

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

Study on Enhanced Physical Properties of
Elastomeric Materials by Control of
Nanoparticle Dispersion

2024年3月

廣瀬 威仁

目次

第1章 序論	1
1. 1 研究背景	2
1. 1. 1 高分子材料のリサイクルと架橋ゴム	2
1. 1. 2 易リサイクル性を有する熱可塑性エラストマーと技術課題	5
1. 2 研究の目的と研究方法	8
1. 3 本論文の構成と各章の概要	11
参考文献	15
第2章 オレフィン系動的架橋熱可塑性エラストマーにおける多層カーボンナノチューブの分散制御と力学物性	18
2. 1 緒言	19
2. 2 実験	22
2. 2. 1 D-TPE の構成材料と D-TPE の作製	22
2. 2. 2 物性評価方法	25
2. 3 結果および考察	27
2. 3. 1 MWCNT の特性	27
2. 3. 2 MWCNT 分散 D-TPE の力学物性	29
2. 3. 3 PP 相の結晶状態に対する MWCNT 添加の影響	33
2. 3. 4 D-TPE 中における MWCNT の分散状態	36
2. 4 結論	40
参考文献	41
第3章 オレフィン系動的架橋熱可塑性エラストマーにおける多層カーボンナノチューブの分散制御および相分離制御における力学物性向上	43
3. 1 緒言	44
3. 2 実験	48
3. 2. 1 D-TPE の構成材料と D-TPE の作製	48

3. 2. 2	D-TPE の物性評価	49
3. 3	結果と考察	52
3. 3. 1	D-TPE の力学物性	52
3. 3. 2	D-TPE 中における PP 相の結晶状態	56
3. 3. 3	MWCNT 添加系 D-TPE のモルフォロジー	58
3. 4	結論	62
	参考文献	63
第 4 章	MWCNT 分散オレフィン系動的架橋熱可塑性エラストマーにおける 高次構造形成メカニズム解析	66
4. 1	緒言	67
4. 2	実験	68
4. 2. 1	ZDMA 配合 PO 架橋 EPDM (比較系) の作製	68
4. 2. 2	XAFS 測定	69
4. 2. 3	WAXS および SAXS 測定	70
4. 2. 4	FT-IR 分析	70
4. 3	結果および考察	70
4. 3. 1	ZDMA 配合系における Zn の化学状態評価	70
4. 3. 2	架橋 EPDM 相におけるナノ粒子の空間スケール評価	73
4. 3. 3	ZDMA 配合系におけるメタクリレート部(C=C)の変化	73
4. 3. 4	ZDMA 配合系における ZDMA(結晶)の構造変化	76
4. 3. 5	ZDMA 配合 Par-MWCNT 添加 D-TPE の構造モデルの提案	78
4. 4	結論	80
	参考文献	82
第 5 章	膨張黒鉛含有コア-シェルゴム/エポキシ樹脂系易解体性接着剤における カーボンナノチューブの分散制御の力学物性に対する影響	83
5. 1	緒言	84

5. 2	実験方法	86
5. 2. 1	材料	86
5. 2. 2	CSR20/DGEBA 系配合物の調製方法と硬化条件	87
5. 3	物性評価	87
5. 3. 1	モルフォロジー観察	87
5. 3. 2	力学物性評価	90
5. 4	結果および考察	90
5. 4. 1	CSR, EG および CNT の分散状態	90
5. 4. 2	接着物性	94
5. 4. 3	破壊靱性	96
5. 4. 4	解体性評価	98
5. 5	結論	99
	参考文献	100
	第 6 章 総括	103
	研究業績	109
	謝辞	110

第 1 章

序論

1. 1 研究背景

1. 1. 1 高分子材料のリサイクルと架橋ゴム

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、世界規模の地球温暖化の主因となる二酸化炭素排出量削減に資する車両軽量化、電気自動車（EV）や燃料電池車（FCV）への移行などの車両設計技術の高度化とともに、資源循環型社会構築に向けた自動車リサイクル技術の高度化が挙げられる。特に 1990～2000 年代は、使用済み（すなわち、End of Life）材料・製品の適正処理および再資源化への取り組みが急務とされた。

自動車産業分野における架橋ゴムを含めた高分子系廃材の再資源化技術開発は 2005 年施行の「自動車リサイクル法」に向けて 1990 年代前半より本格的に着手され、2000 年代には様々なリサイクル技術が提案・実用化されてきた¹⁾。

そして、最近では 2016 年より国際社会共通の「持続可能な開発目標（Sustainable Development Goals:SDGs）」における「ものづくり」に関わる持続可能な生産と消費を目指す『つくる責任 つかう責任』への取り組みが国内外で重要視される背景のもと、国内で 2022 年 4 月 1 日施行の「プラスチックに係る資源循環の推進等に関する法律」²⁾では、これまでの産業毎の個別対応型の取り組みから様々な産業分野の工業製品や一般生活用品に広く普及している高分子材料を共通対象とし、廃棄物の排出抑制・適正処理、そして低環境負荷、カーボンニュートラル、再資源化等を考慮した環境配慮型材料・製品設計への要求が以前にも増して高くなってきている。

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（End of Life Vehicles: ELVs）から有価物や適正処理対象物を分離・回収した後、最終残渣（約 25%）に相

当する Automobile Shredder Residue:(ASR)の約 70%(内、樹脂 33%、発泡ウレタン 16%、ゴム 7%) を占めている³⁾。

このような ASR と主成分なる高分子材料は、車両からの分離・分別が困難な部品を構成する材料以外では、熱溶融・再成形が困難な三次元網目構造をもつ、架橋ゴム、架橋ポリウレタン、熱硬化性樹脂等の架橋高分子といえる。特に架橋ゴムは、Fig.1-1 に示すような網目構造を有し、主要なゴム部品であるタイヤ以外にも、Fig.1-2 に示すボディシーリングゴム（ウェザストリップ）、配管系ゴム、防振ゴム等の各種自動車ゴム部品に使用される。

タイヤを例に上げると、新ゴム（天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム：SBR）の年間消費量は世界全体で約 1700 万トン（2022 年データ）であり、また同時に 10 億本の廃タイヤ（ほぼ新ゴム消費量と同程度）が発生する。廃タイヤのリサイクルとして、タイヤ用材料製造とリサイクルに関わる各プロセスにおけるエネルギー消費量およびエネルギー収支の観点から、ケミカルリサイクルやエネルギーリサイクルと比較して、マテリアルリサイクルが最も望ましい方法と考えられる⁸⁾が、国内では製紙産業、セメント産業ほかでの燃料（エネルギー回収）としての利用が 60%以上を占め、ゴム原料（ゴム粉、再生ゴム）としての活用比率は約 10%である⁴⁾。

タイヤ以外の自動車ゴムは、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）が約 50%を占め、トヨタグループが独自開発したマテリアルリサイクル技術をもとに、ウェザストリップ製造工場内で発生する硫黄架橋 EPDM 廃材の新ゴムと同等な特性を有する原料ゴムへの再生が 1997 年より継続実施されている⁵⁾。ただし、この硫黄架橋 EPDM 廃材のリサイクル技術の適用には専用設計の二軸押出機の使用とスクリュ設計の技術ノウハウが不可欠な点で汎用技術には至っていない。

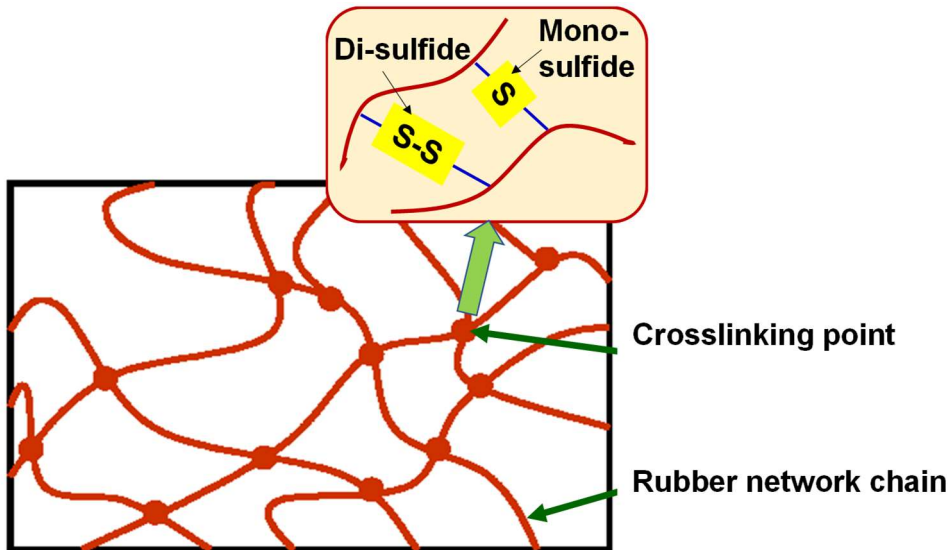


Fig.1-1 Schematic illustration for structure of sulfur-crosslinked rubber

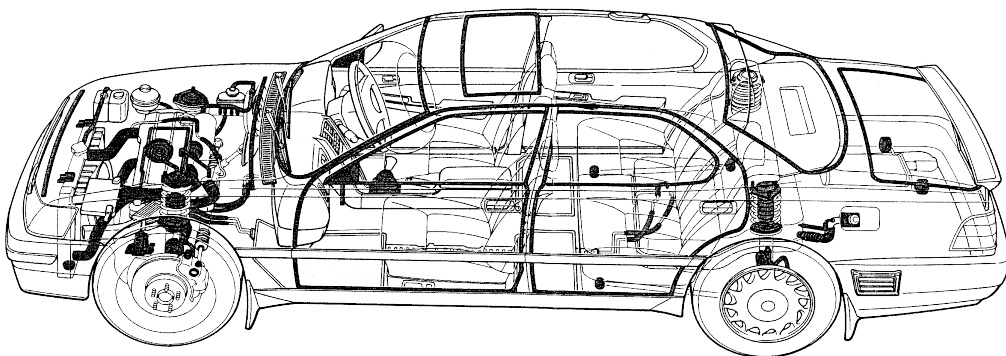


Fig. 1-2 Automotive crosslinked rubber parts such as weather strips, hoses, vibration insulators and miscellaneous parts except vehicle tires

1. 1. 2 易リサイクル性を有する熱可塑性エラストマーと技術課題

ゴム材料自体のリサイクル性向上への取り組みとして、架橋ゴムに代わる易成形性・易リサイクル性材料である熱可塑性エラストマー（thermoplastic elastomer：TPE）への移行が EPDM を中心に着実に進められている。TPE は、ゴム弾性を受けもつゴム相と弾性率（剛性）・強度を受けもつ熱可塑性樹脂相から成り、かつ系全体が熱可塑性を示すため、架橋工程不要で熱可塑性樹脂と同様な様々な成形法（圧縮成形、射出成形、押出成形ほか）の適用が可能な高生産性の特長とともに、再溶融・再成形が可能な点で優れたリサイクル性を有することが大きな特長といえる。

現在、上市されている TPE の種類は、大きくは(a)ブロック共重合タイプと(b)動的架橋タイプに分けられる。前者におけるスチレン系の代表例であるスチレン(S)-ブタジエン(B)トリブロック共重合体(SBS)やその水添タイプのスチレン(S)-エチレンブチレン(EB)トリブロック共重合体(SEBS)は、工業的には特殊なリビングアニオン重合で製造されるため⁶⁾、このタイプの自動車への適用は限られている。一方、後者の動的架橋タイプの TPE は、ゴムと熱可塑性樹脂との組合せによる相分離系ポリマーブレンドをベースとするため、素材メーカーによる工業的製造だけでなく、ユーザー（部品製造メーカー）が自社の加工機（2軸押出機、密閉混練機などの熔融混練機）を使用して、適用部品の仕様に応じたテーラーメイドの TPE を得ることが可能という大きな利点がある。動的架橋 TPE(Dynamically crosslinked thermoplastic elastomer: 以下、D-TPE と略記)の自動車への適用は、オレフィン系熱可塑性樹脂のポリプロピレン(PP)とオレフィン系ゴムの EPDM との組合せである PP/EPDM 系ポリマーブレンドベースの材料が一般的であり、上述のウェザーストリップ用架橋 EPDM からの置換えが着実に進められている^{7)・8)}。

一般に D-TPE は、Fig.1-3 に示すように、約 80vol%を占める主成分の架橋ゴム相が熱可塑性樹脂連続相中に分散した構造を有し、この特異な構造形成を可能とするには、樹脂とゴムとの加熱混練プロセスで架橋剤を添加することにより、そのプロセスの初期段階は、複数の非相溶性異種ポリマーから成るポリマーブレンドの相分離構造と同様に、Fig.1-4 に示すような主成分のゴムが連続相（海）、少量成分の樹脂が分散相（島）となる相分離（海-島：Sea-Island）構造を形成し、それに続くゴム相の架橋反応の進行とともにゴム相内のゴム分子鎖間の橋かけ反応による網目構造形成に伴い、プロセスの最終段階では、ゴム相が連続相から分散相へ変化する、いわゆる相反転が生じることで、ねらいとする主成分の架橋ゴム分散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形成が達成される⁹⁾。一般に架橋ゴムは、ゴム状態にある高分子鎖と三次元網目構造で構成されることで、変形時の高伸長性（100%ひずみ以上）と除荷後の変形回復性を併せもつゴム弾性挙動を示す特徴がある。一方、架橋ゴムの実用系への適用には、多くの場合、系の力学物性に対する要求性能として設定される弾性率や強度を満足するにはゴム単独系の特性では不十分なため、カーボンブラック（CB）やシリカに代表される補強性充填剤がゴム 100g に対して 30g～50g、すなわち 30phr（part per hundred parts of rubber）～50phr 配合されたゴム複合系となることが一般的である¹⁰⁾。D-TPE では、約 20 vol%の樹脂相が弾性率と強度を受けもつため、架橋ゴム相は基本的には補強性充填剤による強化が不要ということになるが、実際には上述の D-TPE 作製プロセスにおけるゴム連続相から架橋ゴム分散相への相反転を伴う構造形成時に、CB 粒子がゴム相から PP 連続相、あるいは PP-ゴム界面へ排除されるため、架橋ゴム相の補強が容易ではないことが幾つかの実験例^{11),12)}で報告される。おそらく、CB 粒子の存在がキーとなるゴム相の架橋反応（いわゆる、動的架橋）に伴い網目構造を作り、

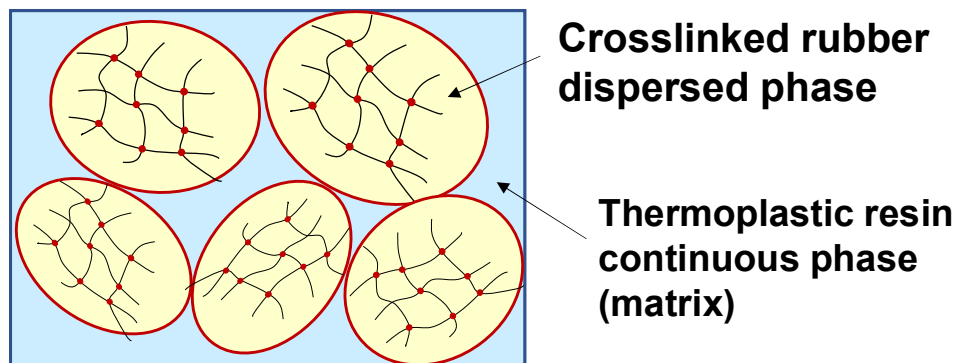


Fig.1-3 Schematic illustration for structure of dynamically crosslinked thermoplastic rubber.

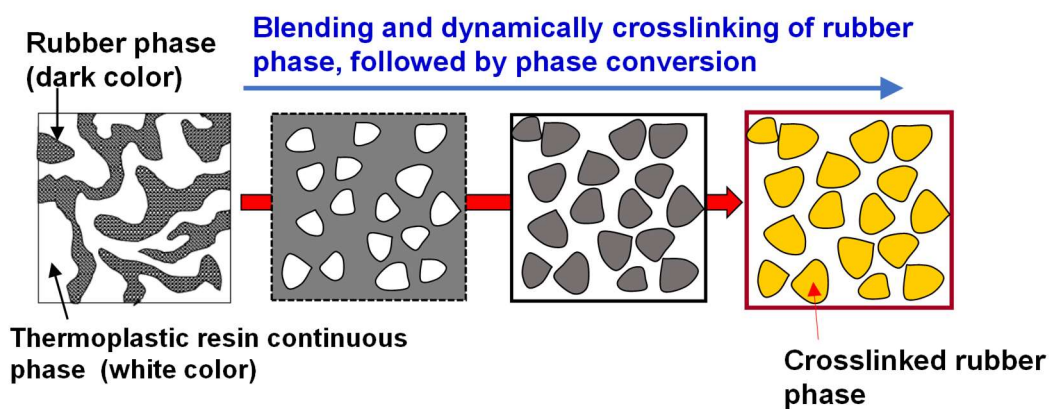


Fig.1-4 Blending of thermoplastic resin and rubber, and dynamically crosslinking of rubber phase, followed by phase conversion of rubber phase from a continuous phase to a dispersed phase for dynamically crosslinked thermoplastic elastomers.

分散相を形成するプロセスを妨げる要因となるものと想像される。したがって、D-TPE の構造形成とともに、架橋ゴム相の補強を可能とする技術開発の実現により、更なる系の特性向上が期待できるといえる。

1. 2 研究目的と研究方法

本研究では、資源循環型社会構築に向けた自動車用高分子材料のマテリアルリサイクル推進という観点から、リサイクルが困難な三次元網目構造を有する架橋ゴムに代わる D-TPE の自動車への適用拡大に資する技術開発として、1. 1. 2 で示した D-TPE における大きな課題である未補強のゴム相の強化に重点を置き、特に汎用性の高い PP/EPDM 系 D-TPE を対象とする系の力学物性向上をねらいとした。ただし、ここでの技術開発のキーとなるのは、ゴム相の架橋反応（いわゆる、動的架橋）に伴い網目構造をつくり分散相を形成するプロセスを妨げる要因となる補強性充填剤の適切な選択・分散制御にあるものと考えられる。そこで本研究では、未補強の架橋ゴム分散相の強化を可能とするため、少量（数 vol%）の分散により高い補強性を発揮し、かつ系の特異な相構造形成への影響が小さいことが期待できるナノ粒子（フィラー）の複合化を検討した。

カーボンナノチューブ（Carbon nanotube: CNT）は、直径が数 nm-数十 nm の範囲にある代表的な補強性ナノフィラーの 1 つである。CNT と高分子材料（ゴム、結晶性高分子ほか）との複合化により得られるポリマーナノコンポジットでは、CNT の少量の添加で高分子材料に対して様々な機能付与（補強、熱伝導、導電性等）が達成される¹³⁾。ただし、CNT の高分子マトリックス中への良分散は、近接 CNT 間の種々の相互作用（van der Waals 力、 π - π スタッキング、欠陥部同士の相互作用など）による CNT 凝集体の形成や CNT-高分子界面における親和性の低さに起因して、通常妨げられることになる。そこで、CNT の高

分子中への分散性を改善するため、CNT表面の化学処理により対象高分子との親和性をもつ官能基を生成させる方法-A¹⁴⁾-16)、CNTと高分子の両者に親和性をもつ非共有型分散剤を用いてCNT表面を被覆する方法-B¹⁷⁾-20)など様々な表面改質方法が提案されている。さらにCNTを相分離系ポリマーブレンド中の特定相に選択分散させる方法として、CNTとの親和性が異なる異種高分子から成るポリマーブレンド系の相分離構造を利用して、系全体にCNTを均一分散させるのではなく、ねらいとする特定相にCNTを局在化させる方法-Cにより、均一分散状態に比べて、少量の添加量で高分子への機能付与を実現できることが実証されている²¹⁾-24)。その場合、通常CNT(広くは、ナノファイラー)は、ナノファイラーと高分子との界面自由エネルギーの小さい高分子相内に優先的に分散することになる²⁵⁾、²⁶⁾。一方Wuら²⁷⁾は、相分離型ポリマーブレンド系へのナノファイラーの分散において、上述のナノファイラーと高分子との界面自由エネルギーの大きさによりナノファイラーが局在化する高分子相が必ずしも決まるわけではなく、相対的に界面自由エネルギーが大きいの方の高分子Aにて、ファイラー表面への吸着に伴うEntropy penaltyが小さい、すなわち固体状態での非晶領域のガラス転移温度が低く(高分子鎖の屈曲性が高いゴム状態にある)、かつその吸着に伴うGibbsの自由エネルギー変化が界面自由エネルギーの小さい方の高分子Bに比べて小さくなる場合、その高分子A相内にナノファイラーが優先的に分散することを示している。本研究で対象とするPPとEPDMは、両ポリマーがオレフィン系であることより、両者の間でのナノファイラーとの界面自由エネルギーの差はほとんどなく、また非晶性ゴムのEPDMのガラス転移温度(-30℃付近)がPPにおける非晶領域のガラス転移温度(0℃付近)より約30℃低温側にあるため、PP/EPDM系ブレンドにおけるCNTはEPDM相に優先的に分散することが予想される²³⁾。しかしながら、実際にはPP/EPDM系ブレン

ドベースの D-TPE 作製時の CB 粒子同様に、CNT の少量の添加条件においても架橋 EPDM 分散相から排除される可能性があることを考える必要がある。そこで、本研究のねらいである D-TPE 中の架橋 EPDM 分散相の強化（補強）を達成するため、上述の CNT の高分子への分散性改善に有効な手法-B と手法-C の組合せにより、架橋ゴム相への CNT の優先的分散（局在化）を実現することを独自の研究アプローチの基本とした。

上述の本研究のねらいとする PP/EPDM 系 D-TPE の力学物性向上に資する架橋ゴム相の強化を可能とするナノフィラーの分散制御技術を確立するため、以下の各項目を目的とする。

1) PP/EPDM 系 D-TPE の約 80vol%を占める架橋 EPDM 相に多層 CNT を選択的に分散させる手法を確立し、得られる D-TPE における多層(MW)CNT の選択的分散（局在化）による架橋ゴム分散相の強化が系の力学物性向上に有効であることを明らかにする。

2) 1)で得られる MWCNT 分散 D-TPE の力学物性の更なる向上のため、マトリクスの PP（連続相）／EPDM（架橋ゴム分散相）系ポリマーブレンドの相分離構造の微細化（ μm オーダ \rightarrow 100nm オーダ）と架橋ゴム分散相内での多層 CNT の独立分散を同時に実現する D-TPE の材料組成およびポリマーブレンド・動的架橋プロセス条件の適正化を行う。系の相分離制御および MWCNT 分散制御により得られる D-TPE について、PP/EPDM 系ポリマーブレンドベースの特性向上と MWCNT 添加による架橋 EPDM 相に対する補強の高効率化により、系の力学物性の更なる向上が達成されることを明らかにする。

3) 系の相分離制御および MWCNT 分散制御により得られる D-TPE の力学物性向上に資する構造制御因子として、キーとなる PP／EPDM 系ポリマーブレンドの相容化剤として配合したジメタクリル酸亜鉛

(Zinc dimethacrylate : ZDMA) ²⁸⁾、²⁹⁾について、EPDM 用過酸化物架橋剤を用いた D-TPE 作製プロセスにおける ZDMA 配合に伴う PP-EPDM 界面の反応相容化と架橋 EPDM 中でのナノ粒子形成のメカニズムを、量子ビームである放射光 X 線を利用した X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure: XAFS) 測定および小角・広角 X 線散乱 (Small angle wide angle X-ray scattering: SAXS and WAXS) 測定による精密構造解析、汎用的な化学組成分析法であるフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定等の応用により明らかにする。

4) 本研究で技術確立した PP/EPDM 系 D-TPE を対象とする系の力学物性向上に有効な MWCNT を含めた CNT の分散制御手法の他材料への応用として、自動車からの CO₂ 排出量削減のための車両軽量化 ³⁰⁾ に資する構造部材のマルチマテリアル化 ³¹⁾ に必要な異種材料接合用熱硬化性樹脂系接着剤 ³²⁾ について、使用済み車両 (ELV) の解体性確保という観点から、各構造部材のリサイクルにおける熱硬化性樹脂系接着剤に関わる技術課題解決への系の相分離構造を利用したナノフィラーの分散制御手法の有効性を明らかにする。

1. 3 本論文の構成と各章の概要

本研究において、自動車を初めとする様々な産業用途に適用されている架橋ゴムと同様な高伸長性および変形回復性のゴム弾性の特長を示し、かつ省資源・省エネルギーに貢献する高い生産性と易リサイクル性を兼ね備えた、熱可塑性樹脂連続相と架橋ゴム分散相から成る PP/EPDM 系 D-TPE の力学物性向上に資するナノ粒子 (フィラー) の分散制御技術の確立を目的とした。本論文は、独自の研究方法提案として、D-TPE における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期待できる 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)・制御手法を

確立し、得られた研究成果をまとめたものである。以下に本論文の構成と各章の概要を示す。

第 1 章は、資源循環型社会構築の観点から、自動車リサイクルの現状と課題、そして最終残渣 (ASR) の主要成分である三次元網目構造をもつ架橋高分子 (樹脂、ゴム) の多くを占める架橋ゴムについて、架橋ゴムと同等なゴム弾性を有し、かつ易リサイクル性の特長をもつ主要な熱可塑性エラストマーである D-TPE への置き換えへの着実な流れと技術課題を示した。その D-TPE の更なる適用拡大に資する技術課題の解決への独自の研究アプローチを念頭に、本研究の目的、方法および構成を示した。

第 2 章は、PP/EPDM 系ポリマーブレンドをベースとする 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 表面を構成ポリマーと親和性の高い物質でコートされた表面コート MWCNT を用いて、EPDM 相との親和性の高い流動パラフィンコート系 (Par-) MWCNT と、PP 相との親和性が高い α -オレフィン系 (Ole-) および表面コートなし系 (Non-) MWCNT との比較を示した。走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 観察により Par-MWCNT 添加系で架橋 EPDM 相への MWCNT の局在化が達成されることを確認し、また MWCNT を 1~2vol% 添加した各 D-TPE の引張試験時の真応力-伸長比曲線における試験片破断時の破壊特性値 (破壊真応力、破壊伸長比) が Par-MWCNT 添加系で最も高い値を示すことを確認した。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発現を達成する手法の応用が PP/EPDM 系 D-TPE の力学物性向上に極めて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の重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 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 \rightarrow 100nm オーダ) および架橋 EPDM 分散相内でのナノ粒子形成、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構造制御因子の導入により、PP/EPDM 系 D-TPE の弾性率および破壊特性値の大幅向上が MWCNT 添加量の適正值として 0.5vol% 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高次構造形成メカニズム解析として、キー技術となる ZDMA と過酸化剤との反応における $\text{Zn}^{2+}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COO}\cdot)_2$ の化学構造を有する ZDMA の構造変化について、Zn の化学結合状態を反映した XAFS スペクトル解析、不飽和結合 (C=C) 量変化の FT-IR 測定による定量解析、また透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察された架橋 EPDM 分散相内に生成した ZDMA 由来のナノ粒子に着目した WAXS 測定による ZDMA 結晶の構造解析と SAXS 測定によるナノ粒子のサイズ (直径) の定量解析により得られる各実験結果を総合的に解析した。最後に、D-TPE の力学物性向上のために本研究で独自に確立した架橋ゴム分散相への MWCNT の分散制御手法の適用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関与する 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 章および第 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技術展開として、エポキシ系接着剤への応用の有効性を

示した。自動車の軽量化に貢献する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であり、かつ ELV の易解体性を実現する方法の一つである 200℃以上の高温加熱時に高い膨張性を示す物質を配合した解体性接着剤³³⁾として、熱硬化性樹脂のエポキシ樹脂に耐衝撃付与剤である直径 100nm-200nm の球状コア-シェルゴム (Core-shell rubber : CSR、コア : ゴム、シェル層 : 樹脂) 粒子³⁴⁾が分散したポリマーブレンド系マトリックスに膨張黒鉛 (Expandable graphite : EG) を配合した系を対象とした。エポキシ樹脂中に分散した EG は、車両走行時に強固な接着強度信頼性の維持が必要なエポキシ樹脂に対する異物として作用するため、CNT 添加による系の接着物性低下挙動の改善を目的とし、MWCNT 添加では 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する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の反応性を有する希釈剤に分散した単層 CNT (SWCNT)³⁵⁾ペーストの添加系では、高補強性の SWCNT がエポキシ樹脂相に単独分散することで、上述の 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 章では、全体のまとめを行い、本研究を総括した。

参考文献

- 1) 福森健三：日本ゴム協会誌，**96**，192 (2023).
- 2) 経済産業省：経済産業省 プラスチックに係る資源循環の推進等に関する法律について，2022年2月発行.
- 3) トヨタ自動車：クルリサ（クルマとリサイクル），2017年4月発行.
- 4) 自動車タイヤ協会：日本のタイヤ産業 2023，2023年7月.
- 5) 栗本英一：豊田合成技報，**63**，13 (2021).
- 6) 山本政嗣：日本ゴム協会誌，**90**，206 (2017).
- 7) 大野法由，小林雅人，豊田暢之，鼎健太郎：JSR Technical Review, No.119, 20 (2012).
- 8) 野口詩織：日本ゴム協会誌，**93**，264 (2020).
- 9) Coran, A. Y. and Patel, R. P., Chapter 9 in *Reactive Modifiers for Polymers*, Al-Malaika, S., Ed., Springer, 1997, pp 349-394.
- 10) Donnet, J.-B. and Custodero, E, *Chapter 8 in The Science and Technology of Rubber, 4th ed.* , Mark, J. E. et al., Ed., Academic Press, 2013, pp 383-416.
- 11) Ma, LF., Bao, RY., Huang, SL., Liu, ZY., Yang, W., Xie, BH. and Yang, MB.: *J. Mater. Sci.* , **48**, 4942 (2013).
- 12) Hel, C. L., B.-Legaré, V., Catherin, M.; Lucas, A., Thèvenon, A. and Cassagnau, P.: *Polymers*, **12**, 2315 (2020).
- 13) Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K. and Galiotis, C.: *Progress in Polymer Science*, **35**, 357 (2010).
- 14) Sahoo, N. G., Rana, S., Cho, J. W., Li, L. and Chan, S. H.: *Progress in Polymer Science*, **35**, 837 (2010).
- 15) Wepasnick, K. A., Smith, B. A., Schrote, K. E., Wilson, H. K., Diegelmann, S. R. and Fairbrother, D. H.: *Carbon* **2011**, *49*, 24.

