

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高圧二酸化炭素処理したポリ乳酸フィルムの結晶構造と物性
Title(English)	
著者(和文)	伊倉幸広
Author(English)	Yukihiro Ikura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第7539号, 授与年月日:2009年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:浅井 茂雄,住田 雅夫
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第7539号, Conferred date:2009/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文

高圧二酸化炭素処理した
ポリ乳酸フィルムの結晶構造と物性

東京工業大学大学院

理工学研究科 物質科学専攻

住田・浅井研究室

06D05027

伊倉 幸広

高圧二酸化炭素処理したポリ乳酸フィルムの結晶構造と物性 目 次

第1章 序論

1.1.	二酸化炭素	…	2
1.2.	ポリ乳酸	…	6
1.3.	本論文の目的	…	11
1.4.	本論文の構成	…	11
	参考文献	…	13

第2章 高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの結晶構造

2.1.	緒言	…	16
2.2.	実験方法	…	17
2.3.	結果と考察		
2.3.1.	冷結晶化フィルムの結晶構造	…	21
2.3.2.	CO ₂ を含んだフィルムの結晶構造	…	22
2.3.3.	CO ₂ 処理フィルムの結晶構造	…	24
2.4.	結言	…	26
	参考文献	…	27

第3章 高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの構造転移

3.1.	緒言	…	47
3.2.	実験方法	…	48
3.3.	結果と考察		
3.3.1.	再熱処理によるCO ₂ 処理フィルムの結晶構造への影響	…	50
3.3.2.	時分割WAXD測定を用いたCO ₂ 処理フィルムの構造転移挙動の観察	…	53
3.4.	結言	…	55
	参考文献	…	56

第4章 高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの物性

4.1.	緒言	…	81
4.2.	実験方法	…	82
4.3.	結果と考察		
4.3.1.	CO ₂ 処理フィルムの透明性	…	85
4.3.2.	CO ₂ 処理フィルムの力学特性	…	86
4.4.	結言	…	90

参考文献	… 91
------	------

第5章 高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸/ポリ-D-乳酸ブレンドフィルムの ステレオコンプレックス結晶形成

5.1.	緒言	… 108
5.2.	実験方法	… 110
5.3.	結果と考察	
5.3.1.	非晶フィルムの昇温過程における PLLA/PDLA ステレオコンプレックス 結晶形成	… 112
5.3.2.	CO ₂ 処理したPLLA/PDLAブレンドフィルムのステレオコンプレックス 結晶形成	… 113
5.3.3.	CO ₂ 処理後の熱処理によるPLLA/PDLAブレンドフィルムのステレオコン プレックス結晶形成	… 115
5.3.4.	時分割 WAXD 測定を用いた熱処理によるステレオコンプレックス結晶形 成過程の観察	… 117
5.4.	結言	… 119
	参考文献	… 121

第6章 結論

6.	結論	… 153
----	----	-------

報文目録

講演目録

第 1 章

序論

1. 序論

1.1. 二酸化炭素

1.1.1. 二酸化炭素の性質

物質をある温度(臨界温度)、ある圧力(臨界圧力)以上にすると液体でも気体でもない状態『超臨界流体(Super Critical Fluid; SCF)』となる。SCFは、粘度は気体に近く、密度は液体に近い性質を持ち、温度と圧力を変えることで、密度を広範囲で調節することができる(Table 1-1)。その中でも、二酸化炭素(Carbon dioxide: CO₂)は臨界温度 31.1°C、臨界圧力 7.38MPa(Fig. 1-1)以上で超

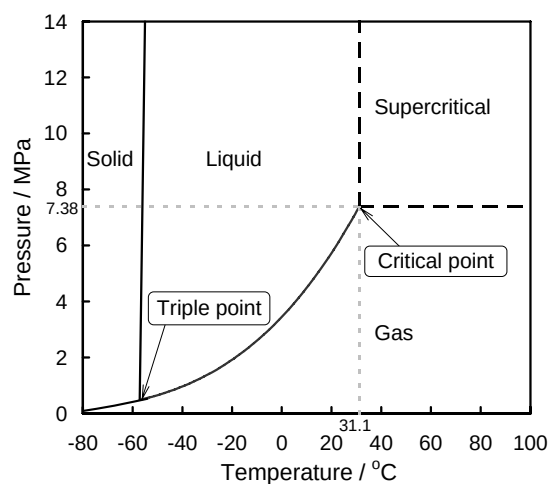


Fig. 1-1 Pressure-temperature phase diagram for a pure substance

臨界状態となり、ほかの物質に比べて非常に温和な条件で超臨界状態となる(Table 1-2)ために、さまざまな応用が期待されている[1]。CO₂が元来、大気中に存在する気体であり、空気の分留によって得ることができることや、既存の有機溶媒と比較すると、利用後の減圧乾燥により、CO₂を系外に完全に取り除くことが可能で環境負荷が少ない点も利用が進められている理由である。また、CO₂を用いた場合には取り除いたCO₂を回収し、再利用することが可能である。

Table 1-1. Physical Properties of gas, liquid and supercritical fluid

Properties	Gas	SCF	Liquid
Density / g·cm ⁻³	(0.6 ~ 2.0) × 10 ⁻³	0.2 ~ 0.9	0.6 ~ 1.6
Diffusion constant / cm ² ·s ⁻¹	0.1 ~ 0.4	(0.2 ~ 2.0) × 10 ⁻³	(0.2 ~ 2.0) × 10 ⁻⁵
Viscosity / μPa·s	10 ~ 30	10 ~ 90	200 ~ 3000

Table 1-2 Critical temperature and pressure of various substances

Substance	Critical temperature / °C	Critical pressure / MPa
CO ₂	31.1	7.4
H ₂ O	374	22.1
Methanol	240	8.1

1.1.2. 二酸化炭素と高分子

CO₂を高分子に利用する例としては、高分子合成や抽出における溶媒、また、発泡助剤や可塑剤としての利用が挙げられる[2 - 5]。これは、超臨界二酸化炭素(scCO₂)や高圧CO₂が、多くの高分子材料に対して高い溶解性を示すからである。KazarianらはFT-IRを用いて、カルボニル(C=O)基などの電子供与基をもつ高分子材料とCO₂がLewis酸-塩基相互作用することを示した

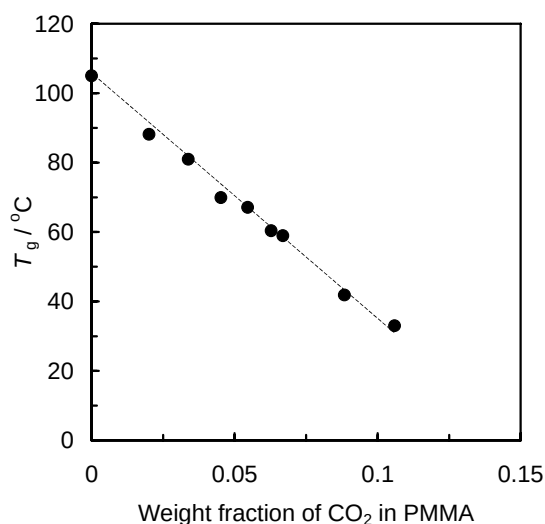


Fig. 1-2 T_g of PMMA as a function of the solubility the polymer[7].

[6]。高分子を高圧CO₂で処理すると、CO₂が高分子中に溶解し、可塑化することで、自由体積が増加する。自由体積の増加に伴い、高分子材料のガラス転移温度(T_g)や半結晶性高分子の場合には融点が低下する。CO₂の浸透量と T_g の関係はCondoらによってポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いた系について報告されており[7] (Fig. 1-2)、CO₂の浸透量と T_g が比例関係にあることを示している。このために、半結晶性高分子ではCO₂を高圧で浸透させることで大気中での結晶化と比較して、低温もしくは短時間で結晶化することが可能である[8 - 16]。そのために、これまでにさまざまな半結晶性高分子材料に対してCO₂を作用させ結晶化させる研究が行われている。当研究室ではこれまでに、ポリエチレン 2, 6-ナフタレート (PEN)やポリフェニレンサルファイド(PPS)についてCO₂処理により結晶化を行ってきた[8,

9]。HirotaらはPPSがCO₂を含んだ状態の T_g について検討しており、高圧CO₂処理後大気中に50分間放置した後もCO₂を含まない状態と比較して約30°Cほど T_g が低下していることを示した[8]。また、大気中での冷結晶化と比較するとCO₂処理では約40°C低温でも同等の結晶化度が得られることを示した。さらに、CO₂処理により低温で結晶化させた場合にはSAXS測定より求めた長周期やラメラ厚が大気中の結晶化させた場合と比較して小さくなることがわかった。これらの結果から、HirotaらはCO₂処理を用いると大気中の冷結晶化と比較して低温でPPSを結晶化させることができ、また、低温で結晶化させることで、ラメラ厚などの結晶サイズを小さくすること、つまりモルフォロジーを変化させることが可能であることを報告した。また、AsaiらはPENをCO₂処理することで結晶化させ、高次構造などについて報告している[9]。彼らは、CO₂処理によって大気中での熱処理では結晶化しない低温度でも結晶化が生じることを示し、それはCO₂が高分子中に拡散しポリマーの自由体積を拡げるからであると結論付けている。Marubayashiらはポリ-L-乳酸に対して、CO₂処理を行い15°Cを閾値として低温側では棒状結晶が形成し、高温側では球晶が形成するという結晶高次構造の転移を光散乱測定によって示した[10]。また、大気下で結晶化すると非常に長時間の熱処理を必要とするポリカーボネイト(PC)に対し、CO₂処理することで短時間で結晶化させることが出来ることをHatanakaらが報告している[11]。また、彼らはPCとCO₂はLCST型の相図を描くことを、In-situの光散乱測定によって示した。また、TeramotoらによってiPPの結晶高次構造に及ぼすCO₂の影響についても報告されている[12]。iPPではCO₂処理圧力に依存して高次構造の変化が起こり、特定の条件下では、20nm程度の厚みを持った結晶ラメラの集合体として、棒状の結晶が形成することを示した。その他にも、立体規則性の高いアイソタクチック(*it* -)およびシンジオタクチック(*st* -)PMMAのブレンドフィルムのステレオコンプレックス結晶の形成に及ぼす高圧CO₂の影響についても報告がなされている[13 - 16]。このPMMAステレオコンプレックス結晶は、1958年にFoxらによってステレオコンプレックスが形成することが報告された[17]。PMMAステレオコンプレックスの構造は、*it* -PMMA : *st* -PMMA = 1 : 2(繰り返しユニット)で会合し、*it* -PMMAの9分子で1回らせんを巻く9/1らせ

んを、*st*-PMMAの 18/1 らせんが取り巻くようにしてできる二重らせん構造をとっており、その周期は 1.84nmである[18]。Mizumotoらは、scCO₂処理を用いたPMMAステレオコンプレックス結晶形成について報告している[13 - 15]。scCO₂処理をすることで、大気中での熱処理と比較してより多くのステレオコンプレックス結晶が形成される。また、Asaiらは、特定の超臨界CO₂処理温度において、PMMAステレオコンプレックス結晶はfringed-micell結晶とラメラ結晶の 2 種類の結晶を形成することを示し、融点や力学特性など物性との関係を明らかにした[16]。高分子の結晶化に及ぼす、CO₂の影響については、Takadaらが高圧示差走査熱量(DSC)測定を用いてポリエチレンテレフタレート(PET)などの熔融結晶化挙動について報告してる[19 - 21]。彼らは、高分子を高圧CO₂下での結晶化は、CO₂の可塑化効果による T_g の低下および、平衡融点の低下を考慮に入れることで説明できるとした。また、CO₂雰囲気下での T_g の低下の度合いと平衡融点の低下との兼ね合いにより、全結晶化速度の温度依存性に及ぼすCO₂処理圧力の影響が 2 つのモデルに分けられることを示した(Fig. 1-3)[20]。特に、Fig. 1-3 の右図のように T_g の低下の度合いと平衡融点の低下の度合いがほぼ同じ程度有的时候には、拡散律速領域においては高分子に浸透したCO₂の可塑化効果により、分子鎖が拡散しやすくなり結晶化速度は増大する。それに対して、核生成律速領域ではCO₂の可塑化効果により分子運動性が高くなることで核形成が抑制されてしまうために結晶化速度が低下する。

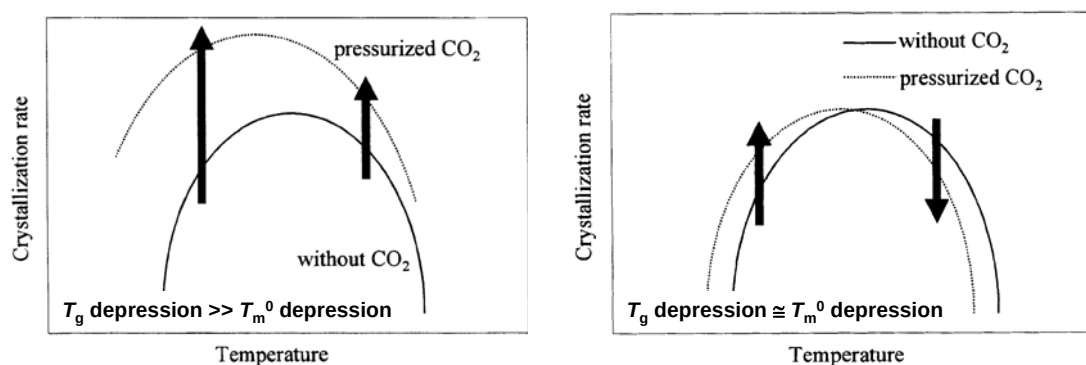


Fig. 1-3 Estimated change in the crystallization rate[20].

1.2. ポリ乳酸

1.2.1 生分解性高分子材料

合成高分子材料は、その加工性の良さやコストが低いことから、金属や天然の高分子に変わる材料として 20 世紀に飛躍的に発展し、現在でも盛んに汎用プラスチックの改質や、特殊な性質や機能を持った高機能性高分子材料などの開発が盛んに行われており、われわれの生活には欠かせないものとなっている。しかし、合成高分子材料は使用後廃棄した後も物理的・化学的に安定しているために自然環境に大きな負荷がかかることが問題となっている。近年、環境問題を解決する手段の一つとして、生分解性高分子の開発・研究が盛んに進められている。代表的な生分解性高分子材料を Table 1-3 に示す[22]。

Table 1-3 General biodegradable polymers

分類	ポリマー
微生物系	ポリヒドロキシブチレート
化学合成系	ポリ乳酸, ポリカプロラクトン, ポリブチレンサクシネート ポリビニルアルコール, ポリエチレンサクシネートなど
天然物利用系	修飾デンプン, 酢酸セルロース, キトサンなど

Table1-3 に示した生分解性高分子材料の中で原料を化石資源に依存しないのはポリ乳酸(PLA)とポリヒドロキシブチレート(PHB)および天然物利用系である。その中で比較を行うと PHB の T_g は室温以下であり汎用の合成高分子材料の代替材料を目指すという観点からは耐熱性の問題が非常に大きい。それに対して、PLA は T_g が 60°C と生分解性高分子材料の中では高い部類に属する。しかしながら、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリ塩化ビニル(PVC)と比較すると T_g は低く、それに伴い耐熱性などに問題がある。

1.2.2. ポリ乳酸の合成法

PLLA の合成は、1959 年に J.Kleine と H.H. Kleine によって初めて報告され[23]、近年では

トウモロコシや、イモなどのデンプンを発酵させることでモノマーである乳酸を合成し、乳酸を脱水縮合して乳酸オリゴマーを得た後に、その開環重合によって L-ラクチドを合成し、続いてその開環重合によって高分子量のポリ-L-乳酸(PLLA)が合成される(Fig. 1-4)。これらの方法は、トヨタ自動車㈱や Cargill-Dow 社が用いている。特に Cargill-Dow 社は蒸留生成法を用いており、PLLA を大規模生産することが可能となってきた。その他にも乳酸を直接脱水縮重合させる方法として、三井化学㈱が縮重合の際にジフェニルエーテルを共沸溶媒として用いる方法や、Kimura らは固相重合法を報告している[24]。また、L-乳酸のエナンチオマーである D-乳酸を合成し、そこからポリ-D-乳酸(PDLA)を合成する方法も提案されている。

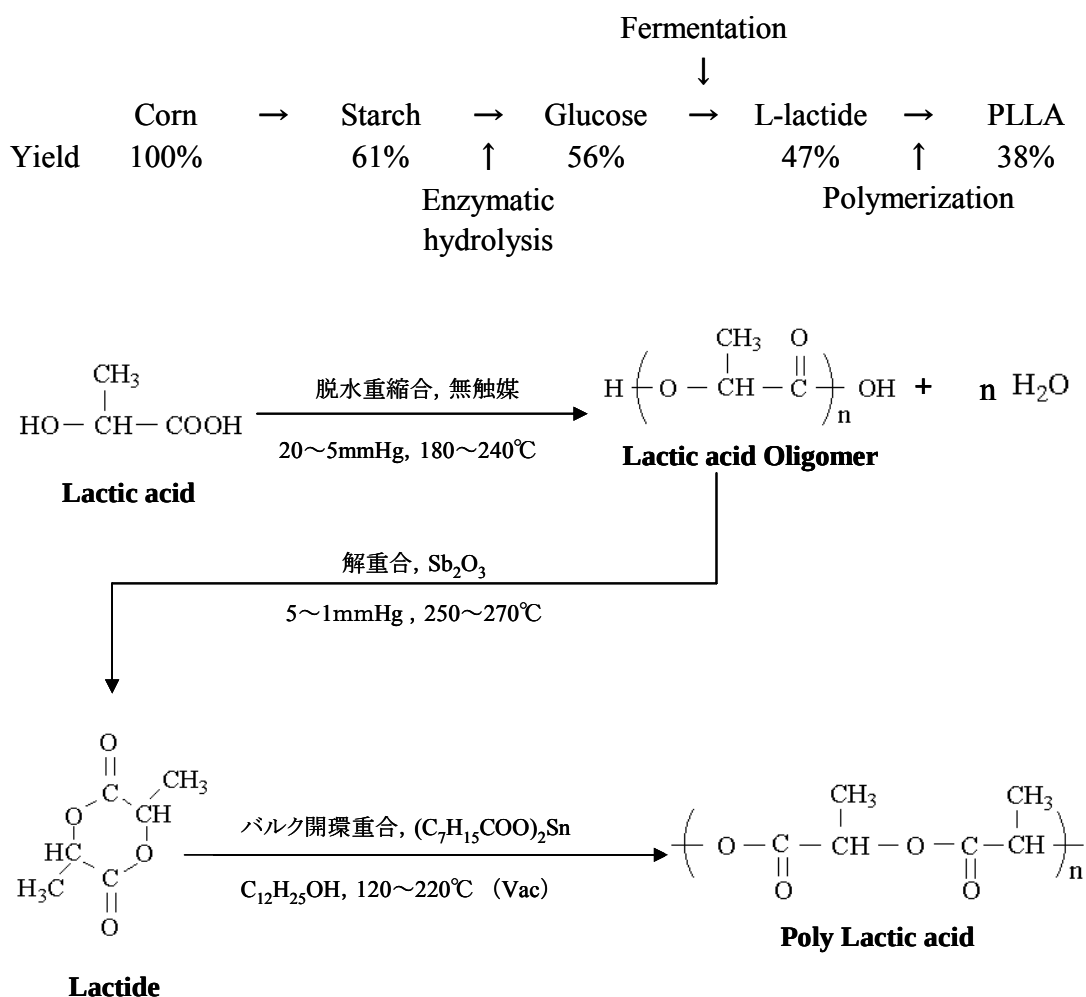


Fig. 1-4 Yield and synthesis of poly(L-lactide) by ring-opening polymerization.

1.2.3. ポリ乳酸の結晶構造

PLLA の結晶構造の解析については De Santis と Kovacs が X 線を用いて行い、1968 年に報告している[25]。PLLA の結晶構造は斜方晶であり、10/3 らせん分子鎖から構成される α 晶と、3/1 らせん分子鎖からなる β および γ 晶が存在する (Table 1-4)。

Table 1-4 Structure characteristics and properties of PLLA

Crystal form	α	β	γ
Crystal system	pseudoorthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
Chain conformation	10/3helix	3/1helix	3/1helix
Cell dimensions/nm			
a	1.06	1.03	1.00
b	0.61	1.82	0.63
c	2.88	0.90	0.88

α 晶は、PLLA を大気中、120°C 以上で溶融・冷結晶化することで得られる結晶系である。前述のように、 α 晶は 10/3 らせんを形成しているが、規則的な 10/3 らせん構造では見られない回折が PLLA の繊維図形から確認されたことなどから、らせんが乱れていることが報告されている (Fig. 1-5)[26]。

近年、80°C など PLLA の T_g に比較的近い温度で溶融・冷結晶化することで α' 晶が形成するという報告がある[27 - 29]。この 2

つの結晶構造の違いについては、広角 X 線

回折 (WAXD) 測定で観測される回折ピーク

位置の違いや、示差走査熱量 (DSC) 測定の融解挙動によって判断することが出来る。WAXD

測定については、 α 晶では $2\theta = 16.7^\circ, 19.1^\circ, 22.4^\circ$ に主な回折ピークが観測されるのに対し、 α'

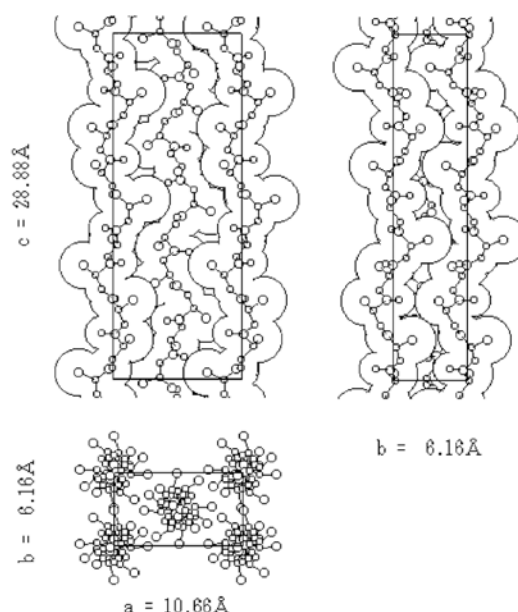


Fig. 1-5. Crystal structure of the α -form of PLLA. Upper left: ac projection; upper right: bc projection, lower: ab projection. In the ac and bc projections[26].

晶では $2\theta = 16.5^\circ$ 、 18.9° に回折ピークが観測され、 α 晶で観測される $2\theta = 22.4^\circ$ の回折が観測されない。また、DSC 測定から判断する方法としては、昇温測定を行い、PLLA の結晶融解の融点がほぼ 170°C 付近に観測されるが、融解直前に発熱ピークが見られた場合には α' 晶であり、融解直前に発熱が見られない場合には α 晶である。この α' 晶の昇温測定中に観測されるこの融解直前の発熱ピークは、FT-IR や WAXD 測定より α' 晶の融解と α 晶への再結晶化が起きていると、Zhang らによって報告されている[28]。また、 β 晶は、湿式紡糸や、高温・高倍率の延伸、せん断応力を掛けながらの延伸などを行ったときに発現するとされている[30]。 γ 晶は、PLLA をヘキサメチルベンゼンと混合し、p-キシレンもしくはメチレンクロライドを用いてキャストして、 140°C で結晶化させた際に発現すると報告されている[31]。

さらに、1987 年に Ikada らによって、PLLA と PDLA をブレンドすることにより PLLA : PDLA = 1 : 1 でエナンチオマー間の相互作用により、ステレオコンプレックス結晶を形成することが報告された[32]。この PLLA/PDLA ステレオコンプレックス結晶の結晶構造については、Okihara らによって、三斜晶系で、PLLA と PDLA が 1 : 1 で平行にパッキングし、3/1 らせん構造をとっていることが報告されている(Fig. 1-6)[33]。

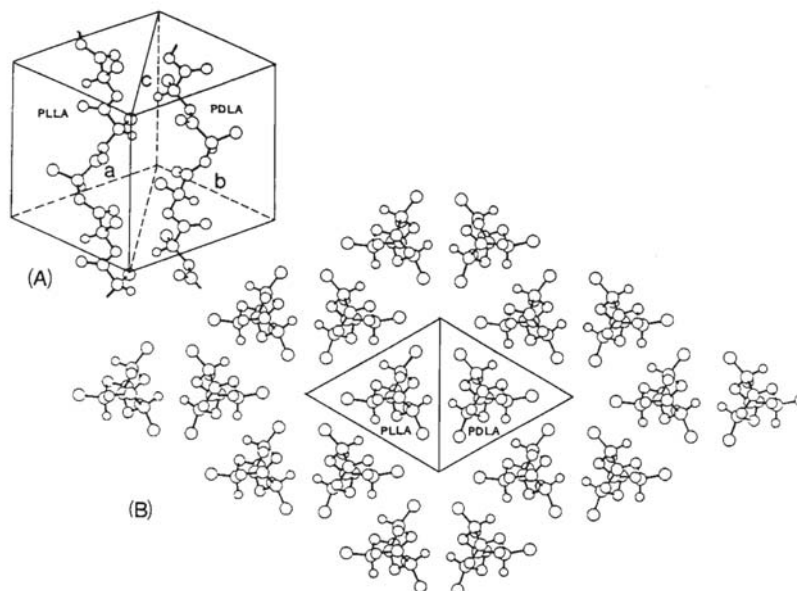


Fig. 1-6 Crystal structure of PLA stereocomplex[33].

この PLLA/PDLA ステレオコンプレックス結晶は、PLLA や PDLA 単体の結晶(Homo 結晶)

の融点(約 170°C)に比べて、225°C付近と高い融点を持っているためにPLAの用途拡大に向けて非常に注目を集めている。

1.3. 本論文の目的

これまで述べたように、CO₂を高分子に作用させた場合には大気下での結晶化では得られない微細な結晶が形成し、高次構造が変化する。また、CO₂処理中での結晶化挙動に関する報告は数多い。しかし、これまでCO₂処理した高分子の高次構造や結晶構造に関する報告はほとんどない。

そこで、本研究ではPLLAフィルムにCO₂処理を行い、形成される結晶構造について検討し、PLLAフィルムの結晶構造や構造転移に与えるCO₂処理の影響を明らかにすることを目的とした。また、CO₂処理したフィルムでは、大気下で結晶化したフィルムと異なる高次構造が形成する。そこで、CO₂処理したPLLAフィルムの透明性や力学特性などの物性についても検討を行い、PLLAフィルムの物性に与えるCO₂処理の影響について明らかにすることも目的とした。さらに、PLLA/PDLAブレンドフィルムでは、PLLAとPDLAが 1 : 1 で平行パッキングし、PLLA/PDLAステレオコンプレックス結晶が形成することが知られている。そこで、本研究では、PLLA/PDLAブレンドフィルムに対してCO₂処理をさまざまな温度で行い、ステレオコンプレックス結晶形成に及ぼすCO₂処理の影響について明らかにすることを目的とした。

1.4. 本論文の構成

本論文では半結晶性高分子であるポリ乳酸を高圧CO₂雰囲気下で結晶化させ、大気中での熱処理により結晶化させたフィルムと比較することで、CO₂処理によって形成する結晶構造や構造転移、また力学特性や透明性など物性に与える影響について検討することを目的とした。

第 1 章「序論」では二酸化炭素や特長について述べ、二酸化炭素と高分子に関する既存の研究や、ポリ乳酸の合成法や結晶構造についてまとめた。また、本論文の目的について述べた。

第 2 章「高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの結晶構造」では、非晶状態のポ

ポリ-L-乳酸(PLLA)フィルムを高圧二酸化炭素(CO₂)処理することで、結晶化させ、CO₂を含んだ状態や、CO₂を完全に取り除いた状態でのCO₂処理フィルムの結晶構造について冷結晶化フィルムと比較した。

第3章「高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの構造転移」では、CO₂処理したPLLAフィルムの結晶構造が転移する挙動について、時分割広角X線回折測定や、CO₂処理フィルムに熱処理を行い、検討した。

第4章「高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの物性」では、第2章、第3章で結晶構造について評価を行ったCO₂処理したPLLAフィルムの力学特性や透明性など物性について、評価及び考察を行った。

第5章「高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸/ポリ-D-乳酸ブレンドフィルムのステレオコンプレックス結晶形成」では、PLLAにエナンチオマーであるポリ-D-乳酸(PDLA)を50 / 50でブレンドし、ステレオコンプレックス結晶の形成に与える高圧CO₂処理の影響について、時分割広角X線回折測定や熱処理を行い、検討した。

第6章「結論」では、以上の結果を総括した。

参考文献

1. 佐古猛, 超臨界流体, アグネ承風社 (2001)
2. A. I. Cooper, *J. Mater. Chem.*, **10**, 207 (2000)
3. F. Tsuda, 成形加工, **13**, 83 (2001)
4. F. Tsuda, プラスチックエージ, Jan., 123 (2001)
5. H. Watanabe, 繊維学会誌, **55**, 57 (1999)
6. S. G. Kazarian, M. F. Vincent, F. V. Bright, C. L. Liotta, and C. A. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1729 - 1736 (1996)
7. P. D. Condo and K. P. Johnston, *Macromolecules*, **25**, 6730 - 6732 (1992)
8. S. Asai, Y. Shimada, Y. Tominaga, and M. Sumita, *Macromolecules*, **38**, 6544 - 6550 (2005)
9. 廣田晋一, 東京工業大学, 博士論文 (2006)
10. H. Marubayashi, S. Akaishi, S. Akasaka, S. Asai, and M. Sumita, *Macromolecules*, **41**, 9192 - 9203 (2008)
11. M. Hatanaka and H. Saito, *Macromolecules*, **37**, 7358 - 7363 (2004)
12. G. Teramoto, T. Oda, H. Saito, H. Sano, and Y. Fujita, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **42**, 2738 - 2746 (2004)
13. T. Mizumoto, N. Sugimura, M. Moritani, Y. Sato, and H. Masuoka, *Macromolecules*, **33**, 6757 - 6763 (2000)
14. T. Mizumoto, N. Sugimura, M. Moritani, Y. Sato, and H. Masuoka, *Macromolecules*, **34**, 1291 - 1296 (2001)
15. T. Mizumoto, N. Sugimura, M. Moritani, H. Yasuda, Y. Sato, and H. Masuoka, *Macromolecules*, **34**, 5200 - 5204 (2001)
16. S. Asai, T. Kawano, S. Hirota, Y. Tominaga, M. Sumita, T. Mizumoto, *Polymer*, **48**, 5116 - 5124 (2007)
17. T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, and J. D. Stroupe, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1768 - 1769 (1958)
18. E. Schomaker and G. Challa, *Macromolecules*, **22**, 3337 - 3341 (1989)
19. M. Takada, M. Tanigaki, and M. Ohshima, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1938 - 1946 (2001)
20. M. Takada and M. Ohshima, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 479 - 489 (2003)
21. M. Takada, S. Hasegawa, and M. Ohshima, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 186 - 196 (2004)
22. 大島一史, 高分子学会誌, **50**, 6 月号, 382 (2001)
23. J. Kleine and H. H. Kleine, *Makromol. Chem.*, **30**, 23 (1959)
24. 木村良晴, 高分子学会誌, **50**, 6 月号, 370 (2001)
25. P. De Santis and A. J. Kovacs, *Biopolymers*, **6**, 299 (1968)
26. S. Sasaki and T. Asakura, *Macromolecules*, **36**, 8385 - 8390 (2003)
27. T. Y. Cho and G. Strobl, *Polymer*, **47**, 1036-1043 (2006)
28. J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan, and Y. Ozaki, *Macromolecules*, **38**, 8012

- 8021 (2005)

29. M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, K. Iura, Y. Ono, Y. Dan, and K. Takahashi, *Polymer*, **47**, 7554 - 7563 (2006)

30. W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, and G. T. Brinke, *Macromolecules*, **23**, 634 - 642 (1990)

31. L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, and B. Lotz, *Polymer*, **41**, 8909 - 8919 (2000)

32. Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, and S. H. Hyon, *Macromolecules*, **20**, 904 - 906, (1987)

33. T. Okihara, M. Tsuji, A. Kawaguchi, K. Katayama, H. Tsuji, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B30**, 119 - 140, (1991)

第 2 章

二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの結晶構造

2. 二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの結晶構造

2.1. 緒言

序論でも述べたように、PLLAは冷結晶化もしくは溶融結晶化温度を変化させた場合に、低温側では α' 晶が形成し、高温側では α 晶が形成することが報告されている[1]。また、PLLAをCO₂処理したときの溶融結晶化挙動についてはTakadaらが高圧示差走査熱量測定を用いて報告している[2]。彼らは、大気中と比較して、CO₂中ではAvrami指数が小さくなっていることを報告し、CO₂下での結晶化挙動を T_g の低下と平衡融点の低下を結晶化のモデルに組み込むことで説明した。しかし、PLLAをCO₂処理を用いて結晶化した場合の結晶構造についての報告は未だ少ない。

一方、溶媒を用いて結晶化した場合に結晶構造が異なる例としてはシンジオタクチックポリスチレン(sPS)が挙げられる[3 - 6]。sPSでは、溶媒を用いて結晶化させることで溶媒を取り込んだ結晶(δ 晶)を形成することが知られている。これは、トルエンなどの溶媒をゲスト化合物として取り込み規則的に配列させて包括し、溶媒と安定なコンプレックスを形成する。また、長時間の熱処理によりコンプレックスを形成している溶媒のみを取り出した場合には、ナノサイズの空孔が形成され、中間相(Mesophase)を形成することが報告されている。この中間相は、結晶のような規則性はないが、規則的なコンフォメーションを形成していると報告されている[7 - 10]。

ここで、高圧CO₂を溶媒として考えると、高分子とCO₂が相互作用することでCO₂を取り込み結晶構造が変化することが考えられる。しかし、高圧および超臨界CO₂を用いて高分子を結晶化させた場合に大気中の熱処理によって得られる結晶構造とは異なる結晶構造が得られるといった報告は未だない。そこで本章では、高圧CO₂処理を用いてPLLAを結晶化させた場合の結晶構造について、フィルム内にCO₂を含んだ状態およびCO₂を取り除いた状態について、大気中での熱処理によって結晶化させた冷結晶化フィルムと比較し、検討を行った。

2.2. 実験方法

2.2.1. サンプル作製

2.2.1.1. 非晶フィルムの作製

トヨタ自動車(株)より提供していただいた、PLLA (LACTY#5000 $M_w = 3.2 \times 10^5$, $M_w / M_n = 1.73$) を用いた。ペレット状の試料を 2 枚のアルミ板に挟み、180°Cに設定したホットプレスを用いて、5 分間の予熱後、20 MPaの圧力で 5 分間熔融圧縮成形した。直後に氷冷水を用いて急冷し、厚さ 0.5 mmのクエンチフィルムを作製した。作製したクエンチフィルムを広角X線回折測定した結果、PLLAの結晶に起因する回折ピークは見られず、非晶のハローだけが得られた。また、示差走査熱量測定の結果から、昇温中の発熱量と吸熱量がほぼ一致したために、このフィルムを非晶フィルムとして扱った。

2.2.1.2. CO₂処理フィルムの作製

CO₂処理システムの模式図をFig. 2-1 に示す。本章におけるCO₂処理条件は、処理圧力は10MPa、処理時間は1時間、処理温度は-20°C ~ 40°Cである。

2.2.1.1.で作製した非晶フィルムを 30 × 15 mm²の大きさに切り出し、低温恒温槽EYELA NCB-2600 型(東京理化工機株式会社製：冷媒はエチレングリコール)を用いて設定温度に保持した反応容器の中に入れ、送液ポンプSCF-Get(JASCO Corp.)を用いてCO₂をボンベからセル中に送液した。圧力調整弁SCF-Bpg(JASCO Corp.)を用いてセル中を設定圧力で1時間保持した。その後、大気圧まで急速に減圧し、フィルムを取り出し、CO₂を含んだCO₂処理フィルムを作製した。また、取り出したサンプルを約 5°Cの冷蔵庫中で3日以上放置し、その後 30°Cに設定した真空乾燥機で7日以上真空乾燥を行い、フィルム内のCO₂を完全に取り除き、CO₂処理フィルムを作製した。

2.2.1.3. 冷結晶化フィルムの作製

2.2.1.1.で作製した非晶フィルムを 30 x 15 mm²に切り出し、ホットステージMettler FP80HT(Mettler-Toledo International Inc.)を用いて、結晶化温度 80°C ~ 150°C、結晶化時間 1 時間(80°Cは結晶化時間を 5 時間として作製)の条件で熱処理を行い、冷結晶化フィルムを作製した。

2.2.2. 測定方法

2.2.2.1. 示差走査熱量(DSC)測定

DSC測定はDSC-50(Shimadzu Corp.)を用いて行った。試料量は 5(±1) mgとし、試料をアルミニウムセルに入れて窒素雰囲気下で測定を行った。昇温速度は 10°C/min、測定温度範囲は 30 ~ 200°Cで行った。

DSC測定による結晶化度 χ_{c_DSC} の算出は、次式を用いた。

$$\chi_{c_DSC} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad \dots (2.1)$$

ここで、 ΔH_m は測定より得られたサンプルの融解量、 ΔH_c は測定昇温中の結晶化に伴う発熱量、 ΔH_m^0 はPLLAの完全結晶の融解量である。 ΔH_m^0 は 85.82 J/gとして計算した。

2.2.2.2. 広角 X 線回折(WAXD)測定

WAXD測定は、RINT-2100(RIGAKU Corp.)を用いて行った。CuK α 線($\lambda = 0.15418\text{nm}$)をX線源として用い、出力は 40 kV、40 mAとして、ピンホールコリメーションで、散乱光路にグラファイトモノクロメータを設置した。測定角度範囲、 $2\theta = 3 \sim 45^\circ$ で強度を測定した。

WAXD 測定より得られた強度データに対して、空気散乱、吸収因子、偏光因子の各補正を行った。得られた散乱パターンにおいて結晶ピークに対しては Gauss 曲線 $G(x)$ を用い、非晶散乱については、本実験 2.2.1.1.において作製した非晶フィルムの WAXD 測定から得られた非晶ハローを用いてピーク分離を行った。Gauss 曲線を以下に示す。

$$G(x) = h \cdot \exp\left(\frac{-\ln 2 \cdot (x - p)^2}{(w/2)^2}\right) \quad \cdots (2.2)$$

ここで、 h はピーク高さ、 p はピーク位置、 w はピーク半値幅である。このピーク分離から求まるピーク位置を元に PLLA の結晶構造について検討を行った。

また、WAXD測定による結晶化度(χ_{c_WAXD})の算出は、理論的には全体の強度を $I(s)$ 、結晶からの強度を $I_c(s)$ とすると、全逆格子空間での積分で表され、次式のようになる。

$$\chi_{c_WAXD} = \frac{N_c}{(N_a + N_c)} \times 100(\%) = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c(s) ds}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds} \quad \cdots (2.3)$$

ここで、 N_a および N_c はそれぞれ非晶、結晶を構成する原子数である。

また、 s は散乱ベクトルの絶対値であり、次式で表される。

$$s = \frac{2 \sin(2\theta/2)}{\lambda} \quad \cdots (2.4)$$

ここで、 2θ は散乱角であり、 λ は用いた X 線の波長である。本実験では $\text{CuK}\alpha$ 線を用いているので $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ である。

しかしながら、実測系では 2.3 式のような積分範囲は満足されない。しかし、この積分範囲についての条件は非常に緩いため、 I_c の評価さえ正確であれば、積分の下限が 5° 程度、上限が 40° 程度の範囲でかなりの精度で計算できる。本実験では 2.3 式を以下のような 2.5 式に変換して結晶化度を求めた。本実験では $2\theta_1 = 5^\circ$ 、 $2\theta_2 = 40^\circ$ として計算を行った。

$$\chi_{c_WAXD} = \frac{\int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I_c(2\theta) d(2\theta)}{\int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I(2\theta) d(2\theta)} \times 100(\%) \quad \cdots (2.5)$$

2.2.2.3. 密度測定

フィルムの体積(V)および密度(d)は以下の式を用いて求めた。

$$V = \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{water}}}{\rho} \quad \cdots (2.6)$$

$$d = \frac{M_{\text{air}}}{V} = \frac{\rho \cdot M_{\text{air}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{water}}} \quad \cdots (2.7)$$

ここで、 M_{air} は空気中の重量、 M_{water} は水中での重量、 ρ は水の密度である。

密度測定による結晶化度 $\chi_{\text{c_density}}$ の算出は、次式を用いた。

$$\chi_{\text{c_density}} = \frac{d_{\text{crystal}}}{d} \frac{d - d_{\text{amorphous}}}{d_{\text{crystal}} - d_{\text{amorphous}}} \times 100(\%) \quad \dots (2.8)$$

ここで、 d_{crystal} は結晶の密度、 $d_{\text{amorphous}}$ は非晶の密度である。本章では、 α 晶の結晶密度である $d_{\text{crystal}} = 1.285 \text{ g/cm}^3$ を用いた。また、非晶の密度は2.2.1.1.で作製した非晶フィルムの密度を実測し、 $d_{\text{amorphous}} = 1.245 \text{ g/cm}^3$ とした。

2.3. 結果と考察

2.3.1. 冷結晶化フィルムの結晶構造

序論で述べたように、溶融・冷結晶化フィルムの結晶構造は、結晶化温度に依存する。結晶化温度が T_g に近い場合には α' 晶が形成し、冷結晶化温度が比較的融点に近い温度の場合には α 晶が形成することが報告されている。Yasuniwaらは、溶融結晶化温度を変化させて、球晶成長速度や、結晶構造について検討を行った[1, 11, 12]。その結果、球晶成長速度については、一般的な半結晶性高分子材料では単一の釣鐘型の温度依存性を示すのに対して、PLLAの場合には $113^{\circ}\text{C}(T_b)$ を境目に、不連続に変化することを示した。また、結晶構造については、その不連続変化する温度である T_b を境目として低温側($T_c < T_b$)で結晶化を行うと、 α' 晶が形成し、高温側($T_c > T_b$)で結晶化させた場合には、 α 晶が形成することを報告した。彼らは、この球晶成長速度の不連続変化が結晶構造の変化によると結論付けている。また、Zhangらは α' 晶が形成する 80°C での結晶化フィルムのDSC昇温測定中の 160°C 付近に観測される小さな発熱ピークについてFT-IRなどを用いて検討を行った[13]。その結果、この発熱ピークは α' 晶の融解と同時に α 晶への再結晶化が起こるためのものであると結論付けている。また、彼らは α 晶が形成する 140°C の結晶化フィルムでは融解前に発熱が見られないことも報告している。このことから、DSC測定し、結晶融解に伴う吸熱ピーク直前に発熱が観測される場合には α' 晶が形成しており、観測されない場合には α 晶が形成しているといえる。

作製した冷結晶化フィルムのDSC曲線とWAXD曲線をFig. 2-2、2-3 (a)、(b)にそれぞれ示すとともに、Table 2-1 に結晶化度をまとめた。ここで、Fig. 2-3 (b)はFig. 2-3 (a)を多くの回折ピークが観測される角度範囲 $10^{\circ} \sim 25^{\circ}$ に拡大した図である。 $80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ で冷結晶化を行ったフィルムのDSC曲線に融解直前の小さな発熱ピークが観測された。また、これらの温度で結晶化させたPLLAフィルムのWAXD曲線では、 16.5° 、 18.9° に回折が見られ(Fig. 2-4)、報告されている α' 晶の回折ピーク位置と一致した。それに対して、 120°C 以上で冷結晶化を行ったフィルムのDSC曲線上には単一の融解挙動が確認され、発熱ピークは観測されなかった。また、これらのフィルムのWAXD曲線には、 16.7° 、 19.1° と 22.4° に回折ピークが観測される

とともに(Fig. 2-5)、これ以外にも 12.4° 、 14.8° などに回折が見られた。これらの回折ピーク位置については報告されている α 晶の回折ピーク位置と一致した。また、 110°C で冷結晶化したフィルムのDSC曲線では、融解前の発熱ピークは観測されなかったが、融解挙動が2重融解となった。WAXD曲線から回折ピーク位置についてみると、 120°C 以上で冷結晶化を行ったフィルムの回折ピーク位置と一致しており、 α 晶が形成しているといえる。これは、 120°C 以上で冷結晶化したフィルムでは結晶化挙動が変化し、サイズの大きな(ラメラの厚い)熱安定性の高い α 晶が形成したためであると考えられる。

2.3.2. CO_2 を含んだフィルムの結晶構造

CO_2 処理後に数日間、 5°C 、大気圧下に放置したフィルムのWAXD曲線をFig. 2-6 (a)、(b)に示す。ここで、WAXD測定を行ったときにはフィルム内に $50 \sim 90 \text{ mg/g}_{\text{PLLA}}$ の CO_2 が含まれていることが重量測定からわかった。 30°C 以下で CO_2 処理を行ったフィルムにおいてWAXD曲線上 15.1° 、 18.9° と 22.4° に回折ピークが観測された。先に述べた、大気中の冷結晶化によって得られる α 晶の場合には 16.7° 、 19.1° や 22.4° に回折ピークが観測され、 α' 晶の場合には 16.5° 、 18.9° に回折ピークが観測された。 CO_2 を含んだフィルムで観測された 18.9° や 22.4° の回折ピークは、それぞれ α' 晶の(203)面や α 晶の(211)面の回折ピーク位置とほぼ一致した。しかし、得られた回折の中で最も強度の強い 15.1° のピーク位置については、これまで報告されている4つの結晶構造(α 晶、 α' 晶、 β 晶、 γ 晶)による回折角とは一致しなかった。この結果から、 30°C 以下で CO_2 処理を行ったフィルムの結晶構造は、 α 晶とは異なる結晶構造を有していると考えられる。また、 40°C で CO_2 処理を行ったフィルムのWAXD曲線に注目すると、 30°C 以下で CO_2 処理を行ったフィルムに見られた 15.1° 、 18.9° や 22.4° の回折に加えて、 16.5° 付近にも回折ピークが観測された。ここで、 α 晶や α' 晶では、それぞれ 16.7° や 16.5° に回折ピークが観測されることや、 50°C で CO_2 処理を行った場合には α 晶の 16.7° に回折ピークが観測された事を考慮すると、 40°C で CO_2 処理を行ったフィルムでは α 晶と、 30°C 以下で CO_2 処理したときに形成する 15.1° に回折を持つ結晶構造がフィルム内に混在していると考えられる。

次に、CO₂処理後のフィルム内のCO₂量の変化と構造の変化との関係について、-20°Cと40°CでCO₂処理を行ったフィルムに対して検討した。-20°CでCO₂処理を行ったフィルムを5°Cで大気圧下に放置した場合には、フィルム内のCO₂量が50~60 mg/g_{PLLA}となると、その後あまり変化しなくなった。その後、フィルムを真空乾燥器を用いて減圧乾燥すると、フィルム内のCO₂が徐々に減少していき、1週間以上減圧乾燥するとCO₂をフィルム内から完全に取り除くことが出来た。-20°CでCO₂処理を行い、フィルム内のCO₂量を変化させ測定を行ったWAXD曲線をFig. 2-7(a)、(b)にそれぞれ示す。減圧乾燥しフィルム内のCO₂量が減少すると、最も強度の強い15.1°の回折ピークが16.2°へと高角度側にシフトし、全体のピーク形状がブロードになった。CO₂を取り除くことで回折ピーク位置が高角度側にシフトしたことを考えると、CO₂の脱離により、結晶格子が縮まったことが考えられる。高分子とCO₂の相互作用については、KazarianらはPMMAを用いてCO₂とカルボニル基がLewis酸-塩基相互作用しやすいこと[14]を報告した。CO₂を含んだPLLAフィルムの結晶構造のについて考えると、PLLAフィルムをCO₂処理することで、PLLAの分子鎖内のカルボニル基がCO₂と相互作用し、結晶格子内にCO₂が取り込まれ室温では安定な構造(PLLA - CO₂コンプレックス結晶)を形成すると考えられる。CO₂を含んだコンプレックス結晶を形成したために、大気中で得られる α 晶や α' 晶と比較してPLLAの結晶格子の体積が大きくなったと考えられる。5°C大気圧下に放置した場合には、重量測定の結果からCO₂がフィルム内に50~60 mgCO₂/g_{PLLA}含まれ、その後重量減少がほとんど起こらないことがわかっている。もし、このときのCO₂がすべてPLLA - CO₂コンプレックス結晶内に規則的に配列していると考えたと、WAXD測定から得られる結晶化度($\chi_{c_WAXD} = 30\%$)を考慮すると、PLLAのモノマー単位で3~4個に対してCO₂が1分子の割合で存在していると計算される。PLLA - CO₂コンプレックス結晶が α 晶と同じ結晶格子が10/3らせんを形成していると仮定すると、結晶がらせんを1回巻くたびに1分子のCO₂が規則的に配列している構造に対応する。また、フィルム内のCO₂を完全に取り除くと、回折ピーク位置が16.2°へと変化することから、CO₂を含んだ状態より結晶格子が縮まるといえる。さらに、大気中の熱処理で得られる α 晶や α' 晶とは回折ピーク位置が異なっ

ていることから、CO₂を取り除いたフィルムでも α 晶や α' 晶とは違う結晶構造をとっているといえる。フィルム内からCO₂を完全に取り除き、WAXD曲線の16.2°に回折ピークが観測されるCO₂処理フィルムの結晶構造を α'' 晶とする。

続いて、40°CでCO₂処理を行ったフィルムに対して検討した。40°CでCO₂処理を行ったフィルムのWAXD曲線をFig. 2-8 (a)、(b)に示す。40°CでCO₂処理を行ったフィルムでも、フィルム中のCO₂量の減少に伴って、15.1°の回折ピークがブロードとなっていくとともに16.5°の回折ピーク強度が増加する。さらに、CO₂をフィルム内から完全に取り除くと、15.1°に回折ピークは観察されず、16.5°に回折ピークが観測された。-20°CでCO₂処理したフィルムの結果を考慮すると、40°CでCO₂処理を行ったフィルムでもCO₂を脱離により、15.1°(PLLA - CO₂コンプレックス結晶)の回折ピークは16.2°(α'' 晶)へシフトすると考えられる。また、40°CでCO₂処理を行ったフィルムには、CO₂を含んだ状態で16.5°(α 晶)にも回折ピークが観測される。その結果、CO₂を取り除いたときにはブロードな16.2°の回折ピークと、16.5°の回折ピークの合成ピークとして、16.5°にブロードな回折が観測されたと考えられる。すなわち、40°CでCO₂処理を行ったフィルムには α 晶と α'' 晶が混在していると考えられ、50°C以上のCO₂処理では α 晶が形成することを考慮すると、40°Cを閾値としてCO₂処理したPLLAフィルムの結晶構造の変化(α'' 晶 $\rightleftharpoons$ α 晶)が起こると考えられる。また、このようにPLLAがCO₂を取り込んだ結晶構造を形成するのは、PLLAが主鎖上にCO₂と相互作用しやすいカルボニル基を有することや、それに起因して他の高分子と比較してより多くのCO₂を収着するためであると考えられる[15]。

