

博士論文

生分解性ポリマー

および

ポリエチレンにおける物性改質

(Improvement of physical properties of
biodegradable polymers and
polyethylene)

李 冠

博士論文

生分解性ポリマー

および

ポリエチレンにおける物性改質

Improvement of physical properties of
biodegradable polymers and polyethylene

指導教員 伊藤 耕三 教授

2019年10月

東京大学大学院新領域創成科学研究科

社会人博士

李 冠

目次

目次	I
第 1 章 序論	1
1.1 生分解性高分子材料	1
1.2 ポリブチレンサクシネート	3
1.3 ポリ乳酸 (PLA)	5
1.4 発泡材料	8
1.4.1 物理発泡	8
1.4.2 化学発泡	9
1.4.3 生分解性発泡材料	10
1.5 ポリエチレン	11
1.5.1 ポリエチレン	11
1.5.2 ポリエチレンの改質	12
1.6 ポリロタキサン	13
1.6.1 超分子	13
1.6.2 PEG を軸分子とするポリロタキサン	14
1.6.3 環動ゲル	16
1.6.4 ポリロタキサンの応用	17
1.7 目的	18
1.7 参考文献	20
第 2 章 ブレンド反応によるポリブチレンサクシネート (PBS) の高熔融粘度化	22
2.1 研究の概要	22
2.2 実験	24
2.2.1 試料	24
2.2.2 実験装置	24
2.2.3 サンプル作製	25
2.2.4 測定方法と条件	25
2.3 実験結果と考察	26
2.3.1 DCP 添加による PBS の架橋	26
2.3.2 DCP 添加 PBS の動的粘弾性	27
2.3.3 TMPTAM 添加 PBS の架橋	30
2.3.4 TMPTAM 添加 PBS の動的粘弾性	31

2.3.5 DCP・TMPATM 添加 PBS の力学性能.....	33
2.4 小括	35
2.5 参考文献	36
第 3 章 ポリブチレンサクシネート(PBS)発泡材料の開発.....	37
3.1 研究の概要.....	37
3.2 実験	38
3.2.1 試料.....	38
3.2.2 実験装置.....	38
3.2.3 サンプル作製.....	38
3.2.4 測定方法と条件.....	39
3.3 実験結果と考察.....	40
3.3.1 発泡剤 AC の分解温度の低温下	40
3.3.2 増粘架橋と発泡剤の分解反応の最適化	42
3.3.3 PBS 発泡材料の性能.....	43
3.3.4 PBS 発泡材料の分解性.....	47
3.4 小括	49
3.5 参考文献	50
第 4 章 高熔融粘度ポリ乳酸の検討	51
4.1 研究の概要.....	51
4.2 実験	52
4.2.1 試料.....	52
4.2.2 実験装置.....	52
4.2.3 サンプル作製.....	53
4.2.4 測定方法と条件.....	54
4.3 実験結果と考察.....	55
4.3.1 CP/SE と PLA の間の化学反応と反応条件	55
4.3.2 PLA/SE の反応	56
4.3.3 PLA/SE の動的粘弾性	57
4.3.4 PLA/SE の結晶構造	59
4.3.5 PLA/SE の相容性検討	61
4.3.6 PLA/SE の力学性能	62
4.3.7 PLA/CP/SE の動的粘弾性	64
4.3.8 PLA/CP/SE の結晶構造観察	65

4.3.9 PLA/CP/SE の相容性観察	66
4.3.10 PLA/CP/SE の力学性能	67
4.4 小括	69
4.5 参考文献	70
第5章 ポリエチレンの改質	72
5.1 研究の概要	72
5.2 実験	73
5.2.1 試料	73
5.2.2 実験装置	73
5.2.3 サンプル作成	74
5.2.4 測定方法と条件	76
5.3 実験結果と考察	77
5.3.1 相溶剤 HDPE-g-MAH の影響	77
5.3.2 木粉添加量の影響	80
5.3.3 導電性 PE 発泡材料	80
5.3.4 導電性 PE 材料の力学性能	83
5.4 小括	85
5.5 参考文献	86
第6章 ポリロタキサンを用いたポリ乳酸の改質	88
6.1 研究の概要	88
6.2 実験	90
6.2.1 試料	90
6.2.2 サンプル作製	90
6.2.3 測定方法と条件	91
6.3 実験結果と考察	92
6.3.1 PLA と PR の反応	92
6.3.2 PLA と PR の相容性	94
6.3.3 PLA/PR アロイの力学特性	95
6.3.4 PR による PLA の物性改善機構	97
6.3.5 PLA/PR アロイの光学特性	100
6.3.6 PLA/PR アロイの結晶	102
6.3.7 PLA の結晶に PR の影響	102
6.3.9 PLA/PR/SiO ₂ ナノコンポジットの分散性	105

6.3.10 PLA/PR/SiO ₂ ナノコンポジットの結晶性	105
6.3.11 PLA/PR/SiO ₂ ナノコンポジットの力学性能	106
6.3.12 PLA/PR/SiO ₂ ナノコンポジットの耐熱性	109
6.4 小括	111
6.5 参考文献	112
第7章 総括	114
謝辞	117
発表論文目録	119

第 1 章 序論

1.1 生分解性高分子材料

近年、石油資源枯渇問題や地球温暖化問題を受けて、地球に優しい植物起源の素材から合成されたバイオプラスチックは、生体適合性や環境負荷低減等のメリットがあることから、医療、環境、エネルギー分野での様々な応用が期待されている[1-2]。したがって、多くの研究機関や企業においてバイオプラスチックの研究・開発が行われてきた。

生分解性プラスチックの定義は、国際標準化機構(ISO)のISO-472,1988によれば、微生物、細菌、真菌、藻類などの作用で分解するプラスチックを指し、より厳密には微生物の天然の作用で完全に二酸化炭素と水に分解するプラスチックを表す。

表 1-1 が示すように生分解性高分子材料(生分解性ポリマー)は、微生物系、天然物由来高分子と合成高分子の三つに大きく分けることができる。これらの材料は、一般的な生活資材や食品分野で使われているが、力学的強度が低いので構造材料には応用されていない。微生物系高分子は体内に蓄積され、分解の進行では主に酵素が重要な役割を果す。天然物由来高分子は主に植物の細胞壁と植物繊維であり、天然に数多く存在しているのでコストが低いメリットがあるが、天然型のままでは成形加工性が極めて低いため、実際の応用には改質が必要となる。一方、合成生分解性ポリマーの分解の進行は、単純な加水分解等により起こり、物理特性も優れていることから、さまざまな製造技術が開発され、汎用成形品への応用が期待されている。そのため合成生分解性ポリマーは、近年、生分解性材料として急速に発展してきた。さらに合成生分解ポリマーの中でも脂肪族の生分解性高分子は高い力学性能を示し、各樹脂とのアロイやブレンドなどの物理的改質、他のポリマーとのコポリマーとして用いるなどの化学的改質を加えることによって、力学特性がさらに大幅に改善することが報告されている[3-4]。

Table1-1 Type of biodegradable polymer [5]

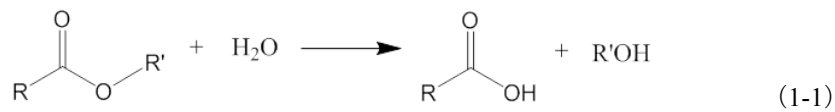
種類	作製方法	詳細分類	例
微生物系	酵素の体内に蓄積	ポリエステル	P(3HB)
		ポリアミノ酸	ポリ(γ-グルタミン酸) ポリ(ε-リジン)
		多糖類	ナノファイバー
天然物系	植物や動物由来の天然高分子	セルロース	細胞壁 植物繊維
		でんぷん	グルコースポリマー
		キチン、キトサン	生物の外骨格
化学合成系	化学合成で作られる	脂肪族ポリエステル	ポリ乳酸(PLA) ポリカプロラクトン(PCL) ポリブチレンサクシネート(PBS)
		ポリビニルアルコール	PVA

表 1-1 に示した脂肪族ポリブチレンサクシネート(PBS) やポリ乳酸(PLA) のガラス温度(T_g)は室温以上であり、天然物系生分解性高分子ポリヒドロキシ酪酸(PHB)と比べると T_g が高い部類に属する。すでに、PBSとPLAは従来の石油製品の代替品として使用され始めており、環境問題の低減への貢献が期待されている。化学合成系の生分解性ポリマーの応用は今後さらに増えるとみられている。表 1-2 [6] は 2012 年における生分解性ポリマーの生産量の一覧である。

Table 1-2 Main bio-degradable plastics producers and their products [6]

Company	Product	Tradename Operating since	Capacity (t/y)	Pricing (\$/kg)
Nomvmt(I)	TPS	Mater-Bi®;1988	25,000	3-7
Rodenburg(NL)	TPS	Solanyl®;1997	20,000	2-5
Biograde(CN)	TPS			
PSM(CN)	TPS	HUALI, Wuhan		
Tianan(CN)	PHB/V	Enimat®;1998	< 1000	6-8
Irmaos B.(Braz)	PHB/V	Biocycle®;1997	< 1000	6-8
Wearmax(HK/Tainjin)	PHB/V	Start-up in 2008	10,000	
ADM/Metabolix(SUA)	PHB/V	Biopol®;from2008	50,000	5-8
Cargill(USA)	PLA	Natureworks;1988	140,000	2.5-5
Tayt&Lyle(NL)	PLA			
Purac(NL)	PLA	Medical grades	> 1000	
BASF(GER)	Polyester	Ecoflex®	15,000	4-6
Showa(J)	PBS	Bionelle®	20,000	5-6

生分解性ポリマーの分解機構について、脂肪族ポリエステルを例に説明する。前述したように、脂肪族ポリエステルの分解は、酵素ではなく、単純な加水分解が主たる要因である。一般に生分解性プラスチックは、出発原料を脱水縮合重合することにより合成され、その逆反応は式 1-1 に示すようなエステル結合の加水分解反応になる。



1.2 ポリブチレンサクシネート

ポリブチレンサクシネート(PBS, Poly (butylene succinate))はコハク酸と1, 4-ブタンジオールの重縮合体である。PBS の分子構造を図 1-1 に示す。

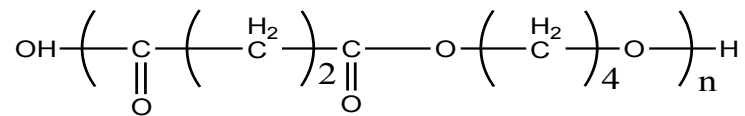


Figure 1-1 Chemical structure of PBS

表 1-3 は PBS の基礎性能を示す。PBS は比較的高い融点と優れた成形加工性、及びポリエチレン(PE)と類似した特性を有している。現在、PBS は農業用資材、包装用資材、及び日用雑貨品を中心にその用途分野が広がりつつある。

Table 1-3 Mechanical properties of PBS compared to those of LDPE, HDPE, and PP [7]

基礎物性	PBS	LDPE	HDPE	PP	基礎物性	PBS	LDPE	HDPE	PP
密度 (g·cm ⁻³)	1.26	0.92	0.95	0.90	MFR(g/min), JIS K7210	1-3	0.8	11	3.0
結晶度 (%)	30-45	40	70	45	Yield strength (kg·cm ⁻²)	355	100	290	300
熔融温度 (°C)	114	110	129	163	Fracture strength (kg·cm ⁻²)	580	175		415
ガラス温度 (°C)	-32	-120	-120	-5	破断伸び率 (%)	600	700	300	800
結晶化温度 (°C)	75	95	115	-5	曲げ強度 (kg·cm ⁻²)	177			420
分子量 (Mn×10 ⁴)	5-30				曲げ弾性率 (kg·cm ⁻²)	5300		1200	13500
(Mw/Mn)	1.2-2.4	10	7	6	硬度 (103kg/cm ²)	6.5	1.8	12	13.5

* LDPE: 低密度ポリエチレン、HDPE: 高密度ポリエチレン、PP: ポリプロピレン

PBS には熔融粘度が低いという課題があり、成形の際に粘度が低くて形状が保てないため、使用用途が限られている。これまでに PBS の成形加工性向上のための様々な研究が行われてきた。Jin ら[8] はポリブチレンテレフタレート(PBT)と PBS をブレンドし、二つのポリマーの相容性と熔融粘度を検討した。相容性の高い PBS/PBT を作るため、ブレンド温度と架橋反応の効果について研究した結果、ブレンド後のガラス温度(T_g)と熔融粘度が上昇し、成形加工性が大幅に改善された(図 1-2)。

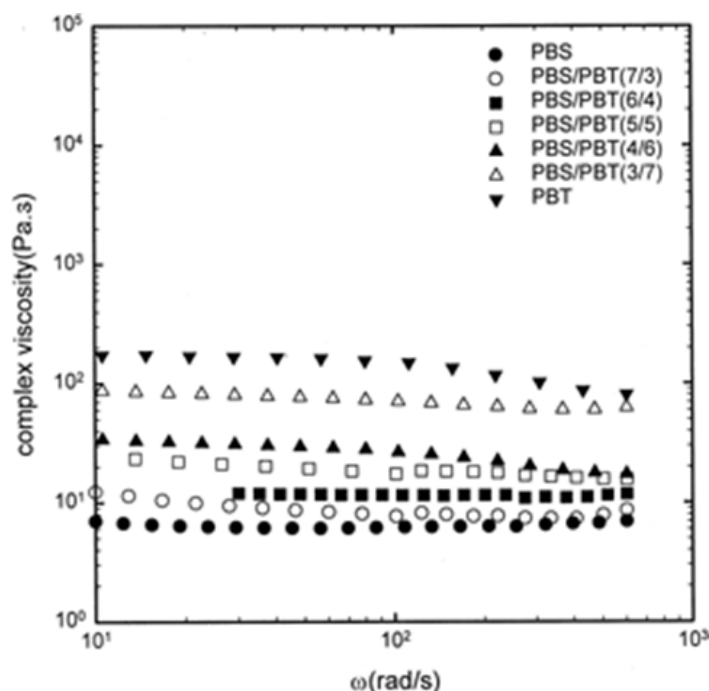


Figure 1-2 Complex viscosity of PBS-PBT blends at 240°C [8]

また Kim ら[9]は、PBS に DCP を添加し、PBS を架橋させて改質を行った。架橋率をコントロールすることで、架橋後の PBS の生分解性の低下が抑えられた。

Rato Jo Ann ら[10]は、脂肪族生分解性ポリマーと澱粉のブレンドについて検討を行っている。PBS に 5-30%の澱粉を添加後、澱粉の添加量の増加と共に弾性率が上昇し、熔融粘度も増加した。澱粉と PBS の相容性がそれほど高くないため、20%を超える場合には相分離が SEM で観測され、耐衝撃性向上の効果が見られなかった。一方で、澱粉の添加により PBS の生分解性がさらに向上し、力学性能も改善され、成形加工が容易になった。

PBS は分子量が一般的に低く、高分子鎖が直鎖状であるため、熔融粘度が低い。そのため、以上のような改質の検討が進んでいるにもかかわらず、未だに押出フィルムや発泡材料等での使用用途が限られている。特に発泡成形工程においては、発泡材料作製時に発泡剤から発生したガスが漏れて気泡が破れやすいことから、PBS では発泡材料の作製が困難とされている[11]。

1.3 ポリ乳酸(PLA)

PLA の合成は、乳酸を直接脱水縮重合させる方法で通常行われており(図 1-2)、1959年にJ.Kleine と H.H. Kleine によって初めて報告された[12]。近年ではトウモロコシや、イモなどのデンプンを発酵させることでモノマーである乳酸を合成し、乳酸を脱水縮合して乳酸オリゴマーを得た後に、その開環重合によって L-ラクチドを合成し、続いてその開環重合によって高分子量のポリ-L-乳酸(PLLA)が合成されている(図 1-3)。これらの方法は、トヨタ自動車㈱や Cargill-Dow 社などで利用されている。特に Cargill-Dow 社では蒸留生成法を用いることにより、PLLA を大規模生産することに成功している。その他に Kimura らは固相重合法(図 1-4)を報告している[13]。また、L-乳酸のエナンチオマーである D-乳酸を合成し、そこからポリ-D-乳酸(PDLA)を合成する方法も提案されている[14]。

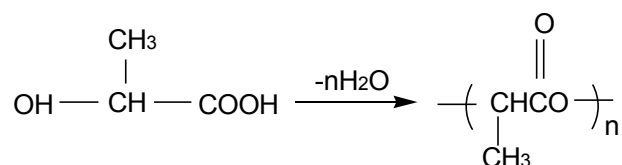


Fig 1-2.direct polymerization.

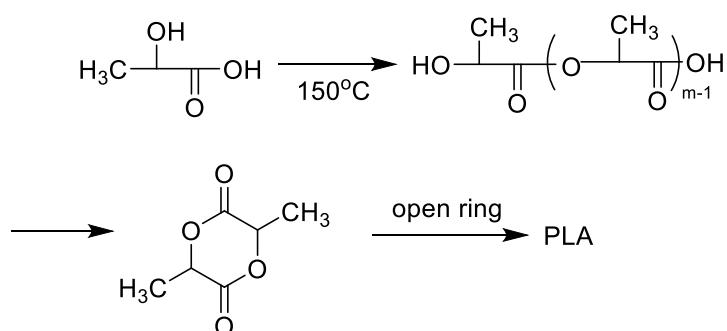


Figure 1-3 the ring opening polymerization of Lactide [12]

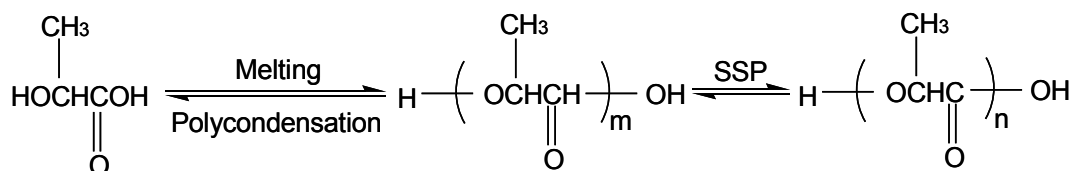


Figure 1-4.The direct solidified polymerization.

PLA は高引張強度を示す生分解性ポリマーであり、従来の石油化学品の代替品として期待されているが、その一方で耐衝撃性と破断伸び率が低いため、使用用途が限られている。また、PLA は PBS と

同様に熔融粘度が低く、成形加工性が悪い。表 1-4 は PLA と他の汎用性ポリマーの物性の比較を示す。これまでに PLA の低熔融粘度化と耐衝撃性の改善について、数多く研究が報告されている。

Table 1-4 the comparison of PLA and several common plastics [15]

Item	unit	PLA	PP	ABS	PC
density	g/cm ³	1.26	0.91	1.03	1.20
T _g	°C	60	110	230	150
T _m	°C	155	160	-	225
Elongation	%	3	30	35	110
Impact strength	kJ/m ²	2.4	10	35	60
Tensile strength	MPa	55	40	50	66

Chen[16]らは PLA の中にイソシアネート(MOI)を添加し、柔軟性と力学性能の優れた PLA を作製した。破断伸び率は 20 倍向上し、耐衝撃性は 1.6 倍上昇した。引張測定後のサンプルの断面から見ると、PLA の表面はスムーズで、MOI 添加後の PLA には多く穴が見られ、延伸による破断と解釈された(図 1-5)。以上の結果から、Chen[1416]らは PLA と MOI の間に実際に反応が起こっていると結論している。

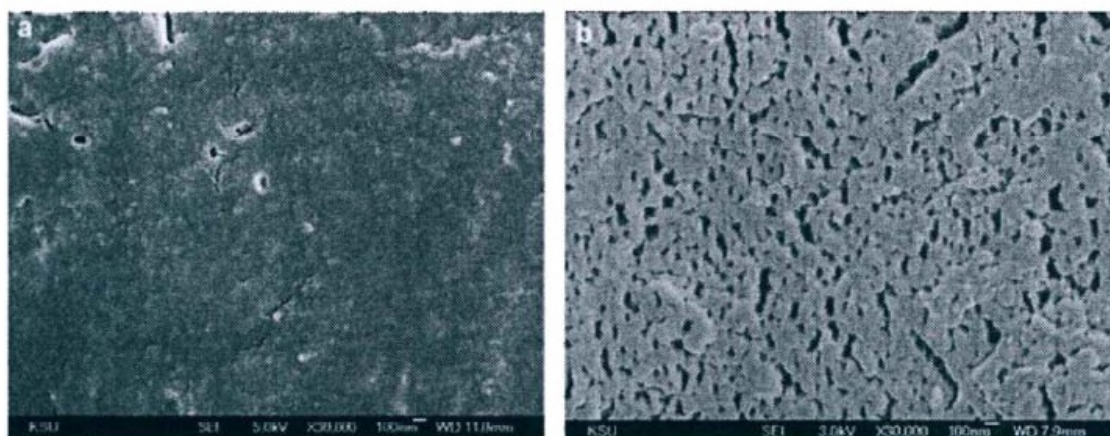


Figure 1-5 SEM micrographs of cross-fractured surface of PLA with MOI [16]

Sembaら[17]は、PLA/PCL のブレンド中に DCP を添加したところ、PLA と PCL の相容性が改善され、PLA/PCL(70/30)の破断伸び率が 3.6%から 15%まで上昇することを報告した。0.3%の DCP を添加した場合、PLA/PCL の耐衝撃性は PLA 単体より 2.5 倍向上した。これは、DCP の架橋反応により、PLA と

PCLの界面の相互作用が増大したためと解釈している(図 1-5)。PLA/PCLの引張強度と弾性率がDCPの添加量にはあまり依存しないのに対して、PCLの添加量の増加により、PLAの弾性率と強度が低下した。

Takayaら[18]はイソシアネート(LTI)を用いてPLAとPCLの相容性を改善した。PLAとPCLの両者にはヒドロキシ基があるので、イソシアネート-NCOが二つのポリマーを架橋することで、PLAの耐衝撃性の向上が見られた。液体窒素中で破断した写真からは、リジントリイソシアネート(LTI)添加なしの場合にはPLAとPCLが相分離するのに対して、LTIの添加後にはPCLの分散サイズが小さくなり、界面も観察できなくなった(図 1-6)。LTIの添加でPLAとPCLの相容性が改善した効果により、PLAは脆性破断から延性破断に変化した。

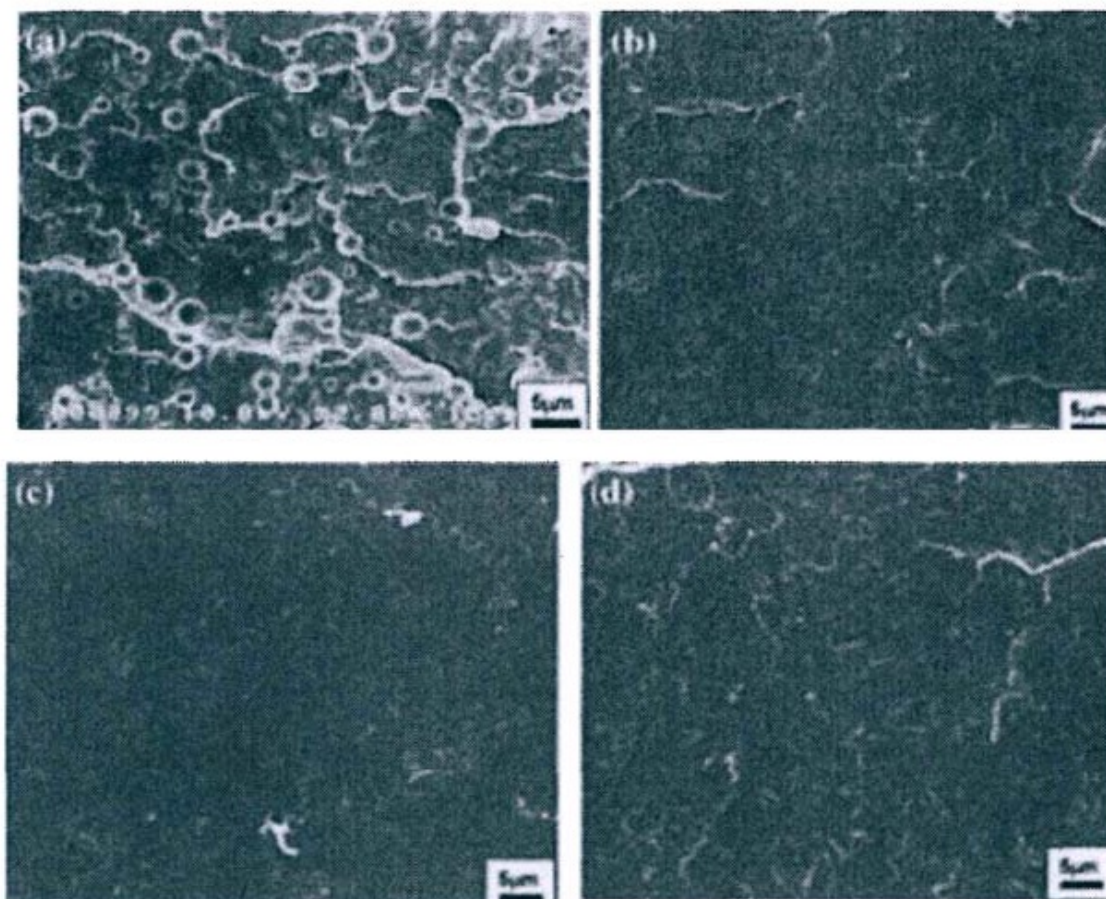


Figure 1-7 SEM micrographs of cro-fractured surface of PLA/PCL/LTI blend [18]

PLAの力学性能、熱特性及び分解速度が改善された報告が数多くある中で、PLAの熔融粘度の向上については報告例が少なく、詳細な検討がされていないことが現状である。

1.4 発泡材料

高分子発泡材料は、軽量かつ優れた衝撃吸収能、断熱性能を有しており、その特性を活かして様々な場面で使用されている[19]。これらの高分子発泡材料は、鉄やアルミニウムなどの金属材料のような高強度は期待できないが、非常に軽量であり、また、断熱や防音性にも優れているので、あまり強度を要求されない二次部材や特殊用途部材に利用され、消費エネルギーの低減に寄与している。例えば、ポリスチレン発泡体(発泡スチロール)は、魚介類の運搬の際の保冷容器や、建築用断熱材として利用され、安価で衝撃吸収性が良く、耐水性も優れているという特徴がある[20]。ポリウレタン発泡体は、車両用シートや冷凍、冷蔵庫の断熱材として広く使用されており、クッション性、断熱性能に優れている。また、ポリエチレン発泡体は、水道、あるいはエアコンの配管用断熱材として使用されており、高い力学的特性や耐水性を示す。

内部に気泡がある発泡材料は通常の樹脂より、数十倍～百倍軽量化することが可能であり、樹脂の使用量も大幅に低減できる。発泡材料の密度は式 1-2 で計算できる。

$$\rho_c = \rho_s(1 - \phi_g) + \rho_g \phi_g \quad (1-2)$$

式中の $\rho_c, \rho_s, \rho_g, \phi_g$ はそれぞれ、発泡材料の密度、樹脂の密度、ガスの密度とガス充填の体積であり、 $\rho_s \gg \rho_g$ の場合、上記の式は式 1-3 に示すように簡略化できる：

$$\rho_c = \rho_s(1 - \phi_g) \quad (1-3)$$

発泡材料の作製プロセスには物理発泡と化学発泡の二種類があり、発泡剤の種類や発泡メカニズムにより分類されている。

1.4.1 物理発泡

物理発泡材料の作製プロセスは、大きく分けると三つの方法に細分される。まず、(1) 不活性ガスを高圧力で熔融状態のプラスチックに溶解し、減圧でガスを放出し、それによって発泡プラスチックの孔を形成する方法、(2) ポリマーの中に含まれた低沸点液体を加熱し、気化させることによって蒸発発泡する方法、そして(3) 樹脂の中に中空球を添加し、中空球を膨張させて発泡材料を形成する方法である。

Table 1-5. Some low boiling point blowing agents

Blowing agents	Molecular weight	Density(g/cm ³)	Boiling point(°C)	Vaporizing heat(J/g)
Pentane	72.15	0.616	30~38	360
Isopentane	72.15	0.613	9.5	—
Hexane	86.17	0.658	65~70	—
Isopentane	86.17	0.655	55~62	—
Propane	44	0.531	-42.5	—
Butane	58	0.599	-0.5	—
Methylenechloride	84.94	1.325	40	—

物理発泡材料に使われる発泡剤は不活性ガスであり、例えば N₂、CO₂、水等が報告されている。一方、低沸点液体として一番よく使用される物はハロゲン化合物で、例えばペンタン、ヘキサン、塩化メチレンなどである。実際に A.R.Ingram らは *n*-ペンタン及びイソペンタンを使い、均一な発泡体を得ている [21]。低沸点液体として一般的な発泡剤を表 1-5 に示す。

1.4.2 化学発泡

化学発法では、事前に樹脂の中に発泡剤を添加し、加熱等の方法でガスが化学発泡剤の中から放出されることで発泡材料が形成される。発泡剤を添加しなくても、加熱や加圧等の影響で樹脂内部で化学反応が起こる結果、ガスが放出され発泡材料になる場合もある。

発泡剤は、概ね無機発泡剤と有機発泡剤に分けられる(表 1-6)。無機発泡剤としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどが挙げられ、特に天然ゴム、合成ゴム等に昔から使われている。一方、樹脂は一般に無機発泡剤との相容性が低いため、利用が限られている。現在、樹脂の発泡材料を作製するために多く使われるのが有機発泡剤であり、例えばアゾ化合物、ヒドラジン誘導体、尿素アミノ化合物、アジド化合物、ニトロソ化合物、トリアゾール化合物等がある。特にアゾジカルボンアミド(AC)は、分解生成物が非毒性、無色なため、発泡剤として頻繁に利用されている。一方、ACの分解温度が高く、ガス放出量が多いとの課題もあり、発泡プロセスのコントロールが必要である。

Table 1-6. Property, character and application areas of inorganic blowing agents [22]

Inorganic blowing agents	Decomposing temperature(°C)	Decomposing gas	Application areas
NaHCO ₃	60~150	CO ₂ , H ₂ O	
(NH ₃) ₂ CO ₃	80~120	CO ₂ , NH ₃	PS, ABS, PVC
NH ₃ HCO ₃	30~60	CO ₂ , NH ₃ , H ₂ O	PE, PP
NH ₃ NO ₂	instability	—	

1.4.3 生分解性発泡材料

前述した PBS と PLA の生分解性ポリマーを用いて、発泡材料の検討が行われている。Willett ら[23] は PLA と澱粉をブレンドし、水を発泡材料として、二軸押し機で低密度 PLA の発泡材料を作製した。澱粉に PLA を添加することで、澱粉の耐熱性が向上し、発泡材料の密度を低くすることに成功している。Di ら[24]は、PLA に 1,4-ブタンジオール、1,4-ブタンジイソシアネートの鎖延長剤を添加し、PLA の改質を行った。その結果 PLA の分子量が増加し、熔融粘度と弾性率も上昇した。さらに物理発泡プロセスでの PLA の発泡材料の作製も検討した。この手法で得られた発泡材料は、気泡均一性が高く、材料の密度が低いという特徴が見られている。

Sang-Kyun Lim ら[25]は、PBS の中に二種類のイソシアネートを添加することで、PBS の熔融粘度が上昇することを見出した。2%のイソシアネートの添加で PBS の貯蔵弾性率(G')は損失弾性率(G'')を上回り、PBS 単体の場合より大きく向上した。高熔融粘度の PBS を用いて発泡材料を作った結果、図 1-8 のように、気泡が均一に分散している。

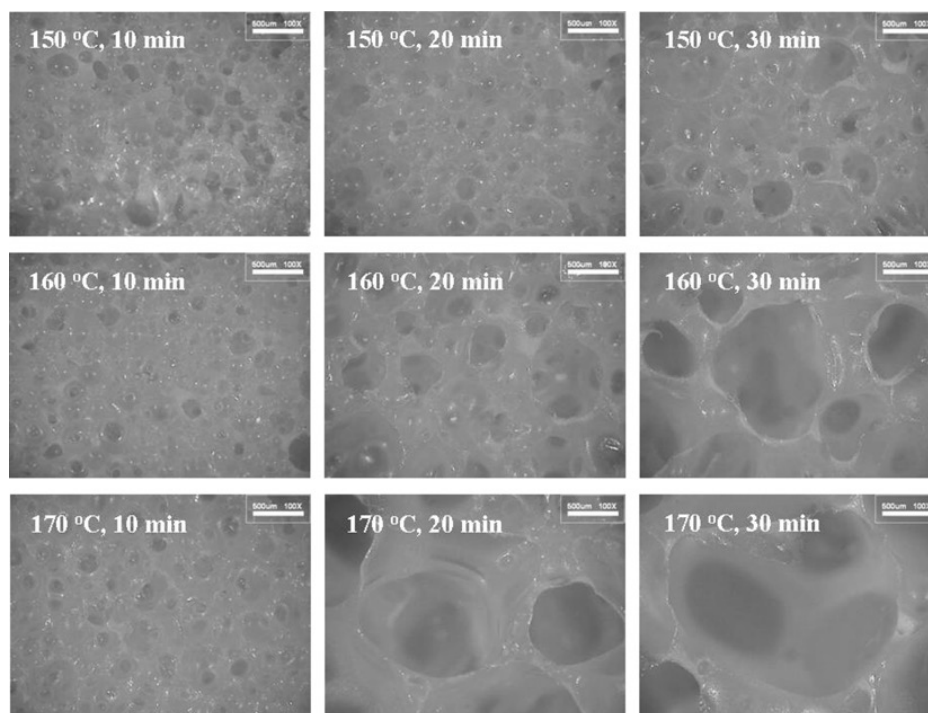


Figure1-8 Cross-sectional microphotographs of the PBS expanded under various conditions [25]

発泡材料作製の時に、ガス放出量の多いアゾジカルボンアミド(AC)が発泡剤としてよく使われている。しかし、ACの分解温度が210℃と非常に高いので、ACの分解反応でガスができる前にPBSの熱分解が始まってしまう。この課題を解決するためには、ACの中に発泡促進剤を添加し、ACの分解温度を下げるのが一般的な手法と考えられる。また前述した通り、PBSの熔融粘度が非常に低いので、PBSの熔融状態から発泡材料を作るためには、発泡剤から発生したガスを保持する必要がある。均一な気泡を有するPBS発泡材料の作製するためには、PBSの増粘架橋反応速度とACの分解速度を考慮しながら、架橋反応と分解反応に影響する各因子を制御することが必要となる。

1.5 ポリエチレン

本節では、本研究で使用するポリエチレンおよびその物性について概説する。

1.5.1 ポリエチレン

ポリエチレン、略称PEは、エチレンが重合した構造を持つ高分子である。ポリエチレンはエチレンの重合反応により得られ、(-CH₂-)のくり返しのみで構成される熱可塑性樹脂である。工業的には、エチレンと少量のα-オレフィンの共重合体も含まれている。ポリエチレンは無臭、無毒、ワックス状で、優れた耐低温性(最低使用温度は-70~-100℃)、化学安定性、耐酸性と耐アルカリを示す。常温では一般的な溶媒に不溶で、吸水性が低く、電気絶縁性にも優れている。一般に、ポリエチレンは分子鎖の高度の対称性により結晶化が比較的容易であり、ガラス転移温度 T_g は-60℃、融点は120-140℃、比重は

0.94-0.96 g/cm³ である。成形収縮率は 1.5-3.6%で、成形温度が 140-220°Cである。ポリエチレン重合の方法によると、ポリエチレンは次のカテゴリに分類できる[26-27]。

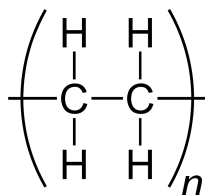


Figure1-9 ポリエチレンの化学構造式

(1) 高密度ポリエチレン(HDPE)

高密度ポリエチレンは低圧法で製造されているため、低圧ポリエチレンとも呼ばれ、一般的に密度が 0.941~0.965g/cm³であり、不透明な白色粉末である。線形構造を持ち、ほとんど分岐しない乳白色の粒子は、典型的な結晶性ポリマーとして知られている。機械的特性は低密度ポリエチレンよりも優れており、融点は低密度ポリエチレンよりも高い約126-136°Cを示す。一方、脆化温度は低密度ポリエチレンよりも低く約-100~-140°Cである。低圧プロセスのコア技術は触媒である。

(2) 低密度ポリエチレン(LDPE)

高密度ポリエチレンと対照的に、低密度ポリエチレンは高圧プロセスで調製され、密度は0.915~0.935g/cm³である。低密度ポリエチレンは、分子内に長鎖分岐があり、分子間の配置があまり整合性していない無色半透明の粒子である。

(3) 線状低密度ポリエチレン(LLDPE)

直鎖低密度ポリエチレンは、一般に分子内に短鎖分岐のみが存在し、機械的特性は高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの間であり、融点は通常の低密度ポリエチレンよりも15°C高く、耐低温性は低密度よりも低くなっている。環境応力亀裂抵抗は、通常の低密度ポリエチレンの数倍である。

一方、分子量で分類する場合、ポリエチレンは、低分子量ポリエチレン、高分子量ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンに分類できる。

1.5.2 ポリエチレンの改質

(1) 木粉樹脂複合材

木粉樹脂複合材(WPC)は、通常の合成繊維/樹脂複合材と比較した場合、コスト削減、低密度、および優れた機械的特性を示すため、多くの研究者および製造エンジニアの注目を集めている。窓、家具、自動車パネルなどの装飾材料として WPC が広く使用されている。WPC(PE /木粉複合材など)の強度は、構造材料としては十分ではないため、多くの WPC にガラス繊維を入れて、強度を強くする検討が報告された[28-29]。

北野らは、リサイクル廃棄物 PE、木粉、および細断ガラス繊維(GF)から WPC を製造し、カップリング剤や相溶化剤を検討した[30]。Jiang らは、PVC ベースの WPC を作製し、適切なカップリング剤を使用

した場合、機械的特性の大幅な向上を示すことを報告した。添加した GF は、衝撃特性に対してより顕著な効果をもたらした[31]。

(2) 導電性高分子

導電性高分子材料は、低密度、優れた耐薬品性、耐水性、低コストなどの特性により、ここ数十年で広く注目されている。導電性高分子材料は、高分子自身が導電する導電性高分子と、導電性の充填剤を絶縁性の高分子に添加した導電性複合材料の2種類に分けられる[32]。

導電性高分子の発泡材料は多くの用途があり、航空宇宙、センサー、人工皮膚、帯電防止材料などで広く使用されている。導電性発泡材料の多孔質構造は、軽量、高圧収縮などの重要な特性を示し、最近の報告では、熱可塑性ポリウレタン(TPU)、ポリ乳酸(PLA)およびポリプロピレン(PP)発泡体などが導電性複合発泡材料として最も広く研究されている。TPU および PLA 発泡体と比較して、低密度ポリエチレン(LDPE)発泡材料は安価であるため、建築、道路、橋などで利用されている。耐光性、耐水性および耐腐食性などの特性により、LDPE は導電性複合発泡材料として有力な候補となっている[33-34]。

1.6 ポリロタキサン

本節では、本研究で使用する重要な超分子構造体であるポリロタキサンおよびその物性について概説する。

1.6.1 超分子

超分子という概念は、近年 Lehn らによって提唱された[35]。それ以前には、分子認識やホスト-ゲスト化学という概念のもとに研究が行われてきた。超分子とは、複数の分子が相互作用により形成する高次構造体のことである。代表的な相互作用には、水素結合、配位結合、van der Waals 力、疎水性相互作用、静電相互作用、 π - π スタッキングなどが挙げられる。超分子では、構成している分子の独立性を保ちながら超分子全体としての新しい性質が発現できる。分子認識は、Emil Fischer による「鍵と鍵穴仮説」から発展した概念である[36]。分子を認識する天然物として、1950 年代にはシクロデキストリンやバリノマイシンなどが知られていた。Pederson は、分子認識能を有する人工化合物としてクラウンエーテル(図 1-10)を合成した[37]。Cram はこれをさらに発展させ、スフェランド(図 1-8))などのホスト分子を設計・合成し[38]、ホスト-ゲスト化学という分野を開拓した。ホスト分子が分子を受け入れる側であり、ゲスト分子が認識される側である。ホスト分子には、内部にゲスト分子が入るエンドレセプターと、外部にゲスト分子に適合する部位を有するエキソレセプターが存在する[39]。この超分子に関連する様々な功績に対し、Pederson, Cram, Lehn はノーベル化学賞を受賞している。

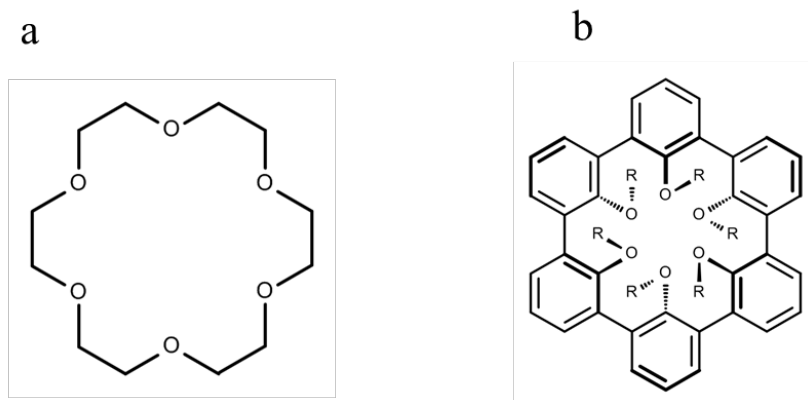


Figure 1-10 (a)クラウンエーテル (b)スフェランド

超分子の中で、構成要素間に幾何学的拘束が存在するものをトポジカル超分子という。代表的なものが、カテナンやロタキサン(図 1-11)である。カテナンは二つの環状分子が知恵の輪のように絡まったものである。それぞれの環は化学的に結合していないが、幾何学的に絡まっているためお互いに離れることができない。ロタキサンは環状分子が軸となる分子を包接し、軸分子の末端が嵩高い置換基で封鎖されている超分子である。また、末端が封鎖されていないものは擬ロタキサン、多数の環状分子が包接しているものは擬ポリロタキサン(図 1-11)と呼ばれる。ポリロタキサンは 1960 年代後半には合成が試みられていたが、その収率は非常に低かった[40]。しかし、弱い分子間相互作用を活用することでその収率が著しく増加した[41]。

