

Title	ポリ乳酸における成形加工条件と力学特性の関係
Author(s)	黄, 瞳
Citation	
Issue Date	2016-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/13528">http://hdl.handle.net/10119/13528</a>
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏 名	黄 瞳
学 位 の 種 類	博士(マテリアルサイエンス)
学 位 記 番 号	博材第 392 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 28 年 3 月 24 日
論 文 題 目	Relation between Processing Conditions and Mechanical Properties for Poly(lactic acid) (ポリ乳酸における成形加工条件と力学特性の関係)
論 文 審 査 委 員	主査 山口 政之 北陸先端科学技術大学院大学 教授 金子 達雄 同 准教授 篠原 健一 同 准教授 松村 和明 同 准教授 竹下 宏樹 滋賀県立大学 准教授

## 論文の内容の要旨

Among biodegradable polymers, poly(lactic acid) PLA has received much attention in recent years. PLA is a polymer obtained from renewable resource. PLA shows high rigidity, high transparency, good biocompatibility, good gas-barrier properties, and optical activity. It is generally understood that PLA shows similar mechanical properties to polystyrene. Moreover, a recent development of the production method enhances the cost-performance greatly. Therefore, PLA is a candidate to replace of petroleum-based plastics. However, for a practical usage, considerable efforts will be further required to overcome the following defects; poor melt elasticity, slow crystallization rate, and mechanical brittleness. In order to enhance the properties of PLA and extending its applicable fields, a number of researches will have to be conducted.

In this thesis, effect of the addition of poly(ethylene glycol) terminated by benzoate PEG-BA on the crystallization behavior and dynamic mechanical properties of PLA is studied as compared with poly(ethylene glycol) PEG-OH. It is found that PEG-BA is miscible with PLA and shows good plasticizing effect. Because PEG-OH having the same degree of polymerization is immiscible with PLA, the end group in PEG-BA, *i.e.*, benzoate, plays an important role in the miscibility. Furthermore, PEG-BA does not induce the PLA degradation at melt-processing, whereas PEG-OH leads to the hydrolysis degradation. Finally, the addition of PEG-BA pronounces the crystallization rate of PLA at low crystallization temperatures and thus enhances the degree of crystallinity at conventional processing. Consequently, the temperature dependence of dynamic mechanical properties is similar to that for isotactic polypropylene.

Moreover, the effect of processing conditions on mechanical properties of amorphous PLA is studied considering the chain packing. It is found that the samples cooled in the temperature range from

60 to 80 °C, that is, slightly higher than the glass transition temperature  $T_g$ , shows ductile behavior with a low brittle-ductile transition temperature. Furthermore, the samples obtained by prolonged cooling at 56 °C also show ductile behavior, whereas a shorter cooling period at the same temperature provides a brittle product. Even for the samples quenched at 40 °C, they show ductile behavior after the exposure to post processing annealing operation at 60 °C; that is, the strain at break is larger than 300 %. This is an anomalous phenomenon for a glassy polymer. The dynamic mechanical analysis and thermal characterization revealed that the ductile samples show slightly higher  $T_g$  than the brittle ones, presumably due to high packing density of polymer chains. Moreover, it is found from infrared spectroscopy that the ductile samples show strong absorbance at 1267  $\text{cm}^{-1}$ , ascribed to high energy gauche-gauche *gg* conformers. Following the classic Robertson's descriptions of plastic flow, it is concluded that the increase in the gauche-gauche *gg* conformers, which shows the conformation change under a low stress level, reduces the critical onset stress for shear yielding, leading to ductile deformation. The results demonstrate that the mechanical toughness of PLA can be controlled by the cooling conditions during processing and the post-processing annealing operation.

**Keywords:** Poly(lactic acid), Plasticization, Crystallization, Mechanical properties, Processing conditions.

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、ポリ乳酸に着目し、その大きな欠点である耐熱性と破壊靱性を改良する提案を行っている。

ポリ乳酸は結晶化速度が遅いために、一般的な成形加工法では十分に結晶化が進まず、そのガラス転移温度である 60°C 付近が実用耐熱温度となってしまう問題があった。本課題に対して、適切な可塑剤を添加することでその改良を図った。まず、熔融混合において加水分解を引き起こすことがなく、さらに、結晶成長を阻害するほどには相互作用パラメータが小さくない低分子量可塑剤をポリ乳酸に添加した。その結果、成形加工の冷却工程で重要となる温度域において、結晶化速度が顕著に向上することが明らかになった。本材料は、一般的な条件で成形しても結晶化度が十分に高く、実用耐熱温度が融点（170°C）によって決まる。この温度は汎用樹脂では最も耐熱性に優れるポリプロピレンの融点（165°C）よりも高い。また、可塑剤の添加に伴いガラス転移温度は低下し、室温でもある程度の柔軟性を示すようになる。これもポリプロピレンと同様の性質である。すなわち、適切な可塑剤を選ぶことで、化石燃料を原材料とするポリプロピレンの代替としてポリ乳酸を用いることが可能になった。

さらに本研究では、成形時の冷却温度をガラス転移温度近傍に設定することにより、ポリ乳酸の破壊靱性が飛躍的に高まることを初めて見出した。ポリ乳酸は脆性破壊する材料として知られていることから、一般的にはゴム状物質の添加などによりその改質が行われている。本研究では、

これらの改質材を使わずに力学特性を改良できることを示しており、工業的にインパクトの大きい技術となる。また、急冷して得られた試験片は脆性破壊を生じるものの、これをガラス転移温度付近で熱処理すると、室温付近での力学試験で延性的な変形を生じ、破壊靱性は飛躍的に向上することも判明した。なお、力学特性の改質に関する検討では、非晶性のポリ乳酸を用いているため結晶化の影響は無視できる。また、赤外吸収スペクトルにより評価したところ、高い破壊靱性を示す試験片では、ゴーシュ-ゴーシュのコンフォメーション分率に富むことが明らかになった。本コンフォメーション分率が高くなると延性的な変形を引き起こす「剪断降伏」発生の臨界応力が低下する。その結果、脆性破壊を引き起こす「クレイズ形成」前に剪断降伏が優先的に生じることで破壊靱性は向上する。

以上、本論文は、年々、需要が増加しているポリ乳酸に着目し、その耐熱性や破壊靱性を向上する新しい手法について提案すると共にそのメカニズムに関しても明らかにしたものであり、博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。