2.3.3. CO₂処理フィルムの結晶構造

さまざまな温度でCO₂処理を行いその後に減圧乾燥し、CO₂をフィルム内から完全に取り除いたCO₂処理フィルムのDSC曲線とWAXD曲線をそれぞれFig. 2-9、Fig. 2-10 (a)、(b)に示し、結晶化度と密度測定の結果をTable 2-2 にまとめた。まず、DSC曲線において、 T_g が56°C付近に観測され、これはPLLA非晶フィルムの T_g と近い値であり、フィルム内のCO₂がほと

んどすべて取り除かれているといえる。また、昇温測定中に発熱ピークは観測されず、単一の吸熱ピークのみ観測された。冷結晶化フィルムの結果から、結晶構造が α' 晶の時には、融解前に熔融再結晶化(α' 晶から α 晶へ)に伴う小さな発熱ピークが観測されることを述べたが、CO₂処理を行ったフィルムでは見られなかった。一方、密度測定では、CO₂処理フィルムの密度はCO₂処理温度によらず、非晶フィルムの密度である 1.245 g/cm³よりも大きかった。このことから、CO₂処理フィルムは結晶化しているといえる。また、PLLAの α 晶の密度である 1.285 g/cm³を用いて、密度の実測値より結晶化度を計算すると、WAXD測定から求めた密度よりも小さくなった(Fig. 2-11)。このことから、CO₂処理フィルムの結晶構造は α 晶とは異なっていることが示唆される。また、WAXD曲線についてみると、30°C以下でCO₂処理を行ったフィルムでは最も強い回折が 16.2°に観測され、先に述べた-20°CでのCO₂処理後に、CO₂を完全に除去したフィルムと同様に α'' 晶を形成していることを示唆している。

ここで、CO₂処理フィルムの結晶構造(α'' 晶)について考察を行う。sPSの場合には溶媒を取り込んだコンプレックス結晶である δ 晶を形成する。この δ 晶から溶媒を取り除き δ 晶の構造を維持しようとする、溶媒の存在したところにナノサイズの空孔が形成し、結晶構造が歪み、中間相を形成することが知られている[8, 9]。2.3.2の結果から、CO₂処理を行ったPLLAフィルムでは、CO₂を取り込んだ結晶構造(PLLA - CO₂コンプレックス結晶)が形成すると考えられる。その後、CO₂を取り除くとsPSの δ 晶の溶媒を取り除いた場合と同様に、CO₂が存在した部分に空孔が形成すると考えられる。そのために、CO₂処理フィルムの結晶構造は大気中で得られる α 晶や α' 晶とは異なる α'' 晶となったと考えられる。しかし、すべてのCO₂処理フィルムのWAXD曲線に α' 晶ではなく、 α 晶に起因する 22.4°の回折が見られた。また、CO₂処理フィルムのDSC曲線には α' 晶で見られる融解前の発熱ピークが観測されなかった。これらの結果から、CO₂処理フィルムの結晶構造である α'' 晶は、比較的 α 晶に近い結晶構造を有していると考えられる。

2.4. 結言

本章では、CO₂処理したPLLAフィルムの結晶構造について検討を行った。

圧力 10 MPaCO₂処理を 30°C以下で行ったフィルムでは、結晶構造内にCO₂を取り込んだ PLLA - CO₂コンプレックス結晶を形成することがわかった。このフィルムを大気圧、5°C雰囲気下で放置したときに 50 ~ 60 mg/g_{PLLA}のCO₂がフィルム内に存在する。このときのCO₂すべてがフィルム内のPLLA結晶($\chi_{c_WAXD} = 30\%$)とコンプレックスを形成していると考え、PLLAのモノマー単位 3 ~ 4 分子に対して、1 分子のCO₂が存在し、これは、結晶らせんの 1 巻きに対して 1 分子のCO₂が存在していることに対応する。また、このようにPLLAがCO₂を取り込んだ結晶構造を形成するのは、PLLAが主鎖上にCO₂と相互作用しやすいカルボニル基を有することや、それに起因して他の高分子と比較してより多くのCO₂を収着するためであると考えられる。

さらに、減圧乾燥によりフィルム内からCO₂を完全に取り除くことで、PLLA - CO₂コンプレックス結晶は α' 晶へと結晶構造が変化する。これは、sPSの δ 晶から溶媒を取り除いたときと同様に、PLLA - CO₂コンプレックス結晶のCO₂の存在していたところにナノサイズの空孔が形成され、結晶構造が歪み α' 晶が形成されたと考えられる。また、CO₂処理を 40°Cで行ったフィルムの結晶構造については、それ以下の温度でCO₂処理を行ったフィルムで形成する α' 晶と、50°C以上のCO₂処理を行ったフィルムや冷結晶化を 120°C以上で行った際に形成する α 晶が混在していた。このことから、40°Cを閾値としてCO₂処理したPLLAフィルムの結晶構造の変化(α' 晶 $\leftrightarrow$ α 晶)が起こることがわかった。

参考文献

1. M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, K. Iura, Y. Ono, Y. Dan, and K. Takahashi, *Polymer*, **47**, 7554 - 7563 (2006)
2. M. Takada, S. Hasegawa, and M. Ohshima, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 186 - 196 (2004)
3. Y. Chatani, Y. Shimane, Y. Inoue, T. Inagaki, and T. Ishioka, *Polymer*, **33**, 488 - 492 (1992)
4. Y. Chatani, Y. Shimane, T. Inagaki, T. Ijitsu, T. Yukinari, and H. Shikuma, *Polymer*, **34**, 1620 - 1624 (1993)
5. Y. Chatani, Y. Shimane, T. Ijitsu, and T. Yukinari, *Polymer*, **34**, 1625 - 1629 (1993)
6. Y. Chatani, T. Inagaki, Y. Shimane, and H. Shikuma, *Polymer*, **34**, 4841 - 4845 (1993)
7. F. D. Candia, L. Guadagno, and V. Vittoria, *J. Macromol. Sci. Phy.*, **B33**, 347 - 356 (1994)
8. K. Tsutsui, Y. Tsujita, H. Yoshimizu, and T. Kinoshita, *Polymer*, **39**, 5177 - 5182 (1998)
9. K. Tsutsui, T. Katsumata, Y. Yamamoto, H. Fukatsu, H. Yoshimizu, T. Kinoshita, and Y. Tsujita, *Polymer*, **40**, 3815 - 3819 (1999)
10. A. Saitoh, D. Amutharani, Y. Yamamoto, Y. Tsujita, H. Yoshimizu, and S. Okamoto, *Polym. J.*, **35**, 868 - 871 (2003)
11. M. Yasuniwa, K. Iura, and Y. Dan., *Polymer*, **48**, 5398 - 5407 (2007)
12. M. Yasuniwa, K. Sakamo, Y. Ono, and W. Kawahara, *Polymer*, **49**, 1943 - 1951 (2008)
13. J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan, and Y. Ozaki, *Macromolecules*, **38**, 8012 - 8021 (2005)
14. S. G. Kazarian, M. F. Vincent, F. V. Bright, C. L. Liotta, and C. A. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1729 - 1736 (1996)
15. 高木章衣, 東京工業大学, 修士論文 (2008)

Table 2-1 Crystallinity and peak position of cold-crystallized films

$T_c / ^\circ\text{C}$	t / min	$\chi_{c_DSC} (\%)$	$\chi_{c_WAXD} (\%)$	Peak position / degree (110) / (200) plane	Peak position / degree (203) plane
80	300	42.0	42.4	16.5	18.8
90	30	41.2	36.0	16.5	18.9
100	30	41.3	37.3	16.6	18.9
110	30	43.2	39.3	16.7	19.1
120	30	52.6	44.2	16.7	19.1
130	30	57.1	42.5	16.7	19.1
140	30	60.2	42.6	16.7	19.1
150	30	65.6	44.1	16.7	19.1

T_c : crystallization temperature, t : crystallization time

Table 2-2 Density and crystallinity of CO₂-treated films

CO ₂ treatment temperature / °C	Density / g cm ⁻³	χ_{c_DSC} (%)	χ_{c_WAXD} (%)
-20	1.2520	44.8	31.6
-10	1.2524	43.2	32.3
0	1.2537	42.7	33.1
10	1.2520	42.4	30.0
20	1.2508	41.0	25.9
30	1.2510	40.0	25.2
40	1.2534	40.1	28.8

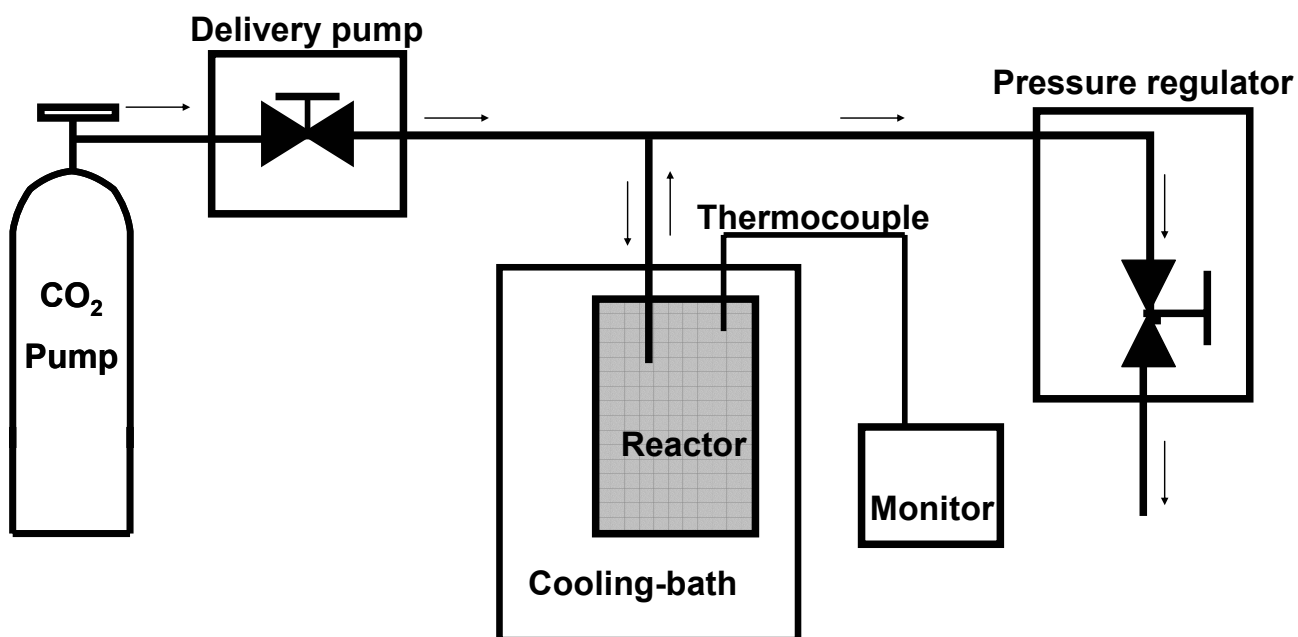


Fig. 2-1 Schematic diagram of CO₂ treatment system.

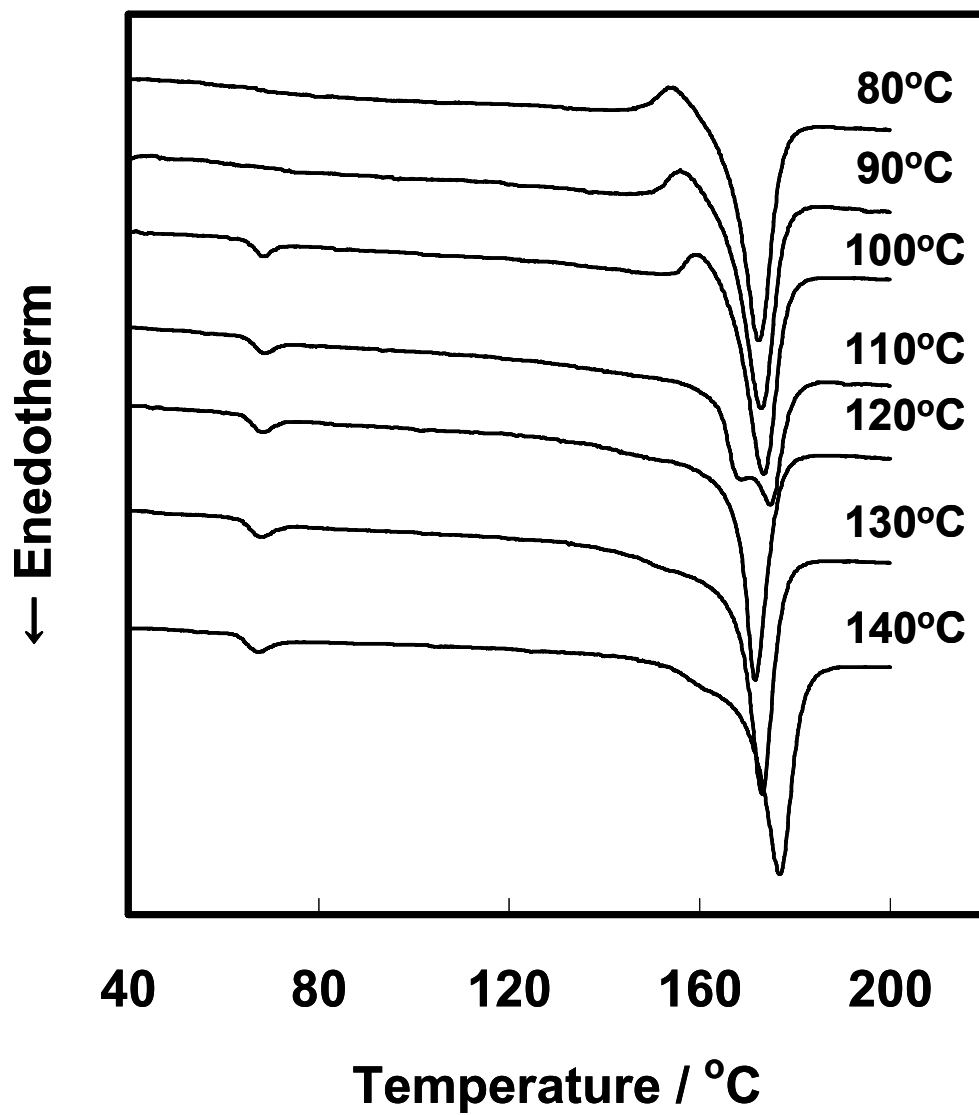


Fig. 2-2 DSC curves of the film cold-crystallized at various temperature.

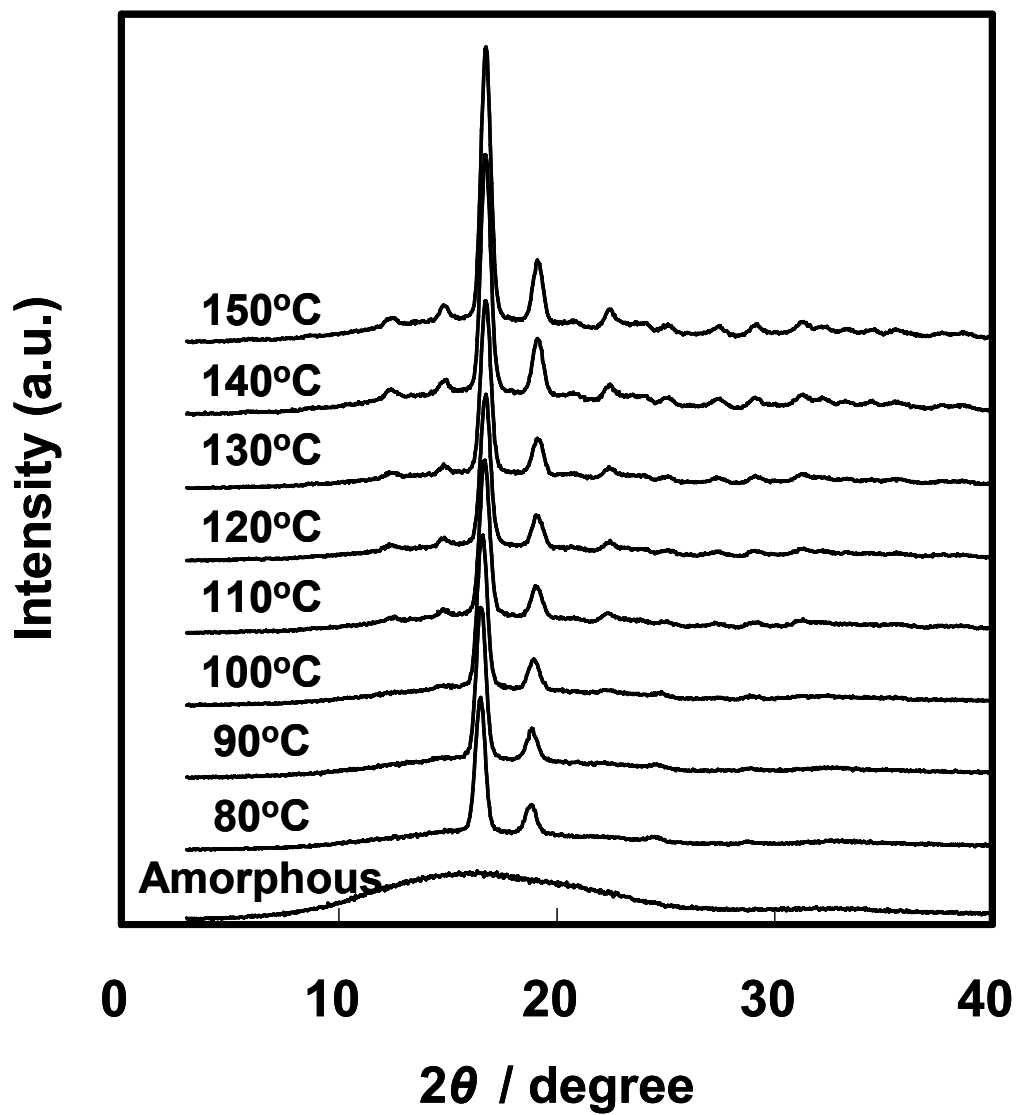


Fig. 2-3(a) WAXD profiles of the film cold-crystallized at various temperature.

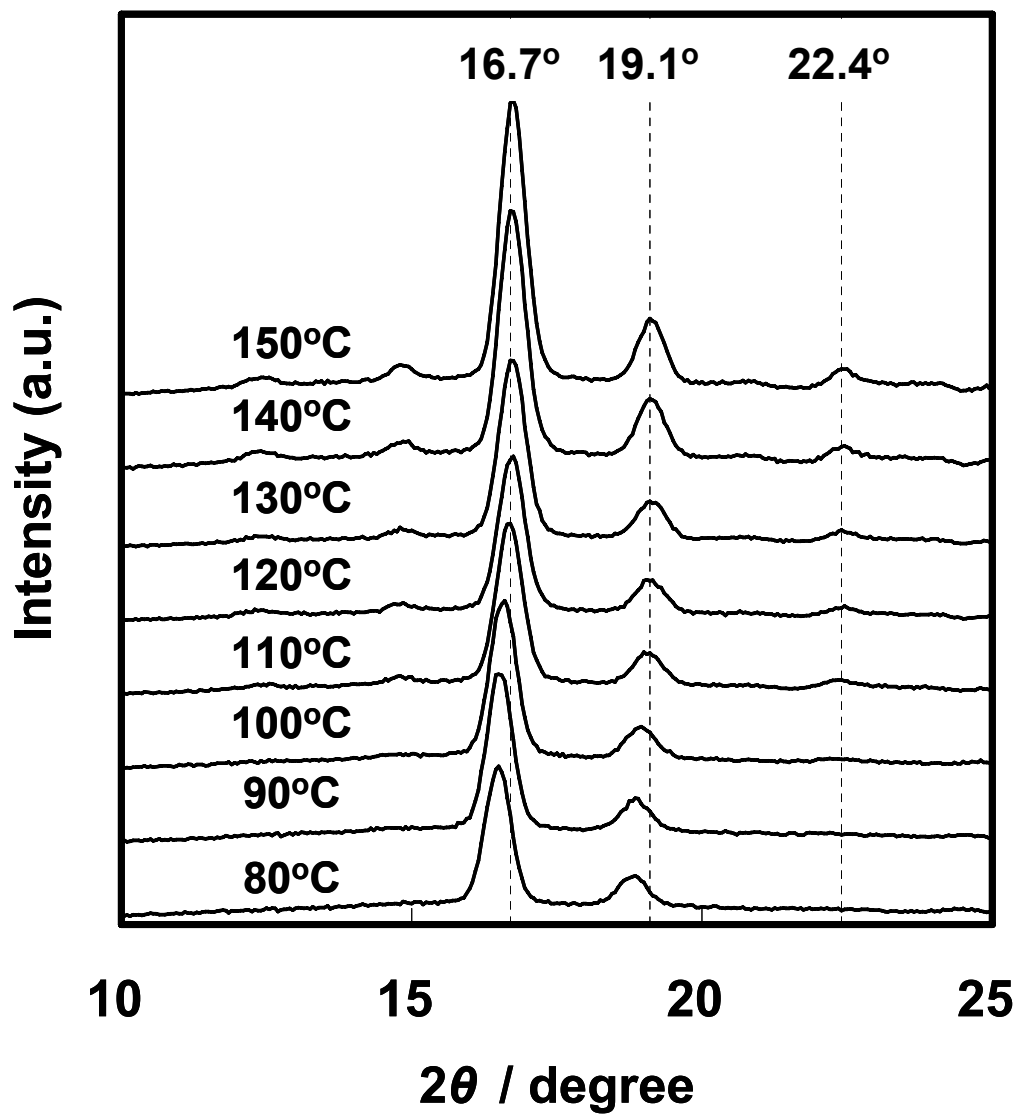


Fig. 2-3(b) WAXD profiles of the film cold-crystallized at various temperature.

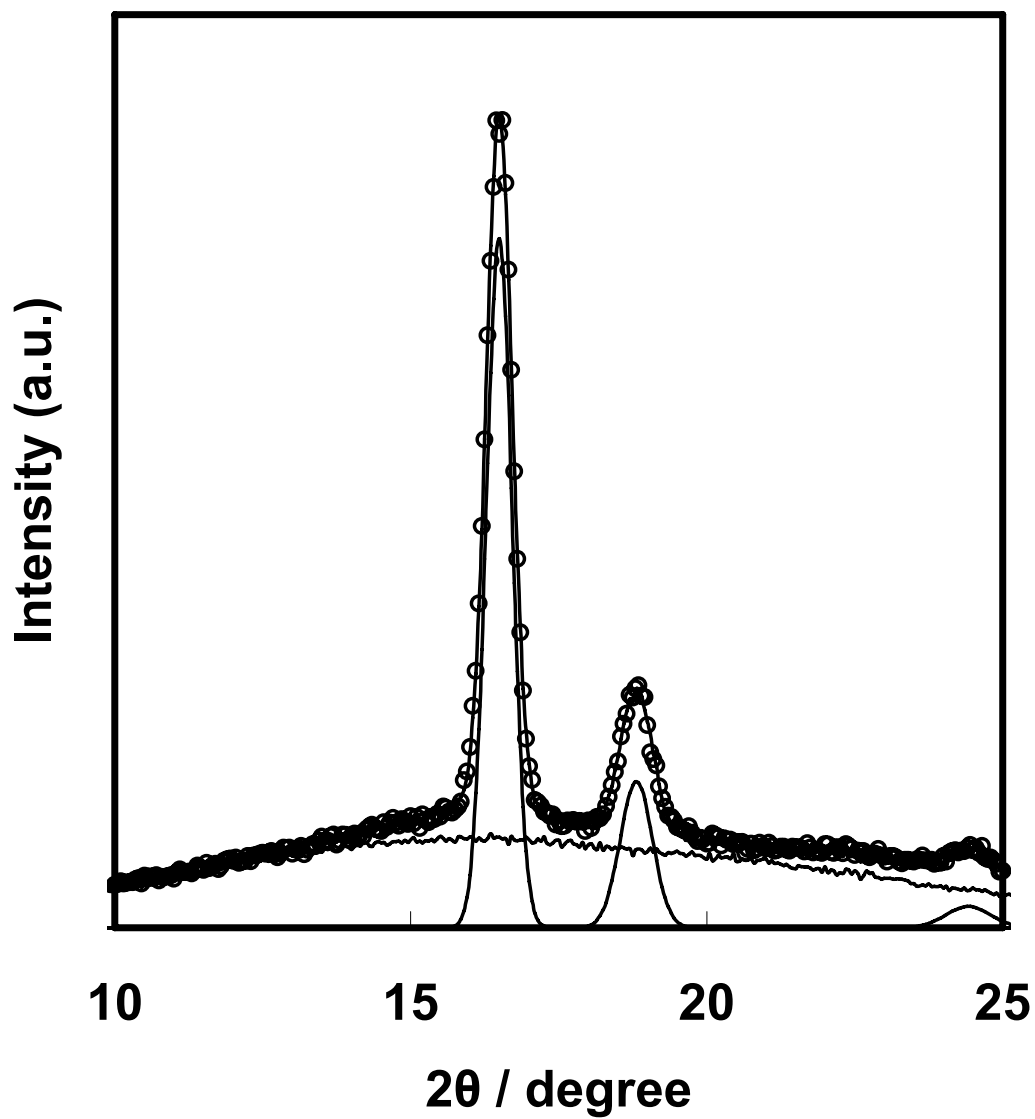


Fig. 2-4 WAXD profile of the film cold-crystallized at 80°C.

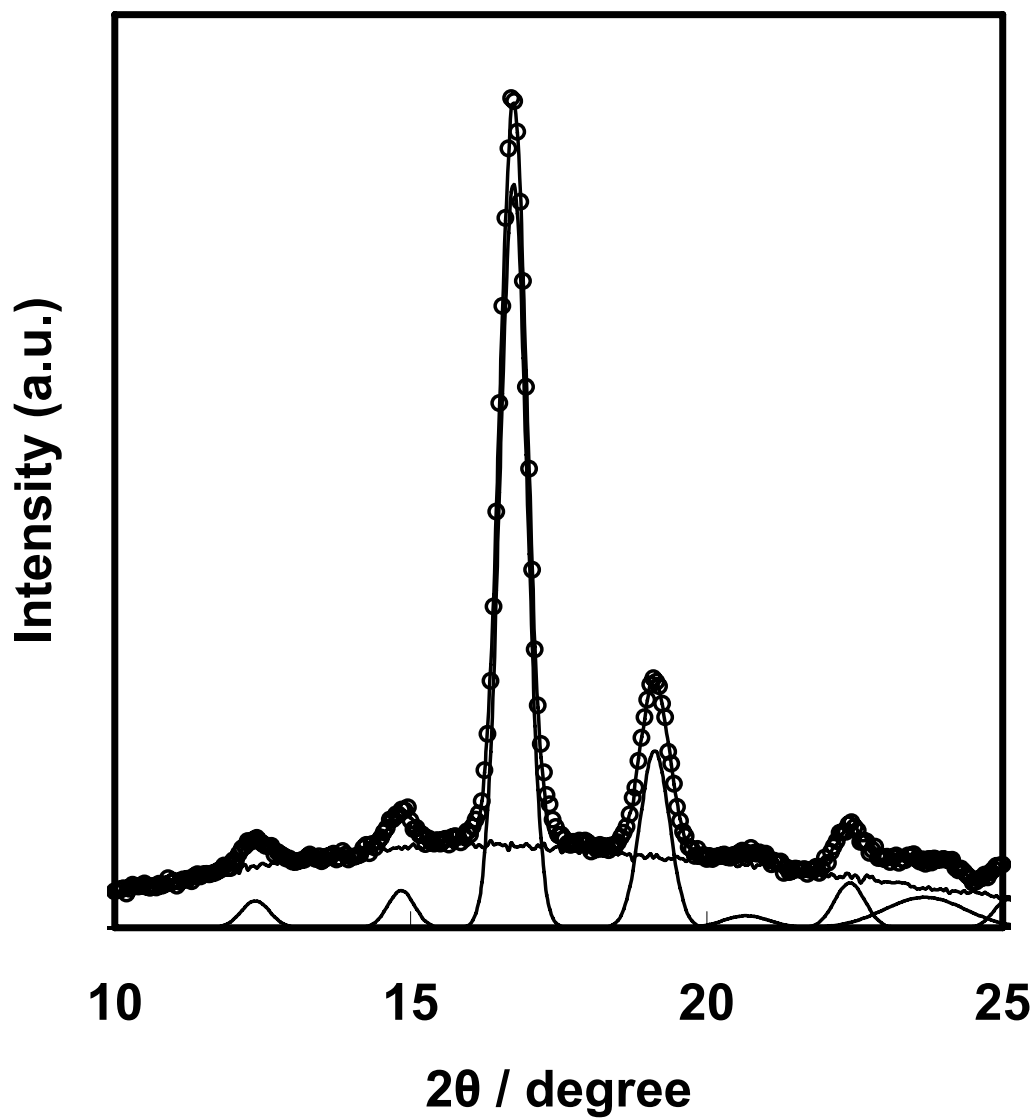


Fig. 2-5 WAXD profile of the film cold-crystallized at 140°C.

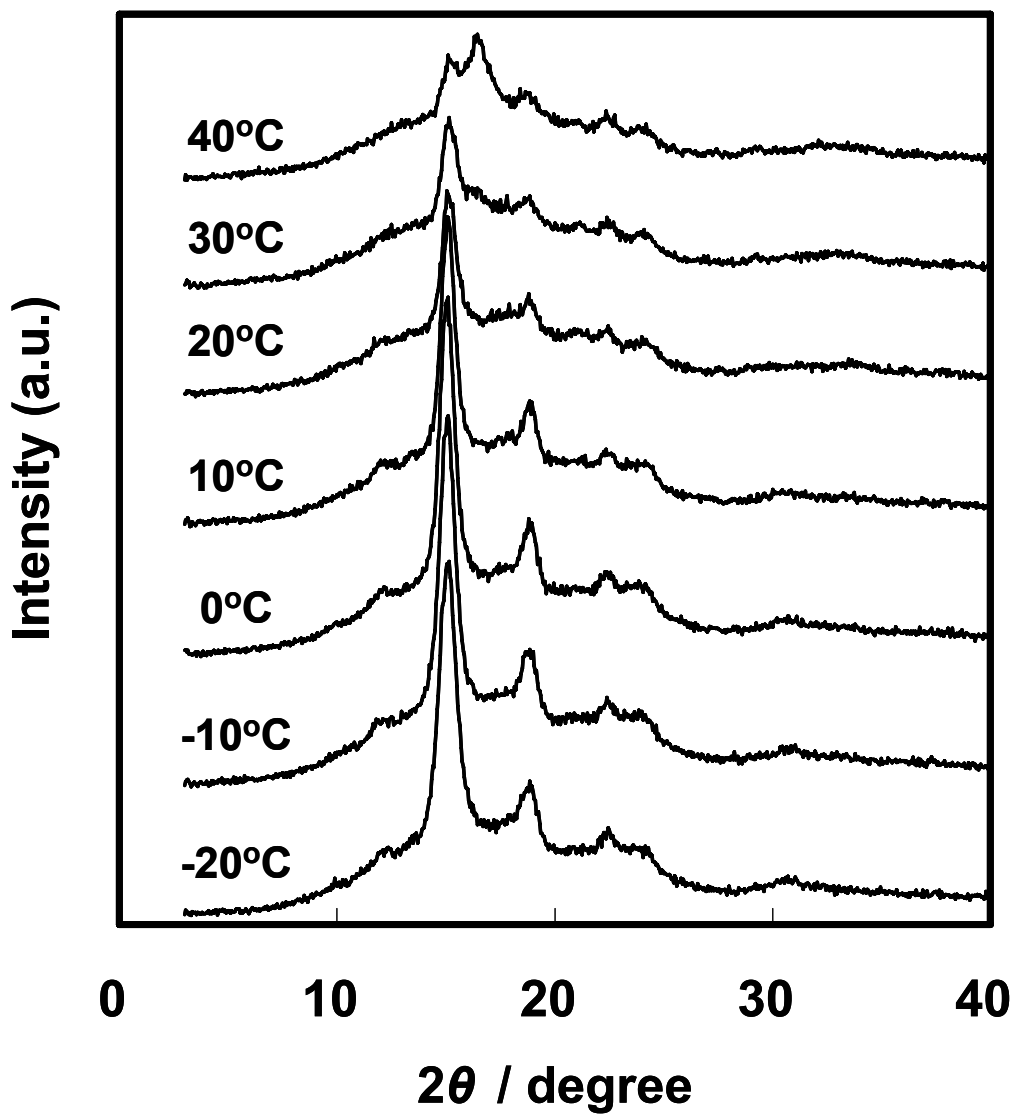


Fig. 2-6(a) WAXD profiles of the film treated with CO₂ at various temperature. The measurement were performed before evaporation of CO₂.

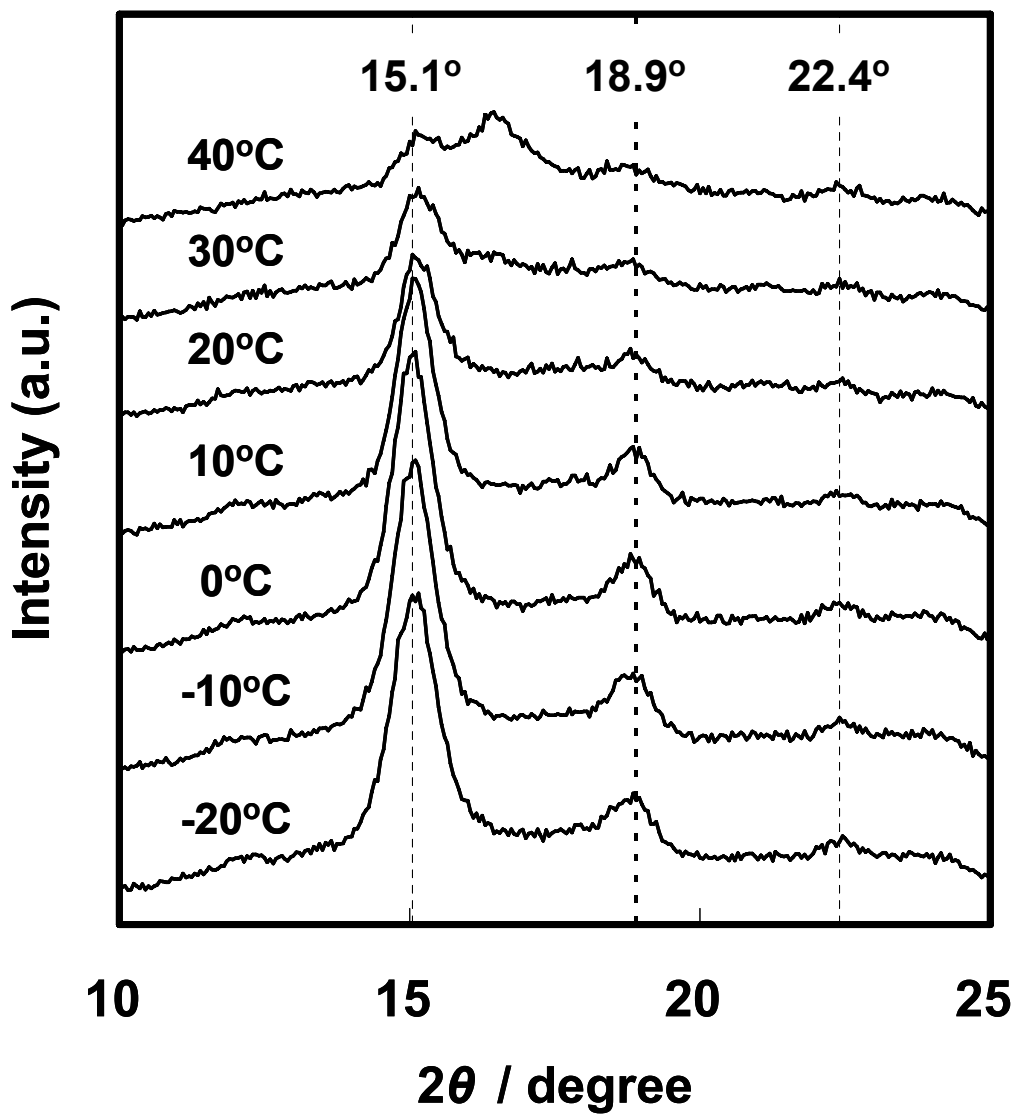


Fig. 2-6(b) WAXD profiles of the film treated with CO₂ at various temperature. The measurement were performed before evaporation of CO₂.

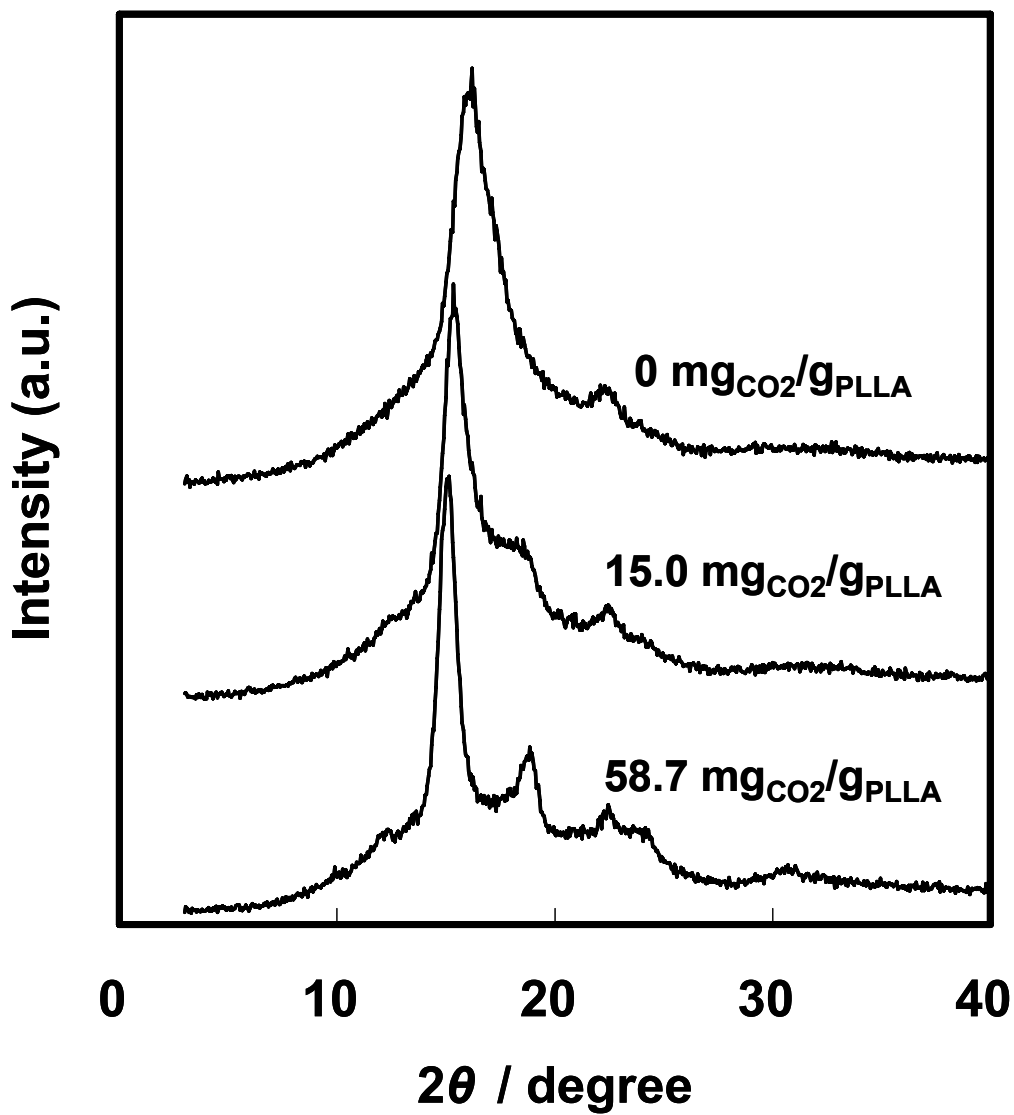


Fig. 2-7(a) WAXD profiles of the film treated with CO₂ at -20°C. The measurement were performed before and after evaporation of CO₂.

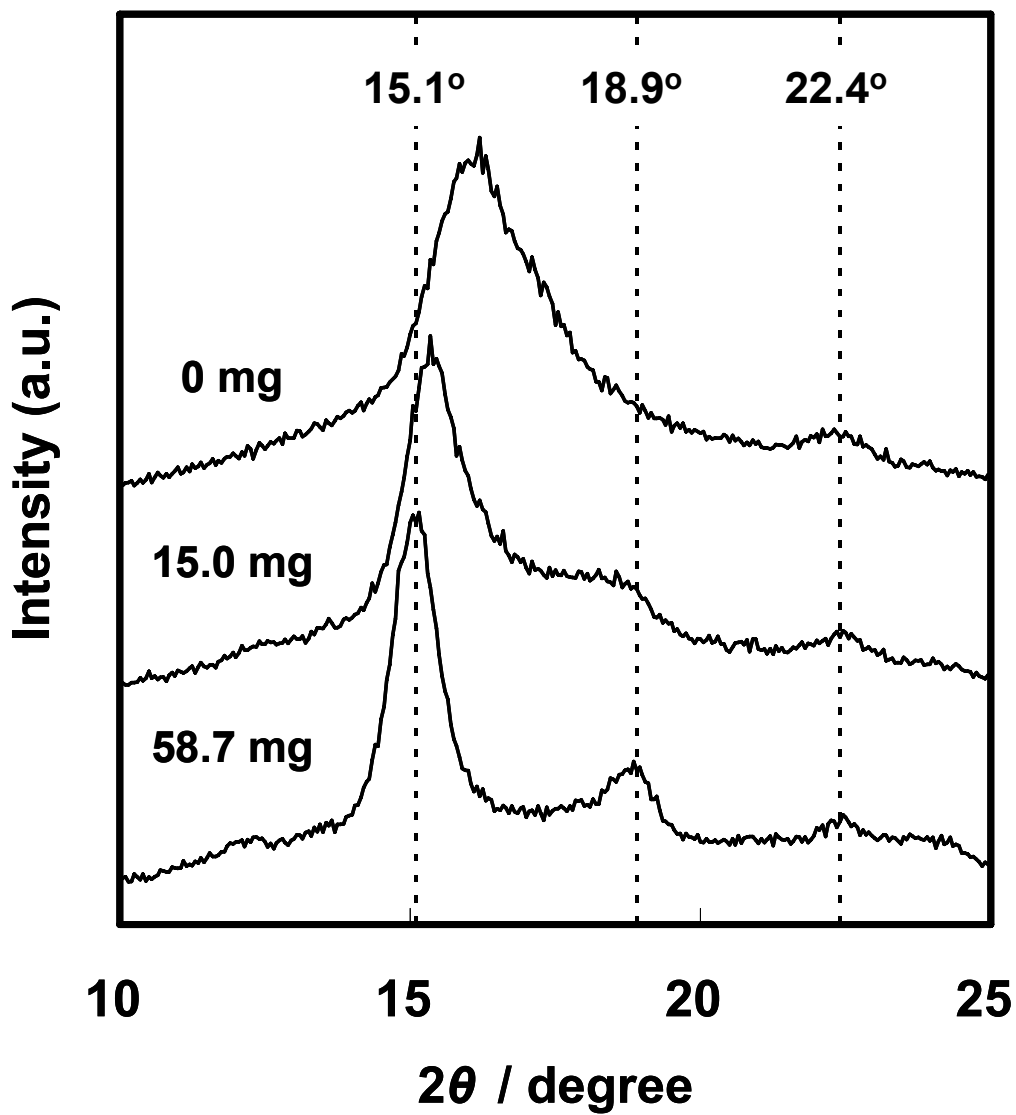


Fig. 2-7(b) WAXD profiles of the film treated with CO₂ at -20°C. The measurement were performed before and after evaporation of CO₂.

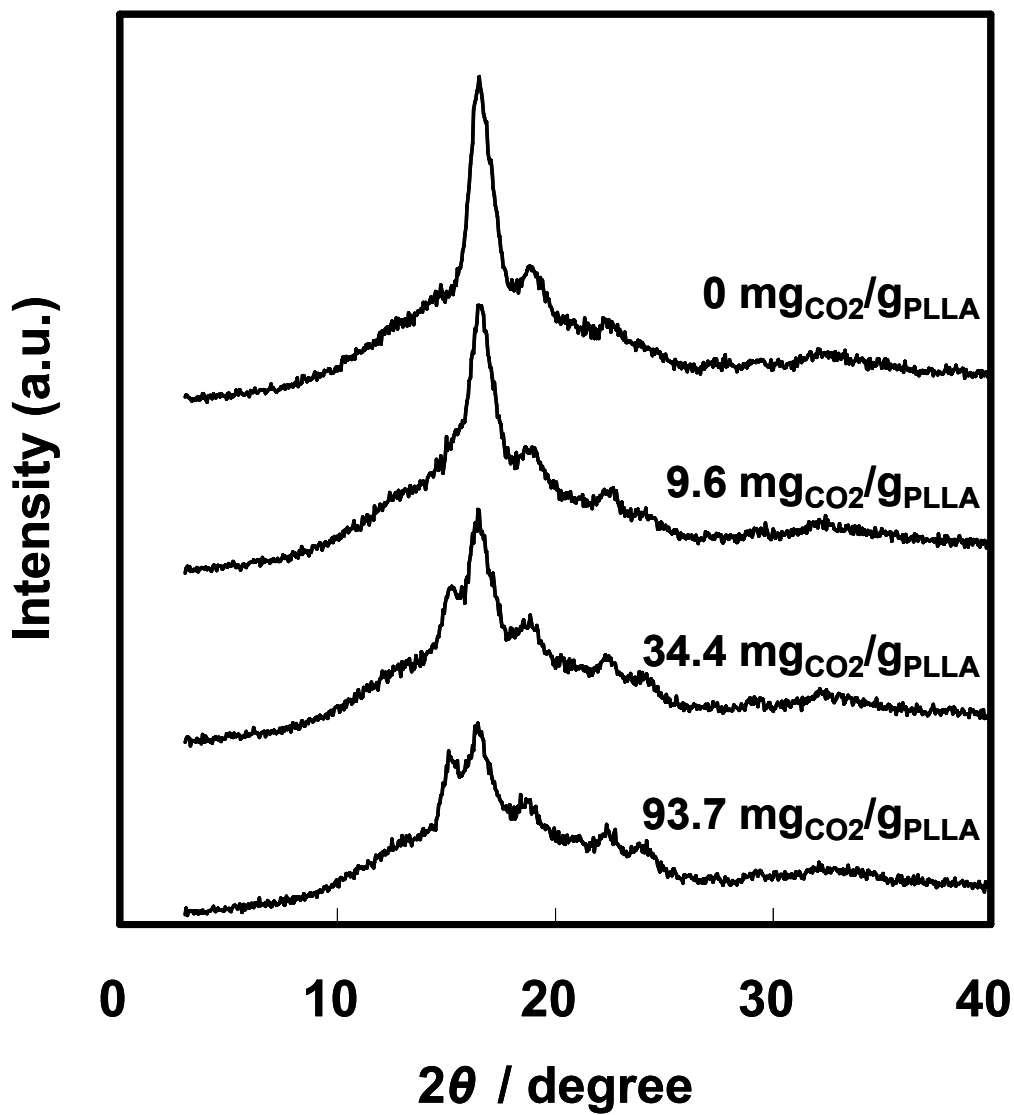


Fig. 2-8 (a) WAXD profiles of the film treated with CO₂ at 40°C. The measurement were performed before and after evaporation of CO₂.

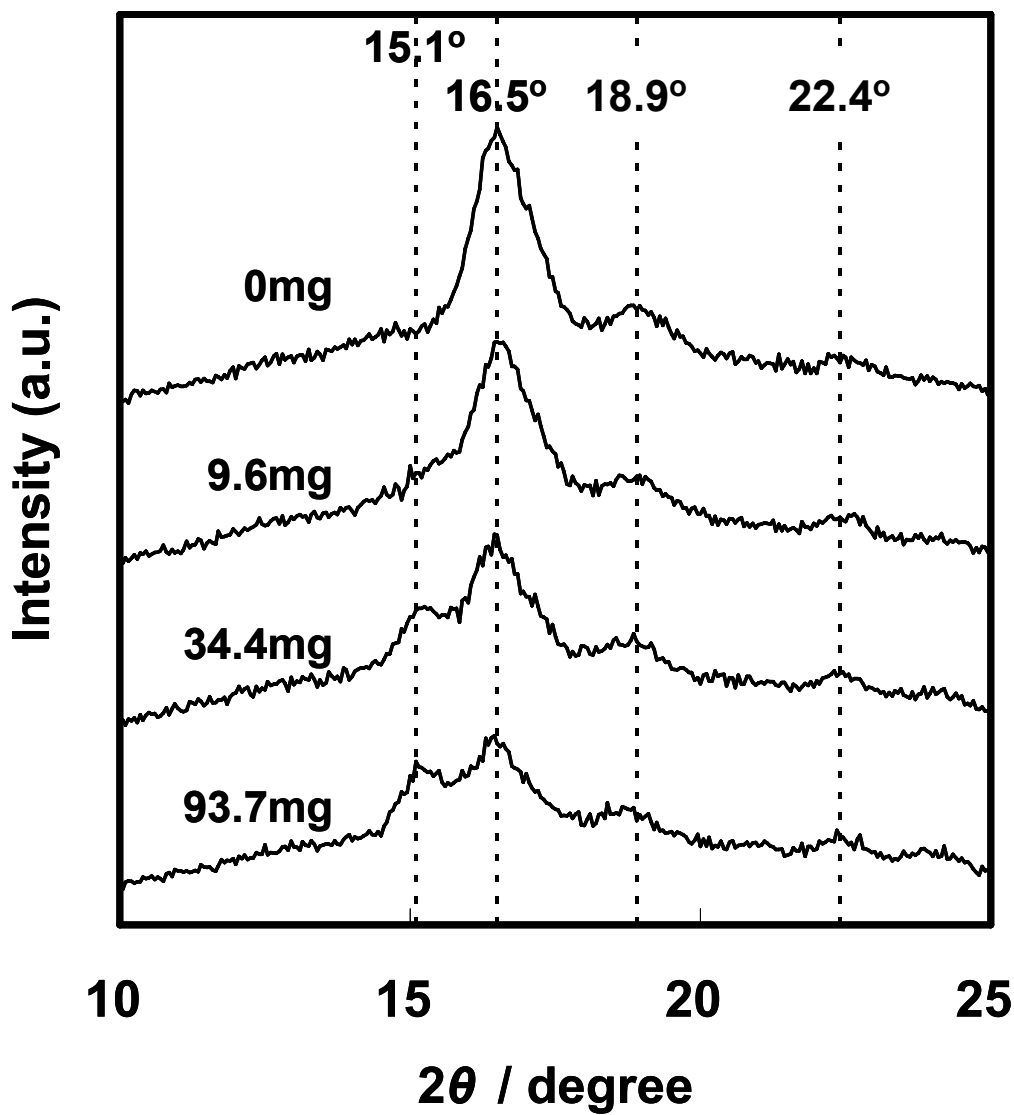


Fig. 2-8 (b) WAXD profiles of the film treated with CO₂ at 40°C. The measurement were performed before and after evaporation of CO₂.

