ポリマーブレンド・アロイ

扇 澤 敏 明*

1. はじめに

ポリマーブレンド・アロイの研究・開発における主題は、今でも相分離構造の制御により所期の物性、つまり意図した物性を有する材料を得ることにある。そのためには、まずどのような構造であればどのような物性が発現するのかといった相関とその発現メカニズムを知る必要がある。それを達成するために、どのような混合系を選択し、どのようにその構造を制御するのか、そしてその構造をどのように測定・解析するのかといったことが重要となる。もちろん、混合系の1成分あるいはそれ以上の成分が決まった上で、他方の成分を選択し構造制御を行う必要がある場合もある。このことは、ポリマーアロイという言葉が使われるようになった1980年前後から40年近く経った今でもそしてこれからも変わらない。

ポリマーブレンド・アロイの技術的な流れが前々回の10周年記念号に掲載されている¹⁾。そこでは、いくつかの世代に分けている。しかし、2000年代に入り、ナノテクノロジーという言葉が声高に叫ばれるようになって、ポリマーブレンド・アロイの成熟期に至っており、何とか世代と命名する状況に無いように思える。ポリマーブレンド・アロイにおけるナノレベルの構造制御はまさにナノテクノロジーであり、切り離して考えるべきものではないが、この分野での大学の研究者数など影響を受けたことは否めない。もちろん、個々のポリマーブレンド系における高性能化・高機能化の追求は、今でも企業において活発に行われている。しかし、なかなか学術論文等にその内容が出てこないのが、詳細を知ることができないのが残念ではある(学術論文数自身はそれほど減ってはいないであろう)。朗報なのは、21世紀に入った当初ポリマーブレンド・アロイに関する成書の発刊がぱたりと見られなくなったが、最近また発刊されるようになってきていることである²⁾⁻⁷⁾。

毎年、プラスチック成形加工学会誌のNo.7に研究総覧が掲載されている。その中に、「ポリマーブレンド」に関する項目⁸⁾があり、ほぼ2年毎に著者が変わり、いろいろと視点が変わって面白い。視点の違いの重要性を実感するが、この10年間は企業からの執筆者がおらず、企業目線

でのポリマーブレンド・アロイの流れについても知りたいのは筆者だけではないであろう。

本稿は、最近10年間のこの分野の研究・技術について、筆者の観点から見た現状と今後への展望ということでご容赦願いたい。

2. 相溶性(相図)の基礎

ポリマーブレンドの相溶性および相図は、本分野における最も基本的なものの一つであるが、研究面での進歩という意味ではあまり見られない領域である。1940年代に混合系の自由エネルギーを示したFlory-Hugginsの式⁹⁾が提出され、1960年代に状態方程式理論に基づく混合の自由エネルギーの式¹⁰⁾が提案された。以後も新しい状態方程式理論の提案などが(少しずつではあるが)行われているが、相溶性については今でもFlory-Huggins式の相互作用パラメータ(χ パラメータ)を用いて、多くの場合議論されている。コンビナトリアルエントロピー以外のすべての寄与を χ パラメータの中に組み込めば、話が簡単になるからでもある。しかし、実際には正確に χ の値を評価することが難しく、逆に言えば、評価した χ の値が本当に正しいのかも検証する方法がないため、これほど重要なパラメータであるにもかかわらず、うまく活用されているとは言いがたい(χ に単位が無いのも問題である)。

西川らは、研究総覧(2013, 2014)¹¹⁾にあるように、X線CTを用いて、相図の共存組成を測定することにより χ の値を評価している(ある意味、筋の良い評価法と言えるであろう)。しかし、彼らも言っているように、 χ に重合度依存性が存在したり、 χ の温度依存性がシンプルな式に当てはまらないといったことが出てくる。理論に問題があるのか、実際の系がより複雑な挙動を示すのかが理由なのだろう。

とにかく、 χ の値がもっと活用できるものとなって欲しい。それには、より精度の高い測定法の開発や、新規ポリマーブレンド等でデータが測定・提供されることが必要であり、よりふさわしい理論の構築も含め今後に期待したい。

3. ポリマーブレンドと人工知能(AI)

