

ポリ乳酸結晶に及ぼす強磁場の影響に関する研究

平成 29 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

中山 麗

第1章 序論	1
1.1 ポリ乳酸と循環型社会	1
1.2 磁場配向の原理	3
1.3 高分子の磁場に対する応答性	4
1.4 磁気科学の発展と高分子	5
1.5 結晶性高分子の磁場配向	6
1.6 本論文の目的	7
第2章 磁場照射下での熱処理条件の決定	11
2.1 試料	11
2.2 フィルム作製	12
2.2.1 PLLA フィルムの作製	12
2.2.2 PLLA/PDLLA ブレンドフィルムの作製	12
2.3 測定装置と測定法	13
2.3.1 密度測定	13
2.3.2 SAXS 測定	13
2.3.3 WAXD 測定	14
2.3.4 紫外-可視分光計(UV-VIS)測定	14
2.3.5 示差走査熱量(DSC)測定	14
2.3.6 偏光顕微鏡	14

2.4	結晶熔融温度の決定	• • • • • 15
2.5	結晶成長温度の決定	• • • • • 18
2.6	本章の結論	• • • • • 25
第3章 PLLA 単体の磁場配向		• • • • • 28
3.1	実験	• • • • • 28
3.1.1	試料	• • • • • 28
3.1.2	強磁場を用いた PLLA 配向フィルムの作製	• • • • • 28
3.1.3	フィルムの物性評価法	• • • • • 29
3.2	PLLA10 配向フィルムの微細構造	• • • • • 31
3.2.1	SAXS 測定より得られたイメージからの配向評価	• • • • • 31
3.2.2	WAXD 測定より求めた配向評価	• • • • • 34
3.3	PLLA10 配向フィルムの結晶構造	• • • • • 36
3.3.1	WAXD 測定を用いた結晶化度評価	• • • • • 36
3.3.2	偏光顕微鏡画像による結晶形成評価	• • • • • 38
3.4	本章の結論	• • • • • 40
第4章 低分子量 PDLLA をブレンドした際の磁場配向		• • • 42
4.1	実験	• • • • • 42
4.1.1	試料	• • • • • 42

4.1.2	強磁場を用いた PLLA 配向フィルムの作製	42
4.1.3	フィルムの物性評価法	43
4.2	PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 キャストフィルムの微細構造	44
4.2.1	WAXD 測定による結晶化度評価	44
4.2.2	SAXS 測定による長周期構造評価	45
4.2.3	DSC 測定による熱分析評価	47
4.3	PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 配向フィルムの微細構造	49
4.3.1	SAXS イメージによる結晶配向化評価	49
4.3.2	WAXD 測定の方角依存性による結晶配向化評価	50
4.4	本章の結論	53
第 5 章 分子量の異なる PDLLA をブレンドした際の磁場配向		
		55
5.1	実験	55
5.1.1	試料	55
5.1.2	強磁場を用いた PLLA 配向フィルムの作製	55
5.1.3	フィルムの物性評価法	56
5.2	PLLA10/PDLLA1 および PLLA10/PDLLA10 フィルムの結晶化	57

53	PLLA10/PDLLA1 および PLLA10/PDLLA10 フィルムの結晶配向化	61
54	PLLA10/PDLLA1 および PLLA10/PDLLA10 フィルムの結晶形成	63
55	本章の結論	65
第6章	総括	67
	研究業績	71
	謝辞	74

第1章 序論

1.1 ポリ乳酸と循環型社会

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。特にポリ乳酸(PLA)は、植物由来の乳酸から容易に化学合成ができ、また PLA 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、土に埋めることで二酸化炭素と水に分解されるため¹⁾、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。Fig.1 に PLA の合成、分解およびリサイクルに関して示す。

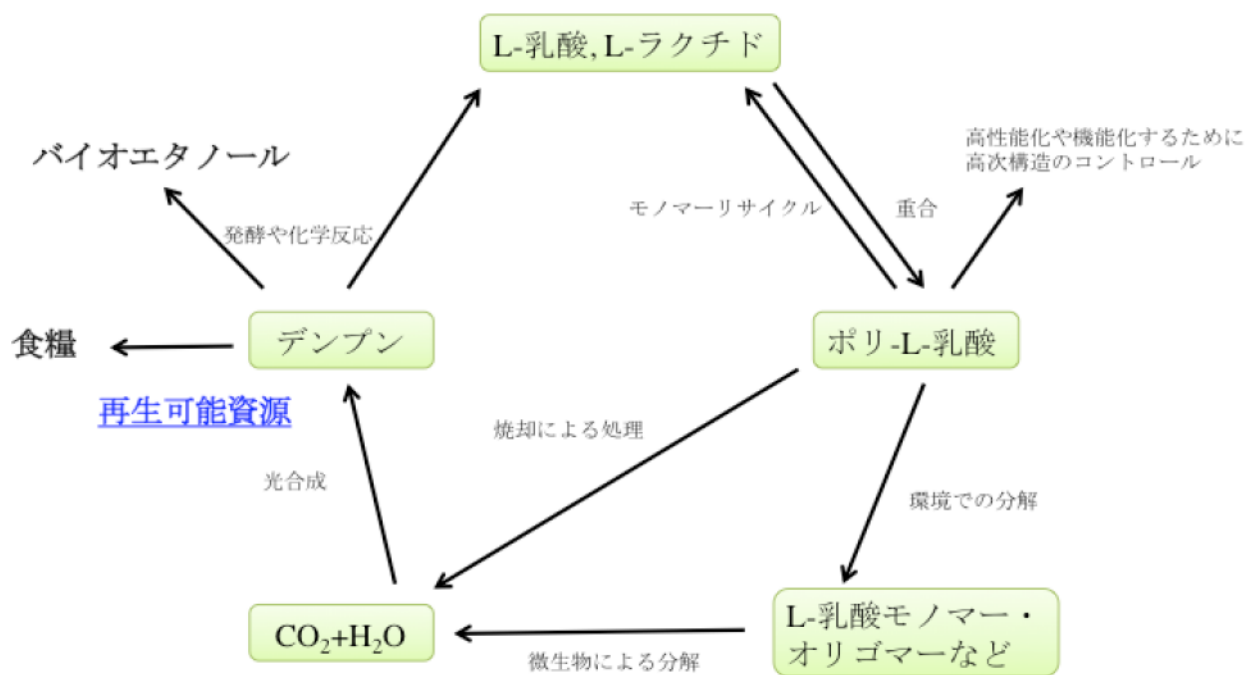


Fig.1 ポリ乳酸の合成、分解、リサイクル²⁾。

そして、モノマーである乳酸が我々の体内に存在しているため、より安全性が高いバイオマスプラスチックとして考えられており、材料として利用価値が高く、縫合糸等の医療用途や、製薬用途にも取り扱われている⁽²⁾。PLA の材料としての有用性だけでなく、結晶構造^{(3), (4), (5)}や結晶成長過程^{(6), (7)}および融解挙動^{(8), (9)}等の様々な基礎的な物性評価を行っている研究例も多く発表されている。また、PLA は不斉炭素を構造に持つため、分子鎖の中に L 体のみ存在するポリ-L-乳酸(PLLA)と D 体のみ存在するポリ-D-乳酸(PDLA)といった2種類の結晶性高分子の異性体を持つ (Fig.2)。そして、分子鎖の中に PLLA と PDLA が交互に繰り返されているポリ-DL-乳酸(PDLLA)といった非晶性高分子も存在し、同じ構造であるにも関わらず、結晶性と非晶性の性質を持った高分子の構造をもつことは、多くの研究に使用される理由の一つに考えられる。

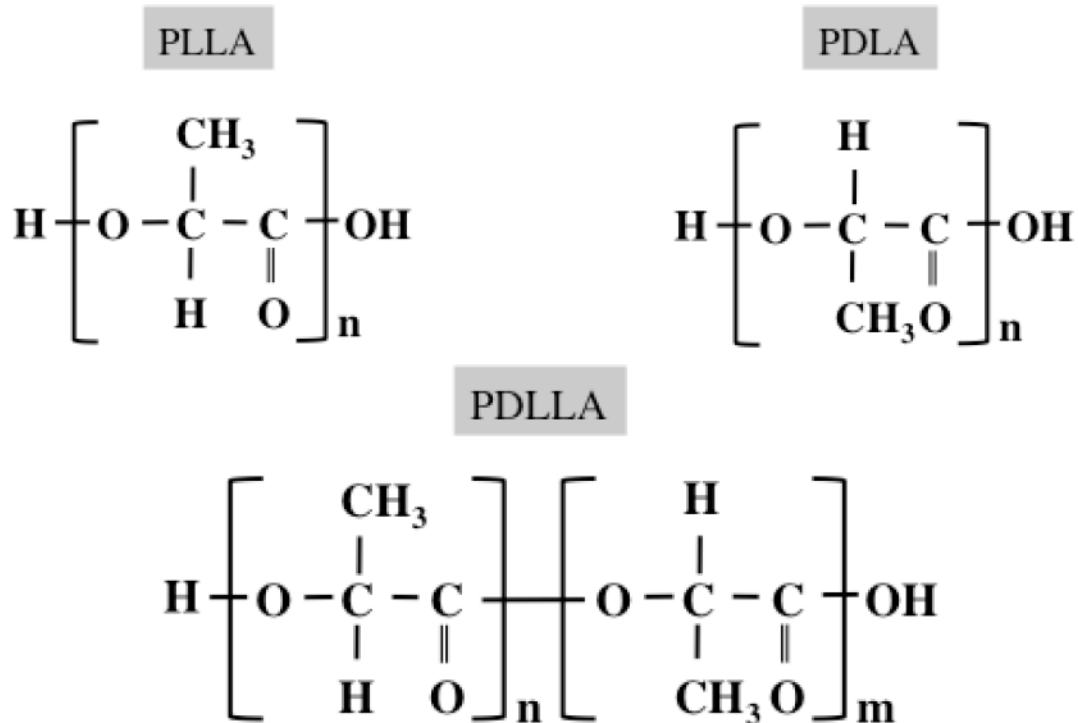


Fig.2 Chemical structures of PLA.

しかし PLLA は、石油由来の汎用高分子と比べ力学特性が劣るため改善する必要がある。その改善方法として、ポリ-D-乳酸とのステレオコンプレックス化⁽¹⁰⁾や、無機物質との複合化^{(11), (12)}等があるが、PLLA の高結晶性に着目し、結晶化度や結晶配向をコントロールすることで、試料に与えるストレスを最小限に留めながら PLLA の力学特性の向上を目指している。そのためには新しい加工技術の導入が必要となり、高分子を配向させる強磁場を用いた結晶配向材料の作製方法に着目した。先ほども述べたように、ポリ乳酸は不斉炭素を持つため、配向させることで圧電性能の向上が期待できる⁽¹³⁾。

1.2 磁場配向の原理

近年、超伝導磁石が普及し、強磁場を用いた材料開発がなされるようになり、高分子分野にも応用されはじめた^{(14), (15)}。強磁場を用いて得られる結晶配向材料は、従来の延伸法とは異なり、試料に与えるストレスを最小限に留めながら高分子を配向させることができる利点を持つ。磁場配向は、磁気トルクによる回転と定義でき、結晶性高分子の磁場配向も、磁気異方性をもつ構造が低粘度環境下で回転することにより起こると考えられる。有機物のような反磁性物質が磁場から受けるトルクは非常に小さいので、熱揺らぎに打ち勝って結晶を配向するためには、ある程度の結晶の大きさが必要とされている^{(16), (17), (18)}。

$$E_m = -\frac{\chi\mu_0 V}{2} H^2 = -\frac{\chi V}{2\mu_0} B^2 \quad (1)$$

磁気エネルギーは上式のように与えられ、M: 磁化, χ : 磁化率, H: 磁場の強さ, V; 体積, μ_0 : 真空透過率, F: 力, E_m : 磁気エネルギー, B: 磁束密度であり, 磁場が有効なサイズについても,

$$\frac{\chi V}{2\mu_0} B^2 = k_B T \quad (2)$$

このような式が与えられている。T: ボルツマン定数, k_B : 温度である。磁場の力が大きくなればなるほど体積が小さいものも無視できなくなり, 磁気エネルギーの式からは, 結晶をランダムにしようとする熱揺らぎの力に対して, 磁場に対して結晶を並べようとする力が打ち勝つような状態を保つ必要がある。以上のことから, 高分子材料の作製の場合には, 磁場の強さだけでは配向は困難であり, 他に熱処理環境を整えることが重要であると考えられる。

この磁場照射下による結晶配向機構に関しては, (1)溶融体中に存在する結晶の融け残り部分が配向し, その微結晶が結晶核となり配向する。(2)結晶化誘導期に形成される結晶が配向し, その構造が結晶核となり配向する。(3)結晶成長期の微結晶が磁場配向する, といった種々の要因が考えられている⁽¹⁵⁾。

13 高分子の磁場に対する応答性

反磁性体物質も, 外部磁場が発生してない場合, 磁気モーメントを持たないが, 外部磁場が発生すると磁気モーメントを持つようになる。反磁性である高分子がなぜ磁場に応答

するかもこのような現象によるものである。また、分子間の結合は異方性磁化率を持ち、結合に対して平行に働く磁化率を $\chi_{//}$ とし、結合に対して垂直に働く磁化率を χ_{\perp} とした際、

$$\chi_a = \chi_{//} - \chi_{\perp} \quad (3)$$

式が成り立ち、 χ_a の値が正であるときは磁場照射方向に対して平行に、負であるときは磁場照射方向に対して垂直に配向するといわれている⁽¹⁶⁾。主な分子鎖がもつ異方性磁化率の値を Table 1 に示す。ここで、ベンゼン環を有する高分子は直鎖状高分子と比べ、ベンゼン環の異方性磁化率の値が他の結合と比べ、 π 電子がベンゼン環を容易に移動できることから異方性磁化率の値が $54.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ と非常に大きく、比較的磁場配向しやすいと考えられる。

Table 1 Anisotropic magnetic susceptibility.

	異方性磁化率 $\chi_a(\text{cm}^3/\text{mol})$
C-C	-1.3×10^{-6}
C=O	$+6.6 \times 10^{-6}$
C ₆ H ₆	$+54.0 \times 10^{-6}$

1.4 磁気科学の発展と高分子

高分子の磁場照射による結晶配向がはじめて報告されたのは、ポリエチレン-2,6-ナフタレート⁽¹⁹⁾である。このことから、ベンゼン環をもつ高分子は比較的磁場に応答しやすい

と考えられた⁽¹⁸⁾。その後も、アイソタクチックポリスチレン⁽²⁰⁾やアイソタクチックポリプロピレン⁽²¹⁾、ポリエチレンテレフタレート⁽²²⁾などの様々な結晶性高分子の磁場配向の報告例がある。近年では、分子鎖が短く、エチレン鎖からなるため異方性磁化率が小さいポリエチレン⁽²³⁾の磁場配向の研究もされはじめている。PLLA の磁場配向化には造核剤を用いた研究報告があるが^{(24), (25)}、PLLA 単体での磁場配向の研究例はなく、やはり繰り返し単位の分子鎖が短いことや、異方性磁化率が大きくないこと等が取り上げられない理由のひとつであると考えられる。

15 結晶性高分子の磁場配向

先ほども述べた通り、フィルムの結晶性高分子を配向させるためには磁場照射と熱処理を併用する必要がある。磁場配向させるために必要な典型的な熱処理条件を Fig.3 に示す。フィルムを融点以上、平衡融点以下である温度で熱処理し、フィルム内部に磁場で応答しやすい微小結晶を作製する。このときに磁場照射も併せて行い、高分子微小結晶の配向化を促し、その後、等温結晶化によって先の配向した微小結晶を結晶核として結晶成長を図るプロセスが必要である。

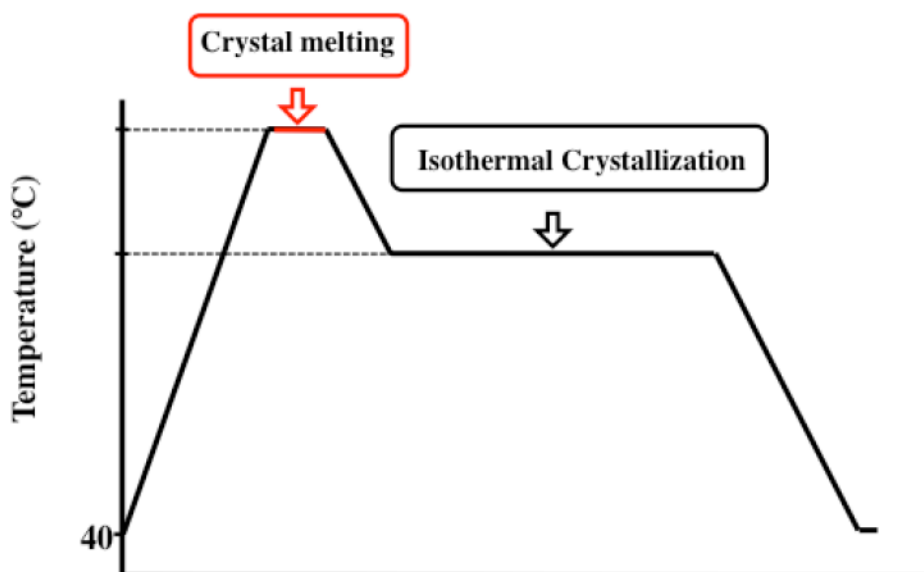


Fig.3 Thermal process of crystalline polymer under magnetic field⁽¹⁸⁾.

1.6 本論文の目的

外部環境の1つである熱処理に着目し、磁場照射下で適切な熱処理を行い、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、ポリ乳酸結晶に及ぼす強磁場の影響に関して検討した。本論文では、汎用性高分子と比較して力学強度や耐熱性が劣る 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、造核剤を用いることなく、PLLA 配向フィルムの作製を目指した。磁場照射下で様々な熱処理条件をふることで、ポリ乳酸結晶に及ぼす強磁場の影響を明らかにすることを目的とした。

本論文は、下記のような構成となっている。

第2章では、用いる PLLA のキャラクタリゼーションとフィルム作製および磁場照射と併用するために必要な熱処理条件の決定について述べた。第3章では、PLLA 単体のみで

の磁場照射を行い、熱処理条件中での等温結晶化時間が結晶配向化挙動に関してどのような影響を与えるか検討した。第4章では、PLLAに低分子量のPDLLAをブレンドすることにより、磁場照射下でPLLA結晶が磁場に回転しやすい環境をつくりだした。熱処理とPDLLA添加の二条件がPLLA結晶を磁場照射下で回転し易くする効果を持つか、単体フィルムとブレンドフィルムで配向化挙動にどのような変化がみられるか明らかにした。さらに、単体フィルムとブレンドフィルムのキャストフィルムの微細構造を明らかとすることで、どのような微細構造をもつフィルムが磁場配向に適しているか検討した。第5章で分子量の異なるPDLLAをブレンドし、磁場照射と熱処理を併用することにより、PLLA結晶配向化にどのような影響を与えるか検討し、PLLA結晶の配向化のためにはどのような条件が最適であるか、磁場の効果がPLLAの結晶配向化、結晶化および結晶形成に関してどのような影響を与えるか明らかとした。第6章は、本研究の総括を行った。

【参考文献】

- (1) Rafael Auras, Loong-Tak Lim, Susan E.M. Selke, Hideto Tsuji, *Poly(lactic acid) : Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications (Wiley Series on Polymer Engineering and Technology)*, Wiley, New York (2010).
- (2) 辻 秀人, ポリ乳酸 : 植物由来プラスチックの基礎と応用, 米田出版, 千葉 (2008).
- (3) T. Miyata and T. Masuko, *Polymer*, **38**(16), 4003-4009 (1997).
- (4) T. Miyata and T. Masuko, *Polymer*, **39**(22), 5515-5521 (1998).
- (5) L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, B. Lotz, *Polymer*, **41**, 8909-8919 (2000).
- (6) R. Vasanthakumari and A. J. Pennings, *Polymer*, **24**, 175-178 (1983).
- (7) Kalb and A. J. Pennings, *Polymer*, **21**, 607-612 (1980).
- (8) T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima and M. Matsuda, *Macromolecules*, **40**, 9463-9469 (2007).
- (9) X. Ling and J. E. Spruiell, *Journal of Polymer Science*, **44**(22), 3200-3214 (2006).
- (10) Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji and Suong-Hyu Hyon, *Macromolecules*, **20**, 904-906 (1987).
- (11) S. Sinha Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, and K. Ueda, *Macromolecules*, **35**, 3104-3110 (2002).
- (12) H. Nishida, Y. Fan, T. Mori, N. Oyagi, Y. Shirai and T. Endo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 1433-1437 (2005).
- (13) 吉田 光伸, 田實 佳郎, 静電気学会誌, **40**(1), 38-43 (2016).

