

ヒライ タカユキ

氏名 平井 隆行
学位の種類 博士（工学）
学位記番号 博第310号
学位授与の日付 2022年3月31日
学位授与の条件 学位規則第4条第2項該当 論文博士
学位論文題目 ポリマーブレンドにおける相構造のマイクロ／ナノスケール制御による自動車用高分子材料の創製
(Development of Automotive Polymer Materials Controlled by Micro/Nano-scale Phase Structure in Polymer Blends)

論文審査委員 主査 教授 永田 謙二
教授 猪股 克弘
准教授 山本 勝宏
特任教員 岡本 正巳
(豊田工業大学)

論文内容の要旨

自動車の製造および利用における二酸化炭素排出量の削減は世界的な課題であり、この課題に対するアプローチの一つとして、ポリマーによる自動車部品の金属代替が挙げられる。ポリマーは金属材料と比較して軽量であるため、自動車部品におけるポリマー比率を高めることで車両重量低減による燃費向上が期待される。無機繊維とポリマーから成る繊維強化複合材料は、無機材料の高い力学物性とポリマーの軽量性を兼ね備えた材料であり、これまで困難であった構造材料の金属代替が期待される。現在普及している繊維強化複合材料の多くは熱硬化性樹脂をマトリックスとするものであるが、自動車に応用するためにはリサイクルが可能な熱可塑性樹脂を用いた繊維強化複合材料の作製が求められる。ポリアミド6は無機繊維との接着性に優れるため、熱可塑性複合材料のマトリックスとして期待されるが、吸水に伴うガラス転移温度の低下が欠点である。また、透明性を有する複合材料は、無機ガラスに代替して自動車のウィンドウに用いることで、車両の軽量化だけでなく熱伝導抑制による冷暖房効率の向上が期待されるが、複合材料は繊維とポリマー間の屈折率差に起因する光散乱が生じるため通常は不透明となる。

本論文では繊維強化複合材料の普及を妨げるこれらの問題に対して、ポリマーブレンド作製による物性改質を行った。

ポリマーブレンドは非相溶系ポリマーブレンド、相溶系ポリマーブレンドおよび反応系ポリマーブレンドに大別することができ、それぞれ異なったスケールの相構造を有する。そのため、これらのポリマーブレンド作製による物性改質効果もそれぞれ異なる。非相溶系ポリマーブレンドにおいては、異種ポリマーがマイクロスケールの相分離構造を示すため、ポリマーブレンド中においても各ポリマーはそれぞれの特徴を保持する。相溶系ポリマーブレンド中では、異種ポリマーはナノスケールで混合し、分子鎖間に相互作用が生じるため、ガラス転移温度のシフトなど、非相溶系ポリマーブレンドでは観察されない物性変化が生じる。反応系ポリマーブレンドでは混練中にコポリマーが生成するため、反応相容化や結晶化の抑制などが観察される。

本論文では、ポリマーブレンドにおけるこれらの多様な相構造に着目し、繊維強化複合材料の物性向上に取り組んだ。はじめに、炭素繊維強化ポリアミド6の耐湿熱性を向上するため、相溶系ポリマーブレンドの作製によるガラス転移温度の向上を検討した。ポリアミド6とノボラック型フェノール樹脂から成るポリマーブレンドは高い相溶性を示し、低吸水性と高いガラス転移温度を示した。さらに、ノボラック型フェノール樹脂として高分子量のものを用いることで、吸水状態でもガラス転移温度が室温以上となるポリマーブレンドが得られた。このポリマーブレンドにさらに非相溶な成分としてポリエチレンテレフタレートを混合した3元系ポリマーブレンドは、高温下における弾性率がポリエチレンテレフタレートによって向上し、優れた耐湿熱性を示した。この3元系ポリマーブレンドは極性官能基を有するポリマーから構成されているため、炭素繊維との接着性にも優れ、炭素繊維強化樹脂のマトリックスとして用いることで、高温高湿環境下でも高い弾性率を示す炭素繊維強化樹脂の作製に成功した。

続いて、相溶系ポリマーブレンドの高い透明性に着目し、透明なガラス繊維複合材料の作製に取り組んだ。ポリアミド6とポリメタキシレンアジパミドは相溶性が高く、熔融状態で高い透明性を示すが、その後の結晶化に伴い白濁する。そこで、混練中の交換反応に伴うコポリマー生成を利用して結晶化による不透明化を抑制した。このポリマーブレンドは組成比の調整によって屈折率を制御することが可能であり、ガラス繊維との屈折率整合の結果、透明性と力学物性に優れたガラス繊維複合材料の作製に成功した。

本論文では、これらの研究によって得られた知見を拡張し、ポリマーブレンド作製を利用した新たな自動車材料創出の可能性についても述べた。非相溶系ポリマーブレンドの結晶化挙動を詳しく解析した結果、相分離構造を利用することで、射出成形の生産サイクルの向上ができることを明らかにしたほか、耐熱性および力学物性に優れた新規の相溶系バイオベースポリマーブレンドの作製に成功した。

以上の成果から、ポリマーブレンドにおける相構造制御によって、ポリマーおよび複合材料の普及に貢献する多様な物性改質が達成されることを示した。

論文審査結果の要旨

本論文は、炭素繊維強化ポリアミド 6 の高温高湿環境下における力学物性の改善とガラス繊維強化樹脂の透明化を目的とした、ポリマーブレンドの相構造制御による新規ポリマーマトリックスの創製に関する研究成果をまとめたものである。各章は、以下のように要約される。