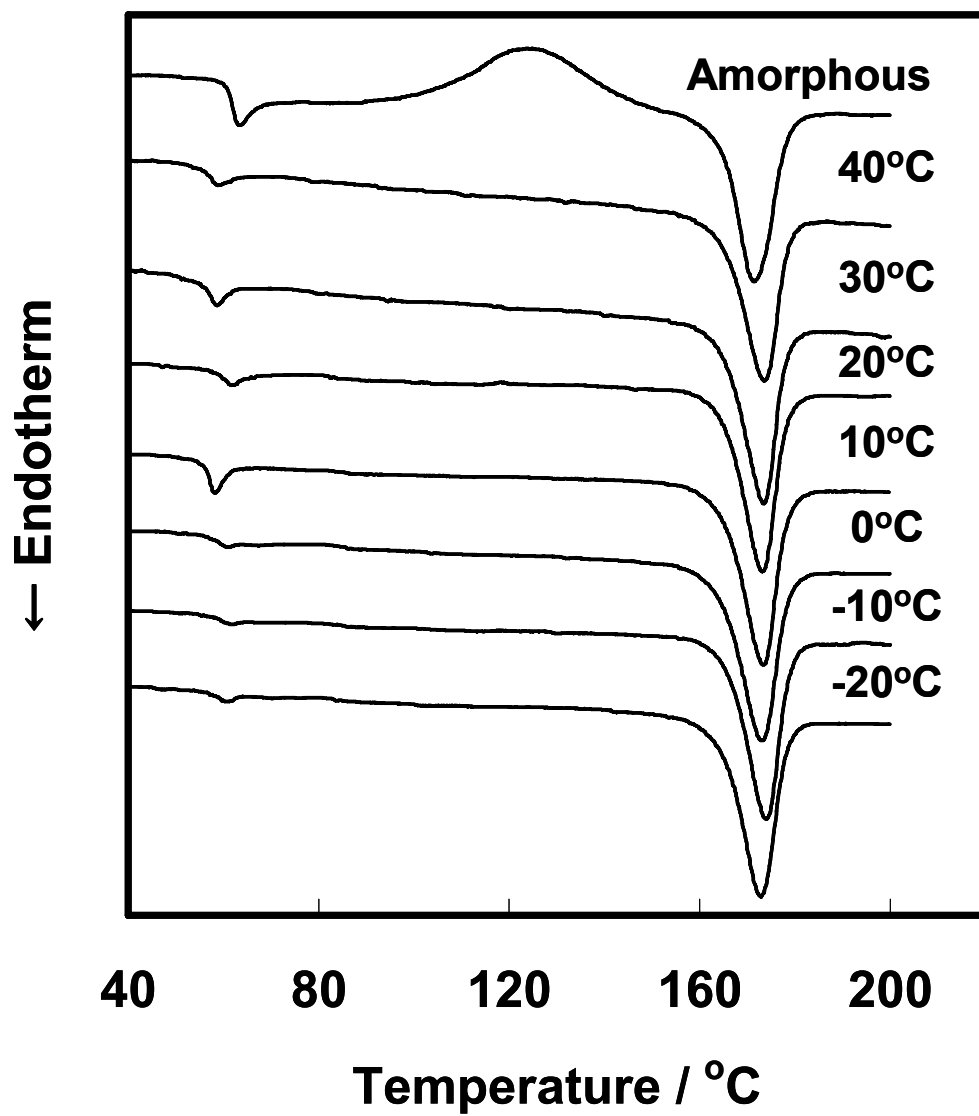


Fig. 2-9 DSC curves of the film treated with CO₂ at various temperature. The measurement were performed after evaporation of CO₂.

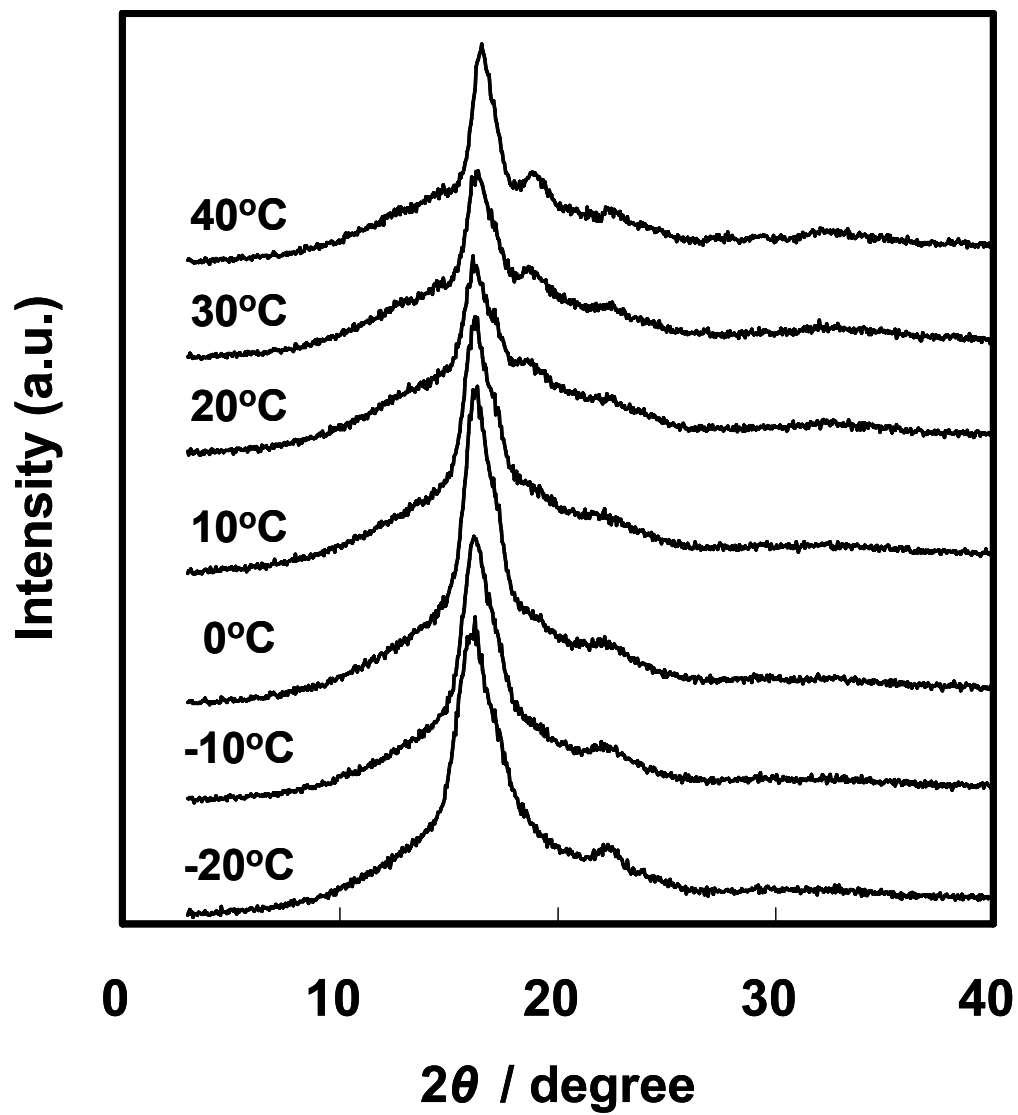


Fig. 2-10(a) WAXD profiles of the film treated with CO₂ at various temperature. The measurement were performed after evaporation of CO₂.

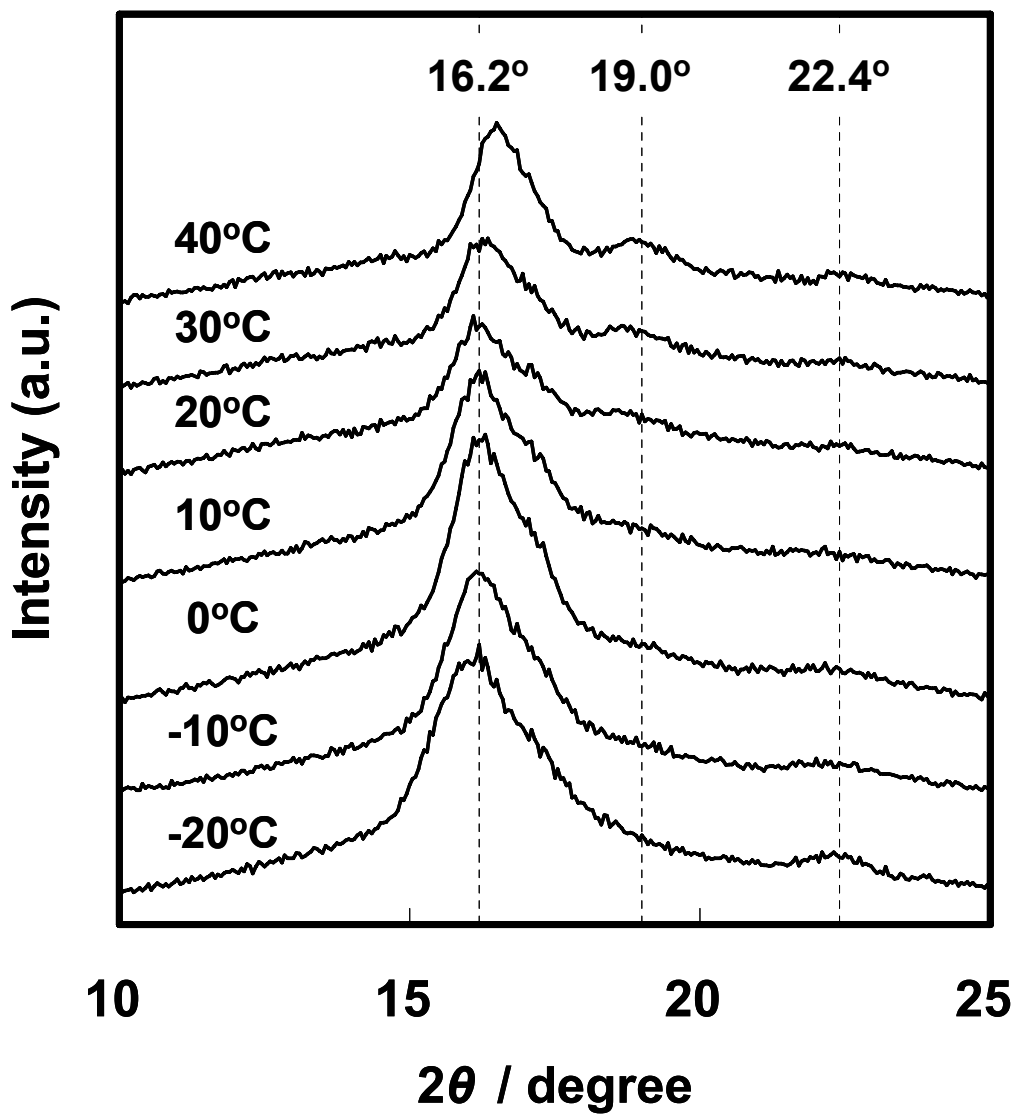


Fig. 2-10(b) WAXD profiles of the film treated with CO₂ at various temperature. The measurement were performed after evaporation of CO₂.

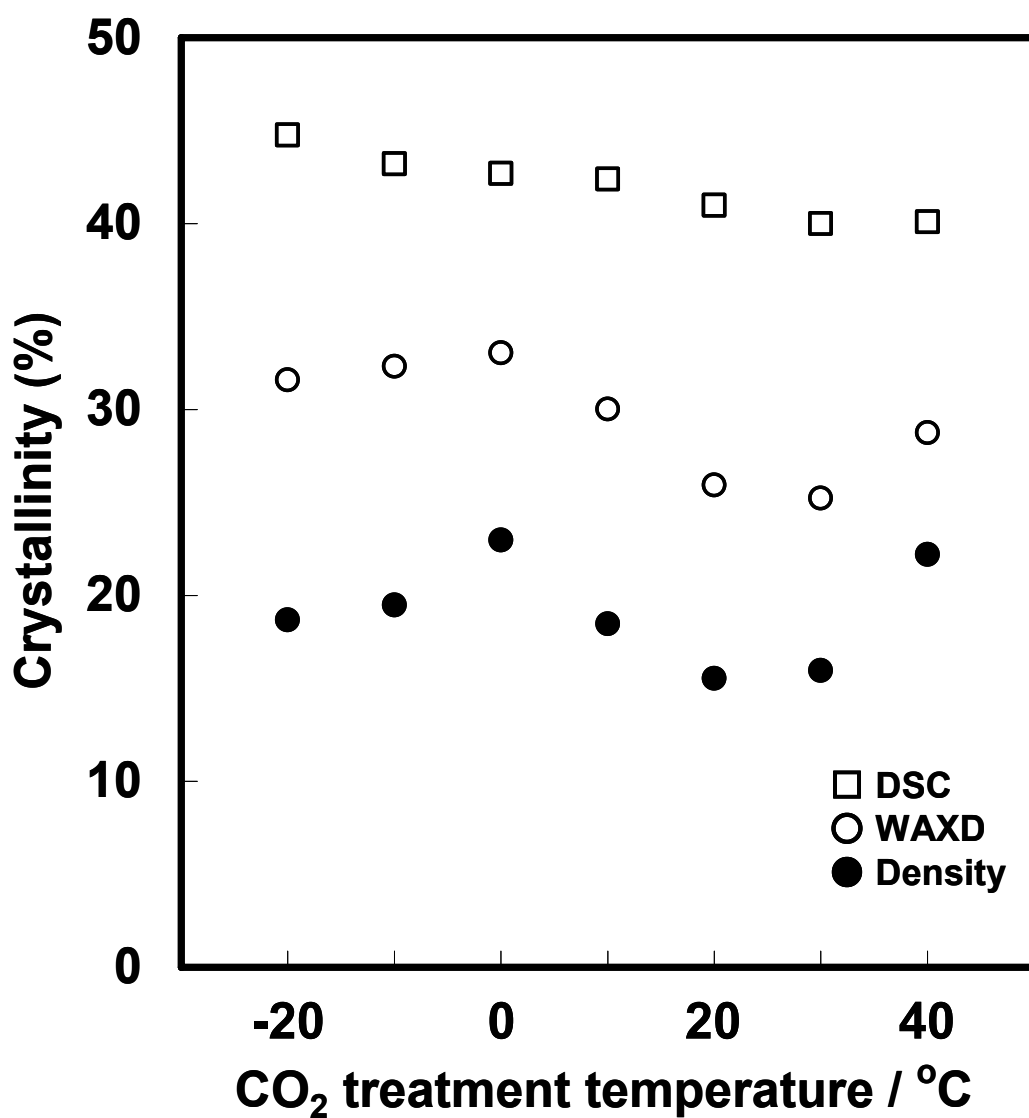


Fig. 2-11 The crystallinity of CO₂-treated films calculated by various measurement.

第 3 章

高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの構造転移

3. 高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの構造転移

3.1. 緒言

シンジオタクチックポリスチレン(sPS)の結晶構造転移についてはTsutsuiらなどによって報告されている[1 - 8]。第2章でも述べたとおり、sPSはトルエンなどの溶媒2分子をを2つのsPSの分子鎖で包括するようにしてコンプレックス結晶である δ 晶を形成する。また、sPSの δ 晶は溶媒を取り除くと、ナノサイズの空孔が形成される。このとき、結晶構造は δ 晶が乱れた中間相を形成することが報告されている。この溶媒を取り除いたsPS結晶の中間相は、結晶のような規則性はないが、規則的なコンフォメーションを形成しており、sPSの T_g 以上の温度で熱処理すると δ 晶の(TTGG)₂と同じらせんコンフォメーションをとる γ 晶へと転移する。これは、溶媒を取り除くことで形成されるナノサイズの空孔が、 T_g 以上で熱処理すると減少し、分子鎖が再配列することに起因している。しかし、熱処理を短時間行った場合には、結晶格子内にナノサイズの空孔が残り、この γ 晶は結晶の乱れが残ってしまうと報告されている。また、さらに高温で長時間熱処理するとsPSの γ 晶は結晶の乱れが減少していくことが報告されている。これは、結晶格子内に残ったナノサイズの空孔が、長時間の熱処理によってさらに減少することに起因していると結論付けている。

第2章において、CO₂処理したPLLAフィルムではCO₂を含んだ結晶構造を形成し、さらに減圧乾燥しCO₂をフィルム内から除去すると α' 晶を形成することを述べた。この α' 晶も、sPSで溶媒を取り除いた場合と同様に、CO₂を取り除いたことによってナノサイズの空孔が形成していることが考えられる。また、sPSの場合には溶媒を除去した後の熱処理によって結晶構造の転移が観測されていることを考えると、PLLAで形成した α' 晶も熱処理した場合には、CO₂の除去により形成したナノサイズの空孔が縮まり、結晶構造が変化する可能性が考えられる。そこで本章では、PLLAのCO₂処理により形成した結晶構造である α' 晶を T_g 以上の温度で熱処理を行い、結晶構造の転移が起こるかという点について、再熱処理や時分割WAXD測定を用いて詳細に検討を行った。

3.2. 実験方法

3.2.1. サンプル作製

3.2.1.1. 非晶フィルムの作製

2.2.1.1.と同様の方法で作製した。

3.2.1.2. CO₂処理フィルムの作製

2.2.1.2.と同様の方法でCO₂処理を行った。本章でのCO₂処理条件は、CO₂処理温度範囲を-20°C~40°Cとし、処理圧力 10 MPa、処理時間を 1 時間とした。CO₂処理後のフィルムは、1 週間、約 5°Cの冷蔵庫に放置し、PLLA - CO₂コンプレックス結晶が形成したフィルムを作製した。また、3 日間、約 5°Cの冷蔵庫下に放置し、CO₂の重量減少が安定させた後に真空乾燥を 1 週間行い、フィルム内からCO₂を完全に取り除き、 α' 晶が形成したCO₂処理フィルムを作製した。

3.2.1.3. 再熱処理フィルムの作製

3.2.1.2.で作製したCO₂処理フィルムを、ホットステージ(Mettler-Toledo International Inc.)を用いて所定温度(40°C~100°C)で 30 分間熱処理し、再熱処理フィルムを作製した。

3.2.1.4. 冷結晶化フィルムの作製

2.2.1.3.と同様の方法で作製した。

3.2.2. 測定方法

3.2.2.1. 示差走査熱量(DSC)測定

DSC 測定は第 2 章での測定と同じ装置、測定条件で行った。結晶化度の算出方法も同様の方法を用いて行った。

3.2.2.2. 広角 X 線回折(WAXD)測定

WAXD 測定は、第2章での測定と同じ装置および測定条件で行った。結晶化度の算出方法や解析に関しても同様の方法を用いて行った。

3.2.2.3. 時分割広角 X 線回折(WAXD)測定

時分割 WAXD 測定は、NANO-Viewer(RIGAKU Corp.)を用いて行った。ホットステージ FP84HT(Mettler-Toledo International Inc.)を用いて温度コントロールを行い、X 線検出器として固体高速2次元検出器 PILATUS 100K/RL を用いた。

時分割WAXD測定は、昇温過程および等温過程で測定を行った。昇温過程では、昇温速度 2°C/minで測定温度範囲を 30°C ~ 100°Cまでとした。また、測定時間間隔を 30 秒とし測定を行った。また、等温測定では、所定の温度($T = 55^{\circ}\text{C}$ 、 60°C)で、測定時間間隔を 10 秒とし測定を行った。測定角度範囲は $2\theta = 3^{\circ} \sim 35^{\circ}$ とした。

3.2.2.4. 密度測定

密度測定は、第2章での測定と同じ装置および測定条件で行った。

また、次式を用いて α'' 晶の結晶密度(d_{crystal})を求めた。

$$d_{\text{crystal}} = \frac{d \times d_{\text{amorphous}} \times \chi_c}{d_{\text{amorphous}} - (1 - \chi_c) \times d} \quad \dots (3.1)$$

ここで、 χ_c は結晶化度であり、 $d_{\text{amorphous}}$ は非晶フィルムの密度($= 1.245 \text{ g/cm}^3$)、 d は実測したCO₂処理フィルムの密度である。

3.3. 結果と考察

3.3.1. 再熱処理によるCO₂処理フィルムの結晶構造への影響

第2章の結果からCO₂を含んだフィルムは、PLLA - CO₂コンプレックス結晶を形成することが示唆された。まず、0°CでCO₂処理を行い、5°Cの冷蔵庫下で1週間放置し、CO₂の重量減少が安定したフィルムに対して60°Cでさまざまな時間、再熱処理したフィルムのDSC曲線とWAXD曲線をFig. 3-1とFig. 3-2 (a)、(b)にそれぞれ示す。CO₂を含んだフィルムではDSC曲線上に T_g が47°Cに観測された。また、重量測定からも28.1 mgCO₂/gPLLAのCO₂をフィルム内に含んでいることがわかった。CO₂を含んだフィルムではWAXD曲線上15.1°などに回折ピークが観測された。再熱処理を行ったフィルムのDSC曲線には、CO₂を含んだフィルムの T_g (=47°C)以上の温度である60°Cで5分間再熱処理を行うと、PLLA非晶フィルムの T_g である60°C付近に T_g が観測された。一方、WAXD曲線において、再熱処理を行うと回折ピーク位置が16.7°、19.1°などに観測された。これらの結果から、CO₂を含んだフィルムを60°Cで再熱処理するとCO₂が除去され、結晶構造が変化することが示唆された。また、0°CでCO₂処理を行い、フィルム内からCO₂を完全に取り除いたフィルムと、そのフィルムを再熱処理したフィルムのWAXD曲線とDSC曲線をFig. 3-3 (a)、(b)とFig. 3-4にそれぞれ示し、またそれぞれの測定から求めた結晶化度をFig. 3-5にまとめた。WAXD曲線から、再熱処理温度によらず回折ピーク位置が16.2°から16.7°へ変化したことがわかる。60°Cや80°Cで再熱処理したフィルムのWAXD曲線から回折ピーク位置を求めると、140°Cで冷結晶化したフィルムで見られた $2\theta = 16.7^\circ$ 、 19.1° 、 22.4° に回折が観測された。また、再熱処理温度が高くなると、ピーク形状がシャープになり、回折ピーク強度が増加した。また、再熱処理温度が高くなると、回折ピーク強度が増加したためWAXD測定から求めた結晶化度(χ_{c_WAXD})が増加した。このWAXD測定の結果から2つの可能性が考えられる。まず、1つ目としては、再熱処理によって結晶成長が起こったこと。この場合には、DSC測定を行うと、結晶成長に伴う融点の上昇や結晶化度の増加が期待される。もう一方としては、CO₂処理によって形成する α'' 晶が、再熱処理を行う事で結晶系の乱れが低減し、回折ピーク強度への寄与が大きくなったため

であると考えられる。そこで、DSC測定の結果についてみると、CO₂処理フィルムと再熱処理フィルムのDSC曲線では融点はほぼ同じ温度に観測され、DSC測定から求めた結晶化度は再熱処理温度によらず、ほぼ同じ値となった。また、CO₂処理フィルムでは、減圧乾燥してCO₂を除去したことにより、CO₂が存在していた部分にナノサイズの空孔が形成していることが考えられる。以上のことから、CO₂処理フィルムを再熱処理すると回折強度の増加やピーク幅がシャープになるのは、結晶の乱れの低減が主要因であると考えられ、CO₂処理フィルムが結晶成長を起こすことは主要因ではないといえる。また、再熱処理により回折ピーク位置が変化していることを考慮すると、CO₂処理フィルムの減圧乾燥過程で形成したナノサイズの空孔が再熱処理によって減少し、分子鎖が再配列することに起因して α' 晶が α 晶へ転移するといえる。

ここで、さまざまな温度でCO₂処理を行ったフィルムを 60°Cで再熱処理したフィルムのDSC曲線とWAXD曲線をFig. 3-6 (a)、(b)とFig. 3-7 に、80°Cで再熱処理したフィルムのDSC曲線とWAXD曲線をFig. 3-8 (a)、(b)とFig. 3-9 にそれぞれに示し、密度および結晶化度をTable 3-1 およびTable 3-2 にまとめた。CO₂処理温度によらず、再熱処理を行う事で 16.7°、19.1°、22.4°に回折が観測された。つまり、再熱処理を行うと、 α' 晶が α 晶へ転移したといえる。一方、DSC測定中に発熱ピークは見られず、融解挙動のみが得られた。また、再熱処理フィルムの融点はCO₂処理フィルムと比較しても、ほぼ同じ温度に観測された。CO₂処理フィルムでは、DSC測定の昇温中に、結晶構造が α' 晶から α 晶へ転移するためと考えられる。

再熱処理フィルムの密度と結晶化度についてみると、DSC測定から求めた結晶化度は再熱処理を行ってもほとんど変化しなかった。これは、昇温測定中に再熱処理と同様の熱履歴がかかるためである。それに対してWAXD測定から求めた結晶化度は、CO₂処理フィルムと比較すると 60°Cで再熱処理を行ったフィルムではわずかに増加したのに対して、80°Cで再熱処理を行ったフィルムではDSC測定から求めた結晶化度の値に近くなった(Fig. 3-10)。80°Cで再熱処理を行った場合には、 α' 晶が α 晶へ転移することに加えて、結晶の乱れの低減が起こり、散乱に寄与する結晶量が増加したためであると考えられる。また、密度に関し

では、60°Cで再熱処理を行ったフィルムではCO₂処理フィルム(Table 2-2)と比較してあまり変化しなかった。一方、80°Cで再熱処理したフィルムの密度はCO₂処理フィルムと比較してわずかに増加した。これらの結果から、再熱処理を行うと結晶の乱れの低減に伴ってフィルムの密度が増加することが示唆される。

これまでの結果から、CO₂処理フィルムは再熱処理により結晶化がほとんど起こらないと考えられる。再熱処理を80°Cで行ったフィルムと比較してWAXD測定から求めた結晶化度が低いのは、CO₂処理により形成する α'' 晶がCO₂を取り除く過程でナノサイズの空孔を形成し、大きな乱れを含んでいるためである。すなわち、CO₂処理フィルムは本来、80°Cで再熱処理を行い、結晶構造を転移させ、結晶系の乱れを低減させたフィルムのWAXD測定から求めた結晶化度と同程度の結晶量を有していると考えられる。そこで、CO₂処理を-20°C ~ 30°Cで行ったフィルムに、80°Cで再熱処理したフィルムのWAXD測定から求めた結晶化度と、第2章に示したCO₂処理フィルムの密度を用いて α'' 晶の密度を3.1式から計算することを試みた。その結果、 α'' 晶の密度は1.264 g/cm³(± 0.003)となった。これは、単位格子の体積に換算すると α 晶の102%程度の値となる。また、再熱処理フィルムと冷結晶化フィルムのWAXD曲線を比較すると、 α 晶の(110)/(200)面に帰属される16.7°の回折ピークと、(203)面に帰属される19.1°の回折ピークの強度比は、再熱処理フィルムの方が冷結晶化フィルムよりも大きいことがわかる(Fig. 3-11)。また、再熱処理フィルムでは冷結晶化フィルムと比較すると回折ピーク数が非常に少ない。再熱処理フィルムで回折が観測されるのは、(110)/(200)面に帰属される16.7°、(203)面に帰属される19.1°と(211)面に帰属される22.4°であり、その中でもc軸と平行な面の回折である16.7°の回折が非常に強く観測された。以上のことから考えると、再熱処理フィルムはc軸と平行な面の規則性が高いと考えられる。

3.3.2. 時分割WAXD測定を用いたCO₂処理フィルムの構造転移挙動の観察

α'' 晶が α 晶への転移する挙動について詳細に検討を行うために、0°CでCO₂処理を行ったフィルムを昇温過程と等温過程で時分割WAXD測定した。

3.3.2.1. 昇温過程

昇温過程(2°C/min)でのWAXD曲線およびDSC曲線をFig. 3-12 と Fig. 3-13 にそれぞれ示す。WAXD曲線において、30°CではCO₂処理フィルムの α'' 晶由来のブロードな回折ピークが観測された。測定温度がPLLAの T_g (= 57°C)以上となると、ピーク位置が、16.3°から 16.7°へと変化したことに加えて、ピーク形状がシャープになった。また、DSC測定の結果からは、これまでの測定(10°C/min)で得られた結果と同じように、昇温中の発熱は見られなかった。つまり、昇温中にCO₂処理フィルムが結晶化をほとんど起こさないことがわかった。ここで、時分割WAXD測定中の各温度における回折ピーク位置と強度をFig. 3-14 にまとめた。この結果から、30°CからPLLAの T_g 付近までは回折ピーク位置が 16.3°から変化せず、また、回折ピーク強度も大きな変化はなかった。PLLAの T_g 以上の 60°C付近から回折ピーク位置が高角度側に大きく変化した。つまり、この温度域で α'' 晶から α 晶へと転移していることがいえる。 α'' 晶から α 晶へと転移した後には、昇温による結晶格子の熱膨張に伴う回折ピーク位置の変化に加えて、回折ピーク強度が増加した。また、60°C付近では見られなかった α 晶の(203)面に帰属できる 19.1°の回折が 70°C以上の温度で観測された。これは、昇温することで結晶構造が α'' 晶から α 晶へと転移した後も、結晶の乱れが減少するためであると考えられる。この結晶の乱れが、CO₂の除去により形成されるナノサイズの空孔によると考えると、昇温過程において、ナノサイズの空孔が減少していくと同時に、結晶格子内での分子鎖の再配列が起こっていると考えられる。

3.3.2.2. 等温過程

昇温測定からPLLAの T_g よりわずかに高い 60°C付近で結晶構造が α' 晶から α 晶へと転移することが示された。そこで、PLLAの T_g 以上の 60°Cと、 T_g 以下の 55°Cにおいて等温過程で時分割WAXD測定を行い、転移挙動について検討を行った。

60°Cと 55°Cで時分割WAXD測定を行ったときのWAXD曲線をFig. 3-14 とFig. 3-15 にそれぞれ示し、回折ピーク位置の変化をFig. 3-16 にまとめた。55°Cで等温測定を行った場合には、熱処理時間に伴って回折ピーク位置が 16.7°へとシフトしていき、今回の測定時間の 2000 秒以内に転移が完了することを確認できなかった。一方、60°Cで等温測定した場合には、500 秒程度で回折ピーク位置が 16.3°から 16.7°へと転移した。また、回折ピーク位置は転移が起こるまでは増加するが、その後一定となった。昇温測定の結果から、 T_g 以上の温度で熱処理をすると、 α' 晶から α 晶へと結晶構造が転移し、昇温により、ナノサイズの間隙が減少していくと同時に結晶格子内での分子鎖の再配列が起こっていると考えられる。これらのことから、 T_g 以下の 55°Cで等温測定した場合には、結晶構造の転移に伴う結晶格子内での分子鎖の再配列が起こりにくかったために、測定時間内に転移が終了しなかったと考えられる。一方、PLLAの T_g よりわずかに高い 60°Cで再熱処理を行った場合には、分子鎖の運動性が高くなっているため、結晶構造転移に伴う分子鎖の再配列が 55°Cでの等温測定と比較すると起こりやすかったといえる。以上の結果から、PLLAの α' 晶から α 晶へと転移には主鎖の運動性が大きくかかわっていることが考えられる。

3.4. 結言

本章では、CO₂処理したPLLAフィルムの構造転移について検討を行った。

PLLA - CO₂コンプレックス結晶が形成するCO₂を含んだPLLAフィルムやCO₂処理フィルムで形成する α'' 晶は、 T_g 近傍の温度で熱処理すると α 晶へ転移することがわかった。また、PLLA - CO₂コンプレックス結晶では再熱処理を行うと α 晶へ転移するが、これは、CO₂がフィルム内から除去されると同時に、分子鎖の再配列が起こったためであると考えられる。CO₂を除去した、CO₂処理フィルムの場合には、減圧乾燥により形成されたナノサイズの空洞が、再熱処理によって減少し、 α'' 晶から α 晶へ転移すると考えられる。また、この構造転移には結晶格子内での分子鎖の再配列が伴うため、分子鎖の分子運動性と関係があると考えられる。

再熱処理を 80°Cで行ったフィルムと比較してCO₂処理フィルムのWAXD測定から求めた結晶化度が低いのは、CO₂処理により形成する α'' 晶がCO₂を取り除く過程でナノサイズの空洞を形成し、大きな乱れを含んでいるためである。すなわち、CO₂処理フィルムは本来、80°Cで再熱処理を行い、結晶構造を転移させ、結晶系の乱れを低減させたフィルムのWAXD測定から求めた結晶化度と同程度の結晶量を有していると考えられる。そこで、80°Cで再熱処理したフィルムのWAXD測定から求めた結晶化度とCO₂処理フィルムの密度を用いて α'' 晶の密度を計算すると、1.264 g/cm³(± 0.003)となった。これは、単位格子の体積に換算すると α 晶の102%程度の値となる。また、 α 晶の(110)/(200)面に帰属される 16.7°の回折ピークと、(203)面に帰属される 19.1°の回折ピークの強度比は、再熱処理フィルムの方が冷結晶化フィルムよりも大きいことがわかった。また、再熱処理フィルムのWAXD曲線では冷結晶化フィルムと比較すると回折ピーク数が非常に少ない。再熱処理フィルムで回折が強く観測されるのは、(110)/(200)面に帰属される 16.7°、(203)面に帰属される 19.1°と(211)面に帰属される 22.4°であり、その中でもc軸と平行な面の回折である 16.7°の回折が非常に強く観測された。以上のことから考えると、再熱処理フィルムはc軸と平行な面の規則性が高いと考えられる。

参考文献

1. K. Tsutsui, Y. Tsujita, H. Yoshimizu, and T. Kinoshita, *Polymer*, **39**, 5177 - 5182 (1998)
2. K. Tsutsui, T. Katsumata, Y. Yamamoto, H. Fukatsu, H. Yoshimizu, T. Kinoshita, and Y. Tsujita, *Polymer*, **40**, 3815 - 3819 (1999)
3. D. A. Rani, Y. Yamamoto, A. Saito, M. Sivakumar, Y. Tsujita, H. Yoshimizu, and T. Kinoshita, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **40**, 530 - 536 (2002)
4. D. A. Rani, Y. Yamamoto, S. Mohri, M. Sivakumar, Y. Tsujita, and H. Yoshimizu, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **41**, 269 - 273 (2003)
5. A. Saitoh, D. Amutharani, Y. Yamamoto, Y. Tsujita, H. Yoshimizu, and S. Okamoto, *Polym. J.*, **35**, 868 - 871 (2003)
6. S. Mohri, D. A. Rani, Y. Yamamoto, Y. Tsujita, and H. Yoshimizu, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **42**, 238 - 245 (2004)
7. K. P. O. Mahesh, M. Sivakumar, Y. Yamamoto, Y. Tsujita, H. Yoshimizu, and S. Okamoto, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **42**, 3439 - 3446 (2004)
8. M. Sivakumar, K. P. O. Mahesh, Y. Yamamoto, H. Yoshimizu, and Y. Tsujita, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **43**, 1873 - 1880 (2005)

Table 3-1 Density and crystallinity of the films re-annealed at 60°C for 30min
following the CO₂ treatment at various temperature

CO ₂ treatment temperature / °C	Density / g cm ⁻³	χ_{c_DSC} (%)	χ_{c_WAXD} (%)
-20	1.2485	46.2	37.5
0	1.2486	42.7	34.2
20	1.2527	41.5	28.1
40	1.2542	40.7	28.6

Table 3-2 Density and crystallinity of the films re-annealed at 80°C for 30min
following the CO₂ treatment at various temperature

CO ₂ treatment temperature / °C	Density / g cm ⁻³	χ_{c_DSC} (%)	χ_{c_WAXD} (%)
-20	1.2555	46.2	49.3
-10	1.2519	42.5	37.7
0	1.2539	43.7	44.5
10	1.2533	45.0	36.4
20	1.2543	41.4	35.3
30	1.2545	43.8	32.7
40	1.2565	41.2	35.3

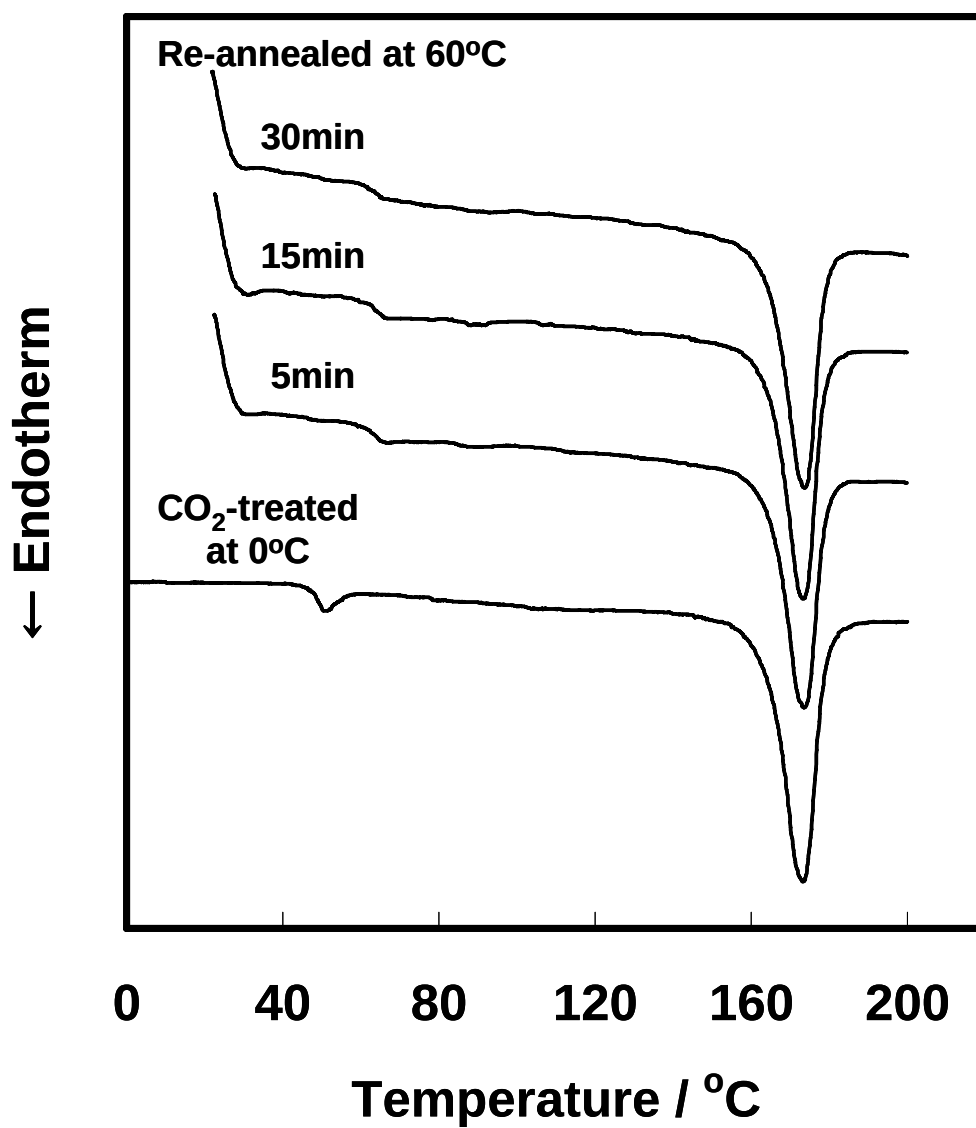


Fig. 3-1 DSC curves of CO₂-treated film and re-annealed films. The CO₂-treated film contains CO₂ gas.

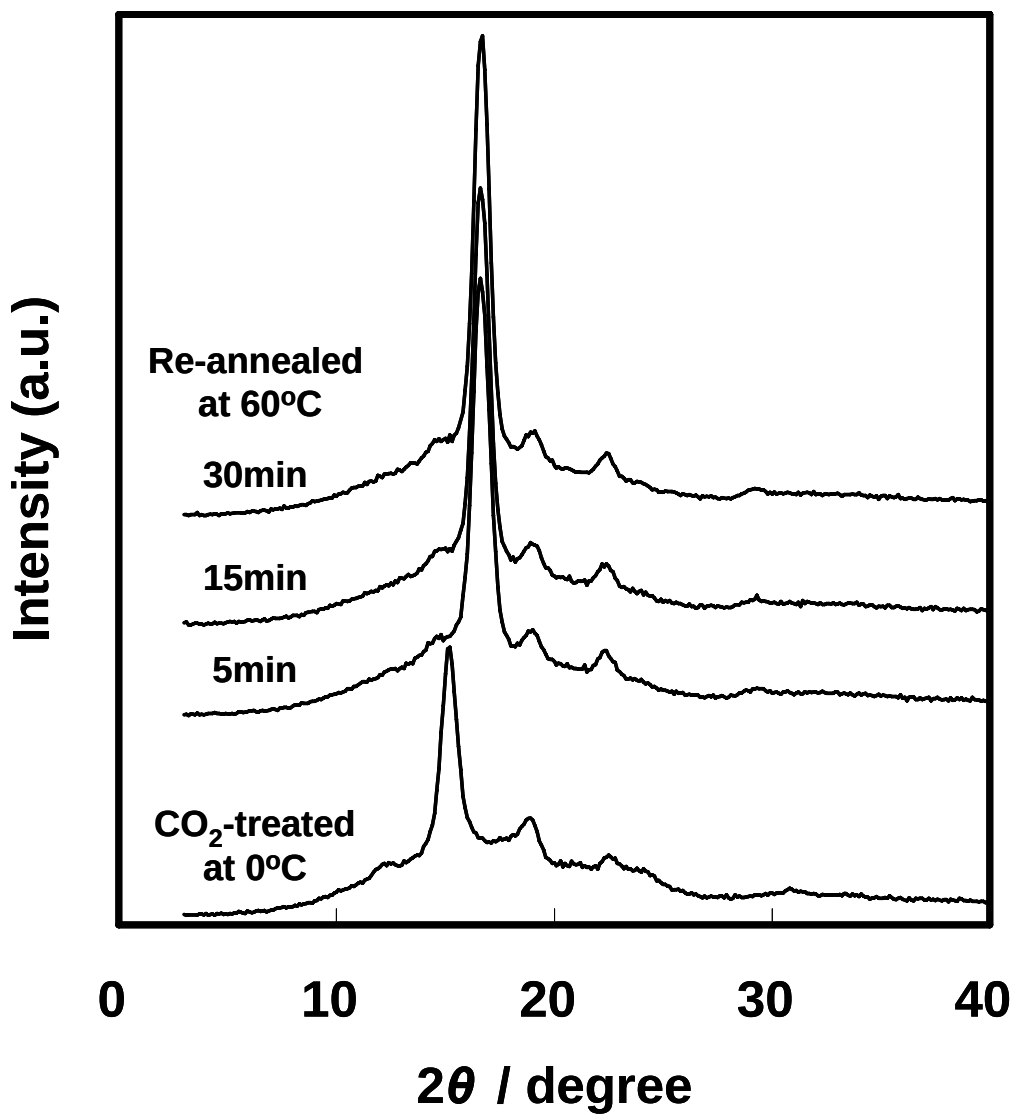


Fig. 3-2(a) WAXD profiles of CO₂-treated film and re-annealed films. The CO₂-treated film contains CO₂ gas.

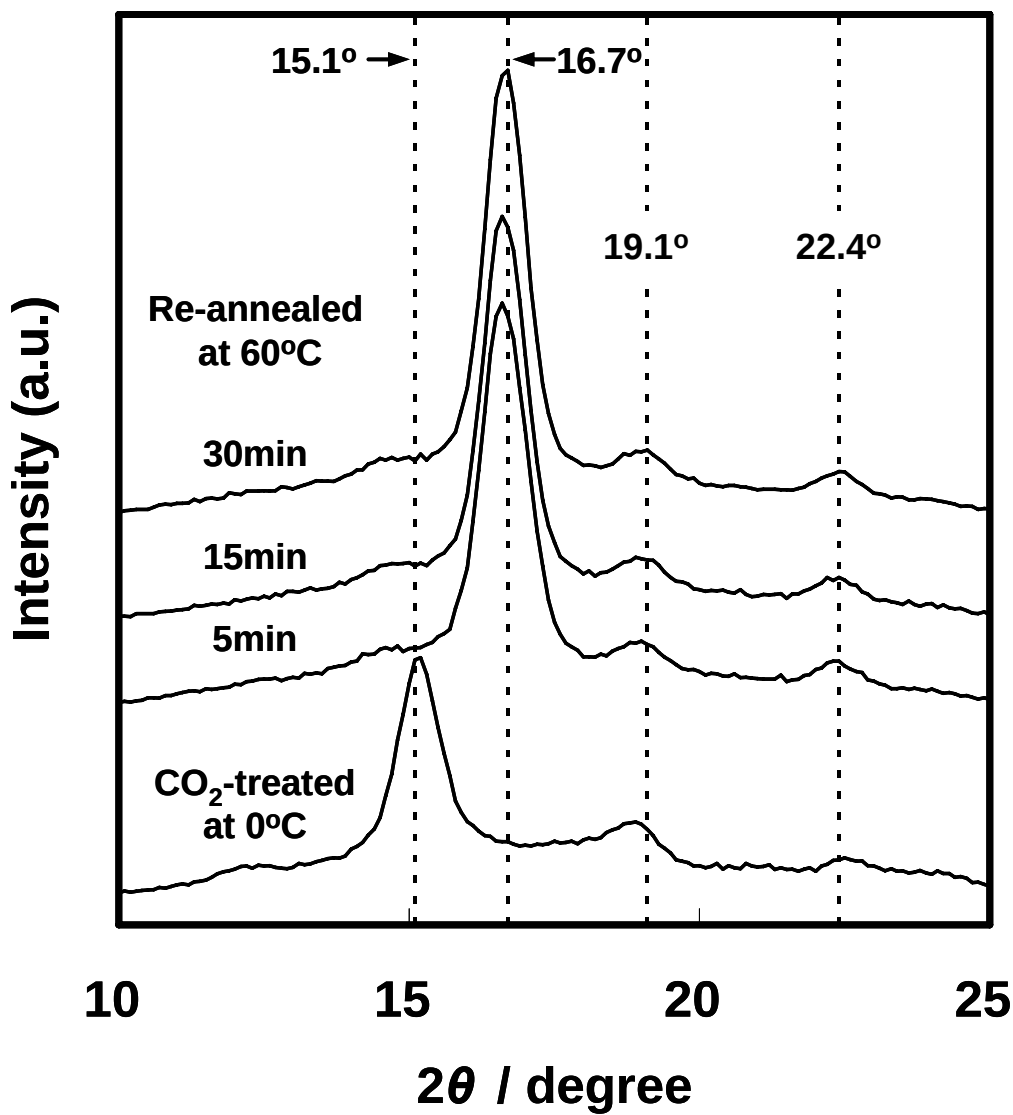


Fig. 3-2(b) WAXD profiles of CO₂-treated film and re-annealed films. The CO₂-treated film contains CO₂ gas.

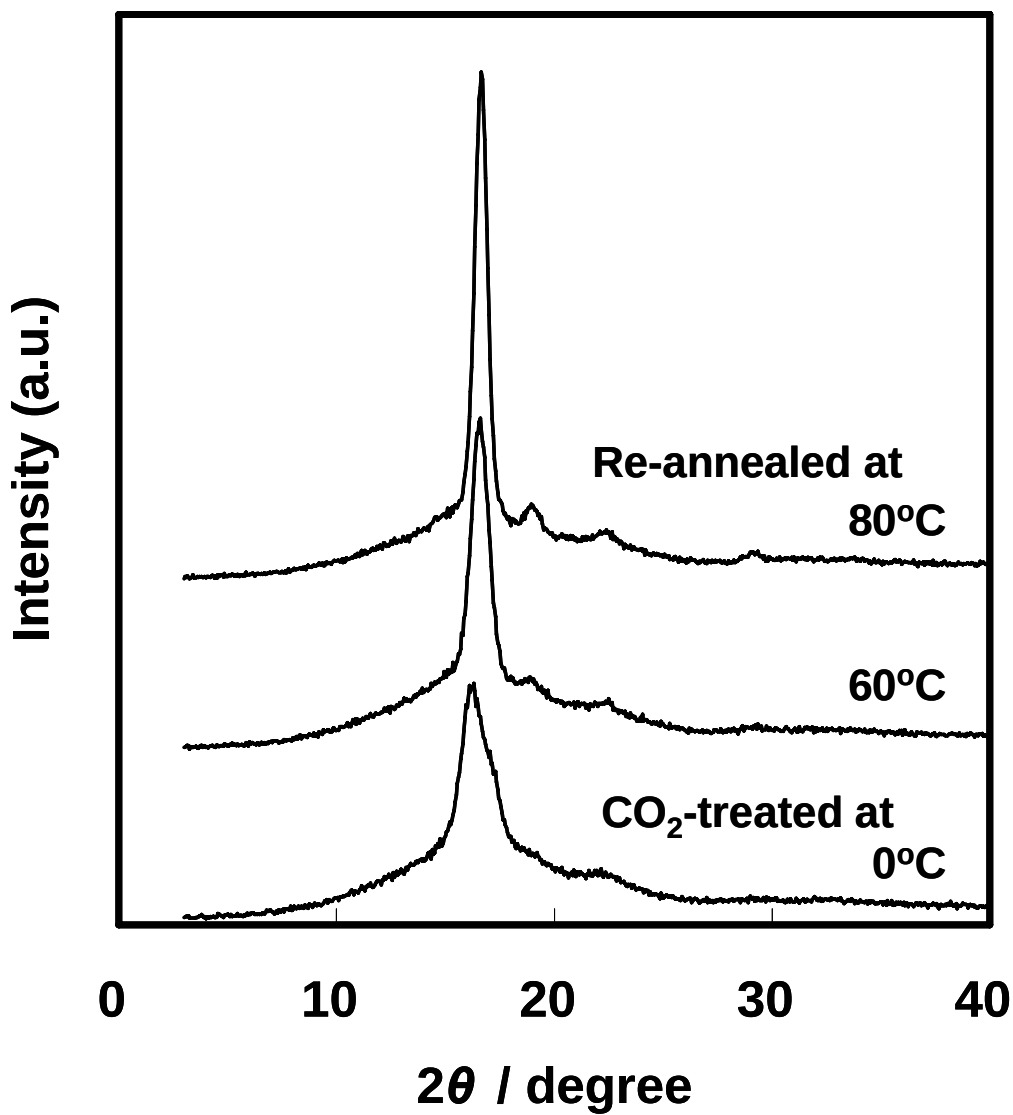


Fig. 3-3 (a) WAXD profiles of various PLLA films; treated with CO₂ at 0°C, re-annealed at 60°C and 80°C following the CO₂ treatment at 0°C.