- (14) T. KIMURA, *Polym. J.*, **35**(11), 823-843 (2003).
- (15) 山登正文, *高分子論文集*, **61**(8) (2004).
- (16) T. Kimura, *Polymer Journal*, **35**(11), 823-843 (2003).
- (17) 山登正文, 木村恒久, *高分子論文集*, **64**(7) 464-470(2007).
- (18) 北沢宏一, *磁気科学：磁場が拓く物質・機能および生命科学のフロンティア*, (株)アイピーシー, 東京 (2002).
- (19) H. Sata, T. Kimura, S. Ogawa, M. Yamato, E. Ito, *Polymer*, **37**(10), 1879-1882 (1996).
- (20) M. Yamato, T. Kimura, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **7**, 337-341 (2006).
- (21) T. Kawai, T. Kimura, *Polymer*, **41**, 155- 159 (2000).
- (22) T. Kimura, T. Kawai, Y. Sakamoto, *Polymer*, **41**, 809-812 (2000).
- (23) Naofumi Naga, Gaku Ishikawa, Keiichi Noguchi,
Kohki Takahashi, Kazuo Watanabe, Masafumi Yamato, *Polymer*, **54**, 784-790 (2013).
- (24)特開 2010-132899 (日産化学工業株式会社).
- (25) M. Yamato, Y. Kudo, K. Takahashi, K. Watanabe, N. Kawamoto, *Chem. Lett.*, **40**, 765-767 (2011).

第2章 磁場照射下での熱処理条件の決定

高分子は1章でも記述した通り、反磁性物質であるため、磁場照射と熱処理を併用して高分子結晶を配向させる必要がある。本章では、PLLA 単体のフィルムを作製し、X線小角散乱(SAXS)測定やX線広角回折(WAXD)測定等より、磁場配向させるため必要な熱処理条件の結晶熔融温度と示差走査熱量(DSC)測定を用いて結晶成長温度の決定について述べる。

以降の研究に用いた試料、フィルム調製法および物性測定法、すなわち密度測定、X線小角散乱、X線広角回折、紫外-可視分光測定、示差走査熱量測定、偏光顕微鏡観察について述べる。その後、これらの測定から以降の各章の磁場照射下での結晶配向に適用した熱処理条件の決定について述べる。

2.1 試料

試料には、Sigma-Aldrich 製のポリ-L-乳酸 (PLLA : 数平均分子量 $M_n = 1.0 \times 10^5$) およびポリ-DL-乳酸 (PDLLA : 重量平均分子量 $M_w = 1.0 \times 10^5$ および $M_w = 1.0 \times 10^4$) を用いた。以下、それぞれを PLLA10, PDLLA10 および PDLLA1 と表記する。旋光度測定から、各試料の光学純度を求めた。測定には、日本分光製 P-2300 型旋光計を用い、光源にはナトリウムランプ(波長: 589.7 nm)を使用し、温度 25°C で測定した。溶媒はクロロホルムとし、試料濃度が 0.01 g/mL になるように調製した。得られた旋光度 α (°) から、比旋光度 $[\alpha]_{\text{sample}}$ (° mm⁻¹ (mL/g)) を求め、PLLA の標準比旋光度 $[\alpha]_{\text{PLLA}}$ を $-157^\circ \text{ mm}^{-1} (\text{mL/g})$ ⁽⁷⁾ として、PLLA の光学純度を

$([\alpha]_{\text{sample}}/[\alpha]_{\text{PLLA}})\times 100(\%)$ より求めると、98.3%であった。また、PDLLA1 および PDLLA10 も同様に旋光度測定を行ったところ、それぞれ0.4%、0.5%と低い値を示し、用いる PDLLA は、PLLA およびポリ-D-乳酸(PDLA)のメソ体であり、PLLA と PDLA が 1:1 となっていることが確認された。

2.2 フィルム作製

2.2.1 PLLA フィルムの作製

PLLA10 0.2 g をクロロホルム 20 mL に溶解し、暗所室温下で 24 時間静置することで PLLA10 キャストフィルム(平均フィルム厚み: 約 0.10 ± 0.02 mm)を得た。得られたフィルムは、クロロホルムを完全に除去するため、および、その後の磁場照射下にて試料を作製する際に全てのフィルムの熱履歴を揃えるために 70°C で 2 時間真空乾燥を行った。PDLLA1 に関しても上記と同じ方法でフィルム作製を行った。

2.2.2 PLLA/PDLLA ブレンドフィルムの作製

ブレンドフィルムは、次の方法で作製した。PLLA10 0.1 g および PDLLA1 0.1 g をクロロホルムに 10 mL にそれぞれ完全に溶解し、2 つの溶液を混ぜ合わせた後、さらに 2 時間攪拌した。これをシャーレに展開した後、暗所室温下で 24 時間静置することでブレンドキャストフィルム(平均フィルム厚み: 約 0.10 ± 0.02 mm)を得た。得られたフィルムは、その後の磁場照射下にて試料を作製する際に全てのフィルムの熱履歴を揃えるために 70°C で 2

時間真空乾燥を行った。PLLA10 と PDLLA1 からなるブレンドフィルムの表記を PLLA10/PDLLA1 とし、PLLA10 と PDLLA10 からなるブレンドフィルムの表記を PLLA10/PDLLA10 とする。

2.3 測定装置と測定法

2.3.1 密度測定

混合液体には、水 (1.000 g/cm^3) と 50wt%臭化カルシウム二水和物水溶液 (1.5400 g/cm^3) を用いて、測定温度を 30°C とした。混合した液体を試料の密度と釣り合わせ、このときの混合液体の密度を密度計で測定し、試料の密度とした。得られた密度 d から、以下の式を用いて結晶化度 X_c を算出した。

$$X_c[\%] = \frac{d_c(d - d_a)[\text{g/cm}^3]}{d(d_c - d_a)[\text{g/cm}^3]} \times 100 \quad (1)$$

このとき、 $d_c = 1.290 \text{ g/cm}^3$, $d_a = 1.248 \text{ g/cm}^3$ である³⁾。

2.3.2 SAXS 測定

SAXS 測定には、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 BL-10C 酵素解回折計を用いた。X線検出器は R-AXIS VII (RIGAKU Co.) である。X線の波長 λ は 0.1488 nm 、試料と検出器間長は約 2.05 m 、露光時間は 60 秒間 とした。また、2次元 SAXS イメージ解

析には透過率および入射強度補正後、過剰散乱強度 $I(q)$ を求めた。ここで、 q は散乱波数ベクトルの絶対値で、 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ で定義され、 θ は散乱角である。

2.3.3 WAXD 測定

WAXD 測定には、PANalytical 製全自動多目的 X 線回折装置 X'Pert PRO MPD を用い、印加電圧、電流はそれぞれ 45 kV、40 mA とした。スキャンスピードは、0.01 %/s とし、走査範囲は 3 - 60°、室温で測定した。

2.3.4 紫外-可視分光計(UV-VIS)測定

UV-VIS 測定には、日本分光製 V-670 を用い、スキャンスピードを 400 nm/min、測定範囲 200 - 800 nm、室温で行った。

2.3.5 示差走査熱量(DSC)測定

DSC 測定には、セイコーインスツル製 DSC6100 を使用し、昇温速度 10 °C/min とし、20 mL/min の窒素気流中で行った。

2.3.6 偏光顕微鏡

偏光顕微鏡には OLYMPUS 製システム偏光顕微鏡 BX53-33P-0C-1 を用い、カメラ倍率を 100 倍とした。

2.4 結晶熔融温度の決定

最初に、試料作製時における熔融温度を検討した。PLLAの融点以上である180, 185および190°Cで、PLLA10フィルムを10分間熔融した後に、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キャストフィルムを用いて密度法から結晶化度を求めたところ、クエンチしたフィルムでは温度上昇につれてそれぞれ、29, 15および2%と低下した。また、3種類のフィルムのLorentz補正を行ったSAXSプロファイルをFig.1に示す。180°Cで熔融した場合には、 $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 付近に明瞭な長周期ピークが観測されたが、このピークは、185°Cになると、PLLA結晶の融解によってブロードかつ低 q 側にシフトし、190°Cでは測定範囲内では、ピークが観測されなかった。よって、185°Cで熱処理することでフィルム内のPLLA結晶がほとんど熔融していることがわかった。

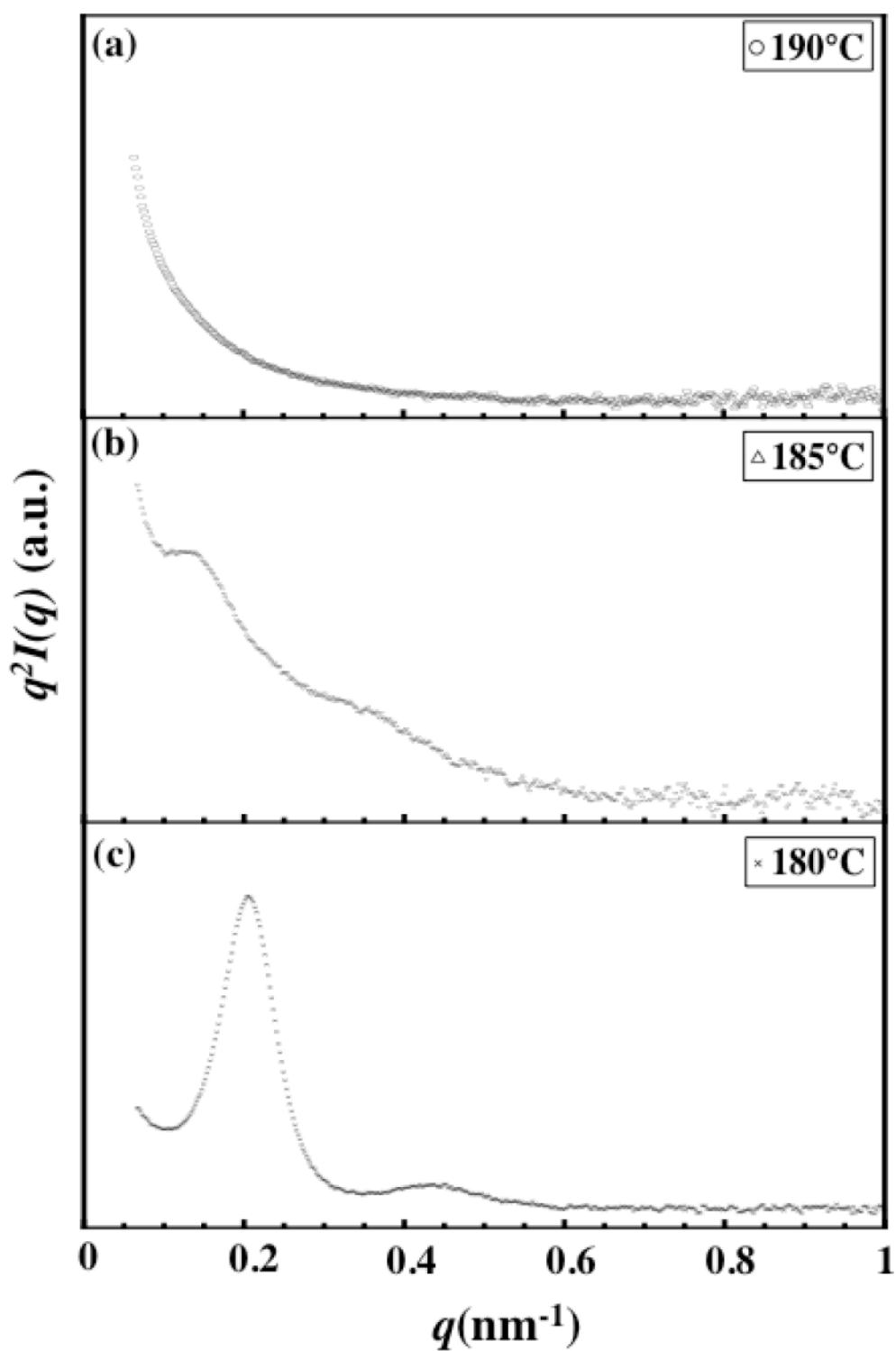


Fig.1 Lorentz-corrected SAXS profiles with subtraction of the thermal density fluctuations for PLLA10 cast films treated at (a)190°C (b)185°C (c)180°C for 10 min and quenched in liquid nitrogen.

UV-VIS測定より、各フィルムの透過率を求めた結果を、Fig.2に示す。185°C付近から急激に透過率が高くなることが確認された。熱処理により185°Cから結晶が融解し始め、微細な結晶になるに従い、透過率は高くなると考えられる。190°Cでは透過率が約80%であったことから、フィルム内のほとんどの結晶が溶融していると考えられる。

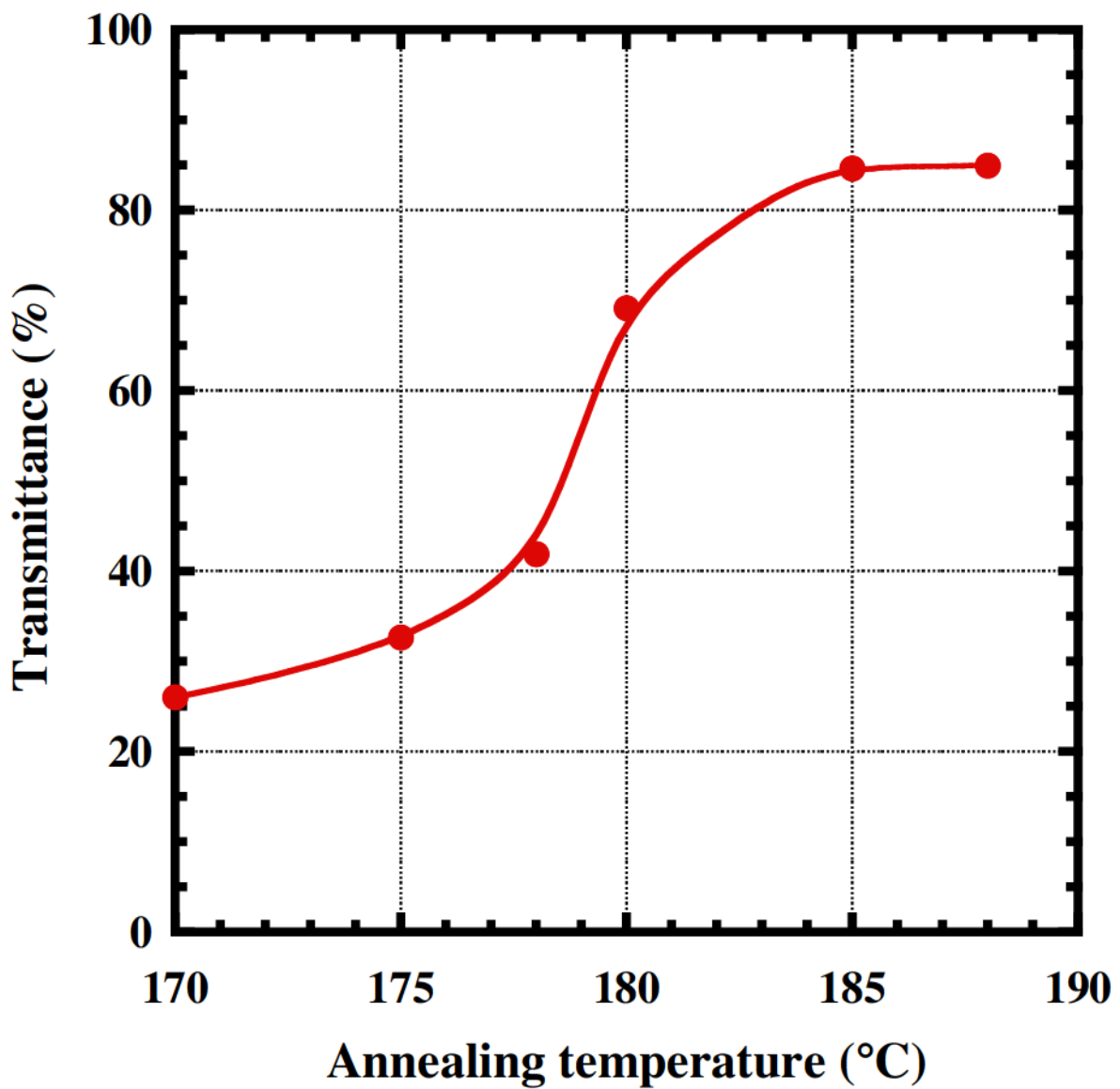


Fig.2 Transmittance at 550nm of PLLA quenched films.

SAXS測定とUV-VIS測定の結果、および、PLLA10キャストフィルムの結晶化度は33%であったことから、180°Cでは結晶は溶融せず、190°Cでは結晶がほとんど溶融するため、185°Cを溶融温度に設定した。

2.5 結晶成長温度の決定

融解させた結晶を再度結晶化させる結晶成長温度を決定するために DSC 測定を行った。このとき、フィルムがそれぞれ持つ熱履歴を平衡融点以上の温度で熱処理し消去した後、フィルムを結晶化させ、結晶成長温度の決定を行った。はじめに、フィルムを室温から結晶が全て溶融する平衡融点の決定を行った。平衡融点の決定には融点同様にセイコーインスツル社製 DSC6100 を使用し、窒素気流中で測定を行った。平衡融点の決定に用いた DSC プログラムを Fig.3 に示す。室温より熱処理温度まで昇温し、10 分保持した後、再度室温に戻した。このとき、昇温速度と降温速度はともに 3 °C/min として、熱処理温度は結晶溶融温度である 185°C から平衡融点以上であると予測される 230°C までの間の 7 温度とした。

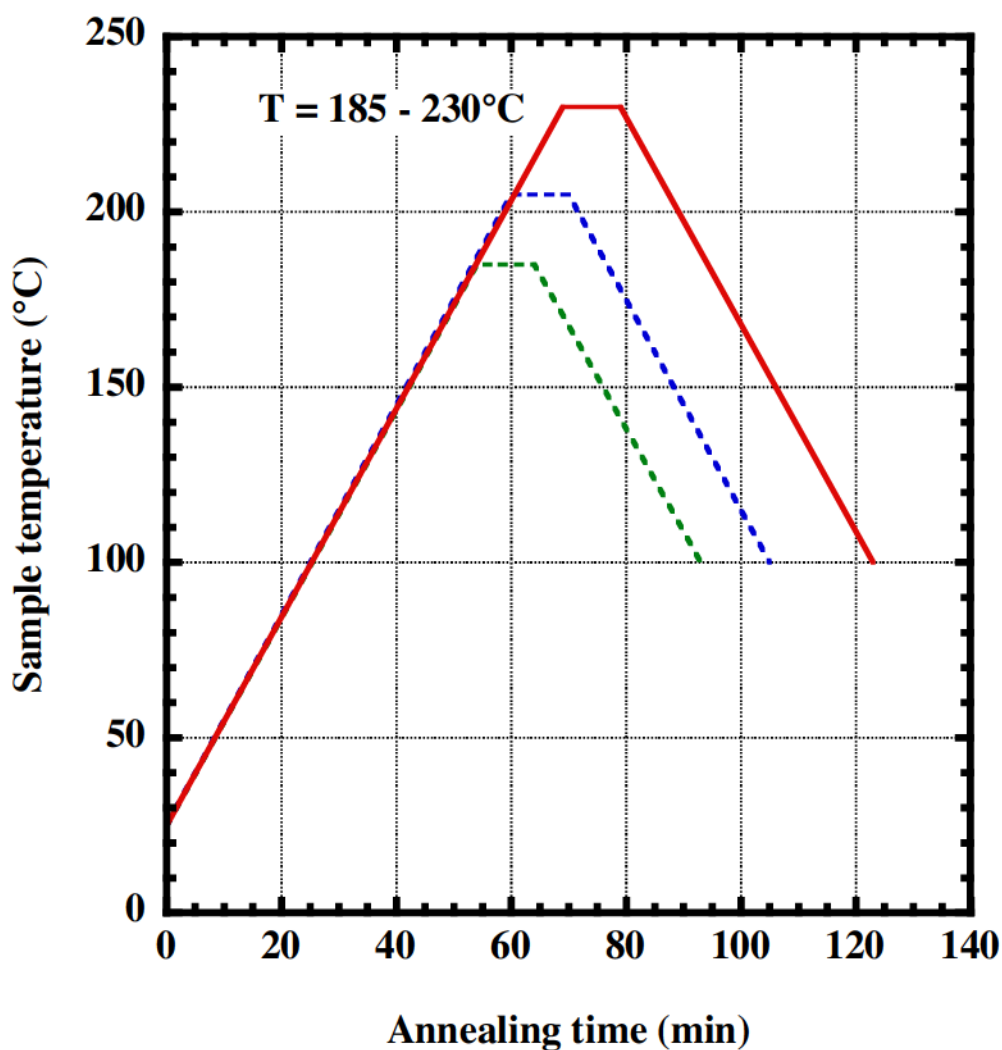


Fig.3 Annealing process for PLLA films.

