ポリ乳酸／ポリアミド 12 複合材料の力学的性質と モルフォロジーに関する研究[†]

徳満 勝久* 井上 貴博** 山下 義裕*
菊地 憲次** 神澤 岳史***

Mechanical Properties and Phase Morphology of Poly (Lactic Acid)/Polyamide 12

by

Katsuhisa TOKUMITSU*, Takahiro INOUE**, Yoshihiro YAMASHITA*,
Kenji KIKUCHI** and Takeshi KANZAWA***

In order to improve the brittleness of Poly (lactic acid) (PLA), the effect of blending several kinds of polyamide 12 (PA12) with PLA through Reactive Processing (RP) method was investigated. During RP, a maleic anhydride-grafted PLA (MAPLA) was synthesized as a pre-compatibilizer before blending PA12. From the result of static tensile test of PLA/PA12 with MAPLA, the elongation at break was increased and impact strength was increased as well. From the SEM observation results of PLA/PA12 with/without MAPLA, the diameter of PA12 phase in PLA with MAPLA was getting smaller than that of PA12 phase in PLA without MAPLA, which was good agreement with the mechanical properties of PLA/PA12 with/without MAPLA.

Key words: Poly (lactic acid), Polyamide 12, Mechanical properties, Phase morphology, Reactive processing

1 緒 言

近年、石油資源消費の削減や二酸化炭素排出の削減に対する意識の高まりを背景に、バイオマスプラスチックの一つであるポリ乳酸 (PLA) が注目されている。¹⁾ PLA は剛性に優れているものの、柔軟性、耐衝撃性が劣るといった欠点を有する。一方、ポリアミド (PA) はじん性に優れ耐衝撃性の高い材料であり、その中でも PA12 は PLA と同程度の低い融点をもつため、PLA と複合化する際の熱劣化による物性低下を抑えることができると考えられる。そこで、PLA と PA12 を複合化することにより両材料の特徴を活かした材料開発ができるものと期待される。しかしながら、PLA と PA12 は非相溶であるため単純に混合しただけでは相分離を誘起し顕著な物性改善効果は期待できない。

一方、リアクティブプロセッシング (RP) 技術は、押出機内で化学反応を行い、樹脂に機能性を付加することのできる技術であり、今後 RP 技術を利用した材料改質技術が更に発展するものと期待されている。

本研究では RP 技術を用いて PLA を無水マレイン酸変性し、PA12 と複合化することにより力学物性やモルフォロジーに与える影響について明らかにすることを目的とした。

2 実 験

2・1 試 料

PLA 樹脂には $M_w = 15.1 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.1$, MFR = 9.5 (g/10min at 190°C) のペレットを使用した。PA12 樹脂には溶融粘度の異なる 3 種類 (宇部興産(株)製 UBESTA® 3030U (高粘度タイプ: MFR = 0.35 (g/10min at 200°C), 3020U (中粘度タイプ: MFR = 4.9 (g/10min at 200°C), 3012U (低粘度 26.0 (g/10min at 200°C)) を使用し、以下それぞれの試料を H-PA12, M-PA12, L-PA12 と略記する。PLA のマレイン酸変性には、無水マレイン酸 (以下、MAH と略: シグマアルドリッチジャパン(株)製特級) とラジカル開始剤としてジクミルパーオキシド (以下 DCP: 日油(株)製パークミル®D) を用いた。

2・2 リアクティブプロセッシング条件

リアクティブプロセッシング (RP) による PLA と各種 PA12 の溶融ブレンドは、二軸押出機 (KZW15-45HG, L/D = 45, (株)テクノベル製) を用いて行った。本機はメインフィーダーとは別にサイドフィーダーが取り付けられており、メインフィーダーから PLA, MAH, DCP を投入し、サイドフィーダーから PA12 を投入した。これにより、確実に PLA のマレイン化処理を行った後、PA12 と複合化することができる。なお、RP 処理温度プロファイルとして、7 区分された押出機内の各ブロック温度を