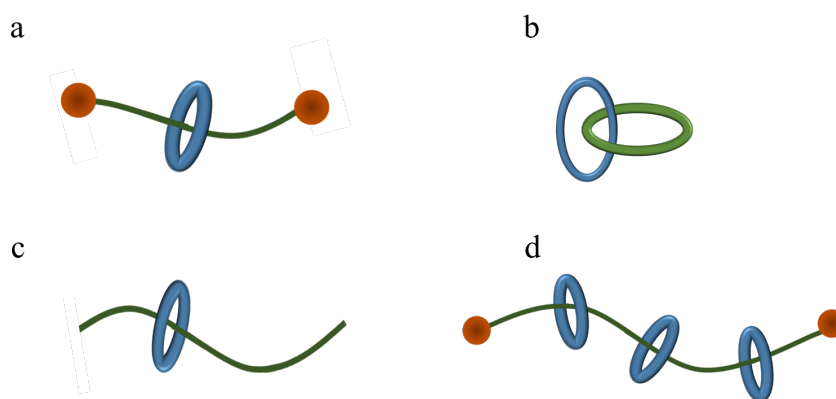


Figure 1-11. (a)ロタキサン (b)カテナン (c)擬ロタキサン (d)ポリロタキサン

1.6.2 PEG を軸分子とするポリロタキサン

ポリロタキサン(PR)とは軸状の高分子が複数の環状分子を貫通し、軸分子の両末端を嵩高い分子で封鎖したトポジカル超分子である。代表的な PR としては、軸分子としてポリエチレングリコール(PEG)、環状分子としてシクロデキストリンを用いたものが挙げられる。シクロデキストリンとは複数の D-グルコースが α -1,4-グリコシド結合によって連なった環状オリゴ糖であり、CD を構成するグルコース単位により α -CD(6 単位)、 β -CD(7 単位)、 γ -CD(8 単位)などと呼ばれている。CD には内側と外側が存在するが、

ヒドロキシ基は全て外側を向いているため、外側は親水的であり、内側は疎水的である(図 1-10)。したがって、PEG と α -CD を水中で混合すると、複数の α -CD が一本の PEG に包接され末端が塞がっていない擬ポリロタキサンを得ることができる[33]。原田らは 1992 年に擬ポリロタキサンの両末端にジニトロベンゼンを導入することにより、 α -CD と PEG からなる PR を合成することに成功した[41]。また、CD 上には多数のヒドロキシ基があり、CD 同士を架橋することができる。1999 年に原田らは軸状の CD 同士を架橋し、軸分子を取り除くことにより小分子を中に取り込む分子チューブの合成にも成功した[42]。

PR の CD 上には多数のヒドロキシ基があり、これらに化学修飾をほどこすことにより化学的な性質を変化させることが可能である。PR は、CD 同士がヒドロキシ基の水素結合を介して凝集構造を形成するために多くの溶媒に対して溶解せず、ジメチルスルホキシドおよび水酸化ナトリウムのみで溶解することが知られている。当研究室において、このヒドロキシ基に修飾を行うことにより、様々な溶媒に対する溶解性を飛躍的に改善することに成功している[43]。このように、修飾基は PR の性質を変化させる重要な因子であると考えられる。

1 つの軸状高分子に環分子が充填されている割合も、PR の性質を決める重要な因子だと考えられる。環状分子が軸上分子を覆っている割合を包接率と呼び、軸分子が完全に覆われている場合を 100 % と定義する。原田らが初期に開発した PR は軸分子の分子量が小さく、包接率が 100 % に近く剛直であると考えられる。後に、軸の分子量が高い PEG を用いることにより包接率の低い PR が合成されている[47]。包接率が低い PR は、軸上で高い自由度を持ち、環状分子が高分子上をスライドできることが予想される(図 1-11)。この低包接率の PR は分子内自由度を持つために、化学結合のみから構成される高分子では得ることができなかった動的性質を有する材料開発につながる可能性を秘めている。

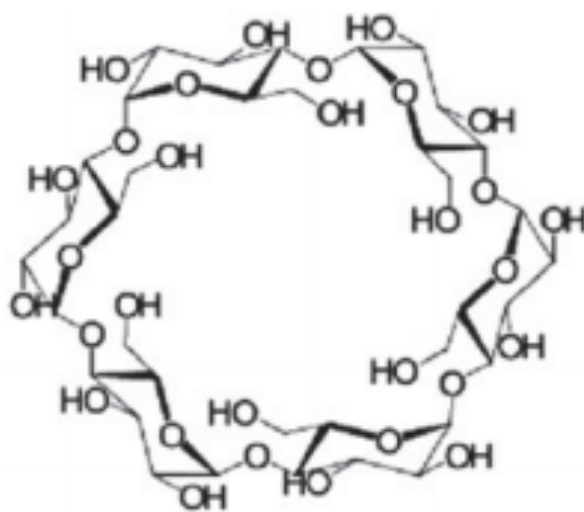


Figure.1-12 Structure of α - cyclodextrin

1.6.3 環動ゲル

奥村らは異なるポリロタキサン上の α -CD間を架橋することによって、8の字状の架橋点を有する環動ゲルを合成した(図1-13) [46]。通常の化学ゲルは、力学的に脆弱であることがよく知られている。これは架橋点が不均一であり、架橋点間分子量に大きな分布が存在するためである。化学ゲルに力を加えた場合、ネットワーク構造において短い鎖に力が集中し切断される。これに対して環動ゲルでは、架橋点が軸分子に沿って自由に動くことが可能であるため、ゲルに力が加わると局所的に集中した力を緩和するように架橋点が動くことができる。環動ゲルのこのような性質は滑車効果と名付けられた。環動ゲルは滑車効果のために、化学ゲルと比較して優れた透明性・膨潤能・伸長性を示すと考えられている。たとえば、図1-12の示すように、環動ゲルは通常のS字型ではなくJ字型の応力-伸長曲線を示すことが確認されている[47]。この特性は、架橋点が動くことにより軸の高分子鎖が均一に伸長し、高分子の圧縮が起らないためと解釈されている。

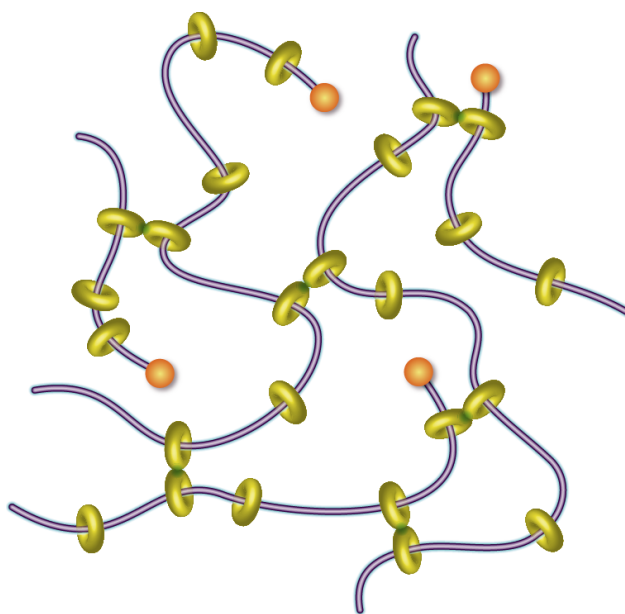


Figure 1-13 sliding ring gel

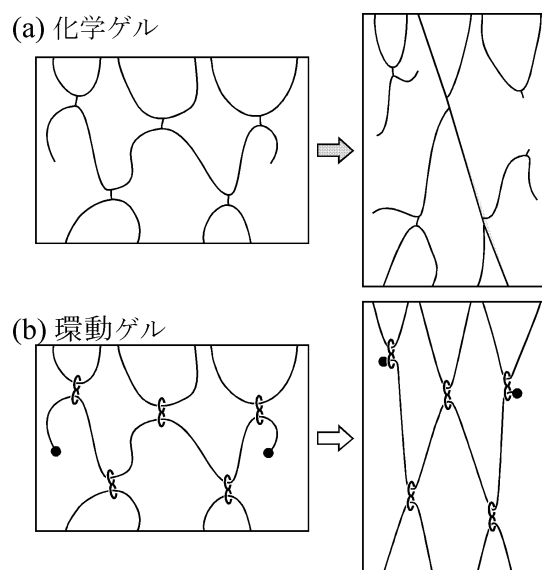


Figure1-14 滑車効果の図

1.6.4 ポリロタキサンの応用

ここまで、8の字架橋を含んだ環動ゲルについて述べてきた。8の字架橋の応用は液体を多く含んだゲルだけではなく、液体を含まない系へも展開されている。荒木らは、スライディンググラフトコポリマー (Sliding-graft-copolymer, SGC)と名づけられたポリロタキサンを合成した[48]。SGCは、軸分子にポリエチレングリコール、環状分子に α -CD、環状分子にポリ- ϵ -カプロラクトン(PCL)がグラフトされた構造を持っている。このPCLの末端同士を化学的に架橋することで、溶媒を含んでいない状態でも柔軟で伸張性のある環動エラストマーが得られる。

この環動エラストマーは、耐傷性のコーティング材、防振材、防音材、研磨剤、誘電アクチュエーター、感圧接着剤などへと産業応用されている[49]。環動エラストマーは、低い弾性率や小さな圧縮永久歪み・応力緩和、粘弾性における広い範囲での大きな損失正接など、従来のエラストマーでは見られない物性を示す。たとえばコーティング材としては、高い弾性と柔軟性から、力が加わってもすぐにもとの形状に回復できるといった高い耐傷性を示す。また、高い接着性から、基板からはがれにくく、耐傷性が温度にあまり依存しないという特徴もある。他にも、スピーカーコーンにコーティングすることで、高振動数領域の損失正接が増加し、不要な振動を吸収するといった用途展開も進められている。研磨剤の媒体として環動エラストマーを用いると、その軟らかさが研磨面の垂直方向の反発エネルギーを吸収し、研磨剤が研磨面を平行に動くことで研磨の効率が向上するといった効果もある。さらに誘電アクチュエーターとしては、非常に軟らかく、ヒステリシスが小さいといった特徴から、低電圧での大変形、高エネルギー効率、および素早い繰り返し性を実現している。このように、溶媒を含んでいない環動エラストマーは、その柔軟性を活かすことで、幅広い分野での応用展開が広がっている。

前述した通り、PLAは耐衝撃性が低く、破断伸び率も低い脆性材料であり、使用用途が限られている。

ポリロタキサンの特徴的な構造に由来する滑車効果などの特異な物性を PLA に付与することができれば、PLA を強靱化するが可能であると期待される。特にポリロタキサンが架橋によってネットワーク構造を形成した場合は、移動可能な架橋点による応力分散が可能である。

我々の研究室では以前、20%のポリロタキサン(PR)をPLAに添加し、耐衝撃性の向上について報告した [50]。架橋剤ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の添加でPLAにPRを結合させ、図 1-14 が示すような PLA-co-PR との化合物を形成したところ、PLA-co-PR が相容化剤として PLA と PR の相容性の向上に働き、分散された PR のエネルギー吸収効果で PLA の耐衝撃性が向上したと考えている。

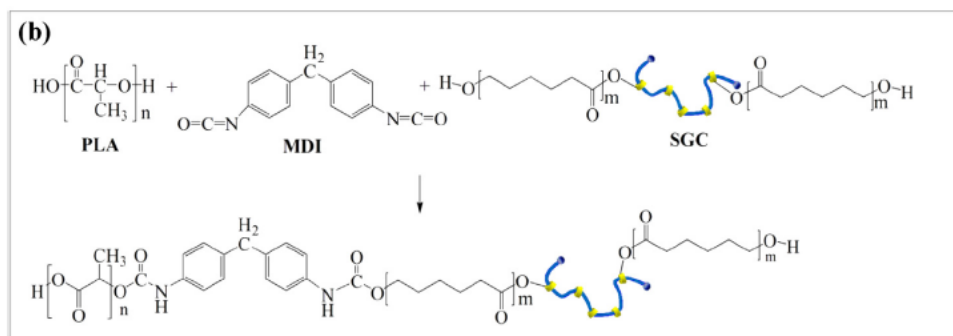


Figure 1-15 Synthesis scheme of compatibilizer PLA-co-SGC [50]

この報告では、PLA の耐衝撃性は向上したが、実用化という観点では、高価な PR の添加をより少なくして力学特性改善の効率を向上する検討が必要となっている。さらに本報告のような 20%の PR の添加では、PLA の透明性が著しく低くなるとの問題点もあり、光学特性改善等も求められている。

1.7 目的

生分解性ポリマーは、環境負荷低減等の理由から今後ますます重要な材料となることが予想されている。特に、ポリブチレンサクシネート(PBS)とポリ乳酸(PLA)は完全に生分解ができるポリマーであり、従来のプラスチックの代替品として、環境汚染問題を大幅に軽減することができる。一方で、生分解性ポリマーは、生分解性でない通常のポリマーに比べて成形性や力学特性に劣ることが知られている。本研究の目的は、生分解性ポリマーをより広い用途で使用するための課題である、熔融粘度の向上、発泡材料の作製、そして生分解性ポリマーの耐衝撃性の改善について、新しい手法で解決を図ることである。具体的には、リアクティブブレンドやポリマーアロイ、超分子などを用いて、生分解性ポリマーの成形性や力学特性の改善、構造と各特性の相関について検討を行う。また、ポリエチレンの機械的強度の向上のために、ガラス繊維(GF)を用いた改質についても研究した。各章の内容と目的を以下に述べる。

第 2 章ではリアクティブブレンドを用いて、PBS の熔融粘度の向上を目指した。ジクミルパーオキシサイド(DCP)とトリメタクリル酸トリメチロールプロパン(TMPTAM)という二種以上の添加剤を配合して PBS を架橋させる。架橋させる時に、DCP の強い水素引き抜き能力と TMPTAM が多くの

アルケンを持つ特性を生かし、PBS の熔融粘度を向上して成形プロセス可能な水準を達成する。

第 3 章では、PBS の発泡材料の作製について検討を行う。無機系の ZnO と ZnSt₂ を発泡促進剤として添加し、発泡剤 AC の分解温度を低下させることにより、PBS 樹脂の成形に適した温度で発泡材料の作製を目指した。また、泡立て加硫機を用い、増粘架橋反応と発泡剤の分解反応の最適化を行い、大きさの均一な気泡を有する PBS 発泡材料を作製する。

第 4 章では、高分子鎖の末端にカルボキシル基を導入したポリエステル (CP) と固体エポキシ (SE) を用いて、二軸押出機で PLA/SE と PLA/CP/SE のブレンド試料を作製し、相容性と分散性の検討を行うことで、高熔融粘度 PLA の作製を目指した。SE と CP の添加量、添加比率が PLA の熔融粘度に対する影響を詳細に調べる。

第 5 章では、HDPE をベースとした木粉樹脂複合材 (WPC) の機械的強度と高温寸法安定性の強化を目指した。WPC に対する GF および相溶化剤 (HDPE-g-MAH) の効果を調査し、HDPE-g-MAH および WF の微細構造を分析と解析を行う。また、ポリエチレン (LDPE) /カーボンブラック (CB)、/単層カーボンナノチューブ (SWCNT) から構成される三元導電性複合発泡材料を化学圧縮成形方法により製造した。CB / SWCNT / LDPE 複合発泡体は、CB と SWCNT の含有量を変更することにより、密度、形態、電気伝導率、熱特性が変わるので、それらの効果を調査した上、PE 発泡材料に対して、CB と SWCNT の相乗効果も検討する。

第 6 章では、少量 PR を用い、PLA の力学特性と熱物性の改善を目指した。PLA の中に PR の分散をよくさせるため、クロロホルムを溶媒とし、PLA と PR を溶解した状態でヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 架橋剤を添加する。PR (SGC) の可動な側鎖である PCL に PLA をグラフト化することにより、PLA との高い相溶性を維持したまま PR が分散し、PR が有する応力分散の効果を PLA に付与できると考えられる。その結果、PLA に対して少量の PR 添加で PLA の耐衝撃性と破断伸び率が向上し、従来の検討「[50]」では半分以下に低下した弾性率が大きく改善することを予想した。また、PLA/PR アロイに対してナノシリカ (SiO₂) 添加の影響についても検討する。SiO₂ の剛性と酸素バリア性を利用することで、PLA/PR アロイの機能の向上が期待できる。

1.7 参考文献

- [1] Naoko K, Yasuhiko Y, Yoshio I, and Riichir B. Microstructure of Bacterially Synthesized Poly(3-hydroxy butyrate-co-3-hydroxyvalerate)[J]. *Macromolecules*. 1989, 22: 1676-1682.
- [2] Anderson A J, Dawes E A. *Microbiology Review*. 1992, 103: 93 -101.
- [3] Fujimaki T. *Polym. Degrad. Stab.*, 1998, 59, 209
- [4] Gross R. A., Kalra B. *Science* 2002. 297, 803
- [5] L. Nair, C. Laurencin, *Progress in Polymer Science*, 32, 762-798 (2007)
- [6] L. Deng, *Synthesis and characterization of PBS and its copolymer*, Sichuan University
- [7] M. Gao, X. Wang, R. Guo, Z. Pan, *Chinese Polymer Bulletin*, 2004, (5): 51-54.
- [8] Kim, Young Jin, Park, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 72:945-951.
- [9] Han Y, Sung R; Kim J. *Macromolecular Research*.. 2002, 2: 108-114.
- [10] Jo Ann Rato, *Polymer*, 1999,40, 6777-678
- [11] C. Song, F. Yoshii, and T. Kume. *J Macromol Sci, Part A* 2001, 38, 961.
- [12] J. Kleine and H. H. Kleine, *Makromol. Chem.*, 30, 23 (1959)
- [13] S.I. Moon, C.W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, *Polymer*, 42(11), 5059, 2001
- [14] K. Fukushima, Y. Furuhashi, S. Miura, Y. Kimura – *Macromolecular*, 5(1), 21, 2005
- [15] Y. Xing, G. Wu, *Engineering Plastics Application*, 2002, 30(12), 57-58.
- [16] Chen, B-K.; Shen, C-H.; Chen, S-C.; Chen, A. F.; *Polymer* 2010, 51(21), 4667-4672
- [17] Semba, T.; Kitagawa, K.; Ishiaku, U. S.; Hamada, H.; *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 101(3), 1816-1825
- [18] Takayama, T.; Todo, M., *J mater Sci* 2006, 41 (15), 4989-4992
- [19] Md. E. Kabir, M.c. Saha, S. Jeelani, *Materials Science and Engineering A*, 429, 225, 2006
- [20] W. Chen, F. Lu, N. Winfree: *Experimental Mechanics*, 42(2002), 65-73
- [21] A R Ingram. (Koppers Co Inc), US3039977 A, 1962
- [22] H. Zhang, *Plastic additive*, 2001 (4), 1~10
- [23] Willett, J. L.; Doane, W. M. *Polymer*, 2002, 43(16), 4413-20.
- [24] Di, Y. W.; Iannace, S.; Maio, E. D. et al. *Eng.* 2005, 290(11), 1083–90.
- [25] Lim, S. K.; Jang, S. G; Lee, S. I.; Lee, K. H.; In-Joo Chin, I. J. *Macromolecular Research* 2008, 16, 218.
- [26] Morshedian J and Hoseinpour PM. *Iranian Polymer Journal*. 2009; 18(2):103-128.
- [27] Supova M, Martynkova GS, Barabaszova K (2011). *Sci Adv Mater* 3:1–25
- [28] Stokke, D. D.; Gardner, D. J. *J Vinyl Addit Technol* 2009, 9, 96.

- [29]. Tungjitpornkull, S.; Chaochanchaikul, K.; Sombatsompop, N. *J Thermoplast Compos Mater* 2007, 20, 535.
- [30] Kitano, T.; Haghani, E.; Tanegashima, T.; Saha, P. *Polym Compos* 2000, 21, 493.
- [31] Jiang, H.; Kamden, D. P.; Bezubic, B.; Ruede, P. *J Vinyl Addit Technol* 2003, 9, 138.
- [32] Ma, Y.; Hou, C.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Liu, H.; Wu, S.; Guo, Z. *Electrochim Acta*.2019.315.114
- [33] Tang, P.; Zhang, R.; Shi, R.; Bin, Y. *J Mater Sci*.2015.50.1565.
- [34] Wu, D. F.; Lv, Q. L.; Feng, S. H.; Chen, J. X. *Carbon*.2015.95.380.
- [35] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, 50, 871(1978)
- [36] E. Fischer, *Ber. Deustch. Chem. Ges.*, 27, 2985(1894)
- [37] C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017(1967)
- [38] K. N. Trneblood, C. B. Knobler, E. Marerick, R. C. Helgeson, S. B. Brown and D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5594(1981)
- [39] 妹尾 学, 荒木 考二, 大月 穰, 「超分子化学」, 東京化学同人(1998)
- [40] G. Schill and H. Zollenkopf, *Liebigs Ann. Chem.*, 53, 721(1969)
- [41] A. Harada, J. Li and M. Kamachi, *Nature*, 356, 325(1992)
- [42] A. Harada and M. Kamachi, *Macromolecules*, 23, 2821-2823 (1990)
- [43] A. Harada, J. Li and M. Kamachi, *Nature*, 356, 325-327 (1992)
- [44] A. Harada, J. Li and M. Kamachi, *Nature*, 364, 516-518 (1993)
- [45] J.Araki, K.Ito, *Polymer Chemistry*, 44, 6312-6323 (2006)
- [46]Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, 13, 485(2001)
- [47]K. Ito, *Polym. J.*, 39, 489(2007)
- [48] J. Li, A. Harada and M. Kamachi, *Polym. J.*, 26, 1019-1026 (1993)
- [49] J. Araki, T. Kataoka and K. Ito, *Soft. Mater.*, 4, 245-249(2008)
- [50] X Li, H Kang, J Shen, L Zhang, T Nishi, K Ito, C Zhao, *Polymer*, 2014, 16, 4313–4323

第2章 ブレンド反応によるポリブチレンサクシネート (PBS)の高熔融粘度化

2.1 研究の概要

ポリブチレンサクシネート(PBS)は完全(残留物なし)に生分解できるポリマーであり、従来のプラスチックの代替品として、環境汚染問題を軽減することが期待されている[1,2]。一方、PBSは分子量が一般的に低く、高分子鎖が直鎖状であるため、熔融粘度が低い。その結果、押出フィルムや発泡材料などでの使用用途が限られており、特に発泡成形工程において、発泡材料作製時に発泡剤から発生したガスが漏れて気泡が破れやすいことから、発泡材料の作製が困難であった。これらの欠点を克服するために、多くの検討が報告されてきた。Sang-Kyun LimらはPBSの熔融粘度を改善するために、PBSマトリックス中に二種類のポリイソシアネートを添加した[3]。Jinらは、PBSに過酸化ジベンゾイル(BPO)を加えることで、PBSの熔融粘度を数十倍向上することに成功した[4]。D.J. Kimらは、ジクミルパーオキシサイド(DCP)を用い、PBSの熔融粘度の改善と同時に、機械的性能および熱特性を向上させた。粘弾性測定の結果は、PBSがDCPで架橋したことで、熔融状態の貯蔵弾性率と粘度が増加したことを示している[5]。

本研究では、有機物過酸化ジクミルパーオキシサイド(DCP)とトリメタクリル酸トリメチロールプロパン(TMPATM)のそれぞれを架橋剤と反応促進剤として用い、高熔融粘度のPBSの開発を試みる。1950年以降、有機過酸化物は工業的応用の中で多く使用され、特にポリエチレンやポリプロピレンなどへの適用が報告されてきた。一方、脂肪族生分解性ポリマー架橋については報告例が少なく、詳細な検討が行われていない。前述した通り、PBSに有機過酸化物を適用するためには、二つの条件を満たす必要があると考えられている[6]。まずは有機過酸化物が温度に達したら、すぐに急速な分解が起り、迅速に架橋反応を開始することと、次に分解温度が広いことである。多くの有機過酸化物の中でも、ジクミルパーオキシサイド(DCP)はアルキル基過酸化物であり、上記の要件を満たす。DCPの分解と架橋反応を図2-2に示す[7]。先ずDCPはある程度の温度になると(例えば170℃)、二つの欠酸素フリーラジカルに分解される(反応式1)。その二つの欠酸素フリーラジカルは水素原子引抜能力が強く、ポリマー鎖上の水素原子を捕獲することができる(反応式2)。同時に、欠酸素フリーラジカルは高温の状態ではメチル基とフェニルメチルケトンを生成し、メチル基も強い水素原子引抜能力を持つので、ポリマー鎖から水素原子を引き抜くことができる(反応式3と4)。ポリマー鎖上の水素原子が奪われた場合、自由電子を有するポリマー鎖が架橋反応により結合される(反応式5)。図2-2が示すように、ポリマー鎖上の水素原子がDCPに奪われることでポリマーの架橋反応が起るので、ポリマー鎖上の水素原子が多ければ多いほ

ど、有機過酸化物の水素原子引抜率が高い。例えば、PEはPBSより架橋反応が起り易いと言われているのも、PEが数多く水素原子を持っていることが理由であると考えられている。これに対してPBSは架橋反応が起りにくいので、不活性ポリマーとも呼ばれる[8]。

本研究では、水素を引き抜く能力が優れているDCPと多くの水素原子を持つ多官能基TMPTAMと一緒に用いることでPBSの架橋反応を促進させる。PBS末端のヒドロキシ基およびカルボキシル基が効率よく反応することで、PBSの熔融粘度が大幅に向上することが期待できる。本研究では、DCPとTMPTAMの添加量が、PBS熔融状態の特性変化に与える影響を詳細に調べる。PBSの熔融粘度が大幅に増加することで、PBSの使用用途が広がるとともに、特に発泡材料の作製が可能となると考えられる。

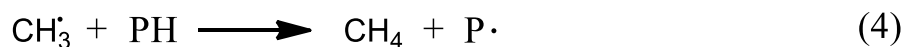
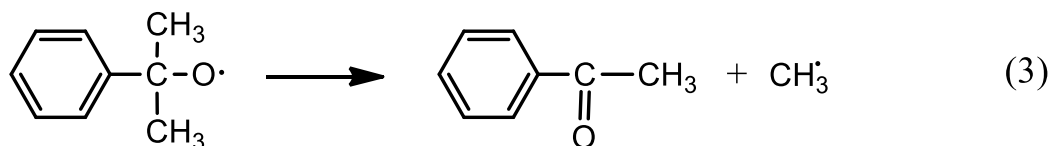
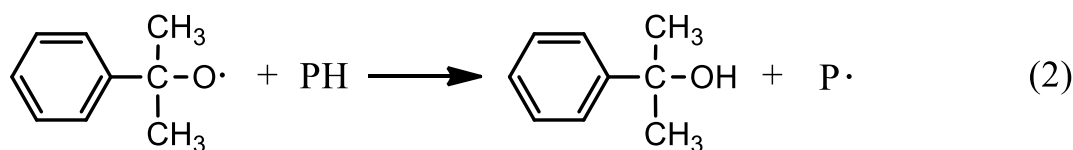
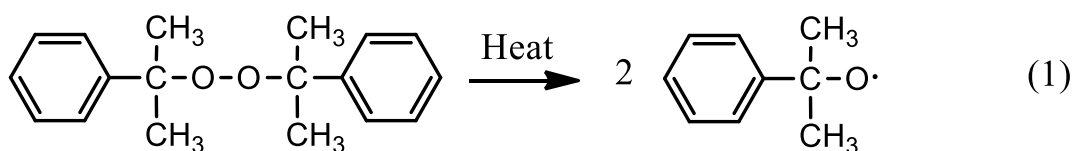


Figure 2-2 the crosslinking reaction and decomposition of DCP

2.2 実験

2.2.1 試料

PBS は Anqing Hexing Chemical Co., Ltd より購入した。210°Cと 2.16 Kg の測定条件でメルトマスフローレイト(MFR)の結果は 30 g/10min であり、密度は 1.26 g/cm³ であった。有機物過酸化ジクミルパーオキサイド(DCP)は Shanghai Fuzhe Chemical Co., Ltd より購入した。トリメタクリル酸トリメチロールプロパン(TMPATM)は Guangzhou Jindong Co., Ltd より購入した。抗酸化剤 1010 と 168 は Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd., (Switzerland)より購入した。全ての試薬は処理せずに、そのまま使った。

2.2.2 実験装置

使用した装置は表 2-1 の通りで示す。Two-roll mill は Shanghai Sinan Rubber Machinery Works より購入した SK-160 設備を用いた。引張強度測定機は Instron 社製の Instron4465 であり、示差走差熱量測定は Perkin Elmer 社製 PE Instruments、DSC-7を用いた。動的粘弾性測定は Bohlin 社製の動的粘弾性測定装置 Gemini200 を用いた。その他に使用した装置及びメーカー名は表 2-1 の通りである。

Table 2-1 Experimental apparatus and equipments

Name	Part number	Maker
Vacuum oven	DZF-6050	Shanghai Yiheng Technical Co.,Ltd.
High speed mixer	SHR-10A	Sha Tong Plastic Machinery Co. Ltd.
Two-roll mill	SK-160	Shanghai Sinan Rubber Machinery Works
Twin screw extruder	TSE-35	Berstorff Co. Ltd, Germany
Hot pressing equipment	XLB-D	Huzhou CIS Rubber Machinery Co., Ltd
Tensile strength	Instron4465	Instron Engineering Corporation
Differential scanning calorimeter	DSC-7	Perkin Elmer Corporation, USA
Parallel plate rheometer	Gemini200 Rheometer	Bohlin Instruments Limited, Gloucester, England

2.2.3 サンプル作製

PBS を 60 °C × 12 hr の条件で乾燥した後に、90-100 °C の温度で加熱しながら 2 本のロールミルで混練し、混練中に DCP と TMPTAM を各量 (表 2-2) 添加した。得られたサンプルを 60°C で乾燥後、ホットプレスを用いて厚み 1 mm と 3 mm のシートを作製した。サンプル作製プロセスは図 2-1 に示す。

Table 2-2 PBS Compound Formulations

Mix number	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
PBS (phr Wt)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DCP (phr Wt)	0	3	4	5	6	4	4	4	4	4
TMPTAM (phr Wt)	0	0	0	0	0	2	4	6	8	10

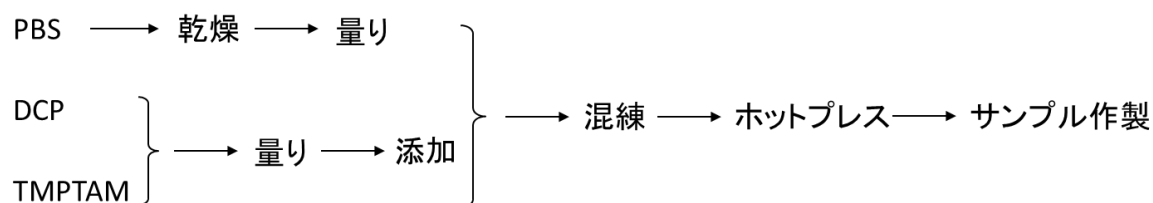


Fig 2-1 The flow chart of preparing PBS compound

2.2.4 測定方法と条件

動的粘弾性測定

二本ロールミルで得られたサンプルを、ホットプレスで加熱・圧縮し、厚みが 1 mm、直径 20mm の円盤形状シートを作製した。Bohlin 社製の動的粘弾性測定装置 Gemini200 を用いて、粘弾性測定を行った。測定は窒素雰囲気で行い、パレット間の距離を 0.5mm、温度を 160 °C に設定した。試料に対して 5% 正弦振動歪みを印加し、その際の応力を検出することにより複素動的弾性率を測定した。測定周波数域は 1-80Hz であり、得られたデータは Gemini200 ソフトで分析した。

示差走査熱量測定

示差走査熱量測定(DSC)は Perkin Elmer 社製 PE Instruments、DSC-7 を用いて行なった。約 5-10 mg の試料をアルミニウム製サンプルパンに充填し、リファレンスには空のパンを用い、窒素気流で以下のプロセスで温度を制御した: (1) 100 °C/min の速度で 20 °C から 200 °C に昇温し、3 min 間で保持し

た。(2) 10°C/min の速度で 200 °C から 20 °C までに降温した (first round)。(3) 10 °C/min の速度で 20 °C から 200 °C までに昇温した。DSC から、ガラス転移温度 (T_g)、冷結晶温度 (T_{cc})、熔融温度 (T_m) と融解エンタルピー (ΔH_m) を求めた。

架橋率測定

架橋反応が起こったサンプルの架橋率の測定は、ソックスレー抽出器で行った。アセトンを溶媒として、100°C × 24hr で抽出を行った。残った試料をオープンの中に入れ、60°C で重量が一定になるまで加熱した。抽出前後の試料の残留質量により架橋率を算出した。計算式(2-1)は以下である：

$$\text{架橋率 (\%)} = \frac{W_1}{W_2} \times 100\% \quad (2-1)$$

W₁ は試料が抽出後乾燥して残留の質量であり、W₂ は抽出前の質量である。

力学性能測定

ホットプレスで作製した厚み 1 mm の試料をダンベルで切断し、ASTM D790 に基づき、Instron 社製の万能抗張力試験機にて 25 °C で行った。サンプルサイズは、縦が 75 mm、平行部分の長さが 25 ± 1 mm、平行部分の幅が 4 ± 0.1 mm、厚みが 1 mm であった。ホットプレスで作製した厚み 1 mm の試料をもとに引き裂き測定用のサンプルを作った。測定は、ASTM D624 に基づき実施した。サンプルサイズは、縦が 110 mm、切り口部分の長さが 80 ± 1 mm、切り口部分の幅が 0.5 mm、厚みが 1 mm であった。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 DCP 添加による PBS の架橋

DCP の架橋反応による PBS の架橋率の測定を、ソックスレー抽出器を用いて行なった。その結果を図 2-3 に示す。

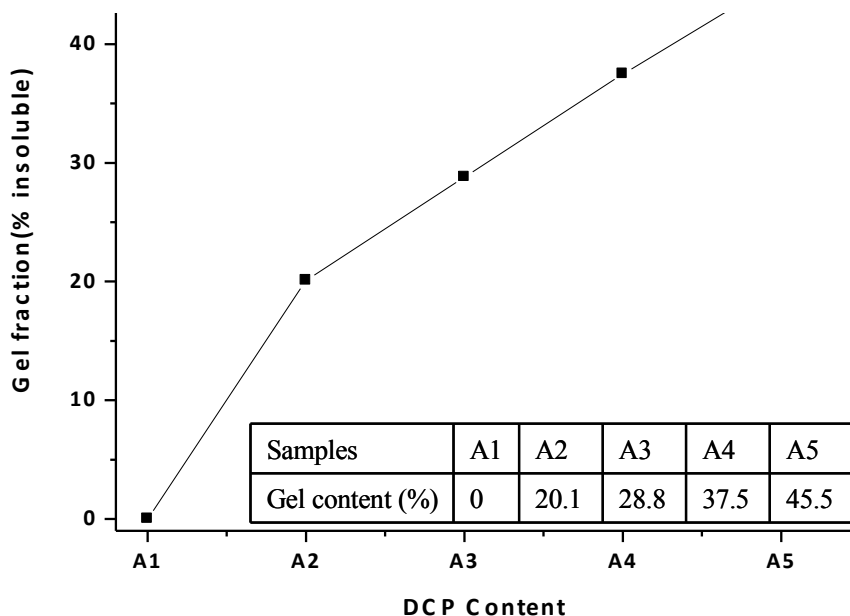


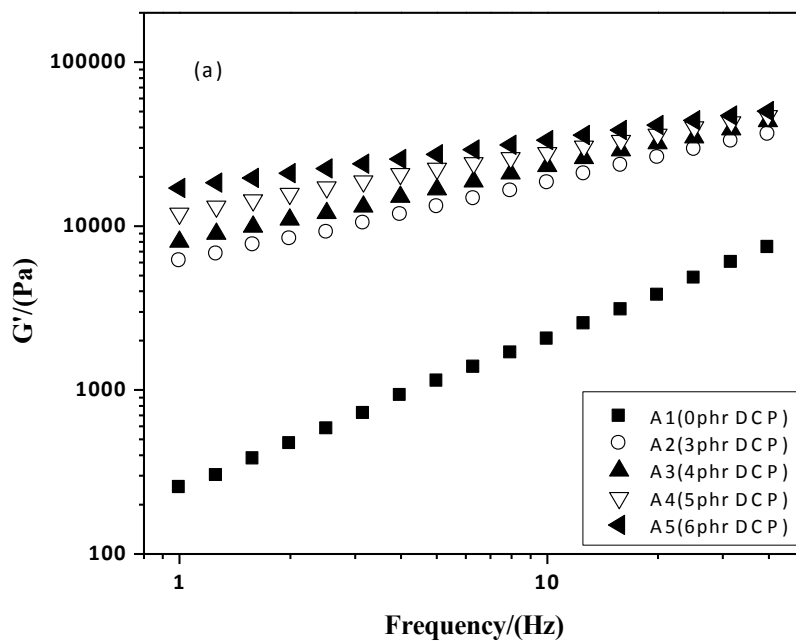
Figure 2-3 Gel fraction of crosslinked PBS with respect to DCP content

架橋率を測定した結果、DCPの添加によりPBSの架橋率が増加していることが分かる。3%のDCPの添加でPBSの架橋率は20.1までに増加し、6%のDCPが添加された場合、PBSの架橋率は45.5%まで上昇した。一方、DCP添加量の増加と共に、PBSの架橋率の増加率が少なくなっており、それはDCPの架橋メカニズムによる結果だと考察できる。すなわちDCPが架橋するためには、ポリマー鎖上の水素原子の引抜が必要であり、水素原子が少なくなると、架橋反応も遅くなると考えられる。Takshimaらは、DCPの添加量が6%を超えると、ポリマーの架橋率の増加が鈍くなるとの結果を報告した [8]。45.5%の架橋率のPBSでは熔融粘度はまだ十分ではなく、さらなる架橋が必要である。そこで、本研究では後述するように、多官能基小分子(TMPTAM)の添加でPBS架橋率のさらなる向上を検討した。

2.3.2 DCP 添加 PBS の動的粘弾性

PBSの架橋率増加により熔融粘度が増加したことを確かめるため、レオメーターを用いて動的粘弾性の測定を行った。図2-4に、DCPを添加した際のPBSの貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')の変化を示す(測定温度160℃)。周波数が低い領域では、DCPの添加により、貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')はいずれも上昇している。これは、DCPの架橋反応により、PBSの熔融粘度が増加し、ポリマーの運動性が減少し、貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')が増加したと考えられる。測定周波数の全領域

において、DCP が添加された PBS の貯蔵弾性率(G')の値は損失弾性率(G'')の値を上回っている。通常、PBS 単体の熔融状態では損失弾性率(G'')は貯蔵弾性率(G')より大きくなっており[5]、図 2-4 も同じ結果を示している。DCP により PBS が架橋されたことで PBS の分子量が増加し、粘度の増加とともにポリマー間の絡み合いなどで貯蔵弾性率(G')が大幅に増加したためであると考えられる。



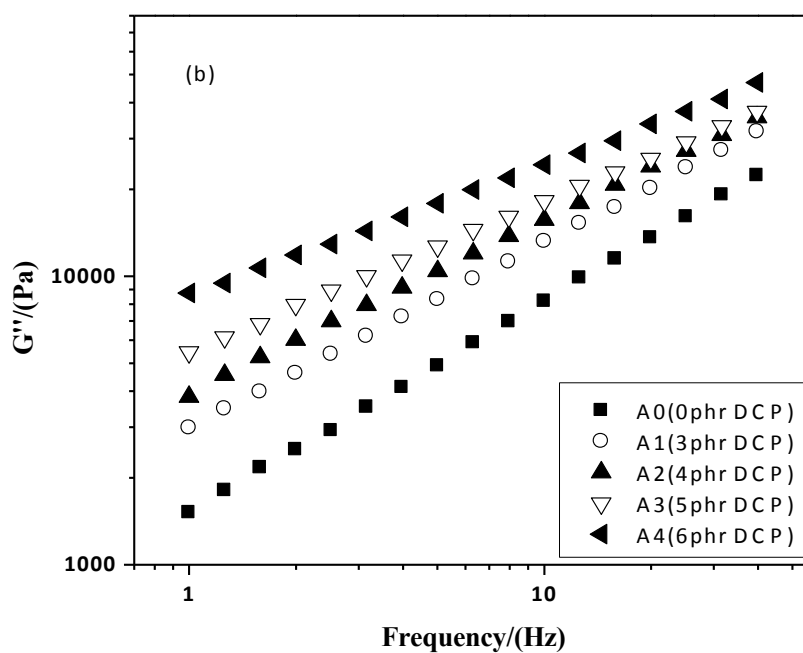


Figure 2-4 Storage modulus (G') (a) and loss modulus (G'') (b) as a function of frequency of cured PBS with various content of DCP

DCPを添加した際のPBSの複素粘度の実部の変化を図2-5に示す(測定温度は160°C)。図が示すように、DCP添加量の増大により、複素粘度の実部が増加し、6%(A5)のDCPの添加で、粘度はPBS単体の値より10倍以上増加した。DCPの添加でPBSポリマー鎖は架橋されて、分子量が増加したことを示している。DCPの添加でPBSの粘度が10倍以上増加したが、発泡材料等への応用にはまだ不十分なので、多官能基を持つトリメタクリル酸トリメチロールプロパン(TMPATM)を架橋促進材としてPBSに添加し、PBSの熔融粘度向上の検討を行った[10-11]。

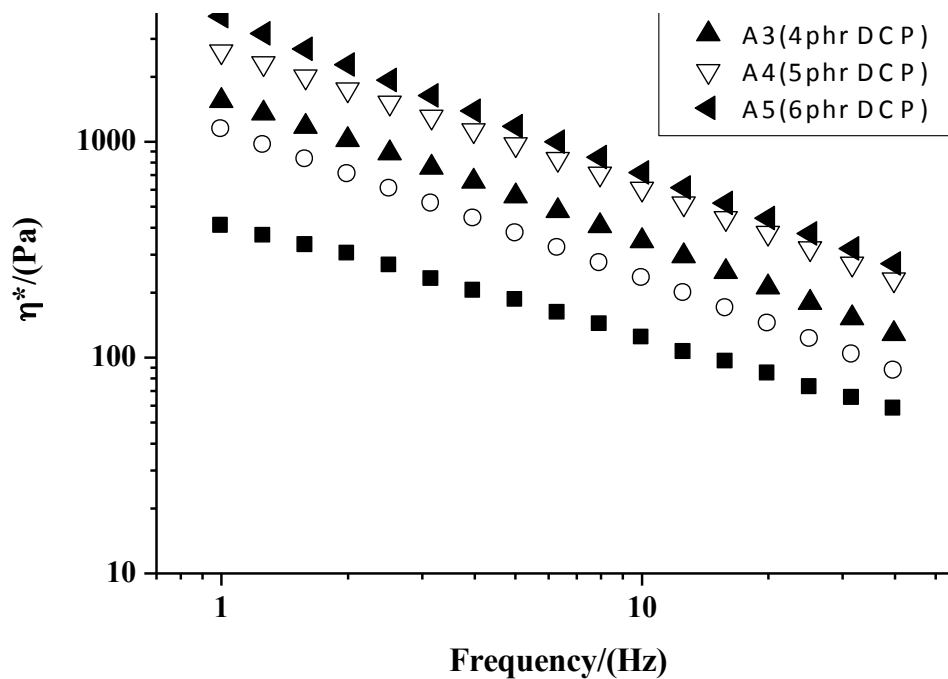


Figure 2-5 Complex viscosity (η^*) as a function of frequency of cured PBS with various contents of DCP

