

| | |
|---------------|--|
| 氏 名 | せんば たけし 仙波 健 |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (学 術) |
| 学 位 記 番 号 | 博乙第 156 号 |
| 学 位 授 与 の 日 付 | 平成 19 年 3 月 26 日 |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 3 条第 4 項該当 |
| 学 位 論 文 題 目 | In-situ 繊維強化技術を応用した高性能生分解性ポリマーブレンドに関する研究 (主査) |
| 審 査 委 員 | 教授 濱田泰以 教授 鋤柄佐千子 教授 木村照夫 助教授 小滝雅也 助教授 仲井朝美 |

論文内容の要旨

高性能環境調和型プラスチック材料の開発は、諸環境問題の解決および化石資源の節約の観点から避けて通れない。なかでも生分解性を有するバイオベース材料であるポリ乳酸(PLA)は、今後のプラスチック産業を担う材料として有望視されている。しかし PLA は、脆性的であることから用途が限られている。本研究では、PLA のこの脆性的な特性を改善し、かつ生分解性を有する高性能環境調和型プラスチック材料の開発するために、柔軟性生分解性プラスチックであるポリカプロラクトン(PCL)をブレンドしたポリマーブレンドについて検討を行った。これは分散相を成形加工時に纖維化した in-situ 繊維強化生分解性ポリマーブレンドであり、PLA に異種ポリマーを粒子分散させた材料とは異なるものである。本論文では、その分散相纖維化の機構と in-situ 繊維化の有効性および界面制御法について述べている。

第 2 章では、ポリプロピレン(PP)/PCL ブレンドをモデル材料とし、ポリマーブレンドにおける分散相 in-situ 繊維化が、力学的特性に及ぼす影響について検討した。その結果、成形加工中のせん断および伸張流動が、分散相の in-situ 繊維化を促すことが確認できた。そして in-situ 繊維化と、それに伴う纖維化分散相の結晶化が、力学的特性の向上に寄与していることがわかった。

第 3 章では、PP/PCL および低密度ポリエチレン(LDPE)/PCL ブレンドをモデル材料とし、押出成形過程における in-situ 繊維化について、界面張力、伸長度および溶融粘度と in-situ 繊維化の関係を明らかにした。その結果、分散相とマトリックスの溶融粘度比が小さく、伸張度が大きい条件において、in-situ 繊維化が起こることがわかった。これにより in-situ 繊維化に必要な溶融粘度および成形条件を見出すことができた。

第 4 章では、PLA/PCL ブレンドの PLA マトリックス中における、分散 PCL 相の in-situ 繊維化の可能性およびその界面制御法に関する検討を行った。用いた PLA および PCL の界面張力および溶融粘度から、高せん断速度となる射出成形において、PCL 分散相の in-situ 繊維化の可能性があることを示した。さらに、過酸化物を添加する反応押出により、界面接着性が向上した高性能生分解性ポリマーブレンドを得ることに成功した。

第 5 章では、PLA/PCL+過酸化物ブレンドの混練方法の最適化を行った。その結果、過酸化物を押出機中流部において投入することにより、分散性および界面接着性が向上し、耐衝撃性に優れた材料となることが確認できた。

第 6 章では、第 4 章および第 5 章で得られた知見を活かし、PCL 分散相が in-situ 繊維化の可

能性を有する PLA/PCL ブレンドによる、in-situ 繊維強化生分解性ブレンドの作製を試みた。ここでは射出成形体を薄肉化することにより、せん断流動の効果を最大限に生かし、分散相の in-situ 繊維化を達成した。In-situ 繊維化と同時に界面を制御することにより、第 4 章の分散相 in-situ 繊維化・界面未接着材料の破断ひずみ 50%，分散相粒子化・界面接着材料の破断ひずみ 150%を大きく上回る、破断ひずみ 300%を達成した。

本研究においては、界面張力、流動状態および溶融粘度データを考慮した纖維化モルフォロジーの制御およびポリマーブレンド界面の制御法を構築した。そしてこれらの成果を統合し、纖維構造を有する”in-situ 繊維強化生分解性ポリマーブレンド”を創成した。このポリマーブレンドは、生分解性を有し高植物度であるうえ、その力学的特性は、分散相が微分散化した通常のポリマーブレンドを大きく上回った。

論文審査の結果の要旨

本論文では、生分解性を有し、バイオベースである PLA をマトリックスとした in-situ 繊維強化生分解性ポリマーブレンドを創成している。成形加工時の流動を利用し、分散相を纖維化させる in-situ 繊維化により、柔軟性生分解性ポリマーであるポリカプロラクトン(PCL)を、PLA マトリックス中に纖維化分散し、PLA の高弾性、高強度および PCL の柔軟性を兼ね備えたオール生分解性のポリマーブレンドを得たことが特徴である。

PLA マトリックス中における PCL 相の in-situ 繊維化においては、ポリマーブレンドの分散モルフォロジー決定因子である界面張力、流動状態および溶融粘度データから、in-situ 繊維化が可能であることを見出し、それをモルフォロジー観察により実証している。PLA/PCL 界面の制御は、過酸化物を添加し、界面に共架橋構造を構築することにより達成している。過酸化物添加量の最適化および高せん断速度である射出成形により、分散相の in-situ 繊維化と界面接着性を両立し、大きく PLA の脆性を改善したことは高く評価できる。本論文において示された成果は、今後のプラスチック産業を担う PLA の脆性改善による高性能化および in-situ 繊維化相を利用した高機能化は他のプラスチック材料にも有用であると考えられる。

本論文の内容は次の 6 報に報告されており、全てが申請者を筆頭著者とするものである。

- 1) Takeshi Semba, Kazuo Kitagawa, Satoshi Endo, Kazunori Maeda and Hiroyuki Hamada, “In-situ Fiber-Reinforced Composites from Blends Containing Polypropylene and Polycaprolactone”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, pp. 833–840 (2004)
- 2) Takeshi Semba, Kazuo Kitagawa, Masahiko Nakagawa, Umaru Semo Ishiaku and Hiroyuki Hamada, “Study on Morphology Development for In situ Fiber-Reinforced Composites by Blending Polyolefin and Polycaprolactone”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 98, pp. 500–508 (2005)
- 3) Takeshi Semba, Kazuo Kitagawa, Umaru Semo Ishiaku and Hiroyuki Hamada, ”The Effect of Crosslinking on the Mechanical Properties of Polylactic Acid / Polycaprolactone Blends”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 101, pp. 1816–1825 (2006)
- 4) Takeshi Semba, Kazuo Kitagawa, Umaru Semo Ishiaku and Hiroyuki Hamada, “Effect of Compounding Procedure on Mechanical Properties of PLA/PCL Blends”, Proceedings of the 64th Annual Technical Conference & Exhibition, Society of Plastics Engineers, pp. 2159–2163 (2006)

- 5) Takeshi Semba, Kazuo Kitagawa, Umaru Semo Ishiaku, Masaya Kotaki and Hiroyuki Hamada, "Effect of Compounding Procedure on Mechanical Properties and Dispersed Phase Morphology of Poly (Lactic Acid) / Polycaprolactone Blends Containing Peroxide", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 103, pp. 1066–1074 (2006)
- 6) Takeshi Semba, Kazuo Kitagawa, Masaya Kotaki, Hiroyuki Hamada and Umaru Semo Ishiaku, "In-situ Fiber Reinforced Polymer Blends Composed of Poly (Lactic Acid) and Polycaprolactone Containing Peroxide", Journal of Applied Polymer Science (投稿中)

以上の結果より、本論文の内容は十分な新規性と独創性、さらに工業的な意義があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。