[†] 原稿受理 平成 22 年 5 月 7 日 Received May 7, 2010 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 滋賀県立大学大学院工学研究科 〒522-8533 彦根市八坂町, Dept. of Materials and Sci. School of Eng., The Univ. of Shiga Pref., Hassaka-cho, Hikone, 522-8533

** 滋賀県立大学大学院工学研究科 〒522-8533 彦根市八坂町, Dept. of Materials and Sci. School of Eng., The Univ. of Shiga Pref., Hassaka-cho, Hikone, 522-8533

*** 滋賀県東北部工業技術センター 〒526-0024 長浜市三ツ矢元町, Northeastern Industrial Res. Center of Shiga Pref., Mitsuyamoto-cho, Nagahama, 526-0024

100℃/180℃/180℃/180℃/200℃/200℃/200℃とし、スクリュウ回転数は250rpmとした。また、MAH添加量は0～2phr、DCP添加量は0.5phrで行った。PLAと各種PA12の混合比率はいずれも70/30 (wt/wt%)とした。

2・3 フィルム調製条件

フィルム試料は卓上用テストプレス（㈱神藤金属工業所製）を用いて、厚さ0.3mmのフィルム状に成形した。プレス条件は温度200℃、圧力5 MPaで3.5分間溶融プレスを行った後、0.5分間抜重（圧抜き）を行い、その後圧力5 MPaで2分間再加圧した後、氷水中にて急冷した。

2・4 サイズ排除クロマトグラフィー測定

各種試料をクロロホルムに濃度10mg/mlで溶解した後、メンブレンフィルター（東洋濾紙（株）製 DISMIC-13HP）でろ過したろ液を測定に用いた。測定は液体クロマトグラフ測定装置（日立ハイテクノロジーズ（株）製 La Chrom D-7000）を用いた。カラムには昭和電工（株）製 GPC K-805Lを用い、移動相溶媒はクロロホルム（高速液体クロマトグラフ用、純度99%）を用いた。また、流速は1.0 ml/min、温度は40℃（一定）で測定を行った。

2・5 定速引張り試験

力学的特性として、定速引張り試験（㈱島津製作所製 EZ-TEST）を行った。試験片には2・3節で調製したフィルム試料を厚さ0.3mm、幅3mmの短冊試験片を切り出して試験に用いた。引張り速度は10mm/min、初期チャック間距離は20mmで行った。

2・6 シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験機（㈱安田精機製作所製）を用いて、各種試験片の衝撃強度を測定した。打撃アームには秤量1 J (WR = 0.536933 N・m) のハンマーを用いた。試験片はJIS K 7111に則り10mm×80mm×3mm（＝幅×長さ×厚さ）の形状とし、更にノッチ加工機（㈱東洋精機製 A-4E）を用いて2mmのノッチ（タイプA：ノッチ半径0.25mm）を作成した。

2・7 走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡（㈱日立製作所製 S-3000N）を用いて、各種試料のシャルピー衝撃試験後の破断面の観察を行った。加速電圧は8kV、高真空雰囲気下で測定を行った。分散相の粒子径を測定するために、画像解析ソフトとしてNIH製Image Jを用い、約200点のサンプルを抽出し、数平均分散粒子径を算出した。

2・8 赤外吸収スペクトル測定

フーリエ変換赤外分光光度計（Perkin Elmer 社製 Spectrum GX）を用いて各種試料のATR分析を行った。測定波数範囲4000～400cm⁻¹、分解能2cm⁻¹、スキャン回数64回で測定を行った。

2・9 キャピラリーレオメーター測定

キャピラリーレオメーター（㈱安田精機製作所 No.140-SAS-2002）を用いて試料のせん断速度に対する溶融粘度の測定を行った。測定温度はRP溶融ブレンド温度と同じ200℃で行った。ダイはオリフィス径1.00mm、オリフィス長20.0mm (L/D = 20) のものを用いた。せん断速度は7.30/21.89/58.37/102.14/175.10/459.65/999.55/2101.25

(1/s)で測定した。また、以下の式(2)を用いてラビノビッチ補正を行った。²⁾

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3}{4}\dot{\gamma}_a + \frac{1}{4}\dot{\gamma}_a \frac{d \log \dot{\gamma}_a}{d \log \sigma_w} \quad (1)$$

