

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

2022 年

平井 隆行

目次

第 1 章 序論	1
1.1 背景.....	1
1.2 ポリマーブレンドの各相構造の特徴と従来研究.....	4
1.3 本論文の目的.....	8
1.4 本論文の構成.....	8
1.5 参考文献.....	9
第 2 章 分子鎖間相互作用を利用したポリアミド 6 の耐湿性向上	13
2.1 本章の位置づけ.....	13
2.2 緒言.....	13
2.3 実験方法.....	14
2.4 結果と考察.....	16
2.5 結言.....	30
2.6 参考文献.....	30
第 3 章 相溶成分と非相溶成分を混合した 3 元系ポリマーブレンドの作製 によるポリアミド 6 の耐湿熱性向上	32
3.1 本章の位置づけ.....	32
3.2 緒言.....	32
3.3 実験方法.....	34
3.4 結果と考察.....	36
3.5 他の非相溶成分を用いる 3 元系ポリマーブレンドへの応用展開.....	42
3.6 結言.....	44
3.7 参考文献.....	44
第 4 章 3 元系ポリマーブレンドをマトリックスとする耐湿熱性に優れた 炭素繊維強化樹脂の作製	47
4.1 本章の位置づけ.....	47
4.2 緒言.....	47
4.3 実験方法.....	49
4.4 結果と考察.....	52

4.5	結言	63
4.6	参考文献.....	63
第5章 交換反応によるポリアミド6/ポリカーボネートブレンドの相容化と ノボラック型フェノール樹脂による触媒効果		
5.1	本章の位置づけ	66
5.2	緒言	66
5.3	実験方法.....	67
5.4	結果	69
5.5	考察	78
5.6	結言	78
5.7	参考文献.....	79
第6章 ポリマーブレンドをマトリックスとした透明なガラス繊維複合材料 の作製		
6.1	本章の位置づけ	82
6.2	緒言	82
6.3	実験方法.....	84
6.4	結果と考察	87
6.5	結言	96
6.6	参考文献.....	97
第7章 マクロ相分離状態を利用した結晶化温度の向上		
7.1	本章の位置づけ	100
7.2	緒言	100
7.3	実験方法.....	102
7.4	結果と考察	104
7.5	PA6/PET ポリマーブレンドのまとめ.....	113
7.6	一般性の確認.....	113
7.7	結言	116
7.8	参考文献.....	116
第8章 分子鎖間相互作用を利用した植物由来ポリアミドの物性向上		
8.1	本章の位置づけ	119
8.2	緒言	119
8.3	実験方法.....	121

8.4	結果と考察	123
8.5	結言	132
8.6	参考文献	132
第9章	総括	135
研究業績	137
謝辞	139

第1章 序論

1.1 背景

1.1.1 ポリマーによる自動車の軽量化とその課題

地球温暖化などの環境問題に対し、自動車の製造および利用による二酸化炭素排出量の削減は重要な課題である。自動車産業における二酸化炭素排出の抑制に貢献するアプローチは多岐にわたるが、図 1-1 に示す通り、車両重量の軽減は自動車の利用による消費エネルギー削減に有効であり[1]、ポリマーによる金属部品の代替は、車両の軽量化による燃費向上につながる有効なアプローチの一つである。

ポリマーと無機材料から成る複合材料は、無機材料の高い力学物性とポリマーの軽量性を併せ持ち、非強化のポリマーでは困難であった構造部品への適用が可能な材料として注目される。複合材料の中でも特に優れた力学物性を示す炭素繊維強化樹脂は、航空機の素材として広く普及し、機体の大幅な重量低減に貢献している[2]。炭素繊維強化樹脂は一部の競技用車および高級車に採用されているが、生産量が多い一般自動車に用いるためには、従来の熱硬化性樹脂に替わり、マテリアルリサイクルが可能な熱可塑性樹脂をマトリックスとする炭素繊維強化樹脂の開発が必要である[2, 3]。さらに、複合材料の応用範囲を拡大する視点から、複合材料の透明化を実現する技術が求められている[4]。自動車ウィンドウに用いられる無機ガラスを透明複合材料に代替することができれば、軽量化だけでなく車両の断熱性も高まるため、空調効率の向上による燃費向上も期待できる。また、材料製造時に二酸化炭素を排出する石油由来ポリマーに対し、植物から合成可能なバイオベースポリマーは、原料である植物の生育時に大気中の二酸化炭素を固定化するカーボンニュートラルな材料として非常に重要である[5]。バイオベースポリマーの適用範囲を拡大することは、軽量化による走行時の燃費向上だけでなく、部品製造時における二酸化炭素排出の抑制に大きく貢献する。

しかしながら、複合材料およびバイオベースポリマーを自動車部品として実用化する際、各自動車部品に要求される多様な物性を満たす必要がある。例えば、自動車部品の多くは射出成形によって成形されるため、流動性および寸法安定性が重要なパラメータとなり[6]、構造部品に適用する場合には高剛性・耐衝撃性といった高い力学物性が必要となる[7, 8]。これら以外にも、適用する部品ごとに耐熱性、透明性、熱伝導性、電気絶縁性、耐薬品性など多様な物性が要求されるため、単一のポリマーで要求物性を満たすことは難しく、ポリマーの改質および機能化が重要となる。ポリマーの改質および機能化のアプローチとして確立された指針は無く、モノマーの新規合成、ポリマーの新規合成、コポリマー・グラフトポリマーの合成、ポリマーブレンドの作製、無機フィラーの混合および発泡成形など様々な手法がとられている。

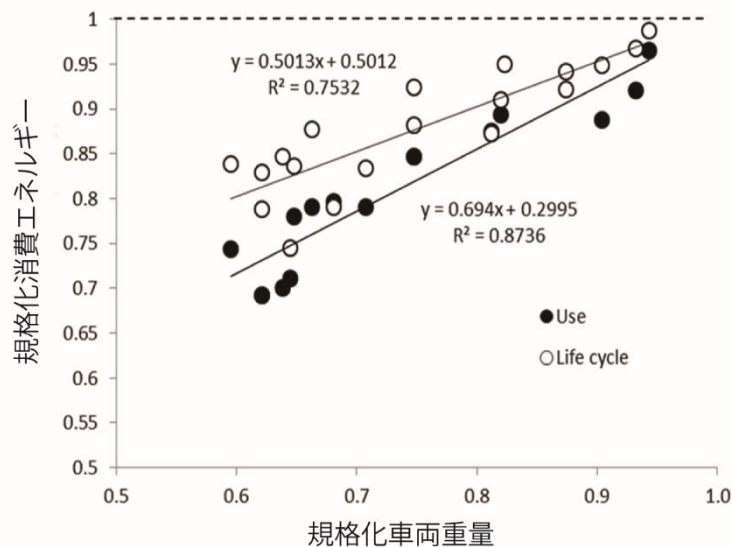


図 1-1. 走行時 (Use) およびライフサイクル (Life cycle) における自動車の車両重量とエネルギー消費量の関係[1]. (出版社の許可を得て転載)

1.1.2 材料改質手法としてのポリマーブレンド作製の特徴

ポリマーブレンドの作製による物性改質は、2種類以上のポリマーを混合し、それぞれの特徴を併せ持った新規ポリマー材料を得ることで達成される。ポリマーブレンドは既存のポリマーを熔融混練することで得られるため、プラントの新設が必要なポリマーの新規合成と比較して、開発および量産化コストの低い物性改質手法である。従って、化学メーカーのみならず、部品メーカーおよび自動車メーカーなどによる参入障壁が低い技術である。その上、熔融混練プロセスは有機溶媒を使用しないため環境負荷が低く、ブレンド組成によって物性を調整したポリマー材料を容易に作製可能である点も工業的に優れた特徴である。

1.1.3 ポリマーブレンドの相分離構造制御

ポリマーブレンドは組成比のみならず、その相構造および分子構造によっても機能付与が可能である。巨大分子であるポリマーは、混合によるエントロピー変化が少ないため、ほとんどの組み合わせにおいて非相溶であり、非相溶系ポリマーブレンドはマクロ相分離構造を形成する (図 1-2a) [9-11]。一方、分子鎖間に発熱的な相互作用があり、混合エンタルピーが負となる組み合わせの場合は、分子鎖スケールで混和する相溶系ポリマーブレンドとなり、非相溶なポリマーブレンドと異なる特徴を示す (図 1-2b)。さらに、特定の官能基を有するポリマーを用いた場合は、混練プロセス中に化学反応が生じる反応系ポリマーブレンドとなり、コポリマー及びグラフトポリマーが生じる (図 1-2c)。化学反応を伴う熔融混練は、特にリアクティブプロセッシングと呼ばれる。

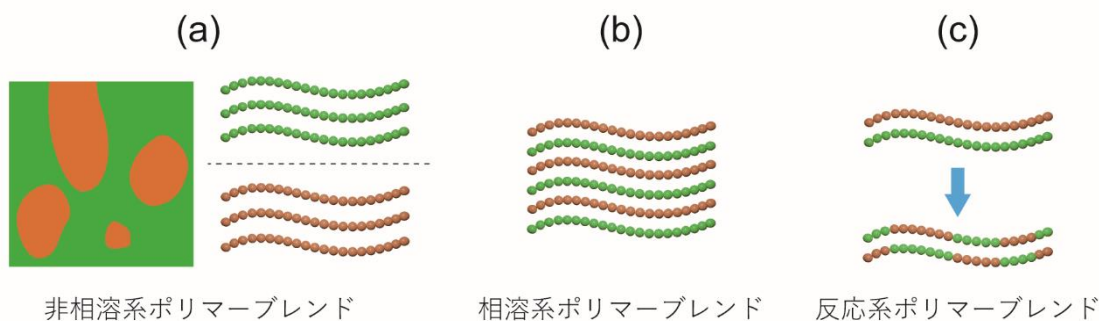


図 1-2. ポリマーブレンドによって得られる相構造および分子構造の例

(a)非相溶系ポリマーブレンドにおけるマクロ相分離構造、(b)相溶系ポリマーブレンドにおける分子鎖スケール混合および(c)反応系ポリマーブレンドにおけるコポリマー生成。

ポリマーブレンドの物性は、ポリマーの組み合わせとその組成比で決定するように思われるが、上述のとおり、ポリマーブレンドは多様な相構造および分子構造を示し、これらを制御することによって様々な物性改質を得ることが可能である。そのため、ポリマーブレンドは多くの研究要素を含んでおり、ポリマーブレンドの研究は現在も盛んに行われている。図 1-3 は、文中に”polymer”を含む文献のうち、”polymer blend”を含む文献数の年代別推移を示した図である。これからも、ポリマーブレンドに関する研究は、現在もポリマー研究の一部を担っていることが分かる。

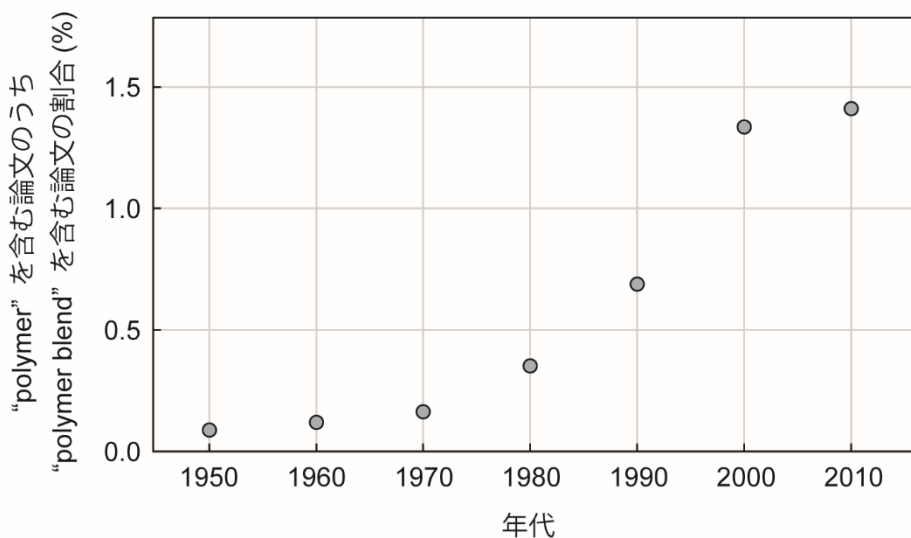


図 1-3. ”polymer”を含む文献のうち”polymer blend”を含む文献数の年代別推移
(データベース：Google Scholar)

1.2 ポリマーブレンドの各相構造の特徴と従来研究

1.2.1 非相溶系ポリマーブレンドの特徴と従来研究

非相溶系ポリマーブレンド中のポリマーは相分離構造を形成し、分子鎖間の相互作用が小さいため、相分離した各ポリマーがそれぞれのホモポリマーと同様に振る舞う。非相溶系ポリマーブレンドは、熱力学的に2つのガラス転移温度を持つことで特徴づけられており、図1-4に示すように、ポリマーブレンドを構成する各ポリマーがそれぞれのガラス転移温度で物性変化を示す。

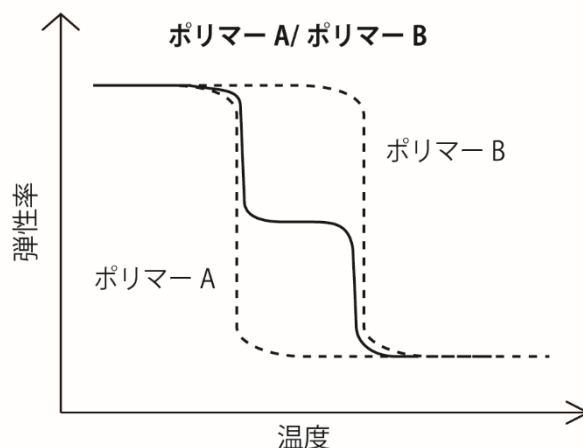


図1-4. ポリマーAとポリマーBから成る非相溶系ポリマーブレンドにおける各ホモポリマーとポリマーブレンドの弾性率温度依存性

非相溶系ポリマーブレンドにおける最も重要な課題は、樹脂-樹脂界面の界面破壊に起因する力学物性の低下を抑制することであり、この課題に対する最も代表的なアプローチは、相容化剤を用いた界面接着性の向上である。一般的に、相分離する両成分と親和性の高い化合物が相容化剤として用いられ、相容化剤の添加により界面が安定化し、結果として相分離構造の微細化および力学物性の向上が得られる。ポリマーブレンドを構成するそれぞれのポリマーと親和性の高いセグメントを共有結合したブロック共重合体は相容化剤として作用する代表的な化合物である。Thomasらは、ポリメチルメタクリレート (PMMA) とポリスチレン (PSt) の非相溶系ポリマーブレンドに対し、モル比が 50:50 である PMMA と PSt のブロックコポリマーによる相容化を報告した[12]。Matyjaszewskiらも同様のアプローチで、ポリエチレン (PE) と PMMA の非相溶系ポリマーブレンドを PE と PMMA のブロックコポリマーで相容化した[13]。Jiらは、低分子量のポリエチレングリコール(PEG)

とポリブチレンアジペートテレフタレート (PBAT) が高い相溶性を示すことに着目し、ポリ乳酸 (PLA) と PBAT の非相溶系ポリマーブレンドに対して PLA-PEG-PLA のトリブロックコポリマーを相容化剤として用いた[14]。両親媒性の無機物が相容化剤として作用することも報告されており、Wu らはカルボン酸で修飾した多層カーボンナノチューブがポリカプロラク톤および PLA と両親媒性を示し、これらのポリマーブレンドの相分離界面に偏析することで相容化剤として働くことを示した[15]。

非相溶系ポリマーブレンドが示す相構造のうち、2種のポリマーが共に連続相を成す共連続構造は、それぞれのポリマーの特徴が十分に発揮される構造として知られており、高度な相構造制御によって共連続構造を形成した研究が報告されている。Pernot らは、ポリアミド6 (PA6) と PE の非相溶系ポリマーブレンドに対し、PE と PA6 のグラフトコポリマーを相容化剤として用いることで、共連続構造を有するポリマーブレンドが得られることを示した[16]。小林らは、ポリブチレンテレフタレート (PBT) とポリカーボネート (PC) の非相溶系ポリマーブレンドが成形加工プロセス中の高せん断下において相溶し、せん断速度が低下すると再び 2 相系となることを利用し、スピノーダル分解によって得られる構造を固化することで共連続構造を有するポリマーブレンドを作製することに成功した[17]。いずれの研究例においても、同じ組成比のポリマーブレンドであっても、共連続構造を有するポリマーブレンドは、海島構造を有するポリマーブレンドよりも優れた力学物性を示すことを明らかにしている[16, 17]。

界面の安定化および相構造の微細化を目指すこれらの取り組みに加えて、非相溶系ポリマーブレンドの相分離構造を積極的に用いた無機フィラーの分散性制御も注目される技術である。複合材料における熱伝導率および電気伝導率は、無機フィラーの分散状態によって大きく影響を受け、特にパーコレーションと呼ばれる無機フィラーが連結した構造の形成により、少ない無機フィラー充填量であっても高い熱伝導率・電気伝導率を達成することが期待できる。永田らは、ポリプロピレン (PP) と PE から成る非相溶系ポリマーブレンドとグラフェンから成る複合材料において、PP と PE の相分離界面にグラフェンを偏析させることで高い電気伝導率を有する複合材料が得られることを報告している[18]。Moldenaers らは、 α -メチルスチレンとアクリロニトリルのコポリマー (P α MSAN) と PMMA から成る非相溶系ポリマーブレンドにおいて、P α MSAN と親和性が高いカーボンナノチューブが P α MSAN 相に偏析することで高熱伝導率を示す複合材料が得られることを報告した[19]。森下らは、ポリフェニレンサルファイド (PPS) と PE のポリマーブレンドにおいて、カーボンナノチューブを PE 中に偏析させ、さらに PE を島相とした相分離構造を形成することにより、カーボンナノチューブの局在化による高熱伝導と、カーボンナノチューブを含む樹脂層の離散化による絶縁性が両立できることを報告している[20]。

以上のように、非相溶系ポリマーブレンドの相分離構造は欠点であるとともに利点にもなり、相構造制御に関する数多くの研究が行われている。

1.2.2 相溶系ポリマーブレンドの特徴と従来研究

相溶系ポリマーブレンド中における異種ポリマーは分子スケールで混ざり合い、分子鎖間に相互作用が生じる。図 1-5 に示すように、相溶系ポリマーブレンドは、熱力学的には単一のガラス転移温度を持つことで特徴付けられている。

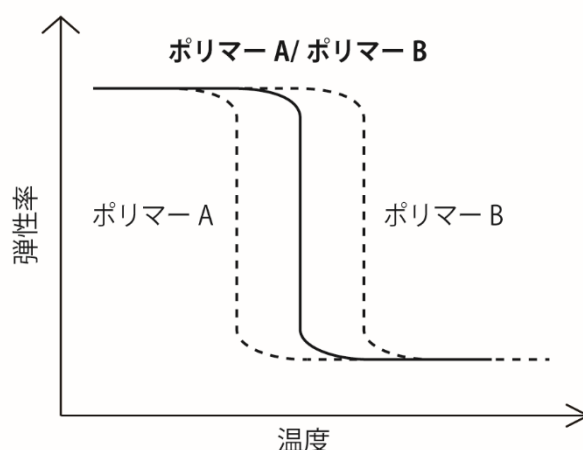


図 1-5. ポリマーA とポリマーB から成る相溶系ポリマーブレンドの各ホモポリマーとポリマーブレンドの弾性率温度依存性

相溶性を示すポリマーの組み合わせは非常に少ないこともあり、相溶系ポリマーブレンドに関する研究は、非相溶系ポリマーブレンドに関するものと比較して非常に少ない。しかしながら、相溶系ポリマーブレンドは、非相溶系ポリマーブレンドと異なり、組成比によってガラス転移温度が変化することから、ガラス転移温度の調整を目的とする研究は工業的に重要である。例えば、ポリフェニレンオキシド (PPO) とポリスチレン (PSt) から成るポリマーブレンドは代表的な相溶系ポリマーブレンドであり、ガラス転移温度が高く、成形時に高温にする必要がある PPO に対して PSt を混合することでガラス転移温度を低下させ、成形加工温度を下げるのが可能である[21]。Chen らは、ポリエチレンテレフタレート (PET) とポリエーテルイミド (PEI) から成るポリマーブレンドを作製することにより、PET のガラス転移温度が向上することを報告している[22]。McCarthy らは、ポリ乳酸 (PLA) にポリエチレングリコール (PEG) を混合することによって、PLA のガラス転移温度が低下するとともに、弾性率の低下と破断伸びの向上が得られることを示した[23]。

以上のように、相溶性を示すポリマーの組み合わせは限定的であるが、非相溶系ポリマーブレンドと異なる物性改質が得られるという点で相溶系ポリマーブレンドの作製は重要な技術であると言える。

1.2.3 反応系ポリマーブレンドの特徴と従来研究

反応系ポリマーブレンドは、主鎖もしくは側鎖に反応性の官能基を有し、溶融混練プロセス中で不可逆な化学反応が生じるポリマーブレンドである。反応系ポリマーブレンドに関する代表的な研究として、付加反応によるグラフト化、交換反応によるコポリマー生成、架橋剤を用いた動的架橋がある。

付加反応によるグラフト化で最も重要な反応は、無水マレイン酸とアミノ基の反応である[16, 24-26]。無水マレイン酸をグラフト化したポリオレフィンと末端にアミノ基を有するポリアミドが混練中に反応すると、ポリアミドがグラフト化されたポリオレフィンが生成する(図1-6)[24-26]。このグラフトコポリマーは、ポリオレフィンとポリアミドの相容化剤として有用であり、Pernotらが報告したPEとPA6の共連続構造もこの反応を利用して得られた[16]。反応性の官能基として、無水マレイン酸以外にもオキサゾリン[27]、カルボン酸[28]およびエポキシ[29]が報告されており、これらは反応性相容化剤として工業的に利用されている。

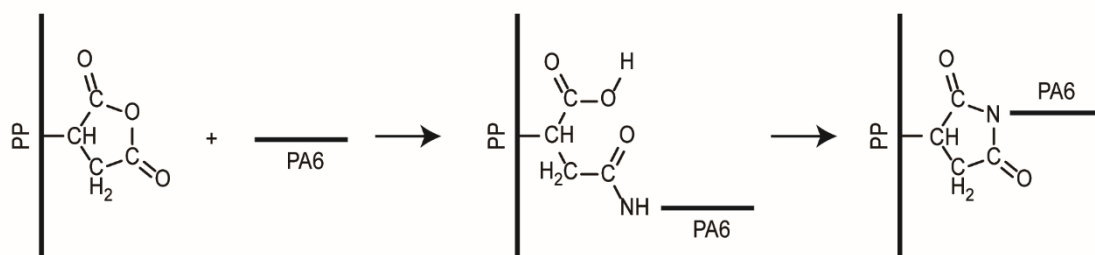


図1-6. 無水マレイン酸変性ポリプロピレンとポリアミド6の反応スキーム[24]

反応系ポリマーブレンドにおける交換反応は、縮合重合で合成されるポリエステルやポリアミドなどのポリマーを混練する際に生じる反応である。交換反応により混練中にコポリマーが生成するため、これを相容化剤として用いることが可能であり、高橋らはPETとポリエチレンナフタレートの混練条件を検討し、交換反応によってコポリマーが生成し、相容化による力学物性の向上が得られることを示した[30]。MontaudoらはPCとポリエステルおよびポリアミドの交換反応について、コポリマー生成による相容化を検討するとともに、質量分析と核磁気共鳴を用いて反応スキームを詳細に評価した結果を報告している[31-33]。交換反応による相容化は高温下での混練および長時間の混練が必要になることが多く、工業化の妨げになっている。そこで、より短時間のプロセスで相容化したポリマーブレンドを得るため、触媒の探索も行われている。SobkowiczらはPA11とPLAの非相溶系ポリマーブレンドを交換反応によって短時間で相容化するため、*p*-トルエンスルホン酸を触媒として用いた[34]。

動的架橋は、熱可塑性エラストマーを製造するプロセスとして知られ、熱可塑性ポリマー

とエラストマーの混練中に架橋剤を添加することで、混練と架橋反応を同時に進行させることを特徴とする。成形加工プロセスは、エラストマーリッチな組成で開始するため、反応前ではエラストマーが海相となるが、混練が経過するに従い、架橋したエラストマーの粘度上昇に伴う相反転が生じ、最終的に熱可塑性ポリマーの海相中に、架橋したエラストマーが島相として存在する相構造が形成される。得られたポリマーブレンドは、主成分がエラストマーでありながら熱可塑性を示す[35]。

1.3 本論文の目的

上述のとおり、ポリマーブレンドは、簡便な物性改質手法でありながら、その相構造に着目した材料設計を行うことで、多様な物性の改質および機能付与が可能である。多くのポリマーは、互いに非相溶であることから、相溶系ポリマーブレンドを利用した従来研究は少ない。しかしながら、相溶系ポリマーブレンドの作製による物性の改質は、分子鎖間の相互作用および均質なモルホロジーに起因する特徴的な物性変化が期待できる。そこで、本論文では、従来主流であった非相溶系ポリマーブレンドだけでなく、相溶系ポリマーブレンドの作製によって得られる特徴的な物性変化にも着目することで、自動車の軽量化に貢献する繊維強化複合材料の物性向上に取り組んだ。

1.4 本論文の構成

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をまとめたものである。第 2 章から第 5 章では、ポリアミド 6 の耐湿熱性の向上を目的とし、相溶系ポリマーブレンド (第 2 章)、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 3 元系ポリマーブレンド (第 3 章、第 4 章) および反応系ポリマーブレンド (第 5 章) の作製による物性改善を行った。第 6 章では、ガラス繊維強化樹脂の透明化を目的とし、相溶系かつ反応系のポリマーブレンドを検討した。第 7 章と第 8 章では、それぞれ第 3 章と第 2 章で得られた知見をもとに行った、非相溶系ポリマーブレンドの結晶化挙動解析と新規相溶系バイオベースポリマーブレンドの創製について述べた。

まず、第 2 章では、分子鎖間に働く強い相互作用によってポリアミド 6 の吸水率低下とガラス転移温度の向上が可能な相溶系ポリマーブレンドの作製について述べた。ここでは、ポリアミド 6 とノボラック型フェノール樹脂から成る相溶系ポリマーブレンドについて、ノボラック型フェノール樹脂の分子量がポリマーブレンドの各物性に及ぼす影響を評価した。

第 3 章では、第 2 章で述べた相溶系ポリマーブレンドの高温下での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。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に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を作製し、ポリアミド 6 の耐湿熱性向上を検討した。

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 章で報告したポリマーブレンドの可能性を検討し、炭素繊維強化樹脂の高温高湿環境下における力学物性と成形性を評価した。

第 5 章では、ポリアミド 6 の高温下における剛性を改善するため、非相溶なポリマーとして高いガラス転移温度を有するポリカーボネートを混合したポリマーブレンドを検討した。ポリアミド 6 とポリカーボネートから成るポリマーブレンド中で、ノボラック型フェノール樹脂が反応系ポリマーブレンドにおける交換反応の触媒として作用することを見出し、反応相容化に伴う物性の変化を評価した。

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を利用した透明なガラス繊維複合材料の作製について述べた。透明なポリマーブレンドを得るために、相分離と結晶化の抑制が必要となる。ここでは相溶系ポリマーブレンドの探索と同時に混練プロセス中の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検討した。さらに、ポリマーブレンドの組成を調整することにより、ガラス繊維とマトリックスの屈折率整合による透明なガラス繊維複合材料の作製を試みた。

第 7 章では、第 3 章で扱ったポリアミド 6 とポリエチレンテレフタレートから成るポリマーブレンドの結晶化挙動を詳細に解析し、非相溶系ポリマーブレンドにおける特異な結晶化挙動とそのメカニズムについて論じた。

第 8 章では、第 2 章で報告したポリアミド 6 とノボラック型フェノール樹脂の相溶系ポリマーブレンド作製における知見を応用した相溶系バイオベースポリマーブレンドの作製と評価を行った。

第 9 章では、第 2 章から第 8 章で得られた成果をまとめ、本論文を総括した。

1.5 参考文献

- [1] Kim, H. C.; Wallington, T. J., Life-cycle energy and greenhouse gas emission benefits of lightweighting in automobiles: review and harmonization. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 6089-6097
- [2] 塩谷正俊 監修「炭素繊維 炭素繊維複合材料の未来」S&T 出版, 2018.
- [3] Ishikawa, T.; Amaoka, K.; Masubuchi, Y.; Yamamoto, T.; Yamanaka, A.; Arai, M.; Takahashi, J. Overview of automotive structural composites technology developments in japan. *Compos. Sci. Tech.* **2018**, 155, 221-246.
- [4] 岡本正巳 監修「ポリマー系ナノコンポジットの新技术と用途展開」シーエムシー出版,

2004.

- [5] 「植物由来プラスチックの高機能化とリサイクル技術」 S&T 出版, 2007.
- [6] Volpe, V.; Lanzillo, S.; Affinita, G.; Villacci, B.; Macchiarolo, I.; Pantani, R., Lightweight High-Performance Polymer Composite for Automotive Applications. *Polymers* **2019**, 11 (2).
- [7] Naskar, A. K.; Keum, J. K.; Boeman, R. G., Polymer matrix nanocomposites for automotive structural components. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, 11 (12), 1026-1030.
- [8] Friedrich, K.; Almajid, A. A., Manufacturing aspects of advanced polymer composites for automotive applications. *Appl. Compos. Mater.* **2013**, 20 (2), 107-128.
- [9] Brannock, G. R.; Paul, D. R., Phase-behavior of ternary polymer blends composed of 3 miscible binaries. *Macromolecules* **1990**, 23 (25), 5240-5250.
- [10] Sheiko, S. S.; Zhou, J.; Arnold, J.; Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K.; Tsitsilianis, C.; Tsukruk, V. V.; Carrillo, J. M. Y.; Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M., Perfect mixing of immiscible macromolecules at fluid interfaces. *Nat. Mater.* **2013**, 12 (8), 735-740.
- [11] White, R. P.; Lipson, J. E. G.; Higgins, J. S., How pure components control polymer blend miscibility. *Macromolecules* **2012**, 45 (21), 8861-8871.
- [12] Thomas, S.; Prudhomme, R. E., Compatibilizing effect of block copolymers in heterogeneous polystyrene poly(methyl methacrylate) blends. *Polymer* **1992**, 33 (20), 4260-4268.
- [13] Inoue, Y.; Matsugi, T.; Kashiwa, N.; Matyjaszewski, K., Graft copolymers from linear polyethylene via atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2004**, 37 (10), 3651-3658.
- [14] Ding, Y.; Feng, W. T.; Lu, B.; Wang, P. L.; Wang, G. X.; Ji, J. H., PLA-PEG-PLA triblock copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the interfacial structure and mechanical properties of PLA/PBAT blends. *Polymer* **2018**, 146, 179-187.
- [15] Wu, D. F.; Zhang, Y. S.; Zhang, M.; Yu, W., Selective localization of multiwalled carbon nanotubes in poly(epsilon-caprolactone)/polylactide blend. *Biomacromolecules* **2009**, 10 (2), 417-424.
- [16] Pernot, H.; Baumert, M.; Court, F.; Leibler, L., Design and properties of co-continuous nanostructured polymers by reactive blending. *Nat. Mater.* **2002**, 1 (1), 54-58.
- [17] 小林定之, 成形加工を利用したポリマーアロイ技術の進展. *成形加工* **2015**, 27 (4), 130-133.
- [18] Tu, C.; Nagata, K.; Yan, S., Influence of melt-mixing processing sequence on electrical conductivity of polyethylene/polypropylene blends filled with graphene. *Polym. Bull.* **2017**, 74 (4), 1237-1252.
- [19] Bose, S.; Ozdilek, C.; Leys, J.; Seo, J. W.; Wubbenhorst, M.; Vermant, J.; Moldenaers, P.,

- Phase separation as a tool to control dispersion of multiwall carbon nanotubes in polymeric blends. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2 (3), 800-807.
- [20] Morishita, T.; Matsushita, M.; Katagiri, Y.; Fukumori, K., A novel morphological model for carbon nanotube/polymer composites having high thermal conductivity and electrical insulation. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (15), 5610-5614.
- [21] Hay, A. S., Polymerization by oxidative coupling: Discovery and commercialization of PPO (R) and Noryl (R) resins. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1998**, 36 (4), 505-517.
- [22] Chen, H. L., Miscibility and crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blends. *Macromolecules* **1995**, 28 (8), 2845-2851.
- [23] Sheth, M.; Kumar, R. A.; Dave, V.; Gross, R. A.; McCarthy, S. P., Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol). *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66 (8), 1495-1505.
- [24] Robeson, L., Historical perspective of advances in the science and technology of polymer blends. *Polymers* **2014**, 6 (5), 1251-1265.
- [25] Wang, Q.; Liu, C. S.; Chen, Z., Pan-milling preparation of polypropylene-graft-maleic anhydride and its compatibilizing effect on polyamide 6/polypropylene blend. *Polym. J.* **2001**, 33 (7), 522-527.
- [26] Chow, W. S.; Abu Bakar, A.; Ishak, Z. A. M.; Karger-Kocsis, J.; Ishiaku, U. S., Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41 (4), 687-696.
- [27] Scaffaro, R.; Carianni, G.; La Mantia, F. P.; Zerroukhi, A.; Mignard, N.; Granger, R.; Arsac, A.; Guillet, J., On the modification of the nitrile groups of acrylonitrile/butadiene/styrene into oxazoline in the melt. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, 38 (10), 1795-1802.
- [28] Saleem, M.; Baker, W. E., In situ reactive compatibilization in polymer blends – effects of functional-group concentrations. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 39 (3), 655-678.
- [29] Sheth, M.; Kumar, R. A.; Dave, V.; Gross, R. A.; McCarthy, S. P., Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol). *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66 (8), 1495-1505.
- [30] Mizufune, K.; Soma, K.; Nagata, K.; Inomata, K.; Takahashi, K., Transesterification reaction and morphology of PET/PEN melt-mixed blends and their flexural strengths. *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2004**, 32 (3), 133-137.
- [31] Montaudo, G.; Puglisi, C.; Samperi, F., Exchange-reactions occurring through active chain-ends – melt mixing of nylon-6 and polycarbonate. *J. Polym. Sci. Part A Polym.*

- Chem.* **1994**, 32 (1), 15-31.
- [32] Montaudo, G.; Puglisi, C.; Samperi, F., Mechanism of exchange in PBT/PC and PET/PC blends. Composition of the copolymer formed in the melt mixing process. *Macromolecules* **1998**, 31 (3), 650-661.
- [33] Montaudo, G.; Puglisi, C.; Samperi, F.; Lamantia, F. P., Synthesis of AB and ABA block copolymers as compatibilizers in nylon 6 polycarbonate blends. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1996**, 34 (7), 1283-1290.
- [34] Gug, J.; Sobkowicz, M. J., Improvement of the mechanical behavior of bioplastic poly(lactic acid)/polyamide blends by reactive compatibilization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133 (45).
- [35] Babu, R. R.; Naskar, K., Recent developments on thermoplastic elastomers by dynamic vulcanization. *Adv. Rubber Compos.* **2011**, 239, 219-247.

第2章 分子鎖間相互作用を利用したポリアミド6の耐湿性向上

2.1 本章の位置づけ

本章では、ポリアミド6および炭素繊維強化ポリアミド6の耐湿熱性向上を目的とした新規ポリマーブレンド創出に関する研究のうち、相溶系ポリマーブレンドの作製によるポリアミド6の吸水率低減およびガラス転移温度の向上について述べる。

2.2 緒言

2.2.1 ポリアミドの特徴

ポリアミド (PA) は極性官能基 (アミド結合) を有するため、分子鎖間に水素結合が生じる。このため、PA は非極性ポリマーであるポリプロピレンと比較して、融点、ガラス転移温度および弾性率が高く、エンジニアリングプラスチックとして自動車にも多く使用されている [1, 2]。また、ポリアミドの極性官能基は強化繊維との界面接着にも貢献するため、PA は繊維強化複合材料のマトリックスとしても有用である [2]。

しかし、PA の極性官能基は吸水性の原因ともなるため、工業的に応用する際の欠点となる [3]。水分子は、PA の非晶部におけるカルボニル基と水素結合をすることで、PA の可塑剤として作用するため、高湿度環境下において PA のガラス転移温度 (T_g) は著しく低下する [3]。

2.2.2 相溶系ポリマーブレンドを用いたポリアミドの改質

PA と高い相溶性を示すポリマーとして、ノボラック型フェノール樹脂 (PN) などのフェノール性水酸基を有するポリマーが報告されている [4-8]。PA のカルボニル基とフェノール性水酸基間の水素結合が相溶性の駆動力とされており、PA と PN のポリマーブレンドは、組成比によらず相溶する完全相溶型のポリマーブレンドである [4-8]。

相溶系ポリマーブレンドは、単一の T_g を示す特徴があるため [9]、 T_g の高い PN と PA を混合することにより PA の T_g は高温側にシフトする [4, 6-8]。したがって、PN の混合は、吸水によって可塑化した PA の T_g 向上に有効であると考えられる。さらに、PN の混合により PA の吸水率が低下することも報告されている [4, 7]。Hartikainen らは、量子化学計算を用いて *N*-メチルアセトアミド二量体 (ポリアミドのモデル分子)、フェノール (PN のモデル分子)、水分子それぞれの間が生じる水素結合エネルギーを推定した [6]。この結果、*N*-メチルアセトアミド二量体と水分子間に生じる水素結合よりも、*N*-メチルアセトアミド二量体とフェノール間に生じる水素結合の方がエネルギー的に安定であることを示し、PN 混合による吸水率の低下は PA と PN 間の強い水素結合の形成に起因していると報告してい

る[6]。以上の従来研究から、PNの混合は、PAの T_g 向上と吸水抑制が期待でき、PAの耐湿性を向上する手法となり得る。

2.2.3 ノボラック型フェノール樹脂の分子量

一般的に、PNは数平均分子量500~800程度のオリゴマーであるが、Phenol Advanced Polymer Synthesis(PAPS)法[10]によって、低分子量(数平均分子量=760)および高分子量(数平均分子量=2200)の分子量分散が小さいPNが開発されている。これらの分子量域においては、物性の分子量依存性が大きいと考えられ、ポリマーブレンドの諸物性もPNの分子量によって大きく変化すると考えられる。そこで本章では、PAPS法で製造された低分子量のPN(LPN)と高分子量のPN(HPN)を用い、ポリアミド6(PA6)とのポリマーブレンドを作製し、ポリマーブレンドの吸水率、粘弾性挙動、力学物性および結晶化挙動とPNの分子量との関係性を評価した。

2.3 実験方法

2.3.1 試料

本章では以下のポリマーを用いた。

PA6 : ポリアミド6 ユニチカ製 A1030BRL (標準グレード)

LPN : ノボラック型フェノール樹脂 旭有機材製 PAPS PN4 (数平均分子量760)

HPN : ノボラック型フェノール樹脂 旭有機材製 PAPS PN70 (数平均分子量2200)

2.3.2 試験片作製方法

PA6とPNはそれぞれ80°Cと50°Cで12時間真空乾燥した後に使用した。作製したPA6とPNのポリマーブレンド(PA6/PN)の組成比は、表2-1に示す通りとし、樹脂供給速度が計1kg/時間となるようにPA6とPNを小型二軸押出機(KZW15-60MG、テクノベル)に供給した。PA6とPNは、熔融温度250°C、スクリュウ回転数100rpmの条件で混練し、吐出されたストランドはウォーターバスで冷却した後、ペレット化した。得られたペレットは、80°Cで12時間乾燥させた後、卓上型射出成形機(C, mobile 813、新興セルビック)を用いて、熔融温度250°C、金型温度150°Cの条件でダンベル形試験片(JIS 1BA)を作製した。

表 2-1. サンプル名とそのポリマー組成比

Sample designation	PA6(wt%)	LPN(wt%)	HPN(wt%)
PA6	100	-	-
PA6/LPN10	90	10	-
PA6/LPN20	80	20	-
PA6/LPN30	70	30	-
PA6/HPN10	90	-	10
PA6/HPN20	80	-	20
PA6/HPN30	70	-	30

2.3.3 吸水率測定

作製した試験片を 80°C で 12 時間真空乾燥し、絶乾状態の重量を測定した。続いて、80°C の蒸留水中に一晩浸漬した後、試験片を 23°C の蒸留水中に移して重量変化がなくなるまで浸漬し、吸水状態の重量を測定した。絶乾状態の重量 (W_0) と吸水状態の重量 (W_1) をもとに、式(1)によって吸水率 χ_w を算出した。

$$\chi_w (\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

2.3.4 動的粘弾性測定 (DMA)

動的粘弾性測定装置 (DVA-225、IT 計測制御) を用いて各単体 (HPN、LPN、PA6) および PA6/PN の粘弾性挙動を評価した。HPN 単体および LPN 単体は、小型プレス成形機を用いて、長さ 25mm、幅 5.0mm、厚さ 0.5mm の短冊状に成形し、チャック間距離 10mm、ひずみ 0.01%、周波数 10Hz の条件で動的粘弾性を測定した。PA6 単体および PA6/PN のペレットは、小型プレス成形機を用いて、長さ 35mm、幅 5.0mm、厚さ 0.5mm の短冊状に成形し、80°C で 12 時間真空乾燥した絶乾状態と、24 時間水中に浸漬した吸水状態のそれぞれについて、チャック間距離 20mm、ひずみ 0.05 %、周波数 10Hz の条件で動的粘弾性を測定した。

2.3.5 曲げ試験

80°C で 12 時間真空乾燥したダンベル形試験片 (絶乾状態) と、2.3.3 節の吸水試験と同様の方法で吸水状態に調整したダンベル形試験片 (吸水状態) を用いて曲げ試験を行った。23°C の恒温室にて、支点間距離 32mm、変位速度 2mm/min の条件のもと、万能型材料試験機 (モデル 5566、インストロン) を用いて曲げ試験を実施した。

2.3.6 示差走査熱量測定 (DSC)

PA6 単体および PA6/PN の結晶化挙動は DSC (Q1000、TA インストルメント) によって評価した。ペレットから試料 (約 10mg) を、切り出してアルミパンに封入後、昇温速度 10°C/min、降温速度 20°C/min、窒素雰囲気下の条件で測定した。なお、最高温度 (250°C) および最低温度 (20°C) 到達時の保持時間はいずれも 3 分間とした。

2.4 結果と考察

2.4.1 吸水試験

吸水試験の結果を図 2-1 に示す。PA6 に PN を混合することで PA6 の吸水率が低下し、PN を 30wt% 混合することにより PA6 の吸水率が約 50% 低下した。吸水率に対する PN の分子量の影響は小さく、同じ組成比の PA6/LPN と PA6/HPN は同程度の吸水率を示した。このことから、PA6 と PN 間の水素結合の強さは、PN の分子量に関わらず同程度であることが示唆された。

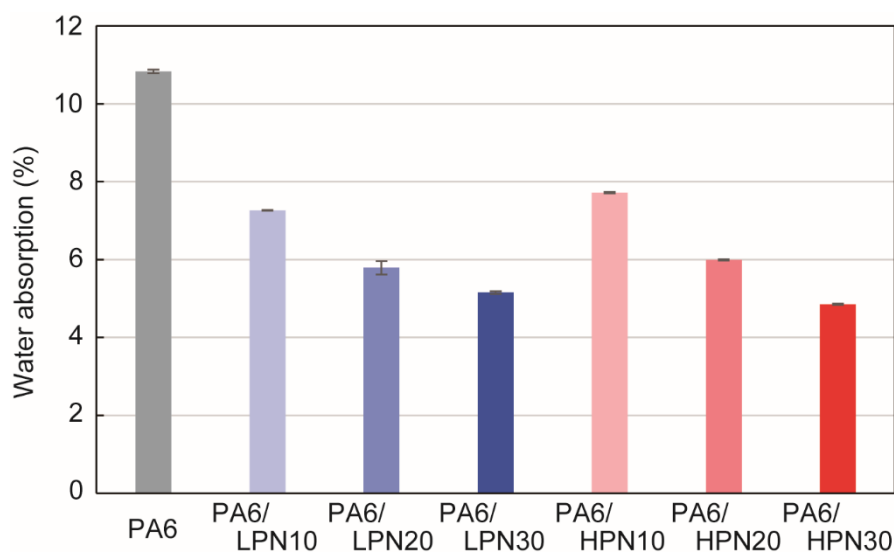


図 2-1. PA6 単体および PA6/PN の平衡吸水率

2.4.2 DMA (PN 単体)

図 2-2 に PN 単体の粘弾性挙動を示す。貯蔵弾性率の温度依存性 (図 2-2a) より、LPN が 60°C 付近で軟化しているのに対し、HPN はおよそ 100°C まで高い弾性率を示すことが分かった。また、損失正接 ($\tan \delta$) のピーク温度で定義される T_g は、HPN の方が LPN よりも約 40°C 高かった (図 2-2b)。

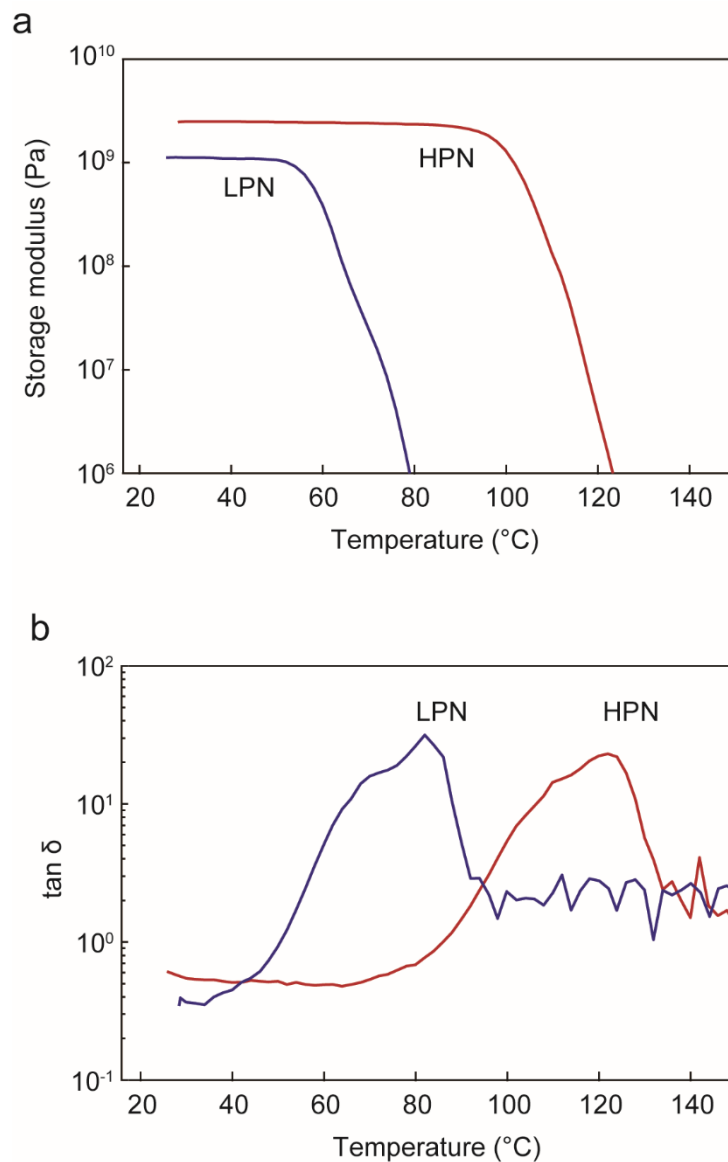


図 2-2. PN 単体の(a)貯蔵弾性率および(b)tan δ の温度依存性

2.4.3 DMA (ポリマーブレンド)

PA6 単体および PA6/PN の絶乾状態における粘弾性挙動を図 2-3 と図 2-4 に示す。PA6/LPN10 は PA6 単体よりも約 10°C 高い軟化温度を示したが、LPN の添加量が増えても軟化温度の変化は小さく、PA6/LPN20 と PA6/LPN30 は PA6/LPN10 と同程度の軟化温度を示した (図 2-3a)。PA6、PA6/LPN10、PA6/LPN20 と PA6/LPN30 の tan δ ピーク温度はそれぞれ 74°C、82°C、84°C、86°C であり、LPN 添加量が 10wt% 以上では T_g の変化は小さくなった (図 2-3b)。HPN を混合したポリマーブレンドは、HPN の添加量が多くな

るにしたがって軟化温度が大きく高温側にシフトし、PA6/HPN30 は PA6 単体よりも約 30°C 高い軟化温度を示した (図 2-4a)。PA6/HPN10、PA6/HPN20 と PA6/HPN30 の $\tan \delta$ ピーク温度は、それぞれ 88°C、94°C、102°C と HPN 添加量が多くなるにしたがって上昇した (図 2-4b)。

これらの結果は、図 2-2 に示した PN 単体の T_g の差異によって説明される。 T_g が約 80°C の LPN を混合した場合、ポリマーブレンドの T_g は LPN の T_g に近い 85°C 前後が上限となったのに対し、 T_g が約 120°C の HPN を混合した PA6/HPN30 は 100°C 以上の T_g を示した。

