

Title	成形加工を利用したポリエステル系熱可塑性エラストマーの構造制御と高性能化
Author(s)	山田, 拓海
Citation	
Issue Date	2025-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19941
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	山田 拓海		
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 605 号		
学 位 授 与 年 月 日	令和 7 年 3 月 21 日		
論 文 題 目	成形加工を利用したポリエステル系熱可塑性エラストマーの構造制御と高性能化		
論 文 審 査 委 員	山口 政之	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	栗澤 元一	同	教授
	後藤 和馬	同	教授
	篠原 健一	同	准教授
	小椎尾 謙	九州大学	准教授

論文の内容の要旨

Due to a recent increase in the interest in environmental issues, recyclability has been considered as the most important performance for industrial materials. Conventional elastomers like cross-linked rubbers are inevitable in many industrial fields because of their unique mechanical properties, i.e., low modulus, high heat resistance, and rubber elasticity which is the ability to recover to the original shape. However, their recyclability is poor due to the chemical cross-linking among their molecular chains. Thermoplastic elastomers (TPE) are expected as a great candidate to replace from cross-linked rubbers because of their recyclability, processability, and rubber elasticity. In particular, thermoplastic polyester elastomer (TPEE) shows the highest heat resistance and mechanical properties in the commercially available TPEs due to its multiblock structure of poly(butylene terephthalate) (PBT) hard-segments and poly(tetramethylene glycol) (PTMG) soft segments. However, the rubber elasticity of TPEE is not good enough compared with cross-linked rubbers. Therefore, they have not been used in some applications like tires and conveyor belts. Hence, I tried to improve the rubber elasticity of TPEE by processing techniques.

First, the effect of processing temperature on the structure and mechanical properties of TPEE was investigated by thermal analyses and rheology measurements. At slightly above the peak melting point, TPEE showed flow ability even though it had unmolten crystals. Also, TPEE showed characteristic rheological behaviors, i.e., marked non-Newtonian behavior at such temperature with modulus increase. Moreover, the compression-molded sample processed at the temperature showed a well-developed crystalline structure, which was confirmed by differential scanning calorimetry (DSC), wide-angle X-ray diffraction (WAXD), small-angle X-ray scattering (SAXS), dynamic mechanical analyses, and transmission electron microscopy. Considering these rheological behaviors, it can be summarized that this drastic structural change was caused by the melt memory effect, which is the strong crystallization effect promoted by the unmolten crystals. According to the remarkable phase separation by the melt memory effect, the tensile properties and rubber elasticity at a constant stress of TPEE were improved. These results suggest that the rubber elasticity of TPEE can be controlled by the modification of phase-separated structure using processing techniques.

Considering the industrial applications of TPEE, the effect of melt memory on the extrusion and drawing process was also examined. At slightly above the melting point, TPEE showed prolonged relaxation time, which was detected by the linear viscoelasticity measurement. Also, the extruded strand showed a higher swell ratio and drawdown force, i.e., the force needed to stretch a molten strand. These results suggested that the unmolten crystals acted as crosslink points of a network structure in TPEE. Also, the strand extruded with the melt memory effect showed an apparent orientation which is confirmed by the polarized optical microscope, 2D-WAXD, 2D-SAXS, and Raman spectroscopy. The orientation was promoted by the prolonged relaxation time and increase in crystallization rate due to the melt memory effect. More interestingly, the oriented structure was anomalous, i.e., the crystalline chains oriented perpendicular to the drawing direction although the amorphous chains oriented to the drawing direction. Because of a fibrous shape of TPEE lamellae, the unique cross-orientation structure was generated. In other words, the crystal lamellae oriented to the flow direction due to hydrodynamic force at the capillary extrusion. These unique oriented strands showed improved mechanical properties because of their orientation and well-developed crystals.

Finally, the technique to modify the melt memory effect of TPEE was examined. In actual processing operations, the processing temperature is not constant. To widen the applicable temperature range of the melt memory effect, therefore, a small amount of PBT was mixed. Pure TPEE showed the melt memory effect 15 °C above the peak melting point. In contrast, the TPEE/PBT blend showed such effect 30 °C above the peak melting point. Considering that the melting point of PBT is higher than that of TPEE, this modification was caused by the co-crystallization of TPEE and PBT. The compression-molded films of the TPEE/PBT blend showed well-developed crystalline structure and favorable mechanical properties in a wide temperature range by the PBT crystals. In the extrusion process, the effect was more apparent because of the oriented structure generated by the melt memory effect. This technique is expected to be employed as a practical method using the melt memory effect in industry.

Keywords: Thermoplastic polyester elastomer, Rubber elasticity, Melt memory effect, Orientation, Polymer blend

論文審査の結果の要旨

本論文は、成形加工を利用したポリエステル系熱可塑性エラストマー(TPEE)の高性能化に関する内容である。具体的には(1) メルトメモリー効果を利用し TPEE の課題である歪回復性(ゴム弾性)を改質する研究、(2) メルトメモリー効果を実際の工業利用で広く用いられている押出成形に適用する研究、及び(3) メルトメモリー効果の温度依存性を、ハードセグメントと同じ組成である高分子をブレンドすることで改質する研究から構成されている。

まず、融点よりも僅かに高い温度で成形すると、からみ合い密度の少ない領域が残り、それが次の結晶化を促進する現象、即ちメルトメモリー効果により、TPEE のハードセグメントの結晶化が進むことを見出した。また、結晶化によりハードセグメントが十分に発達し、架橋点として作用するためゴム弾性が向上することを確認した。従来、相分離構造の発達に伴い TPEE のゴム弾性は向上することが報告されているものの、成形加工による改質は報告例がなく、学術的にも貴重な知見となる。

上記知見の押出成形への適用を試みた。熔融粘度が高くなることに課題はあるものの、押出成形でもメルトメモリー効果は利用できることを確認した。さらに、緩和時間が長くなるなどレオロジー特性も変化する結果、押出成形体の配向状態が大幅に変わることを明らかにした。メルトメモリー効果の押出成形への適用はこれまでにほとんど行われたことがなく、工業的にも意義がある。特に本検討で確認された配向構造は一般的な成形加工で形成される配向構造とは異なり、流れと垂直方向に分子鎖が配向しており、学術的にも興味深い。

ハードセグメントと同じ構造の高分子をブレンドする研究では、添加した高分子の結晶化が先に進むため TPEE のハードセグメントも共結晶化によって高い結晶性を示す。この特性を利用することで、TPEE のメルトメモリー効果を広い温度範囲で利用できる。実際に押出成形を行い、粘度の大幅な増加を抑えつつ、メルトメモリー効果によるゴム弾性の改質が可能となることを確認した。この共結晶化によるゴム弾性改質は、他の熱可塑性エラストマーへも応用可能である。

以上、リサイクル性に優れる TPEE の普及拡大が求められる中、成形加工を利用したゴム弾性向上手法を見出し、更にその工業利用を提示した点は社会的ニーズにこたえる研究成果である。また、本論文は熱可塑性エラストマーの成形加工条件と構造、及び力学物性の関係を詳細に深掘したものであり、学術的にも価値が高い。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。