

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ポリ乳酸をベースとしたポリマーブレンド及びフィラー充填高分子複合材料の構造と物性
Title(English)	
著者(和文)	井口友莉
Author(English)	Yuri Iguchi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11278号, 授与年月日:2019年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:浅井 茂雄,鞠谷 雄士,扇澤 敏明,森川 淳子,塩谷 正俊
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11278号, Conferred date:2019/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	井口 友莉		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	浅井 茂雄
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「ポリ乳酸をベースとしたポリマーブレンド及びフィラー充填高分子複合材料の構造と物性」と題し、6 章より構成されている。

第 1 章「緒言」では、ポリ乳酸(ポリ-L-乳酸(PLLA)およびポリ-D-乳酸(PDLA))の結晶多形や、ポリ乳酸をベースとしたポリマーブレンドやフィラー充填高分子複合材料に関する既往の研究を紹介した。また、PLLA/PDLA 組成が非対称のポリマーブレンドや導電性フィラー充填ブレンドについて、熔融混練中のステレオコンプレックス(SC)結晶の形成が、これらの結晶化挙動や熱的性質、電気的性質などの物性、相構造、フィラー分散性に与える影響を明らかにする本研究の目的と意義を述べた。

第 2 章「PLLA/PDLA ブレンドの熔融混練によるステレオコンプレックス結晶の形成」では、PDLA 組成 10wt%、20wt%の PLLA/PDLA ブレンドをホモ結晶の融点以上かつ SC 結晶の融点以下の温度である 190℃で、熔融混練と圧縮成型、または冷結晶化し、せん断場と静置場における SC 結晶の結晶化挙動を比較した。SC 結晶の結晶化度は、10 分～45 分のいずれの 190℃の処理時間でも、せん断場の方が静置場よりも高い値を示すこと、また、PDLA 組成が多いほど高くなることを明らかにした。

第 3 章「カーボンブラック充填 PLLA/PDLA ブレンドのフィラーの分散性と電気的性質」では、PDLA 組成 10wt%、20wt%の PLLA/PDLA ブレンドの熔融混練中にカーボンブラック(CB)を添加し、CB 充填 PLLA/PDLA ブレンドを作製した。直流体積抵抗率測定より、SC 結晶の結晶化度が高い試料ほどパーコレーション閾値が高いことがわかった。試料断面を SEM で観察し、森下指数を用いてフィラーの分散状態を評価した結果、CB 充填 PLLA では集中分布を示した一方、CB 充填 PLLA/PDLA ブレンドでは SC 結晶の結晶化度が高くなるにつれてランダム分布から一様分布を示し、フィラーの分散性が向上することがわかった。また、交流インピーダンス測定を行い、等価回路に基づいてフィラーの分散状態を考察した。同じ CB 充填量の試料を比較すると、SC 結晶の結晶化度の高い試料ほど、フィラー凝集体間のマトリックスポリマーに由来する抵抗が大きく、静電容量が小さいことが明らかになった。また、導電ネットワークに由来する自己インダクタンスは SC 結晶の結晶化度の高い試料で小さくなった。これらの結果は、SC 結晶の形成により、フィラー凝集体間に存在するマトリックスポリマーが多く、導電性ネットワークが形成されにくくなることを示し

ており、フィラーの分散性が向上したことが分かった。以上の森下指数による解析、パーコレーション閾値、交流インピーダンス測定の解析結果から、SC 結晶の形成によってフィラーの分散性が向上することが明らかにした。

