

氏 名	い わ くら けん じ 岩 倉 賢 次
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 58 年 3 月 9 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 42 年 3 月 山形大学大学院工学研究科繊維工学専攻 修士課程修了
学位論文題目	ポリマー複合系の融液レオロジーに関する研究
論文審査委員	東北大学教授 梅屋 薫 東北大学教授 山口 格 東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 村上 謙吉

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

高分子材料の性能として、高度化、高機能化に加えて多様化、多性能化の要求が強まる傾向にあり、その対応手段として高分子複合化が有望である。これらの複合材の特性向上には、各素材ポリマー自身の特性とともに素材間の相互作用の強化が極めて重要である。また、複合材としての実用特性に直接的に関与するのは固体構造であるが、この固体構造の形成を支配するのは成形加工工程での融液流動挙動や融液複合構造であることから、複合材の進歩向上にはこれらの解明が不可欠である。しかし、素材ポリマー間の相互作用と複合融液系のレオロジー特性および構造との関係の解明は、系の複雑さのため、解析的にも実験技術的にも困難な問題とされ、いまだに系統的な研究の進展が見られていない。

以上の背景のもとに、本研究では複合系をモデル的に単純化して、素材間の相互作用の大きさを意図的に変化させ得るような系を用いて、融液レオロジー特性および融液複合構造との関係を明らかにすることを目的とした。このための複合系としては、互いに共通なモノマー単位を有するホモポリマーと共重合体の系を用いた。すなわち、共通セグメント部での部分相溶による相互作用を考え、共重合体の共通セグメントの共重合率により相互作用の大きさを変えることを考えた。これらの素材ポリマーのマクロ均一混合系内での相互作用、積層複合系の界面における相互作用、および充填複合系での充填材粒子の表面被覆ポリマー層と基材ポリマーとの界面相互作用について検討した。

第2章 既往の研究

本章においては、ポリマー複合系の融液レオロジー特性と混合構造についての既往の研究およびその基盤となる単一ポリマー融液系の粘弾性と分子構造に関する研究について述べ、未解決の問題点を指摘するとともに、本研究の位置付けとその意義を明らかにした。

第3章 共通モノマー単位を有するポリマーブレンド系の融液流動特性

本章においては、ポリエチレンとエチレン-酢酸ビニル共重合体とのマクロ均一混合系およびポリスチレンとスチレン-メタクリル酸共重合体あるいはその金属塩との混合系を対象とした。各混合系について融液粘度とずり速度依存性および温度依存性を検討し、さらに融液混合構造の解明を試みた。

(1) 融液レオロジー特性

ポリエチレンとエチレン-酢酸ビニル共重合体との混合系において、著しく粘度が増大し、混合組成に対して2つの極大を示すなど、従来の相溶均一混合系や非相溶相分離系では見られなかった特異な挙動を示すことを見出した。さらにこの混合系では、第1ニュートン領域から非ニュートン流動への移行が低ずり速度側に移ることや、粘度および時間-温度重ね合わせの移動係数に対するAndradeプロットが直線から外れ折れ曲がることが判明した。これらの挙動から、この混合系では従来の均一混合モデルや相分離分散モデルとは異なる混合構造を取り、混合組成や温度などにより変化することを推察した。

ポリスチレンとスチレン-メタクリル酸共重合体の混合系でも同様なレオロジー挙動を示す。しかし、ポリスチレンとスチレン-メタクリル酸共重合体の金属塩(スチレン系イオノマー)との混合系においては、低ずり速度において急激に粘度が増大し降伏値の存在を示す挙動が見られる。この挙動は通常のポリマー融液系では認められない極めて特異な挙動であり、イオノマー中の2価の金属イオンによるカルボキシル基間のイオン橋かけが強く影響しているためと考えられる。

(2) 融液混合構造

混合構造の解明手段としては、電子顕微鏡による直接的観測が最も有力であるが、ポリマーの融液混合系に対しては装置的に困難であり、実測例の報告はない。そのため、数種の間接的な測定法を用い、それらの結果から総合的に検討した。