2.3.3 TMPTAM 添加 PBS の架橋

DCP のみの添加だけでは PBS の架橋率は 45.5% までで、粘度は 10 倍増加したが、発泡材料ができる溶融粘度には、さらなる粘度の増加が必要である。架橋促進剤の添加で DCP の架橋を向上させることができるとの報告があることから[12]、三つの反応基を持つトリメタクリル酸トリメチロールプロパン (TMPTAM) を架橋促進剤として用いて、PBS の溶融粘度の増加を検討した。TMPTAM の添加で DCP の架橋率の上昇と同時に、架橋速度の増加も期待できる。

図 2-6 は PBS/DCP に TMPTAM を添加した場合の、TMPTAM の添加量と PBS の架橋率の関係を示す。TMPTAM の添加量の増加により PBS の架橋率が上昇している。4% の DCP を添加した場合に、TMPTAM を 2% 添加しただけで PBS の架橋率が 41.5% に増加した。さらに 10% の TMPTAM を添加したところ、PBS の架橋率は 80% を超え、PBS が架橋してネットワークを形成したと考えられる。

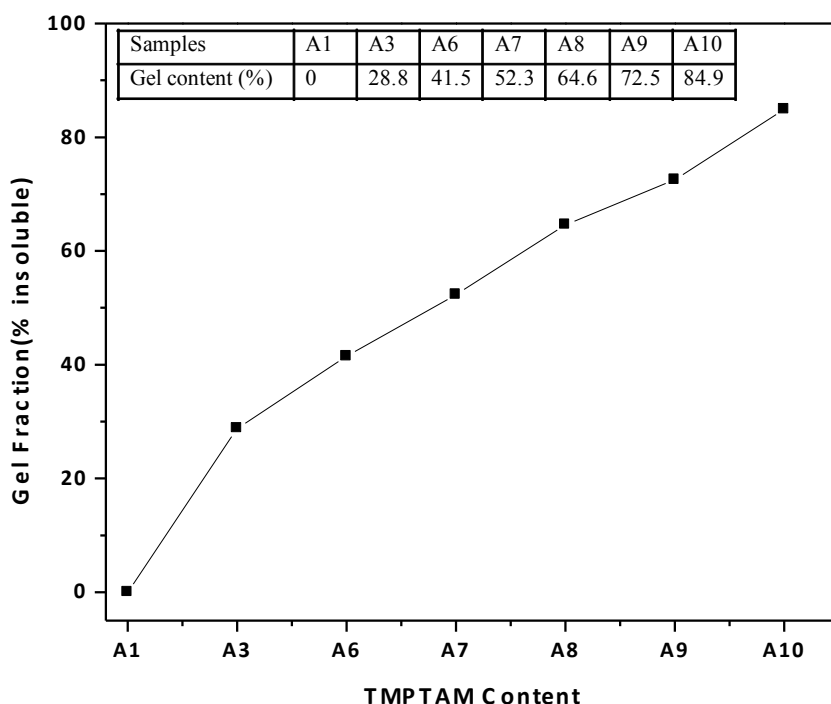


Figure 2-6 Gel fraction of crosslinked PBS with respect to TMPTAM content

2.3.4 TMPTAM 添加 PBS の動的粘弾性

図 2-7 に、TMPTAM が架橋促進剤として添加した際の PBS の貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')の変化を示す(測定温度 160 °C)。TMPTAM を 6% 添加(A8)した PBS/DCP 試料の貯蔵弾性率(G')の値は TMPTAM を添加しない(A3)試料の貯蔵弾性率(G')の値より 10 倍大きく、PBS 単体の貯蔵弾性率(G')の値より 200 倍大きいことが分かった。図 2-7 (b) に示されている損失弾性率(G'')も同様の増加傾向が観察された。TMPTAM の添加により、損失弾性率(G'')が大きく増加し、PBS 単体の損失弾性率(G'')の値より 100 倍以上、上昇している。特に、貯蔵弾性率(G')の周波数依存性が小さくなっており、損失弾性率(G'')との差は拡大している。これは、TMPTAM の添加により PBS の多官能架橋が進んだ結果、ネットワークが形成されたことを示している。

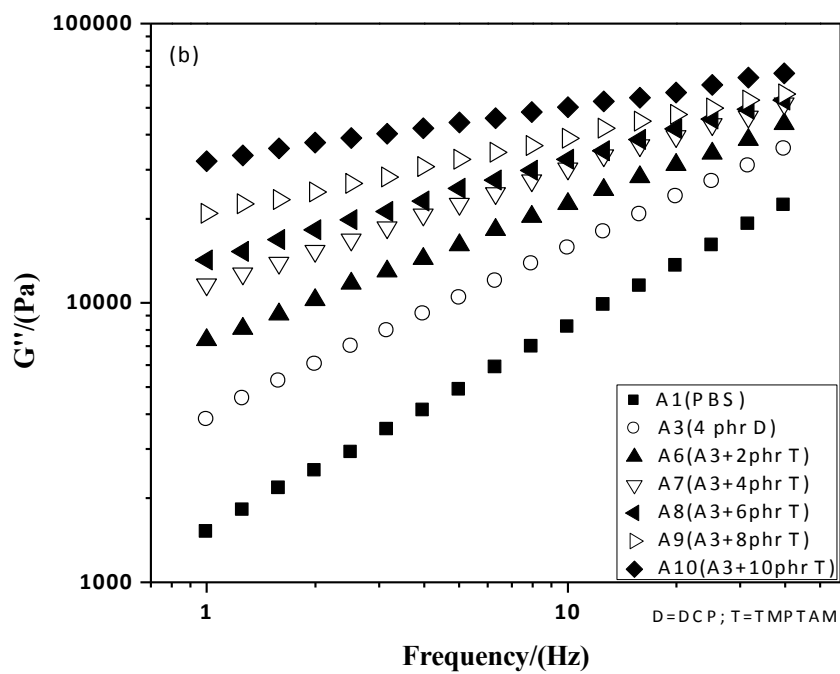
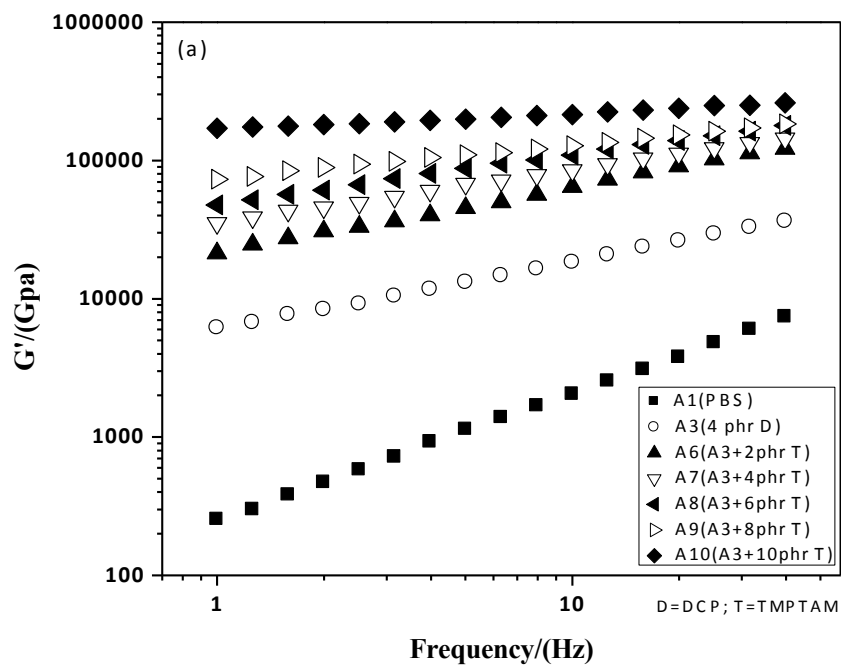


Figure 2-7 Storage modulus (G') (a) and loss modulus (G'') (b) as a function of frequency of cured PBS with various content of TMPTAM

図2-8はTMPTAM添加した際のPBSの複素粘度(η^*)の実部の変化を示す(測定温度は160°Cで)。TMPTAM添加量の増大により、PBSの粘度(η^*)も徐々に上がり、TMPTAMの添加量が多いほどPBSの複素粘度(η^*)の傾きが大きくなった。TMPTAM添加の試料(A3)と比べると、TMPTAMを10%添加(A10)した試料の粘度(η^*)は約50倍以上増加している。すなわち、TMPTAMを用いることで、PBSの溶融粘度を向上できたことが確認された。TMPTAMを用いることで、架橋されたPBSポリマーは大きな溶融粘度を示し、最終的にPBSの発泡材料にも使えるような材料ができた。

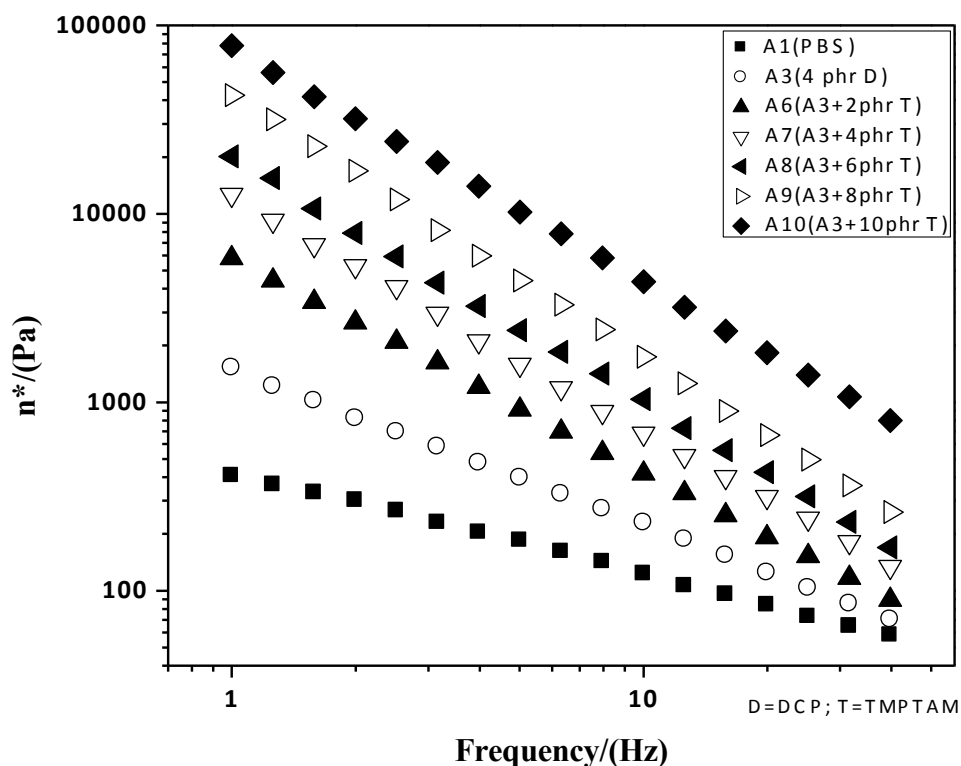


Figure 2-5 Complex viscosity (η^*) as a function of frequency of cured PBS with various contents of TMPTAM

2.3.5 DCP・TMPATM 添加 PBS の力学性能

DCPとTMPTAMの添加によりPBSの溶融粘度が増加し発泡材料に使えるようになった一方で、力学性能も向上すれば、PBSの使用用途の拡大が期待できる。表2-3はDCPとTMPTAMを添加後、架橋されたPBSの引張強度、破断伸び率と引き裂き強度を示す。

力学測定の結果から、引張強度と破断伸び率は DCP と TMPTAM 添加量と共に増加していることが分かる。Nielsen[13]と Flory[14]によれば、一般に引張強度や破断伸びはポリマーの分子量とともに大きくなる。DCP と TMPTAM 添加量と共に PBS の分子量が増加し、あるいはネットワークしたことで引張強度や破断伸びが大幅に増加したと考えられる。

Table 2-3 Mechanical Properties of PBS and crosslinked PBS

Material number	Tensile strength (Mpa)	Elongation (%)	Tear Strength (Mpa)
A1 (PBS)	27.4	49	125.7
A2 (PBS+3phr DCP)	29.1	112	127.1
A3 (PBS+4phr DCP)	29.5	147	128.3
A4 (PBS+5phr DCP)	31.8	208	130.6
A5 (PBS+6phr DCP)	33.2	223	131.7
A6 (PBS+6phr DCP+2phr TMPTAM)	32.9	225	130.8
A7 (PBS+6phr DCP+4phr TMPTAM)	35.8	237	130.5
A8 (PBS+6phr DCP+6phr TMPTAM)	36.2	240	132.3
A9 (PBS+6phr DCP+8phr TMPTAM)	36.8	245	132.9
A10 (PBS+6phr DCP+10phr TMPTAM)	37.1	256	134.2

2.4 小括

本章は PBS を架橋させて、溶融粘度向上の検討を行った。PBS/DCP と PBS/DCP/TMPTAM を作製し、架橋率の測定とともに、レオメーターを用いて PBS の貯蔵弾性率(G')、損失弾性率(G'')と複素粘度(η^*)を測定し、架橋された PBS 試料の力学性能の検討も行った。結論は以下のとおりである：

1. PBS/DCP 試料

(1) 架橋測定結果： DCP 添加量の増加により PBS の架橋度が上昇した。一方、架橋反応の進行に伴い、架橋率の増加が鈍くなった。これは、DCP の架橋反応には、高分子上の水素原子が必要であるのに対して、PBS 分子鎖には十分な水素原子が存在しないためである。したがって、DCP だけの添加では溶融粘度の十分な向上は難しいことが分かった。

(2) DCP 添加量の増加により、架橋された PBS の貯蔵弾性率(G')、損失弾性率(G'')と複素粘度(η^*)の実部も上昇し、溶融粘度が向上されたことが分かった。これは、PBS が架橋され分子量が増加したことを示している。

2. PBS/DCP/TMPTAM 試料

(1) TMPTAM の添加で架橋を促進した結果、PBS の架橋率は大幅に上昇した。TMPTAM を 10% 添加した場合には、架橋率は 80% を超えた。

(2) TMPTAM を添加した場合、PBS の貯蔵弾性率(G')、損失弾性率(G'')、複素粘度(η^*)の実部が DCP のみの場合より大幅に増加し、貯蔵弾性率(G')の周波数依存性が小さくなった。これは、PBS がネットワークを形成したことを示している。また粘度(η^*)は 50 倍上昇しており、発泡材料の形成に十分な溶融粘度が得られた。

3. 架橋された PBS の力学性能

(1) DCP と TMPTAM を添加後、PBS の引張強度、破断伸び率は増加した。これは PBS が架橋して分子量が増大し、ネットワークが形成されたことを示している。

本章では高溶融粘度 PBS の作製について検討を行った。架橋反応により、PBS の溶融粘度が増加し、PBS 発泡材料の作製が可能となった。

2.5 参考文献

- [1] Ujimaki T. Polym Degrad Stab 1998;59:209
- [2] X. Liu, C. Li, D. Zhang, Y. Xiao, and G. Guan, Polym. Int., 55, 545 (2006)
- [3]. Lim, S. K.; Jang, S. G; Lee, S. I.; Lee, K. H.; In-Joo Chin, I. J. Macromolecular Research 2008, 16, 218.
- [4]. Jim, H. J.; Kim, D. S.; Lee, B.Y.; Kim, M. N.; Lee, I. M.; Lee, H. S.; Yoon, J. S. J Polym Sci Part B Polym Phys 2000, 38, 2240.
- [5]. Kim, D. J.; Kim, W. S.; Lee, K. E.; Min, K. E.; Park, L. S.; Kang, I. K.; Jeon, I. R.; Seo, K. H. J Appl Polym Sci 2001, 81, 1115.
- [6] Gugumus, F.; Berg, A, L.; Jasen, J. in plastics Additives, 3rd ed.; Gachter, R.; Muller, H.; Eds.; Hanser Publishers.; New York, 1990; pp. 1, 833, 863
- [7] Al-Malaika, S. in Reaction Modifiers for Polymers, 1st ed.; Chapman & Hall: London, 1997; P. 1.
- [8] Takashima, N.; Nakayama, Y. Kogyo Kagaku 1969, 20, 378.
- [9] Dealy, J. M.; Wissbrun, K. F. in Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing; VNR: New York, 1990; P. 246
- [10] Kim, D. J.; Kim, W. S.; Lee, K. E.; Min, K. E.; Park, L. S.; Kang, I. K.; Jeon, I. R.; Seo, K. H. J Appl Polym Sci 2001, 81, 1115.
- [11] Al-Malaika, S. Reactive modifiers for polymers (1st ed ed.); Chapman & Hall: London, 1997
- [12] Baldwin, D. F.; Park, C. B.; Suh, N. P.; Polym Eng Sci 1996, 36, 1446
- [13] Nielsen, L. E. Mechanical Properties of Polymers, Reinhold: New York, 1962; p. 115
- [14] Flory, P. J. J Am Chem Soc 1945, 67, 2048
- [16] Camara, S., Gilbert, B. C., Meier, R. J., Duinm M. and Whitwood, B. C. : Polymer, 47, 4683 (2006)
- [17] Chodak, I. and Laser M. : Angrew Macromol Chem, 106, 153 (1982)

第3章 ポリブチレンサクシネート(PBS)発泡材料の 開発

3.1 研究の概要

ポリブチレンサクシネート(PBS)は生分解性ポリマーであり、コハク酸とブタンジオールの縮合重合で得られ、細菌または酵素の作用により、最終的に二酸化炭素と水までに分解する[1]。PBSの熔融温度が高いことから、ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)の代替品として期待されており、環境汚染の問題にも一つの解決手法となり得る材料と考えられている[2]。

発泡材料は日常の生活の中でよく使われている。発泡材料の作製には通常、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等の石油化学品が使われてきた。もし、PBS等の生分解性ポリマーが発泡材料に使えれば、環境負荷を低減できることから、実用的な意義はきわめて重要である[3]。

ポリマーが熔融状態で発泡材料を作る時に、発泡剤から発生したガスを保持するため、ポリマーの熔融粘度をある程度高くする必要がある。石油化学製品であるPE、PPが熔融状態で熔融粘度が低いいため、架橋させて熔融粘度を上げ、泡の壁の強度を強くすることが一般的な手法となっている。過去の検討結果では、架橋率は30-80%が適切と見られており、気泡の大きさが均一な発泡材料が得られている。もし架橋率が30%以下と低い場合には、ガスが漏れる可能性が高い。逆に架橋率が80%以上と高すぎる場合には、泡の成長が難しく良い発泡材料が得られにくい[4-8]。前述した通り、PBSは分子量が一般に低く、高分子鎖が線状であるため、熔融粘度が非常に低い。したがって、発泡材料作製時に発泡剤から発生したガスが漏れて気泡が破れやすいため、発泡材料の作製が困難であった。本研究の第2章において、有機過酸化ジクミルパーオキシド(DCP)と架橋促進剤トリメタクリル酸トリメチロールプロパン(TMPTM)の添加により熔融粘度の高いPBSの作製ができたので、その成果を用いて発泡材料の作製を目指した。

アジカルボンアミド(AC)はガス放出量が多いため、発泡剤としてよく使われる。しかし、ACの分解温度が210℃と非常に高いので、温度上昇時にACの分解反応が始まる前にPBSは先に熱分解してしまう。前述した通り、PBSの熔融粘度をDCPとTMPTMの架橋反応で向上させる場合、架橋反応の温度は160℃であり、それ以上温度が高くなると架橋反応が速く進みすぎてPBS樹脂がすぐに硬化し、ガスが放出しても発泡材料にはならない。

本研究はそれらの課題を解決するため、ACの中に無機系発泡促進剤ZnOとZnSt₂を添加し、本来では高温である発泡剤ACの分解温度を低下することで、PBS樹脂の成形に適した温度で発泡

材料の作製を試みる。また、均一な気泡を有する PBS 発泡材料を作製するため、泡立て加硫機を用い、増粘架橋反応（トルク測定により検出）と発泡剤の分解反応（圧力測定により検出）の最適化を同時に達成しながら、気泡の外観と形態、分解性能に影響する架橋反応と分解反応の検討を行った。

3.2 実験

3.2.1 試料

PBS は Anqing Hexing Chemical Co., Ltd より購入した。210℃と 2.16 Kg の測定条件でメルトマスフローレート(MFR)の結果は 30 g/10min であり、密度は 1.26 g/cm³ であった。有機物過酸化ジクミルパーオキシド(DCP)は Shanghai Fuzhe Chemical Co., Ltd より購入した。アゾジカルボンアミド(AC)は Shanghai Xiangyang Chemical Co., Ltd.より購入して用いた。トリメタクリル酸トリメチロールプロパン(TMPATM)は Guangzhou Jindong Co., Ltd より購入した。抗酸化剤 1010 と 168 は Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd., (Switzerland)より購入した。無機系発泡促進剤 ZnO と ZnSt₂は Shanghai Yuanji Chemical Co., Ltd.より購入した。全ての試薬は処理せずに、そのまま使った。

3.2.2 実験装置

使用した装置を表 3-1 に示す。Two-roll mill は Shanghai Sinan Rubber Machinery Works より購入した SK-160 設備を用いた。泡立て加硫機は台湾優肯科技社より購入した UR-2030SD を用いた。示差走差熱量測定は Perkin Elmer 社製 PE Instruments、DSC-7 を用いた。走差型電子顕微鏡(SEM) 観察は日立社製の S-2150 を用いた。動的粘弾性測定は Bohlin 社製の動的粘弾性測定装置 Gemini 200 を用いた。

3.2.3 サンプル作製

ポリブチレンサクシネート(PBS) 100 に対して、ジクミルパーオキシド(DCP)を 3-6 phr、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン(TMPATM)を 0-10 phr、発泡材アゾジカルボンアミド(AC) を 1-4 phr 添加し、PBS ペレットと各添加剤をドライブレンドした後、混練機を用いて、110 °C、60 rpm、10 min の条件で混合した。得られた試料は、ホットプレスを用いて 160 °C、10 min、10 MPa の条件で加熱加圧後、印加した圧力を一瞬で取除き冷却したところ、試料はプレスした方向に膨張し、発泡材料が形成された。作製した試料に対して、室温で 24hr 放置後、各測定を行った。

Table 3-2 PBS Compound Formulations for Foaming Process

Samples		PBS (phr)	AC (phr)	DCP (phr)	ZnO (phr)	ZnSt ₂ (phr)	HSt ₂ (phr)	TMPATM (phr)
The effect of DCP content	B1	100	2	3	2	1	1	6
	B2	100	2	4	2	1	1	6
	B3	100	2	5	2	1	1	6
	B4	100	2	6	2	1	1	6
The effect of AC content	C1	100	1	4	2	1	1	6
	C2	100	2	4	2	1	1	6
	C3	100	3	4	2	1	1	6
	C4	100	4	4	2	1	1	6

PBS 発泡材料作製のプロセス: 試料混合⇒二本ロールミルで混練⇒各添加剤⇒放置⇒加圧加熱発泡⇒サンプル評価

3.2.4 測定方法と条件

架橋性能および発泡速度の測定

ASTM D2084-92 に基づき、台湾優肯科技社製の泡立て加硫機 (UR-2030SD) を用い、PBS 樹脂中で架橋反応と発泡分解反応の速度を合わせるため、加硫と泡立ての変化の過程を同時に測定した。

160 °C の温度で、試料を 4.0 g チャンバーの中に入れ、振り角度が 1° に設定した。このとき、架橋速度については、PBS の架橋速度を反映するトルク変化により測定した。試料のトルクの時間変化から、架橋速度が評価した。また発泡速度については、発泡分解により圧力が大きくなるため、チャンバーの中圧力の変化から測定した。

TGA 分析

熱分解挙動は、Perkin Elmer TGA 7 を用い、昇温速度 20 °C/min, 窒素気流 50 ml/min で熱重量分析 (TGA) を測定した。400 °C 及び 800 °C における残渣 (Char yield) を試料的耐熱性の指標として用いた。

走差型電子顕微鏡(SEM) 観察

加速電圧を 10kV に設定した X 線マイクロアナライザー付走差型電子顕微鏡(HITACHI S-2150)を用いて、各発泡材料の断面を高真空モードで観察し、気泡の形状を評価した。なお、各サンプルはイオンスパッター装置(E1010 形日立イオンスパッター)を用いて金蒸着処理した。

吸水測定

GB/T 18942.1-2003 に基づき、サンプルのサイズは長さ 150 mm×幅 150 mm(厚みは規定なし、但し厚み>25 mm)とした。初期の質量を m_1 、サンプルを完全に水に浸漬し 96 hr 後にサンプルを取り出し、表面の水を拭き乾燥後の質量を m_2 とすると、サンプルの吸水率は以下の式で算出できる：

$$\phi = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$$

ϕ は吸水率(%) ; m_1 はサンプル初期の質量 ; m_2 は水に浸漬して 96hr 後の質量。

分解性測定

ポリブチレンサクシネート(PBS)は生分解性ポリマーであるので、発泡材料になるとより分解されやすいと考えられる。PBS の分解は高温高湿の条件での熱加水分解反応である[8]。ASTM D 2126-1999 に基づき、サンプルサイズは長さ 100 mm×幅 100 mm×厚み 25 mm とした。測定環境は 70°C で、1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液、1 mol/L の塩酸水溶液と水中に資料を浸漬し、重量の変化を測定した。初期の質量を m_1 、24hr ごとにサンプルを取り出し、測った質量を m_2, m_3, \dots で記録する。発泡材料の分解性は以下の式(3-1)で算出する。

$$A = (m_1 - m_n) / m_1 \times 100\% \quad (3-1)$$

A は分解性(%)、 m_1 は初期の質量 ; m_n は N hr 後の質量。

3.3 実験結果と考察

第2章で、有機過酸化物 DCP と架橋促進剤 TMPTAM の添加により PBS の熔融粘度が向上することが分かった。本章では、高熔融粘度 PBS を用いた発泡材料の作製について検討を行った。

3.3.1 発泡剤 AC の分解温度の低温下

発泡材料を作るため、発泡剤の分解温度と熱特性の把握は非常に大事である。A. Prasad らは DSC を用い、LDPE が発泡材料の作成時に、発泡剤であるアゾジカルボンアミド(AC)の熱変化を測定し、発

泡剤 AC の分解反応のダイナミクスを報告した[9-10]。本研究では TGA を用い、発泡剤の分解特性と分解温度の調整(低下)について検討を行った。

過去の研究結果[11-13]によれば、発泡剤の分解温度で発泡されるポリマーの熔融粘度は非常に重要である。発泡剤がガスを放出する温度でポリマーの熔融粘度が高すぎると、発泡の成長ができなくなり、逆にポリマーの熔融粘度が低すぎると、気泡が破れてガスが漏れ、発泡材料が形成できない[12]。PBSは架橋反応で熔融粘度が増加し、増粘架橋反応と発泡剤の分解反応は同時進行するので、両方の時間の最適化が必要となる。図 3-1 は AC と DCP の分解曲線であり、温度増加と共に、AC と DCP の分解または反応が始まる。図が示すように、DCP の架橋反応が始まる温度は 100℃、DCP の反応温度のピークは 160 °C であり、一方、AC の分解の始まる温度は 205℃であると分かった。そのため温度上昇時に、DCP の架橋反応が終わった時点で、発泡剤 AC はまだ未分解の状態であり、その後温度を上げ AC が分解しても熔融粘度が高すぎて発泡材料は形成されない。また、PBS は 170 °C 以上になると熱分解が始まるので[14]、205℃という AC の分解温度は高すぎる。このように、発泡材料の作製には、架橋と発泡剤の反応温度と速度を合わせ、最適化する必要がある[15]。

発泡剤の分解温度と分解速度の調整には、発泡促進剤の添加が有効であることから[16]、ZnO と $ZnSt_2$ の添加による AC の分解温度への影響を TGA を用いて分析した。酸化金属物は発泡剤 AC の活性剤であり、その中でも ZnO の活性化効果が一番強く、熱分解を加速させることができることが報告されている[17-18]。また、AC は分解反応後シアンが発生するので、ZnO の添加によりその発生を抑制することも期待できる。しかし、ZnO の添加では AC は完全に分解できないことが報告されており([19])、しかも ZnO の添加により AC の分解温度は 205 °C から 175 °C までは低下するが、175℃では DCP の架橋温度に対してまだ高いと考えられる。そこで、促進剤 $ZnSt_2$ を AC/ZnO にさらに添加した。図 3-1 が示すように、AC の分解スタート温度は 150 °C に低下し、多くのガスを放出する反応ピークは 160 °C であり、DCP の架橋反応とほぼ同じになった。

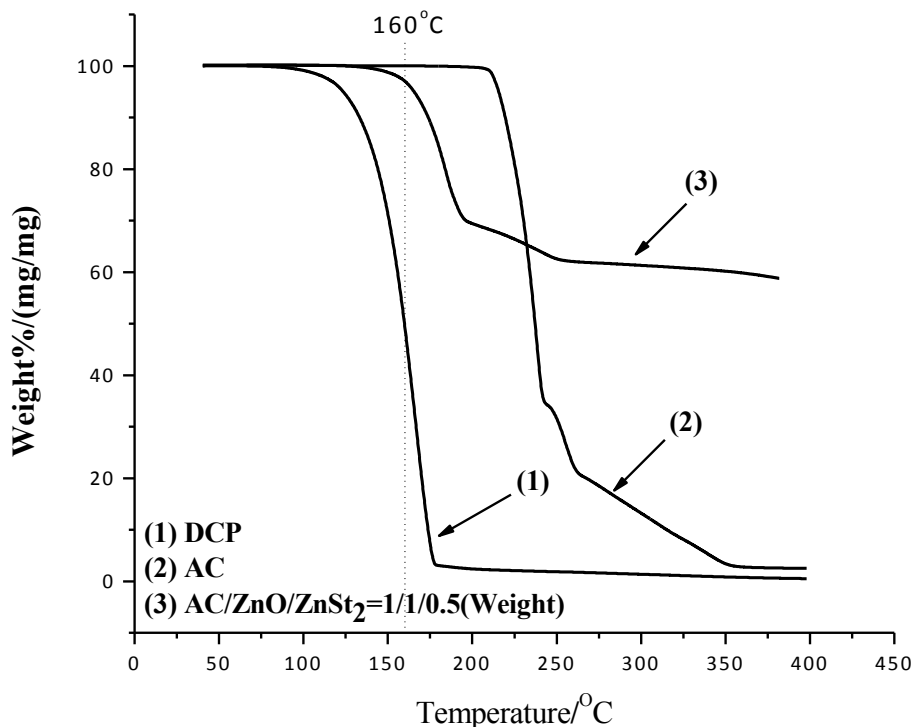


Figure 3-1 TGA curves of DCP, AC and AC with activators

3.3.2 増粘架橋と発泡剤の分解反応の最適化

樹脂で発泡材料を作る際に、増粘架橋と発泡剤の分解反応の最適化は重要であり、前述した通り、発泡剤が分解し、ガスを放出するときに、ポリマーの熔融粘度が適切であれば、気泡の破れがなく均一の発泡材料ができるようになる[20]。架橋反応と発泡分解反応の速度を合わせるため、無転子加硫機を用い、樹脂の中の架橋とガス放出の変化過程について検討を行うことができる[22-24]。本研究でも、泡立て加硫機 (UR-2030SD) を用い、PBS の架橋反応速度と AC 反応速度を測定し、互いの最適化を検討した。

図 3-2 は PBS の架橋速度と発泡剤の反応速度を示す。装置のチャンバーの中に圧力センサーがあり、圧力の大きさから、AC の分解反応によるガスの放出速度が測定できる。また装置の下部でトルクが検出できるので、トルクの変化から PBS の架橋速度に関する情報が得られる[25]。図 3-2 は 160 °C の温度で測定したトルクの曲線とガスの圧力曲線であり、図が示すように、PBS の架橋速度と発泡剤 AC 分解速度が最適化できたことが明らかになった。発泡剤がガスを一番多く放出するときに、PBS の熔融粘度が適切であれば、ガスの保持ができると考えられる。泡立て加硫機測定した結果を受け、160 °C で発泡促進剤を添加するという PBS の発泡材料作製条件が決定できた。

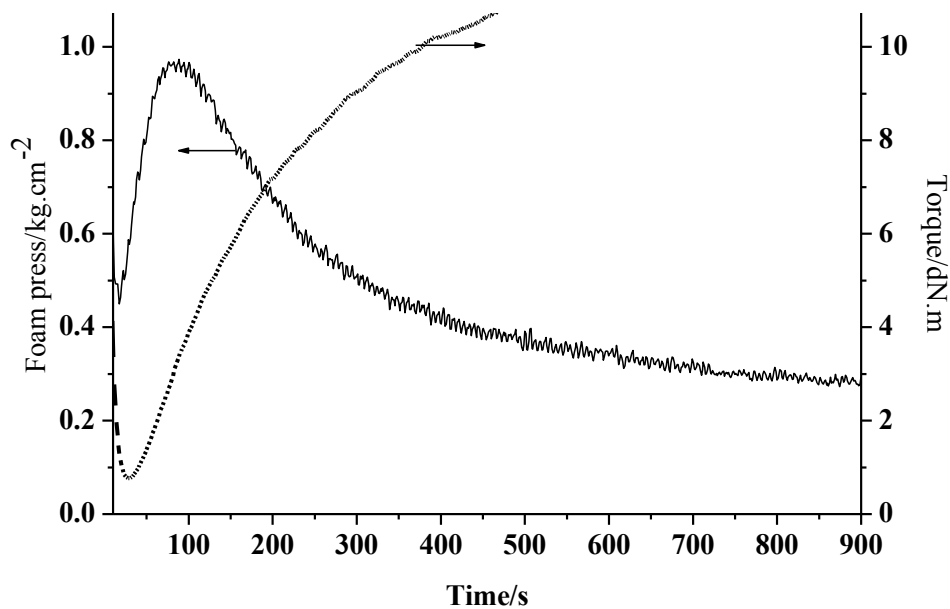


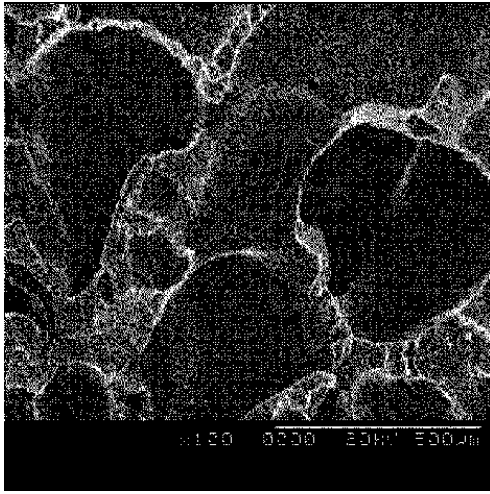
Figure 3-2 Rheographs and blowing curves of at 160°C

3.3.3 PBS 発泡材料の性能

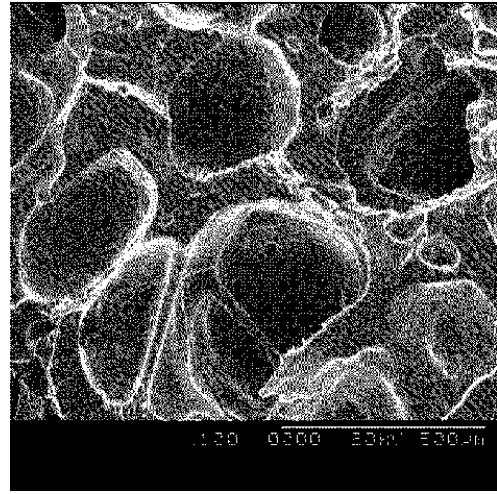
本研究では、温度 160 °Cと圧力 10 MPa の条件で、PBS 発泡材料を作製した。DCP と TMPTAM の添加量を変えながら PBS 発泡材料に及ぼす影響を検討した。

発泡材料に対する DCP の影響

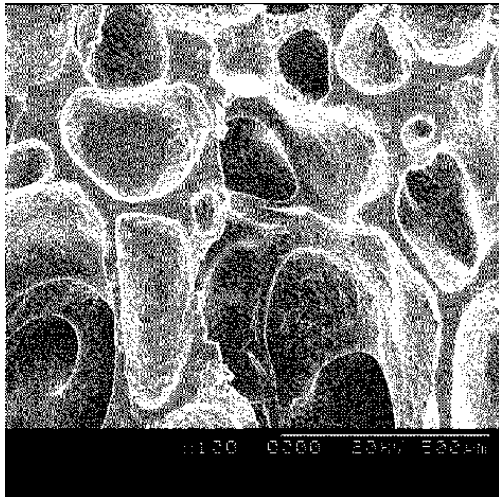
図 3-3 は DCP と TMPTAM を添加した PBS 発泡材料(サンプル作製 B 組)の SEM 写真を示す。B1 (DCP が 3%、TMPTAM が 6%)のサンプルは空孔が大きくて、空孔の壁が破れている。B1 成分の DCP3%添加では試料の熔融粘度が不足のため、気泡が成長する時にガスの保持ができず、破れたと考えられる。写真 B2 (DCP が 4%、TMPTAM が 6%)と B3 (DCP が 5%、TMPTAM が 6%)が示すように、DCP の添加量が増えると、PBS の熔融粘度の増加と共にガスが保持でき、成長した空孔のサイズが均一になっている。B2 と B3 の写真の中にも大きな空孔や小さい空孔も存在しており、気泡の壁の強度により、空孔と空孔の間にガスの拡散があったと考えられる。一方、B4 (DCP が 6%、TMPTAM が 6%)の PBS 発泡材料の架橋率は 80%を超え、熔融粘度が高すぎて、気泡の成長が抑えられて、写真が示すように、全て小さい空孔しか見られない。このように架橋率は発泡材料の形成に大きく影響しており、適切な DCP 添加量は PBS 発泡材料作製に対してきわめて重要であることが明らかになった。結論として、DCP を 4-5%の添加で性能の良い PBS 発泡材料が得られることが分かった。



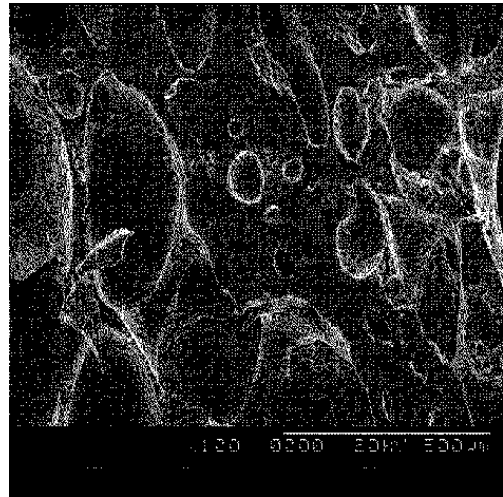
(B1)



(B2)



(B3)



(B4)

Figure 3-3 SEM photomicrographs of freeze-fractured cross sections of PBS foams with different content of DCP.