第1章は序論で、本研究の研究背景として、自動車産業における地球温暖化および大気汚染を解決するアプローチの1つである車両の軽量化技術について概説した。はじめに、無機材料の高い力学物性とポリマーの軽量性を併せ持ち、軽量材料として注目される複合材料を一般自動車に適用するための課題を示し、続いて、ポリマーブレンド作製による物性改質の特徴と従来研究について述べるとともに、ポリマーブレンドが発現するマイクロスケールからナノスケールまでの相構造を制御した繊維強化樹脂の物性改質及び新規ポリマー材料の開発指針を述べた。

第2章では、分子鎖間に働く強い相互作用によるポリアミド6 (PA6) の吸水率低下とガラス転移温度の向上が得られる相溶系ポリマーブレンドの作製に関する成果を述べている。PA6と分子量の異なるノボラック型フェノール樹脂 (PN) から成る相溶系ポリマーブレンドを検討した結果、高分子量のPNとの混合により、PA6のガラス転移温度は大きく改善し、吸水状態においても室温以上のガラス転移温度を示すポリマーブレンドとして得られることを示した。

第3章では、第2章の相溶系ポリマーブレンドの高温下における剛性を向上させるため、相溶系ポリマーブレンドと非相溶系ポリマーブレンドを組み合わせた新しい材料設計に基づくポリマーブレンドを提案した。PA6とPNから成るポリマーブレンドに、非相溶な成分であるポリエチレンテレフタレート (PET) を混合した3元系ポリマーブレンドを作製し、PA6の耐湿熱性の向上について検討した。この3元系ポリマーブレンドは、相溶成分と非相溶成分それぞれの物性改質効果により、優れた耐湿熱性を示すことを明らかにした。

第4章では、炭素繊維強化樹脂のマトリックスとして、第3章で提案した3元系ポリマーブレンドの適用可能性、すなわち炭素繊維との接着性、耐湿熱性および成形性について検討した。その結果、3元系ポリマーブレンドは炭素繊維との優れた接着性を示し、さらに得られた炭素繊維強化複合材料は湿熱環境下における高い力学物性と、高い流動性を示すことを明らかにした。

第5章では、第3章の非相溶成分をガラス転移温度の高いポリカーボネート (PC) に替えたPA6/PC/PNの3元系ポリマーブレンドの作製を検討した。この3元系ポリマーブレンド中で、PNがPA6/PCの反応系ポリマーブレンドにおける反応触媒として作用することを見出し、PNが1wt%程度の混合量であっても相容化が促進され、高温下においても優れた力学物性を示す3元系ポリマーブレンドの作製に成功した。

第6章では、相溶系ポリマーブレンドの特徴である透明性に着目し、ポリマーブレンドをマトリックスとする透明複合材料の作製について検討した。透明なポリマーブレンドを得るために相分離及び結晶化の抑制が必要となるが、相分離に対し相溶系ポリマーブレンドの探索と同時に、結晶化に対し混練プロセスにおける交換反応を利用した結晶化抑制により、透明なポリマーブレンドの作製を試みた。PA6とポリメタキシレンアジパミド (MXD6) は、熔融状態で相溶し、混練プロセス中の交換反応により両成分の結晶成長を抑制できることが分かった。特に、十分に混練したPA6/MXD6のポリマーブレンドは高い透明性を示しただけでなく、組成比の最適化によってガラス繊維との屈折率を合わせることも可能であり、高い透明性と力学物性を併せ持つガラス繊維複合材料を作製することに成功した。

第7章と第8章では、第2章から第6章までの研究から着想した新たな物性改質指針の提案と、新規ポリマーブレンドの作製について述べている。第7章では、第3章で扱ったPA6とPETから成る非相溶系ポリマーブレンドの結晶化挙動を詳細に解析し、射出成形における生産サイクルが非相溶系ポリマーブレンドの形成する相分離構造により改善できる可能性を示した。第8章では、第2章の相溶系ポリマーブレンドから着想した高耐熱バイオベースポリマーブレンドの作製について、ともに植物から合成されるポリアミド 11 (PA11) とポリビニルカテコール (PVCa) から成る2元系ポリマーブレンドが、PA11/PVCa間の強い分子鎖間相互作用により相溶し、高い耐熱性と力学物性を示すことを明らかにした。

第9章は総括であり、本研究成果をまとめた。

以上、本論文では、ポリマーブレンドにおけるマイクロスケールからナノスケールの相構造を制御することにより、軽量材料として注目される繊維強化複合材料の適用範囲拡大に貢献できる物性改質と無機ガラス代替につながる透明化が達成され、射出成形サイクルの向上やバイオベースポリマーの適用範囲拡大など、自動車産業におけるポリマー材料の開発にとって重要な知見も併せて得られた。これらの成果は、ポリマーブレンドが既存のポリマーを物理的に混合する簡便な手法でありながら、その組成比に加え、相構造を利用することで、様々な物性を発現できることを示した。これらは、7編の有審査論文 (すべて第1著者) としてまとめられている。よって、本論文は、学位論文として十分価値があるものと認められる。