Fig.4 に例として 185°C で熱処理した時の DSC 曲線を示す. このとき得られた再結晶開始温度(Onset Temp.)が平衡融点の決定に必要となる. 各熱処理温度と DSC 測定により得られた結晶開始温度との関係を Fig.5 にプロットした. 結晶開始温度が一定になった温度を平衡融点と見積もることができ, グラフから PLLA の平衡融点は 210°C であった.

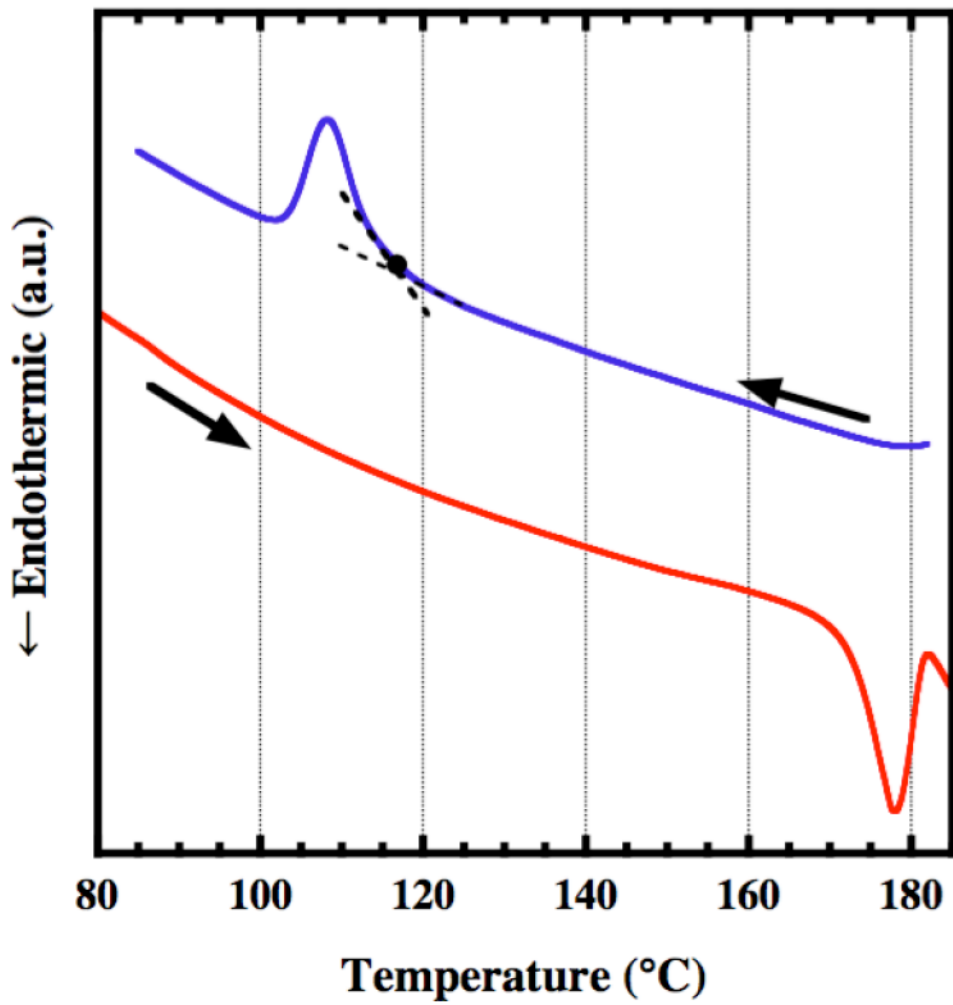


Fig.4 DSC thermographs of PLLA films treated at 185°C for 10 min.

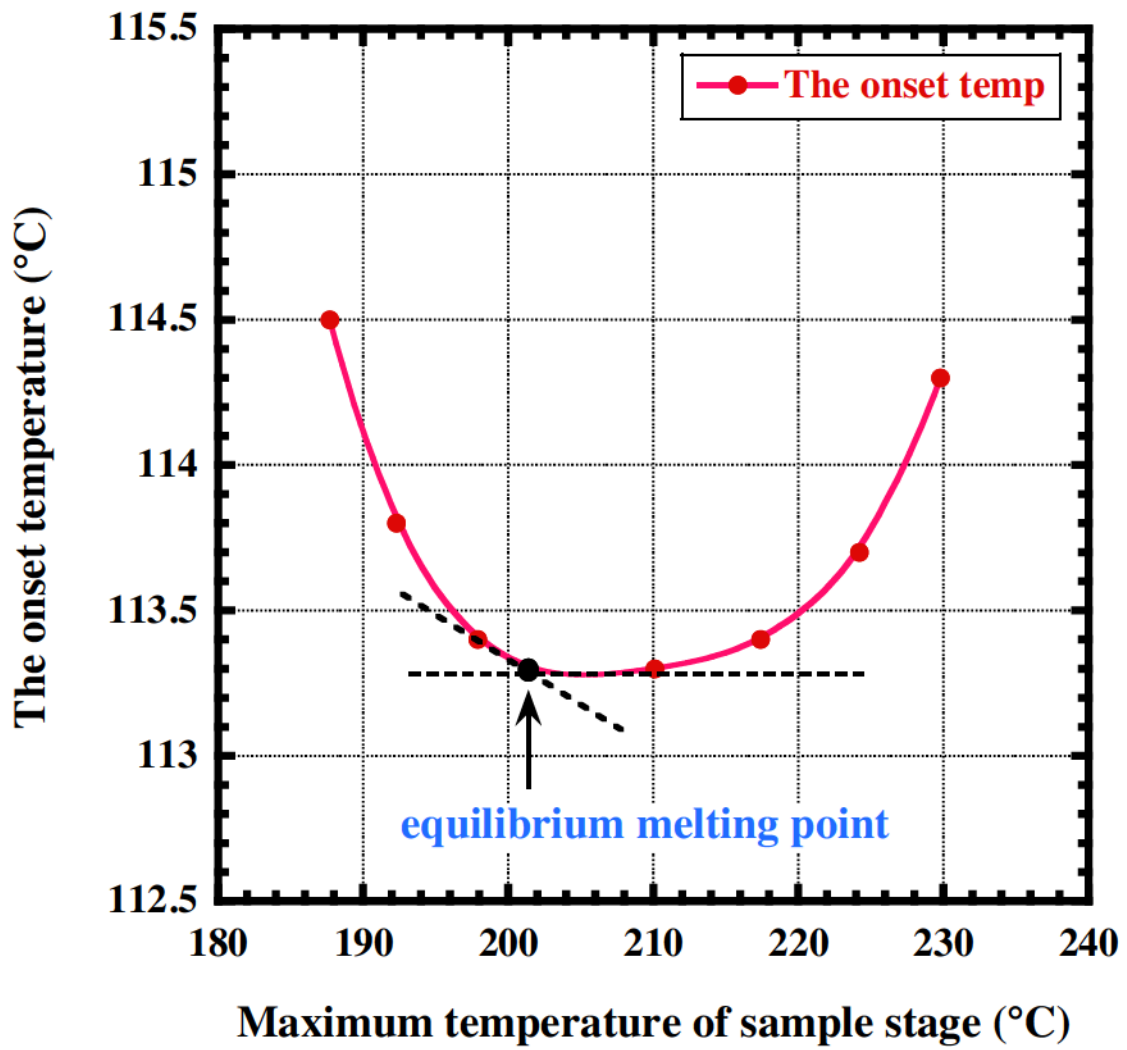


Fig.5 The relationship between the PLLA recrystallization temperature and the maximum temperature of sample stage.

熱処理を終えた後の室温まで降温する過程がフィルムの X_c に影響するかどうかを DSC 測定により確認した。熱処理は DSC 装置内で行い、その際の温度プログラムを Fig.6 に示す。

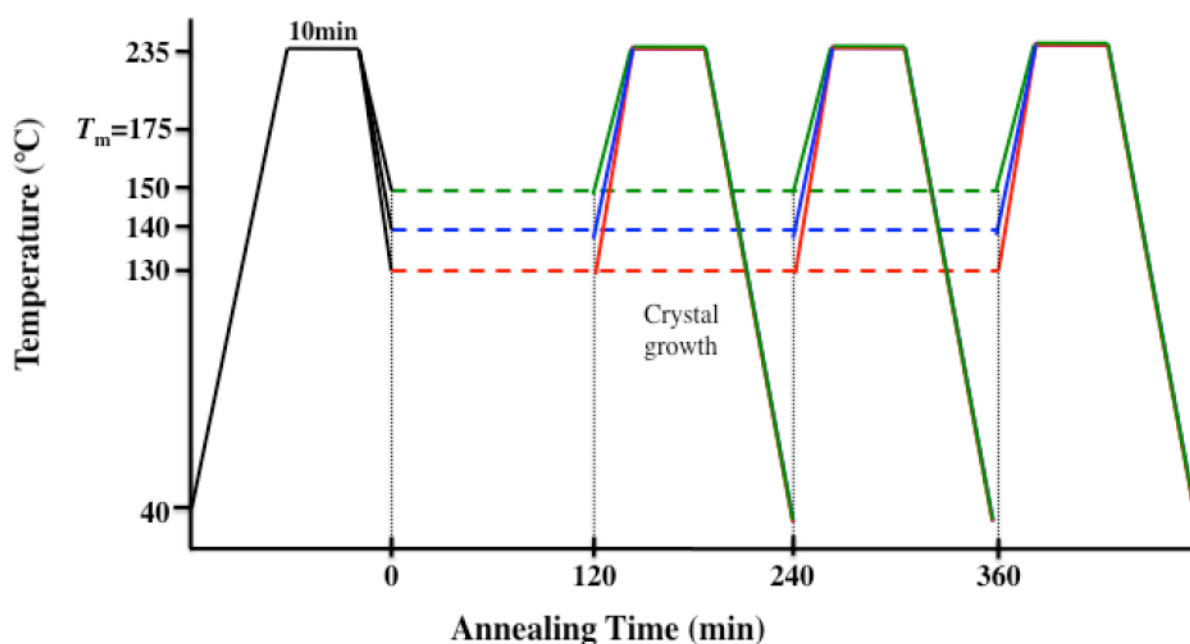


Fig.6 Annealing Process for PLLA films melted 235°C and crystallized 130, 140 and 150°C by DSC measurement.

熱処理条件は次の通りとした。平衡融点以上である 235°C とし、結晶成長温度を PLLA の結晶成長温度付近である 130, 140, 150°C, 等温時間を 0, 60, 120, 180, 240, 300 分とした⁽⁴⁾。

その後、再度平衡融点以上に昇温させた際に DSC 曲線に生じる吸熱ピークの融解エンタルピーから結晶化度(X_c)を求めた。

$$X_c[\%] = (\Delta H_m / 93) \times 100 \quad (4)$$

ここで ΔH_m は各フィルムの DSC 曲線から得られる融解エンタルピーであり、93 J/g は PLLA 結晶の融解エンタルピーである。これらのピーク面積の比として X_c は定義される⁽²⁾。

結晶成長時間別に結晶化時間と DSC 測定により得られた X_c との関係を Fig.7 に示す。Fig.7 より、等温結晶温度が 150°C の場合では、他の結晶化温度の場合に比べ、いずれの結晶化時間においても X_c は最も小さく、 X_c の平衡値は 36%となった。このことは、150°C では結晶化に必要なための PLLA 結晶核がフィルム内にあまり存在していないため、結晶成長時間を増加させても X_c の値が上昇しなかったと考えられる。130°C および 140°C で結晶成長させた場合、グラフの挙動は似ているが、0 分の X_c はそれぞれ 16%、0%であった。等温結晶化時間が 0 分であるにも関わらず、 X_c が大きくなった 130°C の場合では、室温下にまで降温させる段階で PLLA が結晶化していることがわかる。140°C で結晶成長させた場合は、60 分以降の全ての結晶化時間において X_c が 3 温度中で最も高い値を示し、300 分の場合 61%まで増加した。以上の結果より、185°C 下で一度サイズが小さくなった PLLA 結晶を再び成長させることができる 140°C を磁場照射と併用する熱処理条件での結晶成長に決定した。

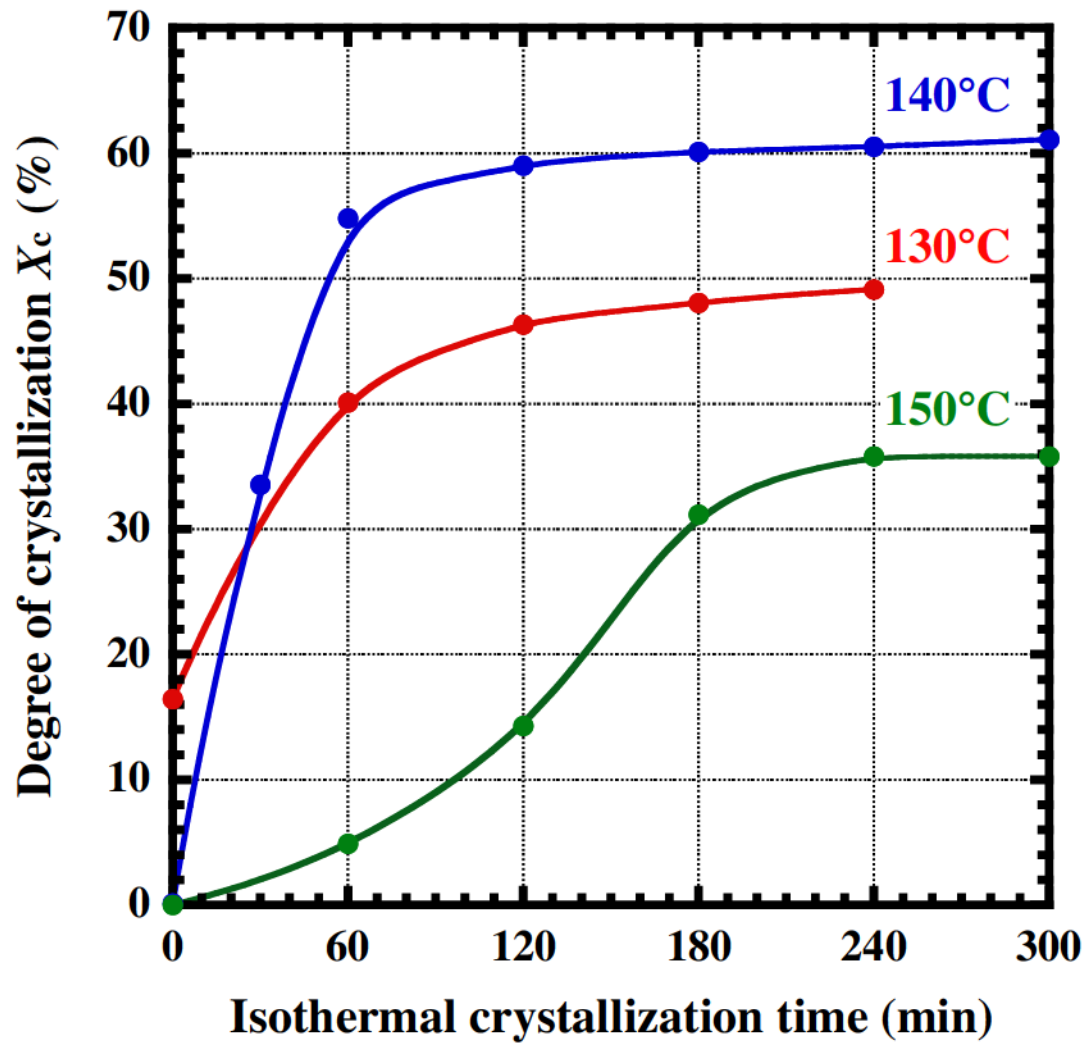


Fig.7 Degree of crystallization of PLLA films annealing at 130, 140 and 150°C.

2.6 本章の結論

磁場照射と併用する熱処理条件を決定するために SAXS, UV-VIS, WAXD 測定を行った。SAXS 測定と UV-VIS 測定より、結晶溶融温度を決定した。PLLA 結晶を 185°C で溶融した場合、融点付近の 175°C や 180°C の場合とは異なり、PLLA フィルム内にわずかながら結晶が残ることがわかった。磁場照射下で結晶溶融を行う場合、磁気トルクの力で回転する量および容易に回転する結晶サイズが必要であり、本実験より、PLLA 結晶がフィルム内に最小限に存在している 185°C を結晶溶融温度とした。

DSC 測定から、PLLA フィルムを PLLA の平衡融点以上で一度熱処理した後、130, 140, 150°C でそれぞれ等温結晶化を行った。DSC 曲線で得られた結晶融解ピークの面積より X_c を見積もったところ、PLLA 結晶がもっとも結晶成長しやすい温度は 140°C であり、300 分間等温結晶化させることで X_c は約 60%まで増加したため、結晶成長温度に決定した。

これらの結果より、結晶溶融温度 185°C、結晶成長温度 140°C とし、以降の実験の配向フィルムの作製で、磁場照射と併用する熱処理条件と決定した (Fig.8)。

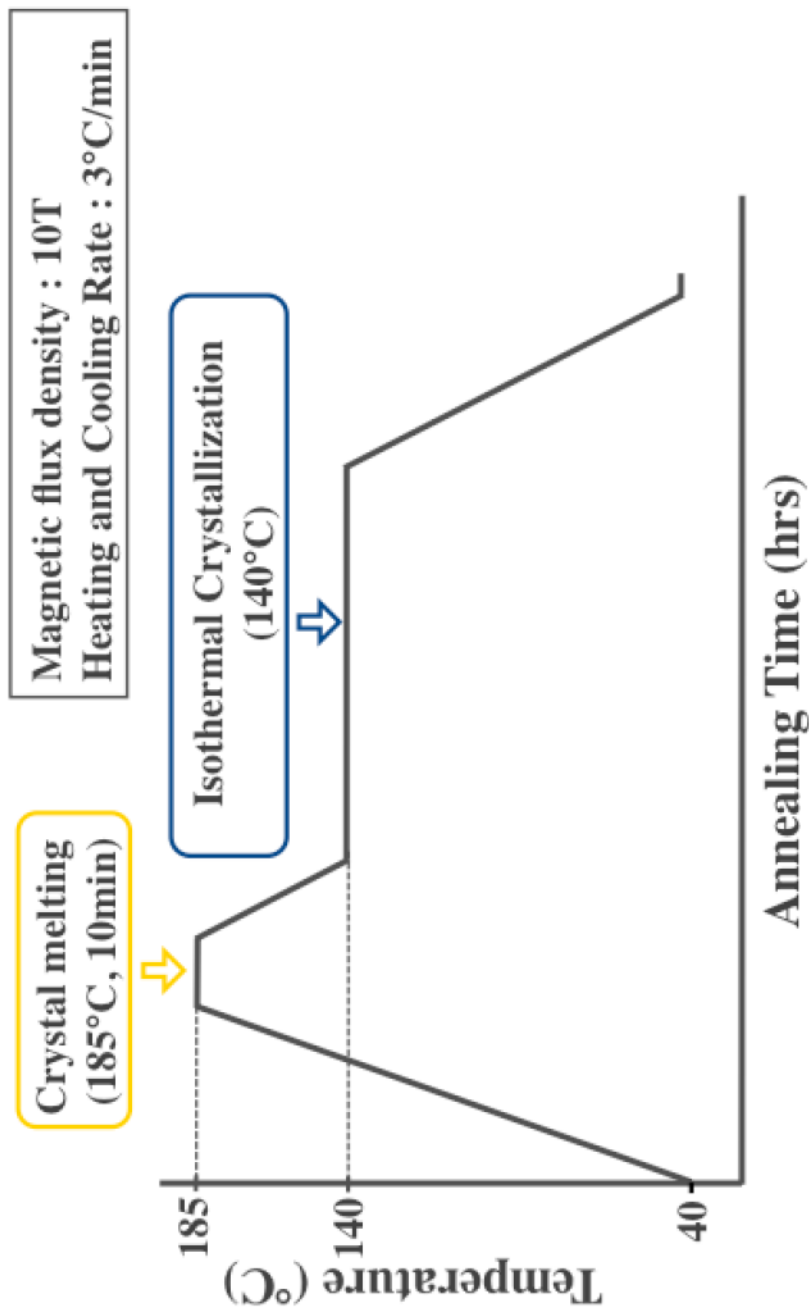


Fig.5 Thermal process for PLLA10 films. Throughout the whole thermal process, the magnetic field of 10 T was applied.

