

Title	多相高分子複合系におけるカーボンナノチューブの局在化
Author(s)	RUJIREK, WIWATTANANUKUL
Citation	
Issue Date	2016-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/13806">http://hdl.handle.net/10119/13806</a>
Rights	
Description	Supervisor:山口 政之, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	RUJIREK WIWATTANANUKUL		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 407 号		
学位授与年月日	平成 28 年 9 月 23 日		
論文題目	Localization of Carbon Nanotube in Multi-Phase Polymer Composites (多相高分子複合系におけるカーボンナノチューブの局在化)		
論文審査委員	主査	山口 政之	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		金子 達雄	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		篠原 健一	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		松村 和明	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		前田 修一	山口大学大学研究推進機構 教授

### 論文の内容の要旨

Immiscible polymer blends have been developed to improve the mechanical properties of polymer materials. Through the addition of nanofillers into the polymer blend, the mechanical properties can be further improved. Among potential nanofillers, carbon nanotubes (CNTs) are of particular interest due to their unique structure and excellent mechanical properties as well as high electrical and thermal conductivity. They can be selectively localized in one of the polymer phases or at the blend interphase, which has a great effect on the performance of a material. This localization is mainly determined by thermodynamics, which is related to the interfacial interaction between CNT and polymers. However, a localization change during melt-mixing can be influenced by kinetic reasons, *i.e.*, mixing protocol, when the CNTs are first filling in a less-preferred polymer phase. Furthermore, the incorporation of CNTs may change the viscosity ratio of polymer components, resulting in blend morphology change. In most of previous studies, the localization of CNTs is controlled by surface modification, although the method presented in this study is different from them.

In this study, localization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in immiscible polymer blends is controlled by adjusting the processing conditions. Firstly, the effect of MWCNTs on the miscibility between polycarbonate (PC) and poly(ethylene terephthalate) (PET) is studied. Although partial miscibility between PC and PET is confirmed, the incorporation of MWCNTs has no/little effect on the miscibility of the blends. Furthermore, it is found that MWCNTs preferentially reside in the PET phase in the composites due to thermodynamic favorable interaction, leading to an apparent increase in crystallization temperature of PET and thus, acceleration of PET crystallization. Consequently, the degree of crystallinity is enhanced, resulting in a great enhancement in the Young's modulus and ultimate strength of the composites.

Besides, the interphase transfer of MWCNTs between polyethylene (PE) and PC is investigated by

two methods: Annealing in the laminated sheet and melt-mixing. It demonstrates that MWCNTs prefer to immigrate from PE to PC during annealing treatment, whereas the interphase diffusion from PC to PE does not take place because of a large difference in the interfacial tension between PE and MWCNT. On the contrary, MWCNTs transfer from PC to PE during melt-mixing process, even if MWCNTs are first introduced into PC. The mechanism is attributed to the selective adsorption of PE molecules on the surface of MWCNTs, which is pronounced at high temperature with the aid of oxygen.

Moreover, the localization of MWCNTs in PC/ethylene-propylene copolymer (EPR) and polypropylene (PP)/EPR blends by the processing conditions is further studied. For the MWCNT-filled PC/EPR blend, it is found that MWCNTs are dispersed in the PC matrix at low mixing temperature. In contrast, the transfer of MWCNTs from PC to EPR occurs at high temperature, suggesting that the adsorption of EPR on MWCNT surfaces is accelerated by the high-temperature-mixing. With the same reason, MWCNTs are also found to be distributed in EPR phase in the PP/EPR blend when mixing temperature is high. In order to avoid the adhesion of EPR on surface of MWCNTs, the composite is prepared at low temperature accompanying with the introduction of thermal stabilizer and nitrogen gas. As expected, MWCNTs are exclusively localized in the PP matrix, resulting in the enhancement of Young's modulus and yield strength.

**Keywords:** Multi-walled carbon nanotube, Immiscible polymer blend, Interphase diffusion, Localization, Mechanical property

## 論文審査の結果の要旨

非相溶な高分子ブレンドにカーボンナノチューブ (CNT) を添加した際に、CNT が各相にどのように分配するのか、また、それをどのように制御するのかについて行った研究である。

CNT はその優れた力学特性や導電性を活かす目的で、高分子中に分散させる技術が最近活発に検討されている。彼女の研究では、単一高分子中に CNT を分散させるのではなく、相分離構造を形成したポリマーブレンドをホストポリマーとして取り扱っている。

本論文では、まず、CNT はその直径が十分に細いために、高分子液体中でブラウン運動を示すことを確認している。また、相分離ブレンド中でブラウン運動による CNT の拡散が生じると、界面張力の低いポリマー中へ CNT が移動することを明らかにしている。

本論文では主として3つの相分離系ポリマーブレンドを対象とし、CNT の局在化について検討を行っている。エンジニアリングプラスチック系ブレンドとして工業的に重要なポリカーボネート (PC) とポリエチレンテレフタレート (PET) では、CNT を PC に添加した後に PET を混合しても、ほぼすべての CNT が PET 中に存在することを明らかにした。すなわち、CNT は PC から PET に移動する。PET-CNTの方がPC-CNTよりも界面張力が低いためである。一方、ポリエチレン (PE) と PC のブレンドに CNT を添加すると、CNT は界面張力が高いにも

かかわらず PE 中に存在するという異常現象を発見した。本系について構造解析などを十分に行った結果、PE 分子が CNT 表面に吸着していることが判明した。この吸着鎖は高温かつ酸素存在下で混練すると増えることから、加熱混合中に生じた PE 分子のラジカルが原因となって表面吸着を生じたと推測される。さらに、ラジカルを発生しないように低温・窒素雰囲気下で混合しラジカル補足剤を添加することにより、CNT の多くが PC 中に存在することも見出した。工業的にもっとも多く使用されているブレンドである PP とエチレン・プロピレンゴム (EPR) にも同様の現象は確認される。すなわち、適切な混合条件を適用することで、PP 中に CNT を偏在させることが可能となる。このブレンドはゴム強化プラスチックであり、連続相が PP、分散相が EPR となっている。CNT が選択的に PP 中に存在することにより、剛性に優れると共に靱性にも優れた複合材料が得られる。

以上、本論文は、ナノ粒子が相分離ブレンド中で生じる偏在現象を理解するとともにその応用を提案した内容であり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値あるものと認めた。