、分散フィラー表面近傍の母材成分のポリマー鎖が強く拘束される界面層領域（バウンドポリマー）が形成されることが知られており²⁾、ナノコンポジットの新たな機能発現を目指した研究開発において、このバウンドポリマーの概念は有用な指針となる。ただし、ナノフィラーの分散性向上を最優先に考えられてきた従来型調製法では、先に述べたようにナノコンポジットの特性を左右するバウンドポリマーを制御（フィラー／ポリマー母材間の界面相互作用を制御）するという発想での材料開発はなされていない。

そこで、著者らの研究グループでは、ナノコンポジット調製プロセスとしてのコストダウンを実現するだけでなく、無機ナノフィラー／ポリマー母材間界面制御という材料設計上の自由度を増すことにも繋がる、フィラー表面の疎水化処理を用いない方法による新規の無機／ポリマー系ナノコンポジットの簡易調製ならびに特性評価に関する基礎研究を実施している。

本稿では、その基礎研究の概要として、まず、ナノコンポジット調製法を解説する。さらに、この調製法により得られるコンポジット中での親水性表面を有した無機ナノフィラーの分散例として、球状の親水性シリカナノ粒子を完全疎水性の含フッ素樹脂や熱硬化性エポキシ樹脂に分散させたナノコンポジット系について結果の一部を紹介する。なお、著者らの研究グループでは、高アスペクト比の粒子形状を有した熱伝導性フィラーである六方晶窒化ホウ素（h-BN）微粒子を対象とし、この微粒子表面に疎水化処理を施さずにポリマー中へ高分散させるナノコンポジット研究にも取り組んでいる。そこで本稿の後半では、このナノコンポジット系の熱伝導特性も含めて、その内容についても言及する。

2. 親水性無機ナノ粒子／ポリマー系ナノコンポジットの調製法

2.1 ポリマー中への親水性無機ナノ粒子の分散戦略

本系ナノコンポジットの調製では、シランカップリング処理等のフィラー表面の疎水化処理を用いずに、疎水性のポリマー母材に対するぬれの悪い親水性表面を維持した状態での無機ナノ粒子の分散・固定化を実現することを前提としている。ところで、ポリマーとの複合化に供するナノフィラーは、一般的に一次粒子単位の分散した状態で存在していることはまれで、多くの場合は一次粒子が寄り集まって構成される二次粒子の形態をとっている。フィラー二

次粒子をポリマーとの複合化のためのブレンド操作において生じる攪拌力だけで一次粒子単位まで容易に解凝集される弱い凝集構造となるよう予め制御しておけば、表面疎水化処理を施さずとも、目的とする無機ナノ粒子／ポリマー系ナノコンポジットが調製できる可能性がある。二次粒子を形成する球状一次粒子の弱い凝集構造について、Rumpf³⁾ が以下のように提案している直径 d_p の等球粒子ランダム充填集合体の引張強度 σ_t の理論式を用いて検討する。 σ_t は、一次粒子間空隙率 ϕ_{vs} 、集合体構成要素としての一次粒子の接触点数の指標で ϕ_{vs} の関数である配位数 $N_c(\phi_{vs})$ 、隣接一次粒子間付着力 F を用いて、

$$\sigma_t = (1 - \phi_{vs}) \cdot \frac{N_c(\phi_{vs})}{\pi d_p^2} \cdot |F| \quad (1)$$

と表される。ここで、 F は集合体を構成する等球粒子のHamaker定数 A_H と“カットオフ”距離 D_0 を用いた van der Waals 力

$$F = -\frac{A_H d_p}{24 D_0^2} \quad (2)$$

である⁴⁾ ので、 σ_t は等球粒子の表面エネルギー $\gamma (= A_H / 24\pi D_0^2)^{5)}$ を用いて、最終的に、

$$\sigma_t = (1 - \phi_{vs}) \cdot \frac{N_c(\phi_{vs})}{\pi d_p^2} \cdot \left| -\frac{A_H d_p}{24 D_0^2} \right| = \frac{(1 - \phi_{vs}) \cdot N_c(\phi_{vs})}{d_p} \cdot \left(\frac{A_H}{24\pi D_0^2} \right) \quad (3)$$

