

## 論文審査の結果の要旨

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)

審査委員： (主査) 教授 澤 口 孝 志

(副査) 教授 清 水 繁 客員教授 岩 村 秀

客員教授 角 五 正 弘

高分子（ポリマー）は1926年に巨大分子としての概念が確立されて以来、種々の高分子が合成され、豊富な石油資源を利用して現在の高分子工業は巨大産業となっている。ポリマーの代表的な素材であるプラスチックの生産量は汎用材料として2億トンを超えており、体積では既に金属を凌駕し、人類社会にはなくてはならない極めて有用な三大素材の一つになった。21世紀は地球環境保全、省エネルギーおよび省資源の観点から、汎用プラスチックの更なる高性能化が求められている。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ため、コストパフォーマンスが追及される工業界ではポリマーブレンドの技術開発が、古くから試みられてきた。しかし、一般に性質の異なるポリマー間の界面反発のため、分子レベルでブレンドさせることは熱力学的に難しく、結果としてマクロ相分離が起り、 $\mu\text{m}$  オーダーの海島構造を形成する。海島構造コンポジットは現在実用的に広く採用されているが、新たな物性を発現できると期待されているナノコンポジットが注目されている。

本論文の提出者は汎用プラスチックの中でも生産量の約50%を占める半結晶性高分子であるポリオレフィン（ポリエチレンおよびポリプロピレン）に非晶性高分子を分子レベルでブレンドする技術の開発を目指した。本研究では、気体の拡散性と液体の溶解性を併せ持つ超臨界二酸化炭素( $\text{scCO}_2$ )を利用した *in-situ* 重合法によって、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複合体（ナノコンポジット）を調製することを目的とした。ポリオレフィンは、観測する空間スケールにより、階層構造を有することが知られている。提出者が目指すナノ複合体は、数十ナノメートルスケール（メゾスケール）の結晶領域と非晶領域が交互に積み重なった長周期ラメラ構造の非晶領域に、 $\text{scCO}_2$  の特性を利用して非晶性高分子を分子レベルでブレンドした、通常ブレンド法ではつくれない非晶高分子鎖同士がメゾスケールで相溶化し連続した2相が互いに絡み合った極めて特異なナノコンポジットである。

本論文は全7章で構成されており、各章の内容と評価は以下のとおりである。

「第1章 緒論」では、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ている。

「第2章 実験の部」では、本研究で用いた試薬、反応装置および実験手順について述べており、 $\text{scCO}_2$  を用いた *in-situ* 重合法の特徴を詳細に解析している。また、メゾスケールの構造を解析するための分析装置と測定条件を詳しく述べている。

「第3章  $\text{scCO}_2$  を用いたイソタクチックポリプロピレン/ポリメタクリル酸メチル(iPP/PMMA)ナノコンポジットの調製」では、 $\text{scCO}_2$  を利用して調製した iPP/PMMA ナノコンポジットのメゾスケールの構造、およびバルクの結晶化度および機械特性を詳細に記述している。iPP/PMMA ナノコンポジットは iPP 基質に MMA モノマーが含浸し基質内部でラジカル重合することによって PMMA が生成して得られる。iPP 基質の重量に対する生成 PMMA による重量増加率が重合条件によって 0~109wt% で調製された。マイクロ構造の解析結果に基づいて iPP/PMMA ナノコンポジットは2ステージを経て生成する機構を提案している。つまり、ステージ1では、 $\text{scCO}_2$  に溶解したモノマーと開始剤が iPP 基質の球晶間、フィブリル間のみならずラメラ間の非晶領域に浸透する。ステージ2では、重合温度（開始剤の分解温度）に達した後、*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）により非晶性 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ので、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浸透し重合が連続的に起り、一つの連続相である iPP に PMMA が効果的にブレンドされる。この結果、iPP のラメラ間の非晶領域で生成する PMMA は 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が、iPP 板状（ラメラ）結晶のスタックが崩壊するため、iPP