多種類のポリマーが存在することから、それらの組み合わせであるポリマーブレンドのペアの数は、かなりになる。これらの情報を得て効率的に材料開発に役立てようとする

* Ougizawa, Toshiaki
東京工業大学 物質理工学院
東京都目黒区大岡山 2 12 1 S 8 33 (〒152 8552)
2018 4 22 受理

と、データベースの構築・活用が欠かせない。ポリマーブレンドにおいても、二十年以上前からデータベースの構築がなされている。例えば、ポリマーアロイ設計支援システム PALSAR(株三菱総研)が 1990 年代に開発されている¹²⁾。その後、ポリマーブレンドのデータベースを含む PoLyInfo が、当時の科学技術振興事業団 (JST) で開発され、現在は国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) に移管され、現在に至っている (HP を見ると、現在ポリマーブレンドのデータとして 1795 件 (2017/09/27) となっている¹³⁾。ソフトマテリアル統合シミュレーションシステムである OCTA 8.2 β では、機械学習に対応したライブラリを搭載し適用できるようになり¹⁴⁾、ポリマーブレンド系にも適用される日も近いと考えられる。

ポリマーブレンドは、やみくもに 2 つあるいはそれ以上のポリマー対を混ぜても所期の性能が得られない。それゆえ、過去にどのようなポリマーブレンド系に対してどのような研究が行われたのかを調査することが重要であり、結果としてその方が材料開発・研究にとって近道である。しかもポリマーブレンドに関する学術論文はそれなりに多いので、データベースの重要性は高い。問題は、それらの論文が現在も玉石混淆であり、同じブレンド系であっても結果のばらつきが大きいことである。一例を示すと、リアクティブブレンドにおいて、片方のポリマーに反応性基としてエポキシ基を付けたものがどのようなポリマーとどれくらい反応して、グラフト共重合体をどの程度形成するかといったことに関して、大きなばらつきがある。また、学術論文ではうまくいかなかった事例を掲載することが稀であることから、成功例に偏るのも無理はないが、判断を誤る可能性が増えてしまう。それゆえ、不成功例となるデータも必要であり、どのようにして収集するかが問題となる。さらに、機械学習などに関する知的財産に関する法整備なども必要となってくる。

マテリアルズ・インフォマティクスを用いて物質・材料の設計を効率化し、その性質や機能を制御する因子を突き止めることが叫ばれているが、上記の理由からポリマーブレンドにおいては、現状ではまだまだ先が遠いと感じる。それゆえ、AI を用いることにおいても、ビッグデータと呼べるほどの蓄積もなく、データの偏りや信頼性といった問題がある。しかし、これから大いに活用が期待されるものであり、研究データの示し方なども含めて、考えていかなければならない。これからの進展を期待したい。

4. 構造制御技術の展開

ポリマーブレンドにおける所期の物性発現のために、どのように構造 (相分離、界面、結晶等) を制御していくかが、本分野の中心的な研究課題となる。もちろん、どのような構造がどのような物性を発現するか、その物性に対してどのような構造が最適かなど、構造・物性相関がある程度わかっていた上で構造を制御する方が良い。非相溶系であっても相溶性が比較的に悪くないブレンド系では、相容化剤を用いず、単純な混練によって分散状態が良くそのまま実用材料に供されているものもあるが、多くのブレンド系ではより高度な構造制御が必要となる。

ここでは、熱可塑性エラストマー (Thermoplastic Elastomer: TPE) の一種である動的架橋型熱可塑性エラストマー (Thermoplastic Vulcanizate: TPV) における構造と物性との関係や、リアクティブブレンド、反応誘起型相分解について取り上げる。

4.1 熱可塑性エラストマー (TPE)

TPE は、室温においてゴム弾性を示すが、高温では熔融し流動するため、熱可塑性樹脂のように成形加工が可能となる。そのためには、基本的にハードな領域とソフトな領域を有していることから、ブロック共重合体やポリマーブレンドといった多成分系 (ポリマーアロイ) である場合が多い。架橋工程がいらぬことや、通常のプラスチックと同様の成形加工方法を用いることができ再成形できることから省プロセスである。それゆえ、最近かなり多くの用途展開が図られており、そのため種類も多数開発されている。例えば、ブロック共重合体では、図 1 に示すように、スチレンブロックをハードな領域とし、ゴムであるブタジエンブロックをソフトな領域とした SBS などがあり、プラスチックの改質等にも用いられている。また、TPE の一つである TPV は、プラスチックとゴムからなるポリマーブレンドであり、熔融混練時にゴムを架橋することによって得られ、図 2 に示すようにプラスチックのマトリックス中に架橋ゴム粒子が微分散した海・島構造を持つことが知られている。TPV は室温においてゴム弾性を示すのに対し、高温ではマトリックスであるプラスチックが熔融し流動するため、架橋ゴムと比べて成形が容易で射出成形および再成形が可能であるという特徴を有することから、非常に有用な材料であり広く用いられている。一般に、ポリマーブレンドではマトリックス相の物性が支配的となるにもかかわらず、マトリックスがプラスチックである TPV は、延伸時に明確な降伏点を示さず応力を除くと元の形状