3 結果および考察

3・1 MAH, DCP 添加による L-PLA 分子量の変化

MAH, DCP 添加による L-PLA の数平均分子量 Mn、重量平均分子量 Mw、多分散度 Mw/Mn に与える影響を Table 1 にまとめて示した。L-PLA に DCP を添加することにより、その少量添加で Mn, Mw の増加、多分散度の増加がみられる。これは、DCP を添加することにより L-PLA の架橋反応が進み、分子量が増加したためであると考えられる。^{3)～6)} また、Table 1 より MAH, DCP 添加 L-PLA において、限度以上の MAH 添加量の増加とともに Mn, Mw の減少が認められる。このような現象は、ポリプロピレンを無水マレイン酸変性する際にも認められ、その反応機構はβ開裂に伴う分子鎖切断であることが報告されている。^{8)～13)} 本系においても、反応機内で PLA を無水マレイン化する際に、PLA 鎖中でβ開裂が生じ Mn, Mw が減少したものと考えられる。⁷⁾

3・2 引張り特性への影響

Table 2 に L-PLA, PA12 単独試料の弾性率、降伏応力、破断伸びの測定結果を示す。L-PLA 単独試料は、降伏強度約40MPaと高強度な材料である反面、破断伸びは8%程度と非常に脆性的な材料であることが分かった。一方、PA12 はいずれの試料においても、降伏強度は約20MPaであり、破断伸びは200%以上と非常に延性的な材料であることが分かった。

Fig. 1 に MAH, DCP を添加した L-PLA と各種 PA12 (H-, M-, L-) をブレンドした試料（ブレンド量70/30 wt/wt%）の破断伸びの変化を示した。グラフの横軸は MAH, DCP 添加量を示した。本図より、L-PLA に高粘度タイプの H-PA12 をブレンドした試料（以下、L-PLA/H-PA12）の場合、MAH, DCP を添加した試料は MAH,

Table 1 Summary of molecular weight change of L-PLA with various amount of MAH and DCP.

Additive amount	Mn / 10 ⁴	Mw / 10 ⁴	Mw/Mn
MAH 0 phr, DCP 0 phr	7.2	14.9	2.0
MAH 0 phr, DCP 0.5 phr	8.7	23.1	2.7
MAH 0.5 phr, DCP 0.5 phr	7.3	20.5	2.8
MAH 1.0 phr, DCP 0.5 phr	5.8	13.9	2.4
MAH 2.0 phr, DCP 0.5 phr	5.7	13.3	2.3

Table 2 Characteristics of neat L-PLA and H-, M-, and L-PA12.

Sample	Modulus / GPa	Yield stress / MPa	Elongation at break / %
L-PLA	1.46 ± 0.04	41.3 ± 0.8	8
H-PA12	0.42 ± 0.02	19.3 ± 0.7	405
M-PA12	0.44 ± 0.01	20.9 ± 0.3	388
L-PA12	0.47 ± 0.03	21.6 ± 1.0	203

DCP を添加していない単純ブレンド試料 (図中, MAH = 0, DCP = 0) と比較して破断伸びの増加が認められ, 特に DCP のみを 0.5phr 添加した試料では破断伸びが 108% まで増加する結果となった. しかしながら, 本試料において MAH 添加量の増加に伴い破断伸びは減少しており, MAH 変性により L-PLA/H-PA12 ブレンド材料は脆性化する傾向が確認された. また, ここで図示はしていないが L-PLA/H-PA12 ブレンド試料では弾性率, 降伏応力ともに MAH, DCP を添加することにより増加する結果となった

L-PLA/M-PA12 (70/30) ブレンド試料では, MAH 0.5phr, DCP 0.5phr 添加したとき, 破断伸びが 43 % まで増加するものの, 顕著な破断伸びの増加効果は認められなかった. また, L-PLA/M-PA12 ブレンド試料では, 弾性率や降伏応力に関しても MAH, DCP 添加による顕著な変化は認められなかった.

