

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560837

研究課題名(和文)ラテックスと無機粒子のヘテロ凝集制御による液相からのナノ粒子配列構造体の直接作製

研究課題名(英文) Direct Preparation of Packing Structures of Nanoparticles from Liquid Phase by Controlling Hetero-coagulation of Aqueous Suspension Systems of Latex and Inorganic Nanoparticles

研究代表者

棚橋 満 (Tanahashi, Mitsuru)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：70314036

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：均一分散型から網目構造型まで幅広くナノ粒子配列や微構造を制御可能な無機/有機複合材料の新規調製技術を開発することを目指し、基礎研究を実施した。ラテックスと無機ナノ粒子の混合水分散液を、静電反発力を利用しヘテロ凝集を防止した高分散状態のまま濃縮・乾燥することで、狙った粒子配列構造・微構造を液中にて形成させる技術を開発した。この技術により、異なる微構造の複合材料の作り分けが可能となることを明らかにするとともに、微構造決定因子を解明した。さらに、調製した複合材料の特性評価結果から、本技術が自動車の低燃費化に繋がるガラス代替透明複合膜や高性能タイヤ部材の簡易調製法となり得る可能性も見いだした。

研究成果の概要(英文)：A novel method for the preparation of microstructure-controlled inorganic/organic composites has been investigated based on self-assembling phenomena of stabilized aqueous suspension systems of polymer latex mixed with inorganic nanoparticles. In this method, during condensing and drying of the suspension systems which have a high dispersion stability without hetero-coagulation, inorganic nanoparticles are trapped as the latex forms the continuous polymer matrix phase, resulting in the preparation of a microstructure controlled composite. By controlling the ratios of particle numbers and diameters of latex and inorganic nanoparticles in the suspension system, the microstructure of the composite could be varied from nano-dispersion type to open- or closed-cell like network one. It was found that the proposed method might possess a potential for a practical technique to product the unique materials which contribute to the reduction of fuel consumption and exhaust gas in motor vehicles.

研究分野：材料物理化学

キーワード：ラテックス ポリマーラテックス 無機ナノ粒子 分散安定性 微構造 ナノ分散 網目構造 構造色

1. 研究開始当初の背景

CO₂ ガス排出量と化石燃料消費量を可能な限り低減する次世代自動車を社会へ大量導入させるためには、燃費向上に繋がる車体軽量化ならびに高性能タイヤ開発が求められる。例えば、前者の技術開発例としては、ガラス代替透明樹脂が挙げられ、硬さの向上や屈折率制御、紫外線吸収等の機能付与が必要となる。後者の高性能タイヤ開発では、路面に対するグリップ性能を損なうことなく路面との摩擦により生じる転がり抵抗を低減させることが要求される。いずれの技術開発においても、上述した要求特性の達成には、透明樹脂やタイヤの原料ゴム中へナノサイズの無機超微粒子を高精度に分散・配列制御させる複合化技術（無機/有機複合材料調製技術）が必要となる。しかし、分散相となる無機微粒子が有する強い凝集特性ゆえに、従来の無機/有機複合化実用技術では、ナノレベルでの無機微粒子の高精度配列制御はもとより、ナノ分散さえも達成が困難である。

以上の背景から、従来技術では達成し得ない無機超微粒子の高精度配列を可能とする無機/有機複合材料の新規実用調製プロセスの開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では無機/有機複合材料の新規調製技術として、ポリマーラテックスと分散相となる無機ナノ粒子の混合水分散系を出発原料に用いた図1のフロー図で示されるプロセスを提案した。このプロセスは、混合水分散系に濃縮・乾燥操作を施すことで、無機ナノ粒子の配列固定化を図りつつ、ラテックス成分をフィルム化させて樹脂母相とする液相からの無機/有機複合材料の *in-Situ* 成形法である。この方法では、出発原料となる混合水分散溶液の分散安定性を維持しながら分散系を濃縮するため、任意の位置に無機ナノ粒子を配列制御することが可能であり、調製条件を変えることで、得られる複合材料の無機ナノ粒子配列状態（複合材料の微構造）をナノ分散型から3次元網目構造型まで様々に作り分けることができるものと期待される。