- 16) Punetha, V. D., Rana, S., Yoo, H. J., Chaurasia, A., McLeskey Jr, J. T., Ramasamy, M. S., Sahoo, N. G. and Cho, J. W.: *Progress in Polymer Science*, **67**, 1 (2017).
- 17) Fujigaya, T. and Nakashima, N.: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **16**, 024802 (2015).
- 18) Morishita, T., Matsushita, M., Katagiri, Y. and Fukumori, K.: *Carbon*, **47**, 2716 (2009).
- 19) Morishita, T., Matsushita, M., Katagiri, Y. and Fukumori, K.: *Carbon*, **48**, 2308 (2010).
- 20) Morishita, T., Matsushita, M., Katagiri, Y. and Fukumori, K.: *Carbon*, **49**, 5185 (2011).
- 21) Morishita, T., Matsushita, M., Katagiri, Y. and Fukumori, K.: *J. Mater. Chem.*, **21**, 5610 (2011).
- 22) Morishita, T., Katagiri, Y., Matsunaga, T., Muraoka, Y. and Fukumori, K.: *Comp. Sci. Technol.*, **142**, 41 (2017).
- 23) Muraoka, Y. and Fukumori, K.: Proc. of the 58th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symp., Marth 15th 2020, 1P-3.
- 24) Qi, X., Yang, J., Zhang, N., Huang, T., Zhou, Z., Kühnert, I., Pötschke, P. and Wang, Y.: *Progress in Polymer Science*, **123**, 101471 (2021).
- 25) Sumita, M., Sakata, K., Asai, S., Miyasaka, K. and Nakagawa, H.: *Polymer Bulletin*, **25**, 265 (1991).
- 26) Asai, S., Sakata, K., Sumita, M. and Miyasaka, K. E.: *Polymer J.*, **24**, 415 (1992).
- 27) Wu, G., Asai, S., Sumita, M. and Yui, H.: *Macromolecules*, **35**, 945 (2002).
- 28) Chen, Y., Xu, C., Cao, L., Wang, Y. and Cao, X.: *Polymer*

Testing, **31**, 728 (2012).

29) Chen, Y., Xu, C., Liang, X. and Cao, L.I: *J. Phys. Chem. B.*, **117**, 10619 (2013).

30) 高橋 進: 自動車技術, **77**, No.2, 10 (2023).

31) 千葉晃司: 自動車技術, **77**, No.7, 12 (2023).

32) 中田一博: 自動車技術, **72**, No.11, 45 (2018).

33) 佐藤千明: 日本接着学会誌, **54**, 136 (2018).

34) (株)カネカ : 第 51 回日化協技術賞総合賞受賞講演会資料, 2019 年 6 月.

35) 清水大介: 日本ゴム協会誌, **93**, 279 (2020).

第 2 章

オレフィン系動的架橋熱可塑性エラストマーに
おける多層カーボンナノチューブの
分散制御と力学物性

2. 1 緒言

CNT は、その直径が 1nm オーダから数 10nm オーダにある代表的な高機能ナノフィラーの一つであり、ゴム、樹脂等の高分子材料との複合化により、数 vol%の少量添加で高分子への様々な機能付与（補強、熱伝導性、導電性ほか）が達成される¹⁾。

しかしながら、CNT は、CNT 粒子間のファンデルワールス力に基づく高い凝集性や高分子との低い界面親和性に起因して、高分子との複合化において、その分散性改善が大きな課題の一つに位置づけられる。

そこで、CNT の高分子中への分散性を改善するため、①CNT 表面の化学処理により対象高分子との親和性をもつ官能基を付与させる方法²⁾⁻⁴⁾、②CNT と高分子のそれぞれに親和性をもつ非共有結合型分散剤を用いて CNT 表面を被覆する方法⁵⁾⁻⁸⁾、など様々な表面改質方法が提案されている。さらに③CNT をポリマーブレンド中に選択分散させる方法として、CNT との親和性が異なる異種高分子から成るポリマーブレンド系の相分離構造を利用して、系全体に CNT を均一分散させるのではなく、ねらいとする特定相に CNT を局在化させることにより、均一分散状態に比べて、少量の添加量で高分子への機能付与を実現できることが実証されている⁹⁾⁻¹²⁾。その場合、通常 CNT（広くは、ナノフィラー）は、ナノフィラーと高分子との界面自由エネルギーの小さい高分子相内に優先的に分散すると考えられるが、一方、界面自由エネルギーが大きい方の高分子でフィラー表面への吸着におけるエントロピー損が小さい、すなわち固体状態での非晶領域のガラス転移温度が低い（高分子鎖の屈曲性が高いゴム状態にある）場合、その高分子相内にナノフィラーが優先的に分散するという組合せが比較的多く確認されている^{9)、13)、14)}。

本研究で対象とするオレフィン系 D-TPE¹⁵⁾は、約 80vol%を占める架橋ゴム分散相と約 20vol%の熱可塑性樹脂連続相から成る相分離型

ポリマーブレンドをベースとする高伸長・変形回復のゴム弾性を示す材料である。また D-TPE は、熱可塑性樹脂と同様な成形方法を利用でき、かつ再成形が可能な点で、架橋ゴムに比べて生産性およびリサイクル性に優れていることより、架橋ゴムからの切替えが着実に進められている。ここで、D-TPE は系全体の剛性（弾性率）を熱可塑性樹脂の連続相が、ゴム弾性（変形）を架橋ゴム分散相がそれぞれ受けもつ構造を有するが、架橋ゴム分散相は通常の架橋ゴムのような数 10vol% の補強性フィラーが配合された状態ではなく、すなわち非補強の状態にあるといえる。そこで、D-TPE の力学物性向上に有効な構造制御因子として、架橋ゴム分散相の補強に着目した。

本研究では、少量添加で高い補強効果の発揮が期待できる CNT を適用することで、数 vol% の CNT 添加による D-TPE 中の架橋ゴム分散相の補強と、それに伴う系全体の引張物性への影響を明らかにすることを検討した。すなわち、Fig.2-1 に上述の相分離型ポリマーベース D-TPE（架橋分散相の大きさが μm オーダで CNT の長さと同レベルを想定）における CNT の様々な分散状態 [(a)-(d)] を模式的に示し、特に Fig.1(c) に示す D-TPE 中の架橋ゴム分散相に CNT が局在化する状態を達成することをねらいとした。

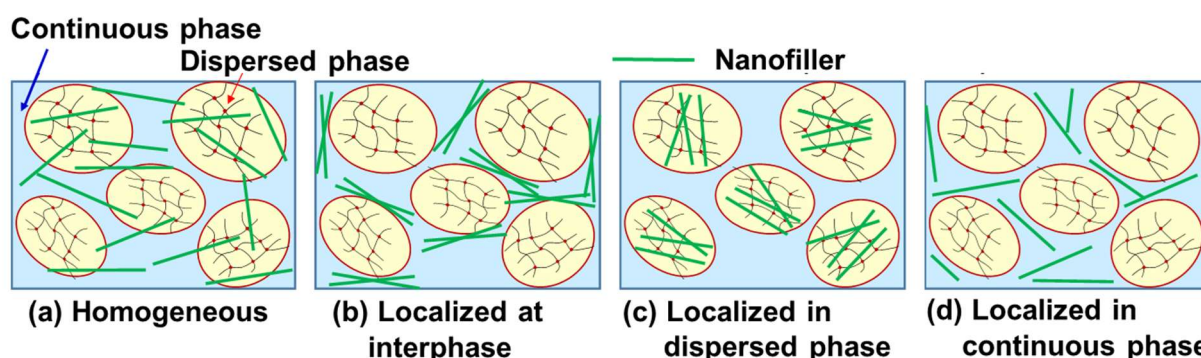


Fig.2-1 Schematic illustrations of different dispersion states of nanofillers in D-TPEs.

先行研究では、通常の溶融ブレンドで得られた上述のオレフィン系 D-TPE と類似した PP とオレフィン系ゴムのエチレン-1-ブテン共重合体ゴム (EBR) とのポリマーブレンド系 (PP が主成分: 約 70vol%) において、CNT の分散方法③に従い、CNT-ポリマー間の界面自由エネルギーの値に関して、PP と EBR との間にほとんど差がないため、両ポリマーのガラス転移温度を基準に予測されるように、多層(MW)CNT が EBR 相に優先的に分配される傾向が見られた¹¹⁾。ただし、直径が同等 (10nm オーダ) であるが、MWCNT のラマンスペクトルにおけるグラフェン骨格の構造に対応した G-band と欠陥構造に対応した D-band の強度比に相当した G/D 比が大きく異なる 2 種類の MWCNT(A、B) の比較として、PP/EBR 系ブレンドへの同一の MWCNT 添加量において、G/D 比が 1.0 以下(欠陥部分が多い)の MWCNT-A 添加系では MWCNT の欠陥部分と EBR との相互作用に起因して MWCNT-A が EBR 分散相 (約 1 μ m の大きさ) 内に局在化した状態である。また、G/D 比が 8.0 以上 (構造規則性が高い) の MWCNT-B 添加系では EBR 相が単独の MWCNT-B まわりに絡みつくような状態がそれぞれ観察された¹¹⁾。また、未添加系の曲げ弾性率に対する同一の添加量での補強効率の比較では、後者は前者に比べて約 1.5 倍の曲げ弾性率を示すことが明らかになった。それらの結果より、相分離構造を有するポリマーブレンドへの MWCNT 添加系において、MWCNT の構造に依存して MWCNT の分散状態と同時に系の相分離状態に大きな変化が生じ、それらの状態変化が系全体の力学物性に大きく影響を与えることが示唆された。

本研究で対象とする D-TPE に関して、PP と EPDM の混練工程での架橋反応 (動的架橋) を伴う D-TPE の構造形成過程において、架橋反応開始前の主成分 (EPDM) が連続相となる状態から、EPDM 相における架橋反応の進行に伴いゴム分子同士の橋かけによる架橋分散相を形成する相反転現象が生じることが知られている¹⁵⁾が、その過程で CNT

が EPDM 相から排除される可能性が考えられる。なぜなら、Ma らによる PP/EPDM 系 D-TPE へのカーボンブラック (CB) 配合に関する研究¹⁶⁾において、PP と EPDM の混練過程の初期段階には CB 粒子が EPDM 相に存在するが、架橋反応の進行による架橋 EPDM 分散相の形成に伴い CB 粒子が PP 連続相に移行する様子が観察されている。一方、これまでオレフィン系 D-TPE の作製プロセスへの CNT 添加に関する研究において、架橋ゴム分散相への CNT の局在化をねらいとし、CNT の特徴に依存した CNT の分散状態と系の力学物性との関係性を議論することがほとんど行われていない。そこで本研究では、PP/EPDM 系 D-TPE への MWCNT の少量 (2vol%以下) 添加条件において、CNT の分散方法③に方法②を組み合わせ、系内での MWCNT の分散状態を制御できるよう、表面コート無しの MWCNT と 2 種類の化合物 (EPDM 相との親和性をもつ物質、PP 相と親和性をもつ物質) でそれぞれコーティング処理を施した表面コート MWCNT の計 3 種類の MWCNT を用いて、各種 MWCNT 分散 D-TPE を作製し、各系の引張物性に対する MWCNT の表面コート (有無、種類) および MWCNT 添加量の影響を評価した。そして、系の引張物性と表面コートの種類に依存した MWCNT の分散状態との関係性を明らかにするとともに、ねらいとした MWCNT の架橋ゴム分散相への局在化の実現とその有効性を示すことを目的とした。

2. 2 実験

2. 2. 1 D-TPE の構成材料と D-TPE の作製

ゴム成分のエチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM) として、JSR 製 EP22 [エチレン含量 54wt%、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) 成分含量 : 4.5wt%、ムーニー粘度 ML(1+4)125°C : 27、密度 0.86g/cm³]、熱可塑性樹脂成分のポリプロピレン (PP) として、日本ポリ

プロ製 MA1B [メルトフローレート : 21g/min、(230°C、2.16kg 荷重条件)、密度 : 0.9g/cm³] をそれぞれ使用した。架橋剤として、過酸化ジクミル(DCP、固体、1分間半減期温度 175.2°C、Sigma-Aldrich 製試薬)をそのまま使用した。

MWCNT として、3種類の三菱商事製 MWCNT (Durobeads-DN1110、DP2110、DP3110) を使用した。ここで、DN1110 は表面コート無し MWCNT に対応する Non-MWCNT (直径 : 10nm-20nm、G/D 比 : 1.0 以下)、また MWCNT 表面にコート処理を施した DP2110、DP3110 は、流動パラフィン (分子量 : 500) を 10wt%コートした Par-MWCNT、 α -オレフィン を 10wt%コートした Ole-MWCNT にそれぞれ対応する。PP/EPDM 系 D-TPE の材料構成は、PP 配合量を 20vol%に固定し、EPDM と表面コート CNT の合計量が 80vol%になるように調整した。そして各 MWCNT の添加量として、表面コート剤を除いた CNT 量を 1vol%或いは 2vol%に設定した。ここで、各 MWCNT の添加条件に関する呼称法として、表面コートの種類と MWCNT 添加量を表し、例えば、Par-1 は Par-MWCNT を添加した系で、コート剤を除いた MWCNT の添加量が 1vol%であることを意味する。また、架橋剤である DCP の添加量は、EPDM 量に対して 1phr(100g に対して 1g)とした。

D-TPE の作製は、密閉式混練機(東洋精機製、ラボプラストミル 4C150)を使用して行った。Fig.2-2 に D-TPE 作製における各材料の供給・混練時に計測される混練機内のトルク値および温度の変化挙動を示す。最初に EPDM を大気雰囲気下 135°C、10rpm の条件で可塑化した後、DCP、各 MWCNT、PP の順序にて供給し混練を行った。ここで、DCP を入れた後に回転数を 50rpm に変更し、つぎに PP を入れた後に架橋反応を進行させるために 165°C、100rpm に変更した。混練トルクの安定と目視での混練具合を確認したのちに、ブレンド物を回収した。得られたブレンド物について、まず熱盤プレス機を用いて加圧無し、

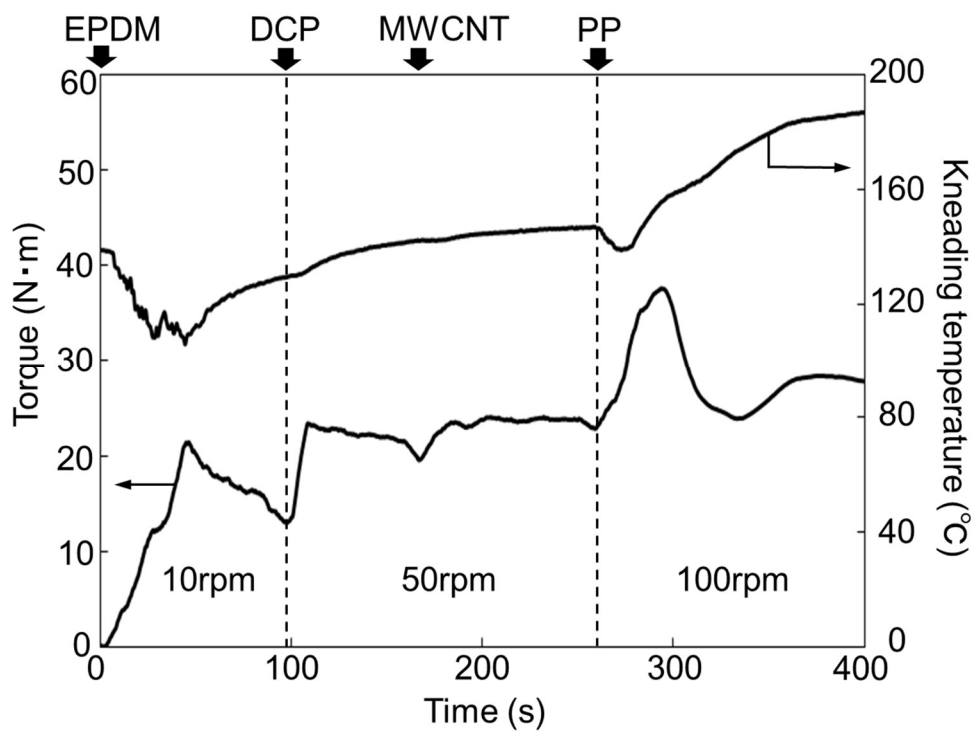


Fig.2-2 Temporal changes of torque and temperature during the blending and dynamically crosslinking process for D-TPE.

200℃、1分間の条件で軟化させ、続いて10MPa、200℃、3分間の条件で加圧成形した後、PP相の結晶化処理のため、加圧無し、60℃、5分間の冷却処理を行った。そして得られたシート状成形体(厚さ1mm)から作製した試験片について、各種物性評価を行った。

2. 2. 2 物性評価方法

D-TPEの作製に用いた3種類のMWCNT(Non-、Par-、Ole-MWCNT)について、熱重量分析(TGA)法を用いて加熱に伴う重量変化を評価した。熱重量(TG)測定は、リガク製Thermo Plus TG8120を使用して、アルミニウム製サンプルパンに約10mgの試験片を入れ、昇温速度10℃/min、測定温度範囲25℃～600℃、空気雰囲気下の条件で実施した。

コート無し(Non)-MWCNTと表面コート(Par)-MWCNTの形態観察には、日本電子製電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM、JSM-6700F、加速電圧：10kV)を使用した。またFE-SEM法により代表的なMWCNT分散D-TPE成形体の破壊断面形態を観察した。ここで、成形体断面のFE-SEM観察用試料調製として、短冊状(幅約1cm)に切り出したD-TPE試験片を液体窒素で十分に冷却し破断させることで厚さ方向に凍結破面を作製した。つぎに試験片にカーボン系固定剤を塗布し真鍮台座に固定した後、FE-SEM観察面にオスミウム蒸着処理を行った。

引張試験は、イマダ製小型卓上試験機MX2-500N-L-FAを使用し、リング状試験片用試験治具を設置し行った。リング状試験片(外径22mm、内径19mm)は、シート状成形体から打抜き刃を用いて作製した。ここで、引張試験条件は、大気雰囲気下の室温(約25℃)、引張速度100mm/minで試験片が破断した時点で終了とした。得られた荷重-変位データより、工学応力($\sigma_e = \text{荷重} / \text{初期断面積}$)および伸長比($\lambda = \text{伸長時の長さ} / \text{初期長さ}$)を算出し、さらに伸長状態での断面積に基

づく真応力(σ_t)を $\sigma_e \times \lambda$ の近似式より求め、各系の真応力－伸長比曲線を比較した。そして MWCNT 添加による D-TPE の力学物性に対する補強効果の評価指標として、得られた真応力－伸長比曲線における破壊特性値（破断真応力、破断伸長比）の増加挙動を基準に置くことにした。

示差走査熱量分析(DSC)法による D-TPE 中における PP 相の結晶状態評価には、リガク製 ThermoPlusEVO 高感度示差走査熱量計 DSC8230 を使用した。シート状 D-TPE 成形体よりサンプリングした約 10 mg の試験片をアルミニウム製サンプルパンに入れ、昇温速度 5°C/min、測定温度範囲 25°C～230°C、標準試料を Al₂O₃ とし、窒素雰囲気下の条件にて DSC 測定を行った。そして得られた DSC 曲線より、D-TPE 中における PP 相の結晶化度 $X_c(\%)$ を(1)式から求めた。

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H \times 100}{\Delta H_0 \times \frac{Y}{Z}} \quad (1)$$

ΔH : 解析で得られた融解エンタルピー(J/g)、

ΔH_0 : PP の完全結晶の融解エンタルピー(207J/g)¹⁷⁾、

Y : D-TPE 中の PP 配合量(g)、 Z : D-TPE の全量(g)

動的粘弾性(DMA)測定は、TA Instruments 製 DMA Q800 を使用し、幅 2mm、厚さ約 1mm の D-TPE 試験片について、測定部位の初期長さを約 10mm に調整し、引張モード、動的ひずみ 0.05%、測定温度範囲 -80°C～200°C、昇温速度 5°C/min、測定周波数 10Hz の条件で貯蔵弾性率(E')および損失正接($\tan \delta$)の温度依存性を評価した。

D-TPE の相構造観察には、走査型プローブ顕微鏡[SPM: SII ナノテクノロジー(現:日立ハイテクサイエンス)製 SPI4000]を使用した。SPM 観察は、D-TPE 成形試料をフェザーカッターで切削して得た平滑断面について、オリンパス製カンチレバーを使用し、各系の位相像を求め

た。

D-TPE 中における MWCNT の分散状態評価には、透過型電子顕微鏡 (TEM: 日本電子製 JEM2100、加速電圧 200kV) を使用して、Boeckeler Instruments 製クライオマイクロトーム (MT-XL+CR-X: ダイヤモンドナイフ) を用いて、 -70°C の冷却状態で厚さ 100nm オーダの超薄膜切片を調製した。なお、ここでの TEM 観察では、PP/EPDM 系構成ポリマーに比べて電子密度が高い MWCNT の分散状態を調べることに重点をおき、無染色切片を対象とした。

2. 3. 結果および考察

2. 3. 1 MWCNT の特性

Fig.2-3(a)に本研究で用いた 3 種類の MWCNT (Non-, Par-, Ole-) の TG 曲線を示す。室温から 400°C の加熱温度域で各 MWCNT の TG 曲線を比較すると、一般的な MWCNT と同様に¹⁸⁾、コート無しの Non-MWCNT では重量減少がわずかであるが、表面コート有りの Par-および Ole-MWCNT では約 10%の重量減少があり、これらはメーカ供給品のデータにほぼ一致した。そして、Fig.2-3(a)より、3 種類の MWCNT の熱安定性に関して、D-TPE 作製時の混練・成形温度条件 (約 200°C) にてほとんど差はなく、かつ重量変化は無視できることが確認された。つぎに Fig.2-3(b)は、コート無し (Non) と表面 (Par) コートの MWCNT に関する形態を比較した FE-SEM 観察写真を示す。ここで、Fig.2-3(b) に示した MWCNT は、予め超音波ホモジナイザーを用いて、蒸留水中で均一分散させた後に乾燥させたものである。両 MWCNT の形態を比較すると、Par-MWCNT では、その直径が Non-MWCNT に比べてわずかに大きく見える (ただし、正確なコート層の厚みは不明確) とともに、複数の MWCNT を束ねた形で表面コート処理が施された状態ではないことが確認できた。

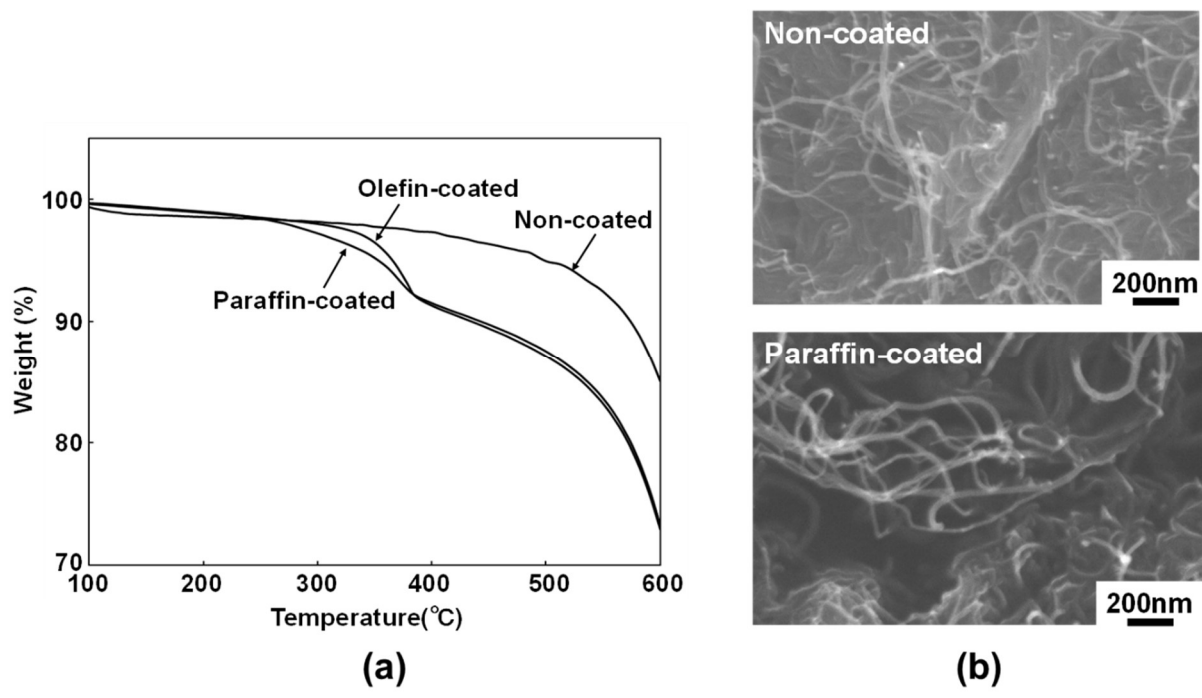


Fig.2-3 (a) TG curves for Non-, Paraffin- and Olefin-coated MWCNTs
 (b) FE-SEM images of Non- and Paraffin-coated MWCNTs.

2. 3. 2 MWCNT 分散 D-TPE の力学物性

Fig.2-4 は、基準となる MWCNT 未添加系 D-TPE と各 MWCNT の添加量を 1vol%、2vol%とした MWCNT 添加系 D-TPE の真応力-伸長比曲線の比較を示す。まず全体的な傾向としては、MWCNT の添加および添加量の増加に伴い、同一の伸長比における真応力値が増加すること、また MWCNT の表面状態（表面コートの有無、種類）に依存して真応力-伸長比曲線に差異が見られる。D-TPE の破壊特性値として、MWCNT 添加により破断真応力および破断伸長比の増加が望ましいことから、Par-MWCNT1vol%添加系 D-TPE が他の系に比べて優位性があるといえる。

MWCNT1vol%添加系では、Par-MWCNT1vol%添加系が最も高い破壊特性値（破断真応力、破断伸長比）を示した。この系は MWCNT 表面のパラフィンコート剤が EPDM との親和性の高さに起因して、系全体の变形を受けもつ架橋 EPDM 分散相に対する補強効果が反映された挙動を示し、一方で特に表面コート無しの Non-MWCNT1vol%添加系では、表面コート MWCNT 添加系に比べて MWCNT の特定のポリマー相に対する親和性が低いため D-TPE 中における MWCNT の分散が不均一になることにより MWCNT の補強効果が十分発揮されず、系の弾性率（同一伸長比における真応力値）の増加が小さい、破壊特性値が低い等の傾向が現れることが推定された。

つぎに MWCNT2vol%添加系では、MWCNT 未添加系および MWCNT1vol%添加系と比べて、弾性率は増加するが、一方で破断伸長比は低下する傾向にあった。これらの挙動は、他の研究においても観測されたように^{19) 21)}、CNT を含めたナノフィラー添加量の適正值（すなわち、適正值を超える添加量において、ナノフィラーの良好な分散状態からの変化が生じ²²⁾、系の物性が低下する挙動）の存在により破壊特性値が低下する挙動を示すものと考えられる。

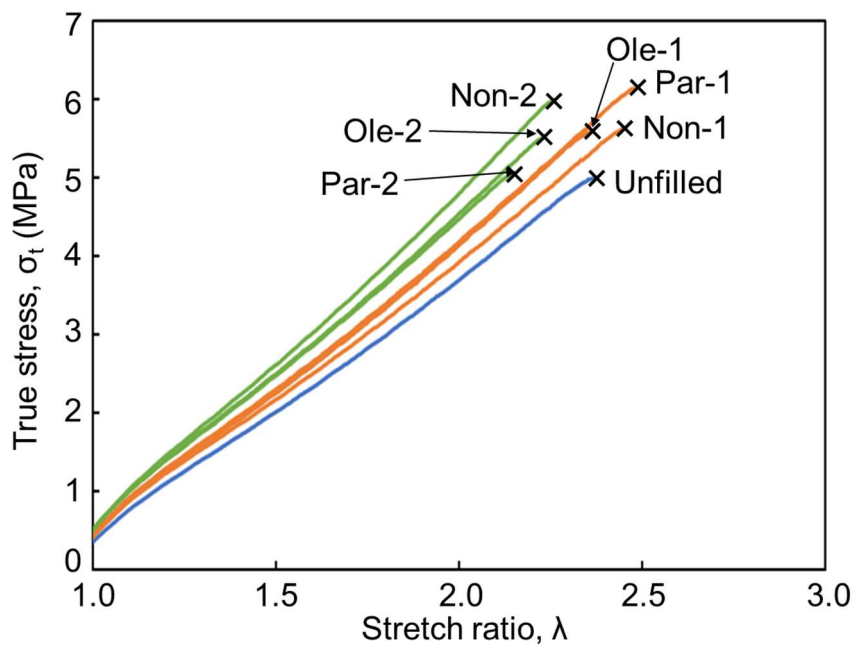


Fig.2-4 True stress-stretch ratio curves for unfilled and surface-coated 1vol%,2vol% MWCNT-filled PP/EPDM based D-TPEs.

