

氏名	いしもと しょういち 石元 正一		
学位の種類	博士（工学）		
報告番号	甲第 1803 号		
学位授与の日付	令和 2 年 3 月 16 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当（課程博士）		
学位論文題目	側鎖結晶性ブロック共重合体を用いたポリエチレンへの改質手法の開発		
論文審査委員	（主 査） 福岡大学	教授	八尾 滋
	（副 査） 福岡大学	教授	新戸 浩幸
	神戸大学大学院	教授	井上 真理

内 容 の 要 旨

ポリエチレン (Polyethylene: PE) は生産されたプラスチックの約 30% の割合を占めており、市場でもっとも流通している汎用樹脂の一つであるが、親水性や塗装性、接着性には乏しいために商業的観点の評価は低い。そのため利用用途の拡大として表面改質手法が現在注目されている。表面改質の手法は化学的処理法と物理的処理法に大別されるが、物理的処理は素材の破壊が改質と同時に進行している。現在の表面改質法は形状に制限があり、改質効果も不十分であり、より簡便かつ有用な PE の表面改質手法の開発が望まれている。

側鎖結晶ブロック共重合体 (Side-Chain Crystalline Block Copolymer : SCCBC) は長鎖アルカン鎖を有する側鎖結晶性部位のモノマーと機能性を有するモノマーから構成されたブロック共重合体である。PE を SCCBC の希薄溶液に浸漬させると、SCCBC の側鎖結晶性部位が van der Waals force により PE 表面に引き寄せられる、機能性部位がポリエチレンの表面をブラシのように覆うことで PE 表面に種々の機能性を付与できる。これまでの研究では、SCCBC のこの特異な機能を利用することにより、接着性に関しては低密度 PE あるいは直鎖状低密度 PE には良好に付与することが可能であったが、高結晶性である高密度 PE (High Density PE: HDPE) や超高分子量 PE (Ultra High Molecular Weight PE : UHMWPE) に対しては十分な接着力を付与させることは困難であった。

そこで本研究では、高結晶性 PE に対しても十分な機能性付与ができる改質手法の開発並びにその機能の評価を目的とした研究を実施した。さらに、UMWPE に対する適用性に関しても検討を行い、その染色性、接着性を評価した。

【対象と方法】

SCCBC として側鎖結晶性成分のモノマーには Behenyl acrylate (BHA)、Stearyl

acrylate (STA) 親水性の機能性モノマーには di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate (DEEA)、接着性の機能性モノマーには 2-(Tert-butylamino)ethyl methacrylate (TBAEMA) を使用した。

【結果】

T 型剥離試験において未改質の HDPE フィルム同士を接着剤を使用して接着させたサンプルの最大剥離力が 0.03 N/mm、BHA-TBAEMA0.1wt%添加されているキシレン溶液に 20 °C で 10 分間浸漬させて改質したサンプルの最大剥離力が 0.07N/mm、80 °C で改質したサンプルが 0.75 N/mm、100 °C で改質したサンプルが 0.86 N/mm を示した。したがって本手法では 80 °C 以上で改質することにより、HDPE フィルムを化学的に改質し、強固な接着性を付与することに成功した。浸漬時間は 10 秒~30 分で十分な剥離力を示し、SCCBC 溶液濃度は 0.05wt%以上であれば本手法は良好に HDPE フィルムを改質できる。溶媒種類としては、PE の溶解度パラメーターに近い非極性溶媒が強い剥離力を示した。UHMWPE を SCCBC 溶液で処理したサンプル表面は XRD, FT-IR から改質されていることが確認された。せん断引張試験において未改質の UHMWPE フィルムサンプルの最大剥離力が 0.16 N/mm²、BHA-TBAEMA0.1wt%添加されているキシレン溶液に 20 °C で 5 分間浸漬させて改質したサンプルが 0.43N/mm²、80 °C で改質したサンプルが 0.73 N/mm²、100 °C で改質したサンプルが 0.73 N/mm² を示した。したがって本手法では 80 °C 以上で改質することにより、UHMWPE フィルムをも化学的に改質し、強固な接着性を付与することに成功した。浸漬時間は 10 秒~30 分で十分な剥離力を示し、SCCBC 溶液濃度は 0.05~0.5wt%であれば本手法は良好に UHMWPE フィルムを改質できることが明らかとなった。また、UHMWPE フィルムを STA-DEEA 溶液で改質したサンプル表面の水の接触角は未改質の 94° から 59° と大きく減少し、UHMWPE の親水化を達成した。

UHMWPE の繊維として東洋紡株の IZANAS™を使用し、従来の物理的処理と SCCBC を利用した化学的処理でのサンプルへのダメージと染色性を比較した。物理処理では繊維同士の融着、細い繊維の消失が SEM から確認されたが、SCCBC 処理では亀裂や破壊、熔融変形などは全く生じず、構造が維持されていた。繊維鑑別用インディケーターカヤステインQとコールドダイホット（レッド）で染色すると未改質、物理処理したサンプルでは染色されず SCCBC 処理されたサンプルのみ染色され、ナイロンやウールと同程度の染色性を示した。UHMWPE の化学的処理は最も困難な問題としてよく知られているが、本研究では、SCCBC を用いることにより UHMWPE を染色することに成功した。SCCBC を用いることにより、これまで表面改質が困難とされてきた HDPE に対して良好な接着力を付与することに成功した。