さらに、1. にて述べたように、次世代自動車用途の透明材料ならびにタイヤの部材として使用する場合には、必ずしも、樹脂相のバルク全体の広範囲にわたって無機ナノ粒子を配列させる必要はなく、ガラス代替の透明樹脂であれば、無機微粒子が添加されていない透明樹脂を基材とし、表面にのみ必要最小限の膜厚で機能を付与した無機/有機

透明複合材料をコーティングすれば十分である。このコンセプトは、タイヤの路面との接地面のみが無機ナノ粒子と複合化した無機/有機複合材料となっていれば要求特性を満たす高性能タイヤについても適用可能である。この観点からも、*in-Situ* 成形を特徴の一つとした本プロセスは優位である。本研究では、このプロセス開発に要不可欠な基礎的知見を獲得すべく、以下の目的を設定した。

まず、出発原料としての混合水分散溶液中でのラテックスと無機ナノ粒子のヘテロ凝集・分散挙動ならびにラテックスとフィルム化挙動の支配因子を特定し、得られる無機/有機複合材料中での無機ナノ粒子配列状態（複合材料として形成される微構造）との関係を明らかにすることを第一の目的とした。さらに、得られた複合材料の各種特性も評価し、各特性と無機ナノ粒子の分散・配列状態との関係を解明することを第二の目的とした。最後に得られた成果を総合して、次世代型低燃費自動車用途の材料開発技術としての可能性を検討し、本研究を総括した。

3. 研究の方法

先掲の図1のフローにしたがい、無機/有機複合材料の調製実験を行った。

母相樹脂成分となるラテックスには、一次粒子径が異なる2種類のアクリル-アクリロニトリル共重合体 (Ac) ラテックス (AcLx) の市販品 AcLx-S (一次粒子径: 150 nm) と AcLx-L (一次粒子径: 200 nm)、ならびにスチレン-ブタジエン共重合体 (SBR) ラテックスの市販品 SBRLx (一次粒子径: 150 nm) を用いた。無機ナノ粒子には、ジルコニア (ZrO₂)、シリカ (SiO₂)、酸化スズ (SnO₂)、アナターゼ型チタニア (TiO₂)、酸化インジウムスズ (ITO)、カーボンブラック (CB) を用いることとし、CB は市販の乾燥粉末を、酸化物は市販のゾル水溶液を原料とした。

まず、所定の pH に調整したラテックスと無機ナノ粒子の混合水分散系を出発原料として用意した。この水分散系を室温にて濃縮し、ラテックス粒子どうしが接触して規則配列したところで、試料を 80 °C 加熱乾燥することでラテックス粒子をフィルム化させ、無機/有機複合材料とした。なお、濃縮・乾燥過程の温度条件については、予備実験にて対象ラテックスの最低フィルム化温度を測定し、最適化を図った。原料混合水分散系の安定度制御については、pH 調整により水分散媒中での粒子間静電反発相互作用を利用して粒子のホモ凝集ならびにヘテロ凝集を抑

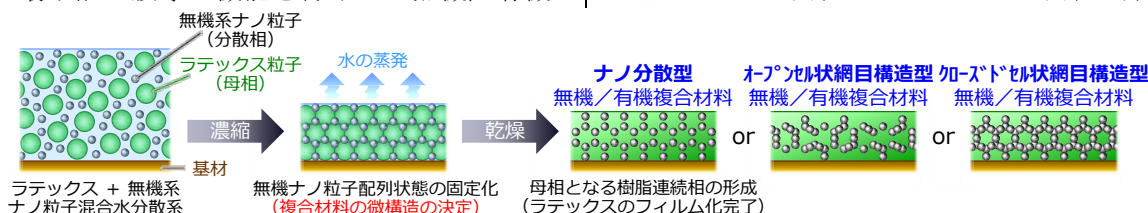


図1 本研究で開発対象としたポリマーラテックスと無機ナノ粒子の混合水分散系からの無機/有機複合材料の新規液相調製プロセス

制した。ただし、粉末試料である CB をラテックス溶液に添加して混合水分散系とする場合のみ、超音波攪拌等の物理的攪拌効果を利用した調製実験を実施した。

以上のように調製した複合材料の無機ナノ粒子分散・配列状態は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) の元素マッピングにより評価した。複合材料の各種特性については、光線透過率、屈折率を適宜測定することで評価した。

