

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750198

研究課題名（和文）ステレオコンプレックス晶を有するポリ乳酸の流動場における結晶化

研究課題名（英文）Study on the shear induced crystallization of poly  
(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) asymmetric blend.

研究代表者

河井 貴彦 (KAWAI TAKAHIKO)

群馬大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50432323

研究成果の概要（和文）：

ポリ（L-乳酸）／ポリ（D-乳酸）非対称ブレンドの結晶化挙動に及ぼす剪断印加効果について、放射光 X 線広角／小角散乱同時測定法を駆使して検討した。ポリ乳酸の結晶化が大幅に加速される新規な効果を見いだしたが、詳細な構造解析から、この加速効果の本質が融体中に存在するステレオコンプレックス晶が流動場で変形し、シシ構造を形成するメカニズムによるものであることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Effect of shear flow on the crystallization behavior of poly(L-lactic acid) / poly(D-lactic acid) blend was investigated by means of Small-Angle and Wide-Angle X-ray scattering measurements with an aid of synchrotron radiation. In addition to the great enhancement in its crystallization rate, it was also found that stereocomplex network structure in the molten state of poly(L-lactic acid) transform into shish structure under shear flow.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ポリ乳酸、ステレオコンプレックス、結晶化、流動場

## 1. 研究開始当初の背景

非石油由来の高分子であるポリ乳酸は近年の環境問題への高い関心から、最も注目を集めている高分子の一つである。初期の研究（1960年代～90年代）ではポリ乳酸の生分解特性に注目した研究が多数報告され、笹辻（京大）らの先駆的な研究から生分解メカニズムや結晶構造との相関など多くの現象が理解されることとなった。これらの知見は

特に生体材料としての多くの製品を生み出すこととなった。今世紀に入り、エコプラスチックの重要性が認識され、石油由来の高分子の代替として、その成形性に関する研究が多く行われる現状がある。その最大の理由として、ポリ乳酸は同程度の融点を有するポリプロピレンと比較して、結晶化が非常に遅いという特徴が挙げられている。申請者はこれまでにポリ乳酸の結晶化機構の解明について

ての研究を行い、ポリ乳酸の結晶化挙動を明らかにし、結晶化温度に依存して異なる結晶形が発現することを明らかにした。(河井, 2007) 本研究ではこのような背景から、ポリ乳酸結晶化の高速化を目指し、核剤や可塑剤等の他物質を用いない、光学異性体を用いた方法を提案する。

ポリ乳酸は不斉炭素を有するため、互いに螺旋の向きが異なる L 体 (PLLA) と D 体 (PDLA) の鏡像異性体が存在する。PLLA と PDLA のブレンドではステレオコンプレックス結晶 (SC 晶) が形成され、その融点は PLLA 単独 (約 175°C) よりはるかに高い (230°C)。従って PDLA を添加したブレンド試料を、PLLA の融点以上まで昇温すると SC 晶は結晶のまま残存し、PLLA は熔融状態にあるという特異な熔融構造を形成する。これまでの研究より、熔融体中では SC 晶を架橋点とするネットワーク構造を形成することが分かっているが、サイズなどの詳細は明らかになっていない。我々はまず、熔融粘弾性測定及び X 線散乱を通じてこの構造を精密に解析することを目的とした。

ポリエチレンにおけるゲル紡糸法による高分子繊維の高配向化の例が示すように、熔融状態もしくは溶液状態でネットワーク構造が存在する場合、剪断流動を印可することで、高配向繊維構造の形成、および結晶化速度の大幅な上昇をもたらすことができる。我々は、ポリ乳酸の工業展開への障壁の一つである結晶化の遅さ (難成形加工性) の解決法として、PDLA 添加による SC 晶ネットワーク構造形成、及び流動場の印加という二つの効果によりポリ乳酸の成形加工性を向上させることが可能であると考えている。本研究の第二の目的として、ネットワーク構造と流動場という二つの効果が PLLA の結晶化に与える影響を、放射光小角・広角 X 線散乱同時測定法を用いた構造形成の詳細な検討を通して明らかにすることを目的とした。

## 2. 研究の目的

代表的な非石油系高分子であるポリ乳酸の成形性向上を目指し、結晶化速度の流動場を用いた制御が本研究の目的である。ポリ L-乳酸に D 体を微量添加することで形成されるステレオコンプレックス結晶がポリ L-乳酸の融体中でネットワーク構造をとることに着目し、流動を印加することにより分子鎖が高度に引き伸ばされたシシ構造の形成を促すことで全体の結晶化速度の大幅な向上を実現する。この過程を各種散乱法を駆使し、そのメカニズムを明らかにするのが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

