

氏名	児子 英之
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第5353号
学位授与の日付	平成28年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 化学生命工学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	フィラー用無機粉体の表面改質及び特性メカニズムに関する研究
論文審査委員	教授 後藤 邦彰 教授 藤井 達生 教授 小野 努

学位論文内容の要旨

高分子材料には、多くの場合、各種性質を改良あるいは付与するために、難溶性塩、金属、金属酸化物、水酸化物などの無機粉体（フィラー）を充てんする。フィラーは親水性の高いものがほとんどで、疎水性である高分子と複合化するために、脂肪酸、界面活性剤、リン酸エステル、シランカップリング剤などでフィラーを改質する技術が幅広く利用されている。複合材料の性能、機能のさらなる向上が求められるなかで、表面改質技術による粒子の分散性制御やフィラー／マトリックスの界面制御が重要な課題となっている。

しかし、複合材料の系は複雑で、その評価が難しいため、フィラー表面の性質や構造、表面改質剤との反応機構、マトリックスポリマーと粒子界面構造といった、表面改質の基礎となる粒子表面での改質剤の構造に及ぼす表面改質条件の影響は明らかになっていない。また、フィラーの表面改質や、そのポリマーへの分散には、粉体表面の化学的性質が大きく関与しているが、従来の粉体表面の解析手法は、高真空状態、加熱状態での評価が主で、使用環境下での直接的な評価法は確立されていない。そこで、本論文では、フィラー表面の定量評価法を確立すると共に、高分子系複合材料のフィラー分散に及ぼすフィラー特性の要因を明確にし、フィラーの分散メカニズムの解明を通して、フィラー粒子の表面設計および複合材料に応じた表面処理技術を確立することを目的とした。

このために、フィラー材料として幅広く用いられ、広いpH範囲で安定な、表面化学特性の異なるシリカ（ SiO_2 ）酸化チタン（ TiO_2 ）およびアルミナ（ Al_2O_3 ）を中心とした金属酸化物を対象とし、工業的に広く利用されているイオン結合性のリン酸エステル、共有結合性とイオン結合性の両方の結合性を持つシランカップリング剤を表面改質剤として用いて、表面改質剤の粒子表面での改質反応および界面構造の評価手法を検討した。また、これら表面設計されたそれぞれのフィラーでの応用事例として熱酸化劣化、材料物性（機械的物性、熱的物性）、力学特性のそれぞれに及ぼす表面改質フィラーの影響について検討した。

その結果、粉体表面の電位差滴定法により算出した処理量の定量結果はカーボン分析を用いた定量値と一致し、リン酸エステルにて表面処理を行う際の表面処理量は、電位差滴定法を用いてより迅速、簡便に定量可能であることを明らかとした。また、フィラー中に含まれる金属不純物とリン酸エステル系カップリング剤によるキレート効果が高分子複合材料の熱酸化劣化過程に及ぼす影響について、ホモポリマー系材料では、表面処理を行うことにより熱劣化を抑制できること、および、カップリング剤のアルキル鎖長の炭素数が大きいもの程、加熱時間による黄変が進行することを明らかとした。さらに、ポリプロピレンにタルクと炭酸カルシウムを混練した場合の混練順序が高分子系複合材料の機械的性質、熱的性質に及ぼす影響について、その順序によりタルクの配向と充填構造が変化し、衝撃強度が大幅に増加すること、および、カップリング剤処理がタルクの配向とポリプロピレン／フィラー界面での空気層等の空隙を低下させることを明らかにした。化学的結合性の異なるシラン系カップリング剤により表面処理したシリカを配合した高分子複合材料の機械的性質および粒子分散状態に及ぼすカップリング剤の影響を明らかとした。

論文審査結果の要旨

本論文では、フィラー表面の定量評価法を確立すると共に、高分子系複合材料のフィラー分散に及ぼすフィラー特性の要因を明確にし、フィラーの分散メカニズムの解明を通して、フィラー粒子の表面設計および複合材料に応じた表面処理技術を確立することを目的としている。この目的のため、フィラー材料として幅広く用いられているシリカ (SiO_2) 酸化チタン (TiO_2) およびアルミナ (Al_2O_3) を中心とした金属酸化物を対象に、イオン結合性のリン酸エステル、共有結合性とイオン結合性の両方の結合性を持つシランカップリング剤を表面改質剤として用いて、表面改質剤の粒子表面での改質反応および界面構造の評価手法を検討している。また、これら表面設計されたそれぞれのフィラーでの応用事例として熱酸化劣化、材料物性（機械的物性、熱的物性）、力学特性のそれぞれに及ぼす表面改質フィラーの影響について検討している。

それらの実験的検討の結果、粉体表面の電位差滴定法により算出した処理量の定量結果はカーボン分析を用いた定量値と一致し、リン酸エステルにて表面処理を行う際の表面処理量は、電位差滴定法を用いてより迅速、簡便に定量可能であることを明らかとした。また、フィラー中に含まれる金属不純物とリン酸エステル系カップリング剤によるキレート効果が高分子複合材料の熱酸化劣化過程に及ぼす影響について、ホモポリマー系材料では、表面処理を行うことにより熱劣化を抑制できること、および、カップリング剤のアルキル鎖長の炭素数が大きいもの程、加熱時間による黄変が進行することを明らかとした。さらに、ポリプロピレンにタルクと炭酸カルシウムを混練した場合の混練順序が高分子系複合材料の機械的性質、熱的性質に及ぼす影響について、その順序によりタルクの配向と充填構造が変化し、衝撃強度が大幅に増加すること、および、カップリング剤処理がタルクの配向とポリプロピレン/フィラー界面での空気層等の空隙を低下させることを明らかにした。化学的結合性の異なるシラン系カップリング剤により表面処理したシリカを配合した高分子複合材料の機械的特性および粒子分散状態に及ぼすカップリング剤の影響を明らかとした。

これらの成果は、高分子系複合材料に用いるフィラーの評価・解析と、複合材料の開発・設計に対し、工学的にも学術的にも重要な知見を与えている。よって、本論文は博士論文に値すると判断した。