

京都大学	博士（工学）	氏名	Kim, Dongho ^{キム ドンホ}
論文題目	ポリブチレンサクシネート・アジペート（PBSA）のコアバック式発泡射出成形プロセスによる発泡体作製とその気泡構造の制御		
<p>（論文の要旨）</p> <p>マイクロプラスチックをはじめとするプラスチックの環境汚染問題の解決の一助とすべく、本論文は、プラスチックの省資源化、環境負荷の軽減を目的に、生分解性プラスチックであるポリブチレンサクシネート・アジペートの物理発泡体の作製に関する研究をまとめたものである。環境にやさしい窒素（N₂）を物理発泡剤とし、コアバック式発泡射出成形手法により、数十μm径の空孔を持つマクロセルラー・フォームという微細空孔構造をもつプラスチック発泡体の作製を試みている。</p> <p>研究で、発泡体の空孔構造に影響を与えるポリマー物性（粘度・結晶化挙動・ガス拡散・ガス溶解性）を測定し、それらの物性をもとに、成形温度や圧力等の操作因子を最適化することで、広い温度範囲でマイクロセルラー・フォームが製造できること、また、大きな空孔と小さな空孔が混在するバイモーダルな空孔分布構造をもつ発泡体が製造できることを発見している。さらに、同じ生分解性をもつポリ乳酸（PLA）とのブレンドにより、ミルフィーユのような層状の空孔構造をもつ発泡体が作製できることをつき止め、その発泡体の力学特性の異方性について調べている。これらの内容を5章構成でまとめている。</p> <p>第1章では、研究の背景と動機について述べ、研究対象である生分解性ポリマーと、成形手法である物理発泡成形について概説している。さらに、発泡体の空孔構造に影響を与えるポリマー物性や成形工程の操作因子と発泡性の因果関係についてまとめ、発泡体の空孔構造の制御性について述べている。</p> <p>第2章では、発泡体の空孔構造に影響を与えるポリブチレンサクシネート・アジペート（PBSA）の基本物性（粘度・結晶化挙動・ガス拡散・溶解性）の測定手法とその結果についてまとめている。特に、PBSAの結晶化挙動解析を深化させ、高速カロリメトリーによる等温結晶化測定を行い、Avramiモデルを用いて結晶化速度の温度依存性について定式化している。</p> <p>第3章では、コアバック式発泡射出成形法によりPBSAのマイクロセルラー・フォームを作製し、得られた発泡体の空孔構造の観察と発泡体の力学的特性を調べている。PBSAの粘度挙動を考慮して、発泡射出成形装置のコアバック時間の長さを調整し、金型内に射出されたポリマーの粘度がゴム領域にあるときに発泡することで、広い操作温度範囲でマイクロセルラー・フォームが製造できることを明らかにしている。また、コアバック時間をある時間以上に長くとると、得られる発泡体の空孔分布にバイモーダル構造が現れることを見出し、その構造が現れる原因をPBSAの結晶化挙動によるものであること、すなわち、結晶が気泡核生成の核剤となっていることによりできる発泡構造であることを、非等温結晶化速度モデル（中村モデル）より推論している。</p> <p>第4章では、PLAとPBSAを様々な比率でブレンドし発泡射出成形を行い、得られた発泡体の空孔構造や機械的強度について観察した結果をまとめている。PLAとPBSAは相容性が低く、熔融状態で相分離構造が現れる。とりわけ、ブレンド比が50:50付近で共連続相構造を示す。射出操作により高せん断流れを発生させ、このモルフォロジーを流れ方向に強く伸長配向させて発泡することで、ミルフィーユのような層状に空孔構造が現れる発泡体が製造できること発見している。また、このような流れ方向に層状の構造をもつ発泡体が異方性をもった力学特性（圧縮強度）を持つことを示している。</p> <p>第5章は総論であり、得られた研究成果の総括及び今後の発泡工程により制御できる発泡体の構造制御の可能性について述べている。</p> <p>以上のように、本論文は、生分解性ポリマーの一種であるポリブチレンサクシネート・アジペート（PBSA）のマイクロセルラー・フォームの作製のための基本物性と製造法についてまとめたものである。</p>			

氏名	キム ドンホ Kim, Dongho
----	-----------------------

(論文審査の結果の要旨)

マイクロプラスチックをはじめとするプラスチックの環境汚染問題の解決の一助とすべく、本論文は、プラスチックの軽量化による省資源、環境負荷の軽減を目的に、生分解性プラスチックであるポリブチレンサクシネート・アジペートの微細発泡体（マイクロセルラー・フォーム）の作製に関する研究をまとめたものである。その主な成果は以下のとおりである。

1. 二酸化炭素および窒素の高温高压下でのポリブチレンサクシネート・アジペート (PBSA) への溶解度と拡散係数を磁気浮遊天秤を使って重量法により測定している。結果、120°C~200°Cの樹脂溶融状態において、溶解度はヘンリー一定数に従い、ヘンリー一定数 H_p の温度 (T) の依存性は、van't Hoff 式で、二酸化炭素に関しては $\ln(H_p) = \ln(3.63 \times 10^2 [\text{cm}^3/\text{kg}/\text{MPa}]) + (8.20 [\text{kJ}/\text{mol}] / RT)$ 、窒素に関しては、 $\ln(H_p) = \ln(0.356^2 [\text{cm}^3/\text{kg}/\text{MPa}]) + (24.6 [\text{kJ}/\text{mol}] / RT)$ となることを導出した (R: ガス定数)。
2. 高速カロリメトリー法により非等温ならびに等温結晶化挙動の測定を実施し、相対閾所化速度は Avrami モデル ($X(T) = 1 - \exp(-(KT)^n)$) を用い、アブラミの速度定数 K は、Carribara らの式を使って、 $K(T) = 0.0729 [1/\text{s}] \exp(-41 \ln^2(T - 10.72 [\text{oC}])^2 / (44.76 [\text{oC}])^2)$ と温度依存性を定式化している。
3. コアバック式発泡射出成形により、金型内の樹脂温度をある温度以下で樹脂を発泡させ、空孔分布にバイモーダル構造を持った発泡体の作製に成功している。また、バイモーダル構造が現れる原因を PBSA の結晶化挙動によるものであること、すなわち、発生数の少ない結晶が気泡核生成の核剤となっていることによりできる空孔構造であることを、非等温結晶化速度モデル (中村モデル) より明らかにしている。
4. PLA と PBSA を 50:50 でブレンドしたときに生まれる共連続相構造のブレンドモルフォロジーをテンプレートとして、射出操作により高せん断流れと 2 つの樹脂の粘度・結晶化挙動の違いを活かし、ミルフィーユのような層状に空孔構造が現れる発泡体の作製に成功している。また、このような流れ方向に層状の構造をもつ発泡体が異方性をもった力学特性 (圧縮強度) を持つことを圧縮試験により明らかにしている。

以上のように、本論文は、生分解性ポリマーのひとつである PBSA の基礎物性ならびに発泡射出成形の基礎的な知見を与えるものとして、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 4 年 3 月 2 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。