

## 論文内容要旨 (和文)

平成30年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 Wattanachai Prasong



論文題目 Study on 3D Printability and Engineering Properties of Biodegradable Polymer Blends and Composites

(生分解性ポリマーブレンドおよび複合材料の3Dプリント性および工学的特性に関する研究)

FDM (Fused Deposition Modeling) 法は、FDM 3Dプリントと呼ばれる三次元製品を製造する積層造形法の一つである。FDM方式の3Dプリントでは、溶融した熱可塑性フィラメントを押し出し、造形テーブルに積層していく。しかし、積層されたフィラメントの配向性や急速な固化により、異方性や層間接着性が低下するという課題がある。これらの欠点は、3Dプリント製品の材料や成形条件を改善し、機械的特性や印刷性を向上させることで解決できると考えられる。近年の環境意識の高まりから、生分解性樹脂を3Dプリントへ適用することが求められている。しかし、生分解性樹脂であるポリ乳酸 (PLA) は、強度は高いが、破断伸度が低く、耐熱性も低いため、用途が限られていた。一方で、ポリ (ブチレンアジペート-コテレフタレート) (PBAT)、ポリ (ブチレンサクシネート) (PBS) は柔軟性のある樹脂であり、PLAとブレンドすることで延性と靱性を向上させることが可能である。しかしながら、その柔軟性は不安定な印刷性として影響を及ぼす。

本論文では、FDM 3Dプリントが可能な生分解性材料の開発について報告する。生分解性樹脂であるPLAをベースとして、PBAT、PBS、ナノタルクを複合化し、3Dプリント性を向上させた。さらに、生分解性PLAブレンドおよび複合材のFDM 3Dプリントにおいて、優れた機械的性能と印刷性を実現するために、材料の含有量と加工条件を最適化した。また、生分解性ポリマーブレンドおよび複合材の3Dプリントにおける異方性や層間接着性の改善について、第一章から第五章で論文を構成した。その内容について以下に述べる。

第一章では、3Dプリントプロセスの課題や熱可塑性材料と生分解性材料、目的、理論について説明し、本研究を実施する上での背景とした。

第二章では、PLA/PBAT/ナノタルクブレンドおよび複合材を用いたFDM 3Dプリントの特性および印刷性に与えるPBATおよびナノタルクの影響について評価した。PBATとナノタルクの含有量が3Dプリント製品の特性に及ぼす影響を、モルフォロジー観察、レオロジー挙動、熱特性、機械的特性、表面粗さによって明らかにした。ナノタルクを配合することで、PLA/PBATブレンドのモルフォロジーが改善され、結晶化温度、粘度が向上し、複合材の体積膨張係数が減少した。PLA/PBATブレンドおよび複合材は、PBAT含有量が10~30 wt%、ナノタルクが10 wt%までは、柔軟性と印刷性の両方に優れていることがわかった。PLA/PBAT/ナノタルク複合体の破断伸度は、PBATを30 wt%、ナノタルクを1 wt%添加することで最大410%まで向上したが、引張強度は低下した。興味深いことに、この複合材フィラメントは、支持材料なしでオーバーハンゲテストの際に75°までの角度で印刷することが可能であった。

第三章では、PLA/PBAT/PBS/ナノタルクを用いた生分解性樹脂三元ブレンド複合材料からなる3Dプリント用

フィラメントを、PLA 70 wt%、PBATおよびPBS 30 wt%、ナノタルク 10 wt%の比率で作製し、検討を行った。PBSが三元ブレンド複合材の異方性特性、層間接着性、寸法精度に及ぼす影響を調査し、三元ブレンド複合材の剪断粘性挙動、モルフォロジー、結晶性を評価した。その結果、PBSが三元ブレンド複合材を用いた3Dプリント製品の結晶化度を高め、機械的特性、耐熱性、異方性を向上させることがわかった。PBATの存在により、三元ブレンド複合材の柔軟性が得られた。さらに、PLA/PBAT/PBS/ナノタルクの三元ブレンドのコアシェル構造が体積収縮率の低減に影響を与え、生分解性三元ブレンド複合材料の3Dプリントにおいて良好な表面粗さと寸法精度が得られることを明らかにした。