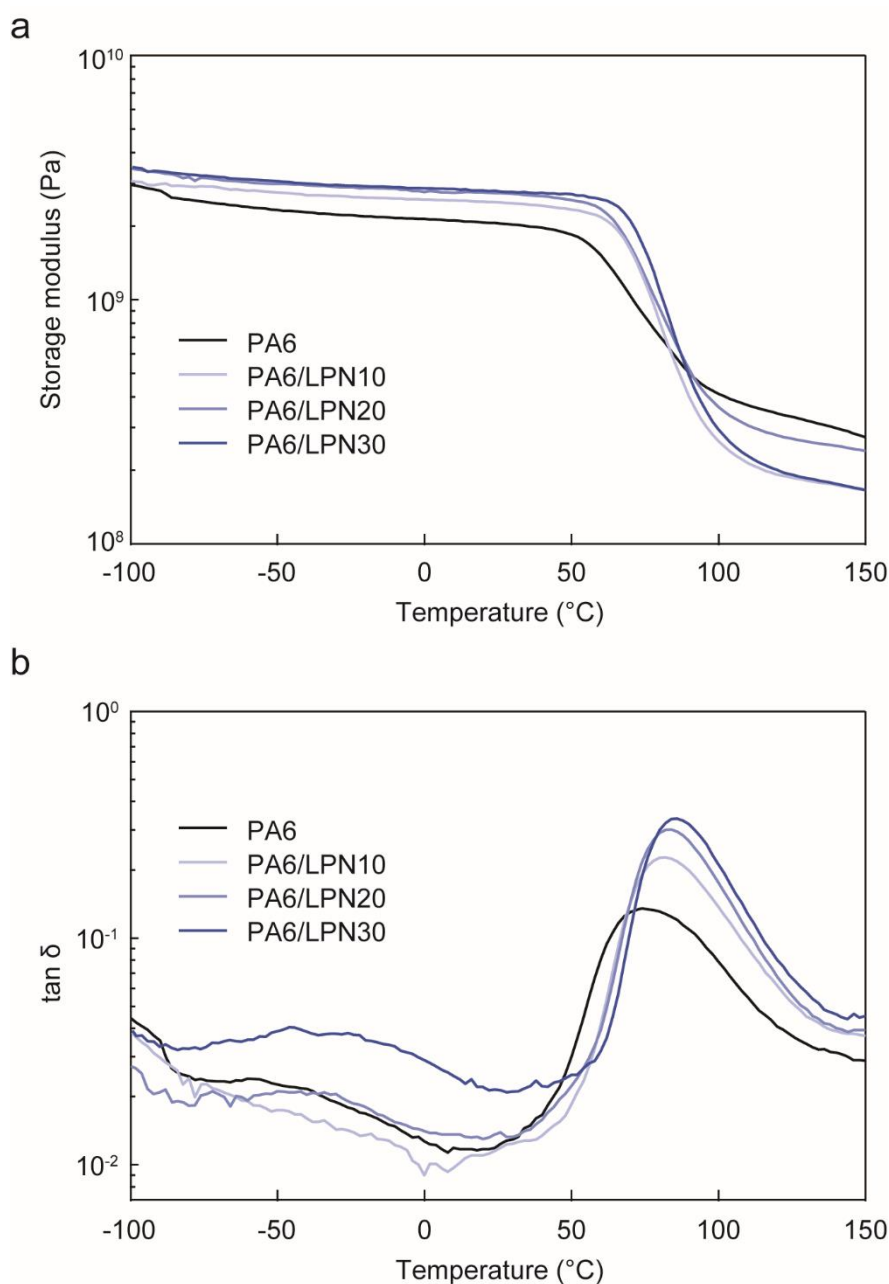


図 2-3. 絶乾状態における PA6/LPN の(a)貯蔵弾性率および(b) $\tan \delta$ の温度依存性

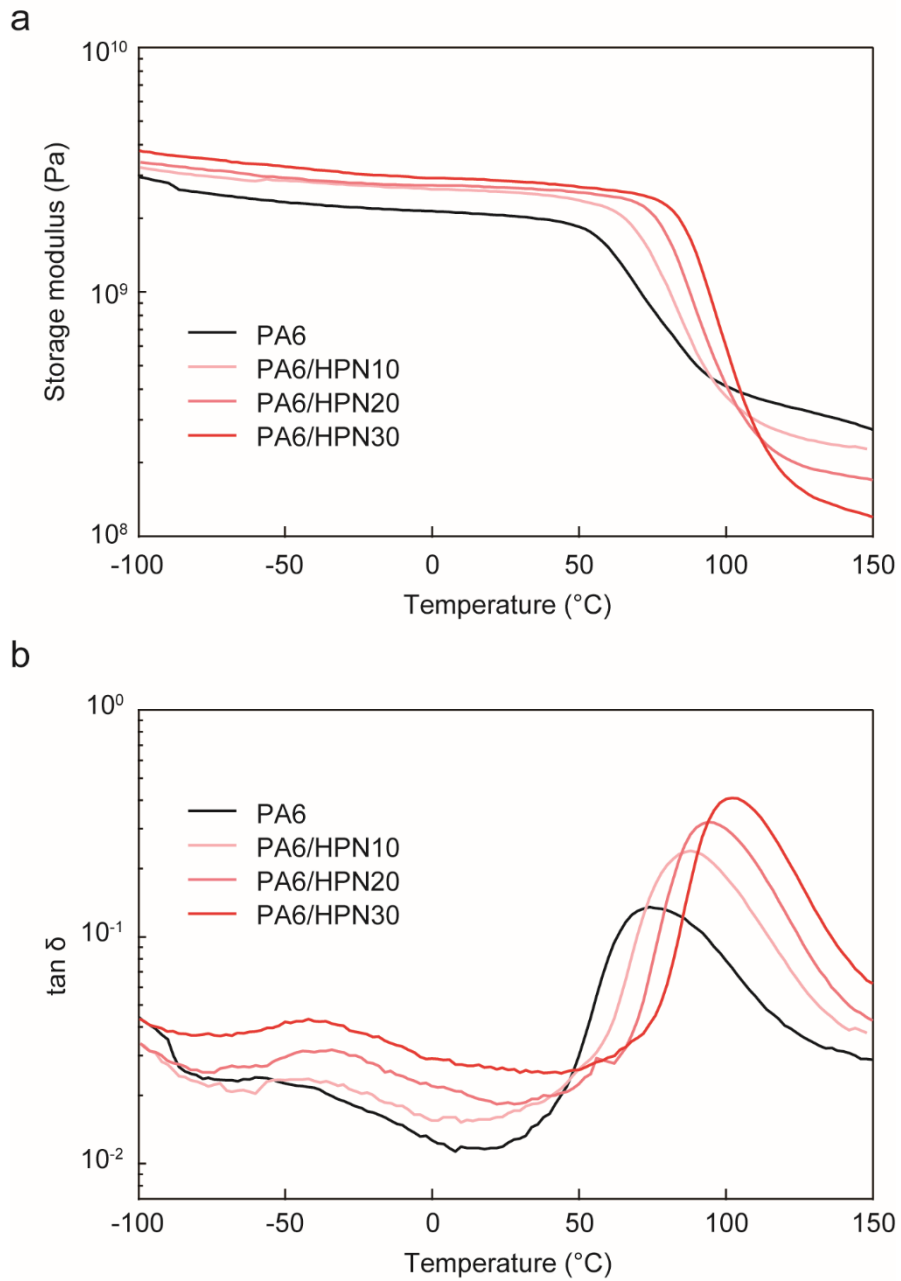


図 2-4. 絶乾状態における PA6/HPN の(a)貯蔵弾性率および(b) $\tan \delta$ の温度依存性

続いて、PA6 単体および PA6/PN の吸水状態における貯蔵弾性率と $\tan \delta$ の温度依存性を図 2-5 と図 2-6 に示す。絶乾状態と同様に、PA6 の軟化温度は PN 添加量が増えるにしたがって高温側にシフトしたが、PA6/LPN30 は約 10°C で軟化しており、室温 (25°C) 付近では貯蔵弾性率が 1GPa 程度にまで低下した(図 2-5a)。一方、PA6/HPN30 は 25°C 以上の軟化温度を示し、室温付近までガラス状態の高い貯蔵弾性率を保持した(図 2-6a)。 $\tan \delta$ のピーク温度から求めた T_g は PA6/LPN30 で 27°C(図 2-5b)、PA6/HPN30 で 48°Cであった (図 2-6b)。

PA6 と PN の組成比と吸水状態における T_g の関係を図 2-7 に示す。相溶系ポリマーブレンドの T_g は、各成分単体の T_g および組成比から予測され、予測式としては Fox 式[11]、Goldon-Tylar 式[12]、Kwei 式[13]が報告されている。なかでも式(2)で表される Kwei 式は、分子鎖間に水素結合などの強い相互作用が生じ、ポリマーブレンドの T_g が重量平均の値を上回るポリマーブレンドについて適用される[13, 14]。PA6/LPN と PA6/HPN について実験結果と合うように同一の q 値を与え、Kwei 式による T_g の予測を行ったところ、図 2-7 に示すように、実験結果と予測結果が良い一致を示した。 q 値は分子鎖間の相互作用と関連する係数であることから[13, 14]、LPN および HPN と PA6 との間に働く相互作用の強さは同程度であるということが示唆され、これは吸水試験の結果から得られた考察と一致した。

$$T_g = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2} + q W_1 W_2 \quad (2)$$

ここで、 T_g はポリマーブレンドの T_g 、 T_{g1} と T_{g2} は各成分単体の T_g 、 W_1 と W_2 は各成分単体の重量分率、 q は分子鎖間の水素結合強度と関連する相互作用パラメータである[13]。

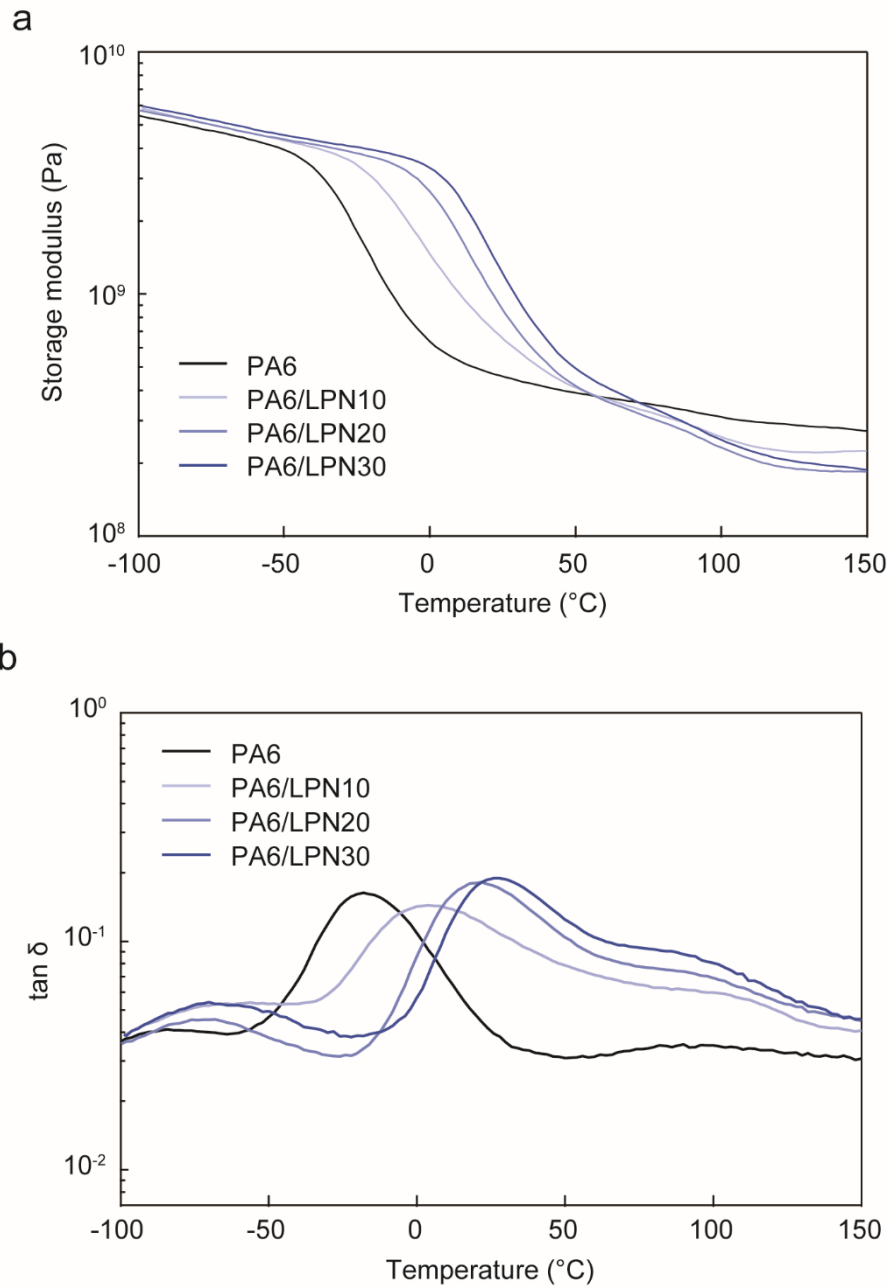


図 2-5. 吸水状態における PA6/LPN の(a)貯蔵弾性率および(b) $\tan \delta$ の温度依存性

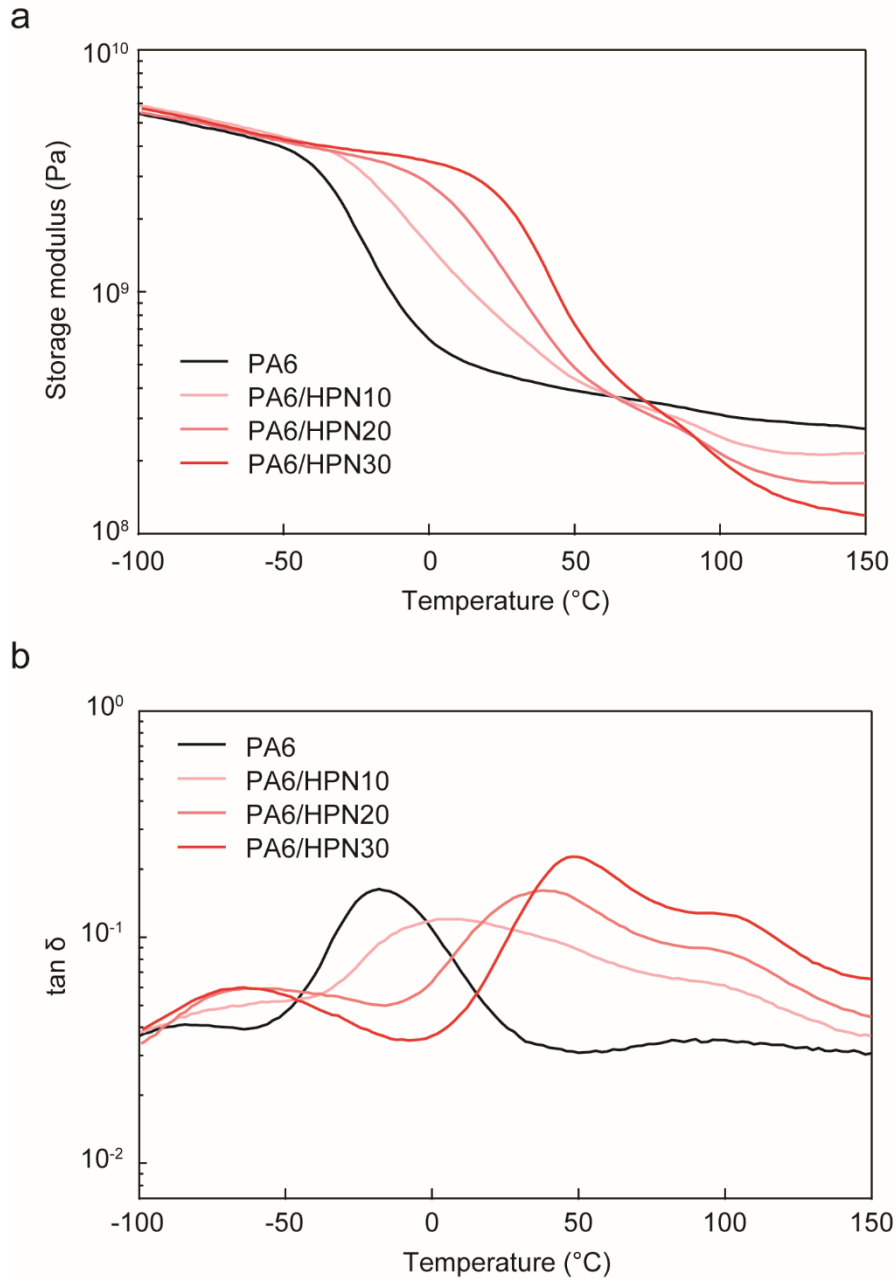


図 2-6. 吸水状態における PA6/HPN の(a)貯蔵弾性率および(b) $\tan \delta$ の温度依存性

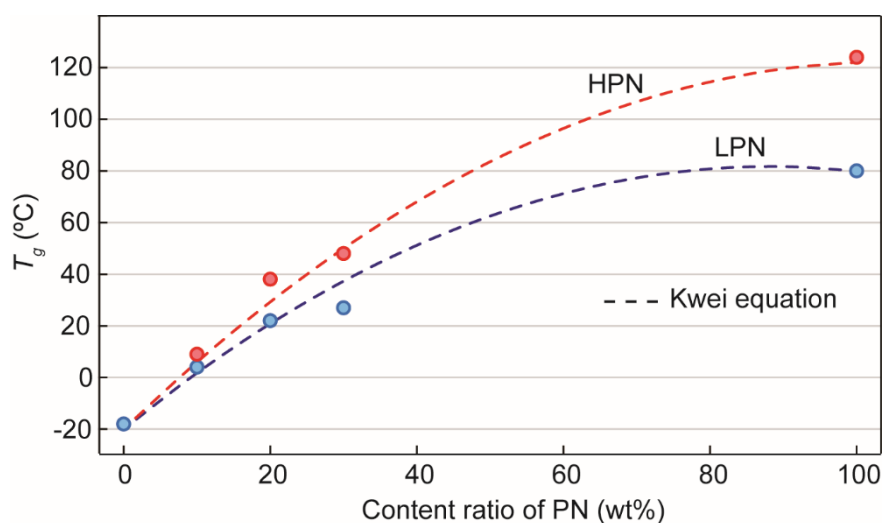


図 2-7. 吸水状態における PA6 単体およびポリマーブレンド (PA6/PN) の T_g と Kwei 式から予測されるポリマーブレンドの T_g

2.4.4 曲げ試験

図 2-8 に絶乾状態に調整した試験片の応力-ひずみ曲線を、図 2-9 に応力-ひずみ曲線から算出した曲げ弾性率と曲げ強度の平均値 ($n=5$) を示す。これらの結果から、絶乾状態において、PA6 と PN のポリマーブレンドは、PN の分子量によらず PA6 よりも高い弾性率を示し、PN 添加量が高くなるにしたがって弾性率が向上することが分かった。これは、PA6 と PN の分子鎖間相互作用により、PA6 の分子鎖が PN によって拘束された結果と推察される。また、PN を 30wt%含むポリマーブレンドは、いずれも脆性的な破壊を示した。これは PN の脆性的な性質がポリマーブレンドに現れたためと考えられる。

図 2-10 に吸水状態における試験片の応力-ひずみ曲線を、図 2-11 に応力-ひずみ曲線から算出した曲げ弾性率と曲げ強度の平均値 ($n=5$) を示す。吸水状態の試験結果で、PN の分子量の影響が大きく表れた。PA6 と LPN のポリマーブレンドは PA6 よりもわずかに高い曲げ弾性率と曲げ強度を示したが、PA6 と HPN のポリマーブレンドは曲げ弾性率と曲げ強度が大きく向上した。なかでも PA6/HPN30 は特に高い曲げ弾性率と曲げ最大強度を示した。

表 2-2 に、各サンプルの平衡吸水率、 T_g 、曲げ弾性率および曲げ強度の値を示す。PA6/LPN30 と PA6/HPN30 の吸水率は同程度であるが、吸水状態において PA6/LPN30 は室温程度の T_g 、PA6/HPN30 は室温以上の T_g を示した。これより、吸水状態であってもガラス状態にある PA6/HPN30 は、室温下において特に高い曲げ物性を示した。

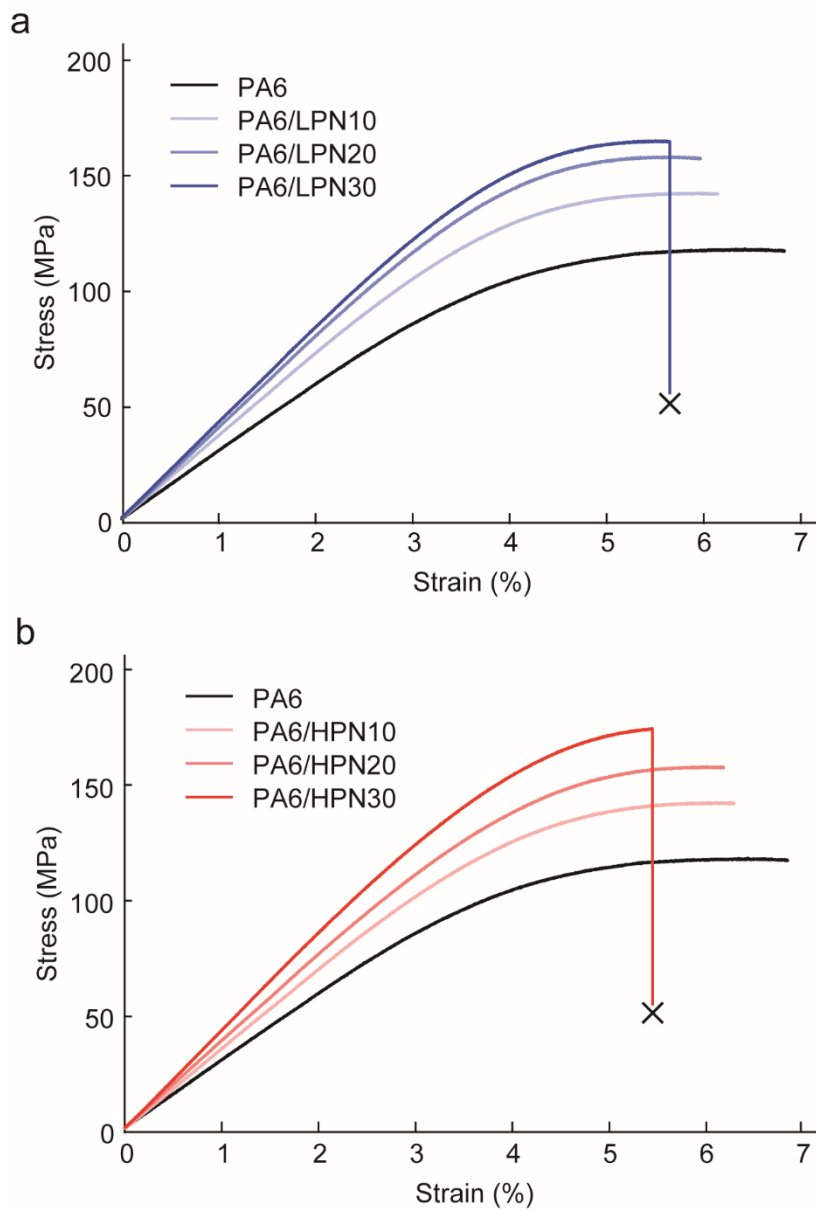


図 2-8. 絶乾状態における PA6 単体、ポリマーブレンド(a)PA6/LPN および(b)PA6/HPN の応力-ひずみ曲線. ×マークは試験片破断を表す.

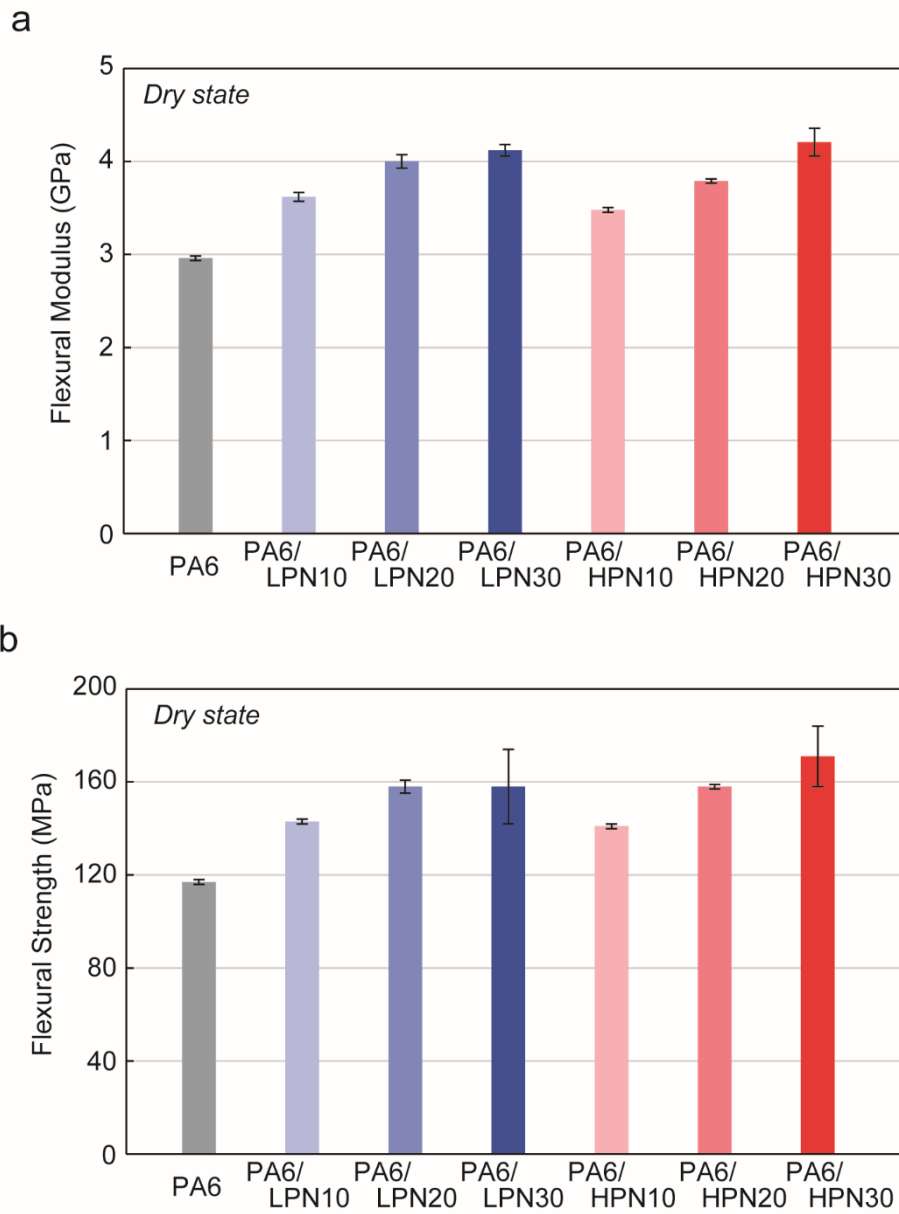


図 2-9. 絶乾状態における PA 6 単体およびポリマーブレンドの(a)曲げ弾性率と(b)曲げ強度の平均値 (n=5)

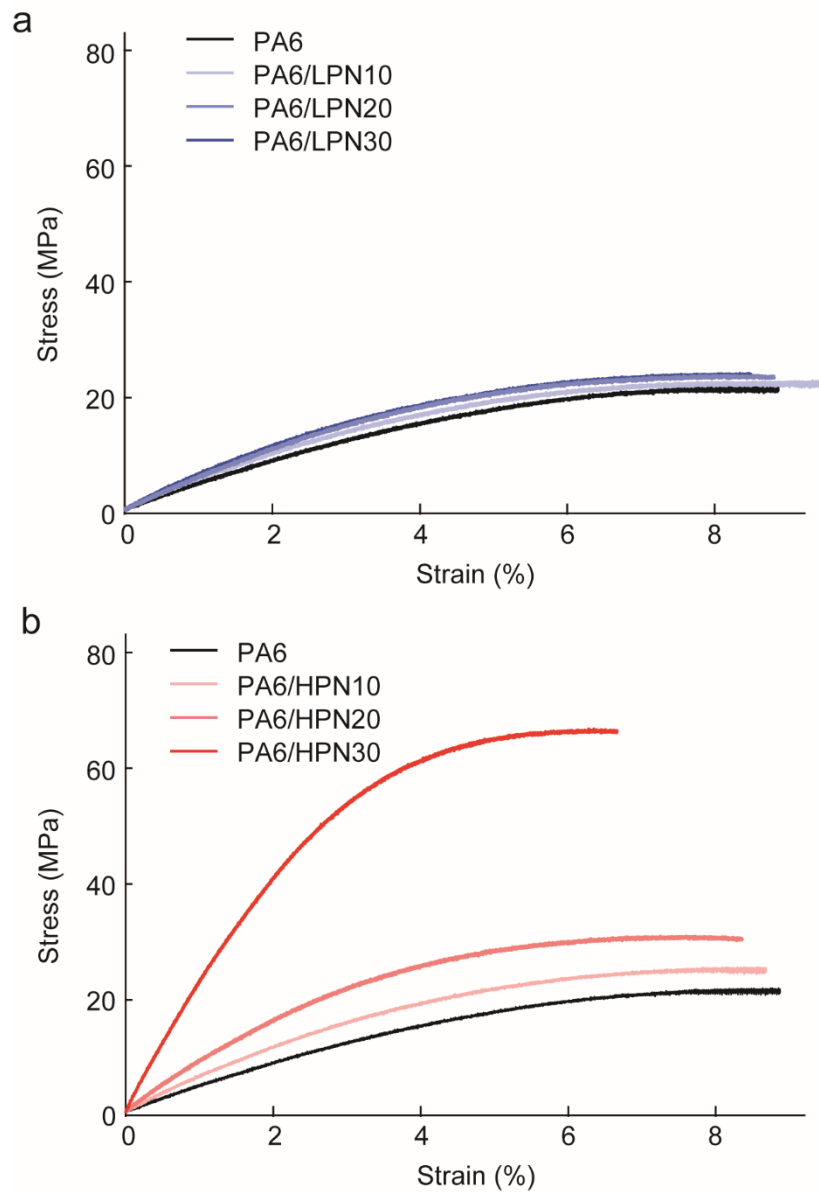


図 2-10. 吸水状態における PA6 単体、ポリマーブレンド(a)PA6/LPN および (b)PA6/HPN の応力-ひずみ曲線.

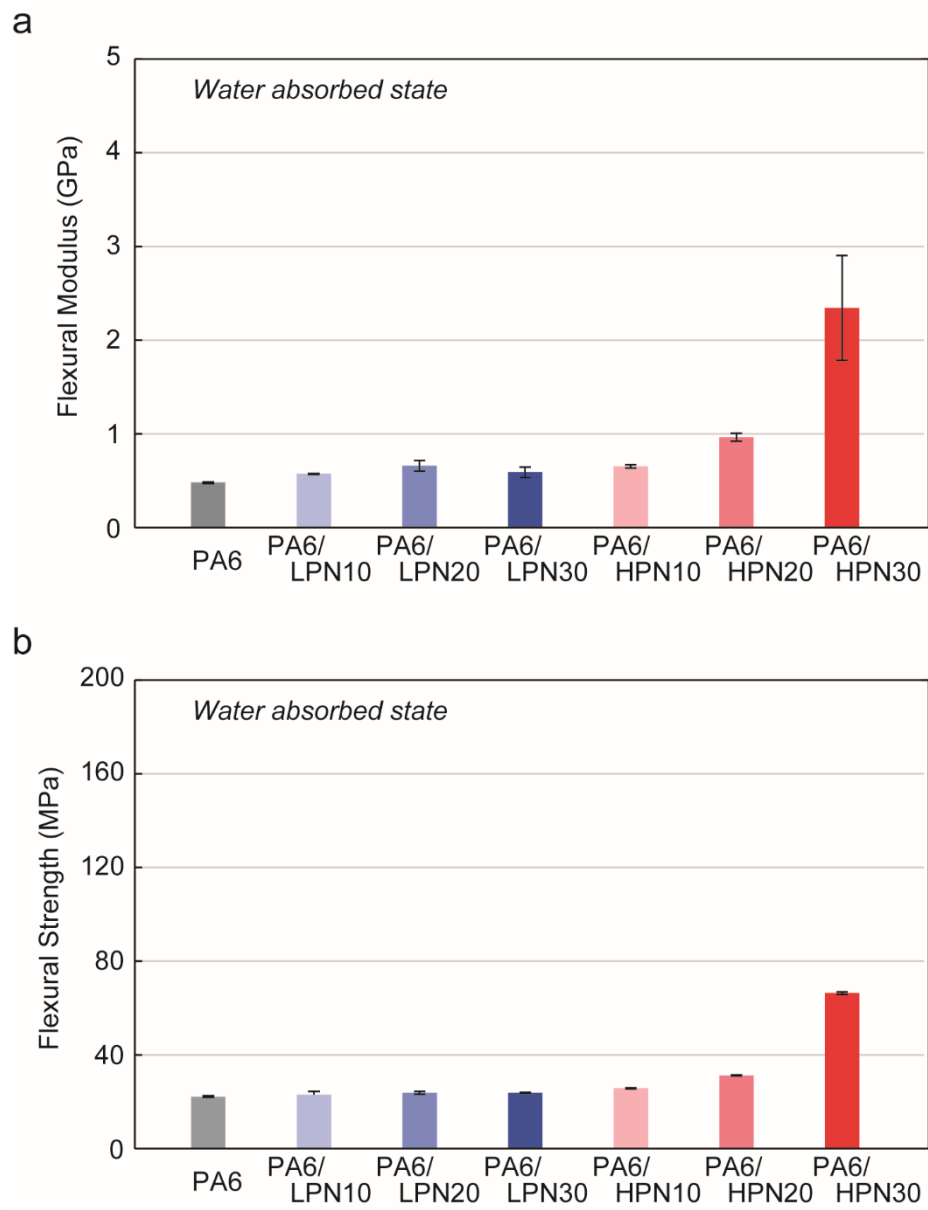


図 2-11.吸水状態における PA 6 単体およびポリマーブレンドの(a)曲げ弾性率と(b)曲げ強度の平均値 (n=5)

表 2-2. 各サンプルの物性（平衡吸水率、ガラス転移温度、曲げ弾性率と曲げ強度）

	吸水率 (%)	ガラス転移温度 (°C)		曲げ弾性率 (GPa)		曲げ強度 (MPa)	
		絶乾	吸水	絶乾	吸水	絶乾	吸水
PA6	10.8	74	-18	2.96	0.48	117	22
PA6/LPN10	7.3	82	4	3.62	0.57	148	23
PA6/LPN20	5.8	84	22	4.00	0.66	158	24
PA6/LPN30	5.1	86	27	4.12	0.59	158	24
PA6/HPN10	7.7	88	9	3.48	0.65	141	26
PA6/HPN20	6.0	94	38	3.79	0.96	158	31
PA6/HPN30	4.9	102	48	4.21	2.34	171	66

2.4.5 DSC

PA6/PN の結晶化挙動を評価するため、結晶化に伴う発熱ピーク温度を測定した（図 2-12）。この結果から、PA6 に PN を混合すると結晶化のピーク温度が低温側にシフトし、変化量は LPN よりも HPN を混合した場合の方が大きいことが分かった。相溶系ポリマーブレンドにおいて、結晶性ポリマーは結晶化の際に異種ポリマーを排斥しながら結晶化する必要があるため、相溶系ポリマーブレンドでは結晶性ポリマーの結晶化温度が低下することが報告されている [15, 16]。PA6/PN においても同様の原因で結晶化温度の低下が生じ、HPN の方が LPN よりも結晶相から排斥され難いため、HPN を混合したポリマーブレンドの方が低い結晶化温度を示したと考えられる。

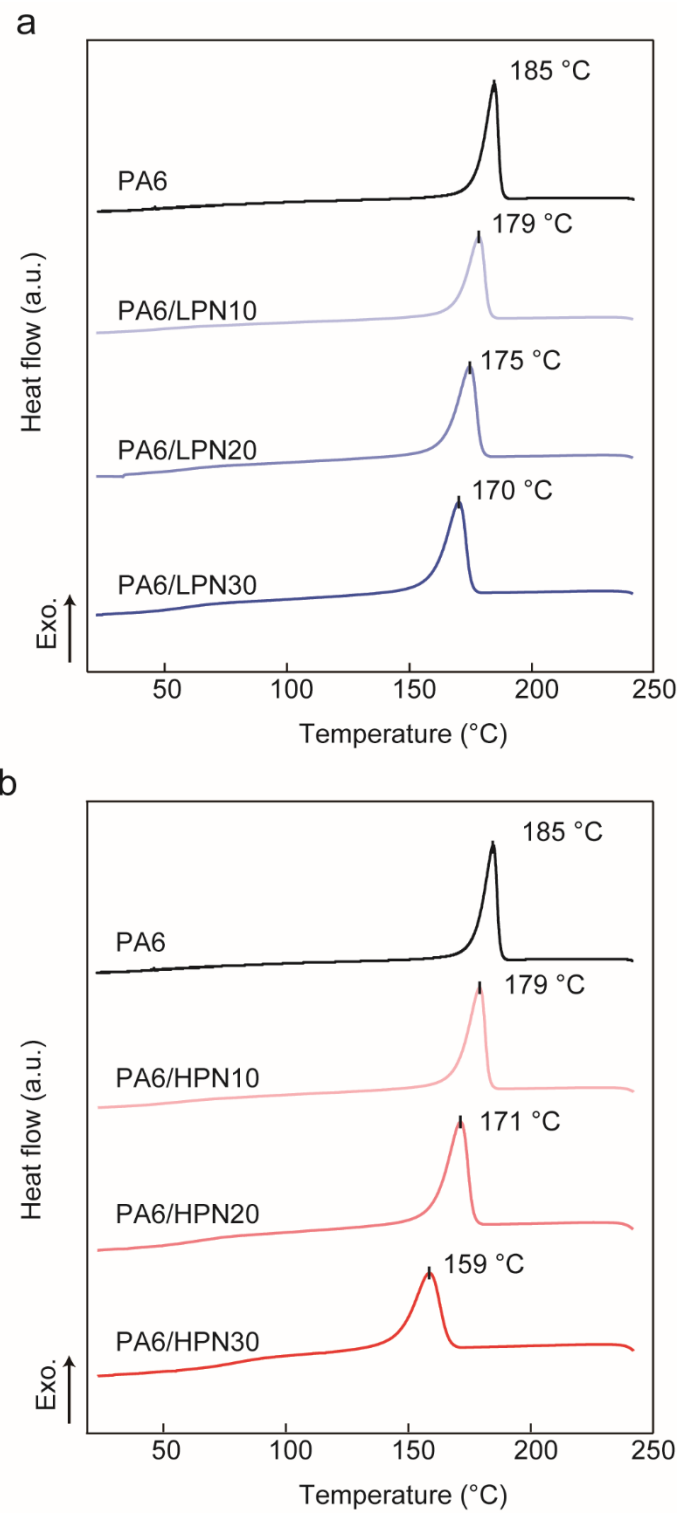


図 2-12. PA6 単体およびポリマーブレンド (a)PA6/LPN および (b)PA6/HPN の DSC 曲線 (1st Cooling scan)

2.5 結言

分子量の異なる PN を用いて PA6 とのポリマーブレンドを作製し、PN の分子量がポリマーブレンドの物性に与える影響を評価した。PN 混合に伴う PA6 の吸水率の変化は PN 分子量にあまり依存せず、一方 T_g の変化は PN 分子量に顕著に依存し、HPN を用いたポリマーブレンドの T_g は大きく上昇した。HPN を 30wt% 混合したポリマーブレンドは吸水状態においても室温以上の T_g を示し、吸水状態においても高い曲げ物性を示した。

2.6 参考文献

- [1] 福本修編「ポリアミド樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社, 1988 年
- [2] Kishi, H.; Nakao, N.; Kuwashiro, S.; Matsuda, S., Carbon fiber reinforced thermoplastic composites from acrylic polymer matrices: Interfacial adhesion and physical properties. *Express Polym. Lett.* **2017**, 11 (4), 334-342.
- [3] Iwamoto, R.; Murase, H., Infrared spectroscopic study of the interactions of nylon-6 with water. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2003**, 41 (14), 1722-1729.
- [4] Huang, M. W.; Zhu, K. J.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K., The modification of nylon-6 by a phenol-formaldehyde resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48 (4), 563-573.
- [5] Wang, F. Y.; Ma, C. C. M.; Wu, H. D., Hydrogen bonding in polyamide toughened novolac type phenolic resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74 (9), 2283-2289.
- [6] Hartikainen, J.; Lehtonen, O.; Harmia, T.; Lindner, M.; Valkama, S.; Ruokolainen, J.; Friedrich, K., Structure and morphology of polyamide 66 and oligomeric phenolic resin blends: Molecular modeling and experimental investigations. *Chem. Mater.* **2004**, 16 (16), 3032-3039.
- [7] Huang, P. T.; Lee, J. L.; Chiu, S. C.; Kwei, T. K.; Pearce, E. M., Modification of nylon 6 by phenol-containing polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73 (2), 295-300.
- [8] Huang, P. T.; Kwei, T. K.; Pearce, E. M.; Levchik, S. V., Blends of nylon-6 with phenol-containing polymers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, 39 (6), 841-850.
- [9] Utracki, L. A.; Favis, B., Polymer alloys and blends. Marcel Dekker: New York: 1989.
- [10] Pilato, Louis, ed. Phenolic resins: a century of progress. Springer: New York: 2010.
- [11] Fox, T. G., Influence of diluent and copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *J. Bull. Am. Phys. Soc.* **1952**, 1, 123.
- [12] Gordon, M.; Taylor, J. S., Ideal copolymers and the second-order transition of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *J. Appl. Chem.* **1952**, 2, 493-500.
- [13] Kwei, T. K., The effect of hydrogen-bonding on the glass-transition temperatures of polymer mixtures. *J. Polym. Sci.* **1984**, 22 (6), 307-313.

- [14] Kwei, T. K.; Pearce, E. M.; Pennacchia, J. R.; Charton, M., Correlation between the glass-transition temperature of polymer mixtures and intermolecular force parameters. *Macromolecules* **1987**, 20 (5), 1174-1176.
- [15] Okabe, Y.; Murakami, H.; Osaka, N.; Saito, H.; Inoue, T., Morphology development and exclusion of noncrystalline polymer during crystallization in PVDF/PMMA blends. *Polymer* **2010**, 51 (6), 1494-1500.
- [16] Saito, H.; Stuhn, B., Exclusion of noncrystalline polymer from the interlamellar region in poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blends. *Macromolecules* **1994**, 27 (1), 216-218.

