

平成31年2月12日

## 博士論文内容の要旨

申請者氏名 澁谷 光夫

### 1. 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

### 2. 論文要旨

2030年から本格的にスタートする水素社会に向け、水素雰囲気下で脆化しない高価な金属を使用すること無く、金属材料に比べ軽量で加工しやすく安価な高分子複合材料を提供する必要がある。

本論文は、高分子材料が高压水素加圧急減圧を伴う高压水素雰囲気下に曝露された場合の課題解決手段として、高分子材料の非晶相に高压下で侵入する水素量を抑制する為の高分子材料の非晶相の自由体積空隙の制御と熔融成形を可能とし、大量生産が可能な世界最高水準の熱可塑性新規ポリビニルアルコール(以下、PVA)系ガスバリア材の開発とその特性を把握し、更に、本新規PVA系ガスバリア材を汎用樹脂であるナイロン6-66(以下、PA)の改質材として用いることで、複合材料の非晶相への高压水素の侵入に耐え得る非晶相の補強と低温力学的特性の両立が可能な複合材料の品質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トレードオフの関係にある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。また、本研究を進めるにあたり必要となる理論、ガスバリア性高分子の設計ポイント、ポリマーアロイの必要性および研究事例について明確にした。

具体的には、高压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)について纏めた上で、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を経た緻密化に関わる現象とCohenらの理論に基づいた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を纏めた。

PVA にエチレンを共重合した場合のガス透過係数への影響は, Cohen らの理論に基づいた考察からエチレン含量に応じて線形でガス透過度係数を外挿でき, この研究事例より非晶相に存在して分子運動性が低下する効果を有する側鎖 1, 2 ジオールを一定量導入した PVA 分子鎖に分子運動性が高いエチレンが PVA 系樹脂の結晶相および非晶相にランダムに導入されてもガス透過係数へは, 線形で外挿できるものと解釈できた。

さらに, 非晶相の分子運動性抑制とトレードオフの関係にある低温力学的特性向上の参考として EVOH とナイロン系樹脂との複合化に関わる相溶性や繰り返し伸張疲労特性などの代表的な研究事例を纏めた。

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 系樹脂について検討を行った。側鎖に導入した 1, 2 ジオール結合量に応じて結晶相を形成する 1, 3 ジオールの連鎖確率の制御を行ったことによるガスバリア性, 熔融成形性, 非晶相の分子運動性等への影響について検証を行った。本章では, 低結晶性であるにも関わらず固体 NMR ( $T_{1c} : ^{13}\text{C}$  スピン-格子緩和時間) 測定では, 通常の PVA の結晶成分よりも同等以上の長時間緩和成分を非晶相に有している。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, 強い水素結合により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で, 低結晶化に伴う融点降下により熔融成形性と Neat PVA よりも非結晶相の分子運動性を抑制することで結晶性の PVA に比べ大幅に高いガスバリア性を両立させることができることを明らかにした。その効果として, 90MPa 下の高圧水素下でも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となることを確認した。

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を確認した。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等の高圧水素耐性向上の上で重要な事項と考えている。具体的には, 側鎖 1, 2 ジオール結合を有する PVA の側鎖 1, 2 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熔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次元が変わっている可能性を確認した。

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。PVA は水溶性の高分子だが、PVA の 1, 3-ジオールと共晶を形成するエチレンを共重合することで耐水性を付与することが可能となる。しかしながら、エチレンを共重合することで自由体積が大きくなる故、自由体積への影響を軽減するには、エチレン含有量を極力低減する必要がある。EVOH は、エチレン含量が 20 モル%以下になるとガスバリア性は向上するが、EVOH の融点が 200°C以上となり熔融成形性が損なわれることになる。そこで、側鎖に 1, 2-ジオール結合を有する PVA の技術を利用してエチレン含量 20 モル%以下であっても熔融成形性とガスバリア性の両立が可能なランダム共重合体 BVD4E16 を合成し、0°C以下の低温域に緩和成分を有する PA とのポリマーアロイについて相溶性、分子運動性、力学的特性やブレンド比率に応じたモルフォロジー変化に伴う結晶/非晶割合の変化を考慮した規格化自由体積や非等温結晶化挙動等の影響を水素耐性との関係を考慮しながら検証進めた。PA リッチ側では側鎖 1, 2-ジオール結合を有する BVD4E16 独自の強固な水素結合の影響が小さく、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、特に部分相溶系となる PA70%ブレンド物が、-40°Cでの低温力学特性と水素耐性の面で一番良好となる領域となることを確認した。