と整理される。式(3)によると、等球粒子のランダム充填集合体の強度は、構成する等球粒子のサイズ d_p に反比例し、表面エネルギー γ に比例することがわかる。この粒子ランダム充填集合体をポリマーとの複合化に供する無機フィラー二次粒子に置き換えて考えれば、二次粒子を構成する無機一次粒子のサイズが小さくなるほど、また、この場合の外界（媒質）に相当するポリマー成分に対するフィラーのぬれが悪い（ γ が増大する）ほど、 σ_t の値は大きくなることが理解される。すなわち、式(3)は、親水性表面を有するナノ粒子が凝集した二次粒子をフィラーとする場合、ポリマー中でのフィラーの解凝集による一次粒子単位分散の実現には困難を伴うという無機ナノ粒子／ポリマー系ナノコンポジット調製における技術課題を表現した数式と捉えることができる。ポリマーとのブレンドによる従来型の複合化技術においてフィラーの親水性表面に対して疎水化改質を施すことは、上式(3)における表面エネルギー（この場合はポリマー成分との界面エネルギー） γ の値の低減によりフィラー解砕強度 σ_t の低下を促す効果がある。さらに、母材となるポリマー成分との引力相互作用も強化されることでポリマー成分とのかくはん操作によって生じるせん断力がフィラー二次粒子に伝達されやすくなる効果も得られ、フィラーの解凝集による分散性を良好にする。

これに対して、著者が提案するポリマー中へのナノフィラー分散技術においては、 γ の低減に代わる σ_t の低減方針として、 γ を除く式(3)の分子を形成する粒子間空隙率 ϕ_{vs} に関する項を制御することを考えた。すなわち、可能な限り ϕ_{vs} を増大する（この場合、 ϕ_{vs} の関数である N_C は小さくなる）ことで σ_t の大幅な低下を促すことをフィラー分散性向上の戦略とした⁶⁾。

2.2 本系ナノコンポジット調製法の概略⁶⁻¹¹⁾

この戦略に基づき考案した本系ナノコンポジットの調製法は、母材となるポリマー成分とのブレンドによる複合化プロセスに先立ち、フィラーそのものをハンドリングする予備プロセスを設けることを最大の特徴としている。この予備プロセスの具体的役割は、フィラーとして用いる無機ナノ粒子の一次粒子凝集塊（二次粒子）をブレンド操作時に容易に解凝集されるよう多数の空隙（一次粒子配列欠陥）が導入されたランダムな弱凝集構造に制御した易解砕性（“壊れやすい”）無機ナノ粒子弱集合体として予め作製しておくフィラー前処理である。

Figure 1には、親水性の球状シリカナノ粒子を無機フィラーとする場合のナノ粒子弱集合体の予備作製プロセスの概略が示されている。このプロセスでは、ナノサイズの球状コロイダルシリカの水分散系（シリカゾル）溶液を出発原料として用いることができる。この溶液にpH調整・無機塩添加操作を施すことで、分散系の不安定化を促し、その後のゾルの加熱濃縮時に液中にて嵩高いコロイダルシリカナノ粒子連珠構造体が形成しやすい溶液環境とする。ゾルの濃縮は80℃程度の弱加熱条件にて徐々に進行させることで、コロイドの凝析現象によるランダム凝集が促される。なお、このゾルの濃縮操作では、粒子のランダム凝集に加えて添加無機塩の結晶化が併発するので、コロイダルシリカナノ粒子の3次元ネットワークに無機塩の析出結晶が混在した粉末状混合物が得られる。この混合物中の微細な無機塩結晶については、シリカナノ粒子のネットワークの粒子間空隙に優先的に析出し結晶成長するので、ゾル濃縮過程におけるシリカナノ粒子の最密充填化を妨げ、粒子間空隙（粒子配列欠陥）をより大きく保持するための鋳型

