

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文審査報告書

論文題目

Blends of Maleated Elastomer and Nylon
and Their Mechanical Properties

マレイン酸変性エラストマー/ナイロンブレンドと
その力学的特性

申請者

氏名

岡田 治
Osamu Okada

専攻・研究指導
(課程内のみ)

2003 年 7 月

高分子多成分系材料において、耐衝撃性やゴム状弾性等の力学的性質の向上を目的として、高分子材料の相分離構造と力学的特性との相関が理論と実験の両面から広く研究されてきている。各種のブロック共重合体を相容化剤として添加すると、相間の界面張力が低下し界面強度が向上するため、相分離構造が制御され、優れた力学的特性が発現することが見出されている。モノマーの選定や組合せによる合成的な多成分系材料の開発に限界がみられるなかで、このような相分離構造の制御法は効率的な新規高分子材料の開発手法として重要性を増している。一方、反応押出し成形時に生成するグラフトまたはブロック共重合体は、相容化剤としての効果が大いことが実証され、反応基を有する高分子多成分系材料における相分離構造の制御と耐衝撃性等の特性の向上が報告されている。しかし、力学的特性については、一般に経験的手法による評価に留まっており、普遍的なパラメータを用いた評価手法を適用することが強く望まれている。新しい評価パラメータを用いた力学物性の解析により、材料特性の飛躍的な向上が期待されるからである。

このような背景のもと申請者は本論文で、マレイン酸変性エラストマーとナイロンのブレンドを対象に取りあげ、全組成範囲において反応成形物を作成し、各組成領域における力学的特性を相分離構造と関連づけて明らかにしている。ナイロンをマトリックスとする塑性領域においては、ゴム粒子径と動的破壊挙動の関係を、破壊力学的手法と Essential Work of Fracture (EWF) モデルを用いた新しい解析方法を提案して明らかにし、延性脆性転移の定量化にはじめて成功している。また、エラストマーをマトリックスとしナイロン粒子を補強相とする弾性領域における熱可塑性エラストマー(TPE)生成の可能性、および中間組成領域における相反転挙動をはじめて実証している。

本論文は7章から構成されている。以下に各章の要点と評価を述べる。

第1章では、反応成形、耐衝撃性樹脂とその破壊挙動の解析、および TPE について概説し、高分子多成分系材料の研究動向について要領良く整理している。

第2章では、ナイロン/エチレンプロピレン系ゴム(EPR)ブレンドにおける動的破壊挙動に対するゴム粒子径と試験片形状の影響について、アイゾット試験および計装化ダイナタック衝撃試験を用いて評価した結果をまとめている。ゴム中のマレイン酸変性 EPR ゴム含量によりゴム粒子径を制御し、反応成形物の動的破壊挙動に対するゴム粒子の最適粒子径を明らかにしている点は価値がある。最適粒子径は $0.7 \mu\text{m}$ 以下であり、この場合は、試験片形状の影響を受けず、すべての条件で延性破壊が生じることを観測している。一方、ゴム粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ 以上においては、破壊形態はゴム粒子径とリガメント長さの両者に依存し、リガメント長さに対して延性脆性転移現象が発現することをはじめて明らかにしている。一定のゴム粒子径においては、転移点のリガメント長さより短い場合では延性破壊が発生し、長い場合では脆性破壊が発生することをはじめて定量的に明示している点は高く評価できる。

さらに、転移リガメント長さはゴム粒子径に依存し、粒子径の増大に伴い転移リガメント長さは減少することも見出しており、これらは動的破壊を理解するための一つの重要な知見と言える。

一方、リガメント長さに対する破壊形態の依存性を破壊応力モデルにより解析している。まず降伏応力により算出される延性破壊応力モデルは、延性破壊における破壊応力の実測値に良く当てはまることを示し、また応力拡大係数(K_{IC})に基づく脆性破壊応力モデルは脆性破壊の実測値とよく一致していることを実証している。各破壊形態に対応する破壊応力モデルが、延性脆性転移現象を説明するうえで有効であることを示した点は興味深い。

さらに、延性破壊挙動に対しては、新しい解析手法である EWF モデルを適用し、衝撃強度の粒子径依存性は散逸エネルギー密度と相関があることから、クラック先端における塑性変形の寄与が大きいものと考察している。延性材料の動的破壊挙動において延性脆性転移現象を見出し、破壊力学的手法により明解に整理しており、高く評価できる内容である。

