

# 博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

Tomohiro Yamaguchi  
氏名 山口 知宏  
学位の種類 博士 (工学)  
学位記番号 博 乙 第15号  
学位授与 平成18年7月27日  
学位授与条件 学位規定第3条第4項該当  
論文題目 クレー／熱可塑性エラストマー系ナノコンポジットの構造と物性に関する研究  
論文審査委員 (主査) 教授 山田英介<sup>1</sup>  
(審査委員) 大学院教授 古川睦久<sup>2</sup> 教授 稲垣慎二<sup>1</sup> 教授 尾之内千夫<sup>1</sup>

## 論文内容の要旨

### クレー／熱可塑性エラストマー系ナノコンポジットの構造と物性に関する研究

熱可塑性エラストマー (TPE) は、ゴム・プラスチックと同様に重要な素材の一つであり、各種分野で広範囲に使用されている。しかし、益々進展する工業的な用途での多様な要求に対処するためには諸物性のより一層の改善が求められる。近年、ポリマー系ナノコンポジットは新世紀を担う先端材料として脚光を浴び、クレーを用いたナノコンポジット化技術はポリマーの物性を飛躍的に向上させる有効な手法として注目を集めている。数多くのポリマーでナノコンポジット化が検討されたが、TPEをマトリックスに用いた例は少なく、多くの点が未だ十分には解明されていない。高性能なTPE系ナノコンポジットの開発は産業界からの強い要望であり、そのためには、クレー／TPE系ナノコンポジットの構造と物性に関する研究がさらに進展することが必要である。本研究はこのような背景のもとに行われ、クレー／TPE系ナノコンポジットの構造と物性に影響を及ぼす諸要因についての基礎的な知見を得ることを目的とした。以下に、本研究で明らかになった結果を要約する。

第I章では、本研究の目的、背景、及び本論文の構成について述べた。研究の背景として、ナノコンポジット及びTPEについて概説した。

第II章では、調製法がポリスチレン-*b*-ポリブタジエン-*b*-ポリスチレントリブロック共重合体 (SBS) とステアリルアミン変性モンモリロナイト (C18Mt) とのコンポジットの構造や物性に及ぼす影響を検討した。溶融混練法

は簡便な方法であるが、引張物性の改善に有効とはいえ、溶液混合法は引張強さ ( $T_B$ ) と破断伸び ( $E_B$ ) の改善には効果はないが、100%モジュラス ( $M_{100}$ ) 及び300%モジュラス ( $M_{300}$ ) の改善には効果が認められた。これは調製法による分散性の差に起因すると考えられ、溶融混練法においても分散性を向上できれば、高い物性改善効果が得られることが示唆された。

第III章では、新規に合成したステアリン酸 (SA) 処理 C18Mt (C18Mt (SA)) がSBSとのナノコンポジットの構造や機械的物性に及ぼす影響を検討した。C18MtのSA処理はSBSとのナノコンポジット化を促進し、硬さ (Hs)、初期モジュラス ( $M_{100}$ 、 $M_{300}$ )、破断物性 ( $T_B$ 、 $E_B$ )、引裂強さ ( $T_R$ ) の改善に有効な手段であることを見出した。Hs、 $M_{100}$ 、 $M_{300}$ 、 $T_R$ に対する効果はSA処理量0.025~0.125 (g/g-C18Mt) が最適であり、 $T_B$ 、 $E_B$ に対する改善効果は処理量が多いほど高かった。

第IV章では、ナノコンポジット形成用フィラーとしての有効性が確認されたC18Mt (SA) について、SA処理量とC18Mt (SA) の構造変化やC18Mt (SA) 中のSAの吸着状態変化との関係を検討した。その結果、SAの一部はC18Mtの層間に強く吸着しているが、残りの多くはC18Mtの層間やC18Mt粒子表面に物理的に吸着していることを明らかにした。これに基づき、C18Mt (SA)/SBSの分散性や機械的物性の向上には、層間や粒子表面に物理吸着したSAが重要な役割を果たしていると推定された。

