

論文内容要旨（和文）

平成19年度入学 博士後期課程

専攻名 物質生産工学

氏 名 高 村 真 澄



論 文 題 目 Effect of hydrogen abstraction ability of peroxide on the processabilities of peroxide-induced slightly crosslinked poly(L-lactide))
(過酸化物の水素引抜能力が微架橋ポリ(L-乳酸)の成形性に及ぼす影響)

ポリ(L-乳酸) (PLLA) は、生分解性を有し原料モノマーが非石油資源であることから、最も注目されている熱可塑性プラスチックであり、高い剛性を有するため汎用プラスチックを代替できる可能性を秘めている。しかしながら、熔融粘度と結晶化速度が低いことによる成形上の制約があり、汎用プラスチックの代替が進んでいない。

熔融粘度の改善は、PLLAに分岐構造を導入する必要がある、化学的架橋法、電子線架橋法、過酸化物架橋法等様々な手法が検討されている。一方結晶化速度の向上は、無機又は有機系の結晶核剤を添加する方法が検討されている。通常これら二つの問題点を解決するには別々の方法が必要であるが、PLLAに分岐構造を導入する方法はこれらの解決を両立できる唯一のものである。

PLLAに分岐構造を導入する方法の中で、過酸化物架橋法はPLLAに少量(1重量%以下)の過酸化物を混合し、それを押出機等の熔融混練機に投入するだけで熱可塑性微架橋 PLLA が得られるという簡便な方法(リアクティブプロセッシング)であるため、工業的に広く用いられている。過酸化物には様々な構造の化合物が存在し、ポリエチレンやポリプロピレンの架橋への適用が数多く報告されているが、PLLA架橋挙動については報告例が少ない。

また特定の過酸化物で架橋したPLLAの熔融特性、成形加工性あるいは結晶性への影響を調べた報告もあるが、過酸化物の種類についてこれらを系統的に調べた報告はない。

本研究では、過酸化物を用いたPLLAのリアクティブプロセッシングにおいて、過酸化物の種類と得られる微架橋PLLA (χ -PLLA) の架橋挙動と構造を調べ、その構造が成形性(レオロジー、結晶性)に与える関係を調べた。

最初に、過酸化物を分解速度別に2つのクラス(クラス1:速い分解速度、クラス2:遅い分解速度)に分類し、クラス毎に比較した。架橋挙動については、過酸化物の分解で生成するラジカルの水素引抜能力と過酸化物寿命という指標で容易に理解できることがわかった。クラス2の過酸化物を用いた場合、 χ -PLLAの重量平均分子量(M_w)は過酸化物の総水素引抜能力に伴って、増加することがわかった。一方クラス1の寿命の短い過酸化物を用いた場合、クラス2と比較して総水素引抜能力が低いにもかかわらず、 χ -PLLAの M_w とゲル分率は高いことがわかった。これらの結果から、過酸化物の水素引抜能力と寿命は、PLLA架橋効率のよい指標となることがわかった。

次に、これら2つの指標と χ -PLLA分子構造やレオロジー特性との関係を明らかにするために、比較的水素引抜能力の高い4種類の過酸化物(ジベンゾイルペルオキシド:BPO, *OO*-(*t*-ブチル)*O*-(2-

エチルヘキシル)ペルオキシカーボネート：TBEC, *t*-ブチルペルオキシベンゾエート：TBPB, ジクミルペルオキシド：DCP)を選定し、 χ -PLLAの分岐構造を多角度レーザー光散乱検出器付サイズ排除クロマトグラフィー (SEC-MALS) とレオロジー測定 (溶融線形粘度, 一軸伸長粘度) により調べた。まずクラス2に属する長い寿命を有する過酸化物 (TBEC, TBPB, DCP) を200℃で押出した χ -PLLAは、過酸化物の水素引抜能力とPLLA分子に対するラジカルモル数とをかけた値に従って、 χ -PLLA中の高分子量の長鎖分岐PLLA (LCB-PLLA) 濃度が増加することが明らかとなった。一方クラス1に属する短い寿命を有する過酸化物 (BPO) を200℃で押出した χ -PLLAおよび中程度の寿命を有する過酸化物 (TBEC) を異なる温度 (200~230℃) で押出した χ -PLLAは、過酸化物の寿命に従ってLCB-PLLA濃度が増加することが明らかとなった。またゼロせん断粘度と M_w の関係から、LCB-PLLAの構造は低密度ポリエチレンと同様の樹形構造を示すと思われる。一軸伸長粘度の測定結果から、全ての χ -PLLAは歪み硬化性を示し、非線形歪み領域で成形する紡糸・発泡・ブロー成形に適したレオロジーを示すことがわかった。