L-PLA/L-PA12 (70/30) ブレンド試料では, H-PA12 の場合とは異なり MAH 1.0phr, DCP 0.5phr 添加したとき, 破断伸びが 98% まで向上し, 更に MAH 量を増加 (2.0phr 以上添加) することにより破断伸びは減少する傾向を示した. これは, L-PA12 の分子量が小さいため, ネットワーク構造形成による延性化効果が発現するには, ある程度の MAH 量が必要であることを示唆するものと考えられる.

3・3 シャルピー衝撃強度への影響

Fig. 2 に MAH, DCP 添加 L-PLA/PA12 ブレンド試料の衝撃強度の変化を示す. L-PLA に H-, M-, L-PA12 をそれぞれ単純にブレンドした試料では, 衝撃強度は L-PLA 単独試料 (衝撃強度: 約 2kJ/m²) と比較してほぼ同等か, 若干低下する傾向を示した. 一方, L-PLA と H-PA12 或いは M-PA12 とブレンドする際に MAH, DCP を添加することにより調製した各種ブレンド材料では, 衝撃強度の向上が認められた. 例えば, L-PLA/H-PA12 ブレンド試料に DCP を 0.5phr 添加した試料では衝撃強度は添加していない試料と比較して約 2 倍以上増加した. また, L-PLA/M-PA12 ブレンド試料も同様に, DCP 0.5phr 添加

Fig. 1 Elongation at break for L-PLA/PA12 (70/30) with various amount of MAH and DCP.

Fig. 2 Impact strength for L-PLA/PA12(70/30) with various amount of MAH and DCP.

することにより衝撃強度は改善された. また MAH 添加量の増加とともに衝撃強度の増加がみられ, MAH 2.0phr, DCP 0.5phr 添加したとき衝撃強度は, 単純ブレンド試料の衝撃強度の 2 倍以上に増加した. しかしながら, L-PLA/L-PA12 ブレンド試料は DCP のみではほとんど衝撃強度が改善されず, MAH 添加により多少の改善効果が認められた. しかし, MAH を 2.0phr 添加したとき衝撃強度は急激に低下する. L-PLA/L-PA12 ブレンド試料の衝撃強度への MAH, DCP 添加効果は一番小さかった.

3・4 モルフォロジーへの影響

Fig. 3 にはシャルピー衝撃試験後の各試験片の破断面を SEM 観察した結果を示した. 本実験に用いたいずれの L-PLA/PA12 ブレンド試料においても, L-PLA が連続相, PA12 が分散相となるモルフォロジーを呈した.

また, Fig. 3 より MAH, DCP を添加していない L-PLA/H-PA12 ブレンド試料 (図中 (a)) と比較して MAH, DCP を添加した各ブレンド材料の分散粒子径は減少する傾向を示した. また, MAH 0.5phr, DCP 0.5phr 添加 L-PLA/H-PA12 ブレンド試料が最も小さい平均分散粒子径であったのに対して, MAH を 0.5phr 以上添加すると, 平均分散粒子径は逆に増加する傾向にあることが分かった. このような傾向は他の PA12 (M-PA12, L-PA12) を用いた各種ブレンド材料においても認められた.

3・5 赤外吸収スペクトル測定による反応性評価

次に, PLA-g-MAH と PA12 との反応の有無を評価するため, 以下のような FT-IR 測定による構造解析を行った. まず, 未反応の MAH および PLA-g-MAH を除去するため, PLA/PA12 ブレンド試料をクロロホルムに溶解した後, ろ過分別により不溶分 (PA12 と反応した PLA-g-MAH 生成物) を回収した. その後, 80℃で 6 時間真空乾燥処理を行った.

Fig. 4 に上記の処理を行った L-PLA/L-PA12 ブレンド試料の FT-IR スペクトル結果を示した. 本結果より 1760cm⁻¹ のピーク強度が MAH 量と伴に変化する傾向が認められた. 1760cm⁻¹ のピークは, PLA 由来の C = O 伸縮振動 (1749~1762cm⁻¹)¹⁴⁾ あるいはカルボン酸単量体

Fig. 3 Morphology for LPLA/H-PA12 (70/30) ; (a) MAH : 0phr, DCP : 0phr, (b) MAH : 0phr, DCP : 0.5phr, (c) MAH : 0.5phr, DCP : 0.5phr, (d) MAH : 1.0phr, DCP : 0.5phr, and (e) MAH : 2.0phr, DCP : 0.5phr.