樹脂が発泡材料になる一つのメリットは軽量化であり、発泡していないPBSより密度が大幅に小さくなる。図3-4は、DCPとACの添加量とPBS発泡材料の密度の関係を示す。DCPの添加量の増加によりPBS発泡材料の密度が上昇しており、B2(DCPが4%、TMPTAMが6%)とB3(DCPが5%、TMPTAMが6%)の密度はそれぞれ 0.44 g/cm^3 と 0.41 g/cm^3 となっている。B4(DCPが6%、TMPTAMが6%)のサンプルは架橋度が高く、熔融粘度が大きすぎて、気泡が成長できずに密度が一番大きくなっている。

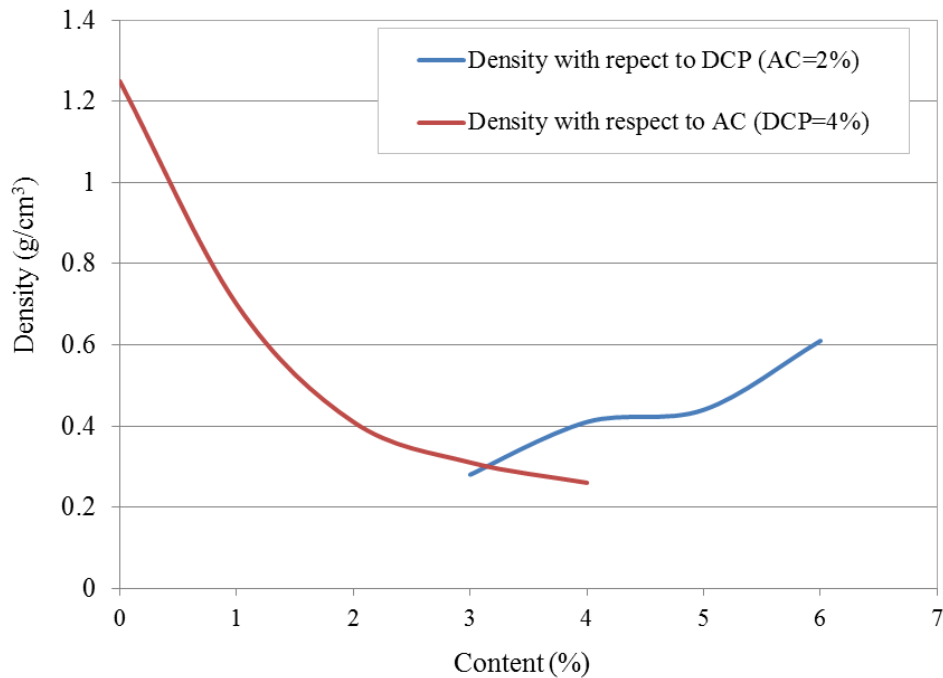


Figure 3-4 the density of PBS foams with various amount of DCP or AC

発泡材料に対する AC 添加量の影響

表 3-2 の成分構成に基づき、PBS 樹脂の発泡材料を作製した。図 3-5 は AC の添加量の異なる PBS 発泡材料の SEM 観察写真を示す。写真 C1 は AC の添加量が 1% の写真で、PBS 発泡材料の空孔の壁が厚く、空孔が小さく、AC より放出したガスの量が不十分であることが分かる。AC の添加量が 2% の場合、C2 の写真が示すように、気泡が大きくなり、気泡の数も増えた。AC が 3% の場合には、空孔のサイズが大きくなると同時に、空孔の均一性も良くなり、空孔の壁も薄くなっている。発泡剤 AC の量が 4% までに増えると、空孔が破れており、ガスが多く圧力が大きすぎて高熔融粘度でもガスを保持できず、ガスが漏れたと考えられる。

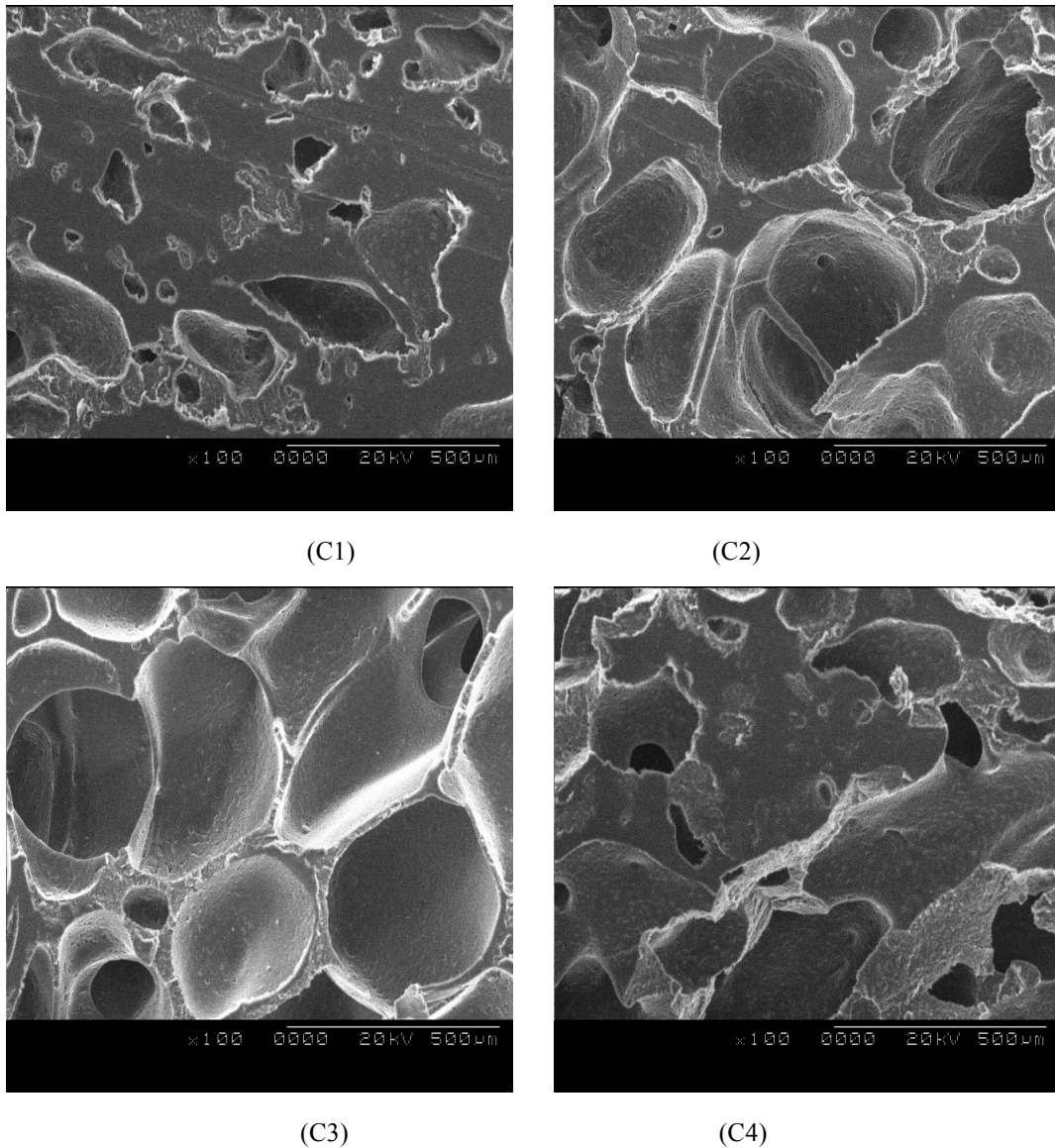


Figure 3-5 SEM photomicrographs of freeze-fractured cross sections of PBS foams with different content of AC

図 3-4 には発泡剤の添加量 AC と PBS の密度の関係も示す。AC 添加量の増加により PBS 発泡材料の密度が低下している。AC 添加なしの場合は PBS 樹脂と同じ密度を示し、AC を 3% 添加した際には、密度は 0.31g/cm^3 に低下した。AC を 4% 添加した場合、密度が少しだけ低くなっており、AC の量が多すぎる場合には、PBS 樹脂から漏れたガスが多く発泡剤が十分活用されていないことが分かった。

3.3.4 PBS 発泡材料の分解性

PBS 発泡材料の加水分解

図 3-6 に、1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液、1 mol/L の塩酸水溶液、水中に PBS 発泡材料を長期間浸し、分解特性を測定した結果を示す。一週間後、NaOH 水溶液の中に浸した PBS 発泡材料はほぼ完全に分解され、HCl 水溶液と水中ではあまり分解していなかった。これは、アルカリ性環境下で脂肪族である PBS ポリマーのエステル結合が分解したことを示している。同じ NaOH 水溶液の中でも、PBS 樹脂単体は一週間で半分程度しか分解されず、PBS 発泡材料の分解速度に比べて半分程度遅くなっていた。発泡材料には空孔があるので、水溶液との接触面積が大きいことは分解速度が速くなった原因と考えられる。

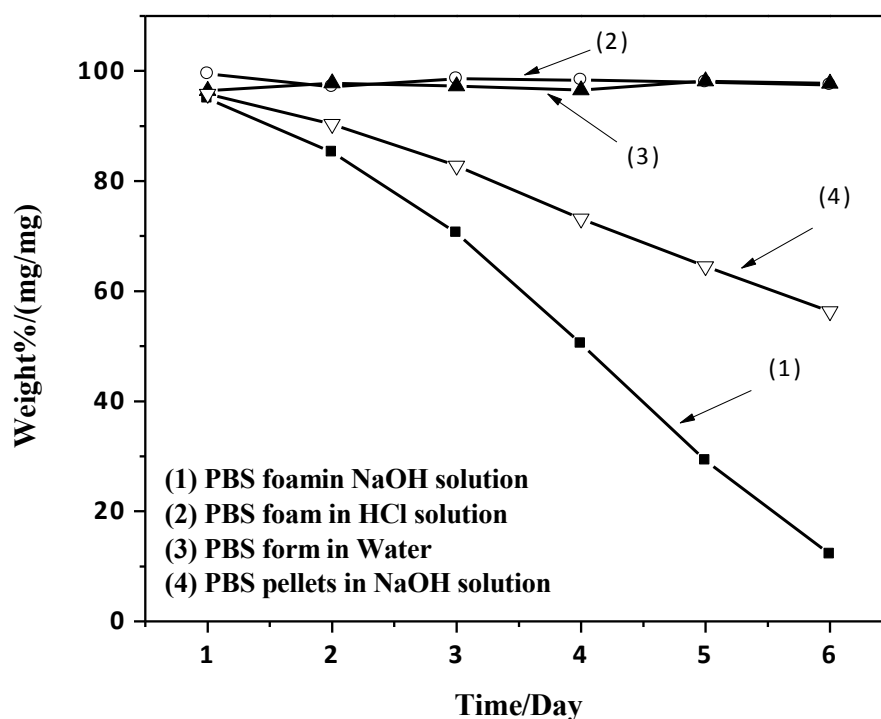


Figure 3-6 the degradation behaviors of PBS foams in different solutions

PBS 発泡材料の熱分解

図 3-7 は PBS 発泡材料と PBS ペレットの熱分解特性を示す。PBS の発泡材料の分解温度は 200 °C で PBS ペレットの温度より約 150 °C 低く、また、分解速度も PBS 樹脂より速くなっている。PBS 発泡材料にはたくさん空孔があり、空気との接触面積が大きいので、熱の影響を受けやすく、分解の始まる温度が低温化し、分解されやすくなったと考えられる。PBS 発泡材料の速い分解性能を活かして、生分解性ポリマーの応用もより広がることが期待される。

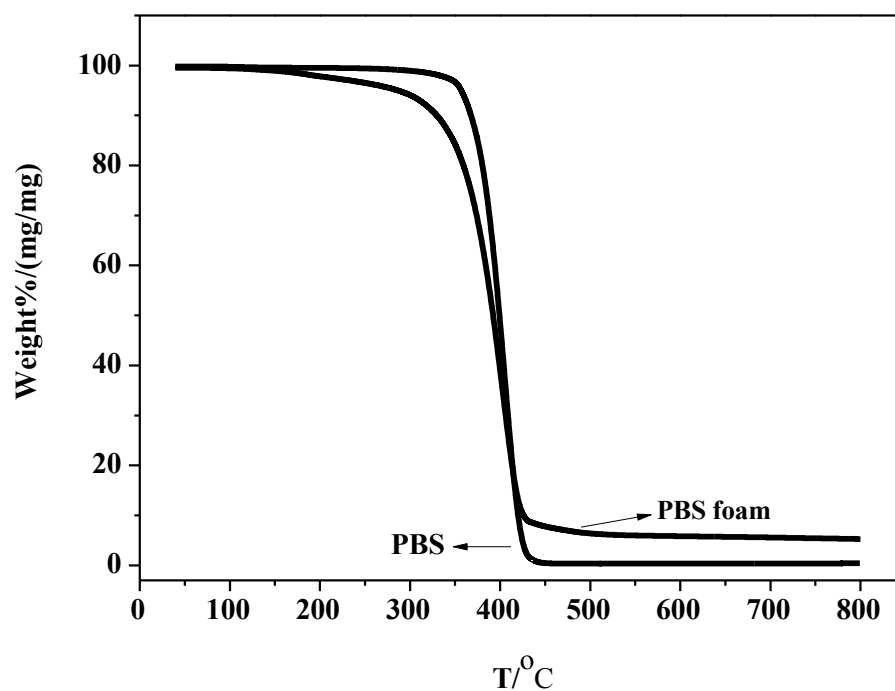


Figure 3-7 TGA curves of PBS foams and PBS pellets

3.4 小括

本章は無機系の発泡促進剤を用い、発泡剤 AC の分解温度を低下し、PBS 樹脂に適した温度で発泡材料を作製することに成功した。増粘架橋と発泡剤の分解反応を最適化するために、化学反応させながら加圧発泡の手法で PBS 発泡材料を作製し、作製した発泡材料の外観と形態、分解性能に関して検討を行った。結論は以下の三点である：

1. TGA を用い測定した結果、発泡促進剤 ZnO と ZnSt₂ の添加で発泡剤 AC の分解温度が大幅に低下し、PBS 発泡材料が作製できる温度に制御できた。泡立て加硫機を用いて、架橋剤 DCP と発泡剤 TMPTAM の反応速度の最適化条件を検討したところ、150-170 °C の温度範囲で二つ反応のピークを合わせることに成功し、最適温度は 160 °C と分かった。
2. 架橋剤と発泡剤の添加量が PBS 発泡材料に及ぼす影響を検討した結果、DCP の添加量が 3% 以下の場合には空孔が破れていること、DCP の添加量を増加すると、空孔の形状が保たれていることが明らかになった。一方、DCP を 6% まで増加すると、今度は PBS 架橋率が高く、熔融粘度が大きくなりすぎて気泡の成長ができなかった。一方、発泡剤 AC の添加量にも最適な条件があることが分かった。発泡剤の量が 4% 超えると、ガスの発生量が多くなり、一部が空孔の中から漏れたと考えられる。発泡剤 AC の添加量は 3% が適切な添加量であり、密度は 0.31 g/cm³ と小さくなった。
3. PBS の加水分解テストの結果により、アルカリ性の水溶液環境で PBS 発泡材料は約一週間でほぼ完全に分解され、酸溶液と純水の中ではほとんど分解性しなかった。また、TGA の加熱分解の結果でも、PBS 発泡材料は PBS 単体より低温だった。これは、発泡材料では空気との接触面積が大きく、熱により分解されやすくなっていると考えられる。PBS 発泡材料は分解性も優れていることが確認され、その分解特性を活かして、生分解性ポリマーとしての使用用途がより広がる可能性が示された。

3.5 参考文献

- [1] Ujimaki T. Polym Degrad Stab 1998;59:209
- [2] X. Liu, C. Li, D. Zhang, Y. Xiao, and G. Guan, Polym. Int., 55, 545 (2006)
- [3] Doi, Y. Microbial Polyesters; VCH Publishers: New York, 1990.
- [4] Benning, C. J. Plastics Foam. John Wiley and Sons Inc., 1969.
- [5] Klemperner, D. Frisch, K. C. Polymeric Foam. Hanger, 1991.
- [6] Oepen, R. et al. Clin Mater, 1992, 10,21.
- [7] Atlanta, G.A. USA: Soc Plast Eng, Brookfield, CT, USA.
- [8] Prasad, A., Shanker, M. Quantitative analysis of azodicarbonamide, a chemical-blowing agent for foamed plastics by differential scanning calorimeter. Cellular Polymers. 1999, 18(1), 35-51.
- [9] Kim, D. J.; Kim, S. W.; Lee, D. H.; Min, K. E.; Park, L. S.; Kang, I. K.; Jeon, I. R.; Seo, K. H.; J Appl Polym Sci 2000, 81, 1115.
- [10] Kim, D. J.; Kim, S. W.; Kang, H. J.; Seo, K. H. J Appl Polym Sci 2001, 81, 2443.
- [11] Tai, H. J.; Wang, J. B. J Cell Plast 1997, 3, 304.
- [12] Kim, D. J.; Kim, W. S.; Lee, K. E.; Min, K. E.; Park, L. S.; Kang, I. K.; Jeon, I. R.; Seo, K. H. J Appl Polym Sci 2001, 81, 1115.
- [13] Tai, H. J.; Wang, J. B. J Cell Plast 1997, 3, 304.
- [14] Kim, D. J.; Kim, S. W.; Kang, H. J. et al. J. Appl. Polym. Sci., 2001, 81, 2443-2454.
- [15] Guriya, K.C.; Tripathy, D.K., Rubber and Composites Processing and Applications. 1995, 23(3), 193-200.
- [16] Guriya, K.C., Tripathy D.K. J.Appl. Polym. Sci.,1996. 62(1), 117-127.
- [17] Mahapatra, S.P.; Tripathy, D.K. Cellular Polymers. 2004, 23(3), 127-144.
- [18] Mao, Y. P.; Qi, R. R.; J Appl Polym Sci 2008, 109, 3249

第4章 高熔融粘度ポリ乳酸の検討

4.1 研究の概要

ポリ乳酸(PLA)は、植物由来のラクチドを用い開環重合によって得られるポリマーであり、生分解性を有することから、従来の石油化学製品の代替品として近年注目されている[1-3]。但し、PLAは自身の熔融粘度が低いことから、押出成形、ブロー成形、発泡成形しにくいという成形上の制約があり、使用用途がより広がるためには、熔融粘度の改善が必要となっている[4]。このために様々な研究が行われてきた。一つの手法としてはPLAに有機過酸化物を添加し、微架橋させることにより熔融粘度を上昇することができる[5-7]。ただし、PLAと有機過酸化物を反応する際に、反応のコントロールが難しく、過度架橋またはPLAが分解する可能性が高く、PLAの生分解性が低下することも問題となっていた。もう一つの手法は共重合であり、熔融粘度は増加できるが、サンプル作製のために手間がかかり、品質のバラツキの問題があった。他のポリマーとブレンドすることにより改質する例は最近いくつか報告があり、例えばPCL[8]、PHB[9]、PES[10]、PVA[11]、PMMA[12]とPEG[13]などがPLAとブレンドされている。これにより、PLAの力学性能、熱特性及び分解速度が改善された報告が数多くあるが、PLAの熔融粘度の改善については報告例が少なく、詳細な検討がされていない。近年、JiangらはPBATを用い、ブレンドの手法でPLAの熔融粘度の向上を報告しているが、成形プロセスが求める高熔融粘度には至っていない。

本研究はリアクティブブレンドによるPLAの高熔融粘度化を検討した。具体的には、高分子鎖の末端にカルボキシル基を導入したポリエステル(CP)と固体エポキシ(SE)を添加することで、生分解性に影響ない程度に高分子量化しながら、熔融粘度の増大を試みた。また、CP/SEの添加量によるPLAの性能と構造の変化についても検討する。PLAの熔融粘度が向上すれば成形が容易となり、PLAの使用用途の範囲の拡大が期待される。

4.2 実験

4.2.1 試料

ポリ乳酸(PLA)は Natureworks LLC., (USA)より購入した 3051D を用いた。210℃と 2.16 Kg の測定条件で、メルトマスフローレイト(MFR)の結果は 25 g/10min であり、密度は 1.25 g/cm³ であった。ポリエステル(CP)は DSM Co., Ltd., (Holland) より購入した P5980 を用い、分子量は 3000 g/mol であった。固体エポキシ(SE)は DSM Co., Ltd., (Holland) より購入した E903 を用い、エポキシ当量は 700 g/mol であった。抗酸化剤 1010 と 168 は Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd., (Switzerland)より購入した。全ての試薬は処理せずに、そのまま使った。

4.2.2 実験装置

使用した装置を表 4-1 に示す。二軸押出機は Berstorff Co. Ltd.,(Germany)より購入した TSE-35 設備を用いた。偏光顕微鏡は Leica, Bensheim (Germany)より購入した LEICA-DMLP1 である。引張強度測定機は Instron 社製の Instron4465 であり、示差走査熱量測定は PPerkin Elmer 社製 PE Instruments、DSC-7を用いた。動的粘弾性測定は Bohlin 社製の動的粘弾性測定装置 Gemini200を用いた。その他に使用した装置及びメーカー名は表 4-1 の通りである。

Table 4-1 Experimental apparatus and equipments

Name	Part number	Maker
Vacuum oven	DZF-6050	Shanghai Yiheng Technical Co.,Ltd.
High speed mixer	SHR-10A	Sha Tong Plastic Machinery Co. Ltd.
Twin screw extruder	TSE-35	Berstorff Co. Ltd, Germany
Hot pressing equipment	XLB-D	Huzhou CIS Rubber Machinery Co., Ltd
Polarizing microscope	LEICA-DMLP1	Leica, Bensheim, Germany
Tensile strength	Instron4465	Instron Engineering Corporation
Differential scanning calorimeter	DSC-7	Perkin Elmer Corporation, USA
Parallel plate Rheometer	Gemini200 Rheometer	Bohlin Instruments Limited, Gloucester, England
Scanning Electron Microscope (SEM)	S-2150	Hitachi, Ltd, Japan

4.2.3 サンプル作製

PLA、CPとSEを50℃×12hrで真空乾燥後、表4-3に従って各成分を添加し、混合した試料を二軸押出機(TSE-35、Berstorff Co. Ltd, Germany)に投入して熔融混練(軸回転数:100 rpm、吐出量:7 kg/hr、滞留時間:150 s、押出温度:表4-2)した。得られたサンプルを60℃×12hrで乾燥後、ホットプレスを用いて厚み1mmと3mmのシートを作製した。サンプル作製プロセスを図4-1に示す。

Table4-2.The temterature distribution of extruder.

	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Die
温度(℃)	80	100	120	140	150	160	160	155

Table4-3. The formulations of PLA/CP/SE composites.

Sample	PLA (phr)	CP (phr)	SE (phr)	1010 (phr)	168 (phr)
PLA	100	0	0	0.5	0.5
99/1	99	0	1	0.5	0.5
97/3	97	0	3	0.5	0.5
95/5	95	0	5	0.5	0.5
90/10	90	0	10	0.5	0.5
80/20	80	0	20	0.5	0.5
99/1/1	99	1	1	0.5	0.5
97/3/3	97	3	3	0.5	0.5
95/5/5	95	5	5	0.5	0.5
90/10/10	90	10	10	0.5	0.5
80/20/20	80	20	20	0.5	0.5

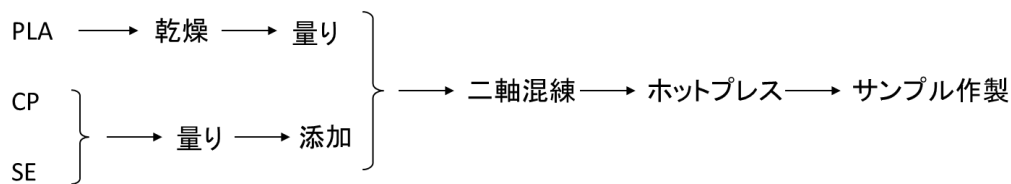


Figure 4-1 The flow chart of preparing PLA/ CP/SE composites

4.2.4 測定方法と条件

動的粘弾性測定

二軸押出機で得られた試料を、ホットプレス(180 °C、16 MPa、10 min)を用いて加熱・圧縮し、厚み1 mm、直径 20 mm の円盤形状シートを作製した。Bohlin 社製の動的粘弾性測定装置 Gemini200を用いて、レオロジー測定を行った。測定は窒素雰囲気下で行い、パレット間の距離を 0.5mm、温度を 190 °Cに設定した。試料に対して 5%の正弦振動歪みを印加し、その際の応力を検出することにより複素粘弾性を測定した。角周波数(ω)は 0.01-100 rad/s であり、得られたデータは Gemini200 ソフトで分析した。

結晶形態の分析

偏光顕微鏡(POM, LEICA-DMLP1, Germany)を用い、PLA の結晶形態の観察を行った。サンプルを結晶させるため、まずは 200 °Cで 3 min 間加熱保持し、120 °Cに冷却し、30 min 間保持してから、PLA の結晶構造を観察した。

走差型電子顕微鏡(SEM)観察

加速電圧を 10kV に設定したX線マイクロアナライザー付走差型電子顕微鏡(HITACHI S-2150)を用いて、各発泡材料の断面を高真空モードで空孔の形状を観察した。なお、各サンプルは液体窒素の中で破断し、イオンスパッター装置(E1010 形日立イオンスパッター)を用い、金蒸着処理した。

力学性能測定

ホットプレスで作製し得られた厚み 1 mm の試料をダンベル形状に切断し、ASTM D790 に基づき、Instron 社製の万能抗張力試験機にて 25 °Cで測定を行った。サンプルサイズは、縦が 75 mm、平行部分mp長さが 25±1 mm、平行部分の幅が 4±0.1 mm、厚みが 1 mm であった。ホットプレスで作製し得られた厚み 3 mm の試料を耐衝撃測定用に用いた。ASTM D256に基づき、長さ 65 mm×幅 3 mm×厚み 10 mmの形状の試料を作成した。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 CP/SE と PLA の間の化学反応と反応条件

CPとSEの反応温度はPLAの加工温度に近く、多官能基が存在するので反応が起こりやすい。本研究はP5980(CP)とE903(SE)を用い、粘度の向上を試みた。図4-2はCPとSEの架橋反応ルートを示す。反応後ヒドロキシル基が多く生じるので、PLAと架橋反応または水素結合が形成され、熔融粘度が高くなると考えられる。

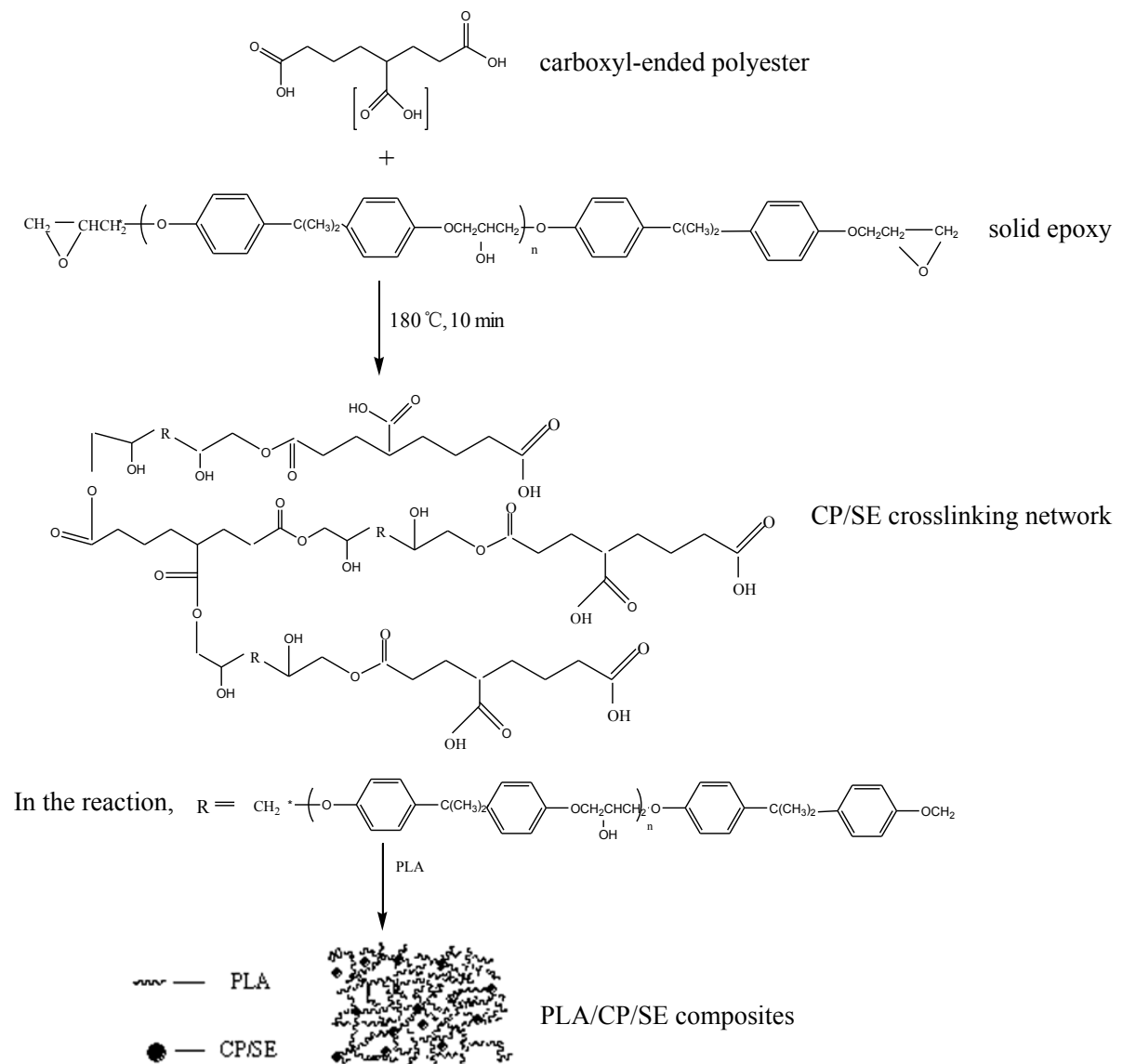


Figure 4-2 The related reaction of PLA/CP/SE composites.

また、固体エポキシ(SE)は高い反応性を持ち、SEとPLAの間で図4-3が示すような反応が起こるので、ブレンドした試料の中に様々な結合が形成されることが予想される。また、PLA、CP/SEの相溶性の向上も期待できる。

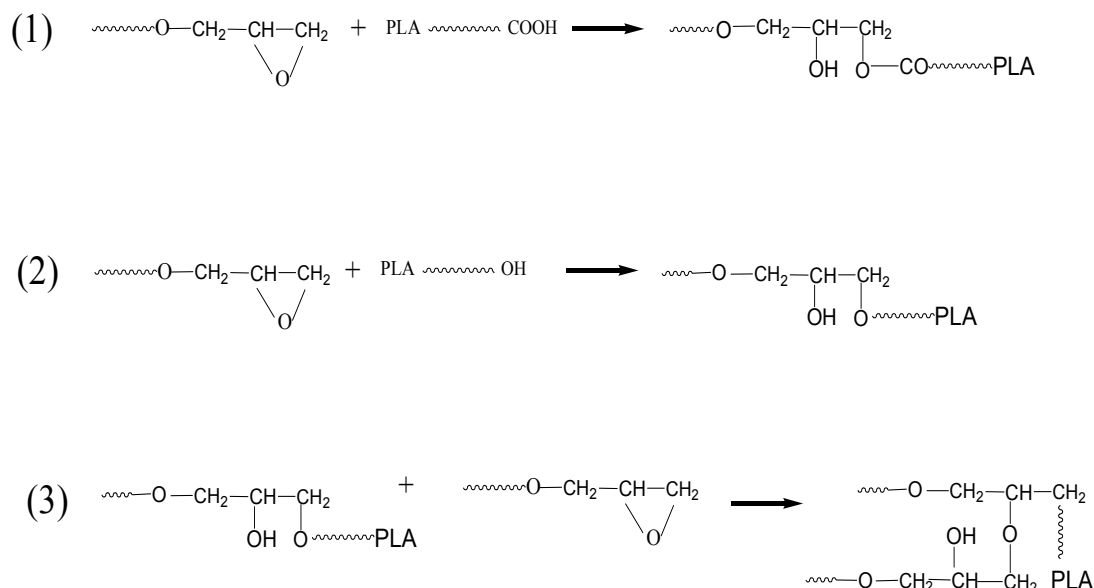


Figure 4-3 The possible reaction between PLA and SE.

4.3.2 PLA/SEの反応

PillaらはPLA中に8%のエポキシを添加したところ、PLAの分子量が増加し、結晶度が低下することを見出し、これを用いて発泡材料を作ること成功した。しかし、作製した発泡材料の膨張率は低く、空隙の中に多数の欠陥が存在していることが分かった[9]。本研究ではPLAにSEを添加し、反応させることで、熔融粘度の改善を検討した。

PLAとSEをブレンドした材料の中には、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エステル基、及びエポキシ基は数多く存在している。赤外分光光度計(FIR)の測定では多くのピークが重なるので、反応を確認することが難しかった。そこで本研究では、ソックスレー抽出器を用い、アセトンを経過して100℃×24hrで抽出を行い、抽出前後の質量を量り、架橋率を表4-4のように求めた。PLAとSEの間に反応が起こり、アセトンに解けない部分は架橋された化合物と見られる。SEの添加量の増加と共に、架橋率が増加している。SEの添加量が20%の時に架橋率は少し下がり始めている。PLA末端のカルボキシル基とヒドロキシル基が少なくなったので、それ以上SEを添加しても、架橋率が変わらなくなったと考えられる。

Table 4-4 The results of distilling experiment about PLA/SE composites.

PLA/SE	99/1	97/3	95/5	90/10	80/20
初期重量/g	2.625	2.745	2.856	2.842	2.767
洗浄後重量/g	0.084	0.148	0.175	0.202	0.187
架橋率/%	3.20	5.39	6.1	6.76	6.76

4.3.3 PLA/SE の動的粘弾性

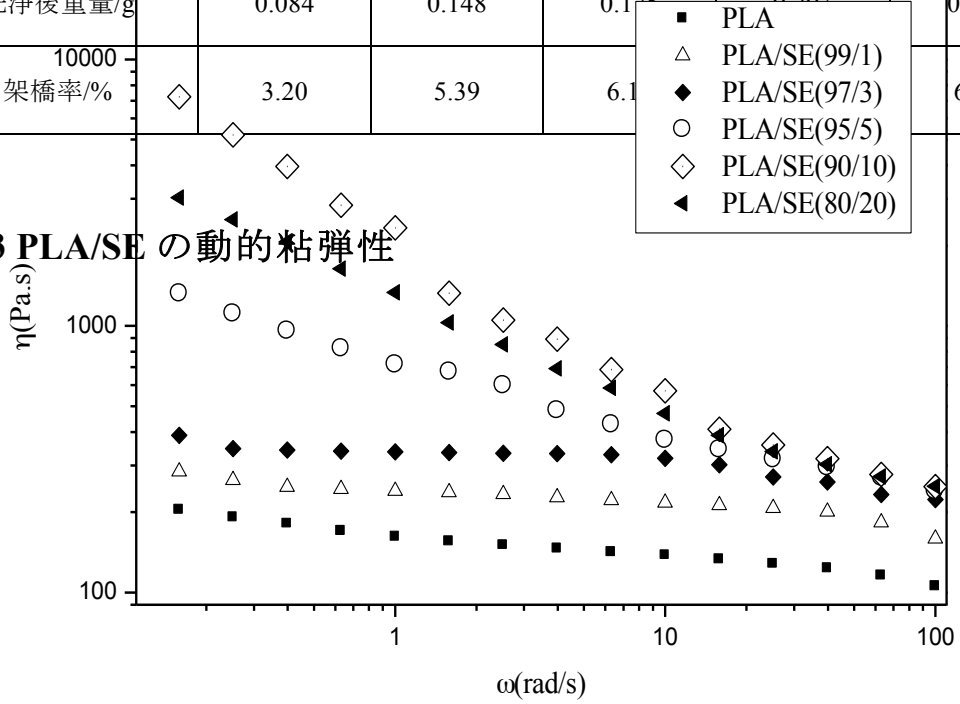


Figure 4-4 η^* of PLA and PLA/SE composites.

図 4-4 に PLA/SE の複素粘度 (η^*) の実部を示す。低周波数領域 SE 添加量の増加により、粘度 (η^*) が大きく増加している。SE の添加量が 10% になった時に、粘度 (η^*) の値は PLA 単体より約 50 倍上昇しており、SE の架橋効果で PLA の溶融粘度が増加することが分かった。SE の添加で PLA の末端と反応が起り、PLA の分子量が増大したと考えられる。一方、SE の添加量が 20% の時には、粘度 (η^*) が 10% の値より低下している。前述したように、PLA 末端のカルボキシル基とヒドロキシル基が反応の進行とともに少なくなったので、過剰の低分子 SE が粘度を低下させたと考えられる。周波数の低い領域で SE の添加量が 3% 以下の場合、溶融状態の試料はニュートン流体を示し、SE の添加量が 5% 以上になると、非ニュートン流体に変化している。

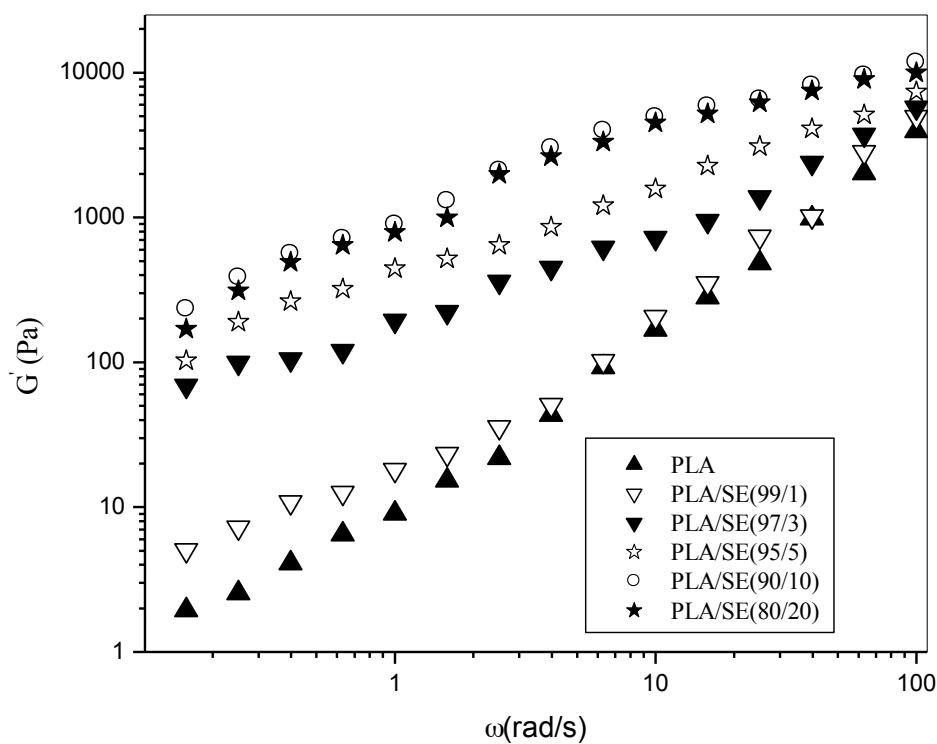


Figure 4-5. G' of PLA and PLA/SE composites.

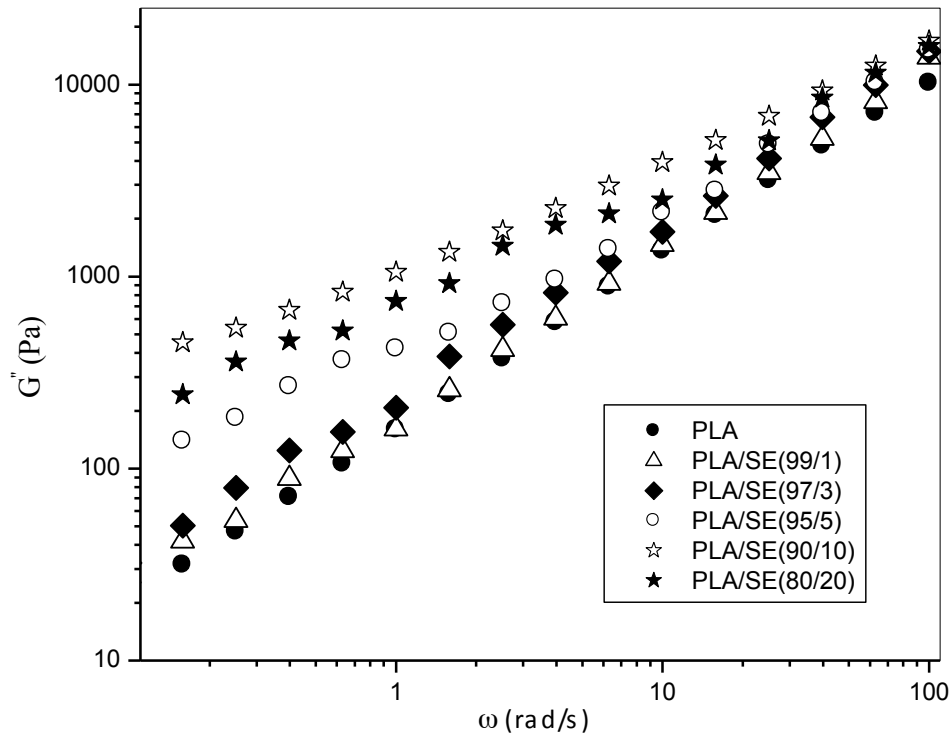


Figure 4-6. G'' of PLA and PLA/CP/SE composites.

周波数に対する熔融状態の PLA の貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')を図 4-5 と図 4-6 にそれぞれ示す。SE の添加量の増加と共に、貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')が上昇しており、SE の添加量が 20%を超えると二つの値とも低下した。SE の添加で PLA の末端と反応が起り、PLA の分子量が増大したと考えられる。

4.3.4 PLA/SE の結晶構造

偏光顕微鏡を用い、120 °C × 30 min 後 PLA/SE の結晶特性の観察を行った。図 4-7 のように、全てのサンプルで結晶が観察された。PLA 単独の場合に結晶化が最も進行し、SE の添加により結晶の数が少なくなっている。PLA が架橋されることで運動性が落ちたためと考えられる。SE の添加量が 10%の時に、結晶の数が一番少なく、粘度の結果と整合している。SE の添加量が 20%の時に、過剰の低分子 SE が結晶核として働き、結晶が再び増えたと解釈できる。

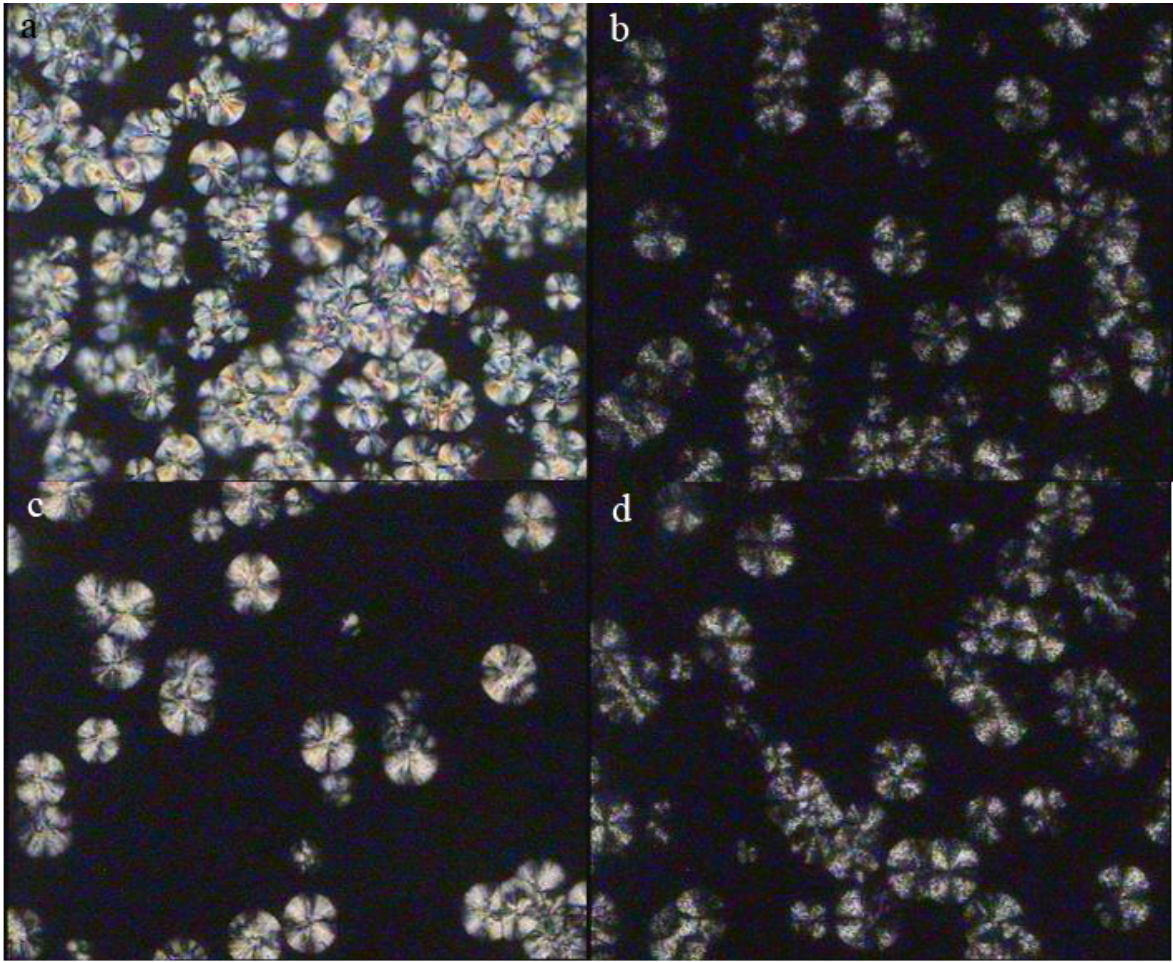


Figure 4-7. Polarized optical microscopy images of (a) neat PLA and PLA/SE (b) 95/5, (c) 90/10 and (d) 80/20 after isothermal crystallization at 120°C for 30 min.