【参考文献】

- (1) Schindler, A., Harper, D., *J. Polym. Sc. Poly. Chem. Ed.*, **17**, 2593-2599 (1979).
- (2) H. Tsuji, Y. Ikada, *Polymer*, **36**(14), 2709-2716 (1995).
- (3) E. W. Fischer, H. J. Sterzel, G. Wegner, *Kolloid Z. u. Z. Polym.*, **251**, 980-990 (1973).
- (4) Hideto Tsuji, *Polymer*, **14**, 2709-2716 (1995).

第3章 PLLA 単体の磁場配向

本章では、PLLA 単体フィルムを用いて、磁場照射と熱処理を行った。熱処理中の等温結晶化時間を変化にさせることで、結晶配向挙動の変化を確認し、PLLA 単体フィルムで、造核剤を用いることなく結晶配向化できるか検討した。

PLLA 単体フィルムの配向化挙動および結晶化の様子を PLLA およびブレンドフィルムの微細構造を X 線小角散乱(SAXS), X 線広角回折(WAXD)測定および偏光顕微鏡画像から調べた。

3.1 実験

3.1.1 試料

試料には、第2章に記載した Sigma-Aldrich 社製の PLLA(数平均分子量 $M_n = 1.0 \times 10^5$)を用いた。フィルム作製に関しても第2章と同様に行った。

3.1.2 強磁場を用いた PLLA 配向フィルムの作製

試料の熱処理プロセスを Fig.1 に示す。室温から 185°C まで昇温し、10 分間熔融した。その後、PLLA の結晶成長温度である 140°C⁽¹⁾まで降温し、140°C で 0, 2, 12, 30 時間等温結晶化した。この等温結晶化時間を t_c とする。その後、室温まで徐冷し乳白色の PLLA10 配向フィルムを得た。昇降温速度は 3°C/min とし、磁場照射は、熱処理プロセスの開始時か

ら室温まで行い、磁束密度は 10T 一定とした。

試料の配向化には、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) を用いた。併設の磁場配向結晶成長炉と真鍮セルを用いて、カプトンフィルムの上に PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 フィルムを置き、磁場中心位置にフィルムを中心部をあわせ、磁場照射を行った。

3.1.3 フィルムの構造評価法

配向フィルムの配向化や結晶化の評価を SAXS, WAXD 測定および偏光顕微鏡画像により行った。各測定の条件は第 2 章と同じである。

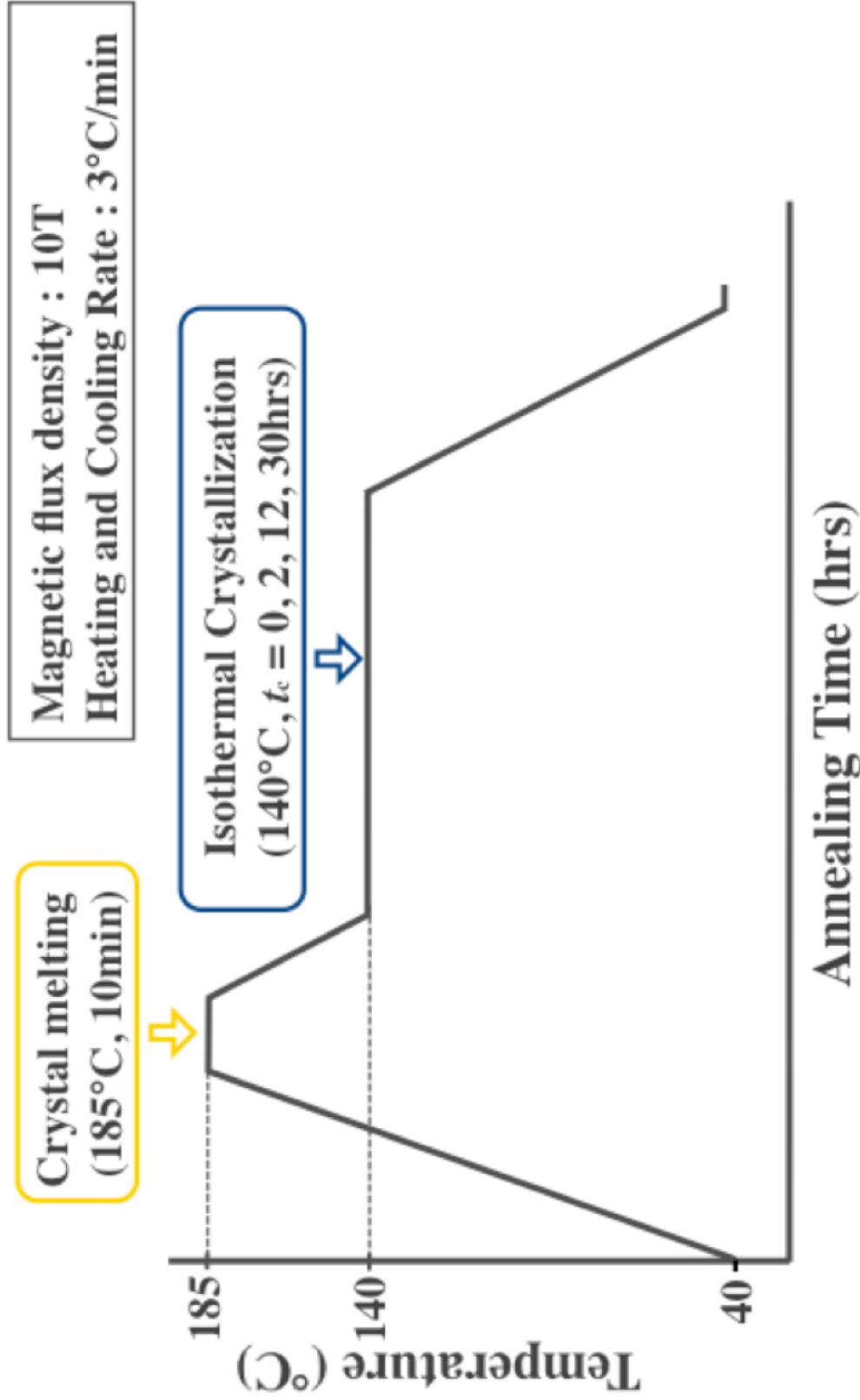


Fig.1 Thermal process for PLLA10 films. Throughout the whole thermal process, the magnetic field of 10 T was applied.

3.2 PLLA10 配向フィルムの微細構造

3.2.1 SAXS 測定より得られたイメージからの配向評価

Fig.2(a)に PLLA キャストフィルムの 2 次元 SAXS イメージ, 磁場照射し等温結晶化温度 140°C で (b) $t_c = 0 \text{ hr}$, (c) $t_c = 2 \text{ hrs}$, (d) $t_c = 6 \text{ hrs}$ それぞれ結晶化した PLLA フィルムの 2 次元 SAXS イメージを示す. X 線照射方向に対してフィルムを磁場照射方向が垂直になるように設置した. このとき得られた 2 次元イメージの縦方向を Y 軸, 横方向を X 軸とすると, Y 軸が磁場照射方向である. $t_c = 0 \text{ hr}$ のイメージでは, ほぼ等方的な円環が観測され, X, Y 軸方向とも SAXS 散乱強度に差異が見られず, キャストしたのみのフィルムのイメージとほぼ同じ挙動を示した. これは, 結晶成長時間が他のフィルムと比べ, 短時間であるため, PLLA 結晶が十分に成長できず, PLLA 結晶に寄与しないランダムな PLLA マトリックスの挙動が SAXS プロファイルに強く反映されたものと考えられる. 一方, $t_c = 2 \text{ hrs}$ とした場合, キャストフィルムとは異なり, Y 軸方向に散乱強度の高い箇所が見られ, イメージにやや偏りが見られるようになった. さらに, これを $t_c = 6 \text{ hrs}$ まで結晶化すると, $t_c = 2 \text{ hrs}$ に比べて, 円環全体の散乱強度が高くなるとともに, 散乱強度の強い箇所が X と Y 軸方向で差があることが確認できた. この強度の違いは約 180° 周期で変化しており, イメージは楕円形に近い形状を示した. このことから, 等温結晶化時間を長くすることで PLLA 結晶が成長し, また, このことは磁場照射と熱処理を併用することで PLLA の結晶成長および配向が可能であることを示している.

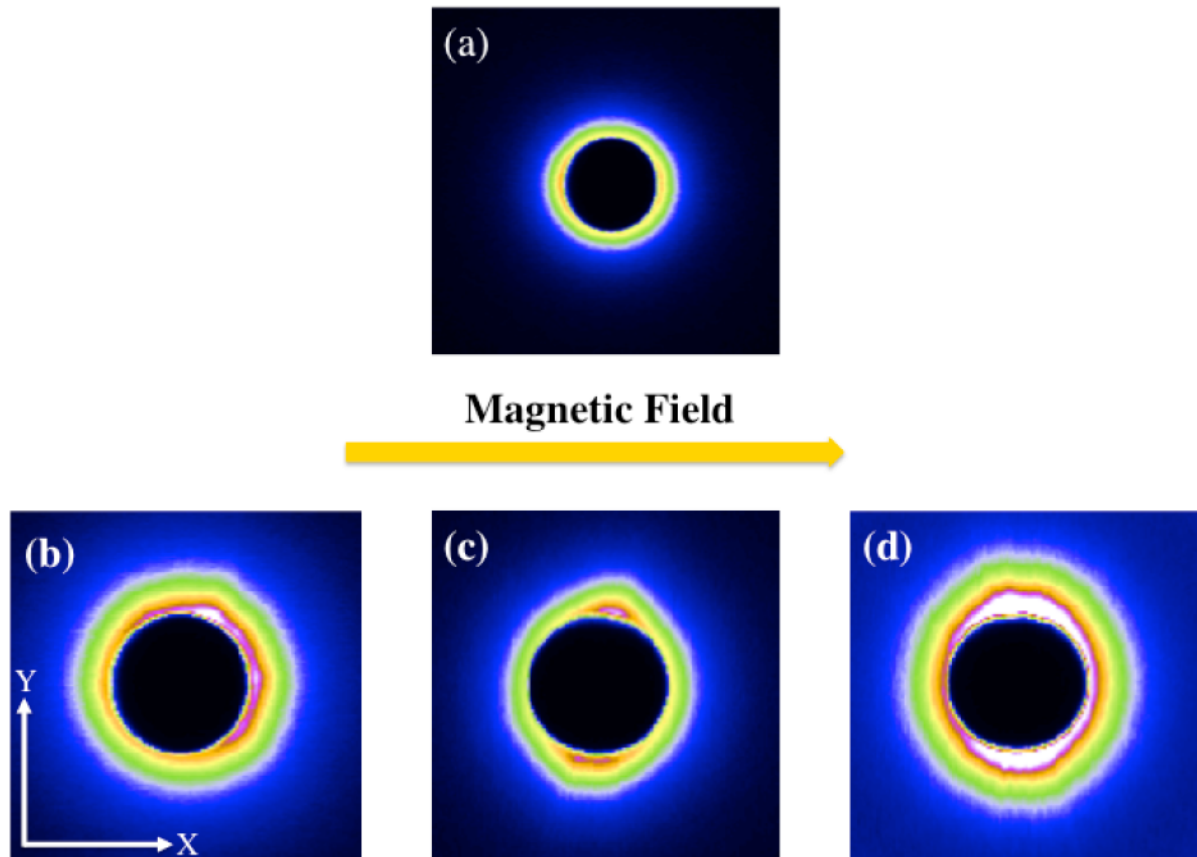


Fig.2 2D SAXS images of PLLA films heat treated for (a)cast only (b)0, (c)2, and (d)6 hrs at 140°C under applied magnetic field at 10T.

Fig.2 の SAXS 挙動が、楕円形に近い形状で変化をすることから、SAXS イメージの長軸方向(Y)及び短軸方向(X)の q 値の最大値の比($q_{\max, Y}/q_{\max, X}$), すなわちアスペクト比を見積もった。等温結晶化における保持時間が $t_c = 0$ hr のときでは、SAXS イメージは円環に近しく、Y 及び X 軸方向での SAXS 強度、 q 値にほぼ差がなく、アスペクト比は 1 であった。さらに、 t_c を 2 時間、6 時間と長くするとアスペクト比に差が生じ、 t_c に応じたアスペクト

比の増加がみられ, $t_c=2$ hrs のフィルムでは, アスペクト比は 1.1 となり $t_c=6$ hrs のフィルムでは, アスペクト比は 1.2 となった. このことから t_c を増加させることで PLLA 結晶が配向化することがわかった.

配向化を確認するために, $t_c=6$ hrs のときのフィルムを 90° 回転させて, 同条件で SAXS 測定を行った結果を, Fig.3 に示す. Fig.3(a) は回転させる前のフィルム, (b) は 90° 回転させた後のフィルムの 2 次元 SAXS イメージである. 得られた SAXS イメージから, 散乱強度の強い箇所が図中の矢印の向きが示す通り, Y から X 軸方向へ変わり, かつ, フィルムの回転に応じて, 散乱パターンも変化していることがわかる. このことから, PLLA 結晶はきちんと一軸方向に配向していると考えられる.

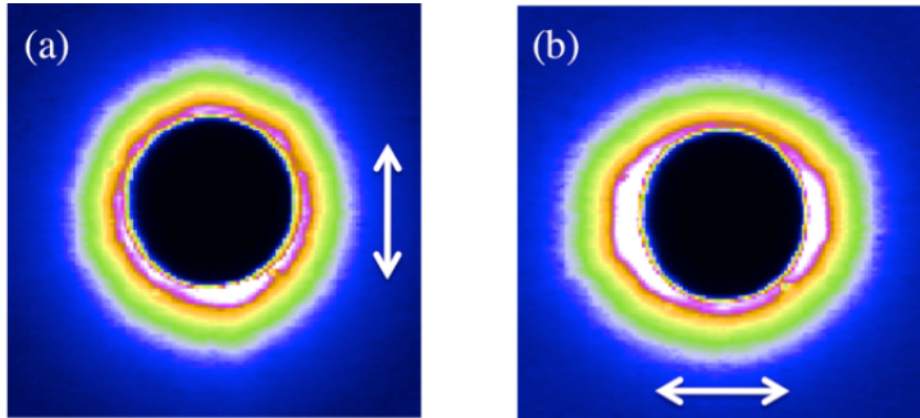


Fig.3 2D SAXS and drawn images of the heat treated PLLA films for 6hrs under magnetic field at 10T. Image a) azimuthal angle: 0° and Image b) 90° .

3.2.2 WAXD 測定より求めた配向評価

フィルムをそれぞれ磁場照射方向が X 線照射方向と垂直になるように設置し、その状態を 0° と仮定し、そこから方位角 30° 刻みで 360° 回転させ測定し、方位角強度を求めた。回折強度は、(110)面および(200)面の反射に相当する $2\theta = 16.7^\circ$ のピーク強度の回転角依存性である。得られた方位角強度から以下の式を用いて配向度(f_c)を算出した。ここで、 φ は方位角である。

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (1)$$

$$f_c = \frac{3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (2)$$

Fig.4 に $t_c = 0, 2, 15, 30$ とした PLLA10 フィルムの式(2)を用いて得られた f_c と t_c の関係を示す。PLLA10 フィルムでは全ての f_c が 0 となり、結晶配向はされていないことがわかった。

しかし、SAXS 測定により得られたイメージの結果より、わずかながら結晶配向挙動が示されたため矛盾が生じる。この原因として、PLLA10 フィルムに熱処理しながら磁場照射することで、SAXS イメージでは結晶配向化挙動が確認されたことから、PLLA10 フィルム内の PLLA10 結晶の長周期構造の面法線はわずかに配向していることが挙げられる。しかし、WAXD 測定から得られる PLLA10 結晶の配向は確認されなかったことから、結晶全体は配向してはいないと示唆される。

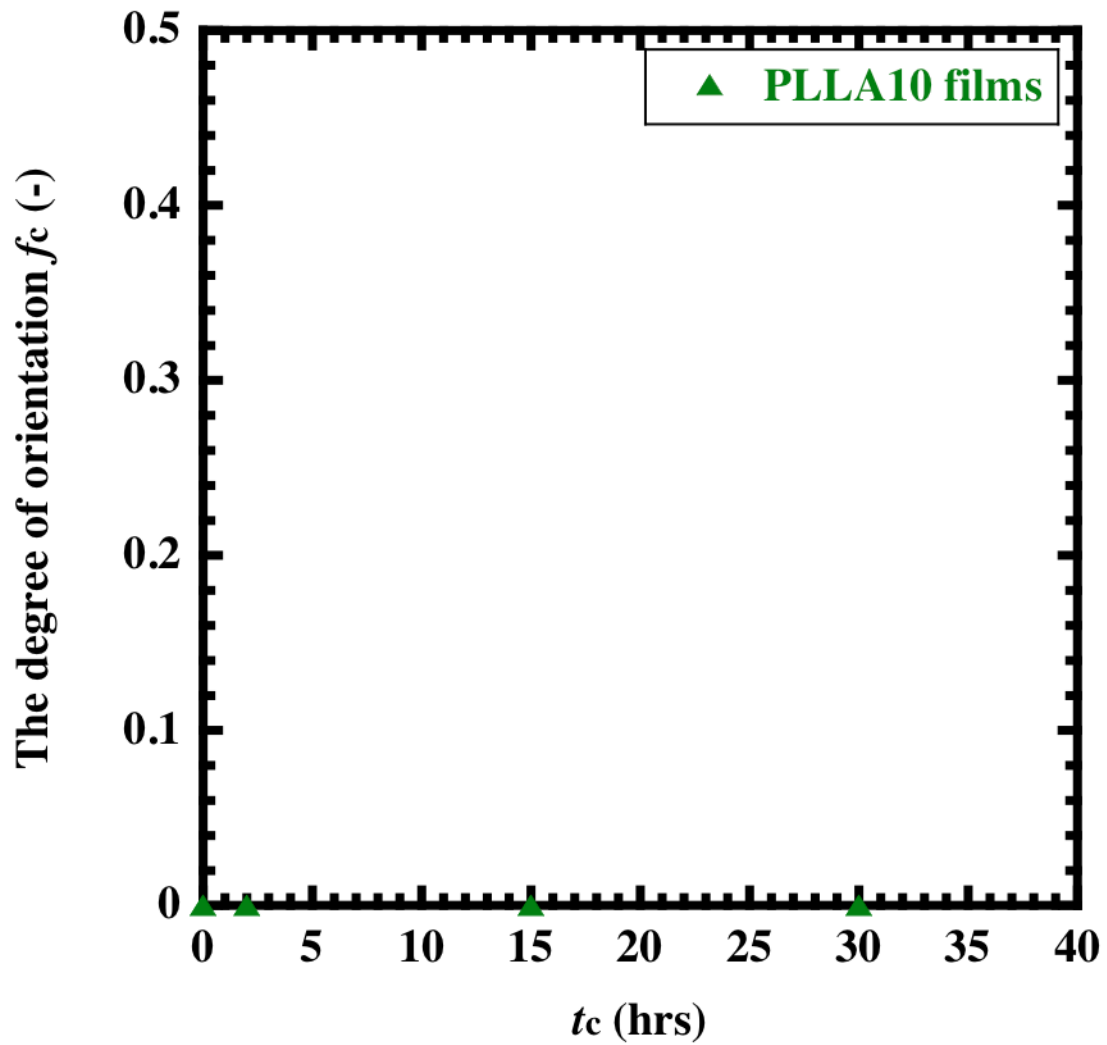


Fig. 4 The degree of orientation f_c by WAXD measurement of PLLA10/PDLLA1 and PLLA10/PDLLA10 films.

