

氏 名	高 田 光 子
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2366 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 化 学 工 学 専 攻
学位論文題目	二酸化炭素によるポリマーの結晶化制御と発泡成形

論文調査委員 (主 査) 教授 大 嶋 正 裕 教授 糴 谷 信 三 教授 谷 垣 昌 敬

論 文 内 容 の 要 旨

二酸化炭素 (CO_2) をポリマーに溶解させると、ポリマーの粘度、表面張力、ガラス転移温度などの物性が変化する、いわゆる可塑化現象がおこる。本論文では、ポリマーに溶解する二酸化炭素濃度と結晶化温度を操作することにより、結晶化速度および結晶ラメラ厚が制御できることを高圧熱分析等の装置を利用し明らかにしている。さらに、二酸化炭素の可塑化効果と結晶を利用した成形加工法として、超臨界二酸化炭素による結晶性高分子の発泡成形を取り上げ、結晶が高分子中での気泡核生成、気泡成長にどのような影響を及ぼすのかを解析している。これらの実験結果を本論文はまとめたものである。論文は、つぎに示すような 6 章から構成される。

第 1 章は、 CO_2 がポリマーに溶解することにより生じる物性変化の研究についてまとめ、 CO_2 の結晶化速度および構造への影響に関する系統的な検討が欠如していることを指摘し、本論文の位置付けを明確にしている。

第 2, 3 章は、本論文の中心的な章であり、まず第 2 章において CO_2 加圧下の溶融状態のポリマーを等温下で結晶化させる過程において、溶解 CO_2 によりポリマーの結晶化速度および結晶ラメラ厚がどのように変化するかを、高圧型 DSC を用いて、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリプロピレン (PP)、ポリ乳酸 (PLA) の 3 種の結晶性ポリマーに対し精密に測定している。その結果、PET の結晶化速度は CO_2 により増加し、PP は低下、PLA は温度によって、その結晶化速度が増加・減少することを見出している。これらの樹脂による違いを、アブラミの結晶化速度式と結晶化速度の温度依存性を表現する式、ならびに CO_2 によるガラス転移温度と融点の低下度を表現する式を融合的に使って、統一的に説明し、結晶化速度の CO_2 溶解による変化を推算できるようにしている。

第 3 章では、 CO_2 に結晶のラメラ厚を増加させる現象があることを見出すとともに、3 種の樹脂において、その現象がそれぞれ異なることを報告し、その違いがポリマー鎖の剛直性からくると推察している。

第 4 章は、第 2, 3 章が等温結晶化過程の実験ならびに解析を、非等温過程に拡張し、検討した章であり、PP については、等温過程で得られたデータを使い、非等温過程での CO_2 による結晶化速度の変化を予測できることを明確にしている。ポリマーの工業的な成形加工の大部分が非等温過程にあるので、この章でまとめられた結果は、第 2, 3 章の結果を工業的に応用していく上で、価値をもつ内容である。

第 5 章では CO_2 を高圧下でポリマーに溶解させ冷却する現実のプロセスとして、超臨界 CO_2 による高分子の発泡成形を取り上げ、ポリエチレンを、 CO_2 により物理発泡させる実験を行い、結晶の気泡核生成、気泡成長に及ぼす影響として、核剤効果および粘弾性増加による気泡成長抑制効果があることを明らかにしている。これらのことより、結晶性樹脂をより微細に発泡させるためには、結晶の存在ならびにそのサイズからくる代表面積の大きさは重要因子となること、すなわち、微細サイズの結晶を多数作り、代表面積を増加させ気泡核生成を増長し、結晶の存在により適切な粘生特性を持たせることが重要であることが明らかとなった。

第 6 章は結論であり、本研究全体を通じて得られた成果をまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ポリマーに二酸化炭素を溶解させ、結晶化速度および結晶ラメラ厚が制御できることを高圧熱分析等の装置による実験を通して明らかにしている。さらに二酸化炭素の可塑化効果と結晶を利用した成形加工法として、超臨界二酸化炭素による結晶性高分子の発泡成形を取り上げ、結晶が高分子中での気泡核生成、気泡成長にどのような影響を及ぼすのかを解析した結果をまとめたものである。その主な成果は次のとおりである。

1. CO₂加圧下の溶融状態のポリマーを等温下で結晶化させる過程において、ポリエチレンテレフタレート (PFT), ポリプロピレン (PP), ポリ乳酸 (PLA) の3種の結晶性ポリマーの結晶化速度および結晶ラメラ厚への溶解CO₂の影響を実験的に解析した。その結果、PETの結晶化速度はCO₂により増加し、PPは低下、PLAは温度によって、その結晶化速度が増加減することを発見した。また、これらの樹脂へのCO₂の影響の違いを、アブラミの結晶化速度式、結晶化速度の温度依存性を表現する式ならびにCO₂によるガラス転移温度と融点の低下度を表現する実験式を融合的に使って、統一的に説明することに成功している。
2. 溶解CO₂が結晶化速度のみならず、結晶のラメラ厚を増加させる現象を起こすことを発見すると共に、その現象が3種の樹脂によりそれぞれ異なることを報告し、その違いがポリマー鎖の剛直性からくと推察している。
3. 等温結晶化過程の実験ならびに解析を、非等温過程に拡張し、等温過程で得られたデータを用い非等温過程でのCO₂による結晶化速度の変化を予測する手法を確立し、現実の成形加工技術への展開性を広げている。
4. CO₂を高圧下でポリマーに溶解させ利用する現実のプロセスとして、超臨界CO₂によるポリエチレンの発泡成形を取り上げ、結晶の気泡核生成、気泡成長に及ぼす影響として、核剤効果および粘弾性増加による気泡成長抑制効果があることを明らかにしている。これらのことより、結晶性樹脂内に10 μ m以下の気泡を形成するためには、微細サイズの結晶を形成し、表面積を増加すること、および結晶化度の制御による適切な粘性特性の実現が重要であることを指摘している。

以上の内容により、本論文は、高分子成形加工プロセスにおける結晶性の制御という観点から二酸化炭素の活用可能性を示したものであり、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15年12月22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。