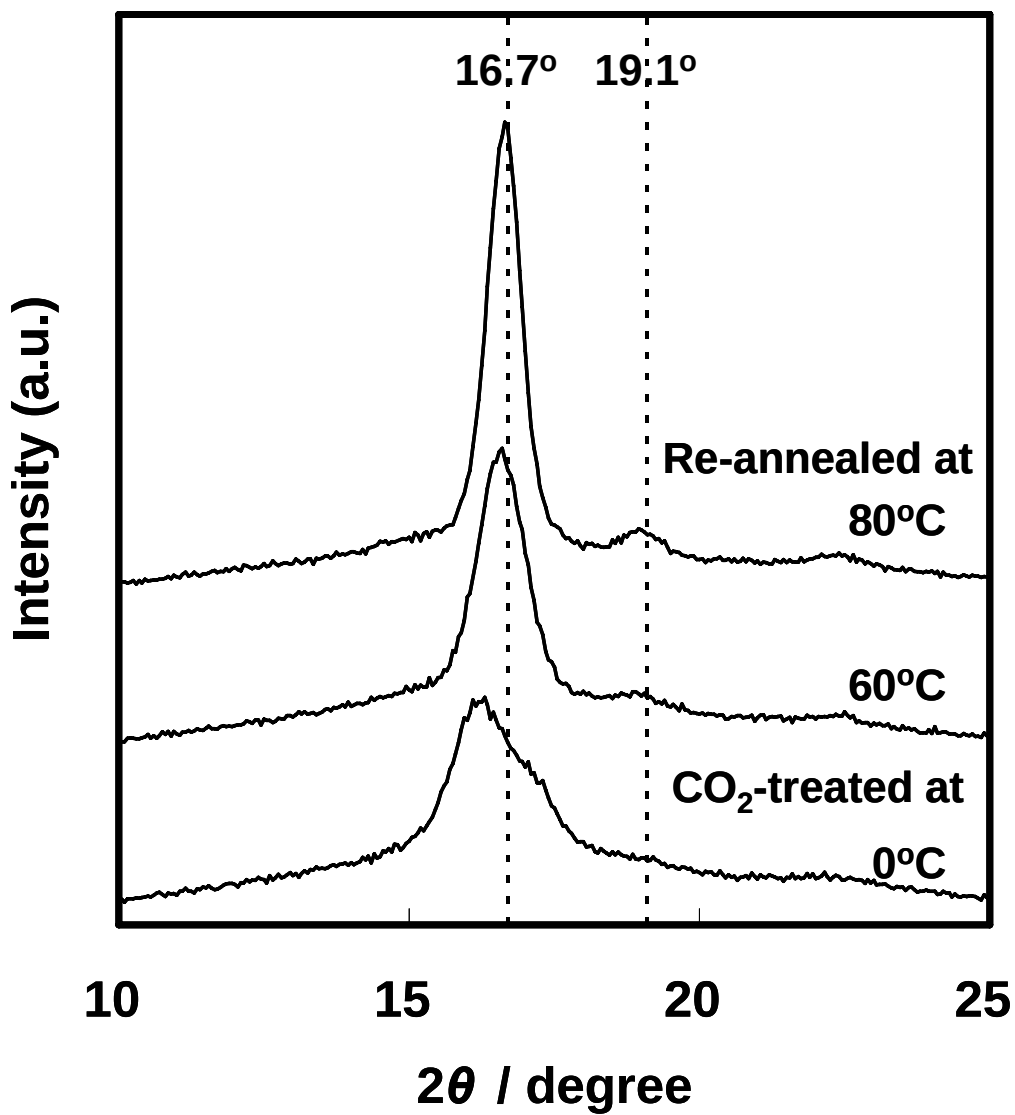


Fig. 3-3 (b) WAXD profiles of various PLLA films; treated with CO₂ at 0°C, re-annealed at 60°C and 80°C following the CO₂ treatment at 0°C.

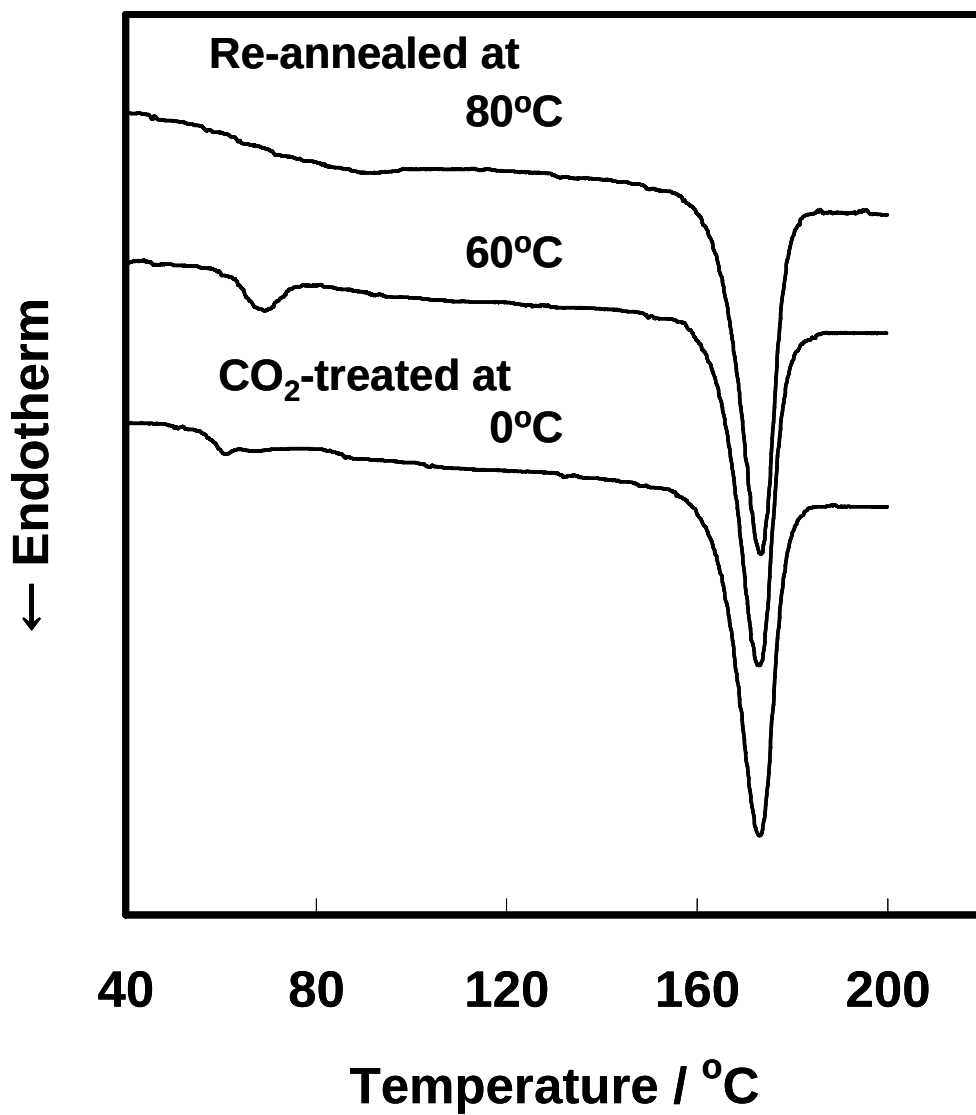


Fig. 3-4 DSC curves of various PLLA films; treated with CO₂ at 0°C, re-annealed at 60°C and 80°C following the CO₂ treatment at 0°C.

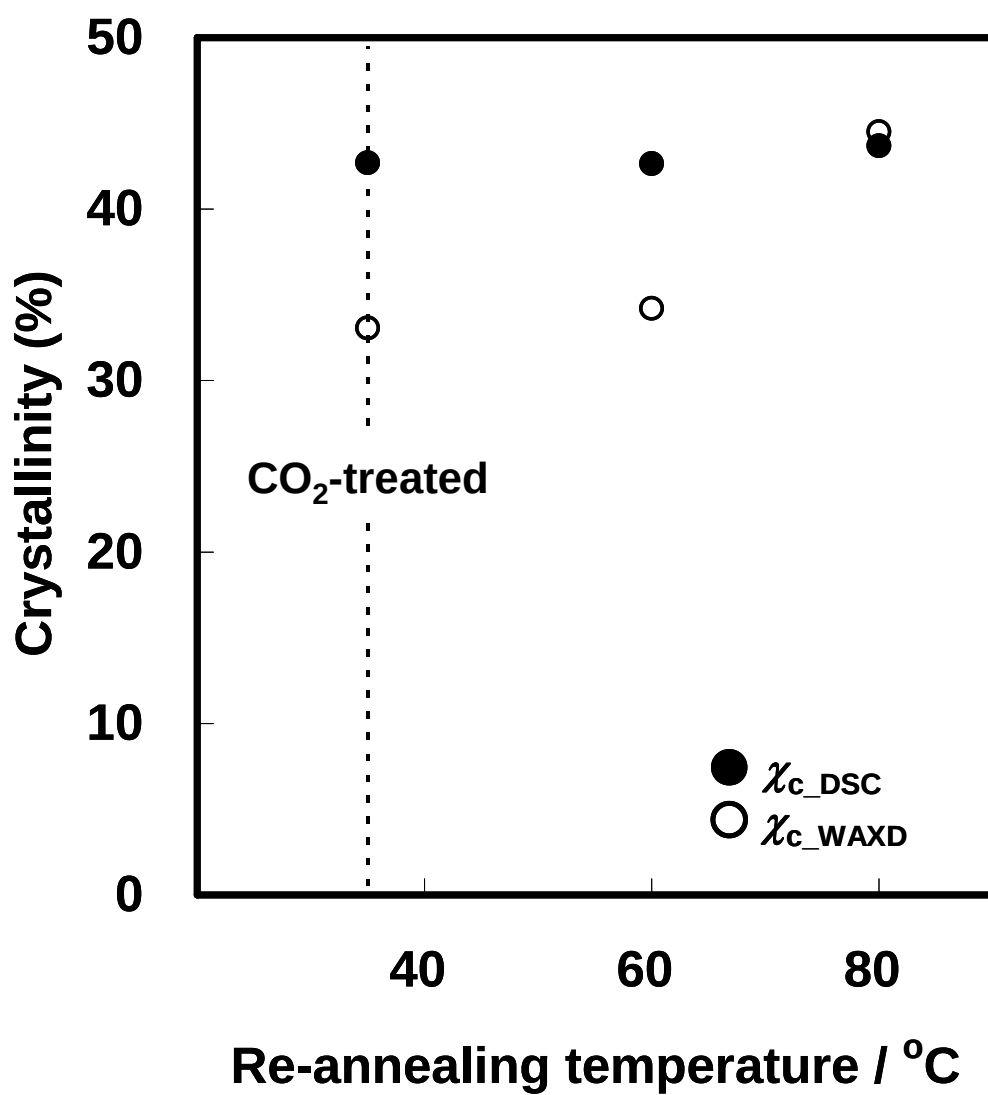


Fig. 3-5 The degree of crystallinity as a function of re-annealing temperature.

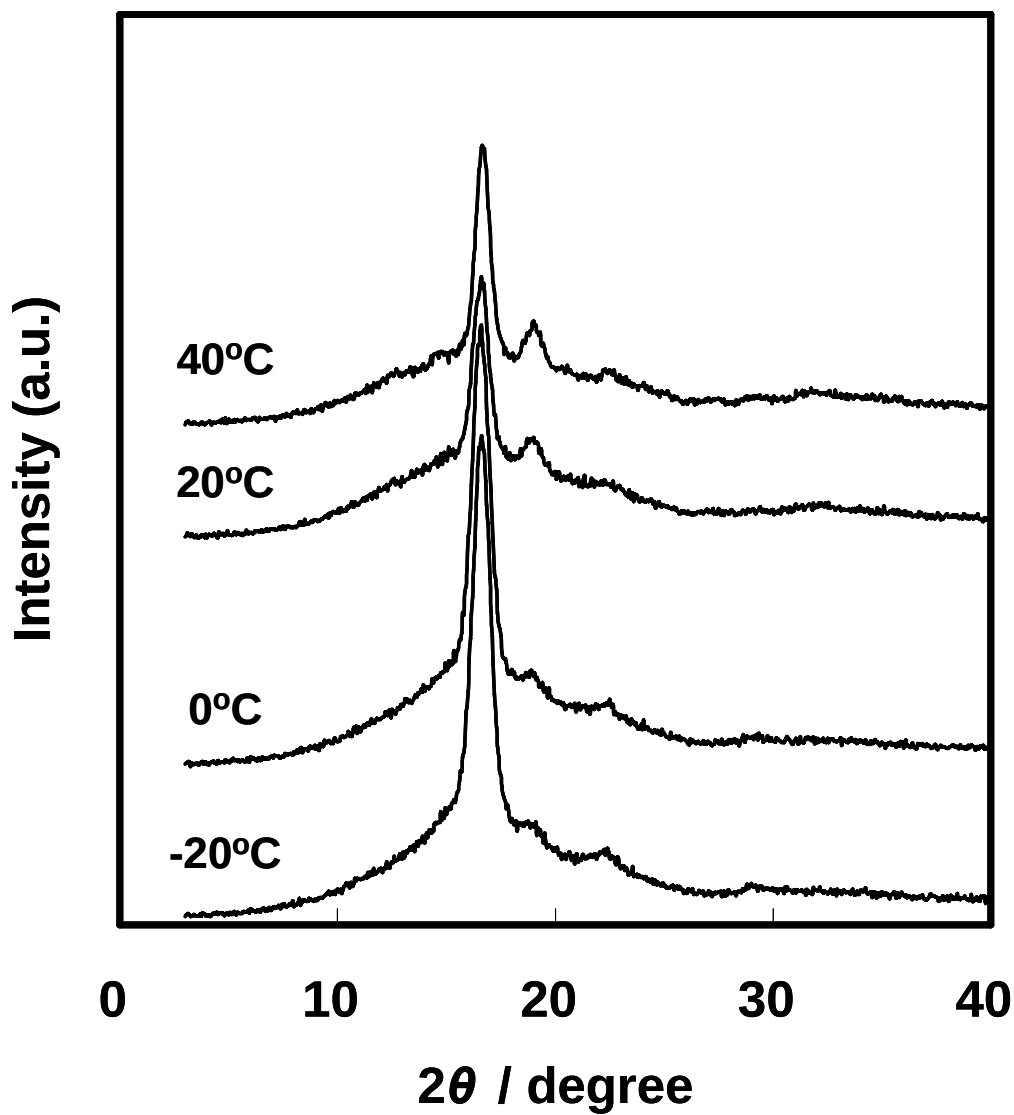


Fig. 3-6 (a) WAXD profiles of the films re-annealed at 60°C following the CO₂ treatment at various temperature.

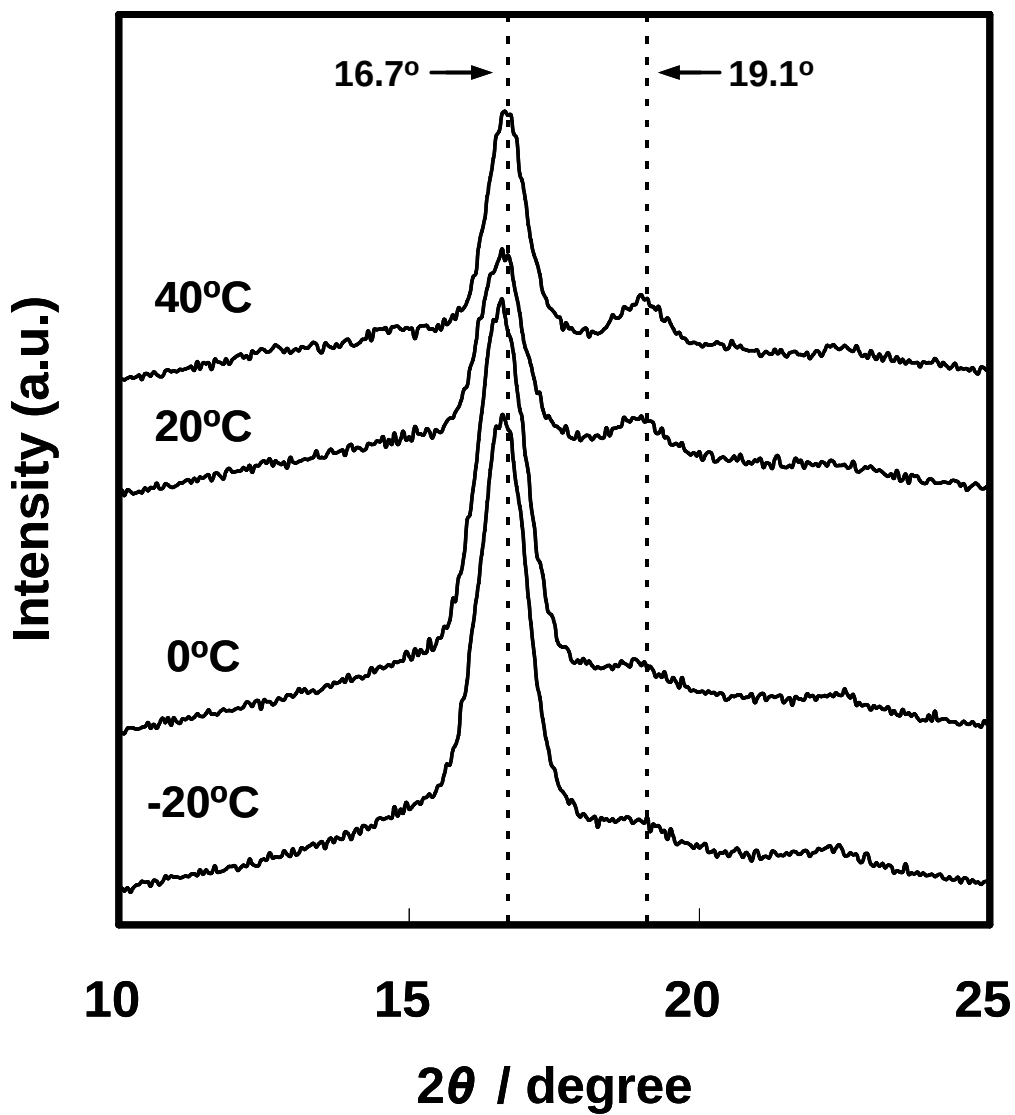


Fig. 3-6 (b) WAXD profiles of the films re-annealed at 60°C following the CO₂ treatment at various temperature.

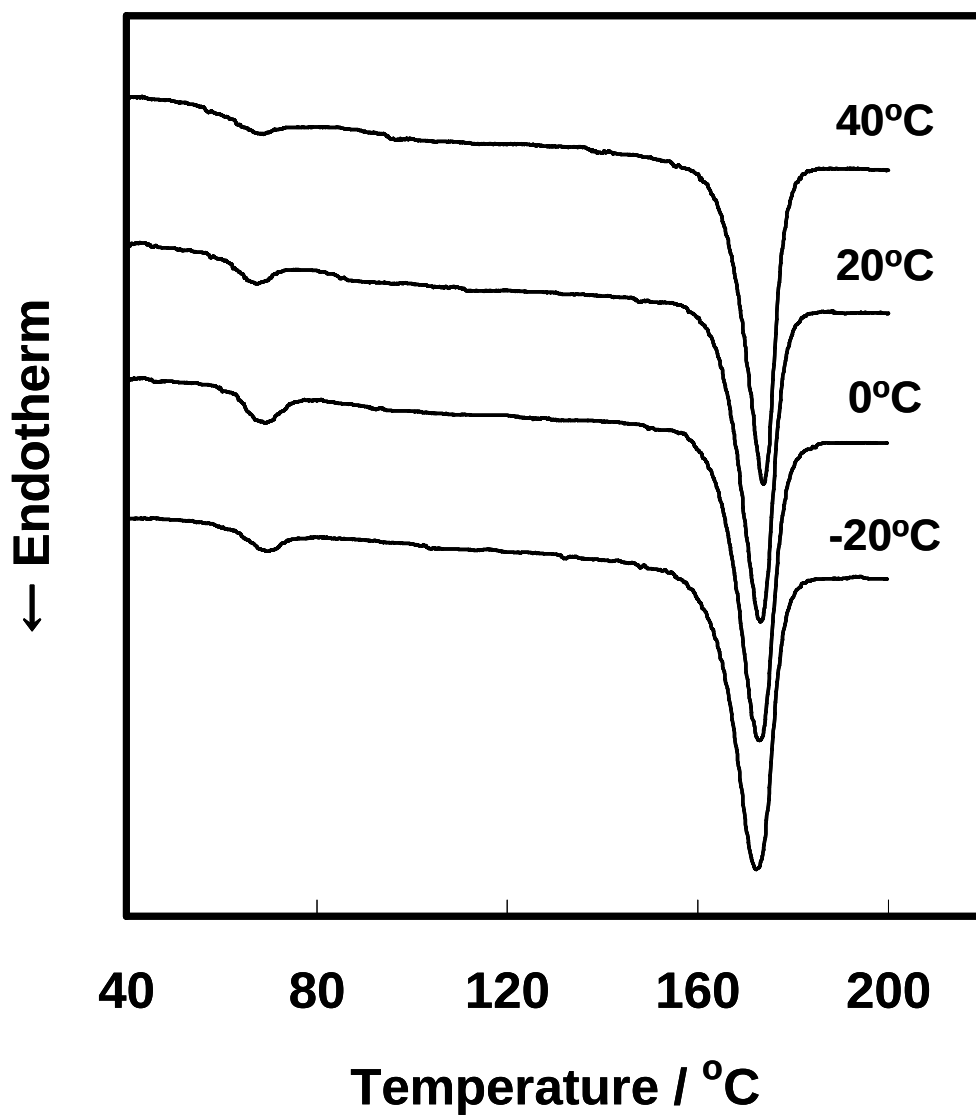


Fig. 3-7 DSC curves of the films re-annealed at 60°C following the CO₂ treatment at various temperature.

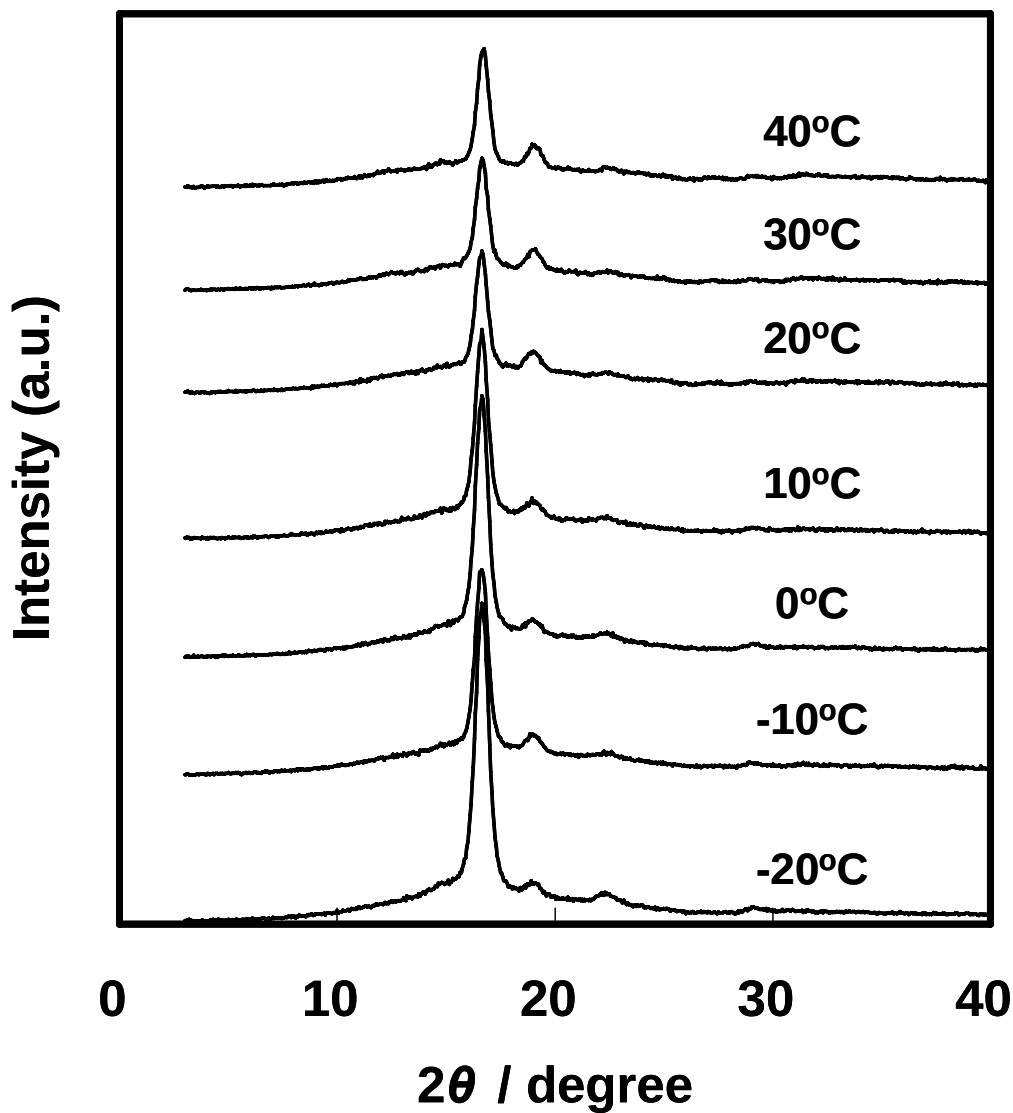


Fig. 3-8(a) WAXD profiles of the films re-annealed at 80°C following the CO₂ treatment at various temperature.

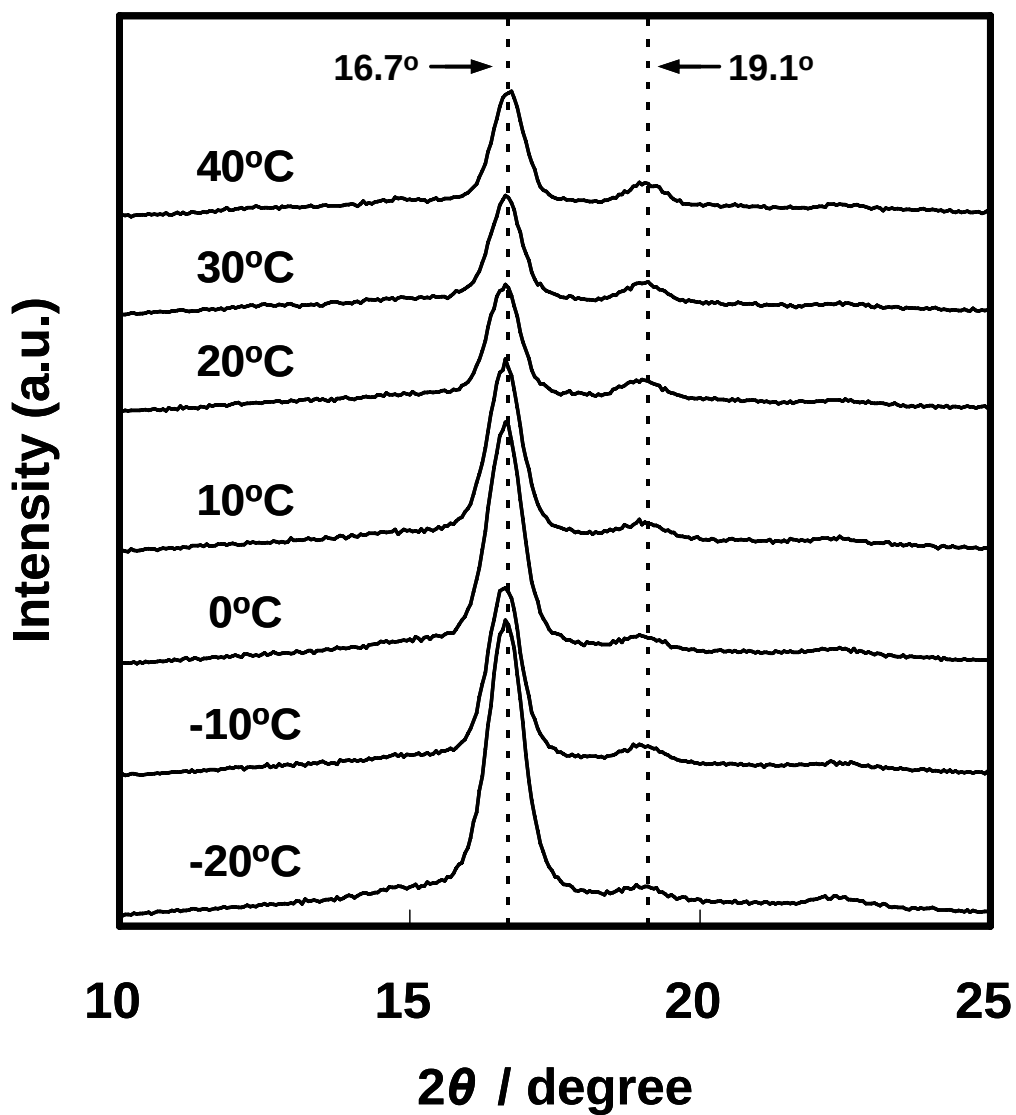


Fig. 3-8 (b) WAXD profiles of the films re-annealed at 80°C following the CO₂ treatment at various temperature.

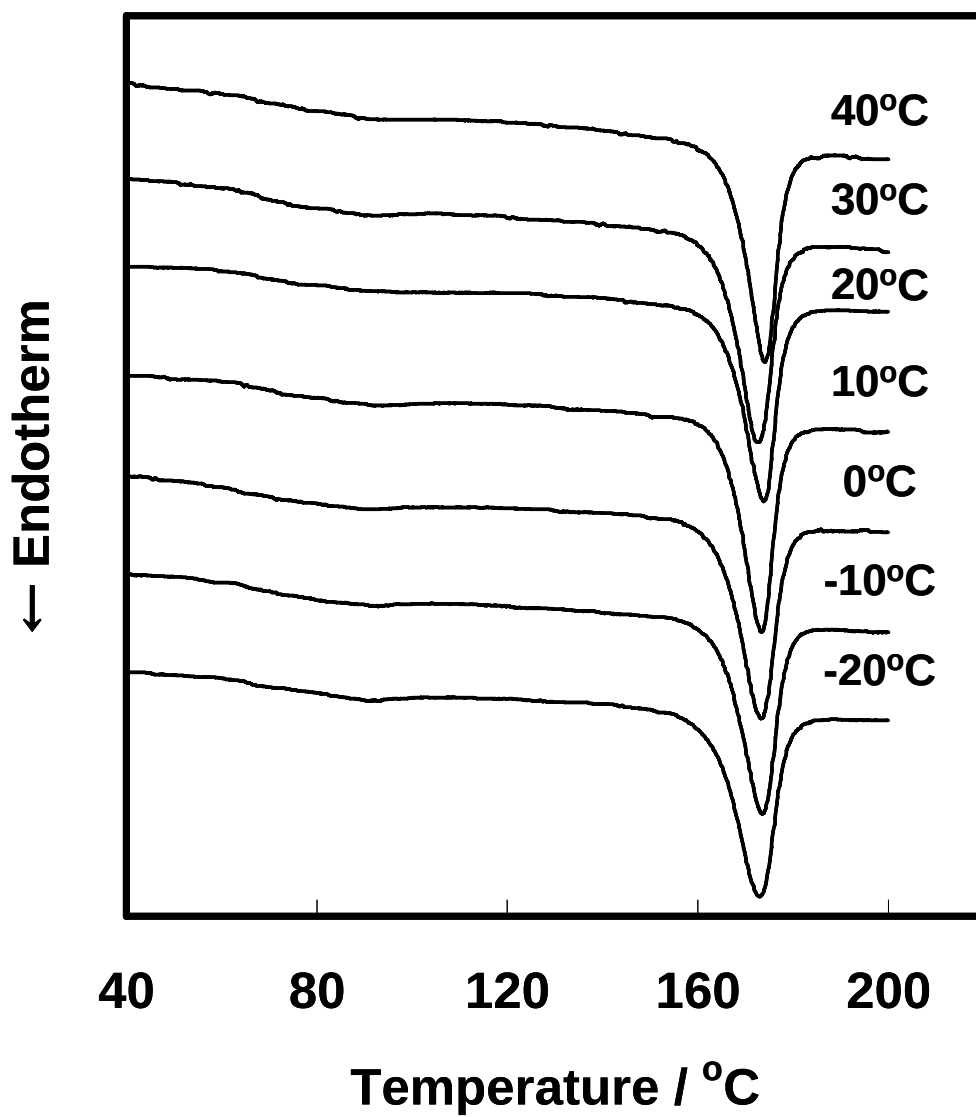


Fig. 3-9 DSC curves of the films re-annealed at 80°C following the CO₂ treatment at various temperature.

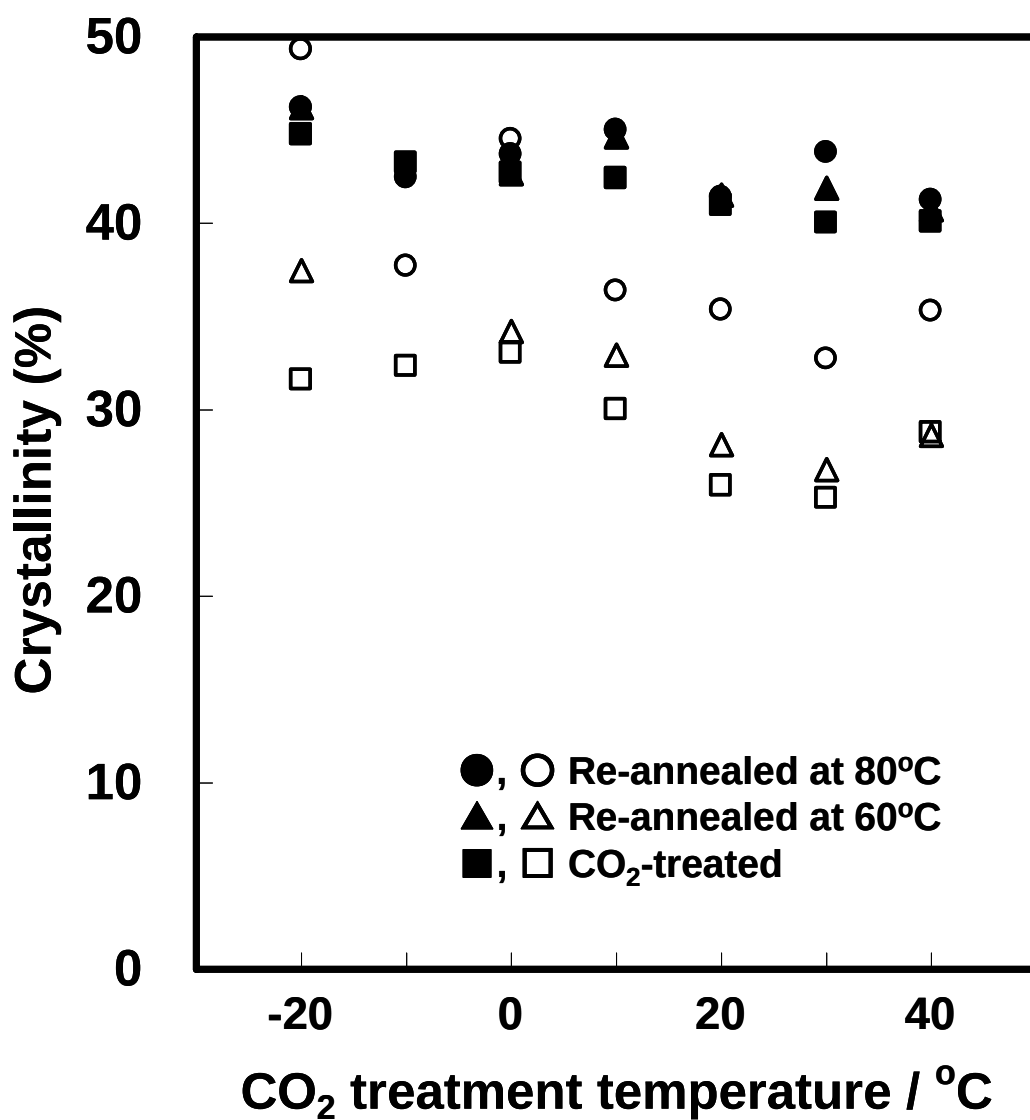


Fig. 3-10 The crystallinity by DSC (filled symbols) and WAXD (open symbols) of CO₂-treated films.

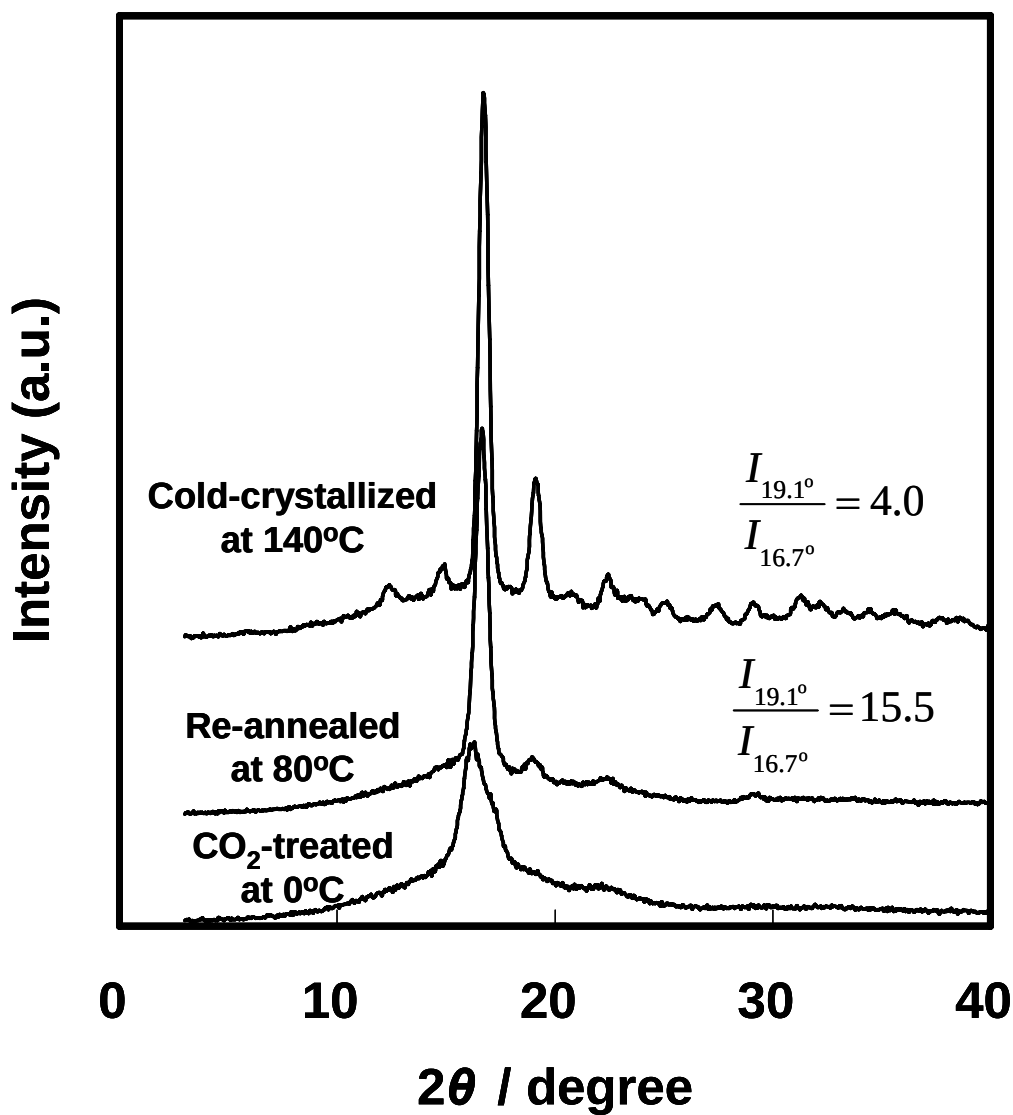


Fig. 3-11 WAXD profiles of various PLLA films.

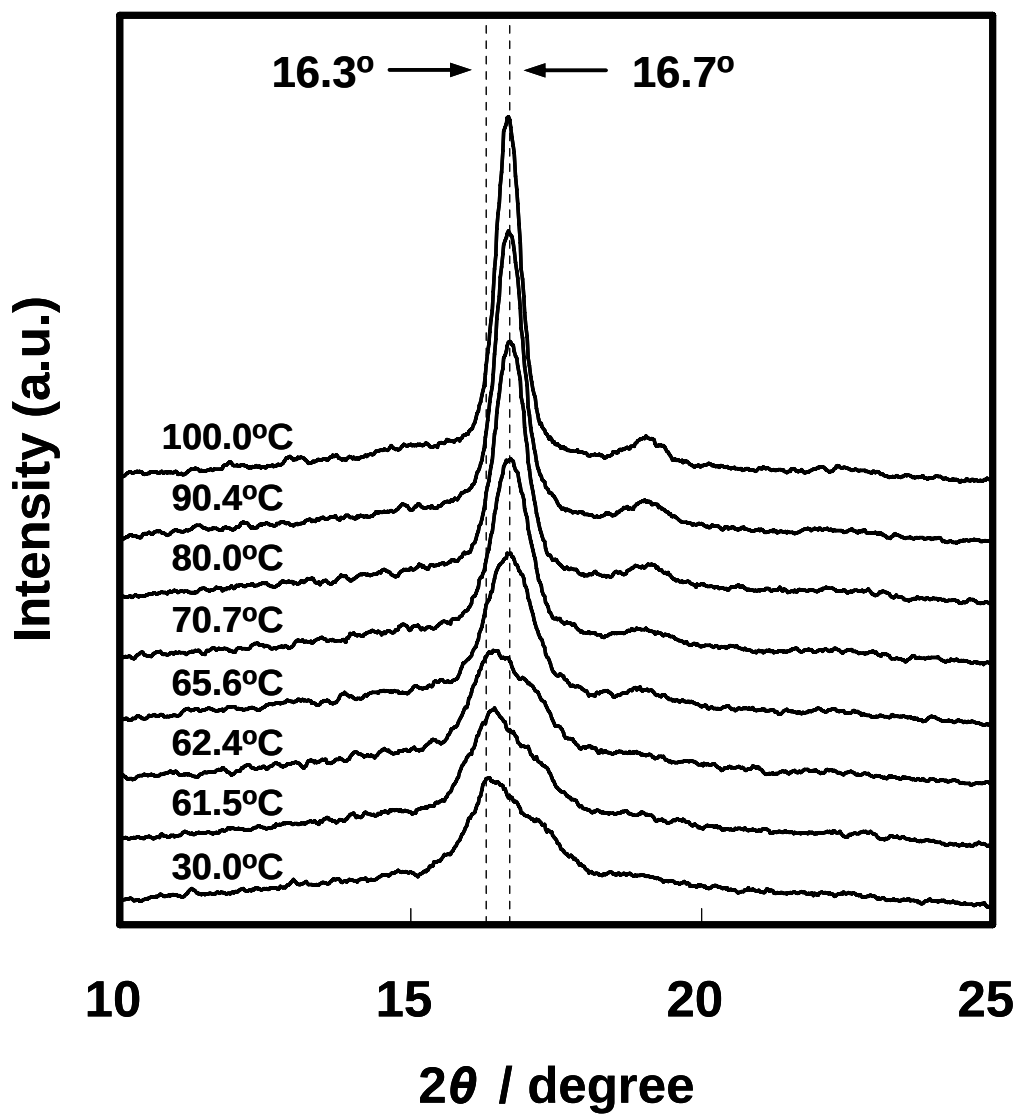


Fig. 3-12 WAXD profiles of the film treated with CO_2 at 0°C during the heating.

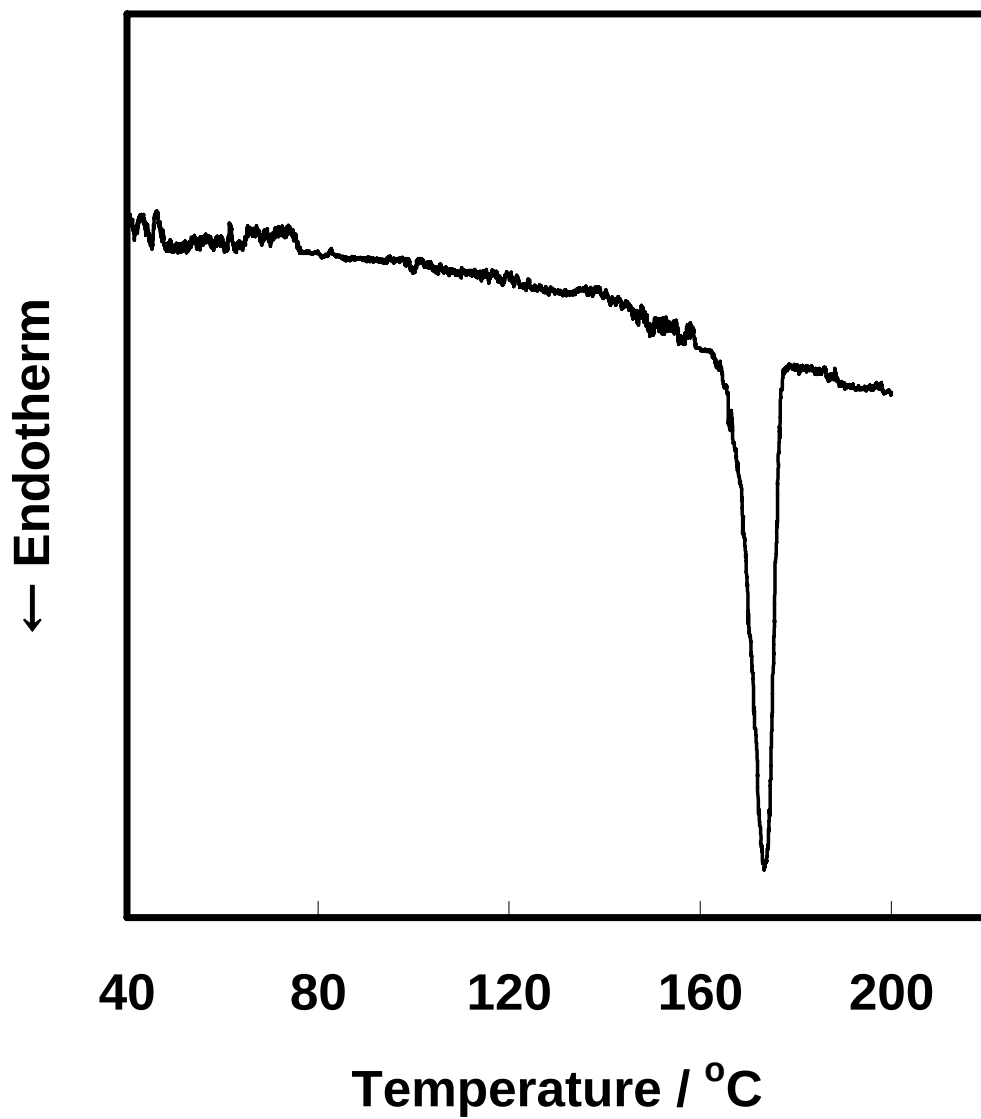


Fig. 3-13 DSC curves of the film treated with CO₂ at 0°C. Heating rate was 2°C/min.

