

異種相界面におけるゴム状高分子鎖の緩和挙動と複合材料のバルク特性

杉本, 晋

<https://hdl.handle.net/2324/2236319>

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名 : 杉本 晋

論 文 名 : 異種相界面におけるゴム状高分子鎖の緩和挙動と複合材料のバルク特性

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

自動車は優れた利便性を有する一方、環境やエネルギー、安全性、騒音、渋滞をはじめとした様々な社会問題の要因になっている。そのため、自動車関連技術の更なる進歩が求められている。高分子材料は軽量、安価かつ成型加工性に優れ、塗装、接着、内装およびタイヤなど自動車の様々な部材および用途で用いられている。防汚性や接着といった機能特性は表面・界面における高分子鎖の凝集状態および緩和挙動と密接に関連している。また、タイヤをはじめとする高分子/無機フィラー複合材料の特性は高分子/無機フィラー界面における高分子鎖の凝集状態および緩和挙動に強く依存することが予想される。したがって、自動車用材料に資する優れた機能性高分子材料を開発するためには、界面における高分子鎖の振舞いを正しく理解し制御することが必要不可欠である。

本論文では、高分子鎖の一次構造および化学組成の観点から、異種相界面におけるゴム状高分子鎖の凝集状態および緩和挙動と複合材料のバルク特性との関係を明らかにすることを目的とした。

第1章では、本研究の背景および目的を述べた。

第2章では、生体不活性高分子であるポリ(2, 2-エトキシエトキシエチルビニルエーテル)(PEOEOVE)を枝鎖に有する分岐高分子(P(MMA-g-EOEOVE))を合成し、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)とのブレンド膜(P(MMA-g-EOEOVE)/PMMA)の表面凝集状態および生体機能特性について検討した。X線光電子分光測定に基づき、P(MMA-g-EOEOVE)/PMMAブレンド膜表面近傍にP(MMA-g-EOEOVE)成分が濃縮し、最表面はPEOEOVE鎖が偏析することを明らかにした。また、このブレンド膜は、PMMA単独膜と比較して優れたタンパク質粘着抑制能を示すことを見出した。以上の結果から、生体機能特性を有する高分子を枝鎖に有する分岐高分子の表面偏析が機能表面の設計に有用であると結論した。

第3章では、典型的なゴム状高分子であるポリイソプレン(PI)の石英界面における局所コンフォメーションおよび緩和挙動について検討した。和周波発生(SFG)分光測定に基づき、石英界面におけるPIの局所コンフォメーションは製膜方法に依存することを明らかにした。また、SFGシグナル強度の温度依存性に基づき、固体界面におけるPI分子鎖の緩和挙動を評価した。石英界面における局所コンフォメーションはバルクのガラス転移温度(T_g)より120 K高い335 Kまで昇温すると緩和することを見出した。以上の結果から、固体界面におけるPIの分子鎖熱運動性は著しく抑制されていると結論した。

第4章では、極性官能基を含んだ典型的なゴム状高分子であるアクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)の界面局所コンフォメーションおよび緩和挙動について検討した。SFG分光測定に基づき、

NBR の局所コンフォメーションは基板の種類に依存して異なることを明らかにした。石英界面の場合、バルクの T_g よりも著しく高い温度でメチレン基の緩和が起こることを明らかにした。また、石英界面におけるメチレン基の緩和温度以上の温度において、シアノ基の配向が促進されることを見出した。一方、オクタデシルトリクロロシラン(OTS)で修飾した界面の場合、メチレン基の緩和温度は石英界面のそれよりも上昇することを見出した。また、OTS 界面にはシアノ基は配向しないことを見出した。以上の結果から、固体界面における高分子鎖の局所コンフォメーションおよび緩和挙動は高分子鎖と界面との相互作用に依存すると結論した。

第 5 章では、シリカナノ粒子を混練したスチレンブタジエンゴム(SBR)および NBR 複合材料の線形および非線形粘弾性について評価し、SFG 測定に基づき評価した固体界面における分子鎖の緩和挙動と比較した。一定のせん断速度でひずみを増加させたときに動的貯蔵弾性率(G')が減少するペイン効果と呼ばれる現象が観測された。低ひずみ領域と高ひずみ領域における G' の差($\Delta G'$)は内部構造の変化に伴う G' の変化を反映している。全ての試料において、 $\Delta G'$ は昇温に伴い減少し、ある温度でその傾きが変化することを見出した。この温度が、SFG 分光測定に基づき観測された局所コンフォメーションの緩和温度と近い値を示した。以上の結果より、固体界面における分子鎖の緩和挙動は複合材料の力学特性に影響を与えると結論した。

第 6 章では、第 2 章、第 3 章、第 4 章および第 5 章で得られた結論を述べ、総括した。