

## 論文内容要旨 (和文)

平成28年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 石 神 明



論 文 題 目 高せん断加工法による新規ポリマーブレンドの創製に関する研究

単一のプラスチック材料では得られない性能を、異種材料の複合化、ポリマーブレンドによって賦与する検討が行われている。しかしながら、高分子量であるポリマーは、混合エントロピーの寄与が期待できないため、ほとんどの組み合わせで混合せずにマクロな相分離に至ることが問題となる。近年、これまでに無いせん断速度域での溶融混練法として高せん断加工法が開発された。混練時のせん断速度は4000 s<sup>-1</sup>にも達し、任意の時間において材料に高せん断場を付与することが可能である。異種材料ブレンドにおける、分散径に対する高せん断加工時のせん断速度および混練時間の影響は知られていない。しかし、分散径は異種材料間の相互作用によって変化することが知られており、界面の制御法によってマイクロ相分離構造に相当する高次構造が大きく異なる。結晶性ポリマーでは、ゴムやエラストマーによる補強のほか、第3成分の添加による複雑な高次構造の形成による機能付与が可能であるのに対し、非晶性ポリマーでは、異種材料のブレンドによる透明性の低下が問題となり、高次構造のサイズおよび混練条件はより制限されてしまう。

本論文では、高せん断加工を用いた結晶性ポリマーブレンド系および非晶性ポリマーブレンド系の作製において、溶融混練時のせん断速度や混練時間等の混練プロセスおよび異種材料間の相互作用が、相分離構造などのモルフォロジーおよび力学特性へ与える影響について調べた。これらの内容を含めて第一章から第五章で論文を構成した。その内容について以下に述べる。

## 第一章 序論

第一章では、近年のプラスチック材料の高機能化や多機能化に伴う技術的な課題や、プラスチック工業の拡大に伴う社会的な課題について述べ、新規なプラスチック材料の開発および廃棄プラスチック材料の有効活用の重要性を説明した。また、新規プラスチック材料の製造手法であるポリマーブレンド法について、異種材料混練物の分散形態やブレンド材料の機械特性に与える、レオロジー、界面の相互作用およびせん断力などの影響に関する研究事例についてまとめ、既存の溶融混練技術の課題と新規溶融混練法である「高せん断加工法」のメカニズムについて説明し、本研究を実施する上での背景とした。

## 第二章 高せん断加工法を用いたPA6/PPブレンドの作製と構造・物性評価

第二章では、結晶性ポリマーの非相容な組み合わせとして、ポリアミド6 (PA6) およびポリプロピレン (PP) を用いて、高せん断スクリュウの回転数、混練時間、スクリュウ先端ギャップを変化させることにより、分散径へ与える影響を評価した。さらに、無水マレイン酸変性PP (PP-g-MAH) を用いることで、異種材料間の界面相互作用の制御を行い、モルフォロジーおよび機械特性へ与える影響について検討を行った。

本章では、PA6/PP系におけるPPドメインの分散径は、PP-g-MAHの添加によって著しく減少し、直

径1  $\mu\text{m}$ 以下の均一な分散状態が得られ、力学的物性の向上効果が認められることを明らかにした。さらに、分散径の減少に与える混練条件は、せん断速度にのみ依存するのではなく、伸長流動が大きく影響していることを明らかにした。

### 第三章 PA6/mSEBS/PS三成分ブレンドの物性および破壊過程の評価

第三章では、油展によって粘弾性を制御した変性スチレン系熱可塑性エラストマー (mSEBS) をPA6とポリスチレンの界面として配置したPA6/mSEBS/PSコアシェル型三元ブレンドを作製し、そのモルフロジーと力学特性について評価を行い、破壊過程観察による破壊メカニズムの解明を試みた。

mSEBSの固体粘弾性を分子量の異なるパラフィン系オイルによって変性し、ポリマーブレンド組成物として用いたところ、室温における貯蔵弾性率の低下と、ソフトセグメントおよびハードセグメントの $T_g$ を大幅に低温化した。 $T_g$ の変化量はオイルの分子量が低いほど大きく、mSEBSの物性制御が可能であることを見出した。高せん断混練技術を用いて作製した、PA6/mSEBS二元ブレンドでは、mSEBSがドメインを形成し、三元ブレンドでは、mSEBSがPSを内包したコアシェル構造を形成しmSEBSがPA6とPSの界面として機能した。PA6/mSEBS二元ブレンドでは、ノッチ付きIzod衝撃強度が25.0 kJ/m<sup>2</sup>を示し、三元ブレンドでは60 kJ/m<sup>2</sup>以上に相当する値を示し、著しい衝撃強度の増加をもたらした。破壊過程観察によって、二元ブレンドは脆性破壊であったが、三元ブレンドでは大きな塑性変形が確認され、衝撃エネルギーを効率よく消費することを見出した。動的機械分析の結果、三元ブレンドは-90~-25  $^{\circ}\text{C}$ にかけて大きな損失正接 $\tan\delta$ のピークが確認され、mSEBSがPA6とPSに挟まれたコアシェル構造を形成することによって、変形時において柔軟なmSEBS相が優先的に変形したことで、特長的な緩和挙動が発現したことを明らかにした。これらの結果は、ポリマーブレンド材料組成物の界面の物性を制御することで、界面に配置した材料の機能を選択的に発現させることが可能であることを示した。