降伏値をもたない混合融液系の粘度のずり速度依存性は、次の粘度式に従うことが確かめられた。

$$\eta_0/\eta = 1 + (\alpha\dot{\gamma})^m \quad (1)$$

但し η_0 は零ずり粘度、 η はずり速度 $\dot{\gamma}$ における見かけ粘度、 α 、 m はパラメータである。

ここで係数 α は、ホモポリマー溶液のBueche理論での分子量に関する特性緩和時間に相当する値であり、混合融液では分子からみ合い構造などが関与する見かけの流動単位の大きさを示すものとする。前述の粘度の極大を示した混合試料で α が大きな値を示すことから、大きな見かけの流動単位を形成していることが推測される。さらにこの混合試料融液で光散乱強度が強く現われることから、見かけの流動単位を増大させる高次構造の存在が考えられる。一方、熱解析においてポリ

エチレンの融解ピーク温度がエチレン-酢酸ビニル共重合体の混合により低温側に移行すること、および動的力学分散測定での主分散が混合試料で両成分と異なる位置に移行することが判明した。この結果は両試料ポリマーの共通セグメント部での部分相溶を示唆するものである。さらにこの混合系の固体試料の電子顕微鏡写真において、両相の境界が不明確で互いに入り組んだ構造が認められ、上述の部分相溶を裏付けるものと見られる。

以上の結果を総合して、ポリエチレンとエチレン-酢酸ビニル共重合体との混合系の例について、図1に模式図で示したように、共通なエチレンセグメント部での部分相溶により形成されたドメイン相が、酢酸ビニルセグメントの凝集相によって連結される形となり、その結果見かけの流動単位が広範に及んで大きなものとなることが推察される。さらに、ポリスチレンとスチレン-メタクリル酸共重合体の金属塩との混合系においては、図1の模式図において、共通なスチレンセグメントでの部分相溶によるドメイン相を、2価の金属イオンでイオン橋かけしたカルボキシル基の凝集相で連結する形の高次構造をとることが考えられる。これらの混合モデルにより、上述の特異な融液レオロジー特性を定性的に説明することが可能である。

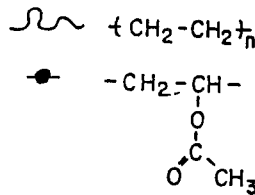
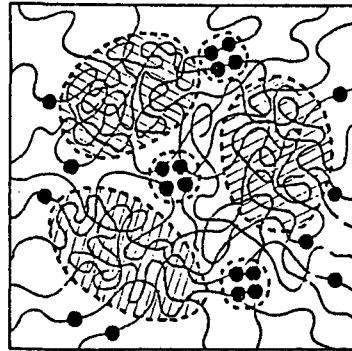


図1 ポリエチレンとエチレン-酢酸ビニル共重合体との融液混合構造の模式図

第4章 ポリマー積層複合系の融液流動特性

本章においては、共押出成形工程での成層圧力流れにおける両成分の粘度差に起因する成層形状・寸法変化の解明を試み、さらに第3章での知見を基にして、積層界面の接着性の改良について検討した。

平行平板間での粘性の異なる2種の流体の圧力流れでは、等速流量条件下において、高粘度成分層の中が広くなり、低粘度成分層が狭まる傾向を示す。この場合の両成分の粘度比と層巾比はニュートン流体では等しくなることを示し、べき法則流体では粘度比の増加による層巾比の増大が著しくなることを明らかにした。一方、流動モデルにより両成分の粘度比、非ニュートン性の差異と層巾比との関係を示す計算式を求め、実測値と合うことを確かめた。したがって、これらの計算式により成層圧力流れにおける層寸法変化を予測することが可能となり、成層共押出成形での寸法設計などにおいて有用である。

つぎに、ポリエチレンとエチレン-酢酸ビニル共重合体との積層系の層界面においても、第3章で明らかにした共通セグメントを通しての分子間相互作用が大きく認められ、界面接着性を示すことを明らかにした。

