

氏 名	さむそーん THUMSORN SUPAPHORN
学位(専攻分野)	すぱぱーん 博 士 ( 学 術 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 6 0 9 号
学 位 授 与 の 日 付	平成 23 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 先端ファイブロ科学専攻
学 位 論 文 題 目	Mechanical Performance and Thermal Decomposition Kinetic of Mineral filled Thermoplastics (無機フィラー充填熱可塑性プラスチックの力学的特性および熱分解過程に関する研究)
審 査 委 員	(主査)教授 濱田泰以 教授 西村寛之 教授 喜多泰夫 京都市産業技術研究所研究員 仙波 健 Rajamangala 大学 Vice President Sommai PIVSA-ART

### 論文内容の要旨

近年の環境問題やエネルギー資源枯渇問題などの観点から、これら廃棄プラスチックスを埋め立て処分や焼却処分することは好ましくなく、むしろリユースまたはリサイクルすることが望ましい。PET リサイクルは、石油化学資源やエネルギー資源保護のみならず、埋立地不足の様な問題の観点からも重要である。しかし、リサイクル PET はリサイクル成形時の熱および吸湿成分により、加水分解反応が促進されて急激な分子量低下を伴い、結果として力学物性および熱物性の低下を生じることが知られている。これらの物性低下を防ぐために様々な添加剤を用いた研究が行われているが、リサイクル時の熱分解過程に関する詳細な研究は全く行われておらず、リサイクル PET 成形品を製造する上で、これらリサイクル PET ブレンドの熱分解反応過程について詳細に検討することは、今後の科学や産業の発展においても非常に重要であると考える。

本研究では、リサイクル PET (RPET) /リサイクルポリプロピレン (PP) 成形品に対する熱分解反応過程および無機フィラー添加による力学特性と耐熱分解特性について詳細に検討し、さらに熱分解反応過程に対して新たなフィッティングモデル式の導入を検討している。

第 1 章では、緒言として本論文の背景および位置づけを述べ、本研究に至った経緯を述べており、第 2 章では、PET およびリサイクル PET の物性および熱物性など本論文との関連、必要性について述べている。第 3 章では、フィラーとしてザル貝の貝殻 (CS) を利用し、成形品中の CS フィラーが PP コンポジットの耐熱性に与える影響について検討している。その結果、CS フィラーは PP 中における  $\beta$  結晶相の形成を促進させ、PP/CS コンポジットの剛性および韌性を向上させることを明らかにしている。第 4 章では、RPET、RPP、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )、および相溶化剤として SEBS をそれぞれブレンドした成形品サンプルを作製し、それら試験片のモルフォロジーおよび熱的性質、機械的性質に及ぼす相溶化剤の影響について検討している。その結果、RPET/RPP ブレンドに  $\text{CaCO}_3$  を導入することにより衝撃特性は低下するが、韌性および引張強度は増加することを示している。第 5 章では、RPET/RPP ブレンド成形品および粉碎パウダーを作製し、それらパウダーの吸水特性および熱分解特性に与える粉碎パウダーサイズの影響および相

溶化の効果について検討している。その結果、FWO 法の熱分解過程は、窒素雰囲気下においてブレンドの活性化エネルギー $E_a$ を求めるのに最適である一方、空気中における熱分解過程においては新たに提案した 2 次多項式によるフィッティングが最適であることを示している。第 6 章では、 $\text{CaCO}_3$ を添加した RPET/RPP ブレンド成形品を作製し、FWO および Kissinger, Kim-Park の熱分解反応モデルを利用することで、その成形品の熱分解過程について検討している。その結果、 $\text{CaCO}_3$ の添加により熱酸化分解を減少させ、RPET/RPP の耐熱分解特性を向上させることを示した。また FWO モデルは、 $\text{CaCO}_3$ 充填 RPET/RPP ブレンドの熱分解メカニズム、特に初期段階での分解メカニズムを理解するのに有効であることを示している。第 7 章では、CS を充填した RPET/RPP ブレンド成形品の粉碎パウダーを作製し、吸水特性および熱分解特性に与える粉碎パウダーサイズの効果について検討している。その結果、熱酸化分解における活性化エネルギー $E_a$ は、遅い昇温速度の場合にフィラーおよびブレンドの PP 分散粒子の表面積に依存し、複雑な熱分解反応を示すことを明らかにしている。第 8 章では、この研究の実証成果をまとめ、さらにそれらの結論の意味するところを吟味している。

