

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19115

研究課題名(和文)高分子の結晶化に促進効果のある液状添加剤の作用機構の解明と結晶化促進新概念の提唱

研究課題名(英文) New Concept of a Crystallization Agent Based on Understanding of Mechanisms of a Liquid-Type Diluent of Enhanced Crystallizability of Polymers

研究代表者

櫻井 伸一 (Sakurai, Shinichi)

京都工芸繊維大学・繊維学系・教授

研究者番号：90215682

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、液体状態の添加剤による結晶化促進の新概念を提唱する。通常、結晶化促進剤は固体状態で機能するので、液体状態で促進効果があるという結果は全く新規な現象である。Hoffman-Lauritzenの理論によると、結晶ラメラ中でのポリマー鎖の折りたたみが規則正しい場合は、臨界核の厚みが減少し、結晶化のエネルギー障壁も低下する。その結果、核形成が促進され誘導期が減少し、結晶ラメラの厚みの成長速度も増加し、結晶化速度も増大した。つまり、液状添加剤が1%程度存在する状態で結晶核が形成される際に、その添加剤分子がポリマー鎖の折りたたみをスムーズにするように作用したと説明することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子材料をより機能的かつ有効なものにするために、結晶性の向上が求められているが、これまでに環境に悪影響を及ぼす固形の粒子状の添加剤が用いられてきた。本研究では、100%植物由来の液状添加剤をわずか1%添加するだけで格段に結晶化性能を向上させる結果が得られ、そのメカニズムを明らかにすることが出来た。用いた高分子材料も環境に優しい生分解性のポリ乳酸である。このように添加剤も環境に優しいため、100%環境対応型の高分子材料を提供することができたため、今後の環境問題解決に向けて有意義な指針を示すことが出来た。

研究成果の概要(英文)：Poly(L-lactic acid) (PLLA) is one of the most popularly utilized biobased polymers. Although PLLA bears environmentally benign characteristics, there are crucial faults of PLLA such as slow crystallization. To improve crystallizability of PLLA, nucleation agents have been utilized. Although typical nucleation agents work at the solid state, we have reported that a special plasticizer can improve the crystallizability of PLLA. The results are significant because plasticizers are believed to delay crystallization of polymers by reducing the thermodynamical driving force of crystallization. We speculated that the lowering of the activation energy for the PLLA crystallization may be the main effect of the plasticizer.

研究分野：高分子材料学

キーワード：高分子結晶 生分解 ポリ乳酸 環境対応高分子材料 結晶化促進 液状添加物 バイオ由来可塑剤

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポリ乳酸は、バイオベースポリマーの代表選手であり、現在、実用化が最も進んでいる。しかしながら、強度や耐熱性が不十分である。また、結晶化が終了するまで時間がかかり、熔融紡糸した繊維を巻き取った状態で保存している間にゆっくりと結晶化が進行してしまう結果、体積収縮を引き起こし、巻き取った糸がきつく引き締まって取れなくなってしまうという、「巻締め」と呼ばれる問題が発生することが知られている。一方、耐熱性が不十分であることも融点が高い(170℃程度)ことに起因している。ポリ乳酸繊維を衣服にした場合、アイロンの温度(180~210℃)に耐えることができず破れてしまう。これらの課題を解決するための方策として、添加剤を混合して結晶化を促進させる方法がとられている。

2. 研究の目的

本研究では、バイオベース材料を用いたポリ乳酸の結晶化促進について、結晶化促進の新概念を提唱する。それは、液体状態の添加剤による結晶化促進である。通常、結晶化促進剤は固体状態で機能するので、液体状態で促進効果があるという結果はこれまでに報告されたことがなく、全く新規な現象である。

3. 研究の方法

液状の結晶化促進剤として100%植物由来のチラバズール®(ポリグリセリン脂肪酸エステル;分子量500、融点70℃)を用いた。これをポリ乳酸(NatureWorks製、D体分率が0.5%のものと1.4%のもの2種類)に対して、1%程度添加した試験片を作製した。この目的のために、溶液キャスト法を用いた。溶媒としてジクロロメタンを用い、室温で溶媒を蒸発させ試験片を作製した。

