

# 論文内容要旨 (和文)

平成17年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学工学専攻 材料物理工学講座

学生番号 05522213

氏名 伊藤公一



(英文の場合は、その和訳を ( ) を付して併記すること。)

## 論文題目 ボイド発生と拡張の制御による高分子材料のタフネス向上に関する研究

高分子材料の破壊機構およびタフネス向上について様々な研究が精力的になされ、多くの成果が上がったことが、現在、身の回りにある多くのものが高分子材料であることにつながっていると言っても良い。しかしながら、まだ不明なところがあるのも事実で、今後の更なる研究の推進が期待されている。

高分子材料のタフネスを改善するために、マトリックスとなる高分子と相溶性が良く、かつ強度の小さいゴムをマトリックス中で数十nm～数十 $\mu$ mの分散粒子径となるように、押出機などによりブレンドするのが一般的である。このゴムのブレンドによるタフネスの改善の基本的な考えは、応力が集中するゴム周辺部の塑性変形の拡大による系全体の降伏応力の低下と多数のゴムから形成されるボイドによるひずみの拘束の解放に伴う応力集中の緩和にある。しかし一般にボイドの形成は、系の変形を不安定にし、破壊をもたらすことも知られている。高分子材料は、金属材料とは異なり、ひずみの増加に伴い配向硬化が認められる。ゴムのブレンドによるタフネスの改善の機構については、この配向硬化の考えを上記の基本的な考えに組み込む必要があるが、組み込んだ詳細な研究例は少ないのが現状である。

本研究では、種々の高分子材料にアクリル系ゴムなどのゴム粒子やアクリル変性 PTFE を添加した系について、ボイドの形成と拡張がタフネスに与える影響を検討するとともにボイドの拡張を制御する方法について検討した。

ポリ乳酸 (PLA) はバイオマス由来の材料として注目されているが、非常に脆いため用途が限られている。その対策として、ゴム等のエラストマーの添加、軟質成分の共重合等によりタフネスの改善が図られているが、PLAそのもののタフネス発現性についての研究例は少ない。またPLAは結晶性高分子であるが、結晶化速度が非常に遅いという特徴があり、結晶性・非晶性の両面からタフネスを研究できる面白い材料である。さらにPLAはPMMAとの相溶性に優れていることからPMMAの欠点を補ったポリマーアロイが期待できる。以上の特徴をもとに、乳化重合で得られた100～200nmのアクリルゴムを添加した場合の、非晶・結晶化PLAのタフネス発現性、更にPMMAとアロイ化によるタフネス発現性を検討した。PLAは降伏後強いソフニングがおり塑性不安定化したが、いずれの系もゴムの添加によりタフネスが向上した。アクリルゴムの添加により、降伏強度が低下しソフニングは抑制され、さらにボイドの形成が認められた。PLAを結晶化するとソフニングは抑制されたがタフネスは低下した。PMMAにPLAを添加した場合、PMMAの強い配向硬化は抑制され、またタフネスは向上するが、PLAからみるとPMMAの添加によりソフニングは抑制され配向硬化が強くなり、PLA

単独よりタフネスは低下した。

ポリアミド66 (PA66)は260℃と高い融点を持つ結晶性高分子であって、自動車材を初めとした工業材料に用いられている5大汎用エンジニアリングプラスチックのひとつである。PA66は単独ではタフネス発現性に乏しいことからSEBS等のエラストマーを添加してタフネスを発現させるが、本件研究では、更に、溶融張力向上能を有するアクリル変性した高分子量ポリ四フッ化エチレン (PTFE) がPA66のタフネスに影響すると考え、少量添加した場合のタフネス発現性を検討した。

アクリル変性PTFEを添加した系にはフィブリル状のネットワーク構造が認められた。これがPA66のソフニングを抑制するとともに、更には配向硬化を向上させ、PA66のボイドの拡張を安定させると推定した。

これらの検討結果と過去のデータをもとに、ボイドの形成と拡張がタフネスに与える影響を考察した。ゴム周辺部および二次的に発生するボイド周辺部の塑性変形の拡大は、ゴム粒子の数とマトリックスである高分子の配向硬化の程度に大きく依存し、配向硬化の程度が小さいとゴムの添加量に応じて局所的に不安定に塑性変形が進行し脆性的に破壊する傾向にあるが、配向硬化の程度が大きいと塑性変形は安定化し延性的に破壊すると考えた。しかしながら配向硬化の程度が大きすぎると塑性変形が抑制され高分子のフィブリル強度に早く到達し脆性的に破壊することから、高分子材料のタフネスを改善するためには、高分子の配向硬化の程度とフィブリル強度に対応したゴム・エラストマーの添加が必要であると結論した。

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

## 論文内容要旨 (英文)

平成17年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学工学専攻 材料物理工学講座

学生番号 05522213

氏名 伊藤公一

印

論文題目 Research on toughness improvement of polymeric material by controlling the generation and expansion of voids

In this study, we investigated the effects of the formation and expansion of voids on the toughness of polymer materials as well as the control of void-expansion in a system of polymer alloys of several polymer materials with acrylic rubbers or PTFE modified by acrylic polymers.

