

博士学位論文審査報告書

申請者氏名 しづたに みつお  
澁谷 光夫

学位の種類 博士(工学)

論文題目 側鎖1,2-ジオール変性PVA系樹脂の特性及びナイロン6-66とのブレンド物の水素耐性に関する研究  
Study of modified PVA Type Resin with 1,2-diol Side Chains and Hydrogen Resistance of its Nylon6-66 Blends.

学籍番号 1668001

学歴 昭和60年4月 富山大学大学院工学研究科修士課程  
工業化学専攻入学  
昭和62年3月 同上修了  
平成28年4月 滋賀県立大学大学院工学研究科  
先端工学専攻博士後期課程入学  
平成31年3月 同上修了見込

論文審査委員 (主査) 滋賀県立大学大学院工学研究科 教授 徳満勝久  
滋賀県立大学大学院工学研究科 教授 金岡鐘局  
滋賀県立大学大学院工学研究科 教授 田邊裕貴



論文の内容の要旨

(論文審査の結果の要旨は概ねA4版とし、2000字程度)

2030年から本格的にスタートする「水素社会の構築」に向け、高圧水素雰囲気下でも脆化せず、軽量で加工しやすく安価な高分子系複合材料を創成するための材料研究は、今後益々重要となる。

本論文は、高圧水素環境下における高い「ガスバリア性」の実現と、急速加圧・減圧下で生じる「プリスタ破壊」や「低温脆性破壊」を抑制するための手段として、高分子材料の非晶相の自由体積空隙の制御と熔融成形が可能(大量生産が可能)な新規熱可塑性ポリビニルアルコール(以下、PVA)系材料の開発

と、その各種基礎物性の把握を目的としている。さらに、本新規 PVA 系ガスバリア材と汎用樹脂であるナイロン 6-66 (以下, PA) をブレンドすることで、非晶相への高圧水素の侵入を低減できると同時に、低温力学物性も維持できる複合材料の材料設計に関わる知見を得ることを目的に進めたものである。

第 1 章では、本研究の背景と研究目的として、ガスバリア性と自由体積との相関、および非晶相の分子運動性抑制と低温力学特性の両立の重要性について記載した。具体的には、高圧水素下に曝露された高分子材料の技術課題、ガスの透過に関わる各種理論 (溶解-拡散説, Cohen らの理論的自由体積論) についてまとめた。また、側鎖 1,2-ジオールを PVA 系樹脂側鎖に導入する発想のもととなった研究事例として EVOH と微量の水分による非晶相のエンタルピー緩和、および自由体積空隙サイズおよび固体 NMR による分子運動性 (スピン-格子緩和) の相関に関わる研究事例等をまとめた。

第 2 章では、熔融成形性とガスバリア性を両立する為に側鎖に 1,2-ジオールを有する新規 PVA 系樹脂のキャラクタリゼーション結果についてまとめた。また、側鎖に導入した 1,2-ジオール量とガスバリア性、熔融成形性、非晶相の分子運動性等への影響について検討を行った。本章では、低結晶性であるにも関わらず固体 NMR ( $T_{1\rho}$ :  $^{13}\text{C}$  スピン-格子緩和時間) 測定では、通常の PVA の結晶成分よりも長時間の緩和成分を非晶相に有していることが明らかとなった。その結果、側鎖 1,2-ジオール導入量に応じてラメラの厚みは薄くなっているにもかかわらず、密度は高くなっていること確認した。この現象は、分子運動性が低い密な非晶に起因する現象と考えられ、PVA に側鎖 1,2-ジオールを導入することにより、低結晶化に伴う融点降下 (熔融成形性の向上)、および Neat PVA よりも非晶相の分子運動性を抑制できたことによる「ガスバリア性の向上」が発現したものと考えられる。その効果として、90 MPa 下の高圧水素中で、樹脂内への水素侵入量の大幅な低減とそれに伴う耐ブリスタ性の向上が可能になることが示唆された。

第 3 章では、新規に開発した側鎖 1,2-ジオール結合を有する低結晶性 PVA 系樹脂の結晶化挙動について検討した。繰り返し高圧水素下で使用される高分子材料が水素耐性を発現する上で、側鎖 1,2-ジオールの存在およびその量などによる結晶性への影響を把握することは、クレーズのクラックへの進展を抑制する上で重要な事項の一つである。

具体的には、側鎖 1,2-ジオール結合を有する PVA のジオール量、酢酸塩 (Na, Mg) の PVA 系樹脂製造時に残存する酢酸塩含有量の差による結晶化挙動への影

響を評価した。結晶化挙動の評価は、等温結晶化及び実際の溶融成形時の冷却過程に対応した非等温結晶化の評価を行った。等温結晶化挙動は、側鎖 1,2-ジオール量が多くなるにつれ端面表面自由エネルギーが高くなることで、Half crystallization time が長くなり、酢酸マグネシウム量が多い程 Half crystallization time は、更に長くなる傾向にあることを確認した。一方、非等温結晶化の結果に基づいた Kissinger plot 解析では、等温結晶化で確認された酢酸塩の影響は少なく、側鎖 1,2-ジオール結合量の増加に応じてラメラの繰り返し単位数が小さくなるに従い、側鎖 1,2-ジオール結合を有する PVA の結晶化の活性化エネルギーが小さくなった。また、Kissinger plot 及び Ozawa plot による解析では、側鎖 1,2-ジオール結合を有する PVA の結晶の成長様式や、成長次元が変化している可能性を明らかにした。

