

論文内容要旨(和文)

氏名 梅中 一博



論文題目 ポリ乳酸のレオロジー、結晶化挙動に関する研究
～ポリマーブレンド、結晶核剤、流動誘起結晶化の影響～

ポリ乳酸 (L 体、PLLA) はバイオマス由来プラスチックの中でも植物由来であること、生分解性を有することから早期から注目されてきた。PLLA は植物由来の生分解性プラスチックの中でも生体適合性、優れた機械的性質、光沢や透明性といった物理的性質、耐水・耐油性のような化学的性質といった特性を持っていることから、縫合糸、移植器具のような医療器具、食料品のパッケージなど幅広く使用されている。さらに PLLA の長所は機械的強度が汎用プラスチックと比べても遜色ないことから、PS、ABS などのような硬質プラスチック樹脂代替を目指して用途開発されてきた。

PLLA の用途展開の上で障害となる欠点がある。一つは PLLA の熔融張力が低いため、ブロー成形やフィルム成形時に成形不良が起こり、成形加工性が低いことである。もう一つは結晶化速度が遅いことである。この結晶化速度改善のために結晶の核となる造核剤添加が行われている。これまでに PLLA の造核剤として様々な化合物が評価されてきた。

本研究では、上記の PLLA のさらなる用途展開を図るため、その欠点である熔融張力の向上、結晶化速度の向上を目的に、PLLA のポリマーブレンド、ネットワーク構造を形成する造核剤がレオロジー特性に与える影響、及びせん断流動場における結晶化挙動に関する検討を行った。

PLLA とポリブチレンサクシネート乳酸 (PBSL) とのポリマーブレンドは微細な海島構造を形成することが報告されている。しかし、そのレオロジーに及ぼす影響メカニズム解明に関する研究は十分ではない。また、PLLA の結晶化挙動に及ぼす流動の影響に関しては、様々な報告がされているが、形態論からのアプローチや、微細構造解析による結晶学的なアプローチが多く、レオロジー的手法を用いた流動誘起結晶化の報告は少ない。さらに、ネットワーク構造を形成する造核剤は流動によって構造破壊することが報告されている。この構造破壊が結晶化挙動に及ぼす影響に焦点を当て研究を進めた。

本論文は 5 章で構成されている。各章の内容を以下に示す。

第 1 章では植物由来プラスチック PLLA の開発状況、問題点、及びその解決手段に関する代表的な研究を述べ、本研究の着想と目的について記述した。

第 2 章では、生分解性樹脂である PBSL とのポリマーブレンドにおいて結晶性とそのレオロジーを測定し、結晶性 PLA と非晶 PLA との違いによりレオロジー挙動が改善されることを示しており、これによって加工性の向上が期待される。

第3章では PLLA の有機核剤とされる Octamethylenedicarboxylic dibenzoylhydrazide (OMBH) と PLLA を溶融混練し、レオロジーとそのモルフォロジーについて検討した。その結果、OMBH と PLLA の融点 (210°C) 以上で両者を混練すると、OMBH は PLLA 溶融体に溶解する。そのブレンド物を冷却すると、OMBH は析出してネットワーク状の構造を形成する。OMBH のネットワーク構造は PLLA/OMBH の G' を上昇させることから、溶融張力の向上が期待できる

第4章では PLLA/OMBH に定常せん断履歴を与えて、流動誘起結晶化挙動について検討した。PLLA/OMBH に $1/\tau_d$ 以下のせん断速度を印加するとトランスクリスタルを形成し、 $1/\tau_d$ 以上のせん断速度を印加すると OMBH の構造が破壊されて小さくなり、それを核にした球晶を形成する。これらにより結晶化速度の向上が期待できる。

第5章では、総括としての各章のまとめを記述した。

論文内容要旨 (英文)

氏名 梅中 一博



論文題目 Studies on rheology and crystallization behavior of poly(lactic acid)

~Effects of polymer blends, crystalline nucleating agents, and flow induced crystallization~

Poly(l-lactide-block-acrylic acid) (PLLA) has been attracting attention from the early stage because it is eco-friendly biomass plastics and has biodegradability. Among biodegradable plastics derived from plants, PLLA has characteristics such as biocompatibility, excellent mechanical properties, physical properties such as gloss and transparency, and chemical properties such as water resistance and oil resistance. Therefore, so far PLLA has been widely used such as, medical instruments such as transplantation instruments, foodstuff packages. Furthermore, since the mechanical strength of PLLA is comparable to that of general purpose plastics, PLLA has been developed for the purpose of substituting hard plastic substitutes such as PS and ABS. There is a disadvantage which becomes an obstacle in the application development of PLLA. One is that molding failure is caused by blow molding or film forming due to low melt tension of PLLA, and molding processability is low. Another issues is low heat resistance due to the slow crystallization rate. In order to improve the crystallization rate, nucleating agents which are nuclei of crystals are added. Various compounds have been evaluated as nucleating agents for PLLA.