第3章では、ナイロン/マレイン酸変性ゴムブレンドにおける動的破壊挙動に対するゴム種の影響を考察している。ゴム相がマレイン酸変性スチレン-(エチレン-コ-ブチレン)-スチレンブロック共重合体を含有する SEBS 系ブレンドにおいても、EPR 系ゴムブレンドの場合と同様にリガメント長さに対して延性脆性転移現象が発現することを観測し、一定のゴム粒子径では、両者のブレンドにおいて転移リガメント長さはほぼ同等であることを明らかにしている。脆性破壊挙動を K_{IC} および限界ひずみエネルギー開放率 (G_{IC}) モデルにより解析し、両者のブレンドにおいて、ゴム粒子径の減少にとともに、 K_{IC} および G_{IC} は増大し、靱性が増大することを破壊力学的手法によりはじめて示している。さらに、 K_{IC} から計算される平面ひずみ条件値は転移リガメント長さの実測値に近いことから、リガメントに対する延性脆性転移現象は応力状態の転移に基づくものであることも示唆している。延性破壊においては、SEBS 系ブレンドの衝撃強度は EPR 系ブレンドより大きいことを明らかにし、EWF モデルによる解析から、ゴム種によりクラック先端における塑性変形挙動が異なることを定量的に考察しており、意義ある一連の成果となっている。

第4章では、マレイン酸変性 EPR ゴムをマトリックスとしナイロンを分散相とするゴム状の反応生成物を作成し、相分離構造および力学的性質に対するナイロン含量の影響について整理している。ナイロン粒子の粒子径の制御が可能であることを実証し、破断特性は予想に反して低い値であり、ナイロンによるマレイン酸変性 EPR マトリックスの補強性は低いことを明らかにしている。このような相分離構造と力学的特性を相関づける知見は、新規の高分子多成分系材料の探索に大きく貢献するものである。ナイロンの加水分解物を用いたブレンドではナイロン粒子径が減少したものの強度の増加はわずかであるが、酸化マグネシウムを添加した系では非添加系に比べてナイ

ロン粒子径が減少し強度が約3倍に向上することを見出している。酸化マグネシウムによる補強効果は、ブレンドと酸化マグネシウムの相互作用によるネットワーク形成を示唆している。これらの反応成形によるゴム状組成物の力学的特性の知見は、破断強度の改良に関する有意義な指針となる。

第5章では、結晶性マレイン酸変性EPRとナイロンとのブレンドを作成し、生成物の熱的性質、力学的性質および相分離構造に対するポリマー組成とゴムの結晶性の影響について述べている。破断特性の組成依存性は両者のブレンドで同様の傾向を示し、ナイロン含量が50%以上では市販TPE材料と同程度の破断特性を有することをはじめて明らかにしている。結晶性EPR系ブレンドは非結晶性EPR系ブレンドに比べてひずみ硬化が大きく力学的特性に優れることを示し、示差走査型熱分析測定による結晶性と力学的特性を相関づけて考察している。さらに、透過電子顕微鏡による相分離構造観察および弾性率測定から反応成形物の相反転領域における相分離構造と力学的特性の関係をはじめて明示しており、反応成形による高分子材料の一つの設計指針を明らかにしている点は高く評価できる。

第6章では、反応成形物における弾性率の組成依存性について、測定値と理論値とを比較し考察している。HillモデルはDickieモデルに比べて相反転領域を含む全組成において適合性に優れることを実証している。本成果は、反応生成物の力学的特性を予測するうえで重要な知見であり、高分子材料の設計に大きく貢献するものである。

第7章では、高分子混合物の界面領域における理論と性質について考察し、相容化手法と相分離構造の制御に関する化学的な知見をまとめ、高分子多成分系材料の将来展望について述べており、示唆に富んだ内容となっている。

以上述べてきたように、本論文ではマレイン酸変性エラストマーとナイロンの反応成形物を一つの対象とし、各組成領域における力学的特性を相分離構造と関連づけて明らかにしている。これらの反応成形物の力学的特性の解明は高分子材料の力学的特性の向上に貢献するだけでなく、新規な高性能材料の設計において新たな道筋を示したものであり、波及するところも多い。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。

2003年7月

審査員(主査)	早稲田大学	教授	工学博士(早稲田大学)	西出 宏之
	早稲田大学	教授	工学博士(早稲田大学)	川田 宏之
	早稲田大学	助教授	工学博士(早稲田大学)	武岡 真司