### 第四章 高せん断加工法によるリサイクルPC/PET透明ブレンドの作製と物性・耐薬品性評価

第四章では、非晶性ポリマーであるポリカーボネート (PC) に対して、ポリエチレンテレフタレート (PET) を高せん断加工法によってブレンドし、透明性を維持したまま耐薬品性の付与を検討した。異なるスクリー回転数および混練時間、PET配合比を用いて熔融混練を行った結果、1000 rpm/10 s以上でPET相のドメインおよび結晶化挙動が確認されなくなり、相容化に近い領域で分散することを明らかにした。PET配合比と混練条件には最適値があることが分かり、過剰な混練ではエステル交換反応が進行し、力学物性が著しく低下することがわかった。耐薬品性試験の結果、熔融混練によってPC-PETの反応物が形成され、界面の相溶化剤として機能することを見出した。さらに、この反応物はPCの良溶媒に不溶であるため、耐薬品性が向上する効果を示した。また、せん断によって発生したラジカルを利用したPC-PET共重合体を生成したという報告は無く、本章における検討によって高せん断加工技術の新たな利用法を提唱した。

### 第五章 総括

本研究の成果についてまとめた。

以上

## 論文内容要旨 (英文)

平成28年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 \_\_\_\_\_ 石神 明



論 文 題 目 Study on Fabrication of Novel Polymer Blends using a High-Shear Processing

The performances that cannot be achieved using a single plastic material have been attempted by combining different materials, i.e., polymer blends. Unfortunately, polymers of high molecular weights do not mix in most of the combinations and result in macroscopic phase separation. Recently, a high-shear processing method was developed as an unprecedented melt-kneading method in the shear rate range. The shear rate during kneading reaches  $4000\text{ s}^{-1}$ , and a high-shear field can be imparted to the material at any time. The effects of the shear rate and kneading time during high-shear processing on the dispersion diameter in case of blends of different materials are not known.

In this study, the effects of the kneading process, including the shear rate and the kneading time during melt-kneading, the interaction between different materials on the morphology, and the mechanical properties, phase separation structure, were investigated during the preparation of crystalline polymer blend systems and amorphous polymer blend systems using high-shear processing. This study comprises the following chapters.

**Chapter 1** describes the technical problems that have been recently associated with plastic materials and the social problems associated with the expansion of the plastic industry; further, it explains the importance of developing new plastic materials and effectively using plastic waste materials. The polymer blend method, which is a new method for manufacturing plastic materials, is also described.

**Chapter 2** describes the effect of high-shear processing on the dispersion diameter by changing the rotational speed, kneading time, and screw tip gap of the high-shear screw using polyamide 6 and polypropylene.

**Chapter 3** describes the fracture mechanism of a core-shell-type ternary blend in which modified styrenic thermoplastic elastomer, whose viscoelasticity is controlled by oil spreading, is arranged as an interface between PA6 and polystyrene.

**Chapter 4** examines the blending of polyethylene terephthalate and polycarbonate, which is an amorphous polymer, using a high-shear processing method to provide chemical resistance while maintaining transparency.

**Chapter 5** summarizes the achievements of this study.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 元年 8月 6日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 伊藤 浩志
副査 川口 正剛
副査 西岡 昭博
副査 杉本 昌隆
副査



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

Table with 4 columns: 論文申請者, 論文題目, 学位論文審査結果, 論文公聴会, 最終試験結果. Contains details for applicant 石神明 and thesis title '高せん断加工法による新規ポリマーブレンドの創製に関する研究'.

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文では、高せん断加工を用いたポリマーブレンドの作製において、熔融混練時のせん断速度や混練時間等の混練プロセスおよび異種材料間の相互作用が、相分離構造などの内部モルフォロジーおよび力学特性へ与える影響を考察し、機能の発現メカニズムについて新たな知見を得た内容であり、全5章で構成されている。

第1章では、序論として、本研究の背景と目的および本論文の構成が述べられている。

第2章では、ポリアミド6 (PA6) /ポリプロピレンブレンドにおいて、相容化剤の添加による界面張力の調整によって均一で微細なモルフォロジーが得られ、力学的物性の向上効果が認められた。さらに、分散径の減少に与える高せん断加工条件は、せん断速度にのみ依存するのではなく、伸長流動が大きく影響していることを明らかにした。

第3章では、油展によって粘弾性を制御した無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体 (mSEBS) を、高せん断加工によって PA6/ポリスチレンブレンド材料中の界面として選択的に機能させている。界面物性の制御によって、低温側で特長的な緩和挙動が発現し、著しく高い衝撃強度を示すコア-シェル構造の形成に成功している。

第4章では、高透過率を維持したポリカーボネート (PC) /ポリエチレンテレフタレート (PET) ブレンドの作製および耐薬品性の評価について述べられている。高せん断加工混練時において生成された PC/PET 反応物が、お互いの相容化剤として機能し、エステル交換反応の速度を高せん断条件によって制御できることを明らかにしている。

本学位論文は、高せん断加工によるポリマーブレンドの作製において、内部モルフォロジーの新規制御手法および反応混練プロセスとして有用であることを示し、高次構造に起因する機能発現機構についてまとめている。研究背景および目的が的確に述べられ、論文構成も適切で体裁も整っている。さらに、各章の研究内容について、目的やその取り組み方、結果に対する考察やその記述も論理的になされており、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられている。研究テーマの新規性・独自性については、査読付きの英文学術誌に2報が掲載済みとなっており、本研究に対して客観的な評価が得られている。また、これまで国際学会で5件、国内学会で4件の口頭発表を行っている。本学位論文は学位論文審査基準 (大学院有機材料システム研究科博士後期課程) を満たしており、合格と判定した。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行った。最終試験は、学位論文を中心とした60分の口頭発表ならびに30分の質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分にあり、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、合格と判定した。