

論文内容要旨 (和文)

平成25年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 機能高分子分野

氏 名 西野 広平



論文題目

新規耐熱性スチレン系ポリマーを用いた高分子アロイ・複合材料に関する研究

高分子材料の高機能・高性能化の手法として、二種類以上の高分子の混合やガラス繊維などの無機物との複合化が広く行われており、前者を高分子アロイ、後者を複合材料と呼ぶ。スチレン、メタクリル酸メチルおよび無水マレイン酸のランダム共重合体である新規耐熱性スチレン系ポリマー (SMM) は、透明な非晶性の熱可塑性樹脂であり、高分子アロイ材料としてSMMはポリメタクリル酸メチル (PMMA) と相溶し、また特定の組成範囲のスチレン-アクリロニトリル共重合体 (SAN) と相溶する。SANはABS樹脂のマトリクスおよびグラフト鎖を構成するポリマーであり、ABSとも相溶すると言える。また、SMM中の無水マレイン酸基は反応性を有することから、非相溶の高分子アロイの反応性相容化剤として活用することもできる。例えば、SMMと相溶するABSやPMMAなどのポリマーと無水マレイン酸基と反応し得るアミノ基や水酸基を有するポリマーを組合せた高分子アロイ材料に活用できる。さらに、SMMの無水マレイン酸基は、フィラーの表面改質に使用されるアミノ基やエポキシ基と反応することができるため、SMMを用いることで界面接着性の良好な複合材料が得られる。

SMMを用いた反応性アロイの検討として、非相溶系のポリカーボネート (PC) とABSからなるPC/ABSアロイの反応性相容化による高性能化を検討した。PC/ABSの相構造を安定化するため、アミン、無水マレイン酸、エポキシ等を有する反応性相容化剤が検討されているが、市販されているPCは、通常、末端封止処理が施されており、反応性に乏しい。本研究では、乳化重合によって製造されるABS中に不純物として存在する金属塩が、PCの加水分解を促進することに着目し、加水分解によって生成したPCの末端水酸基と無水マレイン酸基の反応によるPC/ABSの相容化を試みた。金属塩を含有するABSを用いた場合、通常、PC/ABSの耐衝撃性は低下するが、SMMを反応性相容化剤として添加することで、PC/ABSの相構造が微細化し、耐衝撃性に優れたアロイ材が得られた。また、ABS中に金属塩が無い場合でも、脂肪酸金属塩を添加剤としてSMMと併用することで、同様に耐衝撃性の向上が可能であることが確認された。

次にSMMとPMMAの相溶性アロイを検討した。PMMAは透明性に優れた非晶性の熱可塑性樹脂であるが、ポリマー構造に由来して耐熱性には限界があり、自動車内装材用途などでは耐熱性が不足する。PMMAと相溶する耐熱性ポリマーとしてスチレン-無水マレイン酸共重合体 (SMA) が知られており、PMMA/SMAアロイのガラス転移温度は、SMAの含有量とともに上昇する。しかしながら、PMMA/SMAは曇り度がやや高い欠点があり、共重組成の均一性に起因すると考えられる。一方、SMMは、SMAと同様PMMAと相溶であり、かつアロイ化しても曇り度の上昇がなく、PMMAの長所である透明性を損なうことなく、耐熱性の改善が可能である。SMMは重合プロセスにおいてその共重合体組成が均一になるよう重合制御を行っているため、アロイ化においても透明性を高度に維持できると考えられる。また、SMMの配合量が50 wt%の範囲まで、アロイの表面硬度はPMMAと同レベルを維持することが見出された。表面硬度はPMMAの長所の一つであり、表面硬度を損なうことなく、PMMAの耐熱性を改善できることは工業的な材料として非常に有益である。