第3章 相溶成分と非相溶成分を混合した3元系ポリマーブレンドの作製によるポリアミド6の耐湿熱性向上

3.1 本章の位置づけ

第2章では、相溶系ポリマーブレンドの作製によるポリアミド6の吸水抑制とガラス転移温度の向上を検討し、ポリアミド6に高分子量のノボラック型フェノール樹脂を混合することによって、吸水状態における力学物性が向上すること示した。しかし、第2章のポリマーブレンドは、80°C以上での弾性率がポリアミド6よりも低下する問題があった。本章では、第2章の相溶系ポリマーブレンドの高温域における弾性率向上を目的とし、非相溶な成分として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の作製を検討した。

3.2 緒言

3.2.1 ポリアミド6の欠点とその改良手法

ポリアミド6（PA6）は高い融点を示し、力学物性にも優れるため、工業的に重要なエンジニアリングプラスチックの一つである。しかしながら、PA6は吸水性を有し、水分子によって可塑化されてガラス転移温度（ T_g ）が低下するため、高温高湿環境下でその力学物性が低下する欠点を有する[1, 2]。

PA6を含むポリマーブレンドの作製は、PA6の吸水状態における物性を向上する手法として代表的なアプローチの一つであり、従来研究は相溶系ポリマーブレンドを用いた例と、非相溶系ポリマーブレンドを用いた例に大別される。第2章で示した通り、PA6と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の作製によりPA6の T_g が高温側にシフトすることで、吸水状態における物性が向上する[3-9]。一方、非相溶系ポリマーブレンドの作製では、PA6の T_g 以上となる高温域において非相溶な成分が補強材となり、高温剛性が向上する[10-16]。非相溶成分として適したポリマーは、吸水率が低く、 T_g が高いものが好ましく、ポリフェニレンスルフィド[10, 11]、ポリフェニレンエーテル[12-14]、ポリカーボネート[15, 16]を用いた研究が報告されている。

3.2.2 相溶成分と非相溶成分を含む3元系ポリマーブレンドの作製

上記のとおり、相溶系ポリマーブレンドと非相溶系ポリマーブレンドにおけるPA6の吸水時物性の改質は異なる原理に基づいている。そのため、これらを組み合わせることによって、両成分の特徴を併せ持ち、耐湿熱性を有するポリマーブレンドが作製できると期待される。本章では、PA6の吸水時物性の向上を目的とし、PA6の相溶成分としてPNを、非相溶成分として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

(PA6/PET/PN) の作製を行った。PA6 と PN は分子鎖間の強い相互作用が生じるため相溶し、PA6 の吸水抑制と、 T_g の向上が得られる。PA6 と PET は非相溶であるため、相分離構造と複数の T_g を示す。したがって、これらのポリマーから成る PA6/PET/PN は、図 3-1 に示すように、相溶性の高い PN によって PA6 の T_g 向上と吸水抑制が得られ、PA6 の T_g 以上の温度域では非相溶な PET が補強材として働き、高温下の弾性率が向上すると期待される。本章では、PA6/PET/PN の吸水状態における物性とモルホロジーを評価し、相溶成分と非相溶成分から成るポリマーブレンド作製による物性改質の有用性を検討した。

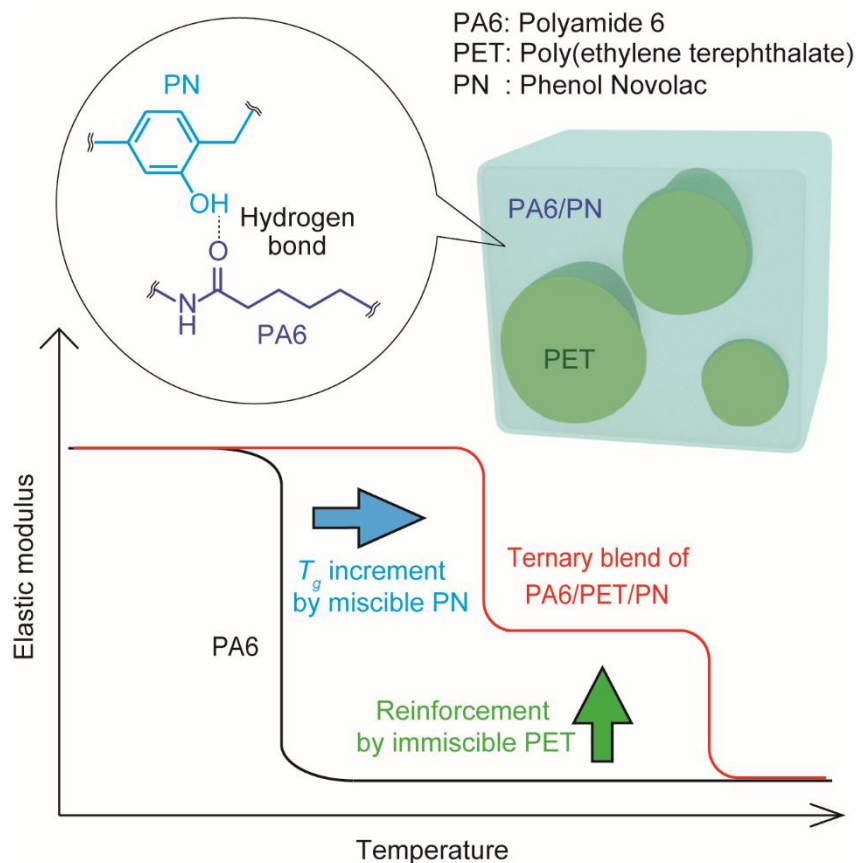


図 3-1.3 元系ポリマーブレンド作製による PA6 の吸水時物性向上の概要図 (相溶成分と非相溶成分の混合による PA6 の粘弾性挙動の模式図)

3.3 実験方法

3.3.1 試料

本章では以下のポリマーを用いた。

- PA6 : ポリアミド6 ユニチカ製 A1030BRL (標準グレード)
PET : ポリエチレンテレフタレート 帝人製 TRN-8550FF (射出グレード)
PN : ノボラック型フェノール樹脂 旭有機材製 PAPS PN70 (超高分子量グレード)

3.3.2 試験片の作製

PA6、PET および PN は、それぞれ 80°C、140°C、50°C で 12 時間真空乾燥した後に使用した。バッチ式混練機 (ラボプラストミル、東洋精機) を用いて、表 3-1 に示す組成のサンプルを作製した。各サンプルの混練温度は表 3-1 のとおりとし、回転速度 100rpm で 5 分間混練した。

表 3-1. サンプル名とそのポリマー組成および混練温度

Sample designation	PA6 (wt%)	PET (wt%)	PN (wt%)	混練温度 (°C)
PA6/PN20	80	0	20	250
PA6/PET	50	50	0	270
PA6/PET/PN10	45	45	10	270
PA6/PET/PN20	40	40	20	270

3.3.3 吸水試験

表 3-1 の混練温度と同じ温度に設定した小型プレス成形機を用いて混練物を溶融・加圧した後、150°C に設定した別のプレス機で 1 分間徐冷することで、長さ 100mm、幅 20mm、厚さ 2mm の短冊状試験片を成形した。

短冊状試験片を 80°C で 12 時間真空乾燥し、絶乾状態の重量 (W_0) を測定した。続いて、短冊状試験片を 23°C の蒸留水中に移して重量変化がなくなるまで浸漬し、吸水状態の重量 (W_1) を測定した。 W_0 と W_1 を用いて、式(1)によって吸水率 (χ_w) を算出した。

$$\chi_w (\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

3.3.4 示差走査熱量測定 (DSC)

PA6、PET およびポリマーブレンドの結晶性を DSC (Q1000、TA インストルメント) によって評価した。PA6 および PET のペレットから、またポリマーブレンドの短冊状試験片から試料 (約 10mg) をそれぞれ切り出してアルミパンに封入し、昇温速度 10°C/min、

降温速度 20°C/min、窒素雰囲気下の条件で測定した。なお、最高温度 (280°C) および最低温度 (20°C) 到達時の保持時間は 3 分間とした。

各試験片の結晶化度 (χ_c) は、式(2)によって求めた。

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_0 \times \text{weight fraction}} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 ΔH_1 は 1st Heating scan における結晶融解ピーク面積によって求められる融解エンタルピー(J/g)、 ΔH_0 は 100%結晶化した PA6 および PET の融解エンタルピー (PA6 : 190J/g[17]、PET : 121J/g[18]) である。

3.3.5 動的粘弾性試験 (吸水状態)

動的粘弾性測定装置 (DVA-225、IT 計測制御) を用いて粘弾性挙動を評価した。はじめに、3.3.3 節と同様の成形手順により、PA6、PET およびポリマーブレンドを長さ 35mm、幅 5.0mm、厚さ 0.5mm の形状に成形し、試験片とした。作製した試験片を 24 時間水中に浸漬することで吸水状態に調整し、チャック間距離 20mm、ひずみ 0.05%、周波数 10Hz の条件で動的粘弾性を測定した。

3.3.6 曲げ試験 (吸水状態)

3.3.3 節の吸水試験に用いた短冊状試験片 (吸水状態) を用いて曲げ試験を行った。23°C の恒温室にて万能型材料試験機 (モデル 5566、インストロン) を用いて、支点間距離 32mm、変位速度 2mm/min の条件で曲げ試験を実施した。

3.3.7 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

液体窒素を用いて短冊状試験片の凍結破面を作製し、白金蒸着を施した。SEM (S-3600N、日立) を用いて加速電圧 15kV でポリマーブレンドのモルホロジーを観察した。

3.3.8 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

PA6、PA6/PET および PA6/PET/PN10 の短冊状試験片を、クライオミクロトームを用いて薄片化した後、四酸化ルテニウムで PA6 の結晶を染色した。TEM (H-7650、日立) を用いて、加速電圧 100kV で作製した薄片を観察した。

3.4 結果と考察

3.4.1 吸水試験

吸水試験の結果を図 3-2 に示す。PA6 と PET はそれぞれ 10.5% と 1.05% の吸水率を示した。ここで、これら単体の吸水率 (χ_{PA6} 、 χ_{PET}) とポリマーブレンド中の PA6 と PET の重量分率 (ϕ_{PA6} 、 ϕ_{PET}) を用いて、式(3)によってポリマーブレンドの吸水率を予想し、図 3-2 中にプロットした。なお、PN は水によって膨潤し、正確な吸水率を測定できなかったため、ここでは PN の吸水率を 0% とした。

$$\chi_{calc} (\%) = \chi_{PA6} \phi_{PA6} + \chi_{PET} \phi_{PET} \quad (3)$$

第 2 章で示した通り、PA6 と PN から成るポリマーブレンドは、PA6 と PN の間に働く強い水素結合によって PA6 の吸水を抑制することが可能である。今回の実験結果についても、PA6/PN20 は PA6 の重量分率から予想される吸水率よりも低い吸水率を示し、PN の混合による PA6 の吸水抑制が確認された。続いて、PA6/PET はポリマーブレンドの重量分率から予想される値に近い吸水率を示した。予測値と実測値の差異は、相分離構造によるラビリンス効果によるものと考えられる。PA6/PET/PN10 および PA6/PET/PN20 は、PET と PN 両成分の効果によって、2 元系のポリマーブレンドよりもさらに低い吸水率を示した。

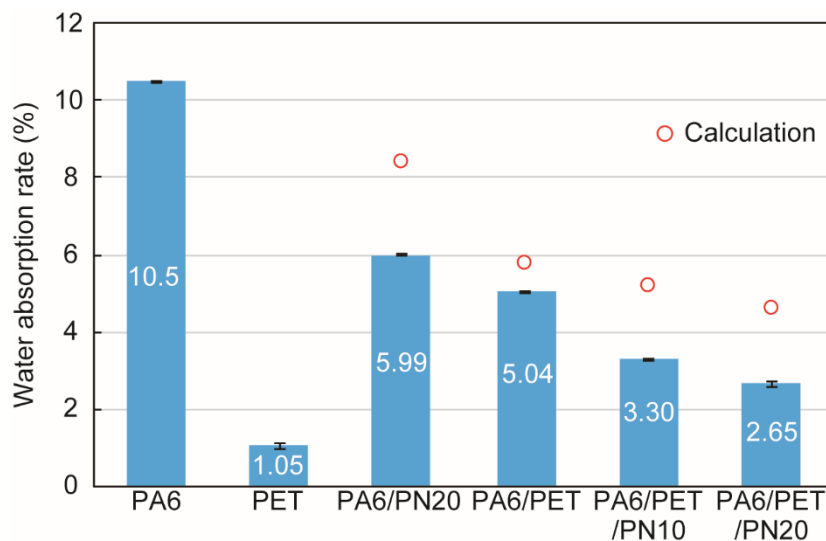


図 3-2. PA6、PET およびポリマーブレンドの平衡吸水率 (n=3)

3.4.2 DSC

1st Heating scan における DSC 曲線および、DSC 曲線より求めた各サンプルの融点および結晶化度をそれぞれ図 3-3 と表 3-2 に示す。PA6 と PA6/PN20 を比較すると、PN の混合による PA6 の融解ピーク温度の低下が観測され、PA6 と PN の高い相溶性が示唆された [19]。一方、PA6/PET は、PA6 と PET それぞれの融解ピーク温度とほぼ同じ温度で結晶融解による発熱ピークを示した。PA6/PET/PN10 と PA6/PET/PN20 の DSC 曲線について、PA6 由来の融解ピークが PN の混合により低温側にシフトしたのに対して、PET 由来の融解ピークは PET と同程度であった。以上の結果から、PN は PA6 の結晶性に影響を与えるが、PET の結晶性に対して影響を与えないことが分かった。また、PA6/PET/PN20 中の PA6 は、他のサンプルと比較して低い結晶化度を示した。相溶性ポリマーブレンドの結晶化過程では、結晶性ポリマーが相溶成分を排斥しながら結晶化することが知られており、PN によって PA6 の結晶化が阻害されたため、結晶化度が低くなったと考えられる [21, 22]。

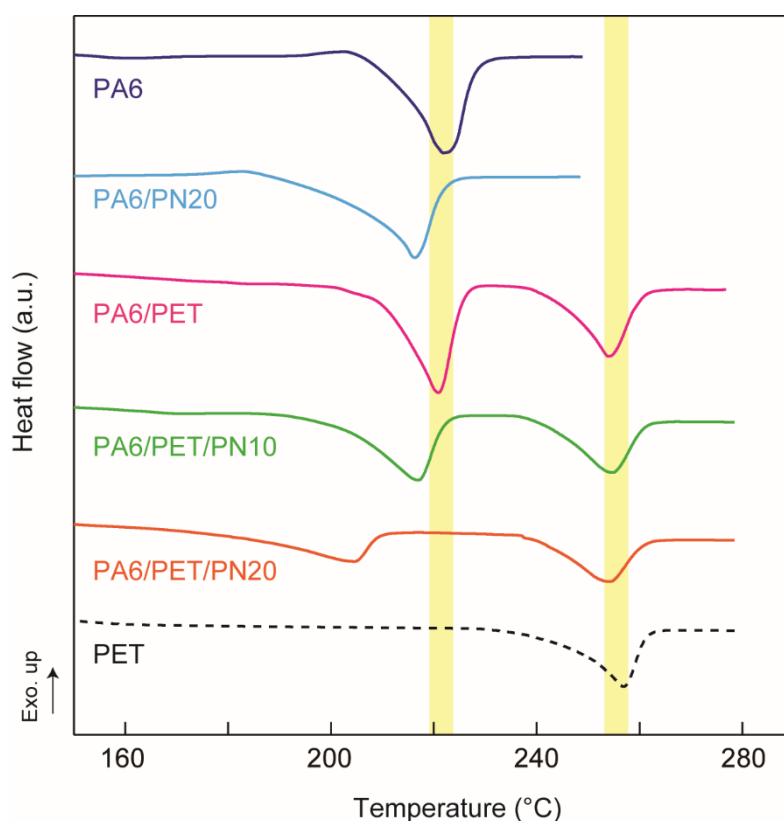


図 3-3. PA6、PET およびポリマーブレンドの DSC 曲線 (1st Heating scan)

表 3-2. PA6、PET およびポリマーブレンド中の PA6 と PET の融点および結晶化度

Sample designation	融点 (°C)		結晶化度 (%)	
	PA6	PET	PA6	PET
PA6	221	-	37.2	-
PET	-	257	-	35.0
PA6/PN20	216	-	36.7	-
PA6/PET	221	253	33.4	34.4
PA6/PET/PN10	217	254	32.0	36.5
PA6/PET/PN20	204	253	22.8	39.9

3.4.3 動的粘弾性試験（吸水状態）

PA6、PET およびポリマーブレンドの吸水状態における貯蔵弾性率の温度依存性を図 3-4a に示す。吸水状態の PA6 は、水分子によって可塑化されているため、 -50°C 付近から貯蔵弾性率が低下し、 0°C でゴム状態の低い貯蔵弾性率を示した。PET は吸水状態でも約 70°C までガラス状態の高い弾性率を示した。PA6/PN20 は、PN の混合により PA6 の T_g が高温側にシフトし、約 20°C までガラス状態の高い貯蔵弾性率を示した一方、 T_g 以上の温度域 (80°C 以上) で PA6 の貯蔵弾性率の向上は得られなかった。PA6/PET は、PA6 と PET それぞれの軟化温度で貯蔵弾性率が低下し、PA6 と PET それぞれの T_g 間の温度域 (約 -20°C ~ 70°C) において、ゴム状態の PA6 がガラス状態の PET によって補強され、PA6 単体よりも高い貯蔵弾性率を示した。PA6/PET/PN10 および PA6/PET/PN20 は、非相溶成分である PET と相溶成分である PN の両方の効果が表れ、PN による T_g 向上と PET による補強効果により、約 100°C まで PA6 よりも高い貯蔵弾性率を示した。PA6/PET/PN20 は、 100°C 以上で貯蔵弾性率が大きく低下したが、これは表 3-2 に示した通り、PA6/PET/PN20 中の PA6 の結晶化度が低いことが原因であると考えられる。

図 3-4b に示す損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性から、非相溶系ポリマーブレンドである PA6/PET は PA6 と PET それぞれの単体とほぼ同じ温度にて 2 つの $\tan \delta$ ピークを示し、相溶性の高い PA6/PN20 は単一の T_g を示した。PA6/PET/PN10 および PA6/PET/PN20 は、PN の混合によって PA6 由来の $\tan \delta$ ピークが高温側に大きくシフトしたことから、PA6/PET/PN 中においても、PN は PA6 と相溶であり、PET と PA6 は非相溶であることが分かった。

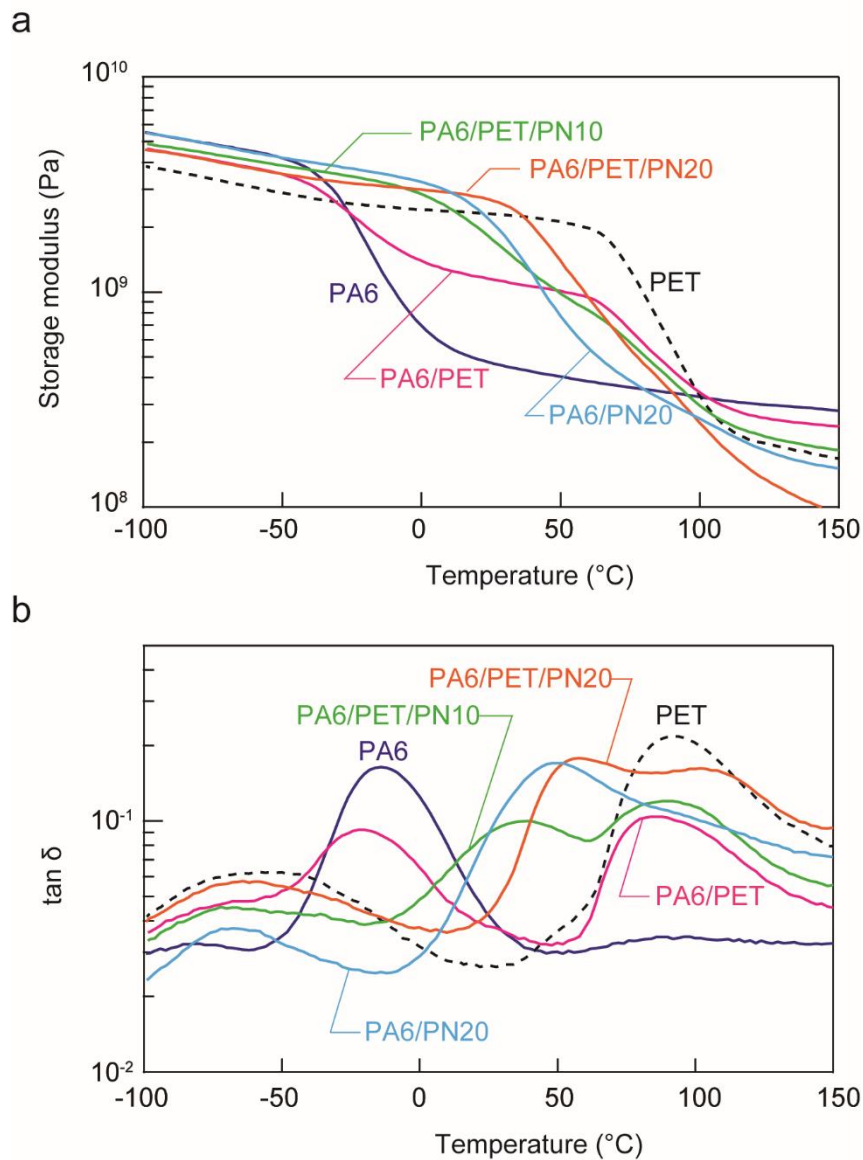


図 3-4. PA6、PET およびポリマーブレンドの(a)貯蔵弾性率と(b) $\tan \delta$ の温度依存性

3.4.4 曲げ試験 (吸水状態)

PA6、PET およびポリマーブレンドの吸水状態における曲げ試験の結果を図 3-5 に示す。吸水状態の PA6 は曲げ弾性率、曲げ強度ともに低い値を示した一方、PA6/PN20 と PA6/PET は PA6 よりも優れた力学物性を示した。PA6/PN20 と PA6/PET は同程度の強度と弾性率を示したが、物性改質のメカニズムはそれぞれで異なる。図 3-4a で示した通り、相溶性のポリマーブレンドである PA6/PN20 は、軟化温度が約 20°C までシフトしており、一部がガラス状態を示した結果として弾性率が向上した。一方、非相溶な PA6/PET は、ゴム状態の PA6 をガラス状態の PET が補強することで弾性率が向上した。PA6/PET/PN10

および PA6/PET/PN20 は、PN と PET 両方の効果によって力学物性が改良された。PA6/PET/PN20 は室温以上の T_g を有するため、高い弾性率を示したが、PA6 に PN を高濃度に混合した際に見られる脆性的な挙動を示した[9]。

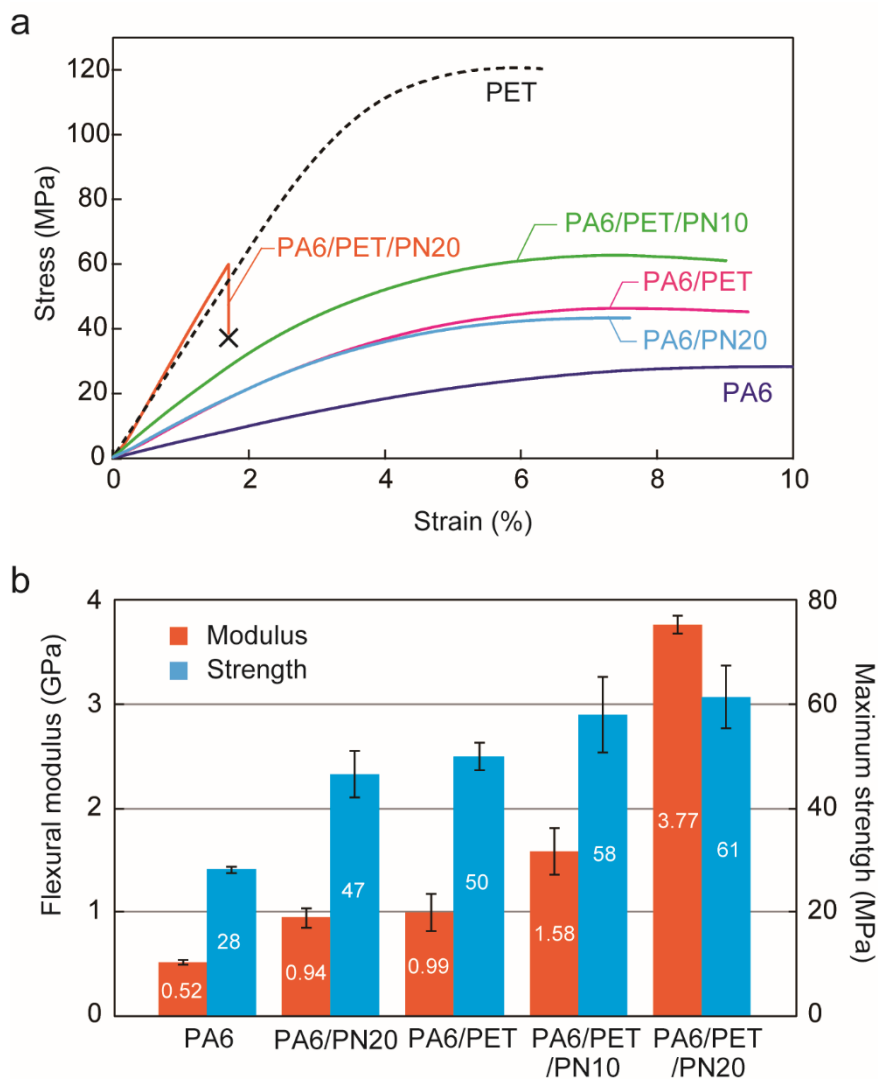


図 3-5. PA6、PET およびポリマーブレンドにおける(a)応力-ひずみ曲線と(b)曲げ弾性率および曲げ強度 (n=5) . ×マークは試験片破断を表す.

3.4.5 SEM

凍結破面の観察結果を図 3-6 に示す。非相溶系ポリマーブレンドである PA6/PET は、海島構造を示し、等重量比で混合した PA6/PET の体積比は 55 : 45 であることから、島相が PET であると考えられる。PA6/PET、PA6/PET/PN10 および PA6/PET/PN20 を比較すると、PN を混合することで相分離のスケールが小さくなったことが確認できた。これは、弱酸性のフェノール樹脂が PA6 と PET 交換反応の触媒として作用し、コポリマー生成量の増加により相容化したためと考えられる [23, 24]。

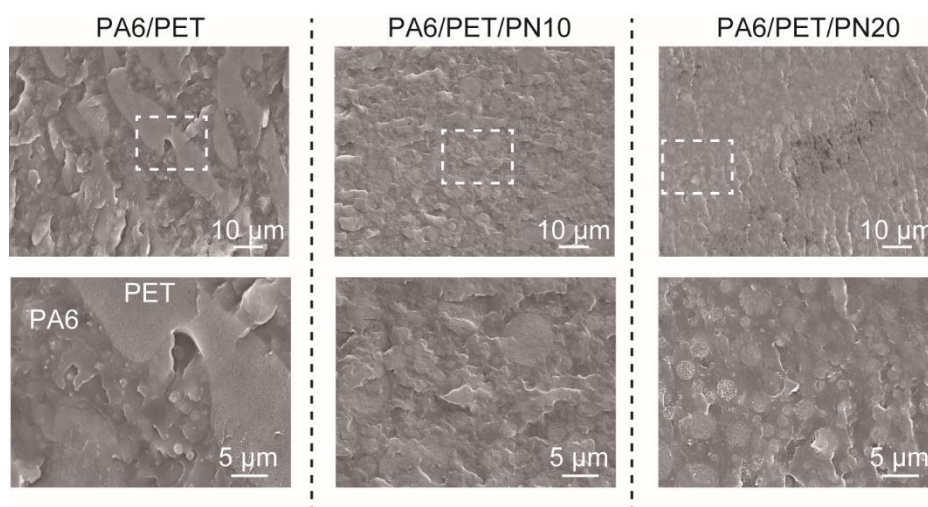


図 3-6. ポリマーブレンドにおける凍結破面の SEM 像

3.4.6 TEM

薄片化した試験片の TEM 像を図 3-7 に示す。PA6 単体およびポリマーブレンド中の PA6 相で、PA6 の結晶のラメラ構造が同様に観察された。この視野において PA6 と PN の相分離構造は観察されず、図 3-1 に示したように、PA6/PET/PN10 は、PA6 と PN が分子鎖スケールで均一に混合し、PET が相分離した構造を有していることが示された。

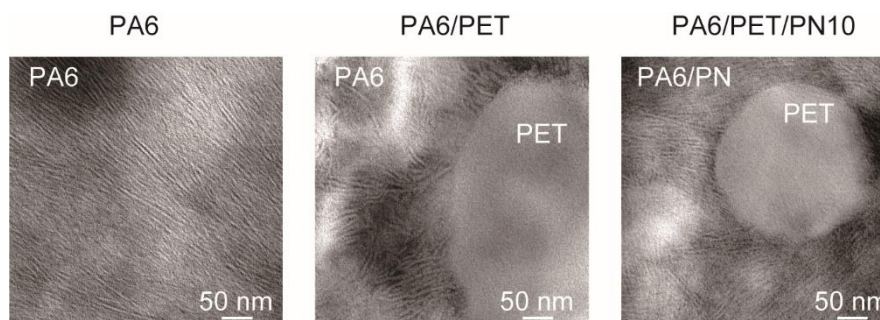


図 3-7. PA6、PA6/PET および PA6/PET/PN10 の TEM 像

3.5 他の非相溶成分を用いる 3 元系ポリマーブレンドへの応用展開

前節までは、PA6 に対し、相溶成分の PN と非相溶成分の PET を混合することで、相溶系ポリマーブレンドと非相溶系ポリマーブレンドの作製による物性改善が得られることを示した。本節では、相溶成分と非相溶成分を混合する材料設計指針を他のポリエステルにも応用し、非相溶成分としてポリブチレンテレフタレート (PBT) とポリエチレンナフタレート (PEN) を用いた 3 元系ポリマーブレンドの作製と評価を行った。

3.5.1 実験方法

PBT (デュラネックス 2002、ポリプラスチックス) と PEN (TN8065-S、帝人) を用いて、表 3-3 に示す組成のサンプルを作製した。各サンプルの混練温度は表 3-3 のとおりとし、回転速度 100rpm で 5 分間混練を行った。作製したサンプルは 3.3.5 節および 3.3.7 節と同様の手順で粘弾性挙動とモルホロジーを評価した。

表 3-3. サンプル名とそのポリマー組成および混練温度

Sample designation	PA6 (wt%)	PBT (wt%)	PEN (wt%)	PN (wt%)	混練温度 (°C)
PA6/PBT	50	50	-	-	250
PA6/PBT/PN10	45	45	-	10	250
PA6/PBT/PN20	40	40	-	20	250
PA6/PEN	50	-	50	0	290
PA6/PEN/PN10	45	-	45	10	290
PA6/PEN/PN20	40	-	40	20	290

3.5.2 結果

図 3-8 に動的粘弾性測定の結果を示す。これらの結果から、PA6/PBT/PN および PA6/PEN/PN についても、PN の混合による PA6 の T_g 向上と非相溶成分 (PBT および PEN) による補強効果が得られることが分かった。非相溶成分による補強効果は、非相溶成分であるポリマーの T_g 以下の温度域で得られるため、 T_g の高い PEN を用いたポリマーブレンドは PET および PBT を用いたポリマーブレンドよりも高温まで弾性率の向上が確認できた。

図 3-9 に示す SEM 像より、PN の混合による島相サイズの縮小が観察された。PET と同じくポリエステルである PBT および PEN は、混練中のエステル交換反応によるコポリマー生成が PN による触媒作用で促進され、PA6 と相容化したと考えられる。

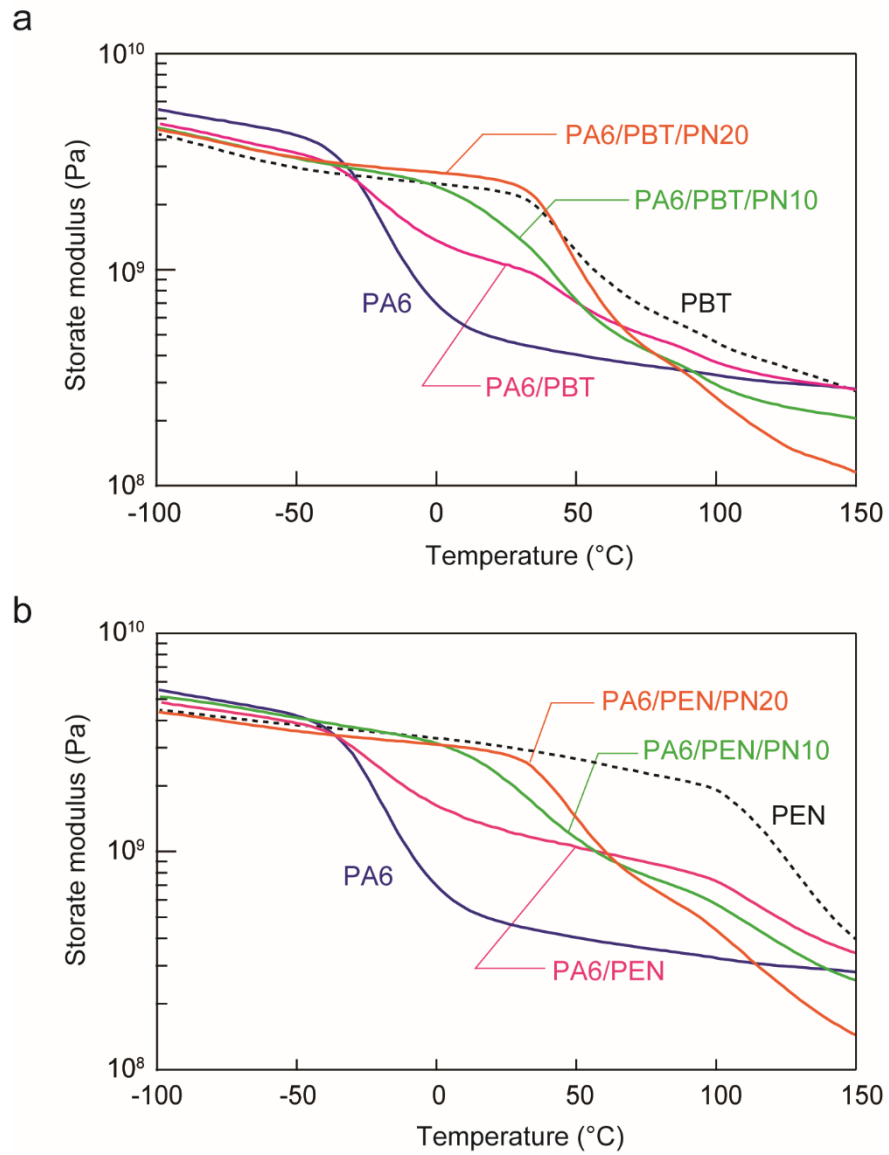


図 3-8. ポリマーブレンド (a) PA6/PBT/PN および (b) PA6/PEN/PN における貯蔵弾性率の温度依存性

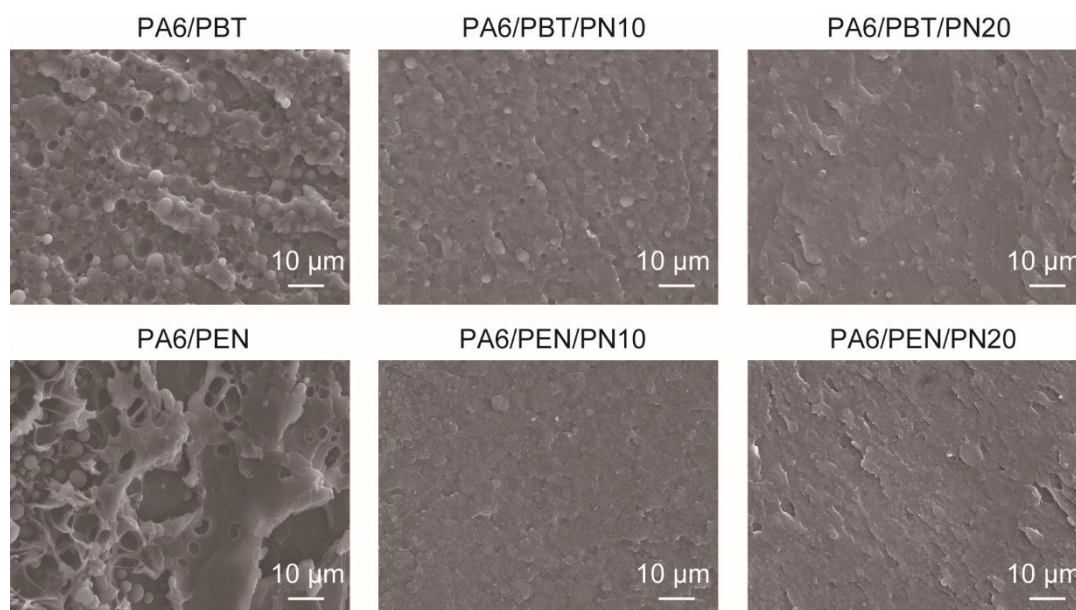


図 3-9. PBT および PET を非相溶成分として用いた 3 元系ポリマーブレンドの SEM 像

3.6 結言

PA6/PET/PN の 3 元系ポリマーブレンドは、相溶成分である PN と非相溶成分である PET それぞれの物性改質効果が得られ、PN は T_g 向上と吸水抑制に、PET は T_g 以上の温度域における弾性率向上に寄与した。この結果、吸水状態においても最大約 100°C まで弾性率が向上したポリマーブレンドが作製できることが分かった。また、相溶成分と非相溶成分の混合に伴う物性改質は各成分の組成比によって独立に制御可能であるため、相溶成分と非相溶成分を組み合わせた 3 元系ポリマーブレンドは、物性を多様に制御可能であり、工業的にも有用な材料であると考えられる。

3.7 参考文献

- [1] He, M. M.; Wang, Z.; Wang, R. G.; Zhang, L. Q.; Jia, Q. X., Preparation of bio-based polyamide elastomer by using green plasticizers. *Polymers* **2016**, 8 (7).
- [2] Iwamoto, R.; Murase, H., Infrared spectroscopic study of the interactions of nylon-6 with water. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2003**, 41 (14), 1722-1729.
- [3] Hartikainen, J.; Lehtonen, O.; Harmia, T.; Lindner, M.; Valkama, S.; Ruokolainen, J.; Friedrich, K., Structure and morphology of polyamide 66 and oligomeric phenolic resin blends: Molecular modeling and experimental investigations. *Chem. Mater.* **2004**, 16 (16), 3032-3039.
- [4] Huang, M. W.; Zhu, K. J.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K., The modification of nylon-6 by a

- phenol-formaldehyde resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48 (4), 563-573.
- [5] Huang, P. T.; Kwei, T. K.; Pearce, E. M.; Levchik, S. V., Blends of nylon-6 with phenol-containing polymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, 39 (6), 841-850.
- [6] Huang, P. T.; Lee, J. L.; Chiu, S. C.; Kwei, T. K.; Pearce, E. M., Modification of nylon 6 by phenol-containing polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73 (2), 295-300.
- [7] Wang, F. Y.; Ma, C. C. M.; Wu, H. D., Hydrogen bonding in polyamide toughened novolac type phenolic resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74 (9), 2283-2289.
- [8] Hirai, T.; Fukumori, K.; Ikawa, T.; Oda, T., Polyamide 6 and high molecular weight phenol novolac blend having excellent mechanical properties in humid conditions. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2019**, 32 (6), 778-794.
- [9] Hirai, T.; Kawada, J.; Narita, M.; Ikawa, T.; Takeshima, H.; Satoh, K.; Kamigaito, M., Fully bio-based polymer blend of polyamide 11 and poly(vinylcatechol) showing thermodynamic miscibility and excellent engineering properties. *Polymer* **2019**, 181.
- [10] Tang, W. H.; Hu, X. Y.; Tang, J.; Jin, R. G., Toughening and compatibilization of polyphenylene sulfide/nylon 66 blends with SEBS and maleic anhydride grafted SEBS triblock copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 106 (4), 2648-2655.
- [11] Lee, S. I.; Chun, B. C., Mechanical properties and fracture morphologies of poly(phenylene sulfide)/nylon66 blends - effect of nylon66 content and testing temperature. *J. Mater. Sci.* **2000**, 35 (5), 1187-1193.
- [12] Chiang, C. R.; Chang, F. C., Polymer blends of polyamide-6 and poly(phenylene oxide) compatibilized by styrene-co-glycidyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 61 (13), 2411-2421.
- [13] Chiang, C. R.; Ju, M. Y.; Chang, F. C., Polymer blends of PA6 and PPE compatibilized by poly methylene(phenyleneisocyanate) (PMPI) coupler. *Polym. Eng. Sci.* **1998**, 38 (4), 622-633.
- [14] Lai, Y. C., Graft-copolymers of nylon-6 and polyphenylene oxide – syntheses and their role in compatibilizing nylon-6 polyphenylene oxide blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 54 (9), 1289-1296.
- [15] Lee, C. H.; Lee, Y. M.; Choi, H. K.; Horiuchi, S.; Kitano, T., Effect of a functional triblock elastomer on morphology in polyamide 6/polycarbonate blend. *Polymer* **1999**, 40 (23), 6321-6327.
- [16] Laoutid, F.; Picard, A.; Persenaire, O.; Dubois, P., Investigation of the alumina nanoparticle role in the enhancement of the mechanical properties of polyamide/polycarbonate blends. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, 112, 137-144.
- [17] Shu, Y.; Ye, L.; Yang, T., Study on the long-term thermal-oxidative aging behavior of polyamide 6. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 110 (2), 945-957.

- [18] Sinthavathavorn, W.; Nithitanakul, M.; Magaraphan, R.; Grady, B. P., Blends of polyamide 6 with low-density polyethylene compatibilized with ethylene-methacrylic acid based copolymer ionomers: Effect of neutralizing cations. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 107 (5), 3090-3098.
- [19] Shi, X. R.; Qiu, Z. B., Miscibility, crystallization behavior and morphology of novel poly(butylene suberate) and poly(vinyl phenol) blends. *RSC Adv.* **2015**, 5 (97), 79691-79698.
- [20] Okabe, Y.; Murakami, H.; Osaka, N.; Saito, H.; Inoue, T., Morphology development and exclusion of noncrystalline polymer during crystallization in PVDF/PMMA blends. *Polymer* **2010**, 51 (6), 1494-1500.
- [21] Saito, H.; Stuhn, B., Exclusion of noncrystalline polymer from the interlamellar region in poly(vinylidene fluoride) poly(methyl methacrylate) blends. *Macromolecules* **1994**, 27 (1), 216-218.
- [22] Ono, T.; Nobori, T.; Lehn, J. M., Dynamic polymer blends—component recombination between neat dynamic covalent polymers at room temperature. *Chem. Commun.* **2005**, 12, 1522.
- [23] Hirai, T.; Yagi, K.; Okamoto, K.; Onochi, Y.; Kawada, J., In situ reactive compatibilization of polyamide 6 and polycarbonate blend by the catalytic effect of phenol novolac. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59 (5), 1855-1861.

第4章 3元系ポリマーブレンドをマトリックスとする耐湿熱性に優れた炭素繊維強化樹脂の作製

4.1 本章の位置づけ

3章までに、ポリアミド6、ポリエチレンテレフタレートおよびノボラック型フェノール樹脂から成る3元系ポリマーブレンドの作製によって、ポリアミド6の高温高湿下における弾性率を向上できることを示した。本章では、この3元系ポリマーブレンドをマトリックスとする炭素繊維複合材料を作製し、炭素繊維とマトリックスの界面接着性と、炭素繊維強化樹脂の耐湿熱性および成形性を評価した。

4.2 緒言

4.2.1 ポリアミド6をマトリックスとする炭素繊維強化樹脂

炭素繊維強化樹脂(CFRP)は、軽量でありながら高い力学物性を有するため、航空機をはじめ、風車、スポーツ用品などに適用されている。現在普及しているCFRPの多くは、熱硬化性樹脂をマトリックスとするため、生産性とリサイクル性に課題がある。そこで、大量生産される一般自動車に適した材料として、生産性とリサイクル性に優れた熱可塑性樹脂をマトリックスとする炭素繊維強化樹脂(Carbon Fiber Reinforced ThermoPlastics: CFRTP)が注目されている[1-4]。ポリアミド6(PA6)は、極性官能基であるアミド基を有するため、非極性のポリプロピレン(PP)と比較して高融点かつ高剛性であり、炭素繊維との接着性に優れることからCFRTPのマトリックスとして用いられている[1-5]。しかしながら、PA6は吸水性を有するため、高湿度環境下でガラス転移温度(T_g)が低下し、PA6をマトリックスとするCFRTPは高温高湿環境下における力学物性が低下する欠点を有する[6-9]。

4.2.2 炭素繊維強化PA6の吸水時物性の向上

PA6をマトリックスとするCFRTPの耐湿熱性を向上させる方法として、耐水性コーティング[10,11]、クレイなど無機物の添加[12-14]、非吸水性ポリマーとのポリマーブレンド作製[4,15]が報告されている。この中でもポリマーブレンドは、熔融混練によって作製可能なため、CFRTPの製造プロセスに取り入れやすい手法である。ポリマーブレンドの作製により炭素繊維強化PA6の耐吸水性向上を試みた研究として、PA6とPPのポリマーブレンドをマトリックスとする例が報告されている[4,15]。PPは非吸水性のポリマーであるため、マトリックスであるPA6にPPを混合することにより、吸水率の小さいCFRTPが得られた。しかし、PA6と比較して力学物性に劣るPPの混合は絶乾状態における弾性率の低下だけでなく、非極性ポリマーであるPPの混合により炭素繊維との接着性が低下し、CFRTP

の最大強度が低下する問題があった。このように、マトリックスと強化繊維との接着性は、複合材料の力学物性に影響を与える重要なパラメータであるため[16]、ポリマーブレンドをマトリックスとし、力学物性に優れた CFRTP を作製する場合、炭素繊維との接着性の観点から、極性ポリマーから成るポリマーブレンドの作製が必須である。

4.2.3 極性ポリマーから成る 3 元系ポリマーブレンドの作製

第 3 章において、PA6、ポリエチレンテレフタレート (PET) とノボラック型フェノール樹脂 (PN) から成る 3 元系ポリマーブレンド (PA6/PET/PN) について報告した。このポリマーブレンドは、PA6 と相溶性の高い PN と非相溶な PET それぞれの効果によって、吸水状態においても高い T_g を示し、高温下でも高い弾性率を示すことを明らかにした。さらに、PA6/PET/PN は極性官能基を有するポリマーから構成されており、炭素繊維との接着性にも優れると期待される (図 4-1)。

本章では、炭素繊維強化 PA6 の課題である耐湿熱性の向上を目的とし、PA6/PET/PN をマトリックスとする炭素繊維強化樹脂を作製した。はじめにマイクロドロップレット試験によって PA6/PET/PN と炭素繊維との接着強度を評価し、続いて、PA6/PET/PN をマトリックスとする CFRTP の耐湿熱環境下における力学物性について測定した。最後に、大型部品を成形することで、PA6/PET/PN をマトリックスとする CFRTP の流動性および成形性を評価した。

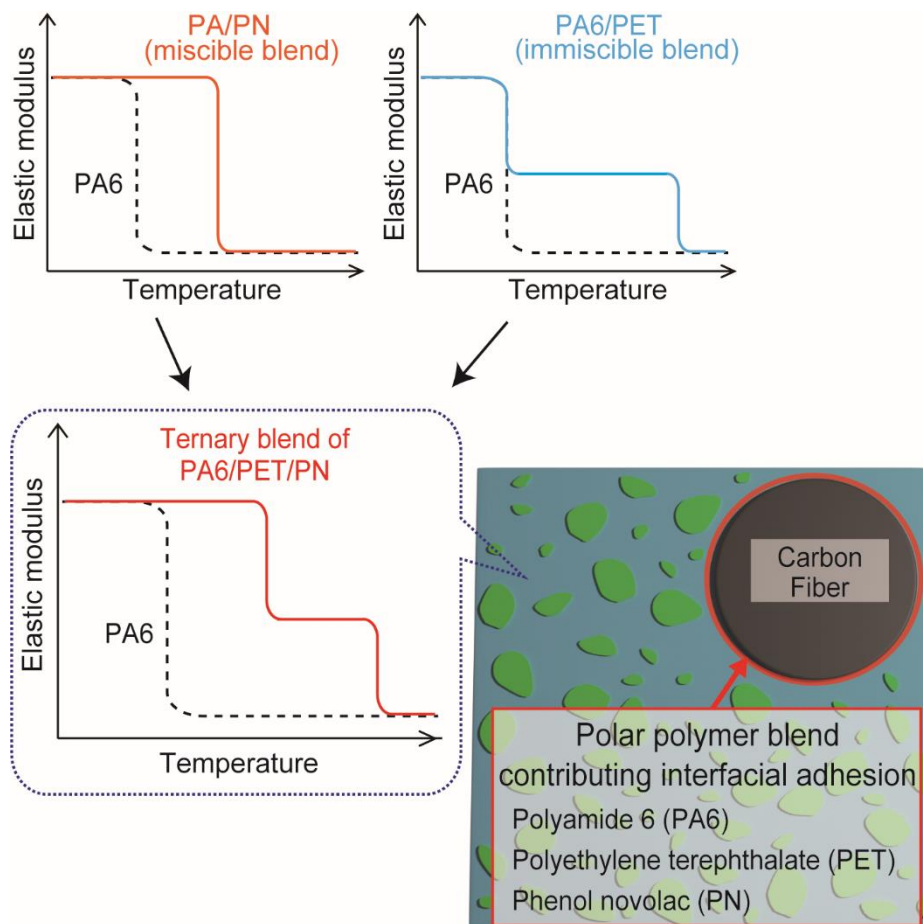


図 4-1. PA6/PET/PN をマトリックスとする炭素繊維強化樹脂の概念図
 PA6/PET/PN は PN の混合による T_g の上昇と PET の混合による高温剛性の向上によっ
 て優れた耐湿熱性を示し、すべてのポリマーが極性官能基を有するため、高い界面強度が
 期待できる。

4.3 実験方法

4.3.1 試料

本章では以下のポリマーおよび炭素繊維を用いた。

PA6 : ポリアミド 6 ユニチカ製 A1030BRL (標準グレード)

PET : ポリエチレンテレフタレート 帝人製 TRN-8550FF (射出グレード)

PN : ノボラック型フェノール樹脂 旭有機材製 SP1006N (高耐熱グレード)

チョップド炭素繊維: 三菱レイヨン TR066A

4.3.2 試験片の作製

PA6、PET および PN は、それぞれ 80°C、140°C、50°C で 12 時間真空乾燥した後に使用した。小型二軸押出機 (KZW15-60MG、テクノベル) を用いて、熔融温度 270°C、スクリー回転数 100rpm の混練条件で、表 4-1 に示す組成のサンプルを作製した。樹脂試料はホッパーから供給し、炭素繊維はサイドフィーダーから供給した。吐出されたストランドは、ウォーターバスで冷却した後、ペレット化した。得られたペレットは、100°C で 12 時間乾燥させた後、電気式射出成形機 (ELJEKT NEX1000-9E、日精樹脂) を用いてダンベル形試験片 (JIS 1A) を作製した。金型温度は、いずれの試験片も 100°C とした。

表 4-1. サンプル名およびその材料組成

Sample designation	PA6 (wt%)	PET (wt%)	PN (wt%)	CF (wt%)
PA6	100	-	-	-
PA6/PN	70	-	30	-
PA6/PET/PN	45	45	10	-
PA6-CF	70	-	-	30
PA6/PN-CF	49	-	21	30
PA6/PET/PN-CF	31.5	31.5	7	30

4.3.3 モルホロジー観察

射出成形試験片をエポキシ樹脂に包埋し、表面を研磨して観察面とした。導電性を付与するため観察面に炭素を蒸着した後、電界放出型-電子プローブマイクロアナライザ (EPMA、JXA-8500F、JEOL) を用いて、サンプル断面の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察および元素マッピング (窒素元素) を行った。

4.3.4 マイクロドロップレット試験

ポリマーと炭素繊維の界面強度を測定するため、複合材界面特性評価装置 (HM401、東栄産業) を用いてマイクロドロップレット試験を行った。測定に使用するポリマーは、PA6、PET および PA6/PET/PN とし、これらに加えて PP (J105G、プライムポリマー) を比較樹脂として測定した。測定上、連続繊維が必要であるため、試験片作製に使用した TR066A と同様の表面処理 (エポキシサイジング) が施された東レ製 T700 を使用した。窒素雰囲気下でポリマーのペレットを融点以上に加熱し、炭素繊維上に直径約 30 μm の球状のポリマーを付着させた。ポリマー球を金属板で固定しながら炭素繊維を 0.12mm/min の速度で引き張り、ポリマー球が炭素繊維から剥離した際の荷重を測定した。

4.3.5 吸水試験

射出成形試験片を 80°C で 12 時間真空乾燥し、絶乾状態の重量を測定した。続いて、試験

片を 23°C の蒸留水中に移して重量変化がなくなるまで浸漬し、吸水状態の重量を測定した。絶乾状態の重量 (W_0) と吸水状態の重量 (W_1) を用いて、式(1)によって吸水率 χ_w を算出した。

$$\chi_w (\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

4.3.6 動的粘弾性試験

270°C に設定した小型プレス成形機を用いて炭素繊維を含まない(非強化)の試料を熔融・加圧し、150°C に設定した別のプレス機で 1 分間徐冷することで、長さ 35mm、幅 5mm、厚さ 0.5mm の短冊状試験片を成形した。試験片は、80°C で 12 時間乾燥した絶乾燥状態と、24 時間水中に浸漬した吸水状態に調整し、チャック間距離 20mm、ひずみ 0.05%、周波数 10Hz の条件において、動的粘弾性測定装置 (DVA-225、IT 計測制御) を用いて動的粘弾性を評価した。

4.3.7 曲げ試験

80°C で 12 時間乾燥した試験片 (絶乾状態) と、4.3.5 節の吸水試験後の試験片 (吸水状態) の力学物性を曲げ試験によって評価した。23°C の恒温室および 80°C の恒温槽内のそれぞれの温度下で、万能型材料試験機 (モデル 5566、インストロン) を用いて、支点間距離 32mm、変位速度 2mm/min の条件で試験を実施した。破壊形態を評価するため、絶乾状態の試験片について、破断面に白金蒸着を施し、SEM (S-3600N、日立) を用いて加速電圧 15kV で破断面の SEM 像を観察した。

