

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

平成 26 年 1 月

日本大学大学院理工学研究科博士後期課程

物質応用化学専攻

小 出 優 一 郎

目次

第 1 章	序論	1
1.1	持続可能社会と循環型材料	1
1.2	本研究の目的	15
第 2 章	ポリ乳酸の合成とキャラクタリゼーション	21
2.1	試薬	21
2.2	ポリ乳酸の合成	21
2.3	ポリ乳酸のキャラクタリゼーション	23
2.3.1	核磁気共鳴測定	23
2.3.2	粘度平均分子量測定	24
2.3.3	合成ポリ乳酸の光学純度測定	25
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	29
3.1	溶媒の選定	29
3.2	濁度と小角 X 線散乱法による mix-PLA の凝集速度の評価	31
3.3	本章の結言	40
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	43
4.1	鎖長比が等しい場合	43
4.1.1	フィルムの作製	43
4.1.2	モルフォロジー解析	48
4.2	鎖長比が異なる場合	67

4.2.1	フィルム	の作製	67
4.2.2	モルフォロジー	解析	68
4.3	本章	の結言	72
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		 77
5.1	鎖長比	が等しい場合	77
5.1.1	フィルム	の作製	77
5.1.2	モルフォロジー	解析	78
5.2	本章	の結言	85
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		 87
6.1	フィルム	の作製	88
6.2	透明性	の評価	88
6.3	モルフォロジー	解析	91
6.4	本章	の結言	100
第7章	結論		 103
	著者業績一覧		 107
	謝辞		 113

第 1 章 序論

1.1 持続可能社会と循環型材料

20 世紀は工場制機械工業における第一次産業革命，それに次ぐ石油化学の発展に伴う第二次産業革命として科学技術の発展が人々の生活を豊かにしてきた。そのなかで高分子科学も黎明期を迎え，1930 年代に開発されたネオプレンやナイロン 66 などといった高分子合成化学の飛躍的な発展によりもたらされた。以降高分子材料の生産量はその軽量性や優れた加工性から Fig. 1(a)の世界の高分子材料の生産量推移に見られるように，1950 年で年産 1.5 千万トンであったものが 2007 年では 2 億 6 千万トンにまで急成長している⁽¹⁾。また，これまでにあった鉄材との生産量比較(Fig. 1(b))では 1989 年に逆転し，現在では鉄材，セラミックと共に 3 大材料として身の回りになくてはならない材料となっている。材料としての成長率では Fig. 1(c)の材料別の複利成長率から，プラスチック産業は紙や鉄材よりも高い 6%の成長率を示し続け，今後も金属材料の代替などとしてもその成長が見込まれる⁽¹⁾。そのような高分子材料の急速な繁栄は 20 世紀の科学技術の発展によりなされたものであるが，その反面この世紀はエネルギーや物質の大量消費・廃棄による資源の枯渇や環境の悪化も加速度的に進行した。そのため今後同様の経済成長を遂げた場合，汚染や食料問題などが人類の生活に重大な問題を来すなどが予想されている⁽²⁾。それらを背景に近年，持続可能な技術体系を目指したグリーンケミストリー(GC)やグリーン・サステイナブルケミストリー(GSC)といった活動が盛んに行われている。CG は米国環境保護局とアメリカ化学会の連立により 1990 年”Pollution Prevention Act”の

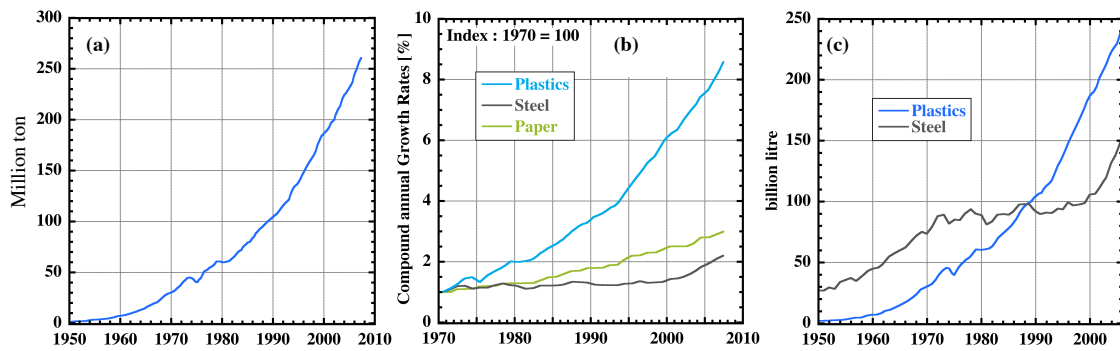


Fig. 1 World Plastics Production ⁽¹⁾ (a) World Plastics Production 1950 -2007 (b) World benchmarking Compound Annual Growth Rates Plastics, Steel and paper (c) passed steel production by volume ⁽¹⁾

成立を契機として「予防原則に基づいた科学技術の指導理念」に基づき立ち上げられた”Green Chemistry Institute”により推進されてきた。GSCは2000年に「持続可能な社会への科学技術の貢献」に基づいた欧州のサステイナブルケミストリーとのGSCネットワーク発足時に日本で誕生したものである⁽³⁾。1990年代半ばから始まったこれらの研究開発のターゲットとしてグリーン資源(再生可能資源)の活用があり、化石資源である石油由来の高分子材料から原料を植物由来とする循環型のバイオマス原料から生産されるバイオマスプラスチックの有効利用が求められている。今後のバイオマス製品の生産予測では、米国で2007年に公表された「米国のバイオマスエネルギー及びバイオベース製品ビジョン」では2004年のバイオベース製品生産量176ポンドを2010年には1.5倍、2020年には3倍程度に拡大してゆくことを目標と掲げている⁽⁴⁾。また、欧州バイオマスプラスチック協会らの委託もと行われた報告書には2003年の世界の新規のバイオマスプラスチックの生産量は10万トンであったが、2007年では36万トンと石油由来プラスチックの生産量と比較した場合1%にも満たないとはいえ市場は急成長しており、今後10年で3倍に拡大すると見込まれている⁽⁵⁾。

このような地球規模の背景のなかで、我が国の国家戦略としても持続可能な

社会を目指した活動が推進されており、2002年に閣議決定されたバイオマス・ニッポン総合戦略⁽⁶⁾の施行により、バイオマスを総合的に最大限利用した持続可能な社会の実現を国策としても強く押し進められている。また、2010年に閣議決定されたバイオマス活用推進基本計画⁽⁷⁾のバイオマス活用技術の研究開発の基本方針設定に基づき、第四期科学技術基本方針⁽⁸⁾ではバイオマスプラスチックの構造材料としての高度利用など、その汎用化が強く求められている。

これらのことから循環型材料であるバイオマスプラスチックについての技術開発は現在国策や世界規模で強く取り上げられており、将来の市場的な展望としても強く望まれている分野である。

バイオマスプラスチックは天然由来の製品として1980年代に欧州でポリ-3-ヒドロキシブチレート(P(3HB))がボトルとしての製品化がなされていたが、物性面での折り合いがつかず汎用的な展開はこれまでなされて来なかった。しかし、1990年代に廃プラスチックの廃棄影響の低減として生分解性プラスチックに注目が集まり、その後植物由来のバイオベースポリマーとして注目を浴び、それらの研究が盛んに行われることで、現在各種銘柄で製品化がなされている。主なものとしては、P(3HB)、ポリε-カプロラクトン(PCL)、ポリ-L-乳酸(PLLA)、ポリトリエチレンテレフタレート(PTT)などがあり(Fig. 2)、汎用性高分子に劣らぬ物性を示している^(9,10)(Table 1)。なかでもポリ乳酸(PLA)は米国のカーギル社が2001年に年産14万トンのプラントを立ち上げたことから、生産コストの低下につながり、これまで医療材料などの高価格での用途に限られていたものが汎用用途への道が開かれてきた⁽¹¹⁾。日本でも三井化学がLACEA(年産500t)、

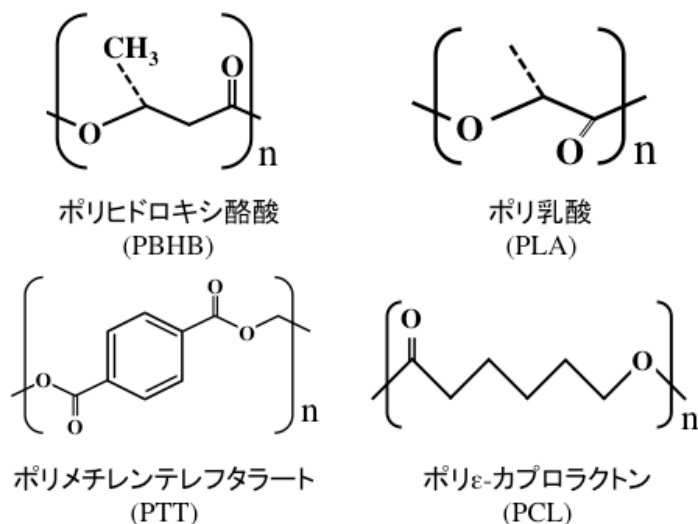


Fig. 2 Example of bio-based polymer ⁽⁹⁾

Table 1 Biomass plastic properties list ^(9,10)

	熱力学的物性		力学的性質			銘柄
	Tg [°C]	Tm [°C]	曲げ [MPa]	引張り [MPa]	衝撃性 [J/m]	
P(3HB)	4	180	2600	2320	12	バイオグリーン
PCL	-60	60	280	230	nb	セルグリーンPH
PLLA	58-60	170	3700	2800	29	レイシア(標準銘柄)
PTT		228	2400	2400		ソロナEP
HDPE	-120	130	900	1000	nb	
LDPE	-120	108	150	420	nb	
PP	5	164	1400	1100	20	
PET		260		2650	59	

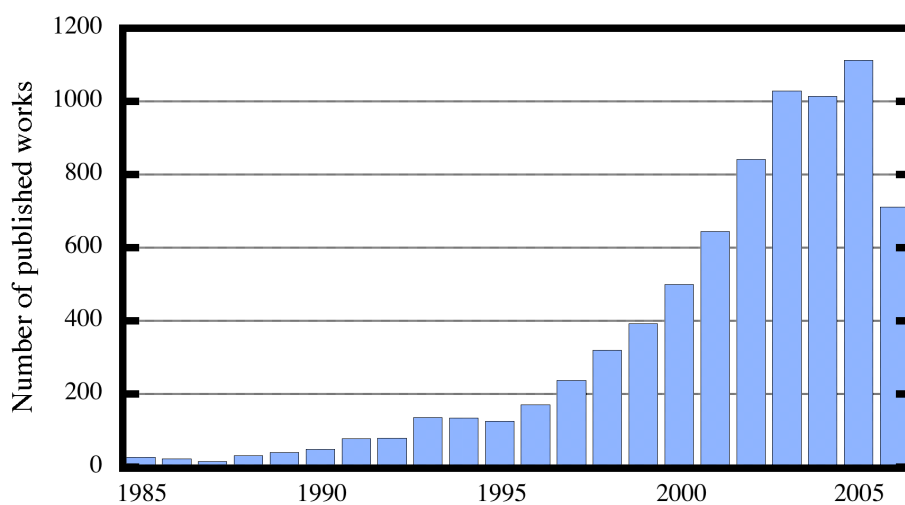


Fig. 3 Number of works published since 1985 based on Scholars Portal Search using key words “polylactide”, “poly(lactic acid)”, and “polylactic acid”⁽¹²⁾

トヨタ自動車が Eco Plastic U'z(年産 1,000t)を生産し，製品化を行っている。

このような理由から PLA はバイオベースポリマーのなかで現在最も実用的な研究が盛んに行われており，そのことは Fig. 3 の文献の報告件数の増加からも明らかである⁽¹²⁾。循環型材料としての PLA はモノマーとなる乳酸が植物由来のでんぷんを乳酸発酵することによって得られ，焼却時や微生物の分解によって発生した CO₂ は植物の光合成を経て循環した炭素サイクルを構築するカーボンニュートラルなプラスチック材料として注目されており，PLA の生産からリサイクルを経たケミカルサイクルについても示されている⁽⁹⁾(Fig. 4)。

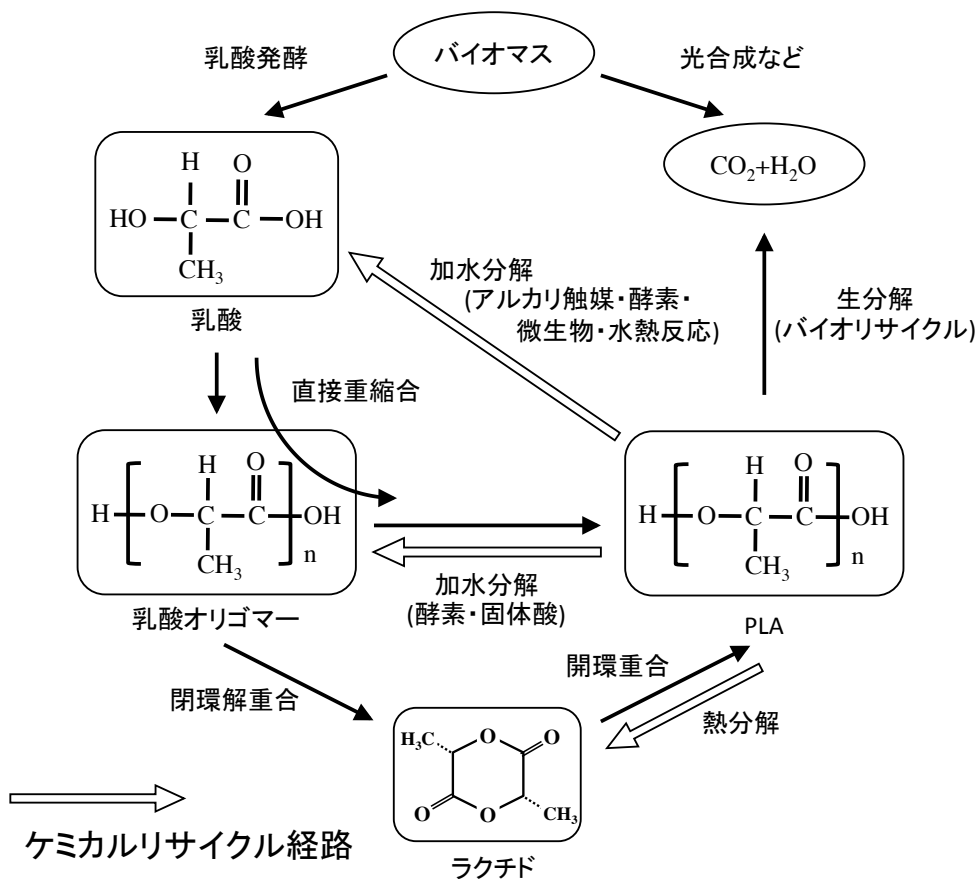


Fig. 4 Circulation cycle of poly(lactic acid) ⁽⁹⁾

また、原料として石油や石炭など化石資源を消費しない PLA は生産の際に消費するエネルギー消費量は石油由来高分子より低くなり (Fig. 5(a)), 生産に伴い発生する CO₂ の量も少量である (Fig. 5(b)) ことから環境付加の低いプラスチックともいわれている⁽¹³⁾. 近年では原料である乳酸の供給はトウモロコシなどの

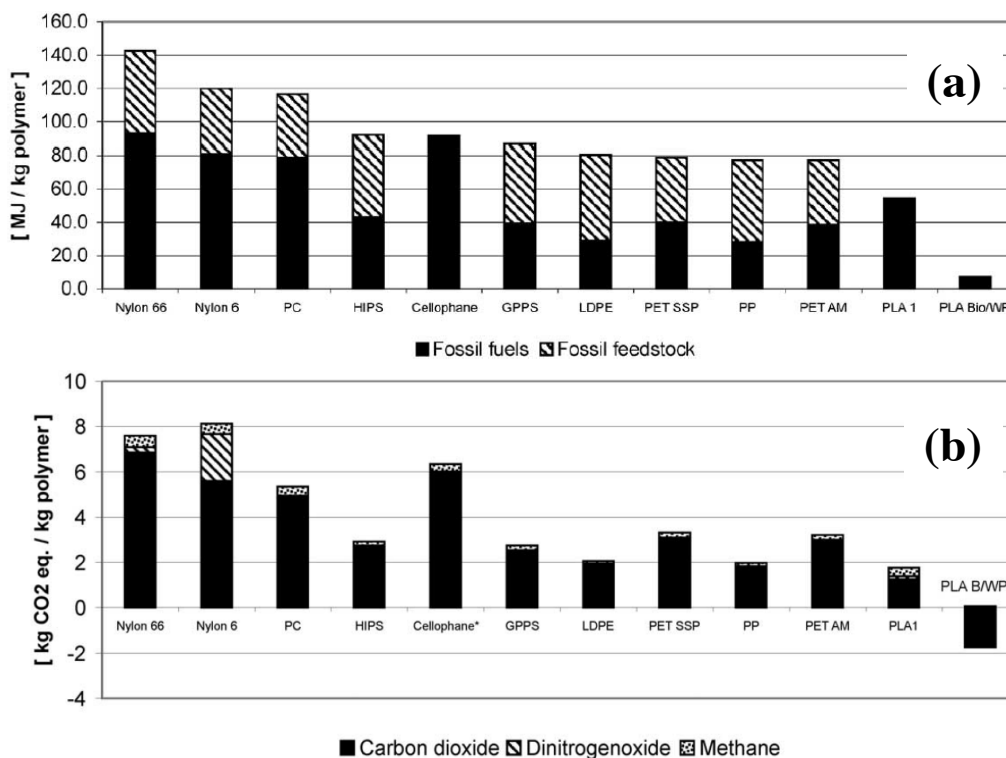


Fig. 5 (a) Fossil energy requirement for some petroleum based polymers and poly lactide. The cross-hashed part of the bars represent the fossil energy used as chemical feedstock (the fossil resource to build the polymer chain). The solid part of each bar represents the gross fossil energy use for the fuels and operations supplies used to drive the production processes. (b) Contributions to global climate change for some petrochemical polymers and the two poly lactide polymers.

食用バイオマスとの競合を避けるべく、非食のバイオマス資源であるセルロースや食品廃棄物から乳酸を得る製造技術についての開発も進められている。

材料としてのポリ乳酸の歴史は 1960 年代から 1990 年代にかけて、乳酸をモノマーとし、加水分解を起こすという特長から、主に縫合糸や支持材料として医療用の材料として研究が行われてきた⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。1990 年代に環境問題の気運が高まるなか PLA は生分解プラスチックとして注目を浴び、現在は容器、包装材や自動車、電子機器関係の構造材料として一部利用されている⁽¹²⁾。

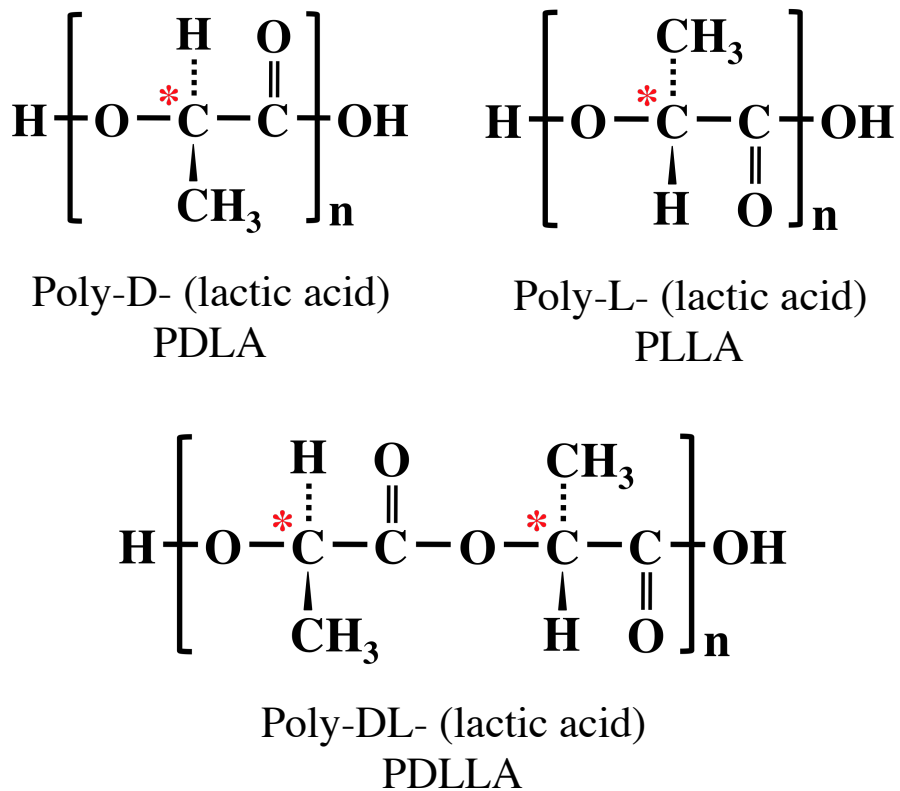


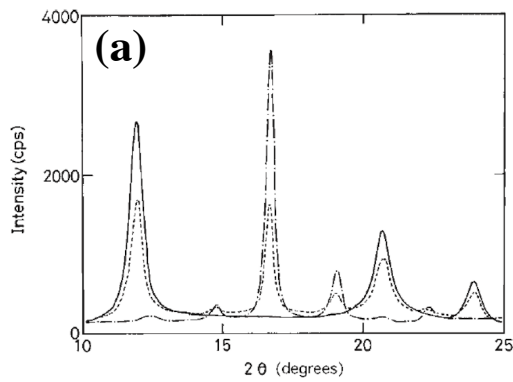
Fig. 6 Structural formula of PDLA, PLLA, PDLLA.

Table 2 Physical properties of PLLA, PDLLA, sc-PLA.⁽¹⁸⁾

	融点 [°C]	破断強度 [GPa]	破断伸度 [%]
PLLA or PDLA	170-190	0.12-2.3	12-26
sc-PLA	220-230	0.88	30

バイオマスプラスチックとして様々な用途が期待される PLA の構造式を Fig. 6 に示す. 一番の特長は繰り返し単位内にキラル炭素が存在するという点である. 主鎖に D または L 体の光学異性体が存在するため, PLA はその分子鎖に含まれる異性体の組み合わせにより, D 体の乳酸ユニットのみにより構成されたポリ-D-乳酸(PDLA), L 体の乳酸ユニットのみにより形成されたポリ-L-乳酸(PLLA), また D 乳酸と L 乳酸のユニットが主鎖内部に共存した共重合体となるポリ-DL-乳酸(PDLLA)などが存在する. 主鎖が同種の光学異性体のみにより構成された PDLA や PLLA は結晶性を示すのに対して, PDLLA は非晶性であることから, PLA が示す物性は構成される光学異性体やその組み合わせによって多岐にわたる. また後に紹介するステレオコンプレックスポリ乳酸(sc-PLA)は PDLA と PLLA の混合により, PLA のなかで最も高い耐熱性を示すことが知られている⁽¹⁷⁾. Table 2 に PDLLA, PDLA, PLLA, sc-PLA の各種物性を示す⁽¹⁸⁾. このように PLA は同種の高分子間でも繰り返し単位中に不斉炭素を持つため, 一次構造やその後の組み合わせにより様々な物性を発現することから, 持続可能なバイオマス資源を利用するという利点以上に構造の自由度, さらには物性の自由度という点においても魅力的な高分子である.

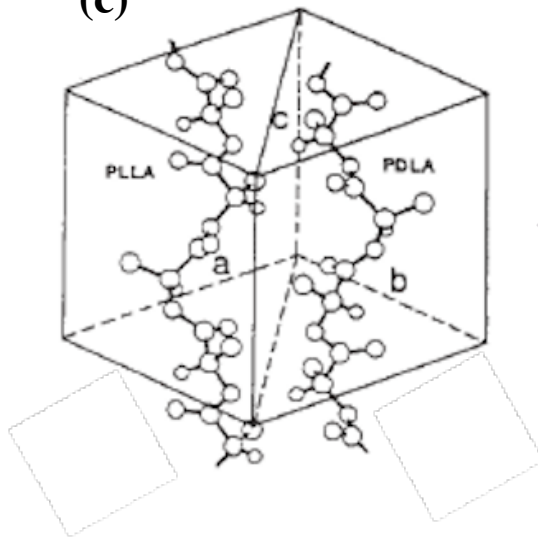
これまでのように製産性やその特長から汎用性の高分子材料の代替となる循環型材料としての需要が強く望まれるポリ乳酸であるが, その用途を増やし, 汎用的な高分子材料の代替として用いるために更なる耐熱性や力学強度の向上



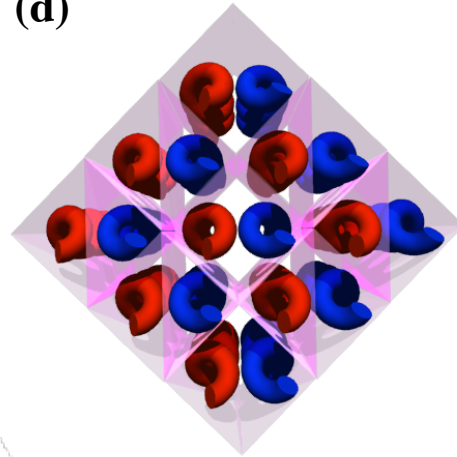
(b)

	Homo Crystal	sc Crystal
Crystal system	Pseudo-orthorhombic	Triclinic
Chain conformation	10_3	3_1
a (nm)	1.066	0.916
b (nm)	0.616	0.916
c (nm)	2.888	0.870

(c)



(d)



(e)

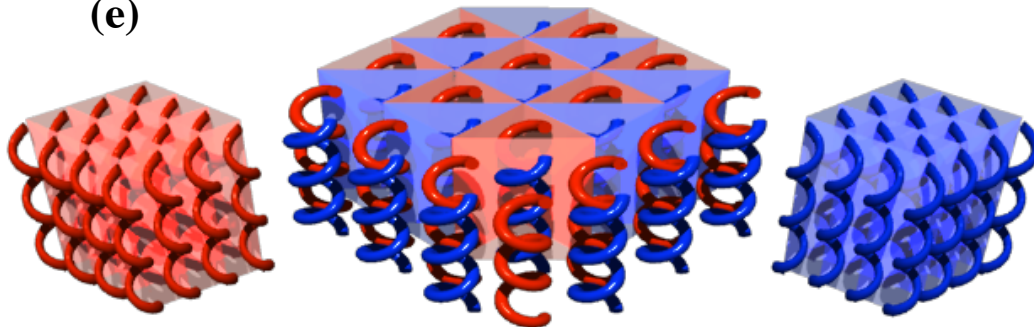


Fig. 7 (a) WAXD pattern of sc-PLA⁽¹⁷⁾, (b) Crystal Parameter sc-PLA⁽²¹⁾
 (c) Packing formation in sc-PLA⁽¹⁷⁾, (d) Crystal structure of sc-PLA,
 (e) Crystal structure of PDLA, PLLA, sc-PLA⁽²¹⁾

などが求められている。その改善手法として、ナノクレイなどの無機粒子などとのハイブリッドや充填材とのコンポジットによる物性の向上についての研究が近年盛んに行われている^(19,20)。なかでも PLA に特徴的な改質法として注目されているのが 1987 年に Ikada らによって報告されたポリ乳酸のステレオコンプレックス化という手法である⁽¹⁷⁾。これは、立体異性の関係にある結晶性の PDLA と PLLA を混合することで、PDLA や PLLA 結晶の X 線回折とは異なる回折パターンを示し、Fig. 7(a)の実線が PLLA : PDLA = 50 : 50、一点鎖線が PLLA : PDLA = 75 : 25、点線が PLLA : PDLA = 100 : 0 の割合で混合された WAXD パターンでありその配合により結晶の形成パターンが変化していることが知られている。また、それぞれの結晶構造は PDLA や PLLA が形成する 3_1 Helix の homo 結晶(homo 晶)と、PDLA と PLLA が Fig. 7 (c) (d)のように相互にパッキングし、 10_3 Helix のステレオコンプレックス結晶(sc 晶)を形成する⁽²¹⁾というものである。そのため、この融点は 230°C となり、PDLA や PLLA が形成する homo 結晶の融点となる 170°C よりも 60°C 以上の融点が向上する。また、力学強度についても引張り強度が PDLA や PLLA の単体に比べステレオコンプレックス化したものでは 2 倍以上向上することが報告されている⁽²²⁾。ステレオコンプレックスのその他の例としては、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)のシンジオタクチック体(s-PMMA)とイソタクチック体(i-PMMA)のコンプレックスが立体的な二重螺旋を形成するということが知られているが⁽²³⁾、ポリ乳酸のステレオコンプレックスでは PDLA と PLLA がそれぞれ対照的な螺旋構造をとり、パッキングをすることにより形成されていることが広角 X 線回折(WAXD)

測定により明らかになっている(Fig. 7)⁽²¹⁾. 物性の改質法としてのステレオコンプレックス化は立体異性体である PDLA と PLLA の混合によりなされたため、異種物質とのコンポジットや充填による改質技術の際に最も問題となるブレンド物と基材との相溶性の問題がないという利点がある. 近年 sc-PLA の応用的な研究は盛んに行われており, Kondo らはシリカ粒子に PDLA と PLLA を交互に積層させた粒子から sc-PLA のナノチューブの開発(Fig. 8(a))⁽²⁴⁾や, Fukushima らは sc-PLA の結晶化を効率的に形成させるべく PDLA と PLLA のブロックコポリマーを合成し, ステレオコンプレックスのラメラ結晶を効率よく形成させることで耐熱性の向上に成功している Fig.8(b))⁽²⁵⁾. このようにステレオコンプレックスの特長である立体的な構造形成が可能という点を生かし, 様々な材料設計が検討されている.

