

論文内容要旨（和文）

平成16年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学 専攻 材料物理工学 講座

氏名 服部 高明



論文題目 酸化クロム触媒により重合された高密度ポリエチレンの流動変性
に関する研究

本研究では、酸化クロム触媒によって重合された高密度ポリエチレン（以下、酸化クロム触媒製HDPEという）について、とりわけ伸長粘度と固体物性に着目して種々の検討を行った。

キャピラリーから押出成形した伸長粘度測定用の丸棒状試料のアニール時間を持つことによって、試料に残留しているひずみの影響を解析した。その結果、試料に残留している分岐分子のbackboneの伸長ひずみが、ひずみ硬化後の伸長粘度挙動に影響を与えることがわかった。ひずみが小さい線形領域においては、この残留ひずみの影響が無視できるところから、backboneの重量分率は十分に小さいことが示唆された。従って、酸化クロム触媒によって重合されたHDPEのひずみ硬化は少量の分岐高分子によって発現していることになるが、これは 10^6 を超える数%の高分子量成分にしか1分子当たり2本以上の分岐が存在しないという分別結果と矛盾しない。また、ひずみ硬化後の応力緩和がひずみ硬化前よりも明らかに遅いことも、ひずみ硬化が分岐点間のbackboneの伸長によるものであることを裏付けている。

H型ポリマーと直鎖ポリマーのブレンドを酸化クロム触媒製HDPEのモデルとして、分子レオロジーシミュレーターNAPLESを用いて応力緩和の計算を行った。ひずみ硬化領域での伸長応力緩和は、backboneが伸長されることでbackbone由来の応力が高まり、その緩和がarmや直鎖と比較して明確に遅いことから、系全体の応力緩和が遅く観測されるようになる。これは先の実ポリマーでの応力緩和データを支持する結果であった。直鎖ポリマーの2成分ブレンドにおいては、高分子量成分の緩和スペクトルの形状は高分子量成分の単独系と同等であり、その体積分率に応じて緩和時間がシフトするが、H型ポリマーと直鎖低分子ポリマーのブレンドにおいては緩和時間のシフトは単純ではなかった。これは直鎖低分子ポリマーをブレンドしたことによるタイムスケールのシフトがarmとbackboneで異なるためと考えられた。また、backbone同士の絡み合いの体積分率が長時間側の緩和挙動に大きく影響を与える可能性があるものと推測した。

本研究ではshear modificationを受けた酸化クロム触媒製HDPEの伸長粘度やストレスクラック耐性が2本ロール混練によって劇的に回復することを発見した。2本ロール混練には伸長流が含まれていることから、これがelongational modificationである可能性を提唱したが、このような物性変化を説明する上では絡み合い点を一時的に著しく減少させるような高応力下での2軸伸長変形などが必要であるかもしれないと考えた。また、混練履歴がある場合、伸長粘度曲線やストレスクラック耐性は概ね最後の混練方法で決まることを示

した。

ストレスクラック耐性にはタイ分子が大きく関与すると考えられているが、HDPEでは少なくとも 10^5 、主には 10^6 を超えるような高分子量成分がタイ分子を形成することができる。このタイ分子理論では分子鎖がランダムコイルであることを前提としているため、分子量と長周期構造（密度および融点）によってタイ分子確率は一義的に決まるはずであるが、酸化クロム触媒製HDPEは高分子量成分に長鎖分岐が存在することで分岐点間のbackboneが伸長を受けやすく、当該分子の末端間距離が平衡状態よりも伸びた状態で長時間存在することが可能である。混練による可逆的なmodificationは、このbackboneの伸縮と強く関係があるものと推測する。また、衝撃強度はmodificationの影響を受けないことがわかった。それはボイドの不安定成長性に関わる分子末端の数（数平均分子量に反比例）が混練で変化しないことが理由と推測された。

今回用いた混練機は汎用機であるが、賦形の直前にこのelongational modificationを付与する機構を組み込めば、溶融張力を高めて成形性を向上させたり、成形品のストレスクラック耐性を最大限に高めたりすることができる新規成形機を開発することも可能であると思われた。なお、このコンセプトについては、分岐ポリマーに限らず、過冷却伸長などで微結晶が生成させたり、成形温度とガラス転移温度を近づけたりするなど、伸長粘度にひずみ硬化が起こるように材料や成形条件を調整した直鎖ポリマーにも適用できる可能性があるものと考える。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成25年8月6日