第四章では、FDM 3DプリントにおけるPLAと複合材の層間接着に及ぼす周囲温度と印刷条件の影響について検討した。FDM 3Dプリント製品の最適な層間接着性を、熱特性、モルフォロジー、破壊靱性から明らかにした。印刷中における試料の前積層の温度は、周囲温度と共に上昇し、冷却ファンを有効化すると低下した。前積層の温度が上昇すると、積層した層間において分子鎖の絡み合い促進され、層間接着性が改善されることで、破壊靱性が向上することがわかった。しかし、サンプル全体の温度や周囲の温度がPLAのガラス転移温度よりも高くなると、印刷層の安定性が低下し、3Dプリント製品における外観の悪化や、寸法精度の低下につながることをわかった。したがって、熱可塑性プラスチックの層間接着性と寸法安定性の最適化は、印刷時の周囲温度制御によって改善されることを明らかにした。また、PLAフィラメントの結晶性を向上させることで、溶融フィラメントの安定性が向上し、高い環境温度における印刷中の目詰まりを防止できることが示唆された。

## 第五章

本論文の成果についてまとめた。

以上

## 論文内容要旨 (英文)

平成30年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 Wattanachai Prasong



論文題目 Study on 3D Printability and Engineering Properties of Biodegradable Polymer Blends and Composites

Fused deposition modeling (FDM) method is one of the additive manufacturing that fabricated three dimensional products known as FDM 3D printing. The FDM 3D printing extruded melted thermoplastic filaments that laminated layer by layer on a building plate. The laminated layers orientation and its rapid solidification effect on anisotropic characteristic and poor interlayer adhesion. These drawbacks can be overcome by improving on materials and processing conditions to enhance mechanical properties as well as printability of the 3D printing products. This thesis presents the development of FDM 3D printing biodegradable materials. Biodegradable poly(lactic acid) (PLA) was developed by blending with poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(butylene succinate) (PBS) and nano talc. PLA has high strength but low elongation at break and low heat resistance, which has limited its applications. PBAT and PBS as flexible polymers were blends with PLA to improve ductility and toughness of PLA based polymer blends. However, their flexibility influences on unstable printing. Therefore, nano talc was incorporated to PLA based polymer blends to promote 3D printability. In addition, material contents and processing conditions were optimized for superior mechanical performance and printability of biodegradable PLA blends and composites FDM 3D printing. The improvement of anisotropic properties, and interlayer adhesion of the biodegradable polymer blends and composites 3D printing has also been reported as the following Chapters.

Chapter 1 introduces the background of the 3D printing process, thermoplastic and biodegradable materials, the objectives, theories, and literature review.

Chapter 2 presents the potential of PBAT and nano talc on properties and printability of PLA/PBAT/nano talc blends and composites FDM 3D printing. The effects of PBAT and nano talc contents on properties of 3D printed products were clarified by morphology observation, rheological behavior, thermal properties, mechanical properties, and surface roughness. The incorporation of the nano talc improved PLA/PBAT blend morphology, enhanced crystallization temperature, viscosity and reduced the coefficient of volume expansion of the composites. It was found that the PLA/PBAT blends and composites were excellent in both flexibility and printability at PBAT content 10-30 wt% and nano talc up to 10 wt%. The elongation at break of the PLA/PBAT/nano talc composite was increased up to 410% by adding PBAT 30 wt% and nano talc 1 wt%, while the tensile strength was decreased. Interestingly, the composite filaments were possible to be printed in the angle up to 75° during the overhang test without supporter.

Chapter 3 displays alternative 3D printing filaments from biodegradable ternary blend composites of

PLA/PBAT/PBS/nano talc at a ratio of PLA 70 wt% and blending with PBAT or PBS at 30 wt% and nano talc at 10 wt%. The influence of PBS on anisotropic characteristic, interlayer adhesion and dimensional accuracy of the ternary blend composite was investigated and clarified from shear-thinning behavior, core-shell structure, and crystallinity of the ternary blend composites. It was found that PBS enhanced the crystallinity of the ternary blend composite 3D prints resulted in improving mechanical properties, heat resistance, and anisotropic characteristics. The flexibility of the ternary blend composites was obtained with the existence of PBAT. In addition, the core-shell morphology of the ternary blend PLA/PBAT/PBS/nano talc influenced on the reduction of volume shrinkage, which obtained good surface roughness and dimensional accuracy in 3D printed the biodegradable ternary blend composites.

