

京都大学	博士 (工 学)	氏名	Dominik Kohlhoff
論文題目	Experimental Preparation of Microcellular Polymer Blend Foams by Exploiting Structural non-Homogeneity (構造的不均質性を利用した微細発泡高分子ブレンド体の創製に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、環境負荷の低減を考慮し、温暖化係数の小さい二酸化炭素・窒素を発泡剤として利用した高分子を微細に多孔化する物理発泡成形法と呼ばれる手法を研究の対象としている。とりわけ、海島構造などのブレンドモルフォロジー中に存在する粘弾性の空間的不均質性を積極的に活用して気泡の生成・成長速度を制御し、連続孔構造や独立孔でかつ2峰性(バイモーダル)な多孔構造をもつ発泡体を創製する手法を提案するとともに、それらの発泡体が作製可能であることを実験的に検証している。論文は以下の内容で全5章から構成される。</p> <p>第1章は序論であり、高分子発泡体について概観し、物理発泡成形における既往の研究を総括すると共に、本論文の目的の提示ならびに研究の位置づけを行なっている。</p> <p>第2章では、ブレンドポリマー中の粘弾性の空間的不均質性を活用し、気泡の微細化を図るとともに、気泡壁の連通化を促進し、連通孔率の高い発泡体を作製することを検討している。ここでは、ポリマー中に粘弾性の異なるハードな分散領域を形成するために、ポリマー中でモノマーを重合させ準相互侵入高分子網目をもつブレンド体を作成する手法を採用している。このハードな領域の形成は、不均質核生成を誘起し気泡核生成を促進させるとともに、バルクな弾性を上げ気泡成長を抑制する。それにより、気泡径は微細化され、気泡数は増え、気泡壁がより薄くなる。そのため粘弾性の低いソフトな領域で気泡の合一・破れが進み、隣接する気泡同士が連通化する現象が促進される。具体的には、非結晶性ポリ乳酸(PLA)にスチレンあるいはメタクリル酸メチルを含浸させ、ポリ乳酸中で架橋剤とともに重合し、ポリスチレン(PS)ならびにポリメチルメタアクリレート(PMMA)がリッチで弾性がPLAよりも高いハードな領域をもつブレンド体を作製し、連通孔の存在率の高い発泡体を創製している。減圧操作による発泡成形では、気泡はソフトな領域においてハードな領域より早く生成する。</p> <p>第3章では、この気泡生成の時間差をブレンドポリマー中の粘弾性の空間的不均質性を活かして実現し、気泡径の分布が2峰性をもつ多孔構造の発泡体を作製している。具体的な系としてPSとPMMAの準相互侵入高分子網目をもつブレンド体を作製し、PMMAの架橋剤としてDiurethane dimethacrylate(DUDMA)を使い、架橋度を変えることにより粘弾性を調整することで、400~600μmのサイズと20~30μmのサイズの孔が混在する2峰性をもつ多孔構造の発泡体を創製している。</p> <p>第4章では、第2章、第3章で利用した相互侵入高分子網目をもった特別なポリマーブレンド体ではなく、汎用樹脂であるポリスチレン(PS)とポリエチレン(PE)の海島構造をもつブレンド体を用い、両者のポリマーの界面張力や粘弾性特性の違いが発泡成形により得られる多孔構造に及ぼす影響について検討している。PEの結晶融点以上では、分散相を形成するPEの複素粘度はマトリクス相のPSの複素粘度よりも低くなり、気泡壁が破れ連通化する。また、PSのガラス転移温度以下でも、分散相を形成するPEの複素粘度はマトリクス相のPSの複素粘度よりも低くなるものの、複素粘弾性の絶対値が10⁸Pa\cdots以上と高いため、この温度領域では、PSとPEの粘弾性特性の差よりはPSとPEの界面張力が支配的に多孔構造を決定し、閉孔で単峰な多孔構造の発泡体ができるなど、ブレンドの粘弾性差ならびにその絶対値が多孔構造に与える影響について明らかにしている。</p> <p>第5章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文では二酸化炭素・窒素を発泡剤として利用した物理発泡成形法において、海島構造などのブレンドモルフォロジー中に存在する粘弾性の空間的不均質性を気泡の生成・成長速度のテンプレートとして活用し、連続孔構造や独立孔でかつ2峰性(バイモーダル)な多孔構造をもつ発泡体を創製する手法を提案するとともに、その実験的な検証を行なっている。得られた主な成果は次のとおりである。

1. ポリマー中でモノマーを重合させ準相互侵入高分子網目をもつブレンド体を作成し、ポリマー中に粘弾性の高いハードな分散領域を形成する。このハードな領域の形成は、不均質核生成を誘起し気泡核生成を促進させるとともに、バルクな弾性を上げ気泡成長を抑制する。それにより、気泡径は微細化され、気泡数は増え、気泡壁がより薄くなる。このとき粘弾性の低いソフトな領域で気泡の合一・破れが進み、隣接する気泡同士が連通化する現象が促進される。このメカニズムにより、気泡の微細化を図るとともに、連通孔率の高い発泡体を作製できることを示した。具体的には、非結晶性ポリ乳酸(PLA)にスチレンあるいはメタクリル酸メチルを含浸させ、ポリ乳酸中で架橋剤とともに重合し、ポリスチレン(PS)ならびにポリメチルメタアクリレート(PMMA)がリッチで弾性がPLAよりも高いハードな領域をもつブレンド体を作成し、連通孔の存在率の高い発泡体を創製している。

2. 気泡生成の時間差を、ブレンドポリマー中の粘弾性の空間的不均質性を活かして実現し、気泡径の分布が2峰性をもつ多孔構造の発泡体を作成している。実証系としてPSとPMMAの準相互侵入高分子網目をもつブレンド体を作成し、PMMAの架橋剤としてDiurethane dimethacrylate(DUDMA)を使い、架橋度を変え粘弾性を調整することで、400~600 μ mのサイズと20~30 μ mのサイズの孔が混在する2峰性をもつ多孔構造の発泡体が創製出来ることを示している。

3. 汎用樹脂であるポリスチレン(PS)とポリエチレン(PE)の海島構造をもつブレンド体を用い、両者のポリマーの界面張力や粘弾性特性の違いが発泡成形により得られる多孔構造に及ぼす影響について検討している。PEの結晶融点以上では、分散相を形成するPEの複素粘度はマトリクス相のPSの複素粘度よりも低くなり、気泡壁が破れ連通化する。また、PSのガラス転移温度以下でも、分散相を形成するPEの複素粘度はマトリクス相のPSの複素粘度よりも低くなるものの、複素粘弾性の絶対値が $10^8\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上と高いため、この温度領域では、PSとPEの粘弾性特性の差よりはPSとPEの界面張力が支配的に多孔構造を決定し、閉孔で単峰な多孔構造の発泡体ができるなど、ブレンドの粘弾性差ならびにその絶対値が多孔構造に与える影響について明らかにしている。

本論文は、二酸化炭素・窒素を発泡剤として利用した物理発泡成形法において、海島構造などのブレンドモルフォロジー中に存在する粘弾性の空間的不均質性を気泡の生成・成長速度のテンプレートとして活用することによって、連続孔構造や独立孔でかつ2峰性(バイモーダル)な構造などが創製できる可能性を示したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年9月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。