第4章「PLLA/PDLA/PMMA ブレンドの溶融混練によるステレオコンプレックス結晶の形成」では、PLA と相溶である PMMA を用いた PLLA/PDLA/PMMA ブレンドの溶融混練における SC 結晶の形成について検討した。PLLA/PDLA/PMMA ブレンドの 190℃での溶融混練（せん断場）によって形成された SC 結晶の結晶化度は、PDLA 組成に比例して増加し、PMMA 組成に依存しないことがわかった。一方、190℃での等温冷結晶化（静置場）で形成された SC 結晶の結晶化度は、せん断場で SC 結晶を形成した場合よりも低く、PMMA 組成の増加に伴い減少することがわかった。DMA 測定と DSC 測定から、SC 結晶の結晶化度が高く PMMA 組成が多い PLLA/PDLA/PMMA ブレンドでは、SC 結晶の形成により PLA リッチ相と PMMA リッチ相へ相分離することを明らかにした。また、等温冷結晶化によるホモ結晶の形成では、PMMA 組成の増加と SC 結晶化度の増加に伴い、ホモ結晶の結晶化度と結晶化速度が低下することがわかった。DMA 測定より、SC 結晶の結晶化度が大きいほど、ガラス転移温度以上かつホモ結晶の融点以下の温度域での貯蔵弾性率が増加することがわかった。

第5章「カーボンブラック充填 PLLA/PDLA/PMMA ブレンドのフィラー分散性と電気的性質」では、PLLA/PDLA/PMMA ブレンドの 190℃での溶融混練中に CB を添加し、CB 充填 PLLA/PDLA/PMMA ブレンドを作製し、その電気的性質とフィラー分散状態の関係を評価した。CB 充填 PLLA/PDLA/PMMA ブレンドの SC 結晶の結晶化度は、CB 充填量によって大きく変化せず、マトリックスポリマーのブレンド組成に依存することが分かった。CB 充填 PLLA/PDLA ブレンドと同様に、CB 充填 PLLA/PDLA/PMMA ブレンドにおいても、SC 結晶の結晶化度が高いほど高いパーコレーション閾値を示したが、PMMA 組成の増加に伴い、その変化は小さくなった。SEM 観察と森下指数の解析より、CB 充填 PLLA/PDLA ブレンドと同様に、CB 充填 PLLA/PDLA/PMMA ブレンドにおいても、SC 結晶の結晶化度の増加に伴いフィラーの分散状態が向上するが、PMMA 組成の増加に伴い、その変化は小さくなった。すなわち、PMMA 組成が少ないほど、SC 結晶の結晶化度の増加によるパーコレーション閾値の増加やフィラー分散性の向上がより顕著に見られることを明らかにした。

第6章「結言」では、本研究で得られた結果を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	井口 友莉		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	浅井 茂雄	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The effect of poly(lactic acid) (PLA) stereocomplex (SC) crystal on the crystallization behavior, phase structure, and filler dispersion of PLA-based polymer blend and carbon black (CB) filled PLA-based polymer blends were investigated. SC crystal is consisted with PLA enantiomers, PLLA and PDLA. Since the melting point of SC crystal is higher than that of homo crystal, SC crystal is selectively formed in PLLA/PDLA blends by melt blending or isothermal annealing at the temperature between those melting points, e.g. 190°C.

It was clarified that the degree of crystallinity of SC crystal ($\chi_{c,SC}$) formed during melt blending was larger than that formed by isothermal annealing at 190°C. For the quantitative analysis of the filler dispersion in CB filled PLLA and PLLA/PDLA blends, SEM image analysis using the Morishita index, the evaluation of percolation threshold and the analysis of the electrical impedance measurement were conducted. From those analysis, it was found that the filler dispersion was improved with increase in $\chi_{c,SC}$.

Poly(methyl methacrylate)(PMMA) is known to be miscible with PLA, and the formation of SC crystal in PLLA/PDLA/PMMA blend by the treatment at 190°C was investigated. It was found that $\chi_{c,SC}$ increased with an increase in the weight fraction of PDLA (ϕ_{PDLA}). The $\chi_{c,SC}$ formed during isothermal annealing at 190°C decreased with increase in ϕ_{PMMA} , whereas the $\chi_{c,SC}$ formed during melt blending at 190°C did not change by ϕ_{PMMA} . The formation of large amount of SC crystal caused the phase separation into PLA-rich and PMMA-rich phases in the blends with high ϕ_{PMMA} . With increase in $\chi_{c,SC}$, the percolation threshold increased, and the filler dispersion changed to better dispersion in CB filled PLLA/PDLA/PMMA blends. The improvement of filler dispersion due to increase in $\chi_{c,SC}$ was more obvious in the blends with smaller ϕ_{PMMA} .

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).