

博士論文の内容の要旨

氏名	広重 聖奈
学位名	博士 (工学)
学位授与年月日	2021年 3月 20日
論文題目	Study on mechanical properties of polymeric latex films (高分子微粒子から成るフィルムの力学特性に関する研究)

(博士論文の内容の要旨)

我々が普段何気なく利用しているもの、例えば接着剤や化粧品、紙、または、ふと目に留めるもの、例えば建築物の塗装、看板、道路標識などの多くは、高分子から形成される微粒子が集まることによって形成されている。このような高分子微粒子(ラテックス)から形成する集合体(ラテックスフィルム)は、水系でフィルムを作製可能であり、保管が容易で環境に優しいことから、塗料のみで国内年間約44万トンの生産量がある。これら微粒子から形成される高分子材料は、多くの場合、強度を担保するために融着補助剤や有機溶媒などの不純物が含まれる。不純物の中には、人体に影響を及ぼす試薬も存在するため、これらを導入せずにフィルムを作製することが望まれるが、不純物を含まずに作製したフィルムの力学特性は著しく低くなってしまう。本論文は、高分子微粒子の表面の物理架橋、また内部の架橋構造に着目し、不純物無しに微粒子から成る微粒子フィルムの強靱化を目指し、研究を行った。

第一章では、ナノ構造と微粒子フィルムの力学物性との関連性を明らかにするために、「微粒子の変形」と「界面の相互貫入」という二つのパラメータに着目し、実験を行った。ミニエマルジョン重合により作製した一連の微粒子は、異なる二種類のモノマーの混合比を段階的に変化させることによって、微粒子のガラス転移温度 (T_g) を段階的に変化させた。また、フィルムの成膜温度 (Film-forming temperature: FFT) に着目し、温度を段階的に変化させて成膜することでナノ構造の異なるフィルムを作り分けた。これらの微粒子フィルムを一軸伸長試験により測定すると、微粒子フィルムの力学特性は、 $FFT > T_g$ でアニーリングを行った際に、最も大きな破断エネルギーを示した。つまり、微粒子の T_g よりも高い温度で製膜を行い、微粒子の融着を促進する事、さらに微粒子界面の高分子鎖の相互貫入を促進させ、微粒子の界面からの破断を抑制することで、微粒子フィルムの力学特性は、最大値を示すことを明らかにした。

続く第二章では、架橋点に応力が集中する従来の化学架橋剤とは異なり、その応力を緩和するように再配置できる環と軸から形成されるロタキサン架橋をエラストマー微粒子内部に適用することが出来れば、バルク体と同程度、もしくはそれ以上の強度を持つ、微粒子フィルムの創製が実現可能であると考えた。本研究で使用したロタキサン架橋剤は、クラウンエーテル環に軸分子が貫通し、軸と環分子の一つずつビニル基を有する構造を持つ架橋剤を使用した。モノマー中にロタキサン架橋剤を溶解させ、ミニエマルジョン重合で微粒子を作製した結果、サイズ分布がそろった微粒子の作製に成功した。これら微粒子から成るフィルムを作製して引張試験を行うと、微粒子に対して、架橋剤を導入していないフィルム、化学架橋剤を導入したフィルム、ロタキサン架橋剤を導入したフィルムに対し、それぞれ架橋剤の特徴を示唆する結果が得られた。特に、化学架橋フィルムよりも、ロタキサン架橋したフィルムの破断ひずみ・破断応力は、ともに2倍以上増加した。これは、応力が集中してしまう従来の架橋点と比較し、応力が緩和するように再配置できるロタキサン架橋の効果が発現されたためであると考えられる。さらに、微粒子フィルムをアニーリングすることで微粒子界面のポリマー鎖の相互貫入を促進させ、本微粒子フィルムの力学的特性のさらなる向上を目指し、実験を行った。化学架橋微粒子フィルムでは、微粒子内部の架橋剤量が増えると、フィルムの破断エネルギーは減少した。一方、ロタキサン架橋した微粒子のフィルムは、微粒子内部のロタキサン架橋剤の仕込み量が増えても破断エネルギーは減少せず、むしろ増加傾向を示した。これは、ロタキサン架橋剤の導入量が増えても、アニーリング時に架橋点が可動であるため、十分な相互貫入が生じ、さらに微粒子表面から破断しにくくなることで内部のロタキサン架橋の緩和効果がより顕著に表れたためだと予測される。本結果から、微粒子内部の架橋構造は、微粒子フィルムの力学特性に大きな影響を与えること、さらに微粒子界面の相互貫入の促進により、その力学特性はさらに発現されることが明らかになった。

総括では、今後の展望を踏まえ一連の成果をまとめた。