

## 論文内容要旨 (和文)

氏名 小室 綾平



論文題目 高分子積層流れにおける高分子液-液界面スリップ挙動

高分子材料に高付加価値を付与する方法の一つとして多層化技術がある。これは、二種類以上の高分子材料を何層にも組み合わせる事によって、各々の高分子材料の特性が補完し合い、単体では得られない機能(色補償性、赤外線吸収性、ガスバリア性など)を付与する手法である。しかしながら、多層成形品の形状・寸法を高度に制御する事が著しく困難であるために、現状では十分に多層化技術を有効活用出来ていない。高分子多層化手法の一つとして共押出成形法がある。この方法は、複数台の押出機を用いて、各高分子材料を溶解させて押出した後合流させて共に押し出す方法である。この時、特に異種高分子材料の組み合わせでは、積層界面での吸着力が弱いために、それらを共押出した際に、条件によっては液-液界面でスリップが発生すると考えられる。しかしながら、多層流動挙動の複雑さや、液-液界面スリップの評価方法が十分に確立されていない事などの要因から、共押出成形過程における液-液界面スリップ現象は、未だに不明である。

以上の観点から、本論文では、独自に高分子液-液界面スリップ速度評価法を確立し、高分子積層流れにおける高分子液-液界面スリップ挙動を明らかにする事を目的とした。

本論文は全7章から構成されている。各章の内容を以下に示す。

第1章 「序論」では高分子多層押出成形とその応用・問題点、及び従来の液-液界面スリップ評価法とその問題点に関して述べ、本研究の着想と目的について記述した。

第2章 「高分子溶融体の流動特性」では、本研究で使用した5種類のポリプロピレンと3種類のポリスチレンのレオロジー特性を評価した。本章で評価したレオロジーデータは、以降の章において用いた。

第3章 「同種・異種材料を用いた共押出成形」では、粘度比がおおよそ等しい同種・異種材料を用いた二種二層押出実験を行い、同種・異種材料の場合の二層流動挙動の違いに関して述べた。結果より、同種・異種材料の両方の場合で積層界面荒れが観測されたが、粘度比がおおよそ等しいにも関わらず、界面荒れ観測結果(波の周波数など)が同種・異種材料の場合で異なる傾向となった。この結果より、異種材料の積層界面間でスリップが発生している事が示唆される。

第4章 「高分子多層流動における液-液界面スリップと界面荒れ」では、まず最初に新規高分子液-液界面スリップ速度評価法(修正Mooney法)を提案し、その妥当性を検討した。(この修正Mooney法は、従来法とは異なり、積層試料の粘度が異なる場合でも液-液界面スリップ速度が評価出来る方法である。)その後、液-液界面スリップ挙動の分子量・温度の影響を検討した。結果として、液-液界面スリップ速度の界面せん断応力依存性はべき乗則に従い、べき乗則指数は臨界界面せん断応力( $\approx 2 \times 10^4 \text{Pa}$ )を境に、約3( $< 2 \times 10^4 \text{Pa}$ )から約2( $> 2 \times 10^4 \text{Pa}$ )に変化することが分かった。この結果より、比較的低せん断応力下での液-液界面スリップ挙動と比較的高せん断応力下での液-液界面スリップ挙動は異なる事が示唆された。

また、液-液界面スリップ速度の界面せん断応力依存性は、分子量の影響が殆ど無かった。これは、ポリプロピレン/ポリスチレンのような非相溶系の場合、かつポリプロピレンとポリスチレンが十分に高い分子量(例えば $M_n > 3000 \text{ g/mol}$ )のとき、界面厚みや界面張力は分子量が変化しても殆ど一定値であるため、結果として液-液界面スリップは分子量の影響が殆ど無かったと考えられた。一方、液-液界面スリップ速度は温度上昇と共に増加する事が分かった。これは、ポリプロピレン分子鎖とポリスチレン分子鎖の運動性(分子鎖の緩和挙動や拡散挙動など)が温度上昇と共に増加するためであり、結果として液-液界面スリップ挙動(積層界面における、ポリプロピレン/ポリスチレン分子鎖の吸着-剥離挙動)が温度上昇と共に促進されたためであると考えられた。

また、ポリプロピレン/ポリスチレン押出物界面の粗さを評価した所、比較的低せん断応力下( $< 2 \times 10^4 \text{ Pa}$ )では界面荒れが観測されなかったのに対し、比較的高せん断応力下( $\geq 2 \times 10^4 \text{ Pa}$ )で界面荒れが観測された。この結果より、比較的低せん断応力下( $< 2 \times 10^4 \text{ Pa}$ )では「界面荒れを誘起しない液-液界面スリップ挙動」、比較的高せん断応力下( $\geq 2 \times 10^4 \text{ Pa}$ )では「界面荒れを誘起する液-液界面スリップ挙動」であり、両者の液-液界面スリップ挙動は異なるという考察を裏付けている。

第5章 「高分子液-液界面スリップ現象の考察」では、まず最初に、液-液界面スリップと界面荒れの抑制に関して述べた。具体的には、ポリプロピレン/ポリスチレンに対して相容化剤として効果のあるスチレン-エチレンブチレンブロック共重合体を少量添加する事でポリプロピレン/ポリスチレン界面張力を調整することで、液-液界面スリップを抑制する事が可能かどうかを検討した。結果として、スチレン-エチレンブチレンブロック共重合体添加量が3wt%以上で液-液界面スリップ抑制効果が現れ、5wt%以上で液-液界面スリップが完全に抑制されることが分かった。エマルジョンモデルによって評価したポリプロピレン/ポリスチレン界面張力の結果より、スチレン-エチレンブチレンブロック共重合体添加量によってポリプロピレン/ポリスチレン界面張力が減少し、結果としてポリプロピレン/ポリスチレン界面の吸着力が増加したため、液-液界面スリップが抑制されたと考えられる。