最後に、 χ -PLLAの構造と融液からの結晶化挙動との関係を調べるために、上記4種類の過酸化物を用いた χ -PLLAの降温DSCおよび等温DSC測定を行った。降温DSCの結果から、クラス2に属する長い寿命を有する過酸化物 (TBEC, TBPB, DCP) を200℃で押出した χ -PLLAは、分岐度が高くなるにつれてAvrami結晶化ピーク温度が高くなることがわかった。一方等温DSCの結果から、 χ -PLLA中のLCB-PLLA濃度に従って結晶化速度定数が増加することがわかった。これは、Hoffman-Lauritzen解析結果から、不均一核生成の表面自由エネルギーが低いことによるものであり、LCB-PLLAが結晶核剤として働いている証拠であることがわかった。

論文内容要旨 (英文)

平成19年度入学 博士後期課程

専攻名 物質生産工学

氏 名 高 村 真 澄



論 文 題 目 Effect of hydrogen abstraction ability of peroxide on the processabilities of peroxide-induced slightly crosslinked poly(L-lactide)

Reactive extrusion of poly(L-lactide) (PLLA) was carried out in the presence of a small amount of various peroxides. Crosslinking behavior, molecular architecture and crystallization behavior of resulting slightly crosslinked PLLA (χ -PLLA) were investigated. Peroxides were classified into two classes according to their decomposition rates (Class 1: fast, Class 2: slow) and comparison were performed within each class. Crosslinking behavior was readily understood in terms of hydrogen abstraction ability of radicals derived from peroxide decomposition and lifetime of peroxides. In the case of Class 2, the weight-averaged molecular weight (M_w) of χ -PLLA increased with overall hydrogen abstraction ability. In Class 1 with short lifetime, M_w and gel fraction were higher than Class 2 despite Class 1's slower hydrogen abstraction ability. These results indicate that hydrogen abstraction ability and lifetime of peroxide seem to be good indices for the crosslinked efficiency.

To clarify the relationship between these two indices and molecular architecture, four peroxides (dibenzoyl peroxide: BPO, *OO*-(*t*-butyl)*O*-(2-ethylhexyl) peroxy carbonate: TBEC, *t*-butyl peroxy benzoate: TBPB and dicumyl peroxide: DCP) were selected. And molecular architecture of χ -PLLA were characterized by both size exclusion chromatography equipped with multiangle laser light scattering (SEC-MALS) and rheological measurements. As for χ -PLLA induced by TBEC, TBPB and DCP at 200°C in Class 2, it is clear that the content of long-chain branched PLLA (LCB-PLLA) with a high M_w increases with increasing the overall hydrogen abstraction ability times the mole ratio of radical number per PLLA precursor molecule. On the other hand, as for χ -PLLA induced by BPO at 200°C and TBEC at different extrusion temperature in Class 1, it is assumed that the content of LCB-PLLA with a high M_w increases with peroxide lifetime. From the result of M_w -zero shear viscosity relationship, the molecular architecture for LCB-PLLA seems to be a tree-like as well as low density polyethylene.

Furthermore, in the case of crystallization behavior from the melt, the Avrami crystallization rate constant of χ -PLLA increases as an increase LCB-PLLA content and its degree of branches. This implies that LCB-PLLA acts as a nucleating agent.