

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	PMMA / PVDF ブレンドにおける新奇微細構造の可視化とその形成メカニズムに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	成毛章容
Author(English)	Akihiro Naruke
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11795号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:中嶋 健,芹澤 武,穴戸 厚,古屋 秀峰,久保 祥一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11795号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	成毛 章容	
		氏名	職名	氏名	職名
論文審査 審査員	主査	中嶋 健	教授	久保祥一	准教授
	審査員	芹澤 武	教授		
		穴戸 厚	教授		
		古屋秀峰	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「PMMA/PVDF ブレンドにおける新奇微細構造の可視化とその形成メカニズムに関する研究」と題し、全6章で構成されている。

第1章「序論」ではまず、今後の持続可能社会における高分子材料の重要性について述べ、中でも特に高分子複合材料が今後の高機能化を担うことを述べている。そしてこの高分子材料の根幹となる機能が熱溶融特性であり、この制御に対して「相溶性非晶/結晶ポリマーブレンド」を用いることの有効性を述べ、本研究で用いたポリメチルメタクリレート (PMMA)/ポリフッ化ビニリデン (PVDF) ブレンドはこれを代表する位置づけにあることを述べている。

第2章「相溶性ポリマーブレンド及び PVDF の各種物性とその評価手法」では、相溶性ポリマーブレンドがもつ特有の物性についてまず述べている。具体的には「相溶性非晶/結晶ポリマーブレンド」における結晶性ポリマーの融点降下現象や、PMMA と PVDF の相互作用性等について、その詳細を評価手法と共に網羅的に記述している。また、PMMA/PVDF ブレンドの物性を支配的に変化させる PVDF の製法や物性について述べ、最後に本研究の特徴となる電子顕微鏡及び原子間力顕微鏡 (AFM) という二つの評価手法について詳細に述べている。

第3章「各種 PMMA/PVDF ブレンドにおける新奇微細構造の可視化」では、低加速電圧透過電子顕微鏡 (LV-STEM) を用いて可視化された二つの新奇微細構造を基に、これを熱物性、化学的相互作用性と紐づけ考察している。一つ目の構造は溶液キャストブレンドにおける、PVDF 結晶ドメインと PMMA マトリックスからなる微細相分離構造であり、PVDF 結晶ドメインは一分子スケールとも表現される約 200nm 径のサイズを示した。この相分離構造は、これまでに現象として確認され熱力学的なアプローチから理解、記述されてきた融点降下現象に対して、形態学的観点からの理解、記述を可能にした。具体的には PVDF 結晶と PMMA マトリックスの界面の大きさが融点降下の大きさと相関することを示した。また、これも過去に現象として確認されているブレンド中の低温融解成分の由来が、極微細な PVDF 結晶にあることを明らかにした。二つ目の構造は熔融混練ブレンドにおける「離散的ランダムコイル構造」であり、これは非晶状態の PVDF と PMMA との混合物をマトリックスとし、PVDF 分子が PMMA を内包した 300nm 径程度のランダムコイルとして存在する構造である。この構造は熔融混練後に急冷したブレンドにおいても観測されることから、両者の「相溶状態」を可視化したものと判断される。

第4章「熔融混練ブレンドの熱アニールによる結晶化挙動の追跡」では、熔融混練ブレンドの熱アニールによる PVDF の結晶化挙動を可視化し、これを結晶構造と紐づけ考察している。実験においては「離散的ランダムコイル構造」の形成メカニズムを推定する目的から、乳化重合法及び懸濁重合法により得られた二種の PVDF が用いられた。製法の相違を起因に、乳化重合法により得られた PVDF では懸濁重合法により得られた PVDF と比較し β 晶比率が高く異種結合量が多い。第3章で用いた PVDF はこの乳化重合法により得られた PVDF である。結果、懸濁重合法により得られた PVDF を用いたブレンドにおいて「離散的ランダムコイル構造」は観測されず、PVDF 種の違いが構造形成の支配因子となることが明らかとなった。結果を基にした考察から最終的に「離散的ランダムコイル構造」の形成メカニズムを、高い β 晶比率と大きな異種結合量の何れかを由来とし、PVDF と PMMA の相溶性が低下し形成されるものと提起した。また、熱アニール後には特異的に湾曲した β 晶が生成し、これは二種の PVDF において相違がなかった。一方で懸濁重合法による PVDF を用いたブレンドの熔融混練後には特徴的な直線状の伸びきり鎖結晶の生成が確認され、この結晶構造は α 晶と帰属された。即ち本研究においては、 α 晶からなる伸びきり鎖結晶、 β 晶からなる湾曲結晶という、結晶構造と形態を明確に紐づけ記述することが可能となった。

第5章「In-situ AFM 測定による溶融/結晶化挙動の可視化」においては、「離散的ランダムコイル構造」の更なる理解を目的に、ヒートステージを用いたその場 AFM 弾性率評価を行っている。In-situ 測定においては温度及び弾性率の定量性の担保に一定の難度があり、これを克服するための手法についても詳細に記述してある。測定の結果、静的な LV-STEM 観察では可視化することのできなかった、熱アニール後のブレンドにおけるランダムコイルと湾曲結晶の共存を可視化すると共に、In-situ 測定中に観測された PVDF の結晶化挙動を併せ「離散的ランダムコイル構造」からの結晶化がマトリクス部から進行することを明らかにしている。

第6章「結論」では、本論文の内容について総括し、今後の展望について記述している。本論文は高分子ブレンドのナノ構造を可視化することで得られた知見をブレンドの物性と紐づけ、これまでにない考察を導いている。本研究で用いたナノ構造の評価技術は他材料に対しても有効であり、更にはこれまでの相溶性や相分離といった専門用語の定義についても一石を投じた内容である。これを以て即ち、本研究で得られた知見及び適用した評価技術は工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。