4.3.5 PLA/SE の相容性検討

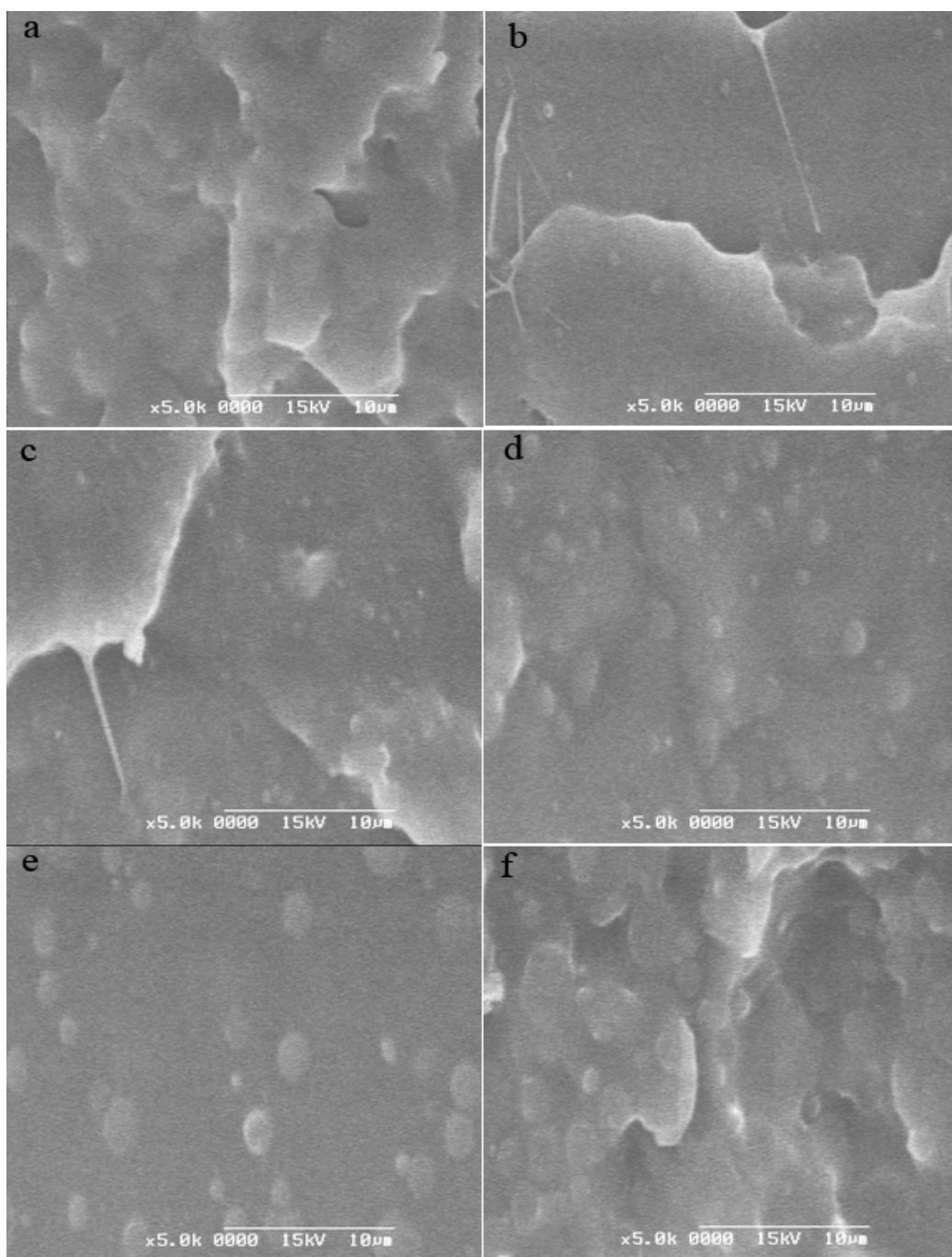


Figure 4-8. SEM images of PLA and its composites PLA/SE:
100/0/0, (b) 99/1/1, (c) 97/3/3, (d) 95/5/5, (e) 90/10/10, (f) 80/20/20.

走差型電子顕微鏡(SEM)を用い、液体窒素中で破断した PLA/SE の断面を観察した。図 4-8 に示すように、PLA のマトリクス中に SE が分散しており、SE の添加量が多ければ多いほど、分散した SE のサイズが大きくなり、PLA と SE の相分離している。PLA と SE の間で架橋反応が起こっているため、PLA と SE の相容性が悪くてもマクロな相分離が起こっていないと解釈できる。

4.3.6 PLA/SE の力学性能

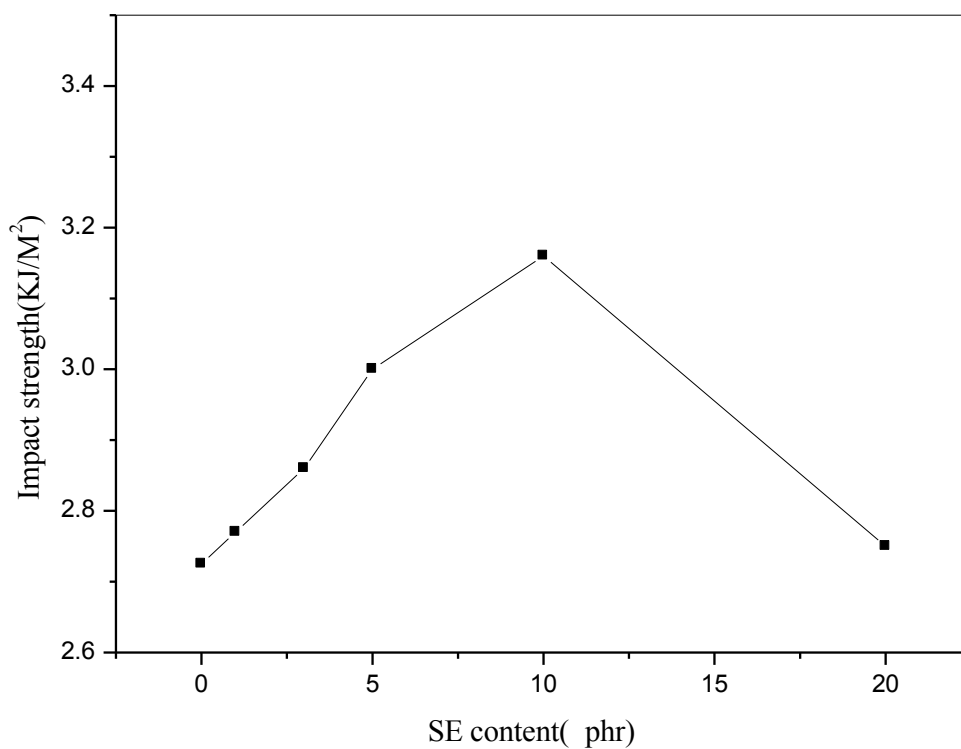


Figure 4-9. The impact strength of PLA/SE composites depending on SE content.

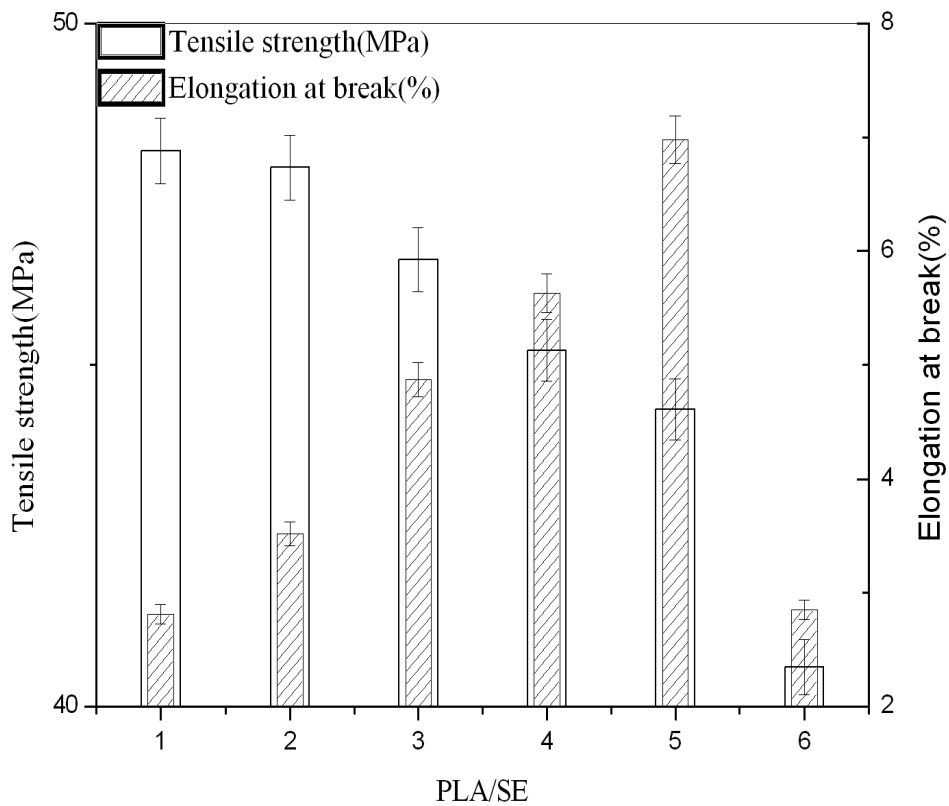


Figure 4-10. Tensile properties of PLA and PLA/SE composites:

(1)100/0, (2)99/1, (3)97/3, (4)95/5, (5)90/10, (6)80/20.

図 4-9 は PLA/SE の耐衝撃性の検討結果を示す。SE 添加量の増加と共に、PLA/SE の耐衝撃性が上昇した。SE を 10% 添加した場合、耐衝撃性は 16% 向上した。一方、SE を 20% 添加すると、耐衝撃性が大きく減少した。Pilla らの検討結果によれば、エポキシとの反応は PLA の柔軟性改善に効果はあるが、SE の添加量が多すぎると、PLA の中に大きなサイズの SE が分散してしまい、エネルギーの分散と吸収が難しく耐衝撃性が低下する[9]。多くのポリマーではゴムの添加などで耐衝撃性が向上する一方で、引張強度が低下する傾向がある。SE の場合にも図 4-10 が示すように、SE が少ないときには PLA/SE の引張強度は高い値を維持できるが、SE の添加量の増加と共に強度が低くなる。一方、SE の添加で PLA/SE の破断伸び率が上昇しており、SE の添加量が 10% の時に、PLA の伸び率は 6.98% に増えた。これに対して SE の添加量が 20% になると破断伸び率が逆に大幅に下がった。前述したように、PLA の末端の数の不足の影響で過剰の低分子 SE が PLA の中に分散されたためと考えられる。

4.3.7 PLA/CP/SE の動的粘弾性

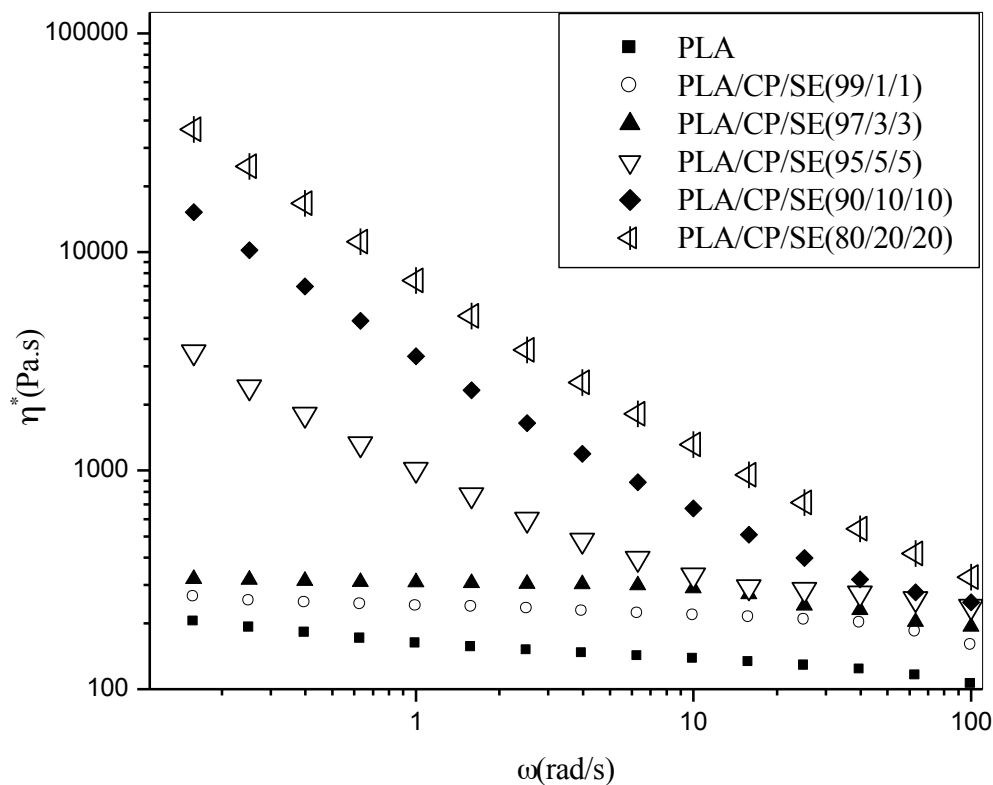


Figure 4-11 η^* of PLA and PLA/CP/SE composites.

PLA への SE の添加により PLA の粘度が増加したが、ブロー成形と発泡成形に求められる熔融粘度が達成できていないため、末端にカルボキシル基を導入したポリエステル (CP) をさらに添加し、高熔融粘度 PLA の作製を検討した。レオメーターを用いて、CP/SE が架橋したネットワークの影響で PLA/CP/SE の動的粘弾性を測定した。図 4-11 が示すように、CP と SE の添加量が各 5% を超える場合、複素粘度 (η^*) が大きく増加し、SE のみ添加の場合より約 5 倍上昇した。CP と SE を各 20% 添加すると、粘度は 40k Pa·s となり、初期 PLA より約 400 倍増加した。CP と SE の架橋反応で PLA の熔融粘度が向上することが分かった。CP/SE はヒドロキシ基を持ち、PLA と水酸結合を形成するので[11]、架橋反応による分子量の増大との相乗効果で熔融粘度が増加したものと考えられる。

4.3.8 PLA/CP/SE の結晶構造観察

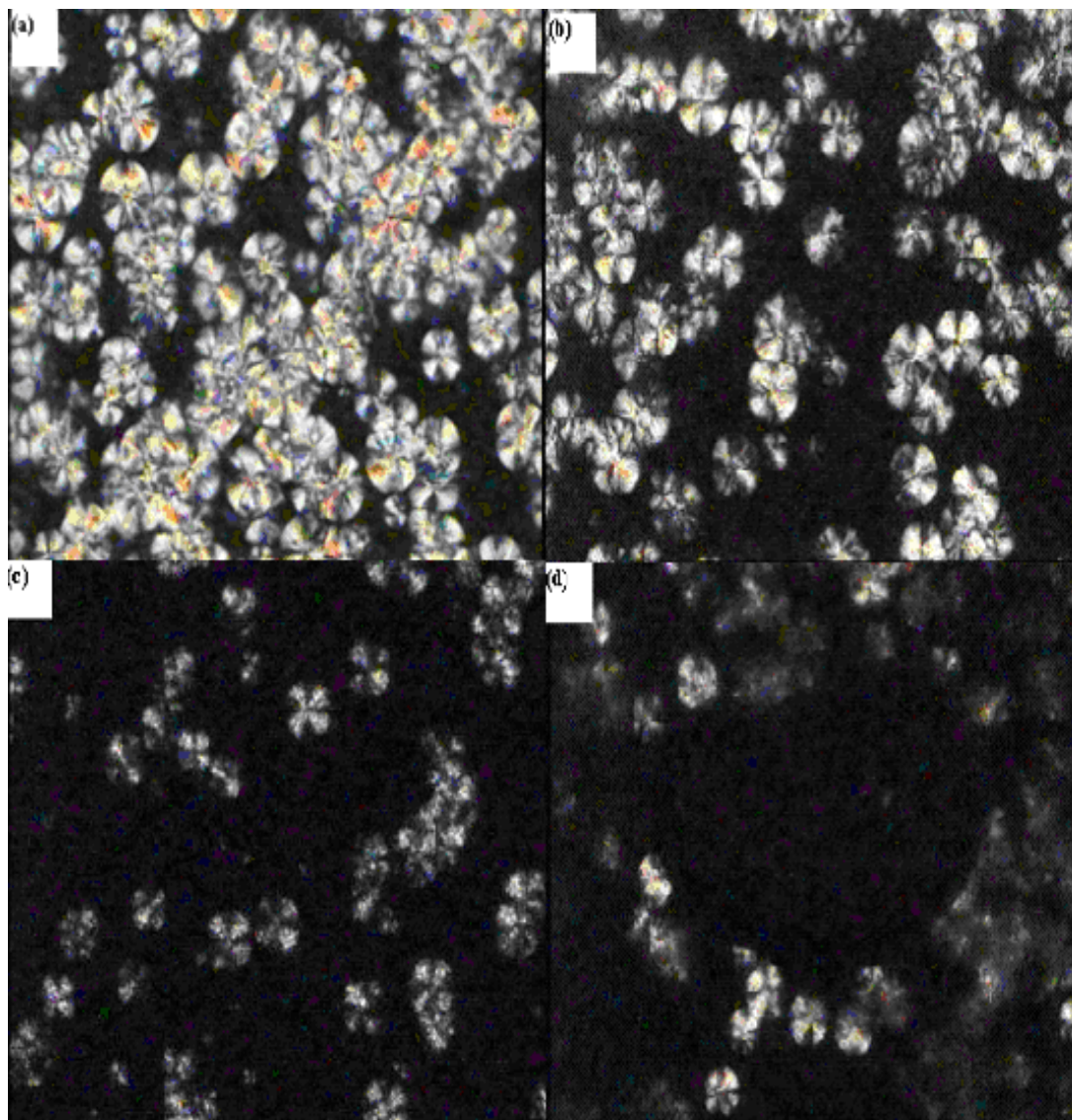


Figure 4-12. Polarized optical microscopy images of (a) neat PLA and PLA/CP/SE (b) 99/1/1, (c) 95/5/5 and (d) 90/10/10 after isothermal crystallization at 120 °C for 30 min.

図 4-12 は、120 °C で 30 min 間置いた後、偏光顕微鏡を用いて観察した結晶構造を示す。PLA 単独の場合に結晶化が最も進行し、十字状の結晶構造が見られている。PLA/CP/SE では結晶の形状が変わり、十字構造も消えた。CP/SE の添加により PLA 分子鎖の運動性が低下し、結晶の成長が妨げられ、結晶化度が低くなったと考えられる。

4.3.9 PLA/CP/SE の相容性観察

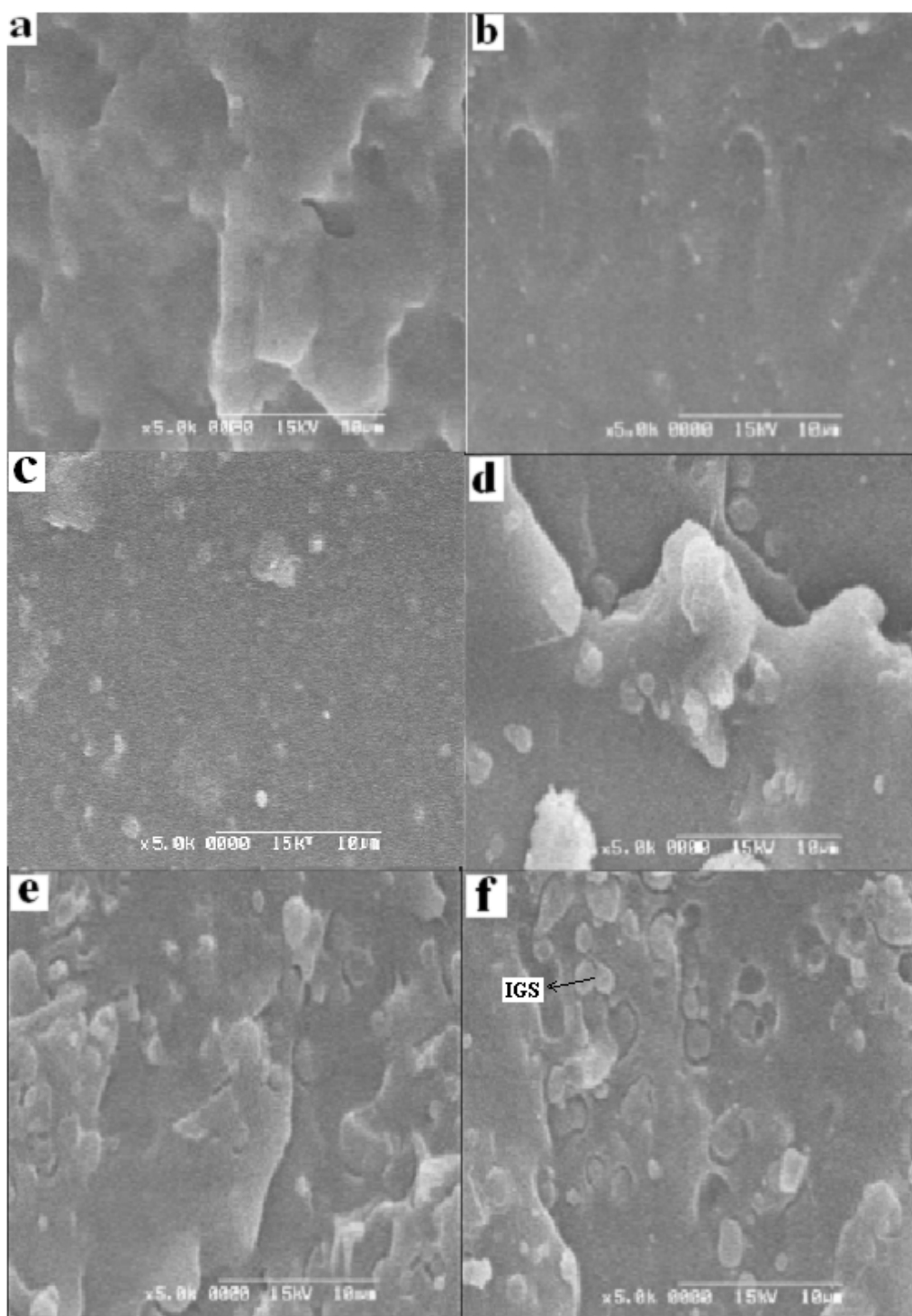


Figure 4-13. SEM images of PLA and its composites PLA/CP/SE:
(a)100/0/0, (b) 99/1/1, (c) 97/3/3, (d) 95/5/5, (e) 90/10/10, (f) 80/20/20.

図 4-13 は、走差型電子顕微鏡(SEM)を用い、液体窒素中で破断した試料の断面の SEM 観察写真を示す。PLA と CP/SE は海一島構造を形成しており、海と島の間には空間が存在し、試料は相分離していることが分かった。特に CP/SE の添加量が多ければ多いほど CP/SE のサイズは大きくなっており、CP/SE を各 20%を添加した場合には、PLA と CP/SE の界面がはっきり見られた。Inoue ら[15]はエポキシ/ポリエーテルスルホンの反応誘起相分離を検討した。リアクティブブレンド反応中に、エポキシが架橋して急に分子量が大きくなり、ポリエーテルスルホンとの相分離が起こることを報告している。

4.3.10 PLA/CP/SE の力学性能

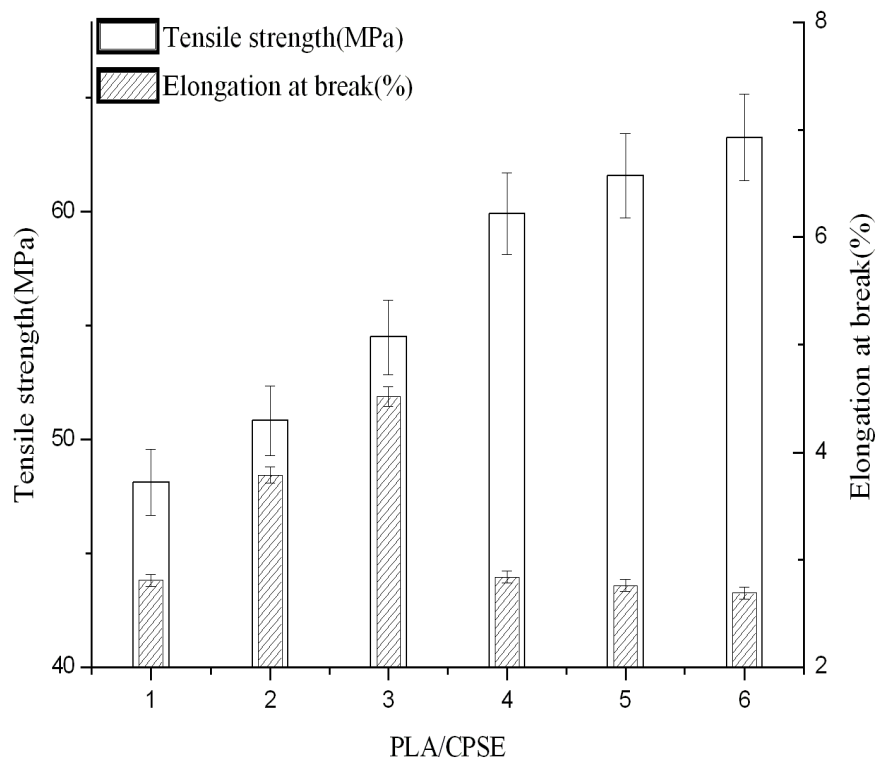


Figure 4-14. Tensile properties of PLA and PLA/CP/SE composites:
 (1)100/0/0, (2)99/1/1, (3)97/3/3, (4)95/5/5, (5)90/10/10, (6)80/20/20.

PLA/CP/SE の引張結果を図 4-14 に示す。PLA 単体の引張強度は約 50 MPa で、破断伸び率は 2.81% である。CP/SE の添加量の増加と共に、PLA の引張強度は上昇し、CP と SE が各 20% の時に、強度は 63 MPa となった。これに対して破断伸び率はあまり変化していない。前述したように、CP/SE の架橋構造が PLA と水素結合などで結合したために、PLA の引張強度が増加したと考えられる。一方、CP/SE と PLA の相容性は良くないので、PLA 分子鎖の運動性には特に変化がなく、破断伸び率は変わらなかったと解釈できる。

4.4 小括

本研究は、二軸押出機で PLA/SE と PLA/CP/SE の試料を作製し、レオメーターを用い動的粘弾性を調べた。また偏光顕微鏡 (POM) を用い、結晶構造を検討した。さらに走差型電子顕微鏡 (SEM) を用い、相容性と分散性の検討を行った。最後に試料の引張特性と耐衝撃性について議論した。結論は以下の通りである。

PLA/SE 試料の検討結果:

1. ソックスレー抽出器で測定した結果では、PLA と SE の間に架橋反応が起こっていたことが確認できた。SE の添加量により、PLA と SE が反応して相容性が上昇した。SE の添加量が 20% になると、PLA 末端のカルボキシル基とヒドロキシル基がほとんど反応してしまったので、それ以上 SE を増えても架橋率が変わらなかった。

2. SE 添加量の増加と共に、複素粘度 (η^*)、貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') が上昇し、熔融粘度が増加した。一方、SE 添加量が 20% を超えると、貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') が変わらなかった。これは、架橋密度の測定結果と整合している。

3. SE 添加量の増加で、PLA の結晶性が低下した。SE の量が増えると共に結晶形態が乱れ、SE の架橋は PLA の結晶化を妨げることが分かった。SE の添加量が 20% を超える場合、結晶化度が再び上昇した。これは、過剰の SE が結晶核として働いたためと考えられる。

4. SEM の観察結果では、SE の分散サイズが SE の添加量とともに増加し、SE と PLA が相分離していることが分かった。SE 添加量の増加で耐衝撃性と破断伸び率が上昇したが、逆に引張強度が低下した。

PLA/CP/SE 試料の検討結果:

1. CP/SE の添加量の増加と共に、複素粘度 (η^*)、貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') が大きく上昇し、熔融粘度が増加した。偏光顕微鏡の観察結果では、CP/SE を添加した場合、結晶性が大幅に低下し、十字結晶構造も見られなくなった。これは、CP/SE の架橋反応が PLA の結晶成長を妨げていることを示している。

2. SEM の観察結果では CP/SE と PLA は相分離しており、明確な界面が観察された。CP/SE の反応が速すぎるので、先に CP/SE 粒子が形成し、その後 PLA との相分離が行ったものと解釈できる。CP/SE の強化効果で PLA の引張強度が向上したのに対して、弾性率はあまり変化がなかった。

PLA の成形性の向上には、PLA の熔融粘度の向上が必要である。PLA/SE では熔融粘度の増加が見られたが、発泡成形ができるレベルには達しなかった。これに対して、PLA/CP/SE の架橋反応では約 400 倍という大幅な熔融粘度の増加が見られ、発泡材料として利用できると考えられる。

4.5 参 考 文 献

- [1] Martin, O.; Avérous, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 2001, 42(14), 6209-19.
- [2] Fang, Q.; Hanna, M.A. Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers. *Ind. Crop. Prod.* 1999, 10(1), 47-53.
- [3] Kanebo Ltd., Japan, website: www.kanebotx.com (accessed Aug 27, 2002).
- [4] Tsuji, H.; Fukui, I. Enhanced thermal stability of poly(lactide)s in the melt by enantiomeric polymer blending. *Polymer*, 2003, 44(10), 2891-96.
- [5] Park, E.S.; Cho, H.C.; Kim, M.N. et al. Chain extension and mechanical properties of unsaturated aliphatic copolyesters based on poly(L-lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 90(7), 1802-07.
- [6] Carlson, D.; Dubois, P.; Nie, L. et al. Free radical branching of polylactide by reaction extrusion. *Polym. Eng. Sci.*, 1998, 38(2), 311-18.
- [7] Soedergaard, A.; Niemi, M.; Selin, J.F. et al. Changes in peroxide melt-modified poly(L-lactide). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34(4), 1203-07.
- [8] Sarasua, J.R.; Arraiza, A.L.; Balerdi, P. et al. Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends. *Polym. Eng. Sci.*, 2005, 45(5), 745-53.
- [9] Shirahase, T.; Komatsu, Y.; Tominaga, Y. et al. Miscibility and hydrolytic degradation in alkaline solution of poly(L-lactide) and poly(methyl methacrylate) blends. *Polymer*, 2006, 47(13), 4839-44.
- [10] Schmaljohann, D.; Pötschke, P.; Häfssler, R. et al. Blends of amphiphilic, hyperbranched polyesters and different polyolefins. *Macromolecules*, 1999, 32(19), 6333-39.
- [11] Meaurio, E.; Zuza, E.; Sarasua, J.R. Miscibility and specific interactions in blends of poly(L-Lactide) with poly(vinylphenol). *Macromolecules*, 2005, 38(4), 1207-15.
- [12] Qi, R.R.; Jin, X.; Nie, J.H. et al. Synthesis and properties of polystyrene-clay nanocomposites via in situ intercalative polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, 97(1), 201-07.
- [13] Chopra, D.; Kontopoulou, M.; Vlassopoulos, D. et al. Effect of maleic anhydride content on the rheology and phase behavior of poly(styrene-co-maleic anhydride)/poly(methyl methacrylate) blends. *Rheol. Acta.*, 2002, 41(1), 10-24.
- [14] Sheth, M.; Kumar, R.A.; Dave, V. et al. Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) and poly (ethylene glycol). *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 66(8), 1495-505.
- [15] Inoue, T. Reaction-induced phase decomposition in polymer blends. *Prog. Polym. Sci.*, 1995, 20(1), 119-53.

[16] Chen ,W.J.; Li, X.L.; Dong, T. et al. Spinodal decomposition induced by cross-linking reaction in a binary polymer mixture. *Macromol. Chem. Ph.s.* 1998, 199 (3), 327–33.

第5章 ポリエチレンの改質

5.1 研究の概要

ポリエチレン(PE)は、最も広く使用されている熱可塑性樹脂の1つである[1]。ポリマーとして、低コスト、高耐薬品性、良好な力学性能などが特徴となっている。また、ポリエチレンは、高い引き裂き強度と衝撃強度を示すために、各分野に広く使用されている。

高密度ポリエチレン(HDPE)は、分岐が少ない直鎖炭化水素骨格で構成されて、密度が高く、力学性能も高く、部品等として使われている。また、耐熱性も高いので、容器として使用されている。一方、低密度ポリエチレン(LDPE)は、短鎖分岐を持つ直鎖炭化水素骨格で構成されており、耐熱性、剛性、耐溶剤性などが比較的低いことから、分野の用途が制限されている。少量のナノ粒子の導入は、耐熱性の改善に有益な役割を果たすことが知られている。熱安定性と難燃性は相関があるため、ナノ粒子の導入により両者の特性が顕著に改善されている[2-3]。

PEへの有機粘土の導入も報告されている。層状ケイ酸塩の導入によって難燃性が改善されており、これは粘土による保護が原因と推測されている。例えば、Costantinoらは有機修飾ハイドロタルサイトを含むポリエチレンベースのナノコンポジットの熱特性を検討し、耐熱性安定性と燃焼挙動の改善の両方で顕著な効果を見つけた[4-5]。

導電性のポリマー材料は、低密度[6-7]、優れた耐薬品性[8-9]、良好な耐水性[10-11]、低コストなどの特性により、ここ数十年で広く注目されている。一般に、導電性ポリマーは、高分子そのものが導電性を有する導電性ポリマーと、導電性フィラーを絶縁性高分子に充填した導電性ポリマーの2種類に分類される。前者をフィラーとして用いた導電性ポリマーは、耐薬品性および力学性能が不十分なために報告例が少なく、また、それらのポリマーは通常、溶液または熱処理で合成されるため、高コストになっている[12-13]。

これに対して、導電性無機剤を絶縁体ポリマーに添加して、導電性のポリマーを作った報告は数が多い[14]。ポリマーに添加する無機材料としては主に炭素ベースのフィラー[15-16]、ニッケル[17]、アルミナ[18]、金属酸化物[19]、カーボンブラック(CB)[20]、カーボンファイバー[21]、カーボンナノチューブ(単層カーボンナノチューブ(SWCNT)および多層カーボンナノチューブMWCNTを含む)[22-23]、カーボンナノスフェア(CNS)[24]、グラフェン[25]およびカーボンナノロッド[26]などがある。これらのフィラーは低密度で高導電性であるため、ポリマーの導電性を改善する有力な候補となっている[27]。

導電性高分子発泡体には多くの用途があり、航空宇宙、センサー、人工皮膚、帯電防止材料で広く使用されている[28-30]。導電性発泡体の多孔質構造は、軽量、高圧収縮などの重要な特性をもたらし、柔軟性、比表面積、耐振動性等の特徴がある[31-32]。絶縁体としては、熱可塑性ポリウレタン(TPU)、

ポリ乳酸 (PLA) およびポリプロピレン (PP) 発泡体が最も広く研究されている。TPU および PLA 発泡体と比較して、低密度ポリエチレン (LDPE) 発泡体は、非極性で安価であるため、建築、道路、橋などに用いられている。耐光性、耐水性、耐腐食性および軽量性などの特性により、LDPE 発泡材料は導電性のポリマー材料の有力な候補であると考えられる。

本研究は、ポリエチレン (PE) の力学特性の改善を目的とする。HDPE に木材粉とガラスファイバー (GF) を添加し、力学性能と高温寸法安定性を強化する。木粉樹脂複合材 (WPC) に対する GF および相溶化剤 (HDPE-g-MAH) の効果を検討し、HDPE-g-MAH および WF の微細構造について分析と解析を行う。また、ポリエチレン (LDPE) /カーボンブラック (CB) /単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の三元複合発泡材料を化学圧縮成形方法により製造する。CB / SWCNT / LDPE 複合発泡体は、CB と SWCNT の含有量を変更することにより、密度、形態、電気伝導率、熱特性が変わるので、それらの効果を検討した上、PE 発泡材料に対して CB と SWCNT の相乗効果も議論する。

5.2 実験

5.2.1 試料

HDPE は Sinopec から購入した。210°C と 2.16 Kg の測定条件でメルトマスフローレイト MFR の結果は 7.6 g/10min であり、密度は 0.955 g / cm³ であった。木粉 (WF) は中国の臨安明珠木粉工場から購入した。木粉粒子サイズ範囲は 93.4~227.7 μm で、水分含有量が 5.00%、密度 0.35 g / cm³ であった。溶剤のアセトンは上海 Lingfeng から購入した。シランカップリング剤である 3-グリシドキシプロピルトリメキシシランは上海 YAOHUA より購入した。ガラス繊維 (ER13-2000-910、エポキシシラン表面処理) は中国 JUSHI から購入した。HDPE、MAH、開始剤、溶媒とモノマーは乾燥後、同時に二軸押出して、HDPE-g-MAH を作製した。

カーボンブラック (CB)、ENSACO 250G は中国常州の金化学から購入した。単層カーボンナノチューブ (SWCNT)、TUBALLTM BATT/NMP 0.4% は中国深センの OCSiAl より購入した。SWCNT の濃度は 0.4% であり、長さは 5 μm で、直径 2nm である。アゾジカルボンアミド (AC) は Shanghai Xiangyang Chemical Co., Ltd. より購入して用いた。無機系発泡促進剤 ZnO と ZnSt₂ は Shanghai Yuanji Chemical Co., Ltd. より購入した。全ての試薬は処理せずに、そのまま使った。

5.2.2 実験装置

使用した装置は表 5-1 に示す。Two-roll mill は Shanghai Sinan Rubber Machinery Works より購入した SK-160 設備を用いた。引張強度測定機は Intron 社製の Instron4465 であり、示差走査熱量測定は PPerkin Elmer 社製 PE Instruments、DSC-7 を用いた。走差型電子顕微鏡 (SEM) 観察は日立社製の

S-2150 を用いた。動的粘弾性測定は Bohlin 社製の動的粘弾性測定装置 Gemini 200 を用いた。その他に使用した装置及びメーカー名は表 5-1 の通りである。

Table 5-1 Experimental apparatus and equipments

Name	Part number	Maker
Vacuum oven	DZF-6050	Shanghai Yiheng Technical Co.,Ltd.
High speed mixer	SHR-10A	Sha Tong Plastic Machinery Co. Ltd.
Two-roll mill	SK-160	Shanghai Sinan Rubber Machinery Works
Twin screw extruder	TSE-35	Berstorff Co. Ltd, Germany
Hot pressing equipment	XLB-D	Huzhou CIS Rubber Machinery Co., Ltd
Foam Pressure Rheometer	UR-2030SD	U-CAN DYNATEX INC.
Differential scanning calorimeter	DSC-7	Perkin Elmer Corporation, USA
Parallel plate rheometer	Gemini200 Rheometer	Bohlin Instruments Limited, Gloucester, England
Scanning Electron Microscope (SEM)	S-2150	Hitachi, Ltd, Japan

5.2.3 サンプル作成

1. ガラス繊維/木粉/ポリエチレン (GF/WF/HDPE) の作製

WFを最初に乾燥して水分と揮発物を 100 C で 24 時間除去し、次に高速ミキサーでシランカップリング剤 (エポキシシラン) で処理した。表 5-2 に従って各成分を添加し、HDPE、処理済みの WF、GF、および相溶化剤の混合は、二軸押出機 (TSE-35、Berstorff Co. Ltd, Germany) を用いて熔融混練 (軸回転数: 120 rpm、吐出量: 7 kg/hr、滞留時間: 150 s) した。得られたサンプルを 80 °C × 12hr で乾燥後、ホットプレスを用いて、185°C × 10min で厚み試験片を作製した。

Table 5-2 Formula and HDT with different content of HDPE-g-MAH and wood flour

Samples		HDPE (phr)	WF (phr)	GF (phr)	HDPE-g-MAH (phr)	HDT
Pure HDPE		100	0	0	0	58.2±2.0
The effect of HDPE-g-MAH content	B0	100	60	0	20	63.4±2.0
	B1	100	60	17.8±2.0	0	100.6±2.0
	B2	100	60	18.3±2.0	5	115.7±2.0
	B3	100	60	18.9±2.0	10	116.2±2.0
	B4	100	60	19.4±2.0	15	117.6±2.0
	B5	100	60	20.0±2.0	20	118.2±2.0
	B6	100	60	20.6±2.0	25	120.9±2.0
	B7	100	60	21.1±2.0	30	121.6±2.0
The effect of WF content	C1	100	20	16.4±2.0	27.5	107.0±2.0
	C2	100	40	18.6±2.0	27.5	109.0±2.0
	C3	100	50	19.7±2.0	27.5	113.1±2.0
	C4	100	60	20.8±2.0	27.5	120.5±2.0
	C5	100	70	21.9±2.0	27.5	119.0±2.0
	C6	100	80	23.1±2.0	27.5	119.6±2.0

2. カーボンブラック/単層カーボンナノチューブ/ポリエチレン (CB/SWCNT/LDPE) の作製
ポリブチレンサクシネート(PBS) 100 に対して、ジクミルパーオキサイド(DCP)を 3-6 phr、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン(TMPATM)を 0-10 phr、発泡材アゾジカルボンアミド(AC) を 1-4 phr 添加し、PBS ペレットと各添加剤をドライブレンドした後、混練機を用いて、110 °C、60 rpm、10 min の条件で混合した。得られた試料は、ホットプレスを用いて 160 °C、10 min、10 MPa の条件で加熱加圧後、印加した圧力を一瞬で取除き冷却したところ、試料はプレスした方向に膨張し、発泡材料が形成された。作製した試料に対して、室温で 24hr 放置後、各測定を行った。

CB /LDPE 複合材料を作製するため、表 5-3 に従って各成分を添加し、混練機を用いて、LDPE ペレットと CB 粉末を 110°C、60rpm、10min の条件で熔融、混合した。CB / SWCNT / LDPE 複合材料の場合では、異なる含有量の SWCNT 溶液を 80 g の CB 粉末に添加し、60rpm、10min の条件で、熔融 LDPE を混練機で混合した。次に、発泡剤と DCP を熔融 LDPE に添加して、5min で熔融混合を行い、得られた試料は、ホットプレスを用いて 170 °C、10 min、8 MPa の条件で発泡材料を作製した。

Table 5-3 Formula and HDT with different content of HDPE-g-MAH and wood flour

Samples	LDPE(g)	CB(g)	DCP(g)	Blowing Agent(g)	SWCNT wt.%
B0.007	300	80	3.75	45	0.007%
B0.01	300	80	3.75	45	0.01%
B0.03	300	80	3.75	45	0.03%
B0.05	300	80	3.75	45	0.05%
B0.07	300	80	3.75	45	0.07%

5.2.4 測定方法と条件

力学性能測定

ホットプレスで作製し得られた厚み 1 mm の試料をダンベル形状に切断し、ASTM D790 に基づき、Instron 社製の万能抗張力試験機にて 25 °C で測定を行った。サンプルサイズは、縦が 75 mm、平行部分の長さが 25 ± 1 mm、平行部分の幅が 4 ± 0.1 mm、厚みが 1 mm であった。ホットプレスで作製し得られた厚み 3 mm の試料を耐衝撃測定用に用いた。ASTM D256 に基づき、長さ 65 mm × 幅 3 mm × 厚み 10 mm の形状の試料を作成した。

TGA 分析

熱分解挙動は、Perkin Elmer TGA 7 を用い、昇温速度 20 °C/min、窒素気流 50 ml/min で熱重量分析 (TGA) を測定した。400 °C 及び 800 °C における残渣 (Char yield) を試料的耐熱性の指標として用いた。

吸水測定

GB/T 18942.1-2003 に基づき、サンプルのサイズは長さ 150 mm × 幅 150 mm (厚みは規定なし、但し厚み > 25 mm) とした。初期の質量を m_1 、サンプルを完全に水に浸漬し 96 hr 後にサンプルを取り出し、表面の水を拭き乾燥後の質量を m_2 とすると、サンプルの吸水率は以下の式で算出できる:

$$\phi = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$$

ϕ は吸水率 (%); m_1 はサンプル初期の質量; m_2 は水に浸漬して 96hr 後の質量。

走差型電子顕微鏡(SEM)観察

加速電圧を10kVに設定したX線マイクロアナライザー付走差型電子顕微鏡(HITACHI S-2150)を用いて、各発泡材料の断面を高真空モードで空孔の形状を観察した。なお、各サンプルは液体窒素の中に破断し、イオンスパッター装置(E1010 形日立イオンスパッター)を用い、金蒸着処理した。

5.3 実験結果と考察

5.3.1 相溶剤 HDPE-g-MAH の影響

図 5-1 は、GF / WF / HDPE 複合材料の力学性能と HDPE-g-MAH の添加量の関係を示す。図 5-1 が示すように、引張強度は相溶剤の添加量の増加とともに上昇し、25 phr の場合でピーク値に達した(B-6)。一方、引張強度は、0 phr HDPE-g-MAH (B-1)を添加した複合材と比較して、54.5 MPa (25 phr 相溶剤)に上がり、286%向上した。25 phr を添加したサンプルの衝撃強度は最大(10.9 KJ / m²)となった。

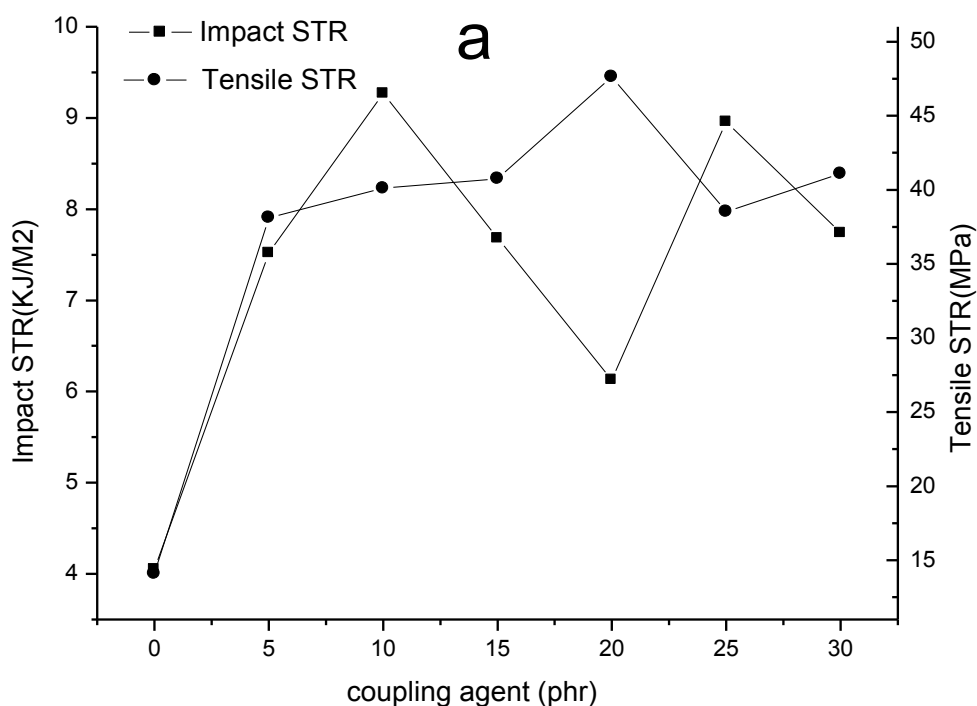


Figure 5-1. The effect of HDPE-g-MAH's loading on mechanical properties.

