

## 論文審査の結果の要旨

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

審査委員：（主査） 教授 清水 繁

（副査） 教授 青柳 隆夫

准教授 伊掛 浩輝

元教授 栗田 公夫

近年、植物由来の原料から生成されるバイオマスプラスチックが石油資源の枯渇問題や環境問題への対策方法の一つとして期待されている。バイオマスプラスチックは、焼却時あるいは微生物による分解により生じる  $\text{CO}_2$  が、植物の光合成を経て循環するカーボンニュートラルなプラスチックであることが大きな特徴であり、そのことが有望視される一因である。しかしながら、多くのバイオマスプラスチックは、現状では石油由来の汎用プラスチックに比べ耐熱性や力学強度などの物性が劣っているために、すぐに代替材料としての利用が困難であるのも事実である。高分子材料の改質に関する研究が盛んに行われているが、特に結晶性高分子材料の結晶化度や結晶配向を制御することで、熱特性や力学強度を向上させる手法に関する研究例は多い。結晶配向の手法として延伸法が工業的に多く用いられており、フィルム材料の延伸方向への結晶配向制御は可能であるが、厚み方向への結晶配向は困難である。

本研究では、バイオマスプラスチックの一つであるポリ乳酸に着目し、代替可能な物性を発現させるための改質技術の一つとして、結晶配向を強磁場照射により実現させる方法について検討している。ポリ乳酸には、結晶性であるポリ-L-乳酸(PLLA)、ポリ-D-乳酸(PDLA)と非晶性のポリ-DL-乳酸(PDLLA)が存在する。研究対象としては、結晶性 PLLA フィルムを取り上げ、その結晶配向を強磁場照射下、熱処理を併用し効果的に行う条件、さらには非結晶性 PDLLA との混合により配向度を向上させることを検討している。また、高分子は強磁性を持たないので、磁場照射下では金属結晶のような配向挙動は示さないが、分子内のわずかな磁気モーメントにより結晶配向が可能であることが知られているが、研究例も少なく不明な点も多いため、配向挙動についてもあわせて検討を行っている。

以下、論文の章立てに沿って審査内容を報告する。本論文は、第1章から第6章で構成されている。

**第1章「序論」**では、本研究の背景、目的及び本論文の構成について述べている。

**第2章「磁場照射下での熱処理条件の決定」**では、研究に用いた PLLA (数平均分子量  $M_n=1.0 \times 10^5$ )、4および5章で用いた2種類の PDLLA(重量平均分子量  $M_w=1.0 \times 10^5$ ,  $1.0 \times 10^4$ )について述べ、これらを用いたフィルム調製法について記述している。旋光度測定より、光学純度はそれぞれ、98.3, 0.4, および0.5%であった。用いた PDLLA は、PLLA と PDLA のメソ体で PLLA: PDLA が 1:1 であることを確認した。フィルムの作製は、1%クロロホルム溶液を用いたキャスト法で行い、約 0.1 mm 厚みのフィルムを得た後、70°Cで2時間真空乾燥をしたものを試料としている。3章以降の実験に用いるフィルムはすべてこの方法で作製している。さらに、研究に必要とされる各種測定手法、すなわち密度測定、X線小角散乱(SAXS)、X線広角回折(WAXD)、紫外-可視分光測定(UV-VIS)、示差走査熱量測定(DSC)、偏光顕微鏡観察について原理、測定条件について述べている。また、以降の各章で検討される試料の熱処理条件についての検討を行い、結晶熔融温度を 185°C、結晶成長温度を 140°Cと決定している。本論文での磁場照射下での熱処理は、室温から 185°Cまで昇温し 10 分間熔融した後、140°Cまで降温し等温結晶化することに決定している。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を用い、磁束密度 10T 一定とした。

**第3章「PLLA 単体の磁場配向化」**では、PLLA 単体フィルムを用いて、造核剤を用いることなく結晶化および磁場照射下での結晶配向についての検討を行っている。前章で決定した熱処理条件で 10 T の磁場照射下フィルム調製を行い、結晶化および結晶配向を SAXS, WAXD および偏光顕微鏡観察から評価している。SAXS 測定結果から、キャストしただけのフィルムの場合、結晶の成長は認められるが、