図1 ブロック共重合体タイプ TPE (SBS) の構造

図2 TPV(動的架橋による熱可塑性エラストマー)の構造

図3 TPV (PP/EPDM 系) における試料全体のひずみに対する代表的ないくつかのゴム粒子の周長の変化¹⁶⁾

に戻り、低いヤング率を持つなど、ゴムと同様の挙動を示すことから、非常に興味深い材料であり、その研究・開発が増えてきている。2017の研究総覧には、TPVの研究動向が示されている¹⁵⁾。

しかし、そのゴム弾性発現メカニズムについては未だに明らかになっていない。ここでは、ポリプロピレン(PP)/エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)系のTPVについて、原子間力顕微鏡(AFM)により各延伸倍率における試料の相分離構造の定点観察を行い、その結果をもとにTPVの変形機構に基づくゴム弾性発現メカニズムについて筆者らが検討した結果を示す¹⁶⁾。延伸時におけるマトリクスであるPP相の挙動の詳細を検討するために、ゴム粒子の周長に注目したところ、図3に示すように、試料全体のひずみが30%程度を境にして周長ひずみの挙動が大きく変化するものと、一部ではあるがほとんど変化しないものがあった。マトリクスのどの部分が変化するかを明らかにするために、図4は、試料全体を50%延伸した際の隣接ゴム粒子壁間距離のひずみ量を延伸前の粒子壁間距離に対してプロットしたものである。ゴム粒子の極方向に位置するPP相($\theta < 45^\circ$)がほとんど変形しておらず、赤道方向に位置するPP相($\theta > 45^\circ$)が主として変形していたが、そのうちの壁間距離の小さいものほど大きく変形していた(赤丸の範囲)。つまり、マトリクスプラスチックは壁間距離が小さいものほど、そして引張方向と垂直な方向に位置するものほど変化量が大きくなる傾向が見られた。つまり、変形しやすい領域については、低ひ

図4 TPV (PP/EPDM 系) における初期のゴム粒子壁間距離とその延伸後(50%)の変化¹⁶⁾

ずみ範囲においてゴム粒子周りのPP相が弾性的に変形するのに対し、高ひずみ範囲ではゴムの赤道方向にあるプラスチックが塑性変形を起こして変形し、変形回復時には、ゴムの収縮力によって戻ると考えられる。

このように、TPVにおけるゴム弾性発現機構としてもっともらしい説明が提案され、どのような分散構造が適しているかといった点がある程度明らかにされたが、まだまだわかっていない点が多い。このPP/EPDM系は、相溶性が比較的悪くないポリマーブレンドであり、構造制御の観点からも比較的容易な系であると考えられる。より耐熱性の高いTPV、ガスバリア性の高いTPVや生分解性樹脂を用いたTPVなどより高性能・高機能な材料に展開する場合、相溶性がかなり悪いポリマーどうしからなる系においてもTPVとしての物性を発現させる必要がある。この場合、単純な溶融混練では分散ゴム粒子径が小さくならないことや界面接着性の低下など、克服すべき課題が多くなる。つまり、より高度な構造制御を行う必要が生じ、リアクティブブレンド等を併用せねばならないなど、難易度が高くなる。ナノ・ミクロ・マクロな構造と物性との相関を知り、物性発現機構を理解した上で、高度な構造制御をブレンド技術により達成しなければならない。ポリマーブレンドの構造制御技術を駆使して、それらを克服することによって他のポリマーブレンドに適用し、幅広く展開していくことが今後期待される。