4. 研究成果

(1) 混合水分散系の分散安定性が複合材料の微構造形成に及ぼす影響

本研究では、提案プロセスの出発原料であるラテックスと無機ナノ粒子の混合水分散系については、ヘテロ凝集が起こらないように分散系を濃縮・乾燥することをコンセプトとしているが、既往の研究では、敢えて原料混合水分散系にてヘテロ凝集を生じさせて、無機ナノ粒子とラテックス粒子の複合化を図る開発例もある [引用文献①]。そこで、AcLx-L + ZrO₂ ナノ粒子混合水分散系を例にとり、この分散系にてヘテロ凝集が生じる pH とヘテロ凝集が生じない pH の 2 種類の調製条件にて最終的に得られる ZrO₂/Ac 樹脂系複合材料の微構造を調査した。ZrO₂ 配合率を 2.4 vol% とした複合材料の微構造の SEM 観察結果を図 2 に示す。pH 3 の条件では ZrO₂ ナノ粒子の凝集体が多数観測されたのに対し、pH 9 の条件では、ZrO₂ 一次粒子単位あるいは一次粒子が数個集まったナノサイズのクラスターが均一に分散しており、pH 3 の条件の場合より優れたナノ分散状態の微構造を形成することが確認された。

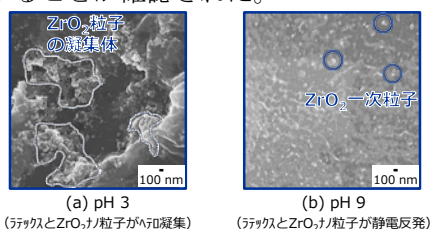


図 2 ZrO₂/Ac 樹脂系複合材料 [ZrO₂ 配合率: 2.4 vol%] の微構造と AcLx-L + ZrO₂ ナノ粒子混合水分散系の pH 条件の関係、

原料混合水分散系の準備に用いた AcLx-L と ZrO₂ ゼルのゼータ電位測定から考察すると、混合水分散系の pH 条件が 3 の場合は、分散媒中で AcLx-L 粒子が負の表面電位を、ZrO₂ ナノ粒子が正の表面電位を有しており、静電引力が作用することによるヘテロ凝集が生じる。一方、pH 9 の場合は、両者の異種ナノ粒子の表面はいずれも負電位であるため、静電斥力による分散維持が達成される。したがって、図 2 の結果より、当初のコンセプトの通り、本提案プロセスでは、混合水分散系の安定性を維持した状態での濃縮・乾燥が、複合材料中での無機ナノ粒子の高分散・配列制御に適していることを明らかにした。

(2) 混合水分散系のラテックスと無機ナノ粒子の配合比および一次粒子径比が複合材料の微構造形成に及ぼす影響

無機ナノ粒子に対するラテックス粒子の一次粒子径比 [≡ (無機ナノ粒子の一次粒子径) / (ラテックス粒子の一次粒子径) ; 以降は単に、一次粒子径比と称する] が 4.3 となる AcLx-L + ZrO₂ ナノ粒子混合水分散系混合水分散系のラテックスと ZrO₂ ナノ粒子の体積配合率 [以降単に、配合率と称する] を、先掲の図 2(b) に示した条件である 2.4 vol% から 10, 20 vol% に変えた場合の ZrO₂/Ac 樹脂系複合材料の微構造を図 3 に示す。配合率が大きくなるにしたがい、微構造がナノ分散型 (図 2(b)) から 3 次元網目構造型へと変化している。さらに、図 3 によると、形成される網目構造は 2 種類に大別され、配合率が比較的低い場合は、AcLx-L 粒子が部分的にフィルム化したオープンセル形状であるのに対し、配合率が比較的高い場合は、AcLx-L 一次粒子の本来の球状粒子の形状が維持されたクローズドセル形状網目構造型となった。