図 5-2 が示すように、相溶剤を添加することにより、曲げ強度は、31.4 MPa(0 phr、B-1)から 66.4 MPa (25 phr)まで 111%向上し、最大値に達した。HDPE-g-MAH を適切に添加すると、GF または WF と HDPE の間の界面接着が強化されるため、応力が高分子から GF に伝わり、力学性能が改善されたと考えられる。検討結果を考察し、HDPE-g-MAH を 25 phr 添加した場合が最適であることが判明した。25 phr を超える場合は、相溶剤の過剰で繊維と樹脂の間にギャップが拡大し、界面接合部が弱まったため、力学性能が低下したと考えられる。

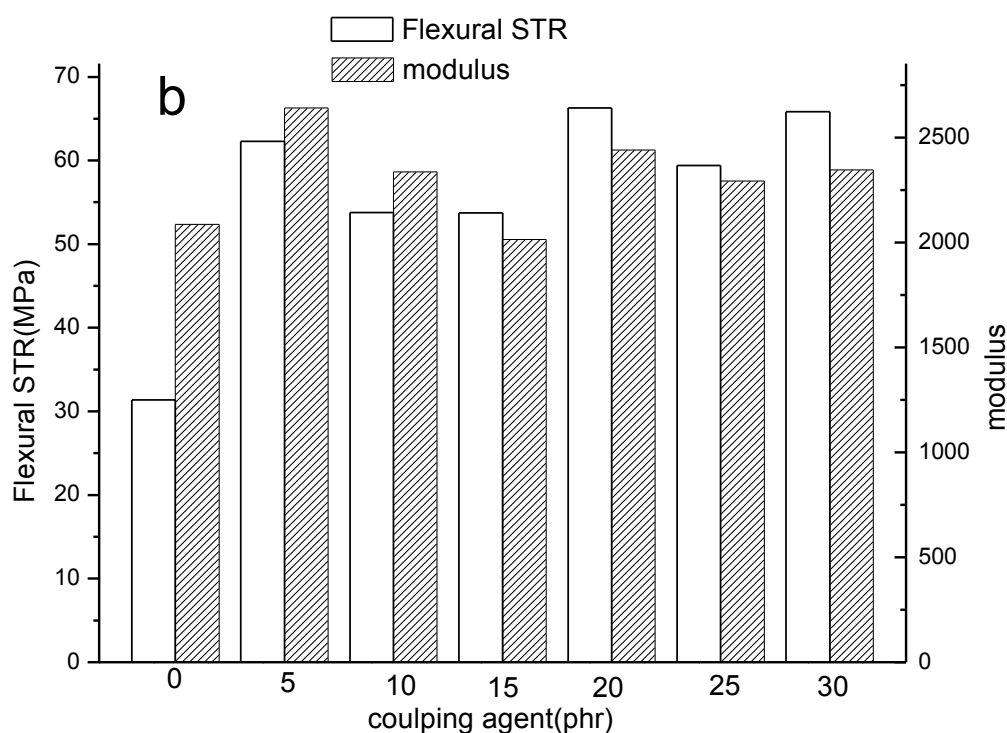


Figure 5-2. The effect of HDPE-g-MAH's loading on Flexural Stress.

吸水率測定の結果は図 5-3 に示す。相溶剤の HDPEg-MAH を添加しない場合、吸水率が 4.7%となっていることに対して、HDPEg-MAH を添加すると、全てのサンプルの吸水率が 1.5%未満に低下した。HDPEg-MAH を 25 phr (B-6) 添加し場合では、吸水性は 1%未満であった。

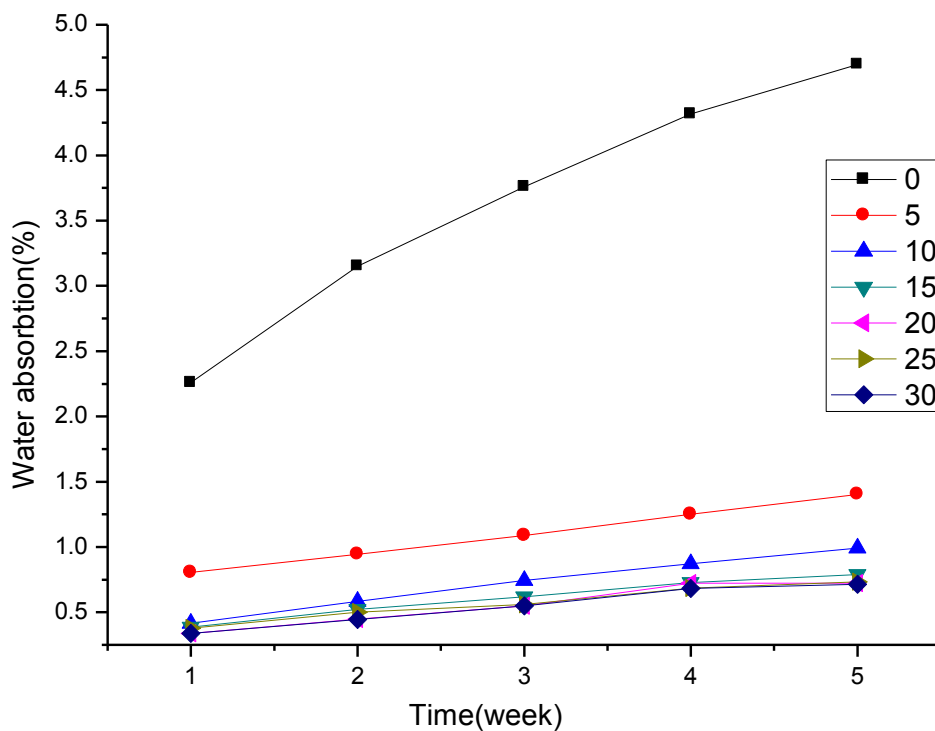


Figure 5-3. The effect of WF's loading on water absorption.

HDPE-g-MAH の効果は図 5-4 が示したガラス繊維と PE 樹脂の界面の観察からも分かる。HDPE-g-MAH を添加したサンプル B-3 および B-6 は、ボイドとクラックが少なく、GF または WF 表面は HDPE-g-MAH の相溶効果で、PE 樹脂とうまくブレンドしている。HDPE-g-MAH をより多く添加すると、界面接着力が向上し、サンプル B-3 の GF (10 phr HDPE-g-MAH) は HDPE に覆われて、少しボイドが存在していたが、B-6 の GF (25 phr HDPE-g-MAH) は、HDPE にほぼ覆われた。複合材料の相溶性の向上は、力学性能と低吸水性の改善が理由と考えられる。

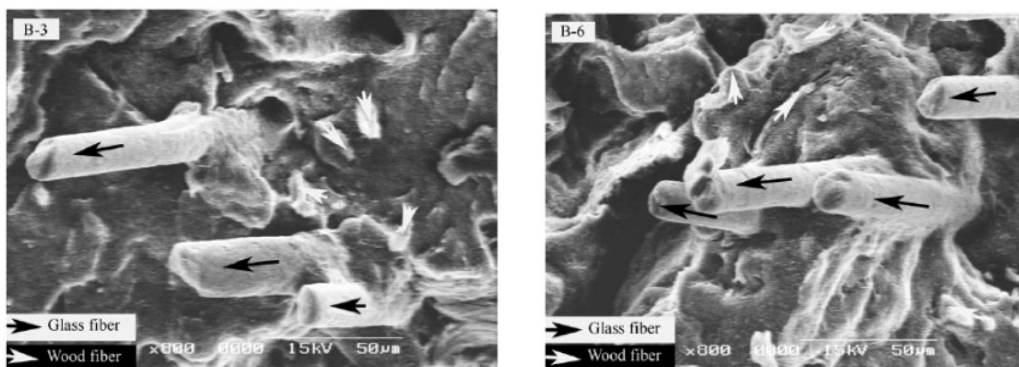


Figure 5-4. SEM of composites with compatibilizer (B-3 and B-6).

5.3.2 木粉添加量の影響

WF を添加することでコスト削減ができるだけでなく、力学性能も改善できることが判明した。WF の耐衝撃性の影響を図 5-5 に示す。WF を添加した場合、複合材料の力学性能は最初に増加し、その後減少し、60 phr を添加した時に、衝撃強度が最大値 11.4 KJ/m^2 に向上した。引張強度と曲げ強度も同じ傾向であり、WF を 60 phr を添加した時に、それぞれ 55.2 および 69.4 MPa の最大値を示した。

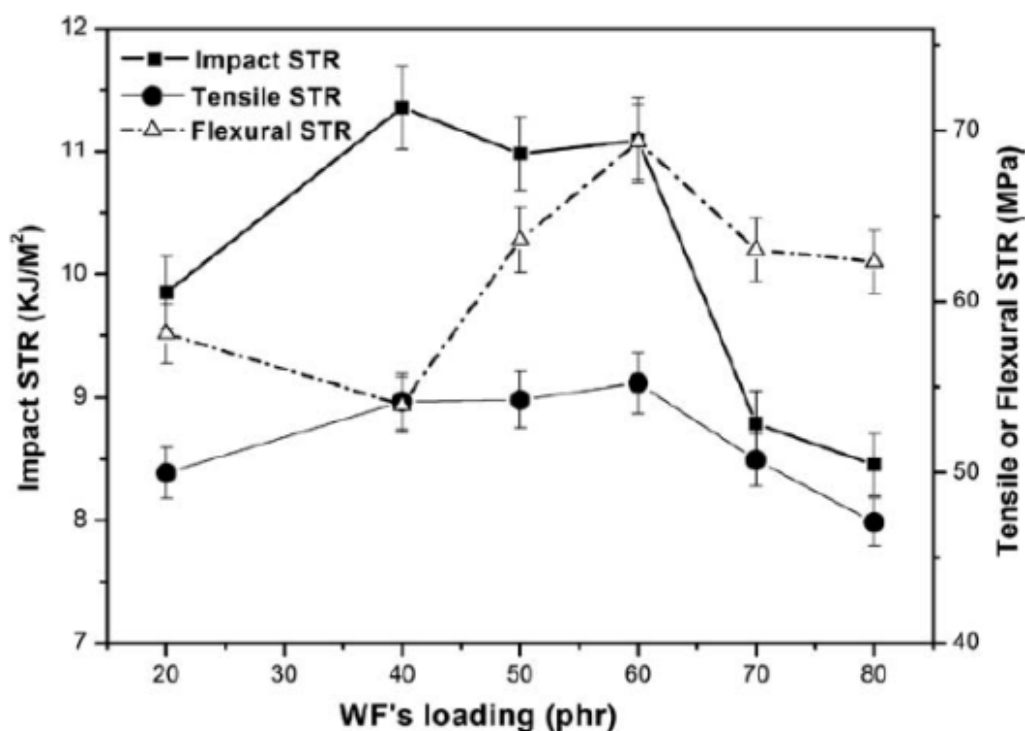


Figure 5-5. The effect of wood flour loading on mechanical properties.

5.3.3 導電性 PE 発泡材料

図 5-6 は、CB / LDPE 複合発泡材料の導電率の CB 添加量依存性を示しており、CB の添加量とともに導電率が増加することが判明した。CB の添加量が 13wt% 未満の時の複合発泡材料の体積抵抗は検出できていない。CB / LDPE 複合発泡材料の導電率は、A13 の $2.35 \times 10^{-18} \text{ S/cm}$ の初期値から A22 の $1.93 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ に増加している。特に、CB の添加量が 15wt% と 19wt% の際に導電率が大きく変化した。

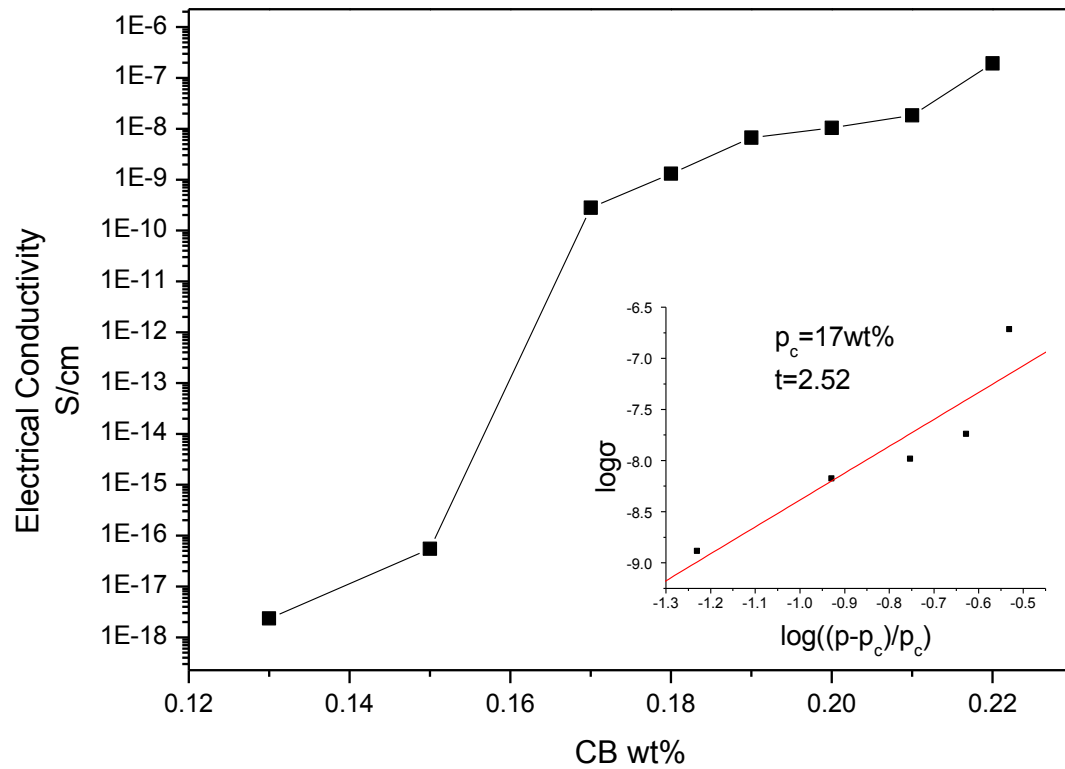


Figure 5-6. Electrical Conductivity of CB/LDPE composite foam

CB/SWCNT/LDPE 複合発泡体の導電率を図 5-7 に示す。SWCNT の添加により導電率がさらに増加することが明らかになった。SWCNT の添加率が 0.05wt% の場合に、CB / SWCNT / LDPE 複合発泡体の電気伝導率は $2.88 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ と最大となり、A22 より 2 桁、A19 より 4 桁、A13 よりも 13 桁大きかった。これらの結果は、無機フィラーが複合発泡材料の電気特性を改善できることを示している。特に、SWCNT の含有量が少なくても、導電率を大きく増加することができることが明らかになった。

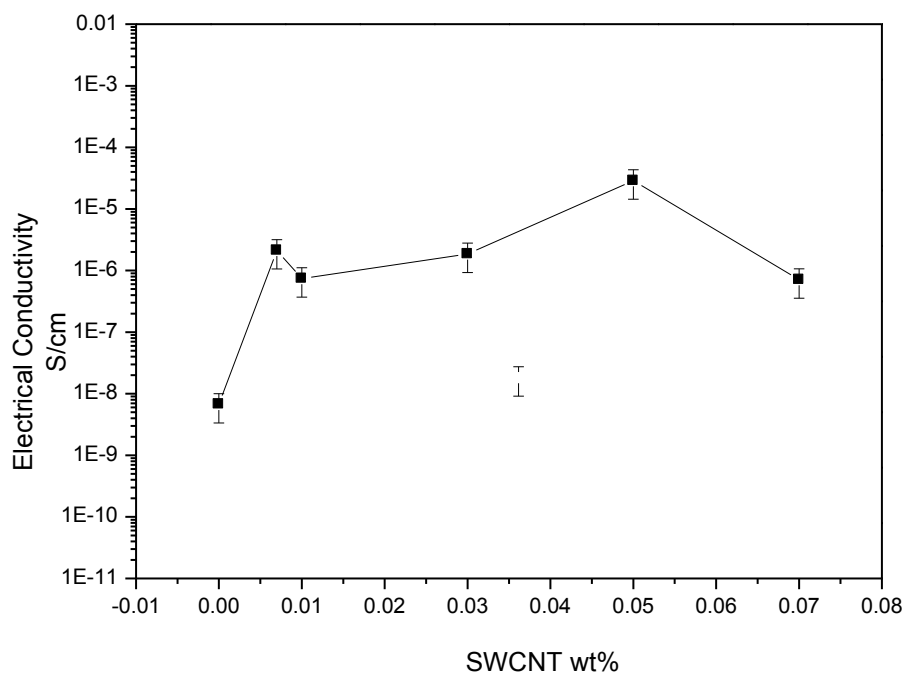


Figure 5-7. Electrical conductivity of CB/SWCNT/LDPE composite foam

CB / SWCNT / LDPE 発泡材料に対する SWCNT の効果を検討するため、図 5-8 に SEM 顕微鏡写真を示す。SWCNT 添加量が増加すると、気泡のサイズはより均一になった。SWCNT を添加した後、SWCNT / CB / LDPE フォームの密度は従来の約 1/3 となった。気泡のサイズと体積の両方が増加した。

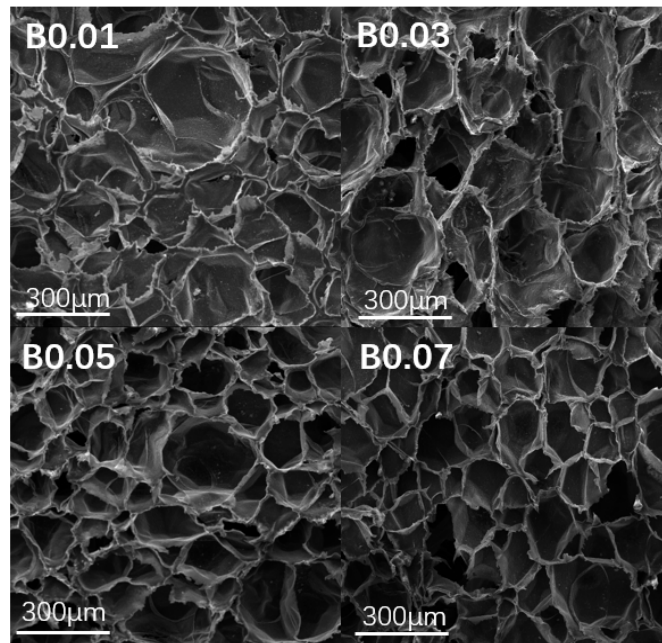


Figure 5-8. SEM Micrographs of Sample B0.01 B0.03 B0.05 B0.07

5.3.4 導電性 PE 材料の力学性能

図 5-9 は発泡材料の降伏強度と密度を示す。サンプルの降伏強度は、密度の変化と同じ傾向となり、発泡材料の降伏強度は、発泡材料の密度と相関がある。A0 と比較すると、A19 の降伏強度ははるかに高くなっている。降伏強度の増加は、CB の添加が力学性能を強化する効果があることを示している。また、CB の添加により、発泡が妨げられ、その結果、発泡体密度が増加し、降伏強度も向上した。さらに、SWCNT を無機フィラーとして複合材料に添加すると、降伏強度が低下することが分かった。この現象は、NMP の可塑化が原因と考えられ、分子鎖が動きやすくなり、発泡材料の密度が低下した。

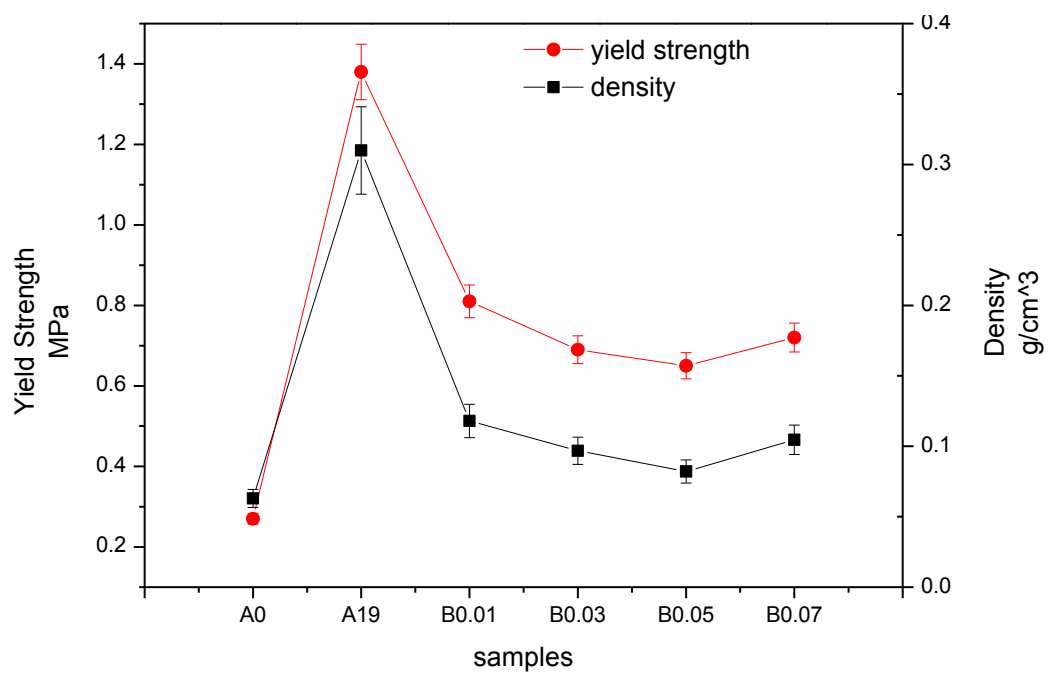


Figure 5-9. Yield Strength and Density of Composite Foam

5.4 小括

本章では、HDPE-g-MAH をガラス繊維と木粉の界面相溶剤として添加し、GF / WF / HDPE 複合材 (GWPC) を作製した。GWPC の力学性能、HDT、吸水性に対して、GF、HDPE-g-MAH および WF の添加量の影響を検討した。また、CB、SWCNT を用い、高い導電性を持つ LDPE 複合発泡材料の作製に成功した。検討した要点を以下の通り纏めた。

1. ガラス繊維を添加するだけでは、WF / GF と HDPE 間の界面接着力が不十分であるため、WF / HDPE 複合材料の性能は向上しない。GF / WF と HDPE の界面接着力を促進する相溶剤として HDPE-g-MAH を導入することで力学特性の大幅な向上が見られた。たとえば 25 phr 添加の場合の複合材料は、低い吸水率 (<0.7%)、高い引張強度 (54.5 MPa)、曲げ強度 (66.4 MPa)、および衝撃強度 (10.9 KJ / m²) を示した。

2. GWPC の力学性能は、WF の添加とともに最初は増加し、その後は添加量の増加とともに減少した。WF 添加が 60 phr の場合、GWPC は最大値を示した。WF の添加が増えると、吸水量も増加するが、全体の吸水量は 1% 未満の低いレベルであった。

3. SWCNT の含有量が 2wt% 未満または CB 含有量が 13wt% 未満の場合、導電率は低すぎて測定できなかった。CB 添加量の増加とともに、発泡材料の導電率が向上した。導電率は、CB 添加量が 13wt% 時の $2.35 \times 10^{-18} \text{ S/cm}$ から、22wt% 添加量の時の $1.93 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ まで著しく増加した。

4. SWCNT と CB 粒子は「相乗効果」があり、SWCNT をわずかに添加すると、導電率が大きく増加した。19wt% の CB および 0.05wt% の SWCNT を添加した場合の導電率は、A19 より 4 桁高く、A22 より 2 桁大きくなった。また、密度で 0.082 g/cm^3 で、A19 の密度の 1/3 となった。

5.5 参考文献

- [1] Supova M, Martynkova GS, Barabaszova K (2011). *Sci Adv Mater* 3:1–25
- [2] Gilman JW (1999). *Appl Clay Sci* 15 (1–2):31–49
- [3] Kiliaris P, Papaspyrides CD (2010). *Prog Polym Sci* 35:902–958
- [4] Costantino U, Gallipoli A, Nocchetti M, Camino G, Bellucci F, Frache A (2005). *Polym Degrad Stab* 90:586–590
- [5] Costantino U, Montanari F, Nocchetti M, Canepa F, Frache A (2007). *J Mater Chem* 17:1079–1086
- [6] Kim, N.; Kuila, T.; Lee J. *J. Mater. Chem. A*. 2014,2,2681
- [7] Asyraf, M.; Anwar, M., Sheng, L. M., Danquah, M.K. *JOM*. 2017.69.2515
- [8] Wang, Z.; Liu, F.; Han, E. *Chin. Sci. Bull.* 2009. 54: 3464
- [9] Lubineau, G.; Mora, A.; Han F.; Odeh, I. N.; Yaldiz, R. *Comp Mater Sci.* 2017.130. 21.
- [10] David, N. C.; David, Y.; Katz, N.; Milanovich, M.; Navi, D.; Buzhor, M. *Polym Advan Technol.* 2017.5.28.
- [11] Imran, S. M.; Salman, A.; Shao, G. N.; Haider, M. S.; Abbas, N.; Park, S. S. *Polym Compo.* 2016.2018.2143
- [12] Hatchett, D. W.; Josowicz, M. *Chem Rev*, 2008. 108.746
- [13] Ma, Y.; Hou, C.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Liu, H.; Wu, S.; Guo, Z. *Electrochim Acta*.2019.315.114
- [14] Saini, P.; Arora, M. *Graphene and Carbon Nanotubes*. 2012.
- [15] Schueler, R.; Petermann, J.; Schulte, K.; Wentzel, H. P. *J Appl Polym Sci*.2015.63.1741
- [16] Wang, C.; Murugadoss, V.; Kong, K.; He, Z.; Mai, X. *Carbon*, 2018.140.696
- [17] Kirubasankar, B.; Murugadoss, V.; Lin, J.; Ding, T.; Dong, M.; *Nanoscale*, 2018.10.20414
- [18] Nadeem, Q. A.; Rizwan, M.; Gill, R.; Rafique, M.; Shahid, M. *J Appl Polym Sci.* 2015.5.133.
- [19] Qu, B.; Zhu, C.; Li, C.; Zhang, X. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2016.8.3730
- [20] Dong, M.; Li, Q.; Liu, H.; Liu, C.; Wujcik, E. K. *Polymer*.2018.158.381
- [21] Jiang, D.; Wang, Y.; Li, B.; Sun, C.; Wu, Z.; Yan, H. *Macromol. Mater. Eng.* 2019, 1900074.
- [22] Yang, B.; Chen, G.; Li, J.; Guo, S. *Acta Materiae Compositae Sinica.* 2009.26.41
- [23] Dong, M.; Wang, C.; Liu, H.; Liu, C.; Shen, C. *Macromol. Mater. Eng.* 2019, 304, 1900010.
- [24] Gu, H.; Xu, X.; Dong, M.; Xie, P.; Shao, Q. *Carbon*.2019.147.550
- [25] Le, K.; Wang, Z.; Wang, F.; Wang, Q.; Shao, Q. *Dalton Trans*.2019.48.5193
- [26] Wu, N.; Xu, D.; Wang, Z.; Wang, F.; Liu, J. *Carbon*,2019.145.433
- [27] Antunes, M.; José Ignacio Velasco. *Prog Polym Sci.* 2014.39.486.

- [28] Zhao, C.; Danish, E.; Cameron, N. R.; Katakya, R. *J Mater Chem.* 2007.17.2446.
- [29] Park, K. W.; Kim, G. H. *J Appl Polym Sci.* 2009.112.1845.
- [30] Rajeev, K.; Sanjay, R. D.; Tejendra, G.; Parveen, S.; Bhanu, P. S.; Rakesh, B. M. *J Mater Chem.A.* 2013.1.5727.
- [31] Yang, W.; Zou, W.; Du, Z.; Li, H.; Zhang, C. *Compos Sci Technol.* 2015.123.106
- [32] Li, Q.; Chen, L.; Li, X.; *Compos Part A: Appl Sci Manufac.* 2016.82.214.

第 6 章 ポリロタキサンを用いたポリ乳酸の改質

6.1 研究の概要

ポリ乳酸(PLA)は高引張強度を示す生分解性ポリマーであり、従来の石油化学製品の代替品や医療製品等に应用できると期待されている[1-4]。一方、PLA は耐衝撃性と破断伸び率が低く、使用用途が限られている[5-6]。PLA の耐衝撃向上の検討については多くの報告があり、例えば、PLA の中に、ゴム[7]、エラストマー[8-9]、ポリアミドエラストマー[10]、ポリエチレンオキシド[11]、ポリエチレン[12-13]などが添加され力学特性の改良が試みられている。また、PLA の生分解性が低下しないよう、別の生分解ポリマーであるポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL)[14]、ポリヒドロキシブチレート(PHB)[15]、またはセルロース[16]を用い、PLA とブレンドして性能改善を目指した研究も報告されている。これらの検討は単純なブレンド手法であるため、相分離やポリマー界面の非相容性の影響などで、耐衝撃性向上の効果はあったが、他の力学特性が大きく低下しており、実際の応用は難しい。

異なるポリマー間での相分離を回避するため、多くの研究では PLA と別のポリマー間に化学結合を導入している。LiuらはPLAの中にエポキシ系のエラストマー(EBA-GMA/EMAA-Zn)を添加し、PLA間で結合させたポリマーアロイを合成した結果、耐衝撃性を約3倍まで上昇させることに成功している。しかし、弾性率は50%低下し、剛性が犠牲になっている[17]。SungsanitらはPEGをPLAに添加した。PEG鎖は柔らかいので、PLAとブレンドしたところ、PEGの添加量の増加と共にPLAの耐衝撃性が上昇したが、弾性率は三分の一程度まで低下した[18]。以上の検討ではいずれも、PLAの耐衝撃性は大きく向上したが、やはり弾性率が犠牲になることが課題であった。

ポリロタキサン(PR)は、線状ポリマーとその線状ポリマーが内部を貫通した多数の環状分子からなる超分子構造体であり、環状成分と軸分子の間に結合がなく、軸に沿って環状成分が自由にスライドできる。ポリロタキサン中の α -シクロデキストリン(CD)は代表的な環状分子であり、前述したように、ポリロタキサンの α -CD同士を架橋すると、線状ポリマーが架橋点を自由に通り抜けることができるため、従来の固定された化学架橋に比べ、柔軟性や伸長性が優れている[19-21]。これは滑車効果や環動性と呼ばれており、 α -CDのスライディング効果と架橋の特性を活かして、PLAの耐衝撃性の改善が期待される。

実際にLiら[22]は、20%のポリロタキサン(PR)を用いPLAに添加し耐衝撃性の向上に成功している。PLAの耐衝撃性はPLA単独の材料より約20倍もの向上が確認されている。しかし、前述した検討と同様に、弾性率は半分以下に低下してしまっている。Liらの検討の中では、架橋剤MDIの添加でPLAとPRの相容性を改良し、PLAの中に分散された架橋PR(crosslinked SGC)のエネルギー吸収効果でPLAの耐衝撃性を向上させている。一方、この検討の中ではPRの添加量が20%であり、実際の応用に

は添加量が多すぎてコストがかかってしまう。また、添加量が多くなることでサンプルの透明性も犠牲になる。さらに、サンプルを作製する際に長時間の高温混練をしていることから、PR が熱分解していることも懸念される。

上記の課題を解決するため、少量の PR 添加で PLA の力学的性質が同様に改善するより効率的なアロイ化を実現するために、本研究では5%以下の PR 添加で、PLA の力学性能、光学特性と熱特性の改善について検討を行った。また、高温混練ではなく溶媒キャスト法を採用し、クロロホルム溶媒中で PLA と PR が分子レベルで相容した状態で HDI を添加することで、PR が分解することなく効率的に PLA 鎖を α -CD 環にグラフトできると考えた(図 5-1)。PLA は環動性を有する CD に結合しているため、PLA 鎖の分子運動性が向上し、耐衝撃性が改善することが期待される。また、PLA の中に PR が少量添加されていてかつ分散性も向上できれば、剛性或光学特性の改善も期待できる。

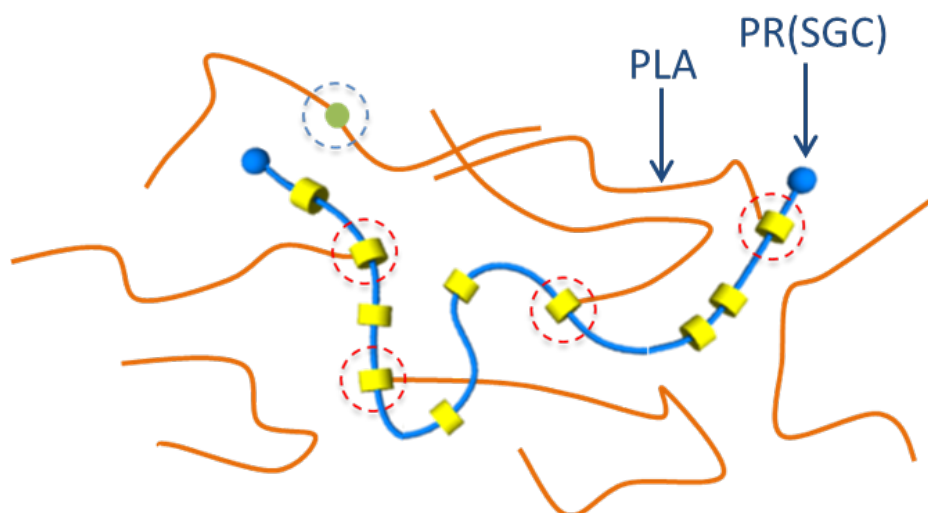


Figure 5-1 structure schematic of PLA polymer connected to cyclodextrin (α -CD) rings of PR

ナノオーダーのシリカ (SiO_2) 微粒子を無機フェラーとして様々な樹脂に充填した複合材料は、ポリマー/ SiO_2 ナノコンポジットと呼ばれており、従来の単一樹脂では得られなかった優れた機能、特性を発現することが知られている[23-25]。 SiO_2 は軽量、豊富な資源量、高強度及び良好な熱安定性等の利点があるため、複合材料に広く利用されている。また、 SiO_2 は PLA とほぼ同じ屈折率を有するため、PLA/ SiO_2 ナノコンポジットは優れた透明性を示すと考えられる。実際に Wu ら[26] は、*in situ* 溶融重縮合により PLA/ SiO_2 ナノ複合材料を作製し、 SiO_2 ナノ粒子を導入することで PLA の透明性が維持されることを報告した。また Wen ら[27]は、溶融コンパウンドの手法で PLA/ SiO_2 ナノコンポジットを作成した。PLA/ SiO_2 の引張り強度と弾性率は、 SiO_2 ナノ粒子の添加により著しく向上し、破断伸びおよび耐衝撃強度も改善された。本研究の前半では PLA/PR アロイについて力学特性等について検討を行ない、後半では SiO_2 の特性を生かし、PLA/PR アロイの更なる力学特性と熱学性の改善について調べた。

6.2 実験

6.2.1 試料

PLA はネイチャーワークス株式会社(アメリカ)より購入した 2003D を用いた。PR はアドバンスト・ソフト・マテリアルズ (ASM)社より購入した SH3400P を用いた。PR (SH3400P)環状分子に α -CD, 軸高分子に PEG を用い、 α -CD に PCL をグラフトして作成された PR (SGC)である。PEG 軸分子量は 35,000 であり、全体の分子量は 70 万である。ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI) とジウラリン酸ジブチルすず (DBTDL)は東京化成工業株式会社より購入した。シリカゲル (Tol-St)は日産化学株式会社より購入した Tol-St を用いた。すべての試薬は精製せずにそのまま使用した。

6.2.2 サンプル作製

ポリ乳酸(PLA)とポリロタキサン(PR)を重量比で 95: 5 とし、それに架橋剤 HDI を 0 phr、0.2 phr、0.8 phr、1.0 phr 添加し、PLA/PR のブレンドまたは PLA/PR アロイを作製した。具体的な作製手順は次の通りである。まず、PLA と PR のペレットをクロロホルムに入れ、攪拌しながら溶解した。次に架橋剤と反応促進剤(DBTDL)を添加し、良く分散されるまで十分攪拌後、テフロン製の容器に入れ、室温で 7 日間静置して溶媒を除去した。その後、得られた固体のシートを室温で 24 時間真空乾燥してから、ホットプレスを用いて 190°C、50 MPa の条件で加熱圧縮成形し、厚み約 0.5 mm のシートサンプルを作製した。比較するため、架橋剤が添加されていない PLA/PR(80/20)ブレンド PLA/PR(98/2)ブレンドを上記の同じ方法で作製した。

ポリ乳酸(PLA)とポリロタキサン(PR)を重量比で 95: 5 とし、それに架橋剤 HDI を 0.8 wt% 添加し、さらにシリカ SiO₂ を 2 wt%、3 wt% と 5 wt% 添加し、PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットを作製した。具体的な作製手順は次の通りである。まず、PLA と PR のペレットをクロロホルムに入れ、攪拌しながら溶解した。次にシリカ SiO₂ を添加し、均一になるまで攪拌した。最後に架橋剤と反応促進剤を添加し、良く分散するまで十分攪拌後、テフロン製の容器に入れ、室温で 7 日間静置して溶媒を除去した。その後、得られた固体のシートを室温で 24hr 真空乾燥してから、ホットプレスを用いて 190 °C、50 MPa の条件で加熱圧縮成形し、シートサンプルを作製した。

※本検討の中では、PLA に PR を添加した際に、反応していない試料は PLA/PR ブレンドと呼び、反応したサンプルは PLA/PR アロイと呼ぶことにする。

6.2.3 測定方法と条件

GPC 測定

分子量及び分子量分布を Gel Permeation Chromatography(GPC)によって測定した。測定条件は次の通りである。各サンプルを CHCl_3 に溶解させ、流動相 CHCl_3 、注入量 250 μL 、Shodex K-G カラム、Shodex K-800D、及び 2 つの Shodex K-806L カラムに注入し、カラムオープン 40 $^{\circ}\text{C}$ 、流動速度 1.0 mL/min で示差屈折計を用いて検出を行なった。

熱分解測定

PLA、PR と PLA/PR アロイ、PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットの熱分解性を、TG-DTA (理学電機、TAS-200) を用い、大気雰囲気です温速度 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で室温から 500 $^{\circ}\text{C}$ まで測定を行って調べた。

FTIR の測定

フーリエ変換型赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)を用いて確認した。本研究では減衰全反射(ATR)法を使用し、イソシアネートの添加で PLA と PR の間に起こった反応を確認した。

走差型電子顕微鏡 (SEM) 観察

走差型電子顕微鏡 (S4700, Hitachi Co., Japan)を用いて、液体窒素の中に破断されたサンプルの断面を高真空モードで観察した。尚、各サンプルはイオンスパッター装置(日立イオンスパッター)を用い、金蒸着処理した。

力学性能評価

引張強度試験は、ASTM D638 に従って汎用試験機(インストロン 4466)で行った。クロスヘッド速度は 1mm/min であり、初期ひずみは伸び計を用いて測定した。アイゾット衝撃試験は、BPI-0-1 基本振り子衝撃試験機(Dynisco, MA)を使用して、ASTM D256 に従って実施した。3 つの複製標本の平均値を各組成物について取った。

ガラス転移点および結晶化度の測定

試料のガラス転移点(Tg)および結晶化度を示差走査熱量計(DSC)(セイコー、DSC-6200)を用いて測定した。Tg の測定では、開始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 、終了温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、パージガスを使用せず空気中で測定を行った。結晶化度の測定においては、開始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 、終了温度 240 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度を 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、パージガスとして不活性ガスである窒素ガスを 20 mL/min 使用した。また、結

