

Title	ポリカーボネートを用いた新規相溶性ポリマーブレンドの創 発と温度勾配による高機能化
Author(s)	長谷川, 弘侑
Citation	
Issue Date	2026-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="https://hdl.handle.net/10119/20609">https://hdl.handle.net/10119/20609</a>
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	長谷川 弘侑		
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 639 号		
学位授与年月日	令和 8 年 3 月 25 日		
論文題目	ポリカーボネートを用いた新規相溶性ポリマーブレンドの創発と 温度勾配による高機能化		
論文審査委員	山口 政之	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	松見 紀佳	同	教授
	上田 純平	同	准教授
	桶藪 興資	同	准教授
	井上 正志	大阪大学	教授

## 論文の内容の要旨

This study aimed to develop miscible polymer blends based on polycarbonate (PC) that achieve both optical transparency and mechanical robustness, while also establishing new methods for functional control. To this end, three integrated approaches were investigated: (1) miscibility and property control in PC/copolyester (CPE) blends, (2) formation of concentration-gradient structures in PC/polymethyl methacrylate (PMMA) blends driven by temperature gradients, and (3) the elucidation of the governing factors that suppress the formation of concentration-gradient structures using the CPE/PC system.

**Chapter 2** The thermal, mechanical, and viscoelastic properties of transparent PC/CPE blend films were analyzed in detail. The PC/CPE system exhibited miscibility across the entire composition range, yielding transparent films without light scattering due to phase separation. The glass transition temperature ( $T_g$ ) followed the Fox equation. Increasing CPE content reduced Young's modulus and yield stress while increasing elongation at break, a trend attributed to the decrease in the entanglement molecular weight ( $M_e$ ) caused by CPE. The reduction in  $M_e$  facilitated stress dissipation, resulting in enhanced toughness. These findings demonstrate that simple melt blending without chemical reaction produces transparent, highly ductile glassy polymer blends. Moreover, because  $T_g$ , melt viscosity, and modulus can be tuned by blend ratio, the system offers high applicability to various molding processes such as injection and stretching.

**Chapter 3** Miscible PC/PMMA blends were investigated to characterize molecular-weight-dependent segregation under temperature gradients. After confirming miscibility via a single glass transition, ATR-IR analysis showed that the low-molecular-weight component (PMMA-L or PC-L) consistently migrated toward the high-temperature side. This behavior was driven by the higher free-volume requirements of shorter chains. The resulting stable concentration-gradient structure was determined by the temperature difference, independent of sample thickness. Furthermore, surface enrichment of PMMA-L enhanced Martens hardness, offering a novel surface-modification technique. These findings demonstrate that temperature gradients can induce stable gradient structures without phase separation, providing a new strategy for controlling surface and optical properties in transparent miscible blends.

**Chapter 4** The segregation of miscible CPE/PC blends under temperature gradients was evaluated to identify factors inhibiting concentration-gradient formation. While viscoelastic and DSC analyses confirmed miscibility, no distinct gradient structure formed in the melt. Given the high blend fluidity, kinetic limitations were ruled out as the primary cause. Instead, the lack of segregation arises from strong thermodynamic interactions between components.

High-temperature ATR-IR confirmed specific interactions between CPE and PC carbonyl groups. These attractive forces thermodynamically stabilize the uniform state, effectively offsetting the flux driven by free-volume differences and suppressing gradient formation. This study clarifies that such specific molecular interactions act as a critical governing factor that can override thermal driving forces in structural control processes.

**Chapter 5** This chapter provides a general summary.

**Key words** Polycarbonate, Polymer blend, Miscibility, Segregation, Viscoelasticity

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、工業部品に幅広く使用されているビスフェノール A ポリカーボネート (PC) を用いた新規な相溶性ポリマーブレンドの創製と、温度勾配を利用した機能制御手法の確立を目的とした研究に関する内容である。具体的には、PC と市販のコポリエステルから構成されるポリマーブレンドの物性制御に関する研究と、PC とポリメタクリル酸メチル (PMMA) から構成される相溶性ブレンドが、温度勾配下で形成する構造に関する研究から構成されている。

ジオール成分が 1, 4-シクロヘキサジメタノールと 2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールであり、酸成分がテレフタル酸から構成される非晶性のコポリエステル (CPE) が最近市販され、工業的に広く利用され始めている。この CPE と PC があらゆるブレンド比率で熱力学的に相溶性を示すことを初めて明らかにした。ブレンドは高い透明性を示す材料となり、さらに、ガラス転移温度や力学特性などがブレンド比率に応じて変化する。そのため、目的の用途に応じた細かい材料設計を容易に実施することが可能である。また、PC、CPE のいずれも破壊靱性に優れることから、工業的な利用価値の高い透明性材料の設計手法となる。

PC と相溶性を示すポリマーとして、分子量が十分に低いポリメタクリル酸メチル (PMMA) が挙げられる。本研究ではこの相溶系ブレンドにも着目し、温度勾配下での構造形成に関して調査している。なお、用いたブレンド試料は幅広い温度域で相溶性を示すことを確認している。実験の結果、温度勾配に晒すことで、低分子量成分である PMMA は高温側に偏析し、PC は低温側でその濃度が高くなることを明らかにした。相分離は生じないために透明性は低下しない。また、PMMA が多く存在する表面では、PMMA の特徴である高い表面硬度が観測される。温度勾配の大きさや、偏析に要する時間などを詳細に検討し、偏析状態は温度差によって決定し、平衡状態が存在することなどを明らかにしている。さらに、偏析方向が化学種ではなく分子量に依存することから、その駆動力を鎖末端の濃度によって決まる自由体積分率 (高温側では高い自由体積分率が必要である) と考えて説明しており、学術的に重要な知見を提供している。

以上のように、本論文は PC を一成分とする相溶性ポリマーブレンドを用いた構造制御に関する内容であり、いずれも独創的な研究として位置づけられる。また、学術的意義のみならず、工業的な利用価値の高い内容である。よって、本論文は、博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。