

氏 名	よこみぞ かつゆき 横溝 勝行
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 6 7 1 号
学位授与の日付	平成 25 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 先端ファイブ科学専攻
学 位 論 文 題 目	ポリプロピレン射出成形品のウェルド界面の構造と物性に関する研究
審 査 委 員	(主査)准教授 小滝雅也 教授 濱田泰以 教授 西村寛之 地方独立行政法人大阪市立工業研究所研究主任 山田浩二

論文内容の要旨

本研究では、射出成形品ポリプロピレン (PP) のウェルド形成による強度低下の主要因を解明し、その改善に向けた樹脂設計指針の確立を目的とした。ウェルド界面での相互拡散挙動のモデル化によって得たウェルド強度の発現機構を、分子量および分子量分布の異なる PP、フィラー充填 PP、ゴム充填 PP におけるウェルド界面の微細構造解析により、その妥当性を検証した。検証された物性発現機構に基づく樹脂設計指針をメタロセン系 PP にて実証した。

第 1 章では、緒論として PP のウェルド強度に関する研究動向を述べ、本研究の学術的な位置づけを明確にし、目的と意義を述べた。

第 2 章では、粗視化分子動力学法を用い、ウェルド形成挙動を伸張された分子鎖の相互拡散によりモデル化し、ウェルド強度発現機構の構築を試みた。界面近傍での分子鎖の濃度分布と末端間ベクトルの自己相関関数の解析から、界面での新たな絡み合い形成は配向した分子鎖が互いに合流した時点から自然な状態に戻る過程（配向緩和）が支配的影響を及ぼすことを解明した。ウェルド界面での分子鎖の絡み合い形成と配向緩和との定量的な関係を見出し、さらにはウェルドによる強度低下の改善手法を導いた。

第 3 章では、第 2 章で提案したウェルド強度発現機構を分子量および分子量分布の異なる PP を用いて検証した。対向流型ダンベル試験片を成形し、マクロな強度低下とウェルド微小領域の構造の関係を解析した。分子量の増加および分子量分布広化にともなう V 溝直下の表面近傍における局所強度の低下とマクロな強度低下に関連があることを明らかにした。ラマン分光法から、分子量増加によりウェルド界面にて分子配向に異方性が形成されることを示した。さらに、分子量分布を考慮した数値解析により、分子量分布の広いポリマーでは、長い緩和時間を有する長鎖の配向によるエントロピー損によって緩和時間の短い短鎖の偏析が界面に形成され、実質的な絡み合い不足により界面強度の低下が起きると考えられた。以上より、ウェルド強度発現に有効な樹脂設計として、分子量分布を狭くし長時間緩和成分を除去する手法を提案した。

第 4 章では、フィラー充填 PP において、第 2 章で提案したウェルド強度発現機構の適用性を検証した。サブミクロンオーダーの粒状フィラーを用い、粒子径、充填量の相異による強度低下の要因を微小領域での構造解析により検討した。その結果、V 溝直下の局所強度の低下とマクロ

な強度低下に関連があり、その低下傾向は充填量の増加と小粒子化によるウェルド部での分子配向形成と相関することがわかった。このウェルド部の強度低下は、フィラーによる物理的な拘束による PP の配向緩和の遅延がその支配的要因となる可能性を明らかにした。

第 5 章ではゴム充填 PP において、第 2 章で提案された物性発現機構の適用性を検討した。PP に非相溶なゴムを用い、ゴムの粘度を低下させた際に生じるマクロな強度低下の要因を解析した。これより、ゴムの低粘度化が母材 PP の分子配向緩和に対して大きな影響を与えた可能性が示唆され、このことが強度低下の支配的要因となりうることを示した。

第 6 章では、PP 系材料のウェルドによる強度低下を改善する材料設計として、メタロセン触媒による分子量分布の狭い PP を用いて検討した。メタロセン系 PP を適用することにより、ウェルドによるマクロな強度低下が生じないことを実証するとともに、ウェルド部 V 溝直下の局所強度および分子配向性に関する不均一性が改善されることを示した。

第 7 章では本研究で得られた成果のまとめを行い、ウェルドによる強度低下要因およびその改善策としての樹脂設計指針を総括した。本研究で得られた樹脂設計指針は、PP の射出成形品として更なる用途拡大のための重要な技術基盤と考えられる。またその設計指針の提案に際し確立したウェルド界面での絡み合い形成と配向緩和の関係を基盤とした力学強度の発現機構は射出成形 PP に限らず、他の樹脂や流動を伴う界面の構造形成においても適用性があり、様々な分野での応用が期待される。

論文審査の結果の要旨

ポリプロピレン (PP) 射出成形品のウェルド強度発現機構を明らかにするために、粗粒子化分子動力学法を用いた数値解析を行うとともに、モデル成形品を用いた実験によりウェルド界面の構造と強度に及ぼす PP の 1 次構造、無機フィラー添加およびゴム添加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。その結果、数値解析によりウェルド界面における新たな絡み合い形成には配向緩和が支配的要因であることを解明し、そのウェルド界面強度発現機構を、分子量および分子量分布の異なる PP、粒径および含有量の異なるフィラー充填 PP、分子量の異なるゴムを充填した PP を用いて実証した。これらの知見から、ウェルド界面強度発現に有効な樹脂設計として、分子量分布を狭くし長時間緩和成分を除去する手法を提案し、メタロセン触媒により重合された PP を用いてその妥当性を実証した。

本研究で得られた成果は、高分子材料の界面における高次構造形成および強度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。さらに、高分子材料界面の接着強度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。本研究において得られた成果の適用は、PP のウェルド界面強度に限定されるものではなく、あらゆる高分子材料の界面強度向上を達成するための材料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されたものである。4 篇全てにおいて申請者が筆頭著者である。

- (1) Katsuyuki Yokomizo, Yoshihiro Banno, Masaya Kotaki, Hiroyuki Hamada, Structure-Property Relationship of Weld-line in Injection Molded Polypropylene, Society of Plastics Engineers,

- Proceeding of Annual Technical Conference 2010, 524-527 (2010).
- (2) Katsuyuki Yokomizo, Yoshihiro Banno, Masaya Kotaki, Molecular dynamics study on the effect of molecular orientation on polymer welding, Polymer, 53, 4280-4286 (2012).
 - (3) Katsuyuki Yokomizo, Yoshihiro Banno, Taketo Yoshikawa, Masaya Kotaki, Hiroyuki Hamada, Effect of Molecular Weight Distribution on the Weld-Line Interface in Injection Molded Polypropylene, Society of Plastics Engineers, Proceeding of Annual Technical Conference 2011, 973-976 (2011).
 - (4) Katsuyuki Yokomizo, Yoshihiro Banno, Taketo Yoshikawa, Masaya Kotaki, Effect of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution On Weld-Line Interface in Injection Molded Polypropylene, Polymer Engineering & Science, DOI 10.1002/pen.23487 (in press).

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。