4.2 リアクティブブレンド

非相溶系ブレンドの溶融混練によって最終的に得られる粒子径については、マトリクスの粘度 η_m とせん断速度の積であるせん断応力と界面張力 σ の釣り合いで決まるという考え方から、過去に以下の式が提案されている¹⁷⁾

$$D = \frac{4\sigma}{\eta_m \dot{\gamma}} \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{\pm 0.84} \quad (1)$$

この式は、界面張力つまり相溶性、せん断力、粘度(比)が相分離構造を決める重要因子であることを示している。この他の重要因子として、混合組成がある。もちろん、リアクティブブレンドのように、混練中に両高分子からなる共重合体を形成させて相容化剤として働かせる場合はこの式

に従わないこともままある¹⁸⁾。最近の傾向としては、より成分の多い系を用いた構造制御が行われており、より複雑になっている¹⁹⁾。

それゆえ、リアクティブブレンドでは相分離構造制御においてブレンド系個別の対応が要求される場合が多い。最近では、企業においてかなり高度な構造制御事例があるが、それらの情報はほとんど学術論文に掲載されず公開されない。現在までに多くの成功事例が積みあがってきているはずであるが、それが共通の認識として活かされないのは残念である。

4.3 反応誘起型相分離

2つのポリマーどうしの相溶性が悪いと、単純に混合しても期待される物性を示すポリマーブレンドが得られない場合がほとんどである。しかし、非相溶なポリマーどうしであっても、片方のポリマーをそのモノマーにすると、高分子溶液のように混合のエントロピー効果で混ざることがある。そして、そのモノマーを重合することにより、相分離が誘起され、ポリマーブレンドとなる。これを重合誘起型相分離あるいは反応誘起型相分離と呼ぶ。通常の温度を変化させて1相領域から2相領域へ突入させた場合に起こる相分離と異なる点がいくつか存在する。一つは、図5に示すように重合に伴い相図の位置が変化し続けるために過冷却度も変化(ΔT_1 , ΔT_2)し続ける。それにともない、相分離の進行が抑制されることである。例えば、反応系(epoxy/PS)と非反応系(PVME/PS)におけるスピノーダル分解時の換算された波数(Q_m)と換算された時間(τ)のプロットを図6に示すが、明らかに反応系の相分離の進

行が抑制されているのがわかる²⁰⁾。スピノーダル分解の初期過程における相分離構造の波数が過冷却度に依存することが理論的にも実験的にも明らかにされているが、過冷却度が大きいほど小さな構造となるため、過冷却度が増大し続けると粗大化が抑制されるのである。もう一つは、重合成分が多量であってもドメインを形成する場合が多いことである。これらの二点は、構造制御の観点からも興味深い。しかし、二つめの多量成分がドメインとなる機構については未だに明らかとなっていない。通常重合成分は重合前に粘度が低く、ポリマー成分は粘度が高いため、粘弾性的な非対称性により粘弾性相分離によるものとの説明がなされたが、その検証はきちんとはなされてはいない。スピノーダル分解により形成された共連続構造が粗大化する場合、高粘度成分が早く動けず、取り残されてマトリックスのままとなるといった説明がなされているが、重合誘起型相分離においても同様なものであろうか。筆者らは、重合成分の方が粘度が大きな系においても、ドメインとなる場合があることを明らかにした²¹⁾。粘度以外の物性変化が影響している可能性がある。筆者らは、重合に伴う体積収縮が関係していると考えている。もしマトリックスである重合成分が収縮すると、体積変化しない分散ドメイン成分が圧縮力を受ける。重合成分が分散ドメインであれば体積収縮したとしても体積収縮しないマトリックス成分は流動できるので体積収縮せずすむ。それゆえ、重合成分が多量成分であっても体積収縮するために分散ドメインを形成すると考えられる²²⁾。しかし、直接的な証拠が得られておらず、そこを明らかにする必要がある。この他にも、原因がある可能性があり、より詳細な検討が必要である。

5. 生分解性樹脂の高性能化

非石油由来、例えばバイオマス由来の原料を一部あるいはほとんどを用いて合成されたポリマーの使用量が増えている。ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレートといった石油由来の高分子の一部の原料をバイオマス原料に代えたものや、ポリ乳酸や熱可塑性スターチのようにバイオマス原料のみから作製されたものなど多種多様である。特に、ほぼバイオマス原料のみで作製されたポリマーの多くは、生分解性を有しており、環境負荷の低減効果大きい。しかし、これらは、石油由来のポリマーと比べて物性面で劣っている場合が多く、実用材料として使うには、多くの問題点が存在する。それゆえ、ポリマーブレンド・アロイにより、その克服が広く行われており、この10年でもそれが見られた。例えば、タイでは、国主導で生分解性樹脂の高性能化に取り組む姿勢を示しており、多くの大学等で研究が進められている。