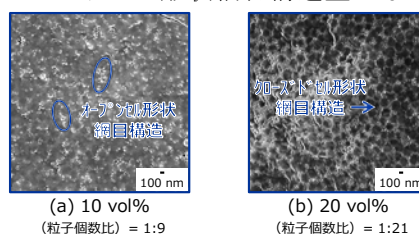


図 3 ZrO₂/Ac 樹脂系複合材料の微構造と AcLx-L + ZrO₂ ナノ粒子混合水分散系 [一次粒子径比: 4.3] の ZrO₂ 配合率の関係

一方、一次粒子径比が小さい 3.3 の AcLx-S + ZrO₂ ナノ粒子混合水分散系を用いた場合は、ZrO₂ 配合率が 10 vol% の条件であっても、図 4 の SEM 観察結果に示されるように、図 3(a) のような網目状の ZrO₂ 一次粒子の連珠構造は形成されず、図 2(b) と同様なナノ分散型複合材料が調製された。配合率が同一でも一次粒子径比が異なる場合には、原料混合ゾル中のラテックスと無機ナノ粒子の一次粒子個数比 [以降単に、粒子個数比と称する] に大きな差異があり、図 3(a) は 1:9 に相当する条件であるのに対し、図 4 では 1:4 に相当する条件となっているため、ラテックス粒子 1 個に近接する ZrO₂ 一次粒子の個数が大幅に減少した条件となっている。以上の調製条件と複合材料の微構造の関係を、最終的に得られる複合材料の無機ナノ粒子の分散・配列状態 (微構造) に強く影響を及ぼす混合水分散系の濃縮 (溶液の収縮) 過程に注目し考察する。

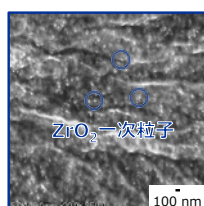


図 4 AcLx-S + ZrO₂ ナノ粒子混合水分散系 [一次粒子径比: 3.3] から調製した ZrO₂/Ac 樹脂系複合材料 [ZrO₂ 配合率: 10 vol%, (粒子個数比) = 1:4] の微構造

本プロセスのように、混合水分散系中で無

機ナノ粒子とラテックス粒子間に強い静電斥力が作用している場合には、濃縮により粒子は幾何学的に安定な位置まで移動して静止する再配列が起こる。ラテックス一次粒子は無機ナノ粒子より大きいので、ラテックス一次粒子の個数に対して無機ナノ粒子の個数が少ない場合は、無機ナノ粒子は充填されたラテックス粒子間の空隙に優先的に配置される。この場合は、乾燥過程におけるラテックス粒子のフィルム化が完全に進行し、最終的にナノ分散型複合材料が得られる。ラテックス一次粒子の個数に対して無機ナノ粒子の個数が増加すると、ラテックス粒子間空隙に配置することができない過剰分の無機ナノ粒子はラテックス粒子どうしの接触を妨げるようにラテックス粒子間に配列することを強いられる。この場合には、この過剰分の無機ナノ粒子が配列している位置においてはフィルム化が進行せず、無機ナノ粒子が連結した状態で固定化されたまま部分的なラテックス粒子のフィルム化が生じるため、オープンセル形状の網目構造型複合材料となる。さらに無機ナノ粒子の個数が増加するとラテックス粒子どうしは全く接触しない状態となり、クローズドセル形状の網目構造型複合材料となる。したがって、本研究のように配合率が同一であっても、一次粒子径比により粒子個数比が大きく異なっているため、図 3(a)と図 4 のように、微構造に大きな差異が生じたと考えられる。

(3) 分散相となる無機ナノ粒子種が複合材料の微構造形成に及ぼす影響

(2)の結果および考察より、本プロセスにより形成される複合材料の微構造の主要支配因子の一つが、原料混合水分散系の粒子個数比であることが分かったが、これまで注目してきた ZrO_2/Ac 樹脂系以外の複合材料系においても検討する必要がある。