3.3 PLLA10 配向フィルムの結晶構造

3.3.1 WAXD 測定を用いた結晶化度評価

前項の現象を明らかにするために、WAXD 測定により、各フィルムの結晶化度の評価を行った。 $t_c = 0, 2, 15, 30$ とした PLLA10 フィルムで、 16.7° および 19.2° に PLLA の α 結晶に基づく回折ピーク⁹⁾ が観測された。 また、 t_c の増加とともにそれらの結晶ピークは鋭くなり、結晶成長していると推察された。 これらの回折ピークより、以下の式を用いて結晶化度 (X_c) を算出した。

$$X_c [\%] = \frac{S_{PLLA}}{S_{PLLA} + S_{Baseline}} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 S_{PLLA} とは PLLA の回折ピークの面積である。 装置のベースラインの回折ピークの面積 $S_{Baseline}$ と S_{PLLA} の和と S_{PLLA} の比から X_c を求めた。 X_c と t_c の関係を Fig.5 に示す。 $t_c = 0$ hr のときに X_c の値は 40% となったのは、結晶熔融後に $3^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温まで降温しているときの冷却時に PLLA 結晶の結晶化が起きたためである。 その後 t_c の増加に伴い X_c の値は上昇し、最大で 60% となった。 よって、磁場照射によって PLLA の結晶化に影響はないと考えられる。 X_c と t_c の関係はこの結果だけでは明らかにすることができない。 次項でこのときの PLLA 結晶形成に関して詳しく説明する。

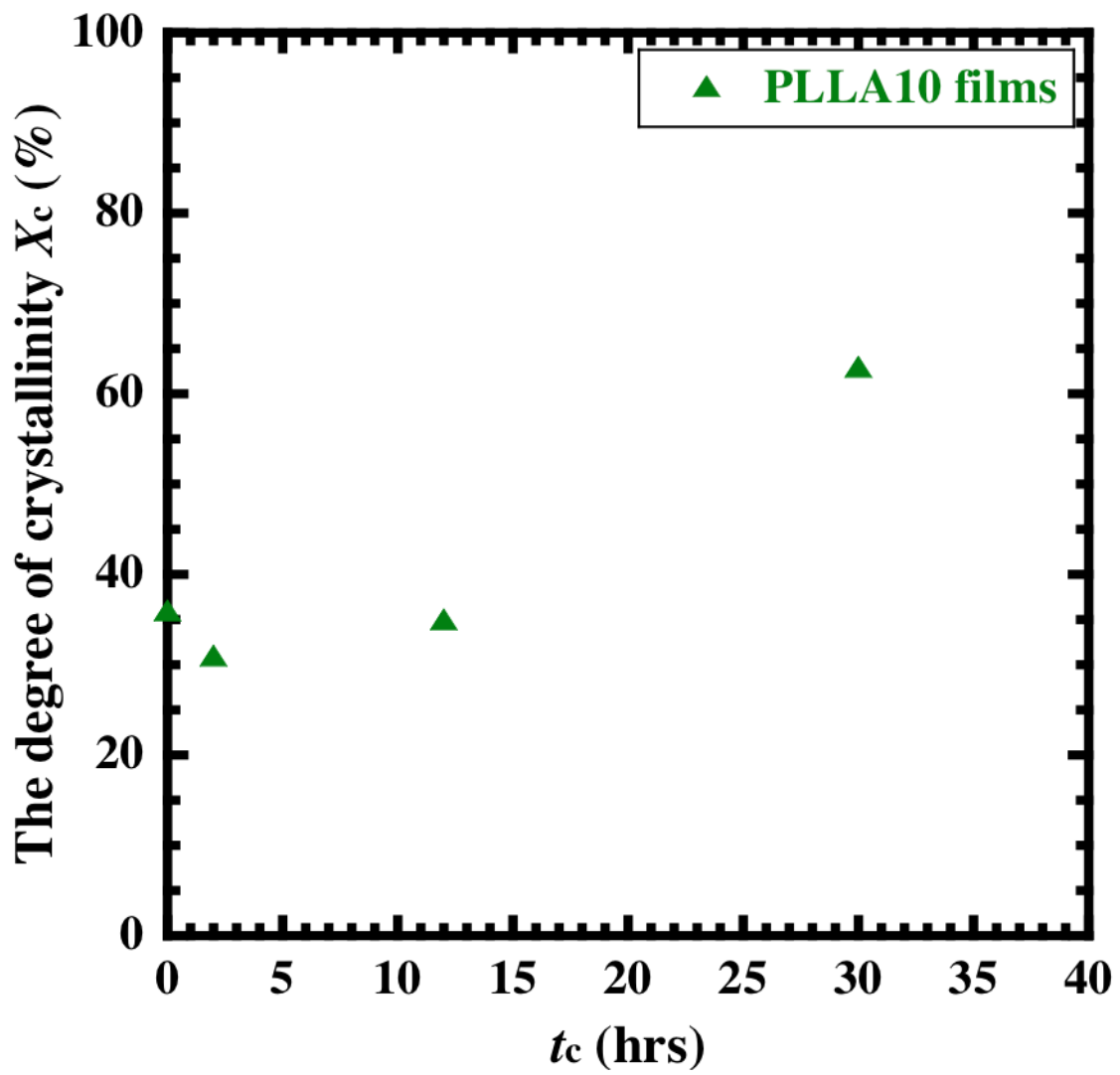


Fig. 5 The degree of crystallinity X_c by WAXD measurement of PLLA10 films.

3.3.2 偏光顕微鏡画像による結晶形成評価

偏光顕微鏡画像より、 t_c の増加に伴う各フィルムの結晶形成の様子を評価した。全画像を Fig.6 に示す。 $t_c=0$ hr の段階で、フィルム内に多くの結晶がみられた。 $t_c=0, 2, 15, 30$ とした全ての PLLA10 フィルムの観測時、偏光板をまわしても複屈折率による色の変化も確認できなかったため、SAXS イメージと WAXD 測定の結果と同様、PLLA 結晶は配向していないことがわかった。 $t_c=2$ hrs のときでは、PLLA の球晶形成が確認され、 140°C で等温結晶化することで結晶成長が促進することがわかる。その後、 t_c の増加に伴い、偏光顕微鏡画像中の PLLA 結晶の数が増えた。SAXS イメージ全体の強度が高く現れたのは、フィルム内の PLLA 結晶量が増えたためであることがわかった。また、 t_c の増加に伴い、PLLA の球晶が成長しはじめ、その後、球晶同士がぶつかるため、顕微鏡画像中にその際に生じた結晶の界面が確認できる。 $t_c=0, 2, 15, 30$ とした全ての PLLA10 フィルムで f_c が増加しなかったのは、この球晶同士のぶつかりにより、磁場照射下で結晶が回転することができず、PLLA 単体フィルムでは、フィルム内に多くの結晶が存在することから、磁場照射下で磁気トルク之力よりも結晶がもつ熱揺らぎ之力が打ち勝つためと考えられる。また、結晶が回転できるようなスペースがフィルム内に存在しないことも f_c が増加しなかった原因として挙げられる。

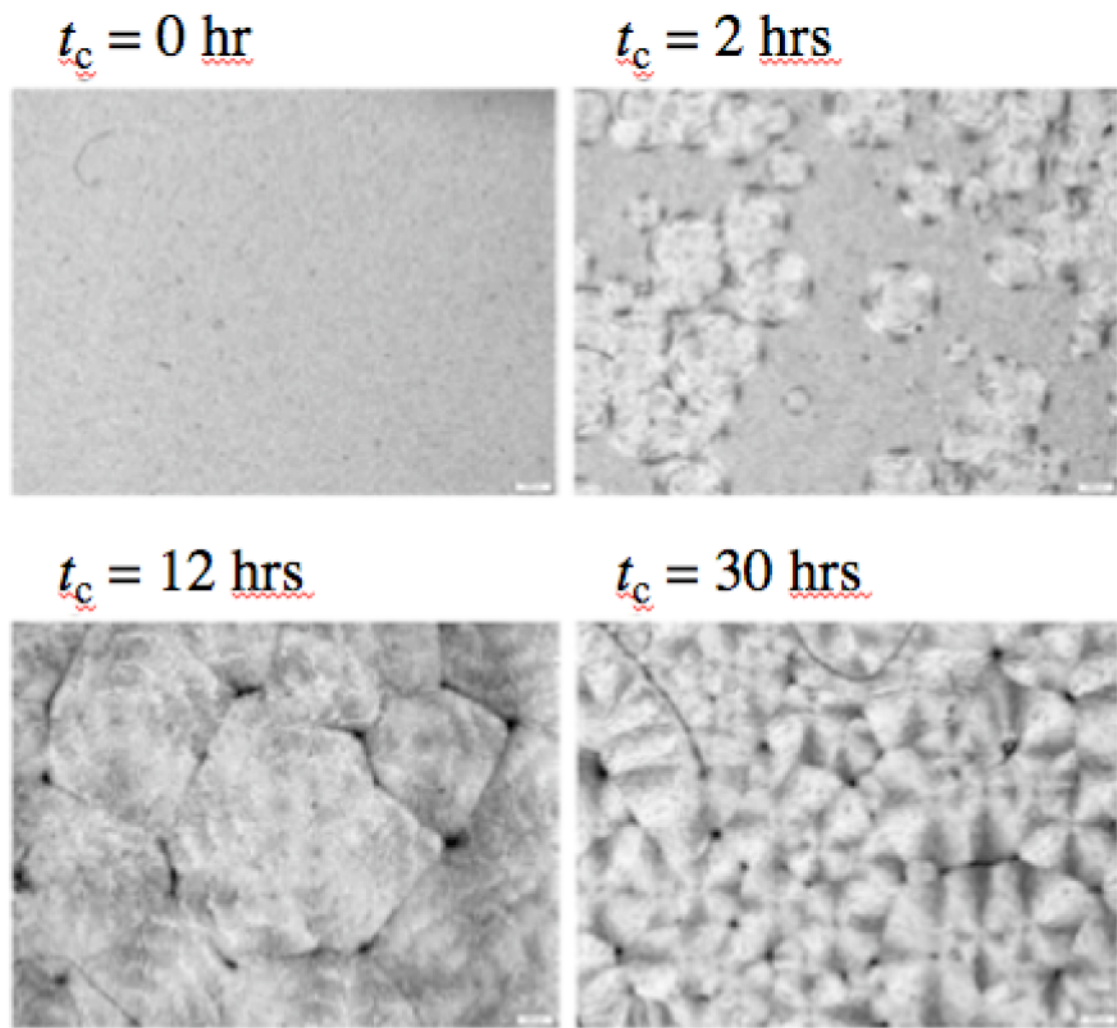


Fig.6 Polarized photomicrographs of neat PLLA10 films.

3.4 本章の結論

140°C での等温結晶化時間を長くすると PLLA 結晶が成長することがわかった。結晶の生成及び成長過程において磁場照射することで結晶の成長方向が制御できることがわかり、140°C で 6 時間保持した試料では、アスペクト比を見積もったところ、PLLA 結晶がわずかながら配向化が進むことがわかった。また、SAXS 測定でフィルムを 90 度回転させると SAXS2 次元イメージも 90 度回転し、かつ、回転させた前後の PLLA フィルムの散乱強度にも変化はあらわれなかったことから、PLLA 結晶が一軸方向に配向することがわかった。一方、WAXD 測定の結果では、 t_c の増加に伴い、配向度に変化がみられなかったことから、結晶全体ではなく、配向はフィルムのごく一部分でのみ起こっていると考えられる。

さらに、結晶化度および結晶形成を WAXD 測定と偏光顕微鏡で確認したところ、 t_c の増加に伴い、結晶成長が促され、球晶が成長したことにより、配向度の増加が見込めないことがわかった。

以上の結果から、造核剤を用いることなく、PLLA 結晶の配向化を促すためには、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がわかった。

【参考文献】

- (1)特開 2010-132899 (日産化学工業株式会社).
- (2) H. Tsuji, A. Mizuno, Y. Ikada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1452-1464 (2000).
- (3) P. Pan, W. Kai, B. Zhu, T. Dong, Y. Inoue, *Macromolecules*, **40**, 6898-6905 (2007).
- (4) Z. Zhou, *J. Macromol. Sci.*, **46**, 1247-1254 (2007).

第4章 低分子量 PDLLA をブレンドした際の磁場配向

本章では、PLLA 結晶をより配向させるために、結晶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．熱処理中に結晶がより回転しやすい環境をつくるために，結晶性高分子である PLLA 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ポリ-DL-乳酸(PDLLA)を添加しブレンドフィルムを作製した．ブレンドフィルムに，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．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い，PLLA およびブレンドフィルムの微細構造を X 線小角散乱(SAXS)，X 線広角回折(WAXD)測定等から調べた．

4.1 実験

4.1.1 試料

試料には，第2章で記載した PLLA10 と PDLLA1 を用いた．PLLA キャストフィルムと PLLA10/PDLLA1 ブレンドフィルムの作製に関しても第2章と同様に行った．

4.1.2 強磁場を用いた PLLA 配向フィルムの作製

試料の熱処理プロセスを Fig.1 に示す．磁場照射は第2章と同様の条件で行ったが，本章では，等温結晶化時間を 120 分間とした．

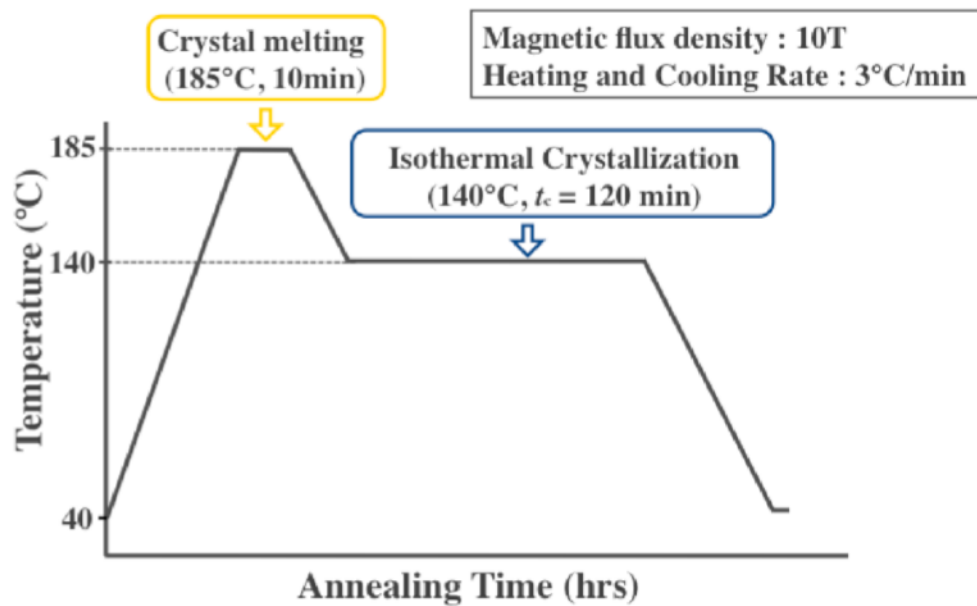


Fig.1 Thermal process for PLLA10 and PLLA10/PDLLA1 films.
Throughout the whole thermal process, the magnetic field of 10 T was applied.

4.1.3 フィルムの構造評価法

配向フィルムの配向化や結晶化の評価およびキャストフィルムの微細構造を SAXS, WAXD 測定および DSC 測定より行った。各測定の条件は第 2 章と同じである。

4.2 PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 キャストフィルムの微細構造

4.2.1 WAXD 測定による結晶化度評価

PDLLA が PLLA の結晶化に影響を与えるか確認するために、磁場未照射の PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 キャストフィルムの結晶構造について考察した。磁場未照射の PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 キャストフィルムの WAXD 測定の結果を Fig.2 に示す。

PLLA10 フィルムでは、 16.7° および 19.2° に PLLA の α 結晶に基づく回折ピーク⁽¹⁾ が観測された。PLLA10/PDLLA1 フィルムでも、同じく α 結晶に基づく回折ピークが観測されるが、PLLA10 フィルムとは異なり、回折パターン全体にアモルファスハローも観測された。これらの WAXD パターンのピーク面積よりフィルムの結晶化度(X_c)を求めた結果、PLLA10 フィルムでは 31% となり、PLLA10/PDLLA1 フィルムでは 17% となったが、PLLA の重量分率を考慮すると、 X_c は約 34% になるため、PDLLA1 をブレンドしても PLLA10/PDLLA1 フィルムの結晶化に影響はないと考えられる。

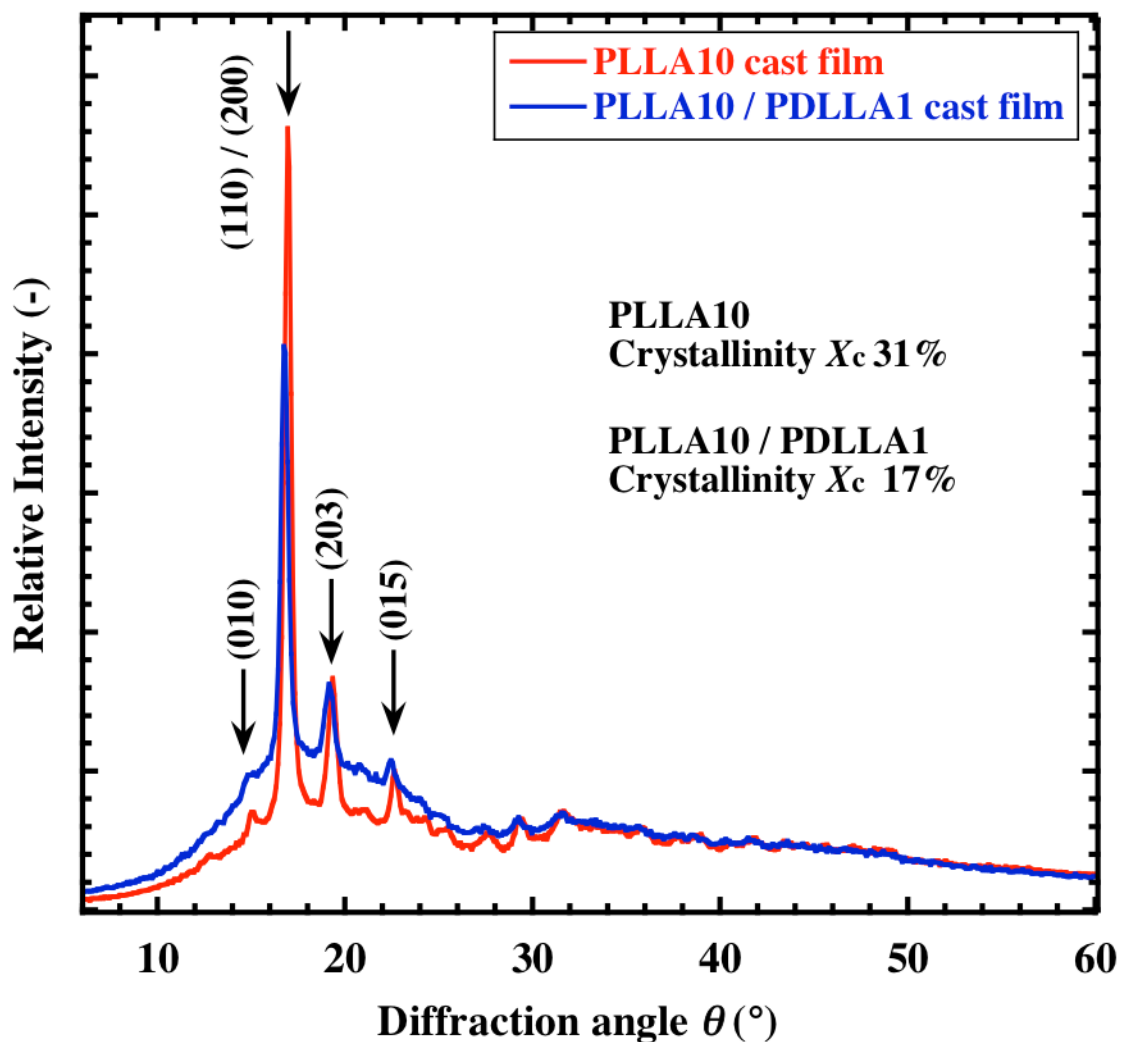


Fig.2 WAXD patterns of PLLA10 and PLLA10/PDLLA1 cast films treated at 70°C for 120min in vacuum.

4.2.2 SAXS 測定による長周期構造評価

PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 フィルムの Lorentz 補正を行った SAXS プロファイルを示した(Fig.3). PLLA10 フィルムでは $q = 0.24 \text{ nm}^{-1}$ 付近, PLLA10/PDLLA1 フィルムでは $q = 0.33 \text{ nm}^{-1}$ 付近にピークが観測された. これは, PLLA の長周期に相当する干渉ピークであると示唆され, このときのピークトップ位置(q_{max})の値から次式を用いて長周期 L を求め

た.

$$L = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (1)$$

PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 フィルムにおいてそれぞれ $L = 26$ および 19 nm となり, PDLLA を添加することで L が短くなった.

