

令和 4 年 5 月 6 日現在

機関番号：15401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22469

研究課題名(和文)機能性複合材料の特性評価及び劣化のメカニズム解析

研究課題名(英文)Characterization and analysis of degradation mechanisms for functional composite materials

研究代表者

中谷 都志美(Nakaya, Toshimi)

広島大学・デジタルものづくり教育研究センター・特任助教

研究者番号：80882050

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：ゴム材料の劣化因子の一つである環境温度に着目し、低温環境下におけるNR/BRブレンドゴムの低温結晶性及び運動性に対する架橋の効果について検討した。架橋密度が低いサンプルほどポリマーのコンフォメーションの変化が起き易く、低温時に高分子結晶が誘発されやすい現象を、室温時と一定期間低温保管したサンプルの動ばね変化率、DSCによる結晶融解エンタルピー変化率、パルスNMRのT2変化率により解明した。また、低温結晶化にはNRの運動性の変化が寄与することも固体NMR測定で確認できた。さらに、高分子材料のX線CT撮像の高コントラスト化を、重元素モノマーを高分子母材へグラフト重合させることで達成できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低温環境下で週末のみ車を使用する場合に、振動制御の機能低下が報告されている。エンジンマウントの防振ゴムの硬化が時間の経過によって発達し、ばね定数が大きくなったことが原因と考えられるが、運転により温度が上昇することで、ばね定数が低下し、硬化したゴムの弾性が回復することが分かっている。

本研究では低温環境下におけるゴム・エラストマー材料の機能低下に関する評価法を確立し、さらに高分子材料の巨視的な構造解析法の改善を行うことで、これまで高分子材料の母材と添加剤の構造の区別が困難であった複合材料のX線を用いた構造観察の領域において、造影剤による改善法を確立し、社会実装を目指す。

研究成果の概要(英文)：Focusing on environmental temperature as one of the degradation factors of rubber materials, we investigated the effect of cross-linking on the low-temperature crystallinity and kinetics of NR/BR blend rubbers in low-temperature environments. Polymer conformational changes and macromolecular crystals are easily induced at low temperatures due to lower crosslink density, the phenomenon was elucidated by the rate of kinetic spring change, the rate of crystal melting enthalpy change by DSC, and the rate of T2 change by pulsed NMR for samples at room temperature and those stored at low temperature for a certain period. Contribution of changes in NR motility to low temperature crystallization was also confirmed by solid state NMR at low temperature.

Furthermore, aiming to improve macroscopic structural analysis of polymeric materials, high-contrast X-ray CT imaging of polymeric structure was achieved by graft polymerization of heavy element monomers into the polymer matrix.

研究分野：高分子化学

キーワード：ゴム・エラストマー X線CT 複合材料 高分子構造

1. 研究開始当初の背景

ゴム・エラストマー材料のような多相系の高分子複合材料は、物性の異なる複数の高分子から形成されており、表面及び界面の構造や物性は、分子間の相互作用、調整溶媒への溶解性、モノマーの分散・凝集、調整時の外的エネルギー（熱・圧力）などの様々な因子から影響を受ける。さらに、耐熱性・機械的特性を維持するために、シリカやカーボンブラックがフィラーとして大量に導入されているため、その物性にはフィラーと主剤であるイソプレン系高分子の界面の運動が大きく影響している。つまり、フィラー近傍の界面層におけるイソプレン高分子の運動特性を NMR などによって解明できれば、ゴム・エラストマーの物性・機能のコントロールについての強力な知見を得ることができると考えられる。

しかし、工業製品として汎用している加硫ゴムは溶媒に不溶であることから、溶液試料を必要とする機器分析装置での構造解析や物性の測定を困難にし、材料の界面層における運動特性や機能劣化のメカニズムの解明を妨げている。さらに、ゴム材料を含む高分子材料は炭素、水素、酸素などの軽元素から構成されているため、SEM や TEM 観察、X 線 CT 撮像を行った場合、画像コントラストが低く、ポリマー内部の詳細な構造を可視化することは難しいためコントラストの改善が期待される。