試料はポリ (L-乳酸) (PLLA,  $M_w = 215,000$ ),

ポリ (D-乳酸) (PDLA,  $M_w = 30,800$ ) を用い、PDLA を添加 (1, 35wt%) しフィルム状に成形した。熔融粘弾性 (Anton Paar 社製, MCR301 Physica) は、温度 200 および 190°C、ひずみ 4% に固定し、角周波数 0.05~500 rad/s の範囲で周波数分散測定を行った。冷却結晶化過程の測定は、200°C で 5 分間加熱後、10°C/min の冷却過程において、165°C でせん断 (流動印加装置 (Linkam CSS-450, せん断速度  $10s^{-1}$ , 5s) を印加し、小角 X 線散乱 (SAXS), 広角 X 線散乱 (WAXS) 同時測定 (SPRing-8, BL40B2) により追跡した。

## 4. 研究成果

本研究ではまず、結晶化に影響を与える大きな因子として、ステレオコンプレックス晶を含む融体の構造解析を行った。

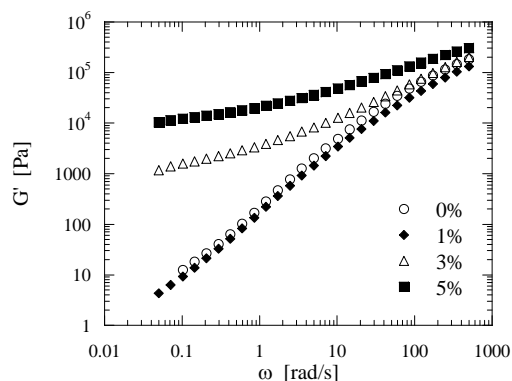


Fig.1 200°Cでの PLLA/l-PDLA ブレンドの貯蔵弾性率の周波数依存性

Figure 1. に異なる l-PDLA 添加濃度の 200°C における貯蔵弾性率  $G'$  の周波数分散を示す。0.05~1 rad/s の低周波数領域において、l-PDLA 添加濃度の増加とともに  $G'$  の値の大幅な増加が観察された。さらにこの領域において、l-PDLA 5% および 3% のサンプルでは周波数依存性を示さず、その傾きはそれぞれ約 0.1, 0.2 と、ほぼ 0 に近い値をとった。弾性体の弾性率は  $\sigma = E\gamma$  に表わされるように、フックの法則に従う。本実験においてひずみは一定で周波数分散を行っていることから、応力は一定となり弾性率も一定となる。このようにフックの法則に従う物体はバネであるから、バネの様な挙動を示す構造、すなわち

ゴムやゲルの様にネットワークを有する構造が考えられる。従って、PDLA を添加することにより、ネットワーク構造を形成することが明らかになった。本研究では架橋剤などの化学処理は行っていないことから、SC 晶を架橋点とする物理ゲルのような構造を有している。また放射光 X 線を用いた小角散乱実験から、物理ゲルが 7nm 程度の相関長、すなわちネットワーク構造を有することが明らかになった。

この SC 晶ネットワーク構造について、190°C の時の架橋点間分子量  $M_c$  を求めた。 $M_c = \rho PT / T_N$  ( $\rho$  = 密度,  $P$  = 気体定数,  $T$  = 絶対温度,  $G_N$  = 絡み合い弾性率) の式を用いて算出したところ、 $M_c = 446,000$  と一本の PLLA 分子鎖より大きな値を示した。これよりネットワーク構造は、一本の PLLA もしくは PDLA 分子鎖で SC 晶が何個も架橋していないことが推測される。前述の小角 X 線散乱から得られた相関長が 30 モノマー程度の距離であったことから、SC 晶がタイ分子を通じて連結されているものの、架橋度は弱く、疎な弱い三次元的ネットワーク構造が形成されていることを明らかにした。このネットワーク構造の緩和時間を求めたところ 17s であった。また PLLA の緩和時間は 0.026s という測定結果を考慮すると、SC 晶ネットワーク構造は非常に緩和しにくいことが明らかである。従って、流動場において流動印加後も、ネットワーク構造は配向したままの状態が残っていることが容易に想像できる。次にこの緩和時間の違いが、流動場における PLLA の結晶化にどのように影響を与えるか検討した。

せん断印加後の冷却結晶化過程において、PLLA/PDLA ブレンド試料では、PLLA と比べ結晶化速度が飛躍的な向上が観察された。これより、結晶化速度向上のメカニズムについて考察していく。Figure 2. は *I*-PDLA5% 試料の冷却結晶化過程におけるせん断印加直後 (a) (c) および結晶化後 (b) (d) の冷却結晶化過程の SAXS/WAXS パターンを示している。せん断印加直後の SAXS (fig. 2(a)) パターンにおいて、流動に垂直な方向ストリーク状の散乱が観察された。これは流動に平行に配向したシシ構造(伸び切り鎖結晶)が生成したことを示している。結晶化後の SAXS パターン (fig. 2(a)) において、流動に平行な方向にスポット状の散乱が観察された。これはシシ構造の周りに成長した PLLA ラメラ晶であるケバブ構造の長周期に起因するものと考えられ、その長さは 15.25 nm であった。これらの SAXS パターンの変化から、せん断印加に

