

論文内容要旨 (和文)

平成 14 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 物質設計工学 講座

学生番号 02522208

氏名 戴 亜輝



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目: 「自己組織化現象を応用する高分子層状機能構造体の成形」

近年高分子材料に求められる性能や機能などがますます高度化し、且つ多様化してきた。これに伴い成形加工技術は、高機能化、高生産性、精密化、薄肉化、小型化、複合化、低コスト化等をキーワードとして進歩を遂げてきている。この状況下で本論文は、最近新たに発見されたポリマーブレンドの層状相分離現象を、新しい機能発現やコストダウンの手段として活用することを目指して、その基礎的知見を得ようとしたものである。


本論文の前半部分では、あえて良溶媒が少なく、加工性がよくない導電性ポリマーを含むポリマーブレンド系について、傾斜やステップ型のいわゆる層状構造体を得られるかどうかを、溶液からのキャストによる製膜について検討した。その結果、導電性ポリマーであるポリアニリンとポリスチレンのブレンド系について、海島型構造に加えて多様な傾斜型、ステップ型の層状構造体を簡単に製造できることを示した。さらに、得られた傾斜構造体について高度機能化を探索した。その結果、少量のポリアニリン成分のブレンドのみで、表面層に高い導電率を持たせることができ、エレクトロニクスの新しいシーズを提供できた。さらに、AFMの観察により、絶縁性ポリマーマトリックス中でのポリアニリン成分の分布状況を調べた。この結果、絶縁性のマトリックスにナノ導電ワイヤが形成したことが明らかになった。

また後半では、ポリマーブレンドにリサイクル印刷トナー (CB) を加えたコンポジットの溶融成形について、層状構造化の可否を試みた。その結果、ポリマー成分とCBの密度が共に層状化することが分かった。これによって低コストの制電性エンブラを簡単に製造できる可能性を示した。ところでA/B型の層状傾斜構造体は熱膨張率などの違いから成形物がひずむので、用途によっては使いにくい場面も出てくる。そこで、A/B/Aの三層構造体の自己組織化成形の可能性を検討した。これは実用型のスクリーナー型の単軸押出機及び押出し機と直結した流線型金型を用いて、高密度ポリエチレン (HDPE) とポリエチレンオキシド (PEO) ブレンドについて試み成功した。これにより三層傾斜機能材料を従来の成形機を使って簡単に作れることを示した。

以上の実験事実に関して、層状化現象の発現原理を考察した。その結果この特異な構造を応用する上で役に立つ学術的知見を提供することができた。

(10pt 2,000字程度 2頁以内)

論文内容要旨 (英文)

平成 14 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 物質設計工学講座
学生番号 02522208
氏 名 戴 亜輝 

論文題目 **Self-assembly Molding of Polymer Stratified Functional Structure**

Recently a performance, a function, etc. requested for polymer materials became higher level year by year. It induces a progress of the processing technology high functionality, high productivity, precise-izing, and thin meat, miniaturization, composite-izing, low cost-ization, etc. Under above situation in this paper had wanted to acquire the fundamental knowledge for the purpose of utilizing the stratified phase separation phenomenon of the polymer blend newly discovered recently as a means of new functional discovery or a cost cut.

In the first half portion of this paper, was investigated whether the so-called gradient and step type stratified structure object can be acquired or not about the polymer blend containing the conductive polymer. As a result it was shown that various type of gradient and a step stratified structure can easily manufactured in the blend of polystyrene and poly aniline which is conductive polymer. Furthermore, advanced function-ization about the acquired gradient structure material was searched. Consequently, the high rate of electric conduction was able to be given on the surface side only with the blend of a little poly aniline ingredient, new seeds of electronics has been offered. Furthermore, by using AFM the distribution situation of the poly aniline ingredient in the inside of an insulating polymer matrix was observed. Consequently, the nano-conductive wire formation was presumed 3-dimensionally in the insulating matrix.

Moreover, in the second half, the formation of stratified structure was tried about the melting fabrication of a composite which added the recycling printing toner (CB) to the polymer blend. Consequently, it turns out that both the densities of a CB and polymer ingredient were stratified. By the result a possibility that the non-static electricity engineering plastics of low cost could be easily manufactured was shown. On the other hand, it had been afraid to be hard to use the A/B type stratified gradient structure materials since being distorted from the difference in the thermal expansion rate. Then, the possibility of self-assembly molding of the three-layer structure of A/B/A was also examined. By using the single-screw extruder of a used type and the streamlined die linked directly an extruder, it was tried and succeeded about high-density polyethylene (HDPE) and the polyethylene oxide (PEO) blend. From the result, it was shown that a three-layer functionally gradient material can be easily

made by using the conventional molding machine.