2. 研究の目的

ゴム材料の劣化因子の一つに環境温度が挙げられ、低温環境下ではバネ定数が大きくなることから硬化が進み、機能低下することが知られている。一般にゴムは室温ではゴム状弾性を示すが、低温下では形成した層構造から、 T_g 以上では結晶性を示す。さらに、融点以下の環境に長時間さらされると分子運動が妨げられ、結晶化が生じ、硬化が進行する。本研究では、低温環境下におけるゴム・エラストマー材料の機能低下に着目し、NR/BR ブレンドゴムの結晶性及び運動性に対する架橋密度の効果について評価を行った。一方で、高分子材料の空隙や結着などの巨視的な構造解析や、界面・分子運動などに関する明確な情報を得ることを目的として、機器分析への検出感度の向上を図った造影剤の検討も行った。多成分系の高分子材料に造影剤マーカースとして重元素を導入することで X 線 CT 撮像の検出感度が向上し、CT 解析画像から材料表面、界面の分散・凝集、緩和状態の“見える化”を達成することが期待できる。

3. 研究の方法

本研究では、試料の硬さや分子運動などの状態から緩和時間を取得できるパルス NMR 法と主に構造解析に使用される固体の核磁気共鳴 (NMR) 法を組み合わせたゴム・エラストマー材料の複合評価を行った。パルス NMR では、高分解能 NMR が得意とする材料の化学構造解析ではなく、磁化の減衰時間の変化を利用し、試料全体の分子の運動性の違いを知ることができる。また、固体高分解能 NMR 法では、溶媒に不溶なゴム・エラストマー材料の構造確認、劣化や凝集などの挙動と官能基の変化や相関を分析した。材料の高次構造を保持した固体状態を測定することで、溶液 NMR 法では溶媒に溶かすことで失われていた材料の結晶性、非晶性、運動性を調査することが可能となる。さらに、分析評価の重要なポイントである分析スケール (図 1) の適正を踏まえ、今回解明したいポリマーの結晶性やポリマードメインの運動性については、DSC 法と NMR 法を多角的に取り入れ、ゴム材料評価に汎用されている動ばね特性評価の結果との相関について評価を行った。

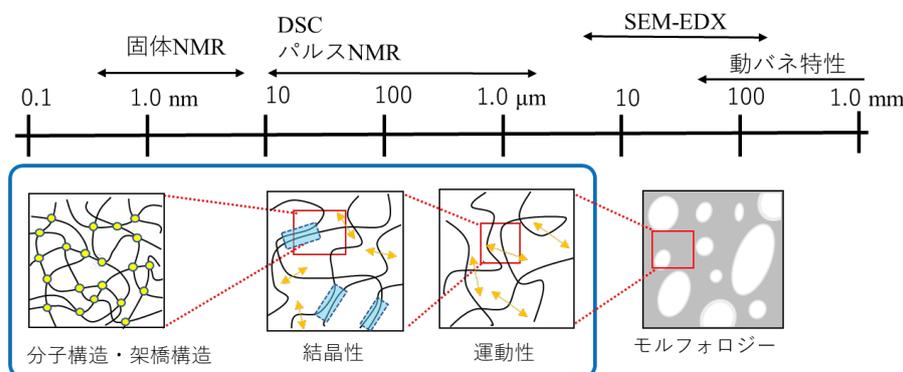


図 1 分析ツールとスケールの相関

一方で、高分子材料の造影剤マーカースについては、重合基としてメタクリレートまたはスチレン、重元素として臭素または塩素を持つモノマーを γ 線照射により高分子材料表面、あるいは界面へグラフト重合させた。重元素の導入確認を EDX、TOF-SIMS、固体 NMR により行った。

4. 研究成果

(1) NR/BR ブレンドゴムの低温結晶性および運動性に対する架橋の効果に関する研究

NR/BR ブレンドゴムの分子運動の不均一性を評価することを目的とし、パルス NMR 測定を行った。架橋密度の異なる 3 サンプル（架橋密度； $A < B < C$ ）について低温特性の評価を目的として、ある一定期間 -60°C で保管したゴムサンプルと室温保管したゴムサンプルについてそれぞれ -30°C で Solid echo 法を用いたパルス NMR 測定を行った。 -60°C と室温で一定期間保管したゴムサンプルの -30°C におけるパルス NMR 測定結果を図 2 に示す。架橋密度の高いサンプル C（図 2 下段）は保管温度に関係なく同じ減衰曲線を示したが、架橋密度の低いサンプル A（図 2 上段）は -60°C で保管した場合は減衰が早い、すなわち分子運動性が低く、低温結晶性が高いことを示した。