6. おわりに

以上、つまみ食いの(手前味噌の感だけではあるが)筆者の観点からいくつかの事例の現状と展望を紹介した。この10年を見ると、ポリマーブレンドにおいて、画期的な機能や性能の出現が難しくなるとともに、興味ある現象もなかなか出現しにくくなっていると感じられる。しかし、ここで述べたように地道ではあるが、高機能化・高性能化・現象の解明において着実に多くのことが進展してきた

図5 相図の変化にともなう過冷却度の変化

図6 相分離構造の時間変化(Q_m vs τ プロット)²⁰⁾

と言える．これには，ナノレベルの構造の制御や解析，またシミュレーションによる解析といった面での進展が大きく寄与しており，これらが相互に連携を図りながら発展していけば今後に大きな期待が持てる．また，人工知能の利用が材料開発・研究にどのようにかわってくるのかを見てみたい．次の10年が楽しみである．

参 考 文 献

- 1) 今井昭夫：成形加工，11，267(1999)
- 2) “ナノポリマーアロイの相溶化と混練条件の最適化”，技術情報協会(2010)
- 3) 秋山三郎：“エッセンシャルポリマーアロイ”，シーエムシー(2012)
- 4) 高分子ナノテクノロジーハンドブック 最新ポリマーABC 技術を中心として (西敏夫編)，エヌティーエス(2014)
- 5) 扇澤敏明：高分子基礎科学 One Point 7 ポリマーアロイ”，共立出版(2014)
- 6) Utracki, L. A., Wilkie, C. A. (Eds.): Polymer Blends Handbook, Springer(2014)
- 7) 第三・第四世代ポリマーアロイの設計・制御・相容化技術(今井昭夫監修)，S&T 出版(2106)
- 8) 仙波健：成形加工，20(7)，409(2008)，西辻祥太郎，ibid，21(7)，389(2009)，西辻祥太郎，ibid，22(7)，366(2010)，大阪昇，ibid，23(7)，421(2011)，大阪昇，ibid，24(7)，393(2012)，西川幸宏，高橋雅興，ibid，25(7)，331(2013)，西川幸宏，ibid，26(7)，334(2014)，竹下宏樹，ibid，27(7)，280(2015)，竹下宏樹，ibid，28(7)，279(2016)，久保山敬一，ibid，29(7)，249(2017)
- 9) Flory, P. J.: *J. Chem. Phys.*, 10, 51(1942)
- 10) Flory, P. J., Orwoll R. A. and Vrij, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3507(1964)
- 11) 西川幸宏，高橋雅興：成形加工，25(7)，331(2013)，西川幸宏，ibid，26(7)，334(2014)
- 12) 長阪匡介：日本ゴム協会誌，68，891(1995)
- 13) <http://polymer.nims.go.jp/>
- 14) 森田裕史：SPRING 8 材料構造の解析に役立つ計算科学研究会(第4回)(2017年9月11日)資料
- 15) 久保山敬一：成形加工，29(7)，249(2017)
- 16) Ougizawa, T.: A - 24, IRC 2016, Kokura(2016)
- 17) Wu, S.: *Polym. Eng. Sci.*, 27, 335(1987)
- 18) Charoensirisomboon, P., Chiba T., Solomko, S. L., Inoue, T. and Weber, M.: *Polymer*, 40, 6803(1999)
- 19) 例えば Hashima, K., Nishitsuji, S. and Inoue, T.: *Polymer*, 51, 3934(2010)
- 20) Kobayashi, S., Nomura, K. and Ougizawa, T.: *J. Macromol. Sci., Part B.*, 55, 229(2016)
- 21) Ono, S., Isago, H. and Ougizawa, T.: *Polym. Prep. Jpn.*, 57, 3122(2008)
- 22) Ougizawa, T. and Inoue, T.: “Polymer Blends Handbook” Chapter 8, Springer(2014)