配向は認められなかった。一方、磁場照射下では、PLLA 結晶は結晶成長時間の増加と共に成長する、すなわち結晶化度の増大が確認された。結晶配向も結晶時間の増加と共に増えている。しかしながら、WAXD 測定から求められる結晶配向度には、結晶成長時間の依存性は確認されなかった。このことから、結晶全体が結晶配向するのではなく、フィルム的一部分でのみ結晶配向が起こっていると示唆された。偏光顕微鏡観察から、結晶成長時間の増加に伴い球晶の成長が観測されたことから配向度の増大は見込めないことが明らかとなった。結晶配向化には、熱処理、結晶の熱揺らぎに磁気トルクが打ち勝つ環境、結晶の回転が容易に起こる環境が必要とされることが示唆された。

**第4章「低分子量の PDLA をブレンドした際の PLLA の磁場配向化」**では、PLLA 結晶の結晶配向化の手法として、非晶性 PDLA をブレンドすることで、結晶の周囲の低粘度化を行い PLLA 結晶の磁場応答性の向上を検討している。本章では、ブレンドする PDLA の分子量は PLLA の 10 分の 1(重量平均分子量  $M_w=1.0 \times 10^4$ )のものを用い、PLLA と PDLA を等重量混合したブレンドフィルムについての検討している。結晶化および配向の評価は、3章に述べられた方法と同様である。WAXD 測定から PDLA ブレンドフィルムにおいても PLLA は結晶成長時間の増加と共に結晶化度は増加し、30 時間では約 60%となり、結晶が一軸方向に配向していることが示された。また、結晶構造には PDLA ブレンドの影響は見られず、結晶配向方向は磁場照射方向に対し平行であった。DSC 測定から、ブレンドフィルムの融点は、PLLA フィルムの融点とほぼ同じであり、熱的性質に差異はないことが判明した。しかしながら、ブレンドフィルムでは、SAXS 測定のピーク位置が PLLA フィルムに比べ高角側に現れるため、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が示された。

**第5章「分子量の異なる PDLA をブレンドした際の PLLA の磁場配向化」**では、分子量の異なる PDLA(重量平均分子量  $M_w=1.0 \times 10^5$ ,  $1.0 \times 10^4$ )を用いたブレンドフィルムについて検討を行っている。ブレンドフィルムの作製方法、結晶化度および配向度の評価方法は前章と同様である。いずれのフィルムにも、非晶性 PDLA のブレンドによる結晶成長への影響は見られず、結晶成長時間の増加と共に結晶化度の増加が見られた。しかしながら、高分子量 PDLA ブレンドでは、結晶成長速度がわずかに遅くなることが判明した。結晶成長時間が 30 時間では、PLLA 単体フィルムおよび両ブレンドフィルムともに結晶化度は 60%程度と同等であった。配向度は、結晶成長時間の増加に伴い増加し、30 時間で 0.3 と他のフィルムに比べ顕著に大きな値となり、明らかな PDLA の分子量依存性を示した。偏光顕微鏡観察から、他のフィルムに比べて乱れた球晶形成が認められた。これは、PLLA 結晶がラメラ構造を形成する際に、PDLA が結晶成長を阻害するために球晶成長が等方的にならないため配向度の増大が起こったと考えられる。これらの実験的事実から、PLLA 結晶の結晶化度および結晶配向に非晶性 PDLA のブレンドが有効であると結論づけている。

**第6章「総括」**では、本研究で得られた成果を総括し、結論と今後への課題について述べている。

本論文は、結晶性バイオプラスチックの応用に向けての改質方法の一つとして、フィルム材料中の結晶の配向に強磁場照射による方法について議論している。この研究で得られた成果は、今後のバイオプラスチック材料の改質及び新規開発に対して基礎的な知見を提供するものであると評価できる。

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士(工学)の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成29年2月16日