また、表面コート MWCNT (Par-MWCNT、Ole-MWCNT) 添加系では、MWCNT 添加量の増加 (1vol%→2vol%) に伴う弾性率の増加が Non-MWCNT 添加系に比べて小さくなることが確認された。この挙動から MWCNT 添加量の増加に伴い系全体に占める軟質な表面コート剤量の増加に起因して、系の弾性率の増加が小さくなることが示唆された。

Table2-1 は、各 D-TPE について、微小変形条件での動的粘弾性 (DMA) 測定で得られた 25℃における貯蔵弾性率 E' と EPDM 相のガラス転移温度の指標となる -30°C 付近の損失正接 $\tan \delta$ のピーク温度を示す。MWCNT の添加が D-TPE の貯蔵弾性率 E' におよぼす影響として、未添加系を基準に、MWCNT1vol%添加で約 1.5 倍、また MWCNT2vol% 添加で 2 倍以上にそれぞれ増加する傾向にあるが、軟質のパラフィンでコートした Par-MWCNT 添加系の場合、他の MWCNT 添加系系に比べて、若干 E' 値が低くなっている。ここで、Table2-1 に示した各系の貯蔵弾性率 E' をもとに、未添加系、MWCNT 添加系の E' 値をそれぞれ E_m 、 E_c 、また MWCNT 添加による補強効率 $R_F = E_c/E_m$ で表し、異形状フィラー添加エラストマーの弾性率におけるフィラー添加量依存性に適用される(2)式に示す Guth による古典的な経験式^{23)、24)}を用いて、MWCNT の分散状態と補強性の関係を定性的に考察した。

$$R_F = E_c/E_m = 1 + 0.67f \cdot c + 1.62f^2 \cdot c^2 \quad (2)$$

ここに、 f はフィラーのアスペクト (長さ/直径) 比に相当する形状係数、 c はフィラー添加量に相当する体積分率をそれぞれ表す。また本研究で使用した MWCNT 単独粒子の f の概算値を直径 10nm–20nm、長さ 1 μm (=1000nm) として見積もると、50-100 の範囲にあることがいえる。

Table2-2 は、table2-1 に示した各 D-TPE の E' 値に基づく補強効率 R_F の実測値から(2)式を用いて計算した f_{cal} 値をまとめたものである。

Table2-1 DMA measurement results for unfilled and surface-coated 1vol%,2vol% MWCNT-filled PP/EPDM based D-TPEs.

	Storage modulus, E' (MPa) at 25°C	Temperature of $\tan\delta$ peak (°C)
Unfilled	21.4	-29.9
Non-1	30.6	-29.2
Par-1	25.7	-31.0
Ole-1	30.4	-29.9
Non-2	48.8	-30.5
Par-2	45.1	-27.4
Ole-2	47.9	-27.0

Table2-2 Calculated shape factor, $f_{Cal.}$, of MWCNTs for 1vol%, 2vol% MWCNT-filled PP/EPDM based D-TPEs.

D-TPE	E_m (MPa)	E_c (MPa)	E_c/E_m	c (volume fraction)	$f_{Cal.}$
Unfilled	21.4		1	0	
Non-1		30.6	1.43	0.01	34.8
Par-1		25.7	1.20	0.01	20.1
Ole-1		30.4	1.42	0.01	34.3
Non-2		48.8	2.28	0.02	35.3
Par-2		45.1	2.11	0.02	32.2
Ole-2		47.9	2.24	0.02	34.5

Par-MWCNT 添加系を除く MWCNT 添加系の f_{Cal} 値は約 35 と見積もられ、上述の MWCNT 単独粒子の f の概算値に比べて低いレベルにあった。また Par-MWCNT 添加系（特に Par-1 系）の f_{Cal} 値はさらに低い値と見積もられた。これらの微小変形条件での差は MCWNT の分散状態の違いを表すこと、ポリマーとの相互作用と相反する形で表面コート層の存在が MWCNT 添加系の弾性率低下をもたらすこと等の複数の要因が影響していると考えられる。ただし、Non-と Ole-添加系の f_{Cal} 値がほぼ等しいことから判断して、後者の影響が軟質の流動パラフィンでコートされた Par-MWCNT 添加系に限定され、特に MWCNT 添加量が少ない Par-1 添加系の E 値にて顕著になると推定された。

つぎに D-TPE における低温側の $\tan \delta$ ピーク温度に対する MWCNT 添加の影響はあまり大きくないが、MWCNT2vol%添加の Par-2 系と Ole-2 系で高温側へ約 3°C のシフトが見られ、これらの挙動には、EPDM 相の分子運動性に対する EPDM/表面コート MWCNT 界面での相互作用の影響が強く現れているものと考えられる。そして Par-2 系における MWCNT と EPDM 相の相互作用が Table2-2 に示した f_{Cal} 値の Par-1 系の値からの増加に反映されているといえる。

2. 3. 3 PP 相の結晶状態に対する MWCNT 添加の影響

Fig.2-5 は、基準となる MWCNT 未添加系 D-TPE と各 MWCNT の添加量を 1vol%、2vol%とした MWCNT 添加系 D-TPE について、昇温過程での DSC 曲線の比較を示す。Table2-3 は、Fig.2-5 に示した各系の DSC 曲線における PP 相の結晶領域に対応した吸熱ピークをもとに (1)式に基づき算出した PP 相の融点と結晶化度 $X_c(\%)$ の比較を示す。MWCNT の添加に伴い、D-TPE 中の PP 相の融点はわずかに低くなるが、一方 PP 相の結晶化度はわずかに増加する傾向にある。これらの傾向は、PP 相の結晶化過程で MWCNT の存在が若干の結晶構造の乱れを生じさせるが、結晶化を促進する効果を併せもち、特に表面コート

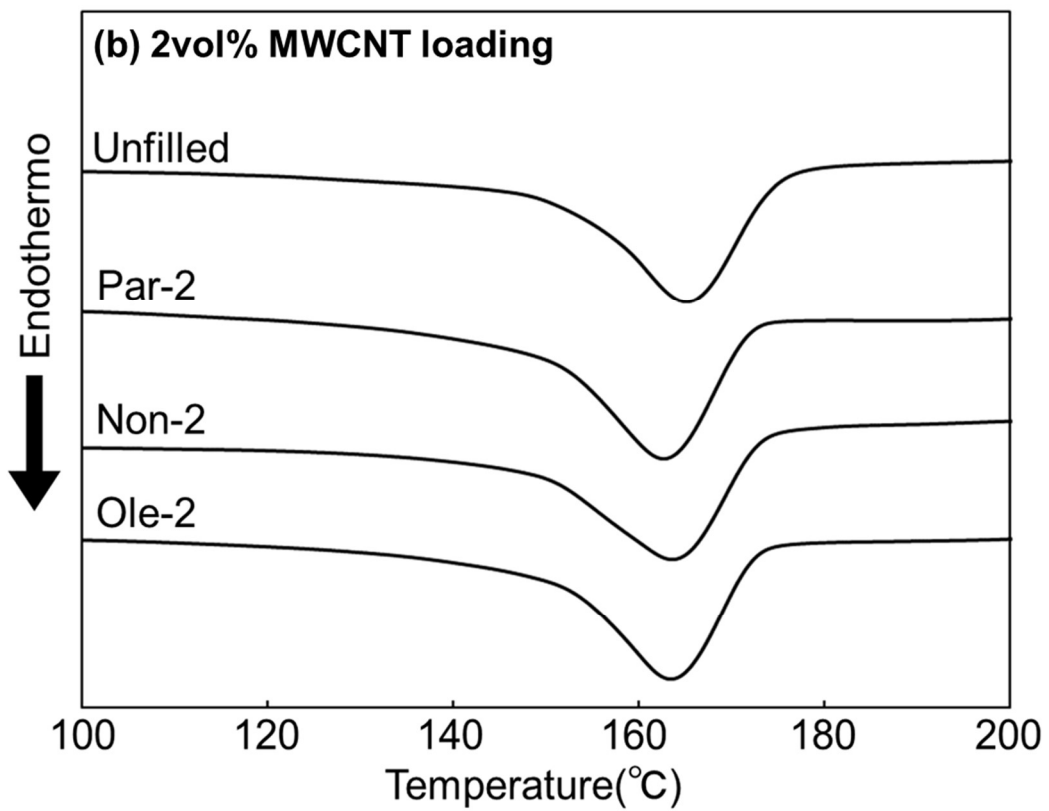
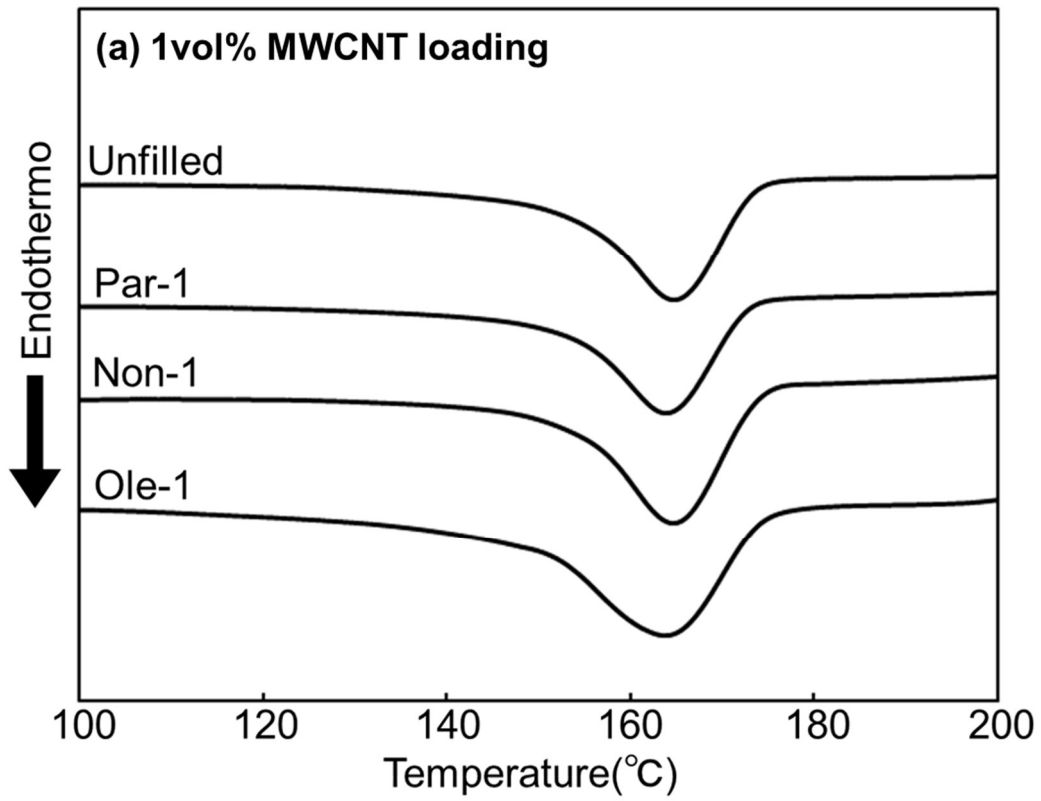


Fig.2-5 DSC curves for unfilled and surface-coated MWCNT-filled PP/EPDM based D-TPEs: (a)1vol% MWCNT loading; (b)2vol% MWCNT loading.

Table2-3 DSC measurement results for unfilled and surface-coated 1vol%,2vol% MWCNT-filled PP/EPDM based D-TPEs.

	T _m of PP phase (°C)	Crystallinity of PP (%)
Unfilled	165.1	25.0
Non-1	164.7	27.0
Par-1	163.9	25.8
Ole-1	163.7	28.1
Non-2	163.6	27.0
Par-2	162.6	30.0
Ole-2	163.4	29.0

MWCNT2vol%添加系でその効果が大きくなることがいえる。

2. 3. 4 D-TPE 中における MWCNT の分散状態

Fig.2-6 は、MWCNT 未添加系 D-TPE ((a))、Fig.2-3 に示した真応力-伸長比曲線で系の破壊特性値の増加が見られた各 MWCNT1vol%添加系 D-TPE ((b)-(d)) の SPM 観察における位相像をそれぞれ示す。Fig.2-6(a)に示した MWCNT 未添加系の位相像における色コントラストは、D-TPE のベースとなる PP/EPDM 系ブレンドにおける数 μm 程度の相分離構造を反映して、色が濃い領域が弾性率の高い PP 相 (樹脂)、色が薄い領域は EPDM 相 (ゴム) にそれぞれ対応するものと考えられる。つぎに各 MWCNT1vol%添加系 D-TPE の SPM-位相像 ((b)-(d)) を比較すると、MWCNT は PP および EPDM 相に比べて高い弾性率を有することより、最も色濃く見える領域に対応することを前提にして、各 MWCNT 添加系 D-TPE 中の MWCNT の分散状態は以下の特徴にあった。

Non-1 系 : MWCNT は、PP 相、EPDM 相および両相の界面の
いずれの領域にも存在

Par-1 系 : MWCNT は、主として EPDM 相に存在

Ole-1 系 : MWCNT は、PP 相および EPDM 相に存在

単純な PP とオレフィン系ゴムのブレンド系では、表面コート無しの MWCNT は主に分子運動性が活発なゴム相に局在化することが確認されている¹¹⁾が、一方 PP/EPDM 系 D-TPE の構造形成過程における多量成分の EPDM 連続相の架橋反応に伴い、EPDM 分子間の架橋結合から相反転による架橋 EPDM 分散相の形成が生じることで EPDM 相から MWCNT が排除される挙動が Non-1 系に反映されていると考える。そして、EPDM 相、PP 相に親和性の高い表面コートを施した Par-、Ole-MWCNT をそれぞれ添加することにより、表面コートと親和性の

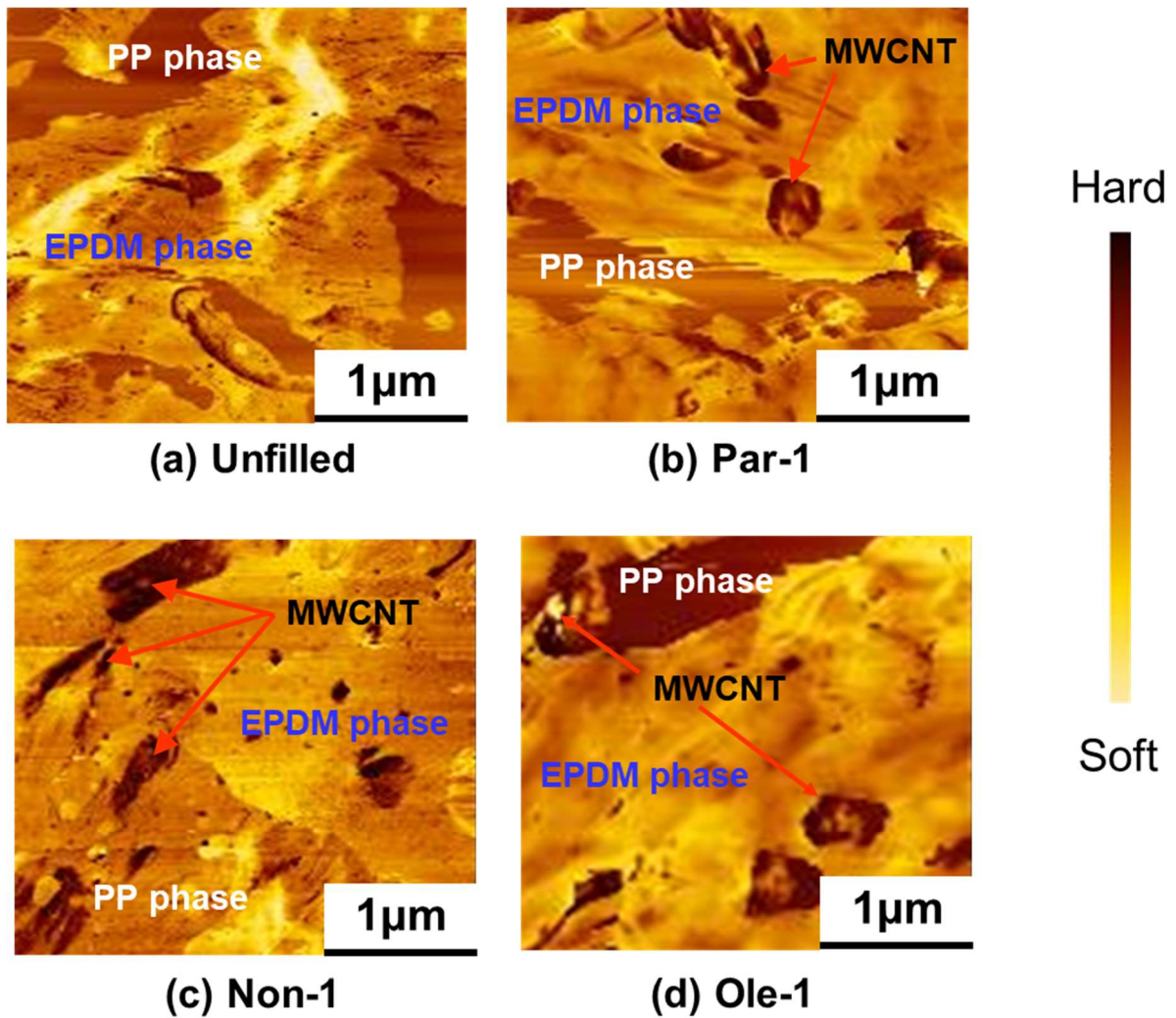


Fig.2-6 SPM images for unfilled and surface-coated 1vol% MWCNT-filled PP/EPDM based D-TPEs.

高いポリマー相に MWCNT が優先的に分散する傾向が現れること、特に両ポリマー単純ブレンドでは MWCNT が優先的に分散し易い、分子運動性が高い EPDM 相の特徴に加えて、EPDM 相との親和性の高いパラフィンコート of Par-MWCNT 添加系 D-TPE において MWCNT が EPDM 相に優先的に分配される（局在化する）ことがいえる。したがって、MWCNT の表面コートの影響が D-TPE 中における各 MWCNT の分散状態、そして系の引張特性の差異に強く反映されるものと推定された。

Fig.2-7 は、SPM-位相像にて MWCNT の EPDM 相への局在化が観測された Par-1 添加系 D-TPE について、(a)成形体の凍結破面の FE-SEM 像と (b)、(c)電子密度が高い MWCNT の分散状態に着目した無染色切片の TEM 観察像をそれぞれ示す。Fig.2-7(a)に示した Par-1 添加系の FE-SEM 像には、PP/EPDM 系の相分離サイズと同等な数 μm 程度の凹凸が見られた。つぎに Fig.2-7(b)に示した Par-1 添加系の TEM 像には MWCNT が数 μm の大きさの領域に局在化した様子が観察でき、またその領域を拡大観察した Fig.2-7(c)には単独のナノフィラーの状態 MWCNT が存在することが確認された。これらの MWCNT の分散状態の特徴により、MWCNT 添加による D-TPE 中の架橋 EPDM 相の補強が可能になるものと結論づけられる。ここで、Fig.2-7(b)に示した Par-1 添加系に見られる MWCNT が特定領域に局在化する状態は、MWCNT の添加量として適正なレベルにあり、おそらく Par-2 添加系では架橋 EPDM 相に対して MWCNT 添加量が適正値を超える状態へ変化し、EPDM 相の変形・破壊挙動に対する欠陥点（破壊核）として寄与すること、EPDM 相から一部排出された MWCNT が PP 連続相の破壊挙動にも大きく寄与すること（特に引張破断伸びの低下^{25)、26)}）等に起因して、Fig.2-4 に示した系の真応力-伸長比曲線における破断伸長比の低下が生じたものと考えられる。

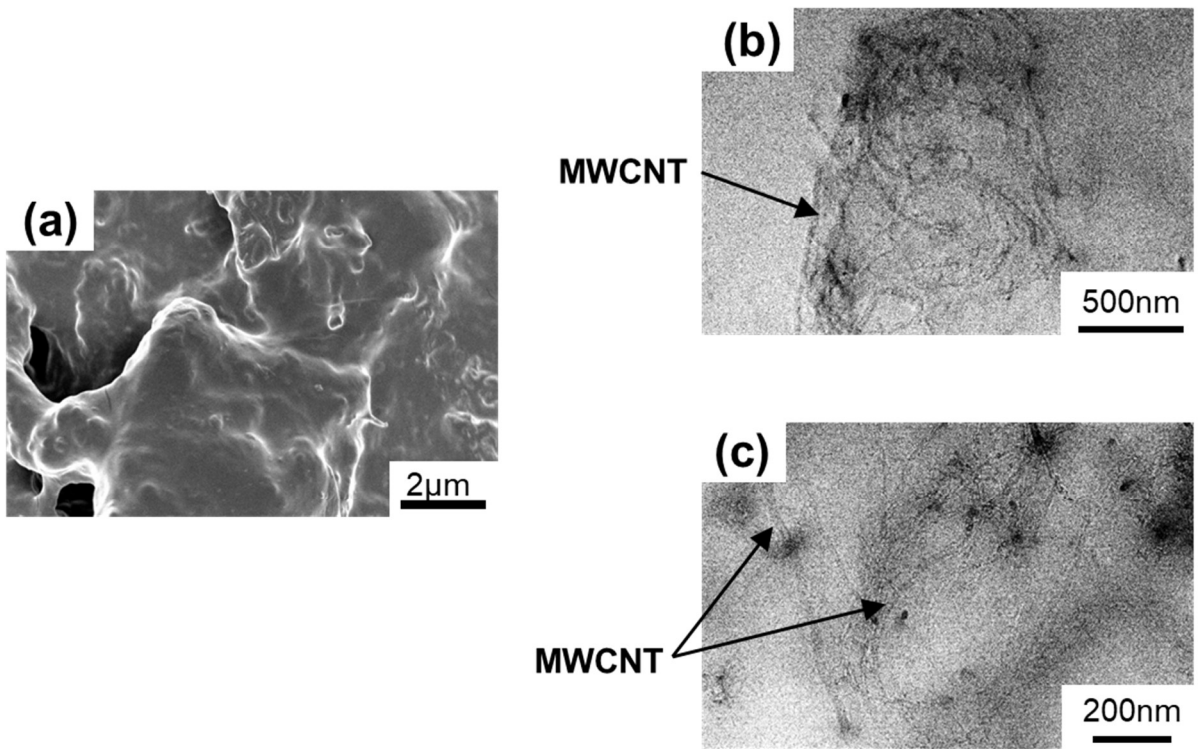


Fig.2-7 (a) FE-SEM image of fracture surface and (b) , (c)TEM images of ultra-thin section for paraffin-coated 1vol% MWCNT- filled PP/EPDM based D-TPE.

2. 4 結論

本研究では、オレフィン系ポリマーの組合せで、PP 連続相 (20vol%) と架橋 EPDM 分散相 (80vol%) から成る相分離型ポリマーブレンドをベースの D-TPE の力学物性向上のため、高補強性ナノフィラーの MWCNT を架橋 EPDM 相に選択的に分散 (局在化) させる方法を検討した。MWCNT 表面を EPDM との親和性が高い流動パラフィンでコートした Par-MWCNT を D-TPE の作製プロセスで添加することにより Par-MWCNT の架橋ゴム相への局在化が達成されることが確認でき、特に Par-MWCNT1vol% 添加系で高い破断真応力値および破断伸長比が得られることが明らかになった。今後は、次ステップとして、MWCNT 分散系 D-TPE のさらなる力学物性向上を目指し、相分離型ポリマーブレンドの物性向上に有効な分散相の微細化 (100nm オーダ) とそれに対応した MWCNT (長さ: μm オーダ) の分散状態の適正化に関する検討が必要と考える。

参考文献

- 1) Spitalsky, Z., Tasis, D., Papangelis, K. and Galiotis, C.: *Progress in Polymer Science*, 35, 357 (2010) .
- 2) Sahoo, N. G., Rana, S., Cho, J. W. and Li, L. and Chan, S. H.: *Progress in Polymer Science*, 35, 837 (2010).
- 3) Wepasnick, K. A., Smith, B. A., Schrote, K. E., Wilson, H. K., Diegelmann, S. R. and Fairbrother, D. H.: *Carbon*, 49, 24 (2011).
- 4) Punetha, V. D., Rana, S., Yoo, H. J., Chaurasia, A., McLeskey Jr, J. T., Ramasamy, M. S., Sahoo, N. G. and Cho, J. W.: *Progress in Polymer Science*, 67, 1 (2017) .
- 5) Fujigaya, T. and Nakashima, N.: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 16, 024802 (2015).
- 6) Morishita, T., Matsushita, M., Katagiri, Y. and Fukumori, K: *Carbon*, 47, 2716 (2009).
- 7) Morishita, T., Matsushita, M., Katagiri, Y. and Fukumori, K: *Carbon*, 48, 2308 (2010).
- 8) Morishita, T., Matsushita, M., Katagiri, Y. and Fukumori, K: *Carbon*, 49, 5185 (2011).
- 9) Morishita, T., Matsushita, M., Katagiri, Y. and Fukumori, K: *J. Mater. Chem.*, 21, 5610 (2011).
- 10) Morishita, T., Katagiri, Y., Matsunaga, T., Muraoka, Y. and Fukumori, K.: *Comp. Sci. Technol.*, 142, 41 (2017).
- 11) Muraoka, Y. and Fukumori, K.: *Proc. of The 58th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symp.*, 1P-3 (2020).
- 12) Qi, X., Yang, J., Zhang, N., Huang, T., Zhou, Z., Kühnert, I., Pötschke, P. and Wang, Y.: *Progress in Polymer Science*, 123, Article 101471 (2021).

- 13) Asai, S., Sakata, K., Sumita, M. and Miyasaka, K.: *Polymer J.*, 24, 415 (1992).
- 14) Wu, G., Asai, S., Sumita, M. and Yui, H.: *Macromolecules*, 35, 945 (2002).
- 15) Coran, A.Y. and Patel, R.P.: *Thermoplastic elastomers based on elastomer/thermoplastic blends dynamically vulcanized* in Chapter 9, *Reactive Modifiers for Polymers*, Ed. by Al-Malaika, S., Springer, 1997.
- 16) Ma, L.F., Bao, R.Y., Huang, S.L., Liu, Z.Y., Yang, W., Xie, B.H. and Yang M.B.: *J. Mater. Sci.*, 48, 4942 (2013).
- 17) Ahmed, A. K., Atiqullah, M., Pradhanc, D. R. and Al-Harathi, M. A.: *RSC Adv.*, 7, 42491 (2017).
- 18) Bom, D., Andrews, R., Jacques, D., Anthony, J., Chen, B., Meier, M. S. and Selegue, J.P.: *Nano letters*, 2, 615 (2002).
- 19) Bai, J.S. and Allaoui, A.: *Composites PartA*, 34, 689 (2003).
- 20) Meguid, S.A. and Sun Y.: *Materials and Design*, 25, 289 (2004).
- 21) 廣瀬威仁, 福森健三 : 日本レオロジー学会第 32 回高分子加工技術 討論会講演要旨集, 発表 No.6, 2020.10.
- 22) Shaffer, M. and Kinloch, I.A.: *Composites Science and Technology*, 64, 2281 (2004).
- 23) Guth, E.: *J. Appl. Phys.*, 16, 20 (1945).
- 24) Koerner, H., Liu, W., Alexander, M., Mirau, P., Dowty, H. and Vaia, R. A.: *Polymer*, 46, 4405 (2005).
- 25) Bikiaris, D.: *materials*, 3, 2884 (2010).
- 26) Müller, M.T., Krause, B., Kretzschmar, B. and Pötschke, P.: *AIP Conference Proceedings*, 2055, 090006 (2019).