(1760cm^{-1})¹⁵⁾に帰属される吸収ピークであり、これらは PA12 と反応した PLA-g-MAH による吸収であると考えられる。そこで、各種条件で調製を行った PLA-g-MAH の反応性を比較するために、 3300cm^{-1} 付近の PA12 中のアミド基に帰属されるピーク強度を基準として L-PLA/PA12 に含まれる 1760cm^{-1} のピーク強度の比較を行い、その結果を Fig. 5 に示した。本結果より DCP を 0.5phr 添加した L-PLA/L-PA12 ブレンド試料では、単純ブレンド試料と比較して当該強度比はほとんど変化しないという結果となった。これは、DCP により PLA 鎖中に生成したラジカルはほとんど PA12 とは反応しないためであ

Fig. 4 IR spectrum for L-PLA/L-PA12 (70/30) with various amount of MAH and DCP.

ると考えられる。次に、MAH 0.5phr, DCP 0.5phr を添加した L-PLA/L-PA12 ブレンド試料では、当該強度比が最も大きくなった。これは MAH 0.5phr, DCP 0.5phr 時に最もグラフト化反応が良好に進み、PLA/PA12 の反応生成物量が最も多くなった結果であると考えられる。しかしながら、MAH 添加量を更に増加すると当該強度比は顕著に減少する傾向を示した。特に、MAH 2.0phr, DCP 0.5phr 添加したとき、単純ブレンド試料の測定結果よりも更に強度比が小さくなるため、PA12 へのグラフト化反応はほとんど生じていないものと考えられる。これは PA12 の末端の NH_2 基に過剰の MAH が反応することにより、無水マレイン化 PLA と反応できなかったためと考えられる。

3・6 溶融粘度比と分散粒子径の関係

キャピラリーレオメーターを用いて MAH と DCP の添加量の異なる PLA および各種 PA12 試料の溶融粘度測定を行った結果を Fig. 6 と Fig. 7 に示した。Fig. 6 より、L-PLA に DCP を 0.5phr を添加した試料では neat PLA よりもすべてのせん断速度領域において溶融粘度は増加するが、MAH を添加するに従い溶融粘度は次第に低下するという傾向が認められた。これは前述したように、DCP のみを添加した際には PLA の分子量は増加するが、MAH を添加するに従い PLA の分子量は次第に減少するという結果と一致する。また、Fig. 7 の結果より、PA12 の溶融粘度はすべてのせん断速度領域において H-PA12 > L-PA12 > L-PLA であり、PA12 のそれぞれの溶融粘度の差は非常に大きいことが分かった。そこで、各試料の溶融粘度の違いが L-PLA/PA12 ブレンド材料のモルフォロジーに与える影響について検討を行った。

Wu らは、ブレンド試料の分散粒子径は押出中のポリマーの溶融粘度、せん断速度、界面張力などの影響を受けるということを報告している。¹⁶⁾そして、二相系ポリマーブレンド中での平均分散粒子径 d_n は以下の式 (2) によって求められることを報告している。¹⁶⁾

Fig. 5 The variation of FT-IR intensity ratio at 1760cm^{-1} for L-PLA/L-PA12 (70/30) with various amount of MAH and DCP.

Fig. 6 The variation of viscosity against shear rate for L-PLA with various amount of DCP and MAH.