（テンプレート）の役割も果たす。この塩の結晶は温水浸出により容易に溶出除去されるので、その後の乾燥操作を経て、最終的に粒子間空隙を多数有しつつコロイダルシリカナノ粒子が「弱く」接触した3次元ネットワーク状弱凝集構造に制御された親水性ナノシリカ二次粒子乾燥物を得ることができる。本稿では以降、この乾燥物を（易解砕性）シリカナノ粒子弱集合体、または単にシリカ弱集合体と称する。シリカ弱集合体の予備作製プロセスに続くポリマー成分との複合化については、従来型ブレンド技術をそのまま活用することができる。母材となるポリマーが、熱可塑性樹脂の場合には混練機を用いた溶融混練法により、エポキシ樹脂をはじめとした架橋硬化型樹脂の場合にはこの樹脂のモノマーや有機溶剤でこの樹脂成分を液体化した溶液と混合かくはんする溶液混合法により、それぞれシリカ弱集合体とブレンドすることで種々のポリマーを母材とする親水性シリカ／ポリマー系ナノコンポジットが調製される。

本稿では、第1章でも述べたように、熱可塑性樹脂を母材としたナノコンポジットの代表例として、溶融混練法により調製した親水性シリカ／4フッ化エチレン・パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合樹脂（PFA）系^{8,9)}を、架橋硬化型樹脂を母材としたナノコンポジットの代表例として、溶液混合法により調製した親水性シリカ／エポキシ樹脂系¹¹⁾を対象とし、それぞれのシリカの分散状態を次の第3章で紹介する。なお、前者のナノコンポジット系については、二軸バッチ式混練装置（株式会社東洋精機製作所製・ラボプラストミル[®]、ミキサー：KF70型）にて、所定量のPFAをシリカ弱集合体とともに、ポリマー温度範囲340～370℃、最大ミキサー回転数240 rpmの条件で所定時間溶融混練して調製した。後者のナノコンポジット系については、水酸基が側鎖として導入されたビスフェノールA型の固形エポキシ樹脂を酸無水物硬化剤とともにアセトンに溶解した溶液（ワニス）中に、シリカ弱集合体を所定配合率となるよう添加し、自・公転式遊星かくはん装置を用いて自転800 rpm、公転2,000 rpmの回転数で所定時間混合かくはんすることによりシリカのナノ分散と複合化を図

Figure 1 Process flow illustration for preparation of secondary particles of colloidal silica nanospheres having a packing structure of primary particles as loosely as possible to enable easy breaking down to nano-dispersion level via blending as inorganic fillers with various polymeric matrix components for silica/polymer nanocomposite systems

った。遊星かくはん後のシリカとワニスの混合物を減圧下で加熱してワニス中のアセトン成分を揮発除去しつつエポキシ樹脂の硬化を促して、ナノコンポジットとした。

3. コンポジット中での親水性シリカナノ粒子の分散例

3.1 フィラーとしてのシリカナノ粒子弱集合体の特性

ナノコンポジット調製例の紹介に先立ち、Figure 1のフローに従って作製した代表的なシリカナノ粒子集合体（シリカ二次粒子）乾燥物の一次粒子凝集構造（一次粒子配列状態）を、走査型電子顕微鏡（SEM）写真としてFigure 2に示す。同図（a）は、一次粒子径190 nmの原料シリカゾルに、無機塩としてKBrをゾル水溶液中濃度で2.6 Mに相当する量だけ添加（以降、本稿ではこの塩添加条件を $[KBr] = 2.6 \text{ M}$ と表記する）し、pHを初期値の約9.3から4に調整することでゾル分散系の不安定化を促した後、大気雰囲気下で加熱濃縮乾燥させて作製したシリカナノ粒子集合体の一次粒子凝集構造である。一方同図（b）は、比較試料として、同一の原料シリカゾルに対してpH調整と無機塩添加の両操作を施さずに安定な良分散状態を維持したままゾルを同一条件でゆっくり濃縮乾燥して得られた二次粒子の凝集構造である。原料シリカゾルの不安定化操作を経て得られたシリカナノ粒子集合体の凝集構造（Figure 2（a））は、最密充填に近い規則配列状態（Figure 2（b））と比べて、粒子間に大きな粒子配列欠陥（空隙）を多数有するランダム配列状態となっている。

Figure 2 SEM micrographs showing arrangement structures of colloidal silica nanospheres with primary diameter of 190 nm in two types of agglomerates prepared, respectively, from (a) silica sol solution with pH control and salt addition and from (b) same sol solution without pH control or salt addition