第 3 章

オレフィン系動的架橋熱可塑性エラストマーに
おける多層カーボンナノチューブの分散制御
および相分離制御における力学物性向上

3. 1 緒言

D-TPE は、約 80%を占める架橋ゴム相が熱可塑性樹脂連続相（マトリックス）中に分散した構造をもち、架橋ゴム分散相がゴム弾性挙動を、また熱可塑性樹脂相が系の弾性率や強度をそれぞれ受けもっている¹⁾。D-TPE は、架橋ゴムとの比較において、一般に架橋ゴム分散相はカーボンブラック（CB）のような補強性充填剤を含まず、また優れた成形性やリサイクル性を有する材料であることより、架橋ゴムの代替材料としての適用が徐々に増加している。

本章では、D-TPE の更なる適用拡大に資する系の力学物性向上に有効な方法として、上述の未補強の架橋ゴム分散相の強化を重点に置き、少量（数 vol%）の分散により高い補強性を発揮し、かつ系の特異な相構造形成への影響が小さいことが期待できるナノフィラーの複合化を検討した。

CNT は、直径が数 nm-数 10nm の範囲にある代表的な補強性ナノフィラーの一つである。CNT と高分子材料（ゴム、結晶性高分子ほか）との複合化により得られるポリマーナノコンポジットでは、CNT の少量の添加で高分子材料に対して様々な機能付与（補強、熱伝導、導電性等）が達成される²⁾。ただし、CNT の高分子マトリックス中への良分散は、近接 CNT 間の種々の相互作用（van der Waals 力、 π - π スタッキング、欠陥部同士の相互作用など）による CNT 凝集体の形成や CNT-高分子界面における親和性の低さに起因して、通常妨げられることになる。

そこで、CNT の高分子中への分散性を改善するため、CNT 表面の化学処理により対象高分子との親和性をもつ官能基を生成させる方法-(a)³⁾⁻⁵⁾、CNT と高分子の両者に親和性をもつ非共有型分散剤を用いて CNT 表面を被覆する方法-(b)⁶⁾⁻⁹⁾など様々な表面改質方法が提案されている。さらに CNT を相分離系ポリマーブレンド中の特定相に選択分

散させる方法として、CNT との親和性が異なる異種高分子から成るポリマーブレンド系の相分離構造を利用して、系全体に CNT を均一分散させるのではなく、ねらいとする特定相に CNT を局在化させる方法^(c)により、均一分散状態に比べて、少量の添加量で高分子への機能付与を実現できることが実証されている^{10)・13)}。その場合、通常 CNT (広くは、ナノフィラー) は、ナノフィラーと高分子との界面自由エネルギーの小さい高分子相内に優先的に分散することになる^{14)・15)}。一方 Wu ら¹⁶⁾は、相分離型ポリマーブレンド系へのナノフィラーの分散において、上述のナノフィラーと高分子との界面自由エネルギーの大きさによりナノフィラーが局在化する高分子相が必ずしも決まるわけではなく、相対的に界面自由エネルギーが大きいの方の高分子 A にて、フィラー表面への吸着に伴う Entropy penalty が小さい、すなわち固体状態での非晶領域のガラス転移温度が低く (高分子鎖の屈曲性が高いゴム状態にある)、かつその吸着に伴う Gibbs の自由エネルギー変化が界面自由エネルギーの小さい方の高分子 B に比べて小さくなる場合、その高分子 A 相内にナノフィラーが優先的に分散するという組合せとして、ポリフェニレンスルフィド (PPS)/高密度ポリエチレン (HDPE) 系¹⁰⁾、ポリメチルメタクリレート (PMMA)/ポリビニリデンフロオライド (PVDF) 系¹⁶⁾、ポリスチレン (PS)/ポリプロピレン (PP) 系¹⁶⁾、PMMA/HDPE 系¹⁶⁾ など、比較的多く確認されている。また熔融ブレンドで得られる PP (70vol%) / エチレン-1-ブテン共重合体ゴム (EBR、30vol%) 系と多層 CNT (MWCNT) との複合化において、PP と EBR の比較で MWCNT との界面自由エネルギー差がほとんどないため、両ポリマーのガラス転移温度を基準に予測されるように、MWCNT が EBR 相へ優先的に分散する傾向が示されている¹²⁾。

第 2 章では、PP / エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (EPDM) 系ベースのオレフィン系 D-TPE に対する MWCNT の分散制御に関し

て、密閉式混練機を使用した PP (20vol%) と EPDM (80vol%) とのブレンド過程で添加した MWCNT が最初に EPDM 相に移行すると予想されるが、過酸化物を用いた架橋反応の進行に伴う相反転による PP 連続相と架橋 EPDM 分散相から成る D-TPE の構造形成によって架橋 EPDM 相から MWCNT が排除される現象が確認された。これと同様な現象は、PP/EPDM 系 D-TPE に CB 粒子を配合する実験において、架橋反応前に EPDM 相に偏在化していた CB 粒子が架橋反応の進行に伴い PP 相¹⁷⁾ あるいは PP-EPDM 界面領域¹⁸⁾に移行することで確認されている。それゆえ、上述の CNT の分散に適した方法-B と方法-C の組合せに対応した、PP/EPDM 系に EPDM との親和性に高い流動パラフィンを MWCNT 表面に 10wt%コーティングしたパラフィンコート MWCNT (Par-MWCNT) を添加する方法を検討した。

得られた Par-MWCNT 分散 D-TPE は、比較とした未処理の MWCNT (Non-MWCNT) や PP 相に親和性が高い 10wt% α -オレフィンコート MWCNT (Ole-MWCNT) の添加系に比べて優れた引張物性を示し、かつ走査プローブ顕微鏡 (SPM) 観察により Fig.3-1 に模式図を示すような MWCNT が架橋 EPDM 分散相 (大きさ: 数 μm) 内に局在化する状態が達成された¹⁷⁾。その架橋 EPDM 分散相内の MWCNT は、1 次凝集体 (いわゆる、バンドル構造) を形成している状態ではないが、数 μm の大きさにある分散相内に相互に近接して存在しているため (すなわち、巨視的には凝集した状態に近い)、MWCNT が有する高い補強能力が系の引張物性に十分発揮されていない状況と推定された。そこで本研究では、相分離型ポリマーブレンドの物性向上に有効な大きさへの架橋 EPDM 分散相の微細化 ($\mu\text{m}\rightarrow 100\text{nm}$ オーダ) と架橋 EPDM 分散相への CNT の局在化を可能とする Par-MWCNT 粒子が独立分散する状態を同時に実現することにより、MWCNT 分散による PP/EPDM 系 D-TPE の力学物性の更なる向上を検討した。また狙いとする PP/EPDM

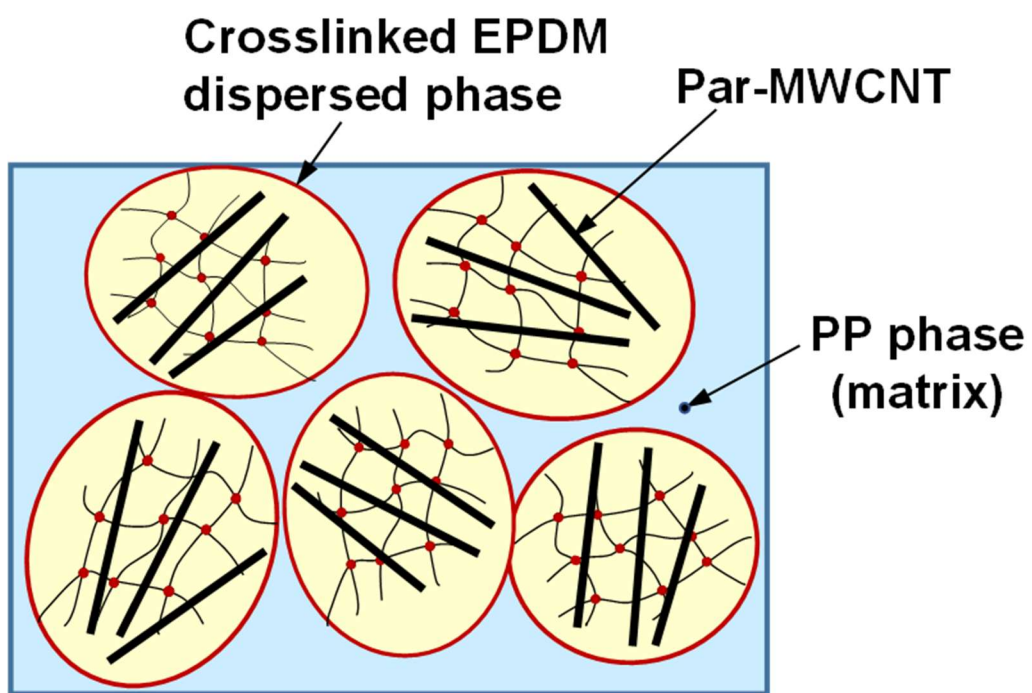


Fig.3-1 Schematic illustration of paraffin-coated MWCNT dispersed PP/EPDM based D-TPEs.

系 D-TPE の相分離構造制御の方法として、過酸化物存在下でのジメタクリル酸亜鉛（Zinc dimethacrylate：ZDMA）がもつ PP-EPDM 界面に対する反応相容化作用^{19)、20)}を利用した。

3. 2 実験

3. 2. 1 D-TPE の構成材料と D-TPE の作製

ゴム成分の EPDM、樹脂成分の PP、架橋剤は第 2 章で用いたものと同メーカ、同グレードの材料を使用した。なお、架橋剤の添加量も同じである。

D-TPE 作製前に、PP-EPDM 界面の反応相容化剤として作用する ZDMA（Sigma-Aldrich 製試薬）と EPDM を 8 インチロールで混練することにより EPDM/ZDMA(20phr)マスターバッチ（EPDM/ZDMA-MB）を準備した。

補強性ナノフィラーは第 2 章と同一の MWCNT（Kumho 製 K-Nanos 100P、直径：約 20nm、G/D 比<1.0）を用いた。また、第 2 章で有効性が確認された 10wt%流動パラフィンコート 90wt% MWCNT（Par-MWCNT、三菱商事製 DP2110）を用いた。ここで、CNT の結晶性を表す G/D 比は、CNT のラマンスペクトルにおけるグラフェン骨格の構造に対応した G-band と欠陥構造に対応した D-band の強度比に相当し、また G/D 比<1.0 は上述の基材となる MWCNT は欠陥部分が多い低結晶性の構造を有することを示す値である。PP/EPDM 系 D-TPE の材料構成は、PP 配合量を 20vol%に固定し、EPDM と表面コート CNT の合計量が 80vol%になるように調整した。ここで、Par-MWCNT に関する CNT 添加量は、表面コート材を除いた CNT 量を 0.5vol%、1.0vol%に設定した。また架橋剤の DCP の添加量は、EPDM 量に対して 1phr とした。

D-TPE の作製は、密閉式混練機（東洋精機製、ラボプラストミル

4C150)を使用して、PP 連続相(20vol%)と架橋 EPDM 分散相 [(80-MWCNT 添加量-表面コート材量) vol%] から成る D-TPE を作製した。Fig.3-2 に D-TPE 作製における各材料の供給・混練時に計測される混練機内のトルク値および温度の変化挙動を示す。最初に EPDM、EPDM/ZDMA-MB を大気雰囲気下 135℃、10rpm の条件で可塑化した後、DCP、MWCNT、PP の順序にて供給・混練を行った。ここで、DCP の供給後に回転数を 50rpm に変更し、また PP の供給後に架橋反応を進行させるために 165℃、100rpm の条件に変更した。なお、ZDMA 配合量は、EPDM に対し 10phr に調整した。得られたブレンド物をまず熱盤プレス機を用いて加圧無し、200℃、1 分間の条件で軟化させ、続いて 200℃、3 分間の条件で加圧成形した後、PP 相の結晶化のため 60℃、5 分間の条件での冷却処理を行った。そして得られたシート状成形体(厚さ 1mm)から作製した試験片について、各種物性評価を行った。

3. 2. 2 D-TPE の物性評価

引張試験は、イマダ製小型卓上試験機 MX2-500N-L-FA を使用し、リング状試験片用試験治具を設置して行った。リング状試験片(外径 22mm、内径 19mm)は、シート状成形体(厚さ 1mm)から打抜き刃を用いて作製した。ここで、引張試験条件は、大気雰囲気下の室温(25℃)、引張速度 100mm/min で試験片が破断した時点で終了とした。得られた荷重-変位データより、工学応力($\sigma_e = \text{荷重} / \text{初期断面積}$)および伸長比($\lambda = \text{伸長時の長さ} / \text{初期長さ}$)を算出し、さらに伸長状態での断面積に基づく真応力(σ_t)を $\sigma_t \times \lambda$ の近似式より求め、各系の真応力-伸長比曲線を比較した。

動的粘弾性(DMA)測定は、TA Instruments 製 DMA Q800 装置を使用して、シート状 D-TPE 成形体から切り出した短冊状試験片(幅 2mm、つかみ具間長さ 10mm)を対象に、引張モード、動的ひずみ 0.05%、測定温度範囲 -80℃から 200℃まで、昇温速度 5℃/min、測定周波数

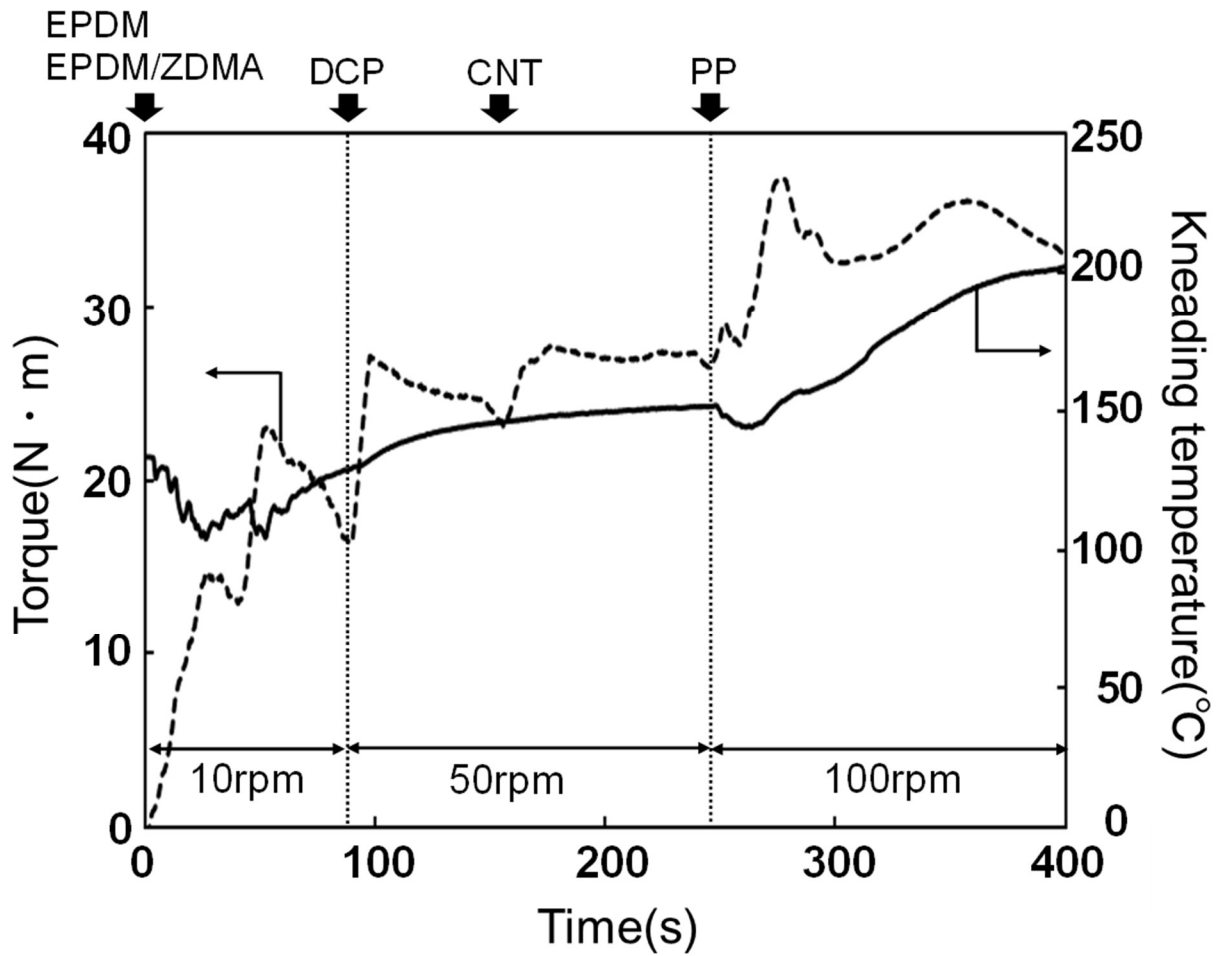


Fig.3-2 Temporal changes of torque and temperature during blending and dynamically crosslinking processes for D-TPE.

10Hz の各設定条件のもと、貯蔵弾性率 (E') および損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性を評価した。

示差走査熱量分析(DSC)法による D-TPE 中における PP 相の結晶状態評価には、リガク製 ThermoPlusEVO 高感度示差走査熱量計 DSC8230 を使用した。シート状 D-TPE 成形体よりサンプリングした約 10mg の試験片をアルミニウム製サンプルパンに入れ、昇温速度 5°C/min、測定温度範囲は 25°C から 230°C まで、標準試料を Al_2O_3 とし、窒素雰囲気下の条件にて DSC 測定を行った。そして得られた DSC 曲線より、D-TPE 中における PP 相の結晶化度 $X_c(\%)$ を(1)式から求めた。

$$X_c(\%) = (\Delta H \times 100) / (\Delta H_0 \times Y / Z) \quad (1)$$

ΔH : 解析で得られた融解エンタルピー (J/g)

ΔH_0 : PP の完全結晶の融解エンタルピー (207J/g)²¹⁾

Y : D-TPE 中の PP 配合量 (g)

Z : D-TPE の全量 (g)

Par-MWCNT 添加系 D-TPE における ZDMA の配合効果を調べるため、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察法による凍結破断面の形態観察と透過電子顕微鏡 (TEM) 観察法-1 による未染色切片試料を対象とする MWCNT の分散状態評価をそれぞれ行った。さらに TEM 観察法-2 として、ZDMA 配合 Par-MWCNT 添加系 D-TPE の RuO_4 染色切片試料について、系の相分離構造および MWCNT の分散状態の評価を行った。FE-SEM による D-TPE の凍結破断面観察には、日本電子製 FE-SEM (JSM-6700F、加速電圧 10kV) を使用した。成形体断面の FE-SEM 観察用試料調製として、短冊状(幅約 1cm)に切り出した試験片を液体窒素で十分に冷却し破断させることで厚さ方向に凍結破面を作製した。つぎに試験片にカーボン系固定剤を塗布し真鍮台座に固定した後、FE-SEM 観察面にオスミウム蒸着処理を行った。TEM 観察法

-1 による D-TPE 中における MWCNT の分散状態観察では、透過型電子顕微鏡(TEM：日本電子製 TEM-JEM2100、加速電圧 200kV)を使用して、Boeckeler Instruments 製クライオマイクローム (MT-XL+CR-X：ダイヤモンドナイフ)を用いて、 -70°C の冷却状態で厚さ 100nm オーダの超薄膜切片を調製した。なお、ここでの TEM 観察では、PP/EPDM 系構成ポリマーに比べて電子密度が高い MWCNT の分散状態を調べることに重点をおき、無染色切片を対象とした。つぎに TEM 観察法-2 による ZDMA 配合 D-TPE における相分離構造および MWCNT の分散状態の評価では、日立ハイテック製 TEM-H-7650 (加速電圧 100kV)を使用して、TEM 観察法-1 と同様に調製した超薄膜切片に RuO_4 染色処理を施したものを対象とした。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 D-TPE の力学物性

Fig.3-3 は、3 種類の ZDMA 配合 D-TPE の引張物性として、MWCNT 未添加 (ZDMA-unfilled) 系、0.5vol%Par-MWCNT (ZDMA-Par-0.5) 添加系および 1vol%Par-MWCNT 添加 (ZDMA-Par-1) 系の典型的な真応力-伸長比曲線を示す。また比較系として、Fig.3-3 に 3 種類の ZDMA 未配合 D-TPE に対応した MWCNT 未添加 (Unfilled) 系、1vol%Par-MWCNT 添加 (Par-1) 系および 2vol%Par-MWCNT 添加 (Par-2) 系の実験結果(第 2 章)を合わせて示した。また各系の真応力-伸長比曲線における試料破断時の破壊真応力 σ_{tb} 、破壊伸長比 λ_b の比較を Fig.3-4a、b に示す。Fig.3-3 および Fig.3-4a、b において、Unfilled 系と ZDMA-unfilled 系の比較により、MWCNT 未添加系に対する ZDMA 配合に伴い、同一伸長比 λ における真応力値と破壊特性値 (破壊真応力 σ_{tb} 、破壊伸長比 λ_b) の大幅な増加が見られること、また ZDMA-unfilled 系に Par-MWCNT を添加すると、ZDMA 未配合ベース系に比べて少量

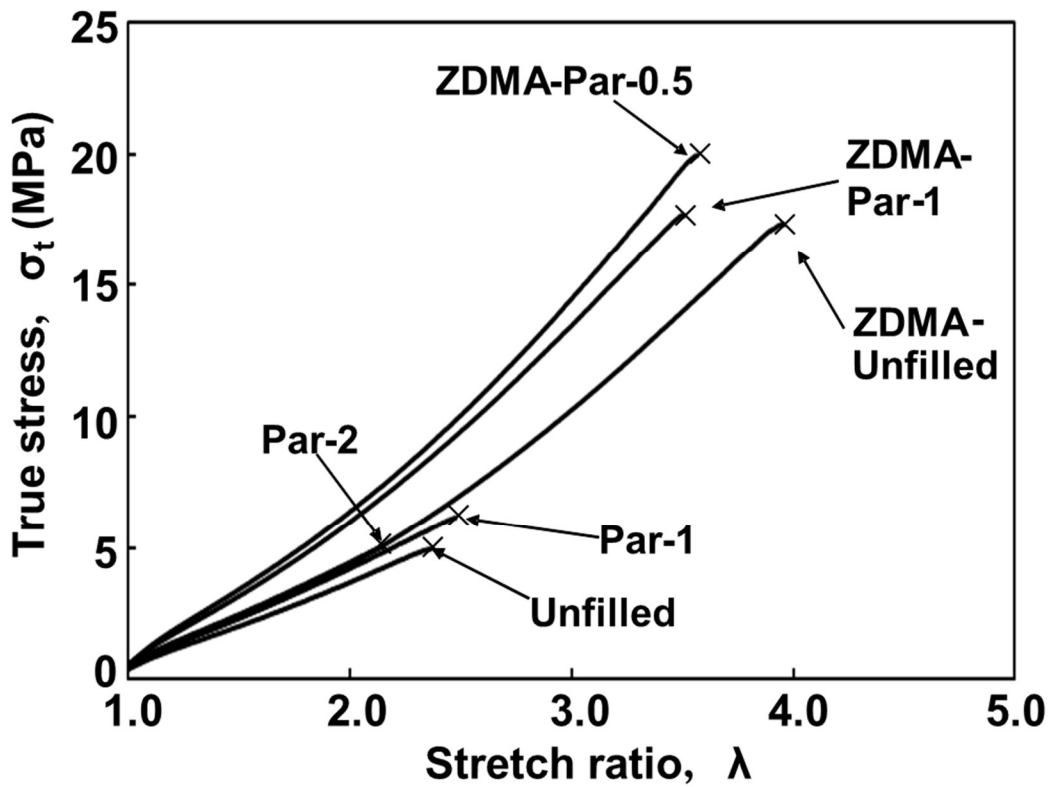


Fig.3-3 Tensile true stress-stretch ratio curves for unfilled and paraffin-coated MWCNT-filled D-TPEs.

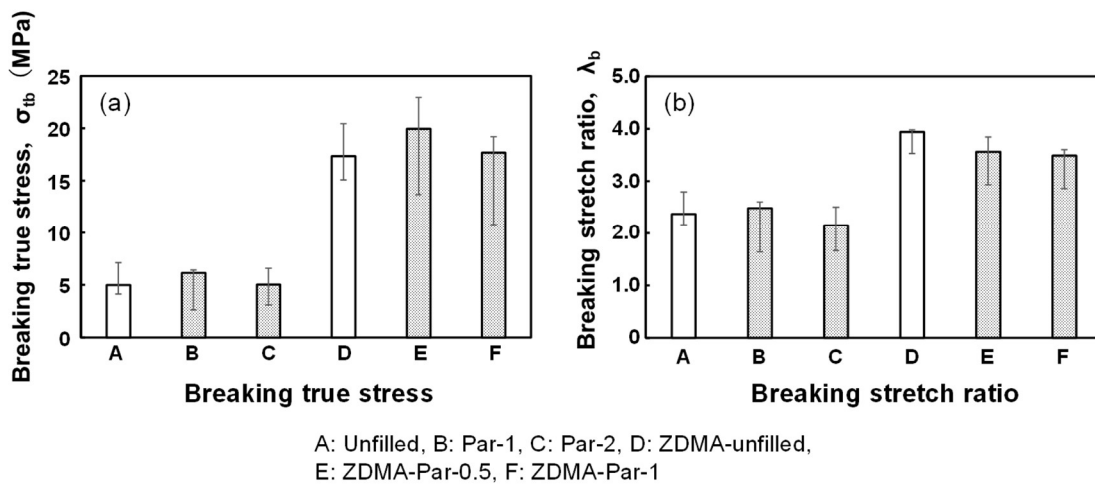


Fig.3-4 Tensile failure properties for unfilled and paraffin-coated MWCNT-filled D-TPEs: (a) breaking true stress, σ_{tb} ; (b) breaking stretch ratio, λ_b

の MWCNT 添加量で更なる各特性値の向上が達成されることがそれぞれ確認された。なお、ZDMA 配合 D-TPE の破壊特性に関して、Par-MWCNT-0.5 系で最も高い破壊真応力 σ_{tb} 値が得られた。

Fig.3-3 に示した各系の真応力-伸長比曲線における弾性率の指標となる伸長比 $\lambda=2$ での真応力値（100%ひずみ応力値 M_{100} に相当）とそれらの値の MWCNT 未添加系（Unfilled、ZDMA-unfilled）に対する相対値をそれぞれ MWCNT の補強係数 R 、 R_z として、各特性値を Table3-1 にまとめた。Table3-1 に示した各系の MWCNT の補強係数 R 、 R_z の比較では、ZDMA 未配合の Unfilled 系を基準とする ZDMA 配合および Par-MWCNT 添加に伴う R 値の増加は、ZDMA-unfilled 系で $R=1.18$ 、ZDMA-Par-MWCNT-0.5 系で $R=1.73$ 、ZDMA-Par-MWCNT-1 系で $R=1.63$ であり、ZDMA 未配合の Par-MWCNT-1 系（ $R=1.14$ ）および Par-MWCNT-2 系（ $R=1.21$ ）に比べて少量の MWCNT 添加量で顕著となった。つぎに ZDMA 配合の ZDMA-unfilled 系を基準とする R_z 値は、ZDMA-Par-MWCNT-0.5 系で $R_z=1.47$ 、ZDMA-Par-MWCNT-1 系で $R_z=1.38$ であり、それらの値は ZDMA 配合 MWCNT 未添加の基準系に対する補強効率という観点でも ZDMA 未配合 MWCNT 添加系の R 値を上回るといえる。特に MWCNT 添加量が 0.5vol% の Par-MWCNT-0.5 系は、MWCNT 添加量が多い Par-MWCNT-1 系に比べて、高い補強係数（ R 、 R_z ）値と高い破壊真応力 σ_{tb} 値を示し、その優位性が認められたことは、ナノフィラーによる補強効果が発揮される適正な添加量があることを示すものである。このことは CNT の適正量を超えた添加に伴い、ポリマー相内で CNT 同士が接近する領域が広がることで部分的に CNT とポリマーとの相互作用が低下する、すなわち補強効果が低下する傾向にあること^{22)・24)}が推定された。

ZDMA 未配合の Unfilled 系、ZDMA-unfilled 系、ZDMA-Par-0.5 系および ZDMA-Par-1 系について、Table3-2 にて DMA 測定により観測さ

Table3-1 True stress at $\lambda = 2$ in tensile true stress-stretch ratio curves and values of reinforcing factors relative to unfilled D-TPEs (without ZDMA and with ZDMA) for Par-MWCNT-filled D-TPEs.

Sample	Abbreviation	Apparent modulus		Reinforcing factor, R		Reinforcing factor, R_z
		True stress, σ_t / MPa at $\lambda=2.0$	True stress, σ_t / MPa at $\lambda=2.0$	Relative σ_t -value to σ_t for (a)-Unfilled	Relative σ_t -value to σ_t for (b)-Unfilled	
(a) Par-MWCNT-filled D-TPEs	Unfilled	3.69	3.69	1.00	1.00	
	Par-1	4.19	4.19	1.14	1.14	
	Par-2	4.47	4.47	1.21	1.21	
(b) ZDMA-Par-MWCNT-filled D-TPEs	ZDMA-Unfilled	4.36	4.36	1.18	1.18	1.00
	ZDMA-Par-0.5	6.39	6.39	1.73	1.73	1.47
	ZDMA-Par-1	6.01	6.01	1.63	1.63	1.38

Table3-2 E' at 25°C and the temperature and value of $\tan \delta$ peaks of the EPDM phase for unfilled, ZDMA-unfilled and ZDMA-Par-MWCNT-filled D-TPEs.