4.3.8 成形性評価

PA6/PET/PN をマトリックスとする炭素繊維の成形性を評価するため、型締め力 400ton の射出圧縮成形機 (SLIM4045、佐藤鉄工) を用いて、ハニカム状のリブを有した 600mm × 315mm の部品を成形した。使用した金型は、成形性を評価するために独自に設計したものであり、3 つのゲートからポリマーを充填する構造となっている。図 4-2 に流動 CAE (3D TIMON、東レエンジニアリング) を用いて予測した成形中の充填パターンを示す。

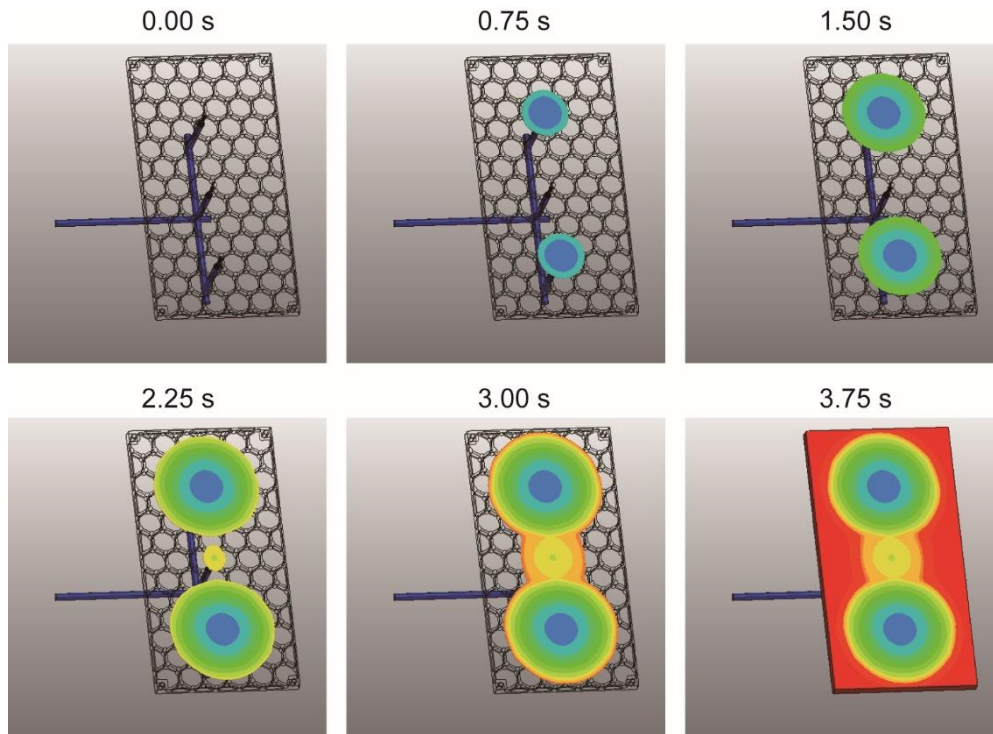


図 4-2. 成形性評価のために設計した金型の樹脂充填パターン

4.4 結果と考察

4.4.1 モルホロジー観察

EPMA を用いて観察した SEM 像および元素マッピング像を図 4-3 に示す。PA6/PET/PN は海島構造を示し (図 4-3a および図 4-3b)、元素マッピングの結果、連続相において窒素濃度が高いことから、PA6 が海相であることが分かった (図 4-3c)。PN は PA6 と相溶性が高いため、PA6 中に分子混合していると考えられる。PA6/PET/PN-CF 中で、PA6 と PET は共連続構造をとり (図 4-3e および図 4-3f)、相分離スケールは PA6/PET/PN よりも小さくなった。これは、炭素繊維によって混練及び射出成形中の流動が複雑化した結果と考えられる。PA6 と PET の相分離スケールは炭素繊維の直径よりも小さく (図 4-3d)、炭素繊維近傍を拡大した SEM 像および元素マッピング像 (図 4-4) から、PA6 と PET の両成分が炭素繊維との界面を形成していることが分かった。

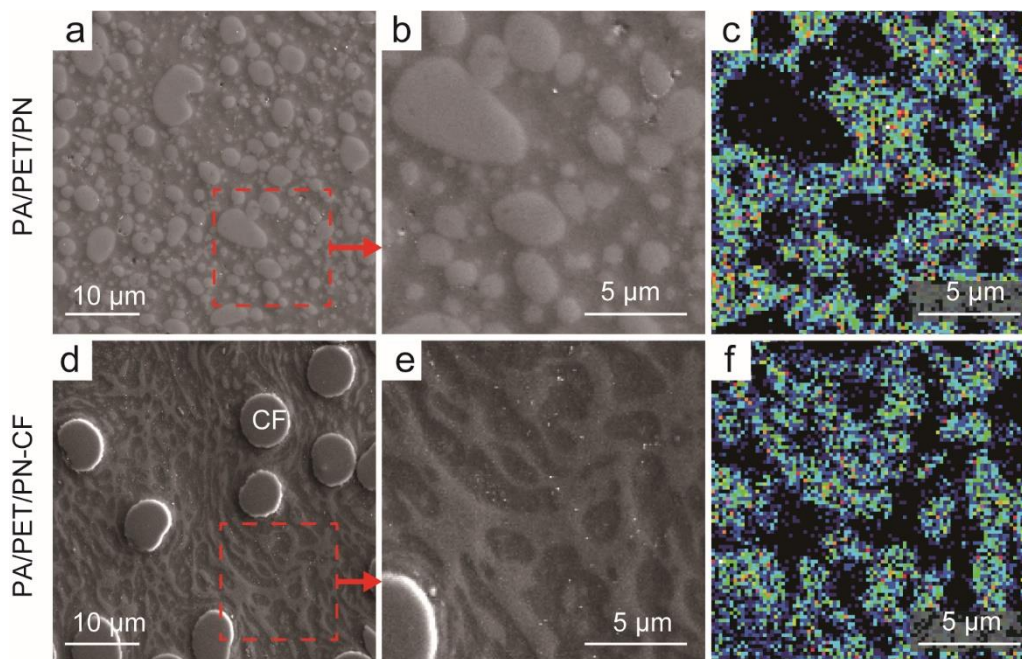


図 4-3. PA6/PET/PN の(a, b)非強化試験片と(d, e)炭素繊維強化試験片の SEM 像および(c, f)それぞれの元素マッピング像（窒素元素）

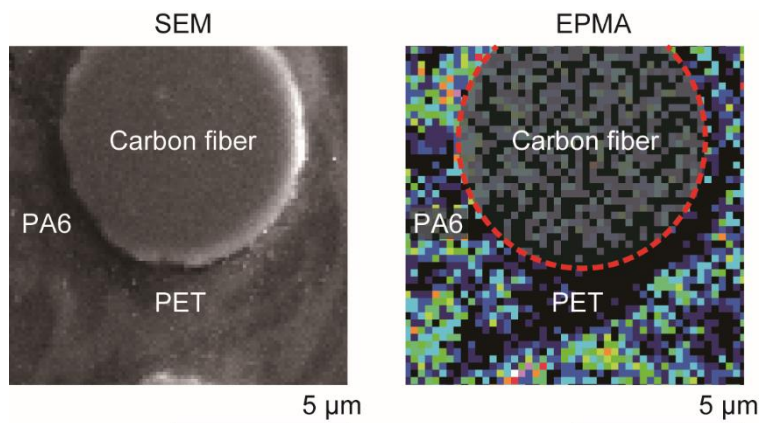


図 4-4. PA6/PET/PN-CF における炭素繊維近傍の SEM 像および元素マッピング像（窒素元素）

4.4.2 マイクロドロプレット試験

マイクロドロプレット試験の概略図を図 4-5a に示す。界面せん断強度 τ は、炭素繊維を引き抜いた際の最大荷重 F_c 、炭素繊維の直径 D_f 、およびドロプレットの直径 L_e を用いて式(2)に基づいて求めた[17]。

$$\tau = \frac{F_c}{\pi D_f L_e} \quad (2)$$

各ポリマーと炭素繊維間の界面せん断強度の値を図 4-5b に示す。PA6 ($68.2 \pm 3.5 \text{MPa}$)、PET ($66.4 \pm 5.4 \text{MPa}$) および PA6/PET/PN ($70.3 \pm 14 \text{MPa}$) はいずれも同程度の界面せん断強度を示し、これらの値は非極性の PP ($9.4 \pm 0.6 \text{MPa}$) と比較して高い値であった。このことから、PA6/PET/PN は PA6 と同等の高い界面接着性を有することが分かった。続いて、マイクロドロプレット試験後の炭素繊維表面 (図 4-5a の赤枠線部) の SEM 像を図 4-5c に示す。この結果から、PA6 と PET は同程度の界面強度を示したが、破壊形態が異なることが分かった。PA6 はポリマーが破壊する凝集破壊が生じたのに対して、PET は界面から破壊が進行する界面破壊が生じた。PA6/PET/PN は、炭素繊維表面にポリマーが付着しているが、PA6 と比較すると少量であった。図 4-4 で示した通り、PA6/PET/PN 中では PA6 と PET の両相が炭素繊維と接しているため、PA6 が接している箇所では凝集破壊が生じ、PET が接している箇所では界面破壊が生じたと考えられる。

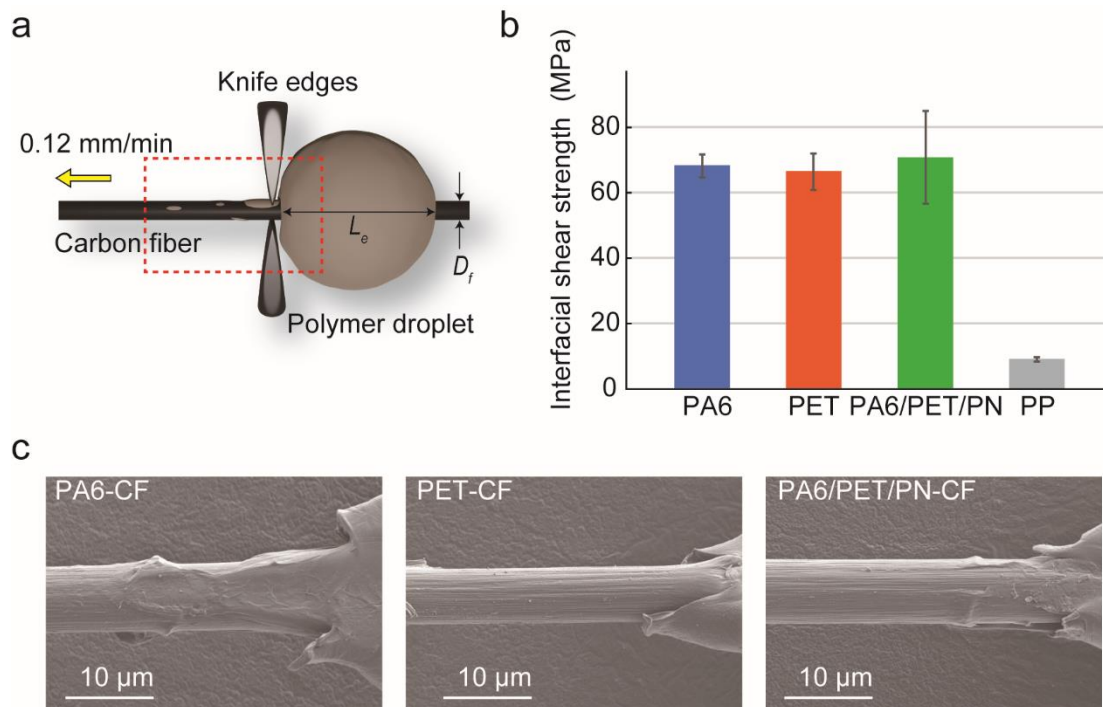


図 4-5. マイクロドロプレット試験の(a)概略図、(b)試験により得られた界面せん断強度および(c)試験後の炭素繊維表面の SEM 像

4.4.3 吸水試験

吸水試験の結果を図 4-6 に示す。PA6 は、約 10%の吸水率を示したのに対して、PA6/PN は、PA6 と PN の間に働く強い水素結合によって吸水が抑制され、PA6 の約半分の吸水率を示した。PA6/PET/PN は、吸水率の低い PET の混合によって吸水がさらに抑制された。これらをマトリックスとする CFRTP の試験片は、およそ炭素繊維の重量分率 (30wt%) だけ吸水率が低下し、PA6/PET/PN をマトリックスとする CFRTP は、PA6 をマトリックスとする CFRTP と比較しておよそ 1/5 の吸水率を示した。

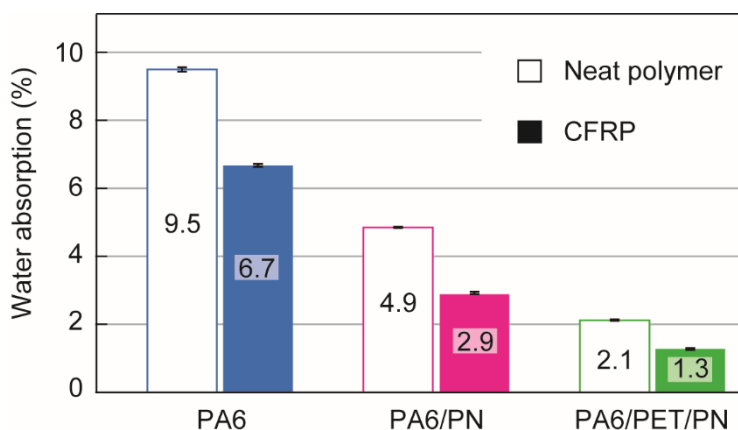


図 4-6. PA6、PA6/PN と PA6/PET/PN およびこれらの炭素繊維強化樹脂試験片の平衡吸水率 (23°Cの蒸留水中)

4.4.4 動的粘弾性試験

マトリックスとして用いたポリマーの絶乾状態における貯蔵弾性率および損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性を図 4-7a と図 4-7b それぞれに示す。絶乾状態において、いずれの試験片も 50°C~70°Cまではガラス状態であり、高い貯蔵弾性率を示した。 $\tan \delta$ のピーク温度に着目すると、PA6 由来の $\tan \delta$ ピークが PN の混合によって高温側にシフトしており、PA6 と PN の高い相溶性が確認できた。PA6/PN と PET は非相溶であるため、PA6/PET/PN は 2 つの $\tan \delta$ ピーク温度を示すと予想されたが、PA6/PN と PET の $\tan \delta$ ピーク温度が重なるため単一の $\tan \delta$ ピークを示した。

続いて、これらのポリマーの吸水状態における貯蔵弾性率および $\tan \delta$ の温度依存性を図 4-7c と図 4-7d に示す。PA6 は、吸水によって T_g が低下したため、-50°C付近から貯蔵弾性率が低下し、0°C付近でゴム状態の低い貯蔵弾性率を示した。PA6/PN は、PA6 よりも高い T_g を有し、約 20°Cまで高い弾性率を示したが、50°C以上で PA6 よりも低い貯蔵弾性率を示した。PA6/PET/PN は PA6 と相溶する PN と非相溶な PET それぞれの寄与により、100°C以下の温度域で PA6 よりも優れた貯蔵弾性率を示した。また、PA6/PET/PN は、PA6/PN と PET それぞれに由来すると考えられる $\tan \delta$ のピークを示した。

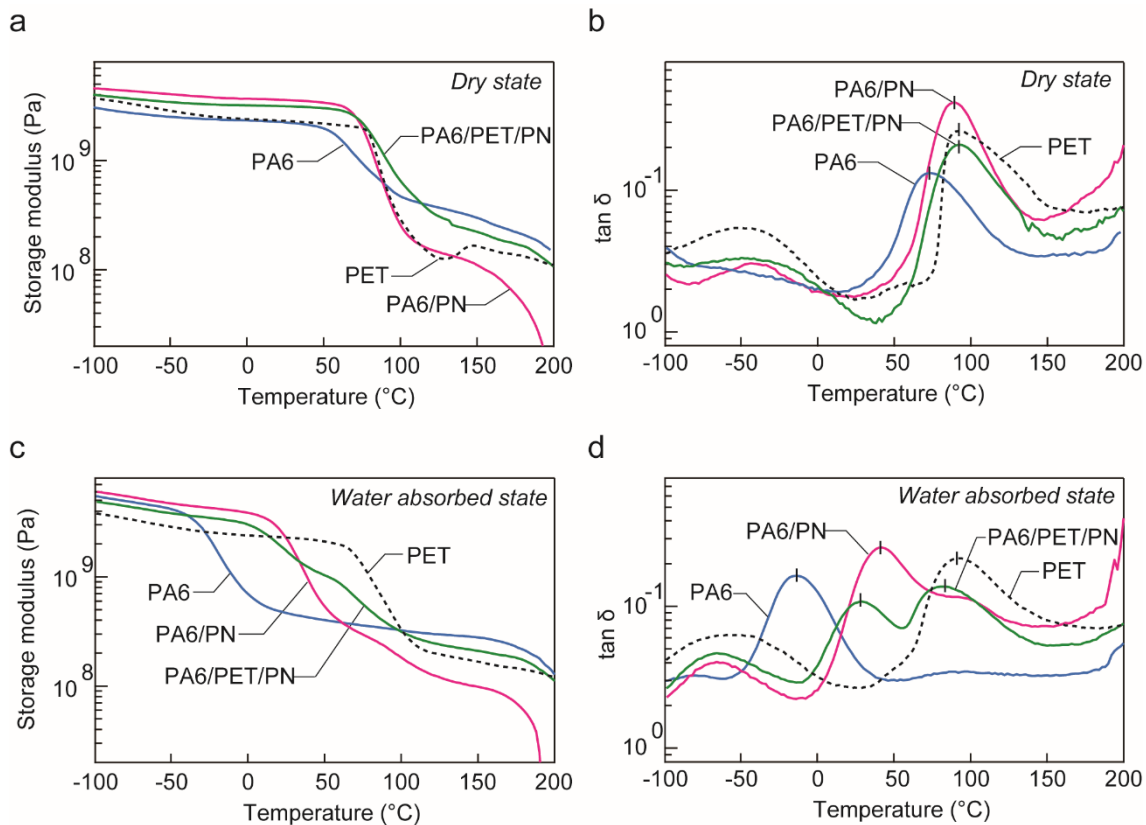


図 4-7. PA6、PA6/PN および PA6/PET/PN の絶乾状態における (a)貯蔵弾性率と (b)tan δ および吸水状態における (c)貯蔵弾性率と (d)tan δ の温度依存性

4.4.5 曲げ試験（非強化試験片）

非強化試験片の応力-ひずみ曲線（代表値）と、曲げ弾性率および最大曲げ強度（ $n=5$ 平均値）を図 4-8 と図 4-9 にそれぞれ示す。絶乾状態のすべての試験片は 23°C においてガラス状態にあるため、3GPa 以上の高い曲げ弾性率を示した（図 4-9a）。PA6/PN は、PA6 よりも高い曲げ弾性率と曲げ強度を示したが、これは PA6 と PN の間に働く水素結合によって分子鎖間の拘束力が高くなったためと考えられる。また、PN 単体が、非常に脆性的な性質を有するため、PA6/PN も脆性的に破壊した。PA6/PET/PN は、PA6 および PA6/PN と比較して最大曲げ強度が低く、脆性的な破壊を示したことから、PA6/PN と PET の相分離界面を起点とした破壊が生じたと考察した。

吸水状態（23°C）の PA6 は、ゴム状態に移転しており、力学物性が著しく低下した。一方、図 4-7c で示した通り、PA6/PN と PA6/PET/PN は、ガラス状態であるため高い曲げ弾性率と強度を示した。吸水状態（80°C）において、PA6/PN の曲げ弾性率が大きく低下し、PA6 よりも低い値を示した。これは、非晶質の PN の添加によって見かけの結晶化度が低下したためと考えられる。一方、PA6/PET/PN は、ガラス状態を示す PET の補強効果により PA6 および PA6/PN よりも高い曲げ弾性率を示した。

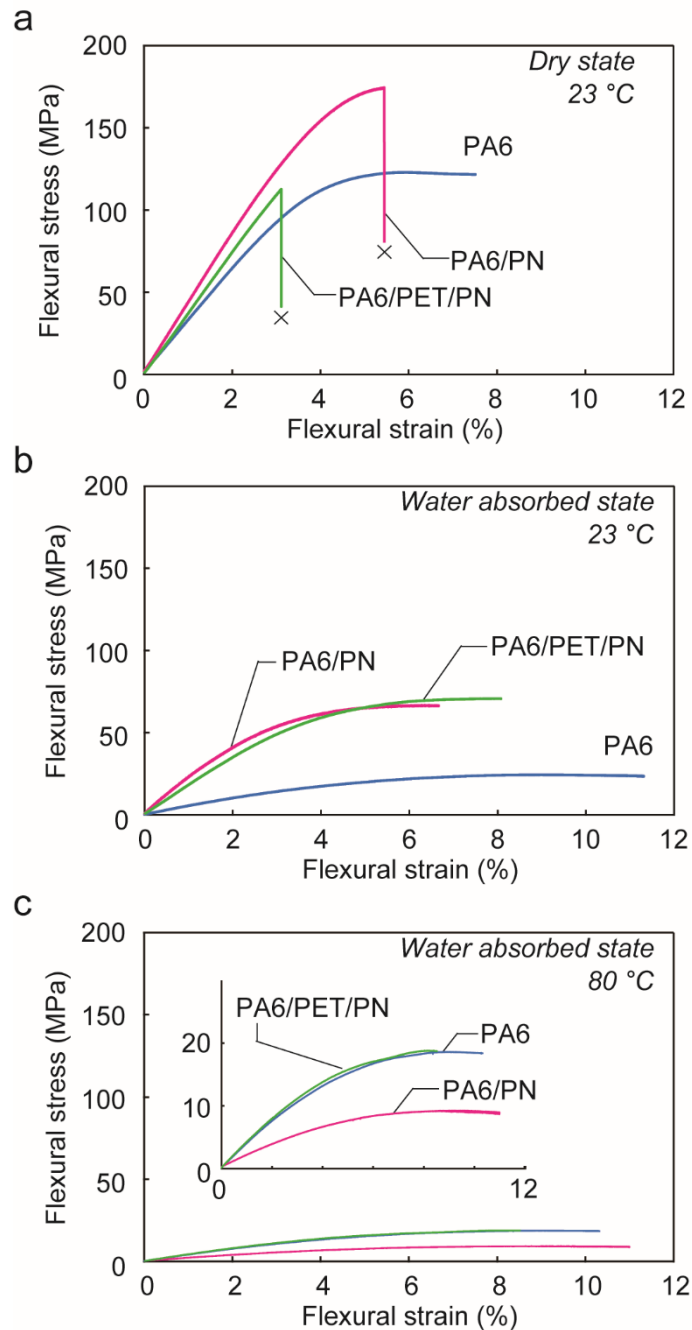


図 4-8. PA6、PA6/PN および PA6/PET/PN の応力-ひずみ曲線

(a) 絶乾状態試験片で試験温度 23°C、(b) 吸水状態試験片で試験温度 23°C および (c) 吸水状態試験片で試験温度 80°C. ×マークは試験片破断を表す.

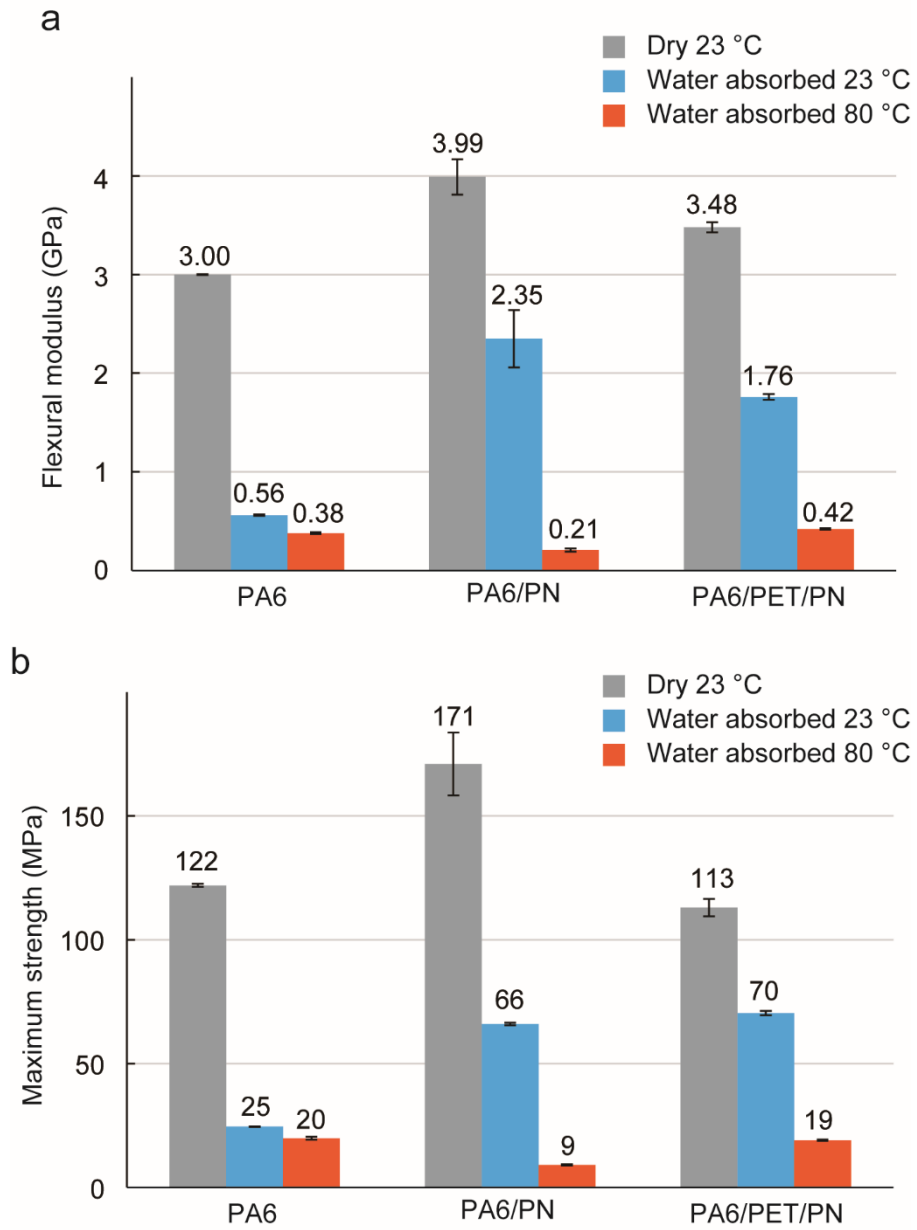


図 4-9. PA6、PA6/PN および PA6/PET/PN の(a)曲げ弾性率および(b)曲げ強度 (n=5)

4.4.6 曲げ試験（炭素繊維強化試験片）

炭素繊維強化試験片の応力-ひずみ曲線（代表値）と、曲げ弾性率および最大曲げ強度（ $n=5$ 平均値）を図 4-10 と図 4-11 それぞれに示す。さらに、絶乾状態の試験片について行った破断面の SEM 観察結果を図 4-12 に示す。絶乾状態において、PA6/PET/PN-CF は、PA6-CF と比較して高い弾性率を示したが、最大強度は低く、破断ひずみも小さかった。図 4-12 に示した破断面の SEM 像より、PA6/PET/PN-CF は、PA6-CF および PA6/PN-CF と比較して、炭素繊維表面にあるポリマー層が薄いことが観察された。他の視野も含めて画像処理によって炭素繊維表面上のポリマー厚みを測定したところ、炭素繊維表面の PA6、PA6/PN および PA6/PET/PN の平均厚さ（ $n=50$ ）はそれぞれ約 $1.4\ \mu\text{m}$ 、 $1.2\ \mu\text{m}$ 、 $0.8\ \mu\text{m}$ であった。このことから、PA6/PET/PN は、PA6/PN と PET の相分離界面および PET と炭素繊維の界面において破壊が生じたと考えられる。

吸水状態（ 23°C ）において、PA6-CF は、マトリックスの力学物性の低下によって低い曲げ弾性率と曲げ強度を示した一方、マトリックスがガラス状態である PA6/PN-CF と PA6/PET/PN-CF は、高い曲げ弾性率と曲げ強度を示した。吸水状態（ 80°C ）で PA6/PN-CF は、マトリックスの弾性率が著しく低下するため、最も低い弾性率を示したが、PA6/PET/PN-CF はマトリックス中の PET の補強効果によって高い曲げ弾性率と曲げ強度を示した。

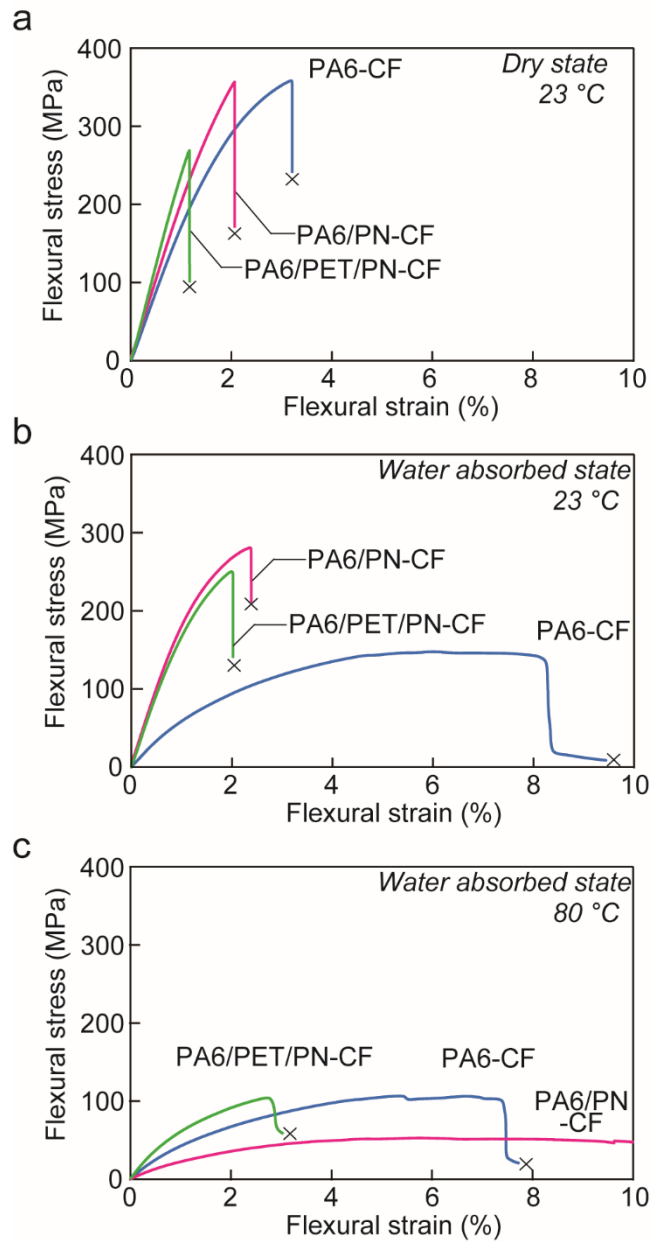


図 4-10. PA6-CF、PA6/PN-CF および PA6/PET/PN-CF の応力-ひずみ曲線
 (a)絶乾状態試験片で試験温度 23°C、(b)吸水状態試験片で試験温度 23°Cおよび(c)吸水状態試験片で試験温度 80°C. ×マークは試験片破断を表す.

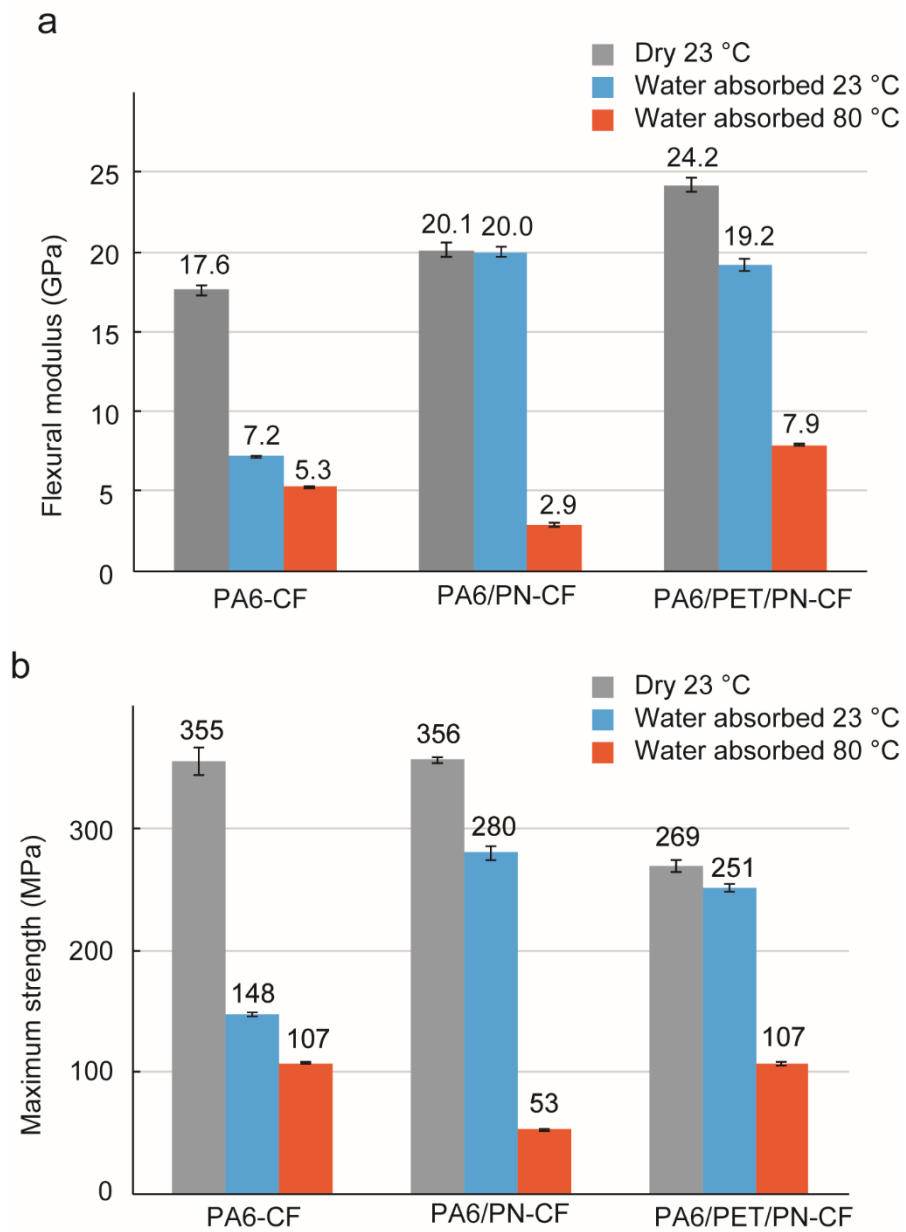


図 4-11. PA6-CF、PA6/PN-CF および PA6/PET/PN-CF の(a)曲げ弾性率および(b)曲げ強度 (n=5)

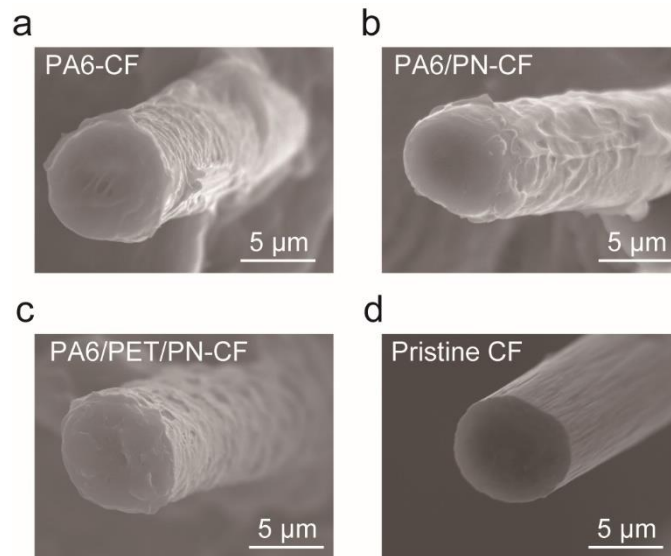


図 4-12. 曲げ試験後の破断面における炭素繊維表面(a)PA6-CF、(b)PA6/PN-CF および (c)PA6/PET/PN-CF と(d)試料として用いた炭素繊維の SEM 像

4.4.7 成形性評価

熔融状態の熱可塑性樹脂は、粘度が高く、流動性が低いため、CFRTP は大型部品の成形が困難であるとされている[18,19]。そこで、PA6/PET/PN をマトリックスとする CFRTP の流動性と成形性を評価するため、PA6/PET/PN-CF を用いて大型の部品を成形した。この結果、PA6/PET/PN-CF は 600mm×315mm の部品全体まで流動し、高さ 2mm のリブもすべてが充填され、大型部品を成形可能な程度の流動性を有していることが分かった(図 4-13)。PA6 の耐湿熱性を高めることを目的とした、PA6 と高 T_g の非晶性ポリマー (ポリフェニルエーテルおよびポリカーボネートなど) のポリマーブレンド[20-23]が報告されているが、これらのポリマーブレンドは、流動性に劣る非晶性ポリマーの影響で流動性は低下する。一方、今回マトリックスとして検討した PA6/PET/PN は主成分として射出成形に適したグレードの結晶性ポリマーを用いたため、高い流動性を示したと考えられる。

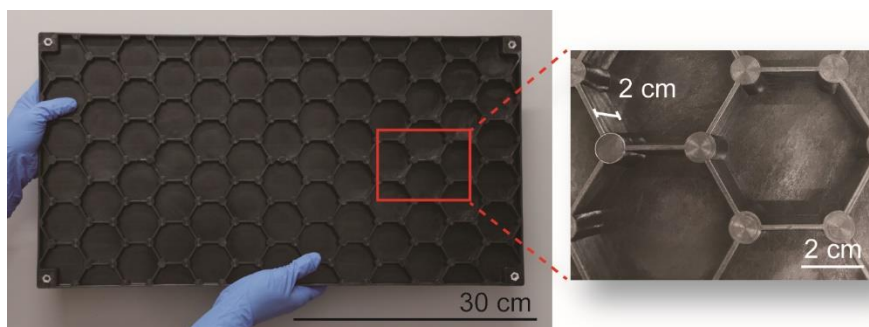


図 4-13. 射出プレス成形機を用いて作製した PA6/PET/PN-CF の大型部品

4.5 結言

CFRTP のマトリックスとして PA6、PET、PN から成る 3 元系ポリマーブレンド (PA6/PET/PN) を検討した。PA6/PET/PN は PA6 と同等の界面接着性を示し、PA6/PET/PN をマトリックスとする CFRTP は、低い吸水率と高温高湿環境下における優れた力学物性を示した。現状、PA6/PN と PET の界面強度が不十分であるため、絶乾状態における最大曲げ強度の向上が課題であるが、相容化剤等によって界面強度を高めることで、さらに高強度な CFRTP の作製が期待できる。

4.6 参考文献

- [1] Ishikawa, T.; Amaoka, K.; Masubuchi, Y.; Yamamoto, T.; Yamanaka, A.; Arai, M.; Takahashi, J. Overview of automotive structural composites technology developments in japan. *Compos. Sci. Tech.* **2018**, 155, 221–246.
- [2] Hagihara, H.; Watanabe, R.; Shimada, T.; Funabashi, M.; Kunioka, M.; Sato, H. Degradation mechanism of carbon fiber-reinforced thermoplastics exposed to hot steam studied by chemical and structural analyses of nylon 6 matrix. *Composites, Part A* **2018**, 112, 126–133.
- [3] Sang, L.; Wang, Y.; Wang, C.; Peng, X.; Hou, W.; Tong, L. Moisture diffusion and damage characteristics of carbon fabric reinforced polyamide 6 laminates under hydrothermal aging. *Composites, Part A* **2019**, 123, 242–252.
- [4] Nguyen-Tran, H.-D.; Hoang, V.-T.; Do, V.-T.; Chun, D.-M.; Yum, Y.-J. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the mechanical properties of carbon fiber-reinforced polyamide-6/polypropylene composites for lightweight automotive parts. *Materials* **2018**, 11 (3), 429.
- [5] Ma, Y.; Ueda, M.; Yokozeki, T.; Sugahara, T.; Yang, Y.; Hamada, H. A Comparative study of the mechanical properties and failure behavior of carbon fiber/epoxy and carbon fiber/polyamide 6 unidirectional composites. *Compos. Struct.* **2017**, 160, 89–99.
- [6] Ishisaka, A.; Kawagoe, M. Examination of the time–water content superposition on the dynamic viscoelasticity of moistened polyamide 6 and epoxy. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93 (2), 560–567.
- [7] Mortazavian, S.; Fatemi, A.; Khosrovaneh, A. Effect of water absorption on tensile and fatigue behaviors of two short glass fiber reinforced thermoplastics. *SAE Int. J. Mater. Manuf.* **2015**, 8 (2), 435–443.
- [8] Eftekhari, M.; Fatemi, A. Tensile Behavior of Thermoplastic composites including temperature, moisture, and hygrothermal effects. *Polym. Test.* **2016**, 51, 151–164.

- [9] Bergeret, A.; Pires, I.; Foulc, M. P.; Abadie, B.; Ferry, L.; Crespy, A. The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: a prediction of the composite lifetime. *Polym. Test.* **2001**, 20 (7), 753–763.
- [10] Anguita, J. V.; Smith, C. T. G.; Stute, T.; Funke, M.; Delkowski, M.; Silva, S. R. P. Dimensionally and environmentally ultra-stable polymer composites reinforced with carbon fibres. *Nat. Mater.* **2020**, 19, 317–322.
- [11] Awaki, H.; Yoshida, T.; Oue, C.; Aida, N.; Matsumoto, H.; Kamiya, T. Effect of barrier layer on moisture absorption of thin carbon-fiber-reinforced plastic mirror substrates. *J. Astron. Telesc. Instrum. Syst.* **2019**, 5, No. 044001.
- [12] Bharadwaj, R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules* **2001**, 34 (26), 9189–9192.
- [13] Zhu, H.-G.; Leung, C. K. Y.; Kim, J.-K.; Liu, M.-Y. Tensile properties degradation of GFRP composites containing nanoclay in three different environments. *J. Compos. Mater.* **2012**, 46 (18), 2179–2192.
- [14] Vlasveld, D. P. N.; Parlevliet, P. P.; Bersee, H. E. N.; Picken, S. J. Fibre–matrix adhesion in glass-fibre reinforced polyamide-6 silicate nanocomposites. *Composites, Part A* **2005**, 36 (1), 1–11.
- [15] Do, V.-T.; Nguyen-Tran, H.-D.; Chun, D.-M. Effect of polypropylene on the mechanical properties and water absorption of carbon-fiber-reinforced-polyamide-6/polypropylene composite. *Compos. Struct.* **2016**, 150, 240–245.
- [16] Etcheverry, M.; Barbosa, S. E. Glass fiber reinforced polypropylene mechanical properties enhancement by adhesion improvement. *Materials* **2012**, 5 (6), 1084–1113.
- [17] Sockalingam, S.; Dey, M.; Gillespie, J. W., Jr.; Keefe, M. Finite element analysis of the microdroplet test method using cohesive zone model of the fiber/matrix interface. *Composites, Part A* **2014**, 56, 239–247.
- [18] Parton, H.; Verpoest, I. In situ polymerization of thermoplastic composites based on cyclic oligomers. *Polym. Compos.* **2005**, 26 (1), 60–65.
- [19] Li, M.-X.; Lee, D.; Lee, G. H.; Kim, S. M.; Ben, G.; Lee, W. I.; Choi, S. W. Effect of temperature on the mechanical properties and polymerization kinetics of polyamide-6 composites. *Polymers* **2020**, 12 (5), 1133.
- [20] Wu, Y.; Zhang, H.; Shentu, B.; Weng, Z. Preparation of poly(phenylene oxide)/polyamide-6 nanocomposites with high tensile strength and excellent impact performance. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54 (22), 5870–5875.
- [21] Chiang, C.-R.; Chang, F.-C. Polymer Blends of Polyamide-6 and Poly(Phenylene Oxide) Compatibilized by Styrene-*co*-Glycidyl Methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 61 (13), 2411–2421.

- [22] Gattiglia, E.; Turturro, A.; Lamantia, F. P.; Valenza, A. Blends of polyamide-6 and bisphenol-A Polycarbonate. Effects of interchange reaction on morphology and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 46 (11), 1887–1897.
- [23] Hirai, T.; Yagi, K.; Okamoto, K.; Onochi, Y.; Kawada, J. In situ reactive compatibilization of polyamide 6 and polycarbonate blend by the catalytic effect of phenol novolac. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59 (5), 1855–1861.

