

論文の内容の要旨

氏名：朱 睿

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：Preparation of Novel Nanometer-Dispersed Semicrystalline/Amorphous Polymer Composites using Supercritical Carbon Dioxide

(超臨界二酸化炭素を用いた新規半結晶性/非晶性高分子ナノコンポジットの調製)

近年、コストパフォーマンスに優れた汎用ポリマーの開発だけでなく、地球環境保全、省エネルギーおよび省資源の観点から、工業的にきわめて有用なポリマーのブレンド技術が再び注目されている。2種類以上のポリマーを分子レベルで複合化できるならば、各成分ポリマーの物性を超える材料になる可能性がある。しかし、一般に異種ポリマー間の反発のため、ポリマーブレンドで相溶化することは熱力学的に難しく、マクロ相分離が起こり μm オーダーの海島構造を形成し、良好な力学特性を発現できない。また、ポリマーブレンドの工業プロセスである熔融コンパウンド法はエネルギーを大量に消費することから、代替技術の開発が求められている。本研究は、気体の拡散性と液体の溶解性を持つ超臨界二酸化炭素(scCO_2)を用いた *in-situ* 重合法を利用して、通常混ざり合わずマクロ相分離構造を形成する半結晶性/非晶性高分子のナノコンポジットの調製を目的とした。また、バルク特性と表面特性をコントロールするために、ナノコンポジットでの各成分組成は初期圧力、重合時間および含浸温度などの実験パラメータ依存性を研究した。本論文は全7章より構成されており、各章の概要を以下に述べる。

第1章 緒論

本研究の背景、研究目的および本研究の位置づけを明確にした。

第2章 実験の部

本研究で用いた試薬、反応装置について述べた。 scCO_2 を用いた *in-situ* 重合法を詳細に解析した。また、分析装置と測定条件を詳しく述べた。

第3章 scCO_2 を用いたポリプロピレン/ポリメタクリル酸メチル(iPP/PMMA)ナノコンポジットの調製

本章では、 scCO_2 を利用して iPP/PMMA ナノコンポジットを調製し、iPP/PMMA ナノコンポジットのマイクロ構造、結晶化度、および機械特性を詳細に記述した。iPP/PMMA ナノコンポジットは PMMA 重量増加率 0~109wt%で調製した。マイクロ構造の解析結果に基づいて iPP/PMMA ナノコンポジットの生成機構は2ステージを含む。ステージ1では、 scCO_2 に溶解したモノマーと開始剤が scCO_2 の優れた流動によって iPP 基質の板状(ラメラ)結晶間の非晶領域に含浸する。ステージ2では、重合温度(開始剤の分解温度)に達した後、iPP 基質のラメラ間の非晶領域でモノマーの *in-situ* ラジカル重合が起こる。基質内でのモノマーの重合(消失)により PMMA が生成すると、iPP 基質内外でのモノマーの分配平衡が崩れる。この結果、分配平衡を保つために、基質外に大量に存在するモノマーは基質内に連続的に含浸され重合が続き、iPP に PMMA がナノメートルレベルで効果的にブレンドされる。iPP のラメラ間の非晶領域で生成する PMMA が iPP の結晶化度、結晶融解エンタルピーおよび結晶融解ピークのトップ温度に影響を与えないことを示したが、iPP ラメラ結晶のスタックが崩壊したため、iPP 結晶融解の開始温度が低下した。また、iPP/PMMA ナノコンポジットは機械物性面で特異な性質を示し、1~2割程度の降伏応力および破断応力の増加が観察された。一方、PMMA の性質が強く反映されることで、破断伸びは大きく低下した。これらの機械物性は PMMA の重量増加率によって制御可能である。

第4章 scCO_2 を用いた iPP/PMMA ナノコンポジットの熱安定性

第3章で scCO_2 を用いて調製した iPP/PMMA ナノコンポジットは、両方のポリマーが強制的に混合された状態にあり、熱平衡状態にはないと考えられ、成形加工時や実使用時のマイクロ構造の熱安定性が問題にな

