

氏名	よーりちょう YU LICHAO
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第929号
学位授与の日付	平成31年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻
学位論文題目	Mechanical and chemical durability of the glass fiber reinforced polypropylene injection molded parts (ガラス繊維強化ポリプロピレン射出成型品の力学および化学的耐久性)
審査委員	(主査)教授 山根秀樹 教授 小原仁実 教授 櫻井伸一

## 論文内容の要旨

ガラス短繊維強化ポリプロピレン複合材料 (GFPP) は、過酷な環境での長期的なサービスが必要とされる様々な用途でますます使用されるようになってきている。このように、長期または重要なアプリケーションで GFPP 製品を使用するためには、大変形下での破壊メカニズムおよび化学的耐久性のより完全な理解が必要である。本研究は GFPP 射出成型品の機械的および化学的耐久性を調査することを目的としており、(GFPP) を射出成型法によりダンベル型試料とし、その大変形に対する応答、さらには長期間日光にさらすことによる化学的、熱的、力学的変化および高次構造の変化を追跡し、力学および化学的耐久性を評価した。

まず、第一章のイントロダクションでは、研究の背景、意義、アプローチ、理論の展開について説明した。

第二章では、射出成形されたポリプロピレン (PP) と GFPP の曲げ挙動の荷重速度と温度依存性について実験的に調べた。PP と GFPP の静的曲げ挙動は荷重速度と温度に著しく依存する。荷重速度の上昇に伴う静的曲げ挙動の変化は、温度低下に伴う変化と同等であった。そこで、PP と GFPP 試料の動的粘弾性を種々の温度で測定し、それらの貯蔵弾性率の周波数依存性から時間・温度換算則によりマスターカーブを構築した。その際得られた各温度に対するシフトファクターを静的曲げ弾性率の荷重速度依存性にも適用し、マスターカーブを得たところ、PP では曲げ弾性率の荷重速度依存性は大きい、PPGF では依存性は比較的小さいことが分かった。また、ガラス繊維強化材およびその界面は低温度でのポリプロピレンの機械的性質に重要な役割を果たすが、 $T_g$  以上の温度ではほとんど影響を及ぼさないこともわかった。なお、シフトファクターの温度依存性から活性化エネルギーを算出した結果、PP の  $T_g$  以上の温度では PP と PPGF の活性化エネルギーはほぼ一致するが、それ以下の温度では大きく異なることも明らかとなった。

第三章では、GFPP に及ぼす屋外暴露の影響、すなわち対候性について検討した。実験は非常に苛酷な気候で知られる中国のウルムチ地方で行った。まず、GFPP 複合材料の機械的性質に及ぼす屋外暴露の影響を引張試験、曲げ試験、および衝撃試験によって調べた。さらに、自然風化

環境下での劣化挙動を明らかにするために、示差走査熱量測定 (DSC)、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)、および走査型電子顕微鏡 (SEM) 測定を行い、屋外暴露によるモルホロジー、化学構造、および熱的性質の変化について分析した。屋外暴露によるポリプロピレン成分の分解は、カーボンブラックと UV 吸収剤を添加していない GFPP である PG6N1 の性質に大きな影響を与え、6 カ月以上の暴露により、機械的性質のみならず融点および結晶化度を著しく変化させた。また FTIR 測定の結果から、6 カ月間の光分解により分子内にカルボニル基が生成していることが確認された。このような分解は GFPP の表面で発生しただけでなく、内部マトリックスとガラス繊維界面にも進行していることもわかった。しかし、カーボンブラックと紫外線吸収剤を添加した GFPP である GWH42 は、10 か月間に渡り優れた耐候安定性を示し、種々の力学的性質、高次構造はほぼ変化を示さず、カルボニル基の生成も 10 か月後に初めて確認された。これは、カーボンブラックによる光遮蔽と紫外線吸収剤の相乗作用による安定化によるものと考えられる。

第四章の General Conclusion には、本研究により得られた結論を述べた。

### 論文審査の結果の要旨

本学位論文は、ポリプロピレン (PP) およびガラス短繊維強化ポリプロピレン複合材料 (GFPP) 射出成形品の機械的および化学的耐久性を対象としており、GFPP 試料の大変形に対する応答を動的粘弾性から時間-温度換算則を用いて予測し、さらには長期間の暴露試験による化学的変化および力学的変化を追跡することにより、力学的および化学的耐久性を評価している。

本論文に述べられている結果は、ポリプロピレン (PP) のような単一材料のみならず、ガラス短繊維強化ポリプロピレン複合材料 (GFPP) のような、複合系の力学的性質に対しても時間-温度換算則が適用でき、種々の温度で測定した動的粘弾性の周波数依存性からのマスターカーブ構築で得られたシフトファクターを静的曲げ試験の荷重速度依存性に適用し、広い負荷速度範囲の静的曲げ挙動が予測可能であることを示した。また一方、GFPP 射出成形品を過酷な条件での長期にわたる暴露試験を行い、試料に添加されたカーボンブラックおよび紫外線吸収剤の影響を力学的性質、熱的性質、高次構造および化学構造の変化から明らかにしている。これらの結果は、学術的、工業的価値のみならず材料の耐久性評価の面からも極めて価値が高い。

以上の結果により、本論文の内容は十分な新規性と独創性ならびに高い学術的および工業的な価値があると認められた。

なお、本論文の内容は、申請者を筆頭著者とする論文にまとめられ、レフェリーシステムの確立している学会誌に 2 報発表されている。

1. Lichao Yu, Xiaofei Yan, Gabriel Fortin, "Effects of weathering aging on mechanical and thermal properties of injection molded glass fiber reinforced polypropylene composites", *Journal of Polymer Research*, **25**, 247-257 (2018)
2. Lichao Yu, Yan Ma, "Loading rate and temperature dependence of flexural behavior in injection molded glass fiber reinforced polypropylene composites", *Composite Part B* **161**, 285-299 (2018)