第 4 章では、側鎖 1,2-ジオール結合 (3.8 モル%) を有するエチレン含量 16 モル%のエチレンビニルアルコール共重合体 (以下、BVD4E16) と PA ブレンド物の高圧水素耐性と分散状態の関係について検討を行った。その結果、PA リッチ側では側鎖 1,2-ジオール結合を有する BVD4E16 同士の強固な水素結合の影響が小さく、その結果 PA との相溶性が良好となった。PA に BVD4E16 を添加することで、PA リッチ側で非等温下での結晶化の活性化エネルギーが大きくなり結晶化度の低下が確認された。ブレンド比率に応じた非晶割合で規格化した自由体積は、PA と同レベルでも、高圧下での水素侵入量が少なく、高圧下での非晶相の補強効果が確認された。PA に比べブレンド物の水素耐性は、大幅に向上しており、特に部分相溶系である PA70%ブレンド物が、 $-40^{\circ}\text{C}$ での低温力学特性と水素耐性の面で一番良好な領域となることを確認した。

## 論文の審査結果の要旨

(論文の審査結果の要旨は A4 版とし、2000 字程度)

現在、我々の身の回りでは食品等の酸化劣化を防止するために「酸素バリア性を有する材料」としてエチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) が主として用いられている。しかしながら、EVOH を水素ガスバリア性材料として用いた場合、そのバリア性は十分なものではない。その理由の一つに、水素の動的分子径 (0.289 nm) が酸素 (0.346 nm) より小さいために、高分子材料中の非晶部を通じて通過する量が多くなるためと考えられている。また、非晶部を通過する量は高分子材料中の“自由体積”と相関すると考えられており、自由体積の制御が重要となる。しかしながら、単純に自由体積を減少させるとガスバリア性は向上するものの、その一方で各種物性の低下を引き起こす要因ともなり得る。

本論文は、水素タンクライナー材料として求められる条件、「高圧水素耐性」および「水素充填時の低温 (-40°C) 域での力学物性の向上」、さらには成形加工時の特性として重要になる「結晶化速度の維持・向上」を目的に、新たに合成された「側鎖 1,2-ジオール結合を有する PVA」を用いて高圧水素耐性評価、各種力学物性評価、結晶化プロセス解析等を行った研究に関する論文である。

以下に、本論文で示された主な成果をまとめる。

- (1) 第二章では、「側鎖 1,2-ジオール結合を有する PVA」のキャラクターゼーション結果についてまとめた。その結果、PVA に側鎖 1,2-ジオールを導入すると結晶性が低下 (非晶部は増加) するにも係わらず、自由体積は減少し、結晶の融点は低下することが明らかとなった。これは、1,2-ジオール成分による非晶の緻密化が生じた結果であると予想され、実際に NMR を用いたスピン-格子緩和挙動からも支持される結果であった。これにより、高いガスバリア性材料と成形加工性の維持・向上が期待される材料であることが分かった。
- (2) 第三章では、PVA 中の側鎖 1,2-ジオール変性量、変性時に用いる酢酸塩残渣物の含有量が結晶化挙動に与える影響についてまとめた。その結果、当該材料では「等温結晶化」と「非等温結晶化」過程では、異なる結晶化挙動を示すことが明らかとなった。例えば、「等温結晶化」過程では、ジオール変性量が多くなると結晶化速度が遅くなるのに対して、「非等温結晶化」過程ではその影響は少なくなる一方、ラメラサイズの繰り返し単位数が少なくなるため、変性 PVA の結晶化の活性化エネルギーが低下することが明らかとなった。これらの結果は、当該材料を用いた成形加工条件を検討する際には、成形温度と金型温度との設定に関する非常に有用な知見である。

(3) 第四章では、低温(-40℃)での力学物性の向上を目指した側鎖1,2-ジオール変性PVAとナイロン(PA 6-66)とのブレンド材料を調製し、当該材料の高圧水素耐性および低温力学物性評価、自由体積等の測定結果についてまとめた。側鎖1,2-ジオール変性PVA単独では、-40℃の温度域は非常にぜい性的な物性であるため、水素タンクライナー材料として使用するには耐衝撃性等の観点から問題が生じる。そこで、低温力学物性が良好で、PVAと良好な相溶性を有すると報告されているナイロンとブレンドすることにより、低温力学物性の向上を目指した。その結果、PAのブレンド割合が多い領域(PA含有量85wt%以上)では、変性PVAと完全相溶状態に近い状態でブレンド材料が調製でき、延性的な低温力学物性が得られたものの、高圧水素耐性および自由体積分率が高くなることから、水素タンクライナー材料としては不適な材料であった。一方、PAブレンド割合の少ない領域では、サラミ的な組織を有する非相溶な海島構造を呈していたにも係わらず“良好な高圧水素耐性”を有しており、特に高圧水素環境下から急速に水素を除圧した時に観測される「ブリスタ破壊」が認められなかった。この要因については現在鋭意検討中であるが、高い水素バリア性を有する変性PVA中での水素の拡散経路としてPA領域中を水素分子が移動した効果、およびPA層中での微視的なブリスタ破壊の緩和が生じた効果などが考えられる。

以上のような研究成果は、側鎖1,2-ジオール変性PVAの物性改質効果および結晶化のメカニズム解明という学術的観点からのみならず、PAとのブレンド材料における低温力学物性の向上、およびブリスタ破壊現象の抑制といった実用的な工業的製法の開発という工学的観点からも重要である。以上より、澁谷光夫氏は博士(工学)の学位を授与するのに相応しいと考えられる。

平成31年1月21日の公聴会に引き続き実施した材料科学に関する学力考査の結果も踏まえ、合格と判定した。