

博士学位論文審査報告書


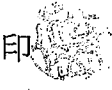

申請者氏名 ふりがな 申請者氏名 たお こうさく 埜 幸作

学位の種類 博士（工学）

論文題目 ポリスチレン射出成形品における非晶構造の緩和と物理的耐熱性の関係に関する研究
A Study on the Relationship between Relaxation of Amorphous Structure and Physical Heat Resistance in Polystyrene Injection Molded Product.

学籍番号 2068003

学歴 平成17年4月 関西学院大学理工学部化学科 入学
平成21年3月 同上 卒業
平成21年4月 関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻（博士前期課程） 入学
平成23年3月 同上 修了
令和2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
令和5年3月 同上 修了見込

論文審査委員 (主査) 滋賀県立大学工学研究科 教授 徳満 勝久 
滋賀県立大学工学研究科 教授 松岡 純 
滋賀県立大学工学研究科 教授 北村 千寿 

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)

近年、環境負荷低減を目的として各種樹脂製品の無塗装化の要求が増えており、特に非晶性樹脂であるポリスチレン系樹脂（以下 PS と略）は、汎用性および透明性に優れるため、無塗装用途での使用が期待されている。また、PS は常温近傍では優れた機械的特性を有するため、自動車用部品から日用品に至るま

で幅広く用いられているものの、ガラス転移温度（以下 T_g と略）が $100\text{ }^\circ\text{C}$ 程度と低く、今後さらなる用途展開を図るためには物理的耐熱性の向上が重要な課題となっている。本論文では、PS 射出成形品の耐熱性向上における新たな設計指針を確立することを目的とし、PS 射出成形品における非晶構造と物理的耐熱性の関係を解明することを試みた。

第 1 章では、環境負荷低減における非晶性樹脂の役割と、自動車樹脂部品における要求特性、ならびに PS の特徴を整理し、PS の今後のさらなる用途展開を図るためには物理的耐熱性の向上が課題であることを論じた。また、非晶性樹脂の射出成形品における非晶構造と物性の関係、および非晶性樹脂の耐熱性向上に関する国内外の研究事例をまとめることにより、非晶性分子の粗密状態や分子配向の変化が耐熱性と関係することを論じた。さらに、非晶構造の緩和現象に関する研究事例や、耐熱性向上における従来手法の課題、非晶構造の制御による品質向上に関する先行研究の事例をまとめ、本研究の意義について論じた。

第 2 章では、PS 射出成形品の物理的耐熱性の指標とされている“荷重たわみ温度 (Heat Distortion Temperature, 以下 HDT と略)”が T_g 以下での熱処理 (アニーリング) により顕著に上昇することを明らかにした。その原因について、動的粘弾性測定を用いて検討したところ、熱処理を行っていない未処理試験片では $60\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から動的損失弾性率 (E'') および損失正接 ($\tan\delta$) が増大する傾向を示したのに対して、熱処理後ではそれらの値は変化しなかった。また、昇温過程において $\tan\delta$ の値が「0.05」になるときの温度と HDT に正の相関が認められることを実験的に見出し、 $\tan\delta$ を用いた HDT の予測式を提案した。また、エンタルピー緩和と HDT 上昇効果についても検討を行い「HDT 上昇の要因となる非晶構造の微視的構造変化」が生じている可能性を示唆した。

第 3 章と第 4 章では、熱処理に伴う PS 分子の配向状態の緩和現象について論じた。まず、第 3 章では PS 分子の配向状態を解析するための分光学的手法について検討した結果について述べた。PS 分子に関して、レーザーラマン分光測定において直交ニコル下、試験片における流動方向とレーザー光の偏光面とのなす角度 (θ_a) を 45° としたときの 1000 cm^{-1} および 620 cm^{-1} のピーク強度比 I_{1000}/I_{620} より PS 分子の配向方向が定量的に評価できることを明らかとした。その結果を基に、PS 射出成形品の厚さ方向の配向状態を評価した結果、全体として PS 分子は流動方向に配向しているものの、表面から $400\text{ }\mu\text{m}$ 付近において最も配向度が高く、一般的な射出成形工程に準じている本研究の実験条件では $400\text{ }\mu\text{m}$ 以深は比較的低配向であることを明らかにした。