第5章 交換反応によるポリアミド6/ポリカーボネートブレンドの相容化とノボラック型フェノール樹脂による触媒効果

5.1 本章の位置づけ

第3章および第4章では、ポリアミド6の耐湿熱性向上のため、ノボラック型フェノール樹脂と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を検討した。本章では、ポリエチレンテレフタレートに替えてガラス転移温度の高いポリカーボネートを非相溶性成分として用いた3元系ポリマーブレンドを検討した。このポリマーブレンド中ではノボラック型フェノール樹脂は交換反応の触媒として作用し、ポリアミド6とポリカーボネートの相容化が促進されることが分かった。本章では、有機分析的手法によるノボラック型フェノール樹脂が示す触媒効果の評価と、相容化によるポリマーブレンドの物性向上について述べる。

5.2 緒言

5.2.1 ポリマーブレンドによるポリアミド6の高温剛性の向上

ポリアミド6 (PA6) は、工業的に重要なエンジニアリングプラスチックの一つであるが、ガラス転移温度 (T_g) が約 70°C であるため、 80°C 以上の環境下になるとゴム状態に転移し、力学物性が低下する欠点を有する。また、PA6 は、吸水性のポリマーであるため、吸水状態では T_g がさらに低下する。PA6 の高温下における弾性率を向上する方法として、高い T_g を有するポリマーとのポリマーブレンドの作製が有効である [1-4]。しかしながら、多くのポリマーは互いに非相溶性であり、ポリマーブレンドの作製によって物性の向上を行うには、異種ポリマー間の界面接着性を改善し、相容化することが重要となる [2-6]。一般的な非相溶性ポリマーブレンドは、ブロックコポリマー等を相容化剤として添加するが、熔融混練中に交換反応が生じるポリマー系は、混練中に生成するコポリマーを利用して相容化することが可能である [7-10]。

ポリカーボネート (PC) は、高い T_g を有するため、PA6 と混合することで高温剛性の向上が期待できる。さらに、PA6 と PC は、混練中の交換反応によって生成するコポリマーが、相容化剤として作用することが知られており、2成分混合系であっても相容化が可能である [11-16]。しかしながら、相容化に十分な量のコポリマーを生成するためには30分程度の混練時間が必要であり [11, 12]、混練時間が不十分である場合、PA6 と PC は相分離し、低い界面強度に起因した強度および延性の低下が生じる [11]。

5.2.2 触媒による相容化の促進

より短時間で相容化したポリマーブレンドを得るため、交換反応の触媒となる物質の探索が行われている。過去の研究で、チタンテトラブトキシド[17-19]や *p*-トルエンスルホン酸[20]が、エステル交換反応の触媒として報告されている。しかしながら、いずれの物質も室温で液体であるため、押出機を用いてポリマーブレンドを作製する場合、液添ポンプなどの特殊な装置が必要となる[21]。さらに、低分子量の触媒物質がポリマー中に残留した場合、使用中に触媒物質が析出し問題が生じる可能性がある[22, 23]。このような問題を解決するために、分子量が高く、室温で固体である触媒物質の利用が有効となる。

そこで、本章では、第2章から第5章において相溶成分として用いたノボラック型フェノール樹脂 (PN) を PA6 と PC の交換反応触媒として検討した。PN は、弱酸性のフェノール性水酸基を有するため、エステル交換反応の触媒として作用することが期待できる[24]。また、従来の触媒と異なり、PN は室温で固体であるため、容易に押出機に供給することが可能である。さらに、第2章で示した通り、PN は PA6 と相溶性が高いためポリマーブレンド中で PA6 相中に安定に存在すると考えられる[25-30]。

本章では、PA6 と PC の交換反応における PN の触媒効果を評価するため、PA6 と PC に少量の PN を混合した3元系ポリマーブレンドを作製し、PN の混合によるコポリマー生成量と、相容化に伴う高温下の力学物性およびモルホロジーの変化を評価した。

5.3 実験方法

5.3.1 試料

本章では以下のポリマーを用いた。

- PA6 : ポリアミド6 ユニチカ製 A1030BRL (標準グレード)
- PC : ポリカーボネート 三菱エンジニアリングプラスチック製 S-2000 (中粘度グレード)
- PN : ノボラック型フェノール樹脂 旭有機材製 PAPS PN70 (超高分子量グレード)

5.3.2 試験片の作製

PA6、PC および PN は、それぞれ 80°C、100°C、50°C で 12 時間真空乾燥した後に使用した。表 5-1 に示す組成となるように試料をドライブレンドし、バッチ式混練機 (ラボプラストミル、東洋精機製) を用いてサンプルを作製した。混練は、混練温度 250°C、回転速度 100rpm、混練時間 8 分間の条件で行った。

表 5-1. サンプル名とそのポリマー組成比

Sample designation	PA6 (wt%)	PET (wt%)	PN (wt%)
PA/PC	50	50	0
PA/PC/PN1	49.5	49.5	1
PA/PC/PN3	48.5	48.5	3
PA/PC/PN5	47.5	47.5	5

5.3.3 溶解性試験とフーリエ変換赤外吸収測定 (FT-IR)

250°Cに設定した小型プレス成形機を用いて、混練したサンプルを9mm×9mm×2mm(約200mg)の平板状に成形し、クロロホルムに一晩浸漬した。続いて、クロロホルムに不溶であった沈殿物をヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) に一晩浸漬した。最後に、いずれの溶媒にも不溶であった残渣を分離し、重量を測定した。残渣重量を初期重量で除した値を各サンプルの残渣率として算出した。クロロホルムと HFIP のそれぞれに溶解した成分と残渣の赤外吸収スペクトルを、フーリエ変換赤外分光光度計 (AVATAR360、ニコレット) を用いて測定した。測定は ATR 法で行い、スキャン回数は 32 回、分解能は 4cm^{-1} とした。

5.3.4 マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF/MS)

MALDI-TOF 質量分光器 (Autoflex max、Bruker Japan) を用いて、マススペクトルを測定した。レーザーは、波長 355nm の YAG レーザーを用いた。マトリックス溶液は、4-ヒドロキシベンジリデンマロノニトリルのヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) 溶液 (濃度 9.6 mg/mL) を用いた。混練したサンプルから 5.0mg を切り出し、100 μL の HFIP に溶解することで試料溶液を得た。カチオン化剤溶液は、トリフルオロ酢酸ナトリウムのテトラヒドロキシフラン溶液 (濃度 3.0mg/mL) を用いた。試料溶液/マトリックス溶液/カチオン化剤溶液の混合体積比率は、4:10:4 として測定した。MALDI-TOF/MS で観測されたピークについて、PA6 と PC のモノマーユニットが結合したコポリマー由来のピークと全ピークとの積分強度比を交換反応率と定義して算出した。

5.3.5 ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)

ポリマーブレンド中における PC の分子量を測定するため、GPC (Shodex GPC-101、昭光サイエンス) を用いてポリスチレン換算分子量の測定を行った。ポリマーブレンドのクロロホルム溶液を作製し、温度 40°C、流速 1.0mL/min の条件で測定した。

5.3.6 動的粘弾性測定 (DMA)

5.3.3 節と同様の成形手順により、PA6、PC およびポリマーブレンドの混練物を長さ 35mm、幅 5.0mm、厚さ 0.5mm の試験片に成形し、80°Cで 12 時間真空乾燥した。動的粘弾性測定装置 (DVA-255、IT 計測制御製) を用いて、これらの試験片の粘弾性挙動を評価した。測定温度範囲は 0°Cから 200°Cとし、チャック間距離 20mm、ひずみ 0.05 %、周波数 10Hz の条件で測定を行った。

5.3.7 曲げ試験 (80°C)

5.3.3 節と同様の成形手順により、PA6、PC およびポリマーブレンドの混練物を長さ 100mm、幅 20mm、厚さ 2mm の短冊状試験片に成形した。試験片を 80°Cで 12 時間真空乾燥した後、万能型材料試験機 (モデル 5566、インストロン) を用いて、80°Cの恒温槽中で曲げ試験を実施した。試験条件は、支点間距離 32mm、変位速度 2mm/min とした。

5.3.8 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

液体窒素を用いて短冊状試験片の凍結破面を作製し、白金蒸着を施した後、SEM (S-3600N、日立) を用いて加速電圧 15kV でモルホロジーを観察した。さらに詳細に相構造を評価するため、クロロホルムを用いて凍結破面上の PC 相を溶解した後、同様の条件で SEM 観察を行った。

5.4 結果

5.4.1 混練トルクの挙動

図 5-1 に各サンプルの溶融混練中における混練トルクの時間変化を示す。溶融混練中の混練トルクは、交換反応の程度を示す指標として用いられ、交換反応が生じることで混練トルクが上昇する現象が知られている [15, 16, 19]。混練開始直後は、未溶融のペレットによる乱れたトルク値を示したが、混練時間が 1 分を超えた時点で、トルク値が概ね安定した。PA/PC のトルク値は、およそ 7 分経過後にピークを示すブロードな挙動を示した一方、PN を混合したサンプルは、4 分経過後にトルク値が上昇し始め、混練開始 5 分から 6 分の間でピークを示した。また、PN の混合量が多いサンプルほど、トルク値の上昇率が高かった。このことから、PA/PC に PN を混合することによる交換反応の促進が示唆された。

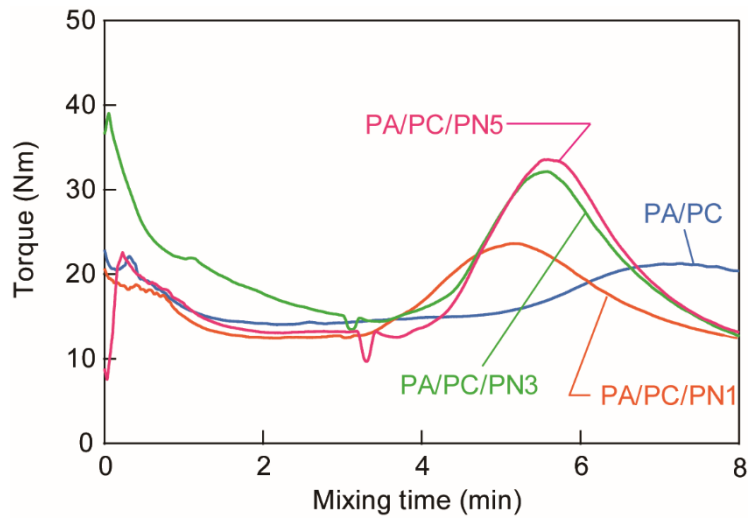


図 5-1. 溶融混練中における混練トルクの時間変化

5.4.2 溶解性試験

クロロホルムおよび HFIP を用いた溶解性試験の結果として、各ポリマーブレンドの残渣率と HFIP 溶液の外観を図 5-2 に示す。PA/PC は、クロロホルム、HFIP の順で浸漬した場合、すべての成分が溶解したが、PN を混合したサンプルは、残渣を確認した。残渣の量は、PN の混合量が大きくなるにしたがって多くなった。PA/PC/PN5 における、クロロホルム可溶分、HFIP 可溶分および残渣の IR スペクトルを図 5-3 に示す。これらの IR スペクトルから、クロロホルム可溶分と HFIP 可溶分は、それぞれ PC および PA6 が主成分であり、残渣に PA6 と PC の両成分が含まれることが分かった。これらの結果から、PN を混合することによって、クロロホルムおよび HFIP のいずれにも不溶な PA6 と PC のコポリマーが生成していることが明らかとなった。

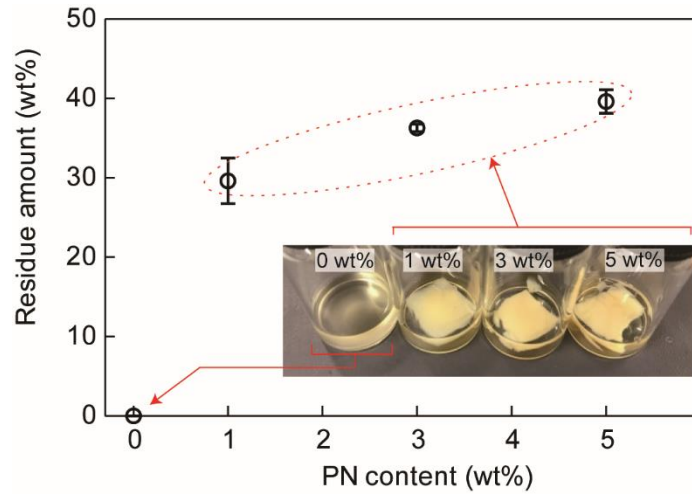


図 5-2. PN 混合量と残渣率の関係. 挿入図は HFIP 溶液の外観を示す.

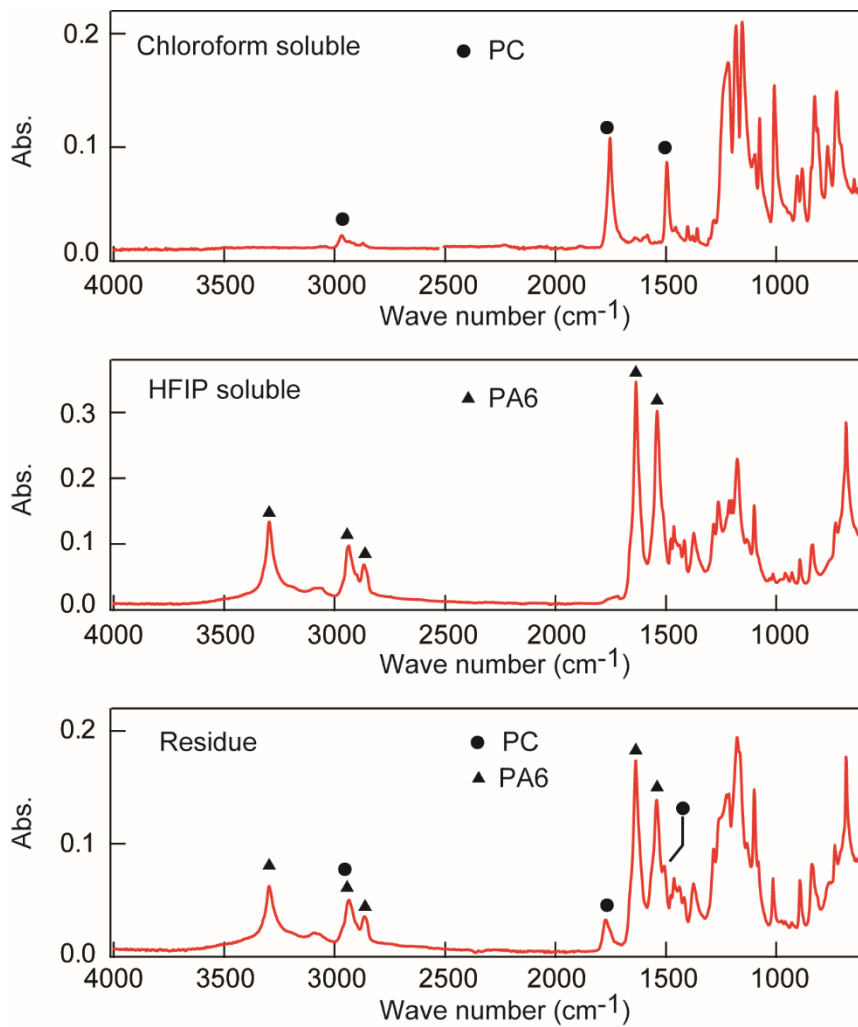


図 5-3. PA/PA/PN5 における溶媒可溶分および残渣の赤外吸収スペクトル

5.4.3 MALDI-TOF/MS を用いた交換反応率の評価

図 5-4 に PA/PC および PA/PC/PN5 のマススペクトルと、代表的な共重合オリゴマーの構造式を示す。図 5-4 に構造を示した共重合オリゴマーおよびこの異性体由来するシグナルをマススペクトル中に水色のハッチングで示した[31]。この結果から、PA/PC/PN5 は、PA/PC と比較して共重合オリゴマー由来のシグナル強度が高く、コポリマーが相対的に多く生成していることが分かった。図 5-5 に PN 混合量とマススペクトルから算出した交換反応率の関係を示す。この結果から、PN 混合量が増えるにしたがって、交換反応率が高くなることが分かった。

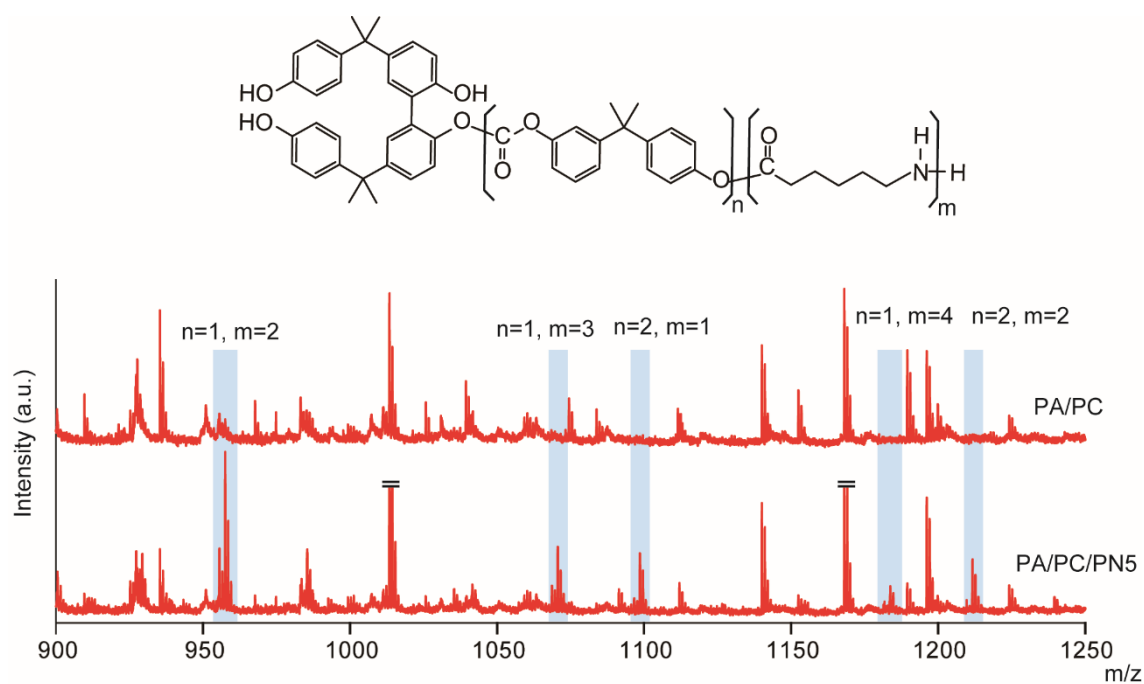


図 5-4. PA/PC および PA/PC/PN5 のマススペクトル. 水色のハッチングは図上部に示した構造式から成るコポリマーおよびこの異性体由来するシグナルを示す.

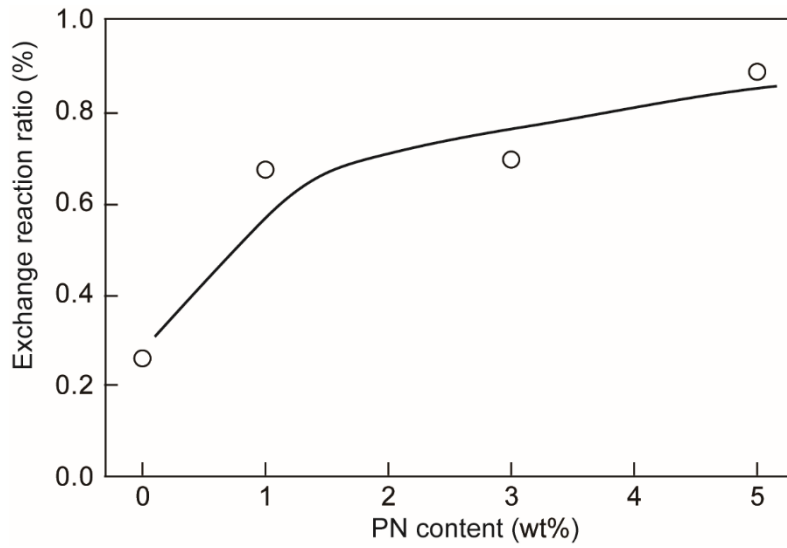


図 5-5. PN 混合量とマスペクトルから求めた交換反応率の関係

5.4.4 GPC

図 5-6 に各ポリマーブレンド中における PC の分子量を示す。この結果から、PN の混合量が多いポリマーブレンドで、PC の分子量が低下していることが分かった。PA6 と PC の交換反応において、PC の分解を伴う反応も生じていることから[11]、PC 分子量の低下は、交換反応によるものであり、PN によって交換反応が促進されたと考えられる。また、PN 混合量が 3wt%以上で、数平均分子量 (M_n) が低下しているのに対して、重量平均分子量 (M_w) の変化が小さかったことから、低分子量の PC ほど反応性が高いことが分かった。

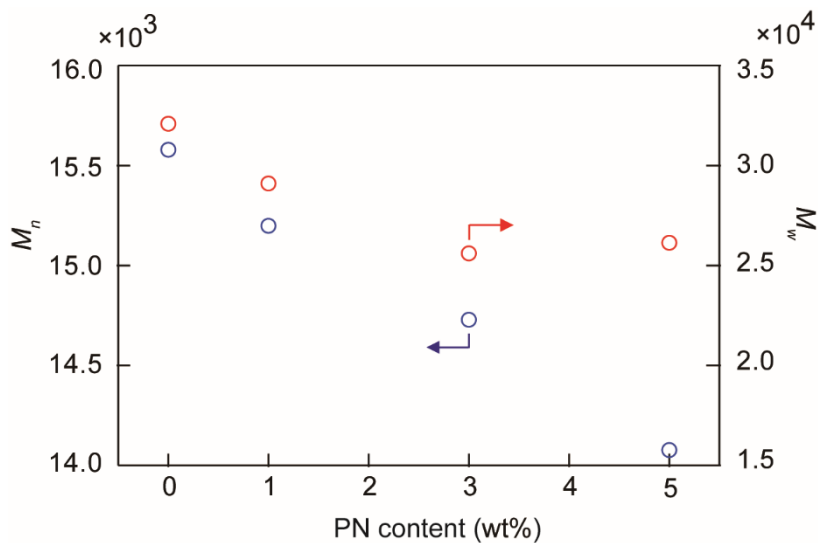


図 5-6. PN 混合量とポリマーブレンド中における PC の分子量の関係

5.4.5 DMA

図 5-7 に貯蔵弾性率および損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性を示す。はじめに、PA6 の T_g 近傍の温度域 (図 5-7a および図 5-7b) に着目すると、PA/PC は、PA6 の T_g よりも高い温度域 (70°C以上) で PA6 よりも高い貯蔵弾性率を示した。これは、ガラス状態の PC がゴム状態となった PA6 の補強材として作用したことを示している。一方、PN の混合による軟化温度の大きな変化は見られなかった。PA6 の $\tan \delta$ ピークは PN の混合によって高温側にブロード化した。これは、PA6 と相溶性の高い PN の混合によって PA6 の T_g が上昇したと、交換反応によってコポリマーが生成したことが影響したと考えられる [32]。続いて、PC の T_g 近傍の温度域 (図 5-7c および図 5-7d) に着目すると、PN の混合によって PC の軟化温度および $\tan \delta$ のピーク温度が低温側にシフトした。これは、交換反応によるコポリマーの生成と PC 分子量の低下に起因すると考えられる。

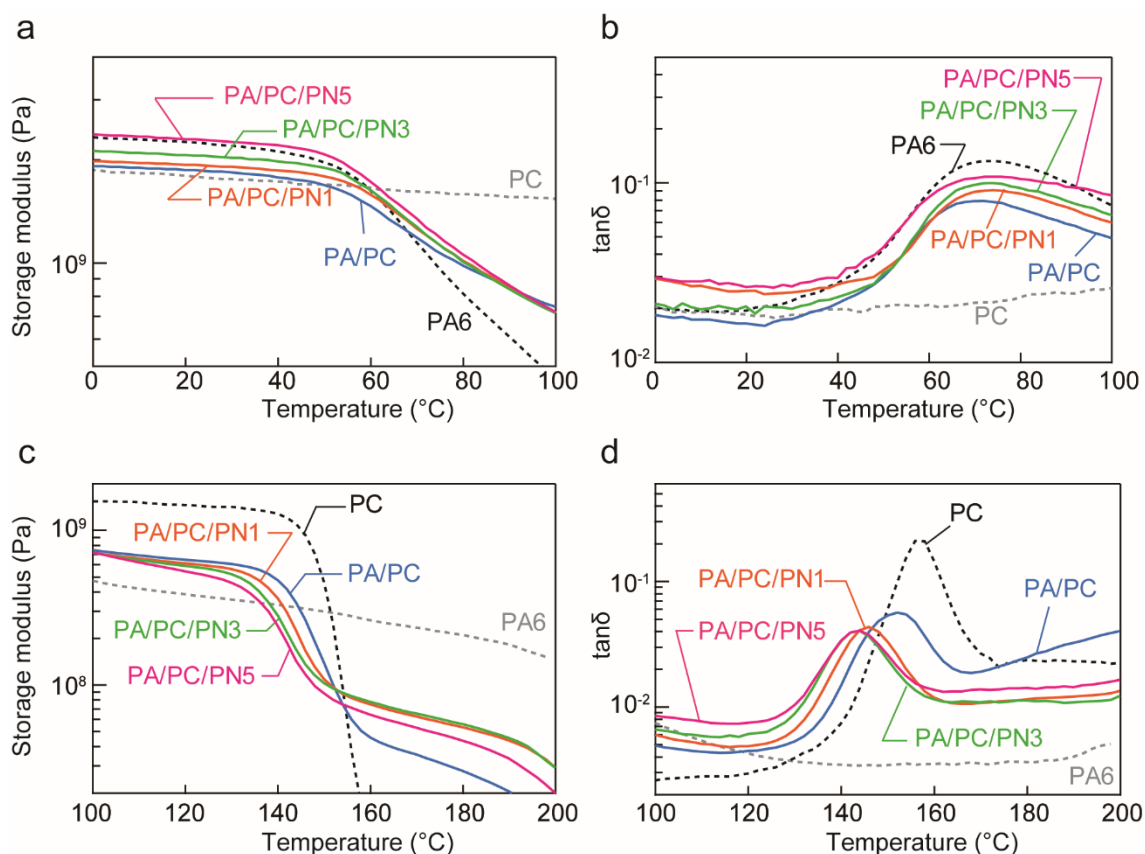


図 5-7. PA6、PC およびポリマーブレンドにおける PA6 の T_g 近傍の (a)貯蔵弾性率と (b) $\tan \delta$ の温度依存性および PC の T_g 近傍の (c)貯蔵弾性率と (d) $\tan \delta$ の温度依存性

5.4.6 曲げ試験 (80°C)

図 5-8 に 80°C 下における曲げ試験の結果を示す。試験温度が PA6 の T_g 以上であるため、PA6 はゴム状態であり、曲げ弾性率と曲げ強度はともに低い値を示した。一方、PA/PC は、ガラス状態の PC が補強材として作用し、PA6 と比較して高い曲げ弾性率を示した。しかし、PA/PC は、ひずみ約 3% で破断が生じ、最大曲げ強度の平均値は PA6 よりも低かった。PA/PC/PN1 および PA6/PC/PN3 は、PA6 および PA/PC と比較して高い曲げ強度と延性を示し、少量の PN の混合により PA/PC の力学物性が向上することが分かった。2 成分混合系である PA/PC では相容化が不十分であるため、相分離界面の剥離による破断が生じたのに対して、PN を混合した 3 元系ポリマーブレンドは、PN の混合によってコポリマー生成が促進され、PA6 と PC が相容化したことで高い曲げ強度を示したと考えられる。しかし、PN 混合量が増えるにしたがって曲げ弾性率は低下し、PA6/PC/PN5 は脆性的な破壊を示した。これは図 5-6 で示した PC 分子量の低下が原因であると考えられる。

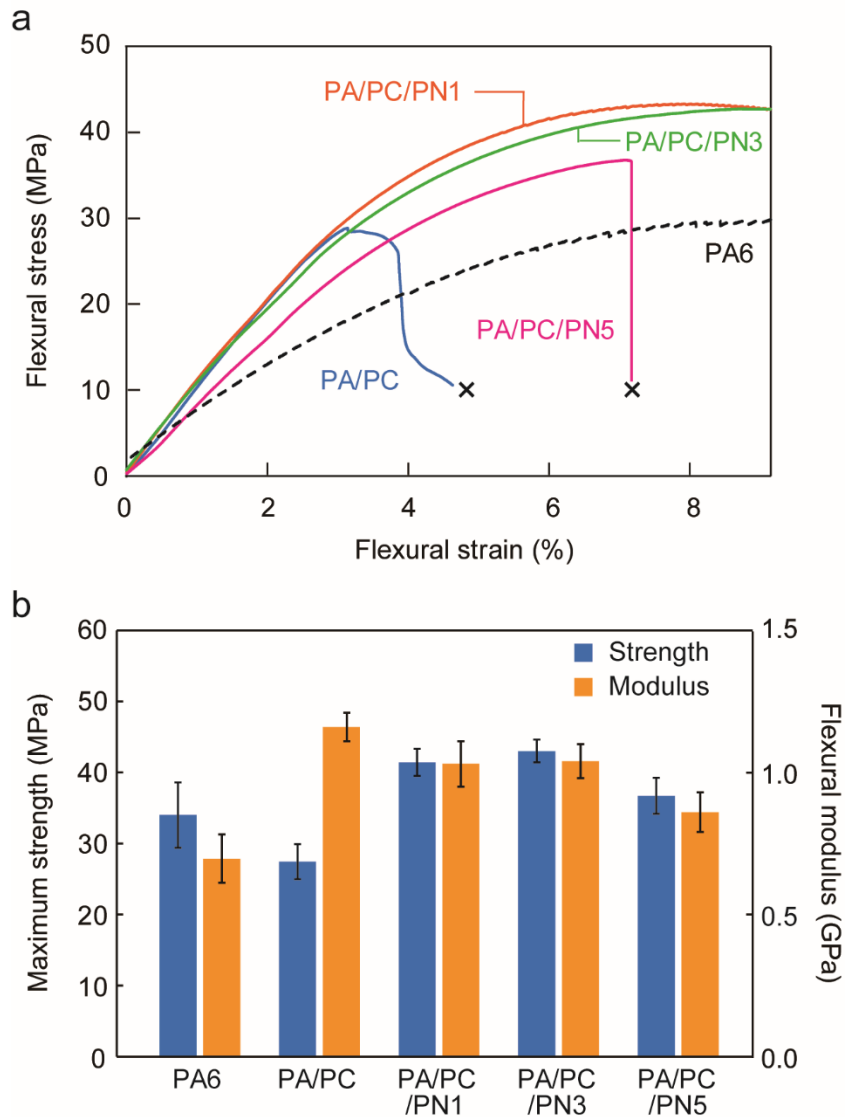


図 5-8. PA6 およびポリマーブレンドの 80°C 下における (a) 応力-ひずみ曲線 (代表値) と (b) 曲げ弾性率および曲げ強度 (n=5) × マークは試験片破断を表す。

5.4.7 モルホロジー観察

図 5-9 に凍結破面の電子顕微鏡像を示す。PA/PC は、PA6 と PC が相分離した海島構造を示したのに対して、PN を混合したサンプルは、均質な断面を示した。図 5-10 に示すクロロホルムでエッチングした凍結破面において、PA/PC 中の PC 相は観察した視野よりも大きな孔を有している一方、PN を混合したサンプルは 20 μm 程度の孔が観察された。PN の混合量が多くなるにしたがって、孔のサイズは小さくなり、数も減少した。以上の結果から、PN の混合によって PA6 と PC が相容化したことが分かった。

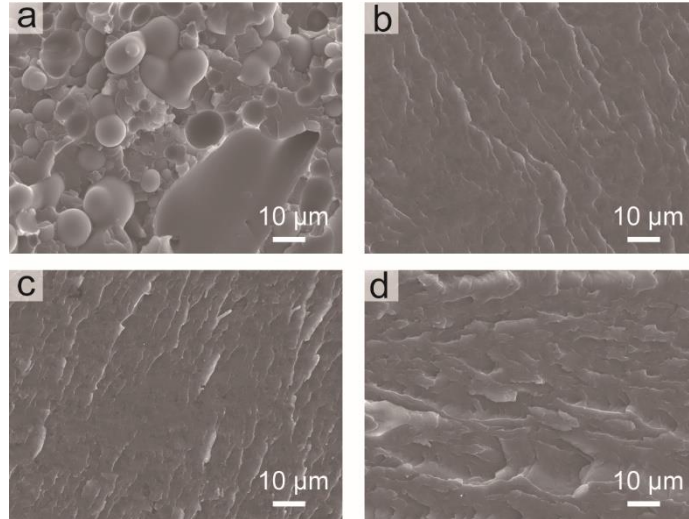


図 5-9. ポリマーブレンド(a)PA/PC、(b)PA/PC/PN1、(c)PA/PC/PN3 および (d)PA/PC/PN5 における凍結破面の SEM 像

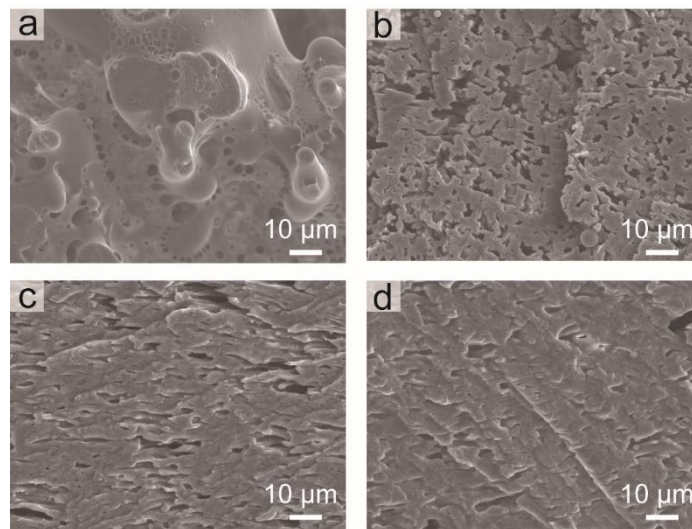


図 5-10. クロロホルム浸漬後のポリマーブレンド(a)PA/PC、(b)PA/PC/PN1、(c)PA/PC/PN3 および(d)PA/PC/PN5 における凍結破面の SEM 像

5.5 考察

これまでの結果から、PN を少量混合することによって、PA6 と PC のポリマーブレンドが相容化することが分かった。本節では、PN 混合による相容化のメカニズムを以下のように考察する。図 5-11a に示すように、PA6 と PC の 2 元系ポリマーブレンドは、混練中に生成するコポリマーの量が少なく、曲げ強度や延性の低下および粗大な海島構造など、界面強度の低い非相溶系ポリマーブレンドの特徴を示した。一方、PN を混合したポリマーブレンドは、コポリマー生成量が増加し、力学物性の向上およびモルホロジーの均質化を示した。この結果から、図 5-11 b に示すように PN を含む 3 元系ポリマーブレンド中において、PN が PA6 と PC の交換反応の触媒として作用し、相容化剤として働くコポリマーが多く生成した結果、均質かつ力学物性に優れたポリマーブレンドが得られたと考えられる。

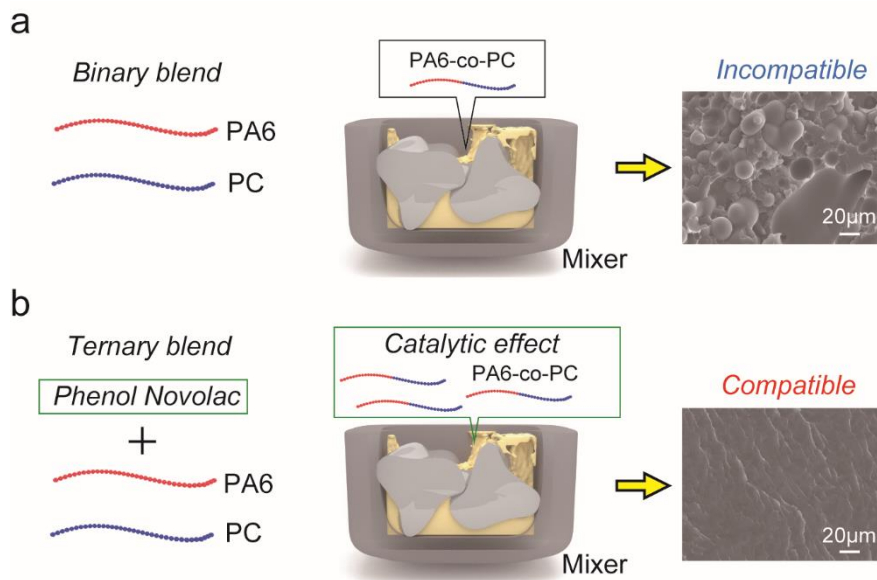


図 5-11. PA6 と PC から成るポリマーブレンドの PN 混合による相容化メカニズム (a)PA6 と PC から成る 2 元系ポリマーブレンドの場合と (b)PA6、PC および PN から成る 3 元系ポリマーブレンドの場合。

5.6 結言

PA6 と PC の交換反応を促進する触媒物質として、PN を検討した。この結果、PA6/PC のポリマーブレンドに少量の PN を混合したポリマーブレンドは、交換反応が促進され、生成したコポリマーによって相容化したポリマーブレンドが得られた。相容化したポリマーブレンドは、均質なモルホロジーと高温下における優れた力学物性を示した。

5.7 参考文献

- [1] Utracki, L. A. *Polymer Alloys and Blends*: Hanser Publications: New York, 1989.
- [2] Chiou, K. C.; Wu, S. C.; Wu, H. D.; Chang, F. C., Compatibilization and elastomer toughening of polyamide-6 (PA6)/poly(phenylene ether) (PPE) blends. *J. of Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74 (1), 23-32.
- [3] Wu, Y. J.; Zhang, H.; Shentu, B. Q.; Weng, Z. X., Preparation of Poly(phenylene oxide)/Polyamide-6 Nanocomposites with High Tensile Strength and Excellent Impact Performance. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54 (22), 5870-5875.
- [4] Chiang, C. R.; Chang, F. C., Polymer Blends of Polyamide-6 and Poly(phenylene oxide) Compatibilized by Styrene-co-glycidyl Methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 61 (13), 2411-2421.
- [5] Zhang, C. L.; Feng, L. F.; Zhao, J.; Huang, H.; Hoppe, S.; Hu, G. H., Efficiency of Graft Copolymers at Stabilizing Co-continuous Polymer Blends during Quiescent Annealing. *Polymer* **2008**, 49 (16), 3462-3469.
- [6] Chiou, K. C.; Chang, F. C., Reactive Compatibilization of Polyamide-6 (PA 6)/polybutylene terephthalate (PBT) Blends by a Multifunctional Epoxy Resin. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, 38 (1), 23-33.
- [7] Ojijo, V.; Ray, S. S.; Sadiku, R., Toughening of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene succinate-co-adipate) Blends via in Situ Reactive Compatibilization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5 (10), 4266-4276.
- [8] Zhang, B.; Sun, B.; Bian, X. C.; Li, G.; Chen, X. S., High Melt Strength and High Toughness PLLA/PBS Blends by Copolymerization and in Situ Reactive Compatibilization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56 (1), 52-62.
- [9] Hu, G. H.; Cartier, H.; Plummer, C., Reactive extrusion: Toward Nanoblends. *Macromolecules* **1999**, 32 (14), 4713-4718.
- [10] Singh, A. K.; Prakash, R.; Pandey, D., Evidence for in situ graft Copolymer Formation and Compatibilization of PC and PMMA during Reactive Extrusion Processing in the Presence of the Novel Organometallic Transesterification Catalyst Tin(II) 2-ethylhexanoate. *RSC Adv.* **2012**, 2 (27), 10316-10323.
- [11] Gattiglia, E.; Turturro, A.; Lamantia, F. P.; Valenza, A., Blends of Polyamide-6 and Bisphenol-A polycarbonate - Effects of Interchange Reactions on Morphology and Mechanical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 46 (11), 1887-1897.
- [12] Montaudo, G.; Puglisi, C.; Samperi, F.; Lamantia, F. P., Synthesis of AB and ABA block copolymers as compatibilizers in nylon 6 polycarbonate blends. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, 34 (7), 1283-1290.

- [13] Montaudo, G.; Puglisi, C.; Samperi, F., Exchange-Reactions Occurring Through Active Chain-ends—Melt Mixing of Nylon-6 and Polycarbonate. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, 32 (1), 15-31.
- [14] Buccella, M.; Dorigato, A.; Pasqualini, E.; Caldara, M.; Fambri, L., Thermo-mechanical properties of Polyamide 6 chemically modified by chain extension with Polyamide/Polycarbonate blend. *J. Polym. Res.* **2012**, 19, 9935.
- [15] Costa, D. A.; Oliveira, C. M. F., Blends of Polyamide 6, Polycarbonate, and Poly(propylene oxide). I. Reactive Compatibilization - Morphology Relationships. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 69 (5), 857-864.
- [16] Costa, D. A.; Oliveira, C. M. F., Blends of Polyamide 6, Polycarbonate, and Poly(propylene oxide). II. Reactive Compatibilization-Thermal Degradation Relationships. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 81 (10), 2556-2562.
- [17] Zhou, L. Y.; Zhao, G. Y.; Jiang, W., Effects of Catalytic Transesterification and Composition on the Toughness of Poly(lactic acid)/Poly(propylene carbonate) Blends. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55 (19), 5565-5573.
- [18] Spinella, S.; Cai, J. L.; Samuel, C.; Zhu, J. H.; McCallum, S. A.; Habibi, Y.; Raquez, J. M.; Dubois, P.; Gross, R. A., Polylactide/Poly(ω -hydroxytetradecanoic acid) Reactive Blending: A Green Renewable Approach to Improving Polylactide Properties. *Biomacromolecules* **2015**, 16 (6), 1818-1826.
- [19] Coltelli, M. B.; Toncelli, C.; Ciardelli, F.; Bronco, S., Compatible Blends of Biorelated Polyesters Through Catalytic Transesterification in the Melt. *Polym. Deg. Sta.* **2011**, 96 (5), 982-990.
- [20] Yao, Z.; Sun, J. M.; Wang, Q.; Cao, K., Study on Ester-Amide Exchange Reaction between PBS and PA6IcoT. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51 (2), 751-757.
- [21] Stagner, J. A.; Alves, V. D.; Narayan, R., Application and Performance of Maleated Thermoplastic Starch-Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends for Films. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 126, E135-E142.
- [22] Wang, Y. D.; Han, C.; Zheng, D. C.; Lei, Y. P., Large-scale, Flexible and High-Temperature Resistant ZrO₂/SiC Ultrafine Fibers with a Radial Gradient Composition. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (25), 9607-9612.
- [23] Iwata, T.; Tsurumaki, A.; Tajima, S.; Ohno, H., Fixation of Ionic Liquids into Polyether-Based Polyurethane Films to Maintain Long-Term Antistatic Properties. *Polymer* **2014**, 55 (10), 2501-2504.
- [24] Ono, T.; Nobori, T.; Lehn, J. M., Dynamic polymer blends—component recombination between neat dynamic covalent polymers at room temperature. *Chem. Commun.* **2005**, 12 (12), 1522-1524.

- [25] Hartikainen, J.; Lehtonen, O.; Harmia, T.; Lindner, M.; Valkama, S.; Ruokolainen, J.; Friedrich, K., Structure and Morphology of Polyamide 66 and Oligomeric Phenolic Resin Blends: Molecular Modeling and Experimental Investigations. *Chem. Mater.* **2004**, 16 (6), 3032-3039.
- [26] Huang, M. W.; Zhu, K. J.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K., The Modification of Nylon-6 by a Phenol-Formaldehyde Resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48 (4), 563-573.
- [27] Huang, P. T.; Kwei, T. K.; Pearce, E. M.; Levchik, S. V., Blends of nylon-6 with phenol-containing polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39 (6), 841-850.
- [28] Huang, P. T.; Lee, J. L.; Chiu, S. C.; Kwei, T. K.; Pearce, E. M., Modification of Nylon 6 by Phenol-Containing Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73 (2), 295-300.
- [29] Wang, F. Y.; Ma, C. C. M.; Wu, H. D., Hydrogen Bonding in Polyamide Toughened Novolac Type Phenolic Resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74 (9), 2283-2289.
- [30] Hirai, T.; Fukumori, K.; Ikawa, T.; Oda, T. Polyamide 6 and High Molecular Weight Phenol Novolac Blend having Excellent Mechanical Properties in Humid Conditions. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2019**, 32 (6), 778-794.
- [31] Montaudo, G.; Carroccio, S.; Puglisi, C., Thermal Oxidation of Poly(bisphenol A carbonate) Investigated by SEC/MALDI. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, 77 (1), 137-146.
- [32] Al-Jabareen, A.; Illescas, S.; MasPOCH, M. L.; Santana, O. O., Effects of composition and transesterification catalysts on the physico-chemical and dynamic properties of PC/PET blends rich in PC. *J. Mater. Sci.* **2010**, 45 (24), 6623-6633.

第6章 ポリマーブレンドをマトリックスとした透明なガラス繊維複合材料の作製

6.1 本章の位置づけ

第2章から第4章までの研究において、相溶系ポリマーブレンド作製によるガラス転移温度の向上に着目した炭素繊維強化ポリアミド6の耐湿熱性向上について述べた。本章では、相溶系ポリマーブレンドの均質なモルホロジーに起因する透明性を利用したガラス繊維複合材料の透明化について述べる。

6.2 緒言

6.2.1 透明な複合材料の利点と従来研究

透明性を有する複合材料は、自動車のウィンドウに用いることで、ポリマーの軽量性と断熱性による車体軽量化と空調効率向上が可能である。しかしながら、ポリマーと無機フィラーから成る複合材料は、有機材料と無機材料の利点を併せ持った特徴を有する反面、マトリックスであるポリマーと無機フィラーの屈折率差に起因する光散乱によって、通常は不透明である。透明な複合材料を作製する方法として、マトリックスと無機フィラーの屈折率を合わせる方法[1-10]、マトリックス中に無機フィラーをナノスケールで分散させる方法[1, 11, 12]および3次元架橋した無機材料骨格中にポリマーを充填する方法[13-16]が報告されている。これらの方法の中でも、マトリックスと無機フィラーの屈折率を整合させる方法は、無機フィラーが凝集した場合や無機フィラーを高充填した場合においても高い透明性が得られるため、有用な方法である。しかし、これまでにこの手法で作製された透明複合材料は、重合反応[2,3]、硬化反応[4-8]およびゾルーゲル反応[9-10]などの化学反応を伴う合成的手法によって作製され、成形に時間を必要とするものであった。さらに、硬化反応およびゾルーゲル反応のように、3次元架橋構造を有する複合材料は、リサイクルが困難であるという欠点を有し、工業的な応用には不向きであった。第4章でも述べた通り、複合材料を一般自動車に適用するために、射出成形によって短時間で成形可能であり、かつ、リサイクル性を有する熱可塑性樹脂をマトリックスとする複合材料の作製が求められている[17-19]。本章では、熱可塑性を有する透明複合材料のマトリックスとしてポリマーブレンドを検討した。

6.2.2 ポリマーブレンドを用いた熱可塑性透明複合材料の作製

熱可塑性樹脂を混合して得られるポリマーブレンドは、一般的に射出成形による成形が可能であり、再溶融および再成形によるリサイクル性を有する。さらに、ポリマーブレンドは組成比の調節によって屈折率を制御できるため、透明なガラス繊維強化樹脂のマトリッ

クスとしても有望である。しかしながら、ポリマーブレンドは、結晶化と相分離に起因する光散乱によって不透明となるため、透明なポリマーブレンドを得るためにこれらを抑制することが課題となる。

ポリマーブレンドの結晶化を抑制する方法として、混練中の交換反応によるコポリマー生成が利用可能である。結晶性ポリマー中にコポリマーを導入すると、結晶性ポリマーの結晶化が抑制されることが知られており[20, 21]、ポリエステルおよびポリアミドなど交換反応が生じるポリマーブレンドは、混練中に生成するコポリマーによる結晶化の抑制が期待できる[21-35]。加えて、相分離による光散乱を抑制するため、候補材料の中から相溶性の高いポリマーブレンドを探索した。

本章では、無機フィラーとして工業的に用いられる E-ガラス（屈折率：1.547～1.558[7-9, 36]）のガラス繊維（GF）を用い、マトリックスとして脂肪族ポリアミド（APA）と半芳香族ポリアミドであるポリメタキシレンアジパミド（MXD6）から成るポリマーブレンドを検討した。図 6-1 に示すように、APA と MXD6 は、それぞれ E-ガラスよりも低い屈折率と高い屈折率を有し、これらのポリマーブレンドは組成比の調整により E-ガラスと近い屈折率を示すと考えられる。また、APA と MXD6 は、混練プロセス中のアミド交換反応によってコポリマーが生成するため、コポリマー生成による結晶化の抑制が期待できる[34, 35]。本章では、はじめに 5 種の APA について、MXD6 と相溶性が高く、相分離による光散乱の少ない組み合わせを探索した。続いて、混練時間の異なるポリマーブレンドを作製し、アミド交換反応によるコポリマー生成量と結晶化抑制効果を評価した。最後に、ガラス繊維と屈折率が整合する組成のポリマーブレンドを対象として、二軸押出機と射出成形機を用いてガラス繊維強化試験片を作製し、透明性および力学物性を評価した。

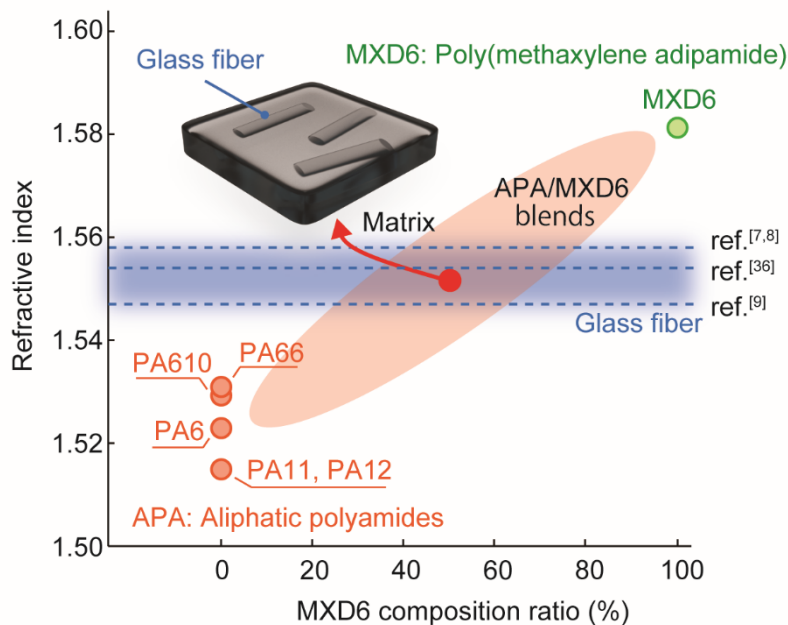


図 6-1. APA と MXD6 を用いたポリマーブレンドの屈折率調整による透明複合材料作製の概念図

6.3 実験方法

6.3.1 試料

本章では以下のポリマーおよびガラス繊維を用いた。

PA6 : ポリアミド 6 ユニチカ製 A1030BRL (標準グレード)

PA66 : ポリアミド 66 東レ製 CM3001-N (標準グレード)

PA610 : ポリアミド 610 東レ製 CM2001 (標準グレード)

PA11 : ポリアミド 11 アルケマ製 BMNO (射出成形グレード)

PA12 : ポリアミド 12 宇部興産製 3024U (中粘度グレード)

MXD6: ポリメタキシレンアジパミド 三菱ガス化学製 S6001 (射出成形グレード)

GF : ガラス繊維 日東紡製 CS 3 J-256LS (チョップドストランド)

6.3.2 APA と MXD6 から成る 2 元系ポリマーブレンドのモルホロジー評価

小型混練機 (HAAKE Minilab、サーモフィッシャーサイエンティフィック) を用いて、APA (PA6, PA66, PA610, PA11, PA12) と MXD6 から成る 2 元系ポリマーブレンドを作製した。APA と MXD6 の重量比は 40 : 60 とし、窒素雰囲気下、スクリュウ回転数 200rpm、混練温度 270°C で 3 分間混練した。得られたストランドは、250°C に設定した小型プレス成形機を用いて熔融加圧し、水冷した別の小型プレス機を用いて冷却することで、長さ 50mm、幅 50mm、厚さ 0.5mm の平板状に成形した。続いて、ウルトラマイクロトムを用いて平板

状のサンプルから厚さ $3\mu\text{m}$ の薄片を切り出し、光学顕微鏡 (Axis pro、マイクロサポート) を用いてモルホロジーを観察した。続いて、赤外イメージング分光器 (Spotlight 400、パーキンエルマー) を用いて赤外吸収スペクトルを測定し、すべてのポリアミドで観測される 1631cm^{-1} の吸収ピークと MXD6 のみで観測される 1029cm^{-1} との吸収ピークの強度比について 2次元マッピング像 (分解能: $1.56\mu\text{m}$) を得た。