理 工 学 研 究 科 長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 小山清人

印

副査 瀧本淳一

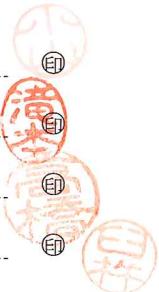
印

副査 高橋幸司

印

副査 白杵毅

印



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学専攻
氏名 服部高明

2. 論文題目

酸化クロム触媒により重合された高密度ポリエチレンの流動変性に関する研究

3. 審査年月日

論文審査 平成25年 7月23日～平成25年 8月 6日
論文公聴会 平成25年 8月 6日
場所 山形大学工学部百周年記念会館1Fセミナールーム
最終試験 平成25年 8月 6日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

5. 学位論文の審査結果の要旨

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	物質生産工学 専攻	氏名	服部 高明
学位論文の審査結果の要旨			
<p>第 1 章では、その研究で対象としている酸化クロム触媒により重合された高密度ポリエチレンの特徴、近年伸びている用途、工業上の課題などについて過去の研究事例などと共に紹介し、研究の背景と目的を述べている。</p>			
<p>第 2 章では、新たな考え方に基づいて、伸長粘度挙動とその測定用試料に残留している伸長ひずみとの関係を解析し、当該ポリエチレンに特徴的な伸長粘度のひずみ硬化をもたらしている分岐高分子の重量分率が低いことを定性的に示した。これは、分子量分別後の NMR 分析の結果と概ね一致しており、妥当であると考えられる。また、ひずみ硬化後の応力緩和がひずみ硬化前よりも遅いことを示し、それが分岐高分子の backbone の緩和によるものと推測しているが、これは後章における固体物性考察において重要な結果となっている。</p>			
<p>第 3 章では、H 型ポリマーと直鎖ポリマーのブレンドを当該ポリエチレンのモデルとして採用し、分子レオロジーシミュレーター NAPLES を用いて応力緩和の計算を行っている。ひずみ硬化領域での伸長応力緩和においては、backbone が伸長されることで backbone 由来の応力が高まると同時に、その緩和が arm や直鎖ポリマーと比較して遅いことから系全体の応力緩和が遅く観測されることを示している。これは第 2 章の応力緩和実験を裏付ける結果である。</p>			
<p>第 4 章では、混練方法および混練履歴がその粘弾性に与える影響を検討し、shear modification を受けて低下した溶融弾性が 2 本ロール混練によって劇的に回復すること、また混練履歴がある場合には主として最終の混練方法によって粘弾性が決まることを報告している。とりわけ、溶融状態のままで shear modification から回復するには長時間を要することが従来の常識であったことから、この発見は大いに評価に値する。</p>			
<p>第 5 章では、混練方法が当該ポリエチレンの破壊挙動に与える影響を考察するため、主として高密度ポリエチレン全般の固体物性に関する基礎的な検討を行っている。その結果に基づいて、当該ポリエチレンのストレシクラック耐性が modification を示すのはタイ分子形成に効果的な分岐高分子の末端間距離が混練によって変化するからであり、衝撃強度が modification を示さないのはボイドの成長安定性に影響する数平均分子量が混練によって変化しないからであると解釈している。高密度ポリエチレン全般の固体物性に関する基礎的な検討は、レオロジーを中心とした他章の内容とは専門分野が異なるものの、学術的にも充実した内容となっている。</p>			
<p>第 6 章では、各章の内容を総括すると共に、研究成果の展開として新規な成形機のコンセプトや対象を分岐ポリマーに限らない新たな成形加工方法開発の可能性を提案している。</p>			
<p>これらの内容を含んだ研究の成果は論文 2 報（内、英語論文 1 報）の掲載が決定されていると共に、国際学会においても口頭発表がなされている。</p>			
<p>以上の通り、本論文は学術的、工業的に価値がある知見を多く含んでおり、博士論文として充分なものと認め、合格と判断した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本学の規定に従い、口頭により本論文とそれに関連する分野に対して最終試験を行なった。本学位申請者は博士に値する基礎的学力を有しており、未解決の課題に対して独創的観点から実験を計画、実行した上で学術的に考察する能力を有すると審査員一同が認めた。</p>			
<p>よって、博士（工学）の学位授与に関する最終試験に合格と判定した。</p>			