

ポリマーブレンド・ナノフィラー分散による接着剤の構造制御

[研究代表者] 福森健三 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

自動車からの CO₂ 排出量削減に向けて、車両軽量化に資する構造部材のマルチマテリアル化が進められている。その取り組みの中でのキーポイントとして、構造用接着剤を使用した異種材界面接合技術の高度化とともに、廃車時（使用済み車両）における強固な接着剤性能が維持された接合部の剥離（解体）性が上げられる。本研究では、エポキシ樹脂系接着剤に解体性を付与する膨張黒鉛(EG)配合系について、異物である EG 配合に伴う接着物性低下抑制のための構造設計・制御手法として、系の高靱性化に有効なコアシェルゴム（CSR）粒子と多層カーボンナノチューブ（MWCNT）の分散構造の適正化を検討した。得られた解体性接着剤硬化体を対象に、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)観察により、狙いとするエポキシ樹脂中における CSR 粒子の均一分散と CSR のシェル層と同質のアクリル系樹脂コート MWCNT の CSR 近傍での個別分散（凝集なし）が実現されることを確認した。

研究分野：高分子材料化学、高分子材料工学

キーワード：接着剤、解体性、構造制御、ポリマーブレンド、ナノフィラー

1. 研究開始当初の背景

自動車産業における最重要課題として、車両走行時の CO₂ 排出量の大幅削減が上げられ、そのための車両軽量化に資する、構造部材を複数の材料（例えば、アルミと炭素繊維強化樹脂(CFRP)）の組合せで構成する、いわゆるマルチマテリアル化が進められている。そこでキーとなるのは、接着剤を用いた異種材接合である。一方接着剤を用いた異種材接合において、資源循環（リサイクル）の必要性から、従来の鋼板と同様な、実使用時の強度耐久性と使用済み車両(ELVs)の易解体性の両立が求められるが、現状はその「解体性」が大きな課題となる。

2. 研究の目的

「解体性」に関する課題の解決方法として、高い接合強度を有する接着剤に特定の刺激に応答する「解体性」を付与することにより、具体的には、車の実使用環境に比べて高温の加熱条件で急激に膨張する成分（膨張剤：熱膨張性マイクロカプセル、膨張黒鉛等）を接着剤に添加することで可能となる。ただし、上述の膨張剤の粒径は、接着剤の破壊起点のなり得る 10-100 μm オーダにあり、膨張剤添加に伴う接着物性低下が懸念される。膨張黒鉛含有解体性接

着剤の破壊靱性を改善する目的において、100nm オーダの粒径を有するコア-シェルゴム(CSR)を樹脂マトリックス中に分散させる方法があるが、本研究では、膨張黒鉛含有エポキシ系解体性接着剤を対象に、CSR 配合とともに高補強性ナノフィラーの多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を少量添加することで系の接着物性を大幅に改善するための基本となる構造制御手法を検討した。

3. 研究の方法

(1) 接着剤の配合調製と硬化成形体の作製

エポキシ系ベース樹脂として、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル（DGEBA、ADEKA 製 EP-4100、エポキシ当量：190(g/eq)）と CSR を 40wt% 含む DGEBA（CSR40/DGEBA、カネカ製 MX-154）、硬化剤はアジピン酸ジヒドロラジド（AADH、日本ファインセム製、活性水素当量：43.5(g/eq)）、熱膨張剤は膨張黒鉛（EG：富士黒鉛製 EXP-50S、膨張開始温度：220°C、粒径：200-300μm）、補強剤としての CNT は、表面を高分子物質でコート処理（コート量：10wt%）した 2 種類の MWCNT（三菱商事製：ゴムコート（Rb）とアクリル系樹脂コート（Ac））をそれぞれ用いた。接着剤配合物の調製条件として、CSR 量の調整

はDGEBAとCSR40wt%配合DGEBAの混合、CSR/DGEBAとEGの重量比は90/10(w/w%)、またMWCNTはCSR/DGEBA量に対し1phrとした。系全体の調製は、自動乳鉢を用いたかく拌に続き、自転・公転ミキサーを用いたかく拌・脱泡操作を経て行った。各配合物の硬化条件は、160°C、2.5hに設定した。

