

	ふじわら みきひこ
氏 名	藤原 幹彦
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 643 号
学位授与の日付	平成 24 年 3 月 26 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 先端ファイバ科学専攻
学 位 論 文 題 目	ポリプロピレン複合材料のスクラッチ特性発現機構に関する研究
審 査 委 員	(主査)教授 濱田泰以 教授 木村照夫 教授 西村寛之 准教授 小滝雅也

論文内容の要旨

本研究では、ポリプロピレン (PP) 複合材料のスクラッチ特性発現機構を明らかにすることを目的とし、表面近傍の内部構造およびスクラッチ挙動に及ぼすベース PP、無機フィラーおよび添加剤の影響について検討を行った。表面近傍の内部構造を把握するため、ラマン分光法、広角 X 線回折 (WAXD) を用いて、分子配向性、結晶構造の深さ分析を行った。その結果、スクラッチ特性発現に重要な表面近傍の高次構造因子およびその深さを明らかにすることを試みた。

第 1 章では、緒論として PP 複合材料に関する研究動向および現状を述べるとともに、本研究課題である「高分子材料のスクラッチ挙動」に関する研究の学術的な位置づけを明確にし、本研究の目的と意義を述べた。

第 2 章では、ホモ PP を用いて、スクラッチ跡が可視化するメカニズムの検討を行った。スクラッチ跡が可視化する際には、スクラッチ跡の深さと表面粗さが急激に増加しており、スクラッチの視認性とスクラッチ跡形状に相関性があることがわかった。

第 3 章では、スキン層の厚さと物性がスクラッチ挙動に及ぼす影響を、有限要素法 (FEM) を用いて検討した。弾塑性材料モデルを用いたシミュレーションの結果が、実験結果 (スクラッチ跡深さ) と良く相關したため、スクラッチ跡の形状は降伏挙動と密接な関係があることがわかった。また、スキン層とコア層において降伏条件が異なるシミュレーションを行った結果、表面から深さ 300μm までの材料物性がスクラッチ跡の形状に影響を及ぼすことを明らかにした。

第 4 章では、スクラッチ特性に及ぼす無機フィラー添加の影響を検討した。フィラー添加は表面近傍の分子配向性を増加させる効果があったが、その分子配向性の高い領域（強配向層）の厚さや結晶構造への影響は小さかった。この分子配向性を高める効果は、粒子径が小さい場合により顕著であった。強配向層の厚さは約 150μm であり、この領域の分子配向性の度合いがスクラッチ特性向上において重要であることが明らかとなった。

第 5 章では、分子量 (MW) および分子量分布 (MWD) を変化させたモデル試料を用いて、スクラッチ特性に及ぼすベース PP の分子構造の影響を検討した。MW の増加および MWD の狭小化は、表面近傍約 100μm の領域において、分子配向性の増加および β 晶割合の増加を引き起こし、優れたスクラッチ特性発現に寄与することがわかった。

第6章では、 β 晶核剤がスクラッチ特性に及ぼす影響について検討を行った。核剤を添加した際の表面近傍における β 晶の割合は、低分子量PPにおいて大幅に増加したものの、高分子量PPでは変化が小さく、分子量依存性があることがわかった。低分子量PPの場合、表面近傍の β 晶割合の増加によりスクラッチ特性は増加し、高分子量PPと同等のスクラッチ特性を示した。この傾向は、表面近傍のせん断強度および微小押込硬度と関連があることも明らかとなった。

第7章では、本論文で得られた結果を総括し、結論とした。本研究では、PP複合材料のスクラッチ挙動には、表面近傍の分子配向性と結晶構造が影響していることを明らかにした。すなわち、成形品表面近傍において、分子配向性を高め、 β 晶割合を増加させることにより、スクラッチ特性を向上できることを示した。さらに、スクラッチ特性制御に重要な表面近傍領域の厚さが約100μmであることを明らかにした。これらを実現するための手法として、無機フィラーの添加、ベースPPの分子量および分子量分布の調整、 β 晶核剤添加が有効であることを実証した。

論文審査の結果の要旨

ポリプロピレン(PP)複合材料のスクラッチ特性発現機構を明らかにするために、スクラッチ挙動に及ぼすベースPPの1次構造、無機フィラーおよび添加剤の影響について系統的に検討を行ったことが本論文の特長である。具体的には、PPの分子量および分子量分布の影響、炭酸カルシウムの粒径および含有量の影響、 β 晶核剤添加の影響について検討を行った。その結果、成形品表面近傍約100μmの領域において、分子配向性を高め、 β 晶割合を増加させることが、スクラッチ特性向上に重要な因子であることを明らかにした。これらを実現するための手法として、ベースPPの分子量の増大および分子量分布の狭小化、微小無機フィラーの添加、 β 晶核剤の添加が有効であることを実証した。

本研究で得られた成果は、PPの高次構造形成およびスクラッチ特性発現機構に関わる知見として学術的に意義があると考えられる。また、スクラッチ特性向上を達成するための具体的な手法、すなわち、材料設計指針を示したことは工業的にも重要であり、高く評価できる。本研究は、優れたスクラッチ特性を有するPP複合材料の開発に貢献するだけでなく、あらゆるプラスチック成形品のスクラッチ特性向上を達成するための設計指針として貢献することが期待できる。

本論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌に掲載および投稿中である。4篇全てにおいて申請者が筆頭著者である。

- (1) Mikihiko Fujiwara, Hiroyuki Hamada, Yuuji Ryousho, Takashi Yuasa and Masaya Kotaki, Molecular Weight Effect on Scratch Behavior of Injection-Molded Polypropylene, Society of Plastics Engineers, Proceeding of Annual Technical Conference 2011, p1045-1048, 2011.
- (2) Mikihiko Fujiwara, Hiroyuki Hamada, Yuuji Ryousho, Takashi Yuasa, Masaya Kotaki, E. Moghbelli and H.-J. Sue, Molecular Weight Effect on Scratch Properties of Polypropylene, Seikei kakou, Journal of Japan Society of Polymer Processing, 24 (4), 2012. (in press)
- (3) 藤原幹彦, 濱田博之, 湯浅隆史, 小滝雅也, ポリプロピレン複合材料のスクラッチ挙動に及ぼ

すスキン／コア構造の影響：有限要素モデルを用いた考察、成形加工、(投稿中)

- (4) Mikihiko Fujiwara, Shouichi Fukunaga, Takashi Yuasa, Masaya Kotaki, Nucleation Agent Effect on Scratch Properties of Polypropylene, Polymer Engineering and 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、さらに学術的な意義があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。