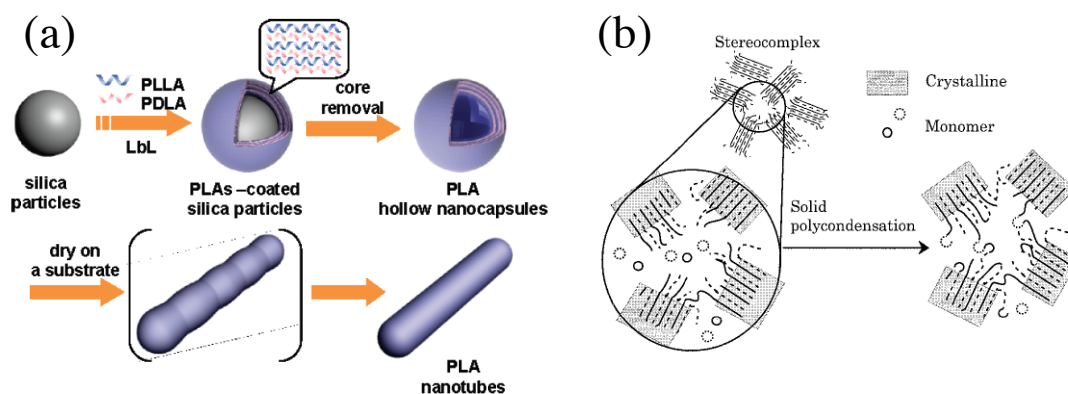


Fig. 8 Applied research example using the sc-PLA (a) sc-PLA nanotubes ⁽²⁴⁾
 (b) stereo block poly lactic acid.⁽²⁵⁾

sc-PLA を構造材料として用いるためには高分子材料の内部構造の理解が重要となる。一般に材料として高分子を扱う場合には合成された素材を材料へと加工する必要がある、その手法としては熔融物の押し出しや射出成形、また高分子溶液をキャストし溶媒を蒸発除去することで膜成形をさせるキャスト法など様々な手法がある。これらの手法により作製された高分子材料は熔融温度や冷却時間などその成形条件により、力学物性や光学物性などが異なる。このように高分子の物性を制御し、材料として扱うためにはその詳細を明らかにすることは非常に重要となる。高分子材料が成形加工の条件により異なる物性を示す要因はその複雑な内部構造に由来する。高分子は一つまたは複数の繰り返し単位が共有結合により一つの分子を形成し、1 万以上の分子量である巨大分子であり、それらが形成する構造は一般的に次の 3 種(Fig. 9)に分類される。分子鎖を

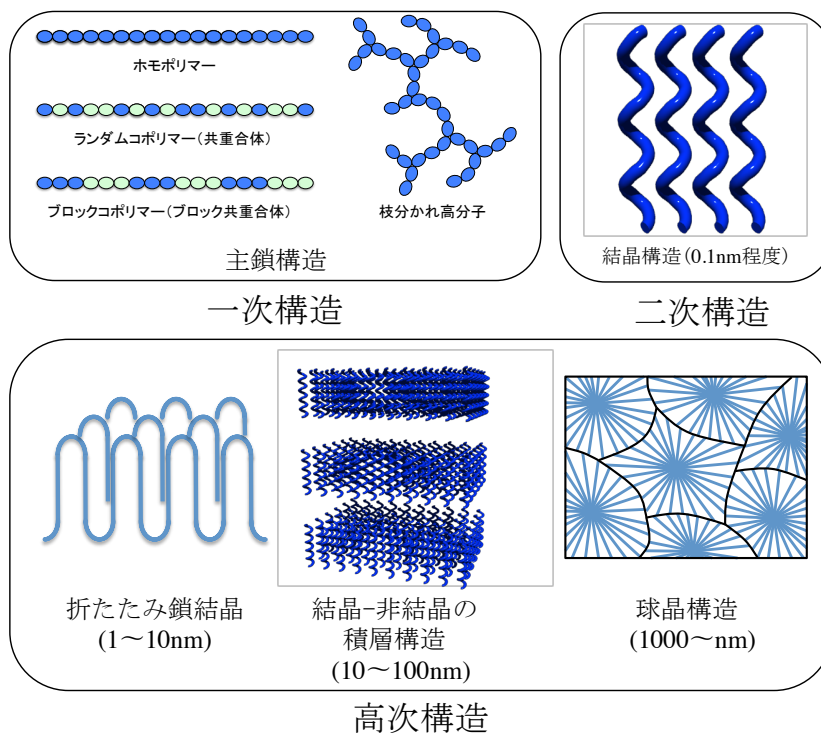


Fig. 9 Internal structure of the polymer material

構成するモノマーユニットの種類や配列形式による一次構造，それらの分子鎖が規則的な配列を形成する α -ヘリックスや β -シートなどの二次構造，さらに数十 nm オーダーのラメラ構造，数 μ m オーダーの球晶構造など高分子材料中の内部構造は実に多様な形態(モルフォロジー)を形成する．これらの複雑多岐にわたる構造が材料としての力学強度や透明性などに依存するため，高分子材料の物性を制御するためにはこのモルフォロジーの解析や形成機構の理解が極めて重要な課題となるが，球晶の形成機構など解明されていない点が未だに残されている．実際に結晶性高分子の構造形成を巧みに扱い，物性を向上させた例としてポリプロピレンの溶融結晶配向化⁽²⁶⁾が Okada らにより報告されており，引張り強度をこれまでの 7 倍の 230MPa にまで向上させ，比強度を鉄鋼の 2~5 倍にまで高めることに成功している．このように高分子を材料として扱う場合，内部構造を理解しその構造形成を理解することで，その内部構造の制御が可能となれば成形加工時における物性の制御が可能となり，用途の拡大や高分子材料自身の機能を余すことなく引き出すことが可能となる．現在 sc-PLA のモルフォロジーについての研究も盛んに行われており，その調製条件においてゲル状⁽²²⁾，球晶⁽²⁷⁾，粒子状⁽²⁸⁾など多くの形状を形成させることが報告されている．

前述のとおり，ポリマーフィルムの作製は高温で溶融させ成形する溶融成形と溶液に溶解させた後にキャストするキャスト法がある．後者の手法ではキャスト溶媒，溶液濃度，蒸発速度など様々な条件の選択により多彩なモルフォロジーを形成することができる．sc-PLA の場合 PDLA と PLLA のコンフォメー

ションは **sc-PLA** を形成する際に螺旋状をとり、溶液中では等しく広げられたランダムコイル鎖となることが固有粘度と分子量の関係式から知られている⁽²⁹⁾.

それに応じて **sc-PLA** フィルムをキャスト法で作製すると、**PDLA** と **PLLA** の混合溶液が長い時間をかけて溶液濃度が上昇するとともに **PDLA** 鎖と **PLLA** 鎖は凝集を起し、**PDLA** と **PLLA** のコンフォメーションが螺旋状となり **sc-PLA** を形成するという構造の変化は溶媒の影響を受けると予想される。そこで本研究は溶液中での高分子鎖の一本のコンフォメーションとそこから作製されたキャストフィルムのモルフォロジーの関係を明らかとすることであり、溶液中の高分子鎖の状態が固体状態のモルフォロジーにどのような影響をもたらすのかということについて明らかにするものである。

近年、多くの **sc-PLA** のモルフォロジー形成機構についての研究が行われている⁽³⁰⁻³³⁾。Tsuji らにより、**sc-PLA** の成形条件などは報告されており、**PDLA** と **PLLA** の分子量⁽³⁴⁾、配合比⁽³⁵⁾、混合時の溶液濃度の影響⁽³⁶⁾などが既に報告されており、溶媒の依存性についても行われている⁽³⁴⁾が、そのキャストフィルムとモルフォロジーの詳細については検討されていない。

溶液中のコンフォメーションが固体のモルフォロジーに及ぼす影響を明らかとすることで、ステレオコンプレックスの構造形成機構を応用した **sc-PLA** の高度利用に応用できると考えられる。また、**sc-PLA** を材料として用いるためには **PLA** フィルム内部に **sc** 晶を形成させる必要があり、**PDLA** と **PLLA** を混合が必須となる。**sc** 晶の形成は **PDLA** と **PLLA** の混ざりあい(混和状態)に依存することは容易に想像できる。そこで、この **PDLA** と **PLLA** の混合物となる **mix-PLA**

に着目し、そのフィルム中の PDLA と PLLA の混和状態を用いる溶媒の種類によって差異を与えることでこれらのモルフォロジーに及ぼす混和状態の影響を検討することを目的とする。

これまでの汎用的な高分子材料では、単一分子鎖の結晶化により形成される結晶モルフォロジーについては既に多くの知見が得られており、高分子材料の成形時に必須な情報として産業の根底を支えている。現在これまでの石油ベースの産業からバイオベース産業への推移が起きており、バイオベースポリエチレンや、バイオベースポリプロピレンなど新たなバイオをベースとした産業の変遷が起きている。そのなかで現在注目されている **sc-PLA** のモルフォロジーの形成機構について明らかにすることはこれまでの石油由来の汎用性高分子になり、二次的な高分子間の相互作用を応用したステレオコンプレックス化の基礎情報を与える。本研究により得られる知見は、ポリ乳酸のステレオコンプレックスという範囲の応用に留まらず、生物由来特有であるキラル選択性を応用した材料の展開になくてはならない重要な情報となり、すなわち今後の産業の主となるバイオマスを基礎とする産業の根幹を支えるものと考えられる。

1.2 本研究の目的

本研究は汎用的な化石資源由来の高分子材料の代替として、持続可能な植物由来の資源を用いて生産されるポリ乳酸の改質技術として注目される、ポリ乳酸のステレオコンプレックス化のモルフォロジー形成において溶液状態のコンフォメーションが固体状態のモルフォロジーに与える影響を明らかとし、その

モルフォロジー形成機構から物性の向上や新たな機能開拓を行うことで、循環型社会の礎となる重要な基礎データを与え今後の科学技術の発展に寄与することを最終的な目標と定める。第2章では用いた PDLA と PLLA の合成手法とそのキャラクタリゼーションについて、第3章ではキャスト法の初期段階となる溶液中における PLLA のコンフォメーション、及び PDLA と PLLA の混合溶液中におけるコンプレックス化について明らかとし、第4章では各溶媒種により作製された sc-PLA のキャストフィルムのモルフォロジーについて検討を行った。第5章では異なる配合比や分子鎖長の異なる系での sc-PLA のモルフォロジー形成とその物性について検討を行った。第6章では 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した。

なお、本論文は以下の論文を総説したものである。

- (1) 第2, 3, 4章 : Yuichiro Koide, Hiroki Ikake, Yoshio Muroga and Shigeru Shimizu, “Effect of the cast-solvent on the morphology of cast films formed with a mixture of stereoisomeric poly(lactic acids)”, *Polymer J.* **45**, 645-650 (2013).
- (1) (2) 第5章 : 2014年1月15日現在 *Polymer* に投稿中である。
- (3) 第6章 : Koide Y., Ikake H., Muroga Y., Shimizu S., “Relationship Between Transparency and Morphology of Poly-D-lactic acid and Poly-D-lactic acid Mixture Cast Films”, *Kobunshi Ronbunshu*, **71**, 47-51 (2014).

参考文献

- (1) Plastic Europe Market Research Group, Business Data and Charts 2007, (2008).
- (2) D. H. Meadows, J. Randers, D. L. Meadows (枝廣敦子訳), 成長の限界. 人類の選択, ダイヤモンド社(2005).
- (3) 最新グリーンケミストリー, 御園生誠・村橋俊一, 講談社 (2011)
第1章, グリーンサステイナブルケミストリーの背景と動向, pp. 17.
- (4) United States Department of Energy, The vision for Bioenergy and Biobased Products in the United States, (2006).
- (5) Li Shen, Juliane Haufe, Martin K. Patel, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. PRO-BIP 2009, (2010).
- (6) 農林水産省, バイオマス日本総合戦略 (2005).
- (7) 農林水産省, バイオマス活用推進基本計画 (2010).
- (8) 内閣府, 第四期科学技術基本方針 (2010).
- (9) 入門 生分解性プラスチック技術, 生分解性樹脂の物性一覧, 生分解性プラスチック研究会, オーム社, (2005).
- (10) DuPont, ソロナ®EP カタログ,
http://www2.dupont.com/DuPont_Home/ja_JP/assets/pdf/ProductsandServices/SoronaEP_catalog.pdf.
- (11) NEDO 海外レポート, No. 965, (2005).

- (12) Rafael A. Auras, Loong-Tak Lim, Susan E. M. Selke, Tsuji H.,
Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications (Wiley Series on Polymer Engineering and Technology),
Wiley, (2010).
- (13) Erwin T.H. Vinka, Karl R. Rabago, David A. Glassner,
Patrick R. Gruber, *Polym.Deg. Stab.*, **80**, 403-419 (2003).
- (14) R. K. Kulkarni, K. C. Pani, C. Neuman, F. Leonard,
Arch. Surg., **93**, 839-843 (1966).
- (15) Ikada Y., Lewin M., Preston J., Dekker Marcel, “*Bioabsorbable Fibers for Medical Use*”, in “*High Technology Fibers*” New York,
253-301 (1989).
- (16) Vert. M., Christel. P., Chabot. F., Leray J.,
Macromol. Biomater., 119-142 (1984).
- (17) Ikada Y., Jamshidi K., Tsuji H. & Hyon, S. H.
Macromolecules, **20**, 906-908 (1987).
- (18) Tsuji H., “Polylactide”, in “Polyesters III (Biopolymers, vol. 4)”,
Y. Doi, A. Steinbuchel, Eds., Wiley-VCH, Weinheim
(Germany), 129-177 (2002).
- (19) Suprakas S., Maiti P., Okamoto M., Yamada K., Ueda K.,
Macromolecules, **35(8)**, 3104-3110 (2002).

- (20) Nishida H., Fan Y., Mori T., Oyagi N., Shirai Y., Endo T.,
Ind. Eng. Chem. Res., **44(5)**, 1433-1437 (2005).
- (21) Okihara T., Tsuji M., Kawaguchi A., Katayama K., Tsuji H.,
Hyon. S. H., Ikada Y., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **30(1-2)**, 119-40 (1991).
- (22) Tsuji H., Ikada Y., *Polymer*, **40**, 6699-6708 (1999).
- (23) Elwin S., Ger C., *Macromolecules*, **22**, 3337-3341 (1989).
- (24) Kondo K., Kida T., Ogawa Y., Arikawa Y., Akashi. M.,
JACS. **132**, 8236-8237 (2010).
- (25) Fukushima K., Kimura Y., *Macromol. Symp.*, **224**, 133-143 (2005).
- (26) Okada K., Washiyama J., Watanabe K., Sasaki. S.,
Masunaga H., Hikosaka M., *Polym. J.*, **42(6)**, 464-473 (2010).
- (27) Tsuji H., Tezuka Y., *Biomacromolecules*, **5**, 1181-1186 (2004).
- (28) Tsuji H., Hyon S. H., Ikada Y., *Macromolecules*, **25**, 2940-2946 (1992).
- (29) Schindler A. & Harper D.
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **17**, 2593-2599 (1979).
- (30) Brizzolara D., Cantow H. J., Diederichs K., Keller E.,
Domb A. J., *Macromolecules*, **29**, 191-197 (1996).
- (31) Zhang J., Tashiro K., Tsuji H. Domb, A. J.,
Macromolecules, **40**, 1049-1054 (2007).
- (32) He Y., Xu Y., Wei J., Fan Z. & Li S., *Polymer*, **49**, 5670-5675 (2008).

- (33) Fujita M., Sawayanagi T., Abe H., Tanaka T., Iwata T., Ito K.,
Fujisawa T. & Maeda M., *Macromolecules*, **41**, 2852-2858 (2008).
- (34) Tsuji H., Hyon S. H., Ikada Y., *Macromolecules*, **24**, 5651-5656 (1991).
- (35) Tsuji H., Hyon S. H., Ikada Y., *Macromolecules*, **24**, 5657-5662 (1991).
- (36) Tsuji H., Hyon S. H., Ikada Y., *Macromolecules*, **25**, 2940-2946 (1992).

第 2 章 ポリ乳酸の合成とキャラクタリゼーション

2.1 試薬

以下の章に用いる試薬を列記する.

- ・ D-ラクチド：武蔵野化学社製，スコラット DL
- ・ L-ラクチド：武蔵野化学社製，スコラット AL
- ・ 塩化(II)錫：アルドリッチ社製
- ・ ジフェニルエーテル：アルドリッチ社製(純度：99.0%)
- ・ アセトニトリル (ACN)：特級試薬，関東化学社製 (純度：99.5%)
- ・ テトラヒドロフラン (THF)：特級試薬，関東化学社製 (純度：99.5%)
- ・ クロロホルム (CHL)：特級試薬，関東化学社製 (純度：99.0%)
- ・ 1,4-ジオキサン (DOX)：特級試薬，関東化学社製 (純度：99.5%)

2.2 ポリ乳酸の合成

一般的に PLA の合成経路は Fig. 1 のように示され，ポリ乳酸は乳酸をモノマーとし脱水重縮合や，乳酸の環状二量体であるジラクチドの開環重合によって得られる⁽¹⁾. 前者の反応は系内から水を除去させることにより進行する平衡反応であるが，前者の場合は脱水縮重合となり，重合反応が進行すると同時に水分子が生成してしまうため，数万オーダーの高分子量の PLA を得ることが困難とされる.

ポリ乳酸のステレオコンプレックスを作製するにあたり，ステレオコンプレックス(sc)化と分子量の依存性は Tsuji らにより報告されており⁽²⁾，分子量が約

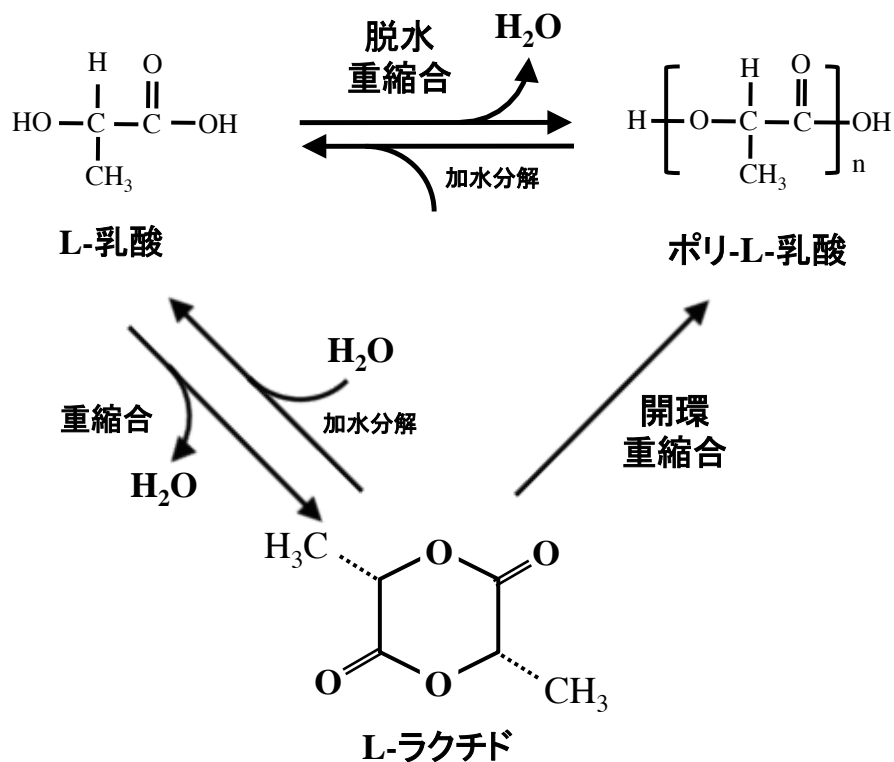


Fig. 1 Synthetic route of PLA.

5×10^5 以上では sc-PLA の形成に必要な PDLA と PLLA の分子鎖の接触が良好に行われないため、sc 晶の形成が抑制される。一方でフィルム中のモルフォロジーを研究の対象とすることからフィルムの形成に必要な分子量以上である必要があり、分子量が低い場合では、フィルム形成がなされず、分子量が 2 万以上でキャスト後にフィル形成が確認されるという事実より、双方を見積もった結果 2~5 万程度の分子量の PDLA と PLLA の合成を目指した。PLA の合成の出発物質をラクチドとした場合、重合の進行と共に水分子が生成しないため、本研究は D-ラクチドまたは L-ラクチドを出発物質とし、それぞれ PDLA と PLLA の合成を行った。

PDLA と PLLA の合成手順は Ajioka らの手法⁽³⁾に準じて以下のように行った。原料となる L-ラクチド(または D-ラクチド)は酢酸エチルを用いて再結晶を 3 度

行い精製した。真空乾燥させたラクチド 20g をジフェニルエーテル 0.2L に溶解させ触媒として塩化錫(II) 0.145g を溶液に加え、130°C、1.5mmHg の減圧下で 20 時間反応を行った。反応終了後、溶液が半量になるまで減圧蒸留を行い、PLA の低分子量成分を除去した。その後クロロホルムを 0.2L 加え、フィルタリングを行い、2L のメタノールに滴下することで溶解していた高分子を再沈殿により回収した。得られたポリマーは精製のため真空乾燥後、再度クロロホルムに溶解し、メタノールにより再沈殿を行った。その後アセトンに 1 晩浸漬させ、オリゴマーの PLA をアセトンに溶解させることで除去し、この工程を計二度行った。真空乾燥の後に最終的に得られたポリマーの収率は 70%であった。

2.3 ポリ乳酸のキャラクタリゼーション

2.3.1 核磁気共鳴測定

合成した PLA の同定を行うために核磁気共鳴(NMR)測定を行った。日本電子社製、JNM-ECX400 型フーリエ変換核磁気共鳴装置を用い、500 MHz (^1H), 125 MHz (^{13}C), 20°C で測定を行った。サンプルの調製は合成した PDLA 及び PLLA をそれぞれ 10mg (^1H -NMR), 20mg (^{13}C -NMR) サンプル瓶に測り、少量のベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行い水分などの不純物を除去させた。乾燥した試料に CDCl_3 1ml を加え、5mm ϕ の NMR チューブを用いた。

Fig. 2 (I)と(II)に合成した PDLA と PLLA の ^1H -NMR スペクトルを示す。1.6ppm に $-\text{CH}_3$ 基, 5.2ppm に $-\text{CH}$ 基に対応するシグナルが観測された⁽⁴⁾。Fig. 2 (III) と (IV) の ^{13}C -NMR スペクトルにおいても 18ppm にメチル炭素, 69ppm

にメチン炭素, 170ppm にカルボニル炭素のシグナル⁽⁴⁾ が観測されたことから, PLA の合成と精製がなされたことを確認した.

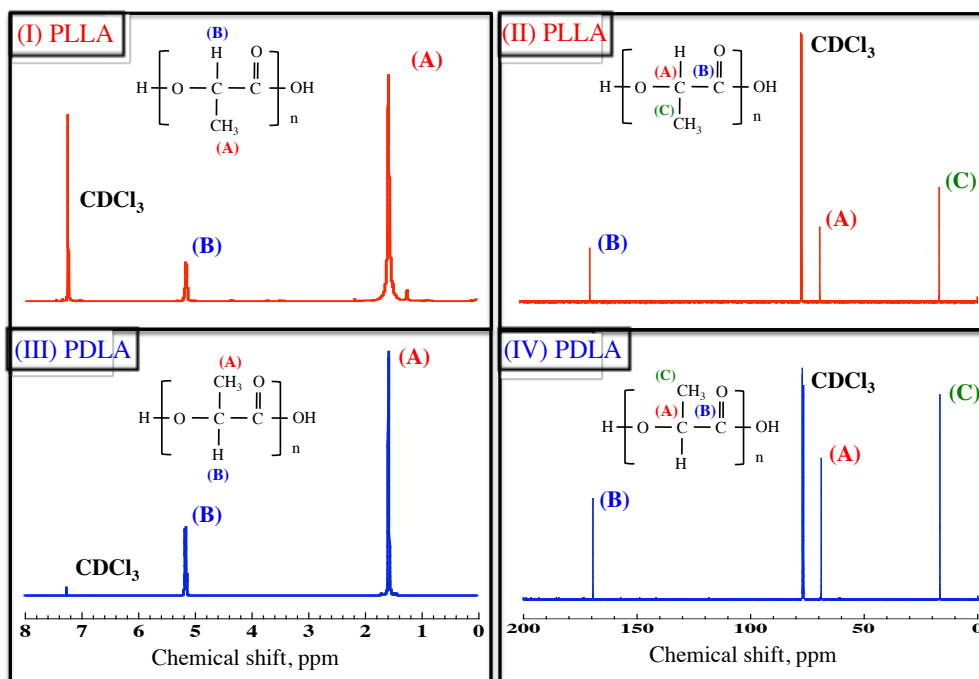


Fig.2 ¹H-NMR spectra of (I) PLLA and (II) PDLA, and ¹³C-NMR spectra of (III) PLLA and (IV) PDLA.

2.3.2 粘度平均分子量測定

PDLA と PLLA の分子量はウベローデ粘度計を用い, 粘度平均分子量(M_v)を求めた. 測定は溶媒としてクロロホルム, 30°Cの条件で Fig. 3 のように行い, 求めた極限粘度数 $[\eta]$ (ml/g)から, Mark-Houwink-Sakurada の式(1)を用いて M_v を算出した⁽⁵⁾.

$$[\eta] = 5.45 \times 10^{-2} M_v^{0.73} \quad (1)$$

その結果, PDLA と PLLA の M_v は, それぞれ 3.4×10^4 , 3.4×10^4 であった.

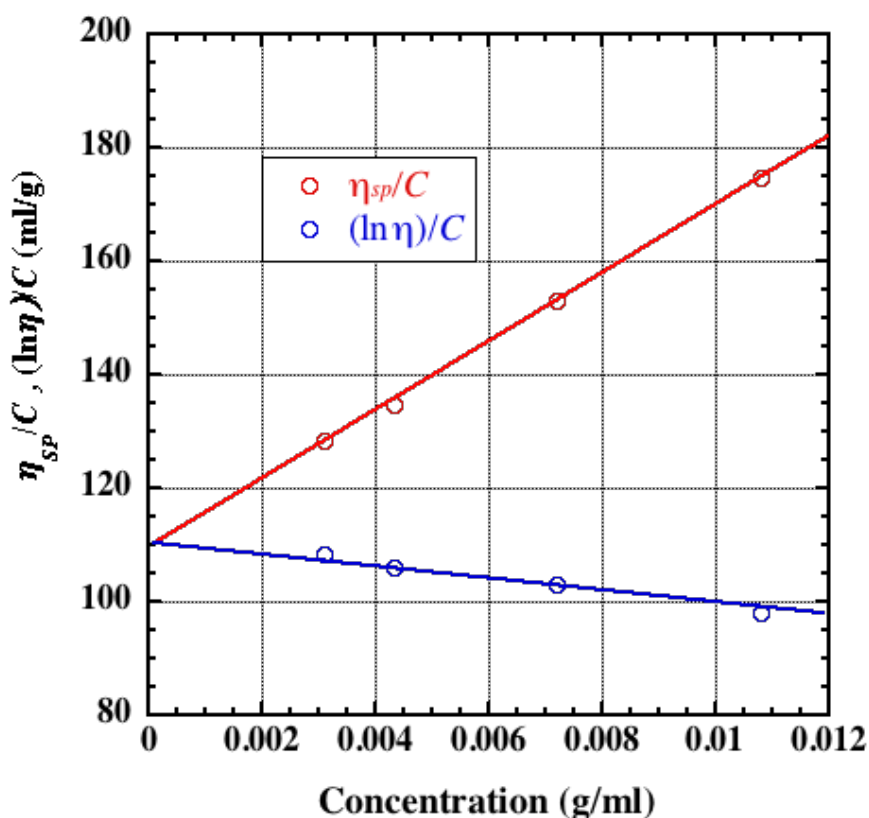


Fig. 3 Reduced viscosity and inherent viscosity dependent of concentration of PDLA .

2.3.3 合成ポリ乳酸の光学純度測定

ステレオコンプレックス化は PDLA 鎖と PLLA 鎖の立体的に相補的な主鎖のパッキングにより形成される⁽⁶⁾。そのため、構成する PDLA や PLLA の光学純度はコンプレックス化には非常に重要な因子となる。PLA は重合時の高温下で高分子鎖内または高分子間のエステル交換反応⁽⁷⁾、エステル - ヘミアセタール互変異性⁽⁸⁾、末端基からのバックバイティング反応⁽⁹⁾などによりラセミ化を起し、光学純度の低下を引き起こすとされている。PDLA と PLLA の旋光度は日本分光社製、旋光計 P-2300 を用い、光源をナトリウムランプ($\lambda = 589\text{nm}$)、測定温度 25°C 、1.0%の溶液にて、光路長 10cm にて測定を行った。その後、得られ

た旋光度 $[\alpha]$ から，比旋光度を以下の式(2)

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \times c} \quad (2)$$

により算出し，D 体が 100%のときの比旋光度 ($[\alpha]_{100}=-156^{\circ}$)⁽¹⁰⁾との比から光学純度を算出した．このとき， $[\alpha]_{\lambda}^t$ が比旋光度(deg·m²/g)， α が旋光度(deg)， l が光路長(dm)， c が溶液濃度(g/dl)である．その結果 PDLA と PLLA それぞれの $\alpha = +151.71^{\circ}$ ， -150.31° であり，光学純度は PDLA 中の D-ラクチドが 98.3%，L-ラクチドが 98.0%であり，合成された PLA の光学純度は共に高い値であることが明らかとなった．

以上のことから本実験で用いる PDLA と PLLA はステレオコンプレックスを形成しつつフィルムとなる条件を満たした試料の作製ということを確認したため，今後はこのサンプルを用いて以降の実験を行う．

参考文献

- (1) Erwin T. H.V., Karl R. R., David A. G., Patrick R. G.,
Polym. Degrad. Stab., **80**, 403-419 (2003).
- (2) Tsuji H., and Ikada Y., *Polymer*, **40**, 6699- 6708 (1999).
- (3) Ajioka M., Enomoto K., Suzuki K., Yamaguchi A.,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **68**, 2125-2131 (1995).
- (4) J. L. Espartero, I. Rashkov, S. M. Li, N. Manolova, M. Vert
Macromolecules, **29**, 3535-3539 (1996).
- (5) Schindler, A., Harper, D., *J. Polym. Sc.Poly. Chem. Ed.* **17**,
2593-2599 (1979).
- (6) Okihara T., Tsuji M., Kawaguchi A., Katayama K.,
Tsuji H., Hyon S. H., Ikada Y., *J. Macromol. Sci. Phy.*, **30**, 119-140 (1991).
- (7) Uung I. M., Chan W. L., Miyamoto M., Kimura Y.,
J Polym. Sci. A: Polym. Chem., **38**, 1673-1679 (2000).
- (8) Tsukegi T., Motoyama T., Shirai Y., Nishida H., Endo T.,
Polym. Degrad. Stab., **92**, 552-559 (2007).
- (9) Fana Y., Nishida H., Shirai Y., Endoa T.,
Polym. Degrad. Stab., **80**, 503-511 (2003).
- (10) Tonelli, E. A. & Flory, *P. J. Macromolecules*, **3**, 225-227 (1969).