Table 1 Fraction of interparticle void space in packing structure and strength of two types of silica agglomerates with primary diameter of 190 nm prepared, respectively, from silica sol solution with pH control and salt addition and from the same sol solution without pH control or salt addition

Conditions of Silica Sol Solution	Packing Structure	Fraction of Interparticle Void Spaces, $\phi_{vs}/-$	Strength, σ_t / MPa	
			Average	Measured Value Range
with pH control from initial state to 4 and salt addition ($[KBr] = 2.6 \text{ M}$)	Random packing arrangement as shown in Figure 2 (a)	0.45	0.09	0.05 ~ 0.18
without pH control (initial state: pH 9.3) or salt addition ($[KBr] = 0 \text{ M}$)	Nearly close-packing arrangement as shown in Figure 2 (b)	0.34	3.95	1.58 ~ 4.64

Figure 2（a）の一次粒子凝集構造を有するシリカナノ粒子集合体の一次粒子間空隙率 ϕ_{vs} と解砕強度 σ_t を実測して得られた結果を、Figure 2（b）の凝集構造のシリカ二次粒子の場合と比較してTable 1に示す。シリカナノ粒子集合体の一次粒子間空隙率は、水銀圧入ポロシメーターにて測定した細孔分布から算出される特性値であり、この値が大きい程、粒子配列欠陥が多数導入されたよりランダムな粒子配列構造となっていることを意味する。一方、両シリカナノ粒子集合体の解砕強度 σ_t は、(株)島津製作所製・MCT-W500を用いた微小圧縮試験により得られた圧壊荷重 F_0 の実測データを用い、以下の関係式¹²⁾に基づき決定した特性値である。

$$\sigma_t = \frac{2.8F_0}{\pi D} \quad (4)$$

ここで、 D は微小圧縮試験の供試材であるシリカナノ粒子集合体乾燥物、すなわち二次粒子の平均直径である。

Table 1の結果は、Figure 2（a）、（b）のSEM写真で示された一次粒子配列状態の違いを反映しており、原料シリカゾル分散系の不安定化操作により、シリカナノ粒子集合体の一次粒子間空隙率が増加し、解砕強度が大幅に（1オーダー以上）低下している。この結果は、式（1）や式（3）で表されるRumpfの粒子充填集合体の強度理論式³⁾の関係、すなわち、 ϕ_{vs} が増加し N_c が低減すると σ_t が低値となることを支持するものである。このように、原料として用いる無機ナノ粒子の水分散型コロイド溶液の安定性を適正に制御（分散系の不安定化）することにより、解砕強度が最小となるよう制御された易解砕性無機ナノ粒子弱集合体の作製が可能である。

3.2 親水性シリカ／PFA系ナノコンポジットのシリカ分散状態^{8, 9)}

シリカナノ粒子弱集合体の特性評価の結果、解砕強度の大幅な低下が確認されたFigure 2（a）のシリカナノ粒子弱集合体を用い、PFAと複合化して得られた2.8 vol%のシリカ体積配合率（ $V_f = 0.028$ ）のコンポジットのシリカ分散性をFigure 3（a）に電子顕微鏡観察結果（（a-1）図および（a-2）図）として示す。Figure 3（a-1）のSEM写真は、コンポジットを凍結破断して得られた破断面を観察した結果であるが、破断面作製の際に観察試料が若干変形することが避けられず、シリカナノ粒子の分布状態の観察

結果にこの影響が反映される可能性がある。一方、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察に供する試料については、ミクロトームにより薄膜にスライスして観察面を作製するため、SEM観察試料の場合よりは溶融混練法により調製されたナノコンポジット内部のシリカ分布状態を維持することができる。そこで、同一ナノコンポジットに対してTEM観察も実施したところ、Figure 3 (a-2) の結果が得られた。Figure 3 (a-1), (a-2) に示される作製方法が異なる観察面の電子顕微鏡写真で示されたシリカ分散性は概ね同等であり、親水性シリカに対するぬれ性が極めて悪い完全疎水性ポリマーの代表例であるPFAが母材成分であるにもかかわらず、シリカ弱集合体が完全に解凝集され親水性表面を有する球状コロイダルシリカが一次粒子単位で均一に分散したことが確認された。なお、Figure 3 (b) は、同図 (a) と同じシリカ配合率ならびに混練条件にて、最密充填に近い規則配列状態のシリカ集合体 (Figure 2 (b)) をPFAと複合化した際のコンポジットのシリカ分散性を観察したSEM写真である。こちらについては、一次粒子が強固に凝集したシリカ集合体を用いたために完全に解凝集されずにPFA母材中にミクロンサイズの凝集体として残存する結果となった。

