

博士学位論文審査要旨

2018年2月13日

論文題目： 二軸押出機を用いたナノコンポジットの分散混合に関する研究

学位申請者： 松本 紘宜

審査委員：

主 査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 田中 達也

副 査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 山口 博司

副 査：九州大学大学院工学研究院 教授 梶原 稔尚

要 旨：

約1~100 nmのナノ粒子をポリマー中に分散させた Polymer nanocomposite (PNC) は、世界各国で研究が活発に行われている。しかしながら、ナノ粒子を効率的に均一分散させる技術は未だ確立されておらず、PNCの産業展開は十分進んでいない。本研究は、効率的なナノ粒子分散技術の確立を目的に、伸長流動によるナノ粒子分散メカニズムを解明し、そのプロセスを用いた二軸押出技術の確立に努めた。本論文は、全8章で構成され、第1章はPNCの分散技術の現状とその課題について述べ、本研究の意義と目的を述べている。第2章では、ポリプロピレン (PP) 中の多層カーボンナノチューブ (MWCNT) に対する単純伸長流動場の分散効果について述べている。第3章では、二軸押出機への展開を目的とし第2章の結果を多貫通孔セグメントに展開している。プランジャー式押出装置を用いて貫通孔の形状がMWCNTの分散状態に与える影響について述べ、最適な形状を提案している。第4章では第3章で用いた多貫通孔セグメントを二軸押出機に取り入れた場合の混練効果について述べている。現状のセグメントにおける問題点を明らかにし、その解決法を述べ、新規多貫通孔セグメントの形状の提案を行っている。第5章では、第4章で提案した新規貫通孔セグメントを用いて、二軸押出機の操作条件とその混練特性の関係について調査した内容を記述している。このセグメントの特性と課題に触れると共に、スクリュ構成の観点からその解決案を述べている。第6章ではハイブリッド成形技術における異種材料の界面接合特性を向上させる試みとしてMWCNTを応用した内容について述べている。第5章で確立した分散制御技術によりCNT添加量を減少させつつ接着強度の向上に成功し、伸長流動分散技術の有用性について示している。第7章ではポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリカーボネート (PC) のポリマーブレンドの系について第5章の技術を適応した。低温で混練しながら高い伸長作用を付与でき、均一にPMMA中にPCを分散させることが可能であることを見出し、ポリマーブレンドに対しても本技術の有用性を示している。第8章では本研究の総括として各章で得られた結論をまとめ、今後の展望について述べている。本論文はナノ粒子の分散技術の確立に向けて工学的有用性を発揮できるものと評価できる。よって、本論文は、博士(工学)(同志社大学)の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2018年2月13日

論文題目： 二軸押出機を用いたナノコンポジットの分散混合に関する研究

学位申請者： 松本 紘宜

審査委員：

主査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 田中 達也

副査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 山口 博司

副査：九州大学大学院工学研究院 教授 梶原 稔尚

要 旨：

本論文提出者は、2015年3月、同志社大学大学院理工学研究科機械工学専攻 博士課程（前期課程）を修了した。2015年4月に同志社大学大学院理工学研究科機械工学専攻 博士課程（後期課程）に入学し、現在在籍中である。

本論文の主たる内容は、WIT Transactions on Modelling and Simulation, Vol. 59 (2015), Proceedings of PPS-30: The 30th International Conference of the Polymer Processing Society, Vol.1664 (2015) 及び、Proceedings of PPS-32: The 32nd International Conference of the Polymer Processing Society, Vol.1914 (2017) にも掲載され十分な評価を受けている。

2018年1月20日午後3時より約2時間にわたり、提出論文に関する博士論文公聴会が開かれ、種々の質疑応答が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに、公聴会終了後、審査委員により、論文に関する諸問題につき口頭試験を実施した結果、本人の十分な学力を確認することができた。なお、提出者は、英語による口頭発表及び論文提出を何度か経験していることに加え、語学試験にも合格しており、十分な語学能力を有すると認められている。以上より、本論文提出者の専門分野に関する学力並びに語学力は十分であることが確認できた。よって総合試験の結果は合格であると認める。

博士学位論文要旨

論文題目： 二軸押出機を用いたナノコンポジットの分散混合に関する研究
氏名： 松本 紘宜

要旨：

約 1~100 nm のナノ粒子をポリマーマトリックス中にナノスケールで分散させたポリマーナノコンポジット (Polymer Nanocomposite, PNC) は世界各国で 30 年に渡り非常に活発に研究報告が行われている。これは繊維強化プラスチック (Fiber Reinforced Plastics, FRP) に用いられるサブミクロンオーダーの繊維と比較してナノ粒子は数%程度の添加で機能性の発現が可能であることに由来する。その理由は、ナノ粒子は少量添加でもマトリックスと接する表面積を増大させ、粒子接近によるナノレベルの高次元構造を構築するためである。このような大きな期待が寄せられているにもかかわらず、粒子間距離の接近は Van der Waals 力等の粒子間相互作用により強い凝集を引き起こすために、ナノ粒子添加の効果を引き出せないといった課題が挙げられている。そのため、PNC において『分散技術の確立』は長年に渡る主要な研究課題となっており、PNC の産業展開は未だ進んでいない状態となっている。

PNC の分散技術は多岐に渡り、その技術は湿式プロセスと乾式プロセスに大別され、さらに化学的な分散手法と物理的な分散手法が用いられる。その中でも湿式プロセスに化学的手法を組み合わせ、溶媒を用いた超音波分散法が最も有用であることが判明している。しかしながら、工業化を行う観点で、プロセスの連続化やスケールアップ、化学的な溶媒を用いることによるコスト増加といった問題点が多数存在し、実用化を阻んでいる。一方で、乾式プロセスの物理的な分散手法の一つにポリマーを溶融させながらナノ粒子を物理的に混ぜ合わせる溶融混練法が存在する。溶融混練法の一つの二軸押出技術は高い処理能力を有し連続生産が可能であるため、非常に経済的な技術である。そのため、PNC の二軸押出技術は非常に注目を浴びているが、現在の技術では高いレベルの分散状態は得られていない。これはプロセスが非常に複雑であるために、理論展開が遅れており、ナノ粒子を均一分散させる程の分散技術が確立されていないことにある。