6.3.3 混練時間の異なる PA6/MXD6 の作製と透明性の評価

PA6 と MXD6 の重量比が 40:60 となるようにドライブレンドし、小型混練機を用いて、混練時間の異なる PA6 と MXD6 のポリマーブレンド (PA6/MXD6) を作製した。窒素雰囲気下、スクリュウ回転数 200rpm、混練温度 270°C の条件で混練を行い、混練時間は 3min、9min、18min および 27min の 4 水準とした。得られたストランドは、 250°C に設定した小型プレス機を用いて熔融・加圧し、水冷した別の小型プレス機を用いて冷却する方法 (急冷) と、 150°C に設定した別の小型プレス機を用いて冷却する方法 (徐冷) のそれぞれの手順で、長さ 50mm、幅 50mm、厚さ 0.5mm の平板状サンプルとして成形した。その平板状サンプルの透明性を評価するため、会社ロゴが印刷された紙面から 15mm 浮かせてサンプルを固定し、会社ロゴの観察を行った。

6.3.4 混練時間の異なる PA6/MXD6 の交換反応率の評価

MALDI-TOF 質量分光器 (Autoflex max、Bruker Japan) を用いて、混練時間の異なる PA6/MXD6 のマススペクトルを測定した。レーザーは、波長 355nm の YAG レーザーを用いた。マトリックス溶液は、4-ヒドロキシベンジリデンマロノニトリルのヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) 溶液 (濃度 1mg/mL) を用いた。急冷した平板状サンプルから 5.0mg を切り出し、 $100\mu\text{L}$ の HFIP に溶解することで試料溶液を得た。カチオン化剤溶液は、トリフルオロ酢酸ナトリウムのテトラヒドロキシフラン溶液 (濃度 3.0mg/mL) を用いた。マトリックス溶液/試料溶液/カチオン化剤溶液の混合体積比率は、1:1:1 として測定した。MALDI-TOF/MS で観測されたピークについて、PA6 と MXD6 のモノマーユニットが結合した環状コポリマー由来のピークと全ピークの積分強度比を交換反応率として定義し算出した[37]。

6.3.5 混練時間の異なる PA6/MXD6 の結晶性の評価

PA6/MXD6 の結晶化挙動は、示差走査熱量計 (DSC、Q1000、TA インストルメント) を用いて評価した。徐冷したサンプルから約 10mg の小片を切り出してアルミパンに封入し、昇温速度、降温速度ともに $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で、 20°C から 270°C の温度範囲で測定した。そして、徐冷したサンプルの結晶構造を評価するため、あいちシンクロトロン光センター BL8S3 (小角・広角散乱) を利用し、X 線小角散乱 (SAXS) 測定を行った。X 線エネルギーは、 13.5keV (波長: 0.92\AA)、サンプル-検出器間距離は 1157mm、検出器は 2次元半導

体検出器 (PILATUS-100K、Dectris) を用いた。さらに、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた結晶構造の観察も行った。TEM 観察に際し、クライオマイクロームにより徐冷したサンプルから厚み 100nm の薄片を切り出し、四酸化ルテニウムを用いて結晶部を染色した後、TEM (HT7700、日立) を用いて、加速電圧 100kV で観察した。

6.3.6 ガラス繊維強化 PA6/MXD6 の作製と透明性の評価

重量比の異なる PA6 と MXD6 にガラス繊維 (20wt%) をドライブレンドし、小型混練機を用いて、窒素雰囲気下、混練温度 270°C で 3 分間混練した。得られたストランドは、250°C に設定したプレス機を用いて溶融した後、水冷したプレス機で冷却し、長さ 50mm、幅 50mm、厚さ 0.5mm の平板状サンプルを作製した。これらのガラス繊維強化サンプルの透明性とヘイズ値について、外観評価とヘイズメーター (HGM-3DP、スガ試験機) によって評価した。続いて、重量比の異なる PA6 と MXD6 をドライブレンドし、同様の手順で平板状サンプルを作製した。これらのサンプルの D 線 (波長 589nm) における屈折率について、アッペ屈折計 (DR-M2、アタゴ) を用いて測定した。

6.3.7 二軸押出機と射出成形機による試験片作製と評価

重量比が 40:60 になるように PA6 と MXD6 をドライブレンドし、二軸押出機 (KZW15-60MG、テクノベル) に 1.0kg/h で供給した。混練温度 270°C、スクリー回転数 70rpm の条件で混練を行い、1 回混練したサンプル (1 pass) と、混練したサンプルをペレット化し、乾燥後に再度混練する工程を 2 回繰り返して混練したサンプル (3 pass) を作製した。さらに、3 回目の混練時にガラス繊維をサイドフィーダーより供給することで、ガラス繊維強化サンプルを作製した。卓上型射出成形機 (C, mobile 813、新興セルビック) により、押出機によって作製したペレットをダンベル形試験片 (JIS 1BA) として成形した。射出成形条件は、溶融温度 250°C、金型温度 90°C とした。

続いて、比較のためにガラス繊維強化ポリカーボネート (PC) を作製した。PC (ユーピロン S2000、三菱エンジニアリングプラスチックス) とガラス繊維を二軸押出機に供給し、混練温度 270°C、スクリー回転数 70rpm の条件で混練し、ガラス繊維強化ペレットを作製した。卓上型射出成形機により、作製したペレットをダンベル形試験片 (JIS 1BA) として成形した。射出成形条件は、溶融温度 300°C、金型温度 100°C とした。

試験片の透明性は、外観評価と紫外可視分光光度計 (UV-3600、島津製作所) を用いた透過率の測定によって評価した。透過率測定は、混練したペレットから作製した長さ 50mm、幅 50mm、厚さ 0.5mm の平板状試験片で行った。測定波長域は、400nm から 700nm とし、測定波長幅は 5nm とした。ダンベル形試験片の力学物性は、23°C に調整された恒温室内に設置した万能型試験機 (モデル 5566、インストロン) を用いて、変位速度 2mm/min の条件で引張試験によって評価した。

6.4 結果と考察

6.4.1 APA と MXD6 から成る 2 元系ポリマーブレンドのモルホロジー評価

図 6-2a に混練機から吐出された直後のポリマーブレンドの外観を示す。PA6 と MXD6 のブレンド (PA6/MXD6)、PA66 と MXD6 のブレンド (PA66/MXD6) は、熔融状態において透明性が高く、PA610 と MXD6 のブレンド (PA610/MXD6)、PA11 と MXD6 のブレンド (PA11/MXD6) および PA12 と MXD6 のブレンド (PA12/MXD6) は、白濁した外観を示した。図 6-2b に示す各ポリマーブレンドの光学顕微鏡像より、PA6/MXD6 および PA66/MXD6 は均質なモルホロジーを示したのに対し、PA610/MXD6、PA11/MXD6 および PA12/MXD6 は相分離構造を示した。熔融押出直後のポリマーは、結晶による光散乱を生じないため、PA610/MXD6、PA11/MXD6 および PA12/MXD6 の白濁は、相分離に起因すると考えられる。さらに、図 6-2c に示す IR マッピング像から、PA6/MXD6 と PA66/MXD6 を比較すると、PA6/MXD6 の方が MXD6 の凝集が小さく、PA6 と MXD6 が均一に混合していることが分かった。

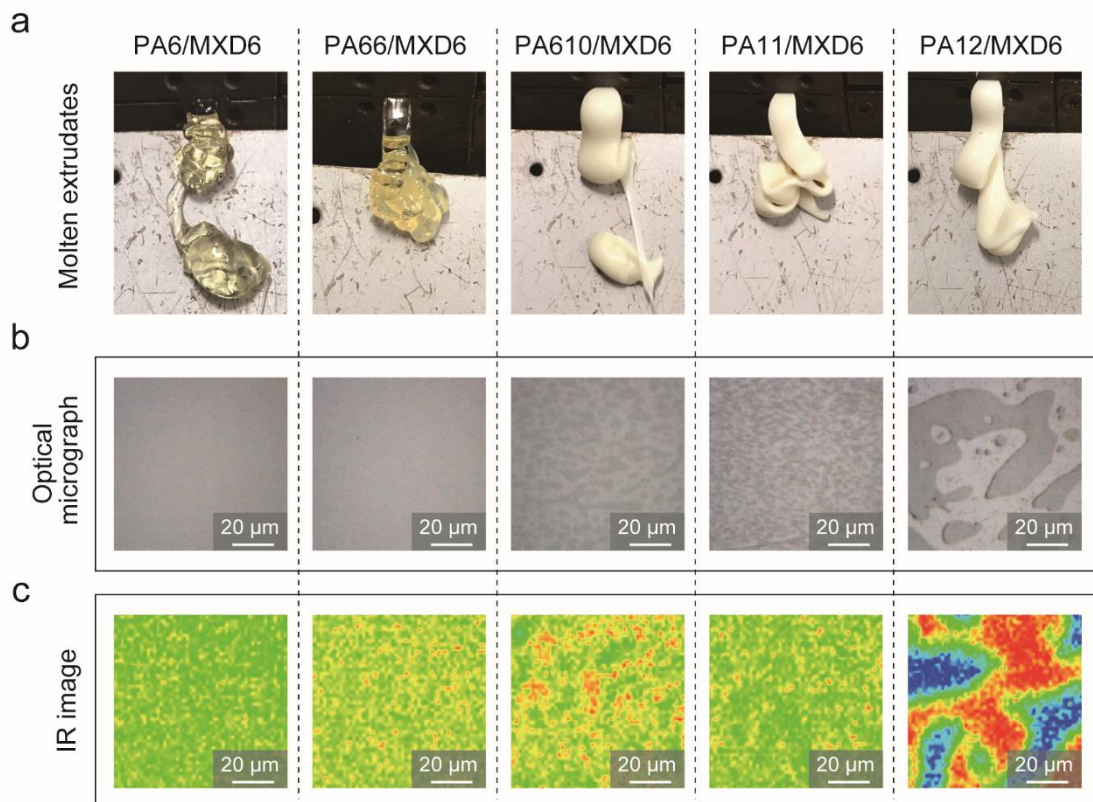


図 6-2. 各 2 元系ポリマーブレンドにおける (a) 熔融状態の外観、(b) 光学顕微鏡像および (c) IR マッピング像

6.4.2 混練時間の異なる PA6/MXD6 の作製と透明性の評価

図 6-2 で示した通り、PA6/MXD6 は相溶性が高く、熔融状態で高い透明性を示した。急冷した PA6/MXD6 (図 6-3 上段) は、混練時間に関わらず、いずれも熔融状態の透明性を保持し、透明な外観を示した。一方、徐冷した PA6/MXD6 ((図 6-3 下段) は、PA6 および MXD6 の結晶化によって白濁した。白濁の程度は、混練時間によって異なり、混練時間が長いサンプルほど高い透明性を示した。

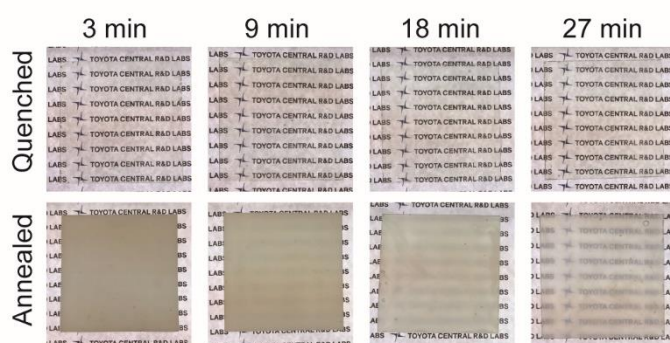


図 6-3. 混練時間の異なる PA6/MXD6 ブレンドの外観
(上段) 急冷したサンプル、(下段) 徐冷したサンプル.

6.4.3 混練時間の異なる PA6/MXD6 の交換反応率の評価

交換反応率を評価するために用いた環状コポリマーの分子構造を図 6-4 に、環状コポリマー由来のシグナル近傍のマスマスペクトルを図 6-5 に示す。図 6-5 に示した環状コポリマー由来シグナルの強度変化に着目すると、3 分間混練したサンプルでは環状コポリマー由来シグナルはほとんど観測されなかったが、混練時間が長くなるにしたがって、シグナル強度が大きくなり、コポリマーが混練プロセス中に生成していることが分かった。図 6-6 に示す交換反応率と混練時間の関係より、混練時間が長くなるにしたがって、ポリマーブレンド中のコポリマー含有率が高まったことが分かった。

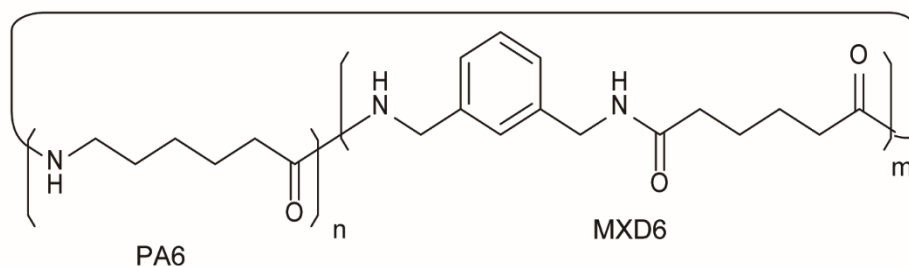


図 6-4. 解析に用いたコポリアミドの分子構造

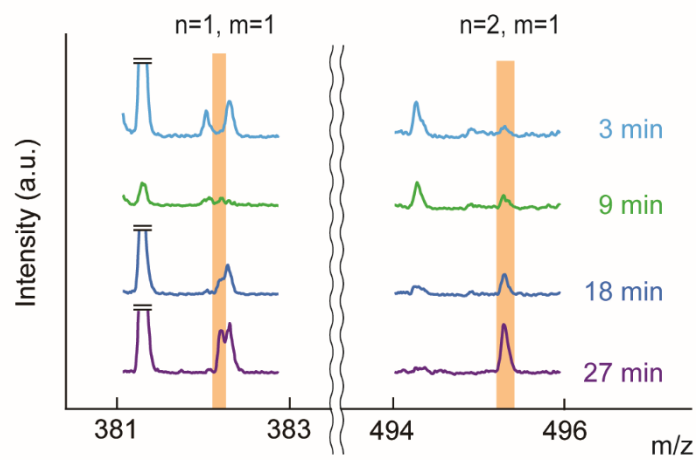


図 6-5. 環状コポリマー由来のピーク強度の時間変化

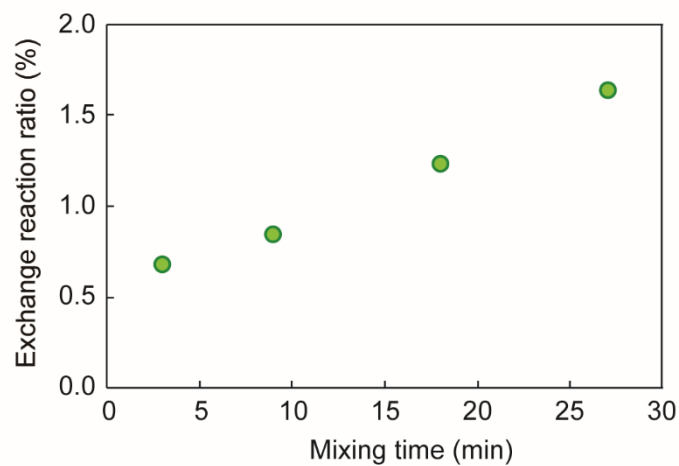


図 6-6. 交換反応率と混練時間の関係

6.4.4 混練時間の異なる PA6/MXD6 の結晶化挙動

1stCooling scan における DSC 曲線を図 6-7 に示す。混練時間の短いサンプルはシャープな結晶化ピークを示したのに対し、混練時間の長いサンプルはブロードな結晶化ピークを示した。また、混練時間が長くなるにしたがって、結晶化ピーク温度が低温側にシフトした。

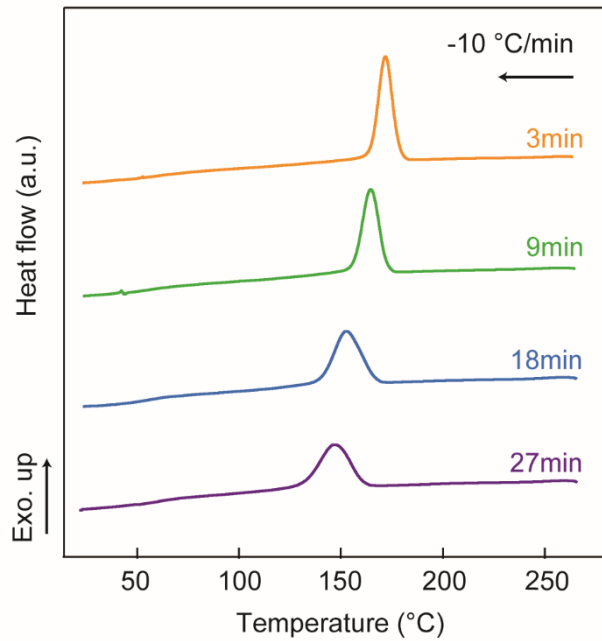


図 6-7. 混練時間の異なる PA6/MXD6 の DSC 曲線 (1st Cooling scan)

図 6-8a に SAXS 測定によって得られた散乱強度 (I) と q 値の関係 (I - q プロット) を示す ($q \equiv 4\pi/\lambda \sin\theta$, λ : X 線の波長、 2θ : 散乱角)。混練時間が 3 分間および 9 分間のサンプルは、ラメラ周期に相当するピークが観測されたが、混練時間が 18 分以上のサンプルは、ピークが不明瞭となった。ラメラ相とアモルファス相からなる 2 成分系を仮定し、 I - q プロットから自己相関関数を求めることで算出したラメラ厚みを図 6-8 b に示す。この結果から、混練時間が長いサンプルほど、結晶のラメラ厚みが小さくなることが分かった。

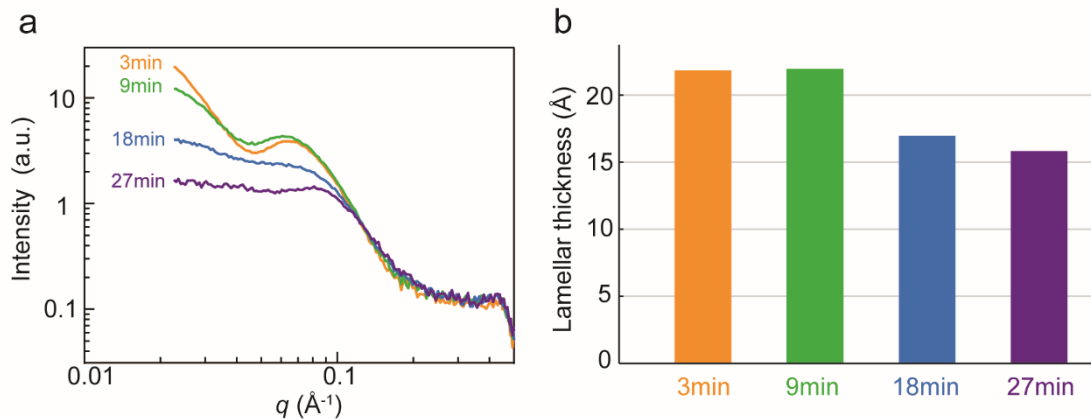


図 6-8. 混練時間の異なる PA6/MXD6 の(a)SAXS プロファイルおよび(b)SAXS プロファイルから求めたラメラ厚み

図 6-9 に徐冷サンプルの TEM 像を示す。この結果から、混練時間が長いサンプルほど、球晶サイズが小さく、結晶成長が抑制されていることが分かった。

以上の結果から、長時間混練によりコポリマーが多く生成したサンプルは、結晶核生成および結晶成長が抑制され、高い透明性を示すことが分かった。

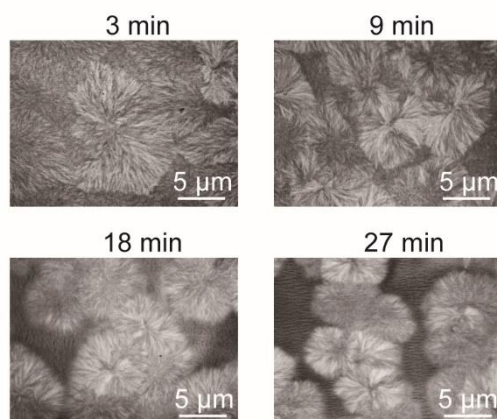


図 6-9. 混練時間の異なる PA6/MXD6 の TEM 像

6.4.5 組成比の異なる PA6/MXD6 を用いたガラス繊維強化樹脂の透明性評価

図 6-10 に組成比の異なる PA6/MXD6 を用いたガラス繊維強化サンプル（ガラス繊維含有量：20wt%）の外観写真を示す。PA6 と MXD6 の組成比が 40：60 のサンプル（III）は、背面に位置する建物の細部をはっきりと認識でき、高い透明性が確認できた。一方、サンプル（III）の組成から組成比が離れるにしたがって透明性が低下し、PA6 と MXD6 の組成比が 60：40（I）および 20：80（V）のサンプルは、遠方の視認性がほとんど無かった。

図 6-11 にガラス繊維強化サンプルのヘイズ値を示す。この結果からも、PA6 と MXD6 の重量比が 40：60 のサンプル（III）が、最もヘイズ値が低く、透明性が高いことが分かった。

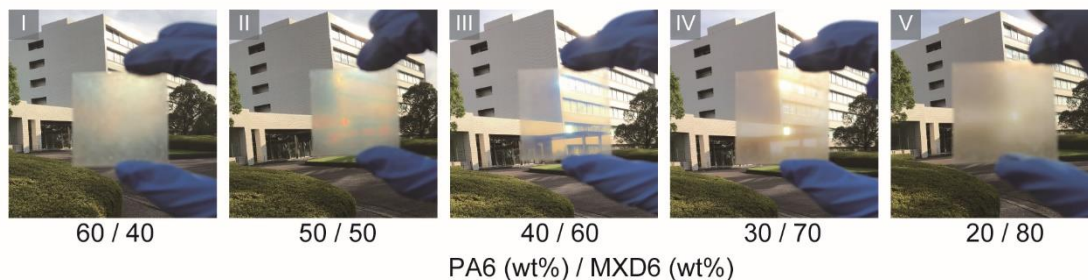


図 6-10. 組成比の異なる PA6/MXD6 を用いたガラス繊維強化サンプルの外観

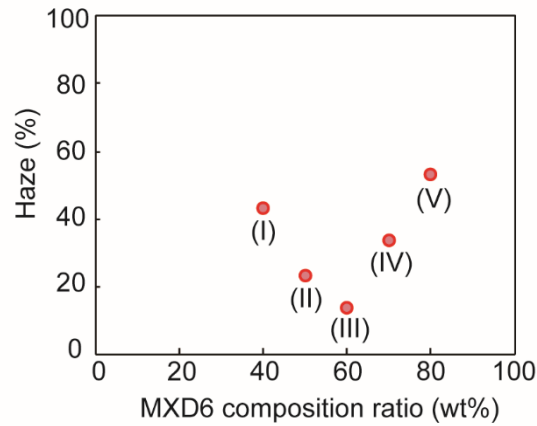


図 6-11. 組成比の異なる PA6/MXD6 を用いたガラス繊維強化サンプルのヘイズ値

組成比の異なる PA6/MXD6 の D 線（波長 589nm）における屈折率を図 6-12 に示す。この結果から、PA6/MXD6 の屈折率は組成比によって変化し、MXD6 の含有率が 50～60wt%の組成において、ガラス繊維の屈折率と近くなることが分かった。また、PA6 と MXD6 の組成比が 40：60 のポリマーブレンドをマトリックスとするサンプルは、ガラス繊維の充填量による透明性の変化が小さく、ガラス繊維を 30wt%混合したサンプルでも高い透明性を示した（図 6-13）。これらの結果から、PA6 と MXD6 の組成比が 40：60 のサンプル（III）は、マトリックスとガラス繊維の屈折率が近かったため、高い透明性が得られたと考えられる。

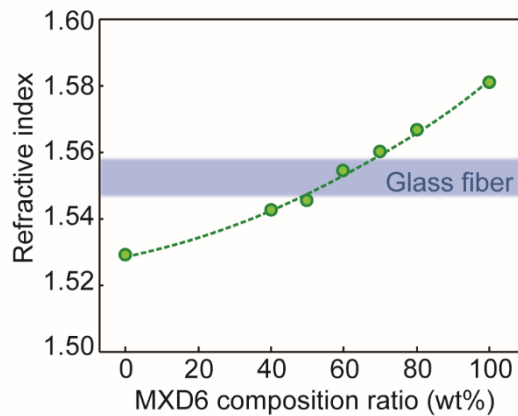


図 6-12. 組成比の異なる PA6/MXD6 ブレンドの屈折率（D 線）

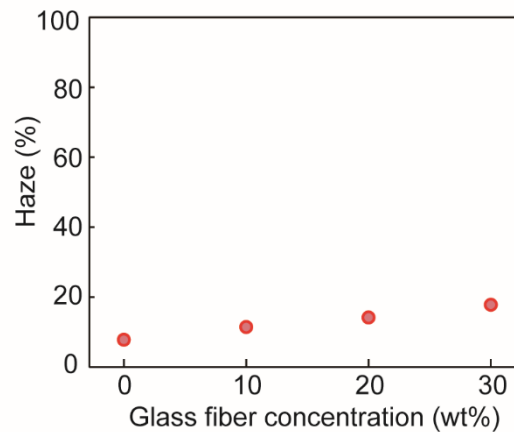


図 6-13. PA6/MXD6 ブレンド (40/60) をマトリックスとするガラス繊維強化サンプルのガラス繊維充填量と透明性 (ヘイズ値) の関係

6.4.6 二軸押出機を用いた試験片の作製

図 6-14 に二軸混練機と射出成形機を用いて作製した、1 pass と 3 pass の試験片の外観を示す。この結果から、混練時間が短い 1 pass の試験片は、試験片中心部が結晶化によって白濁したのに対し、混練時間の長い 3 pass の試験片は、中心部まで高い透明性を有していることが分かった。



図 6-14. 射出成形試験片の外観

続いて、ガラス繊維含有率の異なる PA6/MXD6 の試験片とガラス繊維強化 PC の外観を 図 6-15 に示す。光散乱の影響を評価するため、ダンベル形試験片の片側を高さ 10mm のブロックに載せた状態で外観評価を行った。PA6/MXD6 の試験片は、ガラス繊維含有量が大きくなるにしたがって、紙面ロゴの視認性が低下したものの、ガラス繊維 30wt% を含む試験片でも紙面の文字が視認できた。一方、ガラス繊維強化 PC については、紙面と距離が遠い位置（試験片上部）では、紙面ロゴを視認できなかった。

続いて、ガラス繊維 20wt% を含む PA6/MXD6 および PC の可視光透過率の測定結果を 図 6-16 に示す。この測定において、積分球を用いて測定した透過率 (Contact transmittance) と、積分球を用いずに測定した透過率 (Long-range transmittance) をそれぞれ評価した。Contact transmittance の結果を比較すると、ガラス繊維強化 PA6/MXD6 は、ガラス繊維強化 PC よりも短波長域で低い透過率を示し、これは黄色く着色した PA6/MXD6 の外観と一致した。Long-range transmittance を比較すると、すべての波長域でガラス繊維強化 PA6/MXD6 の方が高い透過率を示し、D 線 (波長=589nm) における PA6/MXD6 と PC のガラス繊維強化試験片の透過率は、それぞれ 73.6% と 8.2% であった。この結果から、PA6/MXD6 のガラス繊維強化樹脂は、マトリックスとガラス繊維の屈折率が近い値を示すため、散乱が抑制されたのに対して、PC (屈折率: 1.579[38]) は、ガラス繊維と屈折率差が大きいため、マトリックスとガラス繊維の界面で光が散乱し、Long-range transmittance が低下したと考えられる。

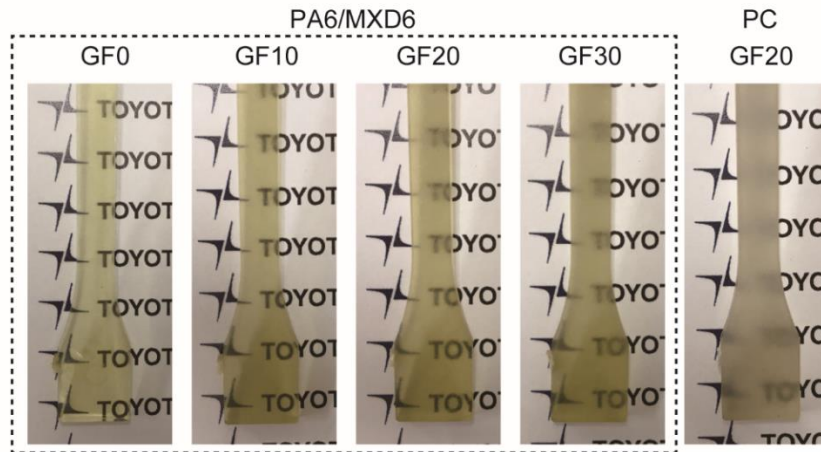
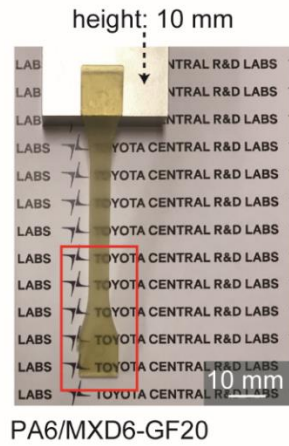


図 6-15. 射出成形により作製したガラス繊維含有量の異なる試験片の外観. 図中の GF の後の数字はガラス繊維の含有量 (wt%) を表す.

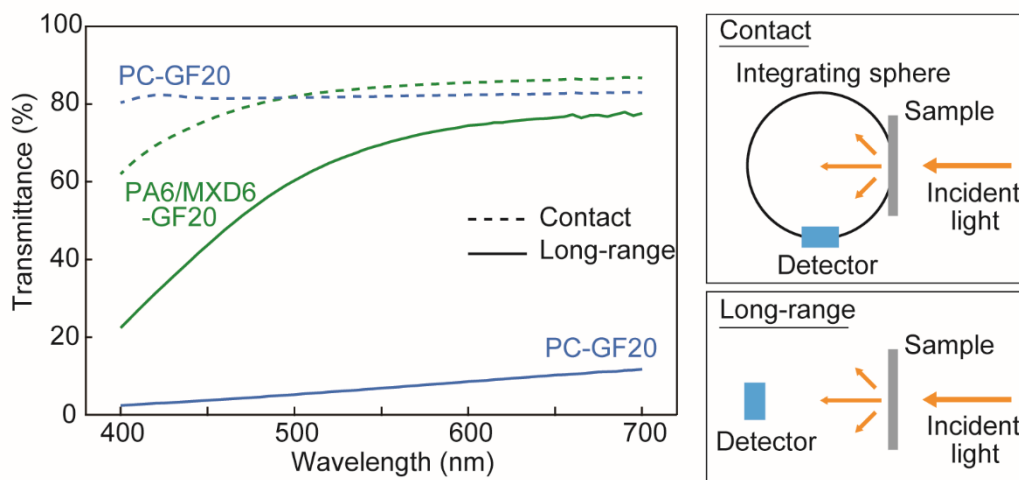


図 6-16. PA6/MXD6 と PC のガラス繊維強化試験片の可視光透過率

ガラス繊維含有量の異なる PA6/MXD6 とガラス繊維強化 PC の引張試験によって得られた応力-ひずみ曲線を図 6-17 に示す。PA6/MXD6 は、ガラス繊維によって補強され、ガラス繊維を多く含有した試験片ほど高い引張弾性率と最大引張強度を示した。ガラス繊維 (20wt%) で補強された PA6/MXD6 と PC を比較すると、PA6/MXD6 をマトリックスとするガラス繊維強化試験片の方が、高い引張弾性率と最大引張強度を示した。

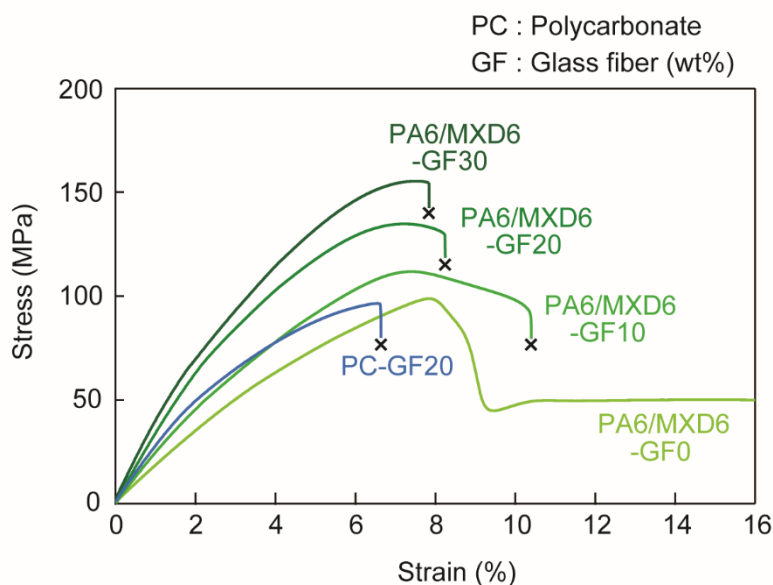


図 6-17. PA6/MXD6 と PC のガラス繊維強化試験片の応力-ひずみ曲線
×マークは試験片破断を表す。

6.5 結言

ポリマーブレンドをマトリックスとするガラス繊維強化材料の透明性を向上するため、マトリックスの相分離、結晶化およびマトリックスとガラス繊維の屈折率の不整合に伴う光散乱の抑制を検討した。PA6 と MXD6 から成るポリマーブレンドは相溶性が高く、均一なモルホロジーによる高い透明性を示した。さらに、混練中のアミド交換反応によるコポリマー生成によって結晶化を抑制することで、透明なポリマーブレンドの作製に成功した。このポリマーブレンドをマトリックスとして用い、PA6 と MXD6 の組成最適化によりガラス繊維とマトリックスの屈折率を近づけた結果、透明性に優れたガラス繊維複合材料が得られることが明らかとなった。このガラス繊維複合材料は、二軸押出機や射出成形機といった量産性に優れたプロセスによっても作製可能であり、ガラス繊維強化 PC と比較して透明性と力学物性の両面で優れた物性を示した。

6.6 参考文献

- [1] Lim, Y. W.; Jin, J.; Bae, B. S. Optically Transparent Multiscale Composite Films for Flexible and Wearable Electronics. *Adv. Mater.* **2020**, 32 (35).
- [2] Magrini, T.; Bouville, F.; Lauria, A.; Le Ferrand, H.; Niebel, T. P.; Studart, A. R. Transparent and Tough Bulk Composites Inspired by Nacre. *Nat. Commun.* **2019**, 10.
- [3] Okamoto, M. Relationship between the composition of polycarbonate copolymers and the refractive index. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84 (3), 514-521.
- [4] Zhu, H.; Khanna, S. K. Dynamic Response of a Novel Laminated Glass Panel using a Transparent Glass Fiber-reinforced Composite Interlayer under Blast Loading. *Int. J. Impact Eng.* **2016**, 89, 14-24.
- [5] Iba, H.; Chang, T.; Kagawa, Y. Optically Transparent Continuous Glass Fibre-reinforced Epoxy Matrix Composite: Fabrication, Optical and Mechanical Properties. *Compos. Sci. Technol.* **2002**, 62 (15), 2043-2052.
- [6] Zhu, H. & Khanna, S. K. A Novel Transparent Glass Fiber-reinforced Polymer Composite Interlayer for Blast-resistant Windows. *J. Eng. Mater. Technol.* **2016**, 138 (3).
- [7] Rauf, A.; Hand, R. J.; Hayes, S. A., Modifying the Refractive Index of Epoxy Resins Using Reactive Diluents to Enable Optical Self-Sensing in E-Glass Fibre Composites. *Appl. Mech. Mater.* **2014**, 625, 90-93.
- [8] Sugimoto, H.; Tonouchi, S.; Toda, K.; Nakanishi, E., Preparation and Mechanical Properties of Acryl/Glass Cloth Composite Materials with Low Light Dispersion. *J. Polym. Res.* **2020**, 27 (2).
- [9] Jin, J. H.; Ko, J. H.; Yang, S.; Bae, B. S. Rollable Transparent Glass-Fabric Reinforced Composite Substrate for Flexible Devices. *Adv. Mater.* **2010**, 22 (40), 4510-4515.
- [10] Krug, D. J.; Asuncion, M. Z.; Popova, V.; Laine, R. M. Transparent Fiber Glass Reinforced Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, 77, 95-100.
- [11] Liu, H. Y.; Liu, D. G.; Yao, F.; Wu, Q. L. Fabrication and Properties of Transparent Polymethylmethacrylate/cellulose Nanocrystals Composites. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101 (14), 5685-5692.
- [12] Nogi, M.; Iwamoto, S.; Nakagaito, A. N.; Yano, H. Optically Transparent Nanofiber Paper. *Adv. Mater.* **2009**, 21 (16), 1595.
- [13] O'Brien, D. J.; Parquette, B. Polymer Toughness Transfer in a Transparent Interpenetrating Glass-Polymer Composite. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, 73, 57-63.
- [14] Li, X. C.; King, T. A.; Pallikariviras, F. Characteristics of Composites Based on PMMA Modified Gel Silica Glasses. *J. Non Cryst. Solids* **1994**, 170 (3), 243-249.
- [15] PallikariViras, F.; Li, X. C.; King, T. A. Thermal Analysis of PMMA/gel Silica Glass

- Composites. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1996**, 7 (3), 203-209.
- [16] Landry, C. J. T.; Coltrain, B. K.; Brady, B. K. In-situ Polymerization of Tetraethoxysilane in Poly(methyl methacrylate) – Morphology and Dynamic Mechanical-Properties. *Polymer* **1992**, 33 (7), 1486-1495.
- [17] de Kort, G. W.; Saidi, S.; Hermida-Merino, D.; Leone, N.; Srinivas, V.; Rastogi, S.; Wilsens, C. Importance of Viscosity Control for Recyclable Reinforced Thermoplastic Composites. *Macromolecules* **2020**, 53 (15), 6690-6702.
- [18] Ishikawa, T.; Amaoka, K.; Masubuchi, Y.; Yamamoto, T.; Yamanaka, A.; Arai, M.; Takahashi, J. Overview of Automotive Structural Composites Technology Developments in Japan. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, 155, 221-246.
- [20] Crist, B.; Claudio, E. S. Isothermal Crystallization of Random Ethylene-Butene Copolymers: Bimodal Kinetics. *Macromolecules* **1999**, 32 (26), 8945-8951.
- [21] Alamo, R. G.; Mandelkern, L. Crystallization Kinetics of Random Ethylene Copolymers. *Macromolecules* **1991**, 24 (24), 6480-6493.
- [22] Sun, Y. J.; Hu, G. H.; Lambla, M.; Kotlar, H. K. In Situ Compatibilization of Polypropylene and Poly(butylene terephthalate) Polymer Blends by One-step Reactive Extrusion. *Polymer* **1996**, 37 (18), 4119-4127.
- [23] Carlson, D.; Nie, L.; Narayan, R.; Dubois, P. Maleation of Polylactide (PLA) by Reactive Extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 72 (4), 477-485.
- [24] Hassouna, F.; Raquez, J. M.; Addiego, F.; Dubois, P.; Toniazzi, V.; Ruch, D. New Approach on the Development of Plasticized Polylactide (PLA): Grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via Reactive Extrusion. *Eur. Polym. J.* **2011**, 47 (11), 2134-2144.
- [25] Telen, L.; Van Puyvelde, P.; Goderis, B. Random Copolymers from Polyamide 11 and Polyamide 12 by Reactive Extrusion: Synthesis, Eutectic Phase Behavior, and Polymorphism. *Macromolecules* **2016**, 49 (3), 876-890.
- [26] Aerdts, A. M.; Eersels, K. L. L.; Groeninckx, G. Transamidation in Melt-mixed Aliphatic and Aromatic Polyamides .1. Determination of the Degree of Randomness and Number-Average Block Length by Means of C-13 NMR. *Macromolecules* **1996**, 29 (3), 1041-1045.
- [27] Eersels, K. L. L.; Aerdts, A. M.; Groeninckx, G. Transamidation in Melt-mixed Aliphatic and Aromatic Polyamides .2. Molecular Characterization of PA 46 PA 6I Blends as a Function of the Extrusion Time, Extrusion Temperature, and Blend Composition. *Macromolecules* **1996**, 29 (3), 1046-1050.
- [28] Eersels, K. L. L.; Groeninckx, G.; Mengerink, Y.; VanderWal, S. Transamidation in Melt-mixed Aliphatic and Aromatic Polyamides .3. Molecular Characterization Using

- Gradient Elution Chromatography (GEC). *Macromolecules* **1996**, 29 (21), 6744-6749.
- [29] Samperi, F.; Montaudo, M. S.; Battiato, S.; Carbone, D.; Puglisi, C. Characterization of Copolyesteramides from Reactive Blending of PET and MXD6 in the Molten State. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, 48 (22), 5135-5155.
- [30] Puglisi, C.; Samperi, F.; Di Giorgi, S.; Montaudo, G. Exchange Reactions Occurring Through Active Chain Ends. MALDI-TOF Characterization of Copolymers from Nylon 6,6 and Nylon 6,10. *Macromolecules* **2003**, 36 (4), 1098-1107.
- [31] Yao, Z.; Sun, J. M.; Wang, Q.; Cao, K. Study on Ester-Amide Exchange Reaction between PBS and PA6IcoT. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51 (2), 751-757.
- [32] Berti, C.; Celli, A.; Marchese, P.; Sullalti, S.; Vannini, M.; Lorenzetti, C. Transamidations in Melt-mixed MXD6 and PA6I-6T Polyamides: 1. Determination of the Degree of Randomness and Block Length by H-1-NMR Analysis. *Eur. Polym. J.* **2012**, 48 (11), 1923-1931.
- [33] Bennett, C.; Zeng, J. J.; Kumar, S.; Mathias, L. J. Synthesis of Copolyamides Containing Octadecanedioic Acid: An investigation of nylon 6/6,18 in various ratios. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 99 (5), 2062-2067.
- [34] Takeda, Y.; Paul, D. R. Phase Homogenization of Mixtures of Poly(meta-xylene adipamide) and Nylon-6 by Interchange Reactions. *Polymer* **1991**, 32 (15), 2771-2778.
- [35] Takeda, Y.; Keskkula, H.; Paul, D. R. Toughening of Phase-Homogenized Mixtures of Nylon-6 and Poly(meta-xylene adipamide) with a Functionalized Block Copolymer. *Polymer* **1992**, 33 (16), 3394-3407.
- [36] Li, H.; Eng, D.; Tang, C.; Westbrook, P., Low dielectric glass fibre development - new printed circuit board base materials. *Glass Technol. Eur. J. Glass Sci. Technol.* **2013**, 54 (2), 81-85.
- [37] Hirai, T.; Yagi, K.; Okamoto, K.; Onochi, Y.; Kawada, J. In Situ Reactive Compatibilization of Polyamide 6 and Polycarbonate Blend by the Catalytic Effect of Phenol Novolac. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59 (5), 1855-1861.
- [38] Roth, B.; Wildner, W.; Drummer, D. Analysis of the Processing-Pressure Dependent Refractive Index of Polycarbonate by Transmission Measurements of Glass-Filled Specimen. *Polym. Eng. Sci.* **2020**, 60 (3), 512-516.

第7章 マクロ相分離状態を利用した結晶化温度の向上

7.1 本章の位置づけ

第3章において、ポリアミド6とポリエチレンテレフタレートから成る非相溶系ポリマーブレンドを作製した。本章では、この非相溶系ポリマーブレンドについて結晶化挙動を詳細に評価し、この結果得られた新しい知見について述べる。

7.2 緒言

7.2.1 成形加工における結晶化温度向上の工業的意義と従来研究

射出成形は、複雑な形状を有する製品を高精度かつ短時間に成形できるため、工業的に最も普及したポリマー材料の成形法の一つである[1]。射出成形は、ポリマーのペレットをシリンダー内で溶融する可塑化工程、溶融したポリマーを金型内に流し込む充填工程、金型内でポリマーを圧縮・充填する保圧工程と冷却固化する冷却工程によって成る[1]。この射出成形サイクルにおいて、最も時間を要する工程が冷却工程である。冷却工程は、ポリマーが結晶化し、脱型可能な剛性を有するまで金型内で冷却する工程であり、ハイサイクル成形を可能にするために、短時間かつ高い温度で結晶化するポリマー材料が求められる。工業的には、結晶核剤の添加により結晶化温度を高めることで、成形サイクルの短縮が達成されている[2-4]。

7.2.2 ポリマーブレンドの結晶化挙動

非相溶系のポリマーブレンドは、相分離構造に起因して特徴的な結晶化挙動を示すことが報告されている[5-9]。ポリマーブレンドの結晶化挙動に関する従来研究の多くは、分散相となるポリマーの結晶化温度が低下することを報告しており、この結晶化挙動は”fractionated crystallization”と呼ばれている[5-8]。この”fractionated crystallization”は図7-1のように説明される。ホモポリマーは、ポリマー中に含まれる不純物を結晶核とする不均一核生成によって結晶化が開始され、結晶が成長する。一方、ポリマーブレンド中の分散相(図7-1における Polymer A)は不連続的に分割されるため、不純物を含まない分散相が存在する。不純物を含まない独立した分散相は、均一核生成によって結晶化するため、結晶化に必要な過冷却度が大きくなり、結晶化温度が低下すると説明される。

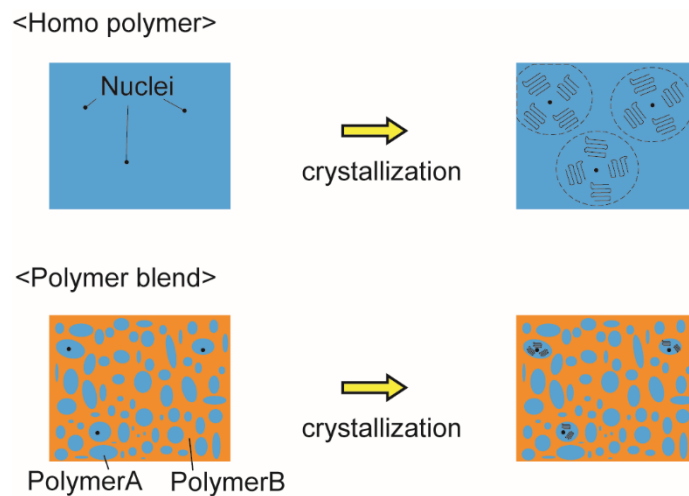


図 7-1. ホモポリマーと非相溶ポリマーブレンドにおける結晶化挙動の違い

ポリマーブレンド中の分散相における結晶化温度の低下は、ポリプロピレン (PP) /ポリカプロラクトン[5]、ポリアミド 6 (PA6) /PP[6]、PP/ポリスチレン[7]、PA6/ポリエチレン (PE) [8]など多くのポリマーブレンドで報告されている。一方、Xing らはこれらの報告とは対照的に、ポリフェニレンサルファイド (PPS) /ポリフッ化ビニリデンにおいて、PPS の結晶化温度が上昇することを報告しており、相分離界面が結晶成長の起点となったと考察している[9]。このようにポリマーブレンドの結晶化挙動に関して、対照的な報告がされており、不純物または相分離界面を結晶核とする従来の考察と合わせても、ポリマーブレンドの結晶化挙動を十分に説明できていない。

不純物、相分離界面以外にポリマーの結晶核となりうる因子として、配向分子鎖が挙げられる[10-16]。配向した分子鎖が存在する場合、結晶核生成に必要な活性化エネルギーが小さくなり、結晶化が促進されることが報告されている[11, 12]。そこで、本章では、成形時における熱流動履歴と分子鎖配向に着目し、ポリマーブレンドの結晶化挙動について評価した。まず、非相溶系ポリマーブレンドである PA6 とポリエチレンテレフタレート (PET) のポリマーブレンドを研究対象とし、モルホロジー及び結晶配向度からポリマーブレンド中における PET の結晶化挙動を考察した。

7.3 実験方法

7.3.1 試料

本章では以下のポリマーを用いた。

PA6 : ポリアミド6 ユニチカ製 A1030BRL (標準グレード, 融点 222°C)

PET : ポリエチレンテレフタレート 帝人製 TRN-8550FF (射出グレード, 融点 256°C)

7.3.2 試験片作製方法

PA6 と PET はそれぞれ 80°C と 140°C で 12 時間真空乾燥した後に使用した。PA6 と PET を等重量比でドライブレンドし、小型二軸押出機 (KZW15-60MG、テクノベル) を用いて、樹脂供給速度 1kg/h、混練温度 270°C、スクリー回転数 100rpm の条件で混練した。吐出されたストランドはウォーターバスで冷却した後、ペレット化した。得られたペレットは、100°C で 12 時間乾燥させた後、卓上型射出成形機 (C, mobile 813、新興セルビック) を用いて、熔融温度の異なる成形条件 (265°C、280°C および 295°C) でダンベル形試験片 (JIS 1BA) を作製した。金型温度はいずれの試験片も 150°C とした。

7.3.3 光学顕微鏡観察

作製したペレットおよびダンベル形試験片を流動方向と平行な断面にてマイクロームにより薄切片化し、光学顕微鏡 (LV100DA-U、ニコン) を用いて位相差像を観察した。

7.3.4 広角 X 線散乱 (WAXS)

SPring-8 の BL33XU ビームライン (豊田ビームライン) にて、ダンベル形試験片の 2 次元広角 X 線散乱 (WAXS) 測定を行った。入射光のエネルギーは 15keV (波長=0.827 Å)、受光機は 2 次元半導体受光機 (PILATUS-300K、Dectris) を用いた。ダンベル形試験片に対する X 線の照射位置は、試験片の中央部 (図 7-2a) と末端部 (図 7-2b) とした。結晶の配向性を評価するため、得られた X 線回折像から、PET の (010) 散乱に相当する $q=1.21-1.27 \text{ \AA}^{-1}$ の方位角プロットを得た。さらに、結晶の配向度を定量的に評価するため、得られた方位角プロットについて式(1)と式(2)で表される Herman 配向パラメータ f を求めた。

$$f = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = (3 \langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2 \quad (1)$$

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \int_0^{\pi/2} I(\theta) \cos^2\theta \sin\theta d\theta / \int_0^{\pi/2} I(\theta) \sin\theta d\theta \quad (2)$$

ここで、 $I(\theta)$ は角度 θ における散乱強度を示す。

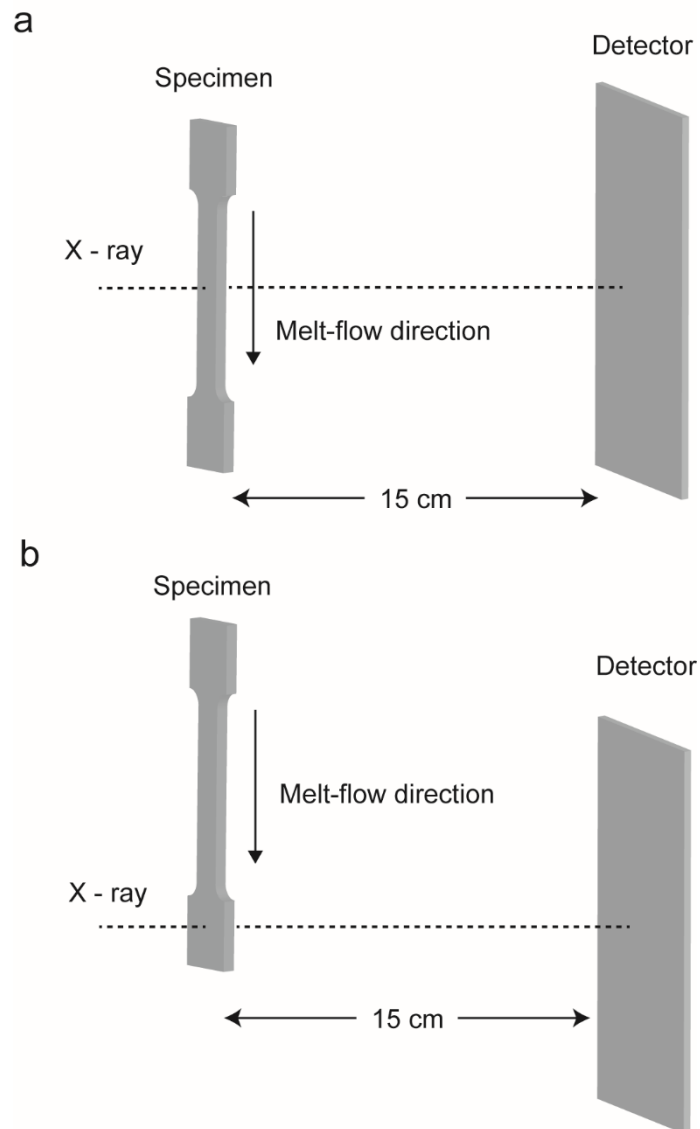


図 7-2. X 線広角散乱測定における X 線の照射位置
(a)試験片中央部および(b)試験片末端部.

