

Title	非相溶高分子間における低分子化合物の相間移動
Author(s)	NAWAPHORN, KUHAKONGKIAT
Citation	
Issue Date	2016-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/13807">http://hdl.handle.net/10119/13807</a>
Rights	
Description	Supervisor:山口 政之, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	NAWAPHORN KUHAKONGKIAT		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 408 号		
学位授与年月日	平成 28 年 9 月 23 日		
論文題目	Interphase Transfer of Low-Molecular-Weight Compound between Immiscible Polymer Pairs (非相溶高分子間における低分子化合物の相間移動)		
論文審査委員	主査	山口 政之	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		篠原 健一	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		濱田 勉	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		松村 和明	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		前田 修一	山口大学大学研究推進機構 教授

## 論文の内容の要旨

Blending of at least two different polymers is a general method to provide required properties of a final product. In general, the addition of a low-molecular-weight compound as a third component is often carried out in industries to enhance the performance, such as curative agents, stabilizer, and plasticizer. The distribution of these third components in a blend has to be seriously considered because it decides the quality of a product. The miscibility mismatch between a third component with each polymer can sometimes lead to an uneven distribution. This phenomenon occurs with the migration of a third component from one polymer phase to another acrossing the boundary of phases, i.e., interphase transfer, which has been reported by several researchers. Nevertheless, less attention has been paid on the effect of the temperature on the transfer phenomenon.

Here, the temperature dependence of the distribution state of a third component in immiscible blends is focused, which has not been performed at the best of my knowledge. Since the amount of a liquid compound as a third component can change with ambient temperature, it is possible to control the glass transition temperature  $T_g$  of each phase in a blend.

The interphase transfer of di-2-ethylhexyl adipate (DOA) plasticizer between amorphous polyolefins of ethylene-propylene copolymer (EPR) and poly(isobutylene) (PIB) is reported using laminated sheets. The difference in the temperature dependence in the interaction parameter between DOA with each polymer is found to be a strong driving force for the transfer. The obtained results show that more DOA stayed in the EPR phase at low temperature, i.e., at  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  of annealing. In other words, some amounts of DOA transfer from PIB phase to more favorable EPR phase when the annealing performs at  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Since the DOA amount in each sheet is determined by the ambient temperature, the change of  $T_g$  in each sheet could also be changed. The peak temperature of the dynamic tensile loss modulus, defined as  $T_g$ , of EPR

is found to be located at lower while PIB shows higher  $T_g$ , owing to the uneven distribution of DOA. Moreover, the opposite transfer direction is observed when the annealing treatment is performed at 40 °C; some amounts of DOA migrate from EPR to PIB.

Besides the plasticizer, uneven distribution of a coumarone-indene copolymer with low-molecular-weight, which is in a liquid state at room temperature, is studied as a third component. In this study, natural rubber (NR) and PIB are selected for an immiscible pair. After separation, it is found that more tackifier locates in PIB at -20 °C annealing, whereas the tackifier migrates to the NR phase at 40 °C. Because of the transfer, NR shows a lower  $T_g$  after annealing at -20 °C and a higher  $T_g$  when annealing was performed at 40 °C. The endothermic peak from DSC measurement at around 0 °C demonstrates that the crystallization of NR is responsible for the transfer phenomenon at low temperature.

Considering that most tires are composed of at least two rubbers with one or more liquid compounds, the concept of this research can be applicable to produce “all-season tire”.

Furthermore, the interphase transfer phenomenon is highlight to be applied for controlling the temperature dependence of the transparency, i.e., thermochromic property, of an immiscible polymer pair composed of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and poly(vinyl butyral) (PVB). It is indicated that the refractive index of each separated sheet is greatly affected by the ambient temperature owing to the DOA transfer phenomenon. At high temperature, the DOA migration from PVB to EVA is accelerated, in which the refractive index of EVA is lower than that of PIB. On the contrary, a large amount of DOA is preferably resided in PVB at low temperature.

**Keywords:** interphase transfer, immiscible polymer blend, uneven distribution, plasticizer, tackifier

## 論文審査の結果の要旨

非相溶な異種高分子間を低分子化合物が移動する現象について研究した論文である。

エチレン・プロピレンゴム (EPR) とポリイソブチレンゴム (PIB) は非相溶な高分子対として知られている。本研究では、それぞれのポリマーにガラス転移温度を低下させる低分子液体(可塑剤)を等量混合し、積層した際に生じる可塑剤の移動現象とその温度依存性について調べている。実験の結果、-20°Cの低温では、可塑剤は PIB から EPR に移動し、40°Cでは EPR から PIB へ移動することが判明した。すなわち、可塑剤は異なる高分子間を移動し環境温度に応じた分配状態に至る。移動現象は可塑剤と各高分子との相溶性を決定づける相互作用パラメータの大小関係によって生じる。また、その相互作用パラメータには温度依存性があるため環境温度によって分配状態が異なる。本研究では相互作用パラメータの温度依存性を実験的に求めてこれらを確認している。EPR と PIB のブレンドはタイヤのサイドウォールなどで使用されている。これらのブレンドに本現象を応用し連続相が EPR となるブレンドを調製すると、低温では連続相中の可塑剤が多く柔軟性に優れた材料となり、高温では弾性率が高くなる理想的なゴム材料とな

る。全季節対応型のタイヤへの応用が期待される。

さらに、温度によって相互作用パラメータが変化する現象を利用すると、サーモクロミックな材料を設計することも可能になる。エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）とポリビニルブチラール（PVB）は同じ程度の屈折率を示す非相溶な高分子対である。このブレンドは相分離構造を示すものの、屈折率差がほとんど存在しないために光散乱が生じずに透明である。また、このブレンドに屈折率が低いアジピン酸ジオクチルという低分子可塑剤を添加した場合、室温では各相に等しい量が存在するため屈折率差は生じずに優れた透明性を示す。しかしながら、温度が高くなると一方の相に偏在する。その結果、相間に屈折率差が生じて光散乱により不透明な材料になる。EVA と PVB は合わせガラスの中間膜として使用されている材料である。本現象を利用することにより、高温下で日光を遮断する窓ガラスの設計が可能になる。

以上、本論文は、低分子化合物が相分離ブレンド中で生じる偏在現象と可逆的な相間移動現象を理解するとともにその応用を提案した内容であり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。