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

溶液中での高分子コンプレックス形成はこれまでに、その会合に寄与する二次結合力の種類から、カチオン性のポリカルボン酸とアニオン性高分子によるイオンコンプレックス⁽¹⁾や、水素結合性の s-PMMA と i-PMMA ステレオコンプレックス⁽²⁾などが知られており、それらの溶液中でのステレオコンプレックス化の配合比や分子鎖長の影響についてはすでに確立されている^(3,4)、同様に sc-PLA の溶液中での形成についても報告されている^(5,6)。また、一方で sc-PLA の固体構造のモルフォロジーについては溶融状態からのモルフォロジー形成などについては検討⁽⁷⁾がされているが、体系的な研究はこれまでになされていなかった。本研究は溶液中での高分子鎖の一本のコンフォメーションとそこから作製されたキャストフィルムのモルフォロジーの関係を明らかにすることであり、溶液中での高分子鎖の状態が固体状態のモルフォロジーにどのような影響をもたらすのかということについて明らかにするものである。このような検討を行うにあたり、本章では各溶媒中での PDLA や PLLA 分子鎖のコンフォメーションや混合後の凝集について明らかにすることを目的とする。

3.1 溶媒の選定

前述したようにステレオコンプレックスの形成とそれに影響を及ぼす諸要因の研究は i-PMMA と s-PMMA の系について先行研究がなされており、ステレオコンプレックス形成は溶媒種、温度、混合比、濃度など多くの因子があると

され、そのなかでも特に溶媒種は顕著な依存性を示し、Spevacek らにより PMMA のステレオコンプレックスの成形能によって分類した例がある⁽³⁾。その報告によれば①強コンプレックス溶媒群、②弱コンプレックス溶媒群、③非コンプレックス溶媒群がある。そこで本研究ではこの PMMA についてなされたこのような溶媒種によるコンプレックス形成の依存性が PLA についても成立すると予想される。そこで PDLA や PLLA に溶解性を持ち、溶液中で異なるコンフォメーションを形成させることや、Hansen の溶解度パラメーター(HSP)の値を参考に、PLLA の HSP が 21.73⁽⁹⁾であったことから、それに近い値を示すクロロホルム(CHL)、アセトニトリル(ACN)とテトラヒドロフラン(THF)などの溶媒⁽⁸⁾で溶解性試験を行った。Table 1 には、PLLA を溶解する三種の溶媒の HSP 値と極限粘度数 $[\eta]$ を示す。

Table 1 Solubility parameters HSP of various solvents and limiting viscosity numbers $[\eta]$ of PLLA.⁽⁸⁾

	HSP(MPa) ^{1/2} at 25°C	$[\eta]$ (ml/g) at 25°C ($M_v = 4.2 \times 10^3$)
PLLA	21.73	—
Acetonitril (ACN)	24.4	5.1
Chloroform (CHL)	18.9	24
Tetrahydrofuran (THF)	19.5	5.3
1,4-Dioxane (DOX)	20.5	

$[\eta] = 24$ (ml/g)という高い値を示したクロロホルム(CHL)は PLLA の良溶媒なのに対して、アセトニトリル(ACN)やテトラヒドロフラン(THF)は約 5 (ml/g)とそれよりも低い値を示したことから、CHL よりも溶解性は低いということが予想される。そこで本研究では溶媒中での高分子鎖のコンフォメーションや溶解

度パラメーターから ACN, THF, 及び CHL をキャスト溶媒とし溶液中でのコンプレックス化やフィルムとなったときのモルフォロジーへの溶媒依存性について検討を行った。1,4-ジオキサン(DOX)は6章必要な mix-PLA のキャストフィルムの作成に用いた。

3.2 濁度と小角 X 線散乱法による mix-PLA の凝集速度の評価

溶液中での PDLA 鎖と PLLA 鎖の会合を評価するにあたり, その初期濃度 (C) は溶液中での高分子鎖同士が接触し始める濃度, Cross-over 濃度 (C^*) よりも低い濃度である必要がある。即ち, $C < C^*$ 。 C^* の定義は 2 通りあり, それらは(1)(2)から臨界濃度の値(g/L)を算出する。このとき両末端間距離 R , ガウス鎖の両末端間距離 R_0 , 回転半径 R_g , 短距離相互作用因子 A , 拡がり因子 α , 極限粘度数 $[\eta]$, 普遍定数 $\Phi = 2.55 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$, アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ とする。

下付の Θ は, Θ 状態を表す。

$$\frac{M / N_A}{(4\pi/3)R_g^3} < C^* \quad (1)$$

$$\frac{M / N_A}{R_g^3} < C^* \quad (2)$$

そこで, C^* の範囲は以下のようなになる。

$$\frac{M/N_A}{(4\pi/3)R_g^3} < C^* < \frac{M/N_A}{R_g^3} \quad (3)$$

短距離相互作用因子 A の定義 (a : セグメント長, N : セグメント数) :

$$MA^2 = Na^2 = \langle R^2 \rangle_0 \equiv R_0^2, \quad \therefore A^2 = \frac{R_0^2}{M} \quad \therefore A = \frac{R_0}{M^{1/2}}$$

さらに Θ 状態の回転半径 ($R_{g,0}$) は

$$R_{g,0} \equiv R_{g,\Theta} = \left(\frac{1}{6} MA^2 \right)^{1/2}$$

$$\text{拡がり因子 } \alpha \text{ の定義: } \alpha \equiv \frac{\langle R^2 \rangle^{1/2}}{\langle R^2 \rangle_0^{1/2}} = \frac{R}{R_0} = \frac{R_g}{R_{g,\Theta}} \equiv \frac{[\eta]^{1/3}}{[\eta]_{\Theta}^{1/3}}$$

極限粘度数 $[\eta]$:

$$[\eta] = [\eta]_{\Theta} \alpha^3 = K_{\Theta} M^{1/2} \alpha^3 = \Phi A^3 M^{1/2} \alpha^3, \\ \therefore [\eta]_{\Theta} = K_{\Theta} M^{1/2} = \Phi A^3 M^{1/2}, \quad \therefore K_{\Theta} = \Phi A^3,$$

$$R_g^3 = R_{g,\Theta}^3 \alpha^3 = \left(\frac{MA^2}{6} \right)^{3/2} \alpha^3 = \frac{1}{6^{3/2}} M^{3/2} A^3 \alpha^3$$

$$[\eta] = \Phi A^3 M^{1/2} \alpha^3 = \Phi A^3 M^{1/2} \frac{6^{3/2} R_g^3}{M^{3/2} A^3} = 6^{3/2} \Phi M^{-1} R_g^3$$

$$\therefore R_g^3 = \frac{[\eta] M}{6^{3/2} \Phi}$$

これらの値から(1)と(2)式による値は以下のように示される。

$$\therefore C^* = \frac{\frac{M}{N_A}}{\frac{4\pi}{3} R_g^3} = \frac{\frac{M}{N_A}}{\frac{4\pi}{3} \frac{[\eta] M}{6^{3/2} \Phi}} = \frac{3 \times 6^{3/2} \Phi}{4\pi N_A [\eta]} = \frac{9\sqrt{6}\Phi}{2\pi N_A [\eta]} = \frac{1.49}{[\eta]}$$

$$\therefore C^* = \frac{\frac{M}{N_A}}{\frac{M}{R_g^3}} = \frac{\frac{M}{N_A}}{\frac{[\eta] M}{6^{3/2} \Phi}} = \frac{6^{3/2} \Phi}{N_A [\eta]} = \frac{6\sqrt{6}\Phi}{N_A [\eta]} = \frac{6.23}{[\eta]}$$

$$\therefore \frac{1.49}{[\eta]} < C^* < \frac{6.23}{[\eta]} \quad (4)$$

第 2 章で合成した PDLA ($M_v = 3.4 \times 10^4$, 光学純度 = 98.3%) と PLLA ($M_v = 3.4$

$\times 10^4$, 光学純度 = 98.0%) 両者の $[\eta]$ の値は, いずれも 111 (ml/g) であったため,

Cross-over 濃度は 1.3×10^{-2} (g/ml) $< C^* < 5.6 \times 10^{-2}$ (g/ml) 即ち, 1.3 wt/v% $< C^*$

< 5.6 wt/v%となる。そこで溶液の初期濃度は溶液中の PLA 鎖が孤立鎖として扱える 1 wt/v%にて mix-PLA が溶解した状態での SAXS や曇点測定、またフィルム⁽⁹⁾の作製を行った。

ポリ乳酸のコンプレックスは PDLA と PLLA の分子鎖の会合により nm オーダーと μm オーダーについての会合を各々 SAXS と濁度測定から調べた。形成されるため、各溶媒中における会合の経時変化について検討を行った。PDLA と PLLA の 1 wt/v%溶液を等量混合し、混合開始から 1 時間ごとに小角 X 線散乱(SAXS)測定を行った。SAXS 測定は茨城県つくば市の高エネルギー加速器研究機構の放射光科学研究施設 BL-10C の酵素回折計により行った。波数ベクトル q は、 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$ として定義され、 λ は X 線の波長(0.1488nm)、 2θ は散乱角である。装置の構成や解析方法の例などの詳細は文献^(10,11)を参照されたい。データ処理については BL-10 では点光源なためスリット補正は行わず、一次ビームのゆらぎはイオンチャンバーの強度を用いて補正した。試料の透過率の補正はポリエチレンの標準物質であるルポレンとの強度比から算出し、小角分解能はリゾチームの回転半径から求めた。ここでは、ACN と THF 溶液の測定のみで CHL 溶液は取り扱わなかったが、これは CHL の X 線の透過率が低いと十分 PL A とのコントラストが得られないという理由からである。ACN 中で mix-PLA 溶液の SAXS プロファイル(Fig. 1(a))は 2 時間後 $q = 0.3\text{nm}^{-1}$ 付近にハンプが観測され、徐々にその強度が上昇していることがわかる。一方、THF 中(Fig. 1(b))では 4 時間後も変化はない。また、ACN 溶液中の PLLA のみ(Fig. 1(c))ではハンプは観測されなかった。これらのことからこのハンプは溶液中お

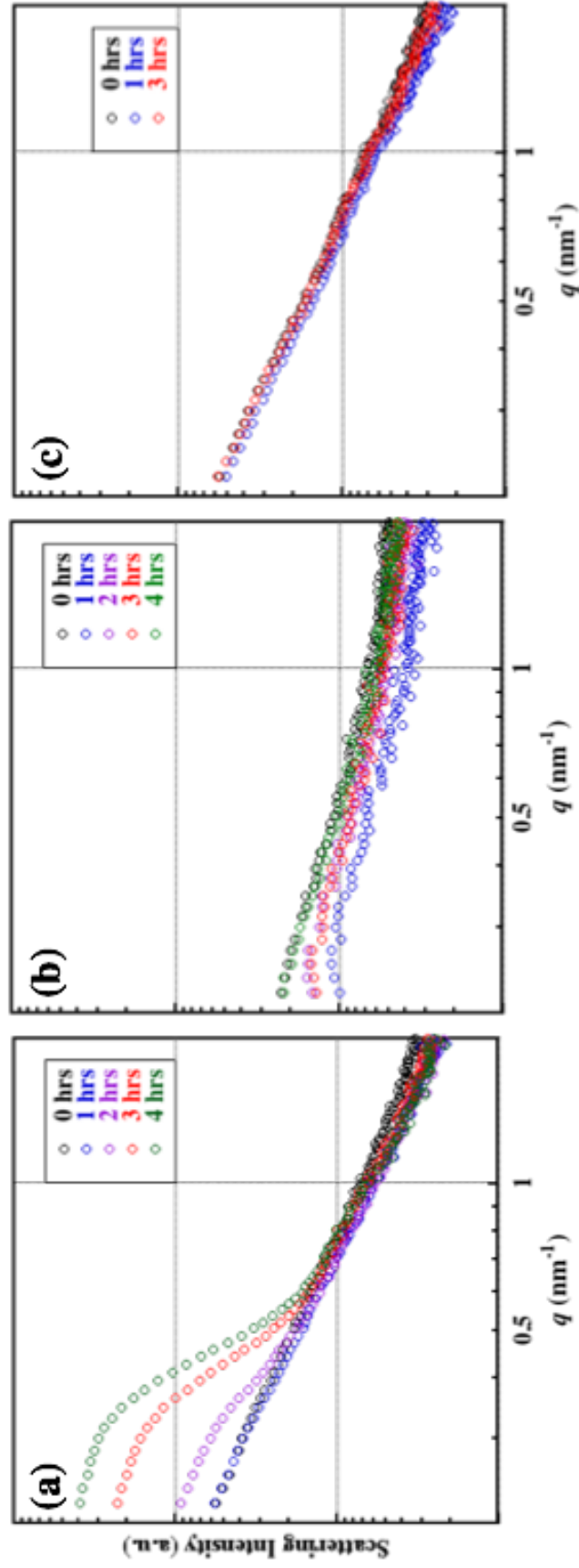


Fig. 1 Time dependence of SAXS profiles for (a) mix-PLA in THF and (b) mix-PLA in ACN and (c) PLLA in ACN.

ける周期的な構造体の形成を反映するものであり、 PLLA の ACN 溶液中ではこのハンプは観測されなかったことから、このハンプは PDLA 鎖と PLLA 鎖のコンプレックス化により形成された会合体に由来すると考えられる。

さらに、散乱ピークが sc 晶のラメラ由来と仮定するとピーク位置となる q 値である q^* から構造の長周期、 d を、式(5)から見積もることができる。

$$d = \frac{2\pi}{q^*} \quad (5)$$

式(5)より、ACN 中で形成されたラメラの長周期は約 21nm の周期性をもつ構造を形成しており、経過時間と共に散乱ピークの位置はほとんど変化しないのに対してその強度が上昇していることから、溶液中で形成されたラメラは約 21nm の d を保ちつつ、その数が増加しており、その形成までの時間は溶媒の種類により異なるということが明らかとなった。

SAXS 測定により nm オーダーでの PDLA と PLLA の分子鎖同士の会合速度が溶媒種により異なるということが明らかとなったため、ここではさらに大きな μm オーダーの会合について検討を行った。He-Ne レーザー($\lambda = 632.8\text{nm}$)を用い、SAXS 測定と同様に PDLA と PLLA の混合溶液 ($C_p: 1 \text{ wt/v}\%$)をガラス管に等量加えて混合し、封管した後、 50°C の水槽中にて混合開始から 1 時間ごとに He-Ne レーザーの透過光強度を混合直後の溶液の透過光強度を基準として、混合溶液の濁度測定を行った。その結果を Fig. 2 に示した。ACN 溶液と THF 溶液は 3 時間、THF 溶液では 30 時間後に透過光強度の減少が起きたが、CHL 溶液は 3 日目後もその透明性に変化はなかった。この結果は μm オーダーの凝集形成を反映するものであり、溶液中での sc-PLA の形成を示唆するもので

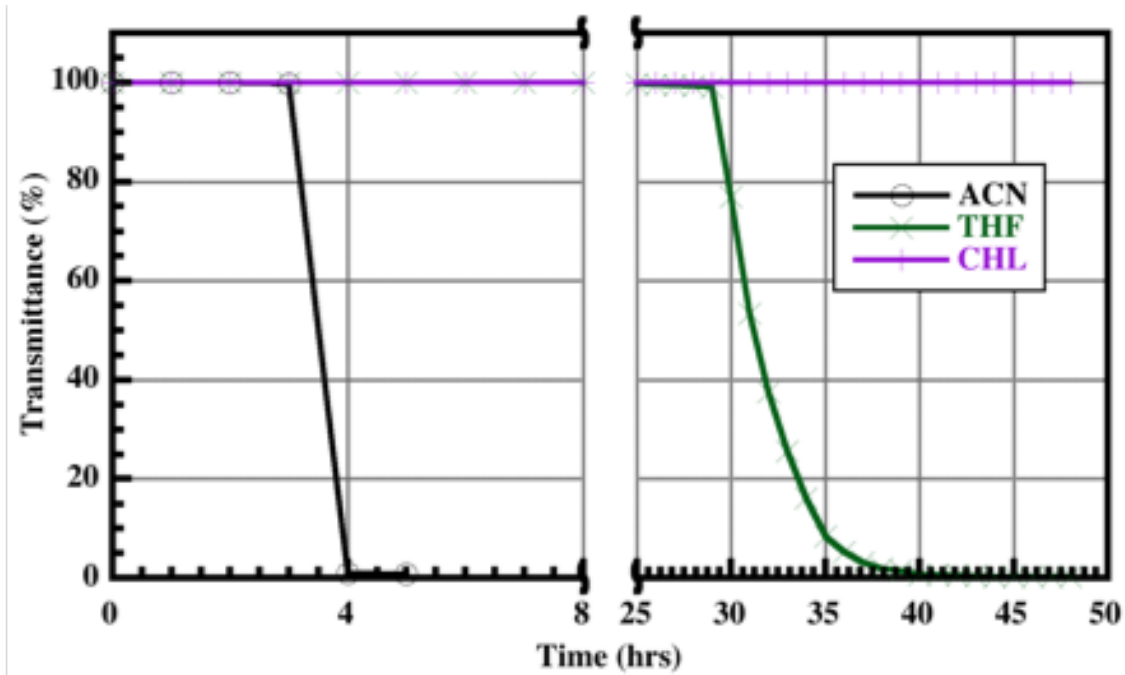


Fig. 2 Time dependence of the transmittance of visible light through solutions of mix-PLA dissolved in ACN and in THF.

ある。He-Ne レーザーの透過光の低下は、その波長に干渉するサイズの構造物がレーザー光を乱反射させるために起きる。一般的に光の波長と干渉する構造体のサイズの関係は、その大きさが波長の $1/3$ の以上で乱反射による透過率の低下を与えることが知られており、波長が 632.8nm である He-Ne レーザーでは μm オーダーの構造体が溶液中に形成されると、レーザー光が乱反射を起こし透過率の低下として曇点を与える。SAXS により溶液中で形成された会合が混合後 4 時間で約 21nm を示していたことから、ここで観測しているマイクロメートルオーダーの構造体は SAXS で観測した構造体同士が二次凝集を起こしたものだと考えられる。ACN 溶液中では PDLA と PLLA の分子鎖の会合を示唆する SAXS によるピークの上昇が 2 時間後から、またその会合体の二次凝集を反映する曇点を示すまでの時間が混合後 3 時間であったことから、PDLA 鎖と

PLLA 鎖が会合した後急速に二次凝集が起きることが示された。THF 溶液中では約 30 時間後に透過率の低下が示されたため、溶媒の種類によって会合体の形成までの時間が異なることが示された。一方、CHL で透過率の低下が観測されないということ μm オーダーの構造体は混合後 3 日間形成されないということが示唆された。これらのことから、ACN 中では混合後 2 時間で PDLA と PLLA の会合が観測された後の 1 時間後には μm オーダーの構造体が形成され、nm オーダーの会合が形成された後、急速にサイズが成長するということが明らかとなった。このような溶媒種の違いにより会合速度は ACN 溶液中の会合形成は THF 溶液や CHL 溶液中よりも早いことがわかる。

mix-PLA 溶液の白濁化の正体を明らかにするために、溶液から自然に沈降した沈殿物を回収した後、真空乾燥させ、それらの WAXD と DSC 測定を行った。

広角 X 線回折(WAXD)測定には、日本大学理工学部分析センター設置の PANalytical 製 X'Pert PRO MPD を使用した。印加電圧及び電流はそれぞれ 45 kV 及び 40 mA とした。スキャンスピードを $1.5^\circ/\text{min}$ 、走査範囲を $3\sim 60^\circ$ 、室温で測定した。Fig. 3(I) はそれぞれの溶液から得られた沈殿物の WAXD パターンであり、(a) mix-PLA(ACN)、(b) mix-PLA(THF)を示す。どちらも sc 晶に由来する $12, 21, 24.5^\circ$ に回折ピーク⁽¹²⁾が観測された。さらに示差走査熱量計(DSC)による測定についても行った。示差走査熱量測定(DSC)にはセイコーインスツル製 DSC-6100 を用い、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で $25\sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定した。Fig. 3(II)の DSC 曲線ではそれぞれ約 220°C 付近に sc 晶の融解に由来するとされる吸熱ピーク⁽¹²⁾が観測され、PDLA や PLLA が単独で形成する homo 結晶の

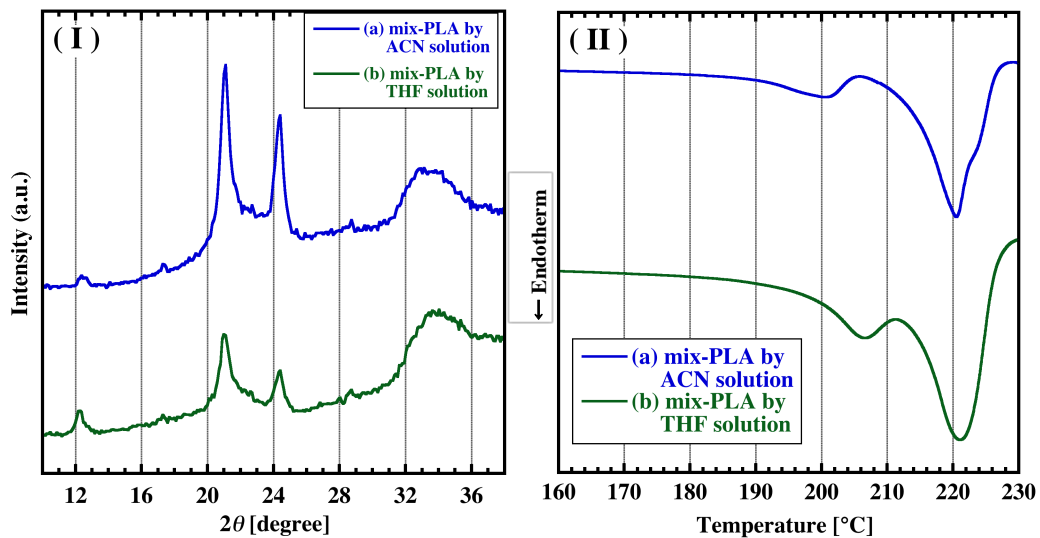


Fig. 3 (I) WAXD patterns (I) and DSC curves (II) of mix-PLA recovered from (a) ACN and (b) THF solution.

融解に由来する 170°Cの吸熱ピークが確認されない事からもこの白色の沈殿物は sc 晶であるということが明らかである. このことから ACN や THF 溶液中で起きた白濁化は PDLA と PLLA の凝集に由来するステレオコンプレックス化によるもので, homo の結晶化によるものではないことが明らかとなった. また, CHL については PDLA と PLLA の混和から 3 年後, ステレオコンプレックス化に伴う白濁化が観測されたとの報告がある⁽¹³⁾.

以上のことから, PDLA と PLLA の混合溶液の中での会合体形成の経過時間測定では ACN 溶液が THF 溶液よりも早く, CHL では 3 日後も凝集を確認できなかった. SAXS 測定からこの曇点の要因が PDLA と PLLA が分子レベルで会合をすることが要因であり, その形成こそが溶液中でのステレオコンプレックス化によるものであると白色の沈殿物の WAXD や DSC 測定から示唆された. これらのデータは ACN や THF 溶液でキャストしたときには希薄な溶液中でステレオコンプレックスの形成がなされるのに対して CHL 中では極めて形成さ

れにくいということを示唆する。この由来は溶媒の $[\eta]$ の値により説明され、その値が高いということは溶媒分子と溶解している高分子鎖との親和性が強い良溶媒であり、一方その値が低い場合は貧溶媒ということを示している。また、ACN, CHL, THF の HSP の値と会合体の形成には相関はない。すなわち、以上のことから mix-PLA 溶液中における会合体の形成は、HSP の値ではなく $[\eta]$ の値を反映する PDLA と PLLA の高分子鎖と溶媒分子との相互作用の違いに影響をもたらされると示唆された。

以上の結果から総合的に判断するに mix-PLA 溶液中での会合に伴う構造形成の要因は次のように予想される。すなわち、Froly-Huggins 理論に使われた手法にならい、sc-PLA の構造形成が溶液中での PDLA と PLLA 分子鎖間の相互作用エネルギーである $E1$ 、PLLA 分子鎖と溶媒分子間の相互作用である $E2$ 、PDLA 分子鎖と溶媒分子間の相互作用である $E3$ 、形成された sc 結晶格子中の PDLA と PLLA 分子鎖間の相互作用エネルギー $E4$ のバランスによって成り立つということである。ここで、 $E2 = E3$ となり $E4$ は溶媒の種類とは無関係であると仮定するのは妥当である。その結果としてモルフォロジーに与える溶媒効果は $E1$ と $E2$ のバランスによりもたらされるということが理解される。 $E1$ と $E2$ の大小関係から sc-PLA の形成は Category-I と Category-II に分類される。Category-I は $E1 > E2$ の関係にあり全濃度領域でコンプレックス化に伴う会合が起る。PDLA と PLLA 鎖間の凝集は希薄状態で始まり、もとのコンフォメーションが螺旋状になるのとほぼ同時に凝集が起るため、sc 化のもととなる分子鎖のパッキングに歪みが生じてしまい、さらにそれ自体が主鎖の運動を束縛す

る障害となり規則的な sc 晶の形成を妨げている。また、この速度は希薄溶液中のコンフォメーションに強く影響されることも特徴的である。対照的に Category-II は $E1 < E2$ の関係にあり、sc 晶は徐々に形成される。それにより ACN や THF 中では急速な凝集により形成される。CHL 中では乱れの少ない規則的なモルフォロジーを形成することが予想される。

3.3 本章の結言

PDLA と PLLA の混合溶液はその溶媒と高分子鎖との相互作用と、高分子鎖と溶媒分子との相互作用によってモルフォロジーに与える溶媒効果は、 $E1$ と $E2$ のバランスによりもたらされ、 $E1$ と $E2$ の大小関係から sc-PLA の形成は Category-I と Category-II に分類される。Category-I は $E1 > E2$ の関係で、ACN と THF 溶媒のキャストの場合であり、希薄溶液下でコンプレックス化が急速に起る。対照的に Category-II は $E1 < E2$ の関係で、CHL 溶液のキャストの場合でありコンプレックス化が緩慢に起ることが示唆された。

参考文献

- (1) Akashi M., Kita Y., Inaki Y., Takemoto K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*, **17**(2), 301-12 (1979).
- (2) Elwin S., Ger C., *Macromolecules*, **22**, 3337-3341 (1989).
- (3) 高分子集合体の形成と性質, 高分子学会編, 共立出版, 第一章, 13-57 (1993).
- (4) 高分子集合体 (高分子錯体-機能と応用 (5)), 土田英俊,
学会出版センター, 第一章, 1-15 (1983).
- (5) Tsuji H., Hyon S.H., Ikada Y., *Macromolecules*, **25**, 2940-2946 (1992).
- (6) Brizzolara D., Cantow H. J., Diederichs K., Keller E. &
Domb A. J. *Macromolecules*, **29**, 191-197 (1996).
- (7) Ling C., Eamor M. W., *Macromol. Chem. Phys.*, **212**,
125-133 (2011).
- (8) Agrawal A., Saran A. D., Rath S. S., Khanna A.,
Polymer, **45**, 8603-8612 (2004).
- (9) Koide Y., Ikake H., Muroga Y., Shimizu S., *Polymer J.*
45, 645-650 (2013).
- (10) Ueki T., Hiragi Y., Izumi Y., Tagawa H., Kataoka M.,
Muroga Y., Matsushita T., Amemiya Y., *Photon Factory
Activity Report*, **V170-V171**, (1982-1983).
- (11) Muroga Y., Muraki T., Noda I., Tagawa H., Holtzer A.,
Holtzer M. E. *J. Amer. Chem. Soc.* **117**, 5622-5626 (1995).

(12) Ikada Y., Jamshidi K., Tsuji H., Hyon S. -H.

Macromolecules, **20**, 906-908 (1987).

(13) Tsuji. H., Suong H. H., Ikada Y.,

Macromolecules, **24**, 5651-5656 (1991).

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

mix-PLA フィルムを作製するにあたり、ポリ乳酸のステレオコンプレックス化は PDLA と PLLA が同等の分子量である場合、その混合比が 1:1 のときに最もコンプレックス結晶を形成する⁽¹⁾ことから、始めに理想的な条件である 1:1 の混合比のモルフォロジー形成について検討を行った。

本研究で主に取り扱う高分子の構造は Fig. 1 に示す。ラメラ結晶を形成する結晶性高分子の内部構造は、結晶部とバルクのアモルファスで構成されており、 D のサイズを持つ結晶部(結晶子)の内部はラメラの結晶部とタイチェーンなどのランダムコイルにより形成されておりその周期的な構造により形成されている。その周期の長さが長周期(d)であり、そのうちの結晶部の厚みをラメラ晶(L)と呼ぶ、以上のような内部構造について mix-PLA フィルムのモルフォロジーが溶媒にどのように影響されるかについて検討を行う。

4.1 鎖長比が等しい場合

4.1.1 フィルムの作製

mix-PLA フィルムの作製は、2章で合成した PDLA($M_v = 3.4 \times 10^4$, 光学純度 = 98.3%)と PLLA($M_v = 3.4 \times 10^4$, 光学純度 = 98.0%)を用い、PDLA と PLLA の混合フィルム(mix-PLA)のキャスト時の濃度は溶液中での測定と同様に希薄溶液状態である 1wt/v%に調製する。CHL と THF 溶媒の場合は 20°Cで、ACN の場合は 40°Cで PLA を溶解させた。PDLA の 1%溶液と PLLA の 1%溶液を等量混合して、2 時間攪拌後シャーレに展開し、20°Cで静置した。得られた

mix-PLA フィルムは, PDLA や PLLA の homo 晶の融点(170°C)⁽²⁾よりも高く, sc-PLA の sc 晶の融点(210-230°C)⁽²⁾よりも低い温度である 180°C で 2 時間熱処理を行った. キャスト溶媒として ACN, CHL, 及び THF を用いて作製したフィルムをそれぞれ mix-PLA(ACN), mix-PLA(CHL), 及び mix-PLA(THF) と称する.

また, 比較のために PLLA も ACN, CHL, 及び THF 溶媒を用いてフィルムを作製し, PLLA のガラス転移温度以上で homo 晶の融点以下の温度である 160°C で 2 時間熱処理を行い, それぞれのキャストフィルムを PLLA(ACN), PLLA(CHL), 及び PLLA(THF) と称する.

第 3 章で 1wt/v% の PDLA と PLLA の等量混合溶液は ACN や THF 中では 3 または 30 時間でコンプレックス化を起こすのに対し, CHL 中ではそれらのタイムスケールではコンプレックス化を起こさないことが明らかとなっている. この熱処理の有効性を調べるために mix-PLA(ACN), mix-PLA(THF), mix-PLA(CHL) のフィルムについて 5°C/min で DSC 測定を行い, 熱処理前後での DSC 曲線を比較した. この DSC 曲線を Fig. 1 に示し, 210~235°C の吸熱ピークは sc 晶の融解に由来するもので, 185~205°C に観測される吸熱ピークは擬似的な sc 晶” quasi-sc-PLA (q-sc-PLA)” の融解に伴う吸熱ピークであり詳細は後に記す. mix-PLA フィルム中の結晶の重量分率(W^{cr})は式(1)により算出した.

$$W^{cr}(\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^\circ} \times 100 \quad (1)$$

ここで, ΔH は DSC 曲線の吸熱ピークの面積により求められた融解エンタルピーで, ΔH_m° は 100% 結晶の融解エンタルピーであり, sc 晶の ΔH_m° 155mJ/mg⁽³⁾

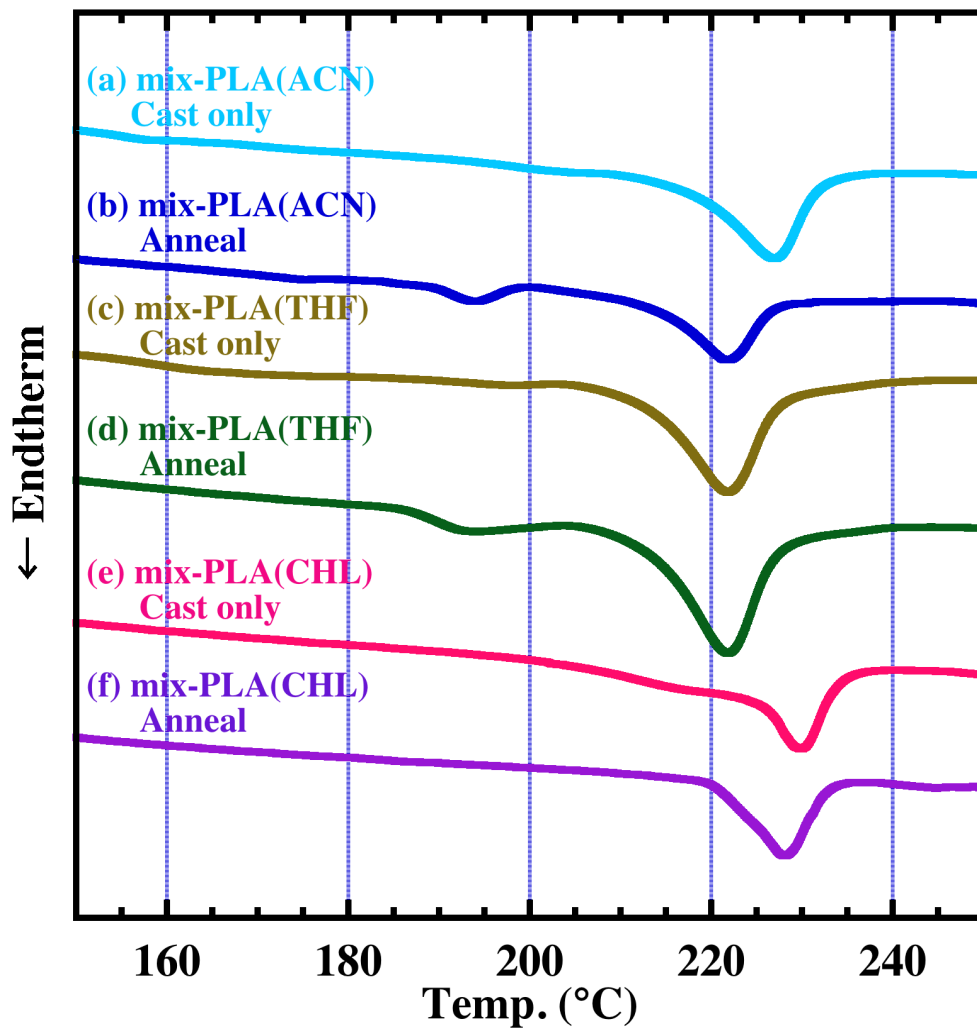


Fig.1 Annealing effect on the DSC curves of mix-PLA films prepared with different cast-solvents.