7.3.5 示差走査熱量測定 (DSC)

ポリマーブレンドの結晶化挙動は DSC (Q1000、TA インストルメント) によって評価した。ペレットおよびダンベル形試験片から試料 (約 10mg) を切り出してアルミパンに封入し、昇温速度 10°C/min、降温速度 20°C/min、窒素雰囲気下の条件で測定した。最高温度 (270°Cまたは 300°C) および最低温度 (20°C) 到達時の保持時間は 3 分間とした。

7.4 結果と考察

7.4.1 光学顕微鏡観察

得られた位相差光学顕微鏡像を図 7-3 に示す。PA6 と PET では、PET の方が高い屈折率を有することから、暗く見える相が PET であると考えられる [17, 18]。射出成形前のペレット (図 7-3a) において、PA6 と PET はサブミクロンオーダーの海島構造であったが、射出成形によって相構造が変化した。射出成形した試験片の中央部分 (図 7-3b-d) は、ペレット中で示した相構造よりも粗大化し、流動方向に延伸された相構造を示した。試験片中央部の相構造は、射出成形時の熔融温度による影響を受けた。高い熔融温度 (280°C : 図 7-3c、295°C : 図 7-3d) で成形した試験片は、流動方向に強く延伸された共連続構造を示したのに対して、低い熔融温度 (265°C : 図 7-3b) で成形した試験片は延伸された島相を有する海島構造を示した。これは、低い成形温度では PET の粘度が高いため、PET 相が連続構造をとらなかったと考えられる。熔融温度 280°C で成形したダンベル形試験片の末端部 (図 7-3e) は、延伸配向が緩和された球状の島相を含む共連続構造を示した。

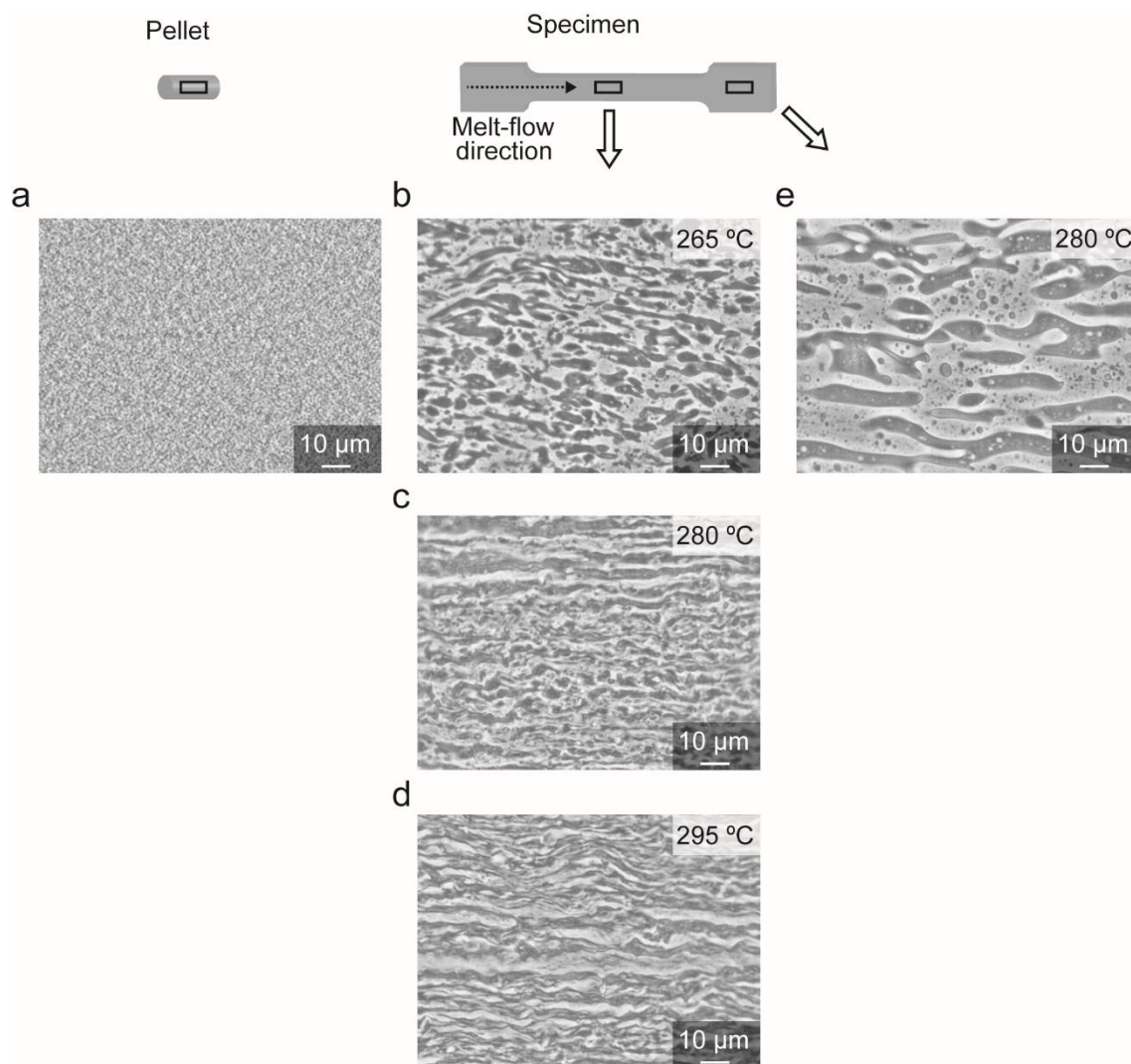


図 7-3. (a)ペレット、(b-d)ダンベル形試験片中央部および(e)ダンベル形試験片末端部の光学顕微鏡像（図右上の数字は成形温度を示す）

7.4.2 WAXS

広角 X 線散乱測定により得られた 2 次元散乱像を図 7-4 に示す。PA6 単体（図 7-4a）と PET 単体（図 7-4b）の散乱像について円環平均することで、1 次元 WAXS プロファイル（図 7-5）を得た。文献値[18, 19]と比較すると、表 7-1 に示したように各ミラー指数と q 値が対応することが分かった。

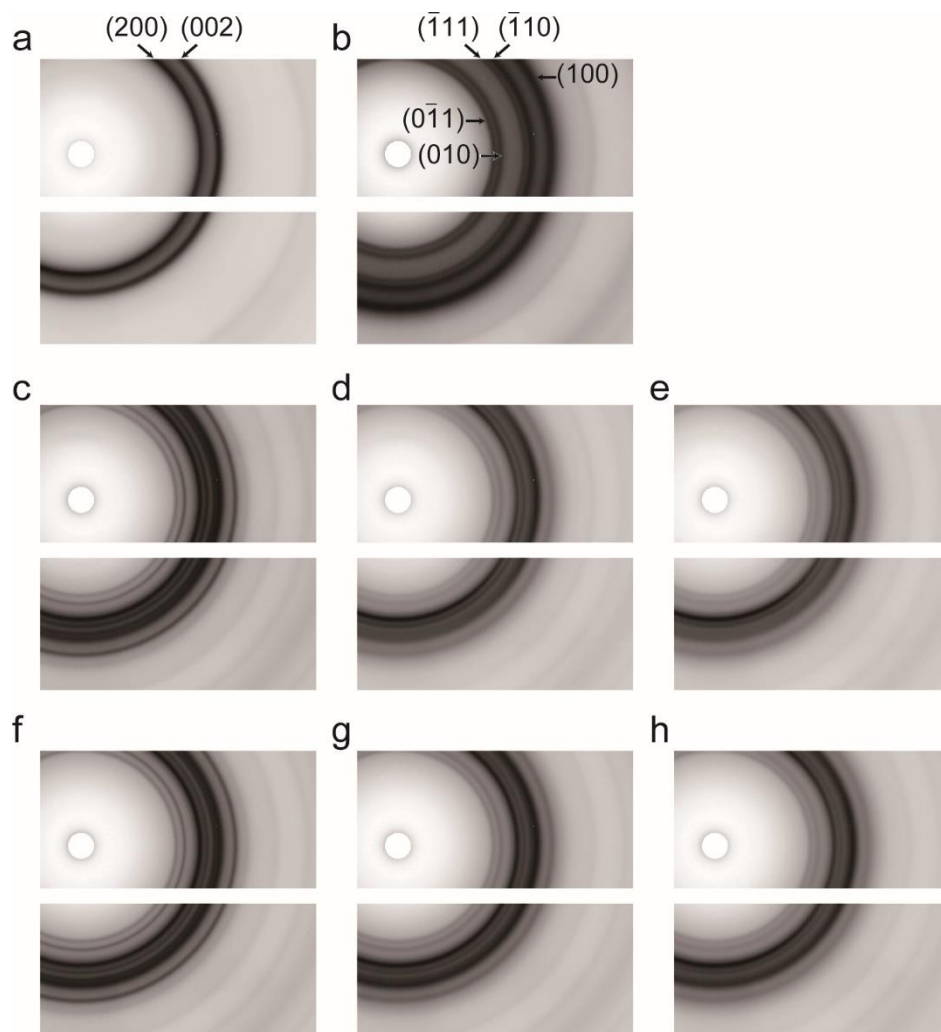


図 7-4. 射出成形試験片の 2 次元 WAXS 像

(a)PA6(280)、(b)PET(280)、(c)PA6/PET(265)中央部、(d)PA6/PET(280) 中央部、
 (e)PA6/PET(295) 中央部、(f)PA6/PET(265)末端部、(g)PA6/PET(280) 末端部および
 (h)PA6/PET(295) 末端部. *カッコ内は成形時の溶融温度を示す.

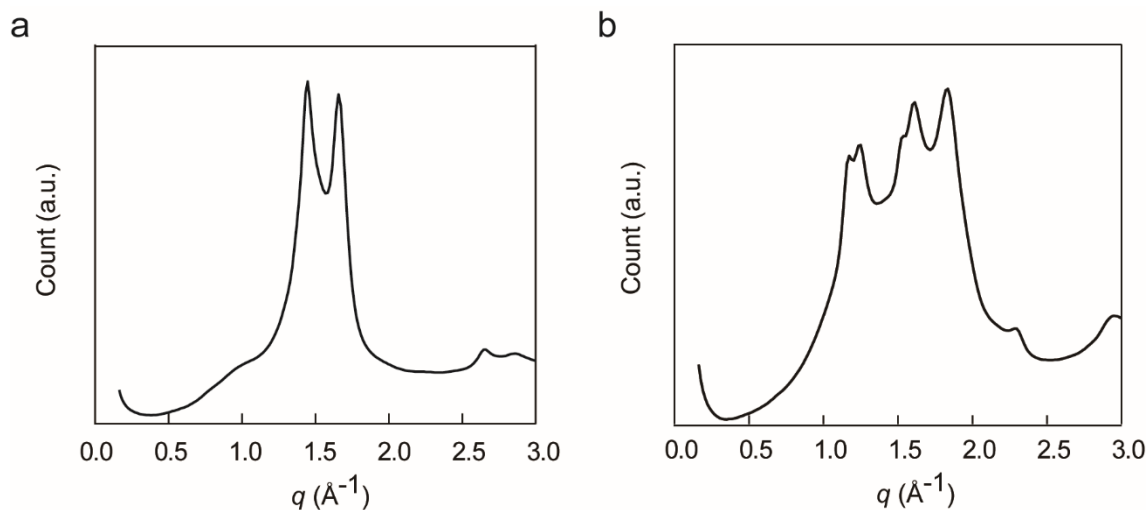


図 7-5. 溶融温度 280°C で成形した (a)PA6 および (b)PET 試験片の WAXS プロファイル

表 7-1. 各散乱ピークにおける q 値の実測値と文献値[19, 20]の比較

Polymer ($h k l$)	q (measured, \AA^{-1})	q (literature, \AA^{-1})
PA6 (2 0 0)	1.45	1.44
PA6 (0 0 2)	1.66	1.67
PET (0 -1 1)	1.17	1.15
PET (0 1 0)	1.25	1.23
PET (-1 1 1)	1.54	1.54
PET (-1 1 0)	1.61	1.62
PET (1 0 0)	1.84	1.83

PET の散乱ピークのうち、PET(010)からの散乱について -90° から 60° までの方位角プロット (図 7-6) を得た。溶融温度 (280°C) で成形した PET 単体と、PA6 と PET のポリマーブレンド (PA6/PET) について比較した図 7-6a より、PET 単体よりも、PA6/PET 中における PET の方が配向度の高い結晶を有していることが明らかである。続いて、射出成形時の溶融温度が異なる PA6/PET 試験片の方位角プロットおよび配向度パラメータ (図 7-6b) は、溶融温度が低いほど強く配向した結晶が生成したことを示した。同じダンベル形試験片内における中央部と末端部を比較した場合、中央部で観測された結晶配向は末端部で緩和され、ほぼ無配向の結晶が生成していることが分かった (図 7-6c)。

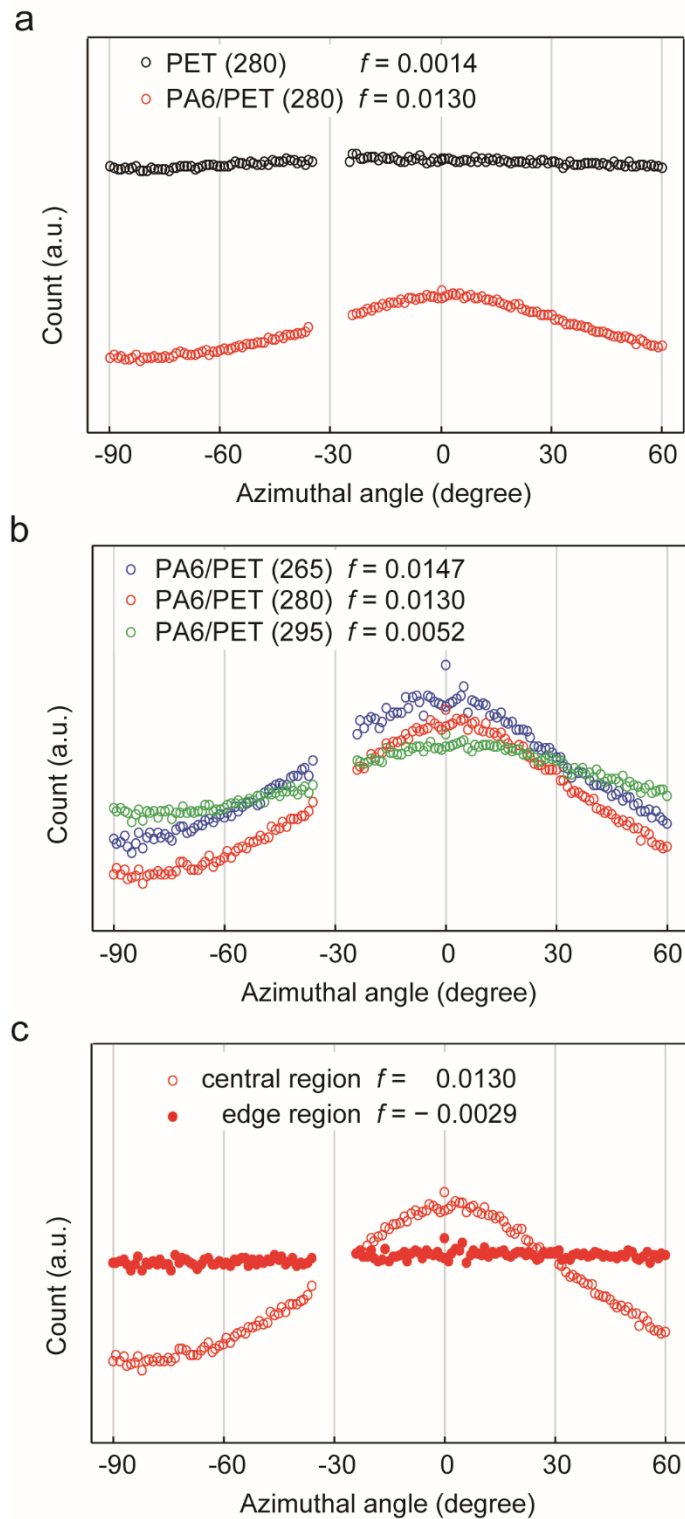


図 7-6. PET(010)の方位角プロット

(a)PET 単体と PA6/PET の比較、(b)射出成形時の溶融温度が異なる PA6/PET の比較および(c)溶融温度 280°Cで成形した PA6/PET 試験片の X 線照射位置の比較. *カッコ内は成形時の溶融温度を示す.

これらの結果を定性的に説明するため、射出成形中の溶融ポリマー（粘弾性体）に生じる流速勾配とせん断応力分布[21, 22]を模式的に図 7-7 に示す。射出成形工程における溶融した単体は、金型壁面からのせん断応力のみを受けるため、図 7-7a のような流速分布を示し、せん断応力は金型壁面近傍を除いて非常に小さい値を示す。一方、非相溶系のポリマーブレンドは、金型壁面に加えて粘度の異なる異種ポリマー界面にも流速勾配が生じるため、相分離界面にもせん断力を受ける（図 7-7b）。この結果、流路の全域において、ポリマーブレンドはせん断応力を受けていることが分かる。せん断応力は分子鎖配向の駆動力となるため[23, 24]、ポリマーブレンドにおける分子鎖の配向はホモポリマーよりも生じやすいと考えられる。また、異種ポリマー界面の流速勾配は、粘度の差が大きいほど増大することから、特に PET の融点近傍である溶融温度 265°C で PA6 と PET の粘度差が大きくなった結果、成形した試験片で強い配向を示したと考えられる。一方、ダンベル形試験片の末端部においては、試験片中央部から末端部にかけて流路が拡大するため、流速が低下し、配向が緩和されたと考えられる。

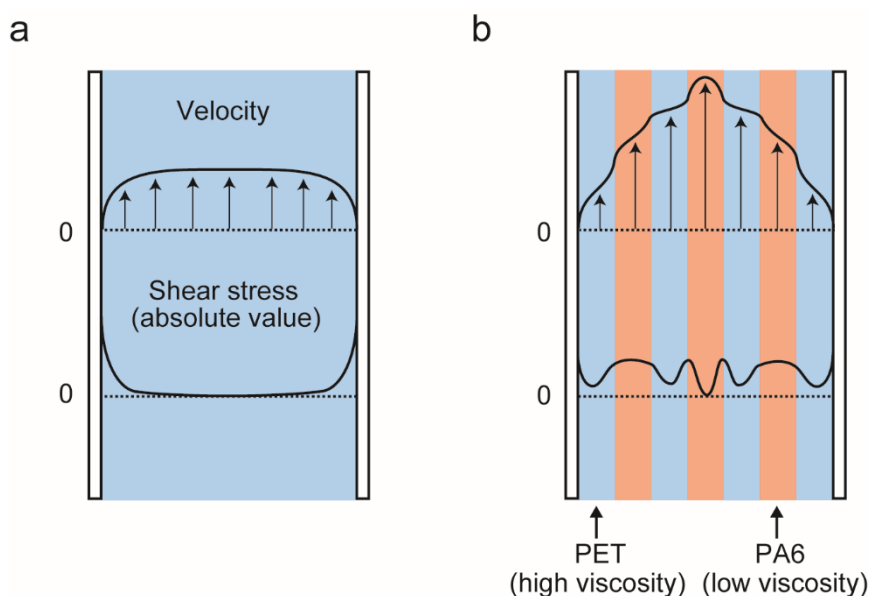


図 7-7. 平行な板間を流動する(a)ホモポリマーおよび(b)ポリマーブレンドの速度分布およびせん断応力分布の模式図

7.4.3 DSC

PA6 および PET 単体とポリマーブレンドの結晶化挙動を比較するため、DSC によって評価した結果を図 7-8 に示す。また、1st Cooling scan から解析した結晶化の開始温度(onset)、ピーク温度 (peak) および終了温度 (end) と、2nd Heating scan から解析した PET の融解のピーク温度 (T_m : peak) を表 7-2 に示す。射出成形前のペレット (図 7-8a) において、PA6/PET 中の PET は、PET 単体が示したピーク温度域でほとんど発熱が観測されず、結晶化が抑制された。これは、従来の研究で報告されている”fractionated crystallization”と同様の現象であると考えられる。PA6/PET の主ピークは PA6 単体の主ピークとほとんど同温度で現れていることから、PA6 の結晶化由来であると考えられ、これに続いてショルダールとして発熱ピークが表れており、PET が PA6 の結晶化に誘起されて結晶化したと考えられる。射出成形試験片中 (図 7-8b) の PA6 単体はペレット中とほぼ同温度で結晶化の発熱ピークを示したが、PET 単体は射出成形によって高温域の発熱量が大きくなった。PA6/PET 中の PET は、PET 単体よりもさらに高温で結晶化ピーク温度を示し、PA6/PET 中の PET は射出成形前後で結晶化温度が著しく変化した。低温側に観察された PA6 のピーク位置は単体とほぼ同温度であった。

続いて、PA6/PET 成形時の熱履歴が結晶化挙動に与える影響について、DSC によって評価した結果を図 7-9 と表 7-2 に示す。射出成形時の溶融温度が異なる試験片を比較した結果、溶融温度が低い試験片で高温域 (212°C付近) の発熱量が大きくなることが明らかとなった(図 7-9a)。試験片の中央部と末端部を比較した場合 (図 7-9b)、中央部の方が高温域の発熱量が大きいことが分かった。これらの結果は図 7-6 の方位角プロットで評価した結晶配向度と相関があり、結晶配向度が高い試験片および部位ほど高温で結晶化したことが分かった。以上から、これら試験片の結晶化は、成形時の熱流動によって配向した分子鎖を起点として進行したと考えられる。上述した通り、成形時の熱履歴によって PET の結晶化ピーク温度に違いが表れたが、結晶化ピーク面積はいずれの試験片においても同程度 (21.7-22.9J/g) であり、さらに、2nd Heating scan の融解ピークから求めた結晶化度はいずれの試験片も同程度 (17.0-17.4%) であった。

溶融温度 265°Cで成形した PA6/PET について、DSC 測定の最大温度を 300°Cとして測定した結果を図 7-9c に示す。300°Cから降温した場合、高温域の発熱ピークが低温側にシフトした。このことから、融点よりも十分に昇温した温度に設定することで、成形時の分子鎖配向が緩和された結果、高温域における結晶化が生じなかったと考えられる。

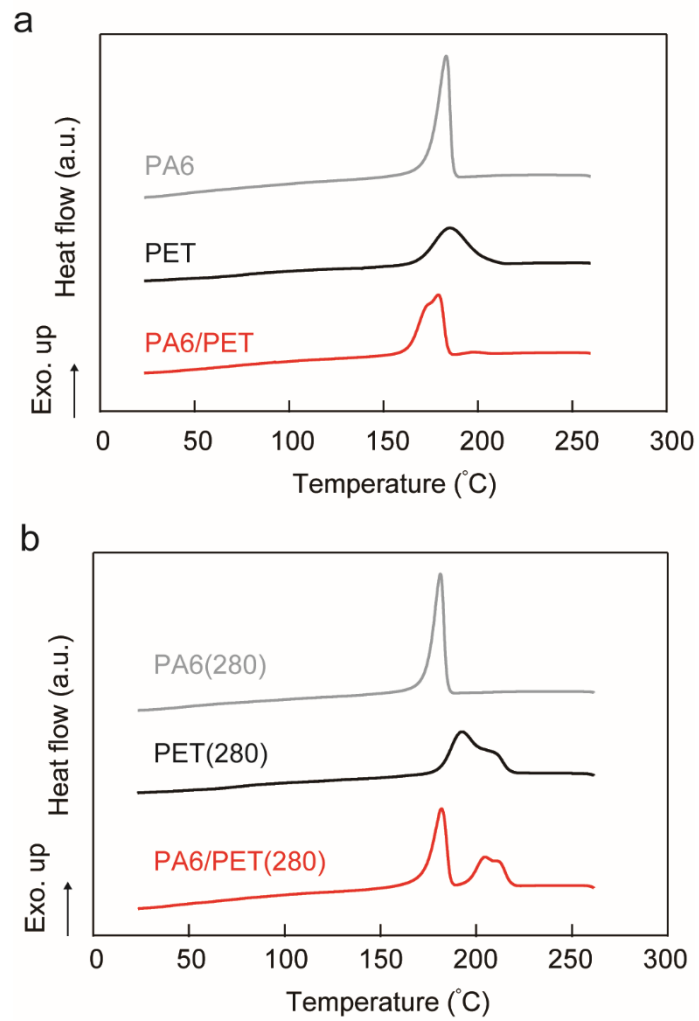


図 7-8. 単体 (PA6 および PET) とポリマーブレンドにおける(a)ペレットおよび(b)射出成形試験片中の DSC 曲線 (1st Cooling scan) *カッコ内は成形時の溶融温度を示す.

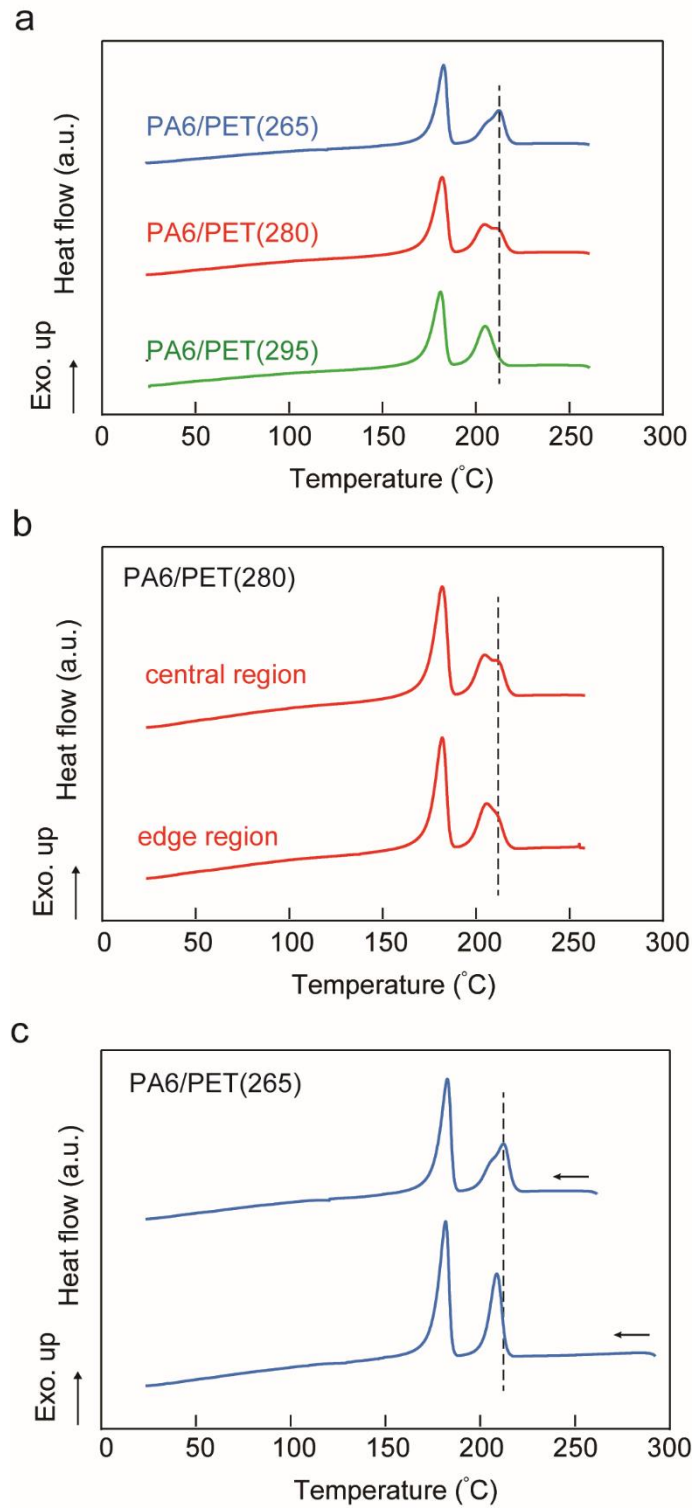


図 7-9. ポリマーブレンド試験片の DSC 曲線 (1st Cooling scan)
 (a)射出成形時の溶融温度が異なる試験片の比較、(b)試験片の測定部位の比較および(c)測定最高温度の影響.* カッコ内は成形時の溶融温度を示す.

表 7-2. DSC 曲線より解析した各試験片における PET の結晶化開始温度、結晶化ピーク温度、結晶化終了温度および融解ピーク温度. *カッコ内は成形時の溶融温度を示す.

Polymer	T_c (onset, °C)	T_c (peak, °C)	T_c (end, °C)	T_m (peak, °C)
PET (ペレット)	204.7	185.1	167.1	253.3
PET (280)	216.6	192.7	178.7	253.6
PA6/PET (265)	217.9	212.4	197.7	253.1
PA6/PET (280)	218.4	204.6/216.6	195.3	253.5
PA6/PET (295)	213.2	205.0	196.7	254.0
PA6/PET (280) (末端部)	217.4	205.5	196.7	253.6
PA6/PET (265) (300°Cから降温)	213.6	208.7	200.8	253.7

7.5 PA6/PET ポリマーブレンドのまとめ

成形時の熱流動履歴と分子鎖配向を考慮し、PA6/PET の結晶化挙動を評価した結果、ポリマーブレンド中における PET の結晶化温度は、成形時の流動環境に影響を受け、大きく変化することが分かった。固化する際に流動をほとんど伴わないペレット中の場合、PET 分子鎖の配向は小さく、結晶化が抑制された。一方、射出成形した試験片中の場合、相分離構造によって成形中の分子鎖配向が誘起され、これを起点とする高温結晶化が生じたと考えられる。

7.6 一般性の確認

PA6/PET の実験結果を説明した考察が、他の非相溶系ポリマーブレンドにおける結晶化挙動も説明し得るかを検討するため、ポリプロピレン (PP) とポリエチレン (PE) のポリマーブレンドについて実験を行った。

7.6.1 実験方法

試料

本節では以下のポリマーを用いた。

PP：ポリプロピレン 日本ポリプロ製 MA3 (融点 168°C)

PE：ポリエチレン プライムポリマー製 20200J (融点 126°C)

試験片の作製

PP と PE を等重量比でドライブレンドし、小型二軸押出機 (KZW15-60MG、テクノベル) を用いて、樹脂供給速度 1kg/h、混練温度 220°C、スクリー回転数 100rpm の条件で混練した。吐出されたストランドはウォーターバスで冷却した後、ペレット化した。得られたペレットは、100°Cで 12 時間乾燥させた後、卓上型射出成形機 (C, mobile 813、新興セルビック) を用いて、異なる溶融温度 (180°C、200°C及び 220°C) でダンベル形試験片 (JIS 1BA) を作製した。金型温度はいずれの試験片も 50°Cとした。

DSC

ポリマーブレンドの結晶化挙動は DSC (Q1000、TA インストルメント) によって評価した。ペレットおよびダンベル形試験片から試料 (約 10mg) を切り出してアルミパンに封入後、昇温速度 10°C/min、降温速度 20°C/min、窒素雰囲気下の条件で測定を行った。最高温度 (170°C) および最低温度 (20°C) 到達時の保持時間は 3 分間とした。

7.6.2 結果と考察

図 7-10 に DSC の結果を示す。射出成形前の PP/PE ペレットについて、PP と PE は、それぞれの単体と同程度の温度で結晶化しており、PP/PE はそれぞれの単体を重ね合わせたような DSC 曲線を示した。PP/PE について、PA6/PET や過去の文献で観察されたような結晶化温度の低下は見られなかったが、これは PP が PET と比較して元来結晶化しやすいことが原因であると考えられる。PP と PE の単体は、射出成形前後で結晶化温度に大きな違いは見られなかったが、PP/PE 中の PP の結晶化ピーク温度は射出成形によって高温側にシフトした (図 7-10b)。射出成形条件の異なる PP/PE の結晶化挙動を評価した結果、成形時の溶融温度が低い試験片は高温域で結晶化ピークを示し、PA6/PET の結果と定性的に一致した。以上の結果から、PP/PE においても、低い溶融温度で射出成形することで高温結晶化が観察されることが確認できた。

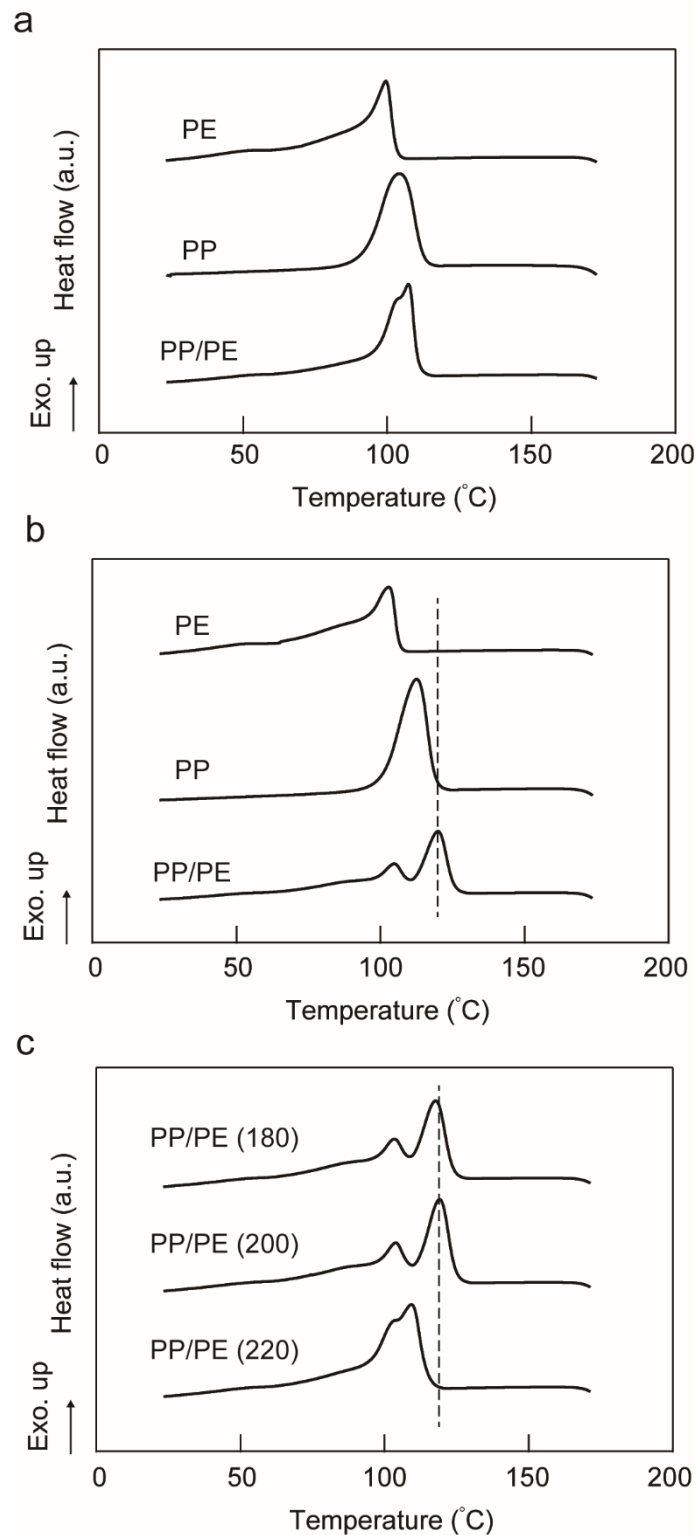


図 7-10. PE、PP および PP/PE ポリマーブレンドの DSC 曲線 (1st Cooling scan)
 (a)ペレット中と(b)射出成形試験片中の結晶化挙動および(c)射出成形時の溶融温度が異なる試験片の比較. *カッコ内は成形時の溶融温度を示す.

7.7 結言

非相溶系ポリマーブレンドの結晶化挙動に関して、成形時の熱流動履歴に伴う分子鎖配向の影響を検討した。非相溶系ポリマーブレンド中におけるポリマーは、静的に固化した際は結晶化が抑制されたが、射出成形によって作製した試験片の場合、相分離界面によって分子鎖が配向し、高温で結晶化することが分かった。

7.8 参考文献

- [1] 射出成形事典編集委員会編「射出成形事典」産業調査会 事典出版センター, 2002 年
- [2] Abraham, F.; Kress, R.; Smith, P.; Schmidt, H. W., A New Class of Ultra-Efficient Supramolecular Nucleating Agents for Isotactic Polypropylene. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214 (1), 17-24.
- [3] Zhao, Z. G.; Yang, Q.; Gong, P. J.; Sun, H. W.; Wu, P. P.; Huang, Y. J.; Liao, X., Effects of Process Temperatures on the Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene/Poly(ethylene terephthalate) Blends in Microinjection Molding. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56 (34), 9467-9477.
- [4] Kawamoto, N.; Sakai, A.; Horikoshi, T.; Urushihara, T.; Tobita, E., Nucleating agent for poly(L-lactic acid) - An optimization of chemical structure of hydrazide compound for advanced nucleation ability. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103 (1), 198-203.
- [5] Balsamo, V.; Gouveia, L. M., Interplay of fractionated crystallization and morphology in polypropylene/poly(epsilon-caprolactone) blends. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2007**, 45 (11), 1365-1379.
- [6] Laoutid, F.; Estrada, E.; Michell, R. M.; Bonnaud, L.; Muller, A. J.; Dubois, P., The influence of nanosilica on the nucleation, crystallization and tensile properties of PP-PC and PP-PA blends. *Polymer* **2013**, 54 (15), 3982-3993.
- [7] Jin, Y.; Hiltner, A.; Baer, E., Fractionated crystallization of polypropylene droplets produced by nanolayer breakup. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2007**, 45 (10), 1138-1151.
- [8] Sanchez, M. S.; Mathot, V.; Poel, G. V.; Greninckx, G.; Bruls, W., Crystallization of polyamide confined in sub-micrometer droplets dispersed in a molten polyethylene matrix. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, 44 (5), 815-825.
- [9] Xing, J.; Ni, Q. Q.; Deng, B. Y.; Liu, Q. S., Morphology and properties of polyphenylene sulfide (PPS)/polyvinylidene fluoride (PVDF) polymer alloys by melt blending. *Compos. Sci. Technol.* **2016**, 134, 184-190.

- [10] Binsbergen, F., Orientation-induced nucleation in polymer crystallization. *Nature* **1966**, 211 (5048), 516.
- [11] Graham, R. S., Modelling flow-induced crystallisation in polymers. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (27), 3531-3545.
- [12] Kornfield, J. A.; Kumaraswamy, G.; Issaian, A. M., Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41 (25), 6383-6392.
- [13] Okamoto, M.; Kubo, H.; Kotaka, T., Elongational flow-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) under the supercooled state. *Polymer* **1998**, 39 (14), 3135-3141.
- [14] Nogales, A.; Hsiao, B. S.; Somani, R. H.; Srinivas, S.; Tsou, A. H.; Balta-Calleja, F. J.; Ezquerro, T. A., Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene with different molecular weight distributions: in situ small- and wide-angle X-ray scattering studies. *Polymer* **2001**, 42 (12), 5247-5256.
- [15] Kimata, S.; Sakurai, T.; Nozue, Y.; Kasahara, T.; Yamaguchi, N.; Karino, T.; Shibayama, M.; Kornfield, J. A., Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization. *Science* **2007**, 316 (5827), 1014-1017.
- [16] Su, F. M.; Ji, Y. X.; Meng, L. P.; Wang, Z.; Qi, Z. M.; Chang, J. R.; Ju, J. Z.; Li, L. B., Coupling of Multiscale Orderings during Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene. *Macromolecules* **2017**, 50 (5), 1991-1997.
- [17] Stephan, M.; Grosse, S.; Stintz, M.; Blankschein, U., Microphotometric inline determination of polymer blend morphologies during extrusion processing. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103 (1), 258-262.
- [18] Ren, Z.; Zhai, T. R.; Wang, Z. N.; Zhou, J.; Liu, D., Complete band gaps in the visible range achieved by a low-refractive-index material. *Adv. Mater.* **2008**, 20 (12), 2337-2340.
- [19] Koncke, U.; Zachmann, H. G.; BaltaCalleja, F. J., New aspects concerning the structure and degree of crystallinity in high-pressure-crystallized poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules* **1996**, 29 (18), 6019-6022.
- [20] Lin, L.; Argon, A. S., Deformation resistance in oriented nylon-6. *Macromolecules* **1992**, 25 (15), 4011-4024.
- [21] Li, J.; Sheeran, P. S.; Kleinstreuer, C., Analysis of Multi-Layer Immiscible Fluid Flow in a Microchannel. *J. Fluids Eng.* **2011**, 133 (11).
- [22] Ganpule, H. K.; Khomami, B., A theoretical investigation of interfacial instabilities in the three layer superposed channel flow of viscoelastic fluids. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1998**, 79 (2-3), 315-360.
- [23] Smith, D. E.; Babcock, H. P.; Chu, S., Single-polymer dynamics in steady shear flow. *Science* **1999**, 283 (5408), 1724-1727.

- [24] Nikoubashman, A.; Howard, M. P., Equilibrium Dynamics and Shear Rheology of Semiflexible Polymers in Solution. *Macromolecules* **2017**, 50 (20), 8279-8289.