(2) 接着剤硬化体の構造観察

膨張黒鉛を配合した接着剤硬化体の構造観察は、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM、日本電子製JSM-6335F、あるいはJSM-6700F)を使用して、エポキシ樹脂(DGEBA)マトリクス中におけるCSRおよびMWCNTの分散状態評価を重点に行った。ここで、硬化体試料のFE-SEM観察は、液体窒素浸漬後の凍結破断面をカーボンコート処理した試料を対象とし、加速電圧は有機物の損傷を抑える条件として2kVに設定した。ここで、CSRは、図1に示すように、直径が約100nmの球状粒子であり、またアクリル(Ac)系樹脂のシェル(殻)層とポリブタジエン(PB)ゴムのコア(核)で構成された構造を有している。

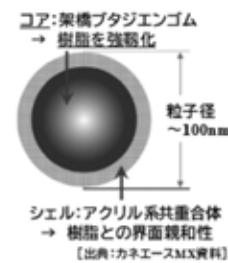


図1 CSRの構造

4. 研究成果

図2は、CSR/EG/RbコートMWCNT系のFE-SEM像を示す。DGEBA中に数 μm の大きさに粉碎されたEG(図2a)と均一分散したCSR粒子(粒径:約100nm、図2b)がそれぞれ確認でき、これらよりCSR粒子の存在は異物のなるEG配合に伴う接着剤の靱性低下を抑えるとともに、高靱性化に寄与するものと考えられる。一方DGEBA中のMWCNTは、CSR粒子の分散に影響を受けず、解繊した複数のMWCNTが集合した領域が点在した状態にあることが観察された(図2c)。

図3は、図2に示した系とMWCNTの表面コート材が異なるCSR/EG/AcコートMWCNT系におけるMWCNTの分散状態を示すFE-SEM像である。ここで、Acコート材は、CSR粒子のシェル(殻)層を構成するアクリル系樹脂との親和性が高いことが推定される。この系について、RbコートMWCNTを用いた系に見られた複数のMWCNTが凝集した領域はほとんど存在せず、MWCNTが個別に分散し、かつCSR粒子近傍に存在する状態が観察された。

図2および図3に示したFE-SEM像の比較により、DGEBA中のMWCNTの分散状態は、表面コート材の種類に依存すること、また約100nmの大きさに均一分散した、アクリル系樹脂殻層を有するCSR粒子との界面親和性の影響が反映されることが明らかになった。

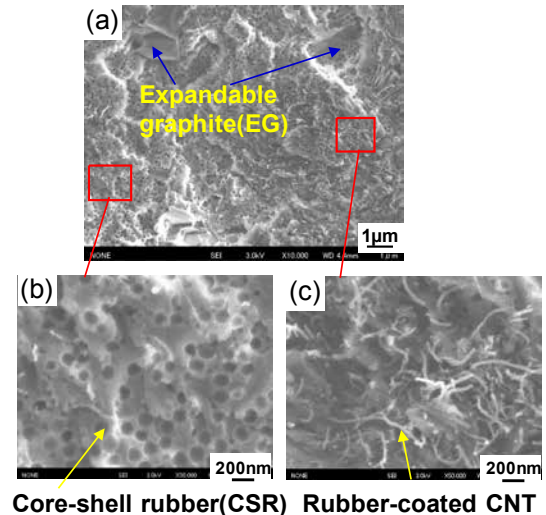


図2 CSR/EG/RbコートMWCNT系のFE-SEM像

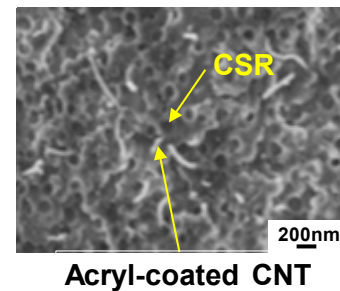


図3 CSR/EG/AcコートMWCNT系のFE-SEM像

本研究における解体性接着剤(CSR/EG/RbコートMWCNT系およびCSR/EG/AcコートMWCNT系)硬化体の主要な接着物性の一つである破壊靱性値は、基準となるCSR/EG系に比べて上昇し、かつCSR/EG/AcコートMWCNT系>CSR/EG/RbコートMWCNT系の関係にあることが確認された^{1),2)}。

5. 本研究に関する発表

- 1) 福森健三, 吉田凌大, 廣瀬威仁, 成形加工シンポジウム'19, G-212, p.277-278 (2019).
- 2) 福森健三, 日本レオロジー学会高分子加工技術研究会第32回高分子加工技術討論会(招待講演), 名古屋, 2020年10月29日.