最後に、SMMを用いたフィラー強化樹脂の検討として、主に自動車分野で広く使用されているガラス繊維強化ポリプロピレン (GF-PP) の力学的特性の改善を試みた。ポリプロピレン (PP) の剛性やクリープ特性を高めるためにガラス繊維 (GF) が配合されるが、PPのような無極性のポリマーはGFとの界面接着性に欠けるため、単に配合するだけでは補強効果が得られにくい。そのため、一般的に無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MAH-PP) による改質が行われ、曲げ強度や曲げ弾性率などの機械的性質が改良される。一方、射出成形されたGF-PPにおいて温水浸漬試験による80~100℃の高温・高湿潤下の環境にて、曲げ強度や曲げ弾性率といった機械的特性が低下することが報告されている。本研究ではMAH-PPの代わりにSMMを用い、さらにPPとSMMの相容化剤としてSEBSを添加することで、曲げ強度や曲げ弾性率といった機械的特性をMAH-PP添加系とほぼ同程度まで改善することができた。温水浸漬試験を実施したところ、MAH-PP添加系では試験後に曲げ強度および曲げ弾性率の低下が確認されたが、SMMとSEBSを添加した系では試験後の物性低下は見られず耐久性に優れることが確認された。MAH-PP添加系ではガラス表面への樹脂の付着が観察されないことから、ガラス表面へ化学的に結合しているMAH-PPの量が少なく、MAH-PPの分子量が低いことから、温水浸漬時に水中へ移行し、補強効果が失われたと考えられる。SMMおよびSEBS添加系では、ガラス表面にSMMが付着しており、SMMは温水浸漬条件においてガラス状態であることから、温水試験後もその付着は維持され、補強効果が持続すると考えられる。

本論文では以上の3項目について研究を進め、SMMを用いた高分子アロイおよび複合材料の基礎検討を行った。本成果より、高分子アロイおよび複合材料に機能を付与するポリマーとしてSMMの工業的な応用が期待される。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 29 年 2 月 6 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査伊藤 浩志.....

副査川口 正剛.....

副査杉本 昌隆.....

副査

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

論文申請者	専攻・分野名	有機材料工学専攻	機能高分子分野	氏名	西野 広平
論文題目	新規耐熱性スチレン系ポリマーを用いた高分子アロイ・複合材料に関する研究				
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 29 年 1 月 25 日～ 平成 29 年 2 月 6 日		
論文公聴会	平成 29 年 2 月 6 日	場 所	工学部 GMAP 4 階 406 室セミナー室		
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 29 年 2 月 6 日		

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、新規耐熱性スチレン系ポリマーであるスチレン-メタクリル酸メチル-無水マレイン酸共重合体 (SMM) を用い、高分子材料の高機能化・高性能化を目的とし、実証実験を行い、改質効果の検証とそのメカニズムについて明らかにした内容である。全 5 章から構成され、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、高分子材料の高性能化手法として、高分子アロイ (相溶系アロイ、非相溶系アロイ)、複合材料の重要性と SMM の適用可能性について述べた。

第 2 章では、高分子アロイ材として最も広く使用されている PC/ABS アロイの高性能化を目的とし、SMM を用いた非相溶系アロイの反応性相容化を検討した。PC と SMM の反応に着目し、PC を加水分解する作用のある脂肪酸金属塩の存在下で PC と SMM の反応が促進され、PC/ABS の相構造が安定化され、耐衝撃性の向上効果が見出された。

第 3 章では、透明性に優れ各種光学部材として使用されている PMMA の耐熱性向上を目的に、SMM とのアロイ化を検討した。SMM は PMMA と相溶し、PMMA の透明性を損なうことなく、耐熱性の向上が可能であることが見出された。さらに、PMMA/SMM にアロイにおいて SMM の含有量が 50%程度まで PMMA の高い表面硬度を維持することがわかった。FE-TEM による相構造観察により、ナノスケールの共連続構造が観察され、表面硬度等の相乗効果を発現していると考えられる。

第 4 章では、自動車部材として使用される PP/GF の改質を検討した。SMM および SEBS を改質材として使用することで GF との密着性を改善し、機械的特性の改善が可能であることが見出された。さらに、従来の改質材に比べて、温水浸漬試験における物性低下が小さく、耐久性にも優れることが見出された。

第 5 章では、本研究を総括しており、SMM を高分子アロイ、複合材料に適用することによる高機能化・高性能化を示し、自動車やディスプレイの部材として軽量化、耐久性等の向上が期待できると結論付けられている。

本研究の成果は、2 報の学術論文 (英文 2 報) としてまとめられており、掲載されている。国際学会では 3 件、国内学会では 1 件の発表を行い、審査基準を満たしているものである。

以上を総合的に判断し、本論文に関する研究及びその成果は、博士(工学)学位論文の研究としての水準を満足しているため、合格と判定した。なお本論文は、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 40 分の口頭発表ならびに 20 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必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、合格と判断した。