この結果から、非相溶性の異種ポリマー積層系の界面接着性向上のための手段として、両ポリマ

ーと同じモノマー単位から成る共重合体による界面処理の有効性を示した。

第5章 表面処理粒子充填系の融液流動特性

本章においては、充填材粒子に対する種々の表面処理を施し、意図的に基材ポリマーとの界面相互作用の強さを変えて融液レオロジー特性に及ぼす影響を明らかにするとともに、流動構造について検討を加えた。

第4章で得た知見に基づいて、基材ポリマーと共通なモノマー単位を有する共重合体により充填粒子の物理的な含浸コーティング処理を行った結果、基材との界面相互作用が強まりカップリング効果が認められた。しかしこの場合、2次結合力だけによる相互作用であるため、ずり応力の増大により付着共重合体層の破壊が生じ、カップリング効果が減少することが判明した。そこで、充填材粒子の化学反応による表面改質、重合法による表面カプセル化あるいは界面橋かけ処理などにより、界面に主原子価結合を導入することによって、粘度増大が著しくなり、ずり応力による減少も少なく、優れたカップリング効果を示すことが確かめられた。

これらの表面処理粒子の充填系融液の流動においては、基材ポリマーとの界面での相互作用が強固であるため、その表面に基材ポリマーの不動層が形成され、見かけの粒子体積が増加し、そのために大巾な粘度増大を示すものと推測された。

このような充填粒子の表面処理による基材ポリマーとの界面相互作用の増大に伴って、充填複合材の製品特性に対する強化効率の向上が大きく認められることを示した。

第6章 結 論

本章においては、各章を総括して本論文の結論を示し、今後の問題点を提起した。

審査結果の要旨

近年、高分子複合材料は新しい性能を有する材料として、広範な分野で重要視されている。これらの複合材の最も基本的な要因は、素材高分子間の相互作用の強さであり、その相互作用と融液流動挙動および融液混合構造との関係の解明が極めて重要である。しかしながら、従来の研究では複合個体の構造と実用特性とに主眼が置かれており、それを左右する融液系に対する系統的な研究は少ない。

本研究は、複合化の手段として最も基本的なポリマーブレンド系、ポリマー積層系、ポリマー充填系において、成分ポリマー間の相互作用を変化させて融液粘弾性および融液複合構造との関係を解明することを目的としたものであり、全編6章よりなっている。

第1章は緒論であり、第2章では既往の研究に対し本研究の立場と意義を明らかにしている。

第3章では、共通な単量体を有するホモポリマーと共重合体あるいはその金属塩とのブレンド系について、融液流動特性とその融液混合構造を検討し、著しい粘度増大や降伏値の出現など、従来の相溶均一混合系や非相溶相分離分散系の融液では認められていない異常挙動の発生を明らかにしている。次で融液流動特性のずり速度依存性を示す粘度式を検討し、そのパラメータから融液混合構造の推察を試みている。さらに混合構造に関係する多方面からの測定手段を駆使して、混合融液での共通セグメント間の部分相溶によるドメイン形成に基づく高次構造の存在を予測し、新たな融液混合モデルを提案している。

第4章は、ポリマー積層複合系の成層流動挙動と界面接着性について検討したものであり、平行平板間成層圧力流れにおいて両成分流体の粘度および非ニュートン性の差異に起因する両層の巾比の変化を実験的に明らかにしている。

またこれを予測するための流動モデルによる計算式の導出を行い、更に、積層融液および積層固体の界面において、層成分ポリマーと共通な単量体を有する共重合体との間の界面相互作用を確かめ、非相溶ポリマー積層系の界面接着性改良への応用の有効性を明らかにしている。

第5章は、ポリマー充填系において、充填材に対する基材ポリマーの界面相互作用について論じ、融液流動挙動ならびに製品特性との関連に就き検討したものである。さらに主原子価結合による界面相互作用の強化に伴い複合効果が向上することを確認し、また不動溶媒効果による粘度増大についても言及し、成形加工上の対策を論じている。

第6章は本論文の結論である。

以上要するに本論文は、高分子複合化に係わる基本的な問題を解明し、複合素材の組合せの可能性の拡大と性能向上を図るための指針を与えたものであり、高分子工学並びに材料化学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。