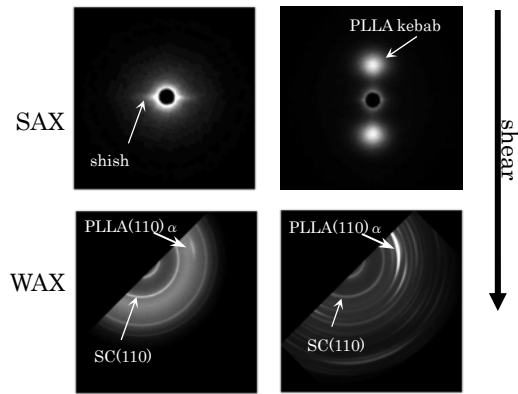


Fig.2 剪断印加直後 (左) と結晶化後 (右) の SAXS および WAXD パターン

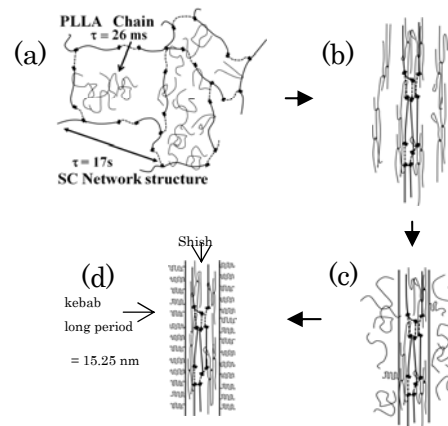


Fig.3 ステレオコンプレックス晶のネットワーク構造が流動場での PLLA 結晶化を促進するメカニズム

よりシシ構造そしてケバブ構造という順序で構造形成が起こっていることが考えられる。WAXS パターンにおいて、PLLA  $\alpha$  晶に帰属される (110) が流動と垂直に観察されており、PLLA 分子鎖が流動方向に平行に配向したまま結晶化が起こっていることを示している。一方、SC 晶 (110) の回折に異方性は観察されず、架橋点である SC 晶は流動に対し配向しないことを示唆している。

以上の結果から、PLLA/PDLA 非対称ブレンドにおける PLLA 結晶化に及ぼす流動場の影響について、そのメカニズムを提案し、図 3 に示した。PLLA 分子鎖および SC 晶ネットワーク構造は、せん断印加後に速やかにシシ構造へ転移する。緩和時間が長いネットワーク構造は、そのままシシ構造として結晶化する。さらにシシ構造中の SC 晶は配向していない。一方、緩和時間が短い PLLA 分子鎖は、せん断印加による配向を保てず緩和し、シシ構造の側面からケバブ構造(ラメラ晶)として結晶化すると考えられる。

本課題研究の当初の目的通り、PLLA/PDLA ブレンドの結晶化に及ぼす流動場の影響を詳細に検討した。熔融構造について

溶融粘弾性測定により検討した。SC 晶ネットワーク構造が形成されることを明らかにした。さらにネットワーク構造は PLLA 分子鎖と比べ、非常に長い緩和時間を有することを明らかにした。以上の結果はこれまで PLLA 融体中に微細 SC 晶が孤立して分散していると考えられてきたモデルを覆すものであり、そのサイズや架橋構造の詳細を解明出来たことで意義深い。

またせん断印加後の PLLA/*l*-PDLA ブレンドの結晶化過程について、放射光小角・広角 X 線散乱同時測定を用い検討した。PLLA 単体と比較し、PLLA/PDLA ブレンドの結晶化が大きく促進されていることを初めて明らかにし、その促進メカニズムを新たなモデルとして提案した。せん断印加により SC 晶ネットワーク構造がシシ構造に転移し、その周りに PLLA がケバブ構造することより結晶化が促進されている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 5 件)

①河井貴彦 他5名、ポリ(L-乳酸)/ポリ(D-乳酸)ブレンドの流動場における結晶化、第47回熱測定討論会、2011. 10. 23、桐生市文化会館 (群馬)

②尾沼龍道、河井貴彦 他6名、ポリ(L-乳酸)/ポリ(D-乳酸)ブレンドの熱延伸過程における構造形成、第47回熱測定討論会、2011. 10. 21、桐生市文化会館 (群馬)

③河井貴彦 他4名、PLLA/PDLA非対称ブレンドの流動場における構造形成、平成23年度繊維学会年次大会、2011. 6. 8、タワーホール船堀 (東京)

④米山飛鳥、河井貴彦 他4名、流動場におけるポリ(L-乳酸)/ポリ(D-乳酸)ブレンドの結晶化、第60回高分子学会年次会、2011. 5. 27、大阪国際会議場 (大阪)

⑤岩崎隆行、河井貴彦 他5名、PLLA/PDLAブレンドの延伸による結晶化、第60回高分子学会年次会、2011. 5. 27、大阪国際会議場 (大阪)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

河井 貴彦 (KAWAI TAKAHIKO)  
群馬大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：50432323

##### (2) 研究分担者：なし

##### (3) 連携研究者：なし