第 4 章は第 3 章の結果を基にして、熱処理に伴う PS 分子の配向状態の変化について述べた。その結果、「 T_g 以下の各温度で熱処理した場合、表面近傍の配

向方向に変化は生じず、今回の実験条件では表面から 400 μm 以深における配向度のみが低下する」ことが分かり、この配向度の低下現象は熱処理温度が高いほど進行することが明らかとなった。この原因としては、PS 成形品の表層近傍の分子配向は射出成形時の強制流動による充填過程で生じており、この領域では PS 分子鎖が高度に伸長配向しており熱処理による配向緩和は生じ難いと考えられるが、内部(コア層)の分子配向は保圧過程で生じており、PS 分子鎖がランダムコイル的にある程度扁平(ラグビーボール的に変形)した状態で存在するため、熱処理により容易に配向緩和が生じたものと考えられる。

また、PS 成形品の熱処理を行っていない試験片において、昇温過程で 60 $^{\circ}\text{C}$ 付近から配向緩和を生じ $\tan\delta$ の値が増加することが分かった。しかしながら、60 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行い、コア層における残留分子配向を熱処理であらかじめ緩和させると、60 $^{\circ}\text{C}$ 付近からの配向緩和や $\tan\delta$ の値の増加が生じなくなった。したがって、未処理試験片でのみで確認された 60 $^{\circ}\text{C}$ 付近からの $\tan\delta$ の値の増加は、分子配向の緩和現象における分子運動の指標であると推察され、コア層の配向緩和が HDT 上昇と関係することが示唆された。また、熱処理以外の非晶構造制御による HDT 上昇の手法として、金型温度の上昇が有効であることを見出した。

第 5 章では、PS 成形品を熱処理することによるエンタルピー緩和の進行に伴い、ガラス転移温度の上昇が生じることを明らかにした。また、エンタルピー緩和の進行に伴い、PS 成形品の密度が増加し、動的粘弾性測定における貯蔵弾性率 (E') が高温側にシフトすることが分かった。これは、エンタルピー緩和の進行とともに PS 分子鎖のパッキング性が向上し、その結果として T_g 近傍における高分子鎖のセグメント運動が抑制され、熱物性や動的粘弾性の変化が生じたものと推察される。また、各熱処理温度における HDT の時間変化を、緩和時間が分布しているという効果を現象論的に表現できる KWW (Kohlrausch-Williams-Watts) の関係式を用いて定式化できることを示した。

第 6 章では、第 2 章～第 5 章で得られた知見について総括し、研究成果の波及効果や、非晶構造の緩和による PS 射出成形品の耐熱性向上に関する今後の方向性について論じた。

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、1000 字程度)

本論文は、我々の身の回りで多く用いられているポリスチレン樹脂の射出成形品に関して、ポリスチレン分子の配向状態の定量化、さらには熱処理による配向緩和と物理的耐熱性の指標である荷重たわみ温度との関係について検討した論文である。以下に、本論文で示された主な成果をまとめる。

- (1) 本論文において PS 射出成形品の耐熱性の指標とされている荷重たわみ温度 (HDT) が、 T_g 以下での熱処理 (アニーリング) により顕著に上昇することを明らかにした。また、この原因について動的粘弾性測定と DSC 測定の結果より、分子運動性の観点および熱的緩和現象の視点から考察を行っている。特に、昇温過程において $\tan\delta$ の値が「0.05」になるときの温度と HDT に正の相関が認められることを実験的に見出しており、短時間で測定できる $\tan\delta$ を用いることにより長い測定時間を要する HDT を予測できる式を提案できたことは、産業界においても大変有益な知見となり得る。
- (2) 熱処理に伴う PS 分子の配向状態の緩和現象について、レーザーラマン分光測定を用いた評価を行い、 T_g 以下の各温度で熱処理した場合には表面近傍の配向方向に変化は生じず、表面から 400 μm 以深における配向度のみが低下することを明らかにした。また、熱処理を行ってない PS 成形品との比較により、この内部 (コア層) の配向緩和が HDT の上昇現象の主原因であることを示した。
- (3) PS 成形品を熱処理することによりエンタルピー緩和が進行し、ガラス転移温度の上昇、密度の増加、貯蔵弾性率の高温側シフトが生じることを明らかにした。これは熱処理による配向緩和に伴って PS 分子の充填 (パッキング) 状態が密となり、PS 分子の運動性が抑制された効果であることを示した。また、エンタルピー緩和現象について、緩和時間を用いて速度論的に解析することにより、各熱処理温度における HDT の時間変化を定式化できることを示した。

また、以上の研究業績は、工学研究科における課程修了による博士の学位授与に関する内規の運用方針に定める基準に関する要件を満たしている。

以上に基づき、本論文は学術面および実用面で有用で新規な研究成果を含んでおり、博士 (工学) の学位論文として価値があるものと認める。また、令和 4 年 12 月 5 日の公聴会に引き続き実施した最終試験の結果、合格と判定した。