

## 論文内容要旨 (和文)

平成14年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学専攻 材料物理工学講座

学生番号

02522201

氏名 今泉 光博



(英文の場合は、その和訳を ( ) を付して併記すること。)

論文題目

「ポリブチレンサクシネート系生分解性樹脂の高溶融張力化とその工学的応用に関する研究」

ポリブチレンサクシネート (以下、PBS と記す) やポリ乳酸 (以下、PLA と記す) に代表される脂肪族系ポリエステルは、代表的な生分解性高分子であり、近年、社会の環境への注目度が増すにつれ、いろいろな用途分野で使われはじめてきている。しかし、これらの高分子は、その歴史が浅いこともあり、その粘度式等の基礎物性値が確定されていない、加えて、溶融時の張力が低い等そのレオロジー特性には改良の余地が残っており、自由表面を有するような成形加工法には適さない。この溶融レオロジー特性を制御できれば成形加工性が大幅に向上し、上記脂肪族ポリエステル の普及速度を一層加速できるものと思われる。そこで、本論文では、PBS 系脂肪族ポリエステルに関して、長鎖分岐導入による高溶融張力化を試みた。PBS 系脂肪族ポリエステルの重合時に極少量の多官能モノマー (3 官能性以上) を共重合させることにより長鎖分岐を導入した試作高分子の構造と溶融張力に代表される溶融レオロジー特性およびこれらの工学的利用に着目して考察した。本論文は、全 7 章から構成されている。主な内容と明らかになった点を以下に示す。

第 1 章「序論」では、従来までの研究経過等を簡単にまとめ、本研究に至った背景、動機、目的を述べた。

第 2 章「PBS および PBSA の粘度式」では、今まで求められていなかった PBS および PBSA の Mark-Houwink-Sakurada の粘度式、すなわち、固有粘度と分子量との関係を SEC-LALLS-VISCO 法 (サイズ排除カマトグラフィ・低角度レーザー光散乱・粘度検出法) により明らかにした。

(10pt 2000 字程度)

第3章「PBSおよびPBSAの溶解度パラメーター」では、PBS、PBSA、PLA、PCL、PHB/PHV共重合体の生分解性高分子の溶解度パラメーターを同一測定法（濁度測定法）で求めた。その結果、曲げ弾性率や透明性などの物性が大きく異なるこれら生分解性高分子であっても、溶解度パラメーターに関しては、ほぼ同一の値を示すことを明らかにした。

第4章「長鎖分岐導入試料（PBS-BおよびPBSA-B）の調整とキャラクタリゼーション」では、長鎖分岐数を定量的に導入する2つの手法を用いて、長鎖分岐導入数の異なるPBSおよびPBSA（PBS-BおよびPBSA-B）を試作した。これらPBS-BおよびPBSA-Bの長鎖分岐導入量をNMR法、SEC-VISCO法およびSEC-MALLS法により明らかにした。

第5章「長鎖分岐導入PBS系生分解性高分子（PBS-B、PBSA-B）の溶融レオロジー挙動」では、前章で長鎖分岐導入量を変化させて試作したPBS-BおよびPBSA-Bの溶融張力、溶融スウェル値、溶融粘弾性、一軸伸長粘度等を測定し、長鎖分岐導入量とこれらの溶融レオロジー特性との関係を明らかにした。これにより、分岐点導入量を調節することによって、溶融張力や歪み硬化特性等の溶融レオロジー特性を制御できる可能性を明らかにした。

第6章「長鎖分岐を導入したPBS系生分解性高分子の各種成形加工性改良効果」では、PBS-BおよびPBSA-Bの工学的価値を明らかにするために、押出ガス発泡シート成形、押出ラミネーション成形を例として、その成形加工実験を行い、両成形加工法における成形加工性の向上を確認した。

第7章「総括」では、2～6章を総合的にとらえ、PBS系脂肪族ポリエステル各種成形加工法の改善方法の一つを明らかにした。これにより、PBS系脂肪族ポリエステルの材料設計と溶融レオロジー特性および成形加工性とを関連づけて、議論することが可能となった。

以上の知見は、工業的意義の観点からも、構造設計により溶融レオロジー制御されたPBS系脂肪族ポリエステルの今後の材料設計の重要な指針になると考えている。

(10pt 2000字程度)

## 論文内容要旨 (英文)

平成14年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学専攻 材料物理工学講座

学生番号

02522201

氏名 今泉 光博



論文題目 **Studies on High Melt Strength Poly(butylene succinate) polymers**

Aliphatic polyesters as biodegradable plastics have been studied and their commercial applications are growing progressively. Processability to be applied to conventional forming methods must be an important factor to extend the applicability of biodegradable plastics. It has been known that long chain branching contributes excellent processability of polyethylene. For aliphatic polyesters the introduction of long chain branching is expected to improve their processability.

In this thesis, the molecular structure, viscoelastic properties of melts and processability for direct extrusion gas foaming and extrusion coating method were investigated for branched poly (butylene succinate) (PBS-B) and poly (butylene succinate-co- butylene adipate) (PBSA-B) which were copolymerized with a little of multifunctional monomer. It was found that the introduction of long chain branching improved melt tension of PBS-B and PBSA-B samples. Furthermore they had long relaxation time component in the dynamic viscoelasticity and showed strain hardening in the elongational viscosity measurement, in comparison with linear PBSA (PBSA-L). These processabilities of PBS-B and PBSA-B were thereby drastically improved, e.g., we were able to obtain a foamed sheet and a coated paper with lower necking in property, while PBS-L and PBSA-L did not show such processabilities.

The thesis consists of 7 chapters, and the main contents in each chapter and new major findings are briefly written as follows:

Chapter 1 was summarized about aliphatic polyesters, melt rheological properties from previous studies. Backgrounds, motivations, and purposes of this thesis were described.

