

## (論文内容の要旨)

本論文は溶融混練により調製した非相溶性ポリマーブレンドの組織構造の形成機構とレオロジー特性を研究した結果をまとめたものであり、8章と総括から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的、および本論文の構成について述べている。

第2章では、2成分ブレンドの分散相の粒子サイズに及ぼす成分ポリマー間の界面張力、分散相の組成、ブレンドのレオロジー特性および混練条件の影響を調べている。組成比が3:1よりも偏ったブレンドでは、混練条件、成分ポリマーの組合せおよびレオロジー特性に関係なく、少量成分が分散相を形成し多量成分が連続相を形成することを見出している。また、分散相の粒子サイズは混練時間が5分でほぼ一定となり、それ以上混練時間を長くしても変化しないことも明らかにしている。分散相の粒子サイズは、成分ポリマー間の界面張力の1乗と分散相の体積分率の2/3乗に比例し、混練機中でブレンドにかかるせん断応力の1/2乗に反比例する実験式を提案している。

第3章では、3成分ブレンドの分散相の形態と分散相の粒子サイズについて考察している。3成分ブレンドでは、2つの少量成分がそれぞれ独立した分散相を形成する独立型分散相や一方の成分が形成する分散相中に他方の分散相が存在するコアシェル型分散相が見られる。どちらのタイプの分散相が現れるかは、溶融混練前後の組織構造に由来する界面自由エネルギー変化の値により決まることを見出している。どちらのタイプの分散相の場合でも、3成分ブレンドの分散相の粒子サイズは、2成分ブレンドと同様に界面張力、分散相の体積分率およびブレンドのせん断応力を含む実験式で表わされることも明らかにしている。

第4章では、共連続相形成に及ぼす成分ポリマーとブレンドのレオロジー特性、成分ポリマー間の界面張力およびブレンド組成の影響を調べている。固体試料の粘弾性測定から決定した共連続相領域と選択性溶媒を用いた抽出実験から決定した共連続相領域はよく一致することを示している。これまでに提案されている半経験式や理論式から求めた共連続相が現れる組成領域は実験結果と一致しないことも明らかにしている。ブレンドの組織構造に由来する界面自由エネルギーを考慮することにより、ブレンドが共連続相構造を形成する組成を予測することに成功している。

第5章では、界面張力の異なるブレンドの溶融状態での動的弾性率の角周波数依存性を調べている。ブレンドから選択性溶媒により抽出した成分ポリマー

のレオロジー特性は、熔融混練前のそれと異なることを明らかにしている。また、抽出した成分ポリマーのレオロジー特性は、成分ポリマーの組合せおよびブレンドの組成に依存することも示している。ブレンドでは、動的弾性率の低角周波数領域に分散相構造に由来する長時間緩和が現れることを見出している。エマルションモデルによる緩和時間の予測は、実験とほぼ一致することを示し、エマルションモデルは海島構造を有するブレンドの動的粘弾性関数の角周波数依存性の予測に対して広く適用できると結論している。

第6章では、エチレンプロピレンブロックコポリマー (EPBC) の組織構造とレオロジー特性に及ぼすエチレンプロピレンゴム (EPR) 分散相の影響について検討している。EPBCはEPRとポリプロピレン (PP) とのブレンドになっている。プロピレン含有率の高い高分子量のEPRを含む場合には、動的弾性率の角周波数依存性曲線に明瞭な長時間緩和が現れることを見出している。この長時間緩和はエマルションモデルや分散相粒子の拡散モデルからの予測とは一致しないことを明らかにし、この系での長時間緩和は、PP相へのEPR成分の部分溶解に起因すると結論している。溶解したEPR成分の動的弾性率への寄与分は、同種のポリマーブレンドで提案されている2次形式の混合則で表わすことができることも示している。

第7章では、プロピレン含有量がほぼ同じで分子量の異なる2種類のEPRを用いて調製したEPBCとEPRのブレンドの組織構造とレオロジー特性について検討している。分散相の粒子サイズは、ブレンドの組成が同じ場合にはブレンドするEPRの種類には関係なく、ほぼ等しくなることを見出している。定常流動停止後の応力緩和曲線の解析を行い、熔融状態にあるブレンドの最長緩和時間は、流動により変形した分散相が3次元ネットワークを形成できるかどうか強く依存し、ネットワーク構造が存在する場合には非常に長くなると推論している。

第8章ではPP系ブレンドの射出成形品のゲート直下に現れる筋状の凹凸について検討している。筋状の凹凸が現れた射出成形品の内部には、PPとゴム成分の界面が識別できないほど不鮮明な組織構造が現れることを見出している。この組織構造の形成は、保圧過程での流動方向の変化に起因していると推論している。流動停止後の最長緩和時間がある値以上のブレンドの射出成形品には凹凸が発生することも見出しており、ブレンドの応力緩和挙動も凹凸の発生に密接に関係していると推論している。凹凸を解消するためには、PPおよびEPRの分子量を制御してブレンドの最長緩和時間を短くすることが必要であると結論している。

総括では本論文をまとめている。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は溶融混練により調製した非相溶性ポリマーブレンドの組織構造の形成機構とレオロジー特性を調べた結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 2成分ブレンドにおいて、成分ポリマー間の界面張力、分散相の組成、ブレンドのレオロジー特性および混練条件の影響を考慮した分散相の粒子サイズを表わす実験式を提案した。
2. 3成分ブレンドの分散相の粒子サイズも2成分ブレンドと同様の実験式で表わされることを見出した。また、分散相の形態は、組織構造に由来する界面自由エネルギーに強く依存することを明らかにした。
3. 2成分ブレンドが共連続相構造を形成する組成を予測する手法を考案した。この手法による予測と実験結果はほぼ一致することを明らかにし、この手法の妥当性を示した。
4. 溶融状態にある2成分ブレンドの動的粘弾性関数の角周波数依存性曲線に現れる長時間緩和は、エマルションモデルで説明できることを示した。
5. プロピレン含有率が高い高分子量のエチレンプロピレンゴム (EPR) とポリプロピレン (PP) のブレンドの動的粘弾性関数の角周波数依存性曲線に現れる長時間緩和は、PP相へのEPRの部分的な溶解に起因していることを見出した。
6. エチレンプロピレンブロックコポリマーとEPRとのブレンドでは、流動により分散相が3次元ネットワークを形成する場合としない場合では、定常流動停止後の応力緩和挙動が大きく異なることを見出した。
7. PP系ブレンドの射出成形品のゲート直下に発生する筋状の凹凸は、保圧過程での流動方向の変化とブレンドの長時間領域での緩和挙動に密接に関係していることを明らかにし、凹凸解消のための材料設計の指針を提示した。

以上本論文は、溶融混練により調製された非相溶性ポリマーブレンドの組織構造の形成機構およびレオロジー特性について重要な知見を与えたのみならず、ポリマーブレンドの高性能化および合理的な材料設計の指針を与えており、その成果は学術上、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20年7月18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、合格と認めた。