

# 論文の内容の要旨

氏名：中山 麗

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：ポリ乳酸結晶に及ぼす強磁場の影響に関する研究

化石資源枯渇問題や地球環境問題を解決できる新規材料としてバイオマスプラスチックが注目されている。バイオマスプラスチックは、石油に代わり、植物など再生可能な資源から生産されるプラスチックで、環境負荷が低いプラスチック材料として実用化が急務となっている。特にポリ-L-乳酸(PLLA)は、植物由来の乳酸から容易に化学合成ができ、また PLLA の燃焼や分解の際に発生する二酸化炭素は植物の光合成により吸収されるため、カーボンニュートラルな循環型材料として期待されている。しかし、PLLA は石油由来の汎用性高分子と比べ、力学特性や耐熱性が劣るため、それらの改善が急務となっている。

力学強度を向上する要因として結晶配向法がある。本論文では、従来の延伸配向方法とは異なり、試料にストレスを与えない強磁場を用いて得られる結晶配向材料の作製方法に着目した。しかし、有機物や高分子のような反磁性物質が磁場から受ける影響は非常に小さいために、磁場の強さだけでは配向は困難であり、結晶配向させるためには熱揺らぎに打ち勝つような結晶サイズが必要である。

本論文では、PLLA の力学特性の向上を目標とし、熱処理と磁場照射を併用することで、PLLA 配向フィルムの作製を目指した。また、PLLA 結晶の磁場応答性、とりわけ、磁場配向に適した環境について検討した。PLLA に非晶性であるポリ-DL-乳酸(PDLLA)のブレンドフィルムを作製し、微細構造に関して各種測定を行い、熱処理中における等温結晶化時間について配向度との関係から、ポリ乳酸結晶が配向しやすい環境や条件についても検討した。また、比較試料として PLLA 単体フィルムについても同様に磁場照射を行った。

本論文は6章より構成されている。以下に本研究の各章における概要について説明する。

## 第1章 序論

第1章では、研究背景および問題点について記述し、それらの内容をふまえて、本研究の目的を明確に示した。

## 第2章 磁場照射下での熱処理条件の決定

第2章では、PLLA 単体フィルムを作製し、磁場配向させるために必要な熱処理条件を決定した。用いた PLLA 試料は、数平均分子量  $M_n = 1.0 \times 10^5$  であり、PLLA10 と略記する。このほか、第3章以降で用いる重量平均分子量  $M_w = 1.0 \times 10^4$  および  $1.0 \times 10^5$  の非晶性 PDLLA も PDLLA1 および PDLLA10 と略記する。これら3試料の PLLA10、PDLLA1 および PDLLA10 の旋光度測定から得られた光学純度は、98.3%、0.4% および 0.5% であった。光学純度の低い2試料の結果は、PDLLA が、PLLA およびポリ-D-乳酸(PDLA)のメソ体であり、PLLA : PDLA が 1:1 となっていることを示す。

次に、PLLA10 の単体フィルムの作製であるが、PLLA10 の 1% クロロホルム溶液を、シャーレに展開、静置し、約 0.1mm 厚みのフィルムを得た。同じような手法で、3章以降で用いる PLLA10/PDLLA10 および PLLA10/PDLLA1 ブレンドフィルムも作製した。これら全てのフィルムの熱履歴を揃えるために 70°C で 2 時間真空乾燥したものを試料とした。

次に、試料作製時における溶融温度を検討した。PLLA の融点以上である 180、185 および 190°C で、PLLA10 フィルムを 10 分間溶融した後に、液体窒素を用いてクエンチした 3 温度のフィルムおよび PLLA10 キャストフィルムの密度法から求めた結晶化度と放射光小角散乱(SAXS)プロファイルから、185°C を溶融温度に設定した。融解させた結晶を再度結晶化させる結晶成長温度は、示差走査熱量(DSC)測定から、140°C に決定した。

従って、本論文における磁場照射下での熱処理は全て、室温から 185°C まで昇温し、10 分間溶融し、PLLA の結晶成長温度である 140°C まで降温し、等温結晶化を行うこととした。

試料の磁場照射には、東北大学金属材料研究所の冷凍機冷却超伝導マグネット(10T100-CSM)を用い、磁束密度 10T 一定とした。その他、X 線広角回折(WAXD)、紫外可視分光(UV-VIS)測定などの各種評価方法についても本章に記した。

### 第3章 PLLA 単体の磁場配向化

本章では、PLLA10 単体フィルムを用いて、造核剤を用いることなく結晶配向化できるかを検討した。10T の磁場照射下で、前章で示した熱処理条件で、等温結晶化時間  $t_c$  を変化させた。 $t_c$  は 0, 2, 6, 12, および 30hrs とした。

