ポリマーブレンドの相分離と機能発現—反応誘起型相分解

井上 隆

Takashi Inoue, 東京工業大学工学部

1. はじめに

航空機に用いられているジュラルミンは、スピノーダル分解初期の析出現象を巧みに利用した合金であることが、ごく最近になって明らかにされている。高分子系でも相図を有する混合系が数多く見い出され、相分解に関する体系的研究が進んでいる。青銅器以来の長年の歴史を有する金属材料と高分子の間に材料組織学的な接点が生れつつある¹⁾。一方、ブロック・グラフト共重合体は合成化学的発想から生れた高分子系に特有なアロイである。ポリマーアロイの特徴の一つとして、金属組織学と合成化学を組み合わせることがあげられる。この組み合わせによる材料設計は今後の魅力ある課題である。その展開を期して本稿では化学反応が誘起する相分解について述べることにする。皮肉にも、ジュラルミンがこの反応誘起型相分解物によって代替されようとしている。

2. 等温スピノーダル分解

図1bはPES(ポリエーテルスルホン)/アミラド型エポキシ(Ar-E)混合系の低温溶解型相図である³⁾。この混合系で、例えばいったん低温(T_1)の一相領域で均一溶液をつくったのち、これを二相領域の温度(T_2)に急昇温し、そこで等温熱処理すると、系は共存組成(ϕ' , ϕ'')を目標として相分解(脱混合)を開始する。発生する濃度ゆらぎの波長がしだいに単色化していく。すなわち一定の波長 Λ_m をもつようになる。これによって両相がともに連続して規則正しく(周期 Λ_m)絡み合った相分離構造(図2)が形成される。この様式の相分解をスピノーダル分解(SD)とよんでいる。SDの後期過程では、図2の構造が自己相似的に粗大化し、やがて連続性が失われて粒子分散系となる(図6参照)。この等温スピノーダル分解物の応用について文献1)を参照していただきたい。

3. 多成分系熱硬化性樹脂の硬化と構造形成

図3のPES/エポキシ(diglycidyl ether of bisphenol A)混合系⁷⁾に硬化剤を添加して熱処理すると、初期過程での状態変化として、エポキシの分子量増大に基づく(i)臨界点LCSTの低下、すなわち二相領域の拡大、および(ii) T_g の上昇が考えられる。例えば図3の組成 ϕ の溶液を T_{cure} で硬化させると、反応初期では依然として均一溶液であるが、反応の進行とともに系は二相領域に突入しSDが始まるであろう。SDが進行していく間に硬化反応も続行する。やがてエポキシ rich 領域で網目が形成されるか、あるいはPES rich 領域の組成が T_g 曲線に接近してガラス化することによって相分離は減速し、やがて停止するであろう。その後もエポキシは硬化を続けるであろう。実際に硬化過程を光散乱法で観察すると、図4のようにSDに特徴的な光散乱プロファイルの経時変化がみられる。散乱ピークは図2の Λ_m をブラッグ距離として現われる。ピーク角度は570秒以降は一定となる。構造の粗大化が停止したことを意味する。硬化物のSEM写真を図5に示す。挿入図のように粒径のそろったエポキシ樹脂の球形ドメインが互いに連結し合っ

井上 隆
東京工業大学工学部
有機材料工学科
(152 東京都目黒区
大岡山2-12-1)
助教授、工博
写真右

1971年京大大学院博士課程修了。1971年～1981年日本合成ゴム(株)勤務、1973年～1974年 Michigan Molecular Institute 研究員、1981年より東工大助教授。専門は多成分系高分子の構造・物性、＜趣味＞テニス、ゴルフ

Materials Design in Polymer Alloys by Reaction-Induced Phase Decomposition

(a) AXE/PES²⁾ (b) Ar-E/PES³⁾ (c) DGBA/PEI⁴⁾ (d) DGBA/NBR^{5),6)}
 AXE=acrylamide epoxy, Ar-E=*m-bis* (*m*-glycidylphenyl) phthalamide, PES=polyethersulfone,
 DGBA=diglycidyl ether of bisphenol-A, PEI=polyetherimide (Ultem®), NBR=liquid nitrile rubber
 図 1 エポキシ化合物/線状ポリマー混合系の相図^{2)~6)}