第V章では、C18Mt (SA)/SBSナノコンポジットの実用化に向けて、C18Mt (SA) の水系でのより簡便な調製法を確立するとともに、その有効性を検証した。水系において簡便に調製できる新しい合成法 (モンモリロナイト (Mt) によるステアリルアミン (C18) のイオン交換とC18MtによるSAの吸着を同時に行う方法、及びMtによるC18のイオン交換の直後にC18MtによるSAの吸着を行う方法) におい

1 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

2 長崎大学 (長崎市)

ても、従来法（トルエン中でC18MtによるSAの吸着を行う方法）と同様な効果を持つC18Mt (SA) の調製が可能であった。

第VI章では、ジステアリルジメチルアンモニウム変性モンモリロナイト (D18Mt) とポリスチレン-*b*-ポリ (エチレン-*co*-ブチレン) -*b*-ポリスチレントリブロック共重合体 (SEBS) とのナノコンポジットの構造及び機械的物性に及ぼす有機化率の効果について検討した。

D18Mt/SEBS は層間挿入型であり、クレーの有機化は分散性を改善するとともに、PSドメインに影響を与え、そのT<sub>g</sub>を低下させた。また、有機化は機械的物性を効果的に改善し、H<sub>s</sub>、M<sub>100</sub>、M<sub>300</sub>、T<sub>R</sub>は有機化率70%で最大となったが、T<sub>B</sub>、E<sub>B</sub>は有機化率が高いものほど大きくなった。D18Mt/SEBSの構造及び物性に対するD18Mtの作用機構には、D18Mt表面のD18アルキル鎖とSEBSのPSセグメント間の疎水的な相互作用が関与すると推定された。

第VII章では、D18Mtと無水マレイン酸変性SEBS (SEBSMA) とのナノコンポジットの構造及び機械的物性に及ぼす無水マレイン酸 (MA) 変性の効果を検討した。D18Mt/SEBSMAは層剥離型であり、SEBSのMA変性は分散性を著しく改善するとともに、PSドメインとPEBマトリックスの双方に影響を与え、SEBSMAマトリックスは相混合状態になった。また、MA変性はT<sub>B</sub>、E<sub>B</sub>を低下させるが、H<sub>s</sub>、M<sub>100</sub>、M<sub>300</sub>、T<sub>R</sub>を飛躍的に向上させた。D18Mt/SEBSMAの構造及び物性に対するSEBSMAの作用機構には、D18Mtのシリケート層表面に存在する活性点とSEBSMAのPEBセグメントに生じたカルポキシル基の間の強い結合が関与すると推定された。

第VIII章では、本研究で得られた知見を総括し、今後の展望と課題について述べた。

本研究では、クレー/TPE系ナノコンポジットの構造と物性に影響を及ぼす諸要因について検討し、高性能を発現するための諸因子を明らかにした。その結果、工業的に有利な溶融混練法により、機械的物性に優れたクレー/TPE系ナノコンポジットを作製することができた。

## 論文審査結果の要旨

熱可塑性エラストマー (TPE) は、ゴムとプラスチックの中間的な特性の材料であり、プラスチックと同様に成形・リサイクルができ、さらにゴム弾性を示し、各種分野で広範囲に使用されているが、工業用途での多様な要求への対応には、更なる諸物性の改善が求められている。

近年、注目されている先端材料としてポリマー系ナノコンポジットがあり、21世紀を担う材料として期待され、特に、無機層状化合物であるクレーを用いたナノコンポジット化技術は、ナイロンに代表されるプラスチックの物性を飛躍的に向上させる有効な手法として工業的に利用されている。クレーは層一枚の厚さが 1nmの鱗片状結晶が数十枚の層をなしており、長鎖アルキル基による有機化により、その層間にポリマーが挿入するか、単板に剥離分散するナ

ノコンポジットを形成する。これまでに、多くのポリマーでナノコンポジット化が検討されているが、TPEをマトリックスに用いた例は少なく、補強理論や作用機構等が十分に解明されていない。

本論文は、このような背景を基に、有機化クレー/TPE系ナノコンポジットの構造と物性に影響を及ぼす諸要因についての基本的な知見を得ること、さらに、この技術を工業的に使用可能なレベルにすることを目的としている。本論文は八章から成り、第I章では、本研究の目的、背景及び論文の構成について述べ、また、ナノコンポジットおよびTPEについて概説している。