結晶化促進効果を明らかにするために、等温結晶化実験を行なった。すなわち、試験片を融点以上で加熱した後、ある一定温度(これを結晶化温度と呼ぶ)まで一気に冷却し、その後、その温度を変えず一定に保持した状態で結晶化が進行する様子を時分割測定した。形成される核の個数の時間変化は偏光顕微鏡(POM)観察(球晶の個数を計測すること)によって、また、結晶化の誘導期、結晶化速度を求めるために、示差走査熱量(DSC)測定と小角・広角X線散乱同時(SWAXS)測定を行なった。高速で試験片を冷却する必要があるため、特殊なDSC装置(DSC214 Polyma (NETZSCH, Germany))を用いた(冷却速度308℃/minを達成)。また、SWAXS測定には自作の温度ジャンプ用試料ホルダーを用い、シンクロトロン放射光施設(高エネルギー加速器研究機構)にて実施した。この自作の試料ホルダーを用いて、冷却速度385℃/minが達成できている。SWAXS測定によって得られたWAXSプロフィールをピーク分離することによって、観察されたすべての結晶反射ピークの面積とアモルファスハローの面積を求め、これに基づき結晶化度を算出した。また、小角X線散乱(SAXS)測定では、結晶ラメラの積層周期だけでなく、結晶ラメラの厚みも定量的に求めた。

4. 研究成果

本研究ではまず、液状添加剤がポリ乳酸試料中で均一に分散しているのか否かを確認するために、DSC測定結果を吟味した。その結果、液状添加剤を1%加えたポリ乳酸試料のガラス転移温度が0.8~2.2℃程度低下していることがわかった。また、本来、この液状添加剤は室温では固体であり、その融点は70℃である。しかしながら、この液状添加剤を1%含むポリ乳酸試験片のDSC測定結果には融解ピークは現れていなかった。さらには、室温で測定したWAXSプロフィールにも結晶状態に対応する結晶反射ピークは観測されなかった。これらの事実から、液状添加剤がポリ乳酸試料中で均一に分散していることが示唆された。つまり、この液状添加剤はポリ乳酸試料中で相分離しているのではなく、分子状に分散していることが示された。ただし、添加量はわずか1%なので粘度が低下する訳ではない。添加量を増やすと結晶化の促進効果が低下し、さらに添

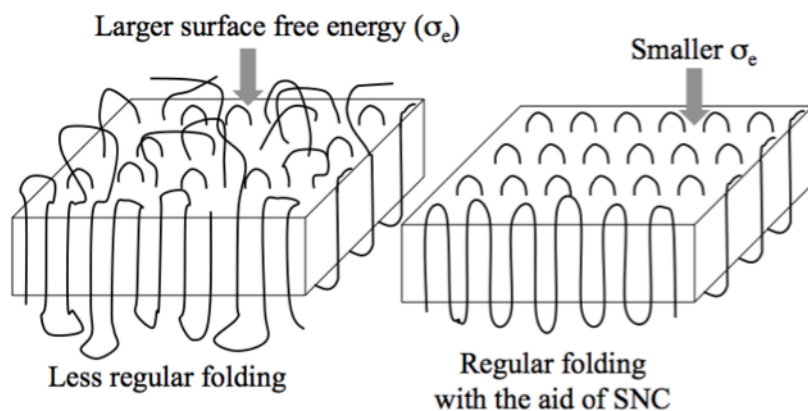


図1 ラメラ状微結晶の模式図。(左) ポリマー鎖の折りたたみが規則正しくない場合、(右) ポリマー鎖の折りたたみが規則正しい場合。

加量を増やすと逆に結晶化は阻害された。これは、添加剤の混入によって融点が低下し、それゆえ結晶化の熱力学的駆動力が低下したことによる。つまり、液状添加剤を添加すると結晶化が阻害されるという、常識的な見解に一致した結果が得られた。すなわち、結晶化の促進に有効な添加量には最適値があり、それは1%程度であることが結論された。