磁場照射後の PLLA10 フィルムの 2 次元 SAXS イメージ図の縦方向を Y 軸、横方向を X 軸とすると、 $t_c = 0$ hr では、等方的な円環を描き、X, Y 軸方向とも SAXS 散乱強度に差異が見られず、PLLA10 結晶はランダム配向であった。 $t_c$  の増加とともに、X 軸方向の散乱強度が高くなり、円環全体の散乱強度が高くなるとともに、強度の高い分布が X と Y 軸方向で差が確認され、PLLA 結晶は磁場照射により配向していくことが分かった。しかし、WAXD 測定から配向度を見積もると全てのフィルムで配向度は 0 であったので、結晶全体が配向するのではなく、フィルムのごく一部分でのみ配向が起こっていると推察される。さらに、結晶化度および結晶形成を WAXD 測定と偏光顕微鏡観察したところ、 $t_c$  の増加に伴い、結晶成長が促されて、球晶の成長によって配向度の増加が見込めないことがわかった。PLLA 結晶の配向化には、熱処理のみでなく、結晶がもつ熱揺らぎに磁気トルクが打ち勝つような環境や、結晶が容易に回転しやすいような環境を作り出すことが必要であることを明らかになった。

### 第4章 低分子量の PDLLA をブレンドした際の PLLA の磁場配向化

第4章では、高分子結晶の磁場応答性、とりわけ、磁場配向に適した環境について検討した。すなわち、結晶性高分子である PLLA10 に、結晶配向時の低粘度化を期待して低分子量の非晶性高分子である PDLLA1 を等重量混合した PLLA10/PDLLA1 ブレンドフィルムを用い、熱処理と磁場照射を併行し、造核剤を用いることなく結晶配向化させた。ブレンド効果を確認するため、この場合の等温結晶化時間  $t_c$  は、2 hrs とした。また、比較試料として PLLA10 単体フィルムも用いた。

ブレンドフィルムの 2 次元 SAXS イメージは、PLLA10 長周期の面法線が磁場照射方向に対して垂直方向に配向し、強い結晶配向化挙動を示し、PLLA の c 軸は磁場照射方向に対して平行に配向していることが示唆された。ブレンドフィルムの WAXD の方位角度依存性は、180°周期で回折強度が高くなったことから、SAXS 測定同様、PLLA 結晶が一軸方向に配向していることが示された。

すなわち、同一熱処理条件下ではブレンドフィルムの方が PDLLA を添加することで、磁場照射下で PLLA 結晶部がより円滑に回転することができ、配向化が促進されたと考えられる。PLLA 配向フィルムの作製にはアモルファス部である PDLLA の存在が極めて重要であることが明らかとなった。

### 第5章 分子量の異なる PDLLA をブレンドした際の PLLA の磁場配向化

第5章では、PLLA10 に分子量の異なる 2 種類の PDLLA をブレンドしたフィルムを用いて、PLLA の結晶化、結晶配向挙動および結晶形成を検討する。試料は、低分子量の PDLLA1 および高分子量の PDLLA10 を用いた PLLA10/PDLLA1 および PLLA10/PDLLA10 ブレンドフィルムである。熱処理条件と磁場照射での変更点は、 $t_c$  を 0, 2, 15, および 30hrs としたことである。

$t_c = 2$ hrs で、高分子量の PDLLA10 ブレンドでは、WAXD 回折ピークが観測されなかったが、低分子量 PDLLA1 ブレンドフィルムで観測されたのは、PLLA10 結晶が低粘度環境に置かれたためと考えられる。しかし、結晶化度  $X_c$  は、 $t_c = 15$  hrs 以上では、PDLLA の分子量に依存しなかった。PLLA10/PDLLA10 フィルムの配向度は、 $t_c$  の増加とともに増加した。 $t_c$  を長くすることで  $X_c$  が PLLA10 フィルムと同様になることから、PDLLA は PLLA の結晶化や結晶成長に影響を与えないことがわかった。WAXD 測定と偏光顕微鏡画像の結果とあわせ、PLLA の球晶の形成が配向度に影響を与え、また、球晶を成長しない環境で配向度はより上昇し、分子量の高いアモルファスをブレンドしたフィルムでは  $t_c$  を長くすることで、高い配向度を示した。これらの実験結果から、PDLLA の分子量の違いが、PLLA のスタッキングの際、結晶成長の速さを変化させ、また、結晶成長を阻害する要因となることが明らかとなった。

### 第6章 総括

第1章から第5章までで得られた主要な知見をまとめて、本論文の総括とした。これまで高分子単独での磁場配向化は極めて困難とされていたが、結晶性である PLLA に非晶性である PDLLA をブレンドし、適した熱処理を行うことで、PLLA 結晶の成長を制御しつつ、磁場照射を併用することで PLLA 結晶部の配向化に繋がることを明らかにした。本研究によって明らかとなった知見、すなわち、ブレンドフィルムの結晶化条件、さらには等温結晶化と磁場照射の併用による高分子結晶の配向化条件は、PLLA フィルムの応用範囲の拡充のみならず、バイオマスプラスチックの新規開発の大いなる指針、さらには高分子材料の機能向上に大いに寄与できるものと確信する。