る。そこで本章では、iPP/PMMA ナノコンポジット中の iPP の非晶鎖と PMMA 鎖が運動できる各ポリマーのガラス転移温度以上の 140°C、および iPP の結晶が融解し、各ポリマー鎖が熔融状態で運動できる 190°C の二点でアニーリング処理し、熱安定性について記述した。140°C でアニーリング処理した場合、PMMA が核剤として働き、iPP の結晶成長を促進したが、ナノコンポジットのマイクロ構造と特異な機械物性は保持された。190°C でアニーリング処理すると、iPP が融解する際に PMMA が iPP の非晶領域から拡散移動し、その後ラメラが再結晶化する際に、結晶領域から PMMA が排除されることでナノコンポジットがマクロ相分離し、機械物性が低下することを明らかにした。

第5章 scCO₂を用いた線状低密度ポリエチレン/ポリメタクリル酸メチル (LLDPE/PMMA) 疑似相互貫入高分子網目 (PIPNs) の調製

本章では、scCO₂を利用して LLDPE/PMMA の PIPNs を調製した。“PIPNs”とは LLDPE/PMMA ブレンド中に化学架橋点を全く持たないにも拘わらず相互貫入高分子網目 (IPNs) 的物性を示す IPNs を指す。LLDPE/PMMA ナノコンポジットは PMMA 重量増加率 0~450 wt% で調製した。PMMA は、第3章で記述した iPP の場合と同様に、LLDPE の非晶領域で生成しており、PMMA と LLDPE は nm レベルでブレンドされた。また、PMMA の増加は、LLDPE の結晶化度および結晶型に全く影響を与えなかった。PIPNs は、PMMA の重量増加率のコントロールによって、一つの連続相である LLDPE 基質と生成した非晶性 PMMA のもう一つの連続相が複雑に絡み合い共連続構造を形成したと推論した。また、生成した PMMA と LLDPE 基質がある程度熱力学的に混和され、LLDPE の結晶融解温度 (T_m) より高い温度でアニーリングされても、PMMA が拡散移動せず、マイクロ構造は容易に崩壊しない。さらに、PIPNs は LLDPE の T_m より高い温度で高い貯蔵弾性率を保持することが示された。この貯蔵弾性率は、第3章と同様にして、PMMA の重量増加率によってコントロールすることができる。

第6章 scCO₂を用いた表面疎水性を有する線状低密度ポリエチレン/ポリジメチルシロキサン (LLDPE/PDMS) ナノコンポジットの調製

本章では、scCO₂を利用して表面疎水性を有する LLDPE/PDMS ナノコンポジットを調製した。LLDPE/PDMS ナノコンポジットは PDMS 重量増加率 0~9wt% で調製した。PDMS は、第3章と第5章で記述した iPP の場合と同様に、LLDPE の非晶領域で生成しており、PDMS と LLDPE は nm レベルでブレンドされた。また、PDMS の増加は、LLDPE の結晶化度および結晶型に全く影響を与えなかった。X線光電子分光スペクトル (XPS)、減衰全反射フーリエ変換赤外線分光スペクトル (ATR-FTIR) および走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X線分析 (SEM-EDX) によって、LLDPE/PDMS ナノコンポジットの表面分析と PDMS が LLDPE 基質に存在する深さ分析を行った。2.9wt% のナノコンポジットでは、PDMS が LLDPE 基質の表面付近にしか存在しないことに対して、9.0wt% のナノコンポジットでは、PDMS が LLDPE 基質の全体に均一に存在している。LLDPE/PDMS ナノコンポジットの水の静的接触角は PDMS 含量が少量にかかわらず LLDPE の 94° に対して 105° までに向上した。また、PDMS を複合化することによって、LLDPE 基質よりヤング率、破断応力、破断歪みなどの機械物性が低下し、ナノコンポジットが柔らかくなっていることが明らかになった。

第7章 総括

以上、本論文では、scCO₂を用いた *in-situ* 重合法を利用し、iPP/PMMA、LLDPE/PMMA、LLDPE/PDMS 三種類の新規ナノコンポジットを調製し、これらのマイクロ構造、バルクおよび表面特性を明らかにした。また、これらの特性とナノコンポジットの各成分組成、初期圧力などの実験パラメータの関係を解析し、ナノコンポジット性質の最適化ができることを示した。さらに、ナノコンポジットの熱安定性を評価し、疑似相互貫入高分子網目の形成メカニズムを推論した。これらの結果に基づいて得られた新規ナノコンポジットが特異なマイクロ構造を保持したまま成形加工され、実製品としてマクロ物性を発現する可能性があることを強く示唆した。