を用い、q-sc 晶についても同様の値を用いた。sc 晶との q-sc 晶の各重量分率 ($W_{cr}(sc)$)と($W_{cr}(q-sc)$)の合計値は mix-PLA(ACN), mix-PLA(THF), 及び mix-PLA(CHL)について、熱処理前がそれぞれ 40.6, 41.4, 39.8%であったものが、熱処理後では、それぞれ 45.5, 43.2, 62.7%と上昇した。また、mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)は熱処理することにより q-sc-PLA の吸熱ピークが観測されるようになった。

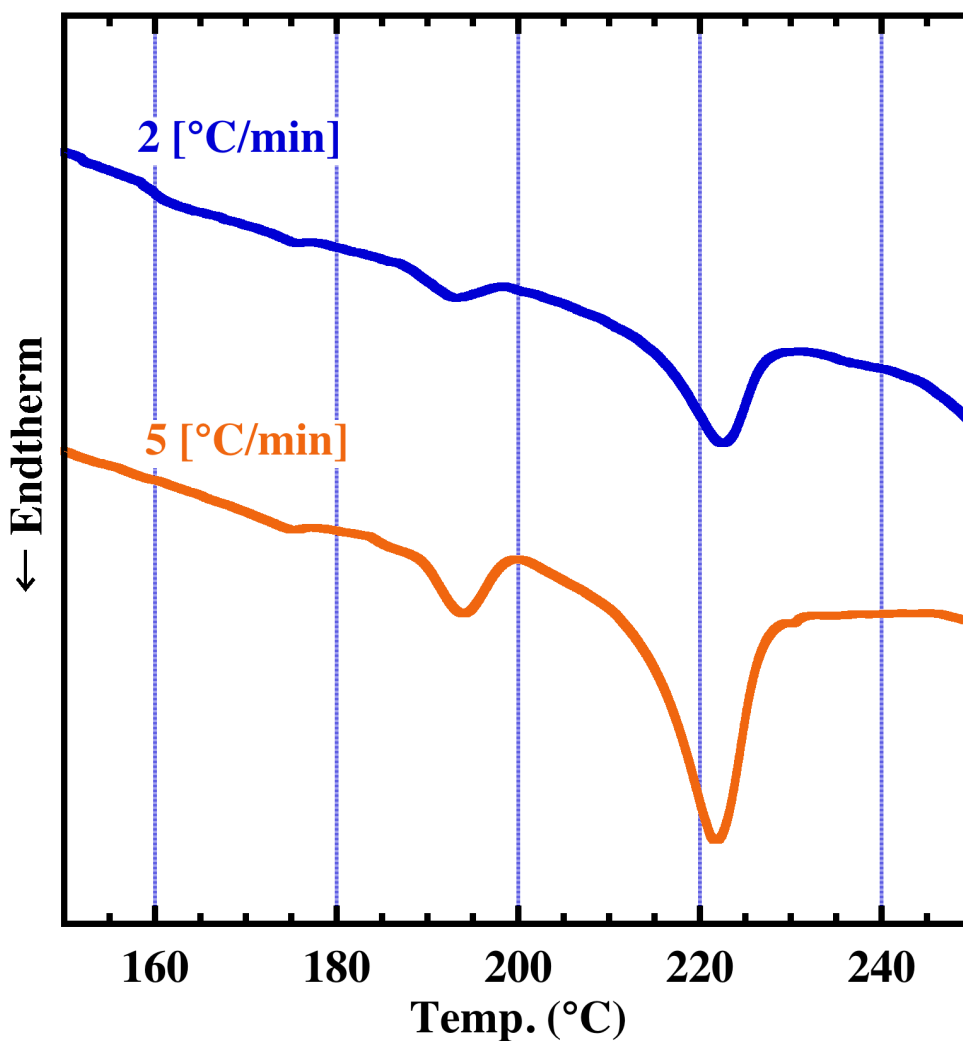


Fig. 2 DSC curves of mix-PLA(ACN) cast films at different heating rate.

しかし、一度 mix-PLA フィルムはこの熱処理を受けると、そのモルフォロジーは安定となり、DSC 測定の間を受ける更なる熱処理に対して鈍感となるように思われる。即ち、mix-PLA(ACN)の DSC 曲線において、 $W^{cr}(sc) + W^{cr}(q-sc)$ の和は、5°C/min の場合に比べて 2°C/min の場合の方は 4%しか増加しない。

一方、ポリマーがより高い温度で熱処理されると、そのモルフォロジーは部分的に破壊される。例えば、PDLA が 20%wt の重量分率である mix-PLA(ACN) フィルムを 200°C で 2 時間熱処理し、徐冷したものの $W^{cr}(sc) + W^{cr}(q-sc)$ の和

は 180°C で熱処理された場合よりも 150% も増加する。また、200°C で 2 時間熱処理を行った後に液体窒素(-196°C) で急冷されると、その和は 158% だけ増加する。熱処理後に急冷したフィルム中には homo 晶の融解ピークは観測されないが、液体窒素を用いて急冷させたものではこのピークは現れる。以上の結果、200°C の熱処理では高温のため sc-PLA の元の構造を維持できないということが示される。

本研究では DSC で熱処理を行った mix-PLA フィルム中の結晶の重量分率を算出しているが、装置の原理上昇温時に追加の熱処理効果があることは否定できない。そこで mix-PLA フィルムの昇温速度依存性から測定時におけるマクロ構造の変化の度合いについて検討を行った。一例として Fig. 2 に

mix-PLA(ACN) フィルムを昇温速度 2 及び 5 °C/min で測定を行った DSC 曲線の結果を示す。 $W^{cr}(sc)$ と $W^{cr}(q-sc)$ の合計値を昇温速度ごとに算出した結果、5°C/min では 48.8% であり、それよりも長時間熱処理プロセスにさらされる 2°C/min で測定したところ、 $W^{cr}(sc)$ と $W^{cr}(q-sc)$ の合計値は 50.8% となり約 4% しか上昇しなかった。

次に、さらに高い温度で熱処理を行い、モルフォロジーを変化場合について PDLA と PLLA の 1:4 の混合比で作製した mix-PLA(ACN) フィルムを 200°C で 2 時間熱処理を行い、 $W^{cr}(sc)$ 、 $W^{cr}(homo)$ 、 $W^{cr}(q-sc)$ の合計値から検討を行った。その結果 180°C で 2 時間熱処理したもよりも結晶の割合が 150% 増加し、200°C では溶媒の影響を受けたモルフォロジーが消失してしまうことが示唆される。これらのことから 200°C での熱処理はマクロ構造を破壊してしまう。即ち、溶

媒の影響を受けたモルフォロジーは濃度効果によって乱されているが、180°Cで2時間熱処理を行うことでその影響を安全に取り除ける。そのため、sc 晶の完結を目的に養生を行い、かつこのモルフォロジーを破壊しない温度ということで全ての mix-PLA フィルムは 180°Cで2時間熱処理を行った。

4.1.2 モルフォロジー解析

Fig. 3 に熱処理後の (a) mix-PLA(CHL), (b) mix-PLA(ACN), (c) mix-PLA(THF)の写真を示す。mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)が不透明で、mix-PLA(CHL)は透明ということは一目瞭然であり、さらに mix-PLA(THF)が脆く砕けていることがわかる。なお、熱処理の前後でその外観に変化は見られなかった⁽⁴⁾。このように外観が異なるということは内部のモルフォロジーも異なるということが予想される。

それぞれのキャストフィルムに含まれる結晶系を明らかにするために WAXD 測定を行った。Fig. 4 に mix-PLA フィルムの回折パターンを示した。(a) mix-PLA(CHL), (b) mix-PLA(ACN), (c) mix-PLA(THF), 及び(d) PLLA(CHL)である。mix-PLA フィルムに観測される回折ピークは sc-PLA 結晶の(110), (300)/(030), (220)面に由来する 12, 21, 24°であり⁽⁵⁾ PLLA 結晶に由来する 17, 19°の鋭い回折ピークは観測されなかった。

結晶のサイズ D と回折ピークの半値幅(β)の関係は示すシェラーの式(2)で与えられ、

$$D = K \cdot \frac{\lambda}{(\beta \cdot \cos \theta)} \quad (2)$$



Fig. 3 Appearance of (a) mix-PLA(CHL), (b) mix-PLA(ACN) and (c) mix-PLA(THF) cast films prepared with different cast-solvents.

ここで K はシェラー定数, λ は X 線の波長, β は結晶の大きさによる回折線の広がり, θ は回折角である. K が定数で, 同様の装置で測定を行ったため λ の値は同じものとするれば, mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)フィルムに含まれる sc 晶由来の 21° の回折ピークの半値幅が mix-PLA(CHL)よりも広く, D が小さいことは mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)フィルム中には mix-PLA(CHL)よりも乱れた sc 晶が形成されていることが予想される. さらにこのピーク幅の溶媒依存性は $30\text{-}35^\circ$ の範囲に観測されるピークの変化に相関がみられたことから mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)は mix-PLA(CHL)中の sc 晶よりも乱れていることが示唆される.

丸林らは PLLA のアモルファスフィルムを $-25\sim 25^\circ\text{C}$ で溶媒蒸気に曝らす, または浸漬させることで溶媒分子とのコンプレックス結晶を形成することを報告している⁽⁶⁾. 一方, 本研究で用いた mix-PLA 作製方法, すなわち PDLA と PLLA を等量混合した希薄溶液をキャストし 20°C で静置し, 得られたフィルムは 180°C で 2 時間熱処理する, という実験条件とは大きく異なっているため, PDLA や PLLA と溶媒とのコンプレックスの形成は殆ど無視できる程度である. 従って, Fig. 4 の裾幅や $30\text{-}35^\circ$ の範囲ピークの変化が溶媒とのコンプレックスの挙動とは考えられない.

mix-PLA フィルムの熱分析を DSC 測定により行い, その融解挙動や熱量から mix-PLA フィルムの内部構造の評価を行った. Fig. 5 に mix-PLA(ACN), mix-PLA(THF), mix-PLA(CHL), 及び PLLA(CHL)の DSC 曲線を示す. 溶媒の種類に関わらず全ての mix-PLA フィルムに sc 晶の融解に由来するとされる

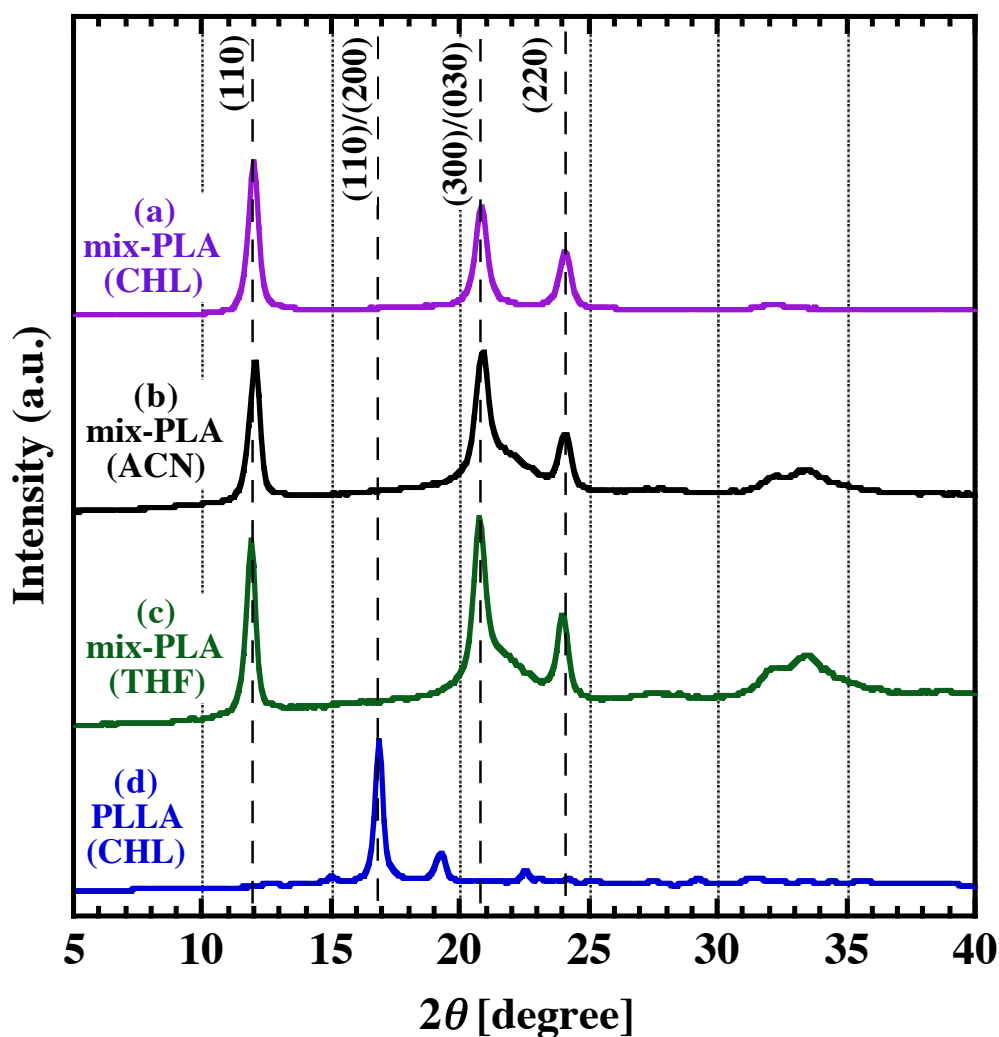


Fig. 4 WAXD patterns of (a) mix-PLA(CHL), (b) mix-PLA(ACN), (c) mix-PLA(THF) and (d) PLLA(CHL) cast films prepared with different cast-solvents.

吸熱挙動が 210-230°C⁽²⁾に観測され、homo 結晶の融解に由来する 155-175°Cの範囲には PDLA や PLLA 結晶の吸熱ピークは観測されなかった。しかし、その融解曲線のパターンは用いる溶媒種によって異なり、mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)の吸熱ピークのピーク位置(T_m)は 220°C、mix-PLA(CHL)の T_m は 230°Cと 10°Cほど高温側にシフトしていることが明らかとなった。Fig. 4のWAXDの結果より、これらに含まれている結晶が sc 晶のみということ考慮すると、この融解挙動の差異は mix-PLA フィルム中の異なる sc 晶のモルフォロジ

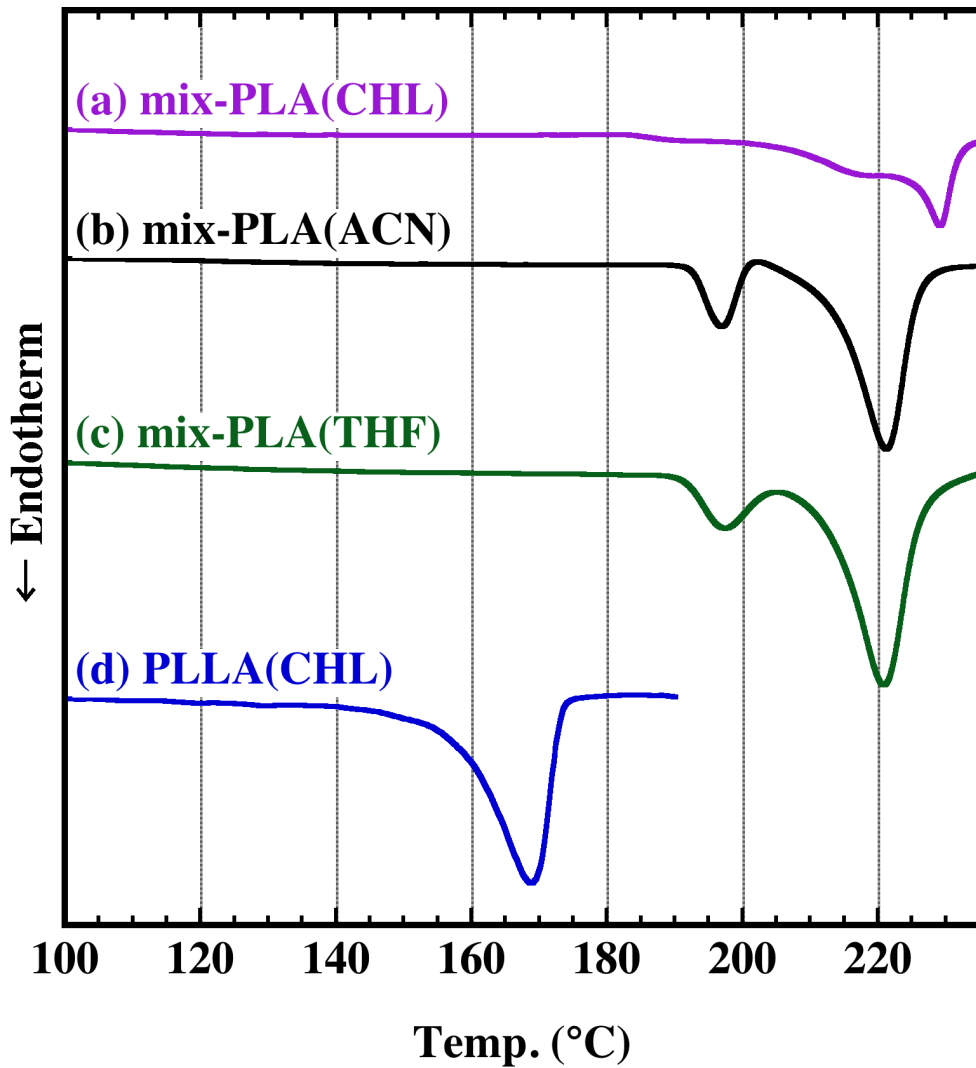


Fig. 5 DSC curves of (a) mix-PLA(CHL), (b) mix-PLA(ACN), (c) mix-PLA(THF) and (d) PLLA(CHL) cast films prepared with different cast-solvents.

一に関係していると考えられる。

よく知られているように、 L のラメラ厚を持つ結晶と、その融点 $T_m(L)$ の関係は Gibbs-Thomson 式(3)によって与えられる⁽⁷⁾。

$$T_m(L) = T_m^\circ \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m^\circ \cdot L} \right) \quad (3)$$

このとき、 T_m° は平衡融点、 ΔH_m° は単位体積あたりの融解熱、 σ_e は L の厚み

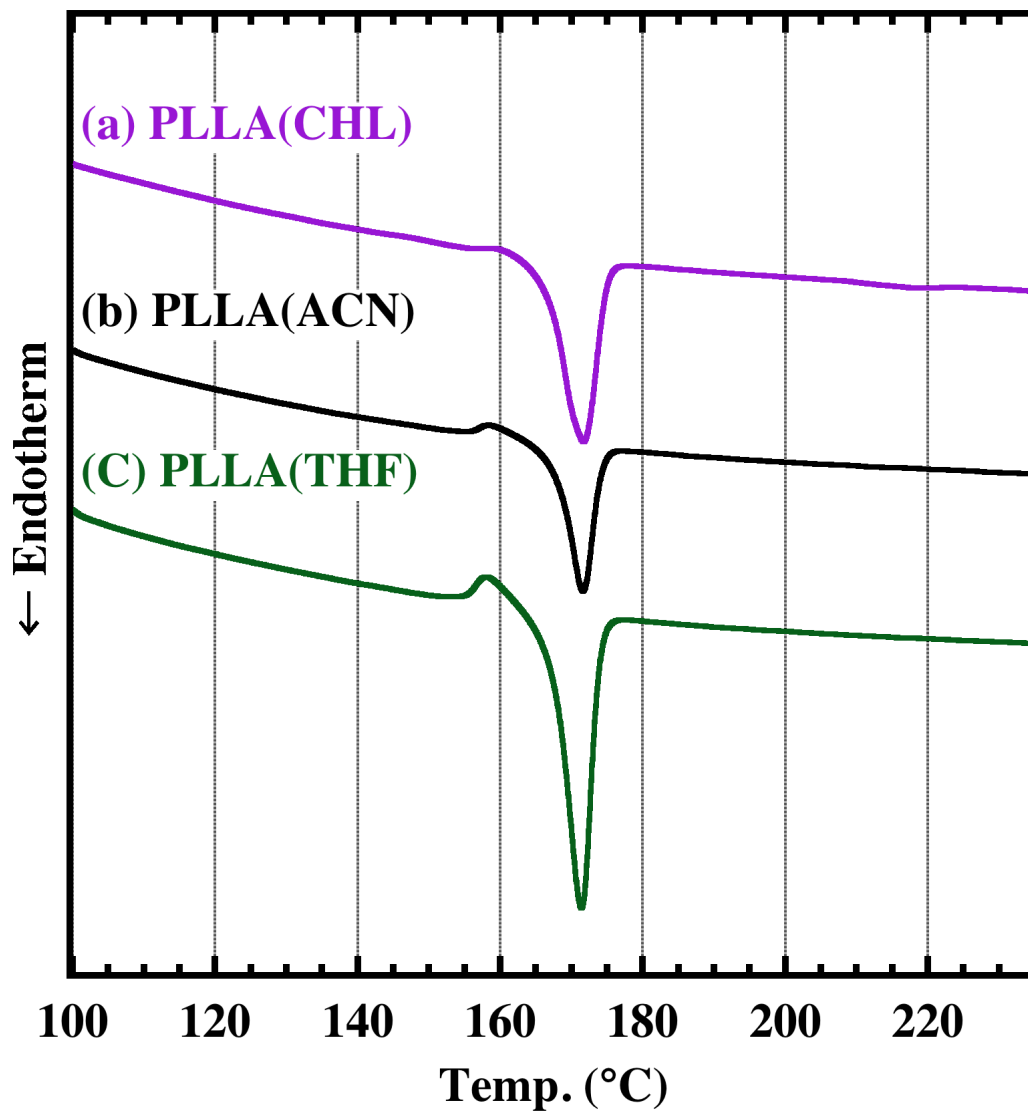


Fig.6 DSC curves of (a) PLLA(CHL), (b) PLLA(ACN) and (c) PLLA(THF) films.

を持つ結晶表面から分子鎖が剥離する自由エネルギーである。 σ_e と ΔH_m は L に依存しないと仮定すると、 mix-PLA(ACN) や mix-PLA(THF) と mix-PLA(CHL) におけるラメラ厚みは異なることが考えられる。 さらに、 mix-PLA(ACN) や mix-PLA(THF) は 2 つの吸熱ピークを示すということから、 フィルム内には 2 種類のラメラの厚さをもつ sc 晶が混在していることが予想される。

さらにこの結晶の形成量と溶媒の関係が mix-PLA に特有のものであるかを検討するために、比較として各溶媒で作製された PLLA のキャストフィルムの DSC 測定の結果を Fig. 6 に示した。mix-PLA フィルムとは異なり、キャスト溶媒の種類に関わらず融解ピークの温度は PLLA(CHL), PLLA(ACN), PLLA(THF)の全てのフィルムが homo 結晶の融解に由来する 170°C⁽²⁾に融解ピークを示した。各 PLLA フィルム中の homo 結晶の重量分率を式(1)から、homo 結晶の ΔH_m である 92mJ/mg⁽³⁾を用い、算出を行った結果、その結果 PLLA(CHL), PLLA(ACN), 及び PLLA(THF)についてそれぞれ 80.3, 78.6, 及び 87.3%であった。PLLA のみから形成される homo 結晶の重量分率の溶媒種の違いによる変化の範囲は 8.7%であった。これに対して、mix-PLA フィルム中の sc 晶の重量分率は、mix-PLA(CHL), mix-PLA(ACN), 及び mix-PLA(THF) フィルムで、62.0, 43.2, 及び 43.0%でありその変化の範囲は 19.0%と、PLLA の変化の範囲よりも 2 倍以上の差を与えた。このことから、mix-PLA フィルム中の sc 晶の形成は、キャスト溶媒の影響を受けるということがわかる。

mix-PLA フィルムのモルフォロジーに与える溶媒効果として融点の数も特徴的な挙動として観測されたため、この詳細を検討した。Fig. 5 の PDLA と PLLA の等重量混合物の mix-PLA フィルムの DSC 曲線の結果から、230, 220, 195°C に観測される sc 晶の融解に由来する吸熱ピークをそれぞれ Peak I, II, III と称する。(b) mix-PLA(ACN)と(c) mix-PLA(THF)では Peak II と Peak III が観測されたのに対して、(a) mix-PLA(CHL)では Peak I のみが観測される。そのような明確な DSC 曲線の違いにも関わらず、Fig. 4 の WAXD の回折パターン

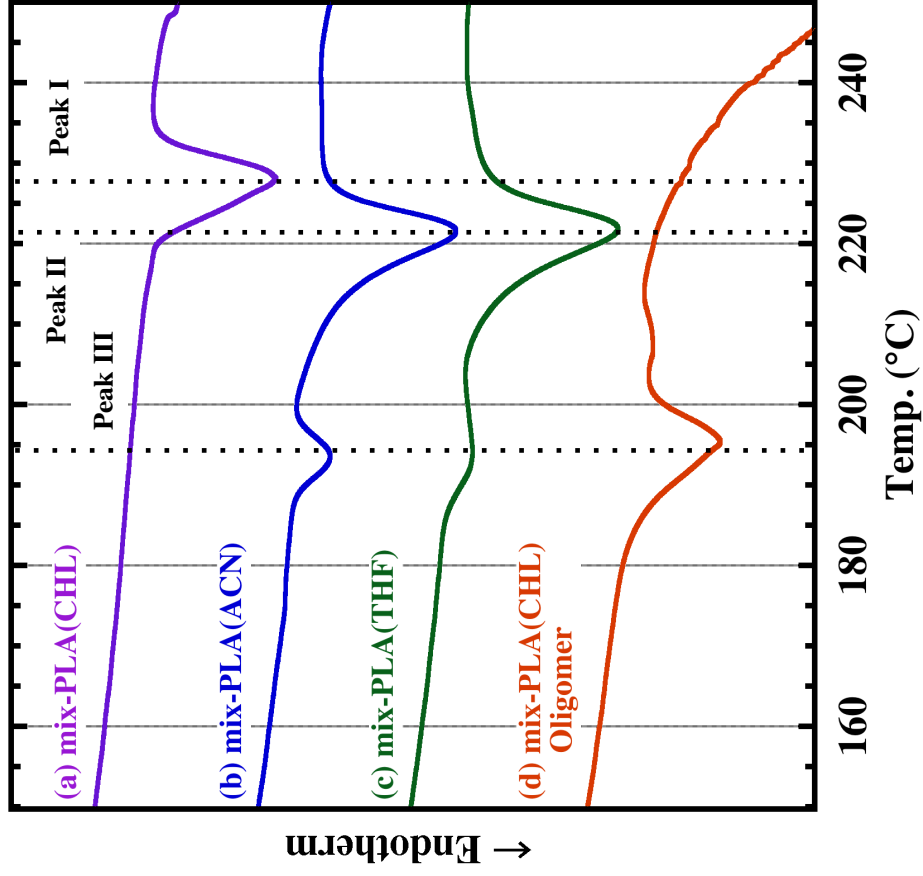


Fig. 7 DSC curves of (a) mix-PLA(ACN), (b) mix-PLA(THF), (c) mix-PLA(CHL) and (d) mix-PLA(CHL)oligomer cast films prepared with different cast-solvents.

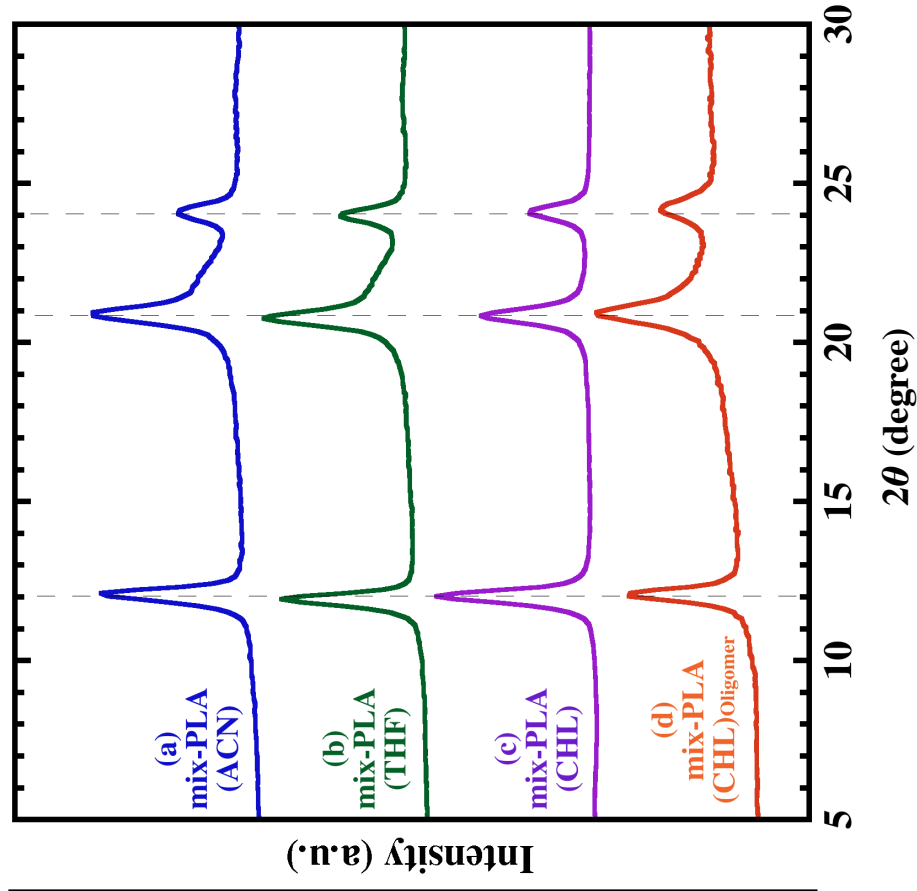


Fig. 8 WAXD patterns of (a) mix-PLA(ACN), (b) mix-PLA(THF), (c) mix-PLA(THF) and (d) mix-PLA(CHL)oligomer cast films prepared with different cast-solvents.

