

論文の内容の要旨

氏名：小 出 優 一 郎

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：立体異性ポリ乳酸混合物のモルフォロジーに及ぼすキャスト溶媒の影響に関する研究

近年、循環型の高分子材料として植物由来のバイオマスプラスチック、なかでもポリ乳酸(PLA)が世界的に注目されている。しかし、PLA 単独では汎用性ポリマーに比べその耐熱性や力学強度が劣っているためその向上が求められている。この改質技術の一つに、立体異性の関係にあるポリ-D-乳酸(PDLA)とポリ-L-乳酸(PLLA)を混合することによりステレオコンプレックス結晶を形成させることで、その融点や力学強度を向上させるステレオコンプレックス化がある。この手法は両者を混合するだけで行えるため工業化にも適している。このような事情を背景に現在ステレオコンプレックスポリ乳酸(sc-PLA)フィルムのモルフォロジーや形成機構について多くの研究がなされている。

これまでに sc-PLA の研究は、混合する PDLA と PLLA の分子量や光学純度がステレオコンプレックス結晶(sc 晶)の形成に与える影響については既に報告され、そのモルフォロジーについては、両者を熱混練するメルト法で作製する場合、球晶構造を形成することが明らかとなっている。sc-PLA は PDLA と PLLA 分子鎖のパッキングによって形成されるという性質上、形成されるモルフォロジーは sc-PLA を形成する以前の分子鎖のコンフォメーションに強く影響されることが予想される。しかしながら、キャスト法によって sc-PLA を作製して得られたフィルム中のモルフォロジーやその形成機構の詳細については未だに明らかにされていない。そのため本研究では、PDLA と PLLA の混合物(mix-PLA)溶液をキャスト法により作製し、そのモルフォロジーに及ぼすキャスト溶媒の影響について研究することを目的とした。

本論文は、序論及び結論を含めた7章からなる。以下に各章の概要を述べる。

第1章「序論」では、研究背景と目的を示した。また、既往研究について述べ、本研究の位置づけを示した。

第2章「ポリ乳酸の合成とキャラクタリゼーション」では、sc-PLA のキャストフィルム作成に必要な、粘度平均分子量(M_v)が約 0.1×10^4 から 7.0×10^4 、また、光学純度が 95%以上の PDLA 及び、PLLA の合成を行った。さらに、それらのキャラクタリゼーションから、得られた PDLA 及び PLLA は共に $M_v = 3.2 \times 10^4$ で、光学純度が 98%以上であり、sc-PLA のキャストフィルムを作製するために必要な試料の合成がなされたことを示した。

第3章「溶液中における立体異性ポリ乳酸混合物(mix-PLA)のステレオコンプレックス化」では、アセトニトリル(ACN)、テトラヒドロフラン(THF)、クロロホルム(CHL)溶液中で PDLA と PLLA を等重量混合した場合の会合体形成の時間依存性について小角 X 線散乱(SAXS)と He-Ne レーザーを用いた曇点測定から検討した。

PDLA と PLLA 溶液の混合後の会合体形成は溶媒の種類によりその形成までの時間依存性が異なることが明らかとなった。SAXS の結果から、nm オーダーにおける会合体の形成は ACN 中では混合後 2 時間後に確認されたが、THF 中では 4 時間までその形成は確認されなかった。また、曇点の経過時間依存性の結果から、 μm オーダーにおける会合体の形成は ACN 中では混合後 3 時間後から、THF 中では 30 時間後から、その形成が確認され、CHL 中では 50 時間後もその形成が確認されなかった。これらのことから、mix-PLA のキャストフィルムの構造が ACN と THF の場合のように希薄溶液中から形成され始めるものと CHL のように濃厚溶液状態になってから始まる 2 種類が存在することが示唆された。

第4章「mix-PLA フィルムのモルフォロジー形成における溶媒効果-I. ポリ-D-乳酸(PDLA)とポリ-L-乳酸(PLLA)の等重量混合物について」では、用いるキャスト溶媒の違いがキャストフィルムのモルフォロジーにどのように反映されるかを示差走査熱量計(DSC)、広角 X 線回折(WAXD)、SAXS によって検討した。

ACN, THF, CHL により作製された mix-PLA のキャストフィルムをそれぞれ mix-PLA(ACN),

mix-PLA(THF), mix-PLA(CHL)と称する. mix-PLA フィルムは用いる溶媒種に応じてその透明性や脆さに違いが確認された. しかし, WAXD の結果から, 用いる溶媒種に関わらず mix-PLA フィルム中には sc 晶のみが形成されることが示された. 一方, DSC の結果から, mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)では約 190°Cと 220°Cに二つのピークが観測されたのに対し, CHL では前の二者と比べ 10°C高い約 230°Cに一つの吸熱ピークが観測され, 吸熱ピークの値や数に溶媒の依存性が確認された. これらのことと, モルフォロジーのキャスト溶媒依存性から, mix-PLA の構造の形成は, 溶液中における PLLA 鎖と PDLA 鎖の相互作用エネルギーE1 と PLLA 鎖または PDLA 鎖と溶媒分子との相互作用エネルギーE2 のバランスによって決まり, これらの大小関係から 2つのカテゴリーに分類されることが明らかにされた. 即ち, ACN や THF 溶媒の場合には $E1 > E2$ (Category-I), CHL の場合には $E1 < E2$ (Category-II)であることが示唆された.