なぜ液状添加剤が結晶化を促進させることができるのか、そのメカニズムについて考察するために、まず、固体状の添加剤の結晶化促進メカニズムを考察する。これまでの我々の研究によって、ラメラ状微結晶表面のうちのポリマー鎖の折りたたみを含む表面の表面自由エネルギー (σ_e) の値が、結晶化促進剤の添加によって減少することがわかった。このことは、ポリマー鎖の折りたたみが結晶化促進剤の添加によって、より規則正しくなったことを示唆している (図1)。これに基づき結晶化促進効果を考察するために、Hoffman-Lauritzen 理論にしたがって、結晶化にともなう Gibbs の自由エネルギー変化 (ΔG) を結晶核の厚み (l) の関数として計算した (図2)。二次核形成の場合を想定しないといけないため、図2には、一次核形成だけではなく、二次核形成の場合の結果もあわせて示した。ここで、実線は一次核形成にともなう変化で点線は二次核形成にともなう変化である。また、赤色は $\sigma_e = 21.4 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ を用いた場合の結果を、黒色は $\sigma_e = 30.7 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ を用いた場合の結果をそれぞれ示している。これらの σ_e の値は、文献2に記載されている (すなわち、ポリ乳酸単体試料の場合、 $\sigma_e = 30.7 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ で、結晶化促進剤を1%添加した場合は $\sigma_e = 21.4 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$)。 ΔG は結晶核の厚みだけでなく横方向の広がり (多角形状結晶核の厚み以外の辺の長さ) にも依存するような多変数関数である。ここでは簡単のため、厚み以外の他の二辺の長さは、厚み l に比例して時間変化 (増大) すると仮定した。また、一次核、二次核の場合とも、臨界結晶核の厚み (l^*) が、ポリ乳酸単体試料の SAXS 測定結果から解析して得られたラメラ厚の初期値に一致するようにパラメータを調整したからである。すなわち、一次核、二次核の場合とも、黒色の曲線の極大値が $l^* = 4.8 \text{ nm}$ になるように仕組まれていることに注意されたい。同じパラメータを用いて、 σ_e の値だけを $21.4 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ に変更して計算した結果が赤い曲線 (実線・点線とも) で示されている。このように、結晶化促進剤の添加によって、臨界核の厚み l^* が 3.3 nm に減少した。すなわち、最初に現れるラメラの厚み (SAXS 測定結果) は減少することを示唆しており、実際に、SAXS 測定結果は定性的にこの予測を支持していることがわかった。ただし、結晶化促進剤添加試験片の場合、二次核の形成を想定しなければならないので、無添加系では黒実線であった曲線が、結晶化促進剤添加によって赤点線の曲線に変化した、と考える。このように、エネルギー障壁が劇的に減少することが結晶化を促進させた、と結論できる。これは、固体状の結晶化核剤の効能として常識的に考えられている説明と矛盾しない。ただし、赤い点線は、黒い実線に比べると、臨界結晶核厚みより厚みが増大した場合の ΔG の減少率がマイルドである。このことは、結晶化促進剤添加系では、結晶ラメラの厚みが増えてもエネルギー的な利得が少ないことを示しており、厚みの時間変化 (増大) が自発的に停止してしまうことを示唆する。実際、SAXS 測定結果から計算された結晶ラメラの厚みの時間変化は、結晶化促進剤添加系では、結晶化初期に急激に増加した後すぐに停止し、結果的に無添加系に比べて結晶ラメラは薄い状態で成長が停止することがわかっており、上述の示唆を支持している。無添加系でも、ラメラの厚みは無限に増加する訳ではなく、いずれ停止するが、結晶化促進剤添加系ではそれが短時間側で起こってしまう。そのため、最終結晶化度も無添加系に比べると減少する、という結果になったと説明される。そこで、このことをヒントに、結晶化促進剤添加によってエネルギー障壁だけ低下させて、臨界核の厚みが変わらないように、ポリマー鎖の折りたたみの状態が不規則な状態を達成することができれば、黒い点線で示される曲線の状況を達成でき、最終結晶化度も増大させることができると予想される。実際、この予想を支持するような結果も得られている。すなわ

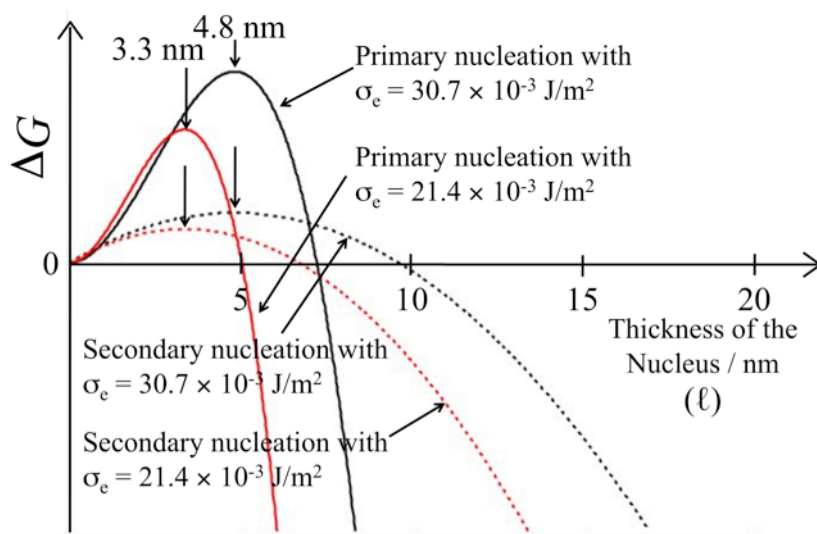


図3 Hoffman-Lauritzen 理論にしたがって計算した、一次核形成 (実線)、二次核形成 (点線) にともなう Gibbs 自由エネルギー変化 (ΔG) のラメラ状結晶核の厚み (l) 依存性。