では全ての mix-PLA フィルムは sc-PLA 由来の 12, 21, 24°にのみ鋭い回折ピークを示した。それゆえ Peak III は I と II と類似ではあるが乱れた結晶であると予想される。即ち、これは”disorder-“または、”modified-sc-PLA”と称すべきであるが、ここでは簡単に mod-sc-PLA と称することにした。前述したように、 L のラメラ厚を持つ結晶と、その融点 $T_m(L)$ の関係は Gibbs-Thomson 式(3)によって与えられ、q-sc-PLA の吸熱ピークの値である 195°C を $T_m(L2)$ とし、sc-PLA の吸熱ピークの値である 210~235°C を $T_m(L1)$ とすると、式(3)から $L2$ は $L1$ よりも短いということが予想される。

一般的にラメラの厚さを保つためにはこの厚さに相当する分子鎖の長さが必要となり、PDLA や PLLA が十分に低い分子量を用いることで mix-PLA(CHL) のラメラ厚を短くすることができる。PDLA と PLLA のオリゴマーを用い、キャスト溶媒として CHL を用いて作製された mix-PLA(CHL)_{Oligomer} は q-sc-PLA と同様の挙動を示すと考えられる。PDLA と PLLA よりも低い分子量を有する PDLA(II) と PLLA(II) の合成は既報⁽⁴⁾ と同じ手法を採用し、D または L ラクチドの代わりに D または L-乳酸を用いた。PDLA (II) と PLLA (II) の平均分子量はイオン化支援マトリックス剤に 2,5-ジヒドロキシ安息香酸を用いた Voyager-DE PRO によるマトリックス支援イオン化-飛行時間型質量スペクトル (TOF-MASS) の測定から 1.6×10^3 と 1.1×10^3 と求められた。PDLA(II), PLLA(II) の光学純度は D-ラクチドが 64.6%, L-ラクチドが 66.3% であった。Fig. 7 の(d) は PDLA(II) と PLLA(II) の等重量混合物をキャスト溶媒として CHL を用いて作製されたフィルムを 180°C で 2 時間熱処理したフィルム

(mix-PLA(CHL)_{Oligomer})の DSC 曲線を示している. mix-PLA(CHL)_{Oligomer} は溶媒として CHL を用いたにも関わらず, 230°Cに Peak Iは観測されず, 195°Cに Peak III のみを示したため, 長いラメラ結晶は形成されず短いラメラ厚みの sc 結晶を形成したことが示唆される. このことから, mix-PLA(CHL)_{Oligomer} フィルムは Peak II や Peak I の sc-PLA ではなく Peak III を示す q-sc-PLA を含んでいることが明らかとなった. さらに Fig. 8(d)の WAXD パターンは sc-PLA と同様の回折を示したことから q-sc-PLA は L2 の厚みを持つ sc-PLA のラメラということが再確認された. Furuhashi らは q-sc-PLA を乱れた sc-PLA と示唆していた⁽⁸⁾. sc-PLA から作製される部分的に不規則な mix-PLA(CHL)_{Oligomer} のフィルムは Fig. 9(b)に示されるように白色であったこ

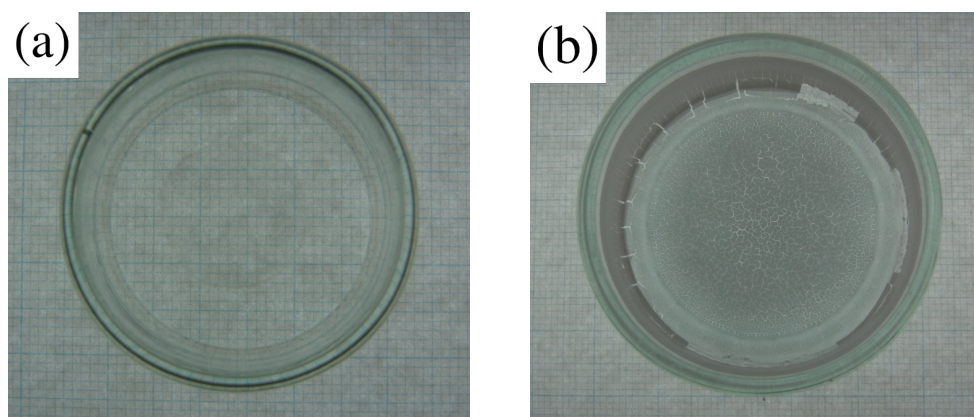


Fig.9 Appearance of (a) mix-PLA(CHL) and (b) mix-PLA(THF)oligomer films.

とから mix-PLA フィルムの透明性は本質的にフィルム中の sc-PLA, q-sc-PLA, 及び PDLA と PLLA からなる homo 結晶のモルフォロジーによって決まると結論づけられる. この約 195°Cに観測される q-sc-PLA の融解に伴う吸熱ピークは熱処理を行うことで mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)フィルムに観測されるよ

うになるが、熱処理を施す以前には観測されなかった。これは微細な残存歪みが熱処理によって結晶化したためと推測される。また、この q-sc-PLA の存在がフィルムの不透明性の要因であるかどうかの確認のため、q-sc-PLA を含まない mix-PLA(CHL) フィルムと q-sc-PLA を含む mix-PLA(ACN) フィルムを q-sc-PLA の融点以上である 200°C で 2 時間熱処理を行い、フィルムの外観を比較した。それらのフィルムの外観を Fig. 10 に示す。これらのフィルムの外観は不透明であり、DSC からこれらのフィルム中には q-sc-PLA は観測されないことから、q-sc-PLA の存在がフィルムの透明性の直接の要因ではなく、q-sc-PLA を形成する機構が透明性の要因ではないかということが予想される。

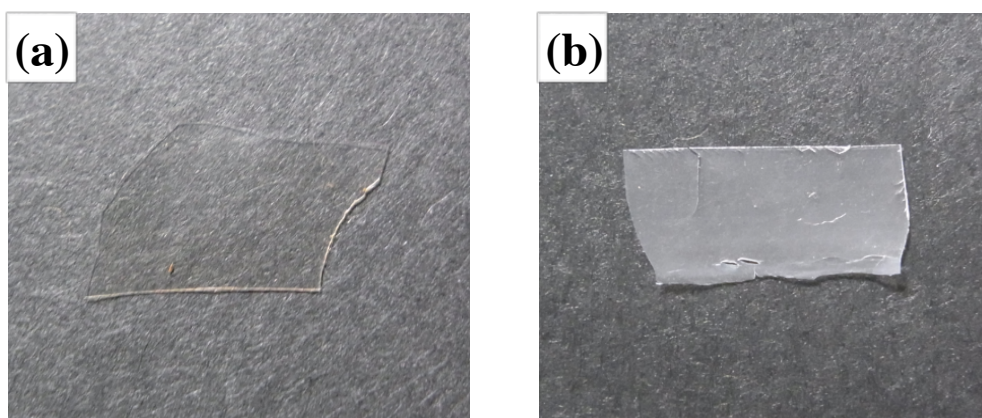


Fig. 10 Appearance of (a) mix-PLA(CHL) and (b) mix-PLA(ACN) films heat-treated at 200°C for 2hrs.

mix-PLA(ACN)や mix-PLA(THF)などが sc 晶と q-sc-PLA という 2 つの厚みを持つラメラがフィルム内に形成されるということは、mix-PLA(CHL)フィルムの内部よりも、モルフォロジーの安定性が低いということが予想される。その評価を行うため、それぞれが非平衡状態における過渡的なモルフォロジーで

あるとすると、キャスト後のフィルムを 140, 180, または 220°C で、2 時間熱処理した場合、初期のモルフォロジーが不安定なものがより成長すると予想される。Fig. 11 は(a) mix-PLA(CHL), (b) mix-PLA(ACN), (c) mix-PLA(THF) フィルムの熱処理温度別の SAXS 曲線を示す。全ての SAXS 曲線で 0.2-0.8nm⁻¹ の範囲にブロードなピークが観測され、そのピークと示す q^* 位置(q^*)は熱処理温度が 140, 180, 220°C への上昇に従い、mix-PLA(CHL)では、 $q^*=0.45, 0.35, 0.325$ nm⁻¹ へ、mix-PLA(ACN)では 0.70-0.60, 0.425nm⁻¹ へ、mix-PLA(THF)では 0.65-0.60, 0.25 nm⁻¹ へと小さくなった。多くの研究から sc-PLA の散乱ピークはラメラ結晶であると仮定されている⁽⁹⁾。それゆえ q^* から式(4)を用いてラメラ構造の長周期 d を求め、

$$d = 2\pi / q^* \quad (4)$$

d の値と熱処理温度との関係を Fig. 11 (d)に示す。これらのデータより全てのサンプルでラメラ結晶は熱処理温度の上昇と共に成長するが、mix-PLA(THF)を 220°C で熱処理した場合の変化量が最も大きいことから、含まれるモルフォロジーが mix-PLA(ACN)や mix-PLA(CHL)に比べ、PDLA と PLLA が区別なく完全に混和した最も平衡な状態から離れた不安定な状態にあるということが示唆される。

mix-PLA のモルフォロジーの平衡状態について考察するためにはいわゆるフィルム中に含まれる PDLA 鎖と PLLA 鎖の混和状態とを考慮する必要がある。溶液中での PDLA や PLLA の分子鎖のコンフォメーションがフィルムとなったときのモルフォロジーに影響をもたらすのならば、溶液中でグローブール構造

を形成する mix-PLA(THF)は平衡状態から離れたモルフォロジーを形成するため、PDLA と PLLA の混和が低いことが予想される。しかし、180°C、2 時間で熱処理したこれらのフィルムでは PDLA と PLLA の分子鎖混和状態を評価することは困難である。PDLA 鎖と PLLA 鎖がよく混和されたフィルムを sc 晶の融点以上で熔融させた後に冷却させると、融点の高い sc 晶が homo 晶よりも高温で冷結晶化を起し、それにより PDLA 鎖と PLLA 鎖の束縛が強くなり、自由度を失った PLA 鎖は homo 晶を形成することができずにその冷結晶化挙動は観測されなくなる。一方、PDLA 鎖と PLLA 鎖の混和が良好でない場合は sc 晶が十分に形成されない分、sc 晶の形成後も PLA 鎖の自由度が高い分 homo 晶が形成されやすいことが予想される。そのため熔融後の homo 晶の冷結晶化の挙動を観測することで mix-PLA フィルム中の平衡状態を評価できると考えられる。そこで、mix-PLA フィルムを sc-PLA の融点よりも高い 240°C に曝さらした後のモルフォロジーの再形成を評価することで平衡状態について評価することができると考えられる。試料を室温から 240°C まで 5°C/min で上昇させ、即座に再度室温まで 5°C/min で冷却する。Fig. 12 の DSC 曲線はその冷却過程を示す。mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)は 180-210 と 120-150°C にブロードな発熱ピークが観測され、sc-PLA 結晶と PDLA や PLLA の結晶化が観測されたが、mix-PLA(CHL)は sc-PLA に由来する発熱ピークのみ観測された。mix-PLA(CHL)に sc 晶由来の冷結晶化挙動のみが観測されたということは内部の PDLA 鎖と PLLA 鎖の混和が良好になされているためと考えられる。対して mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)では homo 晶の冷結晶化挙動が観測されたこ

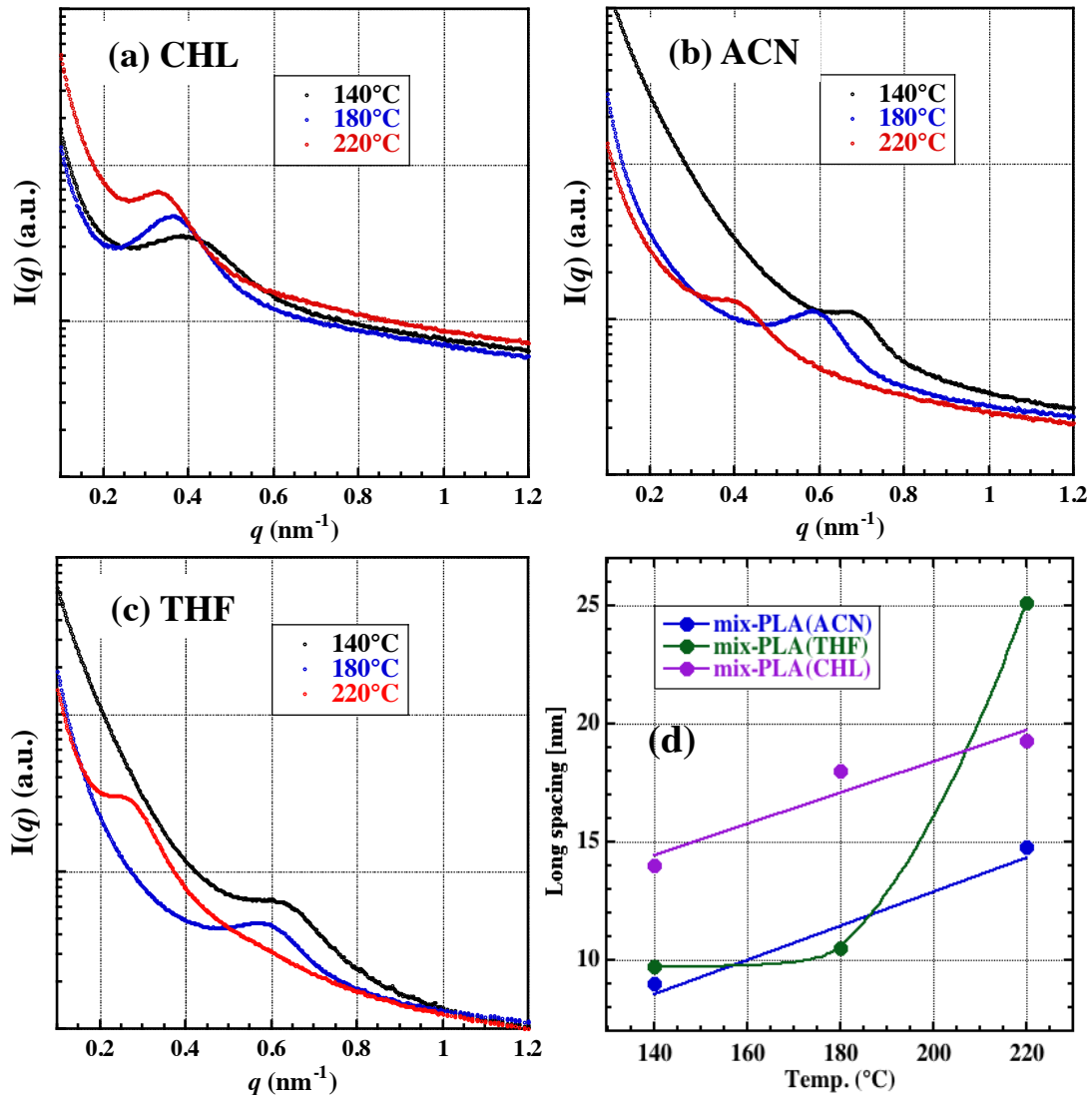


Fig.11 Heat treatment temperature dependence of SAXS curves of (a) mix-PLA(CHL), (b) mix-PLA(ACN) and (c) mix-PLA(THF) films ,and (d) long spacing.

とから、フィルム内部の PDLA 鎖と PLLA 鎖の混和が不十分であることにより形成された PDLA や PLLA 同士のドメイン内部で PDLA や PLLA が結晶化することで homo 晶を形成したと考えられる。そのことから、Category-II で作製された mix-PLA(CHL)フィルム中の PDLA 鎖と PLLA 鎖の混和は良好であるため、そのモルフォロジーは安定となる。対して、希薄溶液中で sc 晶を形成する

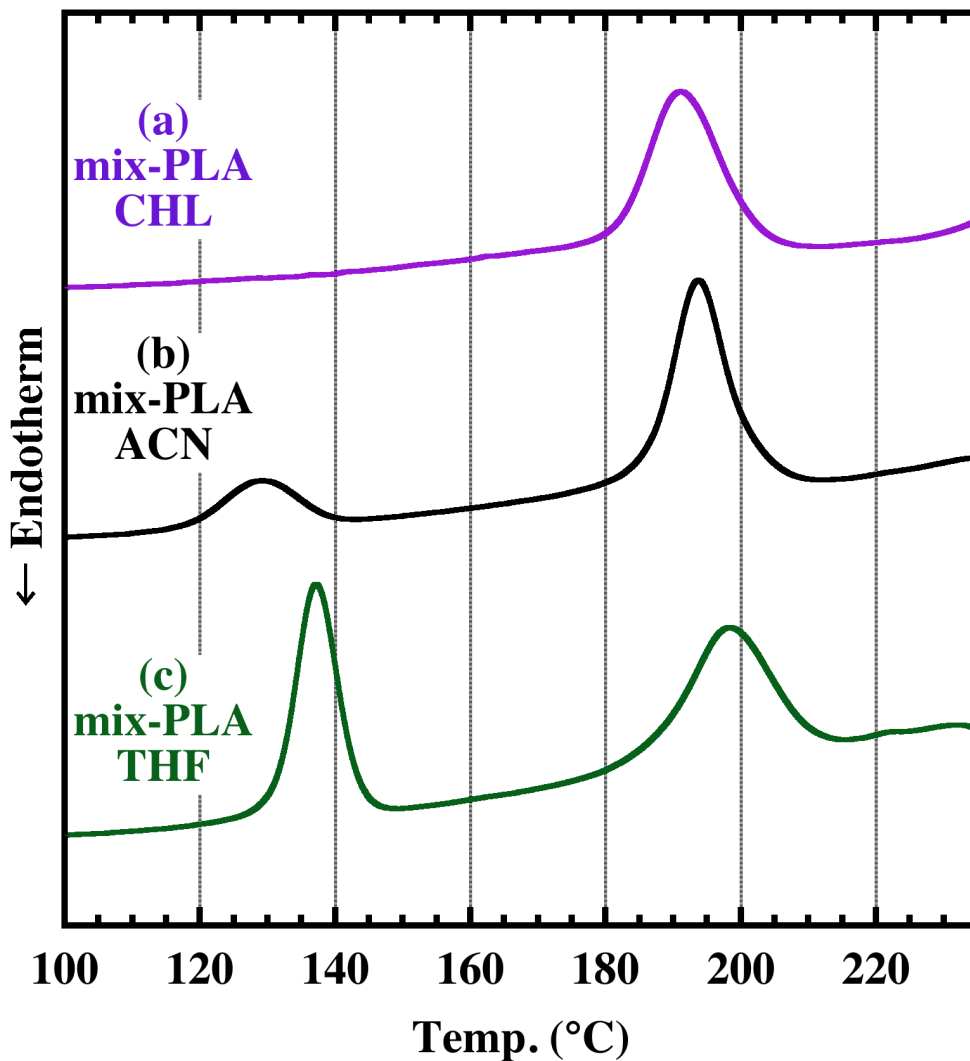


Fig. 12 DSC curves in the cooling process of sc-PLA cast films prepared with different cast-solvents (a) mix-PLA (CHL), (b) mix-PLA(ACN) and (c) mix-PLA(THF).

Category-Iで形成された mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)フィルム中の PDLA 鎖と PLLA 鎖の混和は不均一であることから、mix-PLA(CHL)フィルムよりもモルフォロジーの安定性は低くなるということが明らかとなった。

さらに、DSC 測定時に融解-再形成を繰り返すことによりモルフォロジーの安定性の詳細を検討した。温度プログラムは 25°Cから 250°Cまで 5°C/min で昇温させ、sc 晶を完全に融解させた後に 250°Cから 25°Cまで 5°C/min で降温させた。

この行程を 4 度周回させた。Fig. 13 (a)PLLA(ACN), (b)PLLA(CHL), (c)PLLA(THF)の DSC 曲線の結果を示し PLLA 結晶の融解挙動は約 170°Cに homo 結晶の融解に由来する吸熱ピークのみが観測されるが、その面積は周回数に比例して減少傾向にあることがわかる。これは PLLA の homo 結晶の熔融後、冷却時において homo 結晶の再形成が不十分なまま主鎖の運動性が凍結されたためと考えられる。mix-PLA フィルムの場合、(d)mix-PLA(ACN), (e)mix-PLA(THF), (f)mix-PLA(CHL)の DSC 曲線の結果から、mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)は 2 周目に 170°C付近に homo 結晶、また、220°C付近に sc 結晶の融解に由来する吸熱ピークがそれぞれ観測され、周回数が増えるに従い前者が減少するのに対して後者の sc 晶の面積が増加する傾向がわかる。これら のことをより明確にするために Fig. 14 に測定の周回数(Run)と観測される結晶の重量分率についてプロットした結果を示す。Fig. 14(c)の PLLA では周回数に伴い、徐々に homo 晶の重量分率は低下してゆくことがよくわかる。対して Fig. 14 (a)の mix-PLA では mix-PLA(CHL)が PLLA と同様に周回数に伴い sc 晶の重量分率が減少することがわかる。対して、mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)では 2 周目以降では sc 晶の重量分率は増加することがわかる。このことは熔融を繰り返すことにより PDLA と PLLA の分子鎖の混和が進行し、sc 晶を形成することのできる領域が増加することで sc 晶の形成が促進されたためと考えられる。そのような挙動から考察すると mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)は mix-PLA(CHL)よりも、モルフォロジーの安定性が低いことの要因はフィルム中に含まれる PDLA と PLLA の分子鎖の混和状態が不均一なことに由来すると

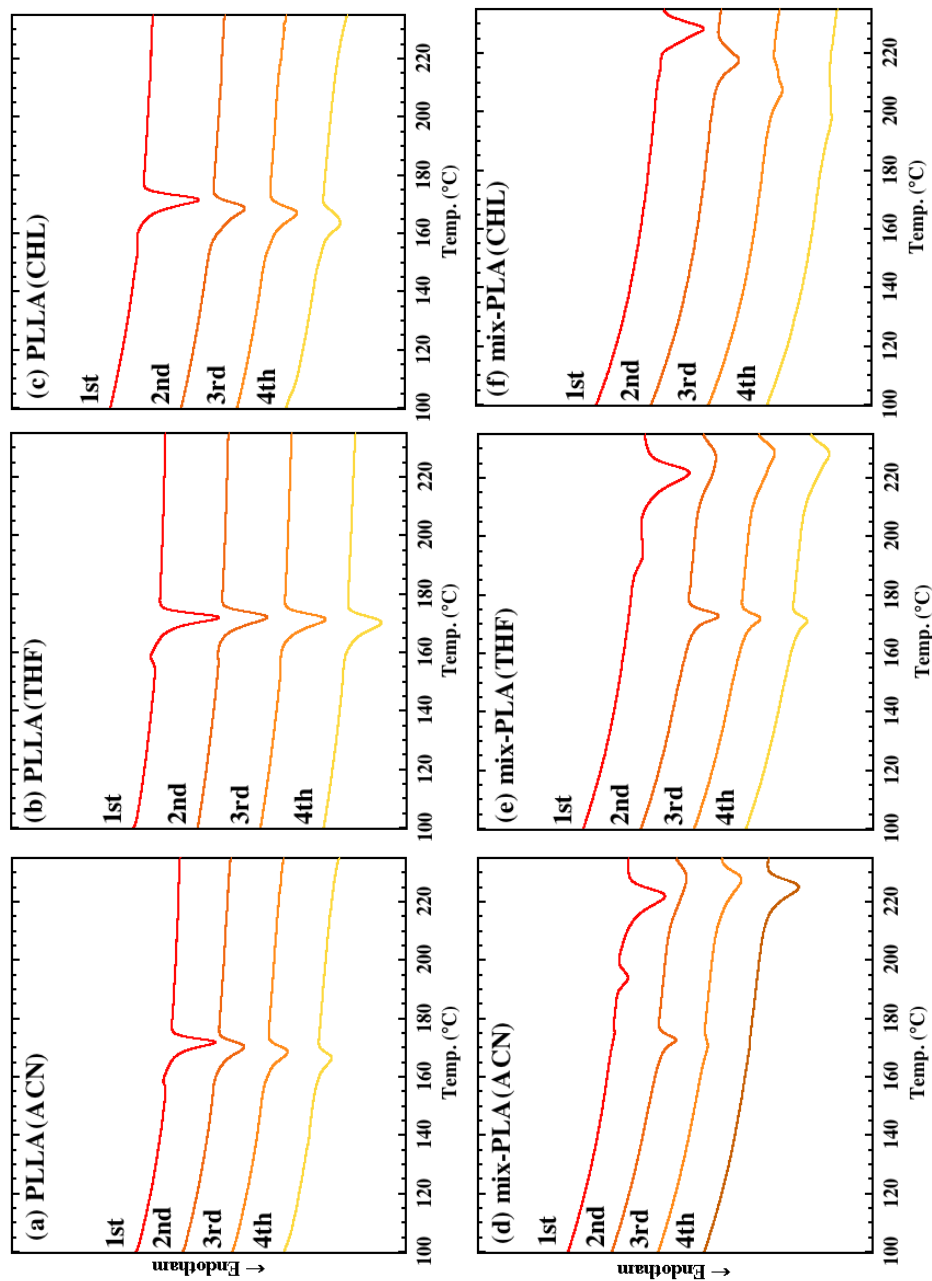


Fig.13 DSC curves in the heating process of (a) PLLA(ACN), (b) PLLA(THF) and (c) PLLA(Chl), (d) mix-PLA(ACN), (e) mix-PLA(THF) and (f) mix-PLA(Chl) films.

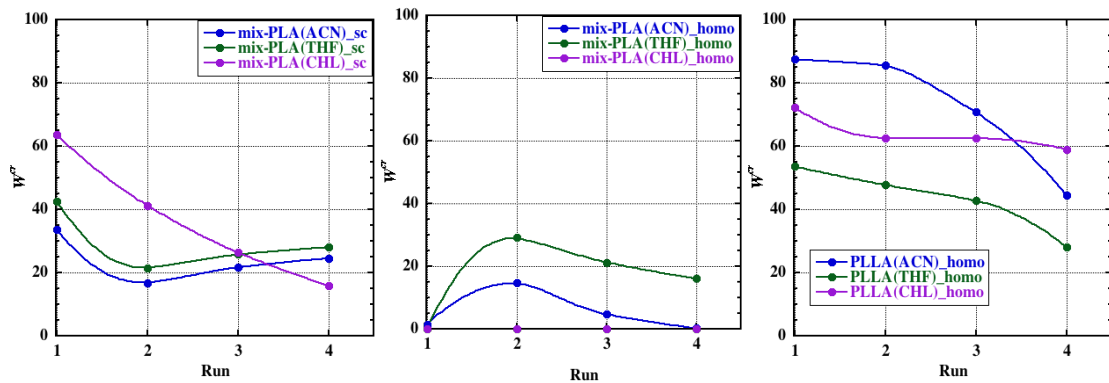


Fig. 14 Crystal content of mix-PLA films dependence of melt repeat (a) sc crystal, (b) homo crystal, (c) homo crystal in PLLA films.

ということが明らかとなった。Fig. 14(b) の結果から、homo 晶が融解を繰り返しても形成され続けることから、溶融のみでこの分子鎖の混和状態を均一にすることが困難であることを示しており、溶融成形により PDLA と PLLA の混和を行った場合でも両者を良好に混和させることは難しく、始めの混合の手法が重要であるということを示唆している。

溶液中における孤立高分子の分子鎖のコンフォメーションを明らかにするために PLLA の各溶媒における希薄溶液の SAXS 測定を行い、その Kratky plot の検討を行った。Fig. 15 は PLLA の溶液 (C_p : 1 wt/v%) の Kratky plot である。それぞれ (a)ACN, (b)THF 溶液についての結果を示す。なお、CHL は X 線の透過率が低く、良好な SN 比が得られなかった。(a)ACN 溶液は q の増加に伴い単調に $I(q)q^2$ は増加し、(b)THF 溶液は 0.2 から 1.0nm^{-1} にかけてハンプが観測されたため、このことは nm オーダーでの会合が形成されたことを示している。これらの Kratky plot の特徴的な挙動から、溶液中の高分子は ACN 中ではミミズ鎖、THF 中ではグロビュールコイルの形態であると解釈できる⁽¹⁰⁾。従って、PDLA と PLLA が溶液中で会合によりステレオコンプレックス形成するときに、

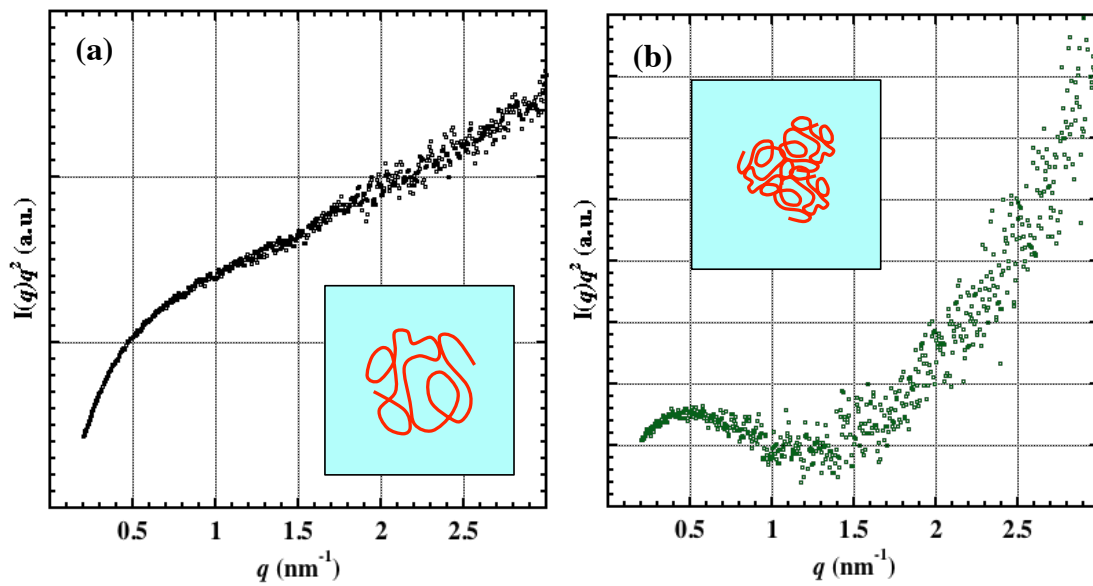


Fig. 15 Kratky plot for PLLA dissolved in (a) ACN and (b) THF.

ACN 中ではランダムコイルの伸びきった鎖同士が、THF 中ではグロビュール鎖が会合すると示唆される。この場合、グロビュール鎖よりも伸びきり鎖の方が、sc 晶の Helix 構造のものとなるヘリカルチェーンへの移行が進行しやすいということは容易に想像できる。この異なるコンフォメーションは mix-PLA フィルムのモルフォロジーに影響を与えており、Fig. 12 で mix-PLA(THF)が冷却時に homo 晶の冷結晶化が最も顕著に観測されたのは、混合前に形成された同種の PDLA または PLLA のグロビュール状態の凝集が mix-PLA フィルム内に残存されたためと示唆される。また、Fig. 14(b)において、その同種の立体異性 PLA におり凝集ドメインは mix-PLA(ACN)においては 3 度の溶融を行った場合にも観測されることから、その相分離構造を均一な平衡状態へと遷移させるのは難しいとされる。このことから、溶液中での PDLA 鎖と PLLA 鎖の会合様式は mix-PLA のキャストフィルムのモルフォロジーに強く影響を及ぼすということが明らかとなった。

4.2 鎖長比が異なる場合

実用的に mix-PLA を用いる場合、PDLA と PLLA の混合比⁽²⁾や鎖長比が異なるケースにおける物性やそのモルフォロジーについて明らかにすることで、これまで報告してきた溶媒効果をより有益な情報とすることができる。さらに、得られたフィルムの透明材料としての用途展開を目的に物性評価を行った⁽³⁾。そこで本章では様々な重量比(X_D)や鎖長比で mix-PLA を作製し、溶媒がモルフォロジーへ与える影響とその形成について明らかにした。

第 2 章で述べたようにステレオコンプレックスの形成には分子量も重要な因子となり、Tsuji らによりコンプレックス形成の分子量依存性は報告されている⁽¹¹⁾。そこでは CHL を用いたキャスト法により異なる分子量比による sc-PLA の形成についてのみ検討されており、PDLA と PLLA の混合時に一方の分子鎖が短い場合では、高い分子量との組み合わせよりもコンプレックスを形成しやすいことが明らかとされている⁽¹⁾。しかしながらこの溶媒依存性については検討されてない。PDLA と PLLA はその分子比により会合速度が異なるため、ここに溶媒の種類による会合様式の違いが影響を与えることで、異なるモルフォロジーを与えると予見される。

4.2.1 フィルムの作製

PLLA の分子量を一定として鎖長比の異なる PDLA を重量比で 1:1 となるよう ACN, THF, CHL をそれぞれ用いて $C_p = 1.0 \text{ wt/v } \%$ の溶液を調製し、キャストフィルムを作製した。mix-PLA フィルムは 180°C で 2 時間熱処理し、その

モルフォロジーを DSC により明らかにした。作製した mix-PLA フィルムのサンプルの一覧を Table 4 に示す。

Table 4 Information of PLLA($M_v=3.0\times 10^4$) and different molecule weight PDLA mixture for mix-PLA films.