【まとめ】

本手法は特殊な実験装置や試薬を必要とせず、SCCBC の希薄溶液に短時間浸漬させるのみで簡便かつ均質に改質することが可能だった。また本手法は、これまで改質が困難だった大型品から不織布や多孔膜、チューブの内壁や薄膜に至るまであらゆる形状に対しても適用できることから汎用性の高い手法である。さらに SCCBC の組成や重合度を変えるのみで、親水性・接着性・染色性・生体親和性などの様々な機能を長期間 PE 表面に付与する

ことが可能である。PE は既に工業品から家庭用品に至るまで幅広い分野で使用されており、本技術により用途拡大が望めるため、多くの産業への波及効果が期待できる。

審査の結果の要旨

[審査の経過]

(1) 博士論文事前審査委員会

令和元年年11月20日に開催された博士論文事前審査委員会で、申請者は申請資格に定める「申請者が第一著者である査読付学術論文1編(冊)以上の研究業績を有する者」であると確認されたので、審査の結果、申請資格の条件に適合する者であると判定された。

(2) 学位論文類似度判定実施

事前審査委員会に先立ち、提出論文の類似度判定を行ったところ、学位論文として問題がないことを確認した。

(3) 博士課程後期通常委員会

令和元年11月20日に開催された博士課程後期通常委員会で、主査予定者の八尾 滋から申請者の経歴、研究業績、論文名、論文の内容と副査予定者の説明を行い、審議の結果、申請論文の受理と審査委員が提案どおり承認された。

主査 八尾 滋教授

副査 新戸 浩幸教授、神戸大学大学院 井上 真理教授

(4) 審査会

第1回審査会を令和元年12月5日に実施し、質疑ならびに論文の修正指示を行った。

また学位論文の内容と審査中の質疑応答から、申請者は専門領域に関する十分な学識と研究能力を有すること、国際学術雑誌への投稿、国際会議での口頭発表、ポスター賞受賞などの実績から十分な英語能力を有することを認めた。

以上を踏まえ、公聴会を開催することを全会一致で了承した。

(5) 公聴会

令和2年1月11日13:30より644教室にて公聴会を行った。出席者は23名であった。出席者から8件の質疑があり、申請者は全ての質疑に対する確かな回答を行った。

(6) 最終審査会

公聴会終了後、申請者の学力、学位論文の内容、審査会および公聴会での質疑応答の内容を踏まえ、全会一致で当該学位論文を合格と判定した。

[審査委員会の結論]

当該学位論文に関する審査委員会の結論を以下に記す。

(1) 研究テーマの学術的意義

ポリエチレン (Polyethylene:PE) は安価でありかつ成形加工性が高く耐溶剤性に優れたプラスチックであり、汎用的からリチウムイオン電池のセパレータなどの高機能的なものまで、多岐に渡って社会生活を支えるものである。しかしながら一方で親水性や塗装性、接着性に乏しいという欠点を有している。物理的処理は素材の破壊が改質と同時に行われており、かつ形状に制限があり、改質効果も不十分である。また化学的な改質では、長鎖アルカン鎖を有する側鎖結晶性部位のモノマーと機能性を有するモノマーからなるブロック共重合体である側鎖結晶ブロック共重合体 (Side-Chain Crystalline Block Copolymer : SCCBC) が低密度系PEに対して吸着・化学改質機能を示すことは明らかとされていた。しかしながら、高密度系あるいは超高分子量PE (Ultra High Molecular Weight PE : UHMWPE) に対しては十分な接着力を付与させることは困難であった。

本研究はこの限界に対し、SCCBCの吸着機能を基礎から見直し、溶媒種を非極性溶媒に選定し、なおかつ改質温度・時間を最適化することで、高密度系PEやUHMWPEに対しても基材が破壊する程度までに接着力を付与できるほどの吸着力・改質力を付与できることを見出した。さらに物理的手法でも改質が困難とされているUHMWPE繊維に対しても、ナイロンやウールと同程度の染色性を付与することに成功したものである。

これらの成果はPEの種々の機能化に大きく貢献するものであり、多くの産業への波及効果が期待できる。高分子の基礎物性からの視点で取り組みを行った、非常に挑戦的なものであると思に、極めて波及性の高い研究である。

(2) 世界における関連分野の研究動向の把握および研究成果の位置づけの的確さ

本論文の第1章において、PEの表面改質に関わる現状分析を的確に述べている。特に物理的改質法が進展しない原因と、化学的改質に関するの盲点を明記しており、本研究が先駆的であることが明確に示されており、研究成果の位置づけは的確であると認められる。

(3) 研究成果の新規性、信頼性および有効性

SCCBCのPEに対する吸着メカニズムが、結晶層内に浸透した結晶性側鎖部位との共結晶性に基づくものであることを見出し、高密度系PEやUHMWPEの表面改質も可能としたことは、極めて独自性・新規性の高い研究成果である。またこれら考察に基づき、物理的手法でも改質が困難とされていたUHMWPE繊維の染色性も可能としたことは、新たな概念を当該分野にもたらした画期的な研究である。

また多岐に渡る分析手法を駆使してメカニズムの解明を試みており、その信頼性と有効性は際立つものである。

(4) 論文の形式や標記の適切性、論述の明確性などの論文作成能力

本論文は全7章からなり、1章は序論、2章から5章は本論、6章は総括、また7章は発表実績となっている。学位論文として適切な章構成であり、それぞれの章において目的や方法ならびに結果と考察が明瞭かつ論理的に記載されている。本学位論文の論述は適切かつ明確であり、申請者は十分な論文作成能力を有することが認められる。

以上により、申請学位論文は工学研究科博士学位申請取扱細則第7条の審査基準に照らして、学位論文に値すると判定した。