晶化度を以下の(2)式にて計算した。分母の 93 J/g は、100%の結晶化度を有する PLA 結晶の融解エンタルピーである。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w_f \Delta H_m^0} \quad (5-1)$$

X:結晶化度

ΔH_m :PLA 試料の融解エンタルピー(J/g)

ΔH_m^0 :PLA 試料の結晶化エンタルピー(J/g)

T_g および結晶化度測定用サンプル量は 5.0 mg とし、それをアルミパン容器と共にクリンプして使用した。

6.3 実験結果と考察

6.3.1 PLA と PR の反応

図 5-2 は各フィルムをクロロホルムに溶解したサンプルの GPC の結果である。PLA と PR の間の架橋剤である HDI の添加により、化学結合が形成され、分子量が増大していることが分かる。図 5-2(a)の中の 17.8 min に現れた一番強いピークが PLA の溶出時間と一致しており、溶出時間 11-13min は分子量約 90 万～140 万に対応しているため PR のピークと考えられる。図 5-2(b)はその部分を拡大したもので、HDI を添加後、PR の溶出時間は約 1 min 短くなっている。PLA は PR の α -CD 環にグラフトされ、見かけの分子量としては 110 万～160 万になったことが分かる。また、HDI の添加量に伴い、溶出時間が少しずつ短時間側にシフトしている。これは HDI の添加量の増加でグラフトされた PLA の量が、少しずつ多くなったことを示唆している。GPC の測定結果から、HDI の添加により、PLA と PR 間に反応が起こり、PLA/PR アロイが形成されたことが示唆された。

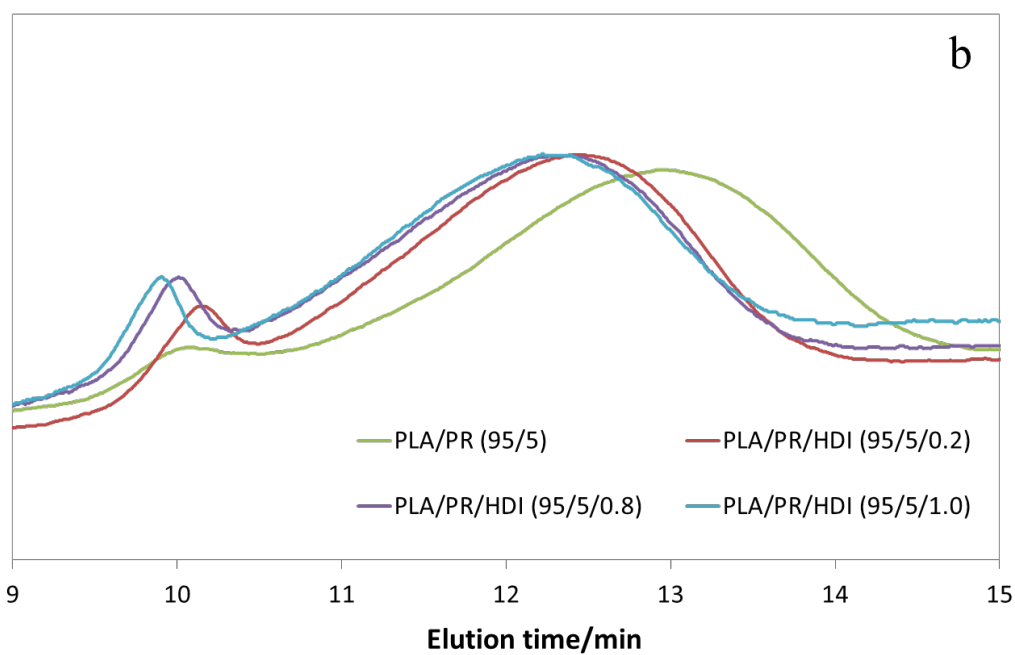
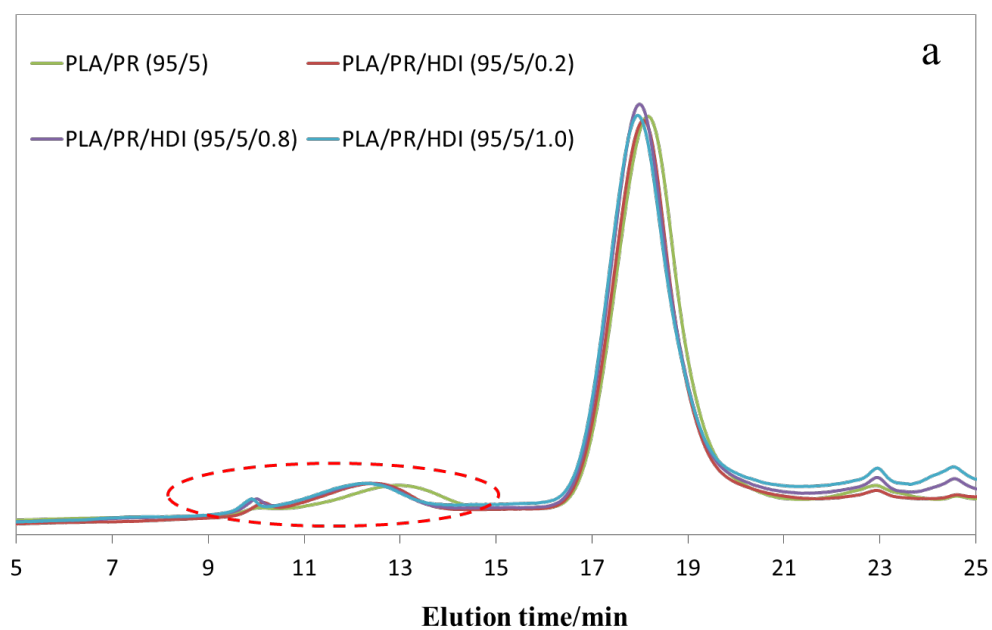


Figure 5-2 GPC traces of PLA/PR alloy with different amounts of HDI, (a) the full size figure of GPC traces (b) expanded figure of GPC traces between 9-15 min

FT-IR からも、PLA と PR の間の化学結合の形成が確認できる。HDI 添加なしの PLA / PR のスペクトルと比較し、PLA/PR/HDI は 1630 、 1570 及び 1530 cm^{-1} に新しい吸収ピークが現れている(図 5-3 の右の拡大図)。架橋剤 HDI のイソシアネート基 (-NCO) が、PLA の末端ヒドロキシ基と、PR の α -CD 環にグラフトされた PCL 末端のヒドロキシ基との間を架橋し、形成されるカルバメート基 (-NH-CO-O-) 由来の吸

収ピークが現れたと解釈できる[28]。このように、FTIR 測定の結果から、 $-N=C=O$ 基が PLA の $-OH$ および PR の側鎖 PCL に結合して、図 5-1 に示したような PLA グラフト化 PR が形成されたことが示唆された。PLA-PR アロイの反応イメージを図 5-4 に示す。

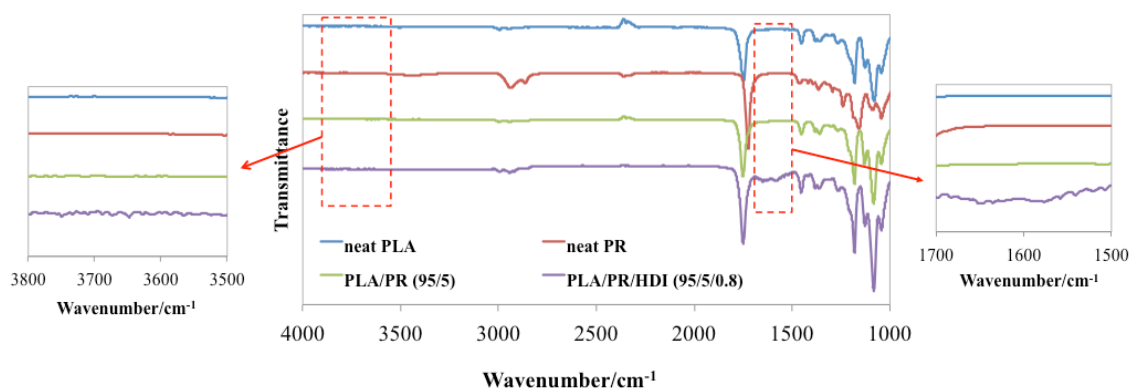


Figure 5-3 FT-IR spectra of neat PLA, neat PR and PLA/PR alloy

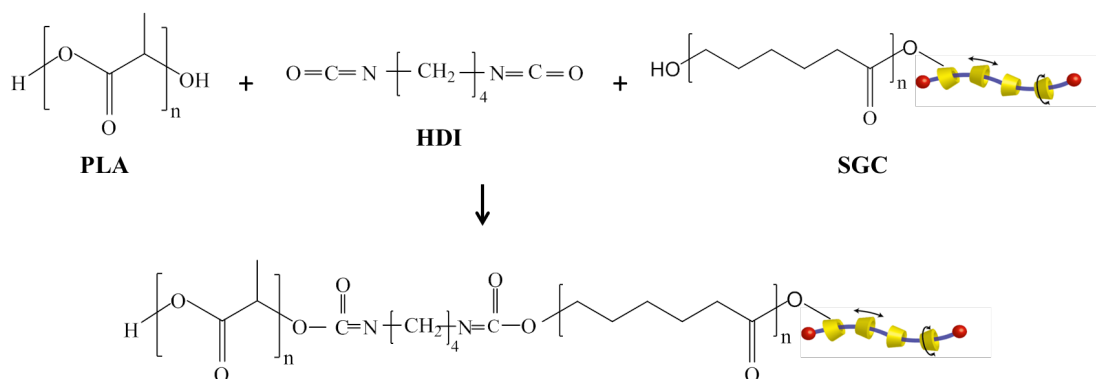


Figure 5-4 Synthesis scheme of PLA/PR/HDI alloy

6.3.2 PLA と PR の相容性

従来の研究結果によると、添加されたポリマーと PLA の相容性は力学性能改善において非常に重要な役割を果たす。本研究のポリマーアロイでは、FTIR の測定結果から、PLA と PR との間に結合反応が起こっていることを確認した。二つポリマーの相容性を調べるため、SEM を用いて PLA / PR アロイの中に PR の分散性の評価を行った。液体窒素中で折り曲げて破断させたサンプルの破断面の SEM 観察像を図 5-5 に示した。PLA の断面とは異なり、図 5-5(b) が示すように、試料 PLA/PR (95/5) の中に、PR が海-島の構造で分散しており、PR ドメインは PLA マトリックス中に分散し、2 つのポリマーの間には弱い

界面相互作用しか働かないために、各ポリマーのドメインどうしが分離していることが明らかになった。一方、0.2phr の HDI を添加した後は、ポリマーの界面がぼやけて不鮮明になり、PLA 相と PR 相との間の結合が強化されたようである。さらに HDI を 0.8phr 添加すると、ポリマーの界面がほぼ消え、SEM の写真によると、PLA と PR を区別することが非常に困難となり、PLA と PR の相容性が改善したことが示唆された。すなわち HDI の架橋反応により、マイクロレベルでは PLA と PR は相容していることが示唆された。

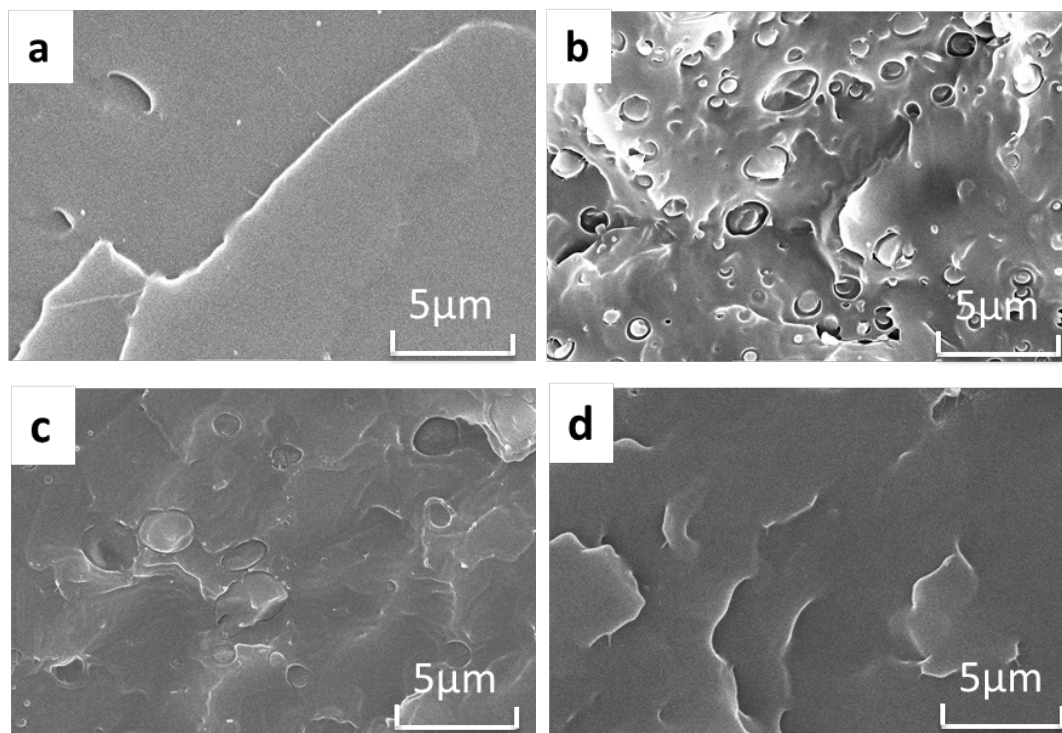


Figure 5-5 SEM images of cross section surface of (a) neat PLA, (b) PLA/PR (95/5), (c) PLA/PR/HDI (95/5/0.2), (d) PLA/PR/HDI (95/5/0.8)

6.3.3 PLA/PR アロイの力学特性

図 5-6 は PLA の耐衝撃性に及ぼす PR 添加の影響をまとめた。アイゾット試験機を用い、HDI の添加量が異なる PLA/PR アロイの耐衝撃性を測定した結果、HDI 添加なしの試料では 7.8 kJ/m² の耐衝撃性しか示さず、PLA 単体よりわずかに向上した。ポリマーの間に互いに化学的な結合がなければ、PR の効果が非常に弱いことが示唆された。HDI の添加量の増加により、PLA/PR アロイの耐衝撃性が上昇した。0.8 phr の HDI を添加した場合、衝撃強度は約 34.3 kJ/m² に増加し、PLA ホモポリマーの約 6 倍

になった。前述した通り、HDI の添加で PLA ポリマー鎖と PR のシクロデキストリンとの間で結合反応が起こったことで PLA ポリマー分子の運動性が上がり、外部応力が与えられた時に、耐衝撃性等が向上したと考えられる。

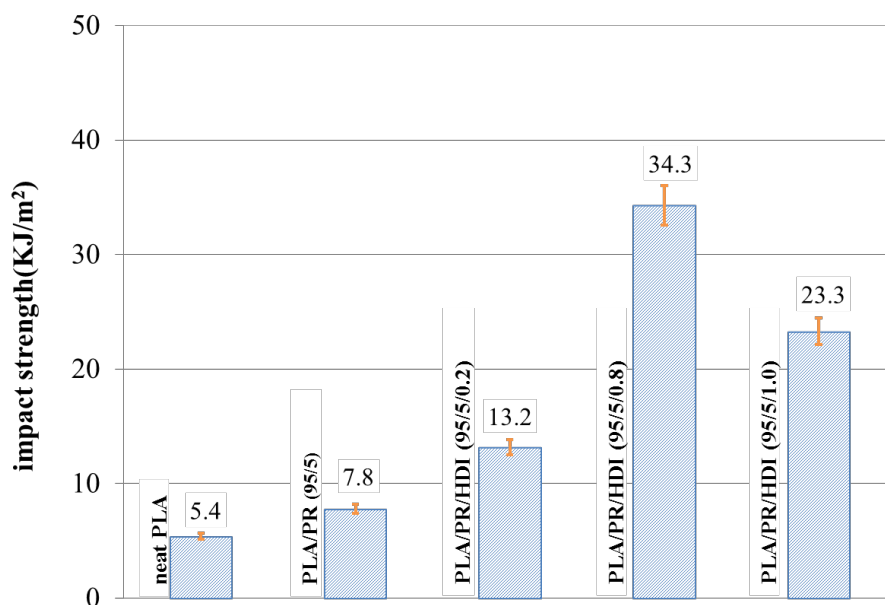


Figure 5-6 Impact strength of PLA/PR alloy

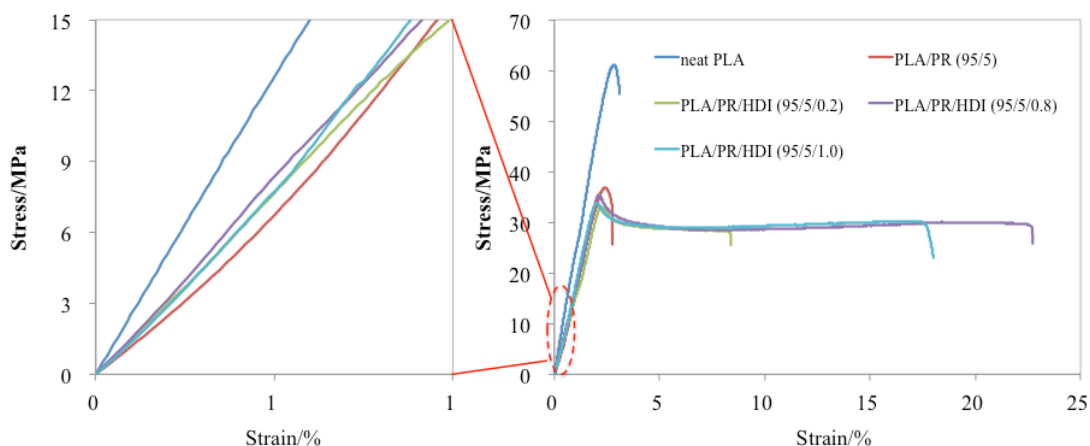


Figure 5-7 Tensile strength of PLA/PR alloy

図 5-7 は、PLA / PR アロイの引張試験結果を示す。PLA の弾性率は 2.56 GPa であり、61 MPa という高い降伏応力を示すが、降伏直後の約 3%の伸度で破断する擬脆性破壊を示す。HDI を含まない PLA / PR アロイも破断伸びが低く、降伏直後に破断する擬脆性破壊を示した。一方、HDI を添加した場合、降伏後応力が一定になるプラスチックフロー領域が観測され、延性破壊を示し、破断伸びは大幅に上昇した。特に 0.8 phr の HDI を用いた場合、破断伸び率は飛躍的に改善されることが分かった。

応力-伸長曲線の初期の傾きからヤング率を求め、表 5-1 に纏めた。HDI 添加なしの PLA / PR のヤング率は低下しており、ゴム状の PCL を側鎖に有する PR の柔らかさ原因と考えられる。この結果は、ゴム等を添加した際のポリマーブレンドと同様であり、PR の添加で耐衝撃性は向上するものの剛性が犠牲になっている。しかし、HDI を添加量することで PLA/PR アロイのヤング率は上昇し、0.8 phr の HDI を添加した場合には、ヤング率が大きく回復できた。 α -CD 環は主鎖ポリマー PEG に沿ってスライディングおよび回転する。PLA ポリマー鎖が α -CD 環に結合されることで、外部から力が与えられた時に PLA がより大きく運動し、衝撃エネルギーを吸収したこと可能性がある。また、 α -CD 環のスライディングおよび回転は PEG に沿って制限されていることが、ゴムやエラストマー微粒子の単なる添加とは異なると考えられる。

Table 5-1 Mechanical Properties of PLA/PR alloy

Sample	Tensile Strength or Yield Stress (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Impact strength (kJ/m ²)
PLA	61.0	2.56	3.1	5.4
PLA/PR (95/5)	36.9	1.23	2.8	7.8
PLA/PR/HDI (95/5/0.2)	33.1	1.49	8.4	13.2
PLA/PR/HDI (95/5/0.8)	35.5	1.60	22.7	34.3
PLA/PR/HDI (95/5/1)	33.8	1.48	18.0	23.3

6.3.4 PR による PLA の物性改善機構

ポリマー材料の内部には小さなひび割れや亀裂が既に内在しており、外部応力かけると、ポリマー材料の内部欠陥がマイクロボイドとなり、主応力軸に対して、垂直方向に拡張していく[29]。図 5-8 はポリマー材料の破断モデルを示す。脆性材料の場合は、外部の応力が材料に印加した際に、内在発生したボイドが引張方向に垂直方向に成長する。成長した割れ目を止めることができなければ、そのまま、クラックが発生して、最後に材料が破断する[30]。一方、延性材料の場合には、最初は同じくボイドが発生するが、ボイドが成長してクレーズになる。クレーズ内部では数十 nm のフィブリルとボイドが交互に並んでいる[31-32]。クレーズの中のフィブリルがクレーズの成長を抑え、クラックの進展を妨げ、材料に延伸性をもたらす。

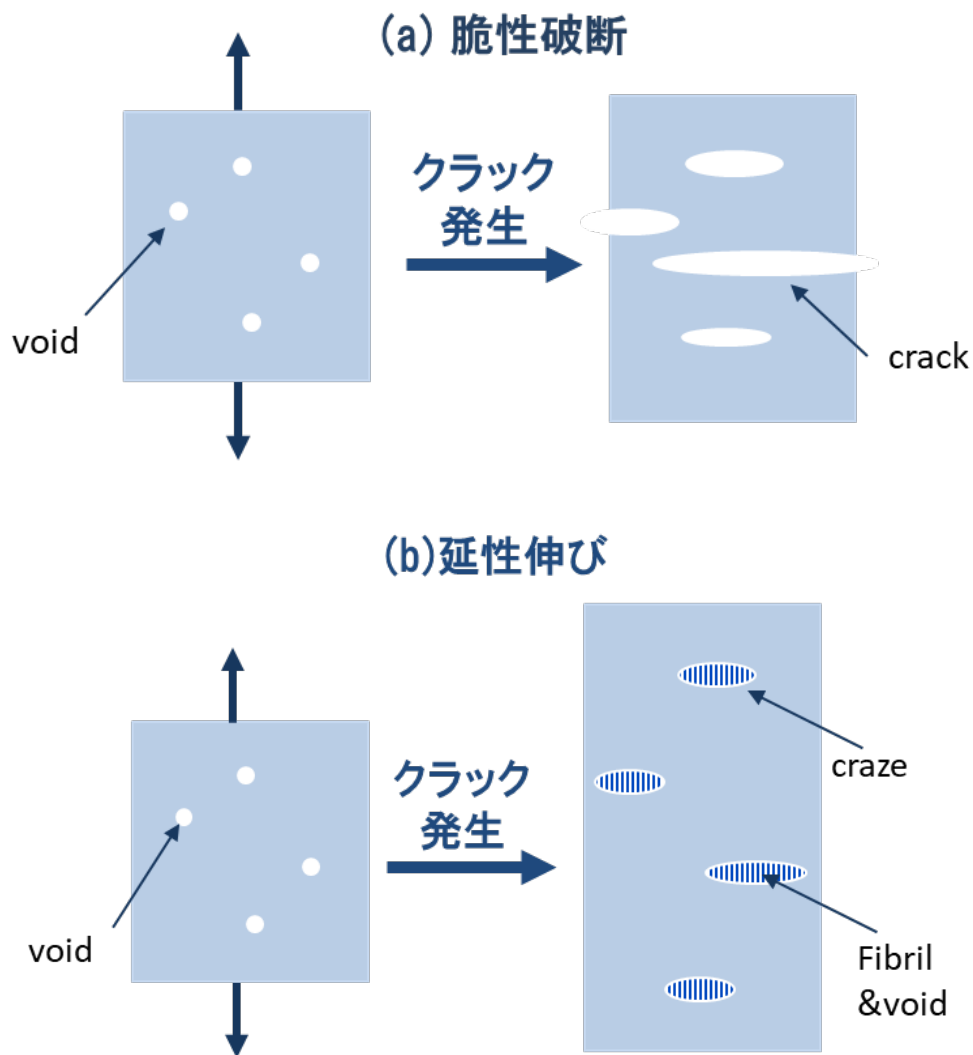


Figure 5-8. Crack, Craze and void model under uniaxial tension

PLA に PR を添加後、耐衝撃性と伸び率が PLA のみと比べて大きく向上した。これは、PR を添加することにより、脆性材料から延性材料に変化したことを示唆している。図 5-9 (a) は PLA/PR 材料は応力のかけた初期の小角 X 線散乱 (SAXS) 結果を示す。延伸開始するとまず延伸方向の強度が増加した。これはクラックによる散乱であると考えられる。さらに延伸すると延伸方向の強度はさらに上がり、降伏応力に達すると延伸と垂直方向の散乱プロファイルにピークが出現した。延伸と垂直方向にみられたピークは、クレーズ内部のフィブリルが規則的に並んでいることによる散乱であり、ピーク位置はフィブリル間隔に対応していると考えられる。ピークトップ位置から、フィブリル間隔は $d = 18 \text{ nm}$ と見積もられる。

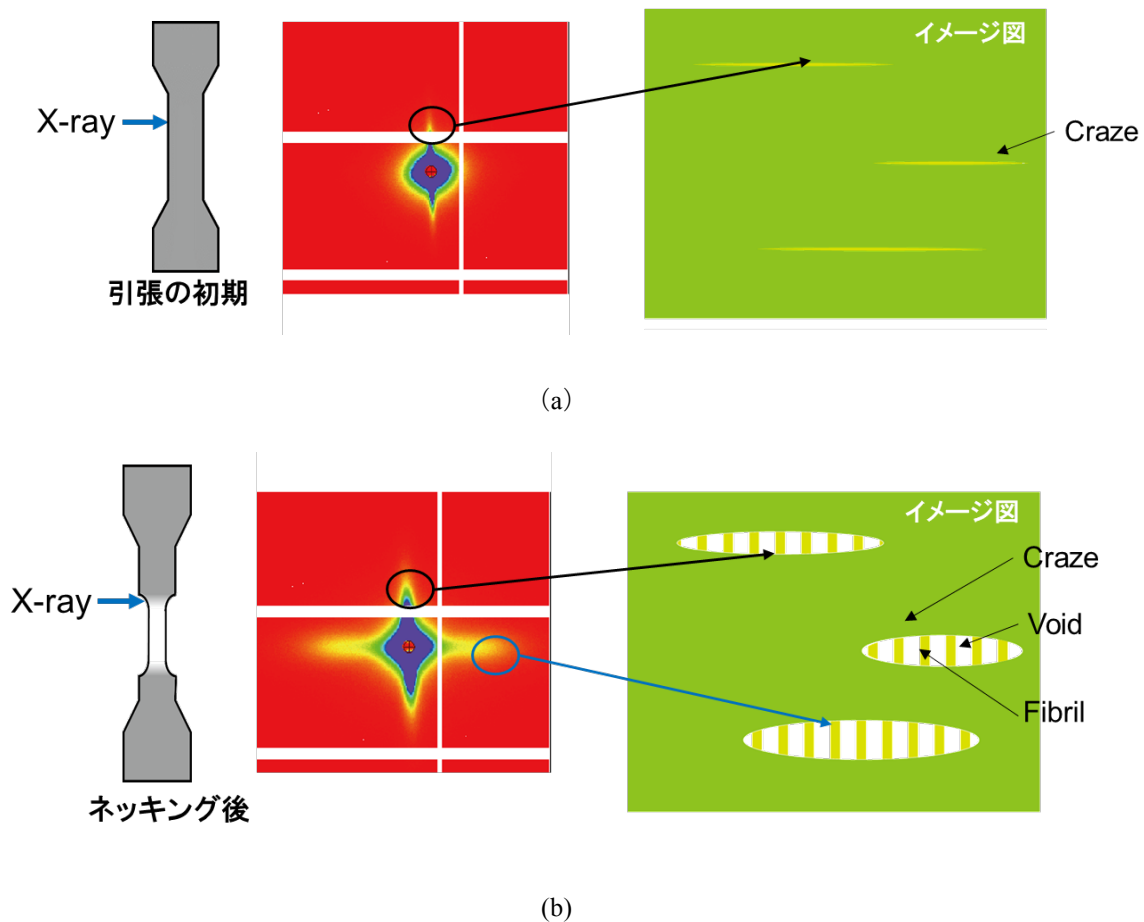


Figure 5-9. SAXS measurement of PLA/PR after tensile test

SAXS 測定で見られたクレーズとフィブリルは SEM 観察でも図 5-10 のように確認された。上の SEM 写真からは、クレーズが横方向に並んでいることが分かり、クレーズを拡大した SEM 写真から、クレーズの中にフィブリルとボイドの両方が存在していることが確かめられた。材料が引っ張られる際に、クレーズの中のフィブリルがクラックの進展を止めていると推測される。

本研究では、PLA に PR を添加して、PR が PLA と架橋したことで、PLA の絡み合いや柔軟性が増加し、クレーズが発生しやすくなったために、脆性材料だった PLA が延性材料に変化したと考えられる。

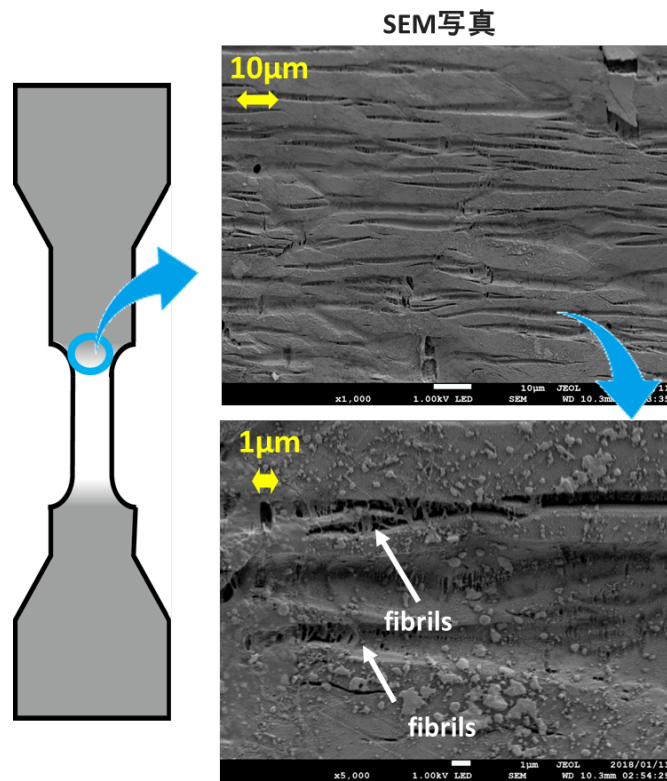


Figure 5-10. SEM measurement of PLA/PR after tensile test

6.3.5 PLA/PR アロイの光学特性

図 5-11(a)には厚さ 0.5mm の PLA、PLA/PR(80/20)ブレンド、PLA/PR (95/5)ブレド及び PLA/PR (98/2)ブレンドそれぞれのサンプルの実際の写真を示す。PLA、PLA/PR(95/5)ブレンドと PLA/PR(98/2)ブレンドに比べ、PLA/PR(80/20)ブレンドの透明性が低いことがわかる。各サンプルの可視光の透過スペクトルを図 5-11(b)に示す。PLA/PR(95/5)ブレンドと PLA/PR(98/2)ブレンドは PLA と遜色ない高い透過率を示すのに対して、PLA/PR(80/20)ブレンドでは光学透過率は 60%前後であった。

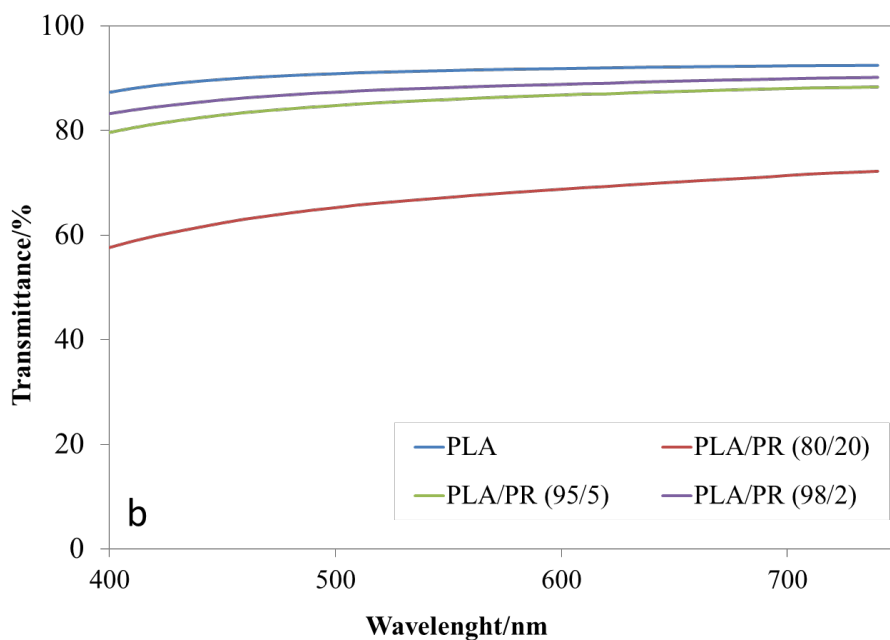
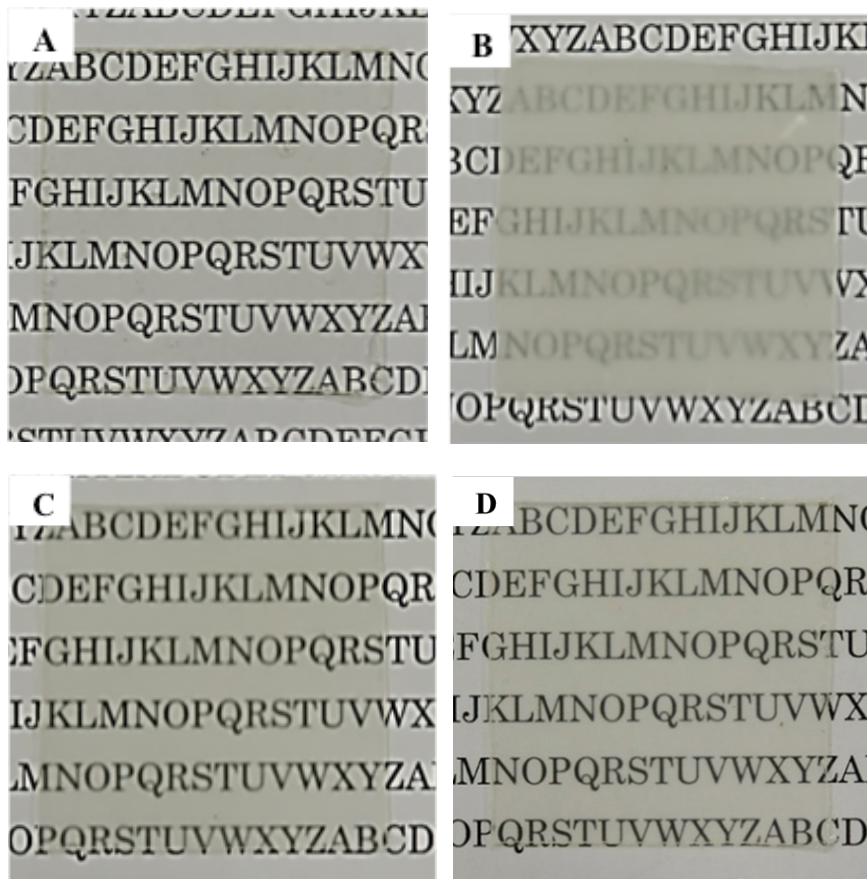


Figure 5-11 Optical characters of PLA and PLA/PR alloy. (a) Transmittance of PLA and PLA/PR alloy, (b) images of PLA and PLA/PR alloy

6.3.6 PLA/PR アロイの結晶

PLA の力学特性は結晶化度により変化する[33-34]。そこで PR の添加が PLA の結晶化度に与える影響について、検討を行った。図 5-12 は PLA、PR と PLA/PR アロイの WAXS 測定結果である。PLA には結晶に由来するピークが見られず、本研究で用いたプロセスで得られる PLA はアモルファス状態であることが分かった。PR の α -CD に繋がった側鎖 PCL は結晶性ポリマーであり、 $2\theta = 15.1 \text{ nm}^{-1}$ と 16.4 nm^{-1} にそれぞれ(110)と(200)の結晶面に由来するピークが見られた。PLA/PR(95/5)の単純なブレンド試料ではこれらの結晶ピークが見られ、PR の側鎖である PCL が結晶していることが示唆される。一方、HDI の添加することにより、PCL の結晶ピークの強度が弱くなり、0.8%と1%の HDI を添加した際には、PCL の結晶がほとんど見られなかった。この PR を架橋したエラストマーについては、同研究室の港博士の研究結果があり、PR は架橋することで PCL の結晶化が抑制されることが明らかとなっている。前述した GPC、FTRI と SEM の検討結果と合わせ、今回の PR アロイでは、側鎖の PCL が PLA と結合することで同様に PCL の結晶化が阻害されたものと考えられる。

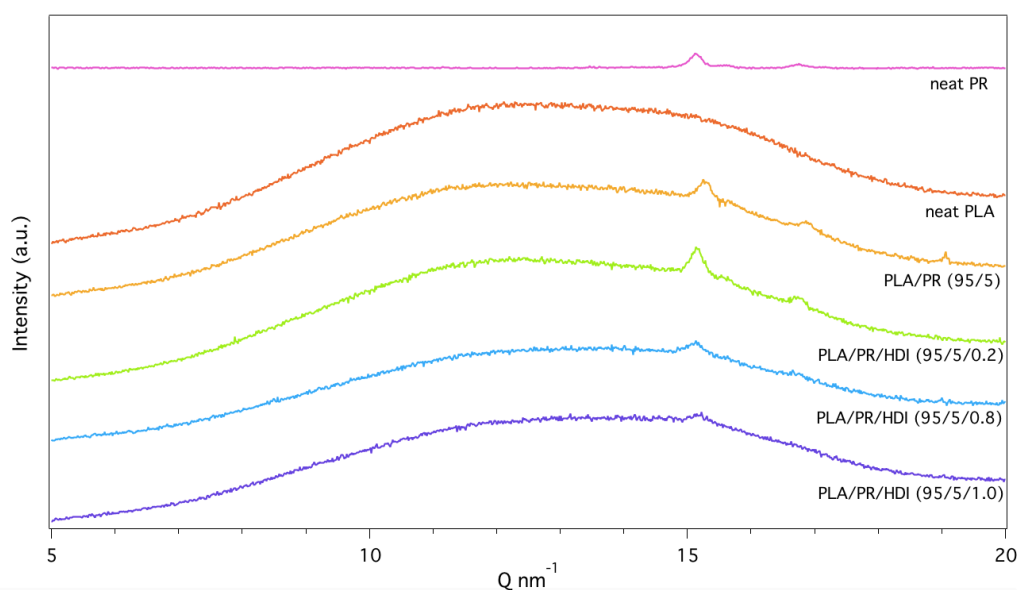


Figure 5-12 XRD measurement of PLA and PLA/PR alloy

6.3.7 PLA の結晶に PR の影響

WAXD の結果では、室温の状態では PLA と PR が反応した結果、PCL の結晶度が低下していることが分かった。続いて温度を上昇させた際に、PLA の結晶性に PR が及ぼす影響を調べるため、DSC を用い測定を行った。図 5-13 は PLA、PLA/PR アロイの first run の結果を示す。PLA 単体はガラス温度 (T_g) が $55.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 、熔融温度 (T_m) が $147.2 \text{ }^\circ\text{C}$ であったが、PR と HDI を添加することにより、2 つの温度とも低

下した。0.8 phr の HDI を添加した場合、PLA の T_g および T_m はそれぞれ 5°C 低下している。一般に T_g は、ポリマー鎖の運動性や相互作用に関係しているため、PR の添加によって PLA 間の相互作用が弱まり、PLA の分子運動性が向上したものと考えられる。本検討ではホットプレスで作製したサンプルを用いて室温から DSC を測定しているが、このホットプレスにおける冷却速度は DSC における冷却速度よりも十分速く、本研究で用いた材料中では PLA はほとんど結晶化することができないと考えられる。しかし、DSC でゆっくりと昇温していくと、 T_g を超えた温度領域で結晶化が始まっていることが吸熱ピークからわかる。本現象は冷結晶化と呼ばれ、結晶化速度の遅いポリエチレンテレフタレート (PET) などで顕著に観測される。本研究で用いた全ての試料は、温度上昇とともに冷結晶化に起因する冷結晶温度 (T_c) の発熱ピークを示した。PLA 単体は非常に弱くブロードな発熱ピークを示し、XRD の結果と同様に、低結晶化度であることが確認された[35]。つまり、PLA はこの昇温速度ではほとんど冷結晶化できない。PR および HDI を添加することで PLA の冷結晶ピークが大きくなり、冷結晶化が顕著に起こっていることが分かる。表 3 が示すように、PLA / PR / HDI (95/5 / 0.8) のサンプルの中の PLA は 26.3% の結晶化度であることに對し、PLA 単体の結晶はわずか 5.2% であった。また、PR アロイ化することで T_c が低温側にシフトしていた。これは冷結晶化がより低温で起こり始めていることに對応しており、PR を導入することによって PLA ポリマー分子の再配列が促進したものと考えられる。

従来の検討では、PLA がポリマーと架橋反応することで分子の運動性が落ち、その結果、結晶化がさらに妨げられていた[37]。それに対して本研究では、PR を添加することによって結晶化が促進される結果となっている。なお、PLA / PR (95/5) における側鎖ポリマー PCL の弱い融解ピーク (38°C) は、HDI を添加することで融解ピークが消えている。これは、PCL と PLA の反応により、PCL の結晶度が低下し、アモルファスに近い状態になったと考えられ、XRD の結果と整合している。

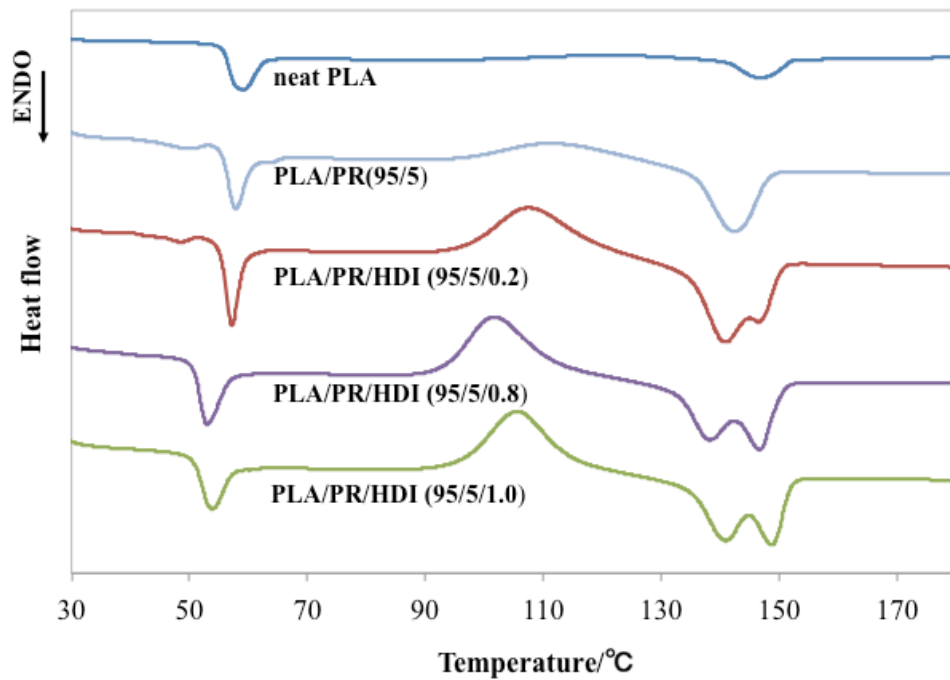


Figure 5-13. DSC thermograms (second heating) neat PLA, neat PR and PLA/PR alloy

Table 5-2 DSC parameters obtained from second heating scan of PLA and PLA/PR alloys