Figure 3 SEM or TEM micrographs of selected areas of silica/PFA composites fabricated, respectively, by melt-compounding PFA with 2.8 vol% silica agglomerates with two different types of packing structures ((a-1), (a-2) loose silica agglomerate, and (b) silica agglomerate with nearly close-packing arrangement)

The bright spots in the circles in SEM micrograph (a-1) are examples of isolated primary colloidal silica particles on the fracture surface of the composite. The dark spots in TEM micrograph (a-2) are isolated primary colloidal silica particles in the composite sheet and the brighter area is the PFA matrix phase. The lumps of primary colloidal silica particles in the squares in SEM micrograph (b) are examples of unbroken silica agglomerates remained in the PFA matrix phase.

Figure 2 (a) の一次粒子配列構造のシリカナノ粒子弱集合体凝集体の配合率を増加した場合のPFA母材中でのシリカ分散状態をSEM観察したところ、シリカ配合率を最大27 vol% ($V_f = 0.27$) まで増加させた高充填条件でも、Figure 3 (a-1), (a-2) と同様に、シリカ弱集合体が完全に解凝集され、親水性表面を有する球状コロイダルシリカの一次粒子単位での均一分散が達成された⁹⁾。

なお、PFA以外の熱可塑性樹脂を母材とした場合にも、Figure 2 (a) のシリカナノ粒子弱集合体をフィラーとして用いることにより、親水性表面を有した状態のままで一次粒子単位分散が達成されたシリカ/ポリマー系ナノコンポジットが調製可能である^{7,8,10)}。

3.3 親水性シリカ/エポキシ樹脂系ナノコンポジットのシリカ分散状態¹¹⁾

Figure 2 (a) のシリカナノ粒子弱集合体を用いて5.5 vol%の体積配合率 ($V_f = 0.055$) の条件で調製したシリカ/エポキシ樹脂系コンポジットのシリカ分散性を、Figure 4にSEM写真として示す。このSEM観察結果から、複合化するポリマー成分が著しく低粘性液体状態であり、ブレンダー操作によるせん断力が溶融混練法ほど作用しない溶液混合法においても、親水性表面を有するシリカナノ粒子弱集合体が完全に解凝集され、一次粒子単位分散が達成された。

このように本ナノシリカ分散技術は、3.2節で記したようにさまざまな熱可塑性樹脂はもちろんのこと、架橋硬化型樹脂を母材とするナノコンポジットを調製する場合にも適用可能な高い汎用性を有するが、高汎用性のほかにも以下の特徴を併せ持っている。

- シランカップリング剤等の表面改質剤を取り扱うナノシリカ表面の疎水化処理が不要であるので、この処理に伴う製造コストを削減可能となる。
- 表面改質剤の混入によるポリマー母材へのダメージ、す

Figure 4 SEM micrograph of a selected area of silica/epoxy resin nanocomposite fabricated by mixing epoxy solution with 5.5 vol% loose silica agglomerates

The dark spots in this micrograph are isolated primary colloidal silica particles in the nanocomposite sample and the brighter area is the epoxy resin matrix phase.

なわちポリマー系ナノコンポジットとしての性能低下を引き起こす可能性を排除できる。さらに改質剤の混入がないので、その分、フィラーとしてのナノシリカをより高配合率となる条件にて複合化（高充填化）できる。

●熱可塑性樹脂の成形加工プロセスの一要素技術として通常用いられる溶融混練を基盤としているので、ポリマーメーカー既存の設備・プロセス・ノウハウをそのまま活かすことができ、量産化や大型製品の製造にも適している。

●ポリマーと複合化する前の段階では、フィラーとしてのシリカナノ粒子を比較的大きなミクロンサイズの二次粒子として取り扱えるので、ナノリスク（近年懸念されているナノ材料の毒性や健康被害、作業環境の問題）の回避が可能となり、ハンドリングが安全かつ容易である。そして、著者が最も注目している特徴が、

