

博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

	HIROSE Takehito
氏名	廣瀬 威仁
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博 甲 第 66 号
学位授与	令和 6 年 3 月 23 日
学位授与条件	学位規程第 3 条第 3 項該当
論文題目	ナノ粒子分散制御によるエラストマー材料の高機能化に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 福森 健三 ¹ (審査委員) 教授 山田 英介 ¹ 教授 小林 雄一 ¹ 客員教授 鈴木 登美子 ²

論文内容の要旨

ナノ粒子分散制御によるエラストマー材料の高機能化に関する研究

近年の自動車産業における取り組むべき大きな技術課題の一つに、資源循環型社会構築に向けた自動車材料のマテリアルリサイクル推進が挙げられる。自動車部品を構成する各種材料の中で、高分子材料を主要成分とする有機物は、鉄、アルミなどの金属類に比べて再利用あるいは再資源化が不十分であり、使用済み自動車から有価物や適正処理対象物を分離・回収した後の最終残渣(約 25%)に相当する Automobile Shredder Residue: (ASR) の約 70%を占めている。この ASR の主成分なる高分子材料の内、熱溶解・再成形不可の三次元網目構造をもつ架橋ゴム、熱硬化性樹脂等の架橋高分子はマテリアルリサイクルが困難な材料と位置づけられている。特に架橋ゴムは使用量が多く、タイヤを初めとするボディシーリングゴム (ウェザーストリップ: WS)、配管系ゴム、防振ゴム等の各種ゴム部品に使用されている。タイヤ以外のゴムとして約 50%を占めるエチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) から成る WS 部品は、架橋ゴムと同様なゴム弾性を示し、かつ易リサイクル性の特徴をもつ熱可塑性エラストマー (TPE) への置換が着実に進められる

傾向にあり、WS 用動的架橋(D-)TPE は約 80vol%の架橋ゴム相 (機能: ゴム弾性) が熱可塑性樹脂連続相 (機能: 弾性率・強度・成形性) 中に分散した特異な相分離構造を有する。D-TPE の適用拡大には、架橋ゴムとの比較にて系の力学物性向上が大きな技術課題の一つに挙げられる。実用ゴムは一般に適用部品の性能に応じてカーボンブラック (CB) のような補強粒子が数十 vol%配合され、一方 TPE における架橋ゴム分散相は未補強の状態にあるため、CB 配合による系の物性向上が期待できるが、実際には TPE 中の架橋ゴム相への CB 分散は様々な技術要因で対応困難な状況にある。

本研究では、ポリプロピレン (PP: 熱可塑性樹脂) 連続相と架橋ゴム (EPDM) 分散相から成るポリマーブレンドベースの PP/EPDM 系 D-TPE の力学物性向上に資する独自のナノ粒子 (フィラー) の分散制御技術の確立を目的とした。本論文では、D-TPE における未補強の架橋ゴム相の強化に重点を置き、系の相分離構造を利用した、少量 (数 vol%) 添加で高い補強効果が発揮されるカーボンナノチューブ (CNT: ナノフィラー) の架橋ゴム分散相への選択的分散 (局在化)・制御手法の確立により得られた研究成果をまとめた。以下に論文の構成と各

1 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

2 愛知工業大学 大学院工学研究科 (豊田市)

章の概要を示す。

第1章は、研究の背景、目的および方法と本論文の構成を示した。

第2章は、PP/EPDM系D-TPEについて、架橋EPDM相の強化をねらいとしたMWCNTのEPDM相への選択分散を可能とするため、MWCNT表面が構成ポリマーと親和性の高い物質でコートされた各種表面コートMWCNTを検討し、EPDM相との親和性の高い流動パラフィンコート系(Par-)MWCNTの添加系について、走査プローブ顕微鏡(SPM)観察により架橋EPDM相へのMWCNTの局在化を確認し、またMWCNT 1~2vol%を添加した各D-TPEの引張試験時に最も高い破壊特性値(破壊真応力、破壊伸長比)が得られることを示した。これにより、Par-MWCNTを用いたD-TPE中の架橋EPDM相へのMWCNTの選択的分散および補強効果を実現する手法がPP/EPDM系D-TPEの力学物性向上に有効であることを明らかにした。

第3章は、第2章で確立したEPDMとの親和性が高いPar-MWCNTを用いたMWCNTの分散制御手法に基づくPP/EPDM系D-TPEについて、系の力学物性の更なる向上を実現するために必要な構造制御因子を示した。過酸化剤との反応によりPP-EPDM界面の反応相容化作用を有するジメタクリル酸亜鉛(ZDMA)配合が寄与するD-TPE中の架橋EPDM分散相の微細化(μm オーダー \rightarrow 100nmオーダー)および架橋EPDM分散相内での直径数十nmのナノ粒子形成、Par-MWCNTが寄与するMWCNTの架橋EPDM分散相への選択的および独立分散等の各構造制御因子の組合せにより、PP/EPDM系D-TPEの弾性率(1.5倍以上)および破壊応力値(4倍)の大幅向上がMWCNT添加量0.5vol%(適正值)で達成されることを明らかにした。