まず、 ZrO_2/Ac 樹脂系にて、図 3(a)のようにオープンセル形状の網目型微構造が形成された粒子個数比 1:9 の条件と概ね同じ粒子個数比である 1:8 の条件の $AcLx-S + SiO_2$ ナノ粒子混合水分散溶液から調製された SiO_2/Ac 樹脂系複合材料の微構造を図 5 に示す。溶液の pH 条件は $AcLx-S$ 粒子と SiO_2 ナノ粒子の表面がいずれも負電位となる 7 に設定し調製した。図 5 を図 3(a)と比較すると、いずれの調製条件もラテックス粒子間空隙の数を大きく上回る過剰な無機ナノ粒子が配合された条件であるにもかかわらず、 SiO_2/Ac 樹脂系の場合においては、ナノ分散型複合材料となった。この条件での SiO_2/Ac 樹脂系と ZrO_2/Ac 樹脂系複合材料の微構造の差異は、原料混合水分散系の濃縮過程における無機ナノ粒子間の分散安定性の違いに起因する。両複合材料系の調製に用いた原料混合水分散系中の SiO_2 一次粒子間あるいは ZrO_2 一次粒子間に作用する DLVO 相互作用ポテンシャル線図を実際の調製条件において計算に

より求めて比較したところ、 SiO_2 一次粒子間に存在する粒子凝集のためのポテンシャル障壁が、 ZrO_2 粒子間の場合より高くなる結果が得られた。さらに、 ZrO_2 粒子どうしに比べて SiO_2 粒子どうしの場合は、極めて近距離まで接近しないと凝集傾向を示さないことも確認した。以上の計算結果から、 SiO_2/Ac 樹脂系複合材料の場合は、 SiO_2 一次粒子が非常に接近した状態であっても粒子どうしのホモ凝集が起こりにくく、僅かに粒子間距離を保った状態で配列固定化されたものと考えられる。したがって、原料混合水分散系中での無機ナノ粒子間の分散安定性（ホモ凝集の起こり難さ）も、最終的に調製される複合材料の微構造に影響を及ぼすことが分かった。

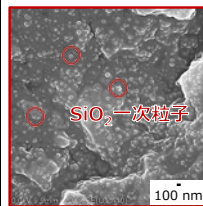
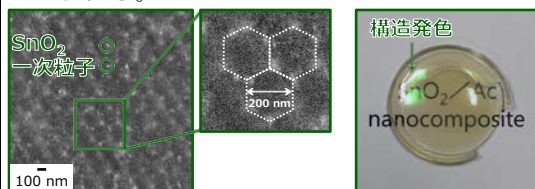


図 5 $AcLx-S + SiO_2$ ナノ粒子混合水分散系から調製した SiO_2/Ac 樹脂系複合材料 [SiO_2 配合率：30 vol%, (粒子個数比) = 1:8] の微構造

次に、 $AcLx-L$ と分散相の無機ナノ粒子の粒子個数比を 1:2 とした条件において調製した SnO_2/Ac 樹脂系の微構造(図 6)と ZrO_2/Ac 樹脂系との差異について比較検討した。この粒子個数比は、混合水分散系の濃縮により配列する $AcLx-L$ 一次粒子間の空隙に全ての無機ナノ粒子が配列する条件である。なお、 SnO_2/Ac 樹脂系複合材料についても、原料混合水分散系における異種粒子の表面が同符号の負電位となるよう、水分散媒の pH を 7 に設定して複合材料を調製した。図 6(a)の SEM 観察結果から、 SnO_2/Ac 樹脂系複合材料では、粒子径 200 nm の $AcLx-L$ 一次粒子間の空隙位置である六角形の頂点に相当する位置に SnO_2 ナノ粒子が均一に規則配置されている。一方、粒子個数比が 1:2 の $AcLx-L + ZrO_2$ ナノ粒子混合水分散溶液を原料とした ZrO_2/Ac 樹脂系複合材料の調製条件は、先掲の図 2(b)の条件に相当するが、この図に示されるように、 SnO_2/Ac 樹脂系(図 6(a))に比べて分散相の配列規則性は劣っており、 $AcLx-L$ 一次粒子間の空隙位置に ZrO_2 ナノ粒子が配置されていない配列欠陥の存在も認められる。