Sample	Abbreviation	E' / MPa at 25°C	tan δ peak of EPDM phase	
			Peak-temperature / °C	tan δ -value
Base-D-TPE	Unfilled	21.4	-29.9	0.68
ZDMA-Par-	ZDMA-Unfilled	24.1	-22.3	0.64
MWCNT-filled	ZDMA-Par-0.5	34.2	-22.4	0.56
D-TPEs	ZDMA-Par-1	35.1	-22.1	0.53

れた貯蔵弾性率（E'）および損失正接（tanδ）の温度依存性に基づく25℃でのE'値と架橋EPDM相のガラス転移温度に相当するtanδピークの温度および値を比較した。D-TPEの25℃におけるE'値は、ZDMA配合とPar-MWCNT添加量の増加とともに増加する傾向にあり、特にMWCNT添加量の影響に関してTable3-1に示したλ=2における真応力値（M₁₀₀値：ZDMA-Par-0.5系>ZDMA-Par-1系）における傾向とは異なっていた。ここでの動的ひずみ0.05%条件の微小変形域におけるE'値は、動的ひずみに比べて大きい変形域（通常は、λ≥1.5）^{25)・26)}で観測される、伸長下でのMWCNT-ポリマー間の相互作用に基づく補強作用が反映されるM₁₀₀値と異なる傾向にあること、すなわちM₁₀₀値に見られるようなMWCNTのような剛体粒子が変形に関与せず、実質的なゴム相のひずみが増幅される効果により増加する挙動が現れない状況と考える。またD-TPEにおける架橋EPDM相のガラス転移温度に対応したtanδピークの温度は、ZDMA未配合のUnfilled系（ピーク温度：約-30℃）を基準とすると、ZDMA配合に伴い約8℃高温側へ移動した。一方Par-MWCNTの添加（0.5、1vol%）に伴うtanδピーク温度の変化はほとんど認められなかった。ここで、各系のtanδピーク温度におけるtanδ値はZDMA配合およびMWCNT添加とともに減少し、この傾向は、tanδのピーク値がRovertsonら²⁷⁾に従い主にE'値（tanδ∝1/E'）の変化に依存すると考えると、ZDMA配合およびMWCNT添加量のE'値への影響と定性的に一致した。

3. 3. 2 D-TPE中におけるPP相の結晶状態

Table3-3は、ZDMA未配合のUnfilled系、ZDMA-unfilled系、ZDMA-Par-0.5系およびZDMA-Par-1系のDSC曲線におけるPP相の結晶領域に対応した吸熱ピークをもとに見積もったPP相の融点と(1)式に基づき算出した結晶化度X_c(%)の比較を示す。D-TPE中におけるPP相の融点および結晶化度は、ZDMA未配合のUnfilled系（融点：165℃、

Table3-3 Melting temperature (T_m) and degree of crystallinity (X_c) of the PP phase for unfilled, ZDMA-unfilled and ZDMA-Par-MWCNT-filled D-TPEs.

Sample	Abbreviation	Melting temperature, T_m of PP phase / °C	Crystallinity of PP phase, X_c / %
Base-D-TPE	Unfilled	165.1	25.0
ZDMA-Par-	ZDMA-Unfilled	165.0	26.2
MWCNT-filled	ZDMA-Par-0.5	164.5	21.8
D-TPEs	ZDMA-Par-1	164.3	27.1

結晶化度：25%)を基準とすると、PP相の融点はZDMA配合およびMWCNT添加に伴う変化はほとんどなく、一方ZDMA-Par-0.5系以外の系のPP相の結晶化度は若干増加する傾向にあった。これらの傾向は、ZDMA配合およびMWCNT添加はPP相の結晶化をわずかに促進する効果をもつことを意味するが、最も力学物性に優れたZDMA-Par-0.5系でPP相の結晶化度が低下する挙動はこの系の特異性を示唆するといえる。ただし、この挙動に関する明確な考察は不十分であり、今後DSC測定以外の手法を用いた詳細解析が必要と考える。

3. 3. 3 MWCNT添加系D-TPEのモルフォロジー

Fig.3-5a、bは、Par-1系、ZDMA-Par-1系の凍結破断面に関するFE-SEM像をそれぞれ示す。Fig.3-5aに示したPar-1（ZDMA未配合）系のFE-SEM像には、走査型プローブ顕微鏡の位相像(第2章)に見られた相分離サイズと同等な $5\mu\text{m}$ 程度の大きさにある凹凸の破壊形態が観測された。一方、Fig.3-5bに示したZDMA-Par-1（ZDMA配合）系のFE-SEM像には、 $1\mu\text{m}$ 以下のひだ状の細かい破壊形態が観察され、この破壊形態よりPP連続相における架橋EPDM分散相の微細化が生じていることが推定された。

Fig.3-6a、bは、Par-1系、ZDMA-Par-1系におけるMWCNTの分散状態に着目した未染色切片試料のTEM像をそれぞれ示す。Fig.3-6aに示したPar-1系のTEM像には、Fig.3-3-1の模式図に示したような複数のMWCNT(長さ:数 μm)が直径数 μm の範囲内に局在化した状態、一方Fig.3-6bに示したZDMA-Par-1系のTEM像には、MWCNTが独立分散した状態がそれぞれ観測され、両系におけるMWCNTの分散状態がZDMA配合の有無によって大きく異なることが確認された。

Fig.3-7は、MWCNT未添加のZDMA-unfilled系における相分離構造を示す RuO_4 染色切片試料のTEM像を示す。Fig.3-7に示したTEM像では、選択的に RuO_4 で染色された球状粒子の架橋EPDM相(直径:

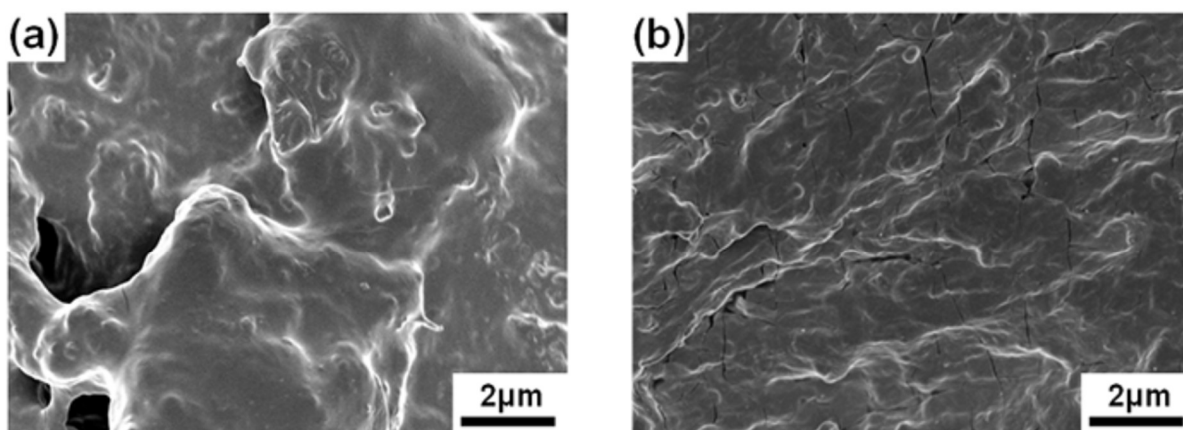


Fig.3-5 FE-SEM images of fracture surfaces for (a) Par-1-filled and (b) ZDMA-Par-1-MWCNT-filled D-TPEs.

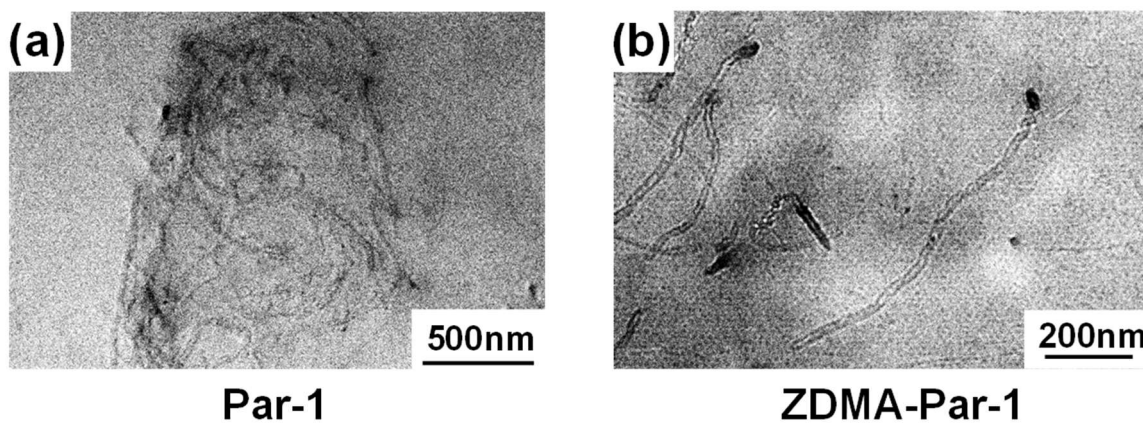


Fig.3-6 TEM images of unstained ultrathin sections for (a) Par-1-filled and (b) ZDMA-Par-1-MWCNT-filled D-TPEs.

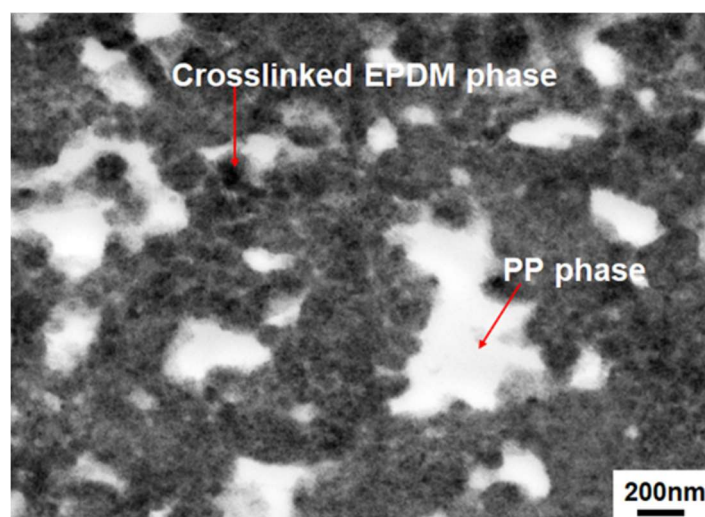


Fig.3-7 TEM image of RuO₄-stained ultrathin section for ZDMA-unfilled D-TPE.

100–200nm) が相互に連なって PP マトリックス中に分散した状態にあり、これより ZDMA は PP-EPDM 界面に対する相容化剤として作用し、Fig.3-5b に示した FE-SEM 像にも対応して、架橋 EPDM 分散相の微細化 ($\mu\text{m}\rightarrow 100\text{nm}$ オーダ) に大きく寄与することが確認された

Fig.3-8a-c は、ZDMA-Par-1 系における相分離構造と MWCNT の分散状態の両者に着目した RuO_4 染色切片試料の TEM 像を示す。ここで、Fig.3-8 に示した TEM 観察では、架橋 EPDM 相内の組織を詳しく調べるために染色状態を調整したことにより、Fig.3-7 に示した TEM 像に比べて EPDM 相と PP 相のコントラスト (明暗) を弱めたことで画像全体が少し不鮮明な状態にある。D-TPE 中における架橋 EPDM 分散相の大きさに関する Fig.3-7,3-8 の比較により、その大きさに対する MWCNT 添加の影響はほとんど見られなかった。Fig.3-8b において、 RuO_4 染色された架橋 EPDM 相に比べて電子密度が低い MWCNT が少し明るく見える繊維状の単独粒子で架橋 EPDM 相内からわずかにはみ出し、かつ長さが $1\mu\text{m}$ 以上の MWCNT の一部が架橋 EPDM 相 (直径 $100\text{nm}-200\text{nm}$) から PP 相へ入り込む状態に様子が一部の領域 A, B で観察された。これらの領域における MWCNT の TEM 像は、Fig.3-6b に示した未染色試料の TEM 像で見られた単独分散に近い MWCNT が MWCNT 表面のパラフィンと EPDM との親和性に起因して、 RuO_4 染色された架橋 EPDM 相 (球状ドメインが相互連結した帯状の領域に相当) に包まれた状態にあることで、その存在の確認が困難となり、PP 相に入り込んだ部位のみが確認できる状況が想像された。一方、Fig.3-8b に示した A,B のような領域以外では、MWCNT の長さ方向に沿った全ての部位が架橋 EPDM 分散相に内包された状態にある可能性がある。Fig.3-8c は、観察対象の ZDMA-Par-1 系にわずかに存在する領域 (2箇所) の TEM 像として、複数の MWCNT が重なるように見える。かつ球状の架橋 EPDM が相互連結

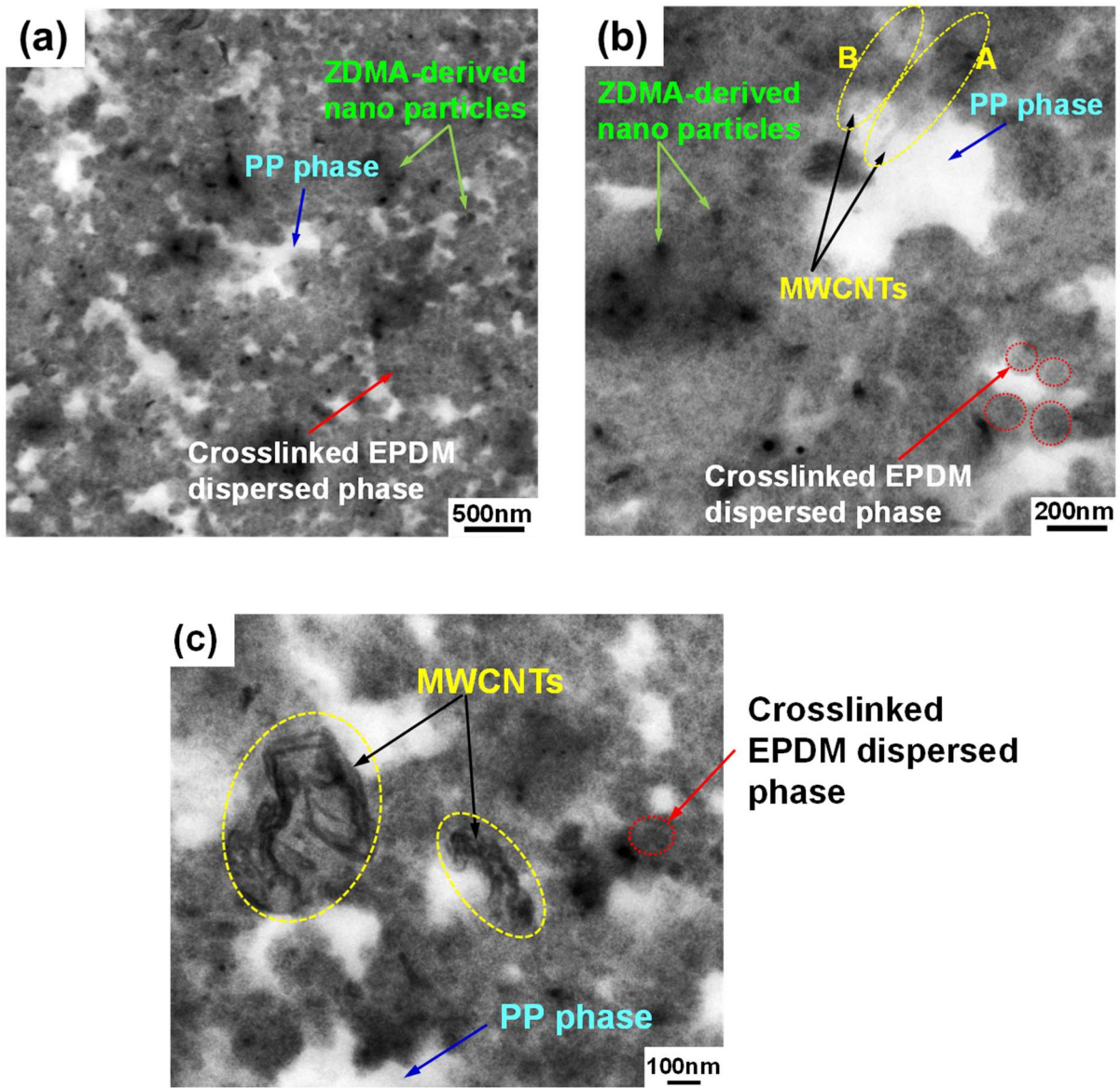


Fig.3-8 TEM images of RuO_4 -stained ultrathin section for ZDMA-Par-1-MWCNT-filled D-TPE.

して帯状に見える領域の形状に追随するように MWCNT が湾曲する状態にあること示し、これらの MWCNT の状態は Par-MWCNT が D-TPE 中の架橋 EPDM 相に優先的に分散する挙動を示唆するものといえる。なお、先行研究において、Fig.3-8 に示した TEM 像と同様な単独の MWCNT を包み込むようなオレフィン系ゴム相の形態¹²⁾、HDPE 分散相の限られた領域内での MWCNT の湾曲現象¹⁰⁾等の TEM 観察例が報告されている。

Fig.3-8 より、RuO₄ 染色された架橋 EPDM 相に比べて電子密度が低い MWCNT が少し明るく見える繊維状の単独粒子で架橋 EPDM 相内に選択的に分散し、かつ長さが 1 μ m 以上の MWCNT の一部が架橋 EPDM 相（直径 100nm オーダ）から PP 相へ入り込む状態にあることがわかった。

3. 4 結論

本研究では、PP/EPDM 系 D-TPE の力学物性向上を目指して、特に架橋 EPDM 分散相の補強を重点に、系の相分離構造制御と MWCNT の分散状態の制御を検討した。

MWCNT 分散 D-TPE の大幅な力学物性向上に資する有効な構造制御因子として、得られた結論を以下にまとめる。

- 1) パラフィンコート MWCNT を用いることにより、MWCNT の架橋 EPDM 分散相への選択的分散（局在化）を可能とする。
- 2) ZDMA は、過酸化存在下での PP と EPDM の混練課程での PP-EPDM 界面での Zn²⁺イオンを中心とするイオン結合による反応相容化に寄与することで、架橋 EPDM の微細化（ μ m \rightarrow 100nm オーダ）を実現する。これに伴い、長さ数 μ m の MWCNT は独立粒子として隣接する同士が連なった状態にある架橋 EPDM 分散相を貫く形で補強し、さらに一部が PP 相に入り込み影響を与える。

参考文献

- 1) Coran, A. Y.; Patel, R. P. Thermoplastic elastomers based on elastomer/thermoplastic blends dynamically vulcanized in Chapter 9, Reactive Modifiers for Polymers, Ed. by Al-Malaika, S., Springer, 1997.
- 2) Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. Progress in Polymer Science 35, 357 (2010)
- 3) Sahoo, N. G.; Rana, S.; Cho, J. W.; Li, L.; Chan, S. H. Progress in Polymer Science 35, 837 (2010)
- 4) Wepasnick, K. A.; Smith, B. A.; Schrote, K. E.; Wilson, H. K.; Diegelmann, S. R.; Fairbrother, D. H. Carbon 49, 24 (2011)
- 5) Punetha, V. D.; Rana, S.; Yoo, H. J.; Chaurasia, A.; McLeskey Jr, J. T.; Ramasamy, M. S.; Sahoo, N. G.; Cho, J. W. Progress in Polymer Science 67, 1 (2017)
- 6) Fujigaya, T.; Nakashima, N. Sci. Technol. Adv. Mater. 16, 024802 (2015)
- 7) Morishita, T.; Matsushita, M.; Katagiri, Y.; Fukumori, K. Carbon 47, 2716 (2009)
- 8) Morishita, T.; Matsushita, M.; Katagiri, Y.; Fukumori, K. Carbon 48, 2308 (2010)
- 9) Morishita, T.; Matsushita, M.; Katagiri, Y.; Fukumori, K. Carbon 49, 5185 (2011)
- 10) Morishita, T.; Matsushita, M.; Katagiri, Y.; Fukumori, K. J. Mater. Chem. 21, 5610 (2011)
- 11) Morishita, T.; Katagiri, Y.; Matsunaga, T.; Muraoka, Y.; Fukumori, K. Comp. Sci. Technol.142 , 41 (2017)
- 12) Muraoka, Y.; Fukumori, K. Proc. of the 58th Fullerenes-

Nanotubes-Graphene General Symp., Marth 15th 2020, 1P-3.

- 13) Qi, X.; Yang, J.; Zhang, N.; Huang, T.; Zhou, Z.; Kühnert, I.; Pötschke, P.; Wang, Y. *Progress in Polymer Science* 123, 101471 (2021)
- 14) Sumita, M.; Sakata, K.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Nakagawa, H. *Polymer Bulletin* 25, 265 (1991)
- 15) Asai, S.; Sakata, K.; Sumita, M.; Miyasaka, K. *E Polymer J.* 24, 415 (1992)
- 16) Wu, G.; Asai, S.; Sumita, M.; Yui, H. *Macromolecules* 35, 945 (2002)
- 17) Ma, LF.; Bao, RY.; Huang, SL.; Liu, ZY.; Yang, W.; Xie, BH.; Yang, MB. *J. Mater. Sci.* 48, 4942 (2013)
- 18) Hel, C. L.; B.-Legaré, V.; Catherin, M.; Lucas, A.; Thèvenon, A.; Cassagnau, P. *Polymers* 12, 2315 (2020)
- 19) Chen, Y.; Xu, C.; Cao, L.; Wang, Y.; Cao, X. *Polymer Testing*, 31, 728 (2012)
- 20) Chen, Y.; Xu, C.; Liang, X.; Cao, L. *J. Phys. Chem. B.* 117, 10619 (2013)
- 21) Ahmed, A. K.; Atiqullah, M.; Pradhanc, D. R.; Al-Harthi, M. A. *RSC Adv.* 7, 42491 (2017)
- 22) Shaffer, M.; Kinloch, I. A. *Composites Science and Technology* 64, 2281 (2004)
- 23) Bai, J. S.; Allaoui, A. *Composites Part A* 34, 689 (2003)
- 24) Meguid, S. A.; Sun, Y. *Materials and Design* 25, 289 (2004)
- 25) 福森健三; 佐藤紀夫; 倉内紀雄 *日本ゴム協会誌* 61, 561 (1988)
- 26) Fukumori, K.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *Polymer* 31, 2361 (1990)

27) Robertson, C. G.; Lin, C. J.; Rackaitis, M.; Roland, C. M.
Macromolecules 41, 2727 (2008)

第 4 章

MWCNT 分散オレフィン系動的架橋熱可塑性 エラストマーにおける高次構造形成 メカニズム解析

4. 1 緒言

本章では、PP/EPDM系D-TPEについて、第3章にて系の大幅な力学物性向上を実現したPar-MWCNT添加とZDMA配合との組合せによる架橋ゴム分散相の微細化($\mu\text{m} \rightarrow 100\text{nm}$ オーダー)、MWCNT粒子の単分散化等の高次構造変化に関するメカニズム解析を目的とした。特にEPDM用過酸化剤を用いたD-TPE作製プロセスにおけるZDMA配合に伴うPP-EPDM界面の反応相容化と架橋EPDM中でのナノ粒子形成のメカニズムを明らかにするため、量子ビームである放射光X線を利用したX線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure: XAFS)測定および小角・広角X線散乱(Small angle wide angle X-ray scattering: SAXS and WAXS)測定による精密構造解析、汎用的な化学組成分析法であるフーリエ変換赤外分光(FT-IR)測定等の各種構造解析手法を応用した。さらに、PP/EPDM系D-TPEにおける架橋EPDM相中でのナノ粒子形成について、過酸化剤(PO)架橋EPDM単独系を比較系として作製し解析対象とした。

放射光とは、光速で直進する電子が、磁石によって曲げられた際に発生する光のことを指す。1947年にGeneral Electric社の研究員が世界で初めての放射光を取り出すことに成功してから、放射光の研究は凄まじい躍進を遂げている。特に、放射光は非常にユニークな特性(指向性・エネルギー可変性・優れた偏光特性・パルス性・コヒーレント性)1)を持つために、これまで不可能であったものが容易に観測可能となり、放射光は実験において不可欠のツールとなった。

放射光施設では、研究室規模以上での実験を行う事ができ、例えば、非常に輝度の明るい光を持つために様々な分析を短時間で行うことが出来る。放射光施設で測定が出来る実験は数多くある。

X線吸収分光(X-ray absorption spectroscopy: XAS)は、吸収端近傍(主に吸収端近傍の100eV程度)に現れるX線吸収端近傍構造(X-

ray absorption near edge structure : XANES) と XANES 領域より高エネルギー域の広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray absorption fine structure : EXAFS) があり、両者を称して、X 線吸収端微細構造 (X-ray absorption fine structure : XAFS) と呼ばれる。XANES 領域では電子状態、EXAFS 領域では局所構造を評価することが可能である。XAFS における化学分野に問わず、幅広い分野にて盛んに行われている。化学分野では、無機²⁾、有機、高分子³⁾にて幅広く利用されている。

次に X 線散乱法に関して、SAXS は一般に散乱角 5°以下の散乱のこと、また WAXS は散乱角 5°以上の散乱のことをそれぞれ示す。前者では、カメラ長の長さにも依存するが、数十 nm から数百 nm 程度のサイズを求めることができ、後者では、結晶構造や結晶格子といった SAXS に比べて微細な構造に関する情報を得ることができる。SAXS は、同等のサイズを求める分析装置である顕微鏡装置 (TEM, SPM など) とことなり、得られた散乱情報から構造パラメータ (大きさ、形状、相関長) などの幅広い情報を得ることができ、顕微鏡装置 (例えば透過型電子顕微鏡など) と異なり、大掛かりなサンプル調製が不要なことより、非破壊での測定が可能であることが大きな特徴として挙げられる。こちらの測定手法も XAFS 同様、高分子⁴⁾分野を始め幅広い分野にて利用されている。

4. 2 実験

4. 2. 1 ZDMA 配合 PO 架橋 EPDM (比較モデル系) の作製

比較系の PO 架橋 EPDM 単独の作製における配合成分として、第 3 章の PP/EPDM 系 D-TPE を構成する EPDM と同じ材料を使用し、架橋剤の DCP、ZDMA も D-TPE と同様の配合量になるようにそれぞれ設定した。PO 架橋用 EPDM 配合物は、密閉式混練機 (東洋精機製ラボプラストミル、ブレード形状 : ローター式、チャンバー容量 60 cc)

を用いて調製した。まず 60°C, 10rpm に制御された混練機内に EPDM と EPDM/ZDMA(MB)を入れ、その後、DCP を添加した。DCP 添加後、回転数を 50rpm に変更し、混練を行った。得られた混練物を取り出し、株式会社井元製作所製 卓上熱盤プレス機を用いて、10MPa、180°C、10 分間の架橋条件でシート状成形体 (120mm×120mm×1mm) を得た。

4. 2. 2 XAFS 測定

XAFS 測定は、得られたシート状成形体から $\phi 10\text{mm} \times$ 厚み約 1mm に打抜いた円盤状試験片を用いて行った。粉末試料は、窒化ホウ素 (BN) と測定試料と混合した後に加圧成形 ($\phi 7\text{mm} \times$ 厚み約 0.5mm) を行い、タブレット状試料を作製し測定を行った。なお、円盤状試験片は、ポリエチレン製の透明袋 (厚み 0.04mm) に入れ、樹脂製の台座に固定し測定を実施した。各試料の Zn-K 吸収端における XAFS 測定 (測定領域: 9634eV–10763eV) を行った。測定は、Aichi SR BL5S1 を利用し、透過法、室温の条件にて測定を行った。Fig.4-1 に測定時の概略図を示す。放射光が入る上流側から I_0 (N₂: 100%)、測定試料 ($\phi 10\text{mm} \times$ 約 1mm)、 I_1 (Ar: 25%+N₂: 75%)、標準試料 (Zn-foil, 5 μm)、 I_2 (Ar: 25%+N₂: 75%) の順で実験を行った。なお、標準試料は光エネルギーの較正を行うために用いた。得られた XAFS スペクトルは XAFS 解析で用いられるフリーソフトである athena を用いて解析を行った。

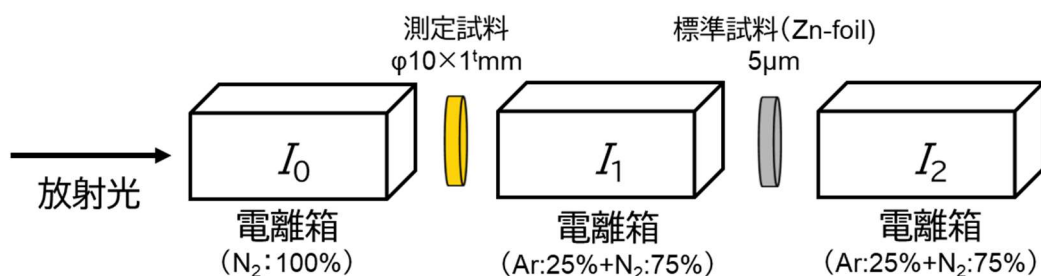


Fig.4-1 XAFS systems at Aichi SR BL5S1.