本研究においては、RPET/RPP ブレンド成形品中に CS または  $\text{CaCO}_3$ を添加することにより力学特性および耐熱性について力学試験装置および SEM 観察、TGA 測定法を用いて詳細に検討し、その結果、添加したフィラーにより RPET の結晶化度が増加し、韌性および引張強度が向上することを示している。さらに、RPET/RPP ブレンドの熱分解特性においては、窒素雰囲気下においてブレンドの活性化エネルギー $E_a$ を求めるのに最適であるのに対し、空気中における熱分解過程においては、新たに提案した 2 次多項式フィッティングによってのみ最適なフィッティングされ、定性的に熱分解を評価できることを示している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文では、RPET/RPP ブレンド成形品の力学特性および耐熱分解特性について、CS または  $\text{CaCO}_3$ を添加することにより力学試験装置および SEM 観察、TGA 測定法を用いて評価しており、特に TGA 測定法を用いて RPET/RPP ブレンド成形品の熱分解過程を詳細に検討・評価している点に特長がある。また、空気雰囲気下における TGA 測定法で得られたデータに対して、従来の FWO 式では  $E_a$ を正確に見積もるには不十分であること着眼し、新たな 2 次多項式を考案して、最適なフィッティング方法を見出したことは、学術的にも非常に高く評価できる。

これらの研究成果により、PET ボトルのリサイクル時における熱分解過程を定量的に評価することに成功したことは、今後の PET ボトルリサイクル製品の質の向上のみならず、リサイクル効率の向上にも大変意義があり、環境負荷軽減という観点からも評価できる。

本論文の内容は次の 6 報に報告されており、6 報すべて申請者を筆頭著者とするものである。

1. Supaphorn Thumsorn, Yew Wei Leong and Hiroyuki Hamada, "EFFECT OF COMPATIBILIZATION ON CRYSTALLIZATION OF RPET/RPP/CaCO<sub>3</sub> BLEND", *SPE-ANTEC Technical Papers*, 55, pp.2657-2661 (2009).
2. Supaphorn Thumsorn, Yew Wei Leong, Hiroyuki Hamada, Nandh Thavarungkul, and Jessada Wong On, "PROPERTIES OF COMPOSITES PREPARED FROM COCKLESHELL-DERIVED CaCO<sub>3</sub> FILLED POLYPROPYLENE", *SPE-ANTEC Technical Papers*, 56, pp.317-321 (2010).

3. Supaphorn Thumsorn, Kazushi Yamada, Yew Wei Leong, and Hiroyuki Hamada, "Development of Cockleshell-Derived CaCO<sub>3</sub> for Flame Retardancy of Recycled PET/Recycled PP blend", *Materials Sciences and Applications*, 2011, 2, 59-69.
4. Supaphorn Thumsorn, Kazushi Yamada, Yew Wei Leong, and Hiroyuki Hamada, "EFFECT OF PELLET SIZES ON MOISTURE ABSORPTION AND THERMAL DECOMPOSITION KINETIC OF RECYCLED PET/RECYCLED PP BLEND", *SPE-ANTEC Technical Papers*, (Accepted).
5. Supaphorn Thumsorn, Kazushi Yamada, Yew Wei Leong, and Hiroyuki Hamada, "Effect of Pellet Size and Compatibilization on Thermal Decomposition Kinetic of Recycled Polyethylene terephthalate/Recycled Polypropylene Blend", *Journal of Applied Polymer Science*, (Submitted).
6. Supaphorn Thumsorn, Kazushi Yamada, Yew Wei Leong, and Hiroyuki Hamada, "Thermal Decomposition Kinetic and Flame Retardancy of CaCO<sub>3</sub> Filled Recycled Polyethylene terephthalate/Recycled Polypropylene Blend", *Journal of Applied Polymer Science*, (Submitted).

以上の結果より、本論文の内容は十分な新規性と独創性、さらに工業的な意義があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。