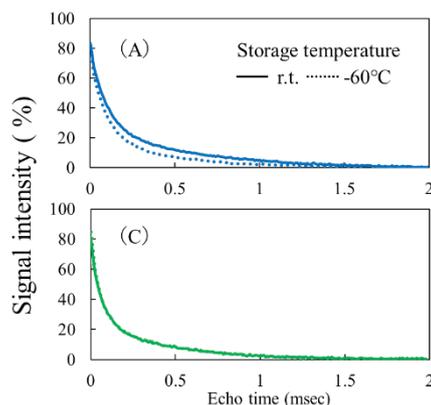


図 2 Solid echo 法によるパルス NMR 曲線 (-30°C)

さらに、力学的特性評価である動ばね変化率 (Δk) に対し、DSC 測定から得られた低温結晶の融解エントロピー変化 (ΔH) とパルス NMR 測定より得られた緩和時間の変化 (ΔT_2) をプロットした k 結果を図 3 に示す。動ばね変化率が小さく、低温結晶エントロピー変化が小さいものほど低温特性が良く、パルス NMR から得られた緩和時間変化率が低いものも同様に低温特性が良いゴムと定義できる。つまり、動ばね変化率、DSC による低温結晶の融解エンタルピー変化、パルス NMR 測定から得られる緩和時間変化率には相関があり、いずれも室温時の測定値とある一定期間低温保管した場合の測定値を、変化率の大きさとして比較することでゴムの低温特性が評価できることが分かった。

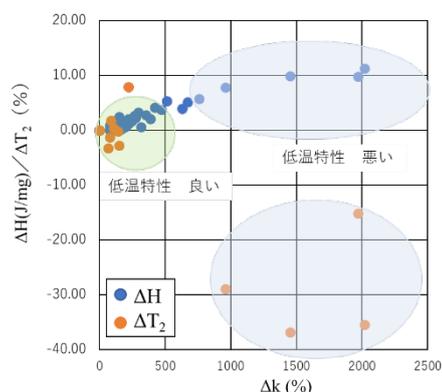


図 3 動バネ変化率 Δk に対する ΔH と ΔT の相関

また、架橋密度の違いによるゴムの低温結晶性および分子運動性について分子構造の違いに着目し、固体 NMR の ^{13}C -CP / MAS 測定と緩和時間測定を行った。図 4 に Sample A の ^{13}C -CP/MAS の温度可変測定結果を示す。 25°C では確認できた NR のビニル基起因のピーク ($125, 135\text{ppm}$) が -30°C では低温結晶化による運動性の低下のため消失することが確認できた。

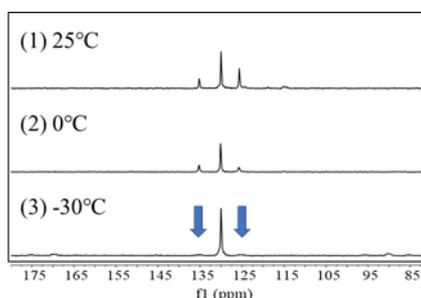


図 4 ^{13}C -CP/MAS スペクトル (1) 25°C , (2) 0°C , (3) -30°C

(2) γ 線グラフト重合による高分子材料の X 線 CT 撮像の高コントラスト化に関する研究

高分子材料としてポリエチレンテレフタレート (PET) を用い、重合基としてメタクリレートまたはスチレン、重元素として臭素または塩素を持つモノマー (図 5) を γ 線照射により PET 表面、あるいは界面へグラフト重合させた。

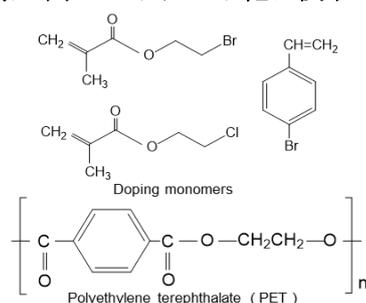


図 5 重元素モノマーと PET の構造式

EDX により重元素の導入確認を行い、FIB-SEM により切断加工を行った PET 繊維の破断面を TOF-SIMS により元素マッピング測定を行った結果、重元素が繊維表面のみならず、内部まで導入されていることを確認した。また、重元素モノマーの導入前後の高分解能固体 ^{13}C -NMR 測定を行った結果、 γ 線照射により母材の PET の構造を大きく変化させることなく、重元素モノマーが PET へ導入されたことが確認できた。重元素モノマーの導入位置を高分解能固体 NMR ^{13}C -CP/MAS 法により確認したところ PET のエチレン鎖に重元素モノマーがグラフト重合していることが分かった(図 6 ↓)。また、導入量を定量性のある ^{13}C -DD/MAS 法により決定した。 ^{13}C -DD/MAS 法により得られたスペクトルの積分値の相対比較から、PET への重元素モノマーの導入量は 2-ブロモエチルメタクリレートの場合 PET 母材に対し、26.5mol% であることが分かり、モノマーの構造や γ 線照射量により導入量が変化することが確認できた。