ち、結晶化初期のラメラの厚みの増大が急減で、かつ、自然停止のタイミングを遅らせることによって最終ラメラ厚みを増加させることができている。

最後に、なぜ液状添加剤が結晶化を促進させることができるのか、そのメカニズムについて考察する。上述の固体状の添加剤の結晶化促進メカニズムを参考にすると、ポリマー鎖の折りたたみが規則正しくなれば臨界核の厚みが減少し、結晶化のエネルギー障壁も低下する。それゆえ、核形成が促進され、誘導期が減少し、結晶ラメラの厚みの成長速度も増加し、結晶化度の増加率（結晶化速度）も増大することが説明できる。つまり、液状添加剤が1%程度存在する状態で結晶核が形成される際に、液状添加剤分子がポリマー鎖の折りたたみをスムーズにするように作用したと考えることができる。ただし、液状添加剤の場合、結晶化の核形成は無添加系と同じかどうかを確認する必要がある。POM 観察結果によれば、両方の場合とも、核の個数（球晶の個数）は時間とともに増加する傾向が明確に捉えられ、均一核形成の様相を呈した。さらに、Avrami 解析を行なって成長指数を求めたところ、無添加系と添加系でほぼ同程度の値が得られ、液状添加剤の添加によって、結晶成長次元は影響を受けないこともわかった。

以上の結果をまとめると、Hoffman-Lauritzen の理論によると、結晶ラメラ中でのポリマー鎖の折りたたみが規則正しい場合は、臨界核の厚みが減少し、結晶化のエネルギー障壁も低下する。それゆえ、核形成が促進され、誘導期が減少し、結晶ラメラの厚みの成長速度も増加し、結晶化度の増加率（結晶化速度）も増大することが説明できた。つまり、液状添加剤が1%程度存在する状態で結晶核が形成される際に、その添加剤分子がポリマー鎖の折りたたみをスムーズにするように作用したと説明することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Thi Ngoc Diep Pham, Mochizuki Masatsugu, Doi Mikio, Takagi Hideaki, Shimizu Nobutaka, Igarashi Noriyuki, Sasaki Sono, Sakurai Shinichi	4. 巻 51
2. 論文標題 Effects of a special diluent as an agent of improving the crystallizability of poly(L-lactic acid)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 283 ~ 294
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1038/s41428-018-0152-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Thi Ngoc Diep Pham, Takagi Hideaki, Shimizu Nobutaka, Igarashi Noriyuki, Sasaki Sono, Sakurai Shinichi	4. 巻 75
2. 論文標題 Effects of Loading Amount of Plasticizers on Improved Crystallization of Poly (L-lactic acid)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 99 ~ 111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2115/fiberst.2019-0013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Pandey Amit Kumar, Katiyar Vimal, Takagi Hideaki, Shimizu Nobutaka, Igarashi Noriyuki, Sasaki Sono, Sakurai Shinichi	4. 巻 12
2. 論文標題 Structural Evolution in Isothermal Crystallization Process of Poly(L-lactic acid) Enhanced by Silk Fibroin Nano-Disc	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 1872 ~ 1872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/ma12111872	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Pandey Amit Kumar, Katiyar Vimal, Sasaki Sono, Sakurai Shinichi	4. 巻 51
2. 論文標題 Accelerated crystallization of poly(l-lactic acid) by silk fibroin nanodisc	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1173 ~ 1180
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1038/s41428-019-0229-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Pandey Amit Kumar, Diep Pham Thi Ngoc, Patwa Rahul, Katiyar Vimal, Sasaki Sono, Sakurai Shinichi	4. 巻 1
2. 論文標題 DSC and SWAXS Studies on the Effects of Silk Nanocrystals on Crystallization of Poly(l-Lactic Acid)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advances in Sustainable Polymers	6. 最初と最後の頁 321 ~ 339
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1007/978-981-15-1251-3_14	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----