第6章 「液-液界面スリップを考慮した多層流動シミュレーション」では、第2章で得られた各試料のレオロジーデータと、第4章で得られた液-液界面スリップの結果より、液-液界面スリップを考慮した多層流動挙動に関する構成方程式を提案した。この構成方程式の妥当性を検討するため、可視化実験から多層流動過程の流速分布を求め、構成方程式による計算結果と比較した。結果として、可視化結果と計算結果が良好に一致し、液-液界面スリップを考慮した多層流動挙動に関する構成方程式の妥当性を確認した。


第7章 「総括」では、各章で得られた結果をまとめ、液-液界面スリップ挙動に関して総括した。


学位論文の審査及び学力確認の結果の要旨


平成25年 8月 2日


理工学研究科長 殿


論文博士論文審査委員会

主査 ..... 小山 清人 ..... 

副査 ..... 伊藤 浩志 ..... 

副査 ..... 高橋 幸司 ..... 

副査 ..... 杉本 昌隆 ..... 

副査 ..... 

学位論文の審査及び学力確認の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

氏名 ..... 小室 綾平 .....

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記する。)

..... 高分子積層流れにおける高分子液-液界面スリップ挙動 .....

3. 審査年月日

論文審査 平成 25年 7月 23日 ~ 平成 25年 8月 2日

論文公聴会 平成 25年 8月 2日

場所 ..... 工学部 10号館 405号室 .....

学力確認 平成 25年 8月 2日

4. 学位論文の審査及び学力確認の結果 (「合格」・「不合格」で記入する。)

(1) 学位論文審査 ..... 合格 .....

(2) 学力確認 ..... 合格 .....

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

6. 学力確認の結果の要旨

別紙のとおり

## 別紙

氏名	小室 綾平
学位論文の審査結果の要旨	
<p>高分子多層化手法の一つとして共押出成形法がある。この方法は、複数台の押出機を用いて、異種の高分子溶融体を合流させて押し出す方法である。このとき積層界面で不安定流動によって荒れが生じることは広く知られていた。しかしながら、多層流動挙動の複雑さや、液-液界面で生じるであろうスリップなどの評価方法が十分に確立されていないなどの要因から、多層流動過程における不安定流動は未だに未解明であった。多層化技術は光学系フィルム、バリアフィルムなどの分野で機能性を向上させるための重要な技術であり、液-液界面での現象は学術上のみならず、工業的にも極めて意義が大きい。</p> <p>本論文では、高分子液-液界面におけるスリップ挙動に着目し、その評価法の確立と、高分子積層流れにおける界面スリップ挙動が不安定流動に与える景況について明らかにする事を目的としている。本論文は全7章から構成されている。各章の要旨を以下に示す。</p> <p>第1章「序論」では、研究の背景、従来の液-液界面スリップ評価法と問題点、研究目的などについて記述している。第2章「高分子溶融体の流動特性」では、本研究で使用した5種類のポリプロピレン(PP)と3種類のポリスチレン(PS)のレオロジー特性について説明している。第3章「同種・異種材料を用いた多層流動挙動」では、PP/PP/PP、PS/PS/PS、PS/PP/PS系の2種3層流動における流速分布を可視化実験により実測し、高分子液-液界面スリップが発生することを実験的に明らかにしている。第4章「高分子多層流動における液-液界面スリップ」では、高分子液-液界面スリップ速度評価法(修正 Mooney 法)を提案し、その妥当性について検討している。また、修正 Mooney 法を用いて液-液界面スリップ挙動の分子量・温度の影響について検証している。最後に、液-液界面スリップ制御方法に関する検討結果から、PP/PS 界面スリップ挙動に関して考察している。第5章「高分子多層流動における液-液界面スリップと界面荒れ」では、液-液界面スリップに起因する界面荒れは、キャピラリーダイ流入口(テーパー)部での「界面伸長ひずみ速度の急減少」の存在が原因である事を明らかにしている。第6章「液-液界面スリップを考慮した多層流動シミュレーション」では、第2章で得られた各試料のレオロジーデータと、第4章で得られた液-液界面スリップの結果より、液-液界面スリップを考慮した多層流動挙動に関する構成方程式を提案し、その妥当性を検証している。第7章「総括」では、本研究の成果と今後の課題について要約されている。</p> <p>本研究で得られた成果は非ニュートン流体どうしの界面で生じる不安定流動をスリップの観点から研究し、実験的、理論的に明らかにした。これらの結果は、プラスチック成形加工学会、レオロジー学会をはじめとする国内外の学会で計13回の研究発表、学術雑誌は筆頭著者として英文2報が掲載され(この他1報投稿中)成果の公表も十分行われている。また、国際会議(The 28<sup>th</sup> International Conference of Polymer Processing Society, 2012年12月11-15日)において Young Poster Award を受賞し、高い評価を得ている。以上を総合的に判断し、審査委員一同は本学の規定に従い、本論文が学位論文の価値を有するものと判断する。</p>	
学力確認の結果の要旨	
<p>論文申請者は平成25年3月に課程博士単位取得満期退学しており、すでに高分子レオロジー、高分子材料学などに関する学力を有している。博士論文公聴会における質疑応答と論文博士審査委員による面談を通じて、改めて専門知識についての理解力、研究能力、語学力など博士(工学)として必要とされる能力が確認できたので、合格と判定した。</p>	