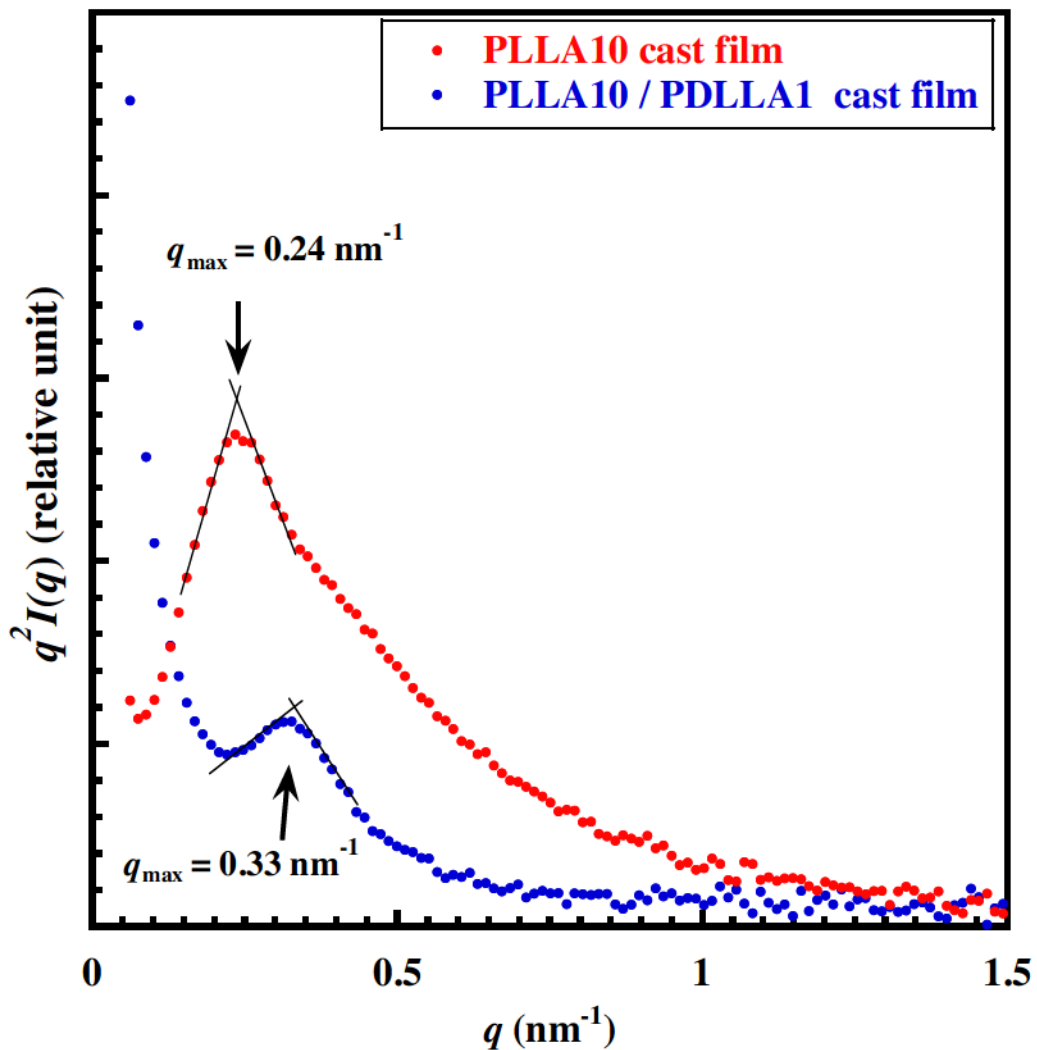


Fig.3 Lorentz-corrected SAXS profiles with subtraction of the thermal density fluctuations for PLLA10 and PLLA10/PDLLA1 cast films treated at 70°C for 120min in vacuum.

ブレンド比率を重量が等量としたので、高分子鎖の数は PLLA10 に比べ低分子量である PDLLA1 が約 10 倍含まれていることになる。低分子量である PDLLA1 をブレンドしたことで、PLLA10/PDLLA1 フィルムでは PLLA10 フィルムとは異なる長周期が短くなるような高次構造が形成されていると考えられる。

4.2.3 DSC 測定による熱分析評価

DSC 測定結果を Fig.4 に示す。PLLA10/PDLLA1 フィルムでは低分子量の PDLLA を含むために PLLA10 よりも融点(T_m)が 175°C から 171°C とわずかに低くなり、結晶融解ピークの面積も減少した。また、PDLLA1 は結晶融解ピークが観測されないことから、アモルファスであることが確認された。

試料の融解エンタルピーと PLLA の完全結晶の融解エンタルピー 93 Jg^{-1} ⁽²⁾との比を、DSC 測定により求められる結晶化度($X_{c, \text{DSC}}$)とすると、PLLA10 の $X_{c, \text{DSC}}$ は 48%であるのに対し、PLLA10/PDLLA1 フィルムでは 22%となった。WAXD 測定の結果同様、PDLLA1 重量分率を考慮すると両フィルムの $X_{c, \text{DSC}}$ の値はほぼ同じ値となり、PDLLA1 をブレンドすることで PLLA10 の結晶化に影響がないことがわかった。また、PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 フィルムの DSC 結果から、 T_m がほとんど変化しないことから、185°C で熱処理した際に残る PLLA 微結晶は同じサイズであると考えられるため、両フィルムに存在する PLLA 結晶の磁場応答性は同様であると考えられる。

熱処理と磁場照射を併用した際、PLLA10/PDLLA1 フィルムの方が PLLA10 フィルムに

比べ、結晶溶融時に融け残った PLLA 結晶部が低粘度環境に置かれることで磁場に応答しやすくなり、結晶配向化が促進したものと考えられる。

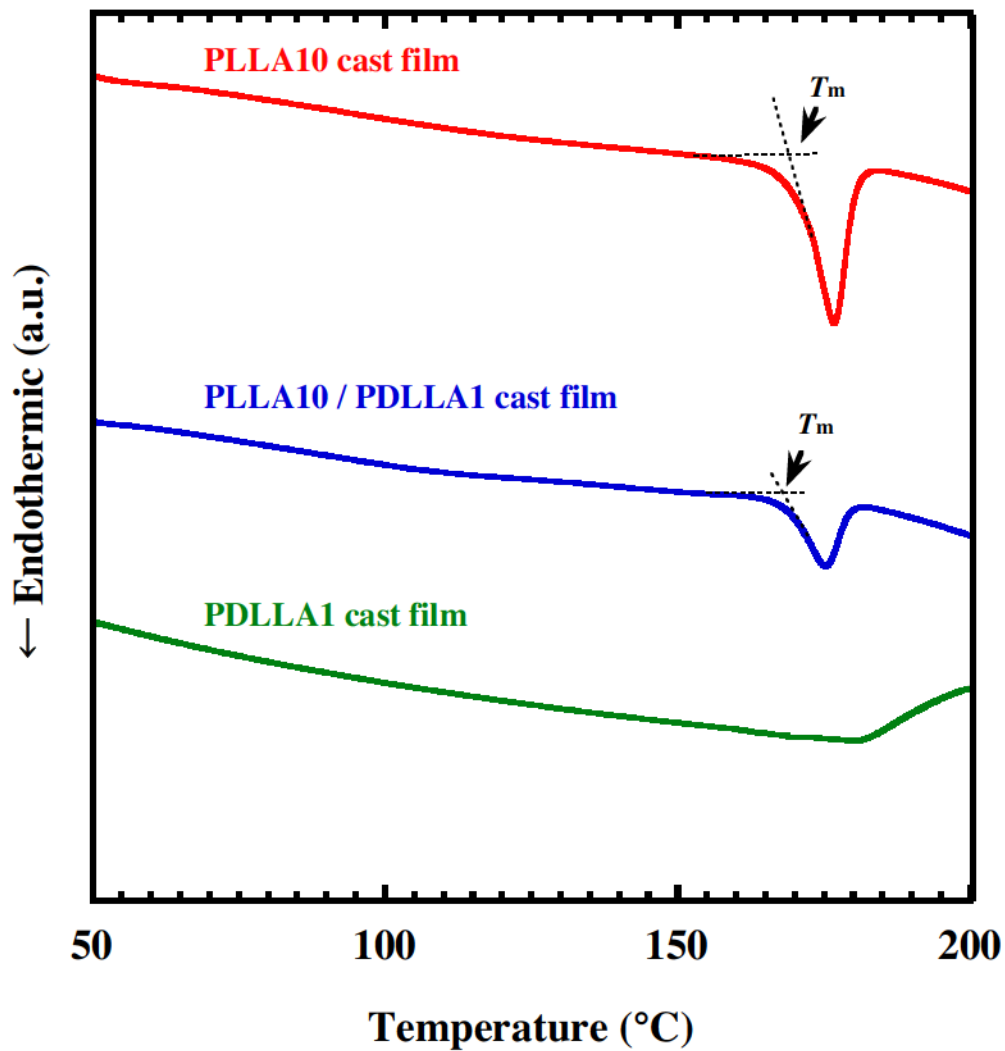


Fig.4 DSC thermographs of PLLA10, PLLA10/PDLLA1 and PDLLA1 cast films treated at 70°C for 120min in vacuum.

43 PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 配向フィルムの微細構造

43.1 SAXS イメージによる結晶配向化評価

Fig.5 に, PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 フィルムの 2 次元 SAXS イメージを示す. (a) は PLLA10 キャストフィルム, (b)は熱処理下で磁場照射を行った PLLA10 配向フィルム, (c)には PLLA10/PDLLA1 キャストフィルム, (d)は熱処理下で磁場照射を行った PLLA10/PDLLA1 配向フィルムのイメージである. X 線照射方向に対してフィルムを磁場照射方向が垂直になるように設置した. このとき得られた 2 次元イメージの縦方向を Y 軸, 横方向を X 軸とすると, Y 軸が磁場照射方向である. (a)および(c)では PDLLA の存在に関係なく等方的な円環を示し, 散乱強度に変化が見られないことからキャストした時点では PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 フィルムはともに PLLA 結晶がランダムに配向しているものであると考えられる. 一方, (b)および(d)ではキャストフィルムに比べ X と Y 軸に対する SAXS 強度に差異が見られ, PLLA 長周期の面法線が磁場照射方向に対して垂直方向に, 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⁶⁾. しかし, (d)では, 同じ等温結晶時間であるにも関わらず, (b)に比べ, 図の Y 軸方向に対する散乱強度が高いことから, PDLLA をブレンドしたことにより, これらのフィルムの長周期構造に違いがあり, PLLA10/PDLLA1 フィルムでは PLLA10 フィルムよりも PLLA 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たと考えられる.

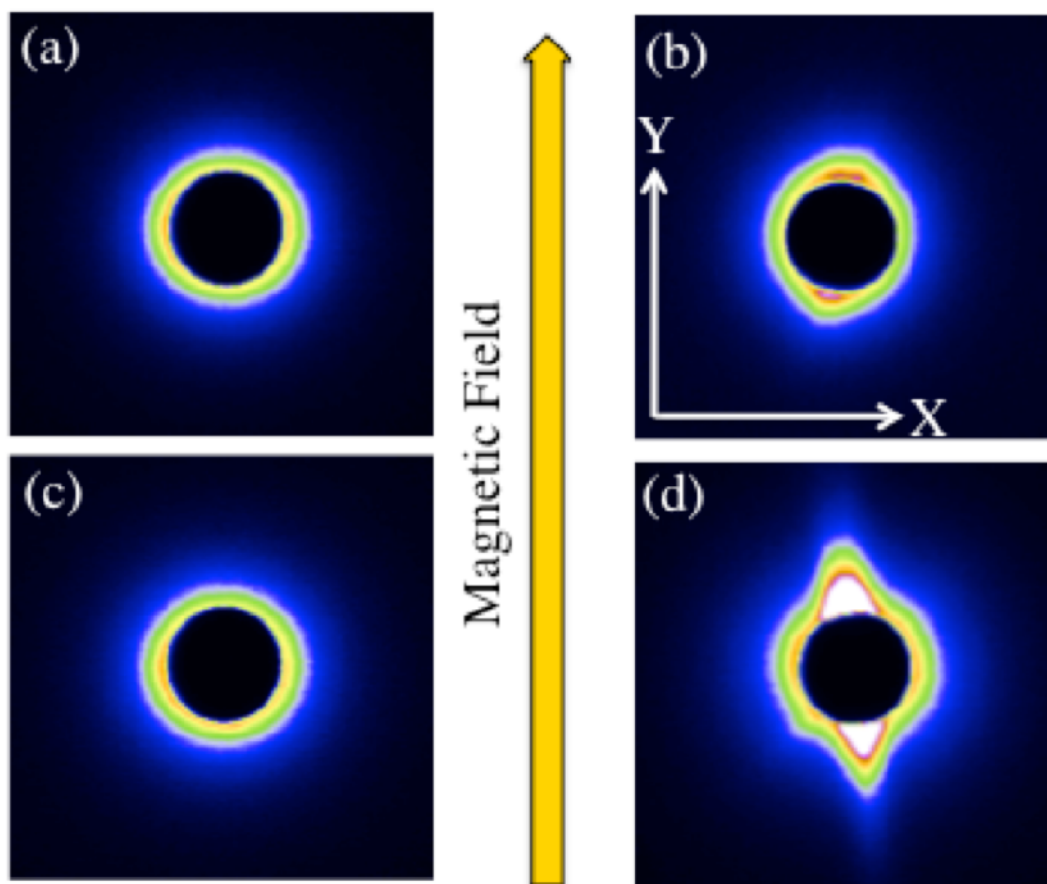


Fig.5 2D SAXS images of (a)PLLA10 cast film, (b)PLLA10 oriented film, (c) PLLA10/PDLLA1 cast film and (d)PLLA10/PDLLA1 oriented film. PLLA crystals of these films elongated in the direction perpendicular to magnetic field at 10T.

4.3.2 WAXD 測定の方角依存性による結晶配向化評価

次に、フィルムをそれぞれ磁場照射方向が X 線照射方向と垂直になるように設置し、その状態を 0° と仮定し、そこから方位角 30° 刻みで 360° 回転させ測定し、方位角強度を求めた。このとき求めた方位角強度を Fig.6 に示す。(a)は PLLA10 キャストフィルム、(b)は熱

処理下で磁場照射を行った PLLA10 配向フィルム, (c)には PLLA10/PDLLA1 キャストフィルム, (d)は熱処理下で磁場照射を行った PLLA10/PDLLA1 配向フィルムの方角強度を示している. 図中の回折強度は, (110)面および(200)面の反射に相当する $2\theta = 16.7^\circ$ のピーク強度の回転角依存性である⁽¹⁾. (a)と(c)では回転角と強度の関係に規則性が見られないことから, キャストフィルムでは SAXS イメージと同様に, PLLA 結晶がランダムに配向していることがわかった. 磁場照射した(b)は, キャストフィルムに比べ方角強度に変化はあったが, 規則性はみられなかった. 一方, (d)は $0, 180, 360^\circ$ と約 180° 周期で回折強度が高いことから, PLLA 結晶が一軸方向に配向していることが示された. 次に, 方角強度の値を用いて, 第3章式(1)と(2)を用いて配向度(f)を算出した.

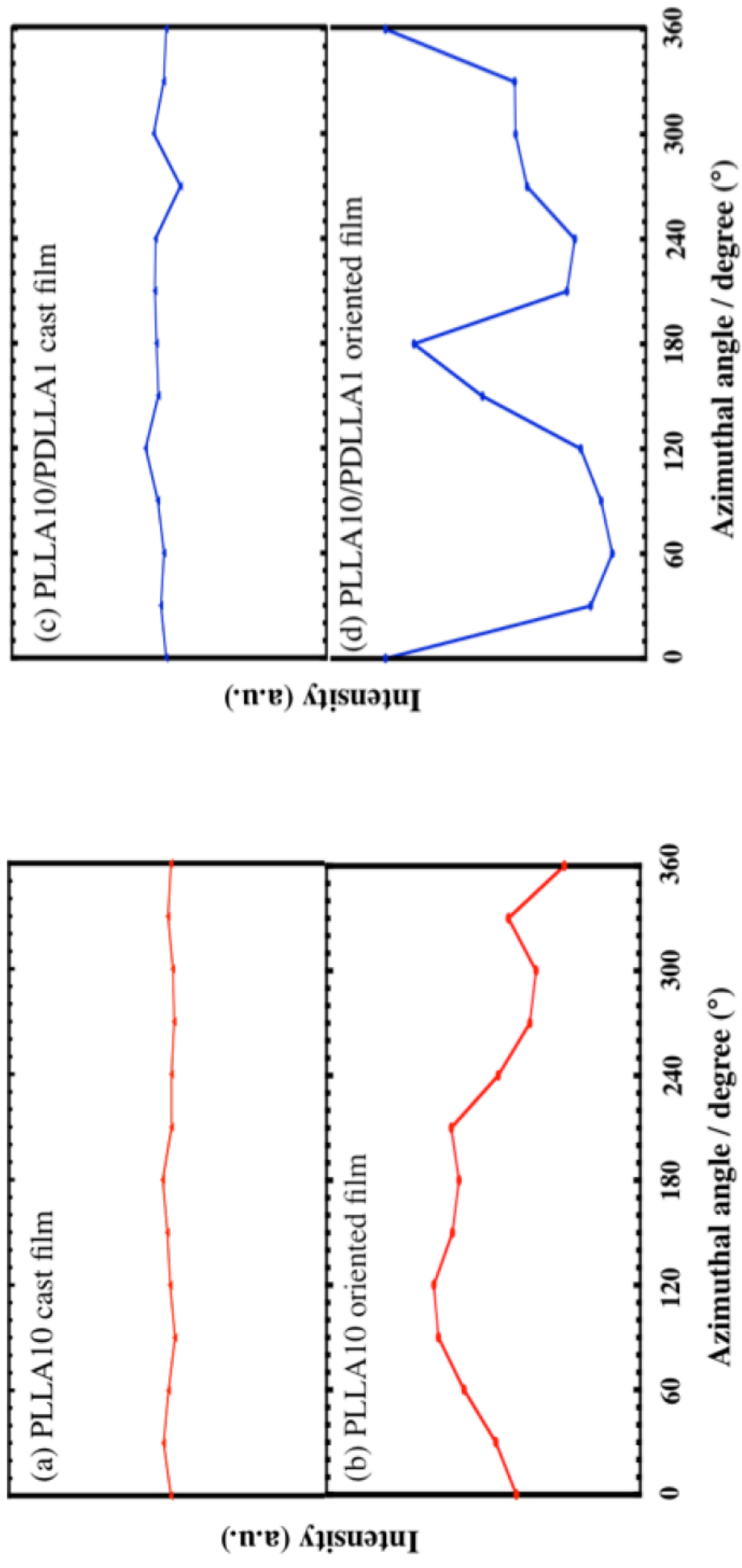


Fig. 6 WAXD (110)/(200) intensity along the azimuthal angle for (a) PLLA10 cast film, (b) PLLA10 oriented film, (c) PLLA10/PDLLA1 cast film and (d) PLLA10/PDLLA1 oriented film.

PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 キャストフィルムともに f_c が 0 であったのに対して、PLLA10 配向フィルムでは $f_c = 0$ 、磁場照射した PLLA10/PDLLA1 フィルムではわずかながら増加し、 $f_c = 0.017$ となった。PLLA10/PDLLA1 フィルムでは、低分子量の PDLLA をブレンドすることで、結晶融解時に溶融粘度が低下し、PLLA 結晶部が磁場に応答して回転しやすくなっていると推察される。

4.4 本章の結論

PLLA10 および PLLA10/PDLLA1 フィルムを、磁場照射下で結晶溶融温度 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 で 120 分間等温結晶化した。

PLLA10 フィルムに比べ、PLLA10/PDLLA1 フィルムの SAXS イメージは強い結晶配向化挙動を示した。また、WAXD 測定にとり配向フィルムの方角依存性を求めたところ、方位角の変化に規則性がみられた。これらの結果より、PLLA 結晶の PLLA 長周期の面法線が磁場照射方向に対して垂直方向に、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。

また、これらのキャストフィルムの結晶構造や融解挙動を SAXS、WAXD および DSC 測定から求めたところ、磁場未照射の単体および PLLA10/PDLLA1 キャストフィルムでは長周期はそれぞれ 26 および 19 nm となり、低分子量の PDLLA1 をブレンドすることで長周期構造が変化し、融点もわずかながら減少した。同一熱処理条件下では PLLA10/PDLLA1 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 を加え、熱処理下でより PLLA 結晶が回転できる環境をつくり出す必要があるため、アモルファス部である PDLLA の存在が重要であることが明らかになった。

【参考文献】

- (1) P. Pan, W. Kai, B. Zhu, T. Dong, Y. Inoue, *Macromolecules*, **40**, 6898-6905 (2007).
- (2) Z. Zhou, *J. Macromol. Sci.*, **46**, 1247-1254 (2007).
- (3) 特開 2010-132899 (日産化学工業株式会社).