The discovery principle of a stratified-ized phenomenon was considered. As a result the scientific knowledge which is helpful when applying this unique structure was offered.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成17年 2月 17日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

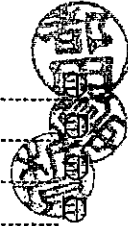
主査 都田昌之

副査 倉本憲幸

副査 折原勝男

副査

副査 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 戴 亜 輝
2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)
自己組織化現象を応用する高分子層状機能構造体の成形
3. 学位論文公聴会
開催日 平成17年2月4日
場 所 ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 3F 秦ホール
4. 審査年月日
論文審査 平成17年 1月27日 ~ 平成17年2月15日
最終試験 平成17年 2月 2日 ~ 平成17年2月 8日
5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)
(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格
6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)
別紙のとおり
7. 最終試験の結果の要旨
別紙のとおり

専攻名	物質生産工学	氏名	戴 亜輝
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文はポリマーブレンドの発現する相分離現象を機能発現の手段として工業的に活用することを目的としている。均一分散の海島状相分離構造のみが利用される現行の成形工業界では、不本意に発生する傾斜組成の層状構造化が不良品化の原因として捉えられ、その解消に苦勞してきている。然るに、本論文は逆転の発想でこの現象を積極的に活用することを考えており、優れた独創性が認められる。さらに、層状構造化と自己組織化利用の成形をキーワードとする新たな研究領域を切り拓いたものである。本論文は以下の様に第1章から第7章で構成されるものである。</p> <p>第1章では、プラスチック成形加工業の現状、素材・材料、傾斜機能材料の背景について概説し、本研究の背景と意義について述べた。</p> <p>第2章では、導電性ポリマーのポリアニリンと汎用ポリマーのポリスチレンの1-メチル-2-ピロリドン溶液からキャストし製膜する場合、膜の断面相分離構造と乾燥条件（出発溶液の濃度、温度差、乾燥時間など）との関係を検討した。溶液の上下面間にある一定の温度差を設け乾燥すると、傾斜型・ステップ型の層状構造体が自己組織化的に形成されることを見いだした。特に、ポリマーブレンド溶液から成形する場合、アニーリング時の上下面の温度差が自己組織化に大きく寄与することが分かった。</p> <p>第3章では、ポリアニリンを含む傾斜構造体の高度機能化の探索を試みた。作成した傾斜型・ステップ型の層状相分離構造体に塩酸をドーピングし膜表面の電気物性を検討した。少量のポリアニリンのブレンドのみで表面層に高い導電率を持たせることができた。即ち断面に沿って物性が導電性から絶縁性に傾斜するプラスチック材料が実現された。なお、本章の一部と第2章の内容を合わせ、学術雑誌の成形加工誌に投稿し掲載されている。</p> <p>第4章では、ポリマーブレンドにリサイクル印刷トナー（CB）を加えたコンポジットについて層状構造化の可否を試みた。ポリエチレンオキシドとポリメチルメタアクリレートとリサイクル印刷トナーの3成分のポリマーブレンド融液の上下面にある一定の温度差を設けながらアニーリングすると、膜の厚さ方向に沿ってポリマー成分とCBの密度が共に層状化した。このCBの偏りはCBとポリマー主鎖との界面自由エネルギーによって支配されることが分かった。なお、本章に記された成果は、学術雑誌“Material Technology”に投稿され採用決定されている。</p> <p>第5章では、スクリー型の単軸押出機（実用型）及び押し出し機と直結した流線型金型を用いて、傾斜構造の実用化試験を試みた。押し出された高密度ポリエチレンとポリエチレンオキシドのブレンドされた溶融物に温度差を賦与することによって、膜の断面の上表面から下表面に渡ってサンドイッチされた軸対称の三層特殊傾斜構造を自己組織的に成形できた。この結果は、本論文の実用化の可能性を示すものである。なお、本章の内容について学術雑誌“CHINA PLASTICS”に投稿し、採用決定されている。</p> <p>第6章では、層状化の発現原理を考察し、多層状構造形成の推進力について検討した。温度差を賦与すると系は熱平衡状態から離れ、外部とエネルギー及び物質の交換を行なう非平衡開放系となり、系内での散逸現象が生じる。温度差が十分小さな場合、熱エネルギーの輸送は熱伝導が支配的となり、系内の流体は巨視的に静止している。系内のエントロピー生成は熱伝導によるエネルギーの散逸によって支配され、海島のような様な構造が生成されるものと思われる。温度差を次第に大きくすると、系内のポリマー成分のうち、流動化温度（融点）の高い成分は低温側に停留し、流動化温度（融点）の低い成分は高温部に移動し、流体の移動が自己組織的に派生し、熱平衡系には見られない層状のマクロな構造（層状の散逸構造）が現れるものと推定される。また、ソーレ効果という熱拡散の発現も考えられる。この様にポリマーブレンドの層状化は、これら一連の効果が相乗してポリマーの偏析を促進したものと推測される。</p> <p>第7章では、本論文で得られた学術的知見を整理し、その工学的意義を総括した。</p> <p>以上要するに、本論文は自己組織化現象を応用する高分子層状機能構造体の成形について実験および理論の両面から検討を加え、新たな発見と自己組織化現象の実用化の可能性を示したもので、学術的にもまた工業的にも価値ある多くの成果を含むものである。また国際学会（7回）、国内学会（14回）で発表しており、学術雑誌へは5編（英文2、和文2、中国文1）が掲載されている。更に、プラスチック成形加工学会および材料技術研究協会から論文賞を受賞している。以上を総合的に判断し、審査員一同は本学の規定に従い、本論文が博士論文として十分なものと認め合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本学の規定に従い、学位論文およびそれに関連する分野に対して最終試験を口頭により実施した。学位論文およびその関連する分野の質疑応答を通し、本申請者は、関連する知識、語学力、理解力、研究能力および研究計画能力などの博士（工学）として必要とされる能力を十分に備えていると審査委員一同により認められた。これにより学位授与に関する最終試験は合格であると判断した。</p>			