このような状況を背景に、本研究では PNC を対象に溶融混練法の二軸押出技術に着目し、その中でも伸長流動を取り入れた混練技術に着目した。この技術は従来のせん断流動を用いた混練よりも分散効果があるとされ、長年注目されながらも、粒子の分散技術の適応に関してはほとんど進歩していない。それはせん断流動の混練技術に比べて現象が複雑であり、理論的な検討が行われていないことに由来する。伸長流動による分散メカニズムを明らかにすることは、PNC の溶融混練技術を発展させることにつながると考えられる。また、本研究はその基礎検討から二軸押出技術への展開まで実施し、そのプロセス特性とナノ粒子の分散効果について検討を行った。本論文は、全 8 章で構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、現在注目されているナノ粒子や PNC の分散技術の現状について記述し、その問題点について述べた。また、溶融混練法の必要性とその理論に触れ、伸長流動の有用性について説明し、本研究の目的と意義について説明した。

第 2 章では、キャピラリーレオメーターにおけるオリフィスダイを用いた収縮流れによる伸長流動場に着目した。材料モデルとして多層カーボンナノチューブ (MWCNT) とポリプロピレン (PP) ナノコンポジットを用い、収縮流れで発生する入口圧力損失 ΔP_0 と MWCNT の分散状態の相関関係を調査した。その結果、入口圧力損失 ΔP_0 の増加に伴い伸長応力は増加し、MWCNT の分散状態は改善されることが明らかとなった。また、導電性機能発現のための臨界圧力損失が存在し、 ΔP_0 が約 200 kPa 程度 (伸長応力約 120 kPa, 伸長速度約 50 s⁻¹) であることが示された。

また、グラファイト (Gr) と PP コンポジットの系を用いて、キャピラリーダイ及びオリフィスダイで処理した後の粒子の破壊状態を調査した。その結果、粒子の破壊は伸長流動場よりもせん断流動が支配的であるということが示された。これにより、粒子分散における伸長流動の効果が確認された。

第3章では、二軸押出機への展開を行うために、2章の結果を多貫通孔セグメントに展開した。基礎実験用プランジャー式押出装置を製作し、それを用いて流量及び貫通孔の形状(穴径・個数・長さ)が MWCNT の分散状態に与える影響を調査した。その結果、流量を増加させ、貫通孔部の面積比を減少(穴径を小さくし個数を減らす)させることで圧力損失 ΔP (入口圧力損失, 出口圧力損失, 貫通孔部での圧力損失の合計) は増加し、MWCNT の分散状態が改善されることが判明した。また、貫通孔長さは圧力が変化してもせん断及び伸長応力は変化しないため、MWCNT の分散状態は変化しないことが示された。さらに MWCNT の分散に必要な臨界圧力損失 ΔP が約 1.5 MPa であることが示され、二軸押出技術にて達成されるべき目標値が明らかになった。

第4章では、3章で用いた多貫通孔セグメントを二軸押出機に取り入れ、MWCNT に対する分散効果を検討した。その結果、3章と同様に貫通孔部の面積比を減少させることで分散状態は改善されるが、面積比が 1%以下で分散状態は悪化することが示された。これはセグメント間に隙間が存在するため、貫通孔に MWCNT が通過していないためであることが実験結果と数値シミュレーション結果から予想された。この問題点についての解決法を述べ、新規の多貫通孔セグメントを提案し、その混練特性についても調査を行った。その結果、新規セグメントでは圧力損失を約 60%向上させることが可能となり、ナノ粒子の分散状態への優位性が示された。

第5章では、二軸押出機における固定式多貫通孔セグメントの混練特性の解明について検討を行った。また、ここでは分散がより困難な単層カーボンナノチューブ (SWCNT) とシクロオレフィンポリマー (COP) の系を材料モデルとして扱った。二軸押出機のオペレーション条件(回転数・処理量・バレル温度)を変化させ、セグメント部で生じる圧力損失と SWCNT の分散状態について調査を行った。この検討により比エネルギーと圧力損失は相反する傾向になり、導電性は比エネルギーに従い、機械的強度は圧力損失に従う結果が得られた。この相反する比エネルギーと圧力損失は双方向上させる必要性が示され、スクリュ構成の観点からその解決案を述べた。

第6章では、ハイブリッド成形技術における連続繊維強化 FRTP と短繊維射出樹脂の界面に MWCNT を介在させ、界面特性を向上させる検討を行った。第5章のプロセスを利用することで高分散の MWCNT/PP のフィルムを作製が可能となり、0.5 wt%のみの MWCNT 添加で界面せん断強度を約 11 %向上させることに成功した。この分散制御技術により、MWCNT 添加量を減少させつつ接着強度の向上に成功し、伸長流動分散技術の有用性が示された。

第7章では、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリカーボネート (PC) のポリマーブレンドの系について第5章の技術を適応した。また、この系は一定の温度を超えると相分離を引き起こす特性を有している。本技術を適応することで、低温で混練しながら高い伸長作用を付与でき、均一に PMMA 中に PC を分散させることが可能であることを見出した。ポリマーブレンドの分散技術に対しても本技術の有用性が示された。

第8章では、本研究の総括として各章で得られた結論をまとめて本論文の締め括りとし、今後の展望について述べた。

以上