●フィラーとなるナノ粒子とポリマー母材の界面の活性度を著しく低下させるという側面もあるフィラーの表面疎水化処理が不要であるので、コンポジット全体に形成される広大なナノフィラーとポリマー間の界面にシランカップリング層が形成されない状態のままで分散・固定化された新規のナノコンポジットが調製される。すなわち、従来技術の延長線上にない機能・特性を発現する革新型ナノコンポジットを創出できる可能性がある。

という点である。ただし、この開発技術の分散戦略上の課題もある。それは、無機ナノフィラーの一次粒子形状がここまで紹介してきたコロイダルシリカのような球状である場合には、隣接する一次粒子は“点”接触の状態で二次粒子を形成させることができるものの、一次粒子が高アスペクト比の形状となると、粒子間の接触が“点”から“面”へと移り変わるので、大きな一次粒子間空隙を有する弱凝集構造の二次粒子を形成させることは難しくなるということである。たとえば、熱伝導性コンポジットの創製を考えた場合には、高熱伝導性の板状h-BN微粒子がフィラー候補の一つとなる。この場合、板状h-BN一次粒子の“面”接触を極力抑制したカードハウス構造の二次粒子を形成させることができれば、球状シリカの場合と同じようにポリマー中への一次粒子単位での分散が達成される可能性が高いが、このような構造の二次粒子の形成は技術的に難しいといわざるを得ない。そこで著者らの研究グループでは、高アスペクト比の板状h-BN微粒子と球状のコロイダルナノシリカをポリマーとブレンドする前に、予め複合化しておくことでカードハウス構造に近い状態の二次粒子とするハイブリッドナノフィラー（後掲のFigure 5参照のこと）を作製し、これをポリマー成分とブレンドするナノコンポジットの調製にも取り組んでいる¹³⁾。

そこで次の第4章では、この取り組みの一例として、高熱伝導性板状h-BN微粒子と球状コロイダルナノシリカの

ハイブリッドフィラーをエポキシ樹脂中へ分散させたコンポジットの調製に関する研究について、従来型の表面改質処理が施されたフィラーが分散したナノコンポジット系とは異なる熱伝導特性が得られるかという点に焦点を当てて概説する。

4. ポリマー中への熱伝導性板状h-BN微粒子の分散技術への応用展開¹³⁾

4.1 (h-BN + シリカ) ハイブリッドフィラーの予備作製とエポキシ樹脂との複合化

Figure 5に示されるようなh-BN一次粒子がカードハウス構造に近い凝集構造を有する球状コロイダルシリカとのハイブリッドフィラーの形成には、第3章と同一の一次粒子径190 nmのコロイダルシリカと一次粒子の面方向の寸法が数百nmの板状h-BNの混合コロイド水溶液を用いたヘテロ凝集法を採用した。ところで、コロイダルシリカは表面全体にわたって水酸基が導入されているのに対し、h-BN一次粒子は、面内を除く側面にのみ極性官能基が導入されていると予想される。したがって、各々の粒子が水中に存在する場合には、粒子表面に導入された極性基にお

Figure 5 Schematic illustrations showing (a) the surface functional groups of h-BN fine particles and (b) a targeted card-house-like structure of loose hybridized fillers prepared via heterocoagulation of h-BN particles with a plate-like shape and spherical silica nanoparticles

Figure 6 Effect of pH condition on zeta potentials of aqueous solutions of dispersion systems of colloidal silica with primary diameter of 190 nm and h-BN fine particles with a plate-like shape

けるプロトンの脱着に応じた帯電状態となる。水中でのシリカとh-BNの両粒子間に作用する静電引力を利用したヘテロ凝集においては、h-BN一次粒子の側面のみが球状シリカとの吸着サイトとなる。

用いたコロイダルシリカとh-BNの水中でのゼータ電位をFigure 6に示すが、両粒子が異符号での帯電状態となるpH 4の条件に混合コロイド溶液を調整することでヘテロ凝集が促される。この溶液をおよそ80℃に加熱しゆっくり蒸発させて、(h-BN+シリカ) ハイブリッドフィラーの乾燥物を得ることができる。