第II章では、コンポジットの調製法がナノコンポジットの構造や物性に及ぼす影響を検討し、TPEの代表で汎用されているポリスチレン-*b*-ポリブタジエン-*b*-ポリスチレントリブロック共重合体 (SBS) を選び、有機化クレーには高級脂肪族アミンのステアリルアミンで変性したモンモリロナイト (C18Mt) を用いて二種類の混合方法、すなわち、簡便な溶融混練法と確実に混合できる溶液法を比較している。溶融混練法は、引張物性の改善効果が小さく、溶液混合法は引張モジュラス (M<sub>100</sub>、M<sub>300</sub>) に大きな改善効果が認め、この差が分散性の違いに起因すると考え、溶融混練法においても分散性を充分に向上させれば、高い物性改善効果が期待できるとし、新たな分散性改良法を次章で提案している。

第III章では、高級脂肪酸であるステアリン酸 (SA) で更に有機化クレーを処理した新規に合成した有機化クレー (C18Mt (SA)) を用いてその効果を検討している。SA処理によって、溶融混練法においても初期モジュラス、破断物性 (T<sub>B</sub>、E<sub>B</sub>)、引裂強さ (T<sub>R</sub>) の改善ができ、有効なナノコンポジット化技術であることを見出している。しかし、破断物性を除いた諸物性に対する効果はSA処理量に対して最適値が存在することを認め、この理由について次章で検討している。

第IV章では、新規化合物であるC18Mt (SA) を種々の方法で分析し、SA処理によるC18Mt (SA) 構造変化やSAの吸着状態変化を解析しており、その結果、ステアリン酸の一部は有機化クレーの層に強く吸着しているが、残りの多くは層間や粒子表面に物理的に吸着していることを明らかにしている。これに基づき、C18Mt (SA) の分散性の向上には、層間や粒子表面に物理吸着したSAが重要な役割をもつが、機械的物性にはポリマーを吸着する活性点が必要と推定している。

第V章では、ここで用いたC18Mt (SA) 合成には有機溶剤を使用していることから、環境負荷の軽減を考慮した新たな合成法として、水分散系の簡便な合成法を考案し、この方法で得られた合成物も有機溶剤を使用した従来法と同様な効果をもつことを認めている。

第VI章では、TPEに、SBSを水添した耐候・耐熱性の良いポリスチレン-*b*-ポリ (エチレン-*co*-ブチレン) -*b*-ポリスチレントリブロック共重合体 (SEBS) を用いているが、疎

水性が強いために先に用いたC18Mtでは分散性が悪く、有機化量をより多くしたジステアリルジメチルアンモニウム変性モンモリロナイト（D18Mt）を用い、その有機化量の影響を検討している。熔融混練法で得たナノコンポジットは層間挿入型であり、また、有機化量の増加は分散性および機械的物性を効果的に改善するが、破断時の物性を除き有機化率70%で最大となり、第IV章と同じ傾向を示した。クレーの有機化は分散性の改善するが、多過ぎるとクレー層のポリマー吸着活性点を潰すこととなり、機械物性改良には活性点を残存させながら有機化する必要があるとしている。

第VII章では、これらの結果から有機化クレーがカルボキシル基を強く吸着することを踏まえ、無水マレイン酸で主鎖変性したSEBS（SEBSMA）を用いており、ナノコンポジットは前章と異なり層が剥がれた層剥離型構造となった。エラストマーのマレイン酸変性は分散性を著しく改善するが、高次構造は相混合状態となるが、引張モジュラス等を前章の2倍以上と飛躍的に向上させるが、破断時の伸びが低下するナノコンポジット特有の性質を示している。これは、D18Mtのシリケート層表面に残存する活性点とSEBS中のカルボキシル基との間に強い結合が働くことに起因しており、これまでの考察の正当性の裏付けとしている。

第VIII章では、本論文を総括し、今後の展望と課題について述べている。

このように、本論文は、有機化クレー/TPE系ナノコンポジットの構造と物性に影響を及ぼす諸要因を検討し、高性能を発現するための諸因子を明らかにしており、工業的に一般に使用されている混練機を用いた熔融混練法で、機械的物性に優れたナノコンポジットを調製する方法を大きく発展させるものであり、博士論文として十分に価値あるものと認める。