Sample	Tg(°C)	Tcc(°C)	Tm(°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	Xc(%)
PLA	55.5	121.2	147.2	2.55	4.91	5.2
PLA/PR (95/5)	53.2	121.6	145.9	6.56	8.1	8.5
PLA/PR/HDI (95/5/0.2)	53.0	120.2	146.7	17.4	21.5	22.6
PLA/PR/HDI (95/5/0.8)	49.8	113.7	143.8	20.7	25.0	26.3
PLA/PR/HDI (95/5/1.0)	51.7	117.3	145.2	18.3	20.9	22.0

6.3.9 PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットの分散性

PLA/PR アロイ検討結果を踏まえ、SiO₂ の剛性と酸素バリア性を利用し、PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットを作製し、力学特性と熱学特性について検討を行った。図 5-14 は、添加量が違う PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットの SEM 観察写真およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) マッピング画像を示す。SEM 画像では、マイクロレベルの分散性は観察できるが、SiO₂ の平均サイズが 100nm 未満であるため、PLA / PR アロイ中の SiO₂ の分散性を判断することは困難である。そこで EDX マッピング (Si は赤色ドット) を測定することで、PLA / PR アロイの内部に SiO₂ が均一に分散していることが分かった。過去の検討で報告されているように、SiO₂ 表面上に-OH 基が存在するため、SiO₂ の添加後に明確な凝集はなく、SiO₂ は PLA/PR アロイマトリックスとの界面で結合していることが示唆される[38]。SiO₂ は良好な分散性があり、力学特性及び熱特性の改善を期待することができる。

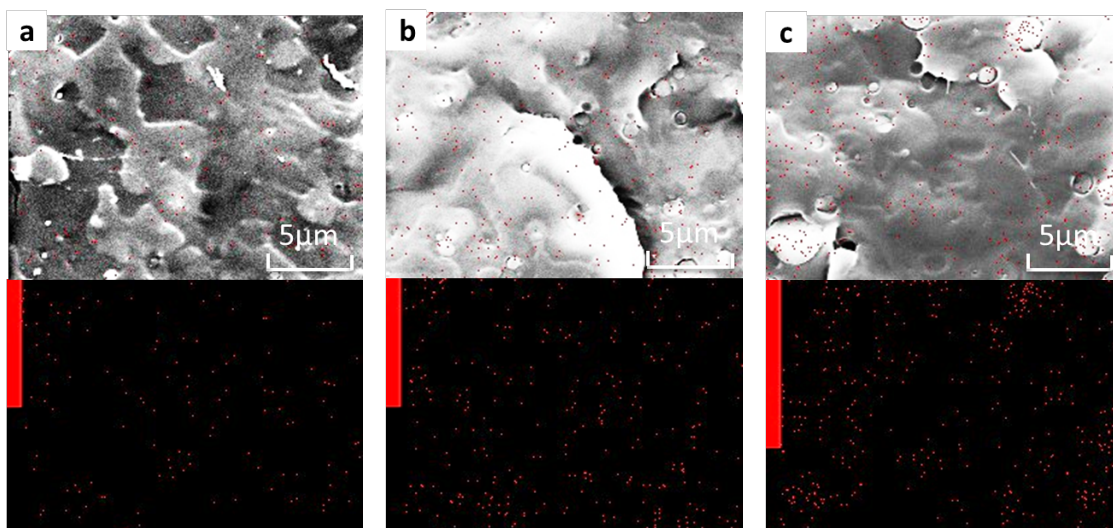


Figure5-14. SEM and EDX mapping image for the element Si of PLA/PR/HDI with different amount of SiO₂ (a) 2wt% SiO₂, (b) 3wt% SiO₂, (c) 5wt% SiO₂

6.3.10 PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットの結晶性

図 5-15 は、SiO₂ の添加量が異なる PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットの DSC 曲線を示し、この曲線から得られた結果を表 5-4 に纏めた。SiO₂ を添加することにより、PLA/PR アロイと比べると、 T_g 及び T_m が徐々に増加している。3wt% の SiO₂ を添加した場合、SiO₂ を含まない PLA/PR/HDI (95/5/0.8) と比較した結果、PLA の T_g および T_m がそれぞれ 4 °C 上昇した。これは、SiO₂ と PLA/PR の間の相互作用により、PLA の分子運動性が妨げられたことを示唆している。なお、冷結晶化のピークは、SiO₂ の添加後に弱くなっており、ポリマー鎖の再配列が困難になり冷結晶化が妨げられていることも示された。表 5-4 に示すように、PLA/PR/HDI (95/5/0.8) アロイの中の PLA の結晶化度は 26.3% であるが、3wt% の SiO₂ を

添加後、PLA の結晶化度はわずかに 4.4% に低下した。SiO₂ の添加で PLA の運動性が再び抑制されたことから、力学特性にも影響を及ぼす可能性がある。

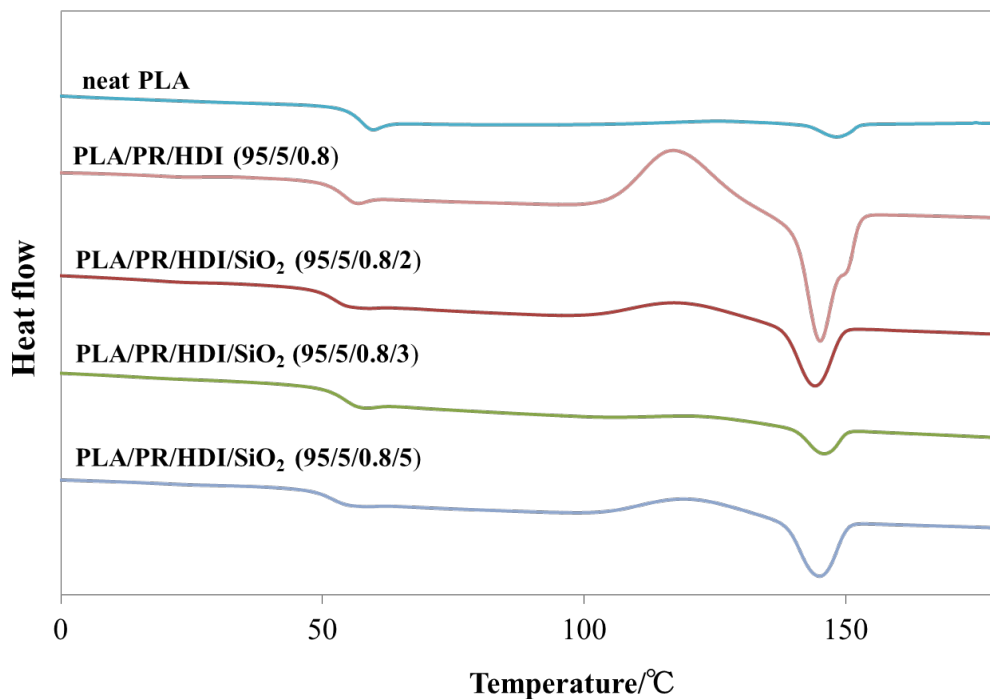


Figure 5-15. DSC curves of PLA/PR alloy with different amount of SiO₂

Table 5-4 DSC parameters obtained from heating scan of PLA/PR alloys with different amount of SiO₂

Sample	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PLA	55.5	121.2	147.2	2.55	4.91	5.2
PLA/PR/HDI (95/5/0.8)	49.8	113.7	143.8	20.7	25.0	26.3
PLA/PR/HDI/SiO ₂ (95/5/0.8/2)	49.9	118.3	114.4	9.48	11.3	11.9
PLA/PR/HDI/SiO ₂ (95/5/0.8/3)	52.9	122.5	145.8	3.51	4.16	4.4
PLA/PR/HDI/SiO ₂ (95/5/0.8/5)	49.7	119.5	144.6	8.88	10.8	11.4

6.3.11 PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットの力学性能

図 5-16 は、SiO₂ 添加量が異なる PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットの耐衝撃強度を示す。シリカの添加

量が低い場合、PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットの衝撃強度は、SiO₂ 添加なしのサンプルと比較し、特に大きな変化が見られなかった。しかし、シリカの添加量がより高い (SiO₂ 添加は 5 wt%) 場合には、衝撃強度が減少した。SiO₂ の添加はポリマーの変形能を低下させるため耐衝撃性が低下するという報告があるが[39]、PRを用いた本研究のナノコンポジットでは、SiO₂ 添加量が 3 wt%未満の場合、耐衝撃強度には大きな影響がないことが示された。

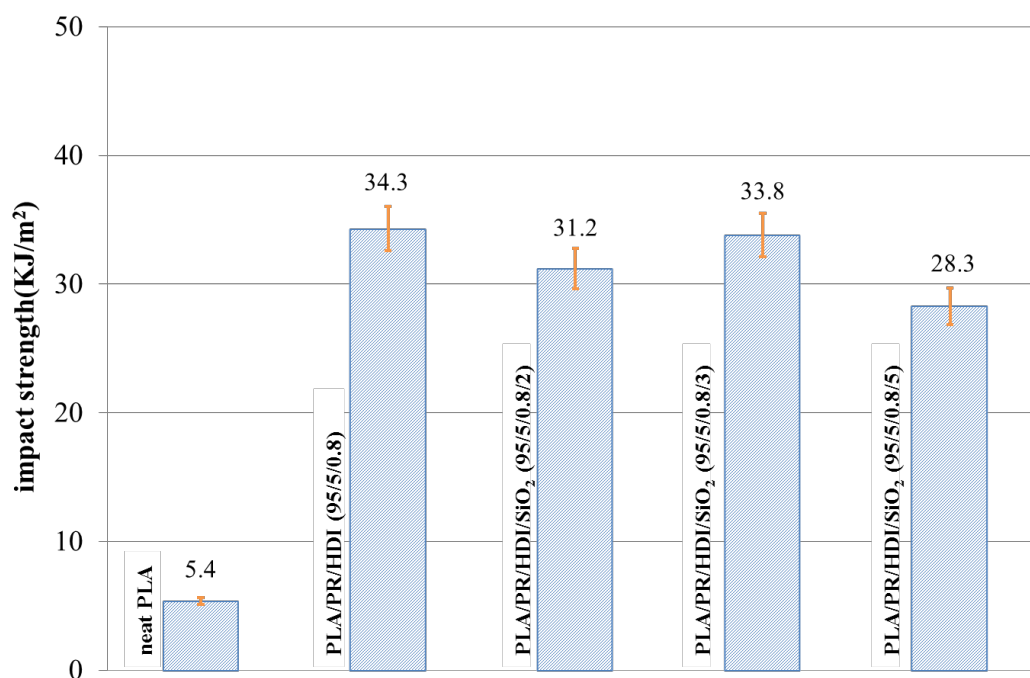


Figure 5-16. Impact strength of PLA/PR alloys with different amount of SiO₂

図 5-17 は、SiO₂ 添加量が異なる PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットの引張試験結果を示す。PLA/PR/HDI (95/5/0.8)と比較して、SiO₂の添加後の弾性率が特に大きな変化は見られない。3 wt%のSiO₂を添加した場合のみ、弾性率がわずかに増加した。破断伸び率(%)は、SiO₂の添加量が 3 wt%の時に若干増加した。しかし、SiO₂添加量が 5 wt%を超えると、破断伸び率(%)が低下する傾向が見られた。

一方、SiO₂を添加することで、PLA/PRアロイの降伏応力は大きく増加した。3 wt%のSiO₂を添加したナノコンポジットでは降伏応力が 10%以上向上した。図 5-13 の SEM-EDX マッピング画像からわかるように、SiO₂ ナノ粒子は比較的均一に分散されており、非常に硬い SiO₂ 粒子が、応力集中の場として作用する可能性があるため[40]、PLA/PR アロイナノコンポジットの降伏応力が増加したのと考えられる。このように、SiO₂の添加により、PLA/PR アロイの衝撃強度およびヤング率を維持したまま、降伏応力を大幅に増加させることに成功した。

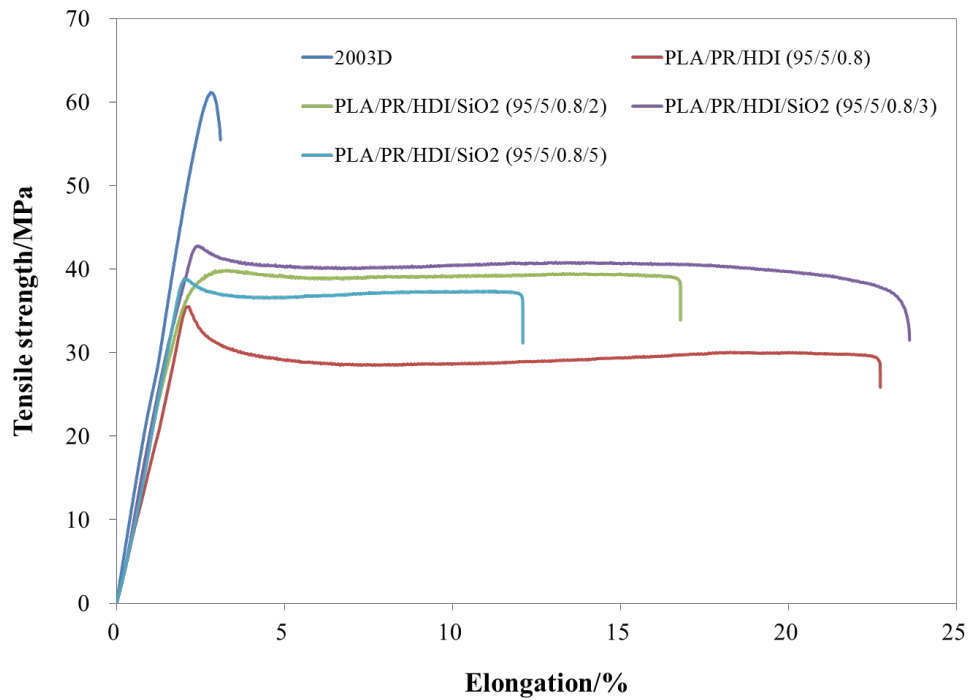


Figure 5-17. Tensile strength of PLA/PR alloy with different amount of SiO₂

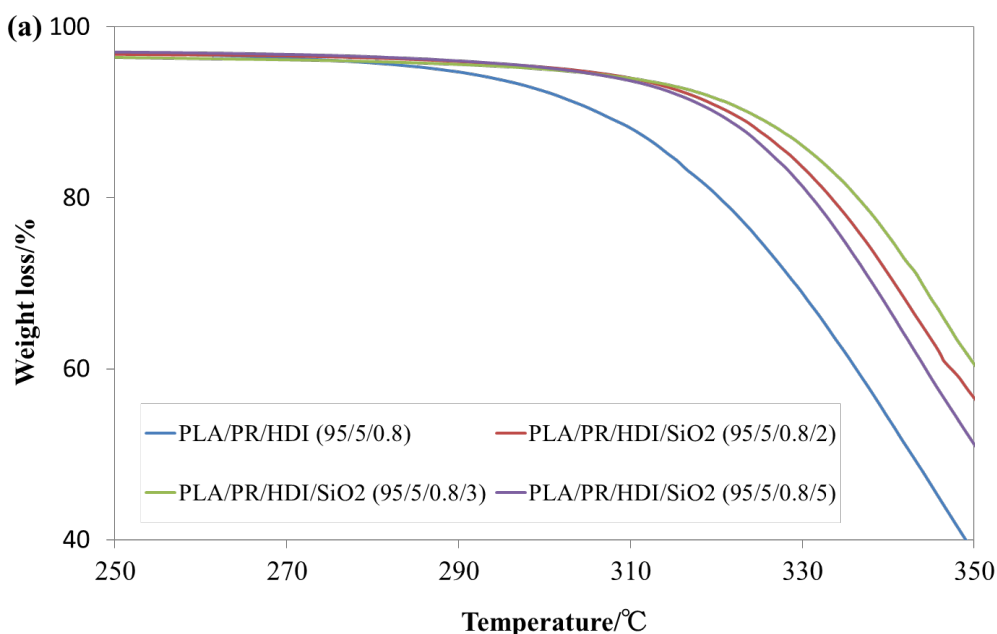
Table 5-5. Mechanical Properties of PLA/PR alloy

Sample	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Impact strength (kJ/m ²)
PLA	61.0	2.56	3.1	5.4
PLA/PR/HDI (95/5/0.8)	35.5	1.60	22.7	34.3
PLA/PR/HDI/SiO ₂ (95/5/0.8/2)	39.8	1.61	16.9	31.2
PLA/PR/HDI/SiO ₂ (95/5/0.8/3)	42.8	1.67	23.6	33.8
PLA/PR/HDI/SiO ₂ (95/5/0.8/5)	38.8	1.61	12.1	28.3

6.3.12 PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットの耐熱性

PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットを空气中で 460 °C まで加熱し、得られた TGA 曲線を図 5-18 (a) に示し、解析した結果を表 5-6 に纏めた。TGA の結果で全てのサンプルの加熱分解後の残留量は、SiO₂ の添加量とほぼ一致していることから、残渣はほぼ全て SiO₂ であると考えられる。SiO₂ 添加した PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットの分解温度は、SiO₂ なしの PLA/PR アロイよりも 30°C 程度も高く、3wt% の SiO₂ を添加した場合、分解温度が 310°C と最も高くなった。

ポリマーの分解開始温度 (T_{onset}) は、材料の熱安定性を示し、熔融加工の条件出しに不可欠である。表 5-6 から、PLA/PR の T_{onset} は SiO₂ の添加量により徐々に増加し、添加量が 3wt% を超えると徐々に減少する傾向がみられた。最大減量速度温度 (T_{max}) は、TGA 曲線の第一導関数のピーク値として定義される。純粋な PLA および PLA/PR/SiO₂ ナノコンポジットの一次微分サーモグラム曲線を図 5-18 (b) に、それらの T_{max} 値を表 5-6 に示す。すべての曲線が単一のピークを示し、ナノコンポジット中の PLA/PR は一つのステップで分解されたことがわかる。さらに、SiO₂ 添加量に対する T_{max} の依存性は、 T_{onset} の依存性と類似している。3 wt% の SiO₂ を含むナノコンポジットでは、 T_{max} (368.2 °C) の最高値が得られ、SiO₂ 添加なしの PLA/PR アロイより T_{max} が高い。これに対して、SiO₂ の 2wt% および 5wt% の T_{max} 値は、それぞれ 365.1 °C および 361.4 °C である。TGA と DTG の検討結果から、SiO₂ の添加より、PLA/PR アロイの耐熱性が向上したことが分かった。



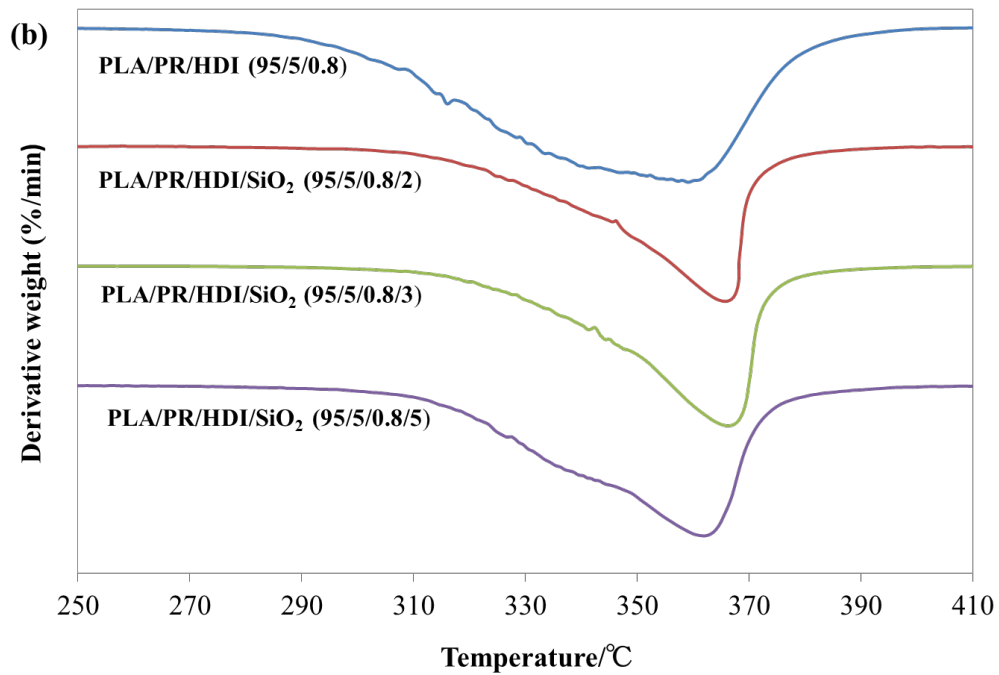


Figure 5-18. a) TGA and b) DTG curves of PLA/PR alloy with different amount of SiO₂ in air obtained at a heating rate of 10 °C/min

Table 5-6 Thermal decomposition properties of PLA/PR alloy with different amount of SiO₂ in air

Sample	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residue at 460 °C (wt%)
PLA/PR/HDI (95/5/0.8)	276.8	357.1	1.4
PLA/PR/HDI/SiO ₂ (95/5/0.8/2)	306.7	365.1	3.5
PLA/PR/HDI/SiO ₂ (95/5/0.8/3)	309.5	368.2	4.6
PLA/PR/HDI/SiO ₂ (95/5/0.8/5)	303.8	361.4	6.3

6.4 小括

本研究を通して、ヤング率や光線透過率を大幅に低下させてしまう従来の強化方法とは全く異なる PR を用いた方法で、わずか 5% の PR 添加で高い耐衝撃強度を有する PLA を得ることに成功した。溶媒キャスト法を用いて、PR の α -CD 環にグラフトされた PCL 末端と PLA 末端との間に架橋剤を添加することで化学結合が形成され、PR の主鎖である PEG と PLA がトポロジカルにグラフト化された、PLA グラフト化 PR が形成されたことを確認した。この PLA グラフト化 PR が PLA マトリックス中に分散した材料を溶解プレス成形して得られる PR アロイについて、その構造と物性の詳細を調査した。SEM の観察結果からは、HDI の添加により、PLA と PR が結合することにより、マイクロメートルスケールで相容となった。PLA/PR アロイの衝撃強度は PLA 単体より 6 倍以上に増加し、PLA のように擬脆性破壊をせず延性破壊するようになり、破断伸び率も約 30% まで向上した。一方で、PLA/PR アロイの弾性率は PR 添加によって低下したものの、20% もの PR をリアクティブプロセッシングで高温混練して作製した従来のアロイと比較して、弾性率の低下を抑えることができ、透明性も PLA と遜色ない材料が得られた。WAXD の測定結果からは、PR の側鎖である PCL が、PLA/PR ブレンド中では結晶化していたが、HDI の添加により PLA と PR を結合させることで結晶強度が低下し、適切な量の HDI が添加するとほぼ非晶性になった。また、PLA に PR を添加し、PR が PLA と架橋したことで、PLA 樹脂の柔軟性が増加し、荷重かえる際にクレーズの中にフィブリルとボイドが共存しており、クラックの発生が抑えられて、PLA 材料が脆性から延性に変化したとみられる。以上の結果から、PR アロイでは、PR の添加で PLA の運動性が向上したこと、耐衝撃性などの力学的性質の向上と関係があることが示された。

PLA/PR アロイの降伏応力と耐熱分解性を向上するとの狙いで、PLA/PR アロイに SiO_2 ナノ粒子添加の検討を行った。SEM 観察から、PLA/PR アロイの中に、 SiO_2 ナノ粒子は材料中に顕著な凝集もなく比較的分散していることも分かった。 SiO_2 ナノ粒子の添加は、PLA/PR アロイの熱安定性を高める効果があり、 SiO_2 粒子添加なしと比べると、分解温度は約 35 °C も上昇した。また、 SiO_2 の添加により、衝撃強度と弾性率を維持しながら降伏応力のみを大幅に向上させることにも成功した。本研究を通じて、 SiO_2 と PR がそれぞれ数% というわずかの添加量で、PLA の力学的及び熱的性質を大幅に改善できることが初めて示された。この PR を用いた新しいアロイ化の手法は、PLA に限らず他の脆性ポリマーの改質にも適用できると考えられる。

6.5 参考文献

- [1] Drumright RE, Gruber PR, Henton DE. *Adv Mater* 2000; 12, (23):1841-6.
- [2] Reeve, M. S.; McCathy, S. P.; Downey, M. J.; Gross, R. A. *Macromolecules* 1994, 27, 825.
- [3] D Garlotta, *J. Polym. Environ.*, 9, 63 (2002)
- [4] KM Nampoothiri, NR Nair, RP John, *Bioresource Technology* 101 (2010) 8493–8501
- [5] Cai, H.; Dave, V.; Gross, R. A.; McCathy, S. P. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1996, 40, 2701.
- [6] Kang H, Qiao B, Wang R, Wang Z, Zhang L, Ma J, et al. *Polymer* 2013;54,(9): 2450-8.
- [7] S Ishida, R Nagasaki, K Chino, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 113, 558–566 (2009)
- [8] Li, Y.; Shimizu, H. *Macromol. Biosci.* 2007, 7, 921–928.
- [9] *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 119, 2778–2783 (2011)
- [10] Zhang, W.; Chen, L.; Zhang, Y. *Polymer* 2009, 50, 1311–1315.
- [11] *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 45 (21) (2007), pp. 2972–2981
- [12] *J Appl Polym Sci*, 89 (2003), pp. 3757–3768
- [13] Anderson, K. S.; Hillmyer, M. A. *Polymer* 2004, 45, 8809–8823.
- [14] Takayama T, Todo M. *J Mater Sci* 2006;41,(15):4989e92.
- [15] Abdelwahab MA, Flynn A, Chiou B-S, Imam S, Orts W, Chiellini E. *Polym Degrad Stab* 2012;97,(9):1822
- [16] Huda MS, Mohanty AK, Drzal LT, Schut E, Misra M. *J Mater Sci* 2005;40,(16):4221-9.
- [17] Ho, C.-H.; Wang, C.-H.; Lin, C.-I.; Lee, Y.-D. *Polymer* 2008,
- [18] Oyama HT. *Polymer* 2009;50,(3):747-51.
- [19] H. Liu, W. Song, F. Chen, L. Guo, and J. Zhang, *Macromolecules* 2011, 44, 1513–1522
- [20] Bikiaris, D. N., Papageorgiou, G. Z., Pavlidou, E., Vouroutzis, N., Palatzoglou, P., Karayannidis, G. *P. J Appl Polym Sci* 2006, 100, 2684.
- [21] Ruan, W. H., Huang, X. B.; Wang, X. H.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. *Macromol Rapid Commun* 2006, 27, 581.
- [22] X Li, H Kang, J Shen, L Zhang, T Nishi, K Ito, C Zhao, *Polymer*, 2014, 16, 4313–4323
- [23] Bikiaris, D. N., Papageorgiou, G. Z., Pavlidou, E., Vouroutzis, N., Palatzoglou, P., Karayannidis, G. *P. J Appl Polym Sci* 2006, 100, 2684.
- [24] Ruan, W. H., Huang, X. B.; Wang, X. H.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. *Macromol Rapid Commun* 2006, 27, 581.

- [25] Zou, H.; Wu, S.; Shen, J. *Chem Rev* 2008, 108, 3893.
- [26] Wu, L., Cao, D., Huang, Y., Li, B. *Polymer* 2008, 49, 742.
- [27] X. Wen, Ying Lin, Changyu Han, Kunyu Zhang, Xianghai Ran, Yuesheng Li, Lisong Dong, *J. Appl. Polymer. Sci*, Vol. 114, 3379–3388 (2009)
- [28] Stankovich S, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS. *Carbon* 2006;44,(15):3342-7
- [29] A. A. Griffith, *Philosophical Trans. Royal Soc. London A*, 221A, 163 (1920)
- [30] M. Ishikawa, H. Ogawa and I. Narisawa : *J. Macromol Sci. -Phys.*, B-19(1981), 421.
- [31] R. P. Kambour : *J. Polym. Sci.*, A-2 (1969), 4159
- [32] I. Narisawa and M. Ishikawa : *Advance in Fracture Res.*, Proc. 6th Intern. Conf. Fract., New Dehli, India, Vol.1, (1984), 453.[33] AM Harris, EC Lee - *J. Appl. Polymer. Sci*, 107(4), 2246(2008)
- [34] L Suryanegara, AN Nakagaito, H Yano, *Cellulose*, 17(4), 771(2010)
- [35] Jiang, L.; Wolcott, M. P.; Zhang, J. *Biomacromolecules* 2006, 7, 199.
- [36] H Kang, B Qiao, R Wang, Z Wang, L Zhang, J Ma, *Coates Polymer* 54 (2013) 2450-2458
- [37] Kuo, S. W.; Chan, S. C.; Chang, F. C. *Macromolecules* 2003, 36, 6653.
- [38] Klaus Nusser, Susanne Neueder, Gerald J. Schneider, Mathias Meyer, Wim Pyckhout-Hintzen, Lutz Willner, Aurel Radulescu, and Dieter Richter, *Macromolecules* 2010, 43, 9837–9847
- [49] Rafael Auras, Loong-Tak Lim, Susan E.M. Selke, Tsuji H, *Composites*, In:Rafael Auras, Loong-Tak Lim, Susan E.M. Selke, Hoboken, New Jersey, Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2010, p. 301
- [40] Karger-Kocsis J, Fakirov S, *Nano- and Micro- Mechanics of Polymer Blends and Composites*, Munich, Germany: Hanser Publishers, p. 130

第7章 総括

本研究は生分解性ポリマーとポリエチレンが抱える課題であった熔融粘度の向上、発泡材料の作製、そして生分解性ポリマーの耐衝撃性の改善について、従来とは異なる手法の可能性について研究した。リアクティブブレンドやポリマーアロイの手法を用い、サンプルを作製し、性能改善や構造と各特性の相関について、検討を行った。各章で得られた結論を以下にまとめる。

第2章はPBSにDCPとTMPTAMを添加し、熔融粘度向上の検討を行った。検討した結果でDCP添加量の増加により、架橋されたPBSの貯蔵弾性率(G')、損失弾性率(G'')と複数粘度(η^*)が向上し、熔融粘度が改善されたことが分かった。貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')の値の比較で、貯蔵弾性率(G')は損失弾性率(G'')の値を上回っているため、PBSの弾性率と分子量が上がったことが明らかになった。一方、複数粘度(η^*)の結果から、発泡材料を作るためには、PBS架橋率と熔融粘度をもっと増加する必要であったので、多官能基を持つTMPTAMをさらに添加した。その結果、PBSの熔融粘度が大きく上がり、プロセス成形が可能になった。

以上のように、従来の単一の架橋剤を用いた検討と異なりDCPとTMPTAMの組み合わせでPBSの熔融粘度を向上させた。熔融粘度を向上したPBSはさまざまな成形プロセスに使えるようになり、DCPとTMPTAMを利用した知見と物性評価は、他のポリマーにも転用できると考えられる。

第3章では、PBSの発泡材料の作製時の各問題点について検討を行った。具体的には、発泡促進剤ZnOとZnSt2の添加により発泡剤ACの分解温度を大きく低下し、PBS発泡材料が作製できる温度に調整した。泡立て加硫機を用い、架橋剤DCPと発泡剤TMPTAMの反応速度の最適化により、150-170°Cの温度範囲で二つの反応の合わせることに成功し、最適温度が160°Cであることを示した。また、架橋剤と発泡剤の添加量がPBS発泡材料に対する影響を検討した。DCPの添加量が3%以下の場合には気泡が破れ、DCPの添加量の増加と共に気泡の形態が安定した。一方、DCPを6%まで添加するとPBSの架橋率が高くなり、熔融粘度が大きすぎて気泡が成長できなかった。次に、発泡剤ACの添加量を増加した場合には、気泡が成長でき、発泡材料の密度が小さくなったが、発泡剤の量が4%超えるとガスの量が多くなりすぎて、一部が気泡の中から漏れていた。発泡剤ACの添加量が3%の時に、密度が0.31g/cm³となり、適切な添加量と考えられる。分解性評価の結果では、PBS発泡材料はPBS単体の分解に対して優位性があると確認され、その分解特性を活かすことで、生分解性ポリマーとして使用用途がより広がる可能性が示された。

以上のように、PBSに添加した架橋剤DCPと発泡剤ACの反応温度を調整し、初めてPBS発泡材料を作製することに成功した。PBSは生分解性ポリマーであり、作製できた発泡材料も同じく生分解性を持ち、今後汎用の石油化学品の発泡材料の代替品として使えると考えられる。

また、PBS 発泡材料を作製する際の、架橋剤 DCP や発泡剤 AC の添加量と発泡材料の気泡形態の関係について得られた知見は、生分解性ポリマーの発泡材料を作製する上で、新たな可能性を開くものである。

第 4 章は高熔融粘度 PLA を作製するため、固体エポキシ(SE)と末端にカルボキシル基を導入したポリエステル(CP)を初めて使用し、検討を行った。SE 添加量の増加と共に、複数粘度(η^*)、貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')が上昇し、熔融粘度が上がったと考えられる。一方、架橋反応は SE 添加量が 20%以上では飽和し、貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')が変化しない。SE のみを添加した場合には、発泡成形に求められる粘度に到達していないため、さらなる増粘が必要であった。CP/SE の添加量の増加と共に、複数粘度(η^*)、貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')が大きく上昇し、熔融粘度が向上した。PLA/CP/SE の架橋反応で増粘効果が大きく上がり、複素粘度は約 400 倍以上向上し、発泡等の成形が可能となった。

以上のように、PLA は本来熔融粘度が低く、多くの成形プロセスに適用しない。本研究は、SE と CP を初めて組み合わせ、PLA の熔融粘度を向上させることに成功した。熔融粘度が上がった PLA はより広い成形性を持ち、生分解性材料の用途展開に役割を果たすものとして期待できる。

第 5 章ではポリエチレンの改質を行い、HDPE-g-MAH がガラス繊維と木粉の界面相溶剤として添加し、GF/WF/HDPE 複合材 (GWPC) を作製した。GWPC の力学性能、HDT、吸水性について、GF、HDPE-g-MAH および WF の添加量の影響を検討した。また、CB、SWCT を用い、高い導電性を持つ LDPE 複合発泡材料を作製した。

第 6 章は、少量の PR を用いて PLA の力学特性の改善を目指し、検討を行った。HDI 架橋剤を添加し、GPC と FTIR の分析結果から、PR の α -CD 環にグラフトされた PCL と PLA の間での反応が確認された。SEM の観察結果では、HDI の添加により、PLA と PR は相容であることが分かった。力学性能を測定した結果、PLA/PR アロイの衝撃強度が PLA 単体より 6 倍以上に増加し、破断伸び率も 30%までに増加し、PLA の柔軟性が上昇したことが示唆された。一方、弾性率は従来の PLA 耐衝撃性向上の検討と比べると、大きく回復されていた。WAXS の結果から、PR 単体の PCL は結晶し、PLA/PR アロイの中でも PCL の結晶が存在していた。HDI の添加により PLA と PR の間に反応が進み、PR の結晶強度が低下し、0.8%の HDI を添加した場合、PR のピークがほぼ見えなくなった。DSC の測定結果から、PR は PLA の T_g と T_m を低下させた一方、PLA の冷結晶を成長させる効果があることが分かった。PR の添加で PLA の運動性が向上したことが原因と考えられる。SAXS の分析結果で、PR が PLA と架橋したことで PLA の柔軟性が増加し、ボイドから変化したクレーズがクラックの進展を抑え、脆性材料だった PLA が延性材料に変化したと考えられる。

PLA/PR アロイの中に SiO_2 ナノ粒子を添加し、PLA の力学特性と熱学性について、検討を行った。PLA/PR の中に SiO_2 粒子は良好に分散しており、 SiO_2 ナノ粒子の添加は、PLA/PR アロイの熱安定性

を高める効果があると分かった。衝撃強度と弾性率は特に犠牲なく維持しながら、SiO₂ の添加により PLA/PR アロイの降伏応力が向上した。

以上のように PLA への少量の PR の添加で、耐衝撃性と伸び率が大きく向上し、透明性が維持できる結果が得られた。また、SiO₂ シリカの添加で高降伏応力と高耐熱性の PLA/PR アロイを開発することに成功した。開発した材料は、PLA の使用用途の拡大に重要な役割を担うと考えられる。また、結晶性や相容性について得られた知見は、今後 PR を用いた他のポリマーの改善、または生分解性ポリマーの改善に、大変有用と期待できる。

本研究では、生分解性ポリマーおよびポリエチレンの物性改善について、検討を行った。生分解性である PBS の熔融粘度向上と発泡材料作製の条件、PLA の熔融粘度向上と耐衝撃性向上について、詳細に調べた。生分解性ポリマーの使用用途が、従来の石油化学製品の代替品だけでなく医療製品等の領域にもより広がると期待される。現在、プラスチックはまだ石油系が多く使われているが、資源が限られているため、植物資源をバイオマスとして用い、石油資源に替わる時代が 21 世紀中に到来することも予測されている。石油資源対比で植物資源の活用効果が大きくなれば、まさに資源活用の変曲点が出現し、生分解性ポリマーが具体的に生活に浸透するだろう。現在開発している生分解性ポリマーの価値と必要性は、新しい時代の発展と密接に繋がっていると考えられる。

謝辞

社会人博士として本研究を行うにあたり、多くの方々のお力添えを頂きました。お世話になった方々への感謝の意を表して本論文の結びにしたいと思います。

指導教員である伊藤耕三教授には、多くのご指導ご鞭撻を頂きました。社会人博士として時間管理、実験方法や研究方針などに最初不慣れであった私を様々なところから支えていただきました。本当にありがとうございます。研究テーマであった生分解性ポリマーの改質について、自由な発想での研究をとでも寛容に受けとめて下さいまして、修士以来私が最も興味を抱いている研究テーマに専念させていただけました。研究計画の策定、実験検討の進め方や論文作成に至るまで、大変熱心なご指導を頂きました。博士研究論文発表だけではなく、学会発表においてもポスター発表・口頭発表に関わらず、ご多忙の中に必ずお時間を割いて、稚拙な資料を修正して頂きました。伊藤先生の励ましと手厚いご指導を頂きまして、3年間仕事をしながら、快適な研究生活を過ごすことと多くの勉強することができました。また、延期となった2年間、研究の進捗や知識の習得にもすぐく関心を持って頂きました。心より深く感謝の意を表します。

横山英明准教授には、実験の解釈や理論展開、補足する必要がある実験についてなどのご指摘を数多く頂き、より深く研究を進めることができました。研究生活全般において多岐にわたりご相談させて頂きまして、心強い励ましを頂きました。自分では気づかなかった異なる視点からの解釈や、ご指摘には非常に多くの学ぶことができました。心よりお礼を申し上げます。

加藤和明講師には、お忙しいところ、研究の全般にわたり、手厚いご指導を頂いてこそ、研究を進めることができました。社会人博士として研究時間の調整が難しいとの点にご理解を頂き、お休みの時間にも関わらず、実験結果の解釈や具体的な計画につて、度々ご相談に快く応じて頂き、有意義な議論をさせて頂きました。実験結果の中から重要な点を見出し研究成果に繋げるという研究の手法について、一対一での指導の中で勉強させて頂きました。心より感謝しております。

眞弓皓一講師には、研究結果や議論の考え方につて、数多くご指導を頂きました。SAXS、WAXS等各実験手法から結果の解釈に至るまで、詳細な議論をさせて頂きました。研究発表や論文作成から研究生活の様々な面まで心配り頂きました。誠にお礼を申し上げます。

前田利菜助教には、博士課程の2年間お世話になりました。行き詰っていた研究を大きく進めるきっかけとなった実験についてご指導いただきました。姜嵐特任助教には、様々なアドバイスを頂きました。実験にもご尽力を頂きました。本当にありがとうございます。

秘書の飯田薫様には、研究室生活および学生生活を過ごす上での様々な事務手続きにおいてお世話になりました。当研究室博士課程卒業生の新海智照氏、高橋祥子氏と港康佑氏に、研究生活全般において多くのアドバイスを頂きました。博士課程の太田崇士氏、林穎成氏、劉暢氏、唐彦春氏、上沼

駿太郎氏、修士課程の根本開人氏と施文順氏には、実験結果を分析する際に色々と力を貸して頂きました。大いに感謝を申し上げます。

上記の方々に加え、伊藤・横山研究室の多くの皆様に支えられ研究生生活を送ることができました。この場を借りて、厚くお礼を申し上げたいと思います。

社会人博士として、会社の上司や同僚にご理解とご協力を頂きました。大学研究と仕事を両立できるため、多くの方々に支えて頂きました。本当にありがとうございます。

その他にも、ここで挙げきれない多くの方々にお世話になりました。皆様のご協力により、本論文を執筆することができました。最後に、温かく励ましてくれた友人達と、見守り支えてくださった家族に感謝の意を表し、本論文を締めくくりたいと思います。

發表論文目錄

- [1] **Guan Li**, Rongrong Qi, Jiaqi Lu, Xinli Hu, Yu Luo and Pingkai Jiang, Rheological properties and foam preparation of biodegradable poly(butylene succinate), *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 127(5), 3586-3594.
- [2] Jiuli Zhang, **Guan Li**, Yaozhen Su, Rongrong Qi, Dandan Ye and Juan Yu, High-viscosity polylactide prepared by in situ reaction of carboxyl-ended polyester and solid epoxy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 123(5), 32996-3006.
- [3] Changxing Yang, **Guan Li**, Rongrong Qi and Mark Huang, Glass fiber/wood flour modified high density polyethylene composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 123(4), 2084-2089.
- [4] Yongsu Yan, Asma Iqbal, Chun Wu, Yucheng Wang, **Guan Li**, Rongrong Qi, Electrical Conductivity of Carbon Black/Single-wall carbon nanotube/Low-density polyethylene Ternary Composite Foam. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, 137(7), 48382-48340
- [5] **Guan Li**, Kazuaki. Kato, Koichi Mayumi, Hideaki Yokoyama and Kohzo Ito, Efficient mechanical toughening of polylactic acid without substantial decreases in stiffness and transparency by the reactive grafting of polyrotaxanes. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2019, 93, 107-116.