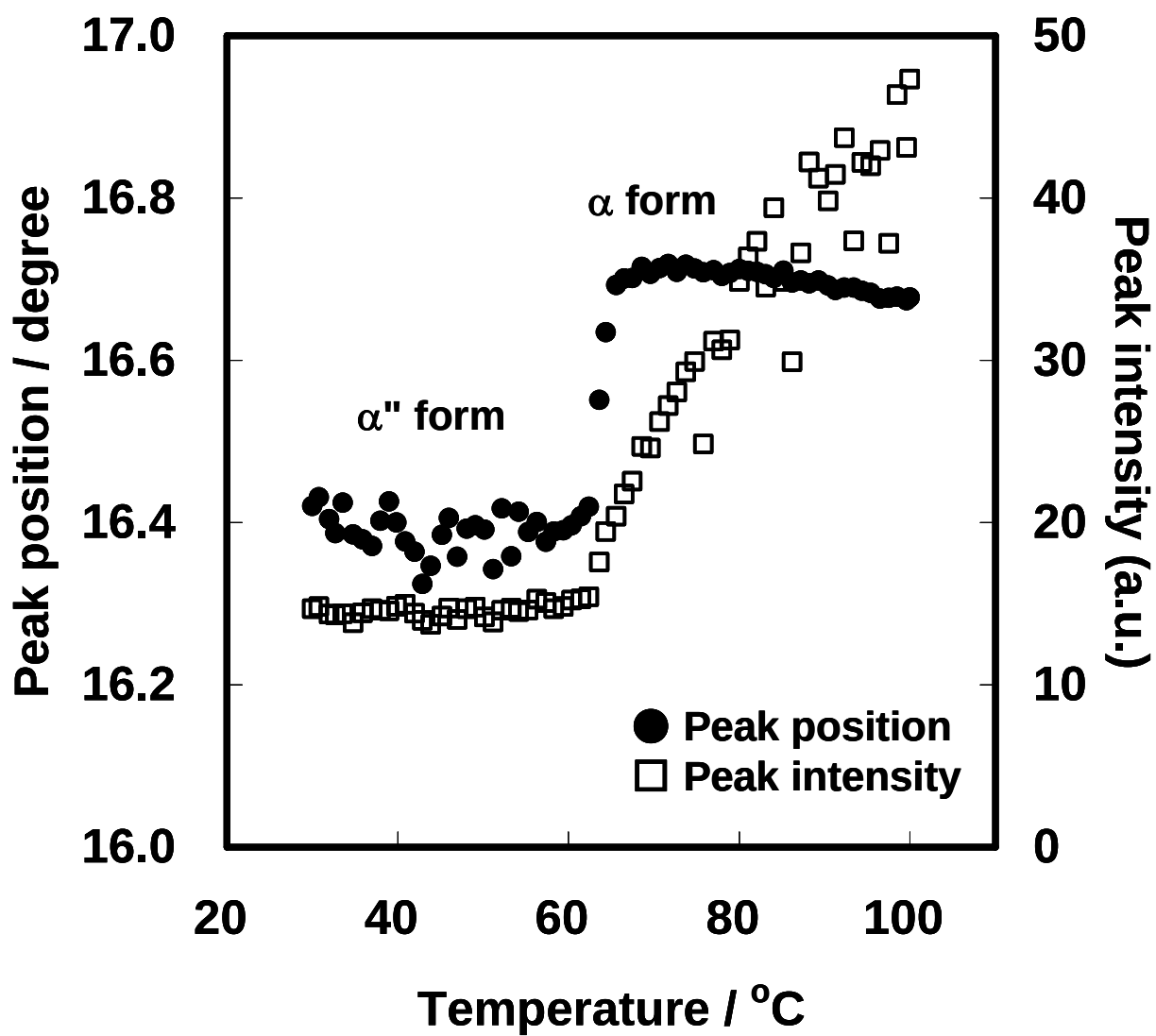


Fig. 3-14 The diffraction peak position and intensity as a function of measuring temperature. Heating rate was $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

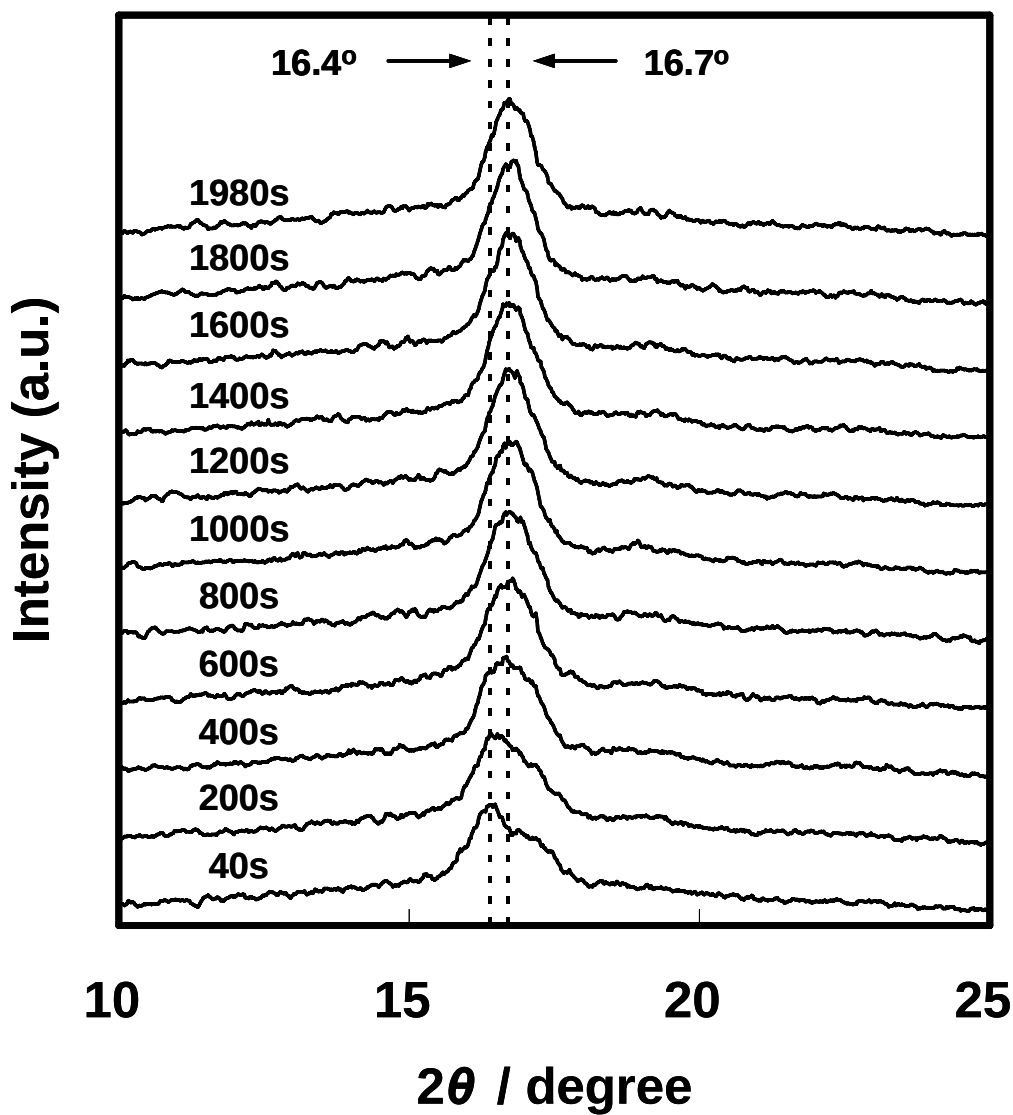


Fig. 3-15 WAXD profiles of the film treated with CO_2 at 0°C during the isothermal process ($T = 60^\circ\text{C}$).

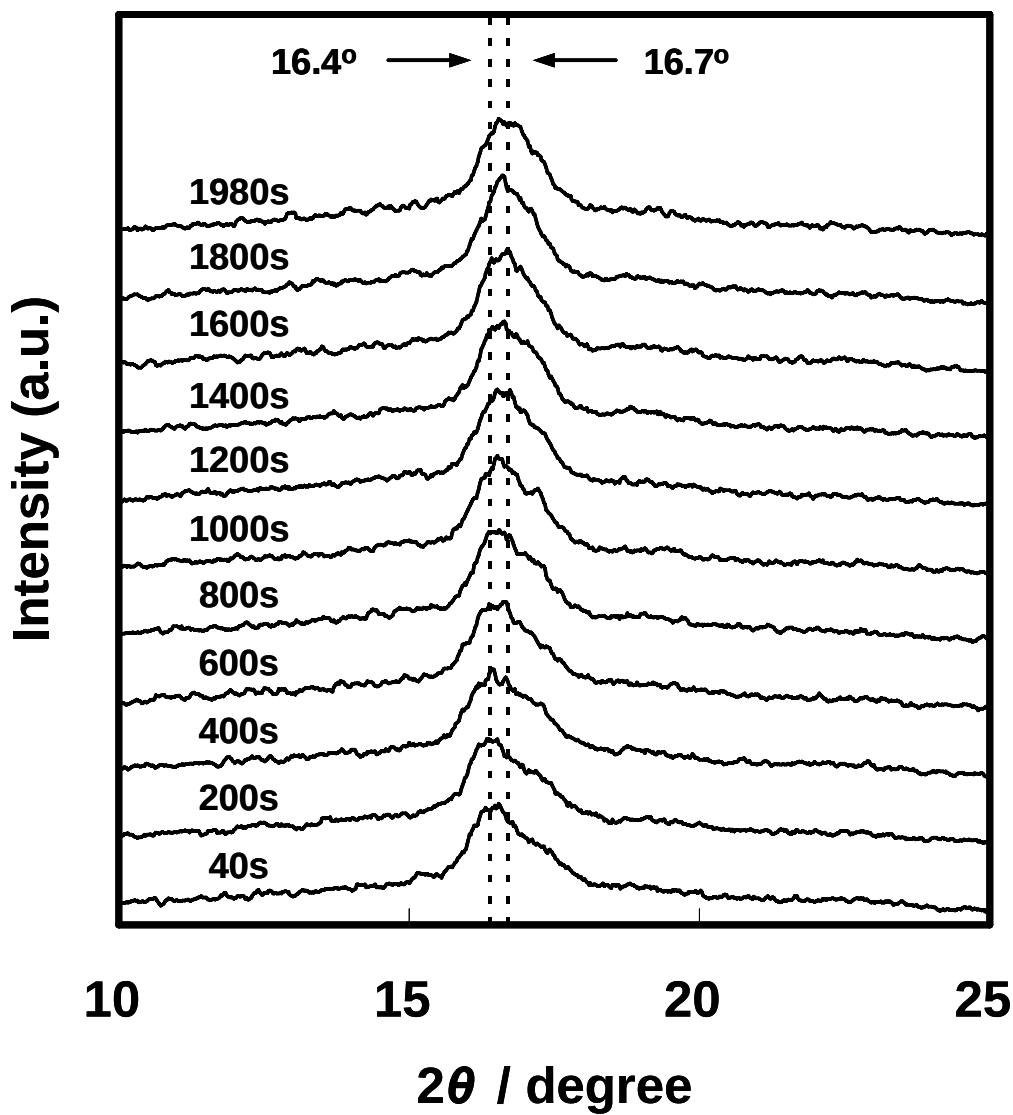


Fig. 3-16 WAXD profiles of the film treated with CO_2 at 0°C during the isothermal process ($T = 55^\circ\text{C}$).

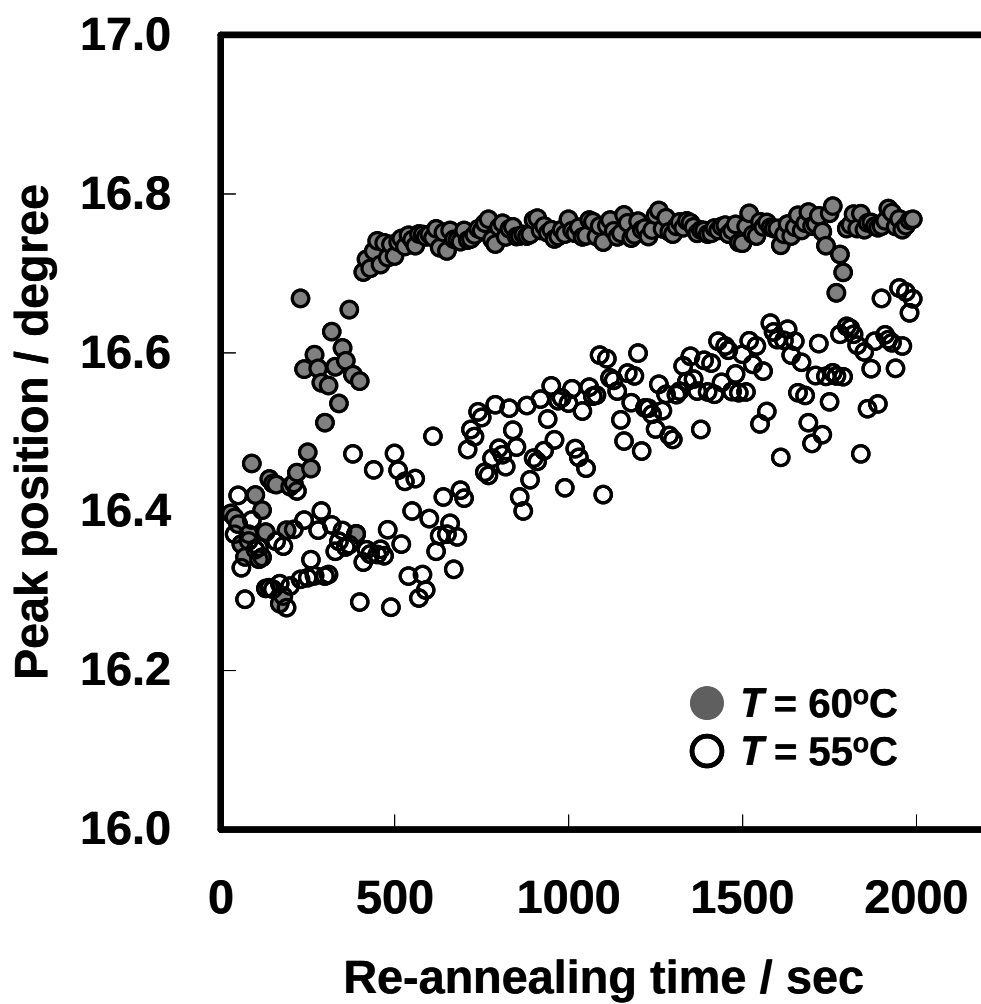


Fig. 3-17 The diffraction peak position and intensity as a function of re-annealing time.

第4章

高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの物性

4. 高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの物性

4.1. 緒言

一般的な半結晶性高分子では、それを熱処理により大気中で結晶化させると球晶が形成される。PLLAの場合にも大気中で熱処理し結晶化させると、球晶が形成される。このとき、球晶のサイズが可視光の波長よりも大きくなるとフィルムは不透明となる。また、非晶-球晶の不均一構造が形成されるために、変形時にその界面において応力集中が起こり材料として脆くなる。PLLAは非晶状態でも硬く、脆い材料であるため結晶化を行うことでさらに脆さが増してしまう。脆さの改善を目的として、高分子に対してその材料よりも T_g の低い高分子を可塑剤としてブレンドする方法などについても検討が行われているが、脆さの改善するために可塑剤をブレンドした結果、強度は低下してしまう。

CO₂処理を用いて高分子を結晶化させた場合には、結晶のサイズやラメラ厚がCO₂処理温度の低下に従って小さくなることが報告されている[1- 2]。このように、高分子を結晶化させたときの構造サイズを小さくすることが出来れば、大気中で結晶化させた場合と比較して応力集中を低減できる可能性が示唆される。ここで、冷結晶化やCO₂処理したPLLAフィルムの高次構造については、Marubayashiらによって報告されている[3]。彼らは、CO₂処理温度が15°Cのときを閾値としてPLLAの結晶高次構造が棒状結晶から、球晶へと変化することを光散乱測定によって示した。このように、PLLAでは結晶高次構造がCO₂処理温度によって大きく変化するために、物性に大きな影響を与えることが考えられる。そこで、本章では透明性や力学特性に及ぼすCO₂処理温度の影響について検討を行った。

4.2. 実験方法

4.2.1. サンプル作製

4.2.1.1. 非晶フィルムの作製

2.2.1.1.と同様の方法で作製した。

4.2.1.2. CO₂処理フィルムの作製

2.2.1.2.と同様の方法でCO₂処理を行った。本章でのCO₂処理条件は、CO₂処理温度範囲を -20°C ~ 40°Cとし、処理圧力 10MPa、処理時間を 30 分もしくは 1 時間とした。CO₂処理後のフィルムは減圧乾燥を行い、フィルム内からCO₂を完全に取り除いた。

4.2.1.4. 冷結晶化フィルムの作製

2.2.1.3.と同様の方法で作製した。本章での冷結晶化フィルムの結晶化温度は 80°C、100°C、140°Cとした。

4.2.2. 測定方法

4.2.2.1. 偏光顕微鏡(POM)観察

偏光顕微鏡観察は OLYMPUS BX50(OLYMPUS Corp.)を用いて行った。4.2.1.で作製した、さまざまな PLLA フィルムに対して、ミクロトームを用いてフィルムから厚さ 5 μ m の薄片を切り出し、倍率は 500 倍、室温で観察を行った。

4.2.2.2. 可視光の透過率測定

可視光の透過率測定は、U-3410 Spectrophotometer(HITACHI Corp.)を用い、測定波長範囲は 300nm ~ 800nm で行った。測定波長範囲の中でも $\lambda = 550\text{nm}$ の結果を可視光の透過率として用いた。

4.2.2.3. 引張試験

引張試験は TOYO BOLDWIN TENSILON UTM II-20 (Orientech Corp.)を用い、室温で引張速度 4mm/min で試験を行った。フィルムはつかみ部分幅 6mm、平行部分幅 2mm、平行部分長さ 12mm のダンベル型(JIS K-7162-1BB)に切り出した。測定時のつかみ間長は 10mm で、平行部分を固定した。

4.2.2.4. 動的粘弾性(DMA)測定

貯蔵弾性率及び $\tan\delta$ の温度依存性評価のため、DVA-200S(ITK Corp.)を用い、引張モードでDMA測定を行なった。測定温度範囲を室温 ~ 160°C、昇温速度 5°C/min、測定周波数を 10Hz、歪みを 0.05%とした。DMA測定の原理を以下に説明する。

高分子フィルムに角周波数 ω の正弦波ひずみ $\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t}$ を与えると、その応答として得られる応力振動は、一般に、同じ ω を持つが位相が δ だけ進んだものとなる。

$$\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad \cdots (4.1)$$

理想弾性体では $\delta = 0$ 、純粘性液体では $\delta = \pi/2$ 、高分子などの粘弾性体では $0 < \delta < \pi/2$ の値をとる。複素弾性率 E^* は次式で表される。

$$E^* = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos\delta + i\sin\delta) = E' + iE'' \quad \cdots (4.2)$$

ここで、貯蔵弾性率 E' は振動の一周期あたりに貯蔵、回復されるエネルギーの尺度であり、損失弾性率 E'' は一周期あたりに熱として失われるエネルギーの尺度である。 δ が 0 から $\pi/2$ に増大する（材料が粘性的なる）につれ E' は小さくなり、一方、 E'' は大きくなる。また、損失正接 $\tan\delta$ はそれらの比として定義され、弾性項を基準にしたときの粘性項の割合を意味する。

$$\tan\delta = \frac{\sin\delta}{\cos\delta} = \frac{E''}{E'} \quad \cdots (4.3)$$

高分子のガラス転移において主鎖のミクロ運動が可能になる（主緩和が可能になる）と E' が低下し、 E'' は極大となるので、 $\tan\delta$ はその付近の温度で極大をとる。従って、 $\tan\delta$ のピ

ーク温度はガラス転移温度に密接に関係する。

4.2.2.5. 広角 X 線回折(WAXD)測定

WAXD 測定は、第 2 章での測定と同じ装置および測定条件で行った。破断前後のフィルムについて赤道方向の回折強度を 1 次元の測定により得た。

4.2.2.6. 示差走査熱量(DSC)測定

DSC 測定は第 2 章での測定と同じ装置および測定条件で行った。

4.3. 結果と考察

4.3.1. CO₂処理フィルムの透明性

緒言でも述べたように、冷結晶化やCO₂処理したPLLAフィルムの高次構造については、Marubayashiらによって報告されている[3]。彼らは、CO₂処理温度が 15°Cのときを閾値として結晶高次構造が棒状結晶から、球晶へと変化することを光散乱測定によって示した。また、冷結晶化フィルムの場合にはPLLAの T_g 付近の温度で長時間結晶化を行った場合には棒状結晶が形成されるが、80°C以上の温度で冷結晶化を行った場合には球晶が形成されることを報告している。さらに、球晶サイズを光散乱測定から見積もると、結晶化温度が上昇すると、球晶サイズが増加することを示している。

ここで、さまざまな温度でCO₂処理を行ったフィルムの写真および、可視光の透過率をFig. 4-1 とFig. 4-2 にそれぞれ示す。フィルム写真を見ると、非晶フィルムは写真から透明で、100°Cで冷結晶化を行ったフィルムは白濁していることがわかる。また、可視光の透過率については、非晶フィルムの透過率は 80.6%であり、冷結晶化フィルムでは 1.68%であった。100°Cで冷結晶化を行った冷結晶化フィルムでは、数 μm オーダーの球晶を形成し、結晶-非晶の不均一構造が形成するため、球晶サイズが光の波長(300 ~ 800nm)よりも大きくなり、形成した球晶によって光が散乱されてしまい、白濁したと考えられる。それに対して、CO₂処理フィルムについては、結晶化温度が 10°C以下の場合にフィルムが透明であり、可視光の透過率は 70%以上であった。また、0°CでCO₂処理を行ったフィルムを 100°Cで再熱処理を行ってもフィルムは透明性を維持し、可視光の透過率は、76%程度となり、CO₂処理フィルムの値とほぼ一致した。それに対して、20°C以上でCO₂処理を行ったフィルムでは、フィルムの写真から半透明になっており可視光の透過率は、CO₂処理温度の上昇に伴って 60%程度から 25%程度に減少していった。この、透明から不透明の閾値は結晶高次構造が棒状結晶から、球晶へと変化する温度と一致している。また、さまざまな温度でCO₂処理を行ったフィルムの偏光顕微鏡写真をFig. 4-3 に示す。非晶フィルムの偏光顕微鏡写真には視野内に何も見られなかった。また、冷結晶化フィルムの偏光顕微鏡写真では、球晶を直接観察するこ

とはできなかったが、結晶化温度によらず、視野内を青と黄色の模様が見られた。この模様が、フィルム内に形成した結晶の光学異方性によるものであるといえるので、フィルム内に球晶が形成されていると考えられる。CO₂処理フィルムについて検討を行うと、20°C以下のフィルムでは視野内に何も見られなかった。40°CでCO₂処理を行ったフィルムでは、わずかであるが視野内に青と黄色の模様が見られた。以上の結果をまとめると、10°C以下でCO₂処理したフィルムが透明であったのは、結晶高次構造が棒状結晶であり、その結晶が可視光の波長よりも小さなナノオーダーのサイズであったためであると考えられる。また、球晶が形成する 20°C以上でCO₂処理を行ったフィルムの可視光の透過率が、冷結晶化フィルムの値よりも大きくなったのは球晶サイズが冷結晶化フィルムと比較すると小さくなったためであるといえる。

4.3.2. CO₂処理フィルムの力学特性

PLLAは硬く、脆いといった性質を持っている。また、 T_g が 60°Cであるために、PETやPVCなどの高分子と比較すると耐熱性に劣っている。これら性質を改質するために、これまで結晶化や、ブレンド法での研究がなされている。耐熱性の改善という意味での結晶化は、 T_g 付近での弾性率の低下を抑制する効果がある。これは、高分子を結晶化させることで、非晶量を減少させることに加え、結晶によって非晶鎖を束縛する効果により分子運動性を低下させることができるためである。また、PLLAのような半結晶性高分子の場合には、一般的に結晶化することで球晶-非晶の不均一構造の影響で非晶フィルムと比較すると、引張強度やヤング率は増加するが、破断歪みが低下する。Hirotaらは、PLLAよりも T_g が高く、PLLAと相溶するPMMAをブレンドし、力学特性について報告している[4]。PLLAとPMMAは相溶するためにPMMAのブレンド比率が増加すると T_g は上昇する。そのために、PLLAにPMMAをブレンドすることにより耐熱性は増加するが、破断歪みは大きく変化せず、脆さの改善には至っていない。一方、PLLAよりも T_g の低い高分子であるポリカプロラク톤(PCL)などをブレンドし、その力学特性について報告がされている[5, 6]。この場合には、PLLAよりも

T_g の低い高分子が可塑剤として働くため、破断歪みは大きく向上するが、ヤング率や引張強度は大きく減少してしまう。また、系全体の T_g が低下してしまうため、耐熱性の改善には至らない。

CO₂処理をさまざまな温度で行ったPLLAフィルムの応力 - 歪み曲線をFig. 4-4 に示し、破断歪み、引張強度とヤング率をFig. 4-5 ~ Fig. 4-7 およびTable 4-1 にまとめた。まず、破断歪みに注目すると、非晶フィルムの破断歪みよりも、冷結晶化フィルムの値のほうが小さくなった。これは、前述の結晶-非晶の不均一構造によって、球晶-球晶に応力集中が生じるため、破断歪みが小さくなる。それに対して、CO₂処理フィルムの応力歪み曲線は降伏後にネッキングを起こし、破断歪みはCO₂処理温度によらず非晶フィルムや冷結晶化フィルムよりも大きな値となった。まず、CO₂処理温度が 10°C以下のフィルムの場合、前述のようにこれらのフィルムではナノサイズの棒状結晶が形成される。このように、ナノサイズの棒状結晶がフィルム内によく分散しているために、冷結晶化フィルムと比較すると応力集中を避けることができ、破断歪みが増加したと考えられる。また、20°CでCO₂処理を行ったフィルムについては、冷結晶化フィルムと同様に、球晶が形成される。しかし、20°C以上でCO₂処理を行ったフィルムで破断歪みが非晶フィルムや冷結晶化フィルムの値よりも大きくなった。これは、CO₂処理によって球晶を形成しても、球晶サイズが冷結晶化フィルムよりも小さくなっているために、冷結晶化フィルムと比較すると球晶-球晶間の応力集中が低減したと考えられる。また、CO₂処理フィルムの引張強度とヤング率に関しては、CO₂処理温度によらず非晶フィルムよりも大きくなった。これは、CO₂処理によって結晶が形成したためフィルムの強度が増したためである。ここで、引張試験を行う前のフィルムと、破断後のフィルムに対して赤道方向を測定した 1 次元WAXD曲線と、DSC曲線をそれぞれFig. 4-8 とFig. 4-9 にそれぞれ示す。棒状結晶を形成する 0°CでCO₂処理したフィルムと、球晶を形成する 20°Cで処理したフィルム双方とも破断後のWAXD曲線には明確な回折ピークが観測されず、非晶とも異なる非常にブロードな散乱が得られた。また、DSC曲線には引張前のフィルムには見られなかった昇温中の発熱ピークが破断後のフィルムでは観測され、結晶化度が引張

前のフィルムでは40%以上であったのに対して、破断後のフィルムでは20%程度となった。このことから、CO₂処理フィルムに引張試験を行った場合には、降伏後にネッキングを起こす際にCO₂処理により形成した高次構造が破壊されと考えられる。非晶フィルムではネッキングが起こらなかったことを考えると、CO₂処理フィルムにはネッキングを起こしやすい結晶高次構造が形成したと考えられる。このように、CO₂処理によってPLLAを結晶化させることで、引張強度やヤング率を低下させることなくフィルムの破断歪みを大きく向上させることが出来た。

次に、CO₂処理フィルム、冷結晶化フィルムと非晶フィルムの貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')および損失正接($\tan\delta$)の温度分散をFig. 4-10 ~ Fig.4-12 にそれぞれ示す。非晶フィルムの貯蔵弾性率は、PLLAの T_g 付近で 2 桁以上の低下が見られた。高分子は、昇温すると T_g 以上の温度で主緩和が起こり、非晶鎖のミクロブラウン運動によって分子運動性が上がり、貯蔵弾性率が大きく低下する。 T_g 付近での貯蔵弾性率の低下を抑制する方法の 1 つとして結晶化が挙げられる。これは、高分子を結晶化させることで、非晶量を減少させることに加え、結晶によって非晶鎖を束縛する効果により分子運動性を低下させることができるためである。非晶フィルムでは、昇温測定中に冷結晶化し、非晶量が減少するため昇温中に弾性率が増加している。一方、CO₂処理フィルムではCO₂処理によって、結晶化度が 40%以上に結晶化しているためにPLLAの T_g 付近での弾性率の低下が 1 桁程度となり、非晶フィルムと比較すると T_g 付近での貯蔵弾性率の低下を抑えることができた。冷結晶化フィルムの貯蔵弾性率は、 T_g 以下の温度域ではCO₂処理フィルムと同様の傾向が示された。 T_g 以上における貯蔵弾性率と損失弾性率について冷結晶化フィルムとCO₂処理フィルムを比較すると、CO₂処理フィルムでは 100°Cから 160°C付近まで損失弾性率が維持されたのに対し、冷結晶化フィルムでは貯蔵弾性率、損失弾性率ともに昇温すると減少する傾向が見られた。ここで、100°Cと 140°Cの冷結晶化したフィルムの貯蔵弾性率と損失弾性率の温度分散をFig. 4-13 に示す。2 章でも述べたが、100°Cで冷結晶化したフィルムは結晶構造が α' 晶である。また、 α' 晶は昇温することで、薄い結晶ラメラの融解と α 晶への溶融再結晶化が 160°C付近で起こる。

つまり、100°Cで冷結晶化したフィルムは、DMA昇温測定中に 100°Cから 160°Cで薄い結晶ラメラの融解が起こり、非晶量が増加し、100°C以上で貯蔵弾性率、損失弾性率ともに昇温に伴って減少したと考えられる。一方、140°Cで冷結晶化したフィルムでは、160°C付近まで貯蔵弾性率、損失弾性率ともに大きな低下は見られなかった。これは、第2章で示したように 140°Cで冷結晶化させたフィルムでは α 晶が形成しており、DSC測定からも融解直前の発熱ピークは観測されない。そのために、160°C付近まで貯蔵弾性率、損失弾性率ともに維持されたといえる。ここで、CO₂処理フィルムについて考えると、3章でも述べたように昇温していくと、60°C付近で α' 晶から α 晶へと転移を起し、DSC測定からも融解直前の発熱ピークは観測されない。そのために、160°C付近まで貯蔵弾性率、損失弾性率ともに維持されたといえる。

最後にこれまでの結果から考えられる、PLLAフィルムの構造モデルをFig. 4-14に示す。10°C以下でCO₂処理を行ったフィルムでは、ナノサイズの棒状結晶が形成するために透明なフィルムが作製できたと考えられる。それに対して、CO₂処理温度が20°C以上の場合には球晶が形成し、冷結晶化フィルムと比較すると、球晶サイズが小さくなるために可視光の透過率が高くなったといえる。また、CO₂処理により形成された棒状結晶/球晶は、冷結晶化により形成された球晶よりも小さいために、応力集中を低減することができ、破断歪みが大きくなったと考えられる。

4.4. 結言

本章では、第2章、第3章で結晶構造について評価を行ったCO₂処理したPLLAフィルムの力学特性や透明性などの物性について、評価考察を行った。

10°C以下でCO₂処理を行ったフィルムでは、透明なフィルムが作製できたが、これは、ナノサイズの棒状結晶が形成するためであると考えられる。それに対して、CO₂処理温度が20°C以上の場合には球晶が形成され、冷結晶化フィルムと比較すると、球晶サイズが小さくなるために可視光の透過率が高くなったといえる。

力学特性についてみると、CO₂処理フィルムは、非晶フィルムや冷結晶化フィルムと比べて、引張強度やヤング率を低下させることなくフィルムの破断歪みを大きく向上させることが出来た。これは、CO₂処理により結晶が形成するため、非晶フィルムと比較して強度が増加したといえ、CO₂処理により形成される球晶もしくは棒状結晶のサイズが、冷結晶化フィルムと比較して小さくなるために、応力集中を低減できるため破断歪みが増加したといえる。また、CO₂処理フィルムはネッキングを起こし破断することがわかった。冷結晶化フィルムや非晶フィルムでネッキングが起こらないことを考えると、CO₂処理フィルムにはネッキングを起こしやすい結晶高次構造が形成したと考えられる。CO₂処理フィルムは結晶化しているために、貯蔵弾性率の温度分散において、 T_g 付近での低下が非晶フィルムと比べて抑制された。 T_g 以上の温度域での貯蔵弾性率では、 α' 晶を形成する100°Cの冷結晶化フィルムと比べて温度安定性が高いといえる。これは、昇温測定中に、 T_g 付近でCO₂処理フィルムで形成された α'' 晶が α 晶へと転移するためであると考えられる。

参考文献

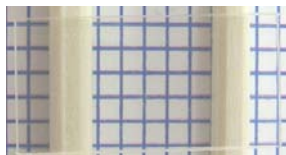
1. S. Asai, Y. Shimada, Y. Tominaga, and M. Sumita, *Macromolecules*, **38**, 6544 -6550 (2005)
2. 廣田晋一, 東京工業大学, 博士論文 (2006)
3. H. Marubayashi, S. Akaishi, S. Akasaka, S. Asai, and M. Sumita, *Macromolecules*, **41**, 9192 - 9203 (2008)
4. S. Hirota, T. Sato, Y. Tominaga, S. Asai, and M. Sumita, *Polymer*, **47**, 3954 - 3960 (2006)
5. N. Lopez-Rodriguez, A. Lopez-Arraiza, E. Meaurio, and J. R. Sarasua, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 1299 - 1308 (2006)
6. M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, M. Rimelen, D. Lips, K. Ruffieux, and E. Wintermantel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1731 - 1738 (2003)

Table 4-1 The mechanical properties of amorphous, cold-crystallized, and CO₂-treated PLLA

Sample	Crystallization temperature / °C	Strain at break	Tensile strength / MPa	Young's modulus / GPa
Amorphous	-	0.27	64.1	1.11
CO ₂ -treated	-20	1.19	68.1	1.21
CO ₂ -treated	-10	1.12	68.6	1.20
CO ₂ -treated	0	1.53	67.9	1.30
CO ₂ -treated	10	1.22	65.0	1.30
CO ₂ -treated	20	2.02	65.7	1.28
CO ₂ -treated	30	1.79	67.2	1.30
CO ₂ -treated	40	1.00	66.6	1.34
Cold-crystallized	100	0.15	68.2	1.58

Cold-crystallized

Amorphous



-20°C



-10°C



0°C



10°C



20°C



30°C



40°C



Re-annealed at 100°C



Fig. 4-1 Photographs of various PLLA films; amorphous, cold-crystallized at 100°C for 30min, treated with CO₂ from -20°C to 40°C, and re-annealed at 100°C for 30min following the CO₂ treatment at 0°C.

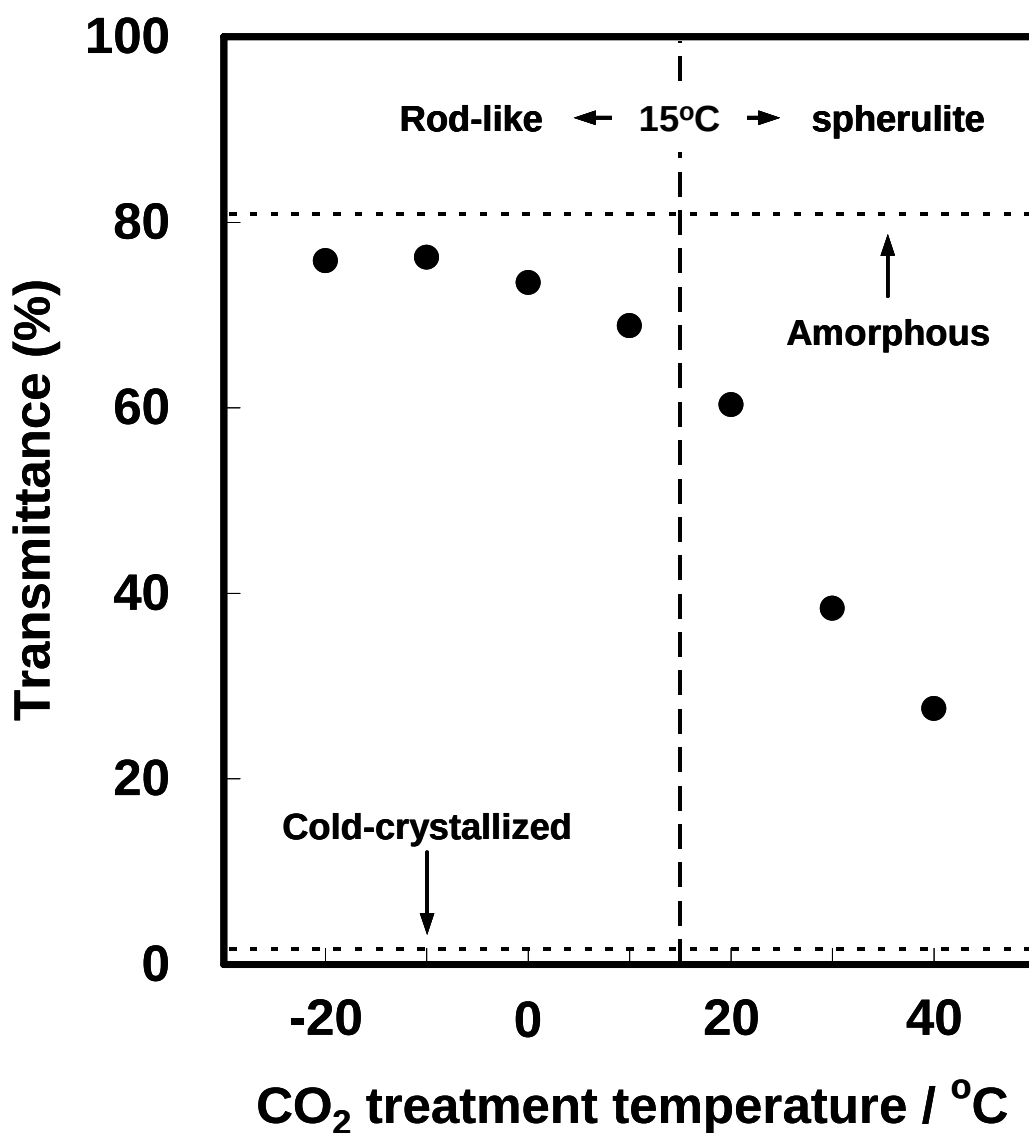


Fig. 4-2 Light transmittance for various CO₂-treated films. The dotted lines indicate light transmittance for amorphous film (upper) and cold-crystallized film (lower), respectively.

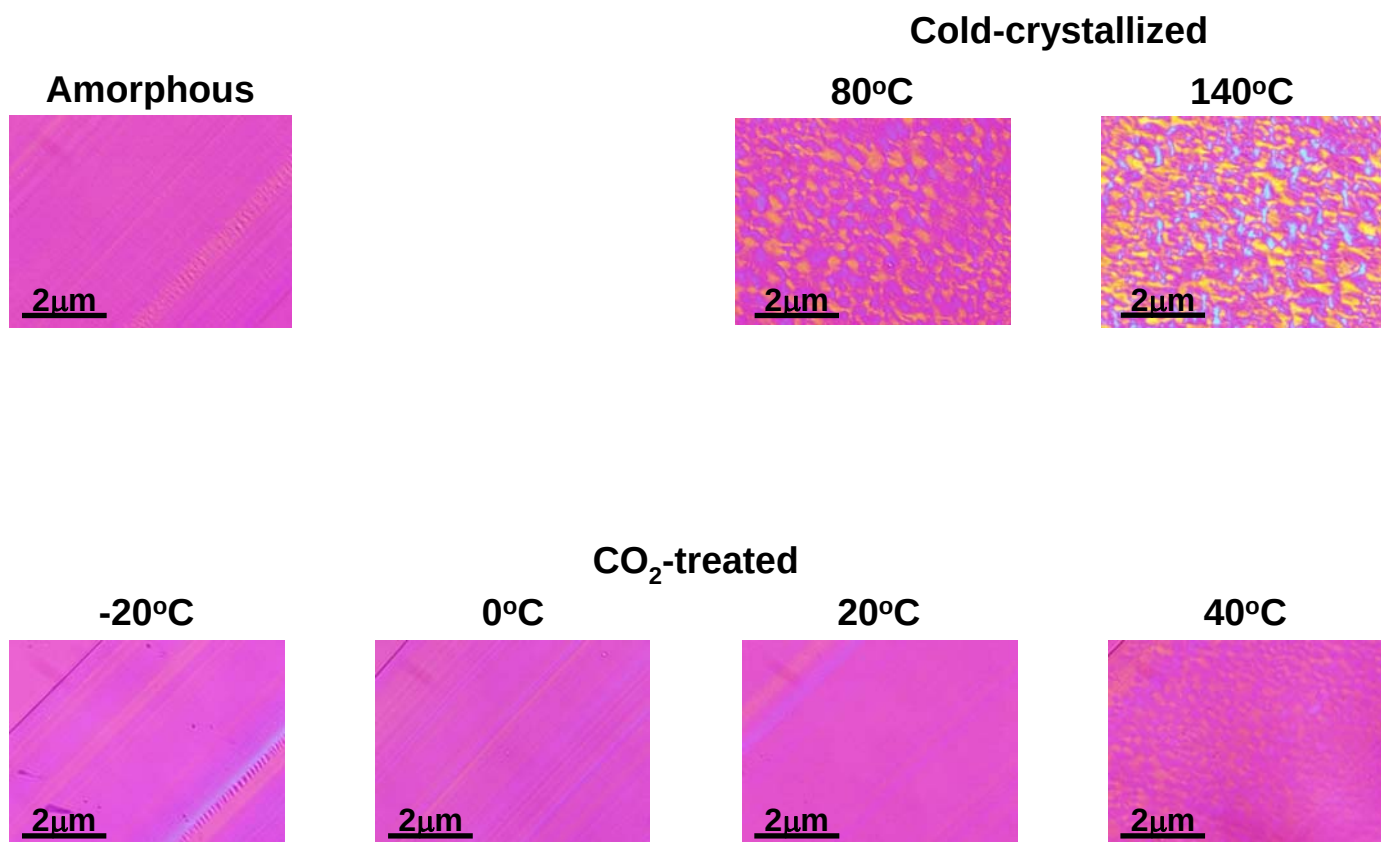


Fig. 4-3 Polarized micrographs of various PLLA films; amorphous, cold-crystallized at 100°C for 30min, treated with CO₂ from -20°C to 40°C.

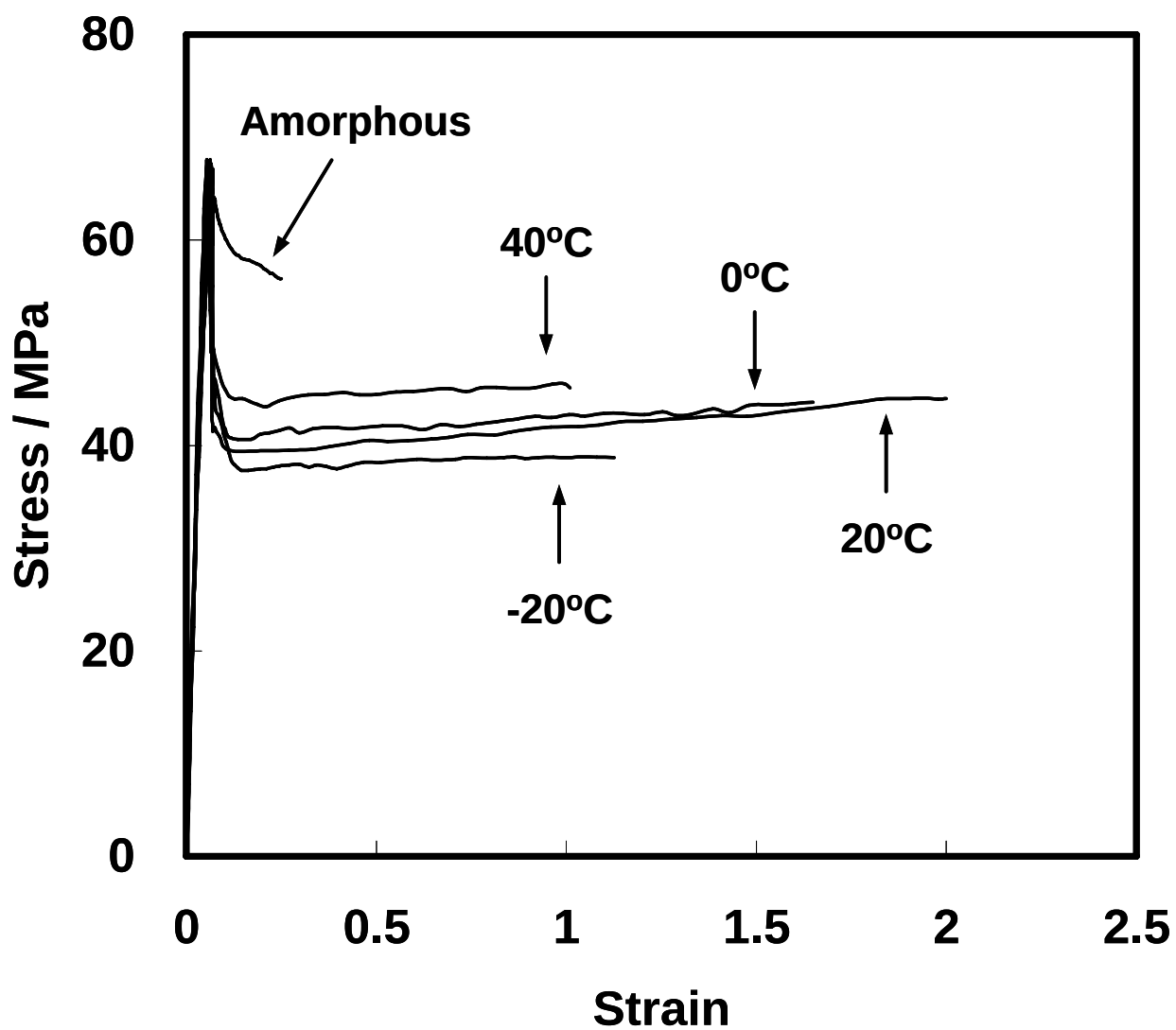


Fig. 4-4 Stress-strain curves for various PLLA films; amorphous, treated with CO₂ at -20°C, 0°C, 20°C, and 40°C.

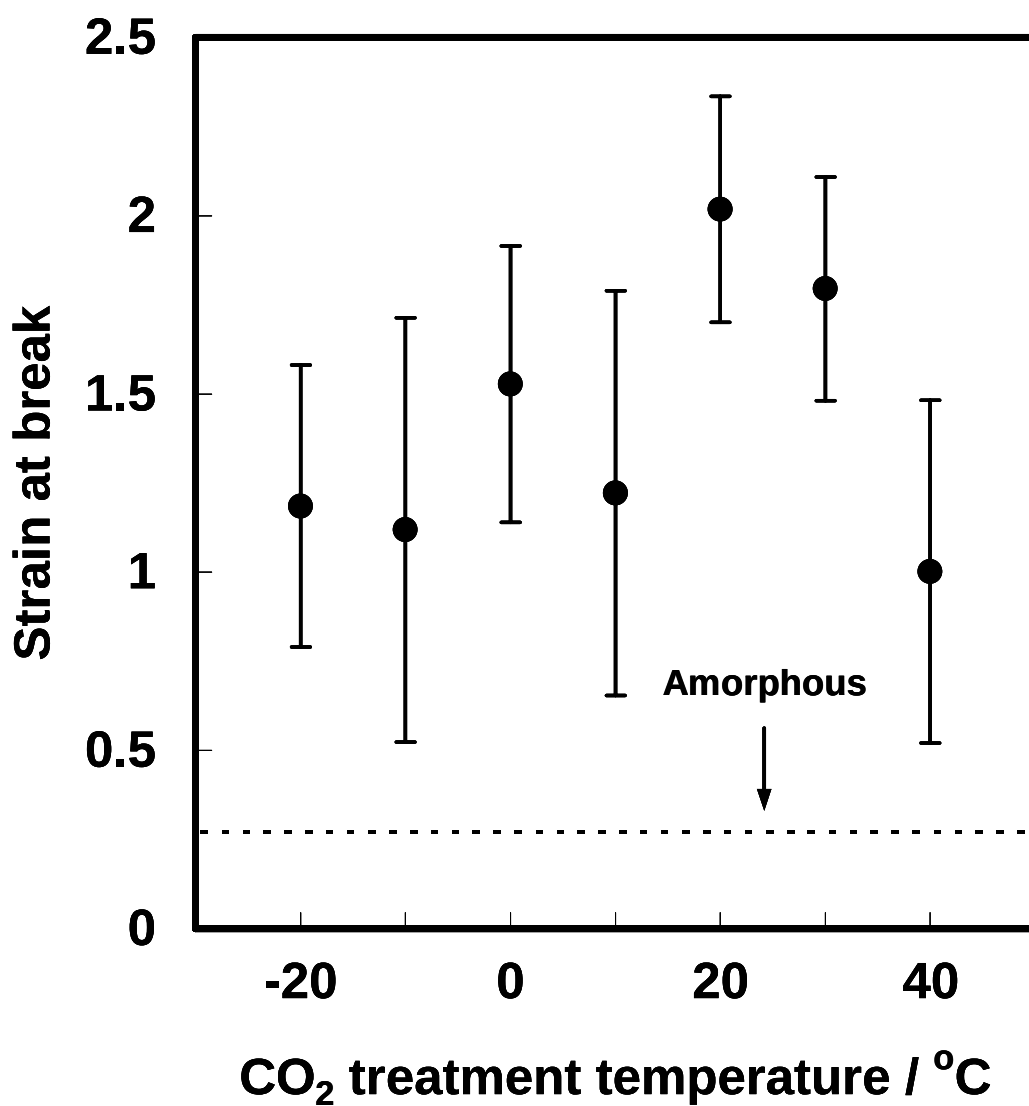


Fig. 4-5 The strain at break as a function of CO₂ treatment temperature. The solid lines indicate an error bar of various films. The dotted line show strain at break of amorphous PLLA film.

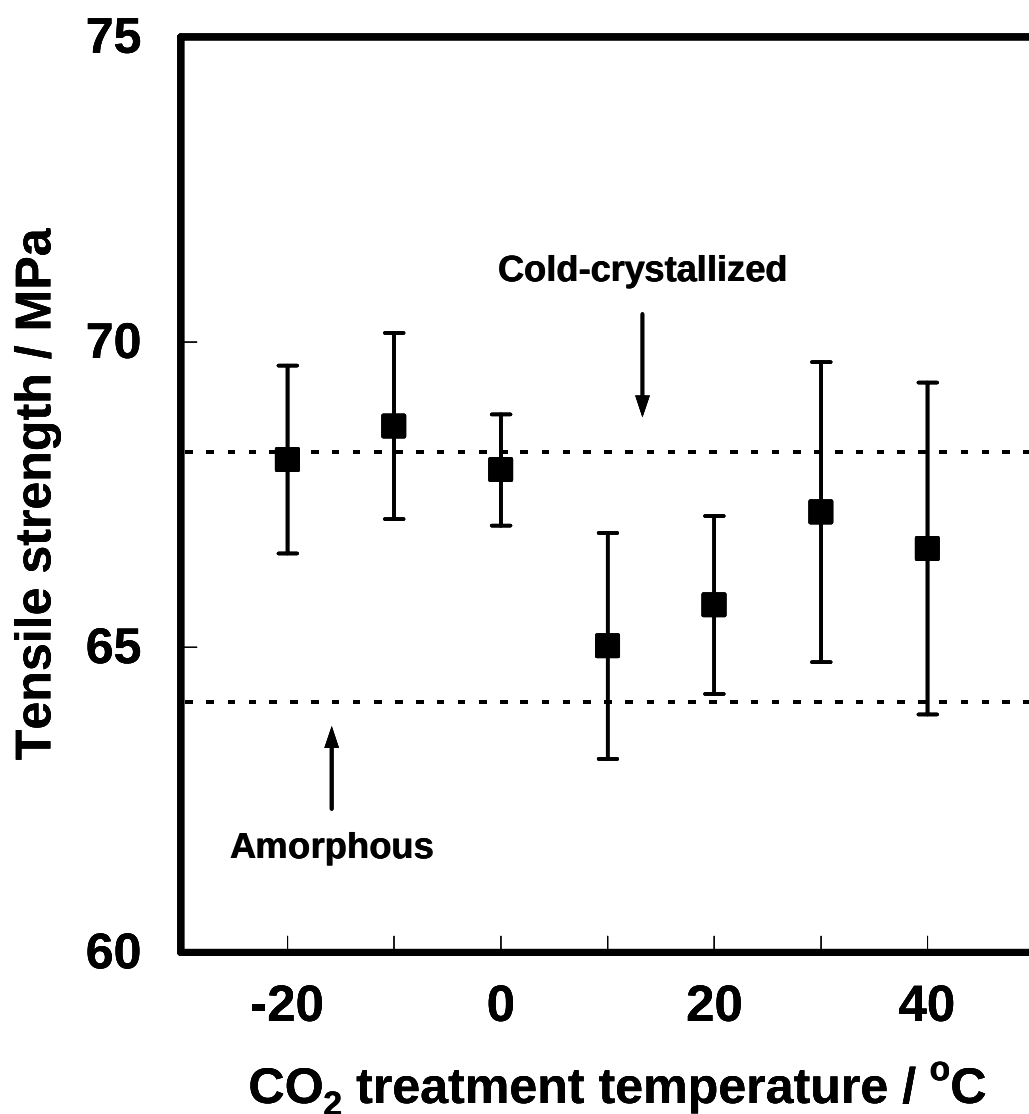


Fig. 4-6 The tensile strength as a function of CO₂ treatment temperature. The solid lines indicate an error bar of various films. The dotted lines show the tensile strength of amorphous (lower) and cold-crystallized film (upper), respectively.

