

学位論文 博士（工学）

全原子分子動力学法を用いた  
生分解性ポリエステル/熱可塑性デンプン  
複合材料の強靱化に関する研究

2025（令和 7）年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

山口 晃寛

| 報告番号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | ㊦ 乙 第 | 号 | 氏 名 | 山口 晃寛 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---|-----|-------|
| 主 論 文 題 名：<br>全原子分子動力学法を用いた生分解性ポリエステル/熱可塑性デンプン複合材料の<br>強靱化に関する研究                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |       |   |     |       |
| (内容の要旨)<br>本論文では、生分解性ポリエステルと熱可塑性デンプン(TPS)をブレンドした複合材料の適用拡大を<br>目的に、分子動力学(MD)法により材料の微視的構造や破壊挙動を解析し、強靱化設計手法を検討した。<br>第1章では、生分解性ポリエステル/TPS 複合材料の特徴や利点を述べるとともに、適用課題である<br>耐衝撃性の改善に有効と考えられる高分子複合材料の各種強靱化手法について説明した。<br>第2章では、本研究に用いた MD 法の理論と各種アルゴリズムについて説明した。<br>第3章では、複合材料の作製に用いた各種材料成形プロセスについて述べるとともに、成形品の機<br>械特性、熱特性およびモルフォロジー評価方法について説明した。<br>第4章では、生分解性ポリエステル/TPS 界面の密着性を向上する基本指針を得るため、主要な4種<br>類の生分解性ポリエステルであるポリ乳酸(PLA)、ポリブチレンサクシネート(PBS)、ポリヒドロキシ<br>酪酸(PHB)およびポリブチレンアジペートテレフタレート(PBAT)と、2種類のTPS(未変性TPS:nTPS、<br>クエン酸変性TPS:cTPS)を組み合わせた8種類の界面をMD法により解析した。その結果、特に<br>PBS/cTPS および PBAT/cTPS 界面は高い密着性を示し、破壊エネルギーは PLA/nTPS 界面の約1.6倍<br>以上となった。また、PBSのテトラメチレン(TM)部位やPBATのアジペート(AD)部位はデンプン分子<br>のクエン酸変性(CT)部位と会合構造を形成し、さらに、TM・AD部位が伸長変形時のコンフォメーシ<br>ョン変化を通じてひずみエネルギーを吸収することで密着性向上に寄与することが示唆された。<br>第5章では、PLA/TPS および PLA/PBS/TPS 複合材料を二軸押出混練と射出成形を組み合わせたブ<br>ロセスで成形し各種特性を評価した。その結果、PLA/PBS/TPS 複合材料は PLA/TPS 複合材料と比較<br>して機械特性全般が向上し、特にTPS含有率が25-40wt%のPLA/PBS/TPS複合材料は、PLA/PBS複合<br>材料以上の衝撃強度を示した。また、PLA/PBS/TPS複合材料ではTPSをコア、PBSをシェルとするコ<br>ア-シェル構造が形成され、高衝撃強度が得られた組成では十分な厚さのPBSシェル内にTPSコアが<br>微細分散した構造が観察された。さらに、PLA/PBS/TPS界面の構造と破壊挙動をMD法により解析し<br>た結果、PBSがPLAとTPSの両相に浸透して厚い相溶化領域を形成し、界面破壊を抑止することが<br>確認された。このことから、PLA/PBS/TPS複合材料ではPBSシェルの介した応力伝搬が可能となり、<br>コア-シェル構造による分散強化効果が発現することで耐衝撃性が向上したと考えられた。<br>第6章では、コア-シェル構造による強靱化機構を解明するため、TPSコア径およびPBSシェル厚<br>さが異なる4種類のMDモデル(PLA/TPS25, PLA/PBS/TPS5, PLA/PBS/TPS25, PLA/PBS/TPS50)を構<br>築し破壊挙動を解析した。その結果、破壊エネルギーの大小関係は PLA/PBS/TPS25 > PLA/PBS/TPS5 ><br>PLA/PBS/TPS50 ≈ PLA/TPS25 となり、強靱化に適したコア径とシェル厚さの存在が示唆された。また、<br>ボイド発生挙動解析の結果、PLA/TPS25 および PLA/PBS/TPS50 モデルでは主に界面にてボイドが形<br>成・拡大し、材料全体が急速に破壊することが確認された。PLA/PBS/TPS5 モデルでは界面剥離が抑<br>制され、ボイドは主にマトリクス相に発生したが、ボイド発生数が過剰となり十分な強靱化効果が得<br>られなかった。一方、PLA/PBS/TPS25 モデルでは、マトリクス相に形成された適度な密度のボイドが<br>変形中のひずみ拘束を緩和することで、効果的な強靱化が達成された。さらに、各MDモデルに対応<br>する組成の複合材料を作製し衝撃強度を評価した。その結果、複合材料組成と衝撃強度の関係は、シ<br>ミュレーションで得られた破壊エネルギーの変化傾向と一致し、複合材料の破壊モードもシミュレー<br>ション結果と類似することが確認された。したがって、シミュレーションにより明らかとなった破壊<br>挙動と強靱化機構は実験結果と整合性を持ち、基本的な物理現象を適切に再現していると考えられた。<br>第7章では、本研究により得られた結果および考察を総括し、結言を述べた。 |       |   |     |       |