(a) SEM像 (b) 試料(厚さ：1 mm)の外観

図 6 $AcLx-L + SnO_2$ ナノ粒子混合水分散系 [一次粒子径比：10.5] から調製した SnO_2/Ac 樹脂系複合材料 [SnO_2 配合率：0.2 vol%, (粒子個数比) = 1:2] の微構造と外観

図 6(b)には、優れた SnO_2 ナノ粒子分散相の配列規則性を有している SnO_2/Ac 樹脂系複合材料(厚さ：1 mm)の外観写真も示されて

いるが、分散相の高いナノ分散性に起因する透明性を有しているだけでなく、優れた規則性と周期性を有する分散相の配列に由来した強い構造色を発する様子が観測された。

このような両複合材料系の無機ナノ粒子分散相の規則配列性に違いが生じた原因の一つは、AcLx-L との混合水分散系におけるSnO₂ 一次粒子間の分散安定性がZrO₂ 粒子間のそれよりも優れていたためであると予想した。この予想については、先述のSiO₂/Ac樹脂系に関する考察と同様に、DLVO 相互作用ポテンシャルの計算結果からその妥当性を確認した。さらに、混合水分散系の濃縮により形成される粒子配列構造の幾何学的要因ももう一つの要因と考えられる。原料混合水分散系の一次粒子径比は、AcLx-L + ZrO₂ ナノ粒子系では4.3であるのに対し、AcLx-L + SnO₂ ナノ粒子系では10.5であり、SnO₂ 粒子の一次粒子径はAcLx-L 粒子に比べて極めて小さい。ここで、AcLx-L 粒子が規則配列した場合の粒子間空隙サイズを幾何学計算により求めると、本研究で対象としたSnO₂ 一次粒子（一次粒子径：約19 nm）のように粒子径が45 nmを大幅に下回る場合は、AcLx-L 粒子の規則配列を乱すことなく空隙内部に位置することができる。対象としたZrO₂ 粒子の一次粒子径はSnO₂ 粒子より3倍近く大きい50 nm程度であること、ならびに先述のとおり、ZrO₂ 一次粒子間の分散安定性はSnO₂ の場合より劣っていることを考慮すると、AcLx-L + ZrO₂ ナノ粒子混合水分散系の濃縮過程においては、AcLx-L + SnO₂ ナノ粒子系の場合とは異なり、一部のZrO₂ 一次粒子のホモ凝集に起因する数個単位のクラスターの形成が生じる可能性がある。これにより、AcLx-L 粒子間空隙位置の一部にZrO₂ 一次粒子が配列しない欠損部位が生じるとともに、AcLx-L 粒子間空隙サイズより大きなクラスターが固定化されるため、ZrO₂ ナノ粒子の分散性がSnO₂ ナノ粒子の場合ほど均一でなく、AcLx-L 粒子の配列規則性も劣る結果となったと考えられる。以上の検討から、無機ナノ粒子分散相として一次粒子径がラテックス粒子のそれより大幅に小さなものを選定するとともに、ホモ凝集が生じない高分散性を確保することができれば、無機ナノ粒子分散相の規則配列が一次粒子単位レベルで達成された、これまでにない微構造制御型の無機/有機複合材料創製の可能性を見いだした。

この可能性をより詳細に検討するために、AcLx-L + SnO₂ ナノ粒子混合水分散系の粒子個数比を1:2から大幅に増加させた条件での本系複合材料の調製も試みたところ、図7のSEM像に示される高い規則性を有するクローズドセル型3次元網目状微構造のSnO₂/Ac樹脂系複合材料を得ることに成功した。粒子個数比1:32の条件では、SnO₂ ナノ粒子連続構造のセルの厚みが一次粒子径と同程度に均一に形成されている。さらに粒子個数比を増加させると、セルの厚みが一様に厚化する