図 2 変調構造の二次元的模式図と単位胞

エポキシ/PES/DDM=100/30/26, 硬化温度 140°C
 図 4 硬化過程での光散乱プロファイル経時変化⁷⁾

図 3 DGBA/PES 混合系の相図および硬化にともなう相図と T_g の変化 (模式的)⁷⁾

PES 50 phr, 200°C×0.5 h 硬化
 図 5 エポキシ/PES 混合系の熱硬化物 (SEM)⁷⁾

図 6 連結粒子構造に至る相分離過程 (概念図)⁷⁾

形成による連続性保持 (d), 界面張力による球形化 (d→e), あるいは連続性喪失 (a→b) 後の肥大化 (c→e) によって (e) に至るであろう。このシナリオに基づけば、相分離速度と反応速度の大小関係で硬化物の構造周期 Λ_m は制御されるはずである。すなわち、小さな Λ_m に固定しようと思えば、速い反応によって SD 初期の構造を固定すればよい。事実、硬化温度や昇温プログラムの選定により Λ_m を $0.2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の幅で制御できる⁷⁾。

図1の他のエポキシ化合物/熱可塑性ポリマー混合系においても類似の構造形成が観察されている。図1dのように ATBN (アミン末端液状ニトリルゴム)/エポキシ混合系は高温溶解型の相図を有し、臨界点 UCST が低温に位置しているの、高活性硬化剤 Versamid® を用いて低温 Q で硬化でき、図5と同様の連結粒子構造とすることができる⁵⁾。これに対して CTBN (カルボキシ末端液状ニトリルゴム)/エポキシ系では類似の構造物にすることができず、硬化物は孤立した球形のゴムドメイン構造となる⁹⁾。これは本系の UCST が高温に位置しているの、分子移動度の小さい状況下での硬化が実現できないためである。

硬化過程での光散乱プロファイルの経時変化はいつも図4のように広角側に散乱極大が出現しその極大角 θ_m が小角側に移動しながら散乱強度 I を増していくとは限らない。CTBN 系では θ_m が一定のまま I が増大する⁶⁾。この硬化過程を TBA (Tortional Braid Analysis) による剛性率や DSC によるエポキシ反応率の経時変化を追跡してみると、 θ_m 一定下での I (θ_m) の増大はゲル化による粒子の位置決めが完了したのちの相分解の進行ではなく、通常のゆらぎの成長・粗大化が抑制された形での SD であることが判明している。また CTBN 系を極めてゆっくりと硬化させると、反応後期に広角側に第2の散乱極大が出現する。この硬化物を TEM 観察すると大きな球形ドメインの間に一まわり小さな粒子が配列された bimodal 分布がみられる⁹⁾。

以上のような反応誘起型相分解が確認された混合系として図1以外に、ポリオキシメチレン/ノボラック樹脂系やポリ酢酸ビニル/ビスフェノール系⁸⁾ などがある。

4. 反応誘起型相分解の計算機シミュレーション

以上、LCST 型ならびに UCST 型相図を有する混合系のいずれにおいても、化学反応が相分解を誘起する様式で構造形成がなされることを述べてきた。図3で論じたように、硬化過程は熱力学的な過冷却度 ΔT , すなわち硬化温度と臨界点 (UCST, LCST) の

図7 UCST 型相図と連続的な過冷却度の増加⁹⁾

差、の連続的な増大過程を意味する。このように ΔT が経時変化していく状況下で果たして等過冷却下 (ΔT 一定) での SD と同様に図2のような規則正しい構造形成がなされるのであろうか。SD の線形理論によれば ΔT が大きいほど短い Λ_m になるはずである。反応によって二相領域に突入した直後の低 ΔT 下で長い Λ_m のゆらぎが発生し、その後の反応の進行によって高 ΔT となった際には、もとの長い Λ_m のゆらぎに短い Λ_m のゆらぎが重ねられるのであろうか。あるいは長いゆらぎを消し去ったあとで新しく短い Λ_m のゆらぎができてあがるのであろうか。この疑問に答えるには、図7の矢印のような ΔT の連続的増大を伴う相分解における濃度ゆらぎの時間発展を計算機シミュレーションすればよい。

シミュレーション結果を図8に示す⁹⁾。ここでの計算は Cahn-Hilliard 型の非線形拡散方程式¹⁰⁾ を用い、まず図7の A 点でしばらく等温相分解させたのち、一定速度 ($0.6^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$, $3^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$) で連続的に ΔT を増加させてある。 ΔT の増大速度の大小を問わず、 $\Delta T = 300 \text{ K}$ 程度に至るまで、ゆらぎの波長はほぼ一定に保たれる。 ΔT 増大速度が大きい場合 (M) には $\Delta T = 440 \text{ K}$ までこの状況が続く。この間 ΔT の増大は波形を角形化させ¹¹⁾、波長の増大を阻止している。前述の CTBN 系の θ_m 一定下での I (θ_m) の増大がこれに対応していると考えられる*。