結晶融解の開始温度が低下すること、バルク物性としての機械特性において、PMMAが増加するとともに降伏応力および破断応力が1~2割程度増加すること、およびPMMAがさらに増加すると力学特性はPMMAの性質に支配されることを明らかにしている。これらの結果は、本研究の最終目標が達成可能であることを示唆していると考えられる。

「第4章 scCO<sub>2</sub>を用いた iPP/PMMA ナノコンポジットの熱安定性」において、提出者は、第3章で調製した iPP/PMMA ナノコンポジットが、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、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ことを指摘した。そこで、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、各ポリマー鎖が溶融状態で運動できる 190°C でそれぞれアニーリング処理し、熱安定性について調査している。その結果、140°C の場合、iPP の結晶成長が促進されるが、マイクロ構造と機械物性は保持した。一方、190°C の場合、iPP の結晶が融解する際に PMMA が iPP の非晶領域から拡散移動するため、ナノコンポジットはマクロ相分離した状態で再結晶化し機械物性が低下することを明らかにした。実用化の観点から重要な指摘と判断される。

「第5章 scCO<sub>2</sub>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」では、最終目標である scCO<sub>2</sub> を利用した LLDPE/PMMA の PIPNS の調製について詳述している。“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。ナノコンポジットは PMMA 重量増加率 0~450wt% で調製できるが、そのメゾスケールの構造およびバルク物性は、第3章で記述した iPP の場合とほぼ同様であった。PMMA の重量増加率とともに、一つの連続相である LLDPE 基質中のラメラ構造間、フィブリル間および球晶間で生成した超高分子量 PMMA のもう一つの連続相が複雑に絡み合いによって共連続構造を形成し、重量増加率 328wt% では LLDPE の結晶融解温度より高い温度でアニーリングしても PMMA が拡散移動せず、マイクロ構造は容易に崩壊しないだけでなく、高い貯蔵弾性率を保持することを明らかにした。しかしながら、重量増加率 450wt% では、絡み合いを十分に形成した PMMA 自身の貯蔵弾性率の温度依存性と一致し、scCO<sub>2</sub>ブレンドの特徴を保持できない。このように scCO<sub>2</sub>ブレンド法における調製条件を制御することによって最終目標である PIPNS の創製が可能であることを示した点は高く評価される。

「第6章 scCO<sub>2</sub>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」において、提出者は scCO<sub>2</sub> 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について記述した。LLDPE/PDMS ナノコンポジットは PDMS 重量増加率 0~9wt% で調製でき、そのメゾスケールの構造およびバルク物性は、第3章と第5章と同様な結果であることを明らかにした。また、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、ナノコンポジットの表面解析と LLDPE 基質中に存在する PDMS の深さ解析を行った結果、重量増加率 2.86wt% 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、8.97wt% では、PDMS が LLDPE 基質の全体に均一に存在していることを明らかにした。さらに、コンポジットの水の静的接触角は PDMS が少量にもかかわらず LLDPE の 94°に対して 105°までに向上しただけでなく、PDMS をブレンドすることによって、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を明らかにした。これらの結果は、scCO<sub>2</sub>を用いて調製したナノ複合体の表面からバルクの特性を連続的に改良できることを明示した好例である。

「第7章 総括」において、提出者は、本論文で scCO<sub>2</sub>を用いた *in-situ* 重合法を利用した iPP/PMMA, LLDPE/PMMA, および LLDPE/PDMS 三種類の新規ナノコンポジットを調製し、これらのメゾスケールの構造を精細に解析し、マイクロ構造、バルクおよび表面特性をまとめた。また、これらの特性とナノコンポジットの調製条件を精細に解析し、ナノコンポジットの性質を最適化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することにより、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を強く示唆した。

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、またはその他の高度な専門的業務に従事するのに必要な能力およびその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士(工学)の学位を授与されるに値するものと認められる。

以上

平成26年2月13日