ることが観察され、SnO₂ 一次粒子一層ごとの極めて高精度での、AcLx 一次粒子間距離を制御可能であることが分かった。

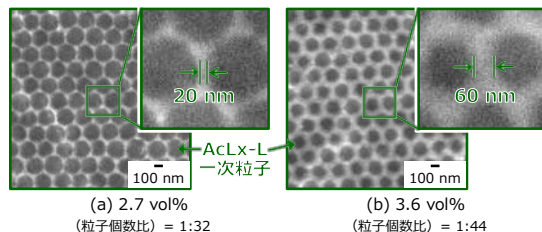


図7 SnO₂/Ac樹脂系複合材料のクローズドセル型微構造とAcLx-L + SnO₂ ナノ粒子混合水分散系 [一次粒子径比：10.5] のZrO₂ 配合率の関係

TiO₂/Ac樹脂系、ITO/Ac樹脂系についても調製を試みたところ、SnO₂/Ac樹脂系ほどの高精度配列制御には至らなかったものの、透明複合材料が調製でき、ナノ分散型から3次元網目構造型まで広範囲にわたって微構造を変化させることに成功した。

(4) 本提案プロセスにより調製した各種無機/Ac樹脂系複合材料の光学特性評価

光学特性の評価例として、調製したSiO₂/Ac樹脂系およびSnO₂/Ac樹脂系透明複合材料の屈折率（測定波長：589.3 nmにおける実測値）と無機ナノ粒子配合率の関係を図8に示す。なお同図には、透明複合材料における屈折率の理論複合則（Maxwell-Garnettモデル）も併せてプロットされている。SiO₂はAc樹脂母相より低い屈折率を、SnO₂はAc樹脂母相より高い屈折率を有しているが、図8のように、両複合材料系ともに分散相である無機ナノ粒子の屈折率を反映した傾向を示しており、理論複合則を凌駕する屈折率の変化が得られた。とりわけ、SiO₂/Ac樹脂系においては、分散相の粒子径のさらなるサイズダウンにより、屈折率により大きな変化が生じた。この点と理論複合則を凌駕する屈折率の変化について、原因の解明には至っていないものの、光の閉じ込め効果や反射の抑制等に影響を及ぼす光学特性のさらなる向上の可能性が示唆された。このように、本研究の目的とした次世代低燃費自動車用途のガラス代替透明材料への用途展開に繋がる基礎的知見を得ることができた。

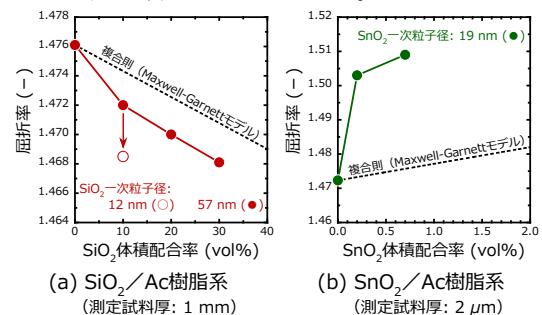


図8 調製したSiO₂/Ac樹脂系およびSnO₂/Ac樹脂系複合材料の屈折率と無機ナノ粒子配合率の関係 [実測値の測定波長：589.3 nm]

(5) CB/SBR樹脂系および(CB + SiO₂)/SBR樹脂系ナノ分散型複合材料の調製および本系複合材料中での無機ナノ粒子分散性低燃費タイヤへの用途展開を想定し、SBRLx と無機ナノ粒子の混合水分散系から、SBR樹脂母相中に強化剤としてCBナノ粒子を、転がり抵抗値制御の添加剤としてSiO₂ナノ粒子を同時にナノ分散させた(CB + SiO₂)/SBR樹脂系ナノ複合材料を液相調製することを試みた。この複合材料系の調製結果の一例として、無機ナノ粒子全体(CBナノ粒子+SiO₂ナノ粒子)の配合率を20 vol%として調製した本系複合材料の断面SEM像とEDSによるSiマッピング結果を図9に示す。この複合材料の調製においては、本提案プロセスの特長である、基材上での*in-Situ*成形が可能であることを実証するため、ガラス板を基材とし、この基材上に形成させた複合材料膜の上に、複数の複合材料膜を積層させることで無機ナノ粒子配合比率を変化させた組成傾斜型(CB + SiO₂)/SBR樹脂系ナノ分散型複合材料を調製した。図9のSEM像のSBR樹脂母相中の無機ナノ粒子の分散性ならびに分布しているSiO₂ナノ粒子由来のSiの厚さ方向での検出強度の変化から、膜厚方向の任意の位置においてCBとSiO₂ナノ粒子の配合比率が徐々に変化している様子が確認された。この結果から、本提案プロセスが、任意の複数の無機ナノ粒子を狙い通りの位置に分散・配列制御させた傾斜型複合材料の調製にも適用できる可能性を見いだすことができ、低燃費タイヤの材料開発に資する技術となり得ることを明らかにした。