ΔT 増大が遅い場合 (S) には、 $\Delta T = 350 \text{ K}$ 程度になると短波長化が始まる。S4 や S5 にプロファイルは前述の第2の散乱極大の出現、すなわち bimodal 粒径分布に対応していると考えられる。さらに遅ければ、等過冷却下での SD と同様に波長は連続的に増大

* 非相溶な異種高分子を共通溶媒に溶かして溶媒成膜する過程でも同様のことが観察されている¹²⁾。

濃度(縦軸) vs. 距離(横軸: スケールバー 1 μm)
図 8 過冷却度が連続的に増大する状況下での相分解⁹⁾

エポキシ/アミン末端ポリイミド/DDS
図 9 CFRP 用マトリックス樹脂の SEM 写真¹³⁾

する。これは図 4 の実験系に対応していると考えられる。いずれにしても図 8 で注目すべきは、 ΔT の増大が波長の単調増大を抑制していることである。結果的に、 $\Lambda_m = 100 \mu\text{m}$ といった巨視的な相分離には至らず、 $1 \mu\text{m}$ 前後のミクロ相分離状態で固定されるわけである。ここに化学反応による ΔT の増大 (chemical quench) が相分離寸法の一方的な増加を阻止するという巧妙な仕掛けがあると理解される。

5. 構造と物性

連結粒子構造を有する PES 変性エポキシ樹脂ははく離強度・せん断接着強度ともに優れた接着剤となりうる⁷⁾。連結粒子構造を有する ATBN 変性エポキシ樹脂は、孤立球形ドメイン構造のそれよりも優れた制振特性を示す⁵⁾。図 9 のポリイミド変性エポキシ樹脂は CFRP (カーボン繊維補強プラスチック) 用マトリックス樹脂として優れた特性を示し、航空機用素材としての採用が決まっている¹³⁾。正に図 6 d を想起させる二相構造であり、これが SD によって形成されることも最近確認されている。耐熱性の高いエポキシ樹脂に対しては、CTBN などによるゴムの補強が効果的でなく、ゴムに代って PES や PEI などの熱可塑性樹脂による靱性向上の研究が活発に行われはじめている。これら熱硬化—熱可塑混合系の構造と物性に関する体系的研究が望まれる。

6. おわりに

以上、多成分系エポキシ樹脂を中心に熱硬化反応にともなう chemical quench 下での SD による構造形成について述べてきた。熱硬化に限らず光架橋・光硬化¹⁴⁾ についても事情は同じであろう。また 20 年余前から論じられてきた HIPS (ハイインパクトポリスチレン) 製造時の相反転やサラム構造形成についても、

この反応誘起型相分解の観点でみなおす時期にきているようにも思われる。また最近、緒方らによりポリアリレート溶液中での *p*-アミノ安息香酸の重縮合の研究がなされている¹⁵⁾。反応誘起型相分解により補強材を自前で系中に調整するという意味での in-situ formed micro-composite 合成法として注目される。これらラジカル重合や重縮合に限らずさまざまな重合方法による反応誘起型相分解を利用した材料設計に関する新展開が期待される。

文 献

- 1) 井上 隆, 市原祥次: ポリマーアロイ, 共立出版 (1988)
- 2) H. Yamamoto, T. Inoue: *Polym. Prepr., Jpn.*, **40**(3): 793 (1991)
- 3) T. Fukui, Y. Nanbu, T. Endo, T. Inoue: *ibid.*, **39**(3), 770 (1990)
- 4) H. Yamamoto, T. Inoue (未発表データ)
- 5) K. Yamanaka, T. Takagi, T. Inoue: *Polymer*, **30**, 1839 (1989)
- 6) K. Yamanaka, T. Inoue: *J. Mater. Sci.*, **25**, 241 (1990)
- 7) K. Yamanaka, T. Inoue: *Polymer*, **30**, 622 (1989)
- 8) G. Nakamura, B.S. Kim, T. Inoue: *Polym. Prepr., Jpn.*, **39**(10), 3557 (1990)
- 9) T. Ohnaga, T. Inoue: (未発表)
- 10) T. Ohnaga, T. Inoue: *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **27**, 1675 (1989)
- 11) T. Ohnaga, J. Maruta, T. Inoue: *Polymer*, **30**, 1845 (1989)
- 12) T. Inoue, T. Ougizawa, O. Yasuda, K. Miyasaka: *Macromol.*, **18**, 2089 (1985)
- 13) K. Kishi, H. Odagiri, K. Tobukuro: 3rd Europ. Polymer Blends, Cambridge, July 24~26, 1990, p.A8
- 14) Q.T. Cong, T. Nagaki, T. Nakagawa, O. Yano, T. Soen: *Macromol.*, **22**, 2720 (1989)
- 15) N. Ogata, K. Sanui, H. Itaya: *Polymer J.*, **22**(2) (1990)