Chapter 2 and 3 dealt with the relationships between  $[\eta]$  and M.W. and solubility parameters, which were key parameters, were polymer blends, of PBS and PBSA.

Chapter 4 described about characterization of PBS-Bs and PBSA-Bs with relation to the content of multifunctional monomer were changed. For PBS-Bs and PBSA-Bs of some multifunctional monomer content broad distribution of molecular weight and relatively large number of branching per molecule were observed.

Chapter 5 dealt with the melt rheological properties (melt tension, dynamic viscoelasticity and uniaxial extensional flow behaviour) for PBS-Bs and PBSA-Bs. It was found that the introduction of long chain branching improved melt tension. Furthermore they had long relaxation time component in the dynamic viscoelasticity and showed strain hardening in the elongational viscosity measurement, in comparison with PBS-L and PBSA-L.

Chapter 6 described about processabilities of direct extrusion gas foaming and extrusion coating for PBS-Bs and PBSA-Bs. In these practical processes, great improvement in processabilities was observed with conventional equipments for polyolefines. We were able to obtain biodegradable foamed sheet products having densities from 30 to 250kg/m<sup>3</sup>, and biodegradable coated paper with lower necking in property, while the PBS-L and PBSA-L did not show such good processabilities.

Chapter 7 described an overview about new findings of this thesis to clarify the relationship among the molecular structure, rheological properties and processabilities of direct extrusion gas foaming and extrusion coating method for PBS-Bs and PBSA-Bs.

The new overview would be valuable, also from industrial point of view, as a new direction about designing new biodegradable polyesters by rheological control.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成18年 8月22日

理工学研究科長 殿

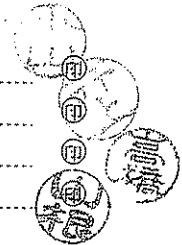
課程博士論文審査委員会

主査 小山 清人

副査 井上 隆

副査 高橋 幸司

副査 山根 秀樹



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学専攻

氏名 今泉 光博

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

「ポリブチレンサクシネート系生分解性樹脂の高溶融張力化と  
その工学的応用に関する研究」

3. 学位論文公聴会

開催日 平成18年 8月21日

場所 山形大学大学院ベンチャービジネスラボラトリー 秦ホール

4. 審査年月日

論文審査 平成18年 7月26日 ~ 平成18年 8月21日

最終試験 平成18年 8月22日 ~ 平成18年 8月22日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格

(2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

## 別紙

専攻名	物質生産工学専攻	氏名	今泉 光博
学位論文の審査結果の要旨			
<p>高分子材料を製品とするためには、熔融させた後に賦形することが不可欠であり、昨今の多様化した製品群に対処するためには、成形加工法に応じた流動特性の制御が求められている。本研究では、ポリブチレンサクシネート系高分子（以下、PBS系高分子と記す）に対して、その熔融体が管や金型などによって拘束されない自由表面流れ下での流動特性、いわゆる伸長流動特性の制御に着目している。</p> <p>本学位申請者は高分子の主鎖中に長鎖分岐を適量導入することによる伸長粘度のひずみ硬化特性の制御に着目している。以下に本論文の具体的な内容について示す。</p> <p>第1章では、高分子熔融体のレオロジーに関する研究状況を示し、本研究の位置づけ及び目的を明確、簡潔に記載している。</p> <p>第2章及び第3章では、新規高分子であるがために測定されていなかったPBS系高分子のMark-Houwink-Sakuradaの粘度式と各種生分解性高分子との比較で溶解度パラメーターを求めている。</p> <p>第4章では、長鎖分岐数を定量的に導入する手法を用いて、長鎖分岐導入数の異なる一連のPBS系高分子を試作した。これら長鎖分岐導入PBS系高分子の分岐導入量をNMR法、SEC-VISCO法およびSEC-MALLS法により求めている。</p> <p>第5章では、前章で長鎖分岐導入量を変化させて試作した一連の高分子の熔融スウェル値、熔融粘弾性、一軸伸長粘度等を測定し、長鎖分岐導入量と熔融レオロジー特性との関係を明らかにした。これにより、分岐点導入量を調節することによって、熔融レオロジー特性を制御できる可能性を明らかにした。</p> <p>第6章では、長鎖分岐を導入したPBS系生分解性高分子の各種成形加工性改良効果を明らかにするために、押出ガス発泡シート成形と押出ラミネーション成形を例として、その成形加工実験を行い、両成形加工法での成形加工性の向上を確認している。</p> <p>第7章では、2～6章を総合的にとらえ、PBS系高分子の各種成形加工法における成形性改善方法の一つを明らかにした。これにより、PBS系高分子の材料設計と熔融レオロジー特性および成形加工性とを関連づけて、議論することが可能となった。</p> <p>以上の知見から、本論文は新規生分解性高分子に対してひずみ硬化特性の効率的な導入手法と制御方法を提案し体系化している。さらに、工業的レベルにおいても、この体系化した知見が今後さらに新規高分子の設計にも指針となる。</p> <p>尚、本研究の成果は本人が国際学会において2回の研究発表を行っており、学術雑誌へ3報掲載されている。以上を総合的に判断して、審査委員一同は本学の規定に従い、本論文が学位論文の価値を有し、合格であると判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本学の規定に従い、最終試験を本論文及びそれに関連する分野に対して口頭により行った。本学位申請者は基礎的学力を有し、さらに未解決の研究課題についても独自の視点から実験計画を立案し、考察する問題解決力、洞察力を有すると審査委員一同が認めた。これより博士（工学）の学位授与に関する最終試験に合格であると判定した。</p>			