第5章 分子量の異なる PDLLA をブレンドした際の磁場配向

第4章では、PLLA に低分子量の PDLLA をブレンドしたフィルムと PLLA 単体フィルムでの結晶配向挙動の変化を比較した。その際、低粘度環境をつくり出すことにより、PLLA 結晶が容易に配向することを見出した⁽¹⁾。本章では、第4章で用いた低分子量の PDLLA に加え、高分子量の PDLLA を用いて、磁場照射と熱処理を併用して配向フィルムの作製を試みた。等温結晶化時間を長くすることで、さらなる配向度の上昇を目指し、分子量の異なる PDLLA の存在が、PLLA の結晶化、結晶配向挙動および結晶形成にどのような影響を与えるかを明らかにする。

5.1 実験

5.1.1 試料

試料には、第2章で記載した PLLA10 と PDLLA1 および PDLLA10 を用いた。PLLA キヤストフィルムとブレンドフィルムの作製に関しても第2章と同様に行った。

5.1.2 強磁場を用いた PLLA 配向フィルムの作製

試料の熱処理プロセスを Fig.1 に示す。磁場照射は第2章と同様の条件で行ったが、本章では、等温結晶化時間を0, 2, 15, 30 時間とした。

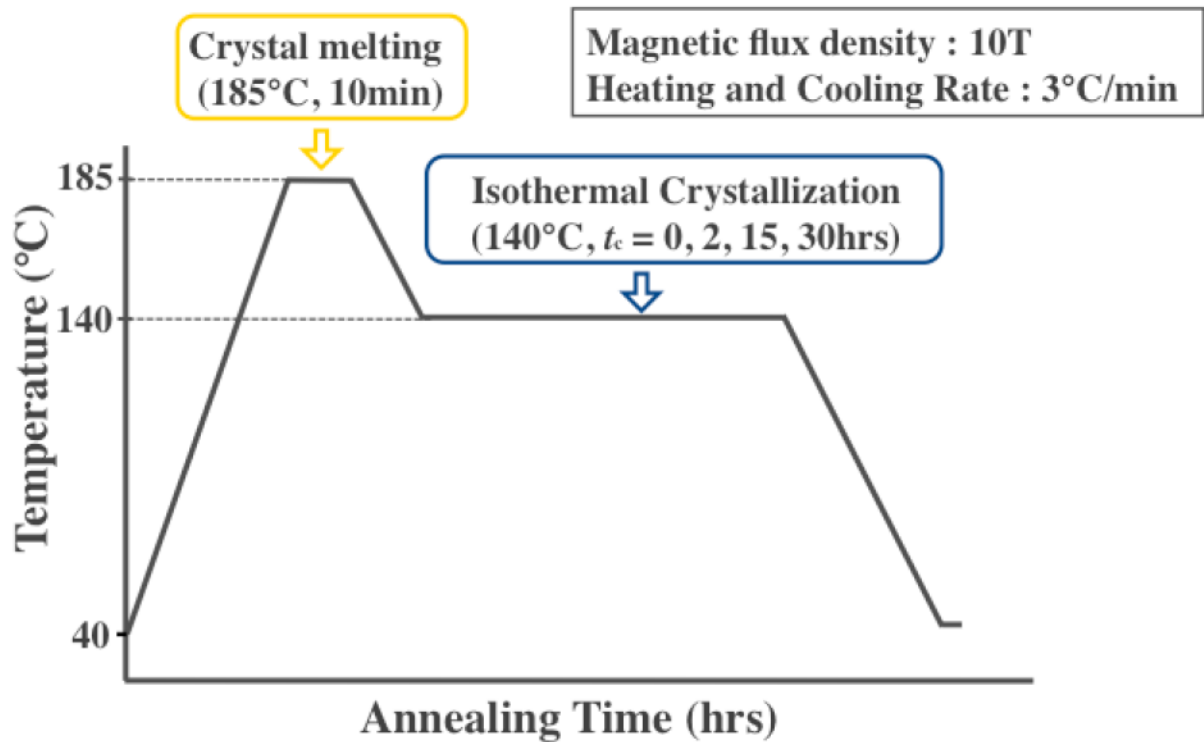


Fig.1 Thermal process for PLLA10/PDLLA1 and PLLA10/PDLLA10 films. Throughout the whole thermal process, the magnetic field of 10 T was applied.

5.1.3 フィルムの構造評価法

配向フィルムの配向化や結晶化の評価および結晶形成過程を WAXD 測定および偏光顕微鏡画像より明らかにした。各測定の条件は第 2 章と同じである。

5.2 PLLA10/PDLLA1 および PLLA10/PDLLA10 フィルムの結晶化

Fig.2 および3 に各 t_c における各フィルムの WAXD パターンを示す.

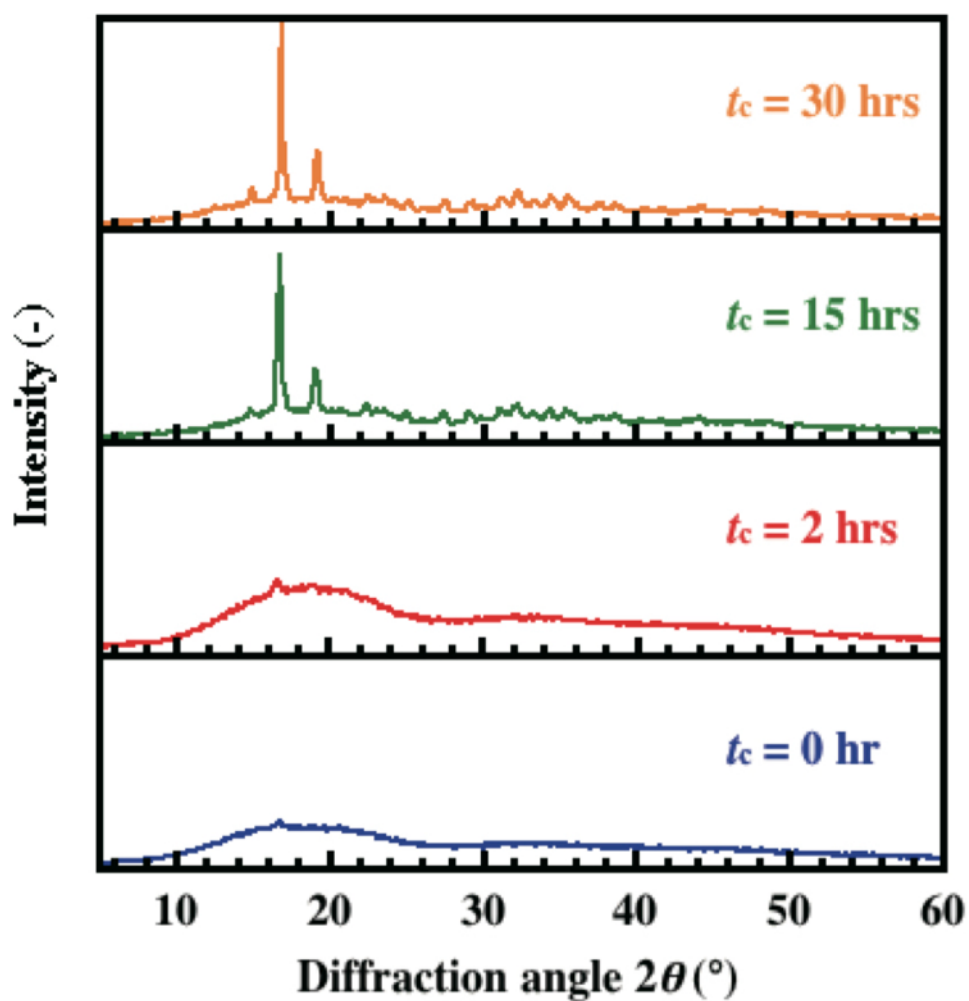


Fig.2 WAXD patterns of PLLA10/PDLLA1 films.

Fig.2 および3 の WAXD パターンの $t_c = 0$ hr のとき、PDLLA の分子量に関係なく、 t_c が短く、結晶成長が十分にされていないため、PDLLA に起因するアモルファスハローが確認された。

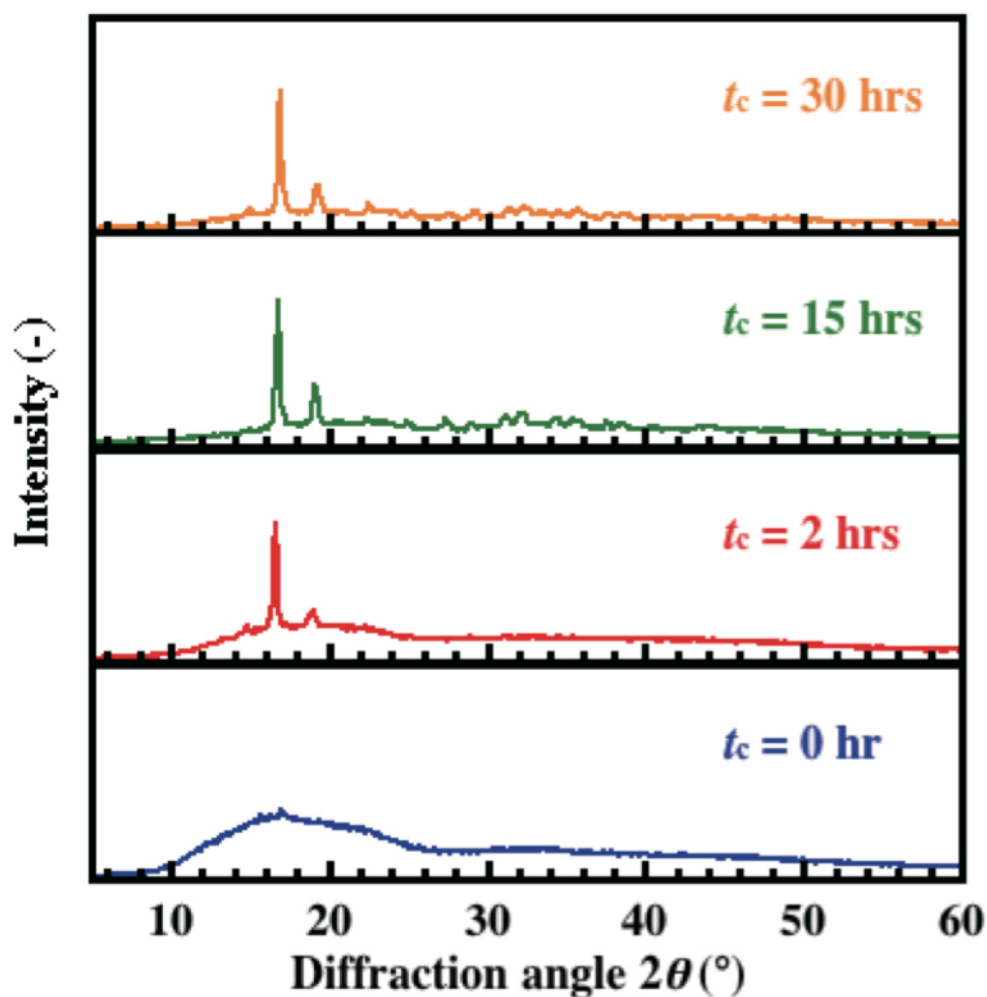


Fig.3 WAXD patterns of PLLA10/PDLLA10 films.

$t_c = 2$ hrs の場合、PLLA10/PDLLA10 フィルムでは 16.7° および 19.2° に PLLA の α 晶に基づく (110)/(200), (203) 面の回折ピークが確認されたが^{(2),(3),(4)}、一方、PLLA10/PDLLA10 フィルムでは $t_c = 2$ hrs のとき、PLLA 結晶のピークはなく、アモルファスハローのみ観測された。PDLLA の分子量の影響により、PLLA の結晶化速度に影響を与えたために、WAXD パターンに違いがあらわれたと考えられる。また、 t_c が長くなるとともに、PDLLA の分子量に関係なく、PLLA の α 結晶に基づく回折ピークは顕著に観測されるようになった。このこと

から、PDLLA をブレンドすることで、PLLA の結晶化を阻害せず、また、結晶系にも影響を与えないことがわかった。

Fig.2 および3 の WAXD パターンに基づいて、第3章式(3)を用いて各々のフィルムの X_c を見積もり、 t_c の変化に伴う X_c の変化を Fig.4 示す⁹⁾。

$t_c = 0 - 2$ hrs では、PLLA10/PDLLA1 フィルムおよび PLLA10/PDLLA10 フィルムの X_c は PLLA10 単体のフィルムに対して、PDLLA がブレンドされているため、小さくなった。 $t_c = 2$ hrs では、WAXD パターンからもわかるように、ブレンドフィルムの X_c にも違いがみられ、PLLA10/PDLLA1 フィルムでは 25% であり、PLLA10/PDLLA10 フィルムでは 17% となった。PDLLA1 は PDLLA10 と比べて分子量が低いため、粘性が低くなると仮定すると、PLLA 結晶がより低粘度環境におかれているため、結晶成長速度が大きくなり、 X_c も増加すると推察される。 $t_c = 15 - 30$ hrs では、PLLA10/PDLLA1 フィルムおよび PLLA10/PDLLA10 フィルムともに X_c はさらに増加し、PLLA10 フィルムの X_c の値とほぼ同じとなった。PDLLA をブレンドしても、WAXD の回折ピークに変化がみられないことや、 t_c が増加すると 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。

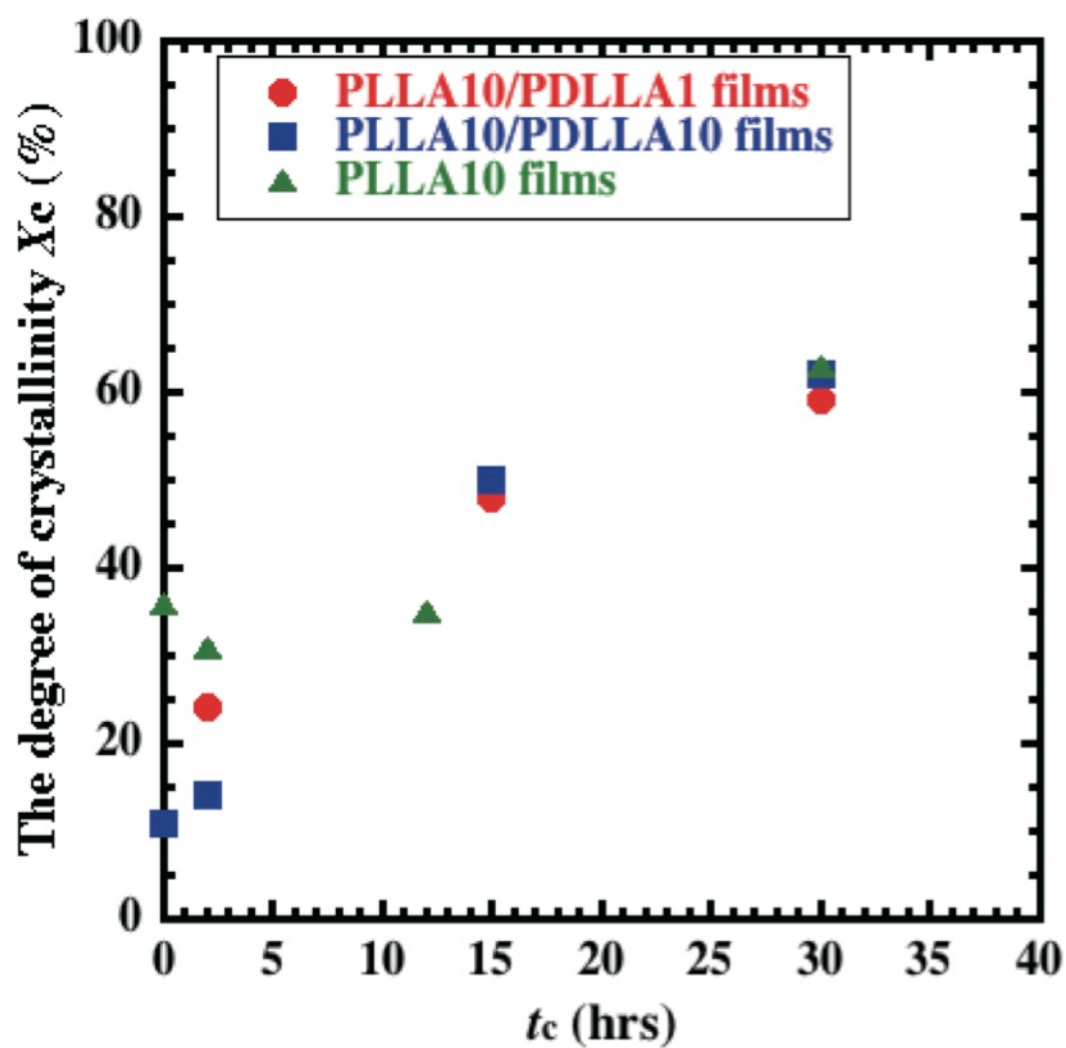


Fig. 4 The degree of crystallinity X_c by WAXD measurement of PLLA10/PDLLA1 and PLLA10/PDLLA10 films.

5.3 PLLA10/PDLLA1 および PLLA10/PDLLA10 フィルムの結晶配向化

フィルムをそれぞれ磁場照射方向が X 線照射方向と垂直になるように設置し、その状態を 0° と仮定し、そこから方位角 30° 刻みで 360° 回転させ測定した。その際得られた方位角強度より、第 3 章式(1)と(2)を用いて配向度(f_c)を算出した。

第 4 章の結果同様、 t_c を増加させても PLLA10 フィルムおよび PLLA10/PDLLA1 フィルムでは f_c に変化はみられず、磁場の効果を受けないことがわかった。一方、PLLA10/PDLLA10 フィルムでは、 t_c の増加に対して f_c が増加し、 $t_c = 30$ hrs で最大となり、 $f_c = 0.38$ となった。PLLA10/PDLLA1 と PLLA10/PDLLA10 フィルムでは、 $t_c = 2$ hrs のとき、 X_c の値が 25, 15% と違いが出たことから PDLLA1 をブレンドしたフィルムの方が結晶化速度は速い。また、PLLA10/PDLLA1 および PLLA10/PDLLA10 フィルムでは最終的な X_c の値が同じであった。これらのことから、フィルムが低粘度環境に置かれるため、結晶が熱処理下で動きやすい環境になっており、PLLA10/PDLLA1 フィルムではより大きい結晶ができ、磁場照射による磁気トルクに比べ、PLLA 結晶がもつ熱揺らぎが大きくなるため、配向度が上昇しないと考えられる。配向度の違いが生じた理由を明らかにするために、結晶形成に関して、次の項で詳しく述べる。

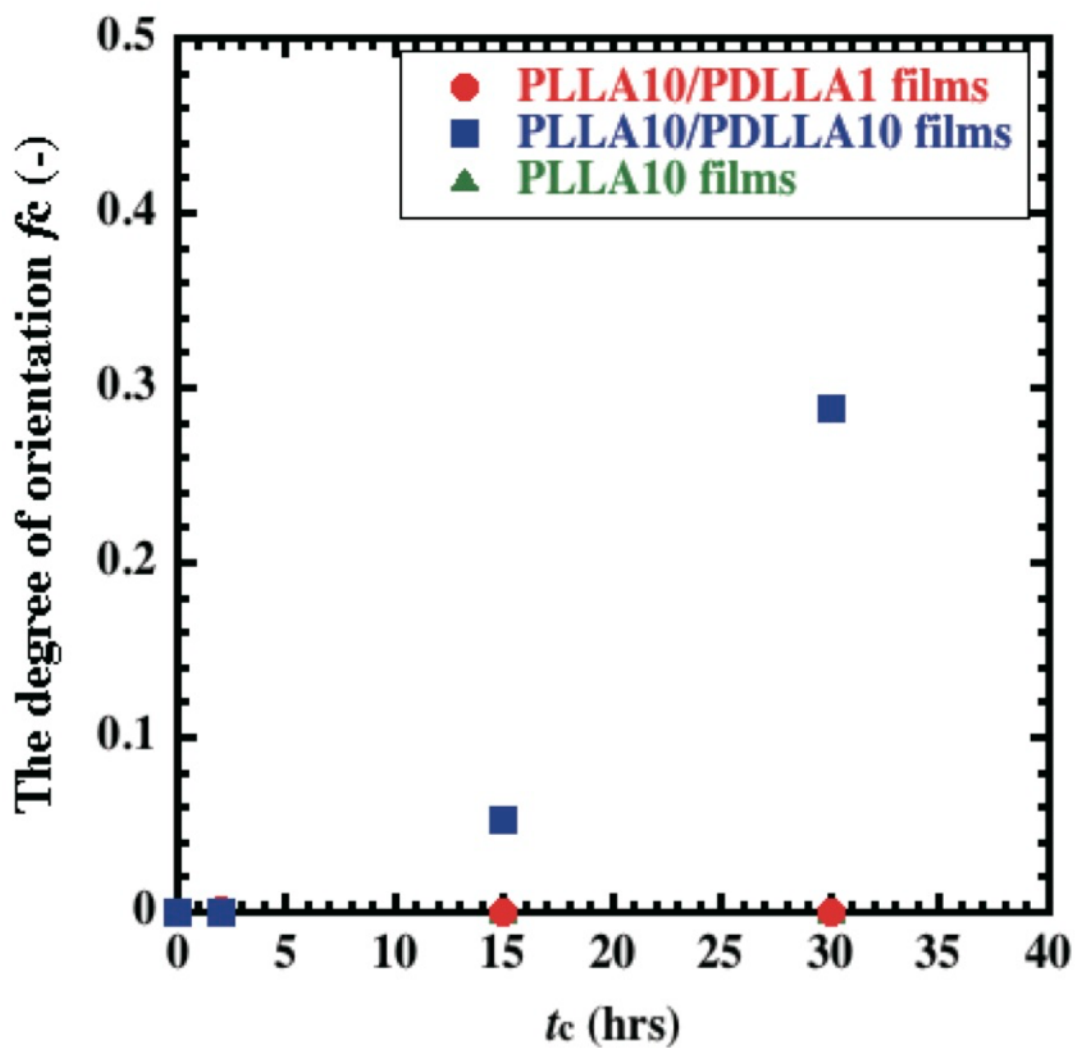


Fig. 5 The degree of orientation f_c by WAXD measurement of PLLA10/PDLLA1 and PLLA10/PDLLA10 films.