4. 2. 3 WAXS および SAXS 測定

WAXS・SAXS は同時測定で行った。

WAXS 測定は、シート状成形体から作製した $\phi 19\text{mm} \times$ 約 1mm 厚の円盤状試験片を対象とし、AichiSR BL8S3 を利用して行った。測定条件は、波長 0.15nm (8.2keV)、カメラ長 0.07m (約 7cm)、検出器は Flat panel を用いた。

SAXS 測定は、シート状成形体から作製した $\phi 19\text{mm} \times$ 約 1mm 厚の円盤状試験片を対象とし、AichiSR BL8S3 を利用して行った。測定条件は、波長 0.15nm (8.2keV)、カメラ長 3871.88mm (約 4m)、検出器 Rigaku 製 R-AXIS IV++ (ピクセルサイズ $100.3\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$)、典型的な露光時間は 60 秒とした。

Fig.4-2 に実際の WAXS・SAXS の測定写真を示す(なお、Flat panel は取り外した状態で撮影した)。

4. 2. 4 FT-IR 分析

FT-IR 測定は、パーキンエルマージャパン製 Frontier Gold FT-IR 装置を用いて、粉末試料は臭化カリウム (KBr) 錠剤にて調製、加圧成形を行い、バルク試料は全反射 (ATR) 法にて行った。

4. 3 結果および考察

4. 3. 1 ZDMA 配合系における Zn の化学状態評価

Fig.4-3 に XAFS 測定による結果を示す。XAFS 測定による XANES 領域 ($9630\text{eV} - 9710\text{eV}$) では、大きな変化は見られなかった。Fig.4-4 では、XAFS 測定による同径分布関数 (RDF) を示す。RDF では、XAFS による励起される原子周辺の結合状態に基因した評価が可能である。しかし、ZDMA (単体)、PO 架橋ゴム系、D-TPE 系にて大きな結合状態の変化は無かった。また、 1.5\AA 以降での RDF による揺らぎは PO 架橋系並びに D-TPE 系を構成する軽元素によるものだと考えら

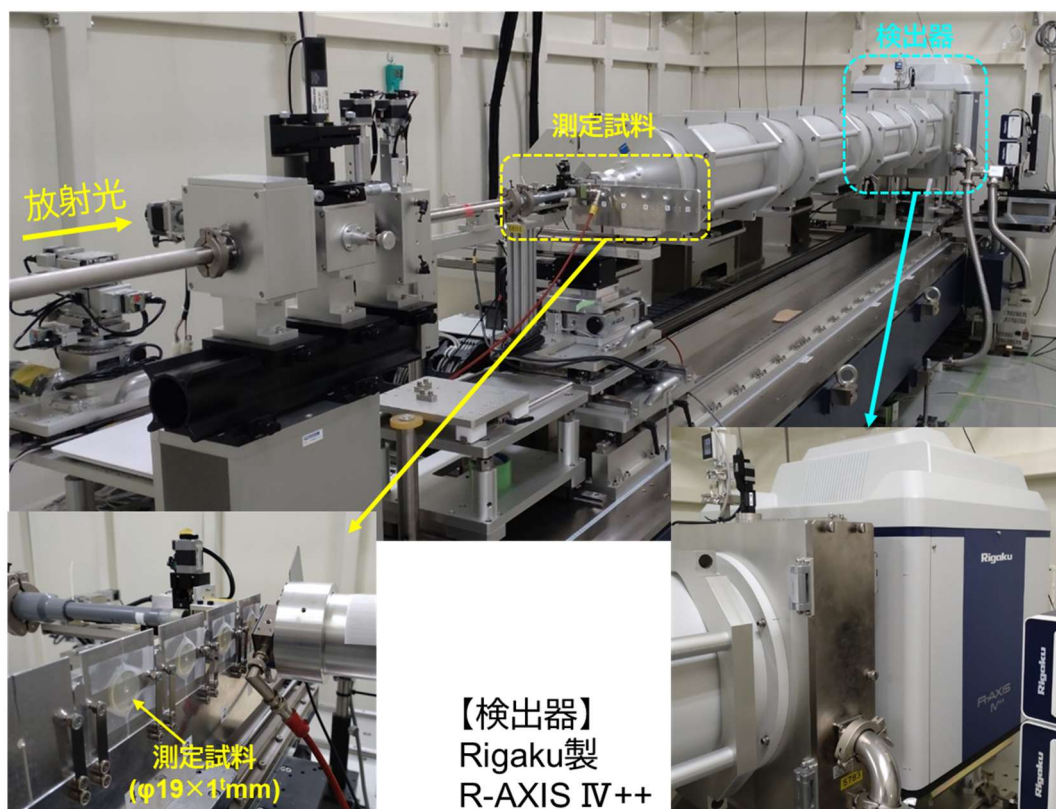


Fig.4-2 WAXS and SAXS experiment photograph at Aichi SR.

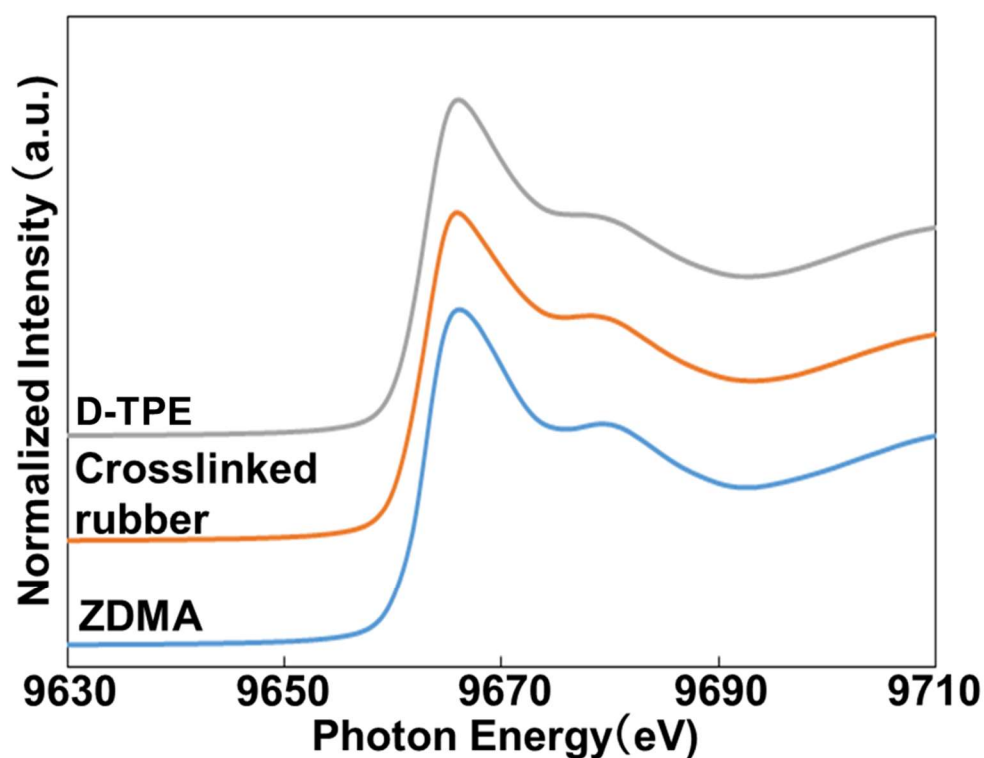


Fig.4-3 Zn K-edge XANES of PP/EPDM-based D-TPE, PO-crosslinked rubber and ZDMA

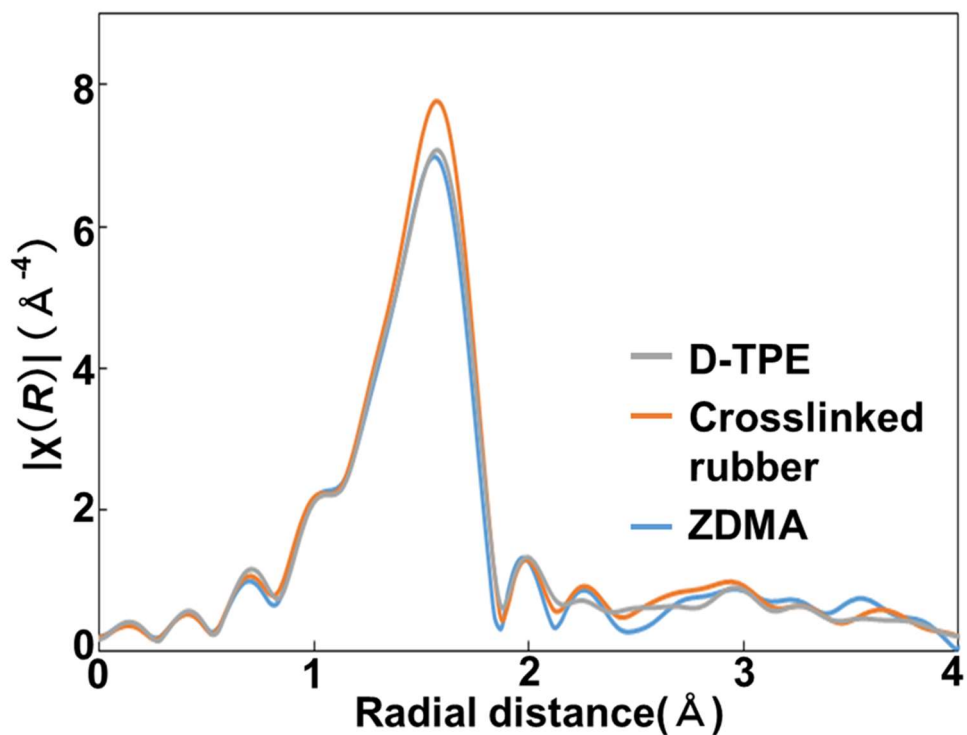


Fig.4-4 Radial distribution function of PP/EPDM-based D-TPE, PO- crosslinked rubber and ZDMA.

れる。

4. 3. 2 架橋 EPDM 相におけるナノ粒子の空間スケール評価

Fig.4-5 に SAXS 測定によって得られた散乱プロファイルを示す。 $q=0.1\text{nm}^{-1}$ 付近より架橋ゴム系ならびに D-TPE 系にてショルダーが見られた。なお、横軸における散乱ベクトル q は、X 線波長 λ と散乱角 2θ を用いて、 $q \equiv (4\pi/\lambda) \times \sin\theta$ で定義される。

ギニエ近似⁵⁾は、

$$I(q) = I(0) \exp(-q^2 R_g^2/3)$$

を用いて、 q^2 に対して $\ln I(q)$ をプロットしたグラフの初期勾配から高分子鎖 R_g を見積もることができる。ここで、高分子における形状パラメーターと回転半径 R_g の関係式⁶⁾から以下の式で算出を行った。また、算出式における形状は第 3 章の Fig.3-7 より球状と仮定した。

$$R_g^2 = (3/5)R^2$$

また、 R_g は回転半径、 R は半径を示す。得られた散乱プロファイルから、ギニエ近似 [$\ln(\text{Intensity}) \cdot q^2$] を Fig.4-6 に示す。ギニエ近似による傾きより、PO 架橋ゴム系と D-TPE 系におけるナノ粒子サイズはそれぞれ 38.4nm と 35.6nm と見積もられた。

4. 3. 3 ZDMA 配合系におけるメタクリレート部(C=C)の変化

Fig.4-7 に ZDMA 単独系、ZDMA を配合した EPDM/ZDMA-10phr 系、EPDM/ZDMA-MB (20 phr) 系と ZDMA-unfilled 系 D-TPE の各 IR スペクトルを示す。各系の IR スペクトルにおける ZDMA 単独系に観測される不飽和結合に関連した=C-H の面外変角振動に相当する 831cm^{-1} の吸収³⁹⁾に着目した EPDM/ZDMA-20phr 系、EPDM/ZDMA-10phr 系、ZDMA-unfilled 系 D-TPE の吸光度について、オレフィン系の主鎖 (C-H) の吸収に相当する 2580cm^{-1} を基準とする各系の吸光度比 [$I(831\text{cm}^{-1})/I(2580\text{cm}^{-1})$] は、ZDMA が未反応の状態での材料構成に応

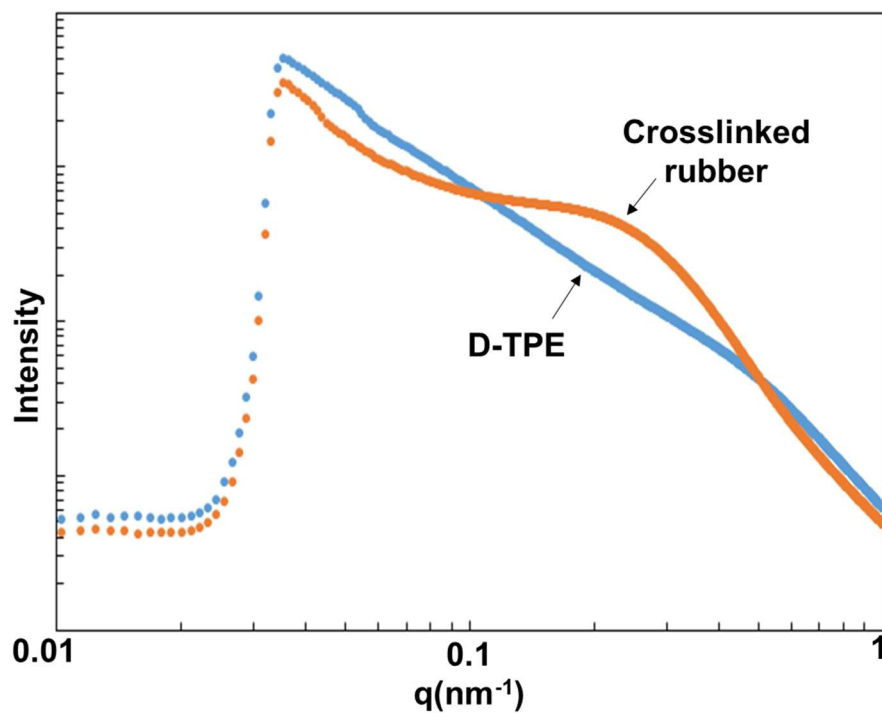


Fig.4-5 SAXS profiles of PP/EPDM-based D-TPE and PO-crosslinked rubber.

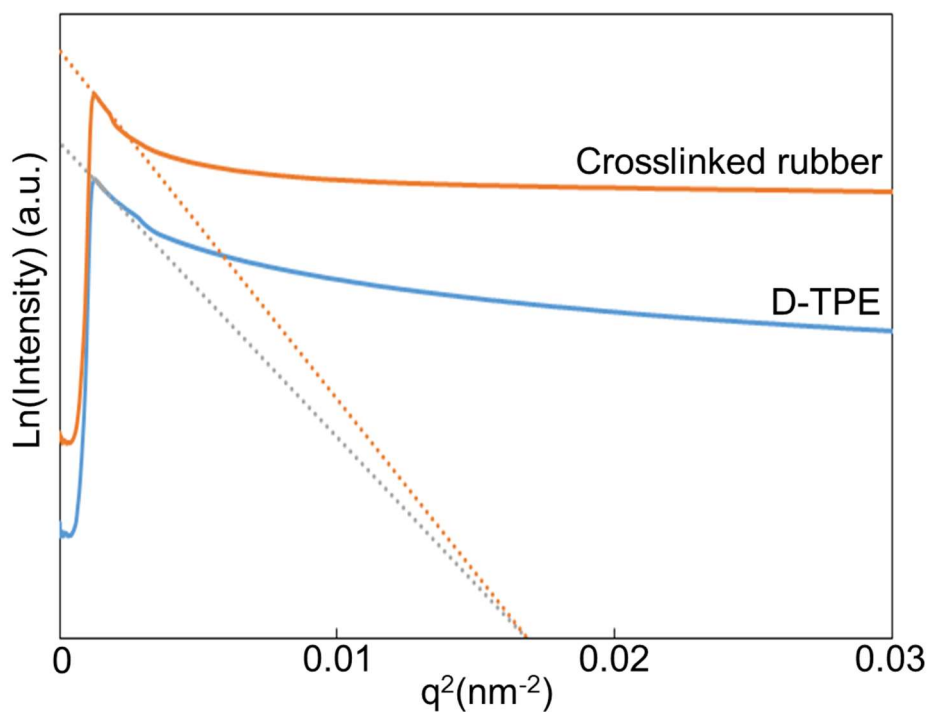


Fig.4-6 Guinier-plot of PP/EPDM-based D-TPE and PO-crosslinked rubber.

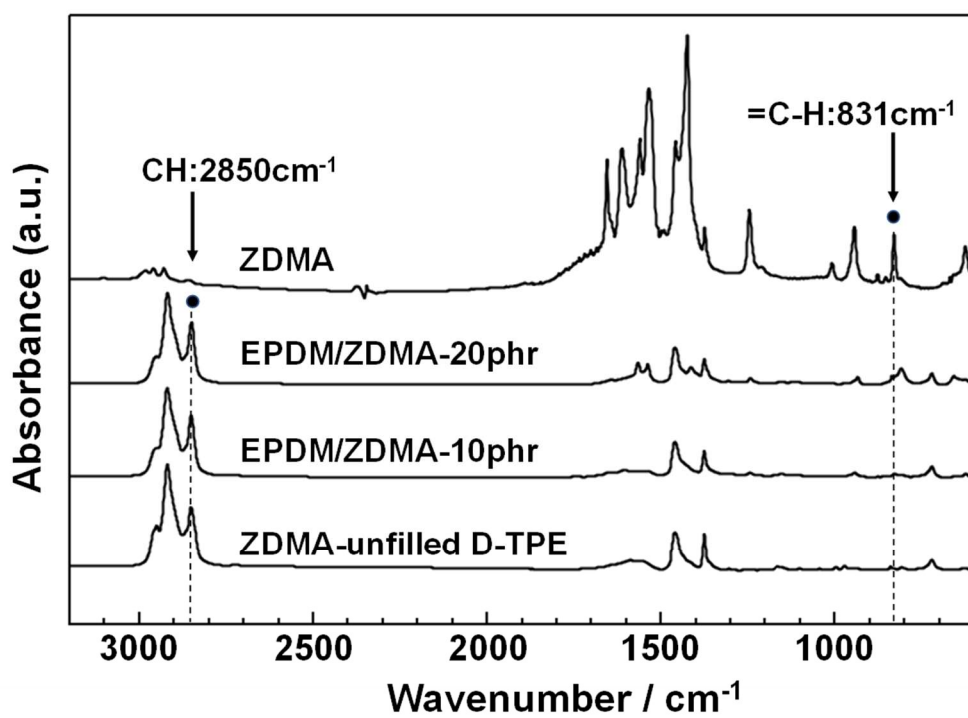


Fig.4-7 FT-IR spectra of ZDMA, EPDM/ZDMA-20phr, EPDM/ZDMA-10 phr and ZDMA -unfilled D-TPE.

じて見積もられる EPDM/ZDMA-10phr 系に対する相対値の概算比が 1.834: 1: 0.815 とすると、それぞれ 0.1280、0.0698 (実測値)、0.0569 と見積もられた。一方 Fig.4-7 に示した IR スペクトルにおける EPDM/ZDMA-20 phr 系、ZDMA-unfilled 系 D-TPE の吸光度比は、それぞれ 0.1257、0.0107 であった。したがって、D-TPE 作製に関連した材料における ZDMA の反応率は、EPDM/ZDMA-20 phr 系で 0% (未反応) であり、一方 ZDMA-unfilled 系 D-TPE で約 80% ということになる。また、これらの結果は、D-TPE 中における ZDMA の不飽和結合の減少は、DCP 由来のラジカルとの反応に伴う PP-EPDM 界面の相容化とナノ粒子形成に関連するものと考えられる。

4. 3. 4 ZDMA 配合系における ZDMA(結晶)の構造変化

Fig.4-8 は、EPDM/ZDMA-20phr 系と ZDMA-unfilled 系 D-TPE、また参考データとして iPP 単独系の WAXS プロファイル (散乱強度 vs. q プロット) をそれぞれ示す。EPDM/ZDMA-20phr 系に見られる ZDMA の結晶ピークが ZDMA-unfilled 系 D-TPE で消失し ZDMA の非晶化が生じていることが確認できた。斉藤ら^{9)、11)}および Wei ら¹⁰⁾は、ZDMA と DCP の分解で生じるラジカルとの反応により、Fig.4-7、Fig.4-8 に示した実験結果で確認された ZDMA における不飽和結合の大幅減少や ZDMA の非晶化が生じる挙動について、ゴム中の ZDMA の重合反応に伴う ZDMA ポリマー化ナノ粒子生成と関連づけている。また斉藤ら⁹⁾は、各種ゴム中における ZDMA の重合挙動解析として、過酸化物 (PO) 架橋 (PO 添加量 1 phr 以上) に伴うその重合率が 80-85% と定量しており、この値は Fig.4-7 に示した ZDMA-unfilled 系 D-TPE の IR スペクトルにおける ZDMA の不飽和結合の減少率 (約 80%) と同等レベルにある。また HNBR の場合、ZDMA 配合量の 80% 以上を占める ZDMA ポリマーの内、HNBR へのグラフトポリマーの比率が約 20% と見積もっている。更に直径約 2nm の ZDMA ポリマー 1 次粒子が凝集した直径

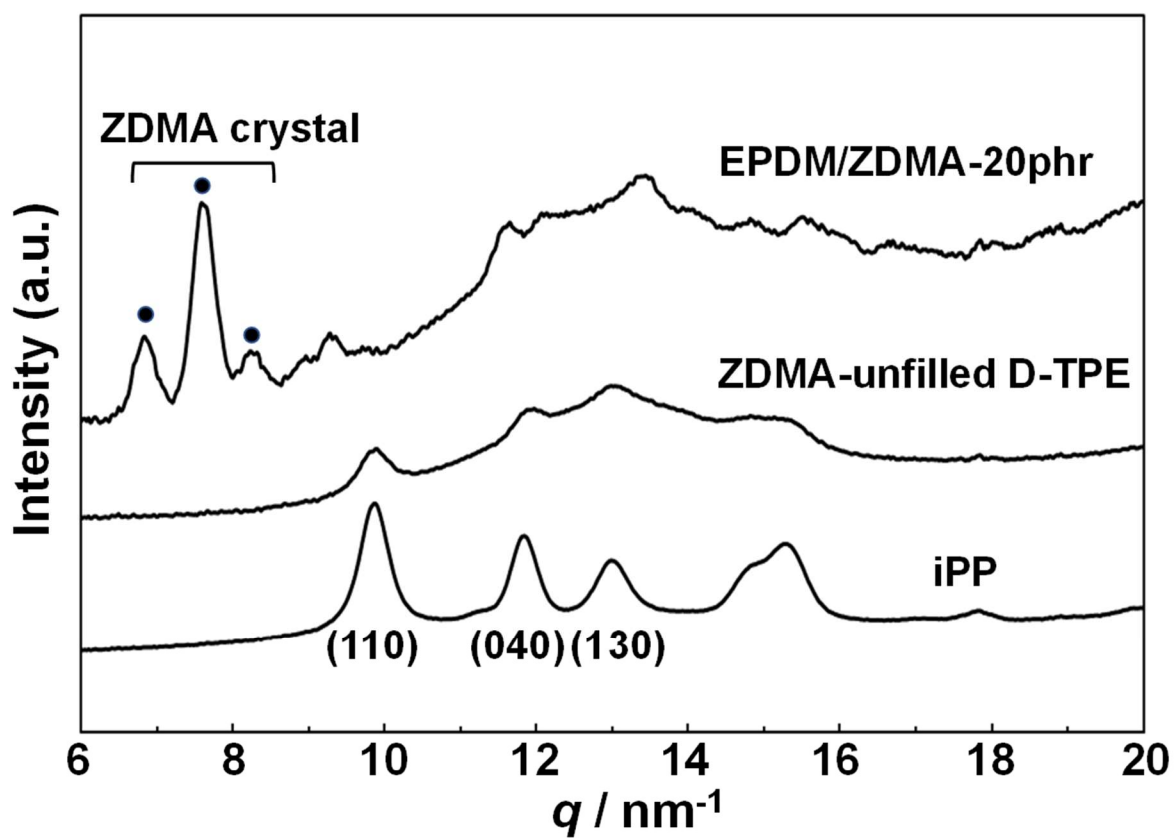


Fig.4-8 WAXS profiles of EPDM/ZDMA-20, ZDMA-unfilled D-TPE and iPP.

20–30nm の 2 次粒子がナノ粒子を形成することを確認している。本章における D-TPE 中に観察されたナノ粒子は ZDMA ポリマーに相当すると思われるが、ここでは直接の確証は得られていない。

4. 3. 5 ZDMA 配合 Par-MWCNT 添加 D-TPE の構造モデルの提案

第 3 章ならびに本章におけるこれまでの実験結果を総合して、PP/EPDM ベースの D-TPE への ZDMA 配合効果について、PP と EPDM との混練過程での過酸化剤 (DCP) の添加による動的架橋過程で進行する、第 3 章および本章で示した (a) 相容化剤としての架橋 EPDM 分散相の微細化と (b) 架橋 EPDM 分散相内での ZDMA 由来のナノ粒子形成をもたらす Fig.4-9a、b に示す反応機構をそれぞれ仮定する。Fig.4-9a に示した PP-EPDM 界面での相容化反応⁷⁾¹²⁾は、DCP の分解に起因した PP および EPDM の両者に発生した炭素ラジカル間と ZDMA の不飽和結合が反応し、かつ Zn^{2+} を中心とする二つのカルボキシ陰イオン (COO^-) とのイオン結合が形成されることに対応する。一方 Fig.4-9b に示した ZDMA の重合反応⁸⁾では、DCP を開始剤とするラジカル重合に基づき ZDMA がポリマー化した PZDMA が生成し、また PZDMA の構造には Fig.4-9a と同様な Zn^{2+} と二つの COO^- とのイオン結合部位が含まれる状態にある。したがって、本研究における D-TPE 中での Zn の化学結合状態、ZDMA の不飽和結合および結晶構造の変化に関する各評価結果は、Fig.4-9 に示した ZDMA と DCP との反応機構(a)、(b) と密接に関連しているものと考えられる。

最後に本研究で得られた実験結果をもとに、PP/EPDM 系 D-TPE の力学物性向上に有効な相分離構造および MWCNT の分散状態の制御により得られる系の高次構造モデルの提案として、Fig.4-10 に模式図を示す。この構造モデルでは、PP マトリックス中に直径 100–200nm の架橋 EPDM 分散相同士が相互連結するように存在し、そして EPDM 相と親和性が高く、かつ独立分散した長さ 1 μ m 以上の Par-MWCNT が見

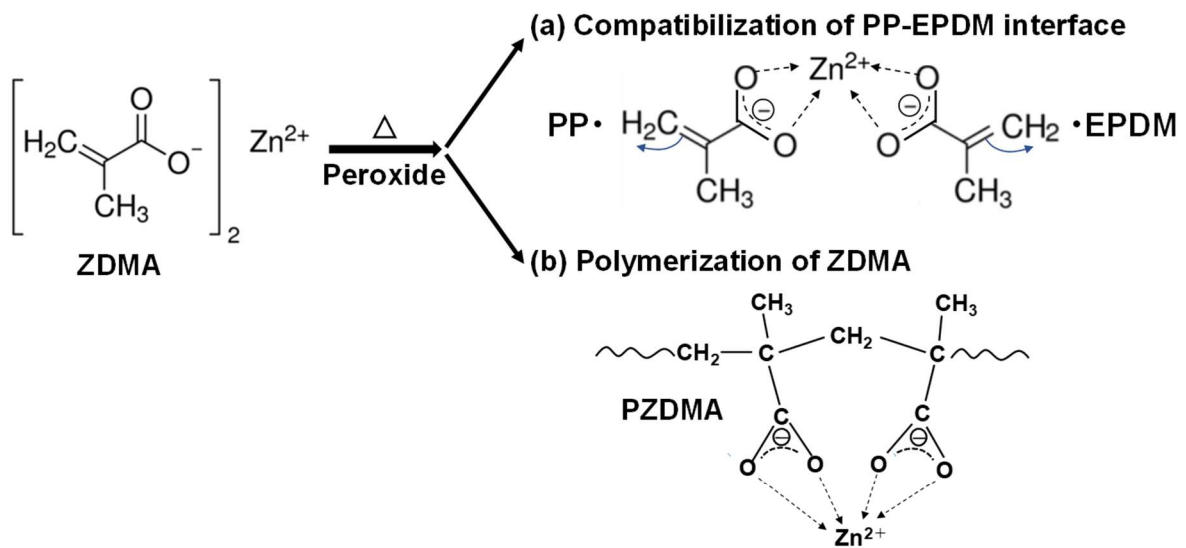


Fig.4-9 Peroxide-induced reactions of ZDMA during blending and dynamically crosslinking processes for D-TPEs, followed by the compatibilization of PP-EPDM interface and formation of nanoparticles derived from ZDMA.