We discussed the effects of the formation and expansion of voids on the toughness of polymer materials as summarized below.

The plastic deformation around the rubber particles and also the secondarily formed voids strongly depends on the number of the rubber particles as well as the oriented hardening of the matrix polymer. In case that the oriented hardening is relatively low, the plastic deformation unstably grows locally and it tends to turn out brittle fracture. On the other hand, the increase of the oriented hardening makes the plastic deformation stable and results in ductile fracture.

The oriented hardening, however, depresses the plastic deformation and it leads to brittle fracture at lower fibril strength of the polymer.

We concluded that the appropriate addition of the rubber (elastomer) corresponding to the extent of the oriented hardening and the fibril strength is essential to improve the toughness of polymer materials.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

別紙

|   |        |    |       |
|---|--------|----|-------|
| 専攻名   | 物質生産工学 | 氏名 | 伊藤 公一 |
| 学位論文の審査結果の要旨  |        |    |       |
| <p>高分子材料が「構造材」として用いられるようになってからは久しい。高い製品の信頼性を要求される「構造材」に必要とされる力学的性質はタフネスである。本論文では、エラストマー等をブレンドした高分子のタフネスに大きな影響を与えるソフトニング、配向硬化、分子量を中心とした検討結果を報告し、タフネスを効率的に改善する指針を提案している</p> <p>第1章、塑性拘束に起因する膨張応力によるボイドの発生と、ボイドの塑性変形による拡張の安定性を塑性力学的な観点から検討している。ボイドは高分子の変形と破壊に相反する2面的な効果を持つ。ボイドの拡張に伴う塑性変形のエネルギーが構造体で解放される弾性変形のエネルギーより大きければ、ボイドの形成は構造体を安定な塑性変形に導き、反対の場合には不安定な局所塑性変形であるクレイズを形成する。破壊はこのクレイズを構成するフィブリルが切断することにより起こる。高分子材料の塑性変形に伴うソフトニングそして配向硬化はボイドの拡張の安定性に強く影響し、それらの制御によりタフネスの改善が可能であることを指摘している。</p> <p>第2章、高分子材料のソフトニングがボイドの拡張の安定性に及ぼす効果を実験的に検討するために、強いソフトニングを持つPLAに全くソフトニングを示さないPMMAをブレンドした試料をモデル材料として検討した。PLAの強いソフトニングはPMMAのブレンドにより抑制され、それに伴いボイドの不安定変形によるクレイズの形成は抑制される傾向にあることを確認している。</p> <p>第3章、フィブリル強度はクレイズの変形の安定性に強く関与する。PLAの成形加工による分子量低下がエラストマーの添加によるタフネスの改善に大きな障害となることを指摘した。PLAへの分解安定剤の添加は分子量の低下を抑制し、ブレンドによるタフネスの改善に極めて大きな効果を持つことを示している。</p> <p>第4章、結晶化がPLAのソフトニングと配向硬化に及ぼす効果を調べ、そのタフネスに及ぼす効果を検討した。結晶化はソフトニングを抑制するが、降伏応力の増加が著しく、それはタフネスの低下を導く。配向硬化への効果は結晶化の方法に依存し、アニールによる結晶化は幾分高い配向硬化を持ち、それはタフネスに貢献することを示している。</p> <p>第5章、配向硬化の改善にフィブリルのネットワークの形成の寄与が期待できる。ポリアミド樹脂とエラストマーブレンドの系において変性フッ素樹脂が形成するフィブリルのネットワークは配向効果を改善に導き、それはタフネスの改善に寄与することを示している。</p> <p>第6章、ボイドの発生と拡張の制御による高分子材料のタフネス向上の指針を提案した</p> <p>これらの研究結果は、2報の論文(英文論文1報、和文1報)として専門ジャーナルに掲載されており、和文論文1報が投稿中である。本論文で得られた結果は、工学的に実用化されており、提案されたタフネス改善の指針は種々の工業分野においてすでに取り入れられ、工学に大きく貢献している。この成果は塑性変形の安定性の力学に基礎をおいている点で、学術的に価値ある知見を多く含んでいる。</p> <p>よって博士論文として十分なものと認め、合格と判定した。</p> |        |    |       |
| 最終試験の結果の要旨  |        |    |       |
| <p>本学の規定に従い、最終試験を口頭により本論文及びそれに関連する分野に対して行った。本学位申請者は基礎学力を有し、更に未解決の研究課題についても独自の視点から実験計画を立案し、考察する問題解決能力、洞察力を有すると審査委員一同が認めた。これより博士(工学)の学位授与に関する最終試験に合格と判定した。</p>  |        |    |       |