	PLLA	PDLA				
		mix-PLA(I)	mix-PLA(II)	mix-PLA(III)	mix-PLA(IV)	mix-PLA(V)
$M_v\times 10^4$	3.0	Oligomer*	1.6	3.0	5.0	7.1
光学純度 [%]	98.1	60	97.6	98.0	97.0	99.0
Sample name		mix-PLA(I)	mix-PLA(II)	mix-PLA(III)	mix-PLA(IV)	mix-PLA(V)

* : $M_w = 1.6\times 10^3$ by TOF-MAS

4.2.2 モルフォロジー解析

W_{sc}^{cr} の PDLA の分子量依存性の DSC 曲線を Fig. 16 (A) mix-PLA(ACN), (B) mix-PLA(THF), 及び(C) mix-PLA(CHL)に示す。全ての mix-PLA フィルムにおいて homo 結晶の融解とされる 170°C には吸熱ピークは観測されず、 200°C 以上に sc の融解に由来する吸熱ピークが観測された。また、ACN と THF を用いて作製されたフィルムにはどの分子量比の組み合わせにも 195°C に q-sc-PLA の融解に由来する吸熱ピークが観測された。分子量 0.1×10^4 のオリゴマーを用いたものではどのフィルムも T_m は 200°C 以下の値を示したが、これは sc 晶のラメラを形成する PDLA の主鎖が短いため十分なラメラ厚を形成できないためにラメラ晶が矯正され、Gibbs-Thomson 式より、 T_m が低く観測されたためである。分子量が 1.6×10^4 以上の高分子鎖では十分なラメラ厚を形成するため T_m が sc-PLA の融点とされる $220\text{-}230^\circ\text{C}$ の値を示した。この結果は Tsuji らの報告している PDLA と PLLA の分子量が 5 万以上となると、PDLA と PLLA の接触が良好に進行しないことから

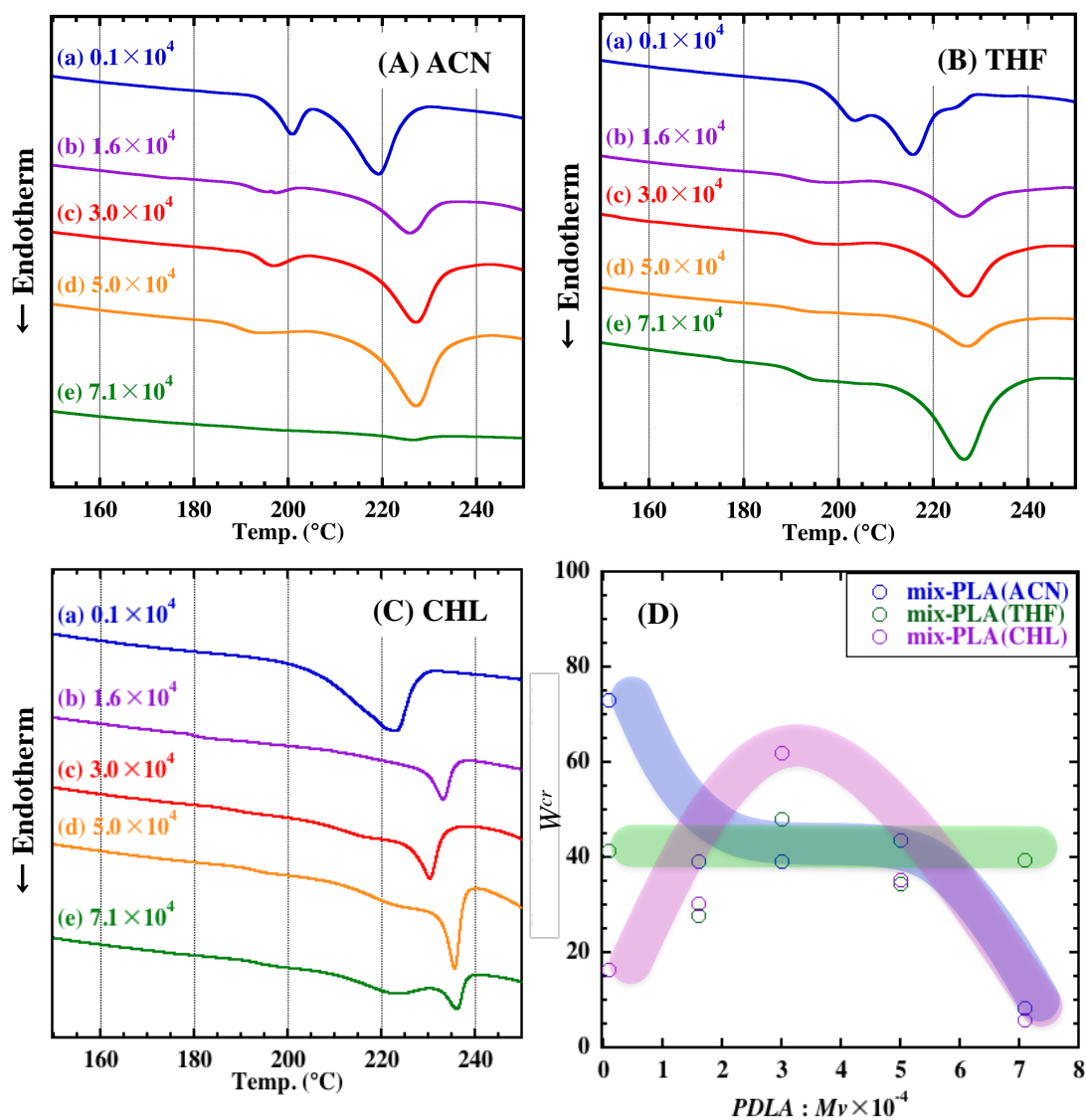


Fig. 16 DSC curves of (A) mix-PLA(ACN), (B) mix-PLA(THF) and (C) mic-PLA(CHL) films. (D) sc crystal weight fraction dependence of mixture PDLA molecular weight.

sc 晶の形成が抑制される⁽¹⁾という報告からも支持される。しかし、オリゴマーとの組み合わせでは DSC の融解挙動は mix-PLA(ACN)の sc 晶の重量分率が約 73%の高い sc 晶の形成を示した。これは低分子との組み合わせにより会合がしやすいことと、ACN 溶液中では会合が促進されやすいという 2 つの理由から、溶媒の影響を受け最も sc 晶を形成したと考えられる。対して、溶液中で会合を

起こさない mix-PLA(CHL)では $W^{cr} = 15\%$ と最も低い値を示した. 溶媒種と W^{cr} について整理したものを Fig. 16(D)に示す. mix-PAL(CHL)では分子量が同等となる 3.0×10^4 の組み合わせで $W^{cr} = 60\%$ という高い値を示し, そこを頂点として対称な形成挙動が観測された. このことから mix-PLA(CHL)は分子量が同等なもの同士でのコンプレックス化が優位に行われるということが明らかとなった.

異なる鎖長比により形成された sc 晶のラメラ厚と溶媒の影響について明らかにするために, これらのフィルムの SAXS 測定を行った. 得られた散乱プロファイル(Fig. 17)に観測された結晶間の干渉に由来する散乱ピークの位置である q^* から式(4)を用いて長周期を算出し, その結果を Fig. 18 (a)に示す. mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)の長周期は, PDLA の M_v が 5×10^4 以下では約 10nm であり, その依存性はほとんど確認されなかった. 一方 mix-PLA(CHL)では 15~18nm へとその分子量の増加に伴い成長していることがわかる. このような 2 系統に分類され, Category-I で形成される前者では, 長周期が PDLA と PLLA の鎖長比にはあまり影響されないということ, また, Category-II により形成される mix-PLA(CHL)では PDLA の鎖長が大きくなることで長周期が長くなることが示された. すなわち希薄溶液中で急速に会合を形成させた場合, 形成される sc 晶の長周期には分子量の影響はあまりないということが明らかとなった.

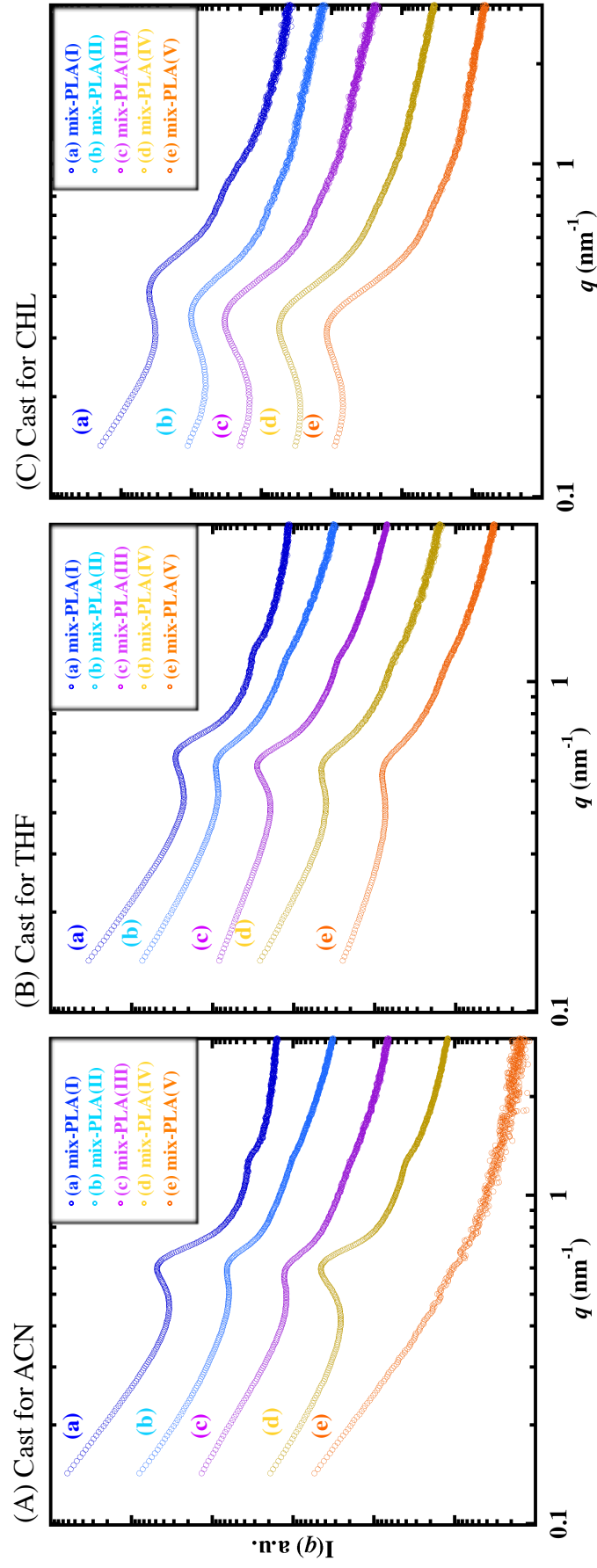


Fig. 17 SAXS profiles of mix-PLA films dependence of mixture PDLA molecular weight, (A) cast for ACN, (B) cast for THF and (C) cast for CHL.

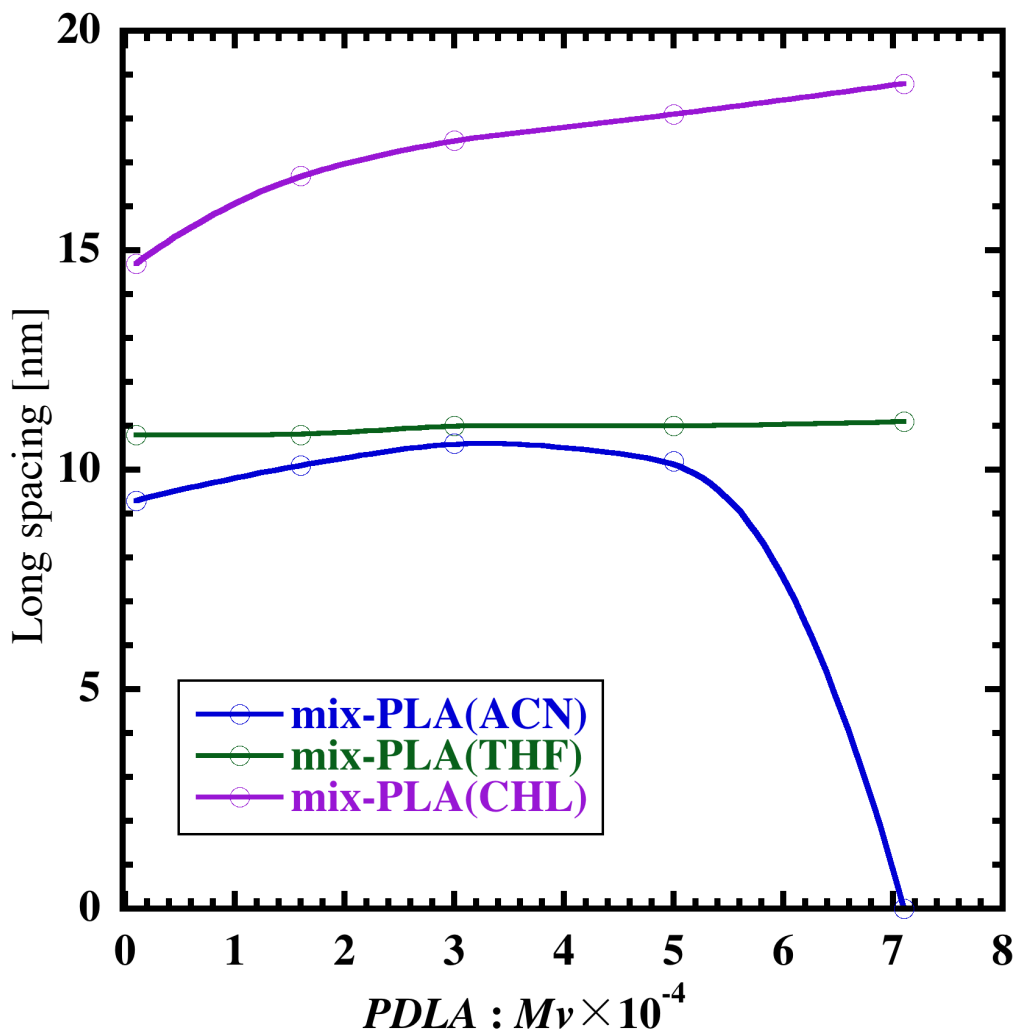


Fig. 18 Long spacing in mix-PLA films dependence of mixture PDLA molecular weight.

4.3 本章の結言

mix-PLA のキャスト溶媒として ACN, CHL, THF を用いて PDLA と PLLA の等量混合溶液をそれぞれ作製したところ, mix-PLA フィルムの外観は著しく溶媒に依存することが明らかになった. 全ての mix-PLA フィルム中には sc 晶のみが形成されていたが, その乱れ, 融点, 及び結晶化度に顕著な依存性を示すということが明らかとなった. この由来はモルフォロジーの形成される濃度

にあり，希薄溶液中で形成される **Category-I** では急速な分子鎖の会合により形成されるため乱れの大きいモルフォロジーを与える．対して **mix-PLA(CHL)** では濃厚状態で徐々に形成される **Category-II** では乱れの少ないモルフォロジーを形成し，その結果が異なるラメラ厚を与え，融解挙動に影響を与えることが明らかになった．さらに，モルフォロジーを形成する際の濃度の影響は **Category-I** のときでは混合する **PDLA** と **PLLA** の分子量の影響が長周期にあまり影響せず，**Category-II** において形成する場合にはそれらの影響を受けるということを明らかにした．

参考文献

- (1) Tsuji ., Hyon S. H., Ikada Y.,
Macromolecules, **24**, 5651-5656 (1991).
- (2) Ikada Y., Jamshidi K., Tsuji H., Hyon S. H.
Macromolecules, **20**, 906-908 (1987).
- (3) Sawai D., Tsugane Y., Tamada M., Kanamoto T., Sungil M.,
Hyonwaxs S.H., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **45**,
2632-2639 (2007).
- (4) Koide Y., Ikake H., Muroga Y., Shimizu S.,
Polym. J. **45**, 645-650 (2013).
- (5) Okihara T., Tsuji M., Kawaguchi A.,
Katayama K., Tsuji H., Hyon S. H., Ikada Y.,
J. Macromol. Sci. Phys. **30(1-2)**, 119-40 (1991).
- (6) Marubayashi H., Asai S., Sumita M.,
Macromolecules, **45**, 1384-1397 (2012).
- (7) Wunderlich. B., *Macromolecular Physics*, **Vol. 3**, Academic Press (1980).
- (8) Furuhashi Y., Kimura Y., Yoshie N., Yamane H.
Polymer, **47**, 5965-5972 (2006).
- (9) Ling C, Eamor M. W., *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 125-133 (2011).
- (10) Muroga Y., Iida S., Shimizu S., Ikake H., Kurita K.
Biophys. Chem. **110**, 49-58 (2004).

(11) Tsuji H., Ikada Y., *Macromolecules*, **26**, 6918-6926 (1993)

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

5.1 鎖長比が等しい場合

第4章では、PDLA と PLLA の鎖長比が等しく、かつその混合比が、1:1 である mix-PLA フィルムのモルフォロジー形成における溶媒効果を3種のキャスト溶媒を用いて場合について論じた。本章では、2種のホモの PDLA と PLLA の鎖長比が等しいが、その混合割合を変化させた場合のモルフォロジー形成について検討する。

5.1.1 フィルムの作製

まず、全重量に対する PDLA の割合(重量比: X_D)を、式(1)のように定義する。

$$X_D = \frac{PDLA(Weight)}{PDLA(Weight) + PLLA(Weight)} \quad (1)$$

mix-PLA フィルムの X_D は 0.0 から 0.5 の範囲で作製した。PDLA と PLLA が用いた PDLA と PLLA の M_v は、 3.4×10^4 と 3.4×10^4 で、それぞれの光学純度は 98.3% と 98.0% と同程度あったので、 X_D と $1-X_D$ は相補的な関係と仮定されるため、 X_D が 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 及び 0.5 の6種類の mix-PLA フィルムを作製した。

キャストフィルムの作製は第4章と同様の手順で行い、フィルムの熱処理は 180°C で 2 時間熱処理を行った。

5.1.2 モルフォロジー解析

Fig.1 は, mix-PLA (CHL)のフィルムの写真である. X_D が大きくなるにつれて, 不透明から透明へと変化し, フィルムの内部のモルフォロジーが, X_D に従い変化しているということを示唆している. 一方, mix-PLA (ACN)と mix-PLA (THF)フィルムでは, 全ての X_D において不透明であった. 第4章の $X_D=0.5$ の mix-PLA キャストフィルムでも, 用いる溶媒により透明性に差異がみられたが (1), X_D が異なっても同様のことが観測された.

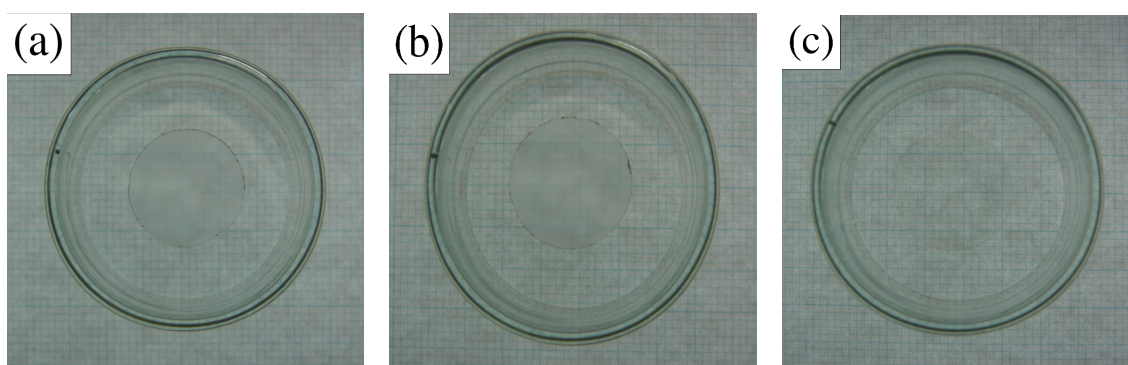


Fig. 1 Transparency of films of mix-PLA(CHL) prepared at (a) $X_D=0.0$ (b) $X_D=0.1$ (c) $X_D=0.5$, where X_D is weight-fraction of PDLA.

Fig. 2 は, mix-PLA(CHL)の UV-VIS の結果である. 透過率も, X_D が 0.0 から 0.5 に上昇するに従い高くなった. 一方, mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)のフィルムは脆く, 破損したため UV-VIS 測定は不可能であった.

mix-PLA フィルム内部のモルフォロジーを評価するため, Fig. 3 に (a)mix-PLA(ACN), (b)mix-PLA(THF)及び(c)mix-PLA(CHL)の DSC 曲線を示す. 約 170°C 付近の範囲に観測される PDLA や PLLA の homo 結晶の融解に伴う吸熱ピーク⁽²⁾とされる Peak I, また約 220°C - 230°C 付近に観測される

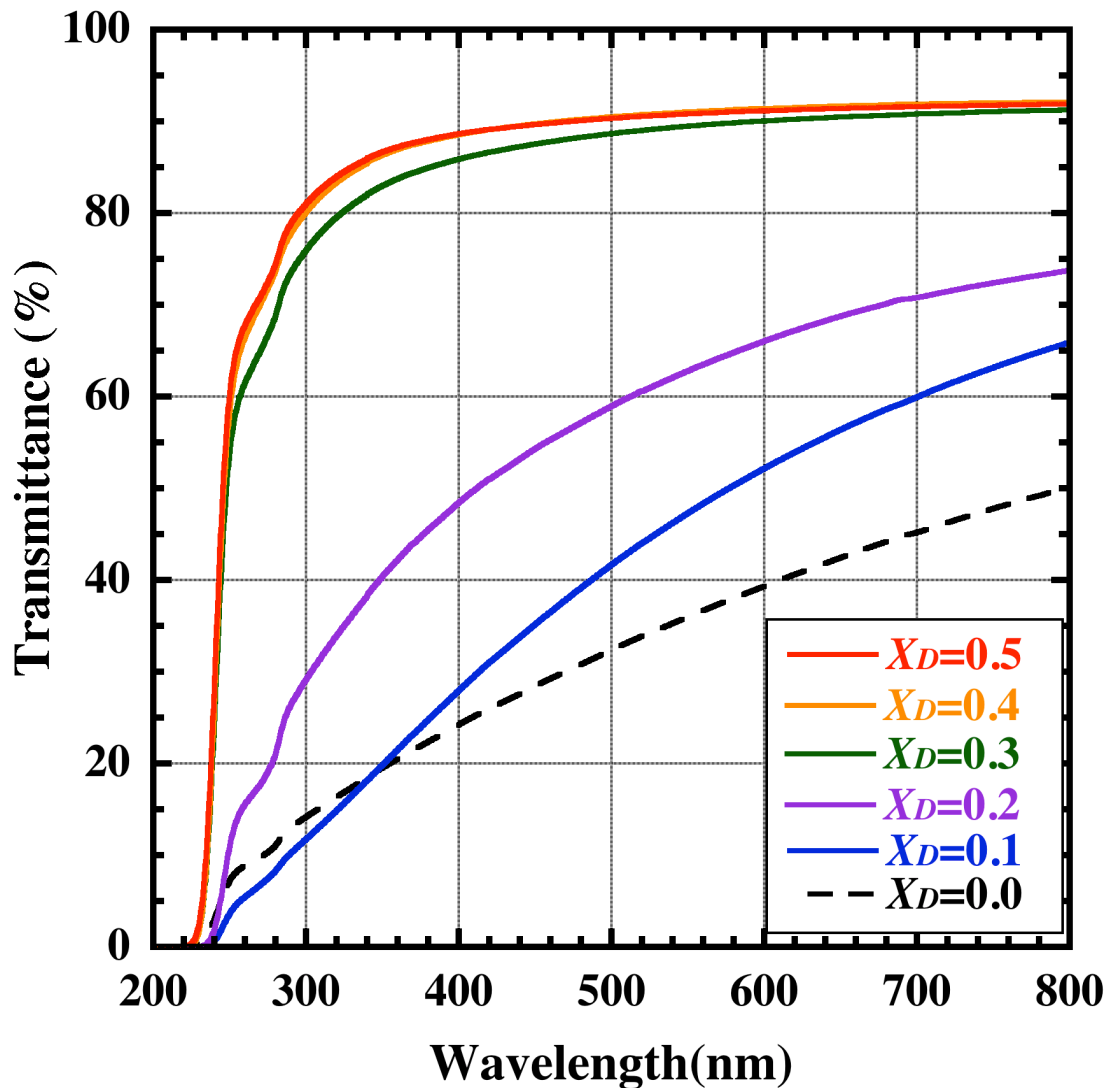


Fig. 2 UV-VIS spectra of films of mix-PLA(CHL) prepared at X_D shown in the figure. Dotted curve is for the reference film prepared at $X_D=0.0$, where X_D is weight-fraction of PDLA.

sc-PLA 結晶の融解に伴う吸熱挙動の Peak II であり, mix-PLA(CHL)の Peak II は mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)の約 220°C よりも少し高い約 230°C を示した. 全てのサンプルで, XD の上昇に伴い Peak I のピーク面積が減少し, Peak II のピーク面積は増加した. mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)ではさらに約 192°C 付近に第 3 のピーク (Peak III) が XD 値が高くなると観測されるよ

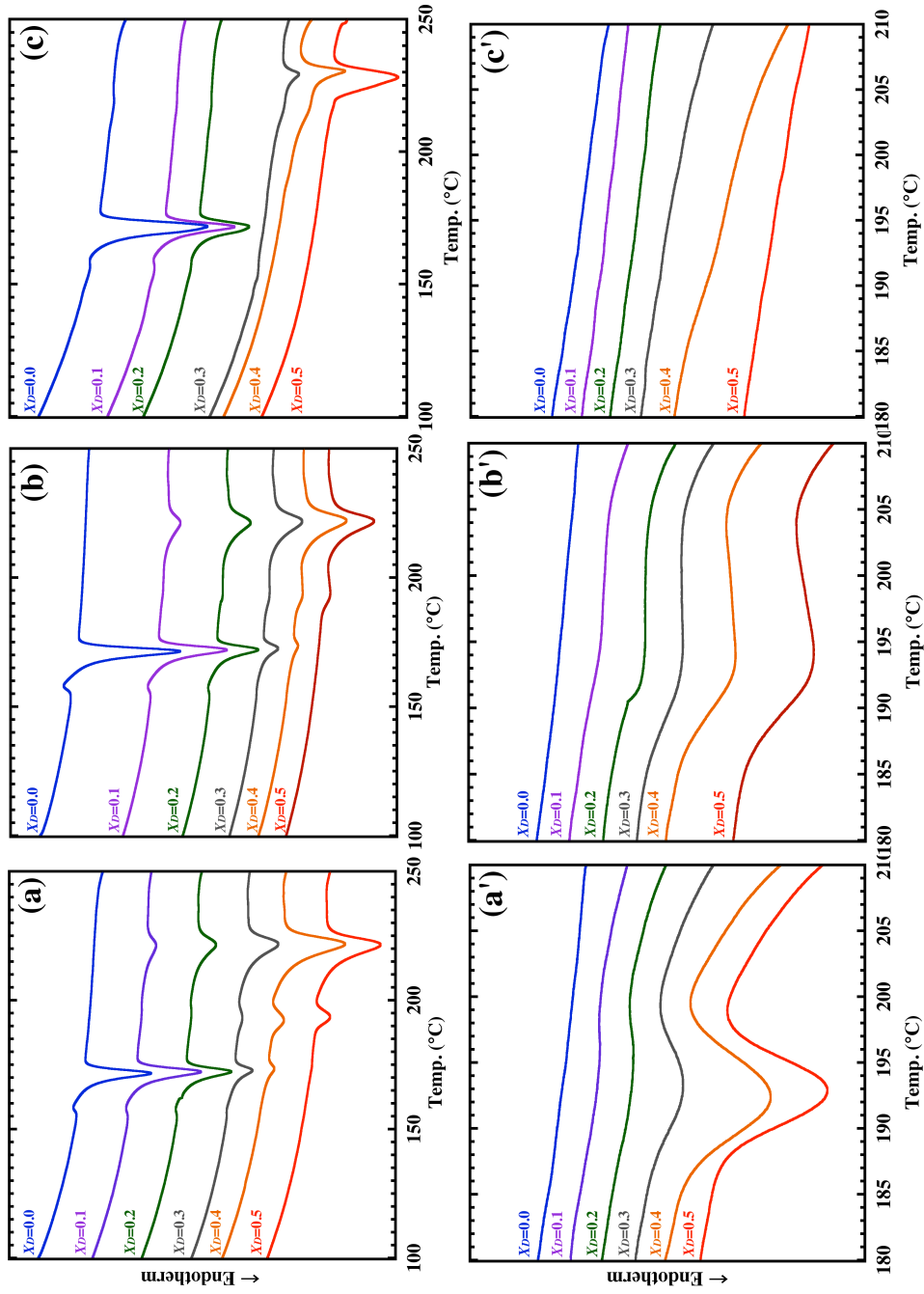


Fig. 3 DSC curves of (a) mix-PLA(ACN), (b) mix-PLA(THF) and (c) mix-PLA(CHL) films prepared at X_D shown in the figure. DSC curves (a'), (b') and (c') are enlarged representation of DSC curves (a), (b) and (c) in a temperature range of 180 to 210°C, where X_D is weight-fraction of PDLA.