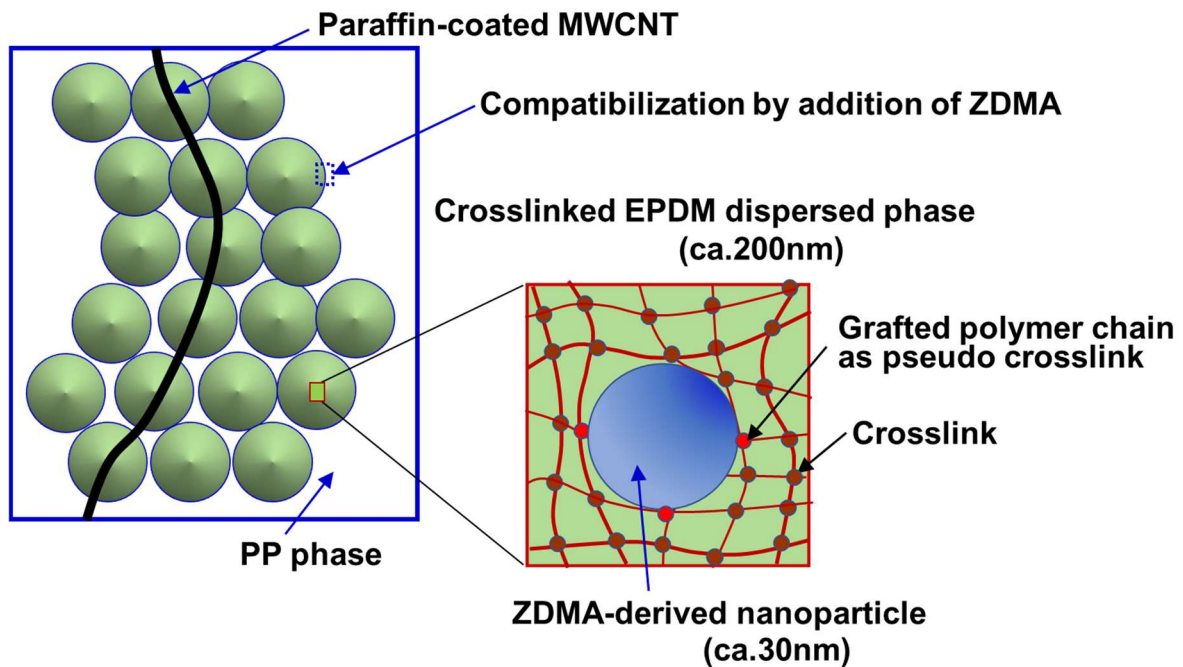


Fig.4-10 Schematically illustrating a proposed model of MWCNT dispersion and phase structure for ZDMA-Par-MWCNT-filled D-TPEs.

かけ上相互連結した架橋 EPDM 相内に優先的存在し、かつその一部が PP 相にも入り込む状態にある領域が存在し、MWCNT の分散は架橋 EPDM 相の補強が主体であるが、PP 相にも影響を及ぼす可能性がある。また ZDMA 配合は PP-EPDM 界面での反応相容化による架橋 EPDM 分散相の微細化への関与とともに、架橋 EPDM 相内に ZDMA 由来の直径数十 nm のナノ粒子形成に関与する。さらに架橋 EPDM 相内でのナノ粒子の生成反応は、DCP との反応で生成した EPDM 由来の炭素ラジカルと ZDMA の不飽和結合との間でのグラフト化反応に基づき ZDMA 由来のナノ粒子が擬似的な架橋点やゴムと直接結合した補強粒子として作用することが提案されており^{11, 13)}、それらの ZDMA 配合効果が D-TPE における架橋 EPDM 相のガラス転移温度に相当した $\tan \delta$ ピーク温度の高温側への移動をもたらすものと推定した。

4. 4 結論

本章では、PP/EPDM 系 D-TPE の力学物性向上を目指して、特に架橋 EPDM 分散相の補強を重点に、系の相分離構造制御と MWCNT の分散状態の制御を検討した。

第 3 章における架橋 EPDM 分散相への MWCNT の優先的分散を可能としたパラフィンコート MWCNT と ZDMA 配合との組合せにおいて、得られた実験結果をもとに、MWCNT 分散 D-TPE の大幅な力学物性向上に資する有効な構造制御因子として、以下の 1)-3) を提案する。

1) PP と EPDM との混練過程での DCP の分解反応による動的架橋反応の進行とともに、PP-EPDM 界面に対する ZDMA の反応相容化剤としての作用効果により、架橋 EPDM 分散相が微細化(直径:数 μm →100 - 200 nm) する。それに伴い、PP/EPDM 系 D-TPE において、球状の各架橋 EPDM 分散相が相互連結された状態に近い EPDM 相(約 80 vol%) の隙間を PP 連続相が占める(20vol%) 相分離構造が形成され

る。

2) 1)の架橋 EPDM 分散相の微細化に伴い、MWCNT 粒子の単独分散に近い状態が実現され、かつ長さ $1\mu\text{m}$ 以上の MWCNT 粒子は架橋 EPDM 分散相への優先的分散とともに、その一部が PP 連続相に入り込む領域が存在する。

3) ZDMA は、1) に示した PP-EPDM 界面での反応相容化への関与と同時に、架橋 EPDM 分散相内での ZDMA 由来のナノ粒子生成とナノ粒子分散による架橋 EPDM 分散相の補強に関与する。

参考文献

- 1) 村上洋一:表面科学会誌, **36**,286 (2015).
- 2) Sakai,M. ; Nagai,Y. ; Aoki,Y. ; Takahashi. ; Applied catalysis A:General , **57**,510 (2016).
- 3) 高倉朗 ; 小島和重 ; 後藤伸哉 ; 漆原勝 ; 原田勝史 ; 岡本浩孝 ; 福森健三:成形加工(プラスチック成形加工学会誌), **25**, 489 (2013).
- 4)福森健三:日本ゴム協会誌, **87**, 83 (2014).
- 5) Andre,Guinier.;Gerard,Fournet.: Wiley 1955,6,268.
- 6) 松岡秀樹: 日本結晶学会誌, **41**, 213 (1999).
- 7) Chen, Y. ; Xu, C. ; Liang, X. ; Cao, L.: J. Phys. Chem.B, **117**, 10619 (2013).
- 8) 山田文一郎 ; 米倉寛 ; 大津隆行: 日本化学会誌, **6**, 988 (1976).
- 9) 野村顕正 ; 高野仁 ; 豊田明宣 ; 斎藤孝臣: 日本ゴム協会誌, **66**, 830 (1993).
- 10) Wei, Z.; Lu, Y.; Meng, Y.; Zhang, L.: Polymer, **53**, 1409 (2012).
- 11) 斎藤孝臣 ; 浅田美佐子 ; 西村浩一 ; 豊田明宣: 日本ゴム協会誌, **67**, 867 (1994).
- 12) Chen, Y.; Xu, C.; Cao, L.; Wang, Y.; Cao, X.: Polymer Testing, **31**, 728 (2012).
- 13) Lu, Y.; Lu, L.; Tian, M.; Geng, H.; Zhang, L.: Eur. Polym. J., **41**, 589 (2005).

第 5 章

膨張黒鉛含有コア-シェルゴム／エポキシ樹脂系
易解体性接着剤におけるカーボンナノチューブの
分散制御の力学物性に対する影響

5. 1 緒言

地球温暖化抑制の観点から、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関わる技術開発が積極的に進められている¹⁾。車両軽量化の実現に資するアプローチの一つに位置づけられる、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²⁾におけるキーとなるのは、接着剤を用いた異種材料接合技術^{3)・4)}である。一方接着剤を用いた異種材料接合において、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後の車両(ELVs)の易解体性の両立が求められるが、現状はその「解体性」が大きな課題といえる。その解決方法として、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⁵⁾にあり、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⁶⁾、膨張黒鉛(Expandable Graphite: EG)⁷⁾等）を接着剤に添加する方法や外部刺激に対する分解性ポリマー、架橋性ポリマー、反応性ポリマー等の反応性ポリマー^{8)・9)}を使用した接着剤自体の物性変化（例えば、弾性率の変化）を利用する方法が主に提案されている。ただし、前者では、汎用接着剤の利用が可能である利点があるが、上述の膨張剤の粒径は、接着剤の破壊起点となり得る 10-100 μ m オーダにあるため膨張剤添加に伴う接着物性低下が懸念されること、また後者では、接着剤の用途や使用環境に応じた適切な物性を有する新規ポリマーの設計・合成が必要であること、すなわち汎用性が高くないこと等をそれぞれ解決する必要がある。

本研究では、汎用接着剤をベースとし、これに解体性を付与するために上述の EG を配合した EG 含有エポキシ樹脂の力学物性（接着物性、破壊靱性）について、少量で高い補強性が期待できるとされるナノフィラーを添加し、その分散状態と系の力学物性との関係を明らかにすることを目的とした。一般的に脆性なエポキシ樹脂の強靱化には、コア-シェルゴム (Core-Shell Rubber: CS

R、架橋ゴムコアと樹脂シェル)の配合が有効であるため¹⁰⁾、本研究では一定量の CSR が分散したビスフェノール A 型エポキシ樹脂をベースとし、これに EG とカーボンナノチューブ (CNT) を配合して検討を行った。

エポキシ樹脂系接着剤と CNT などのナノフィラーとの複合化に関しては、ナノフィラーの少量 (数 wt%) 添加による系の力学物性向上を目的に、これまで数多くの研究が行われている¹¹⁾。ナノフィラーの補強効果を十分発揮するためには、エポキシ樹脂マトリックス中におけるナノフィラーの均一分散とエポキシ/ナノフィラー界面の良好な接着性を満足することが不可欠とされている。一般に CNT は CNT 粒子間のファンデルワールス力、欠陥構造の存在などに基づく高い凝集性や高分子との低い界面親和 (接着) 性により、高分子との複合化においては、その分散性改善が大きな技術課題の一つといえる¹²⁾。CNT の高分子中への分散性改善を目的として、(a)CNT 表面の化学修飾により対象高分子と親和性をもつ官能基を導入する方法^{13)、14)}、(b)CNT と高分子との両者に親和性をもつ非共有結合型分散剤を用いて CNT 表面をコートする方法¹⁵⁾⁻¹⁸⁾、など様々な表面改質方法が提案されている。また、系全体に CNT を均一分散させるのではなく、(c)CNT との親和性が異なる異種高分子から成るポリマーブレンド系の相分離構造を利用して、ねらいとする特定相に CNT を局在化させる方法が提案されており、均一分散状態に比べて、少量の添加量で高分子への機能付与を実現できることが確認されている¹⁹⁾⁻²¹⁾。多くの場合、エポキシ樹脂中における CNT の均一分散を達成し、かつエポキシ樹脂と CNT の界面接着性を高める方法として、上述方法 (a)に対応した CNT 表面の化学修飾によるエポキシ樹脂との反応性を有する官能基導入が有効とされている^{22)、23)}。ただし、この CNT 表面の化学修飾方法では、特定の官能基を導入する時に、CNT のグラフェン骨格の一部に損傷を与えるため (例えば、強酸処理)、CNT のもつ優れた機能 (力学、電気、熱等) の低下が避けられない。一方、上述方法 (b)に対応した CNT 表面を複合化対象とする非共有結合型分散剤でコートする方法では、CNT に損傷を与えることなく、CNT の優れた機能を維持できる利点

がある。そこで本研究では、2種類のCNT（多層CNT：MWCNT、単層CNT：SWCNT）を基材として、第2章および第3章にて樹脂／ゴムブレンドベース動的架橋熱可塑性エラストマーに適用した上述(b)、(c)の組合せによるCNTの分散方法を用いて、ポリマーブレンドベースのEG含有CSR／エポキシ樹脂系接着剤中におけるCNTの分散状態の制御と系の力学物性に対する影響を検討した。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 材料

エポキシ樹脂系接着剤として、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル(DGEBA、ADEKA製EP-4100、エポキシ当量：190(g/eq))を窒素雰囲気下、70°C、6hの条件にて減圧・脱水処理したものと、架橋ポリブタジエンゴムのコアとアクリル系ポリマーのシェルから成るCSRを40wt%含むDGEBA(CSR40/DGEBA、カネカ製MX-154、エポキシ当量：301(g/eq))の混合物に、硬化剤としてアジピン酸ジヒドラジド(AADH、日本ファインセム製、活性水素当量：43.5(g/eq))を用いたものをベースとし、熱膨張剤は市販のEG(富士黒鉛製EXP-50S、膨張開始温度：220°C、粒径：200-300 μ m)をそれぞれそのまま使用した。

補強剤のCNTは、多層CNT(MWCNT：Kumho製K-Nanos 100P、直径：約20nm、G/D比<1.0)を基材とした10wt%スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)コート90wt%MWCNT(三菱商事製DR4110)、10wt%アクリル系ポリマー(Acryl.)コート90wt%MWCNT(三菱商事製DP3110)、また単層CNT(SWCNT：OCSiAl製TUBALL SWCNT80、直径：約2nm、G/D比>60)を基材とした10wt%SWCNT分散90wt%グリシジル脂肪酸エステル(楠本化成製：TUBALLMATRIX201、エポキシ当量：130(g/eq))をそれぞれ用いた。ここで、CNTの結晶性を表すG/D比は、CNTのラマンスペクトルにおけるグラフェン骨格の構造に対応したG-bandと欠陥構造に対応したD-bandの強度

比に相当する値であり、上述の基材となる MWCNT は欠陥部分が多い低結晶性の構造、一方 SWCNT は MWCNT に比べて高結晶性の構造をそれぞれ有する。

5. 2. 2 CSR20/DGEBA 系配合物の調製方法と硬化条件

各系の配合物は、自動乳鉢を使用したかく拌により調製した。CSR 量を 20wt% とするため、DGEBA と CSR40/DGEBA との配合比を調整・混合した後、DGEBA 量 (+SWCNT 分散用グリシジル脂肪酸エステル) に対し、エポキシ当量を基準に AADH を所定量添加した。つぎに CSR を 20wt% 含む DGEBA (CSR20/DGEBA) と EG の重量比は 90/10(w/w%)、また各 CNT は CSR20/DGEBA 量に対し 1phr 添加としてかく拌・混合した。ここで、Table5-1 に CSR20/DGEBA (Base) 系をベースに EG、各種 CNT を配合した各系の材料構成および系全体に対する各 CNT の添加量(wt%)をまとめた。

得られた配合物は、公転自転攪拌真空脱泡装置 (写真化学製カクハンターSK-300TPV) を使用し、公転/自転比が 9/5 (5 分間×3 回) の条件に続き、9/1 (5 分間×3 回) の条件でのかく拌・脱泡操作を経て系全体の均一化を行った。これを用いて、Fig.5-1 の (a)、(b)、(c) に示す形状の各種力学物性 (T型はく離、引張せん断、破壊靱性) 評価用硬化体試験片をそれぞれ作製した。各配合物の硬化条件は、熱風オーブン (形状 (a)、(b)) あるいは加熱プレス (形状 c: 金型内硬化) を使用して 160°C、2.5h とした。ここで、形状 (a)、(b) の試験片作製では、溶剤で脱脂した鋼板 (SPCC) に 0.15mm 厚のスペーサーを用いて CSR20/DGEBA 系配合物の接着剤厚みを 0.15mm に調整した。

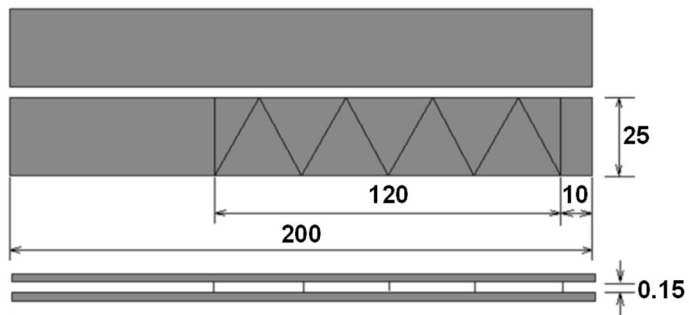
5. 3 物性評価

5. 3. 1 モルフォロジー観察

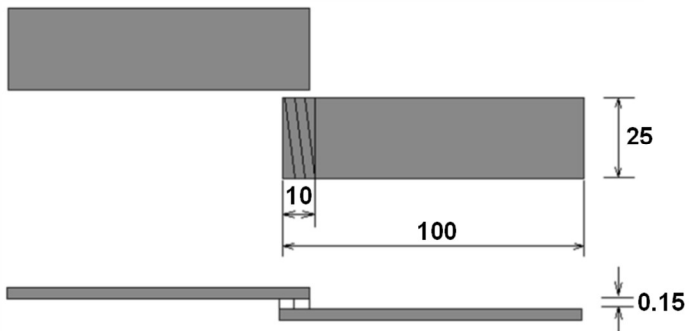
CNT 分散 CSR20/DGEBA/EG 系硬化体中における CSR、EG および CNT の分散状態観察は、平板状硬化体 (厚さ: 約 2mm) の液体窒素凍結破断面にカーボン蒸着した試料について、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM、日本電子

Table5-1 Composition of CSR/epoxy based dismantlable adhesives.

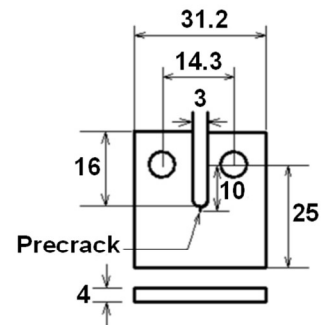
Sample	Materials and their contents for adhesives	Abbreviation	Content of CNTs (wt.%)
A	CSR-20wt.% + DGEBA-80wt.% ; CSR20/DGEBA	Base	0
B	[CSR20/DGEBA]-90wt.% + EG-10wt.%; CSR20/DGEBA/EG	Base/EG	0
C	[CSR20/DGEBA/EG] + [SBR-coated MWCNTs-0.9phr]	Base/EG/SBR-MWCNT	0.80
D	[CSR20/DGEBA/EG] + [Acryl.-coated MWCNTs-0.9phr]	Base/EG/Acryl.-MWCNT	0.80
E	[CSR20/DGEBA/EG] + [SWCNTs with diluent-0.9phr]	Base/EG/SWCNT	0.09



(a) T-peel test



(b) Tensile shear test



(c) Fracture toughness test

Fig.5-1 Specimen geometries for mechanical property measurements.
All dimensions are in mm.

製 JSM-6335F、加速電圧：2kV) を使用した。

5. 3. 2 力学物性評価

各硬化体の室温(25°C)での接着物性評価は、Fig.5-1 (a) に示した試験片を対象に小型卓上引張試験機 (島津製作所製 EZ-L-1kN) を使用した T 型はく離試験 (試験速度：50mm/min) と Fig.5-1 (b) に示した試験片を対象に引張試験機 (島津製作所製 AG-IS 10kN) を使用した引張せん断試験 (試験速度：5mm/min) により行った。また各硬化体の室温(25°C)での破壊靱性評価は、Fig. 5-1 (c) に示した試験片 (測定時に剃刀でプレクラックを導入) を、T 型はく離試験と同じ試験機を使用して、試験速度 0.5mm/min の条件で行った。また EG を配合した各硬化体の解体性評価として、引張せん断試験片について、電気炉を用いた EG の膨張開始温度 (220°C) 以上の 250°C、5 分間の条件での熱処理後の引張せん断強さの評価により、系の解体性の有無を判断した。

5. 4 結果および考察

5. 4. 1 CSR、EG および CNT の分散状態

CSR20/DGEBA 系における CSR 粒子の分散状態を観察した FE-SEM 像を Fig.5-2 に示す。直径 100-200nm の球状 CSR 粒子がエポキシ樹脂マトリックス中に均一分散していることが確認できた。また CSR20/DGEBA 系における EG 粒子の大きさを観察した Fig.5-3 に示す FE-SEM 像より、EG の粒径は、各種材料混合時のかく拌操作を経て、初期の数 100 μm から数 μm - 数 10 μm の大きさまで粉碎されていることがわかった。

各種 CNT 分散 CSR20/DGEBA/EG 系のモルホロジー (主に CNT の分散状態) を観察した FE-SEM 象として、Fig.5-4 に SBR コート MWCNT 分散系、Fig.5-5 に Acryl.コート MWCNT 分散系、Fig.5-6 に SWCNT (希釈剤：グリシジル脂肪酸エステル) 分散系をそれぞれ示す。Fig.5-4 に示した SBR コート MWCNT 分散系では、エポキシ樹脂マトリックスと SBR との界面親和性が不十分なため、MWCNT 粒子が独立に分散する状態ではなく、 μm オーダの領域内

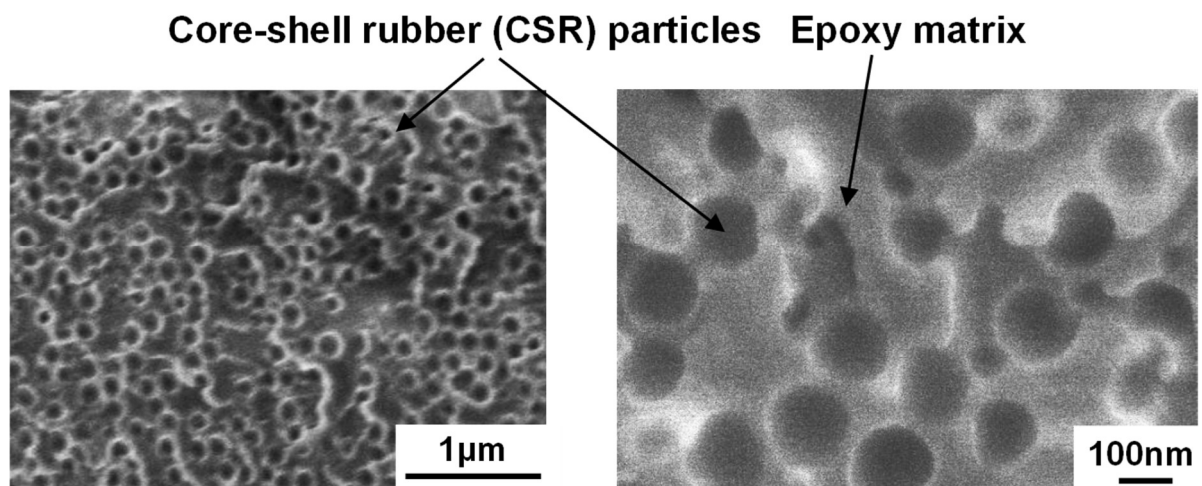


Fig.5-2 FE-SEM images of core-shell rubber particles in epoxy matrix.

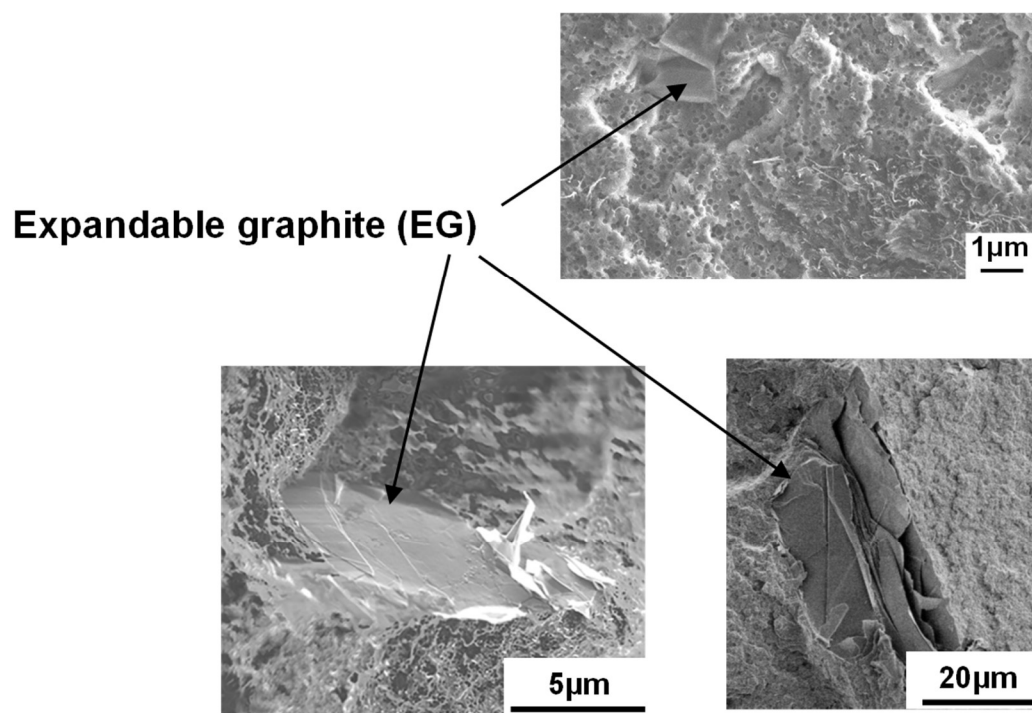


Fig.5-3 FE-SEM images of expandable graphite in epoxy matrix.

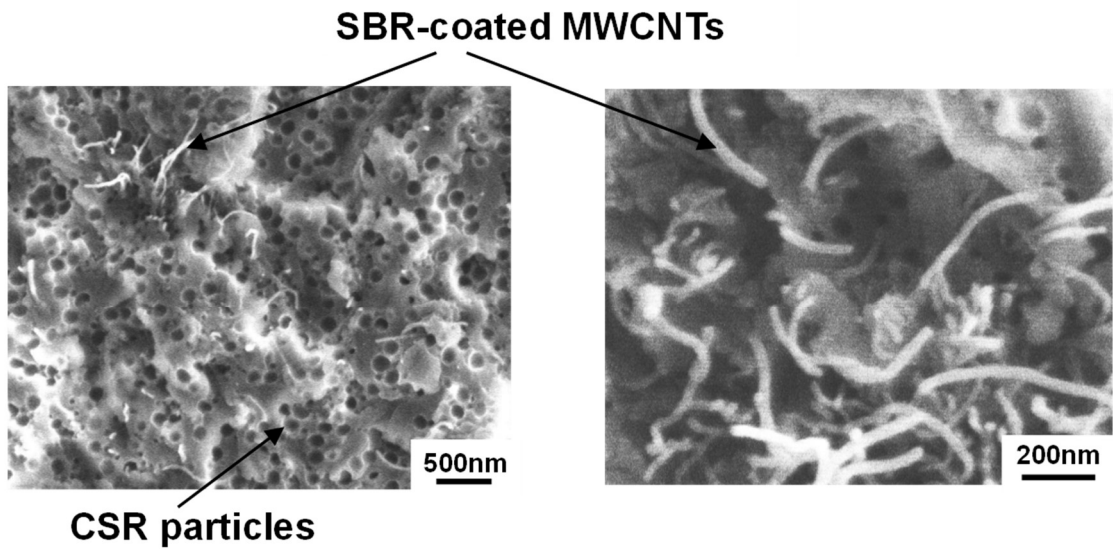


Fig.5-4 FE-SEM images of SBR-coated MWCNTs in epoxy matrix.

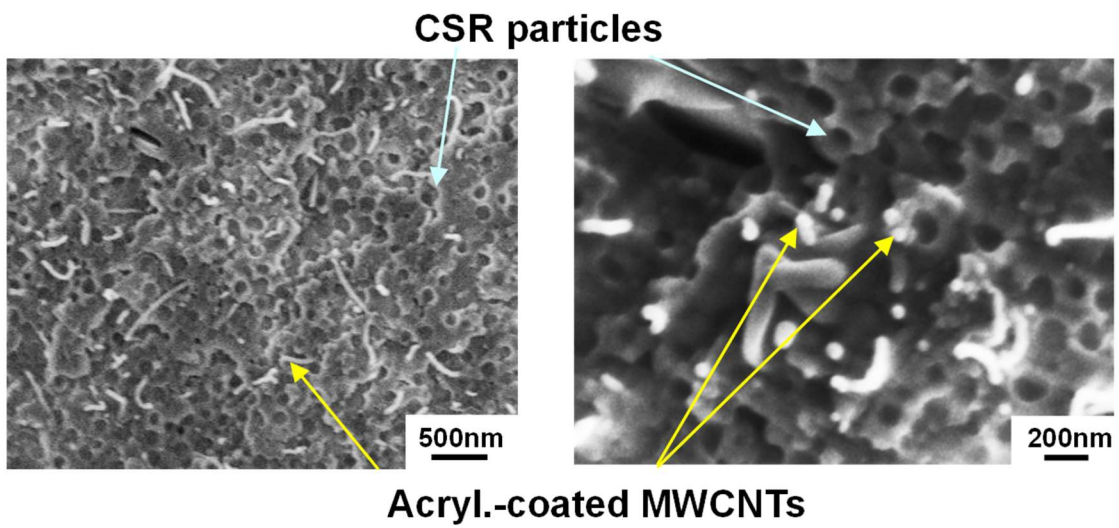


Fig.5-5 FE-SEM images of acryl.-coated MWCNTs in epoxy matrix.