このハイブリッドフィラーを2.2節で述べたブレンド操作と同じ方法でエポキシ樹脂との複合化を図り、表面疎水化処理を用いずにh-BN微粒子を高分散させた(h-BN+シリカ)/エポキシ樹脂系ナノコンポジットを調製した。

4.2 (h-BN+シリカ)/エポキシ樹脂系ナノコンポジットの熱伝導特性

調製した(h-BN+シリカ)/エポキシ樹脂系ナノコンポジットの熱伝導特性の評価例として、熱伝導率をレーザーフラッシュ法にて測定した結果をFigure 7に示す。h-BNとシリカが体積比で1:1あるいは9:1の配合条件とした2種類のハイブリッドフィラーを用いて、それぞれ $V_f = 0.25$ の条件で調製したエポキシ樹脂系ナノコンポジットの熱伝導率の実測値が示されている。

2種類の配合条件の(h-BN+シリカ)ハイブリッドフィラーとの複合化により調製されたエポキシ樹脂系ナノコンポジットの熱伝導率はいずれも、フィラー無添加エポキシ樹脂母材のみの場合と比較して大幅に増加している。ただし両ナノコンポジットの熱伝導率には明確な差異があ

り、全フィラー体積配合率は同一であっても、高熱伝導性のh-BNがより多く複合化されたナノコンポジットの方が優れた熱伝導性を有している。一方、比較データとして同図中に示されている3.2節にて紹介した一次粒子径190 nmの親水性シリカナノ粒子弱集合体をエポキシ樹脂と $V_f = 0.25$ の条件で複合化させることで得られた親水性シリカ/エポキシ樹脂系ナノコンポジットについては、熱伝導率の大幅な増加は認められない。したがって、エポキシ樹脂の熱伝導性の向上に対するナノシリカとの複合化の寄与は、h-BN微粒子との複合化のそれと比べてきわめて小さい。

最後に、この熱伝導率測定結果を踏まえ、本調製法の大きな特徴であるフィラーとの複合化の際にシランカップリング剤等の改質剤による表面疎水化処理を施さないことが、最終的に得られるナノコンポジットの熱伝導性に及ぼす影響について検討を試みる。本系ナノコンポジットでは、ナノシリカによる熱伝導率増加効果は小さいので、この特性の評価に際し本系をh-BN/エポキシ樹脂系とみなして差し支えない。たとえば、h-BNとシリカの体積比が9:1のハイブリッドフィラーを $V_f = 0.25$ の条件でエポキシ樹脂と複合化した場合の本系ナノコンポジットの熱伝導率は、コンポジット全体に対して22.5 vol% ($V_f = 0.225$)に相当する量の表面改質未処理のh-BN微粒子をエポキシ樹脂中に高分散させたナノコンポジットの熱伝導率と同程度であると推測される。このように表面未改質h-BN/エポキシ樹脂系と近似した本系ナノコンポジットの熱伝導率を、ミクロンサイズとナノサイズの大きさの異なるシランカップリング処理済みBNフィラーを本系ナノコンポジットと同じくランダム配向状態でエポキシ樹脂と複合化したコンポジットの熱伝導率をレーザーフラッシュ法にて評価した既往研究の結果と比較する。この既往研究では、 $V_f = 0.225$ となるようにBNフィラーと複合化することにより、エポキシ樹脂の熱伝導率は3.5倍程度に増加する結果が得られている¹⁴⁾。一方、フィラー表面の疎水化処理を施さずに調製した本系ナノコンポジットでは、BNフィラーとしての V_f が同一の条件(Figure 7の一番右端の黒塗り棒グラフで示される条件)の場合、エポキシ樹脂の熱伝導率の14倍以上の値にまで達している。このような高熱伝導性フィラーとして表面非改質および表面の疎水化改質済みh-BNを用いることによるコンポジット内での熱伝導現象の差異やこの現象へのh-BN複合効果の違いについてはさらに詳細な検討を要するものの、h-BNフィラーとエポキシ樹脂母相間界面のシランカップリング層の形成の有無がこれに何らかに関与している可能性も示唆される興味深い結果である。