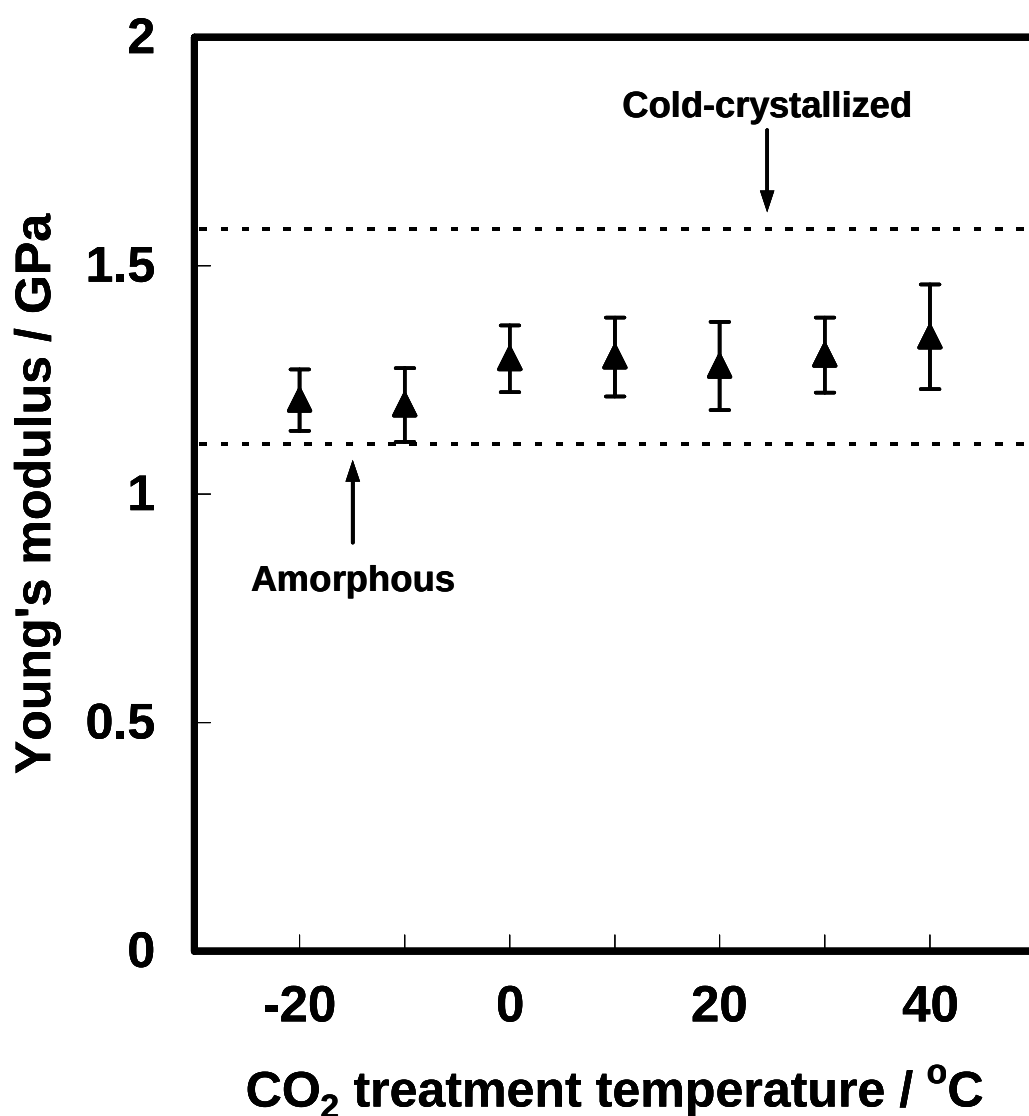


Fig. 4-7 The Young's modulus as a function of CO₂ treatment temperature. The solid lines indicate an error bar of various films. The dotted lines show the Young's modulus of amorphous (lower) and cold-crystallized film (upper), respectively.

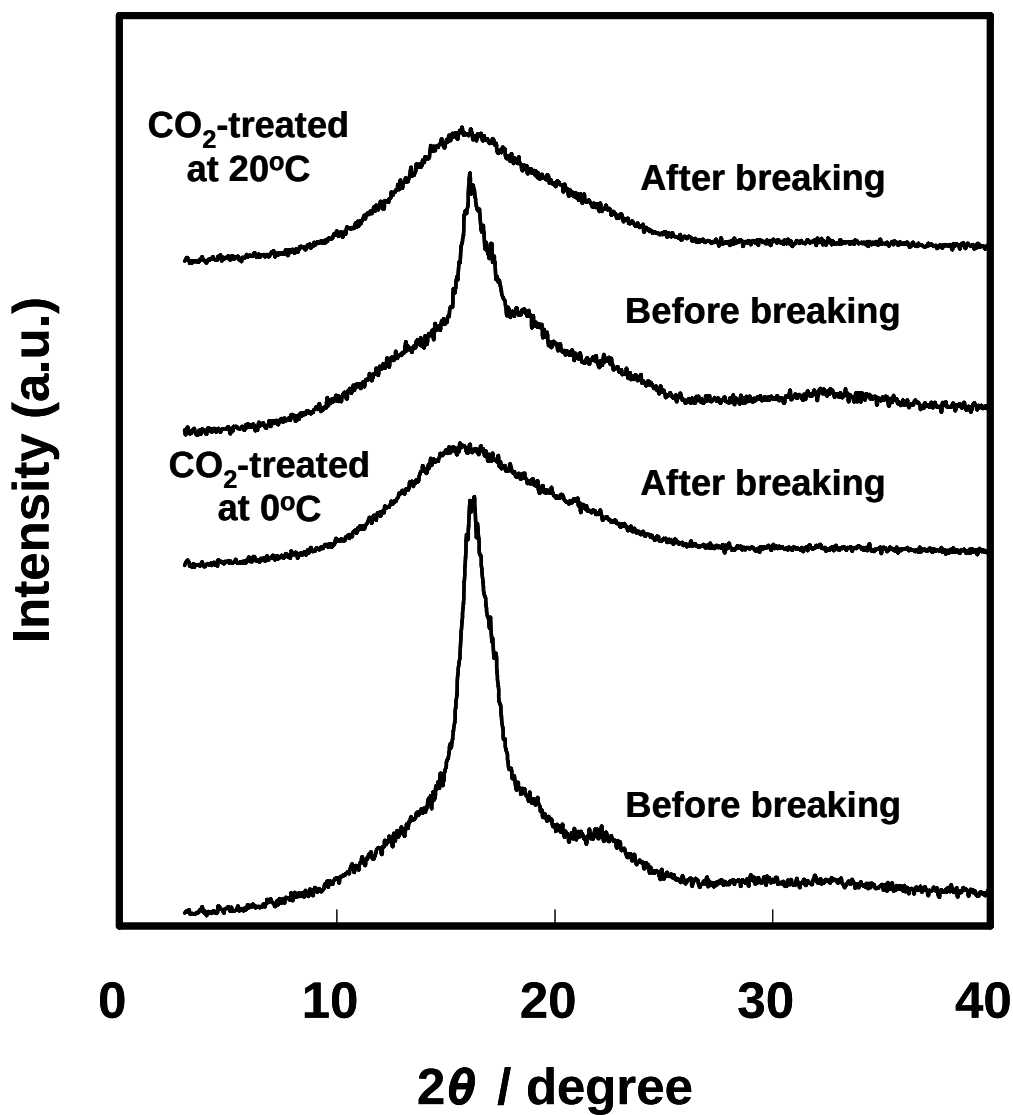


Fig. 4-8 WAXD profiles of CO₂-treated films. These profiles were measured along the equatorial direction, and the measurements were performed before and after breaking for tensile test.

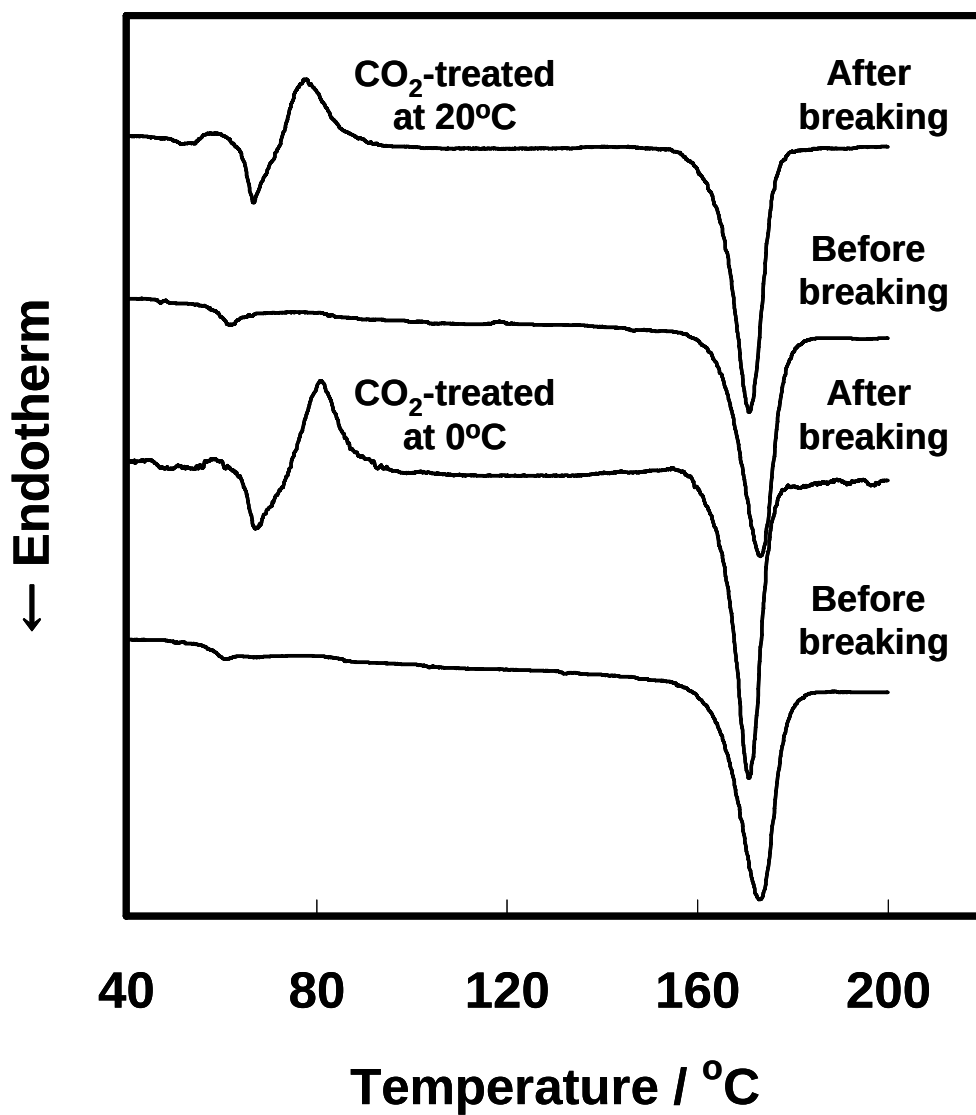


Fig. 4-9 DSC curves of CO₂-treated films. The measurements were performed before and after breaking for tensile test.

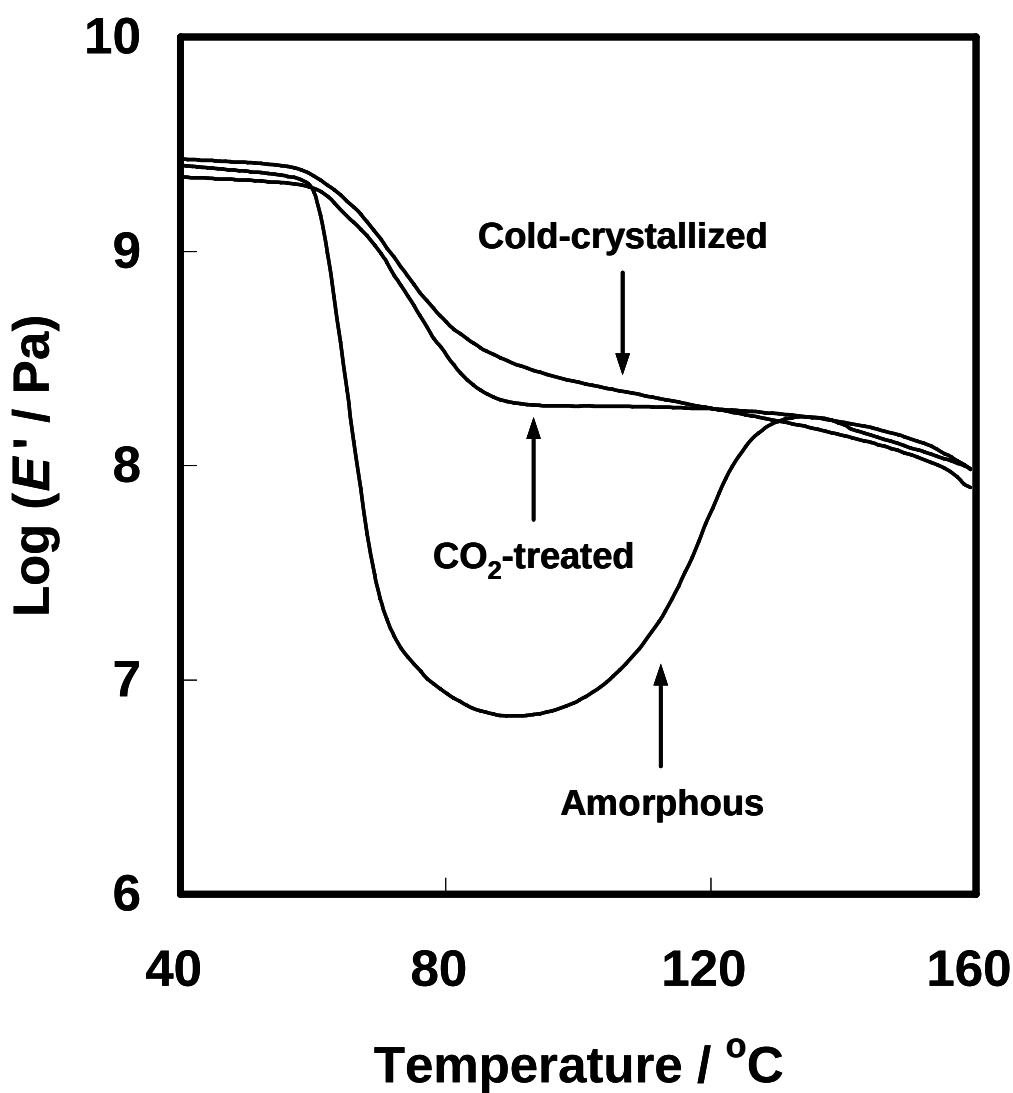


Fig. 4-10 The temperature dispersion for storage modulus (E') at 10Hz for various PLLA films; amorphous, treated with CO₂ at 0°C, and cold-crystallized at 100°C.

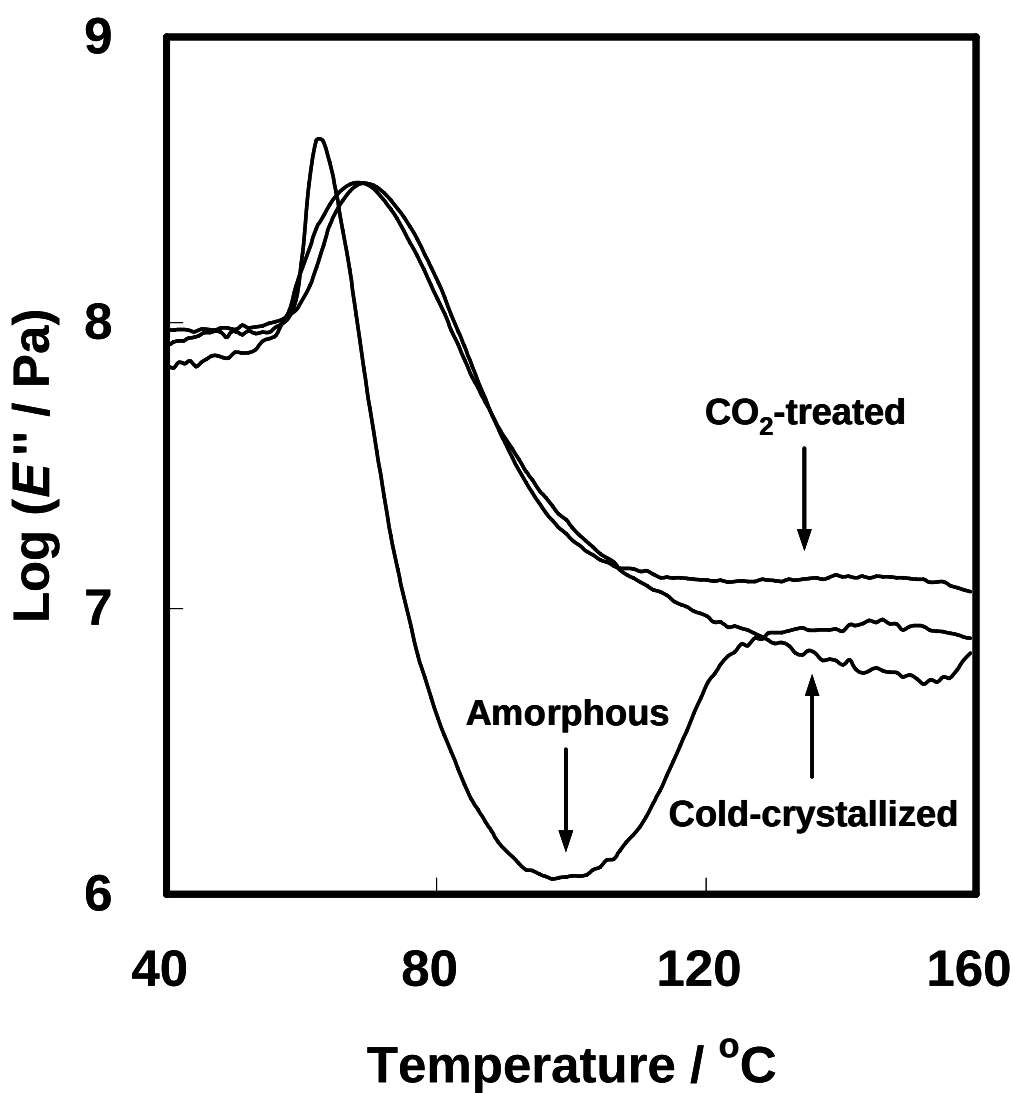


Fig. 4-11 The temperature dispersion for loss modulus (E'') at 10Hz for various PLLA films; amorphous, treated with CO₂ at 0°C, and cold-crystallized at 100°C.

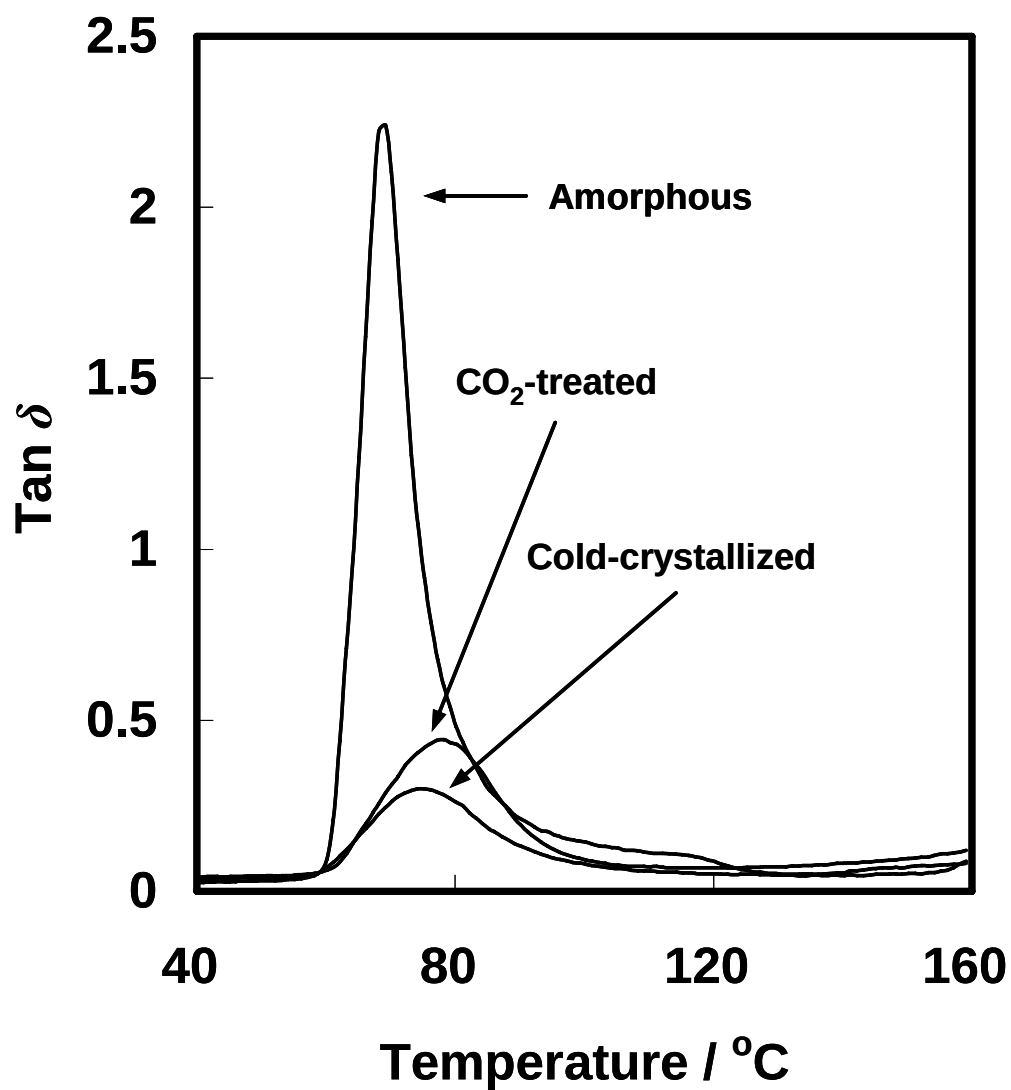


Fig. 4-10 The temperature dispersion for $\tan \delta$ at 10Hz for various PLLA films; amorphous, treated with CO_2 at 0°C , and cold-crystallized at 100°C .

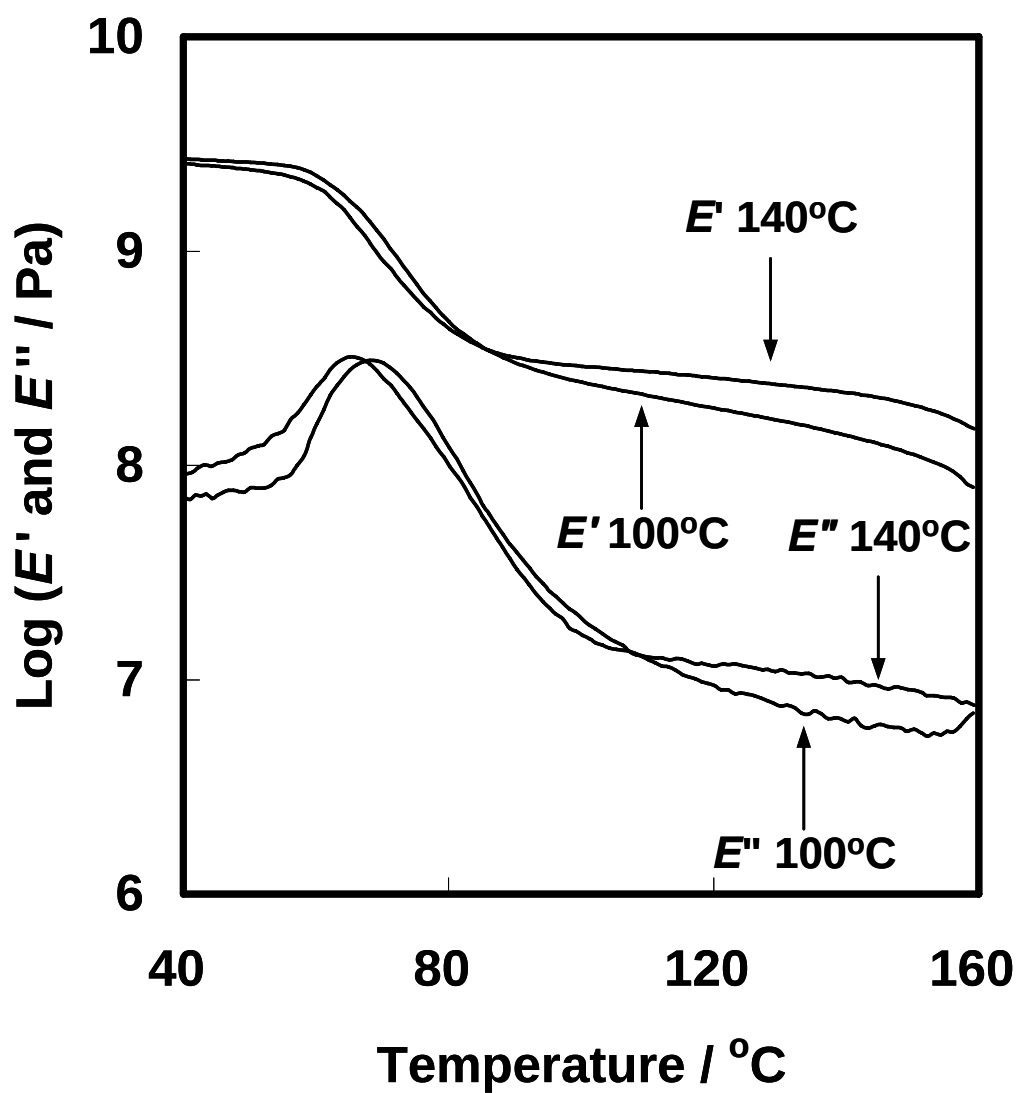


Fig. 4-13 The temperature dispersion for storage modulus (E') and loss modulus (E'') at 10Hz for PLLA films cold-crystallized at 100°C and 140°C.

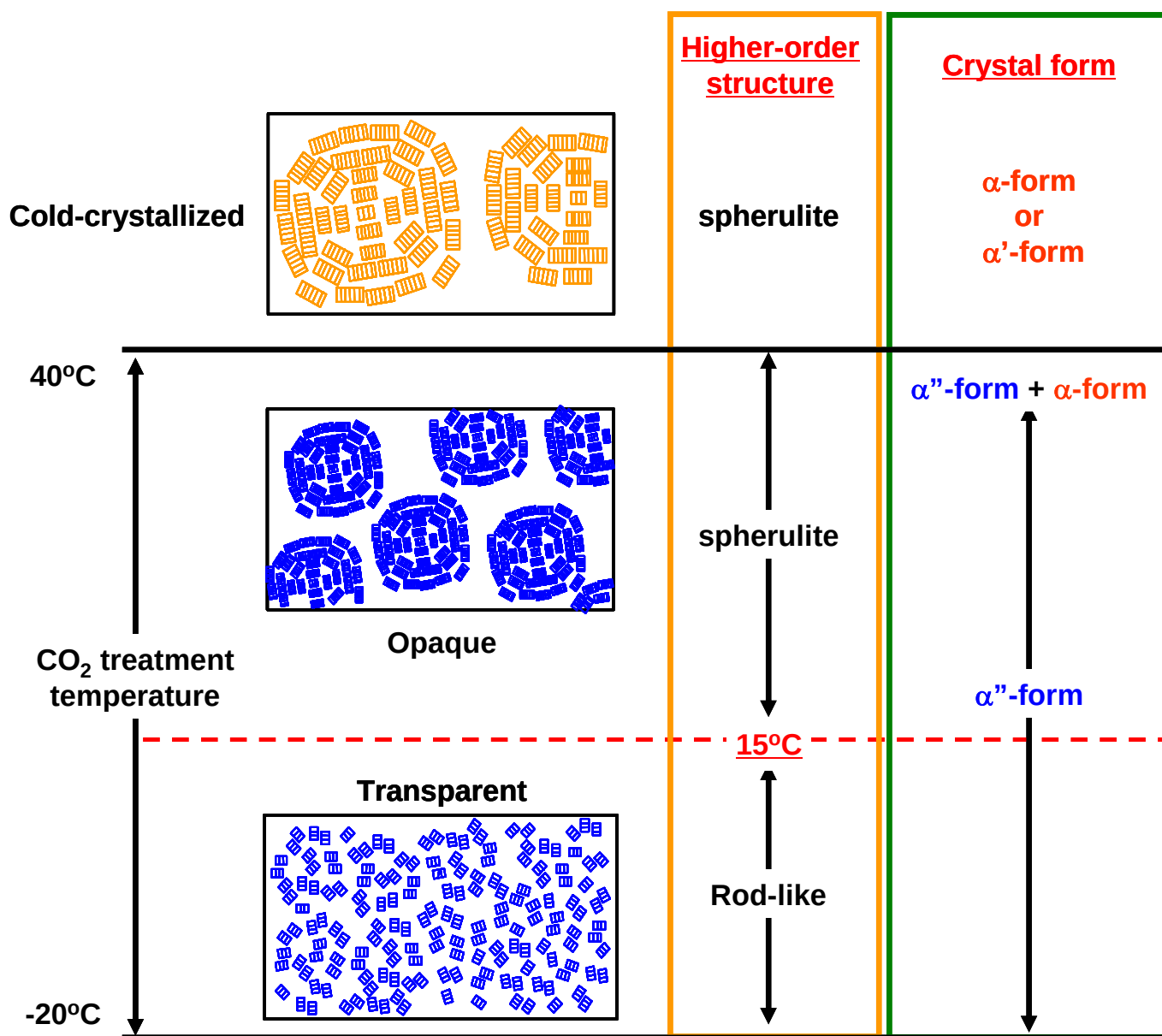


Fig. 4-14 Schematic drawing of the structure model for the semi-crystalline PLLA.

第 5 章

高圧二酸化炭素処理した ポリ-L-乳酸/ポリ-D-乳酸ブレンドフィルムの ステレオコンプレックス結晶形成

5. 高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸/ポリ-D-乳酸ブレンドフィルムのステレオコンプレックス結晶形成

5.1. 緒言

ポリ乳酸(PLA)は分子鎖骨格に不斉炭素原子を持つため、L体(PLLA)とD体(PDLA)の2つのエナンチオマーがある。1987年、Ikadaらによって、それらのブレンドはエナンチオマー間の相互作用によりステレオコンプレックス結晶を形成することが報告された[1]。その後、様々な研究者らにより有機溶媒中や熔融結晶化過程でのステレオコンプレックス結晶の形成に及ぼすブレンド比や分子量の影響が報告されている[2 - 9]。特に、ブレンド比は1:1で最もステレオコンプレックス結晶が形成することが分かっている[10 - 14]。フィルム作製時の溶媒種、揮発速度、攪拌速度やPLLA及びPDLAの分子量がステレオコンプレックス結晶の形成速度に大きな影響を与えることから、PLLA分子鎖及びPDLA分子鎖の拡散と分子鎖同士の接触頻度がステレオコンプレックス結晶の形成速度の重要な因子であることが分かる[11, 12]。特に分子量の影響については、PLLAとPDLAの分子量が大きいものの同士のブレンドではPLLAとPDLAがミクロ相分離してしまうためにステレオコンプレックス結晶の形成速度が非常に遅くなる。PLLA/PDLAステレオコンプレックス結晶の結晶系については、Okiharaらによって、三斜晶系で、PLLA:PDLA = 1:1で平行にパッキングし、3/1らせん構造をとっていることが報告されている[15]。また、PLLA/PDLAステレオコンプレックス結晶はPLLAやPDLA単体の結晶(Homo結晶)の融点(170°C付近)に比べて高い融点(225°C付近)を持つために、PLAの用途拡大に向けて非常に注目を集めている。しかし、Homo結晶の融点以下の温度では、Homo結晶の結晶化速度がステレオコンプレックス結晶よりも速いため、ステレオコンプレックス結晶のみを形成させることは難しい。ステレオコンプレックス結晶のみを形成する方法として、Homo結晶の融点以上で熱処理し形成させる方法が挙げられるが[16]、ステレオコンプレックス結晶は形成が遅く、十分な結晶化度を得るためには長時間の熱処理を必要とする。また、Homo結晶の融点以上の温度で長時間の熱処理を行うと、PLAは熱分解と分子量低下が生じ、非常に脆くなってしまう。一方、CO₂は可塑化効果によ

り、 T_g や融点を低下させる効果があることが知られている。そのために、PLLA/PDLAブレンドフィルムをCO₂処理し、ステレオコンプレックス結晶の形成温度を低下させる効果があると期待できる。本章では、PLLA/PDLAブレンドフィルムに対してCO₂処理をさまざまな温度で行い、ステレオコンプレックス結晶形成に及ぼすCO₂処理の影響について検討を行った。また、CO₂処理フィルムや冷結晶化フィルムをHomo結晶の融点以上の温度で熱処理し、熱処理前に形成された高次構造がステレオコンプレックス結晶形成に及ぼす影響について、時分割WAXD測定などを行い検討した。

5.2. 実験方法

5.2.1. サンプル作製

5.2.1.1. 非晶フィルムの作製

PLLA($M_w = 3.2 \times 10^5$)とPDLA($M_w = 2.6 \times 10^5$)を用いて、ブレンド比をPLLA : PDLA = 1 : 1とし、二軸ロールを用い 180°Cで 15 分間混練して、ロールサンプルを作製した。このロールサンプルを 2 枚のアルミ板に挟み、250°Cに設定したホットプレスを用いて 2 分間の予熱後、20MPaの圧力で 2 分間熔融圧縮成形した。その後、氷冷水を用いて急冷し、厚さ 0.5mm のクエンチフィルムを作製した。クエンチフィルムでは、DSC曲線上で発熱ピークと吸熱ピークが観測され、それぞれのピークの熱量がほぼ一致した。また、クエンチフィルムをWAXD測定したところ回折ピークは見られず、非晶のハローのみが得られた。以上のことからクエンチフィルムを非晶フィルムとして扱った。

5.2.1.2. CO₂処理フィルムの作製

2.2.1.2.と同様の方法でCO₂処理を行った。本章でのCO₂処理条件は、CO₂処理温度範囲を -20°C ~ 40°C、160°Cとし、処理圧力 10MPa、処理時間を 30 分もしくは 1 時間とした。CO₂処理後のフィルムは約 5°Cの冷蔵庫で 3 日間放置した後、その後 30°Cで 7 日間真空乾燥器を用いて減圧乾燥を行い、フィルム内からCO₂を完全に取り除いた。

5.2.1.3. 冷結晶化フィルムの作製

2.2.1.3.と同様の方法で作製した。本章での冷結晶化フィルムの結晶化温度は 80°Cおよび 140°Cとした。

5.2.1.4. 熱処理フィルムの作製

5.2.1.2.や 5.2.1.3.で作製したCO₂処理フィルムおよび冷結晶化フィルムをHomo結晶の融点以上の温度で熱処理を行った。熱処理温度は 150°C ~ 200°Cとした。

5.2.2. 測定方法

5.2.2.1. 示差走査熱量(DSC)測定

DSC測定は第2章での測定と同じ装置を用い、行った。測定条件は、昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、測定温度範囲を $30^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ とした。

5.2.2.2. 広角 X 線回折(WAXD)測定

WAXD 測定は、第2章での測定と同じ装置および測定条件で行った。結晶化度の算出方法や解析に関しても同様の方法を用いて行った。

5.2.2.3. 時分割広角 X 線回折(WAXD)測定

第3章での測定と同じ装置で行った。

時分割WAXD測定は、昇温過程および等温過程で測定を行った。昇温過程では、昇温速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定温度範囲を $30^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ までとした。また、測定時間間隔を 15 秒とし測定を行った。また、等温測定では、所定の温度($T = 180^{\circ}\text{C}$)で、測定時間間隔を 15 秒とし測定を行った。測定角度範囲は $2\theta = 3^{\circ} \sim 30^{\circ}$ とした。

5.3. 結果と考察

5.3.1. 非晶フィルムの昇温過程における PLLA/PDLA ステレオコンプレックス結晶形成

PLLA/PDLAブレンドの非晶フィルムの昇温過程での結晶化及び融解挙動を調べるために、そのフィルムの昇温過程(昇温速度 4°C/min)で時分割WAXD測定を行った。昇温過程でのWAXDパターンをFig. 5-1 に示し、WAXDパターンから求めたWAXD曲線をFig. 5-2 に、WAXD曲線より求めたHomo結晶及びステレオコンプレックス結晶由来の回折ピーク強度の温度依存性とDSC曲線(昇温速度 4°C/min)をFig. 5-3 に示す。DSC曲線上で 90°C付近に発熱ピークが観測された。WAXD曲線において同じ温度域でHomo結晶由来の回折ピークが 16.4°、18.7°に、ステレオコンプレックス結晶由来の回折ピークが 12.2°、21.1°と 24.6°に観測されはじめた。従って、その温度域でHomo結晶とステレオコンプレックス結晶が同時に形成し始めることが分かる。さらに昇温していくと、どちらのピーク強度も強くなるが、Homo結晶由来の回折ピーク強度の方が、ステレオコンプレックス結晶由来の回折ピーク強度よりも強くなった。そして、DSC曲線上に融解ピークが観測された 170°C付近の温度域では、Homo結晶由来の回折ピーク強度は減少し、ステレオコンプレックス結晶由来の回折ピーク強度が増加した。つまりその温度域で、Homo結晶が融解し、PLLAとPDLAのステレオコンプレックス結晶量が増加しているといえる。さらに昇温していくと、DSC曲線上で 220°C付近に融解ピークが観測され、同じ温度域でWAXD曲線においてステレオコンプレックス結晶由来の回折ピーク強度が減少し、240°C付近で回折ピークは観測されなくなった。つまり、220°C付近からステレオコンプレックス結晶が融解していることがわかる。また、PLLA/PDLAブレンドの非晶フィルムを昇温速度 2°C/minで 250°Cまで昇温後、冷却速度 2°C/minで 30°Cまで冷却しながらDSC測定及びWAXD測定を同時に行った結果をFig. 5-4 に示す。Fig. 5-3 と同様に 90°C付近でHomo結晶とステレオコンプレックス結晶による回折ピークが観測され、170°C付近でHomo結晶が、220°C付近でステレオコンプレックス結晶が融解し、回折ピーク強度も減少した。その後の冷却過程において 160°C付近でステレオコンプレックス結晶由来の回折ピークのみが観測された。さらに、30°C付近まで冷却してもHomo

結晶由来の回折ピークは観測されず、ステレオコンプレックス結晶のみが形成していた。通常、熔融状態からHomo結晶の融点以下での熔融結晶化を行うと、Homo結晶とステレオコンプレックス結晶の 2 種類の結晶が混在したフィルムが作製される。しかし、本実験ではステレオコンプレックス結晶のみを形成した。以上より、250°Cまで昇温しステレオコンプレックス結晶が融解した後でも、DSC曲線やWAXD曲線では確認できないが、PLLA及びPDLA分子鎖が近い距離に分布しており、ステレオコンプレックス結晶が形成されやすい状態を維持しているのではないかと考えられる。

5.3.2. CO₂処理したPLLA/PDLAブレンドフィルムのステレオコンプレックス結晶形成

はじめに、80°Cで2時間、140°Cで1時間、180°Cで24時間冷結晶化したフィルムのステレオコンプレックス結晶形成について検討を行った。これらの温度で冷結晶化したフィルムのWAXD曲線とDSC曲線をFig. 5-5 (a)、(b)とFig. 5-6にそれぞれ示す。80°Cで冷結晶化したフィルムでは、WAXD曲線からステレオコンプレックス結晶由来の回折が11.9°にわずかに見られたが、16.5°などに大きな回折ピークが見られることからHomo結晶として α' 晶が形成していることがわかる。このフィルムのDSC測定中に大きな発熱ピークは見られなかったが、融解前に α' 晶の熔融再結晶化による発熱ピークが見られた。また、Homo結晶由来の融解ピークが170°C付近に観測され、ステレオコンプレックス結晶の融解に伴う吸熱ピークが220°C付近に観測された。ほぼ同様のことが140°Cで冷結晶化したフィルムでもいえる。140°Cで冷結晶化したフィルムでは、WAXD曲線からステレオコンプレックス結晶由来の回折が11.9°などに見られたが、16.7°に大きな回折ピークが観測されるなど、大部分はHomo結晶として α 晶が形成していることがわかる。DSC測定においても、Homo結晶由来の吸熱とステレオコンプレックス結晶由来の吸熱の両方が観測された。WAXD曲線から、80°Cや140°Cで冷結晶化を行ったフィルムのステレオコンプレックス結晶の形成量は非常にわずかといえるので、この220°C付近の融解ピークは、大部分がDSC昇温測定中に形成したステレオコンプレックス結晶によるものであるといえる。ここで、180°Cで24時間の条件で冷

結晶化したフィルムのWAXD曲線を見ると、Homo結晶由来の回折ピークは観測されず、ステレオコンプレックス結晶由来の回折ピークのみが観測された。DSC測定では、わずかに昇温中の発熱ピークとHomo結晶の融解に伴う吸熱が観測されたが、双方の熱量がほぼ一致していることから、DSC昇温測定中に冷結晶化しHomo結晶が形成したと考えられる。つまり、Homo結晶の融点以上の温度である 180°Cで長時間熱処理すると、フィルム内にステレオコンプレックス結晶のみが形成しているといえる。しかし、この条件で熱処理を行うと、フィルムが変色し、脆くなった。これは、高温で長時間熱処理すると、PLAの分子量低下が起これるとともに、フィルムが酸化したためであると考えられる。

次に、PLLA/PDLAブレンドフィルムに-20°C ~ 40°Cおよび 160°CでCO₂処理したフィルムのDSC曲線をFig. 5-7 に、WAXD曲線をFig. 5-8 に示す。これらのCO₂処理フィルムのDSC曲線上には発熱ピークが観測されなかった。また、-20°C ~ 40°CでCO₂処理したフィルムと比べると、160°CでCO₂処理したフィルムではHomo結晶とステレオコンプレックス結晶の融点がわずかに上昇した。WAXD曲線から 0°C ~ 40°CでCO₂処理したフィルムはわずかにステレオコンプレックス結晶由来の回折ピークが 12.2°や 21.1°付近に見られるが、-20°CでCO₂処理したフィルムではこれらの回折は見られなかった。これらのCO₂処理フィルムは 16.2°もしくは 16.5°付近に強い回折ピークが観測されることからHomo結晶(α' 晶)が多く形成されていることに加え、0°C ~ 40°CでCO₂処理を行った場合にはステレオコンプレックス結晶がわずかに形成したといえる。しかし、0°C ~ 40°CでCO₂処理したフィルムのDSC曲線上で 220°C付近に融解ピークが観測された。これは、DSC昇温過程でHomo結晶融解後にPLLAとPDLAがステレオコンプレックス結晶を形成したために観測されたといえる。また、160°CでCO₂処理したフィルムでもHomo結晶とステレオコンプレックス結晶が混在したWAXD曲線が観測された。また、他の温度でCO₂処理したフィルムと比べると、ステレオコンプレックス結晶の形成量が多くなった。以上のことから、0°C以上でCO₂処理したフィルムではHomo結晶とステレオコンプレックス結晶が混在したフィルムが作製されたといえる。これは、0°C ~ 40°CのCO₂雰囲気下では、冷結晶化を 80°Cや 140°Cで行った場合と同様に、Homo結晶の結

晶化速度がステレオコンプレックス結晶よりも速いため、CO₂処理をした場合でも、Homo結晶が多く形成されたと考えられる。また、0°C ~ 40°CでCO₂処理したフィルムのWAXD曲線でわずかにステレオコンプレックス結晶由来の回折ピークが見られたことから、CO₂処理にはステレオコンプレックス結晶の形成温度を低下させる効果もあると考えられる。

5.3.3. CO₂処理後の熱処理によるPLLA/PDLAブレンドフィルムのステレオコンプレックス結晶形成

0°Cで1時間CO₂処理したフィルムに150°C ~ 200°Cで1分間、熱処理を行ったフィルムのWAXD曲線をFig. 5-9に示し、結晶化度をHomo結晶とステレオコンプレックス結晶の回折ピーク面積から計算し、Fig. 5-10にまとめた。WAXD曲線から、熱処理温度の上昇に伴って、Homo結晶(CO₂処理で形成する α' 晶が熱処理により α 晶へ転移している)由来の回折ピーク強度の減少とともに、ステレオコンプレックス結晶由来の回折ピーク強度が増加していることがわかる。特に、Homo結晶由来の回折ピークが見られない180°C以上で熱処理したフィルムで顕著であった。また、180°C以上で熱処理したフィルムでは、Homo結晶が融解しHomo結晶がなくなるとともに、ステレオコンプレックス結晶量は大きく増加した。つまり、Homo結晶が融解すると、溶けたHomo結晶がステレオコンプレックス結晶へ溶融再結晶化すると考えられる。そこで、さまざまなフィルムに対してHomo結晶の融点以上である、180°Cで1分間熱処理を行い、ステレオコンプレックス結晶の形成量について検討を行った。

-20°C ~ 40°CでCO₂処理したフィルムや、80°Cと140°Cで冷結晶化フィルムを、180°Cで1分間で熱処理を行ったフィルムのWAXD曲線とDSC曲線をFig. 5-11とFig. 5-12にそれぞれ示し、熱処理前後でのWAXD測定から求めたステレオコンプレックス結晶量をFig. 5-13に示す。ここで、180°Cで熱処理を行うとフィルムの厚みが増加するため、強度を厚みで規格化したWAXD曲線を示している。すべてのサンプルのWAXD曲線でステレオコンプレックス結晶の回折ピークのみが観測された。つまり、180°Cで1分間と熱処理を行うと、ステレオコンプレックス結晶のみが形成されたフィルムが作製できたといえる。これらのフィルムのDSC

曲線には、100°C付近に発熱ピークが見られ、170°C付近のHomo結晶の融解に伴う吸熱ピークが観測されるとともに、220°C付近にステレオコンプレックス結晶の融解による吸熱ピークが見られた。しかし、WAXD測定からこれらのフィルムにはステレオコンプレックス結晶のみが形成していることを考えると、180°Cで1分間熱処理したフィルムは、DSC昇温測定中に冷結晶化しHomo結晶を形成したことが考えられる。WAXD曲線から求めたステレオコンプレックス結晶量は、非晶フィルムでは6%であったのに対して、CO₂処理や冷結晶化したフィルムを180°Cで1分間熱処理を行ったフィルムの結晶化度のほうが高かった。また、0°C以上でCO₂処理したフィルムや冷結晶化したフィルムでは、熱処理前にステレオコンプレックス結晶が形成している。これらのフィルムを180°Cで熱処理をするとフィルム内に存在したステレオコンプレックス結晶が成長するためにステレオコンプレックス結晶量が増加したと考えられる。ここで、-20°CでCO₂処理したフィルムは、熱処理前にWAXD曲線上にステレオコンプレックス結晶由来の回折ピークが観測されない。それにもかかわらず、このフィルムは、Homo結晶の融点以上の180°Cで1分間熱処理すると、ステレオコンプレックス結晶量が15%程度となり、そのほかのフィルムと比較してステレオコンプレックス結晶量が最も多くなった。Homo結晶の融点以上である180°Cで1分間熱処理する場合には、熱処理前のフィルムに形成する高次構造や結晶サイズが影響していると考えられる。そこで、等温過程($T = 180^{\circ}\text{C}$)と昇温過程で時分割WAXD測定を行いステレオコンプレックス結晶の形成過程の検討を行った。

5.3.4. 時分割 WAXD 測定を用いた熱処理によるステレオコンプレックス結晶形成過程の観察

5.3.4.1. 等温測定

CO₂処理および冷結晶化を行い結晶化させたフィルムを 180°Cで時分割WAXD測定を行った。非晶フィルム、冷結晶化を 80°Cおよび 140°Cで行ったフィルム、CO₂処理を-20°C~40°Cで行ったフィルムの各熱処理時間に対するWAXD曲線をFig. 5-14 ~ Fig. 5-20 にそれぞれ示し、時分割WAXD測定から求めた結晶化度をFig. 5-21 にまとめた。このとき、測定開始から設定温度である 180°Cに達するまで約 90 秒の時間を要した。設定温度である 180°Cに達したとき(= 90 秒)にはWAXD曲線上に、Homo結晶由来の回折ピークが観測されず、ステレオコンプレックス結晶由来の回折ピークのみが観測された。このことから、180°Cに達したときにはステレオコンプレックス結晶のみがフィルム内に形成していることがわかる。結晶化度の時間依存性は、180 秒程度で変化が小さくなった。このとき、-20°CでCO₂処理を行ったフィルムではステレオコンプレックス結晶量が 12%程度となり、最も高くなった。それに対して、それ以外のフィルムでは、熱処理前の結晶化方法(CO₂処理もしくは冷結晶化)や温度によらず、ステレオコンプレックス結晶量が 8%程度とほぼ同じ値となった。熱処理時間が長くなると、Homo結晶の融解に伴って、PLLAとPDLAが接触し、新たなステレオコンプレックス結晶が形成されるために結晶化度に差が見られなくなったのではないかと考えられる。また、-20°CでCO₂処理したフィルムは、他の温度と比較してサイズが小さなPLLAとPDLAのHomo結晶が形成され、フィルム内によく分散している。そのために、PLLAとPDLAの分子鎖が近い距離に分布し、分子鎖同士の接触頻度が他のフィルムと比べると高くなったため、ステレオコンプレックス結晶量が多くなったのではないかと考えられる。

5.3.4.2. 昇温過程

80°Cで冷結晶化を行ったフィルムの昇温過程(4°C/min)におけるWAXD曲線をFig. 5-22 と Fig. 5-23 に、結晶化度とDSC曲線をFig. 5-24 に、回折ピーク位置の温度依存性をFig. 5-25 に

示す。80°Cで冷結晶化したフィルムを昇温した場合には、DSC曲線上にHomo結晶の融解に伴う吸熱ピークの直前に再結晶化に伴う発熱ピークが観測された(Fig. 5-24)。また、その温度域でHomo結晶の回折ピーク位置が高角度側へシフトした(Fig. 5-25)。この結果から、PLLA単体の場合と同様に α' 晶から α 晶への転移が起こったといえる。また、Homo結晶が α' 晶から α 晶へ溶融再結晶化する150°C付近からステレオコンプレックス結晶量が増加した。これは、不安定な結晶を形成する α' 晶が溶融し、再結晶化することで α 晶へと転移すると同時に、融解した α' 晶が存在した部分でステレオコンプレックス結晶が形成されたと考えられる。つまり、PLLA/PDLAステレオコンプレックス結晶はHomo結晶の融点以上の温度で熱処理した時には、Homo結晶の融解および再結晶化とステレオコンプレックス結晶の形成がほぼ同時に進行すると考えられる。