第5章「mix-PLA フィルムのモルフォロジー形成における溶媒効果-II. 異なる混合比の PDLA と PLLA の混合物について」では, フィルム作製時の PLLA と PDLA の混合比(PDLA の重量比: X_D) 変化させ, フィルム中に含まれるモルフォロジーの違いを検討した. DSC 測定から, mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)では, X_D が 0.1 から 0.4 の範囲で, sc 晶と homo 結晶が混在し, X_D が 0.5 まで上昇すると共に, sc 晶の重量分率(W^{cr}_1)は増加する. 一方, CHL の場合には結晶の共存が見られず, X_D が 0.2 以下では, homo 結晶のみ, 0.3 以上では sc 晶のみが形成することを示した. さらに, これらの試料の SAXS 測定から, mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)では X_D が 0.1 以上で, mix-PLA(CHL)では X_D が 0.3 以上で, sc 晶による長周期が観測されたが, その長さは, 前二者は, mix-PLA(CHL)の半分程度だったため, sc 晶は, 小さく乱れた結晶であった. また, W^{cr}_1 と homo 晶の重量分率(W^{cr}_2)の X_D 依存性を理想的な結晶化と比較し, mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)フィルムのモルフォロジーの形成は希薄溶液中で形成された微細な乱れた sc 晶が, 結晶成長を阻害するが, mix-PLA(CHL)ではそのような影響を受けないため, より高い W^{cr}_1 を示すということを明らかにした.

第6章「PDLA と PLLA の等重量混合物から作製した mix-PLA フィルムの透明性とそのモルフォロジーの関係」では, 第4章と第5章で, mix-PLA のキャストフィルムを作製する場合, 溶媒として CHL を用いると透明性に優れたフィルムが得られることを示した. そこで, mix-PLA フィルムの透明性とモルフォロジーの関係について明らかにすべく CHL を用いて作製した mix-PLA(CHL)フィルムと, 1,4-ジオキサン(DOX)を用いて作製した不透明な mix-PLA(DOX)フィルムを比較した. さらに, これらのフィルムと汎用的な透明材料であるポリメタクリル酸メタクリレート(PMMA)やポリカーボネート(PC)を, 光学物性や耐熱性について比較検討した.

透明な mix-PLA(CHL)フィルムと不透明な mix-PLA(DOX)フィルムは共に sc 晶のみを形成し, 含まれる結晶の量も同等であった. しかし, SAXS 測定の結果から, mix-PLA(CHL)フィルムには顕著な散乱ピークが観測され, 結晶の周期性が示唆されるのに対し, mix-PLA(DOX)では散漫なプロファイルが得られ, 乱れたモルフォロジーを形成していることが示唆された. このことから mix-PLA フィルムの透明性は含まれる sc 結晶の量ではなく, 結晶のサイズ, ラメラの平均の厚み, 及び, ラメラの作る長周期の分布に反映される巨視的な構造に依存することが明らかとなった. さらに, この透明な mix-PLA(CHL)フィルムは汎用的な高分子の透明材料である PMMA や PC 並みの透過率を示すことが明らかとなった.

第7章「結論」では, PDLA と PLLA の等重量混合物の mix-PLA フィルムのモルフォロジー形成は, 用いる溶媒の種類によって結晶量やその乱れに影響を受けることでその外観が異なり, この要因が溶液中における会合の形成速度が溶媒の種類により異なるためであることを述べた. また, PDLA と PLLA の混合比の異なる mix-PLA フィルム中のモルフォロジー解析より, 形成される sc 晶の W^{cr} は Category-I により会合体が形成される場合, 急速に形成した結晶などの障害物による影響を受け, W^{cr} の低下がみられることを述べた. さらに mix-PLA フィルムの透明性とモルフォロジーの関係が, 内部に含まれる結晶の量ではなく結晶のサイズ, ラメラの平均の厚み及び, ラメラの作る長周期の分布に反映される巨視的な構造に依存するということを記し, 本研究で明らかとした知見や開発したモルフォロジーの解析手法は, ブレンド物から作成される他の半結晶性のフィルムについても適用できるものと期待されることを述べた.