The purpose of this study is to improve the physical properties and processability such as film blowing of PLLA from the viewpoint of the melt rheology and the crystallization under quiescent state and shear flow.

Chapter 1 provides the background of this study by referring previous important reports: research and development trends of biomass plastics concerning the issues on the physical properties, processabilities, and the cost.

Chapter 2 the effect of the blend of PBSL, which is also biomass plastic, on the

melt rheology and crystallization behaviors of PLLA is described. It was found that the effect of PBSL blend on the rheological behavior of PLA depended on the type of PLA, semi-crystalline or amorphous PLAs.

Chapter 3 provides the effect of the nucleation agent of OMBH on the rheology. An addition of PMBH above 1 wt% showed an abrupt increase of G' of PLLA at around 160 °C, while OMBH was miscible at kneaded temperature of 210 °C. The rheological behavior indicates that OMBH forms three-dimensional network structure on PLLA. However, the enhanced G' was decreased under shear flow due to the collapse of the fibrillar structure.

Chapter 4 addresses the effect of shear flow on the crystallization of PLLA/OMBH. The increase of G' at crystallization temperature under shear flow assumed to be equivalent to time evolution due to flow-induced crystallization. The half-crystallization time of PLLA/OMBH was much shorter than that of PLLA. However, the effect of shear flow on the crystallization of PLLA and PLLA/OMBH was almost comparable by evaluating dimensionless half-crystallization time. The unusual Avrami exponent with shear rate of PLLA/OMBH showed that the crystalline growth mode was changed by local inhomogeneous growth on the OMBH fibrils, depending on the structural change of fibril structure, long to short $1/\tau_a$.

Chapter 5 provides summary of the study.

学位論文の審査及び学力確認の結果の要旨

平成 30 年 8 月 8 日

理工学研究科長 殿

論文博士論文審査委員会

主査 杉本 昌隆

副査 瀧本 淳一

副査 落合 文吾

副査 Sukumaran, Sathish K.

副査



学位論文の審査及び学力確認の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	氏名 梅中 一博		
論文題目	ポリ乳酸のレオロジー、結晶化挙動に関する研究 ～ポリマーブレンド、結晶核剤、流動誘起結晶化の影響～		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 30 年 7 月 24 日～ 平成 30 年 8 月 8 日
論文公聴会	平成 30 年 8 月 8 日	場 所	グリーンマテリアル成形加工研究センター 406 会議室
学力確認結果	合格	学力確認年月日	平成 30 年 8 月 8 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

ポリ乳酸 (L 体、PLLA) は植物由来の生分解性プラスチックの中でも生体適合性、剛性、光沢や透明性といった特性を持っていることから、医療器具、食料品のパッケージなど幅広く使用されている。これまで PLLA は PS、ABS などのような硬質プラスチック代替を目指して用途開発されてきたが、熔融張力が低く、結晶化速度が遅いといった欠点が普及を妨げている。本申請者はこれら欠点の向上を目的に他のバイオマスポリマーやネットワーク構造を形成する造核剤 OMBH 添加がレオロジー特性に与える影響及び流動場における結晶化挙動に関する検討を行っている。学位論文ではその背景、目的について明確に述べられている。ポリマーブレンドにおいて、結晶性 PLA と非晶 PLA との違いによりレオロジー挙動が改善され加工性の向上が期待できることを見いだしている。また PLLA の結晶化挙動に及ぼす流動の影響に関して、これまでの結晶学的なアプローチではなくレオロジー的手法を用いて流動誘起結晶化のメカニズムを解明している。OMBH は PLLA の中でネットワーク構造を形成し、PLLA/OMBH の G' を上昇させることから、熔融張力の向上が期待できる。さらに 1/ta 以上のせん断速度を印加すると OMBH の構造が破壊されて小さくなり、それを核にした球晶を形成し、結晶化速度の向上が期待できることを見いだしている。このように本論文は PLLA のポリマーブレンド、結晶核剤、流動誘起結晶化のメカニズムを解明し、PLLA の欠点である熔融張力、結晶化速度の向上を目的としたテーマに取り組んだもので、PLLA の今後の用途展開の観点から重要な結果を含んでいる。また、本学位論文の構成は適切であり体裁が整っており、記述は論理的で各テーマに対し明確な結論が述べられている。

上記の研究成果は、論文 2 報 (うち英語論文 1 報) の掲載が決定されているとともに、国際学会においても発表がなされており、審査基準を満たしている。以上の通り本論文は学術的、工業的に価値ある知見を多く含んでおり、博士論文として十分なものと認め合格と判断した。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

学力確認の結果の要旨

本学の規定に従い、口頭により本論文とそれに関連する分野に関して学力確認を行った。本学位申請者は博士に値する基礎学力と英語力を有しており、未解決の課題に対して自らの思考により実験を計画、実行した上で学術的に考察する能力を備えており、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していることから合格と判断した。