5.4 PLLA10/PDLLA1 および PLLA10/PDLLA10 フィルムの結晶形成

それぞれのフィルムの結晶形成の様子を偏光顕微鏡画像により確認した。Fig.6 に(A) PLLA10/PDLLA1 フィルム, (B) PLLA10/PDLLA10 フィルムおよび(C) PLLA10 フィルムのそれぞれの t_c における結晶の様子を示す。これらの画像より 140°C で等温結晶を行うことで、 t_c の増加につれて球晶が形成されることがわかった^{6), 7)}。Fig.6(C)の偏光顕微鏡画像の結果より, PLLA10 フィルムでは, t_c の増加に伴い, 球晶半径が大きくなることがわかった。この現象は文献とも一致する⁶⁾。一方, ブレンドフィルムの結晶化挙動は, 単体の場合とは異なり, PLLA の球晶成長とともに PLLA 内に PDLLA が取り込まれると考えられる。Fig.6(A)の偏光顕微鏡画像の結果より, PLLA10/PDLLA1 フィルムでは, $t_c = 2$ hrs のとき, 多くの小さい結晶がフィルム内に存在し, $t_c = 15 - 30$ hrs まで増加すると球晶が形成される。球晶が形成される際, 結晶形成初期や結晶中心部は配向しても, その後の球晶成長により, 中心部の結晶配列が球晶成長とともにうもれるため, 等方的となり, ランダム配向とみなされる⁸⁾。よって, 6.3 項にて PLLA10/PDLLA1 フィルム配向度の増加が確認されなかった原因として, t_c の増加とともに球晶が形成されたことが挙げられる。それに対し, PLLA10/PDLLA10 フィルムでは, PLLA10/PDLLA1 フィルムに比べ, $t_c = 15 - 30$ hrs と t_c が増加するごとに, 崩れた球晶の存在が確認された。PLLA 結晶が形成時に, 取り込まれる PDLLA の分子量が異なるため, 分子量の小さい PDLLA1 では PLLA が急速に成長し, 球晶を形成しやすいと考えられる。PDLLA10 は, PDLLA1 に比べ, 粘性が高く, PLLA のスタッキングの際 PLLA10 の結晶成長を阻害し, 全ての結晶核が同じ速さで成長しないため,

崩れた球晶が形成される。したがって、フィルム全体が等方的とならず、配向度が上昇した。

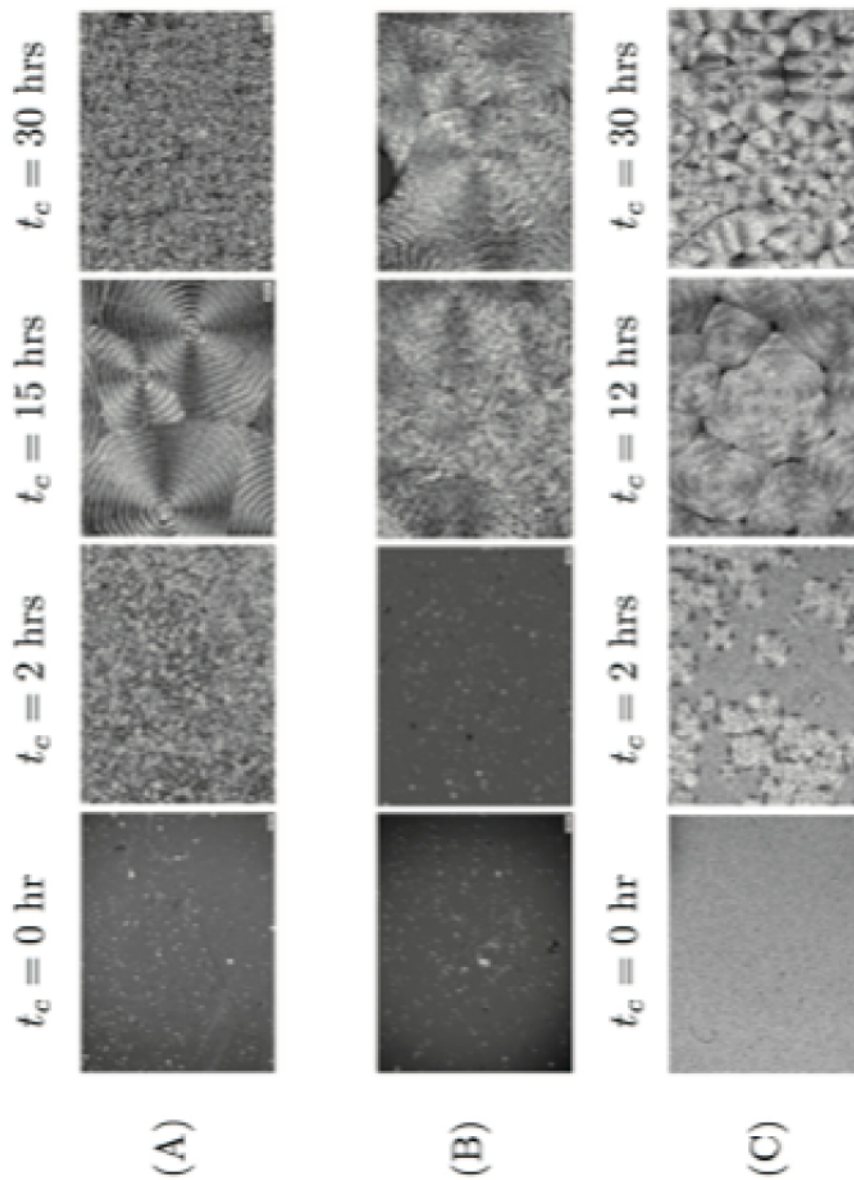


Fig.6 Polarized photomicrographs of films.
(A): PLLA10/PDLLA1 and (B): PLLA10/PDLLA10
at $t_c = 0, 2, 15$ and 30 hrs. (C): neat PLLA10 at $t_c = 0, 2, 12$ and 30 hrs.

5.5 本章の結論

WAXD 測定の回折ピークより X_c を求めたとき、異なる分子量の PDLA を用いたブレンドフィルムに熱処理と磁場照射を併用した際、PDLA の有無に関係なく、PLLA の α 晶と同じ回折パターンを示すことや、 t_c の増加に伴い X_c の値が PLLA10 フィルムの値と同様の値になることから、PDLA 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。

ブレンドフィルム中の PDLA の分子量の違いにより、PLLA 結晶の f_c に変化がみられた。偏光顕微鏡の結果とあわせ、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 f_c 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 f_c を示した。これらの実験結果から、PDLA 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。

【参考文献】

- (1) R. Nakayama, H. Ikake, K. Kurita, S. Shimizu, S. Kurumi, K. Suzuki, K. Takahashi, and K. Watanabe, *Kobunshi Ronbunshu*, **72**, 661 (2015).
- (2) W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, G. tenBrink, and P. Zugenmaier, *Macromolecules*, **23**, 634 (1990).
- (3) J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, Sh. Yan, and Y. Ozaki, *Macromolecules*, **38**, 8012 (2005).
- (4) P. Pan, W. Kai, B. Zhu, T. Dong, and Y. Inoue, *Macromolecules*, **40**, 6898 (2007).
- (5) L. Bouapao, H. Tsuji, K. Tashiro, J. Zhang, M. Hanesaka, *Polymer*, **50**, 4007 (2009).
- (6) H. Tsuji, and Y. Ikada, *Polymer*, **37**, 595 (1996).
- (7) P. Pan, Z. Liang, B. Zhu, T. Dong, and Y. Inoue: *Macromolecules*, **42**, 3374 (2009).
- (8) 北沢宏一, 磁気科学 : 磁場が拓く物質・機能および生命科学のフロンティア, (株)アイピーシー, 東京 (2002).

第6章 総括

以下に得られた結果をまとめる。

第2章では、磁場照射と併用する熱処理条件を決定した。

(1) 密度法より、PLLA の融点以上である 180, 185 および 190°C で、PLLA10 フィルムを 10 分間溶解した後に、液体窒素を用いてクエンチした 3 温度のフィルムの結晶化度は、それぞれ 29, 15 および 2% となった。各試料の SAXS プロファイルの結果より、190°C では PLLA 結晶ピークがなかったことや、UV-VIS 測定で透過率が上昇したことから、熱処理条件内の結晶溶解温度を 185°C とした。

(2) DSC 測定から、PLLA フィルムを PLLA の平衡融点以上で一度熱処理した後、130, 140, 150°C でそれぞれ等温結晶化を行った。DSC 曲線で得られた X_c を見積もったところ、140°C で結晶成長させた場合がもっとも PLLA 結晶が成長しやすいため、結晶成長温度に決定した。

第3章では、PLLA 単体で結晶の配向化を行った。PLLA 結晶の配向化と等温結晶化時間の影響について、SAXS 測定および WAXD 測定および偏光顕微鏡画像より明らかにした。

(1) 140°C での等温結晶化時間を長くすると PLLA 結晶が成長することがわかった。

(2) 結晶の生成及び成長過程において磁場照射することで結晶の成長方向が制御できることがわかり、140°C で 6 時間保持した試料では、PLLA 結晶がわずかながら配向化が進むことがわかった。

(3) WAXD 測定の結果では、 t_c の増加に伴い、配向度に変化がみられなかった。結晶全体ではなく、配向はフィルムのごく一部分でのみ起こっていると示唆された。

(4) 偏光顕微鏡画像より、 t_c の増加に伴い、結晶成長が確認できた。球晶が成長したことにより、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と考えられた。

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。結晶性高分子である PLLA 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 PDLA を添加しブレンドフィルムを作製し、PLLA およびブレンドフィルムの微細構造を SAXS 測定および WAXD 測定等から調べた。

(1) PDLA を添加しても PLLA の結晶化には影響がない。

(2) PLLA10 フィルムに比べ、PLLA10/PDLA1 フィルムの SAXS イメージは強い結晶配向化挙動を示した。

(3) PLLA 結晶の PLLA 長周期の面法線が磁場照射方向に対して垂直方向に、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。

PDLA 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 PDLA の存在が極めて重要であることが明らかになった。

第5章では、第4章に引き続き、PLLA単体とブレンドフィルムの結晶配向化について記述する。分子量の異なるPDLLAを用いて2種類のブレンドフィルムを作製した後、異なる分子量のアモルファス部がポリ乳酸ブレンドフィルムの結晶配向化や結晶化度に与える影響についてWAXD測定や偏光顕微鏡画像などにより調べた。

(1) PDLLAの分子量に関係なく、等温結晶化時間の増加とともに結晶化度が上昇した。

(2) 低分子量のPDLLAをブレンドしたPLLA10/PDLLA1フィルムでは、磁場照射下でPLLA結晶部がより円滑に回転するため、等温結晶化時間が短い場合は配向化が促進されるが、その後、球晶が成長することによりランダム配向とみなされた。

(3) 高分子量のPDLLAをブレンドしたPLLA10/PDLLA10フィルムでは、分子鎖が熱ゆらぎの影響を受けず、等温結晶化の時間の変化に伴い配向度が上昇し、PLLA結晶成長過程において球晶形成が阻害された。

PDLLAの分子量の違いにより、PLLAのスタッキングの際、結晶成長の速さが変化し、また、結晶成長を阻害する要因となることで配向度が上昇することが明らかとなった。

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。

研究業績

原著論文

“強磁場照射によるポリ乳酸配向フィルムの作製と微細構造”

中山麗, 伊掛浩輝, 栗田公夫, 清水繁, 胡桃聡, 鈴木薫, 高橋弘紀, 渡邊和雄
高分子論文集, **72**(11), 661-666 (2015).

“Effect of Amorphous Region on Magnetic Orientation of Poly(lactic acid) Blend Films with Different Molecular Weight”

Rei NAKAYAMA, Hiroki IKAKE, Kimio KURITA, Shigeru SHIMIZU,
Satoshi KURUMI, Kaoru SUZUKI, Kohki TAKAHASHI, Hiroyuki NOJIRI
Journal of the Magnetics Society of Japan, impress (2017).

招待講演

“ポリ乳酸フィルムの磁場配向化における等温結晶時間の影響”

中山麗
日本磁気科学会誌, **9**(1), 49 (2015).

国際学会(口頭発表)

“Effect of Amorphous Regions on Crystalline Orientation of Poly (lactic acid) Blend Films in Magnetic Field with Thermal Process”

Rei NAKAYAMA, Hiroki IKAKE, Kimio KURITA, Shigeru SHIMIZU, Satoshi KURUMI,
Kaoru SUZUKI, Kohki TAKAHASHI, Hiroyuki NOJIRI
Second Myanmar-Japan Symposium Program & Abstracts, **2**, 39 (2015), Pathein, 2015 December

“Effect of Amorphous Region on Magnetic Oriented of Poly(lactic acid) Blend Films with Different Molecular Weight”

Rei NAKAYAMA, Shuto WATANABE, Hiroki IKAKE, Kimio KURITA, Shigeru SHIMIZU,
Satoshi KURUMI, Kaoru SUZUKI, Kohki TAKAHASHI, Hiroyuki NOJIRI
7th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields Program & Abstracts, **7** (2016), Providence, 2016 Jun

国際学会(ポスター発表)

“Preparation of Poly(lactic acid) Oriented Films under Magnetic Field”

Rei Nakayama, Shuichi Usui, Hiroki Ikake, Masako Takada, Yoshio Muroga, Kimio Kurita,
Shigeru Shimizu, Satoshi Kurumi, Kaoru Suzuki, Kohki Takahashi, Kazuo Watanabe

6th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields Program & Abstracts, **6**, 76 (2014), Okinawa, 2014 July

“Effect of Amorphous Contents on Magnetic Orientation of Poly(lactic acid) Blend Films”

Rei Nakayama, Shuto Watanabe, Shuta Hara, Hiroki Ikake, Kimio Kurita, Shigeru Shimizu, Satoshi Kurumi, Kaoru Suzuki, Kohki Takahashi, Kazuo Watanabe

International Conference on Magneto-Science 2015 Program & Abstracts, **11**, 84 (2015), Matsumoto, 2015 October

“Effect of Amorphous region on Crystalline Orientation in Poly(L-lactide)/ Poly(DL-lactide) Blend Films under Magnetic Field With Annealing Process”

Rei NAKAYAMA, Hiroki IKAKE, Masako TAKADA, Yoshio MUROGA, Kimio KURITA, Shigeru SHIMIZU, Satoshi KURUMI, Kaoru SUZUKI, Kohki TAKAHASHI, Hiroyuki NOJIRI

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies Program & Abstracts, Hawaii, 2015 December

国内発表(口頭発表)

“強磁場照射によるポリ乳酸ブレンドフィルムの作製と結晶配向”

中山麗, 赤井裕紀, 伊掛浩輝, 高田昌子, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁, 胡桃聡, 鈴木薫, 高橋弘紀, 渡邊和雄

第63回高分子学会討論会, *Polym. Prepr. Jpn.*, **63**(2) 7587 (2014), 長崎, 2014年9月

“ポリ乳酸ブレンドフィルムの磁場配向化に対するアモルファスの影響”

中山麗, 渡邊柊人, 伊掛浩輝, 高田昌子, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁, 胡桃聡, 鈴木薫, 高橋弘紀, 野尻浩之

第64回高分子学会討論会, *Polym. Prepr. Jpn.*, **64**(2) 2G17 (2015), 仙台, 2015年9月

“Blend Effect of Amorphous Poly(DL-lactide) on Magnetic Oriented Poly(L-lactide) Films”

Rei NAKAYAMA, Shuto WATANABE, Hiroki IKAKE, Kimio KURITA, Shigeru SHIMIZU, Satoshi KURUMI, Kaoru SUZUKI, Kohki TAKAHASHI, Hiroyuki NOJIRI

第65回高分子学会討論会, *Polym. Prepr. Jpn.*, **65**(2) 2ESB10 (2016), 横浜, 2016年9月

国内学会(ポスター発表)

“磁場照射下におけるポリ乳酸配向フィルムの作製”

中山麗, 白井修一, 伊掛浩輝, 高田昌子, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁, 胡桃聡, 鈴木薫, 高橋弘紀, 渡邊和雄

第 63 回高分子学会年次大会, *Polym. Prepr. Jpn.*, **63**(1) 1493 (2014), 名古屋, 2014 年 5 月

“ポリ乳酸ブレンドフィルムの磁場配向化”

中山麗, 赤井裕紀, 伊掛浩輝, 高田昌子, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁, 胡桃聡,
鈴木薫, 高橋弘紀, 渡邊和雄

第 9 回日本磁気科学学会年会, 日本磁気科学学会要旨集, **9**, 68-69 (2014), 高山, 2014 年 11 月

“磁場配向化のためのポリ乳酸フィルムにおける非晶領域の影響”

中山麗, 赤井裕紀, 伊掛浩輝, 高田昌子, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 清水繁, 胡桃聡,
鈴木薫, 高橋弘紀, 渡邊和雄

第 64 回高分子学会年次大会, *Polym. Prepr. Jpn.*, **64**(1) 1Pc035 (2015), 札幌, 2015 年 5 月

謝辞

本研究を遂行するにあたり、様々なご指導および論文査読賜りましたを頂きました理工学部 物質応用化学科 高分子工学研究室 博士(工学) 清水 繁教授, 博士(工学) 伊掛 浩輝専任講師, 工学博士 栗田 公夫元教授, 理工学部 物質応用化学科 有機材料化学研究室 博士(工学) 青柳 隆夫教授, ならびに研に対してご助言頂きました工学博士 室賀 嘉夫理工学研究所上席研究員, 短期大学部 生命・物質化学科博士(工学) 高田 昌子准教授に心より感謝の意を表します.

共同研究として数々のご協力をしてくださった東北大学金属材料研究所 強磁場超伝導材料研究センター 野尻 浩之教授, 渡辺 和雄教授, 高橋 弘紀助教, 理工学部 電気工学科 放電プラズマ・レーザー工学研究室 工学博士 鈴木 薫教授, 並びに胡桃 聡先生に深く感謝致します.

本研究における測定試料の作製と構造解析には, 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 (五十嵐 教之准教授, 清水 伸隆准教授), 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 山登 正文准教授にお世話になり, 本当に感謝致します.

そして, 研究を通じて活発な議論にお付き合い頂き, 多くのご指摘を下さいました高分子工学研究室の先輩, 同期や後輩の皆様に感謝致します. 最後に, お世話になりました皆様へ心から感謝の気持ちと御礼を申し上げます.