第 8 章 分子鎖間相互作用を利用した植物由来ポリアミドの物性向上

8.1 本章の位置づけ

第 2 章において、分子鎖間の水素結合によって相溶するポリアミド 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について述べた。本章では、第 2 章の知見から着想した新規相溶系バイオベースポリマーブレンドの作製と、その物性について述べる。

8.2 緒言

8.2.1 植物由来ポリマーの改質事例

サステイナブルな社会を実現するため、植物から合成可能なバイオベースポリマーが注目されている[1-7]。代表的なバイオベースポリマーとして、ポリ乳酸 (PLA) やポリアミド 11 (PA11) が挙げられるが、これらのポリマーは工業用途で競合するポリエチレンテレフタレート (PET) およびポリアミド 6 (PA6) と比較してガラス転移温度 (T_g) が低いいため、産業での応用範囲が限られている。バイオベースポリマーの物性向上のため、ポリプロピレンなどの汎用プラスチックとの非相溶系ポリマーブレンドが多数報告[8-12]されている一方、 T_g 向上が達成できる相溶系ポリマーブレンドの研究例[13-15]は少ない。Zhang らは PLA とポリメタクリル酸メチル (PMMA) が高い相溶性を示し、PMMA の混合によって PLA の T_g が上昇することを報告している[13]。しかし、PMMA は石油由来のポリマーであるため、得られるポリマーブレンドは完全なバイオベースポリマーではない。バイオベースポリマー同士の組み合わせによる相溶性ポリマーブレンドの報告例はほとんどないが、唯一の例として、PLA と低分子量のポリヒドロキシブチレート (PHB) が報告されている。しかし、PHB は PLA よりも T_g が低いため、得られるポリマーブレンドは PLA よりも低い T_g となる[16, 17]。

8.2.2 相溶系ポリマーブレンドを用いたポリアミドの改質

第 3 章で報告したように、ポリアミドとフェノール性水酸基を有するポリマーは、強い分子鎖間相互作用によって相溶する[18-23]。名古屋大学上垣外教授の研究グループは、米ぬかやコーヒーなどの植物を原料とした成分 (フェルラ酸やカフェ酸) を脱炭酸することで合成したモノマーより、ポリビニルカテコール (PVCa) の合成に成功した[24, 25]。PVCa は、モノマーユニット中に 2 つのフェノール性水酸基を有し、図 8-1 に示すように PA11 と水素結合を形成し、PA11 と高い相溶性を示すと予想される。さらに、PVCa は高い T_g (約 190°C) を示すため、PA11 とのポリマーブレンド作製による PA11 の T_g 向上が期待できる。

本章では、PA11 と PVCa から成るバイオベースポリマーブレンドについて相溶性を評価し、ポリマーブレンド作製による PA11 の物性改質を検討した。PVCa のフェノール性水酸基の影響を明らかにするため、極性官能基を持たず、PVCa と類似した化学構造を持つポリスチレン (PSt: 図 8-2) と PA11 のポリマーブレンドもあわせて作製評価した。

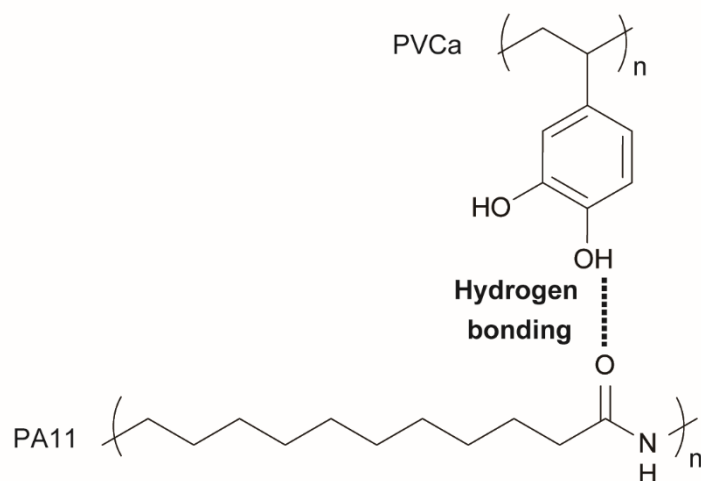


図 8-1. ポリアミド 11 (PA11) とポリビニルカテコール (PVCa) の化学構造式と分子鎖間に働く水素結合の模式図

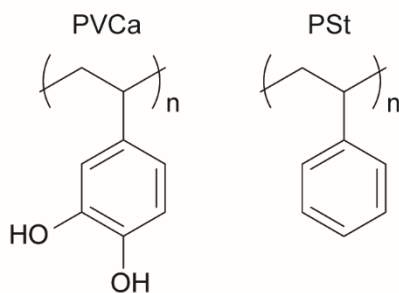


図 8-2. ポリビニルカテコール (PVCa) およびポリスチレン (PSt) の化学構造式

8.3 実験方法

8.3.1 PVCa の合成方法

トリエチルシラン (94mL, 0.590mol) とトリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン (7.5mL, 40mM) のトルエン溶液をトルエン 114mL 中に加え、攪拌後、フェルラ酸を脱炭酸することによって合成された 4-ビニルグアイアコール (40mL, 0.295mol) のトルエン溶液 (40mL) を滴下した。0°C 下にてシリル化反応を 12 時間進行させ、3 回水洗した後に乾燥し、ビス (トリエチルシリル) 基で保護したビニルカテコール (TES₂VC) を得た。TES₂VC のニトロキシドを介するリビングラジカル重合は、*N-tert*-ブチル-*N*-(2-メチル-1-フェニルプロピル)-*O*-(1-フェニルエチル)ヒドロキシルアミン (PhEt-TIPNO) を開始剤として行った。アルゴン雰囲気下、TES₂VC (22.1mL, 56.4mmol) を PhEt-TIPNO (0.2038g, 0.626mmol) に加え、110°C で 66 時間重合反応を行った。得られたポリ (TES₂VC) の数平均分子量 (M_n) と分子量分散 (M_w/M_n) は、それぞれ 17,200 と 1.13 となった。最終的に、濃塩酸を用いた脱保護反応を経て PVCa を得た。

8.3.2 ポリマーブレンドの作製

PA11 (BMNO、アルケマ) は、80°C で 12 時間真空乾燥した後に使用した。PSt ($M_w=35,000$ 、シグマアルドリッチ) は、購入したものをそのまま使用した。PA11、PVCa および PSt を表 8-1 に示す組成比でドライブレンドし、小型混練機 (HAAKE Minilab、サーモフィッシャーサイエンティフィック) を用いて、窒素雰囲気下のもと 230°C で 5 分間混練した。

表 8-1. サンプル名とそのポリマー組成比

Sample designation	PA11 (wt%)	PVCa (wt%)	PSt (wt%)
PA11	100	0	0
PA11/PVCa5	95	5	0
PA11/PVCa15	85	15	0
PA11/PSt15	85	0	15

8.3.3 ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)

混練前後の分子量変化を測定するため、GPC (東ソー製、HLC-8220) を用いて PMMA 換算の分子量測定を行った。混練前の PA11、混練後の PA11、ポリマーブレンド (PA11/PCa5、PA11/PVCa15 および PA11/PSt15) のヘキサフルオロイソプロパノール溶液 (0.1w/v) を調整し、温度 40°C、流速 0.8mL/min の条件で測定した。

8.3.4 示差走査熱量測定 (DSC)

PVCa および PSt の T_g と、PA11 とポリマーブレンドの結晶化挙動および T_g を、DSC (Q1000、TA インストルメント) を用いて評価した。サンプル (約 10mg) をアルミパンに封入し、昇温速度 10°C/分、降温速度 20°C/min、窒素雰囲気下で測定を行った。なお、測定上限温度は 230°C、測定下限温度は -50°C とした。

8.3.5 動的粘弾性測定 (DMA)

動的粘弾性測定装置 (DVA-225、IT 計測制御) を用いて PA11 とポリマーブレンドの粘弾性挙動を評価した。小型プレス成形機を用いて、溶融混練したサンプルを長さ 35mm、幅 5.0mm、厚さ 0.5mm の短冊状に成形し、80°C で 8 時間真空乾燥した後、チャック間距離 20mm、ひずみ 0.05%、周波数 10Hz の条件で測定した。なお、測定温度範囲は -100~200°C とした。

8.3.6 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

8.3.5 節で作製したポリマーブレンドの短冊状試験片を液体窒素に浸漬し、十分に冷却した後、破壊することで凍結破面を作製した。凍結破面に白金を蒸着したもの (未処理) と、凍結破断した試験片をメタノールおよびトルエンに浸漬した後、破断面に白金を蒸着したもの (メタノール浸漬後およびトルエン浸漬後) の 3 水準を用意し、SEM (S-3600N、日立) を用いて、加速電圧 15kV で観察した。

8.3.7 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

クライオミクロトームを用いて、PA11/PVCa15 と PA11/PSt15 の薄片 (厚み 100 nm) を作製した後、四酸化ルテニウムを用いて PA11 の結晶を染色した。染色した薄片は、TEM (JEM-2100F、JEOL) を用いて、加速電圧 120kV で観察した。

8.3.8 引張試験

小型プレス成形機を用いて、溶融混練したサンプルを長さ 50mm、幅 10mm、厚さ 0.5mm の短冊状に成形した。試験片は、80°C で 8 時間真空乾燥した後、万能型試験機 (モデル 5566、インストロン) を用いて、チャック間距離 20mm、変位速度 2mm/min の条件で引張試験を行った。

8.3.9 フーリエ変換赤外吸収測定 (FT-IR)

PA11、PVCa、PSt およびポリマーブレンドの赤外吸収スペクトルを、フーリエ変換赤外分光光度計 (AVATAR360、ニコレット) を用いて測定した。測定は、ATR 法で行い、スキャン回数は 32 回、分解能は 2cm⁻¹ とした。

8.4 結果と考察

8.4.1 混練中の粘度および分子量の変化

PA11 とポリマーブレンドの混練中における熔融粘度の経時挙動と、混練による PA11 の分子量分布および数平均分子量の変化を図 8-3 に示す。PA11 は混練中に粘度が上昇し、5 分間の混練により、粘度がおおよそ 2 倍となった (図 8-3a)。混練前 (図 8-3 における I) と混練後 (図 8-3 における II) の分子量 (図 8-3b) を比較すると、混練後の分子量分布が高分子量側にシフトし、数平均分子量がおおよそ 1.5 倍となったことが分かった。これは種々のポリアミドで報告されている "post condensation" と呼ばれる現象であり、混練中に縮合反応が生じていると考えられる [26, 27]。PA11/PSt15 は、混練開始から約 2 分経過後から熔融粘度の増加傾向がみられ、混練による分子量の増加 (図 8-3 における V) も確認された。一方、PA11/PVCA5 と PA11/PVCA15 は、PA11 や PA11/PSt15 と異なった挙動を示し、混練によって熔融粘度と分子量がともに低下した。この結果から、PVCA は PA11 の混練プロセス中における縮合反応を抑制し、熔融粘度を低下させることが明らかとなった。

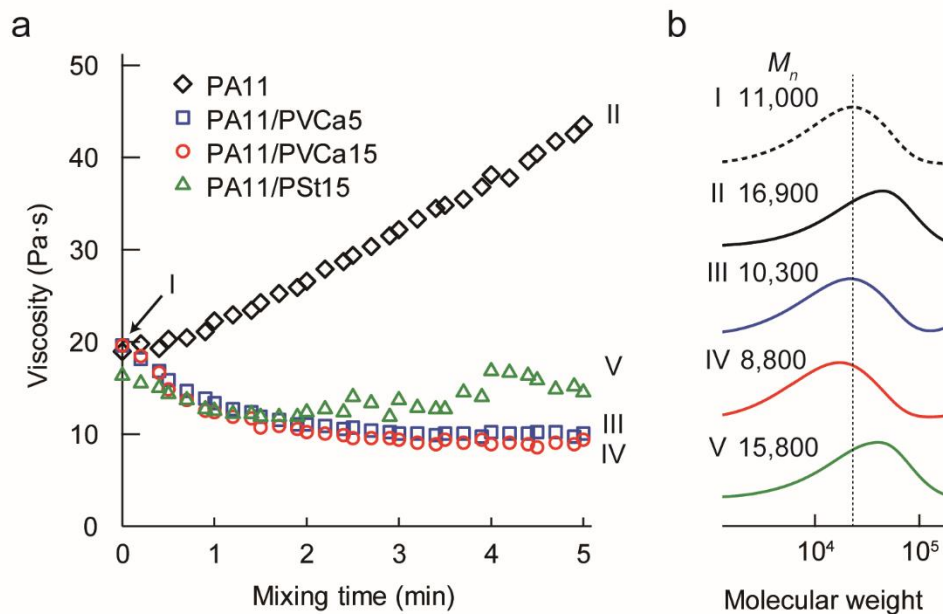


図 8-3. 混練中の(a)熔融粘度の時間変化と(b)混練前後における PA11 の分子量分布

8.4.2 DSC を用いた結晶化挙動および T_g の評価

1st Cooling scan における DSC 曲線を図 8-4 に示す。すべてのサンプルにおいて、PA11 の結晶化に起因する発熱ピークが観測された。PA11/PVCa5 および PA11/PVCa15 は、PA11 よりも低い結晶化ピーク温度を示し、PVCa の濃度が高いほど低いピーク温度を示した。結晶化温度の低下は結晶性ポリマーに相溶性の高い異種のポリマーを混合した際に見られる現象[28]である。これは、結晶性ポリマーが結晶化する際に相溶した成分を排斥しながら結晶化するため、結晶化温度が低下すると考えられる[29, 30]。このことから、PA11 と PVCa は熔融状態において相溶性が高く、PA11 の結晶化挙動が変化したと考えられる。一方、PA11 単体と PA11/PSt15 中の PA11 は、ほとんど同じ温度で結晶化ピーク温度を示し、PA11 と PSt は熔融状態において非相溶であり、PA11 が PSt の影響を受けずに結晶化したことが分かった。

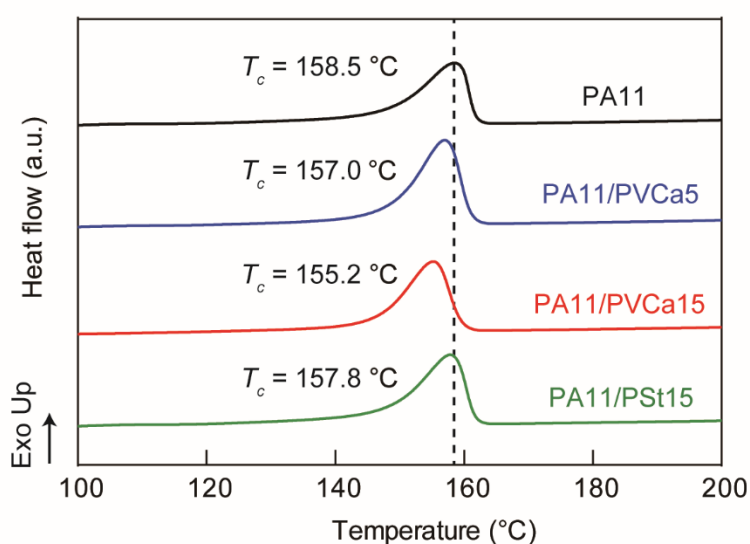


図 8-4. PA11 単体とポリマーブレンドの DSC 曲線 (1st Cooling scan)

次に、2nd Heating scan における DSC 曲線を図 8-5 に示す。ここでは、比熱の不連続変化点として観察される T_g を評価した。PVCa と PSt の測定結果 (図 8-5a) から、PVCa は PSt と比較して高い T_g を示した。これは、PVCa は極性官能基によって分子鎖間に水素結合が生じ、分子鎖運動が抑制されるためと考えられる。PA11 とポリマーブレンドの測定結果 (図 8-5b) より、PA11 の T_g は、PVCa の混合によって高温側にシフトし、PVCa を 15wt% 混合することで、約 23°C 上昇した。PA11/PSt15 は、PA11 と PSt それぞれの T_g を含む DSC 曲線として観測されたが、PA11 と PSt の T_g が近接しているため T_g の解析は困難であった。

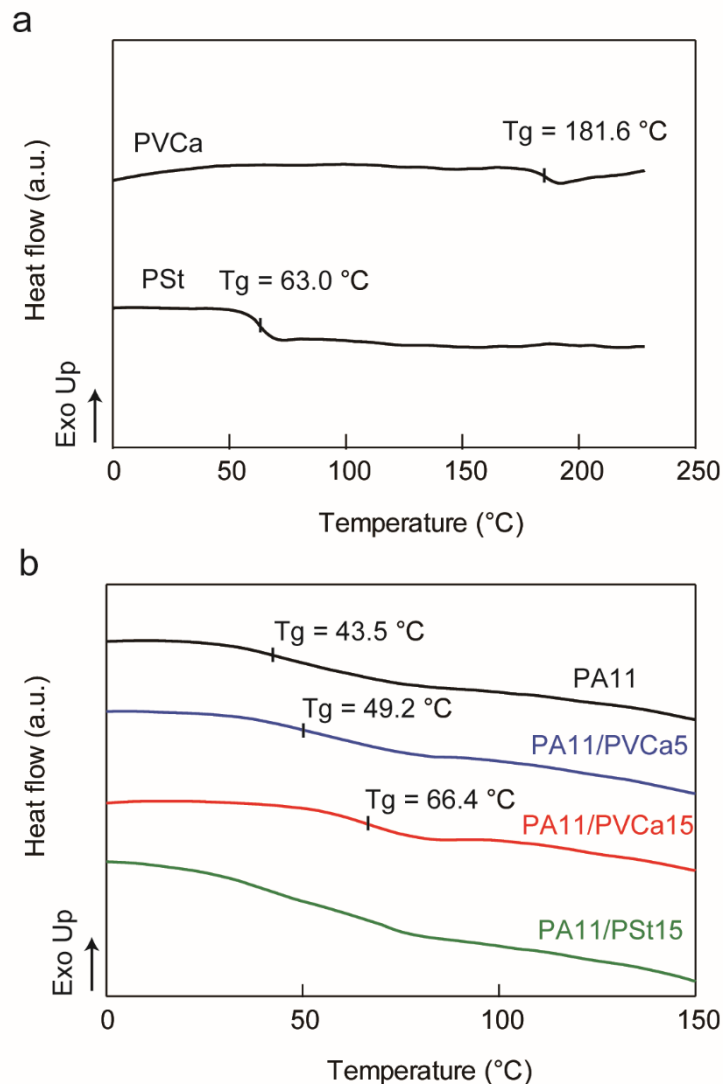


図 8-5. (a)PVCa と PSt および(b)PA11 とポリマーブレンドの DSC 曲線 (2nd Heating scan)

8.4.3 粘弾性挙動の評価

PA11、PSt およびポリマーブレンドの粘弾性挙動を図 8-6 と図 8-7 に示す。貯蔵弾性率の温度依存性 (図 8-6a) より、PVCa の混合によって PA11 の軟化温度が高温側にシフトし、PA11/PVCa15 は PA11 と比較して、20°Cほど高温までガラス状態の高い貯蔵弾性率を保持することが分かった。損失正接 ($\tan \delta$) のピーク温度 (図 8-6b) も、PVCa の混合によって高温側にシフトし、PA11 と PVCa のポリマーブレンドは単峰性のピークを示した。一方、PA11/PSt15 は、50°Cと 75°C付近に 2 つの軟化温度を示し、 $\tan \delta$ の温度依存性は二峰性のピークを示した。PSt の測定結果 (図 8-7) との比較より、2 つの軟化温度と $\tan \delta$ の

ピークは、それぞれ PA11 と PSt の軟化温度と $\tan \delta$ のピークと一致することが確認された。

以上の結果より、PA11 と PVCa のポリマーブレンドは、単一の T_g を示す熱力学的に相溶なポリマーブレンドであり、PA11/PSt は熱力学的に非相溶なポリマーブレンドであることが分かった。

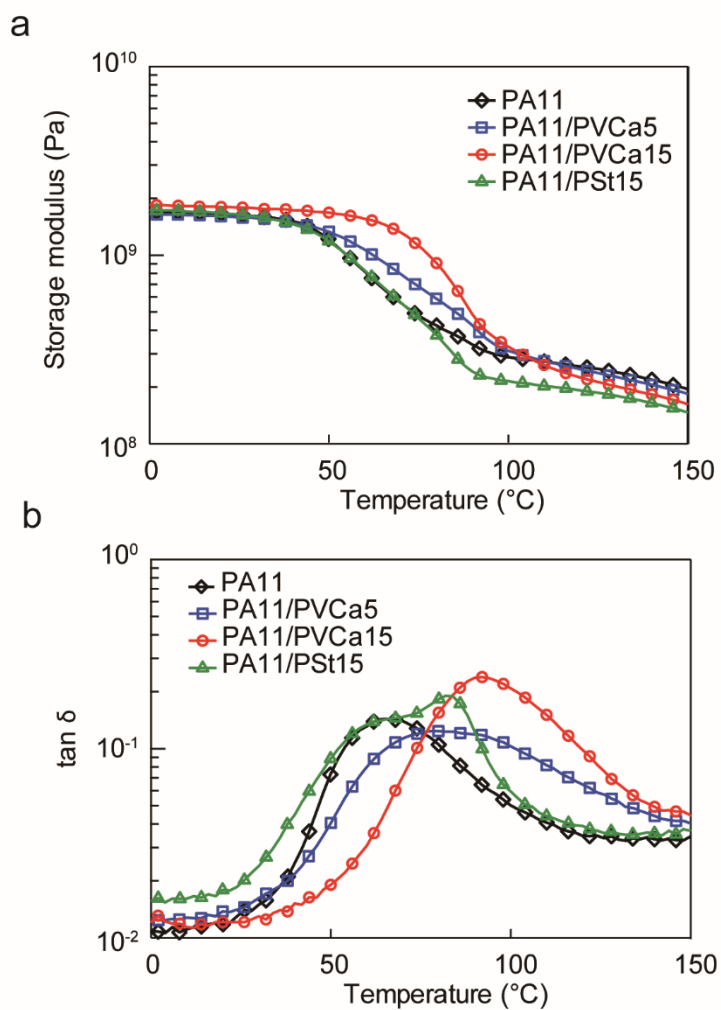


図 8-6. PA11 とポリマーブレンドの(a)貯蔵弾性率と(b) $\tan \delta$ の温度依存性

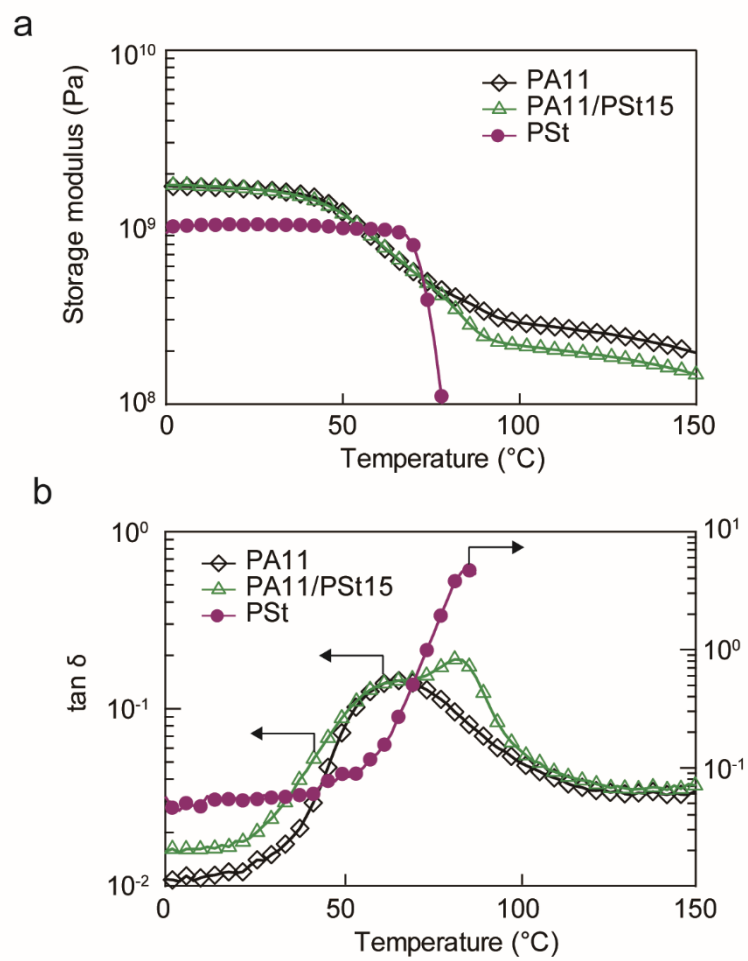


図 8-7. PA11、PSt および PA11/PSt の(a)貯蔵弾性率と(b) $\tan \delta$ の温度依存性

8.4.4 モルホロジー観察

PA11/PVCa15、PA11/PSt15 における凍結破面の SEM 像を図 8-8 に示した。8.3.6 節に記した通り、未処理 (No treatment)、メタノール浸漬後 (Methanol) およびトルエン浸漬後 (Toluene) の 3 条件で調整した凍結破面の SEM 観察を行った。図 8-8 の挿入図に示すように、メタノールとトルエンはそれぞれ PVCa と PSt の良溶媒である。熱力学的に相溶であった PA11/PVCa の破断面はいずれの処理を施した後も均質なモルホロジーを示した。特に、PVCa の良溶媒であるメタノールに浸漬した後も大きな相構造の変化はなく、高い相溶性と耐薬品性を示した。一方、熱力学的に非相溶であった PA11/PSt15 は海島構造を示した。メタノールは PSt の貧溶媒であるが、溶媒浸漬処理の際に島相の一部が物理的に脱落したため、メタノール浸漬処理した破断面は未処理のものと比較して島相の数が減少した。トルエン浸漬後の破断面は、表面の島相 (PSt) がすべて溶解した。

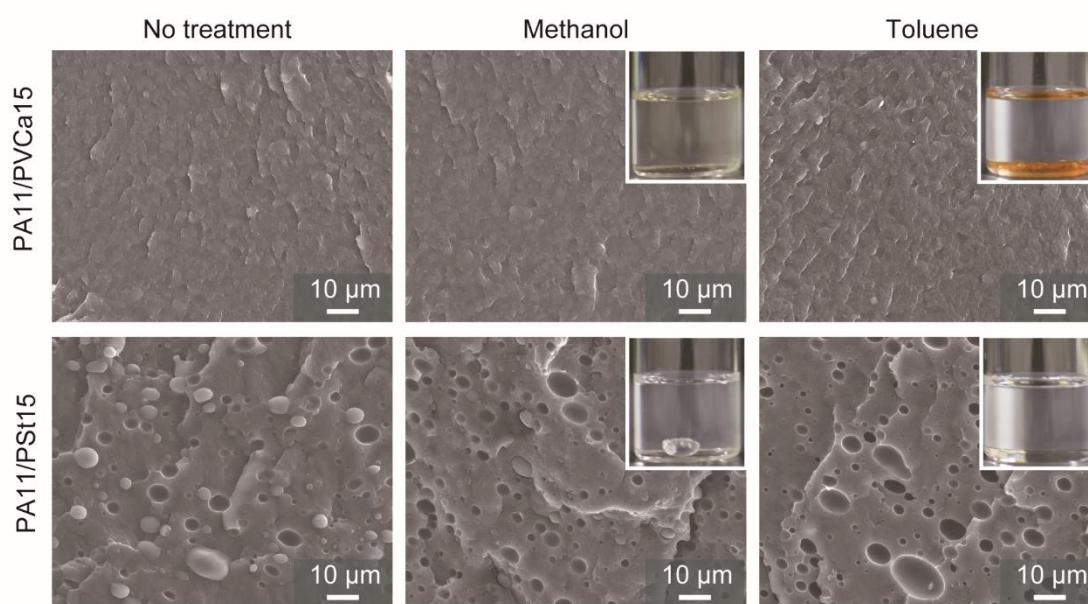


図 8-8. PA11/PVCa15 および PA11/PSt15 における凍結破面の SEM 像

次に、薄片化した試験片の TEM 像を図 8-9 に示す。PA11/PVCa15 は、高倍率のモルホロジー観察においても相分離構造は見られず、PA11 と PVCa は均一に混合されていることが分かった。一方、PA11 と PSt は図 8-8 と同様に相分離構造を示した。PA11/PVCa15 と PA11/PSt15 中の PA11 のラメラ構造を比較すると、PA11/PVCa15 中におけるラメララメラ間距離が大きく観察された。これは、PA11 が結晶化する際に、PVCa がラメラスタックから排斥され、ラメララメラ間距離が大きくなったためと考えられる。

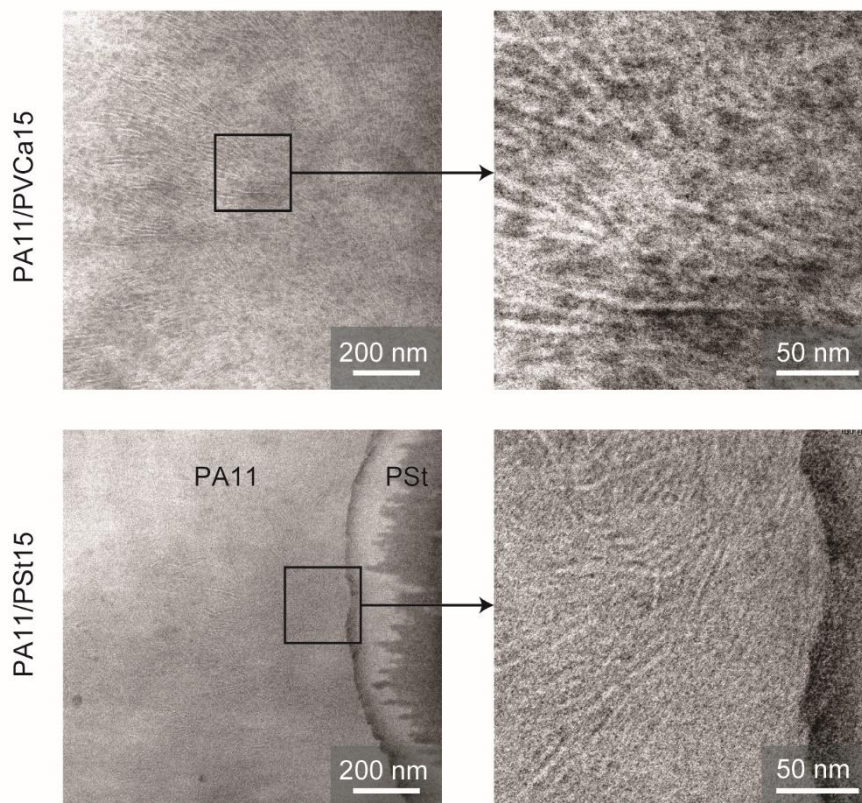


図 8-9. PA11/PVCA15 および PA11/PSt15 における染色薄片の TEM 像

8.4.5 引張試験

図 8-10 に引張試験の結果を示す。図 8-10a に示した応力-ひずみ曲線より、PA11 に PVCA を混合することで、PA11/PVCA ポリマーブレンドの最大引張応力は向上し、破断伸びは小さくなった。これは、PA11/PVCA は相溶性が高く、分子鎖間の相互作用によって引張強度が増加したためと考えられる。一方、PA11/PSt15 は、最大引張応力、破断伸びともに PA11 よりも小さくなった。図 8-8 に示したように、PA11/PSt15 は界面接着性に乏しい海島構造を示し、ポリマー間の界面を起点とした破壊が生じたと考えられる。応力-ひずみ曲線の立ち上がりの傾きから求めた引張弾性率 ($n=5$) を図 8-10b に示す。PVCA の添加量が増加するにしたがって PA11 の引張弾性率は向上したが、PA11/PSt15 は PA11 と同程度の引張弾性率を示した。これは、PA11 との分子鎖間相互作用の有無を反映していると考えられる。

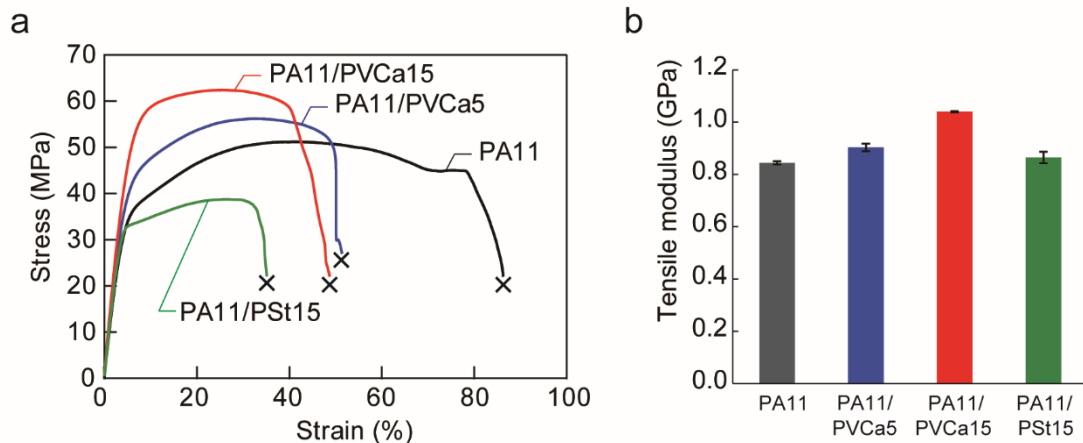


図 8-10. 引張試験における(a)応力-ひずみ線図および(b)引張弾性率
×マークは試験片破断を表す.

引張試験後の試験片外観を図 8-11 に示す。PA11 単体の試験片は延伸され配向結晶化した領域 (Oriented region) が確認され、ネッキングが生じた後にネッキング部が伝搬していったことを示す。PA11/PVCa5 と PA11/PVCa15 における延伸配向した領域は、PA11 よりも小さく、ネッキングが伝播せずに破断に至ったと考えられる。PA11/PSt15 は、試験片の広域が白化した (Whitened region)。これは PA11 と PSt の界面が引張試験中に剥離し、空隙が多数発生したことにより光の散乱が生じたためと考えられる [31]。

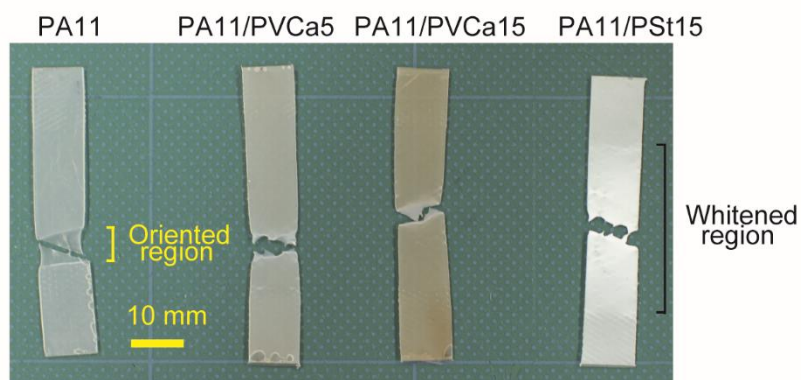


図 8-11. 引張試験後の試験片外観

8.4.6 FT-IR

図 8-12 に波数 $1680\sim 1580\text{cm}^{-1}$ の範囲における赤外吸収スペクトルを示す。この波数域は、 $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動に起因するアミド I の吸収ピークを示す。この吸収ピークの観測により、ポリアミドの水素結合強度の評価が可能であり、水素結合が強いほど低波数側にシフトする[20, 32, 33]。PA11/PVCa15 の赤外吸収スペクトル (図 8-12a) は、PA11 単体の吸収スペクトルと比較して、ピークの位置が低波数側にシフトした。さらに、 1600cm^{-1} 付近の吸収が PA11 と比較して強く現われているが、この波数域では PVCa の吸収に加え、水素結合した $\text{C}=\text{O}$ の吸収ピークが含まれている可能性がある。一方、PA11/PSt15 の赤外吸収スペクトル (図 8-12b) は、PA11 の吸収スペクトルとほぼ同じであった。以上の結果から、PA11 と PVCa の極性官能基間に相互作用が生じていることが分かった。

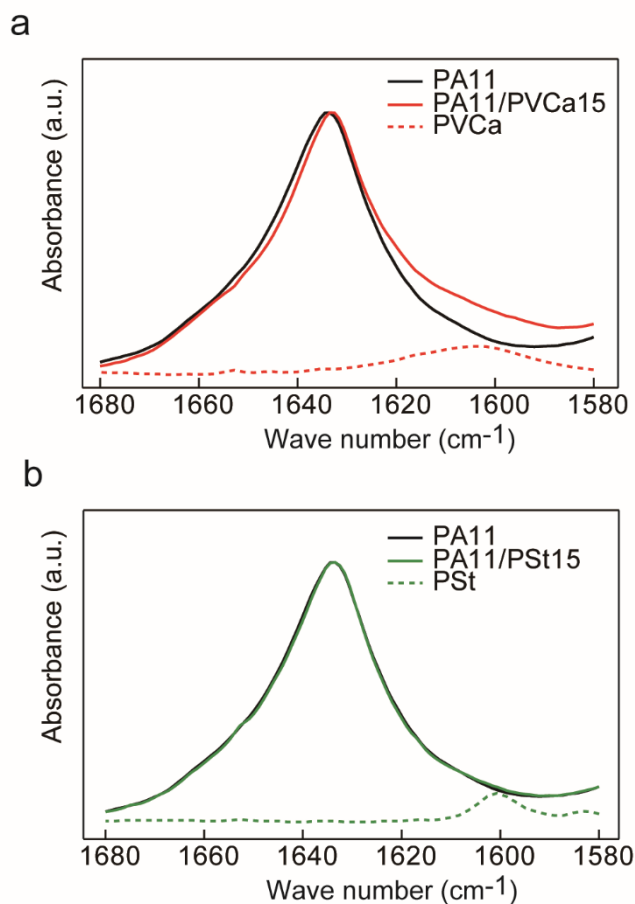


図 8-12. (a)PA11 単体、 PVCa 単体および PA11/PVCa と (b)PA11 単体、 PSt 単体および PA11/PSt15 の赤外吸収スペクトル

8.5 結言

植物由来のモノマーから合成可能な PA11 と PVCa は、分子鎖間の相互作用によって高い相溶性を示し、これらのポリマーブレンドは高 T_g 、耐薬品性および優れた力学物性を示した。

8.6 参考文献

- [1] Kucherov, F. A.; Romashov, L. V.; Galkin, K. I.; Ananikov, V. P., Chemical transformations of biomass-derived C6-furanic platform chemicals for sustainable energy research, materials science, and synthetic building blocks. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6 (7), 8064-8092.
- [2] Babu, R. P.; O'connor, K.; Seeram, R., Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Prog. Biomater.* **2013**, 2 (1), 8.
- [3] Mulhaupt, R., Green Polymer Chemistry and bio-based plastics: dreams and reality. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214 (2), 159-174.
- [4] Iwata, T., Biodegradable and bio-based polymers: Future prospects of eco-friendly plastics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (11), 3210-3215.
- [5] Hauenstein, O.; Agarwal, S.; Greiner, A., Bio-based polycarbonate as synthetic toolbox. *Nat. Commun.* **2016**, 7.
- [6] Li, X. G.; Song, G.; Huang, M. R., Cost-effective sustainable synthesis of high-performance high-molecular-weight poly(trimethylene terephthalate) by eco-friendly and highly active Ti/Mg catalysts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5 (3), 2181-2195.
- [7] Li, X. G.; Song, G.; Huang, M. R.; Ohara, T.; Yamada, H.; Umeyama, T.; Higashino, T.; Imahori, H., Cleaner synthesis and systematical characterization of sustainable poly(isosorbide-co-ethylene terephthalate) by environ-benign and highly active catalysts. *J. Clean. Prod.* **2019**, 206, 483-497.
- [8] Imre, B.; Pukanszky, B., Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *Eur. Polym. J.* **2013**, 49 (6), 1215-1233.
- [9] Xu, Y. W.; Loi, J.; Delgado, P.; Topolkaev, V.; McEneaney, R. J.; Macosko, C. W.; Hillmyer, M. A., Reactive compatibilization of polylactide/polypropylene blends. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54 (23), 6108-6114.
- [10] Dong, W. Y.; Wang, H. T.; Ren, F. L.; Zhang, J. Q.; He, M. F.; Wu, T.; Li, Y. J., Dramatic improvement in toughness of PLLA/PVDF blends: the effect of compatibilizer architectures. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, 4 (8), 4480-4489.
- [11] Kawada, J.; Kitou, M.; Mouri, M.; Mitsuoka, T.; Araki, T.; Lee, C. H.; Ario, T.; Kitou,

- O.; Usuki, A., Morphology controlled PA11 bio-alloys with excellent impact strength. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, 4 (4), 2158-2164.
- [12] Kawada, J.; Kitou, M.; Mouri, M.; Kato, Y.; Katagiri, Y.; Matsushita, M.; Ario, T.; Kitou, O.; Usuki, A., Super impact absorbing bio-alloys from inedible plants. *Green Chem.* **2017**, 19 (19), 4503-4508.
- [13] Zhang, G. B.; Zhang, J. M.; Wang, S. G.; Shen, D. Y., Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(methyl methacrylate). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2003**, 41 (1), 23-30.
- [14] Samuel, C.; Barrau, S.; Lefebvre, J. M.; Raquez, J. M.; Dubois, P., Designing multiple-shape memory polymers with miscible polymer blends: evidence and origins of a triple-shape memory effect for miscible PLLA/PMMA blends. *Macromolecules* **2014**, 47 (19), 6791-6803.
- [15] Bao, R. Y.; Yang, W.; Wei, X. F.; Xie, B. H.; Yang, M. B., Enhanced formation of stereocomplex crystallites of high molecular weight poly(L-lactide)/poly(D-lactide) blends from melt by using poly(ethylene glycol). *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, 2 (10), 2301-2309.
- [16] Focarete, M. L.; Scandola, M.; Dobrzynski, P.; Kowalczyk, M., Miscibility and mechanical properties of blends of (L)-lactide copolymers with atactic poly(3-hydroxybutyrate). *Macromolecules* **2002**, 35 (22), 8472-8477.
- [17] Kikkawa, Y.; Suzuki, T.; Kanetsato, M.; Doi, Y.; Abe, H., Effect of phase structure on enzymatic degradation in poly(L-lactide)/atactic poly(3-hydroxybutyrate) blends with different miscibility. *Biomacromolecules* **2009**, 10 (4), 1013-1018.
- [18] Huang, M. W.; Zhu, K. J.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K., The modification of nylon-6 by a phenol-formaldehyde resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48 (4), 563-573.
- [19] Wang, F. Y.; Ma, C. C. M.; Wu, H. D., Hydrogen bonding in polyamide toughened novolac type phenolic resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74 (9), 2283-2289.
- [20] Hartikainen, J.; Lehtonen, O.; Harmia, T.; Lindner, M.; Valkama, S.; Ruokolainen, J.; Friedrich, K., Structure and morphology of polyamide 66 and oligomeric phenolic resin blends: Molecular modeling and experimental investigations. *Chem. Mater.* **2004**, 16 (16), 3032-3039.
- [21] Huang, P. T.; Kwei, T. K.; Pearce, E. M.; Levchik, S. V., Blends of nylon-6 with phenol-containing polymers. *J. Polymer Sci. A Polym. Chem.* **2001**, 39 (6), 841-850.
- [22] Huang, P. T.; Lee, J. L.; Chiu, S. C.; Kwei, T. K.; Pearce, E. M., Modification of nylon 6 by phenol-containing polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73 (2), 295-300.
- [23] Hirai, T.; Fukumori, K.; Ikawa, T.; Oda, T., Polyamide 6 and high molecular weight phenol novolac blend having excellent mechanical properties in humid conditions. *J.*

Thermoplast. Compos. Mater. **2019**, 32 (6), 778-794.

- [24] Takeshima, H.; Satoh, K.; Karnigaito, M., Bio-based functional styrene monomers derived from naturally occurring ferulic acid for poly(vinylcatechol) and poly(vinylguaiacol) via controlled radical polymerization. *Macromolecules* **2017**, 50 (11), 4206-4216.
- [25] Takeshima, H.; Satoh, K.; Kamigaito, M., Scalable synthesis of bio-based functional styrene: protected vinyl catechol from caffeic acid and controlled radical and anionic polymerizations thereof. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6 (11), 13681-13686.
- [26] Acierno, S.; Van Puyvelde, P., Rheological behavior of polyamide 11 with varying initial moisture content. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 97 (2), 666-670.
- [27] Marechal, P.; Legras, R.; Dekoninck, J. M., Postcondensation and oxidation processes in molten polyamide 6. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1993**, 31 (8), 2057-2067.
- [28] Qiu, Z. B.; Ikehara, T.; Nishi, T., Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide). *Polymer* **2003**, 44 (9), 2799-2806.
- [29] Okabe, Y.; Murakami, H.; Osaka, N.; Saito, H.; Inoue, T., Morphology development and exclusion of noncrystalline polymer during crystallization in PVDF/PMMA blends. *Polymer* **2010**, 51 (6), 1494-1500.
- [30] Saito, H.; Stuhn, B., Exclusion of noncrystalline polymer from the interlamellar region in poly(vinylidene fluoride) poly(methyl methacrylate) blends. *Macromolecules* **1994**, 27 (1), 216-218.
- [31] Ersoy, O. G.; Nugay, N., Effect of inorganic filler phase on mechanical and morphological properties of binary immiscible polymer blends. *Polym. Bull.* **2003**, 49 (6), 465-472.
- [32] Coleman, M. M.; Skrovanek, D. J.; Hu, J. B.; Painter, P. C., Hydrogen-bonding in polymer blends .1. FTIR studies of urethane ether blends. *Macromolecules* **1988**, 21 (1), 59-65.
- [33] Yilgor, E.; Yilgor, I.; Yurtsever, E., Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds. *Polymer* **2002**, 43 (24), 6551-6559.

第9章 総括

本論文は、自動車用高分子材料の創製を目的とし、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までの相構造を制御することにより、繊維強化樹脂の物性改質および新規ポリマー材料の創出を行った。各章で得られた結果を以下に示す。

第1章では、自動車部品にポリマー材料を適用するメリットを示すとともに、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、本研究の目的と学術的新規性を明確にするための背景を示した。

第2章では、ポリアミド6と分子量の異なるノボラック型フェノール樹脂から成る相溶系ポリマーブレンドを作製し、高分子量のノボラック型フェノール樹脂の混合によってポリアミド6のガラス転移温度が大きく向上し、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が得られることを示した。

第3章では、第2章の相溶性ポリマーブレンドの高温剛性を向上させるため、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の作製を行った。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、第3章で提案した3元系ポリマーブレンドをマトリックスとする炭素繊維強化樹脂の耐湿熱性および成形性を評価した。この3元系ポリマーブレンドは、炭素繊維との接着性に優れ、作製した炭素繊維強化複合材料は湿熱環境下においても高い力学物性を示すことを明らかにした。

第5章では、第3章の非相溶成分であるポリエチレンテレフタレートを、ガラス転移温度の高いポリカーボネートに替えたポリアミド6/ポリカーボネート/ノボラック型フェノール樹脂の3元系ポリマーブレンドについて検討した。この3元系ポリマーブレンド中で、ノボラック型フェノール樹脂は交換反応の触媒として作用し、PNの混合量が1wt%程度であってもポリアミド6とポリカーボネートの相容化が促進され、高温下においても優れた力学物性を示すポリマーブレンドが得られることが分かった。

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を行った。ポリアミド6とポリメタキシレンアジパミド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が抑制されることから、十分に混練したポリアミド6/ポリメタキシレンアジパミドのポリマーブレンドは高い透明性を示した。このポリマーブレンドは、組成比の最適化によってガラス繊維と屈折率を合わせることが可能であり、高い透明性と力学物性を示すガラス繊維複合材料のマトリックスとして利用できることが分かった。

第7章では、第3章で扱ったポリアミド6とポリエチレンテレフタレート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、非相溶系ポリマーブレンドにおける相分離構造によって射出成形の生産サイクルを改善可能であることを示した。

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相溶系バイオベースポリマーブレンドについて検討した。ともに植物から合成されるポリアミド 11 とポリビニルカテコールは強い分子鎖間相互作用によって相溶し、このポリマーブレンドは高い耐熱性と力学物性を示した。

第 9 章では、全体のまとめを行い、本研究を総括した。

以上のように、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までの相構造を制御することによって、軽量化材料として注目される繊維強化複合材料の適用範囲の拡大に貢献できる物性改質が達成され、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の拡大など、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。創製されたポリマーブレンドは工業材料として有用であり、自動車産業をはじめ、他の産業分野の発展に大きく貢献するものと期待される。

研究業績

1. 本論文の原著論文

第2章

Hirai, T.; Fukumori, K.; Ikawa, T.; Oda, T., Polyamide 6 and high molecular weight phenol novolac blend having excellent mechanical properties in humid conditions. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2019**, 32 (6), 778-794.

第3章

Hirai, T.; Onochi, Y.; Kawada, J., Multifaceted property tailoring of polyamide 6 by blending miscible and immiscible components: ternary blends of polyamide 6/polyethylene terephthalate/phenol novolac. *RSC Adv.* **2020**, 10 (26), 15132-15138.

第4章

Hirai, T.; Amano, K.; Onochi, Y.; Inoue, Y., Superior hygrothermal resistance and interfacial adhesion by ternary thermoplastic polymer blend matrix for carbon fiber composite. *Compos. A.* **2021**, 144. 106338.

第5章

Hirai, T.; Yagi, K.; Okamoto, K.; Onochi, Y.; Kawada, J., In situ reactive compatibilization of polyamide 6 and polycarbonate blend by the catalytic effect of phenol novolac. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59 (5), 1855-1861.

第6章

Hirai, T.; Yagi, K.; Nakai, K.; Okamoto, K.; Takuro, M.; Okamoto, H., Transparent thermoplastic composite from a refractive index-adjustable polymer blend. *Compos. B.* **2021**, 225 (15), 109258.

第7章

Hirai, T.; Matsunaga, T.; Sato, N.; Katagiri, Y.; Kawada, J.; Usuki, A., High-temperature crystallization of immiscible polymer blends induced by the shear flow in injection molding. *Polym. Cryst.* **2019**, 2 (4), e10069.

第8章

Hirai, T.; Kawada, J.; Narita, M.; Ikawa, T.; Takeshima, H.; Satoh, K.; Kamigaito, M., Fully

bio-based polymer blend of polyamide 11 and Poly(vinylcatechol) showing thermodynamic miscibility and excellent engineering properties. *Polymer* **2019**, 181.

2. 関連特許

第2章

平井隆行, 小田哲也

「ポリアミド樹脂組成物及びそれから成る成形体」特許第 6811603 号

第3章

平井隆行, 小田哲也

「樹脂組成物」特許第 6825856 号

平井隆行, 福森健三, 小田哲也

「樹脂組成物」特許第 6858080 号

第5章

平井隆行, 鷹岡寛治

「樹脂組成物及び樹脂成形体」特開 2019-218423

第6章

平井隆行

「透明ポリアミド樹脂組成物及びその製造方法」特開 2021-066763

平井隆行

「透明強化ポリアミド樹脂組成物及びその製造方法」特開 2021-070816

第8章

平井隆行, 井川泰爾, 成田麻美子, 井上良徳, 上垣外正己, 佐藤浩太郎, 竹島久晶

「樹脂組成物」特許第 6677955 号

謝辞

本論文を作成するにあたり、始終丁寧にご指導、ご鞭撻をいただきました名古屋工業大学大学院 工学研究科 永田謙二教授に深く感謝いたします。

学位審査をお引き受けいただきました、名古屋工業大学大学院 工学研究科 猪股克弘教授、山本勝宏准教授、豊田工業大学 岡本正巳特任教員には有益なご助言とご指導をいただきました。深く感謝申し上げます。

本研究は、2012年から2021年にかけて、株式会社豊田中央研究所で行いました。

第2章から第5章の研究は、トヨタ自動車株式会社との共同研究として行いました。共同研究を進めるうえで、ご指導、ご助言いただきました、黒瀬 隆様、小田哲也様、小野地裕策様をはじめとするトヨタ自動車株式会社の皆様に深く感謝いたします。

第8章の研究は、名古屋大学との共同研究として行いました。実験および論文執筆に際して多くのご指導を頂きました名古屋大学大学院 工学研究科 上垣外正己教授、佐藤浩太郎准教授（現 東京工業大学 物質理工学院 教授）に深く感謝いたします。

本論文の原著論文の作成にあたり、実験および執筆に協力いただいた福森健三様、井川泰爾様、成田麻美子様、片桐好秀様、松永拓郎様、佐藤範和様、河田順平様、白杵有光様、八木謙一様、岡本一夫様、天野久美様、井上良徳様、中井恭子様、岡本浩孝様に深く感謝いたします。また、学位取得にあたり、種々の便宜を図っていただき、応援していただいた伊関崇様に深く御礼申し上げます。

入社以来、親身になってご指導いただき、今回の学位取得を後押しして下さいました、京都大学 白杵有光特任教授には重ねて深く感謝申し上げます。

最後に、深夜および休日の執筆が続き、迷惑をかけた妻と娘に深く感謝します。