

Title	繊維状フィラーを利用した高分子複合材料の高機能化
Author(s)	西川, 理穂
Citation	
Issue Date	2021-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17484
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	西 川 理 穂
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 510 号
学 位 授 与 年 月 日	令和 3 年 3 月 24 日
論 文 題 目	繊維状フィラーを利用した高分子複合材料の高機能化
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
	谷池俊明 同 教授
	松見紀佳 同 教授
	松村和明 同 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

The state of fiber dispersion in a matrix polymer is significantly important to design fiber-reinforced plastics (FRPs), which have been studied for a long time in plastic industries. For example, when conductive fibers show network structure, the material has high conductivity. Furthermore, if fibers show nucleating activity for the matrix polymer and are aligned to flow direction, the modulus is greatly enhanced owing to a high level of molecular orientation.

The rotational diffusion, i.e., Brownian motion, of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) in molten polymers was firstly investigated in this study by the measurements of rheological properties of a compression-molded plate containing MWCNTs. Before the rheological measurement, MWCNTs were oriented by the applied squeeze flow at compression-molding. Because of the strong squeeze flow, leading to the MWCNT orientation, the oscillatory moduli of the sample prepared at low temperature were lower than those prepared at high temperature. Moreover, the moduli increased during post-processing annealing in the rheometer owing to Brownian motion, which resulted in the interarticular interaction of the MWCNTs, and eventually an MWCNT network. These structure developments of the MWCNTs can be expressed by a simple equation using only one characteristic time, i.e., the time required for MWCNT redistribution by Brownian motion. The obtained result revealed that the MWCNT orientation is barely relaxed at a conventional extrusion process.

Considering the slow relaxation process of the MWCNT orientation, the effect of the addition of MWCNT on the structure and properties for extruded high-density polyethylene (HDPE) was investigated. It was found that the MWCNT addition greatly enhanced the orientation of the HDPE chains with shish-kebab structure, although HDPE without MWCNTs showed no orientation at the same condition. The results demonstrate that the oriented MWCNTs greatly accelerate the flow-induced crystallization of HDPE because they act as shish for HDPE. Moreover, the high level of molecular orientation of HDPE affected the mechanical properties in the solid state greatly.

Poly(vinyl alcohol) (PVA) fiber was focused as another conventional fiber, which has lightweight,

good cost-performance, and nucleation activity for some crystalline polymers. The fiber has a great potential to provide extremely high modulus and strength as well. In general, PVA is known to be immiscible with most conventional plastics due to its hydrophobicity and unavailable for melt processing due to the strong hydrogen bonding. Therefore, two novel techniques to produce polypropylene (PP) composites containing PVA fibers were proposed. One was to stretch in a molten state of PP with low-viscous PVA. The other was to introduce PVA aqueous solution into a molten PP directly in a twin-screw extruder. It was found that the PVA obtained from both methods formed fibrous shape. Furthermore, the PVA fibers greatly increased the orientation of PP chains and the modulus of the injection-molded specimen when the fibers aligned parallel to the flow direction.

Also, a new technique to show good electroconductivity was proposed using localization of MWCNTs at the phase boundary in co-continuous immiscible polymer blends of polycarbonate (PC) and ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE). When UHMWPE was added to PC/MWCNT in the molten state in an internal mixer, MWCNTs started to move to the UHMWPE phase. However, MWCNTs require a long time to diffuse into the UHMWPE phase because of a low diffusion constant, and thus they localized at the interface between PC and UHMWPE. As a result, a conductive path was developed by MWCNTs, leading to good electroconductivity when the blends have co-continuous structure, although the MWCNT dispersion at the interphase is not allowed at the equilibrium state.

Keywords: Fiber-reinforced plastics, Molecular orientation, Carbon nanotube, Diffusion, Nucleation activity

論文審査の結果の要旨

本学位論文では、繊維状フィラーの添加によって高分子材料の結晶構造を制御したり、新しい機能を付与したりする手法について提案している。古くから繊維強化プラスチックに関する研究は行われているが、最近では特に、直径がナノオーダーの繊維との複合化研究が盛んである。しかしながら、ナノ繊維で重要となる「高分子溶融体中でのブラウン運動」に着目した研究例はほとんど行われていなかった。本研究では、多層カーボンナノチューブ (CNT) を用い、流動場により配向したナノ粒子がブラウン運動によりランダムな分布に戻るまでの過程を粘弾性関数の時間変化から見積もる方法を確立し、その特性時間 (緩和時間) を評価することに成功した。また、汎用的な高密度ポリエチレン (HDPE) 溶融体中での緩和時間は成形加工に要する時間 (冷却固化時間) よりも十分に長く、流体力学的相互作用により配向した CNT は一般的な成形条件では緩和しないことを明らかにした。CNT は HDPE の結晶核剤として作用することが知られていることから、HDPE に少量の CNT を添加し、成形加工過程での構造形成について調べた。その結果、1 % 以下のごくわずかな CNT が流動方向に配向し、その表面から HDPE の迅速な結晶化が生じることを確認した。得られた成形体の分子鎖配向度は極めて高くなり、配向方向の弾性率は CNT を添加していない成形体の 2 倍程度になることを見出した。このような結晶構造はシシカバブ構造と呼ばれ、超高分子量成分が均一に分散している系で形成されることが知られていたが、繊維状結晶核剤をごく少量添加するという簡便な方法で得られることを初め

て証明した。

また、高粘度ポリマーを一成分とする非相溶ポリマーブレンドに CNT を添加し、各相中での CNT 拡散速度が大きく異なることを利用した CNT 局在化法を提案している。本手法により共連続構造を示す非相溶ポリマーブレンド界面に CNT が局在化するため、少量の CNT で高い導電性を示す材料となる。

さらに、高剛性の有機繊維として知られているポリビニルアルコール（PVA）繊維をポリプロピレン（PP）中へ複合化する新技術も確立している。親水性ポリマーである PVA を一般的なプラスチック中へ均一分散させることは困難であるが、本研究では PVA 水溶液を溶融 PP 中に直接添加し、水を揮発させながら混合するという手法を用いて PVA 繊維の複合化に成功している。得られた PVA 繊維は PP の結晶核剤として作用し、流動結晶化を促進する。その結果、高剛性、高耐熱の複合材料となる。

以上、本論文は、ナノコンポジットや繊維強化プラスチックの構造制御に対する新しい手法を複数提案すると共に、その応用方法を示している。学術的な貢献、および産業界に大きなインパクトを与える内容である。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。