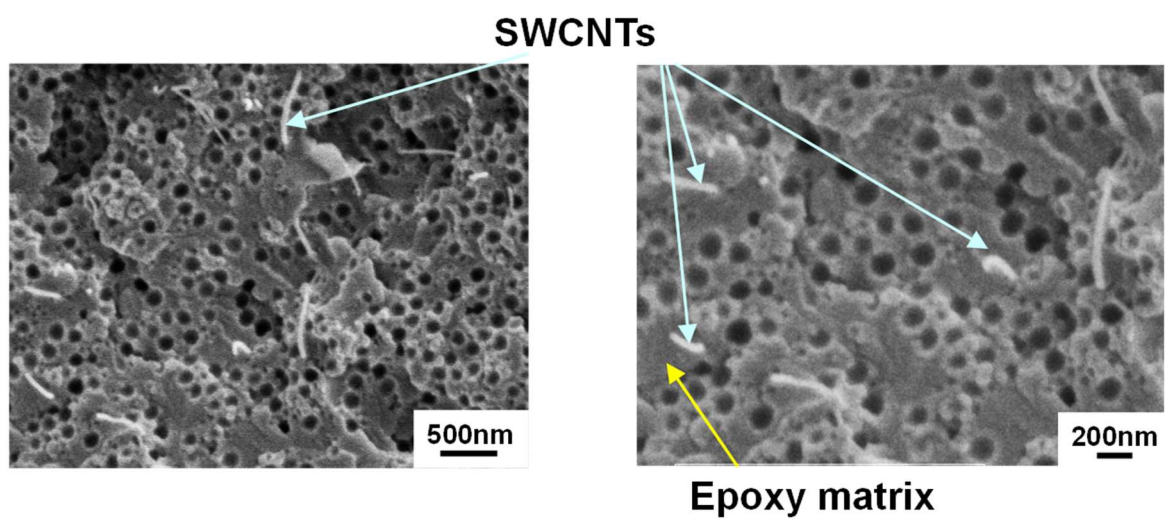


Fig.5-6 FE-SEM images of SWCNTs with diluent in epoxy matrix.

に多数の MWCNT が偏在・凝集した状態にあった。一方、Fig.5-5 に示した Acryl.コート MWCNT 分散系では、Acryl.コートと CSR 粒子のコアを構成するアクリル系ポリマーとの親和性の高さを反映して、コート材を含めた単独粒子に近い状態にある MWCNT が CSR 粒子近傍に存在する様子が観察された。さらに Fig.5-6 に示した SWCNT 分散系では、グリシジル基を有する希釈剤であるグリシジル脂肪酸エステルは硬化剤 (AADH) との反応性を有するため、エポキシ樹脂の網目構造内に取り込まれる可能性があり、MWCNT 分散系に比べて約 1/9 の添加量の SWCNT がエポキシ樹脂マトリックス内に見かけ上 Fig.5 の MWCNT と同等な直径を有する粒子で点在する状態にあることが観察された。すなわち、ここでの SWCNT は単独粒子 (直径: 2nm) での分散ではなく、実用的な分散の目安として報告されている 1 次凝集状態 (バンドル、直径: 20-30nm) にある²⁴⁾といえる。CSR 粒子のエポキシ樹脂マトリックス中での分散状態を示した Fig.5-2 を利用して、各 CNT 分散系における MWCNT、SWCNT の分散状態を Fig.5-7 に模式的にまとめた。

5. 4. 2 接着物性

Fig.5-8(a)、(b)に各配合系における T 型はく離強さ、引張せん断強さの比較をそれぞれ示す。CSR20/DGEBA (Base) 系の特性値を基準とすると、EG 配合により、接着物性として重要な T 型はく離強さおよび引張せん断強さが低下した。これらの挙動は、Fig.5-3 に示した FE-SEM 像で観察されたように、EG 粒子とエポキシ樹脂マトリックスとの界面親和 (接着) 性が低いことによりエポキシ樹脂/EG 粒子界面のはく離が生じ、破壊の起点や接着物性に影響を与える弾性率²⁵⁾の低下に繋がった可能性が考えられる。

各 CNT 分散系における接着物性の比較では、SWCNT 分散系は、CNT 添加量が 2 種類の MWCNT 分散系に比べて約 1/9 であるが、SWCNT 分散系の優位性が認められた。Fig.5-6 に示した FE-SEM 像における SWCNT の 1 次凝集体の見かけの直径は、Fig.5 に示したアクリル系ポリマーコート MWCNT の直径と同等で、かつ長さも同等 (すなわち、アスペクト比の差は小さい) と

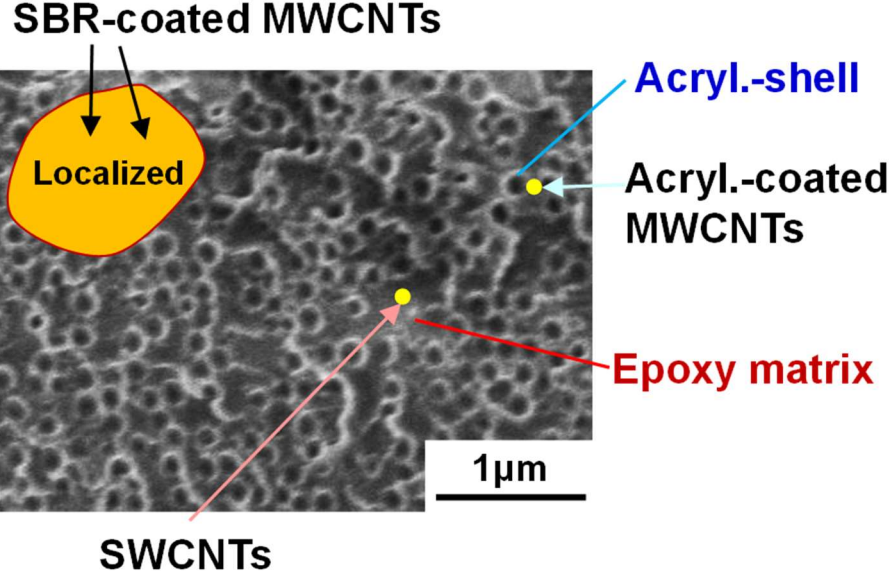
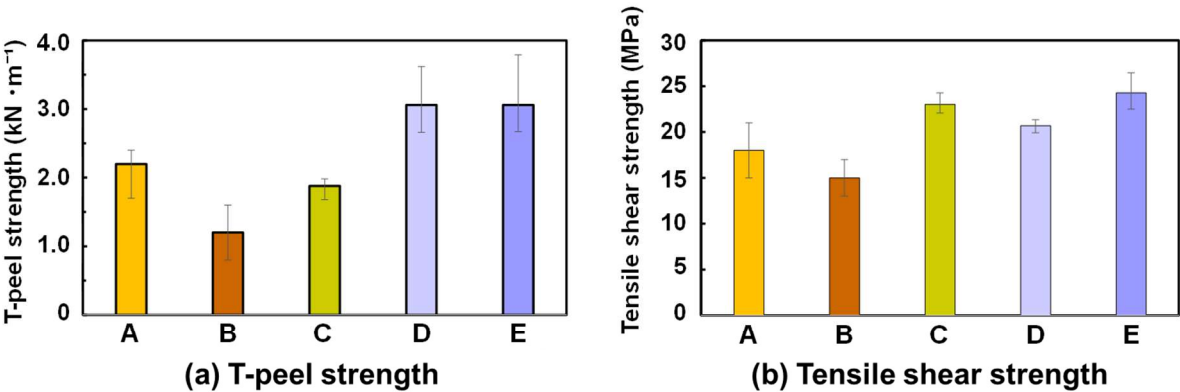


Fig.5-7 Schematic showing the controlled dispersion of MWCNTs and SWCNTs in CSR-dispersed epoxy matrix



**A: Base, B: Base/EG, C: Base/EG/SBR-MWCNT
 D: Base/EG/Acryl.-MWCNT, E: Base/EG/SWCNT**

Fig.5-8 Adhesive properties of CSR/epoxy based adhesives.

の仮定により、主に CNT の構造 (G/D 比 : SWCNT ≫ MWCNT) に起因した弾性率や強度の違いが影響していると推定した。一方 SBR コート MWCNT 分散系では、Fig.5-4 に示した FE-SEM 像で多数の MWCNT が偏在化した領域の存在が観察され、他の CNT 分散系に比べて T 型はく離強さの増加への CNT の寄与が小さいこと、一方引張せん断強さの増加への CNT 寄与は他の CNT 分散系と同等であることがそれぞれ明らかになった。先行研究では、SBR コート MWCNT 分散系のように、ゴム相に取り囲まれるように MWCNT が偏在化する状態では MWCNT による補強効果が十分発揮されない特性があることが同様に確認されており²⁶⁾、ここで得られた結果は、必ずしも均一分散の必要はないが、CNT が独立の粒子で分散する状態の方が望ましいことを示唆した。

5. 4. 3 破壊靱性

Fig.5-9 に各配合系の破壊靱性値の比較を示す。Fig.5-9 より、CSR20/DGE BA (Base) 系の特性値を基準とすると、Base 系の破壊靱性値に対する各配合成分 (EG、SBR コート MWCNT、SWCNT) の影響は、3.2.1 に示した接着物性への影響に比べて大きくないことがわかった。ここで、一般に Base 系に相当する、CSR 粒子の均一分散によるエポキシ樹脂の破壊靱性向上は、変形過程での CSR 粒子 (ゴム・コア) 内でのキャビテーション (空洞化) により誘発される CSR 粒子近傍のエポキシ樹脂マトリックスのせん断降伏 (塑性) 変形およびその領域拡大による大きなエネルギー損失に起因すること^{27)、28)}が知られている。したがって、Acryl.コート MWCNT 分散系では、CSR 粒子のアクリル・シェル層近傍のエポキシ樹脂マトリックス中に存在する MWCNT が樹脂マトリックスの塑性変形を促す可能性とともに変形時の樹脂マトリックスからの MWCNT の直径・長さ、界面接着力等に依存した pull-out (引き抜き)^{29)、30)}に伴う大きなエネルギー損失の寄与が系の破壊靱性値に反映されていることが考えられる。一方 SWCNT 分散系では、Acryl.コート MWCNT 分散系との比較において、SWCNT の 1 次凝集体の直径は見かけ上と同等であ

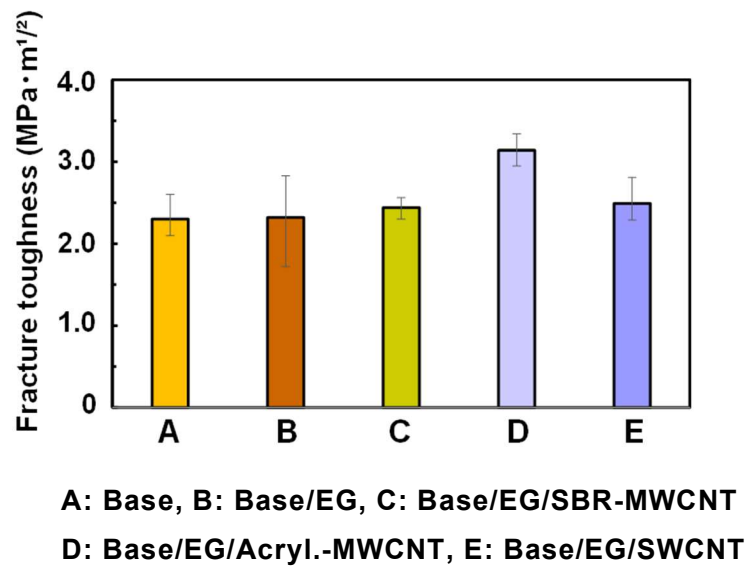


Fig.5-9 Fracture toughness of CSR/epoxy based adhesives.

るが、CNT 添加量が約 1/9 であること、すなわち CNT の本数が少ないため、上述の pull-out 効果の寄与が十分発揮されないものといえる。

5. 4. 4 解体性評価

EG を配合した各系（CSR20/DGEBA/EG 系、各種 CNT 分散 CSR20/DGEBA/EG 系）の解体性評価は、引張せん断試験片を EG の 250℃（膨張開始温度以上）、5 分間の熱処理した後、その引張せん断強さを測定することで評価した。熱処理後の全ての EG 配合系は、容易に破断し、5MPa 以下の残存引張せん断強さを示す挙動、あるいは引張せん断試験前にほぼ無負荷で容易に破断する挙動が観測された。Fig. 5-10 に熱処理後の試験片外観の一例を示す。これらの評価結果より、各系が熱処理による解体性を有することが確認できた。

Dismantlable adhesive with MWCNTs

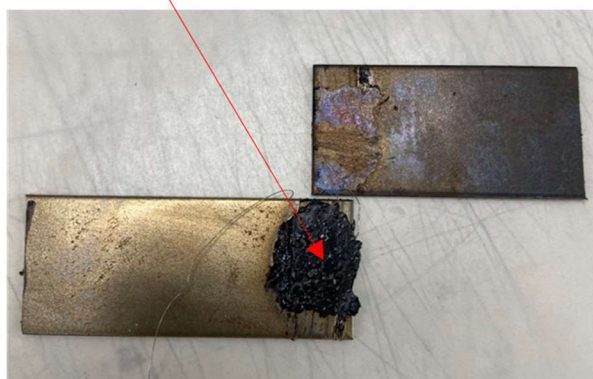


Fig.5-10 Typical appearance of easily broken tensile shear test specimen of dismantlable adhesive after heat treatment at 250℃ for 5min.

5. 5 結論

本研究では、20wt%CSR 分散ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (CSR20/DGEBA) に膨張黒鉛(EG)を配合した (CSR20/DGEBA/EG : 解体性接着剤) 系を対象とし、EG 配合に伴う系の力学物性低下に対し少量の添加で改善効果が期待できる各種 CNT の適用およびエポキシ樹脂中での分散制御と系の力学物性との関係を明らかにすることを目的とした。系の接着物性改善には、CSR におけるシェル材料と同種のアクリル系ポリマーコート MWCNT が CSR 粒子近傍に単独粒子で存在する分散状態やグリシジル基を有する希釈剤中に分散した SWCNT がエポキシ樹脂マトリックス中に単独粒子 (1 次凝集体) で存在する状態が有効であり、かつ系の解体性が確保されることを明らかにした。特に SWCNT 分散系では、MWCNT 分散系と比較して、約 1/9 の添加量で同等以上の接着物性改善効果が得られることが確認できた。

今後は、特に少量の CNT 添加でエポキシ樹脂に対する補強効果が発現した SWCNT 分散系について、SWCNT 添加量の適正化を検討する。また CNT 分散系における接着物性発現メカニズムの詳細な解析として、CNT 分散制御に伴うエポキシ樹脂の状態 (特に分子運動性) への影響評価を検討し、接着物性に優れた膨張剤含有易解体性接着剤の材料設計指針を得ることを目指す。

参考文献

- 1) 高橋 進, 自動車技術, 77, No.2, 10 (2023).
- 2) 千葉晃司, 自動車技術, 77, No.7, 12 (2023).
- 3) 中田一博, 自動車技術, 72, No.11, 45 (2018).
- 4) C. Sato, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, 57, 178 (2021). (佐藤千明, 日本接着学会誌)
- 5) T. Kurashiki, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, 54, 397 (2018). (倉敷哲生, 日本接着学会誌)
- 6) Y. Nishiyama, C. Sato, N. Uto, H. Ishikawa, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, 40, 298 (2004). (西山勇一, 佐藤千明, 宇都伸幸, 石川博之, 日本接着学会誌)
- 7) C. Sato, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, 54, 136 (2018). (佐藤千明, 日本接着学会誌)
- 8) E. Sato, K. Yamanishi, T. Inui, H. Horibe, A. Matsumoto, *Polymer*, 64, 260 (2015).
- 9) E. Sato, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, 55, 111 (2019). (佐藤絵里子, 日本接着学会誌)
- 10) S. R. Mousavi, S. Estagi, M. R. Javidi, A. Paydayesh, H. A. Khonakdar, M. Arjmand, E. Rostami, S. H. Jafari, *J. Mater. Sci.*, 56, 18345 (2021).
- 11) P. Jojibabu, Y.X. Zhang, B. G. Prusty, *Int. J. Adhesion & Adhesives*, 119, 103273 (2022).
- 12) Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, *Progress in Polymer Science*, 35, 357 (2010).
- 13) N. G. Sahoo, S. Rana, J.W. Cho, L. Li, S. H. Chan, *Progress in Polymer Science*, 35, 837 (2010).
- 14) V. D. Punetha, S. Rana, H. J. Yoo, A. Chaurasia, J. T. McLeskey Jr, M. S. Ramasamy, N. G. Sahoo, J. W. Cho, *Progress in Polymer Sci*

ence, 67, 1 (2017).

15) T. Fujigaya, N. Nakashima, *Adv. Mater.*, 16, 024802 (2015).

16) T. Morishita, M. Matsushita, Y. Katagiri, K. Fukumori, *Carbon*, 47, 2716 (2009).

17) T. Morishita, M. Matsushita, Y. Katagiri, K. Fukumori, *Carbon*, 48, 2308 (2010).

18) T. Morishita, M. Matsushita, Y. Katagiri, K. Fukumori, *Carbon*, 49, 5185 (2011) .

19) T. Morishita, M. Matsushita, Y. Katagiri, K. Fukumori, *J. Mater. Chem.*, 21, 5610 (2011).

20) T. Morishita, Y. Katagiri, T. Matsunaga, Y. Muraoka, K. Fukumori, *Comp. Sci. Technol.*, 142, 41 (2017).

21) X. Qi, J. Yang, N. Zhang, T. Huang, Z. Zhou, I. Kühnert, P. Pötshke, Y. Wang, *Progress in Polymer Science*, 123, 101471 (2021).

22) F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte, *Comp. Sci. Technol.*, 65, 2300 (2005).

23) S. A. Sydlik, J-H Lee, J. J. Walish, E. L. Thomas, T. M. Swager, *Carbon*, 59, 109 (2013).

24) 清水大介, 日本ゴム協会誌, 93, 279 (2020).

25) M. Inoue, "Structural integrity of metal-polymer adhesive interfaces in microelectronics", in *Advanced Adhesives in Electronics*, edited by M. O. Alam and C. Bailey, Woodhead Publishing Ltd., pp.157-198 (2011).

26) Y. Muraoka, K. Fukumori, *Proc. of the 58th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symp.*, 1P-3 (2020).

27) R. A. Person, A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, 21, 2475 (1986); 26, 3828 (1991).

- 28) S. R.1 Mousavi, S. Estaji, M. R. Javidi, A. Paydayesh, H. A. Khonakdar , M.Arjmand, E. Rostami, S. H. Jafari, *J. Mater. Sci.*, 56, 18345 (2021).
- 29) H. D. Wagner, P.M. Ajayan, K. Schulte, *Comp. Sci. Technol.*, 83, 27 (2013).
- 30) R. Yazdanparast , R. Rafiee, *Composite Structures*, 316, 117049 (2023).

第 6 章

総括

D-TPE は、熱可塑樹脂連続相と架橋ゴム分散相からなる高分子材料である。リサイクルの観点では、熱可塑性樹脂連続相が軟化点以上で流動性を示すことから、架橋ゴムの代替材料として注目されている。自動車を初めとする様々な産業用途に適用されている架橋ゴムと同様な高伸長性および変形回復性のゴム弾性の特長を示し、かつ省資源・省エネルギーに貢献する高い生産性と易リサイクル性を兼ね備えた、熱可塑性樹脂連続相と架橋ゴム分散相から成る PP/EPDM 系 D-TPE の力学物性向上に資するナノ粒子（フィラー）の分散制御技術の確立を目的とした。本論文は、独自の研究方法提案として、D-TPE における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期待できる CNT（ナノフィラー）の架橋ゴム分散相への優先的分散（局在化）・制御手法を確立し、得られた研究成果をまとめたものである。

本研究のねらいである D-TPE 中の架橋 EPDM 分散相の強化（補強）を達成するため、架橋ゴム相への CNT の優先的分散（局在化）を実現することを独自の研究アプローチの基本とした。上述の本研究のねらいとする PP/EPDM 系 D-TPE の力学物性向上に資する架橋ゴム相の強化を可能とするナノフィラーの分散制御技術を確立するため、以下の各項目を目的とする研究を行った。

1) PP/EPDM 系 D-TPE の約 80vol%を占める架橋 EPDM 相に多層 CNT を選択的に分散させる手法を確立し、得られる D-TPE における多層(MW)CNT の選択的分散（局在化）による架橋ゴム分散相の強化が系の力学物性向上に有効であることを明らかにする。

2) 1)で得られる MWCNT 分散 D-TPE の力学物性の更なる向上のため、マトリクスの PP（連続相）／EPDM（架橋ゴム分散相）系ポリマーブレンドの相分離構造の微細化（ μm オーダ \rightarrow 100nm オーダ）と架橋ゴム分散相内での多層 CNT の独立分散を同時に実現する D-TPE の材

料組成およびポリマーブレンド・動的架橋プロセス条件の適正化を行う。系の相分離制御および MWCNT 分散制御により得られる D-TPE について、PP/EPDM 系ポリマーブレンドベースの特性向上と MWCNT 添加による架橋 EPDM 相に対する補強の高効率化により、系の力学物性の更なる向上が達成されることを明らかにする。

3) 系の相分離制御および MWCNT 分散制御により得られる D-TPE の力学物性向上に資する構造制御因子として、キーとなる PP/EPDM 系ポリマーブレンドの相容化剤として配合した ZDMA について、EPDM 用過酸化物架橋剤を用いた D-TPE 作製プロセスにおける ZDMA 配合に伴う PP-EPDM 界面の反応相容化と架橋 EPDM 中でのナノ粒子形成のメカニズムを、量子ビームである放射光 X 線を利用した XAFS 測定および SAXS・WAXS 測定による精密構造解析、汎用的な化学組成分析法である FT-IR 測定等の応用により明らかにする。

4) 本研究で技術確立した PP/EPDM 系 D-TPE を対象とする系の力学物性向上に有効な MWCNT を含めた CNT の分散制御手法の他材料への応用として、自動車からの CO₂ 排出量削減のための車両軽量化に資する構造部材のマルチマテリアル化に必要な異種材料接合用熱硬化性樹脂系接着剤について、使用済み車両 (ELV) の解体性確保という観点から、各構造部材のリサイクルにおける熱硬化性樹脂系接着剤に関わる技術課題解決への系の相分離構造を利用したナノフィラーの分散制御手法の有効性を明らかにする。

これらの目的に対して、各章で得られた結果を以下に示す。

第 1 章は、序章として、資源循環型社会構築の観点から、自動車リサイクルの現状と課題、そして最終残渣 (ASR) の主要成分である三次元網目構造をもつ架橋高分子 (樹脂、ゴム) の多くを占める架橋ゴムについて、架橋ゴムと同等なゴム弾性を有し、かつ易リサイクル性の特長をもつ主要な熱可塑性エラスマーである D-TPE への置き換えへの着実

な流れと技術課題を示した。その D-TPE の更なる適用拡大に資する技術課題の解決への独自の研究アプローチを念頭に、本研究の目的、方法および構成を示した。

第 2 章は、PP/EPDM 系ポリマーブレンドをベースとする 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 表面を構成ポリマーと親和性の高い物質でコートされた表面コート MWCNT を用いて、EPDM 相との親和性の高い Par-MWCNT と、PP 相との親和性が高い Ole-MWCNT および Non-MWCNT との比較を示した。SPM 観察により Par-MWCNT 添加系で架橋 EPDM 相への MWCNT の局在化が達成されることを確認し、また MWCNT を 1~2vol% 添加した各 D-TPE の引張試験時の真応力-伸長比曲線における試験片破断時の破壊特性値（破壊真応力、破壊伸長比）が Par-MWCNT 添加系で最も高い値を示すことを示した。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発現を達成する手法の応用が PP/EPDM 系 D-TPE の力学物性向上に極めて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の重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 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 \rightarrow 100nm オーダ）および架橋 EPDM 分散相内のナノ粒子形成、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構造制御因子の導入により、PP/EPDM 系 D-TPE の弾性率および破壊特性値の大幅向上が MWCNT 添加量の適正值として 0.5vol% 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高次構造形成メカニズム解析として、キー技術となる ZDMA と過酸化剤との反応における $\text{Zn}^{2+}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO}\cdot)_2$ の化学構造を有する ZDMA の構造変化について、Zn の化学結合状態を XAFS 測定における Zn-K 吸収端の XAFS スペクトル解析、不飽和結合 (C=C) 量変化の FT-IR 測定による定量解析、また透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察された架橋 EPDM 分散相内に生成した ZDMA 由来のナノ粒子に着目した WAXS 測定による ZDMA 結晶の構造解析と SAXS 測定によるナノ粒子のサイズ (直径) の定量解析により得られる各実験結果を総合的に解析した。最後に、D-TPE の力学物性向上のために本研究で独自に確立した架橋ゴム分散相への MWCNT の分散制御手法の適用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関与する 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章および第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技術展開として、エポキシ系接着剤への応用の有効性を示した。自動車の軽量化に貢献する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であり、かつ ELV の易解体性を実現する方法の一つである 200℃以上の高温加熱時に高い膨張性を示す物質を配合した解体性接着剤として、熱硬化性樹脂のエポキシ樹脂に耐衝撃付与剤である直径 100nm-200nm の球状 CSR 粒子が分散したポリマーブレンド系マトリックスに膨張黒鉛を配合した系を対象とした。エポキシ樹脂中に分散した膨張黒鉛は、車両走行時に強固な接着

強度信頼性の維持が必要なエポキシ樹脂に対する異物として作用するため、CNT 添加による系の接着物性低下挙動の改善を目的とし、MWCNT 添加では 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する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の反応性を有する希釈剤に分散した単層 CNT(SWCNT) ペーストの添加系では、高補強性の SWCNT がエポキシ樹脂相に単独分散することで、上述の 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 章では、全体のまとめを行い、本研究を総括した。

研究業績

1. 本論文の原著論文

第 2 章

「多層 CNT 分散制御オレフィン系動的架橋熱可塑性エラストマーの力学物性」

廣瀬威仁、福森健三

成形加工(プラスチック成形加工学会誌)、**36(3)**、121-127(2024)

第 3 章、第 4 章

「オレフィン系動的架橋熱可塑性エラストマーの相分離制御および多層カーボンナノチューブ分散制御による力学物性向上」

廣瀬威仁、福森健三

日本ゴム協会誌、**97(5)**、(2024)(掲載予定、印刷中)

第 5 章

「膨張黒鉛含有コア-シェルゴム/エポキシ樹脂系易解体性接着剤におけるカーボンナノチューブの分散制御の力学物性に対する影響」

福森健三、廣瀬威仁

日本接着学会誌、**60(2)**、25-31(2024)

2. 表彰

[1] 一般社団法人 プラスチック成形加工学会 第 30 回秋季大会 優秀ポスター賞 (2022 年 11 月 28 日)

「セルロースナノファイバー分散 PP/EPDM 系動的架橋熱可塑性エラストマーの力学物性」

[2] 愛知工業大学 学内表彰(学究的活動) (2023 年 3 月 24 日)

[3] 公益社団法人 自動車技術会 大学院研究奨励賞 (2024 年 3 月 4 日)

謝辞

研究遂行並びに本論文の作成を始め、学部、博士前期課程(修士)、博士後期課程(博士)の6年間にわたり愛知工業大学 工学部 応用化学科 福森健三 教授には指導教官として、その機会を与えて頂き、激励の言葉や熱心なご指導ならびにご鞭撻頂きました。

副査を引き受けて頂きました愛知工業大学 副学長 兼 同専攻 山田英介 特任教授、同専攻 小林雄一 教授、同大学大学院 客員教授 兼 株式会社豊田中央研究所 主席研究員 鈴木登美子氏には、ご助言とご指導頂きました。ここに感謝の意を表します。

第2章から第4章にわたり、名古屋市工業研究所 材料技術部 主任研究員 岡本和明氏には実験装置の使用を快く引き受けて頂くとともにご指導並びに有益なご助言を頂きました。

第3章から第4章にわたり、一般財団法人 化学物質評価研究機構 名古屋事業所 技術顧問 隠塚裕之氏には装置の使用を快く引き受けて頂くとともにご指導並びに有益なご助言を頂きました。

第4章では、放射光を利用した実験ビームライン担当および詳細な解析方法について、XAFS 測定では、あいち産業科学技術総合センター 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室 主任研究員 福岡 修氏、SAXS 測定では、あいち産業科学技術総合センター 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室 主任研究員 杉山信之氏にはご助言とご指導を頂きました。

第5章では、卒業研究の一環として、高分子化学研究室卒業生の吉田凌大氏、服部寛之氏、和久田裕紀氏、石川純平氏に実験データ取得の面で多大な貢献を頂きました。

各章において、愛知工業大学 電気学科の岩田博之教授、機械学科の松井良介准教授には SPM および FE-SEM の装置の使用を快く引き受

けて頂きました。また、学部から博士課程に至るまで、愛知工業大学 谷本隆一名誉教授(元工学部機械学科教授)には、機械学科工場にて工作機械の指導並びに工具の貸出を快く承諾頂きました。

困難な時も励まして頂いた杉浦将太氏、愛知工業大学 自動車部のOB並びに現役部員、名古屋市工業研究所での混練実験および一般財団法人 化学物質評価研究機構 名古屋事業所でのロール混練では高分子化学研究室の加藤拓己氏、深本健司氏を始めとする研究室のメンバーに手伝って頂き深く感謝申し上げます。

最後に、本研究の遂行並びに学生生活について様々な面で理解と協力を頂き、経済面でも支えて頂いた両親に心から感謝申し上げます。