うになるが、mix-PLA(CHL)では観測されなかった。その特徴を温度範囲拡大することにより明確に示したものが Fig. 3(a') から (c') となる。

Fig. 4 に X_D が 0.0 から 0.5 の (a) mix-PLA(ACN), (b) mix-PLA(THF), (c) mix-PLA(CHL)キャストフィルムの SAXS 曲線を示す。ラメラの長周期(d)は $I(q)$ 対 q の SAXS 曲線中の Hump の横軸の位置 q^* から式(2)

$$d = 2\pi / q^* \quad (2)$$

より概算される。データの第一の特徴は PLLA の長周期が $X_D=0.0$ と 0.1 に観測されないということである。その理由としては PDLA や PLLA の長周期の分布が sc 晶に比べて広いことが考えられる。第二の特徴は mix-PLA(ACN) と mix-PLA(THF) の SAXS 曲線には Peak II に由来する $L1$ と Peak III に由来する $L2$ という二種のラメラ厚の情報を含んでいるが、 $X_D=0.3$ から 0.5 では q^* が 0.6nm^{-1} 付近にのみハンプが観測された。これは、sc-PLA の結晶の重量分率が 40~60% であり、mod-sc-PLA の 5% よりも圧倒的に大きいためと考えられる。その結果、Fig. 4 の SAXS 曲線中のハンプは sc-PLA のラメラの長周期によるものと考えられ、mix-PLA(ACN), mix-PLA(THF), mix-PLA(CHL) の d は q^* から式(2)より 10.5 nm, 10.5 nm, 21.0 nm と求められる。

mix-PLA フィルムの各結晶成分の重量分率(W^{cr})に着目し、sc 晶, homo 晶, や mod-sc-PLA のそれらをそれぞれ W^{cr}_1 , W^{cr}_2 と称する。よく知られているように、結晶融解に伴う吸熱挙動のエンタルピー(ΔH_e)より式(3)から W^{cr} を求めた。

$$W^{cr} = \Delta H_e / \Delta H_m^\circ \quad (3)$$

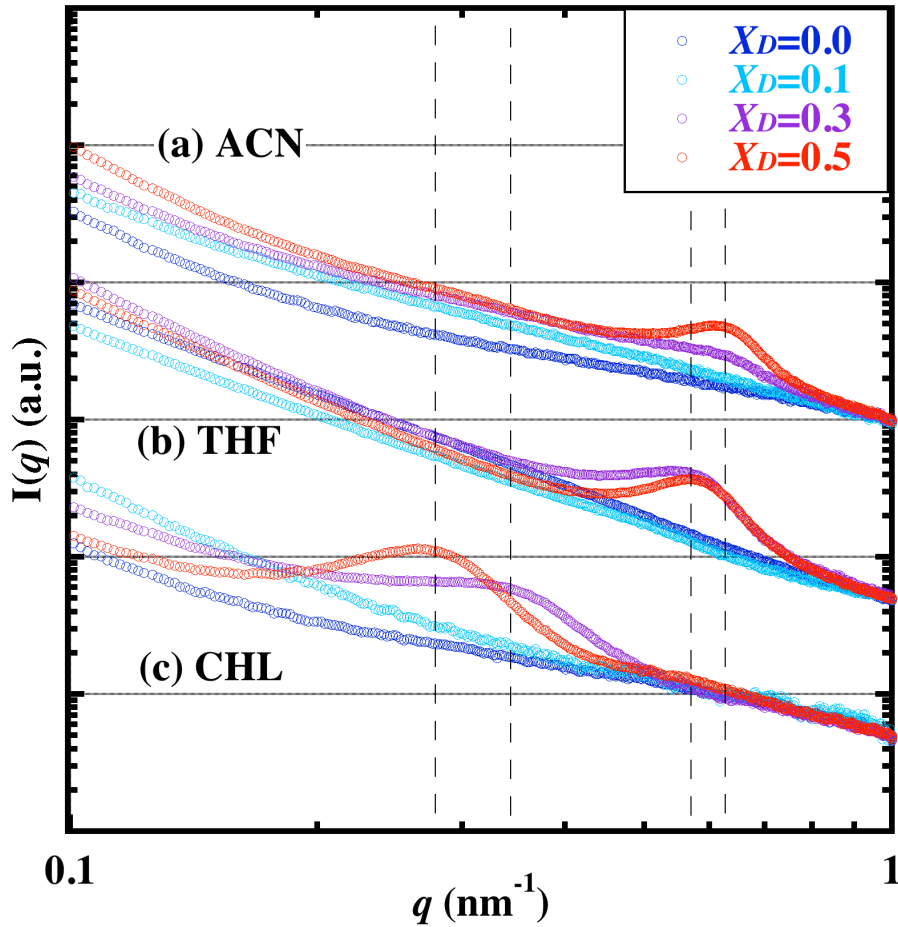


Fig. 4 SAXS curves of (a) mix-PLA(ACN), (b) mix-PLA(THF) and (c) mix-PLA(CHL) films prepared at different X_D , where X_D is weight-fraction of PDLA.

ΔH_m はタイチェーンを含む非晶ドメインを含まない理想結晶の融解エンタルピーで、PDLA や PLLA からなる homo 結晶は $94\text{mJ/mg}^{(3)}$ 、sc-PLA は $155\text{mJ/mg}^{(3)}$ である。mod-sc-PLA の ΔH_m はラメラの厚みに依存しないと仮定して、sc-PLA と同じ値を採用した。Fig. 5(a), (b), (c) の青、赤、緑の各線は mix-PLA (ACN), mix-PLA (THF), mix-PLA (CHL)の homo 晶, sc 晶, mod-sc 晶である。これは W^{cr} の溶媒依存を明確に示しており、mix-PLA(ACN)と mix-PLA(THF)の場合、 X_D の上昇に伴い W^{cr_2} は次第に減少し、 $X_D=0.5$ では0%となった。さらに W^{cr_1} と W^{cr_3} は $X_D=0.5$ のときに40~50%と5~7%を示した。

これらのフィルム内部には PDLA や PLLA の homo 結晶のドメイン(Domain-A), sc-PLA の結晶のドメイン(Domain-B), mod-sc-PLA の結晶のドメイン(Domain-C)が X_D の全領域にわたって共存している. mix-PLA(CHL)の場合では X_D の上昇に伴い W^{cr_2} が減少し, 約 0.2 で 0% となり, そこから W^{cr_1} が形成され始め, $X_D=0.5$ では約 65% となる. これは Domain-A と -B が 0.2 でしか共存できないということを示す. この結果は低い X_D では PDLA 鎖と PLLA 鎖は溶媒分子と安定な状態をとり, X_D が 0.2 を超えない限り Domain-B は形成されない. Fig. 5 は各溶媒種により作製されたキャストフィルムの W^{cr} の X_D 依存性を示すものである.

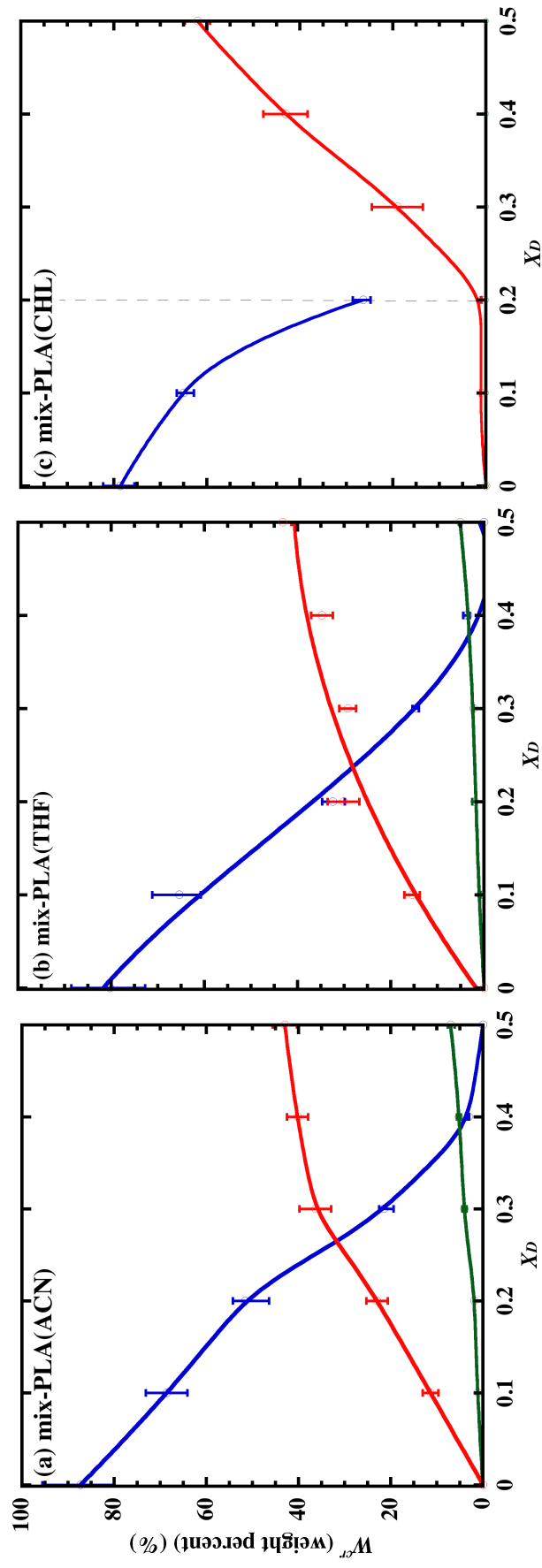


Fig. 5 X_D dependence of W^{cr} for (a) mix-PLA (ACN), (b) mix-PLA (THF), and (c) mix-PLA (CHL). Blue line and red line are theoretical X_D dependence of W^{cr}_2 and W^{cr}_1 .

5.2 本章の結言

フィルム作製時の PLLA と PDLA の混合比 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。その結果 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、 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が明らかとなった。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 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。

参考文献

- (1) Koide Y., Ikake H., Muroga Y., Shimizu S.,
Polymer J. **45**, 645-650 (2013).
- (2) Ikada Y., Jamshidi K., Tsuji H., Hyon S. H.
Macromolecules, **20**, 906-908, (1987).
- (3) Sawai D., Tsugane Y., Tamada M., Kanamoto T., Sungil M.,
Hyonwaxs S.H., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **45**,
2632-2639, (2007).

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

高分子材料の透明材料としての用途は今後、益々広がっていくものと思われる。現在一般的な高分子の透明材料としては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) など石油由来の高分子材料やバイオマスプラスチックとしての PLLA が一部用いられている。PLLA に結晶核剤を添加して PLLA の homo 結晶の微細化により透明化する場合、その耐熱性が低下するという問題が残されている。

前章までで述べたキャスト法により作製された mix-PLA(CHL) のフィルムは結晶核剤の添加や延伸処理などを行わなくても、60%以上の結晶の重量分率を示し、透明なフィルムとなった。

mix-PLA フィルムの透明性の要因として考えられるものは主に sc 晶の量や結晶領域の分布である。このどちらかということをはっきりさせるためには含まれる結晶の重量分率がほぼ等しく透明-不透明の異なる概観となる mix-PLA フィルムを作製する必要がある。そこで本章では、透明な mix-PLA(CHL) フィルムと同等の sc 晶の重量分率をもつ mix-PLA フィルムを作製し、それらの比較から透明性とそのモルフォロジーの関係について検討を行った。⁽¹⁾

6.1 フィルムの作製

用いた PDLA 及び PLLA の M_v は共に 3.4×10^4 であり, PDLA 中の D 体の割合は 98.3%, PLLA 中の L 体の割合は 98.0% である. それぞれの溶媒で作製されたキャストフィルムを以下 mix-PLA(DOX), mix-PLA(CHL) と呼ぶ. mix-PLA フィルムの熱処理は第 4, 5 章と同様に 180°C で 2 時間行った. 比較試料として, mix-PLA の作製に用いた PLLA 単体と, D-乳酸と L-乳酸の共重合体であるポリ-DL-乳酸(PDLLA) ($M_w = 10.0 \times 10^4$, Sigma-Aldrich) を用い, CHL を用いてキャストフィルムとした. 得られた PLLA フィルムは homo 結晶の融点である 170°C 以下となる 160°C で 2 時間熱処理を行い, PDLLA フィルムは T_g 以上となる 60°C で 2 時間熱処理を行いキャスト時に生じた残留歪みなどを取り除いた. 以下, これらを PLLA(CHL) と PDLLA(CHL) と呼ぶ. さらに, 比較試料として, 市販の汎用高分子である PC と PMMA のフィルムを用い, これらを熱処理せずにそのまま用いた.

6.2 透明性の評価

Fig. 1 に (a) mix-PLA(CHL) と (b) mix-PLA(DOX) のキャストフィルムの外観を示す. mix-PLA(DOX) フィルムは, 白色不透明であるのに対して, mix-PLA(CHL) フィルムは透明である.

DOX を用いた場合は白色のフィルムを形成した. PDLA と PLLA の 1wt/v% の DOX 溶液の 50°C での曇点の時間経過を測定したところ, 約 2 週間で He-Ne レーザーの透過率は減少したことから ACN や THF と同様の機構により不透明

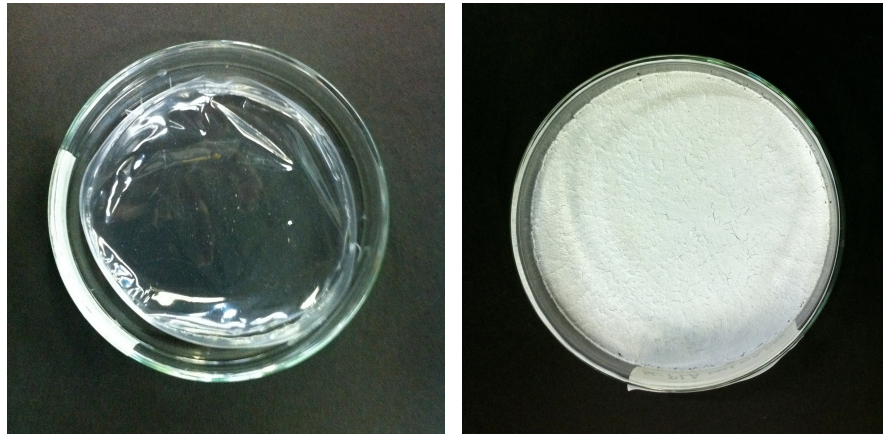


Fig. 1 Appearance of (a) mix-PLA(CHL) and (b) mix-PLA(DOX) films.

となったことが示唆される。このことから、mix-PLA(DOX)フィルムも希薄溶液中のステレオコンプレックス化である Category-I での形成であることが示され⁽¹⁾、この mix-PLA フィルムの透明性は内部のモルフォロジーの乱れに起因していると示唆される。

mix-PLA(DOX)フィルム(平均厚み： 0.07 ± 0.05 mm)と mix-PLA(CHL)フィルム(平均厚み： 0.10 ± 0.05 mm)の紫外可視光の透過率を UV-VIS によって測定した。紫外可視分光光度(UV-VIS)測定は、日本分光社製 V-670 紫外視近赤外分光光度計を用い、スキャンスピードを 500nm/min、室温で測定を行い試料の厚みについて規格化をした。比較試料として PLLA(CHL)フィルム(平均厚み： 0.10 ± 0.05 mm)と PDLLA (CHL) フィルム(平均厚み： 0.10 ± 0.05 mm)を用いた。試料の厚みについて規格化して表現したこれらの試料の UV-VIS スペクトルを Fig. 2 に示す。380-800nm の波長領域において、PDLLA (CHL) と mix-PLA(CHL) フィルムは、それぞれ 95%以上、85%以上の透過率を示すのに対し、mix-PLA(DOX) は 0%の透過率、PLLA(CHL)は波長に依存して、20 から 50%の透過率を示した。一般的に高分子材料の透明性は光の波長程度の構造

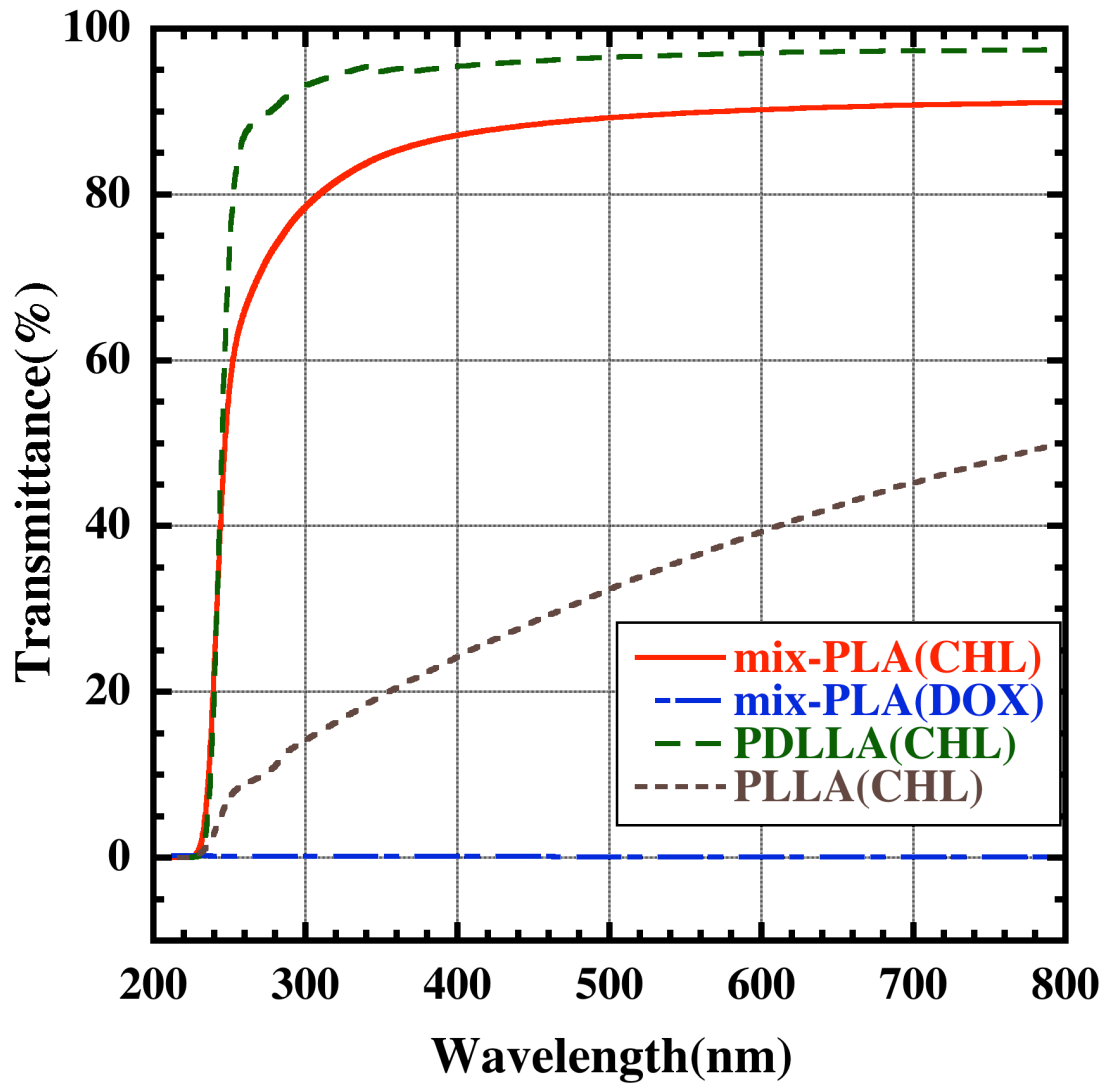


Fig. 2 UV-VIS spectra of mix-PLA(CHL), mix-PLA(DOX), PLLA(CHL) and PDLA(CHL) films.

体が形成されると、その部分での乱反射により透明性を減少させることが知られている。そのためこの結果は各試料中に存在する結晶やモルフォロジーが大きく異なることが予想される。

6.3 モルフォロジー解析

mix-PLA のナノメータースケールの構造を調べるために WAXD 測定を行い、Fig. 3 には(a) PDLLA(CHL), (b) PLLA(CHL), (c) mix-PLA(DOX), (d) mix-PLA(CHL)のフィルムの WAXD パターンを示す. PDLLA(CHL)フィルムでは非晶状態を反映してブロードなハローのみ観測され、PLLA(CHL)フィルムでは 17, 19, 22.5°に homo 結晶に由来する回折ピーク^②が観測される. これに対

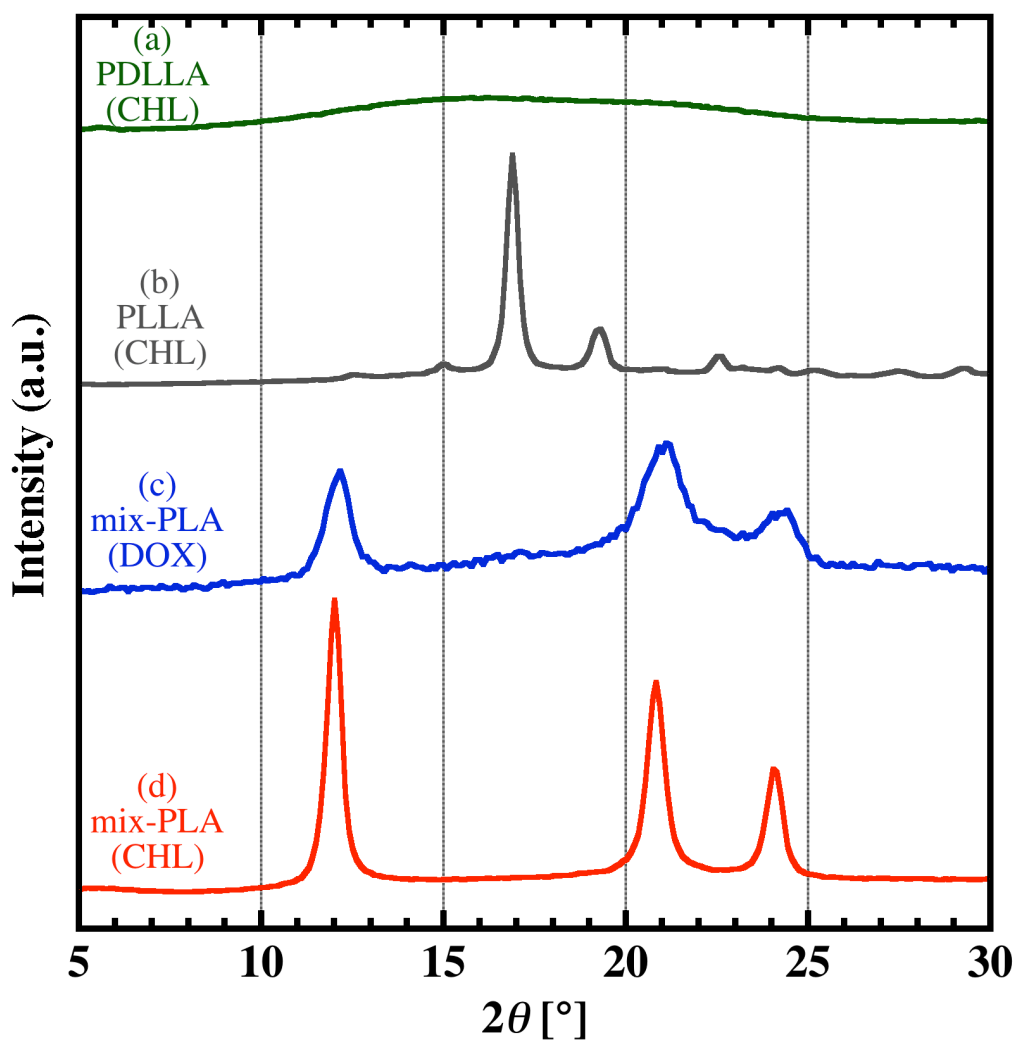


Fig. 3 WAXD pattern of (a) PDLLA(CHL), (b) PLLA(CHL), (c) mix-PLA(DOX) and (d) mix-PLA(CHL) films.

し, mix-PLA(DOX) フィルムと mix-PLA(CHL) フィルムでは, どちらにも 12, 21, 24°に sc-PLA の結晶由来の回折ピーク⁽²⁾が観測され, homo 結晶に由来する回折ピークは観測されなかった. sc 晶同士の比較としては mix-PLA(DOX) の WAXD のピークの半値幅は, mix-PLA(CHL)のそれに比べて明らかに広いことが特徴として挙げられる. 結晶のサイズ D と回折ピークの半値幅(β)の関係は, シェラーの式とこの結果より, mix-PLA(DOX)の結晶は第 4 章で明らかにしたように mix-PLA(CHL) に含まれる sc 晶は 14nm であったが, 同様の手法を用いてその融点の位置から, 結晶の厚みを算出したところ, 4.3nm と小さい値を示した. 結晶サイズが小さいにも関わらず不透明ということは, この系のモルフォロジーでは結晶の量やサイズよりもその乱れが透明性に影響を与えるということをサポートするものである.

Fig. 4 は, (a) PDLA(CHL), (b) PLLA(CHL), (c)mix-PLA(DOX), (d) mix-PLA(CHL)のフィルムの DSC 曲線である. PDLA フィルムは非晶性のため結晶融解に伴う吸熱ピークは観測されず, PLLA フィルムでは約 170°Cに homo 結晶の融解に伴う吸熱ピーク⁽²⁾が観測された. mix-PLA(DOX)と mix-PLA(CHL)では 220°C~230°Cの範囲において sc 晶の融解に伴う吸熱ピークのみが観測されるという特徴が見られる. mix-PLA(CHL) の DSC 曲線には 190, 220, 230°Cの 3 箇所吸熱ピークが観測されるが, この試料の WAXD (Fig. 3)には sc 晶由来の回折ピークのみが現われることから, これらの 3 箇所の融解ピークは, sc 晶に由来するものと考えられる. この複数の吸熱ピークは異なるラメラ厚を持つ sc-晶に由来する.

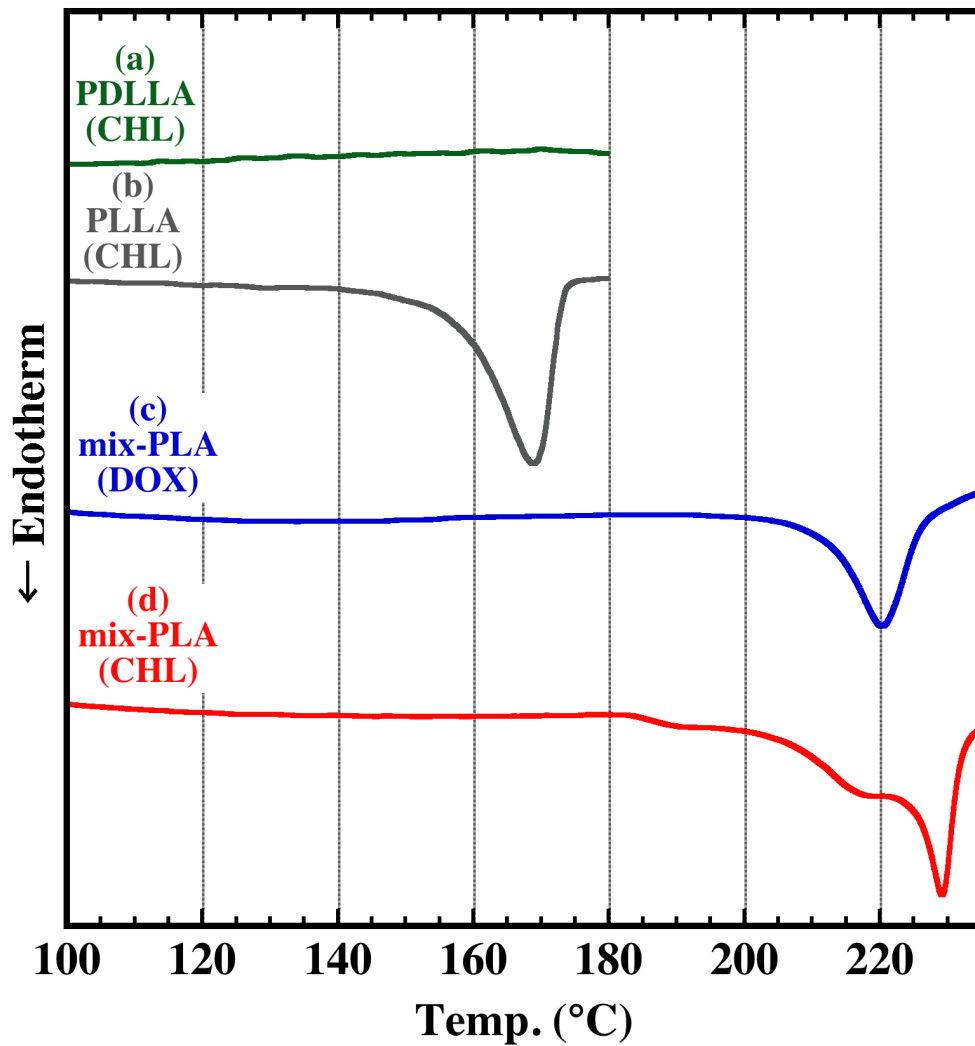


Fig. 4 DSC curves of (a) PDLLA(CHL), (b) PLLA(CHL), (c) mix-PLA(DOX) and (d) mix-PLA(CHL) films.

次に、Fig. 4 の DSC データから結晶融解に伴う吸熱挙動のエンタルピー (ΔH_e) より式(1)から W^{cr} を求めた.

$$W^{cr} = \Delta H_e / \Delta H_m^\circ \quad (1)$$

ΔH_m° は非晶ドメインを含まない理想結晶の融解エンタルピーで、sc 晶は $155\text{mJ/mg}^{(3)}$ である. mix-PLA(DOX) と mix-PLA(CHL) に含まれる sc 晶の重量分率はそれぞれ 61.7, 62.0% となり、殆ど同程度であることが明らかとなった.

これは mix-PLA(ACN)や mix-PLA(THF)の結晶化度よりも高く、mix-PLA(CHL)に等しい値である。これは DOX 中でのコンプレックス化が ACN や THF とは異なり、溶媒が蒸発する 48 時間よりも長い 2 週間というタイムスケールでコンプレックス化を起こすことから Category-I の凝集を ACN や THF よりも比較的起こすことなく、結果形成された障害物の形成が少量となり sc 晶は mix-PLA(CHL)並の高い値を示したと考えられる。しかしながら Category-I により形成された sc 晶の特長とされる 220°C に T_m が観測されたことから、そのラメラ構造は mix-PLA(CHL)に比べて薄く乱れた構造をとると予想される。

sc 晶の重量分率がほぼ等しい mix-PLA(CHL)と mix-PLA(DOX)のモルフォロジーの周期性や乱れについて検討を行うため、SAXS 測定を行いラメラの長周期(d)について調べた。Fig.5 に両者の $q=0.2\sim 2.0\text{ nm}^{-1}$ の範囲における SAXS 曲線を示す。mix-PLA(CHL)では、 $q=0.37\text{ nm}^{-1}$ 付近にハンプが観測され、そのピーク位置(q^*)から $d=2\pi/q^*$ の関係式を使って評価した長周期 d は 17.0 nm となるのに対し、mix-PLA(DOX)では明瞭な散乱ピークが観測されない。これは mix-PLA(CHL)が mix-PLA(DOX)より周期性の高いラメラ構造を形成しているのに対して mix-PLA(DOX)フィルムは周期性の低い乱れたラメラ構造を形成していると解釈できる。Fig. 4 の DSC の結果から不透明な mix-PLA(DOX)フィルムは透明な mix-PLA(CHL)フィルムと同様の sc 晶の重量分率の値を示したが、SAXS の結果から mix-PLA(DOX)フィルム中の結晶モルフォロジーは mix-PLA(CHL)フィルムよりも周期性が低いことが示された。

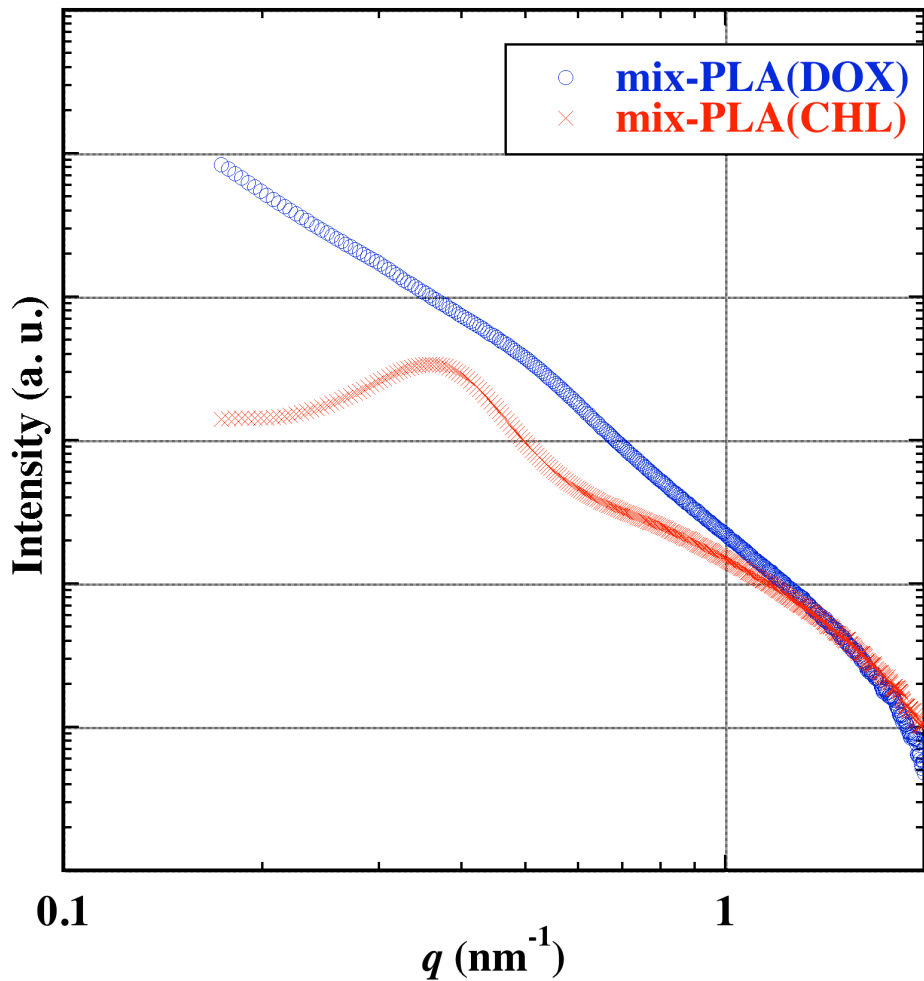


Fig. 5 SAXS curves of mix-PLA(CHO) and mix-PLA(DOX) films.