-20°CでCO₂処理を行ったフィルムの昇温過程(4°C/min)におけるWAXD曲線をFig. 5-26 と Fig. 5-27 に、結晶化度とDSC曲線をFig. 5-28 に、回折ピーク位置の温度依存性をFig. 5-29 に示す。CO₂処理を-20°Cで行ったフィルムでは、60°C以上に昇温すると、結晶構造が α' 晶から α 晶へと構造転移に伴うHomo結晶の回折ピーク位置の変化が観測された。また、昇温に伴ってピーク形状がシャープになり、回折ピーク強度が増加した。それに伴って、WAXD測定から求めた結晶度も増加した。120°C付近からHomo結晶量がほぼ一定となるとともに、ステレオコンプレックス結晶量が増加した。また、この温度域のDSC曲線上には明確な吸熱ピークは観測されなかった。80°Cで冷結晶化を行ったフィルムと比較すると、30°C程度ステレオコンプレックス結晶の形成温度が低下したといえ、-20°CでCO₂処理したフィルムはステレオコンプレックス結晶を形成しやすいと考えられる。また、Homo結晶の融解とともにステレオコンプレックス結晶が形成することから、DSC測定からは融解ピークは見られないが、-20°CでCO₂処理したときに形成する熱安定性の低い結晶の融解が、120°C付近で起きているのではないかと考えられる。

5.4.結言

本章では、PLLA/PDLAブレンドフィルムに対してCO₂処理をさまざまな温度で行い、ステレオコンプレックス結晶形成に及ぼすCO₂処理の影響について検討を行った。また、CO₂処理フィルムや冷結晶化フィルムをHomo結晶の融点以上の温度で熱処理し、熱処理前に形成された高次構造がステレオコンプレックス結晶形成に及ぼす影響について、時分割WAXD測定などを行い検討した。

PLLA/PDLA(重量比 1:1)ブレンドの非晶フィルムを昇温過程で時分割WAXD測定したところ、90°C付近でHomo結晶とステレオコンプレックス結晶が同時に形成し始め、ステレオコンプレックス結晶量よりもHomo結晶量の方が多くなることが分かった。

本章では様々な処理をPLLA/PDLAブレンドフィルムに対して行った。冷結晶化を 80°Cや 140°C、もしくはCO₂処理を-20°C ~ 40°Cで 1 時間行ったフィルムでは、Homo結晶の結晶化速度がステレオコンプレックス結晶よりも速いため、Homo結晶が多く形成されたと考えられる。また、0°C ~ 40°CでCO₂処理したフィルムのWAXD曲線でわずかにステレオコンプレックス結晶由来の回折ピークが見られたことから、CO₂処理にはステレオコンプレックス結晶の形成温度を低下させる効果もあると考えられる。

また、冷結晶化フィルムやCO₂処理フィルムに対してHomo結晶の融点以上の 180°Cで熱処理するとステレオコンプレックス結晶のみが形成されたフィルムが作製できた。0°C ~ 40°CでCO₂処理したフィルムや、80°Cや 140°Cで冷結晶化したフィルムを 180°Cでの熱処理した場合には、非晶フィルムとステレオコンプレックス結晶量はほぼ同じ値となった。それに対して、-20°CでCO₂処理したフィルムでは、180°Cで熱処理すると、より多くのステレオコンプレックス結晶を形成した。これまでの結果から、Homo結晶の融解とともにステレオコンプレックス結晶が形成することから、DSC測定からは融解ピークは見られないが、-20°CでCO₂処理したフィルムには他の温度でCO₂処理したフィルムなどと比べて、熱安定性の低い結晶が形成され、その融解とともに、ステレオコンプレックス結晶が形成されたと考えられる。

以上の結果から、PLLA(PDLA)の高次構造を制御し、PLLA分子鎖とPDLA分子鎖の接触頻度を増加させることで、その後にHomo結晶の融点以上で熱処理したときに、より多くのステレオコンプレックス結晶が形成されることがわかった。本研究では、 -20°C で CO_2 処理したフィルムをHomo結晶の融点以上で熱処理した場合に、ステレオコンプレックス結晶量が最も多くなり、結晶化度は12%程度であった。サンプルはPLLA、PDLA共に高分子量のものを用いたフィルムを作製したが、少なくともどちらか一方を中～低分子量のサンプルを用いることで、より多くのステレオコンプレックス結晶を形成させることが出来るのではないかと考えられる。

参考文献

1. Y. Ikada, K. Jamshidi H. Tsuji, S. and H. Hyon, *Macromolecules*, **20**, 904-906 (1987)
2. X. Hong, T. Cuiqing, and Y. Muhuo, *Polymer*, **47**, 3922-3928 (2006)
3. H. Tsuji, H. Takai, and S. K. Saham, *Polymer*, **47**, 3826-3837(2006)
4. H. Tsuji, H. Takai, N. Fukuda, and H. Takikawa, *Macromol Mater Eng*, **291**, 325-335 (2006)
5. J. R. Sarasua, A. L. Arraiza, P. Balerdi, and I. Maiza, *J Mater Sci*, **40**, 1855-1862 (2005)
6. H. Yamane, K. Sasai, and M. Takano, *J Rheology*, **48**, 599-609 (2004)
7. H. Yamane and K. Sasai, *Polymer*, **44**, 2569-2575 (2003)
8. H. Tsuji and Y. Tezuka, *Biomacromolecules*, **5**, 1181-1186 (2004)
9. J. R. Sarasua, A. L. Arraiza, P. Balerdi, and I. Maiza, *Polym Eng Sci*, **45**, 745-753 (2005)
10. H. Tsuji, F. Horii, S. H. Hyon, Y. Ikada, *Macromolecules*, **24**, 2719-2724 (1991)
11. H. Tsuji, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **24**, 5651-5656 (1991)
12. H. Tsuji, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **24**, 5657-5662 (1991)
13. H. Tsuji, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **25**, 2940-2946 (1992)
14. H. Tsuji and Y. Ikada, *Macromolecules*, **26**, 6918-6926 (1993)
15. T. Okihara, M. Tsuji, A. Kawaguchi, K. Katayama, H. Tsuji, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *J Macromol Sci Phys*, **B30**, 119-140 (1991)
16. J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, and A. J. Domb, *Macromolecules*, **40**, 1049-1054 (2007)

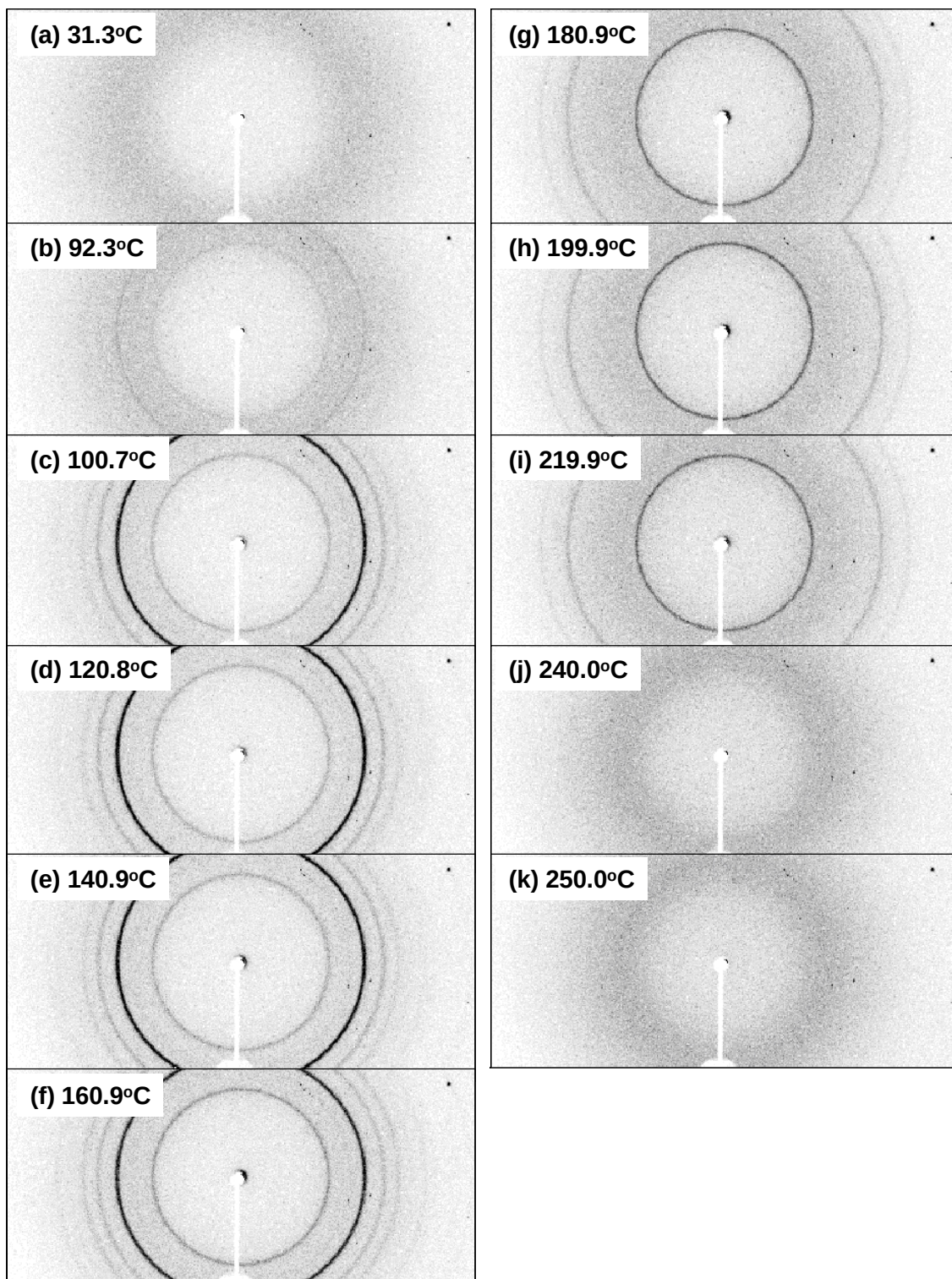


Fig. 5-1 WAXD patterns of PLLA/PDLA blend films during heating. The heating rate was 4°C/min.

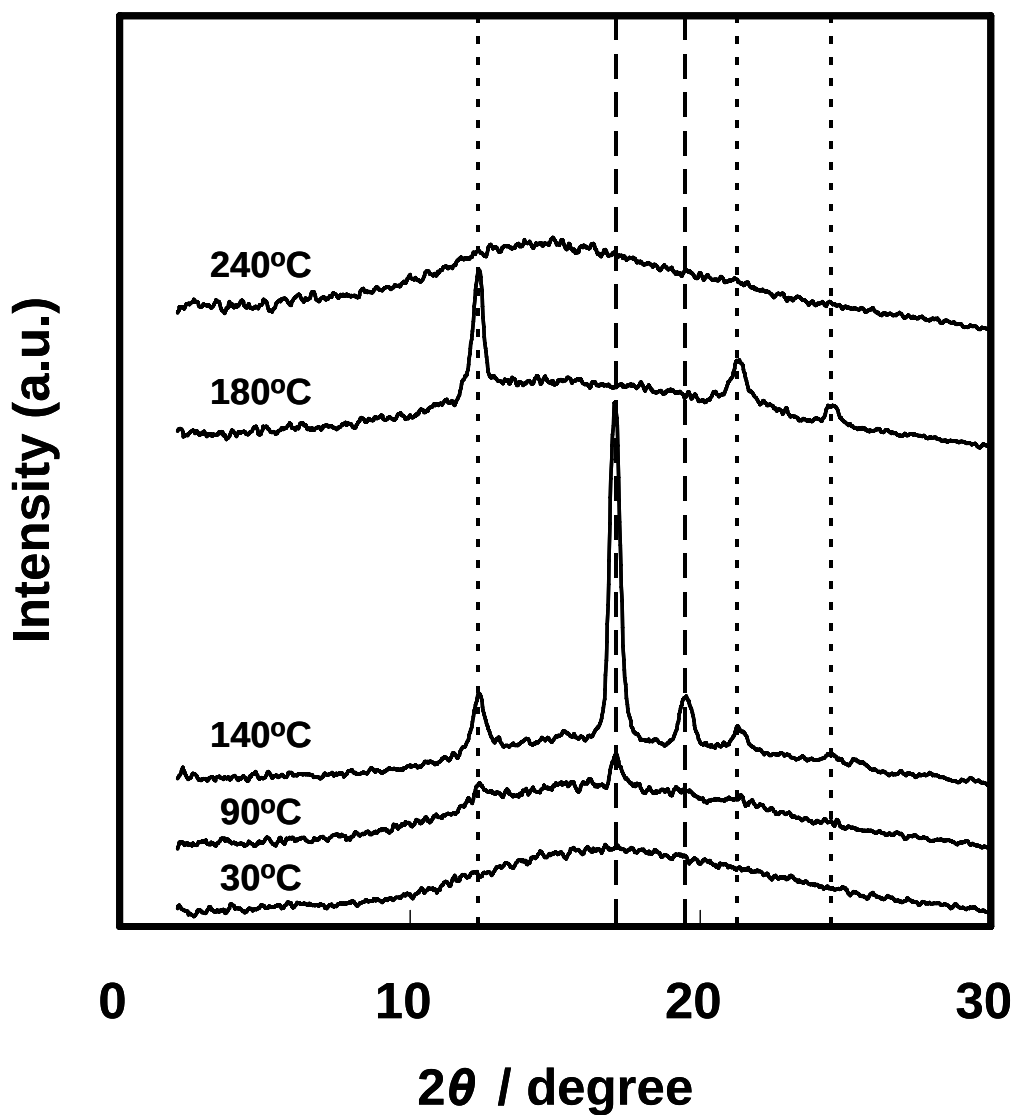


Fig. 5-2 WAXD profiles of amorphous PLLA/PDLA blend film during heating. The heating rate was 4°C/min.

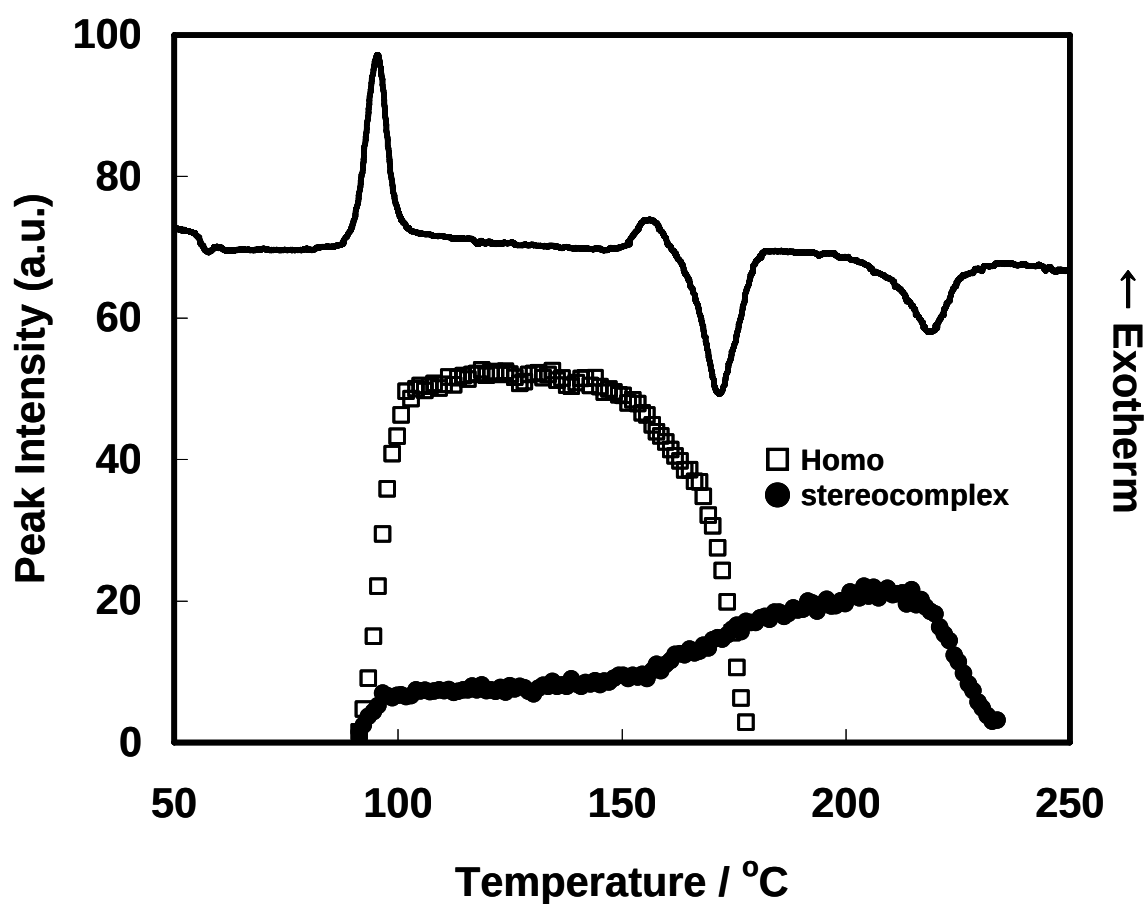


Fig. 5-3 Temperature dependence of WAXD peak intensity for 16.4° (homo crystallites) and 12.2° (stereocomplex crystallites) and DSC curve for amorphous PLLA/PDLA blend film.

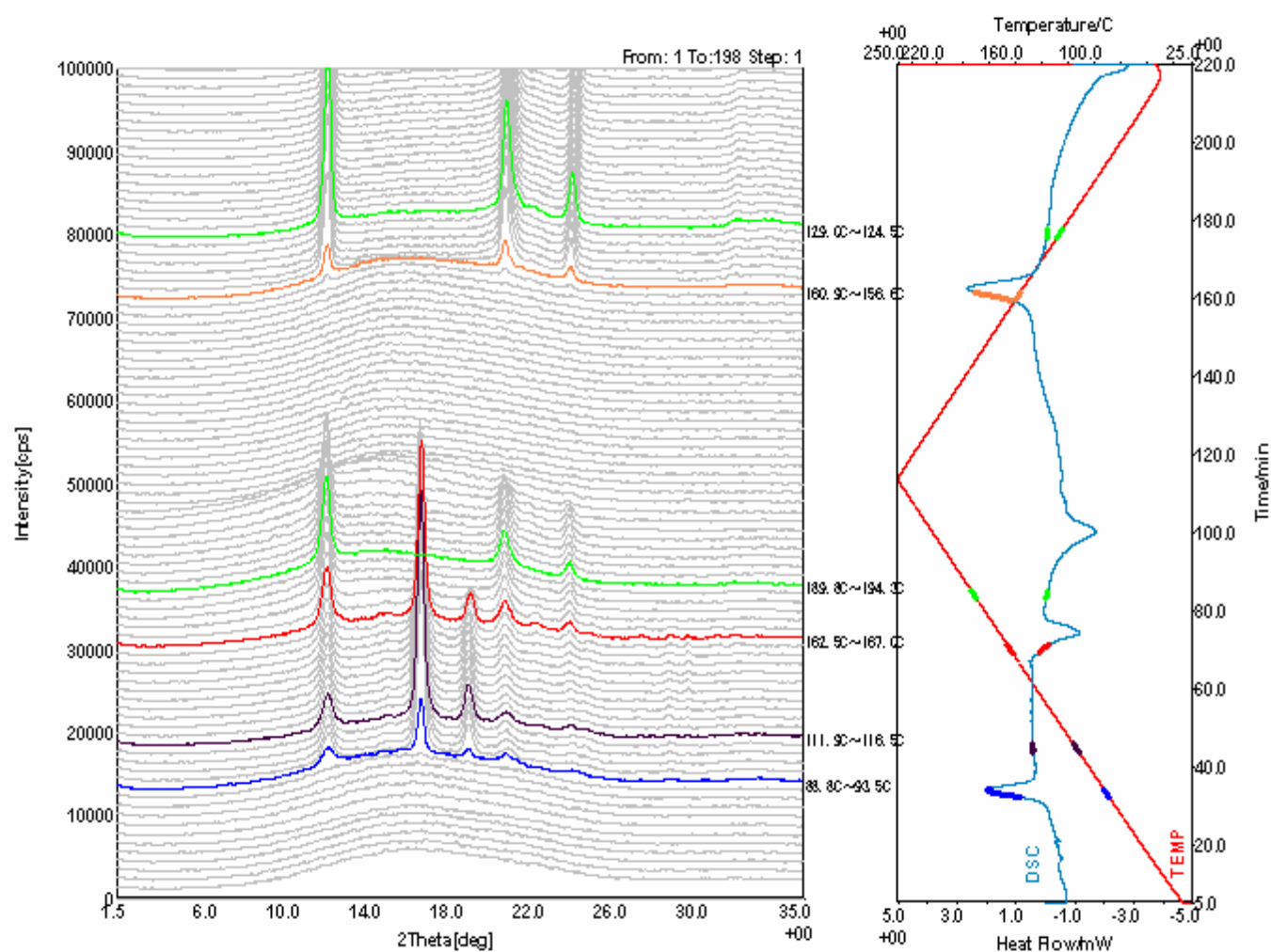


Fig. 5-4 WAXD profiles and DSC curve of amorphous PLLA/PDLA blend film obtained by the simultaneous measurements of WAXD and DSC during heating.

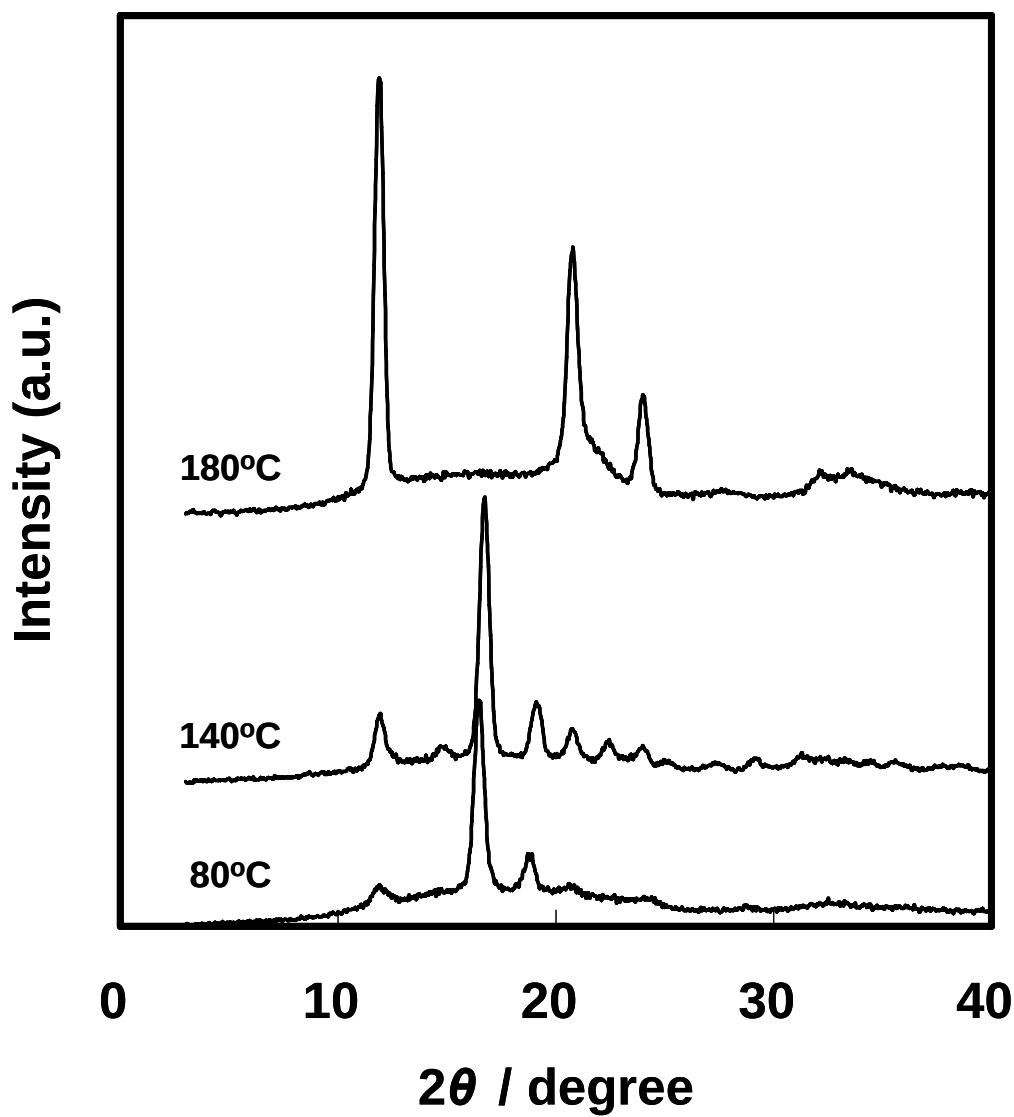


Fig. 5-5 (a) WAXD profiles of the films cold-crystallized at 80°C, 140°C, and 180°C.

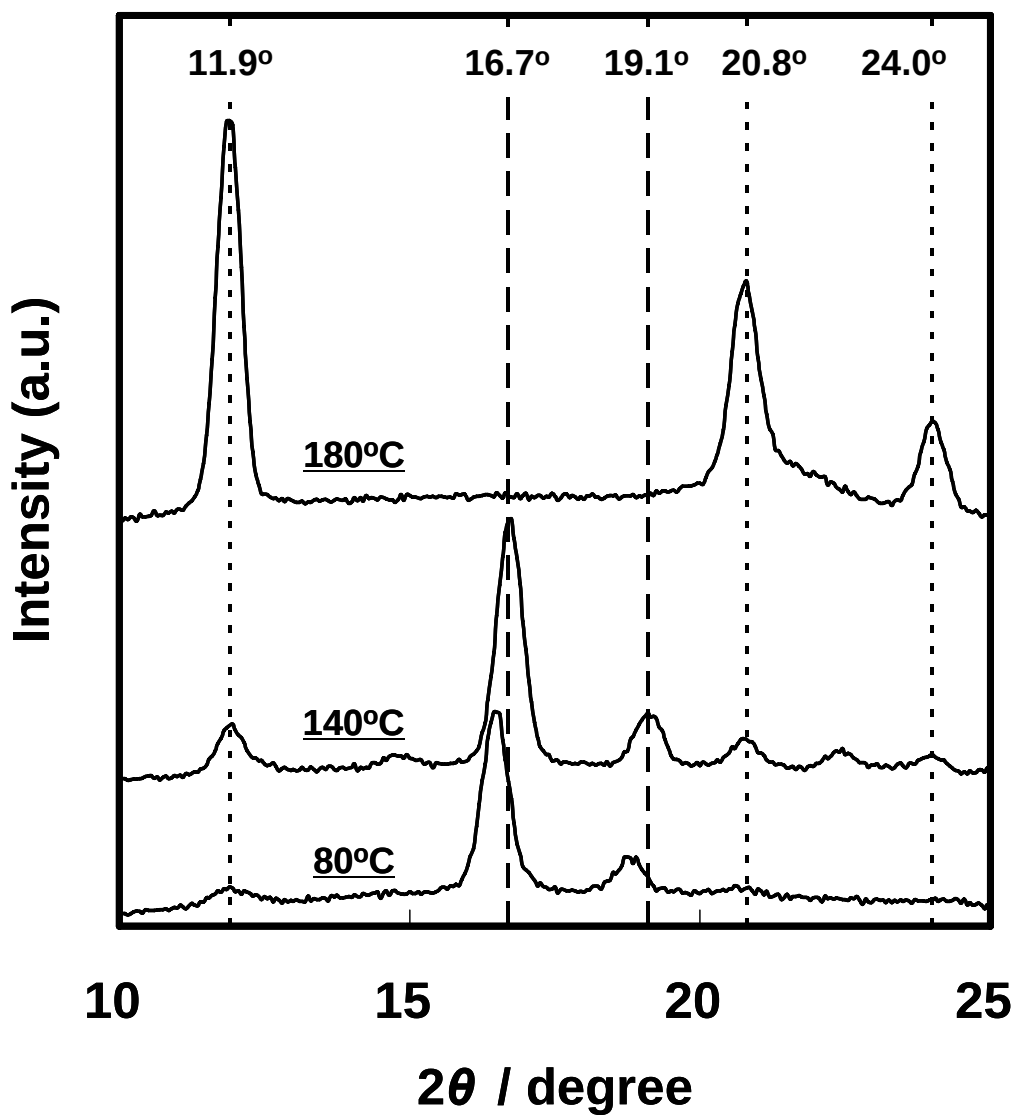


Fig. 5-5 (b) WAXD profiles of the films cold-crystallized at 80°C, 140°C, and 180°C. The dotted lines indicate the peak position of stereocomplex crystallites, and the dashed lines show the peak position of homo crystallites.

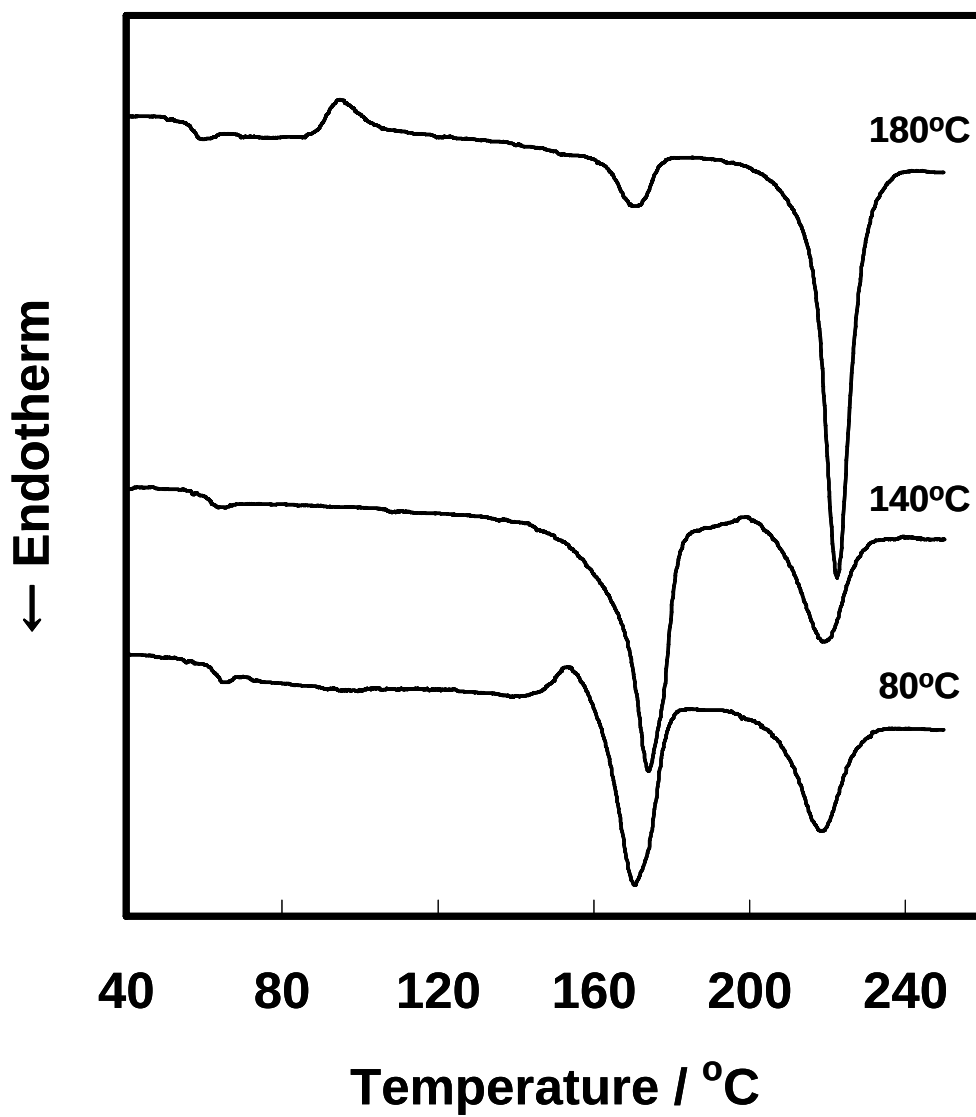


Fig. 5-6 DSC curves of the films cold-crystallized at 80°C, 140°C, and 180°C.

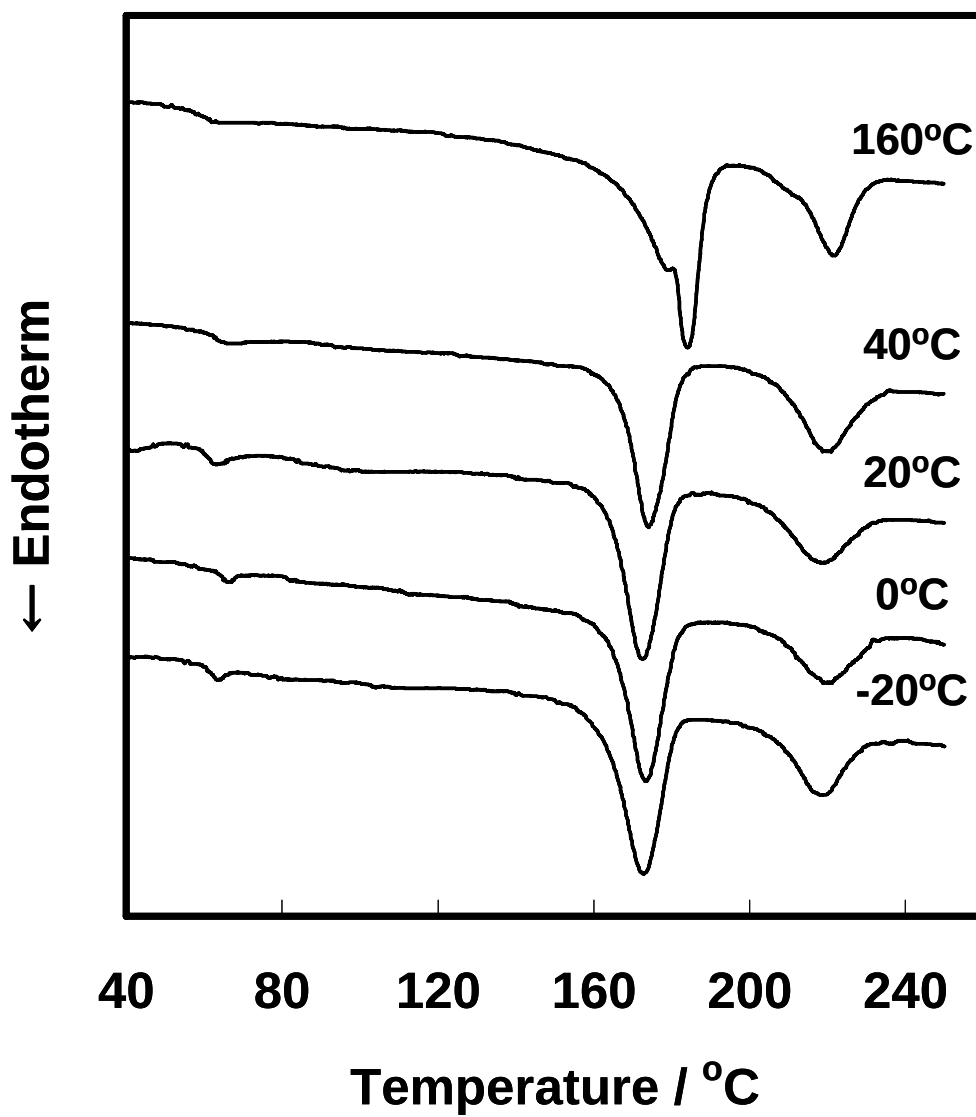


Fig. 5-7 DSC curves of the films CO₂-treated at -20°C, 0°C, 20°C, 40°C, and 160°C.

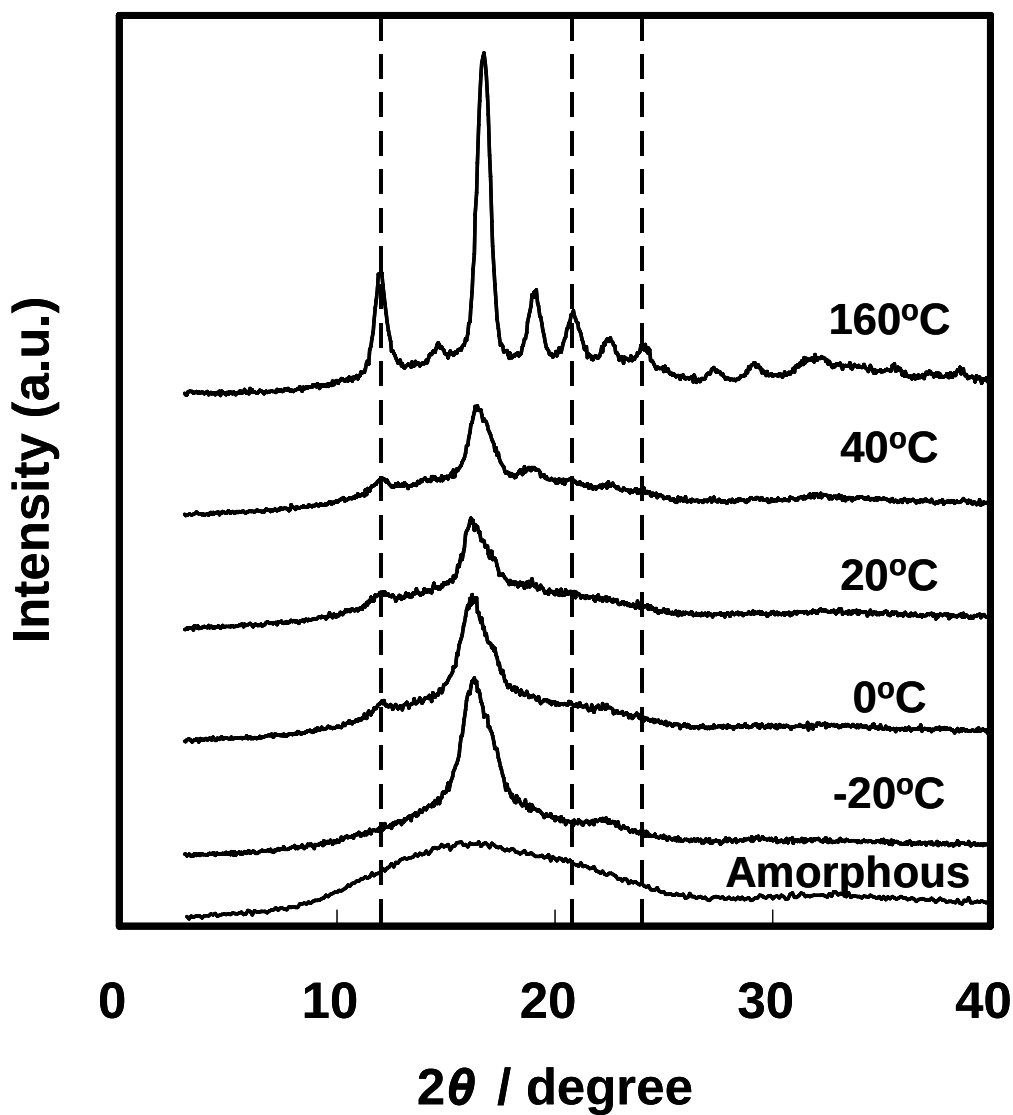


Fig. 5-8 WAXD profiles of the films CO₂-treated at -20°C, 0°C, 20°C, 40°C, and 160°C. The dashed lines show the peak position of stereocomplex crystallites.

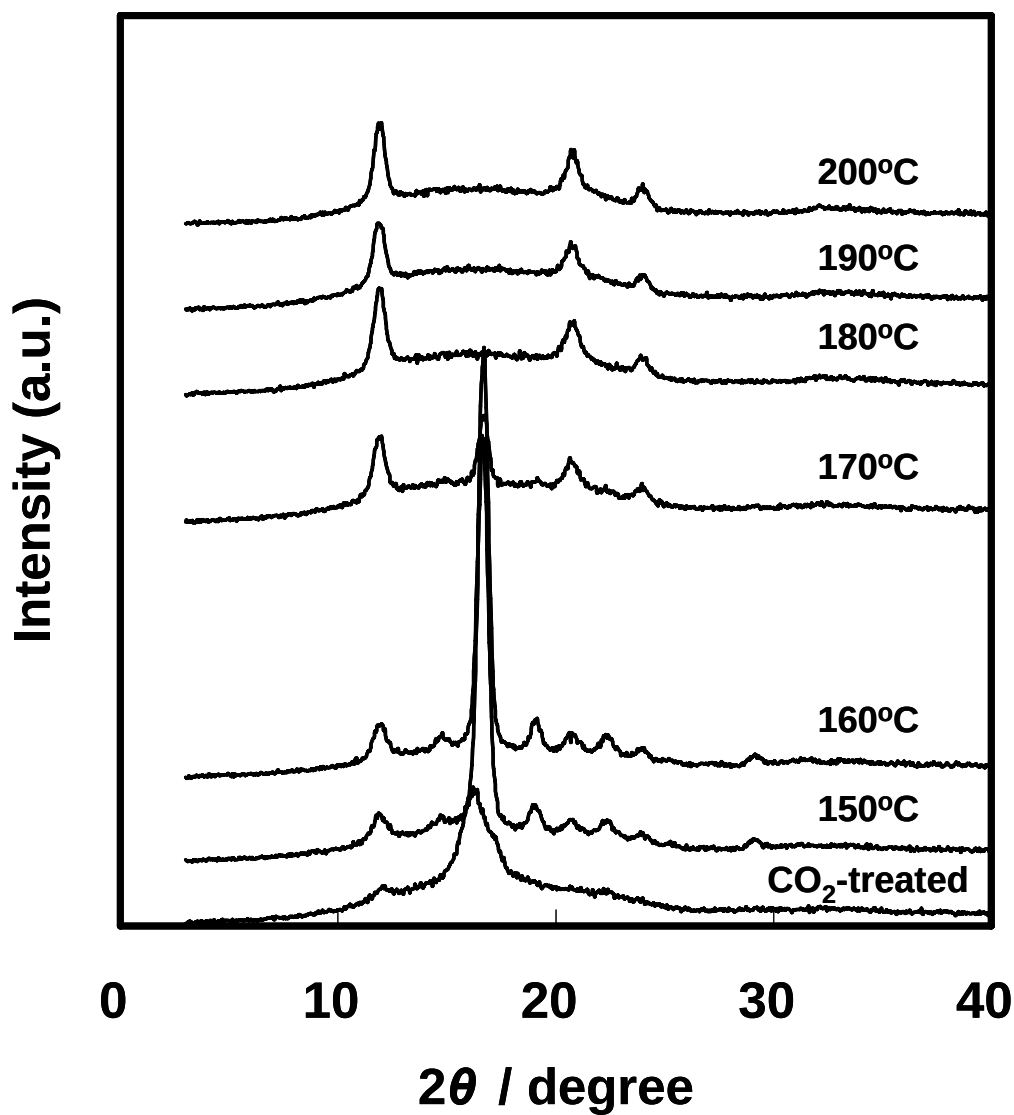


Fig. 5-9 WAXD profiles of the films annealed at 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C, and 200°C for 1 min following the CO₂ treatment at 0°C.

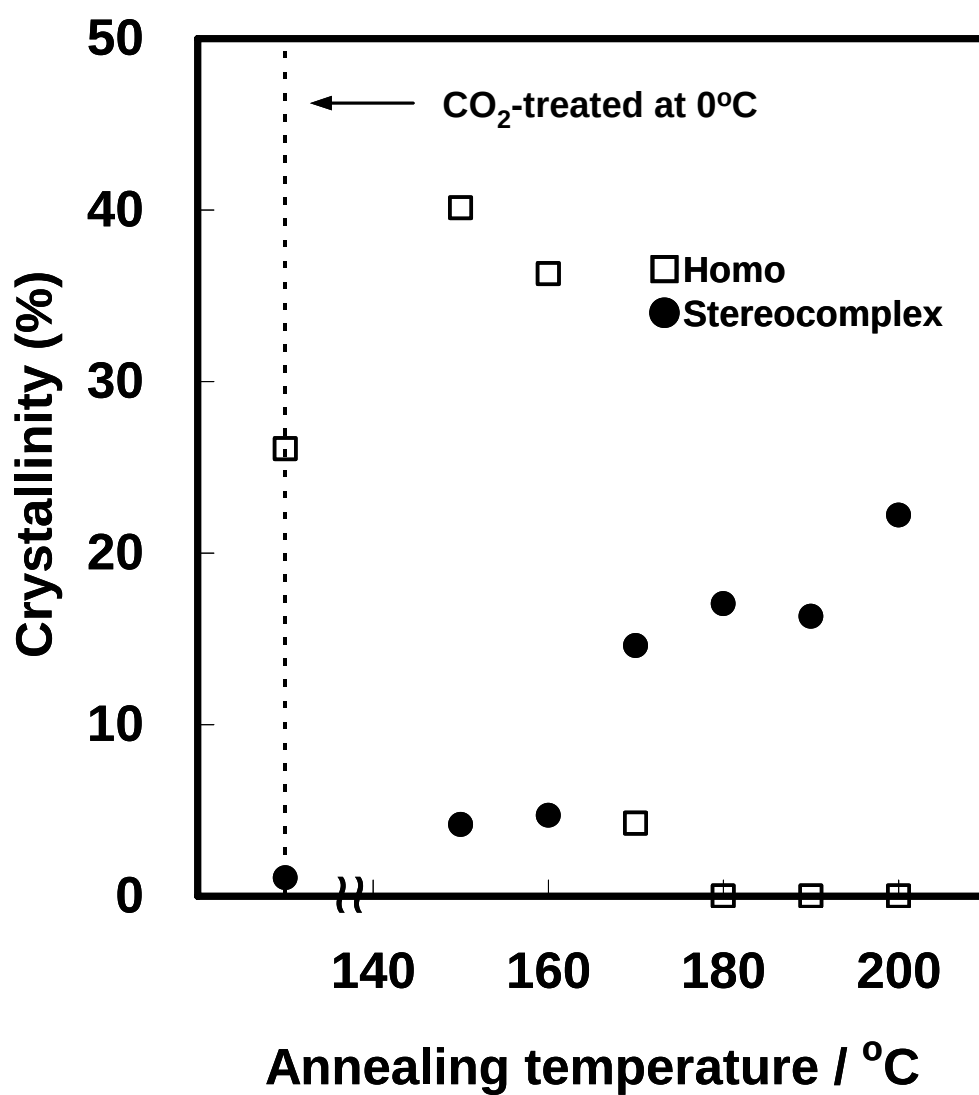


Fig. 5-10 The crystallinity calculated by WAXD as a function of annealing temperature.

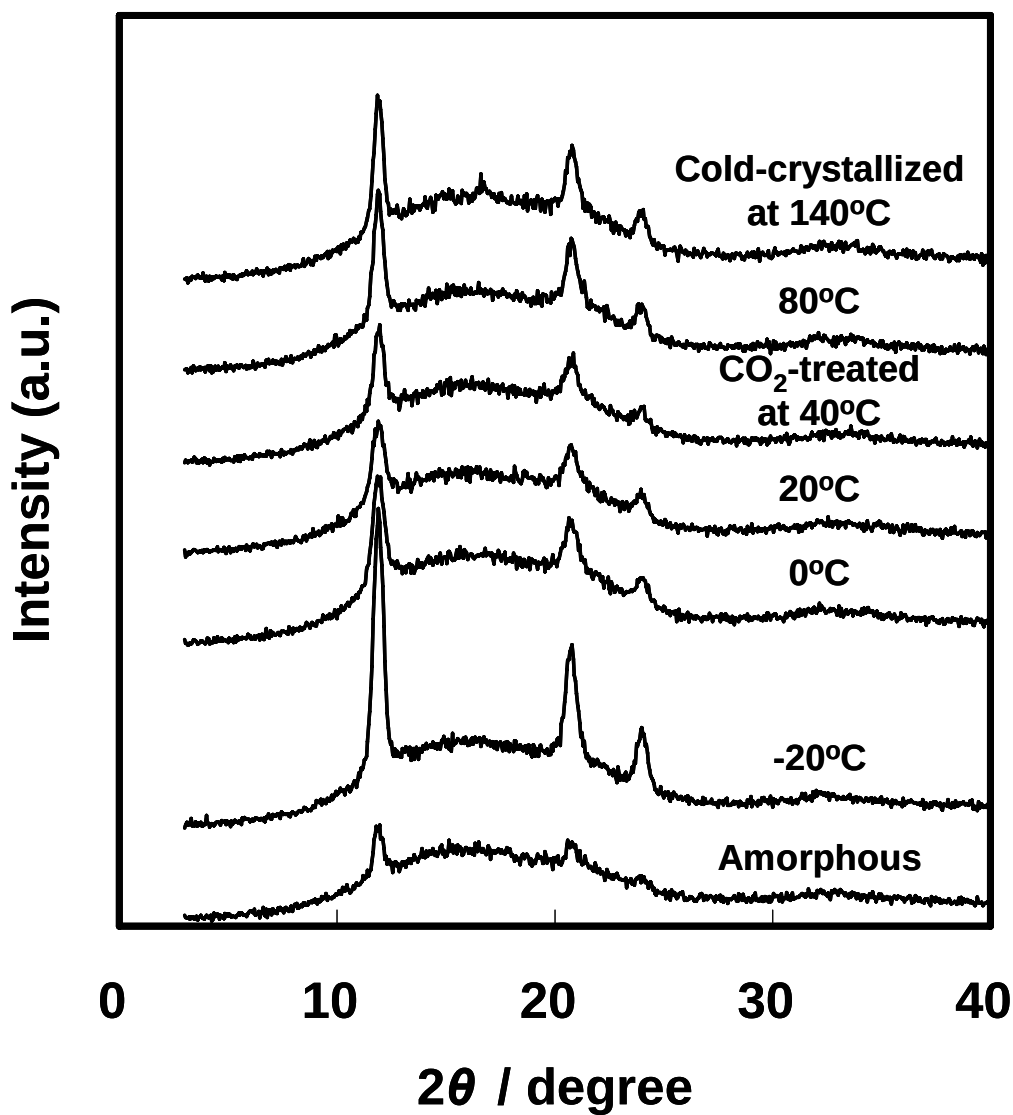


Fig. 5-11 WAXD profiles of the films annealed at 180°C for 1min following the crystallization at various conditions.