第4章は、第3章で得られたZDMA配合PP/EPDM系D-TPEにおける相分離構造制御とMWCNTの分散制御に基づく系の補強・高次構造形成メカニズム解析として、キーとなるZDMAと過酸化剤との反応に伴うZDMAの構造変化について、放射光X線を利用したZnを対象元素とするX線吸収微細構造(XAFS)スペクトル測定によるZnの化学結合状態解析および小角・広角X線散乱測定によるZDMA由来ナノ粒子の空間スケール・結晶構造解析、FT-IR測定による不飽和結合定量による反応解析等により明らかにした。D-TPEの力学物性向上を

目的に本研究で独自に確立した架橋ゴム分散相へのMWCNTの分散制御手法により得られた新規D-TPEについて、各種解析・分析結果に基づき推定されたPP-EPDM界面の反応相容化や架橋EPDM相内におけるナノ粒子形成に關与するZDMAの反応機構とMWCNTの架橋ゴム相内での分散構造変化に起因した系の特異な高次構造形成を表すMWCNT分散D-TPEの構造モデルを提案した。

第5章は、第2~第3章で示したPP/EPDM系D-TPEを対象に系の力学物性向上を実現したナノフィラーの分散制御手法の他の高分子材料への応用展開として、エポキシ樹脂系解体性接着剤を対象にその有効性を示した。対象の解体性接着剤は、車両のマルチマテリアル化に必要な異種材料接合用エポキシ樹脂系接着剤に易解体性を付与するため、エポキシ樹脂に耐衝撃付与剤のコア・シェルゴム(CSR: ゴムコア、樹脂-シェル層)が分散したブレンド系に高温での加熱膨張性を示す膨張黒鉛(EG)を配合した系とした。CNTの分散制御によりEGがエポキシ樹脂に対する異物となり接着物性が低下する挙動を改善することを目的とし、CSRのシェル層と同種のアクリル系樹脂でコートされたMWCNTがシェル層近傍に単独粒子で優先的に分散した状態が系の接着物性向上に有効であることを明らかにした。さらにエポキシ樹脂の硬化剤と反応性を有する希釈剤に分散した単層CNT(SWCNT)ペースト添加系では、高補強性のSWCNTがエポキシ樹脂相の網目構造内に取り込まれた状態で単独分散することで、MWCNT添加量の約1/9のSWCNT添加量でMWCNT添加系と同等以上の接着物性改善効果が達成されることを明らかにした。

第6章は、全体のまとめを行い、本研究を総括した。

論文審査の結果の要旨

近年の自動車産業における取り組むべき大きな技術課題の一つに、資源循環型社会構築に向けた自動車材料のマテリアルリサイクル推進が挙げられる。自動車部品を構成する各種材料の中で、高分子材料を主要成分とする有機物は、鉄、アルミなどの金属類に比べて再利用あるいは再資源化が不十分であり、使用済み自動車から有

価物や適正処理対象物を分離・回収した後の最終残渣(約25%)である Automobile Shredder Residue (ASR) の約70%を占めている。ASRの主成分となる高分子材料の中で、三次元網目構造をもつ架橋ゴムは最もマテリアルリサイクルが困難な材料の一つに位置づけられている。架橋ゴムは使用量が多く、タイヤを初めとする各種ゴム製品に使用されている。タイヤ以外のゴムとして約50%を占めるエチレン・プロピレン・ジエンゴム (EPDM) から成るウェザストリップ (WS) 部品は、易リサイクル性の特徴をもつ動的架橋熱可塑性エラストマー (D-TPE) への置換が着実に進められている。D-TPE は約80vol%の架橋ゴム相が熱可塑性樹脂連続相中に分散した特異な相分離構造を有し、その適用拡大には系の力学物性向上が大きな技術課題の一つに挙げられる。実用ゴムは一般にカーボンブラック (CB)、シリカ等の補強粒子が数十vol%配合されるが、一方 D-TPE における架橋ゴム分散相への CB の選択的分散は様々な技術的要因により達成困難であるため、架橋ゴム相は未補強の状態にある。

本研究では、ポリプロピレン (PP: 熱可塑性樹脂) 連続相と架橋ゴム (EPDM) 分散相から成るポリマーブレンドベースの PP/EPDM 系 D-TPE の力学物性向上に資する独自のナノ粒子 (フィラー) の分散制御技術の確立を目的とした。本論文では、D-TPE における未補強の架橋ゴム相の強化に重点を置き、系の相分離構造を利用して、少量 (数 vol%) 添加で高い補強効果が発揮されるカーボンナノチューブ (CNT: ナノフィラー) の架橋ゴム分散相への選択的分散 (局在化)・制御手法により得られた研究成果をまとめたものである。各章の要約を以下に示す。

第1章では、本研究の目的である易リサイクル性 D-TPE の力学物性向上に着目した背景として、自動車用高分子材料に関する資源循環の観点での研究の重要性および有用性を概説し、つぎに従来研究で達成困難とされていた課題の解決への独自手法に基づく材料設計指針を述べることにより、本研究の位置づけとその工学上の意義を明確に示した。