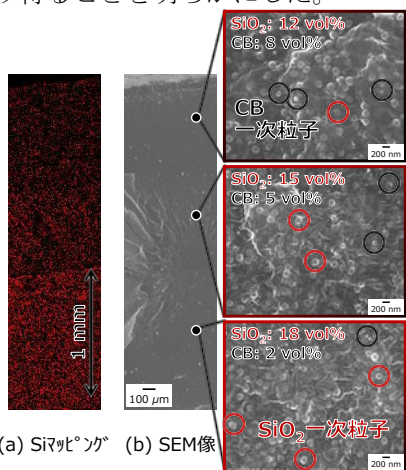


図9 組成傾斜型(CB + SiO₂)/SBR樹脂系ナノ分散型複合材料膜の断面の無機ナノ粒子分散状態とEDSによるSiマッピング結果

<引用文献>

- ① 山岡 悠太ら, ヘテロ凝集を利用したシリカ粒子・ポリマーナノコンポジットの作製とその難燃性能, 粉体工学会誌, 45, 2008, 624-631

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 若子 竜也, 浅井 一輝, 棚橋 満, 酸化物

ナノ粒子・ラテックス 2 成分水分散系を用いた有機/無機ナノコンポジットの簡易調製, 第 4 回日本複合材料合同会議 JCCM-4 (JCOM-42/JSCM 2013) 講演論文集, 査読無, 2012, 21-24

[学会発表] (計 25 件)

- ① Y. Takahashi, S. Kimura, and M. Tanahashi, Microstructure Control of Metal Oxide/Acrylic Polymer Nanocomposites Prepared via Aqueous Suspension Systems of Acrylic Latex and Oxide Nanoparticles, 2015 International Conference on Nanospace Materials, Jun. 24, 2015, National Taiwan University (Taipei, Taiwan [R.O.C.])
- ② 棚橋 満, コロイド水分散系制御を基盤としたポリマーと表面非改質フィラーのナノ複合化技術, ナノ材料システム国際交流講演会, 招待講演, 2015年3月11日, 富山県立大学 (富山県射水市)
- ③ S. Kimura, T. Wakako, and M. Tanahashi, Microstructure Control of Organic/Inorganic Composites via Aqueous Suspension Systems of Acrylic Latex and Inorganic Nanoparticles, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), Tsukuba, Dec. 3, 2014, EPOCHAL TSUKUBA (Tsukuba, Ibaraki)
- ④ 棚橋 満, コロイド水分散系制御を基盤とした表面非改質フィラーとプラスチックのナノ複合化技術, 第 166 回フィラー研究会, 招待講演, 2014年4月18日, 連合会館 (東京都千代田区)
- ⑤ T. Wakako, K. Asai, and M. Tanahashi, Simple Preparation of Organic/Inorganic Nanocomposites via Aqueous Suspension Systems of Polymer Latex and Inorganic Nanoparticles, International Symposium on EcoTopia Science 2013 (ISETS '13), Dec. 14, 2013, Nagoya University (Nagoya, Aichi)

[その他] (受賞実績: 計 3 件)

- ① 木村 聡一郎, 若子 竜也, 浅井 一輝, 棚橋 満, ラテックス・酸化物ナノ粒子の混合水分散系を用いた高分子複合材料の微構造制御, 第 13 回 CERI 最優秀発表論文賞受賞, 日本ゴム協会, 2013年12月10日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

棚橋 満 (TANAHASHI, Mitsuru)
名古屋大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号: 70314036

(2) 連携研究者 [2012年度のみ]

浅井 一輝 (ASAI, Kazuki)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教 [2012年度当時]
研究者番号: 80621747