Chapter 4 explains the effects of ambient temperatures and printing conditions on the interlayer adhesion of PLA and composites in the FDM 3D printing. The interlayer adhesion of the FDM 3D printing was optimized and elucidated from thermal properties, morphology, and fracture toughness. The previous extruded layer temperature of the specimens during printed increased when increasing the ambient temperature and reduced when enable cooling fan. The increasing of previous layer temperatures induced the entanglement between deposited layers resulted to improve interlayer bonding, which indicated by the increment of the fracture toughness. However, the increasing of the overall sample temperature as well as the ambient temperature over PLA glass transition temperature decreased the stability of the printing layer resulting in a worse appearance and low dimensional accuracy of 3D printing products. Therefore, the optimization of interlayer adhesion and dimension stability of thermoplastic would improve by temperature control during printing. It can be noted that the development of PLA filament crystallinity would improve the stability of melted filament and prevent a clogging during printing at high ambient temperature.

Finally, the overall conclusions of the thesis present in Chapter 5.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 3年 8月 3日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 ..... 伊藤 浩志 .....  
 副査 ..... 杉本 昌隆 .....  
 副査 ..... 松葉 豪 .....  
 副査 ..... 川口 正剛 .....  
 副査 .....



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

論文申請者	有機材料システム専攻			氏名 Wattanachai Prasong		
論文題目	Study on 3D Printability and Engineering Properties of Biodegradable Polymer Blends and Composites (生分解性ポリマーブレンドおよび複合材料の3Dプリント性および工学的特性に関する研究)					
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 3年 7月 22日～	令和 3年 7月 29日		
論文公聴会	令和 3年 7月 29日	場 所	工学部 GMAP 4階 406 教室			
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 3年 7月 29日			

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

ポリ乳酸 (PLA) はバイオマスポリマーとして長年注目され、特に熱溶解積層方式の3Dプリント (FDM) においては PLA ブレンドや複合材料の使用量は FDM 方式で利用される熱可塑性ポリマーの 45% を占めている。ここでは、生分解性プラスチックおよびその複合材料における構造および物性制御に関して、特に 3D プリント用の新規材料創製を目指して独自の配合比にて、各生分解性プラスチックのブレンド割合や充填材が最終物性及ばす影響を明らかにすることを目的としている。具体的には、PLA、ポリブチレンアジペートテレフタレート (PBAT)、ポリブチレンサクシネート (PBS) のポリマーブレンドを行うとともに、このブレンド材料に微小ナノタルクを添加した複合材料を作製し、3D-FDM プリント製品を作製した。これらブレンド材料および複合材料の印刷条件が、熱特性、層間接着、異方性の挙動および寸法精度に及ぼす影響を明らかにした。その結果、PLA/PBAT ブレンドにナノタルク (10%以下) を添加することで、結晶化度が増加する一方、靱性と柔軟性が向上し、寸法安定性も向上することが示唆された。さらに、PBS とナノタルクの添加は 3D プリント層の安定性に寄与した。しかし、結晶化温度および結晶化度の増加は、急速な層固化と層収縮に影響を及ぼし、その結果 PLA/PBAT/ナノタルクおよび PLA/PBS/ナノタルク複合材料の 2 元系ブレンドにおける内部ボイドが大きくなり積層密着性が低下した。PLA/PBAT/PBS の 3 元系ポリマーブレンドでは、その結晶化度が向上し、耐熱性、貯蔵弾性率、機械的特性、およびその 3 元系ポリマーブレンド複合材料の 3D 印刷では異方性特性が改善され、寸法精度の向上に寄与した。

本学位論文は、研究背景および目的が的確に述べられ、論文構成も適切で体裁も整っている。さらに、各章の研究内容について、目的やその取り組み方、結果に対する考察やその記述も論理的になされており、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられている。研究テーマの新規性・独自性については、査読付きの英文学術誌に 2 報が掲載済みとなっており、本研究に対して客観的な評価が得られている。また、これまで国際学会で 5 件の口頭発表も行っている。以上を考慮した結果、申請者の論文は博士論文としての新規性や独自性を有しており、また、論文構成も適切であり、理論と実証を基に有意な結論が述べられている。本学位論文は学位論文審査基準 (大学院有機材料システム研究科博士後期課程) を満たしており、合格と判定した。

なお、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。

最終試験の結果の要旨

本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行った。最終試験は、学位論文を中心とした 60 分の口頭発表ならびに 30 分の質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分にあり、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と判断し、合格と判定した。