このように、フィラー表面の表面改質処理を必要としないポリマー中へのフィラー分散技術は、これまでになく機能・特性を発現する新規ポリマー系ナノコンポジットの創

Figure 7 Thermal conductivities of (h-BN + silica)/epoxy resin nanocomposites fabricated by mixing epoxy solution with 25 vol% loose hybridized fillers of h-BN and silica, compared to epoxy resin without silica addition and silica/epoxy resin nanocomposite fabricated with 25 vol% loose silica agglomerates

製が期待される高いポテンシャルを有している。

5. 結 言

本稿では、無機フィラー分散技術として従来採用されてきたナノフィラー表面の疎水化処理を用いなくともフィラーのナノレベルでの高分散を実現する新たな無機ナノ粒子／ポリマー系ナノコンポジット調製法について解説した。この調製法は、本稿で紹介したシリカ／PFA系やシリカ／エポキシ樹脂系、ならびに異種ナノ粒子のハイブリッドフィラーとの複合化の研究例としての（h-BN＋シリカ）／エポキシ樹脂系に限定されるものでなく、ゴム材料を母材とした場合も含むさまざまなポリマー系ナノコンポジットにおいて、親水性表面のまま無機ナノ粒子の分散・固定化を達成することが原理的に可能である。この調製法は、煩雑なフィラー表面疎水化処理を用いないことによるコストダウンに繋がる実用技術としての長所を有しているだけでなく、分散無機ナノ粒子がポリマー母材とのぬれの悪い親水性表面を有していることを利点と捉えて、ナノフィラーと母材ポリマー間に形成される界面相互作用を能動的に活用した新たなポリマー系ナノコンポジットの創製技術としても期待される。本稿の誌面の都合上、この調製法により得られたナノコンポジットの特性としては、h-BN微粒子の高分散によるナノコンポジットの熱伝導性の評価結果の一部のみの言及にとどめたが、著者らの研究グループでは、この調製法により得られた種々の親水性シリカ／ポリマー系ナノコンポジットの熱特性¹¹⁾や力学特性^{15, 16)}

についても評価解析に取り組んでいる。これらの特性の詳細については各参考文献^{11, 15, 16)}を参照されたい。

References

- 1) 永田員也 接着の技術 1997, 48, 54.
- 2) 相馬勲 複合材料とフィラー；フィラー研究会編；シーエムシー出版：東京，2004；pp 17-19.
- 3) Rumpf, H. *Chem. Ing. Tech.* 1970, 42, 538.
- 4) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed.; Academic Press: Burlington, MA, 2011; pp 254-256.
- 5) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed.; Academic Press: Burlington, MA, 2011; pp 275-280.
- 6) 棚橋満；富田竜也；長坂章秀；浅井一輝 粉体工学会誌 2014, 51, 142.
- 7) Tanahashi, M.; Hirose, M.; Lee, J.-C.; Takeda, K. *Polym. Adv. Technol.* 2006, 17, 981.
- 8) 渡邊佑典；棚橋満；武田邦彦 高分子論文集 2006, 63, 737.
- 9) Tanahashi, M.; Hirose, M.; Watanabe, Y.; Lee, J.-C.; Takeda, K. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007, 7, 2433.
- 10) 棚橋満；渡邊佑典；藤澤敏治 材料 2009, 58, 408.
- 11) 棚橋満 第1章 第6節 エポキシ樹脂の低熱膨張化ならびに耐熱性向上を目指した親水性シリカ／エポキシ樹脂系ナノコンポジットの簡易調製. In 高耐熱樹脂の開発事例集；技術情報協会：東京，2018；pp 49-59.
- 12) 平松良雄；岡行俊；木山秀郎 日本鉱業会誌 1965, 81, 1024.
- 13) 上田康平；棚橋満 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集，2017；p 11.
- 14) Zhu, B. L.; Ma, J.; Wu, J. Yung, K. C.; Xie, C. S. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 118, 2754-2764.
- 15) Tanahashi, M.; Watanabe, Y.; Lee, J.-C.; Takeda, K.; Fujisawa, T. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009, 9, 539.
- 16) 棚橋満 第2章 1 ポリプロピレン／親水性シリカ系ナノコンポジットの簡易調製法と機械的特性. In ポリマーナノコンポジットの開発と分析技術；岡本正巳監修；シーエムシー出版：東京，2016；pp 37-52.

*

*

*

*

*