第2章では、PP/EPDM 系 D-TPE について、架橋 EPDM 相の強化をねらいとした多層 (MW) CNT の EPDM 相への選択分散を可能とするため、MWCNT 表面が構成ポリマーと親和性の高い物質でコートされた各

種表面コート MWCNT を検討し、EPDM 相との親和性の高い流動パラフィンコート系 (Par-) MWCNT の添加系について、走査プローブ顕微鏡 (SPM) 観察により架橋 EPDM 相への MWCNT の局在化を確認し、また MWCNT 1~2vol%を添加した各 D-TPE の引張試験時に最も高い破壊特性値 (破壊真応力、破壊伸長比) が得られることを示した。適切な表面コート MWCNT を用いた D-TPE 中の架橋 EPDM 相への MWCNT の選択的分散および補強効果を実現し従来技術では困難とされた技術課題を独自手法で解決した成果は、工学的価値が高い要素技術として、様々な樹脂とゴムの組合せによる D-TPE の補強への応用が期待できる。

第3章では、第2章で確立した EPDM との親和性が高い Par-MWCNT を用いた MWCNT の分散制御手法に基づく PP/EPDM 系 D-TPE について、系の力学物性の更なる向上を実現するために有効な構造制御因子を明らかにした。過酸化剤との反応により PP-EPDM 界面の反応相容化作用を有するジメタクリル酸亜鉛 (ZDMA) 配合が寄与する D-TPE 中の架橋 EPDM 分散相の微細化 ($\mu\text{m} \rightarrow 100\text{nm}$ オーダ) および架橋 EPDM 分散相内での直径数十 nm のナノ粒子形成、Par-MWCNT が寄与する MWCNT の架橋 EPDM 分散相への選択的および独立分散等の各構造制御因子の組合せにより、MWCNT 0.5vol% 添加系で D-TPE の弾性率および強度に対する最も高い補強効率を達成した。この研究成果は、系の相分離構造制御とナノフィラーの分散制御に伴う相乗効果により D-TPE の高効率な力学物性向上を可能とする実用系の材料設計指針を提示した。

第4章では、第3章で得られた ZDMA 配合 PP/EPDM 系 D-TPE における相分離構造制御と MWCNT の分散制御に基づく系の高次構造形成・補強メカニズム解析として、キーとなる ZDMA と過酸化剤との反応に伴う ZDMA の構造変化について、放射光 X 線を利用した Zn を対象元素とする X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定による Zn の化学結合状態解析および小角・広角 X 線散乱測定による ZDMA 由来ナノ粒子の空間スケール・結晶構造解析、FT-IR 測定による化学反応解析等により明らかにした。放射光 X 線を利用した精密構造解析、化学組成分析等を駆使して得られた実験結果をもとに、新規 D-TPE における PP-EPDM 界面の反応相容化や架橋 EPDM 相

内におけるナノ粒子形成に關与する ZDMA の反応機構と MWCNT の架橋ゴム相内での分散構造変化に起因した高次構造形成・補強メカニズムを解明した。さらに MWCNT の少量 (0.5vol%) 添加で高い補強効率で D-TPE の力学物性向上を実現する独自の構造モデルを提案した。

第 5 章では、D-TPE 系の力学物性向上を実現したナノフィラーの分散制御手法の他の高分子材料への応用として、車両のマルチマテリアル化に不可欠な異種材料接合用接着剤に易解体性を付与したエポキシ樹脂にコア・シェルゴム (CSR: 耐衝撃付与剤) が分散したブレンド系に高温で膨張する膨張黒鉛 (EG) を配合した系について、CNT の分散制御により EG 配合に伴う接着物性の低下挙動を改善した。CSR のシェル層と同種のアクリル系樹脂でコートされた MWCNT がシェル層近傍に単独粒子で優先的に分散した構造や、エポキシ樹脂の硬化剤と反応性を有する希釈剤に分散した単層 CNT (SWCNT) 添加系で高補強性の SWCNT がエポキシ樹脂相の網目構造内に単独分散することで MWCNT 添加量の約 1/9 の SWCNT 添加量で MWCNT 添加系と同等以上の接着物性改善効果を得る構造を実現することにより、接着構造部材の信頼性と易解体性を両立できることを明らかにした。

第 6 章は総括であり、本論文で得られた研究成果をまとめた。

以上、本論文は、易リサイクル性・高生産性の特長を有する動的架橋熱可塑性エラストマーの力学物性を高効率で実現する独自の CNT (ナノフィラー) 分散制御手法を確立・提案するものであり、その手法は、資源循環の観点から、部品用途に応じた各種架橋ゴムに代わる様々な樹脂とゴムの組合せによる動的熱可塑性エラストマーの材料設計および創製への幅広い応用が期待される。

本論文で得られた研究成果は、国内学会 11 件の講演とともに、3 編の有審査論文 (掲載許可; うち、第 1 著者 2 編) としてまとめられている。よって、本論文は、学位論文として十分価値あるものと認められる。