Fig. 7 The variation of viscosity against shear rate : (a) H-PLA, (b) M-PA12, and (c) L-PA12.

$$d_n = \frac{4r}{\gamma \eta_m} \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{\pm 0.84} \quad (2)$$

ここで r は界面張力, γ はせん断速度, η_m はマトリックスの溶融粘度, η_d は分散相の溶融粘度である. ベキ乗数 (± 0.84) の符号は $\eta_d/\eta_m \geq 1$ のとき正, $\eta_d/\eta_m < 1$ のとき負となる. 式 (2) は界面張力が小さいほど, マトリックスと分散相の溶融粘度の差が小さいほど, せん断速度が大きいほど, 分散粒子径は小さくなることを示している. 本実験では, せん断速度は一定であり分散粒子径は界面張力と溶融粘度により決定され则认为られる. そこで, 溶融粘度比と分散粒子径の関係について以下検討を行った. 二軸押出機の押出し中のせん断速度は, スクリュー形状, シリンダー形状, スクリュー回転数などによって異なるが, 一般的に 10^2 s^{-1} 程度とされている. よって, 本実験ではせん断速度 102.1 s^{-1} のときの溶融粘度の値より L-PLA/PA12 ブレンド試料の溶融粘度比 (η_d/η_m) を求め, 平均分散粒子径と溶融粘度比との関係を Fig. 8 と Fig. 9 に示した.

Fig. 8 の結果より, $\eta_d/\eta_m \approx 1$ において PLA/PA12 の分散相の粒子径が最小となる傾向が認められるが, この結果は Wu らが報告した PET/EP や NYLON/EP 系ブレンド材料の結果と一致している.^{16), 17)} また, Fig. 8 において DCP を 0.5phr 添加した試料や MAH を 0.5phr 添加した試料では, $\eta_d/\eta_m \approx 1$ での分散粒子径が減少するという結果となり, 特に MAH を 0.5phr, DCP を 0.5phr 添加した試料では, 分散粒子径の減少は顕著であった. Fig. 8 における $\eta_d/\eta_m \approx 1$ に相当するブレンド材料の組成は L-PLA/M-PLA = 70/30 であり, 先の溶融粘度測定の結果 (Fig. 6) と合わせて考えると, マトリックス相の溶融粘度は未添加試料のものとほぼ同じであることから, 式 (2) より分散粒子径の低下効果は MAH 添加による非相溶界面での界面張力 r の低下によるものと考えられる.

Fig. 8 Average diameter of dispersed phase against the viscosity ratio : (a) MAH : 0phr, DCP : 0phr, (b) MAH : 0phr, DCP : 0.5phr, and (c) MAH : 0.5phr, DCP : 0.5phr.

Fig. 9 Average diameter of dispersed phase against the viscosity ratio : (a) MAH : 0.5phr, DCP : 0.5phr, (b) MAH : 1.0phr, DCP : 0.5phr, and (c) MAH : 2.0phr, DCP : 0.5phr.

しかしながら、Fig. 9 より MAH 添加量を 0.5phr 以上添加すると分散粒子径は次第に増加する傾向を示すことが分かる。これは、Fig. 6 の結果より MAH を 0.5phr 以上添加した L-PLA ではマトリクス相の粘度低下が顕著であり、結果として分散粒子径が増加したものと考えられる。

4 結 言

ポリ乳酸 (L-PLA) と熔融粘度の異なるポリアミド 12 (H-PA12, M-PA12, L-PA12) のブレンド試料の力学的性質とモルフォロジーについて検討した。また、MAH, DCP の添加効果が力学的性質とモルフォロジーに与える影響について検討を行い、次のようなことが明らかとなった。

(1) L-PLA に MAH, DCP を添加することで、無水マレイン化反応と同時に β 開裂反応により分子量の低下が生じる。

(2) L-PLA, PA12 をリアクティブブレンドすることにより、ポリ乳酸の脆性（破断伸び、衝撃強度）を改善する効果が発現。この際、PA12 の熔融粘度の違いにより MAH 添加量の最適値が存在する可能性が示唆された。

(3) L-PLA/PA12 ブレンド試料は海島構造を形成し、MAH, DCP を添加することにより分散粒子径が低下する効果を発現することが分かった。なお、PA12 の粘度に関わらず、MAH 0.5phr, DCP 0.5phr 添加したとき最小分散粒子径となることが分かった。これは、赤外吸収スペクトル測定での MAH 0.5phr, DCP 0.5phr 添加したとき、グラフト反応が最も良好に進行するという結果とも一致する。