さらに、化学修飾を行っていない未処理の PET と重元素を導入した PET の X 線 CT 撮影を行った結果、重元素を導入した PET の CT 画像の高コントラスト化が確認できた(図 7)。CT 解析画像の SN 比向上により、PET バルク中の繊維と空隙の輝度のヒストグラムの 2 値化に成功し、PET 繊維中の空隙や結着などの巨視的な構造解析技術を飛躍的に改善した。

以上のことから本研究では、低温環境下で機能低下することが知られている NR/BR ブレンドポリマーにおいて、架橋密度が低いサンプルほどポリマーのコンフォメーションの変化が起きやすく、低温時に高分子結晶が誘発されやすい現象を、室温時とある一定期間低温保管したサンプルの動ばね変化率、DSC による結晶融解エンタルピー変化率、パルス NMR の T_2 変化率により解明した。また、低温結晶化には NR の運動性の変化が大きく寄与しており、低温時には優先的に NR の運動性が低下することが固体 NMR 測定で確認できた。さらに、高分子材料の X 線 CT 撮像の高コントラスト化については、重元素モノマーを高分子母材へグラフト重合させることで達成できた。母材の構造を大きく変化させることなく、簡便な手法で重元素を導入できる本手法は、PET 繊維のみならず、表面・界面挙動の観察を困難にしている全ての炭素系材料への展開が期待できる。

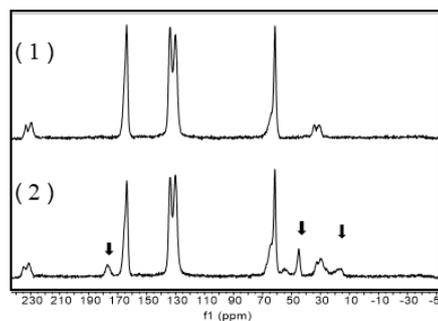


図 6 ^{13}C -CP/MAS スペクトル
(1) PET
(2) Doped heavy atoms PET

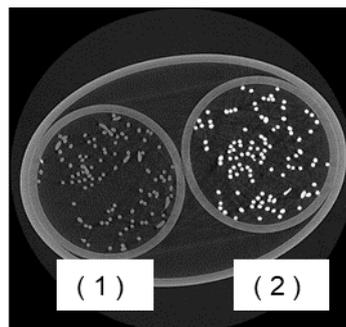


図 7 X 線 CT 画像
(1) PET
(2) Doped heavy atoms

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中谷都志美、桂大詞、駒口健治、田邊栄司、大下浄治
2. 発表標題 線グラフト重合による高分子材料のX線CT撮像の高コントラスト化に関する研究
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中谷都志美、大下浄治、小林一磨、三宅祐矢、大竹恵子、甲斐裕之
2. 発表標題 NR/BRブレンドゴムの低温結晶性および運動性に対する架橋の効果
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中谷都志美、大下浄治、小林一磨、三宅祐矢、大竹恵子、甲斐裕之
2. 発表標題 NR/BRブレンドゴムの架橋密度と低温結晶性に関する研究(2)
3. 学会等名 日本ゴム協会2022年年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 ポリマー材料の構造分析方法およびポリマー材料	発明者 大下 浄治、中谷 都志美	権利者 国立大学法人広 島大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-44974	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 加硫ゴムの低温結晶性評価方法	発明者 大下浄治、中谷都志 美、甲斐裕之、大竹 恵子、三宅祐矢、小	権利者 国立大学法人広 島大学、マツダ 株式会社、倉敷
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-129935	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 加硫ゴムの低温結晶性評価方法	発明者 大下浄治、中谷都志美、甲斐裕之、大竹恵子、三宅祐矢、小	権利者 国立大学法人広島大学、マツダ株式会社、倉敷
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-129937	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

広島大学 デジタルものづくり教育研究センター ホームページ https://mabr.hiroshima-u.ac.jp/

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------