ここで注目されることは透明性に起因する可視光の波長程度の数百 nm オーダーの構造が、SAXS で観測している十数 nm オーダーの構造の周期性と関連しているという点である。これは mix-PLA(CHO)フィルムの階層構造の形成がボトムアップ式に徐々に形成したため、十数 nm から数百 nm オーダーの構造の周期性を与え、結果的に透明性を示したと考えられる。

このように次にフィルムの微細構造と耐熱性を評価するべく動的粘弾性測定を行った。動的粘弾性(DVA)測定には、セイコーインスツル製 DMS-6100 を使用し、昇温速度 5°C/min で 25~250°C の温度範囲で周波数 10 Hz にて測定を行

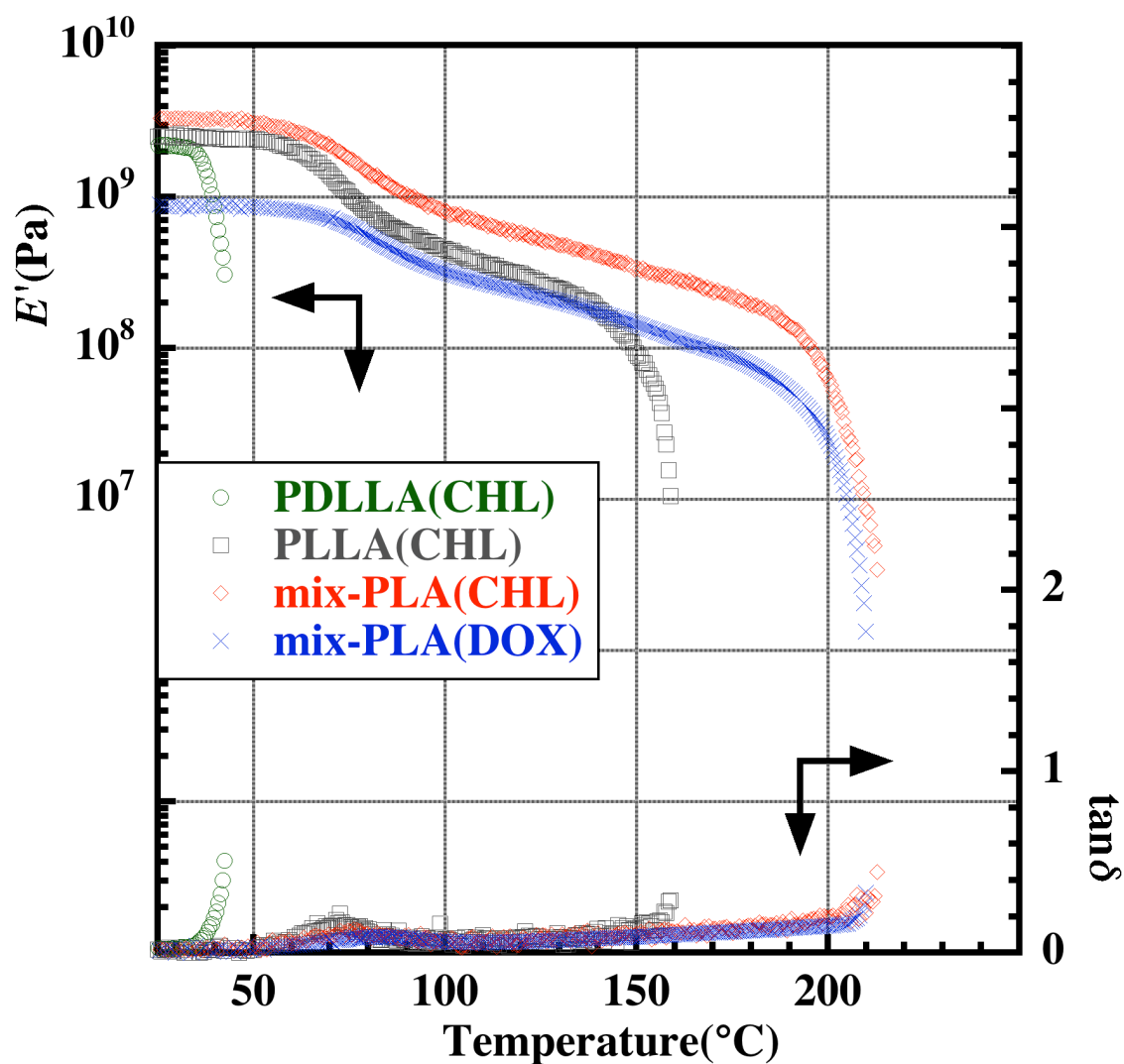


Fig. 6 Dynamic viscoelasticity of PDLA(CHL), PLLA(CHL), mix-PLA(DOX) and mix-PLA(CHL) films.

った. Fig. 6 は, PDLA(CHL), PLLA(CHL), mix-PLA(CHL), mix-PLA(DOX) フィルムの結果を示す. 非晶質ポリマーである PDLA(CHL)は約 35°C で, PLLA の homo 結晶を含む PLLA(CHL)は約 150°C で流動し始めるのに対し, sc 結晶を含む mix-PLA(DOX)と mix-PLA(CHL)は, 共に約 200°C で流動し始め, 流動開始温度については両者で違いが見られない. しかし, 25°C における mix-PLA(CHL)フィルムと mix-PLA(DOX)フィルムの貯蔵弾性率 E' は, それ

ぞれ約 3.3, 0.8GPa となり, mix-PLA(DOX)フィルムの方が低い E' を示した. また, 主鎖のミクロブラウン運動を反映する損失正接 $\tan \delta$ のピーク位置は mix-PLA(DOX)フィルムは mix-PLA(CHL)フィルムよりも 6.6°C高温側にシフトしている. このことは sc の結晶ドメインが主鎖の束縛を起こす要因と仮定すれば mix-PLA(DOX)のモルフォロジーはより乱れていることから, その構造の乱れが主鎖のブラウン運動を束縛したためと考えられる. また, mix-PLA(CHL)フィルム中には mix-PLA(DOX)によりも周期性に優れる密な sc 晶を形成しており, 強固な sc 晶のモルフォロジーを形成していることから E' の値は増加したとされる.

以上の結果, mix-PLA(CHL)と mix-PLA(DOX)フィルム中に存在する sc 晶の W^{cr} は同程度であるが, それらの結晶のサイズ (D)とラメラの平均の厚み (L)は, 前者の方が後者よりも大きいこと, 及び, ラメラの作る長周期(d)の周期性も前者の方が後者よりも高く, DMA 測定より sc 晶がより微細に形成しているということが明らかとなった. これより, これらの mix-PLA キャストフィルムの透明性は, sc 晶の結晶化度ではなく, その D や L や d の大きさとその分布に反映される巨視的な構造に依存し, それらの乱れが大きくなるほどフィルムの透明性は低下すると結論づけられる.

次に市販の透明材料である PC と PMMA との物性値の比較を行った. Fig. 7 は, mix-PLA(CHL) フィルムの透明性を, 汎用透明材料である PMMA (平均厚み = 0.1 ± 0.05 mm) と PC (平均厚み = 0.1 ± 0.05 mm)の透明性と UV-VIS スペクトルを使って比較したものである. 可視光領域における透過率は, それぞれ,

92, 90, 90%で, mix-PLA(CHL)フィルムの透明性は, PMMA や PC フィルムに匹敵するものである. Fig. 8 は, 3 者の動的粘弾性挙動を比較したものであるが, 流動し始める温度は, それぞれ約 120, 140, 200°Cで, mix-PLA(CHL) フィルムは PC や PMMA 以上の高い耐熱性を示す. 即ち, mix-PLA(CHL)フィルムは, 高い耐熱性と透明性を併せ持つ高分子材料であることが明らかとなった. PET などの透明材料として用いられる材料の透明化は核材の添加や延伸処理により内部のマクロ構造の成長を抑制, または破壊することにより透明性を獲得している. しかし一方でそれは力学強度や耐熱性の低下を招く処理であるが, mix-PLA(CHL)は結晶核剤や延伸処理を行わずとも PDLA と PLLA の会合を制御したことで, 周期性に優れる微細なモルフォロジーを容易に形成させ, その結果耐熱性を損なうことなく高い可視光の透過率を示すことができることが判明した.

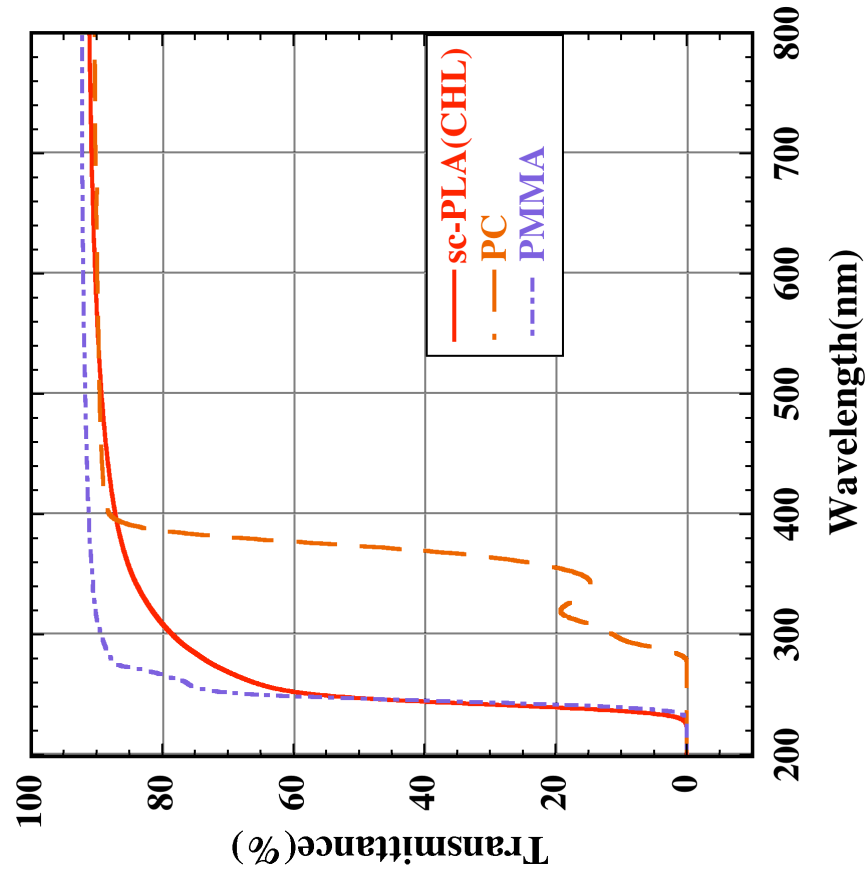


Fig. 7 UV-VIS spectra of mix-PLA(CHL), PMMA and PC films.

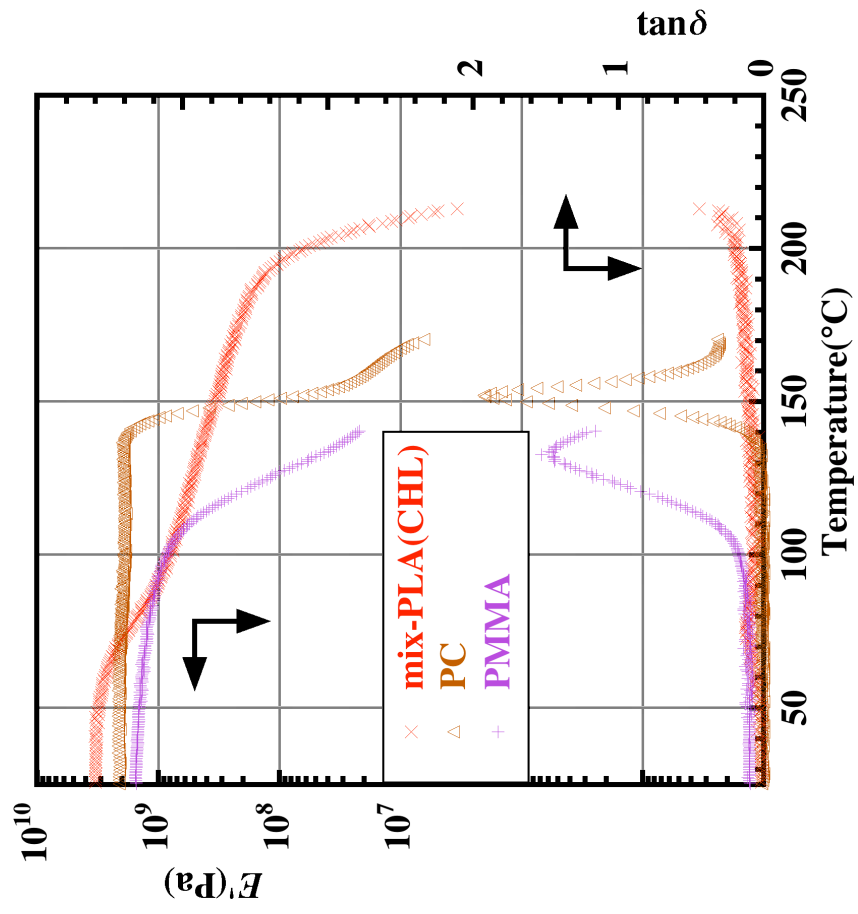


Fig. 8 Dynamic viscoelasticity of mix-PLA(CHL), PMMA and PMMA films.

6.4 本章の結言

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 結晶のみを形成し、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。

参考文献

- (1) Koide Y., Ikake H., Muroga Y., Shimizu S.,
Kobunshi Ronbunshu, **71**, 47-51, (2014).
- (2) Ikada Y., Jamshidi K., Tsuji H. & Hyon, S. H.,
Macromolecules, **20**, 906-908 (1987).
- (3) Wunderlich B., *Macromolecular Physics*, **3**, Academic Press (1980).
- (4) Sawai D., Tsugane Y., Tamada M., Kanamoto T., Sungil M.,
Hyon S.H., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **45**, 2632-2639 (2007).
- (5) Tsuji H., Hyon, S. H., Ikada Y.,
Macromolecules, **24**, 5651-5656, (1991).
- (6) Jspvacek, B. Schneider, *Makromol. chem.*, **176**, 3409 (1975).
- (7) Okihara T., Tsuji M., Kawaguchi A., Katayama K., Tsuji H., Hyon, S. H.,
Ikada Y., *J. Macromol. Sci. Phy.*, **30(1-2)**, 119-40 (1991).

第 7 章 結論

得られた結論を以下に示す.

第 3 章では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について明らかにした.

- 1) SAXS 測定の結果から mix-PLA(ACN)溶液中では混合後 2 時間後から nm オーダーの凝集体が形成されるが THF ではその時間スケールでの会合は観測されなかった.
- 2) HeNe レーザーの曇点測定の結果から mix-PLA(ACN)溶液中では混合後 3 時間後から, THF 中では 30 時間後から μm オーダーの凝集体が形成され, nm オーダーの凝集体が形成された後, その凝集斑が即座に μm まで成長するということが明らかとなった.
- 3) 白濁の正体となる沈殿物を回収し DSC 測定と WAXD 測定を行ったところ sc-PLA に由来する融点と回折パターンが観測されたため, この白濁化は PDLA と PLLA のコンプレックス化による凝集によるものだということが明らかとなった.
- 4) 溶液中でのコンプレックス化を起こす時間差が溶媒により異なることから mix-PLA フィルムのモルフォロジーを形成する段階(Category)に違いがあり, 希薄溶液中から全溶液濃度域で形成する Category-I と濃厚濃度域で形成する Category-II が存在し, ACN と THF が前者, 後者が CHL で行われることが示唆された.

第4章で PDLA と PLLA の等重量混合物フィルムのもルフォロジー形成への溶媒効果について明らかにした。

- 1) PDLA と PLLA の混合物のキャストフィルムである mix-PLA フィルムは同等の分子量と混合比の場合、用いた溶媒種(ACN, THF, CHL)に応じてその透明性や脆さに依存性が確認された。
- 2) mix-PLA の融点是用いる溶媒種により ACN と THF では約 220°Cであったのに対し CHL では約 230°Cと 10°C高い値を示したが、これは形成された sc 晶のラメラ厚が異なるために融点に違いを与えたことが明らかとなった。そしてこのような溶媒効果は PLLA 単体のフィルムでは観測されず、mix-PLA フィルムに特徴的な傾向であることが示された。
- 3) 190°Cに観測された q-sc 晶はラメラ厚の短い sc 晶であり、この存在が mix-PLA フィルムの透明性になんらかの影響を及ぼしていることが示唆された。
- 5) mix-PLA のもルフォロジーの安定性は mix-PLA(CHL)が最も高く、mix-PLA(ACN)や mix-PLA(THF)はそれよりも低い安定性を持つことが明らかとなった。
- 6) もルフォロジーの安定性や融点は形成された Process によりその違いが発現したことが示唆された。
- 7) 分子量比を変化させた mix-PLA のもルフォロジーに与える溶媒効果は Category-I で形成する能力の高い溶媒を用いると低い分子量を含む系で高い結晶の重量分率を示し、Category-II で形成する溶媒を用いた場合は等量

の分子量により形成された系で最も高い結晶の重量分率を示すことが明らかとなった。

第5章では異なる混合比の PDLA と PLLA の混合物フィルムのもルフォロジー形成への溶媒効果について明らかにした。

- 1) mix-PLA に含まれる PDLA と PLLA の混合比(X_D)を変化させた場合の結晶形成は ACN や THF では全ての X_D の領域で homo, q-sc, sc 晶が混在するもルフォロジーを形成するのに対し, CHL を用いたものでは q-sc 晶は形成せずに $X_D=0.2$ の領域を境に homo 晶と sc 晶の存在領域が区別される。
- 2) mix-PLA フィルム中の sc 晶の重量分率は CHL を用いた場合では約 60%と最も高い値を示し, ACN や THF では約 40%と低い値を示した。
- 3) mix-PLA フィルム中の sc 晶形成はそのもルフォロジーの形成を阻害する障害物の有無により, 結晶の重量分率やもルフォロジーの乱れに差が生じ, この障害物の正体は希薄溶液時に形成した sc 晶であるということが明らかとなった。

第6章では 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もルフォロジーの関係について明らかにした。

- 1) 本実験条件の mix-PLA フィルムでは溶媒として CHL を用いて作製すると 85%以上の高い可視光の透過率を示す透明性に優れるフィルムが得られる。
- 2) 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.

- 3) 溶媒効果を応用し得られた透明な mix-PLA(CHL)フィルムは市販の透明材料である PC や PMMA 並みの可視光の透過率を示しつつ, より高い耐熱性を示すことが明らかとなった.

以上より本研究で述べた mix-PLA フィルムのモルフォロジー形成に及ぼすキャスト溶媒の影響は, mix-PLA フィルムの材料物性を左右するモルフォロジー形成機構の特長として重要な知見であり, 今後バイオマス原料などから成形されるキラル性を応用したステレオコンプレックス系の高度な材料設計にも応用が可能であると考えられる. このように本研究で得られた知見は今後さらなる発展が期待されるバイオマス産業への材料開発や設計に必ず寄与できるものと確信する.

研究業績

論文

- (1) Yuichiro Koide, Hiroki Ikake, Yoshio Muroga and Shigeru Shimizu, Effect of the cast-solvent on the morphology of cast films formed with a mixture of stereoisomeric poly(lactic acids), *Polymer J.* **45**, 645-650 (2013).
- (2) Yuichiro Koide, Hiroki Ikake, Yoshio Muroga and Shigeru Shimizu, Relationship Between Transparency and Morphology of Poly-D-lactic acid and Poly-D-lactic acid Mixture Cast Films, *KOBUNSHI RONBUNSHU*, In press.

学会発表

- (1) 小出優一郎, 斉藤摩沙美, 上野綾子, 伊掛浩輝, 清水繁, 室賀嘉夫, 栗田公夫
ポリ乳酸/シリカハイブリッドフィルムの光学的性質
第 58 回高分子年次大会, 神戸国際会議場(神戸市), 2009 年 5 月 29 日
- (2) 小出優一郎, 奈良英明, 伊掛浩輝, 清水繁, 室賀嘉夫, 栗田公夫
ポリ DL 乳酸/シリカハイブリッドの光学的性質
第 58 回高分子討論会、熊本大学黒髪キャンパス(熊本市), 2009 年 9 月 17 日
- (3) 奈良英明, 小出優一郎, 伊掛浩輝, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁
透明なポリ(DL-乳酸)/シリカハイブリッドフィルムの調製
第 53 回理工学部学術講演会, 日本大学(千代田区), 2009 年 11 月 28 日
- (4) 奈良英明, 小出優一郎, 伊掛浩輝, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁
ポリ(DL-乳酸)/シリカハイブリッドフィルムの調製と物性
第 59 回高分子年次大会, パシフィコ横浜(横浜市), 2010 年 5 月 27 日
- (5) 小出優一郎, 奈良英明, 伊掛浩輝, 室賀嘉夫, 清水繁
ポリ乳酸ステレオコンプレックスの形成と崩壊
第 59 回高分子年次大会, パシフィコ横浜(横浜市), 2010 年 5 月 28 日
- (6) 小出 優一郎, 奈良 英明, 伊掛 浩輝, 室賀 嘉夫, 清水 繁
ポリ乳酸ステレオコンプレックスのモルフォロジーに及ぼすキャスト溶媒の影響
第 59 回高分子討論会, 北海大学(札幌市), 2010 年 9 月 15 日

- (7) 中野龍一, 小出優一郎, 伊掛浩輝, 室賀 嘉夫, 清水 繁
高弾性率を指向したステレオコンプレックスポリ乳酸/シリカハイブリッドの調製” 第 54 回理工学部学術講演会, 日本大学(千代田区), 2010 年 11 月 27 日
- (8) 小出 優一郎, 奈良 英明, 伊掛 浩輝, 室賀 嘉夫, 清水 繁
光学材料を指向したポリ乳酸の構造制御
第 19 回材料フォーラム、名古屋国際会議場(名古屋市), 2010 年 12 月 3 日
- (9) 小出 優一郎, 奈良 英明, 伊掛 浩輝, 室賀 嘉夫, 清水 繁
溶液中のポリ乳酸ステレオコンプレックスの凝集構造に及ぼす溶媒効果
第 60 回高分子年次大会, 大阪国際会議場(大阪市), 2011 年 5 月 25 日
- (10) 小出 優一郎, 奈良 英明, 伊掛 浩輝, 室賀 嘉夫, 清水 繁
溶液中のポリ乳酸ステレオコンプレックスの高次構造制御
第 60 回高分子討論会, 岡山大学津島キャンパス(岡山市), 2011 年 9 月 29 日
- (11) 小出 優一郎, 奈良 英明, 伊掛 浩輝, 室賀 嘉夫, 清水 繁
光学材料を指向したポリ乳酸ステレオコンプレックスの調製と物性
第 20 回ポリマー材料フォーラム, タワーホール船堀(江戸川区),
2011 年 11 月 25 日
- (11) 小出優一郎, 荻島知世, 伊掛浩輝, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁
“X 線小角散乱によるポリ乳酸ステレオコンプレックスのモルフォロジー”
第 61 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜 (横浜市西区), 2012 年 5 月 30 日
- (12) 荻島知世, 小出優一郎, 伊掛浩輝, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁
“ポリ乳酸ステレオコンプレックス構造崩壊に及ぼす溶媒効果”
第 61 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜 (横浜市西区), 2012 年 5 月 31 日
- (13) 大澤雄貴, 小出優一郎, 伊掛浩輝, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁
“ポリ乳酸ステレオコンプレックス/シリカハイブリッドフィルムの作製”
第 61 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜 (横浜市西区), 2012 年 5 月 31 日

- (14) 荻島知世, 小出優一郎, 伊掛浩輝, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁
溶液中のステレオコンプレックス構造を有するポリ乳酸の NaOH 添加による加水分解, 名古屋工業大学 (名古屋市), 2012 年 9 月 19 日
- (15) 小出 優一郎, 荻島 知世, 伊掛 浩輝, 室賀 嘉夫, 栗田 公夫, 清水 繁
“ポリ乳酸ステレオコンプレックスを含むフィルムの形成とそのモルフォロジー” 第 61 回高分子学会討論会, 名古屋工業大学 (名古屋市), 2012 年 9 月 19 日
- (16) 大澤雄貴, 小出優一郎, 伊掛浩輝, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁
ポリ乳酸ステレオコンプレックス/シリカハイブリッドフィルムの調製と物性 第 61 回高分子学会討論会, 名古屋工業大学 (名古屋市), 2012 年 9 月 19 日
- (17) 小出 優一郎, 荻島 知世, 伊掛 浩輝, 室賀 嘉夫, 栗田 公夫, 清水 繁
“光学材料を指向したポリ乳酸ステレオコンプレックスの構造と物性” 第 21 回ポリマー材料フォーラム, 北九州国際会議場 (北九州市小倉区浅野), 2012 年 11 月 2 日
- (18) 大澤雄貴, 小出優一郎, 伊掛浩輝, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁
“3 次元ネットワーク構造を有するポリ乳酸ステレオコンプレックス/シリカハイブリッドフィルムの作製” 第 21 回ポリマー材料フォーラム, 北九州国際会議場 (北九州市小倉区浅野), 2012 年 11 月 2 日
- (19) 遠山康平, 大澤雄貴, 小出優一郎, 伊掛浩輝, 高田昌子, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁 “ポリ乳酸ステレオコンプレックス/シリカハイブリッドフィルムの調製と物性” 第 55 回理工学部学術講演会, 日本大学(千代田区), 2012 年 11 月 28 日
- (20) 小出 優一郎, 荻島 知世, 伊掛 浩輝, 室賀 嘉夫, 栗田 公夫, 清水 繁
“ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸の混合物のフィルムのモルフォロジーに及ぼすキャスト溶媒の影響” 第 62 回高分子学会年次大会, 国立京都国際会館 (京都市左京区), 2013 年 5 月 29 日

- (21) 荻島知世, 小出優一郎, 伊掛浩輝, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁
“ステレオコンプレックス構造を有するポリ乳酸のアルカリ加水分解における
温度依存性” 第 62 回高分子学会年次大会, 国立京都国際会館 (京都市左京区),
2013 年 5 月 29 日
- (22) 大澤雄貴, 小出優一郎, 伊掛浩輝, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁
“ポリ乳酸ステレオコンプレックス/シリカハイブリッドフィルムの調製と
微細構造” 第 62 回高分子学会年次大会, 国立京都国際会館 (京都市左京区),
2013 年 5 月 31 日
- (23) Yuichiro Koide
“Effect of Cast-solvent on Morphology of The Component Stereo Complex Crystal
Cast-film Formed with a Mixture of Stereoisomeric Poly(lactic acid)s”
CST International Symposium 2013, Nihon University (Chiyodaku)
23, August, 2013
- (24) 荻島知世, 小出優一郎, 伊掛浩輝, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁
“HFIP によるポリ乳酸ステレオコンプレックス結晶の崩壊とその
アルカリ加水分解への影響” 第 62 回高分子討論会, 金沢大学角間キャンパス
(金沢市), 2013 年 9 月 11 日
- (25) 大澤雄貴, 小出優一郎, 伊掛浩輝, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁
“ポリ乳酸ステレオコンプレックス/シリカハイブリッドフィルムの
モルフォロジー” 第 62 回高分子討論会, 金沢大学角間キャンパス
(金沢市), 2013 年 9 月 11 日
- (26) 小出 優一郎, 荻島 知世, 伊掛 浩輝, 室賀 嘉夫, 栗田 公夫, 清水 繁
“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”
第 62 回高分子討論会, 金沢大学角間キャンパス(金沢市), 2013 年 9 月 11 日
- (27) 大澤 雄貴, 内田 建太, 小出 優一郎, 和田 香織, 伊掛 浩輝, 高田 昌子
室賀 嘉夫, 栗田公夫, 清水繁
“3 次元ネットワーク構造を有するポリ乳酸ステレオコンプレックス/シリカ
ハイブリッドフィルムの作製(II)” 第 22 回ポリマー材料フォーラム
タワーホール船堀(江戸川区), 2013 年 11 月 29 日

(28) 小出 優一郎, 室賀 嘉夫, 伊掛 浩輝

“立体異性ポリ乳酸の混合物から作製したフィルムのもルフォロジーへのキャスト溶媒効果” 第5回日本大学 N.研究プロジェクトシンポジウム

日本大学本部講堂(市ヶ谷), 2013年12月21日

謝辞

本研究をまとめるにあたり，終始懇切にご教授下さいました日本大学理工学部物質応用科学科教授・清水繁工学博士に深く御礼申し上げます。また，論文査読賜りました日本大学理工学部物質応用科学科教授・澤口孝志工学博士ならびに栗田公夫工学博士，日本大学理工学部物質応用科上席研究員・室賀嘉夫工学博士に深く感謝申し上げます。加えまして本研究を進めるにあたり，終始有益なご助言を賜りました日本大学理工学部物質応用科専任講師・伊掛浩輝工学博士ならびに日本大学短期大学部生命・物質科学科准教授・高田昌子工学博士に深く感謝の意を表します。

最後に研究にご協力を頂きました大澤雄貴さん，荻島知世さんをはじめとする高分子工学研究室の大学院生，卒業生の皆様に厚く御礼を申し上げます。