# Thesis Abstract

No. \_\_\_\_\_

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                         |      |                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------|
| Registration<br>Number                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <input checked="" type="checkbox"/> “KOU” <input type="checkbox"/> “OTSU”<br>No. _____ *Office use only | Name | Akihiro Yamaguchi |
| Thesis Title<br>Toughening of Biodegradable Polyester/Thermoplastic Starch Composites via All-Atom Molecular Dynamics Simulations                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                         |      |                   |
| Thesis Summary<br><p>In this study, molecular dynamics (MD) simulations were employed to analyze the microscopic structure and fracture behavior of biodegradable polyester/thermoplastic starch (TPS) blends to expand their potential applications. Based on the findings, strategies for improving toughness were explored.</p> <p>Chapter 1 outlines the characteristics and advantages of biodegradable polyester/TPS composites and describes various toughening approaches to enhance impact resistance. Chapter 2 describes the theoretical background and MD algorithms used in this study, while Chapter 3 details the material processing techniques for composite fabrication and the methods for evaluating mechanical, thermal, and morphological properties.</p> <p>In Chapter 4, MD simulations were conducted on eight interfaces combining four biodegradable polyesters—polylactic acid (PLA), polybutylene succinate (PBS), polyhydroxybutyrate (PHB), and polybutylene adipate terephthalate (PBAT)—with two types of TPS: unmodified (nTPS) and citrate-modified (cTPS). The results revealed that PBS/cTPS and PBAT/cTPS interfaces exhibited particularly high adhesion, with fracture energy approximately 1.6 times higher than that of PLA/nTPS. Furthermore, the tetramethylene (TM) moieties of PBS and the adipate (AD) moieties of PBAT formed associative structures with the citrate-modified (CT) moieties of starch molecules. TM and AD moieties also contributed to enhanced adhesion by absorbing strain energy through conformational changes during tensile deformation.</p> <p>In Chapter 5, PLA/TPS and PLA/PBS/TPS composites were fabricated via twin-screw extrusion and injection molding, followed by property evaluation. PLA/PBS/TPS composites exhibited generally improved mechanical properties compared to PLA/TPS, with those containing 25–40wt% TPS achieving higher impact strength than PLA/PBS composites. A core–shell structure, where TPS formed the core and PBS the shell, was observed, particularly in high–impact compositions where TPS was finely dispersed within a sufficiently thick PBS shell. MD simulations of the PLA/PBS/TPS interface revealed that PBS permeated both PLA and TPS phases, forming a thick miscible region that suppressed interfacial fracture. This facilitated stress transfer through the PBS shell and enabled dispersion strengthening, enhancing impact resistance.</p> <p>Chapter 6 further explored the toughening mechanism of the core–shell structure through MD simulations of four models with varying TPS core diameters and PBS shell thicknesses (PLA/TPS25, PLA/PBS/TPS5, PLA/PBS/TPS25, and PLA/PBS/TPS50). Fracture energy followed the trend: PLA/PBS/TPS25 &gt; PLA/PBS/TPS5 &gt; PLA/PBS/TPS50 ≈ PLA/TPS25, indicating the existence of an optimal core size and shell thickness for toughening. Void formation analysis revealed that PLA/TPS25 and PLA/PBS/TPS50 primarily exhibited interfacial void formation, leading to rapid failure, while PLA/PBS/TPS5 suppressed interfacial delamination but generated excessive voids in the matrix, limiting toughening. In contrast, PLA/PBS/TPS25 exhibited moderate void density in the matrix, effectively relieving strain constraints and enhancing toughness. Impact strength evaluations of corresponding composites aligned with the simulated fracture energy trends, and fracture modes were consistent between simulations and experiments. These results demonstrate that the simulated fracture behavior and toughening mechanism accurately reflect fundamental physical phenomena.</p> <p>Finally, Chapter 7 summarizes the key findings and presents concluding remarks.</p> |                                                                                                         |      |                   |