(4) また、ブレンド材料における分散粒子径の関係式 Wu の式を用いて、熔融粘度比と分散粒子径の関係について検討した。その結果、L-PLA/PA12 ブレンド試料において、熔融粘度比が 1 に近いとき分散粒子径が最小となり、また MAH の添加量 0.5phr までは界面張力が低下することにより分散相の粒子径が減少することが分かった。しかしながら、MAH の添加量が 0.5phr を超えると、マトリクス相の粘度低下が顕著であり、結果として分散粒子径が増加することが分かった。

最後に、キャピラリーレオメータによる熔融粘度測定にご協力いただきました山口政之教授（北陸先端科学技術大学院大学）に厚くお礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) Nikkei Monozukuri, pp.36-61 (2009) Nikkei BP.
- 2) Aroon V. Shenoy, "Rheology of Filled Polymer Systems", (1999) Kluwer Academic Publishers.
- 3) S. Camara, B. C. Gilbert, R. J. Meier, M. van Duin and A. C. Whitwood, "EPR studies of peroxide decomposition, radical formation and reactions relevant to cross-linking and grafting in polyolefins", *Polymer*, Vol.47, No.13, pp.4683-4693 (2006).
- 4) D. J. Kim, W. S. Kim, D. H. Lee, K. E. Min, L. S. Park, I. K. Kang, I. R. Jeon and K. H. Seo, "Modification of poly

(butylenes succinate) with peroxide : Crosslinking, physical and thermal properties, and biodegradation", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.81, No.5, pp.1115-1124 (2001).

- 5) W. Zhou and S. Zhu, "ESR study of Peroxide-Induced Cross-Linking of High Density Polyethylene", *Macromolecules*, Vol.31, No.13, pp.4335-4341 (1998).
- 6) M. Takamura, K. Mima, T. Nakamura, T. Takahashi and K. Koyama, "Physical Properties and Crystallization Behavior of Peroxide-induced Cross-linked PLLAs", *Journal of the Japan Society of Polymer Processing*, Vol.22, No.1, pp.18-23 (2010).
- 7) D. Carlson, L. Nie, R. Narayan and P. Dubois, "Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.72, No.4, pp.477-485 (1999).
- 8) K. Miyauchi and K. Saito, "Direct Analysis of Graft Structure of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", *Bunseki Kagaku*, Vol.55, No.8, pp.547-554 (2006).
- 9) R. M. Ho, A. C. Su, C. H. Wu and S. I. Chen, "Functionalization of polypropylene via melt mixing", *Polymer*, Vol.34, No.15, pp.3264-3269 (1993).
- 10) S. M. B. Nachtigall, R. B. Neto and R. S. Mauler, "A factorial design applied to polypropylene functionalization with maleic anhydride", *Polymer Engineering and Science*, Vol.39, No.4, pp.630-637 (1999).
- 11) D. Shi, J. Yang, Z. Yao, Y. Wang, H. Huang, W. Jing, J. Yin and G. Costa, "Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting", *Polymer*, Vol.42, No.13, pp.5549-5557 (2001).
- 12) Y. Zhu, L. An and W. Jiang, "Monte Carlo Simulation of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene at Higher Temperature", *Macromolecules*, Vol.36, No.10, pp.3714-3720 (2003).
- 13) Y. Guldogan, S. Egri, Z. M. O. Rzaev and E. Piskin, "Comparison of maleic anhydride grafting onto powder and granular polypropylene in the melt by reactive extrusion", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.92, No.6, pp.3675-3684 (2004).
- 14) J. Zhang, H. Tsuji, I. Noda and Y. Ozaki, "Structural Changes and Crystallization Dynamics of Poly(L-lactide) during the Cold-Crystallization Process Investigated by Infrared and Two-Dimensional Infrared Correlation Spectroscopy", *Macromolecules*, Vol.37, No.17, pp.6433-6439 (2004).
- 15) K. Nakanishi, P. H. Solomon and N. Furutachi, "Infrared Absorption Spectroscopy", (1993) Nankodo.
- 16) S. Wu, "Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects", *Polymer Engineering and Science*, Vol.27, No.5, pp.335-343 (1987).
- 17) S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", (1982) CRC Press.