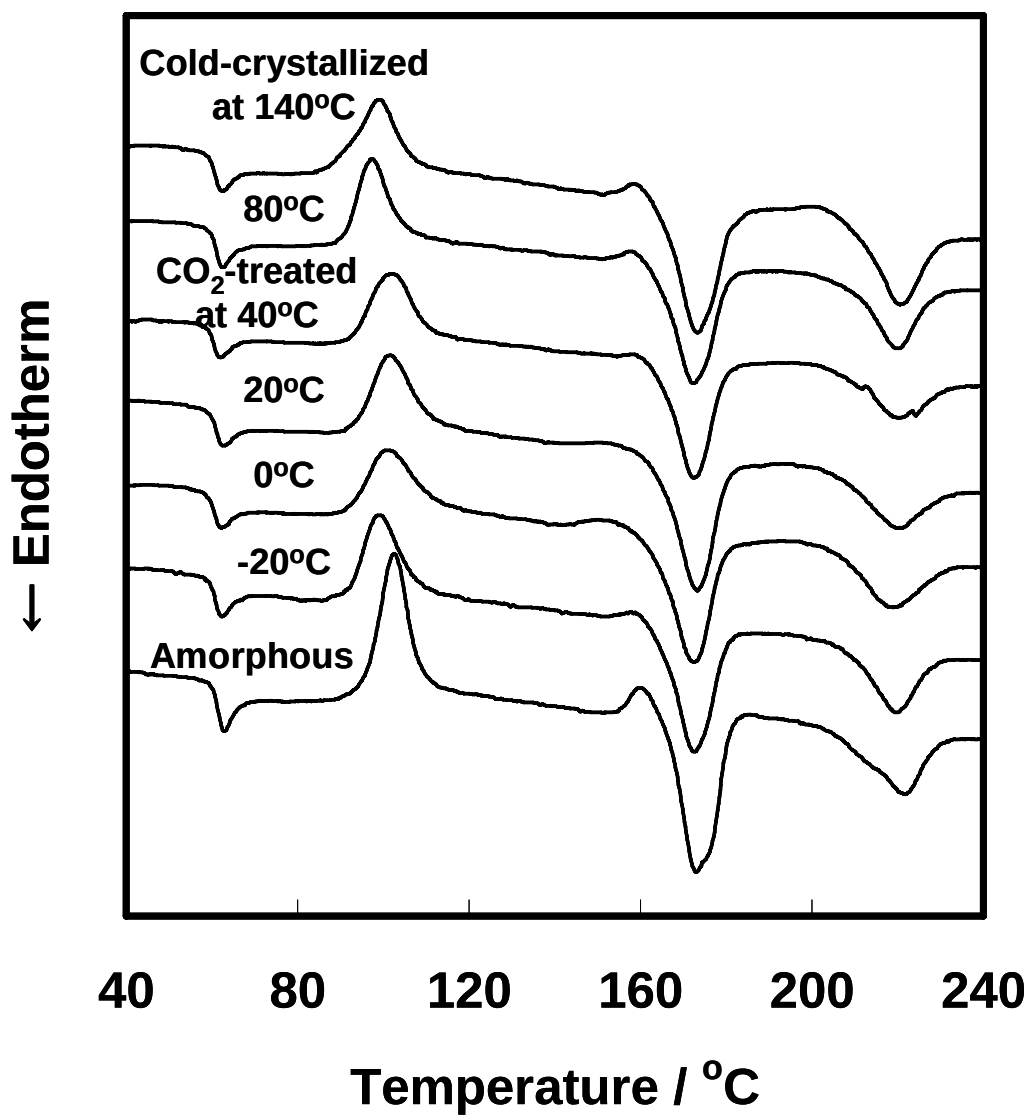


Fig. 5-12 DSC curves of the films annealed at 180°C for 1min following the crystallization at various conditions.

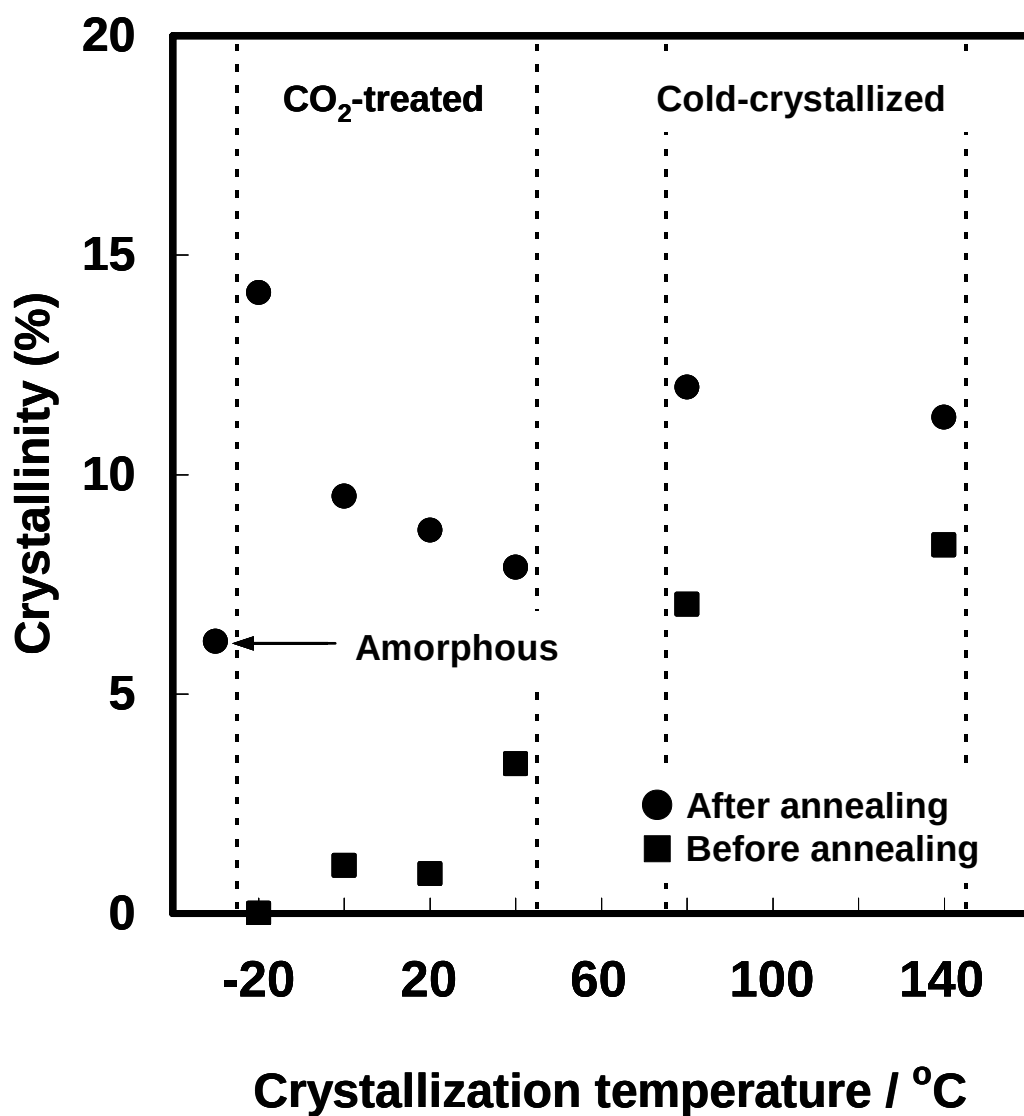


Fig. 5-13 The crystallinity of the films annealed at 180°C for 1min following the crystallization at various conditions.

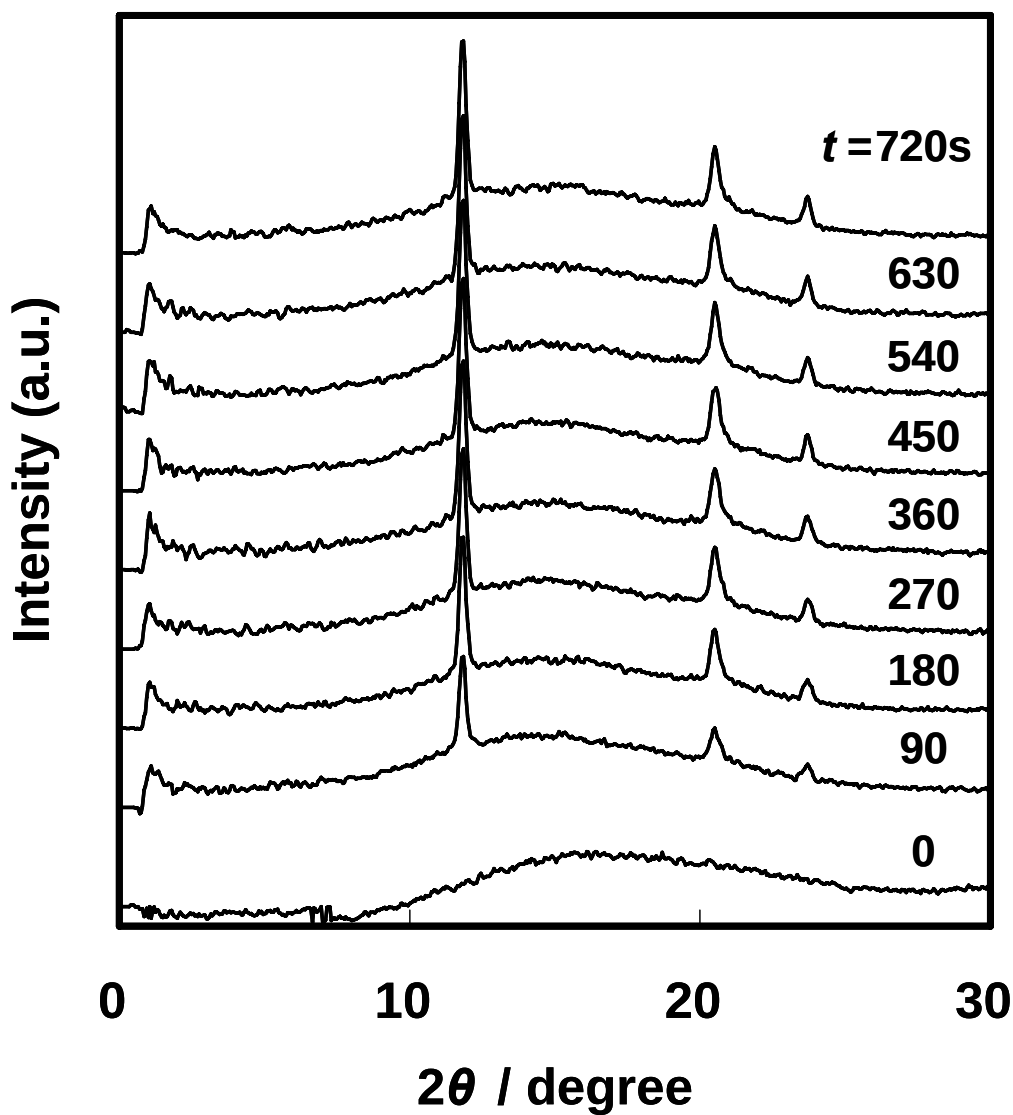


Fig. 5-14 WAXD profiles of amorphous PLLA/PDLA blend film during the isothermal process ($T = 180^{\circ}\text{C}$).

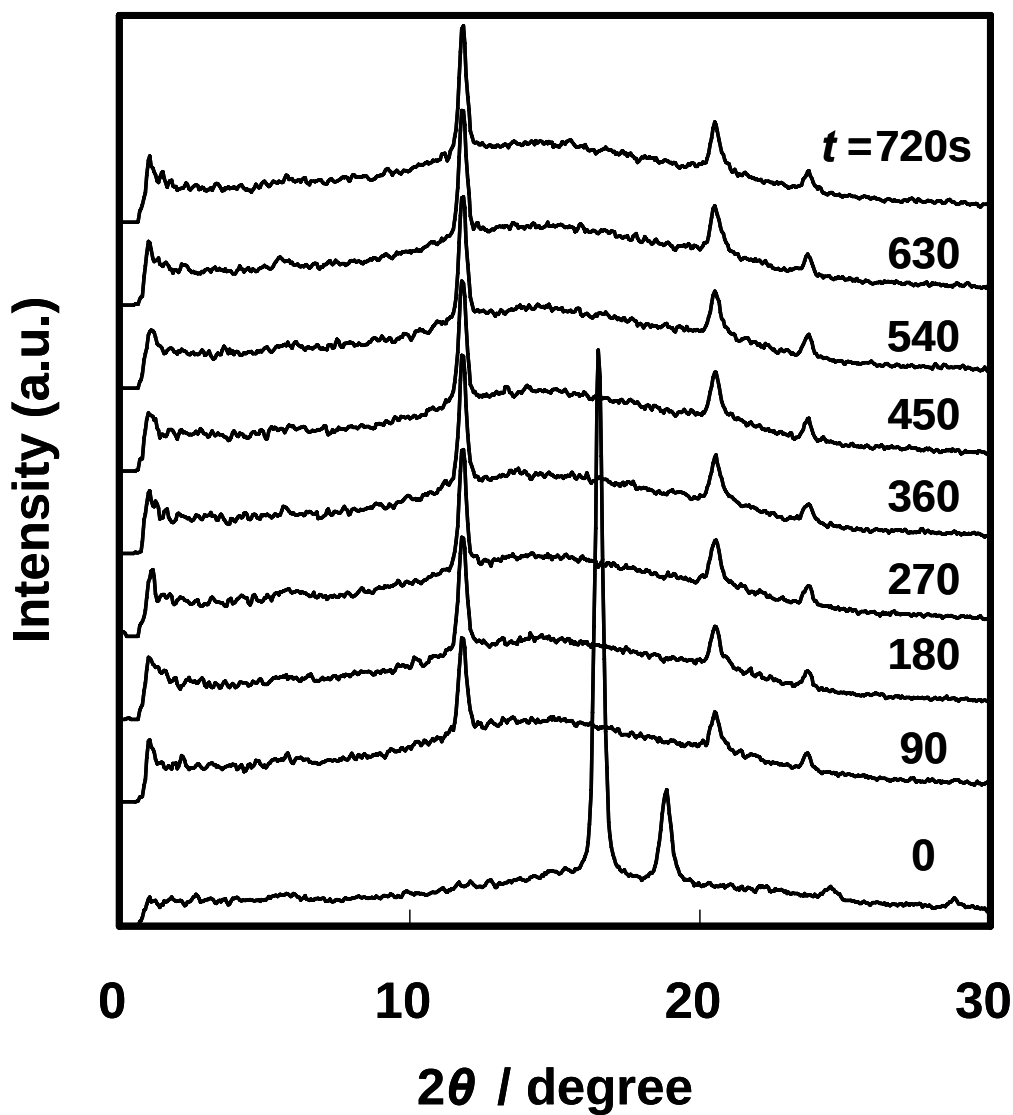


Fig. 5-15 WAXD profiles of the film cold-crystallized at 80°C for 2h during the isothermal process ($T = 180^{\circ}\text{C}$).

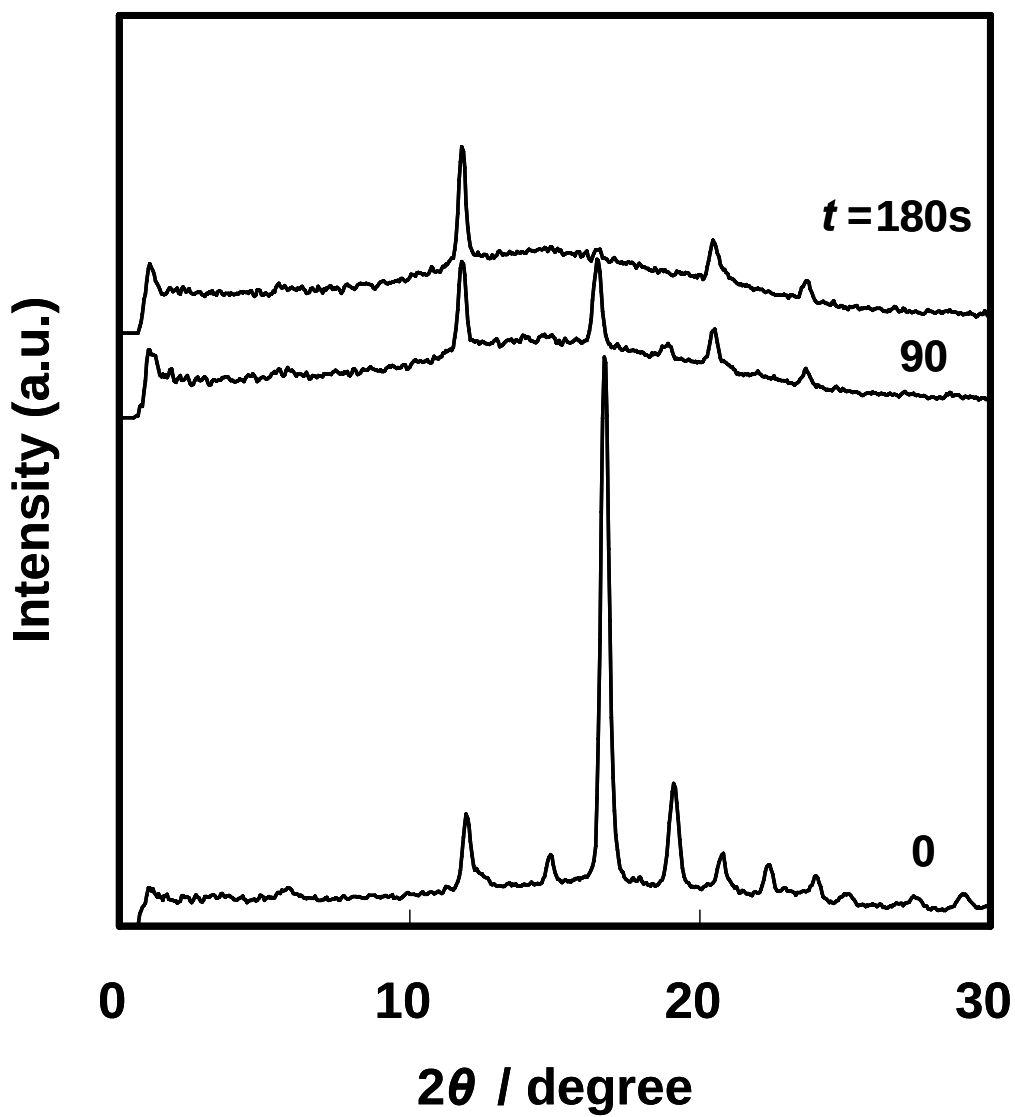


Fig. 5-16 WAXD profiles of the film cold-crystallized at 140°C for 1h during the isothermal process ($T = 180^\circ\text{C}$).

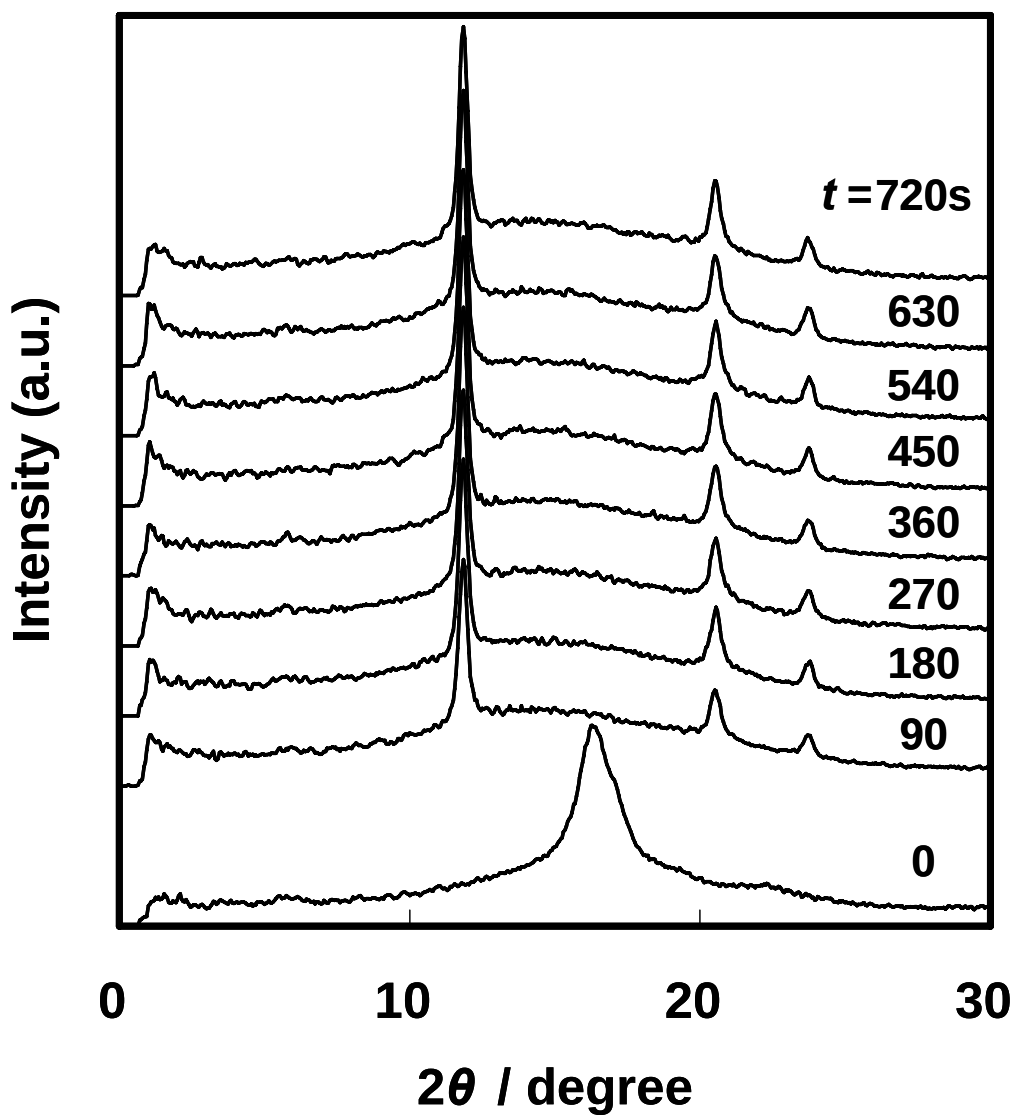


Fig. 5-17 WAXD profiles of the film CO_2 -treated at -20°C during the isothermal process ($T = 180^\circ\text{C}$).

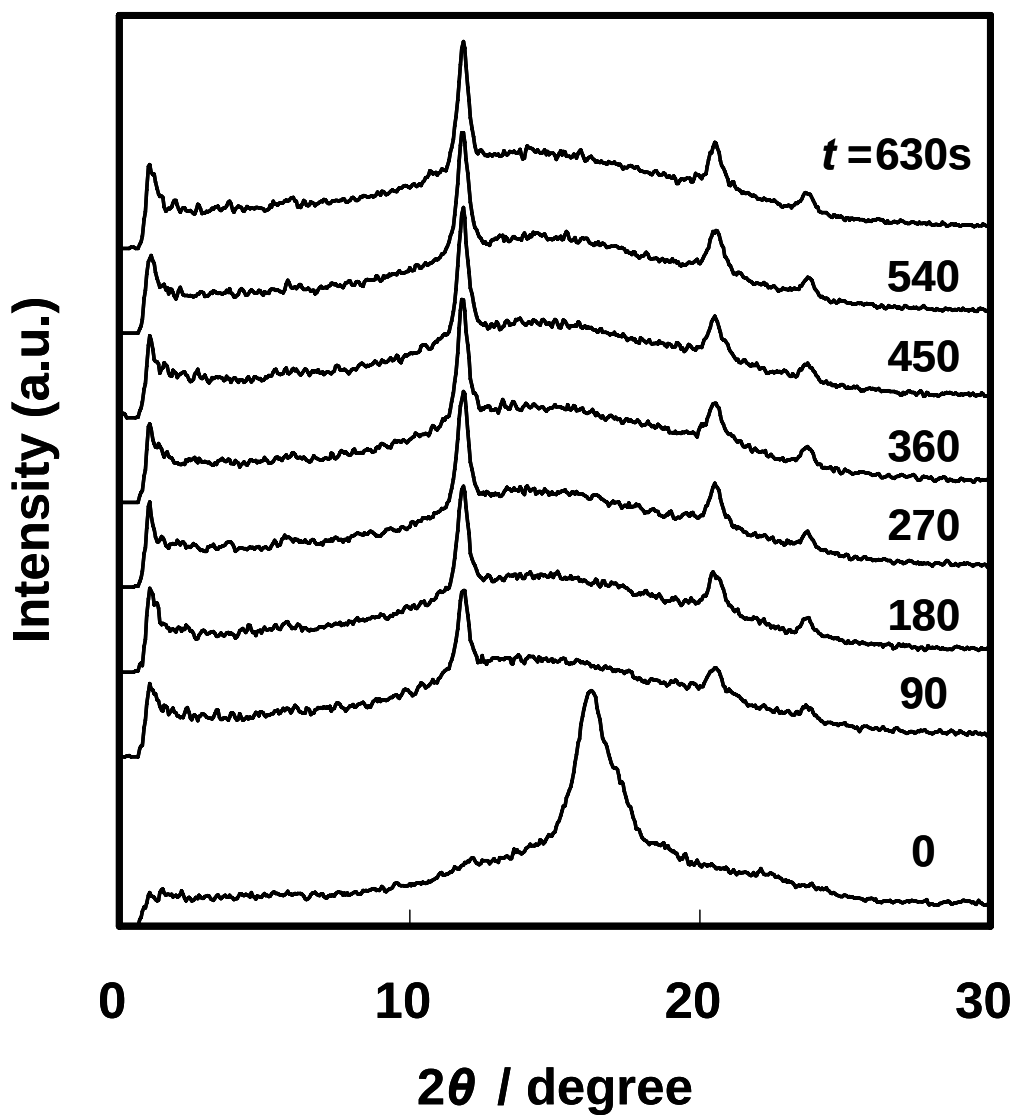


Fig. 5-18 WAXD profiles of the film CO₂-treated at 0°C during the isothermal process ($T = 180^\circ\text{C}$).

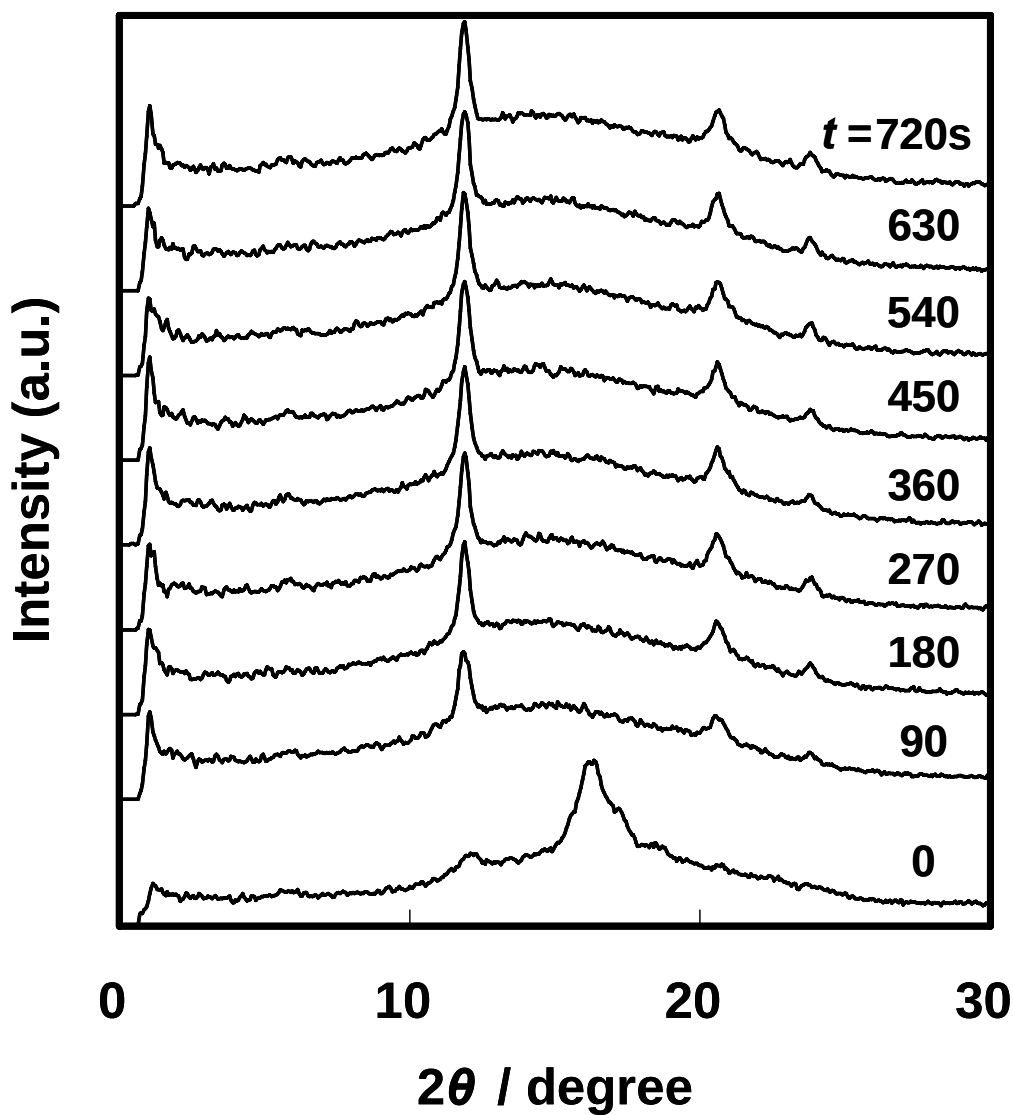


Fig. 5-19 WAXD profiles of the film CO_2 -treated at 20°C during the isothermal process ($T = 180^\circ\text{C}$).

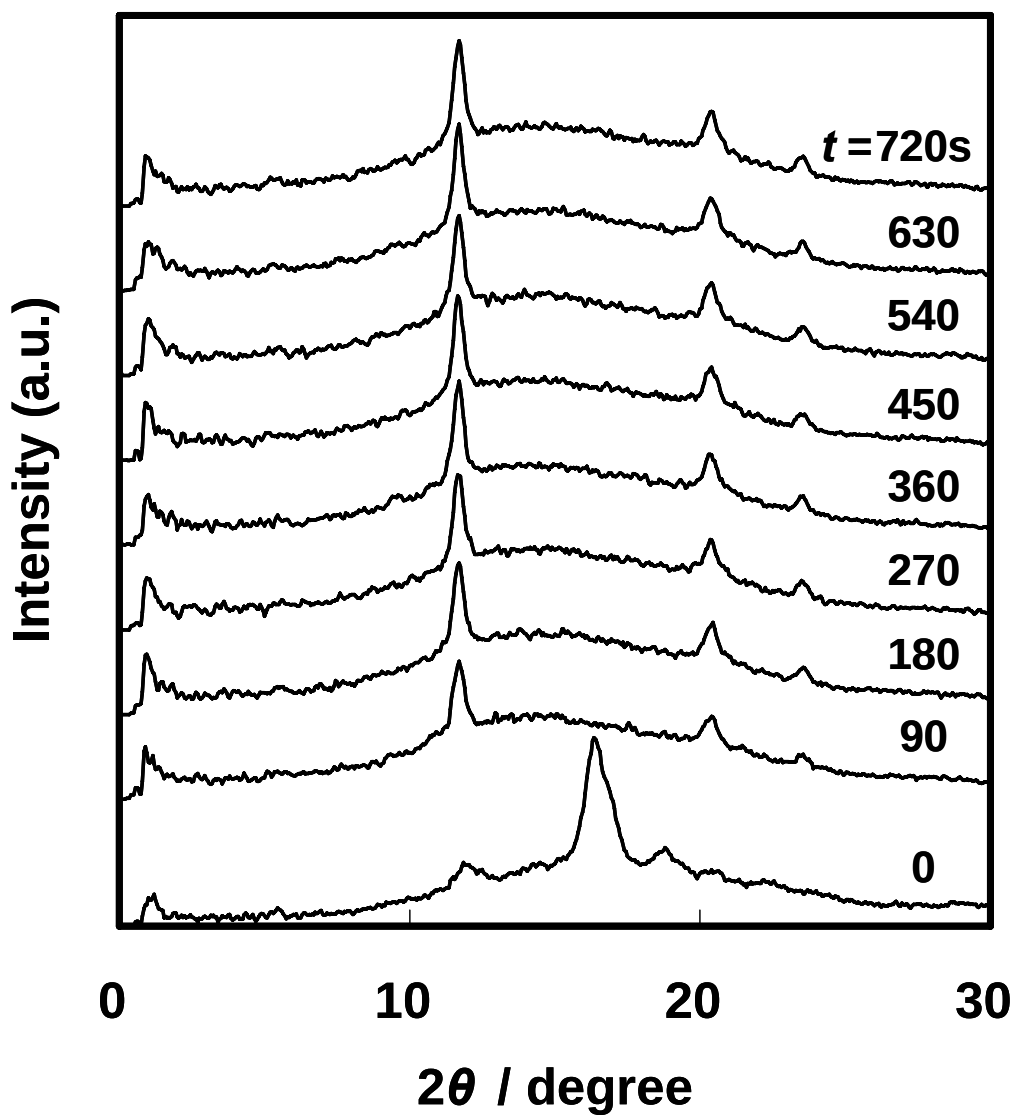


Fig. 5-20 WAXD profiles of the film CO₂-treated at 40°C during the isothermal process ($T = 180^\circ\text{C}$).

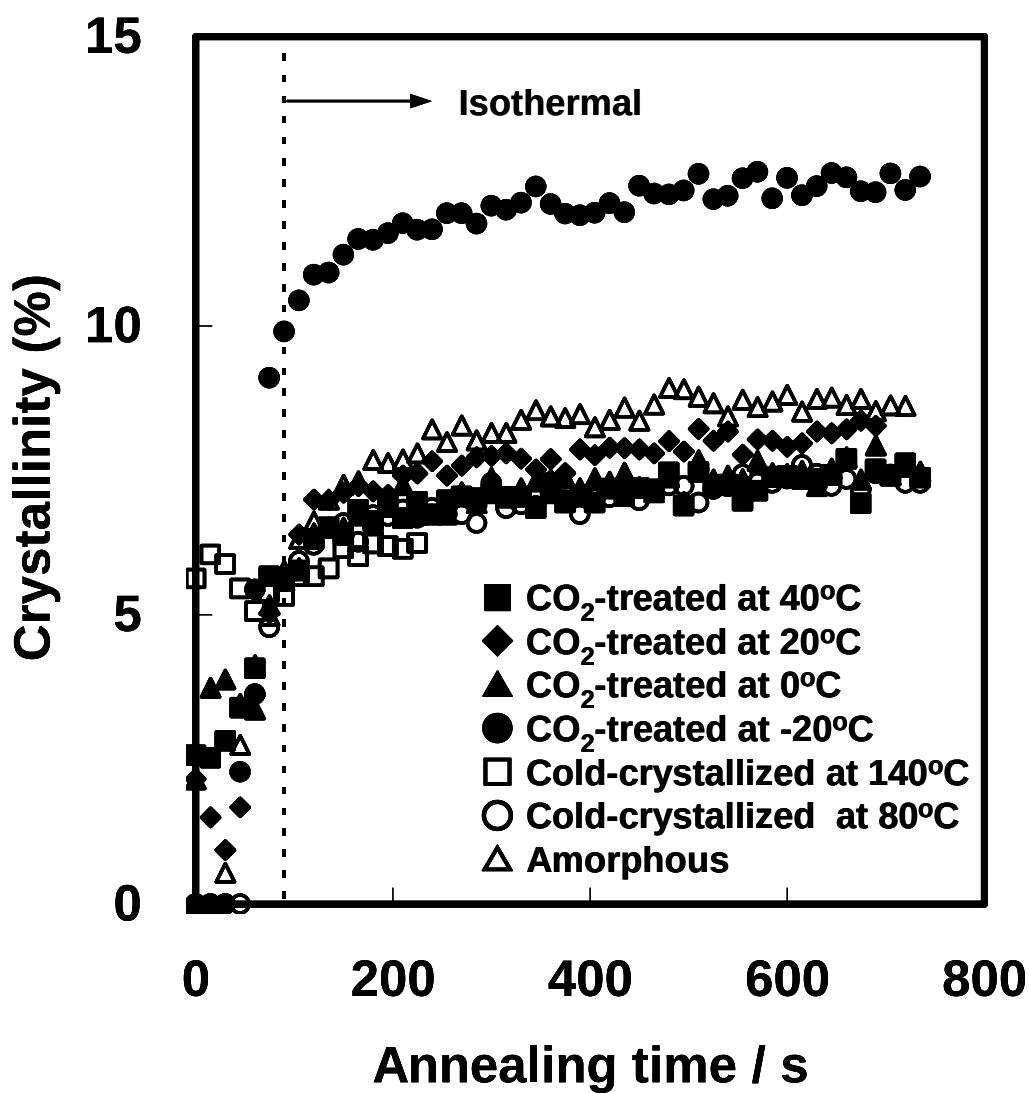


Fig. 5-21 The crystallinity of various PLLA/PDLA blend films as a function of annealing time during isothermal process (180°C).

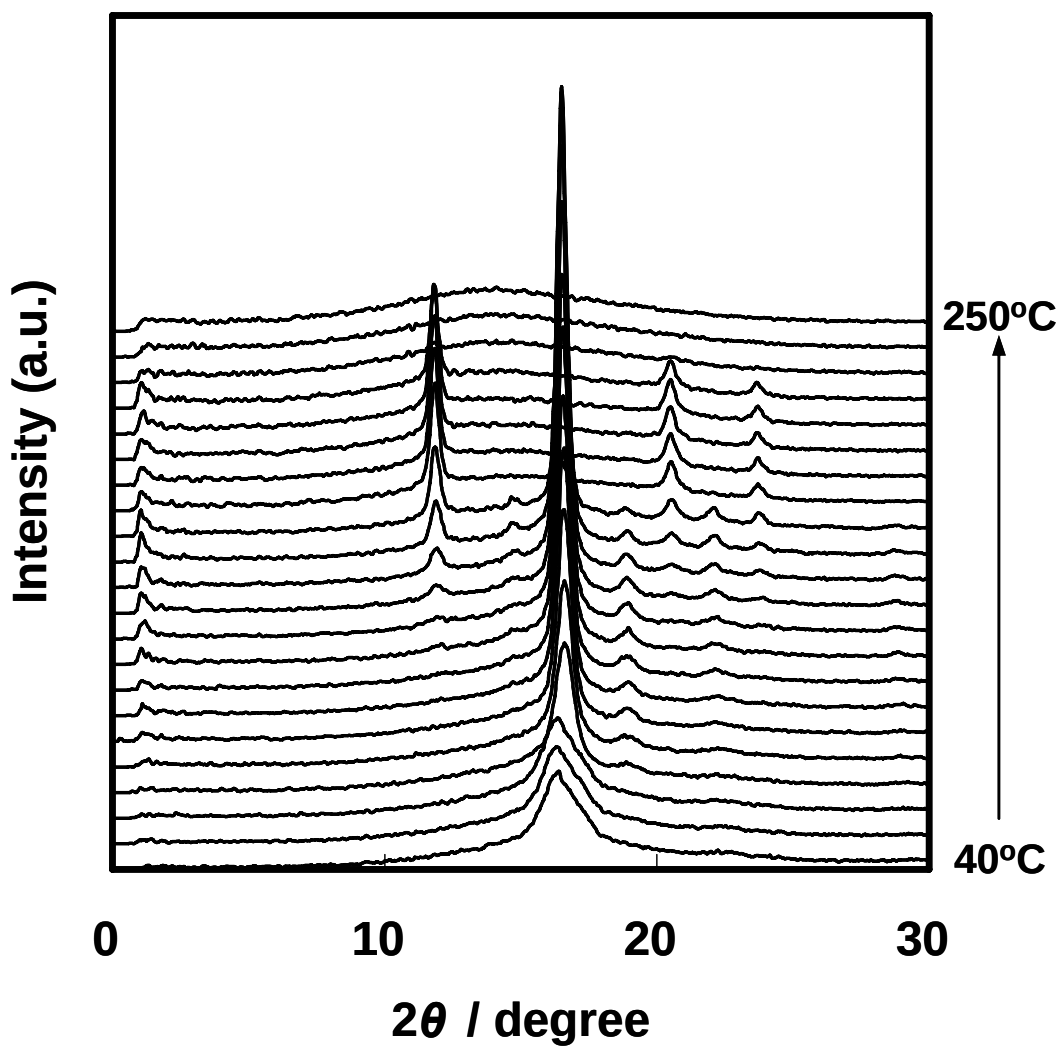


Fig. 5-22 WAXD profiles of the film cold-crystallized at 80°C during heating (4°C/min).

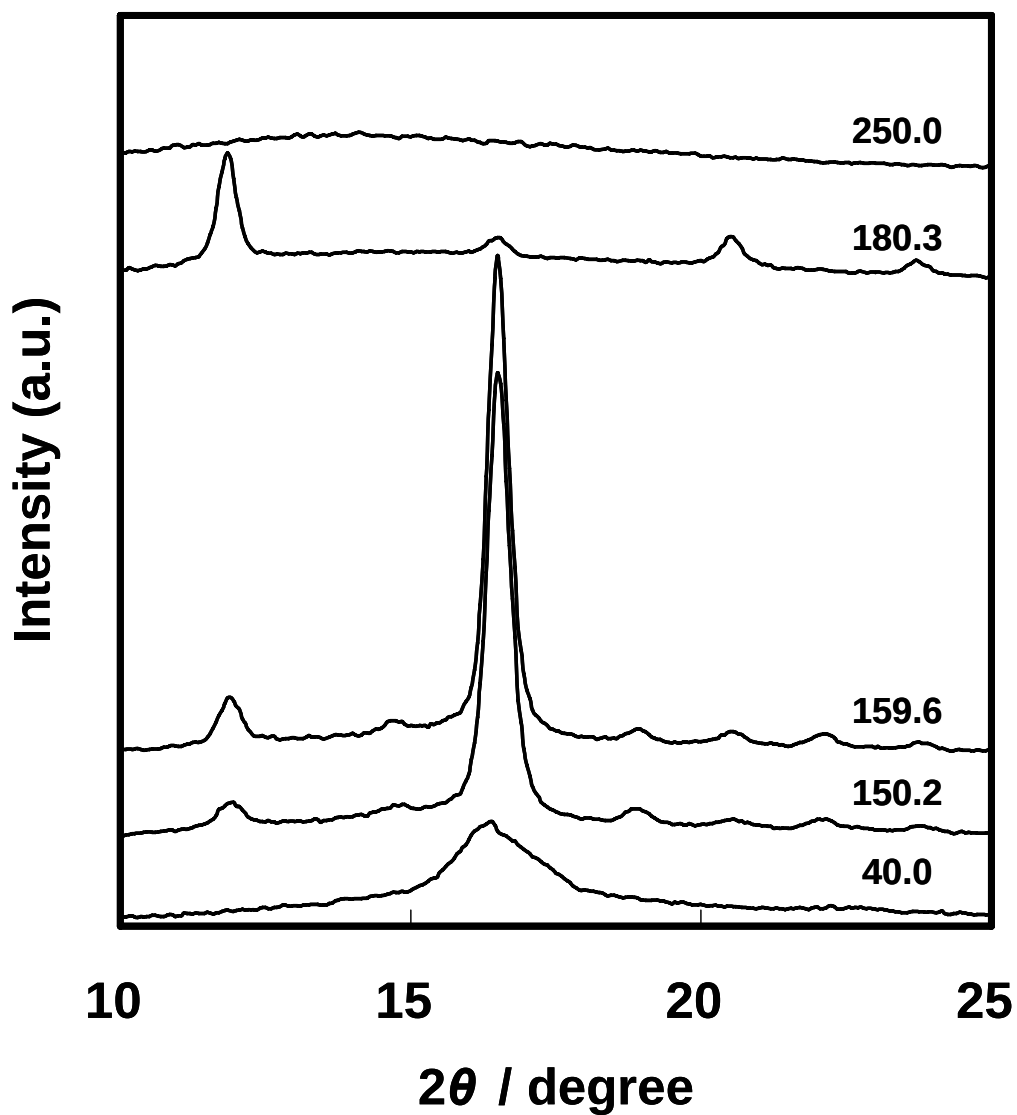


Fig. 5-23 WAXD profiles of the film cold-crystallized at 80°C during heating (4°C/min); annealed at 40°C, 150.2°C, 159.6°C, 180.3°C, and 250°C.

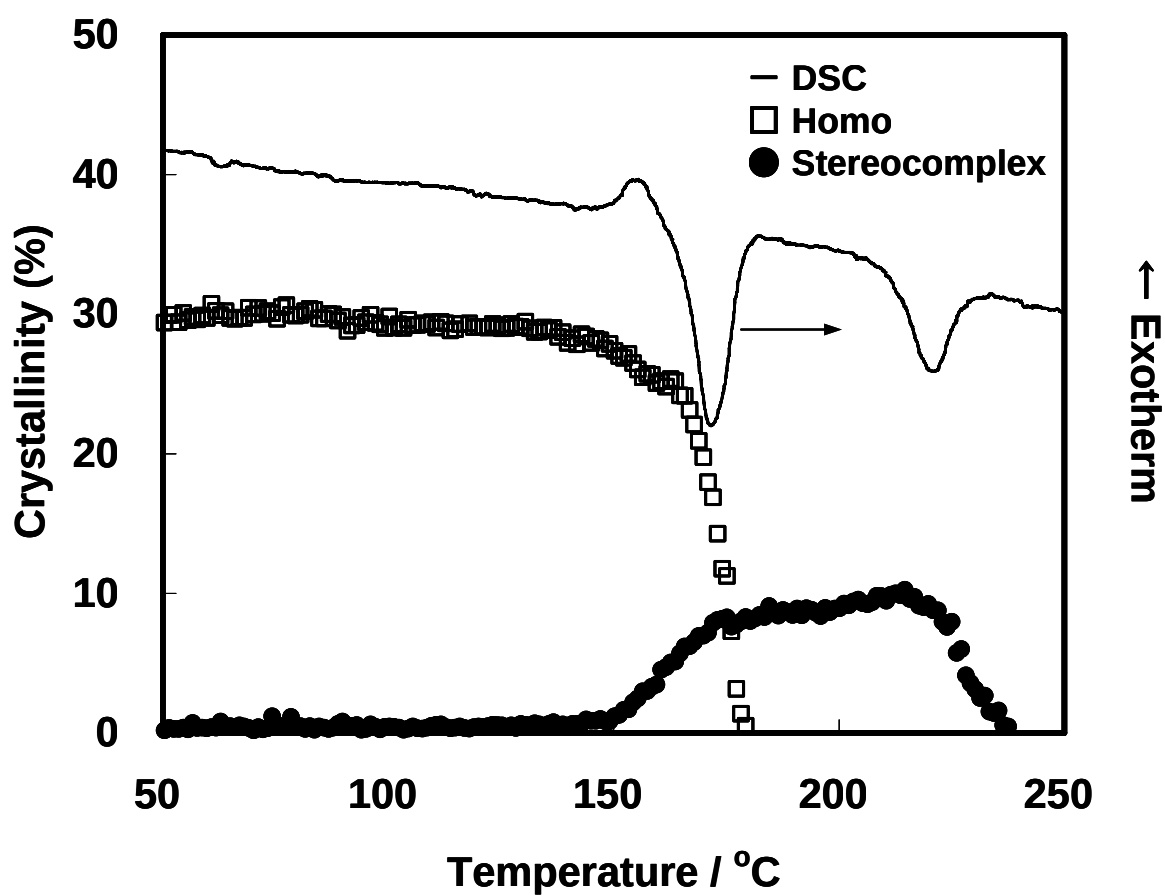


Fig. 5-24 Temperature dependence of crystallinity and DSC curve for PLLA/PDLA blend film cold-crystallized at 80°C.

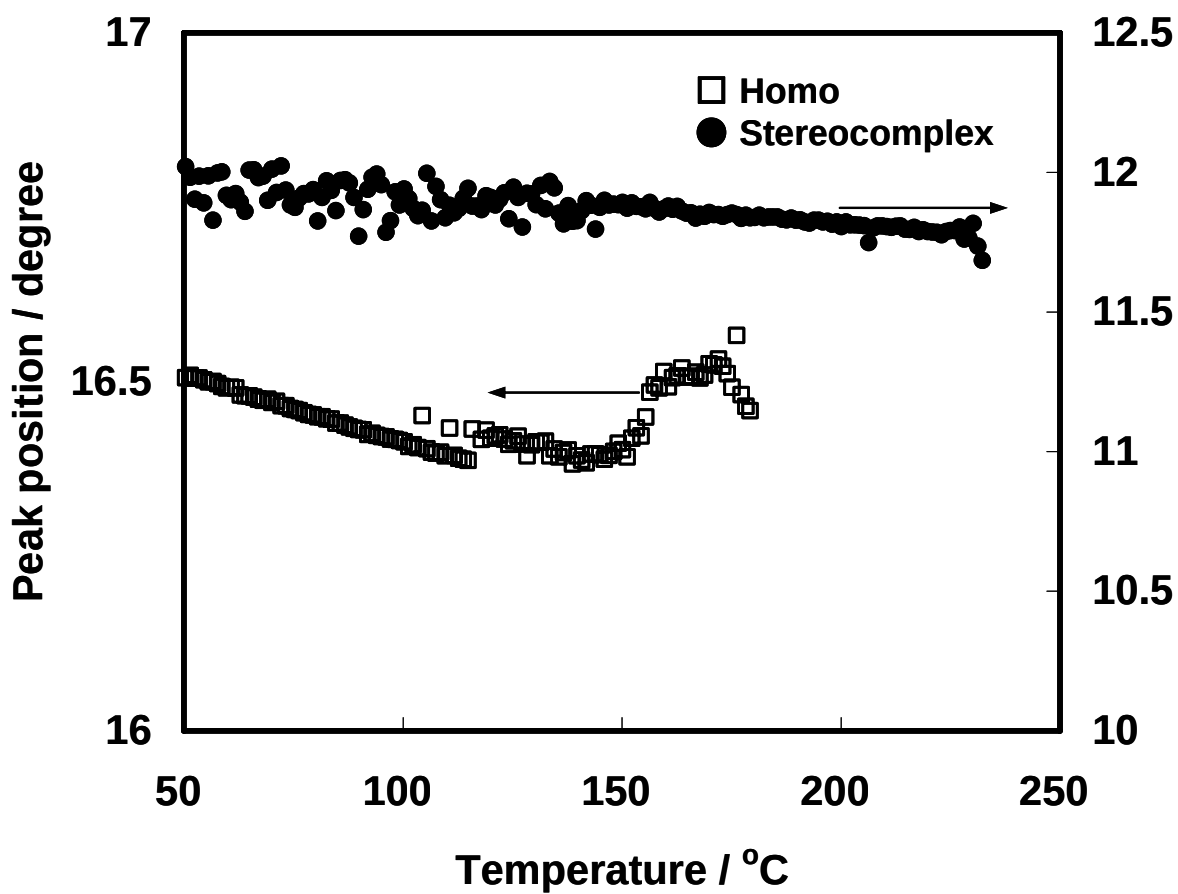


Fig. 5-25 Temperature dependence of peak position for PLLA/PDLA blend film cold-crystallized at 80°C.

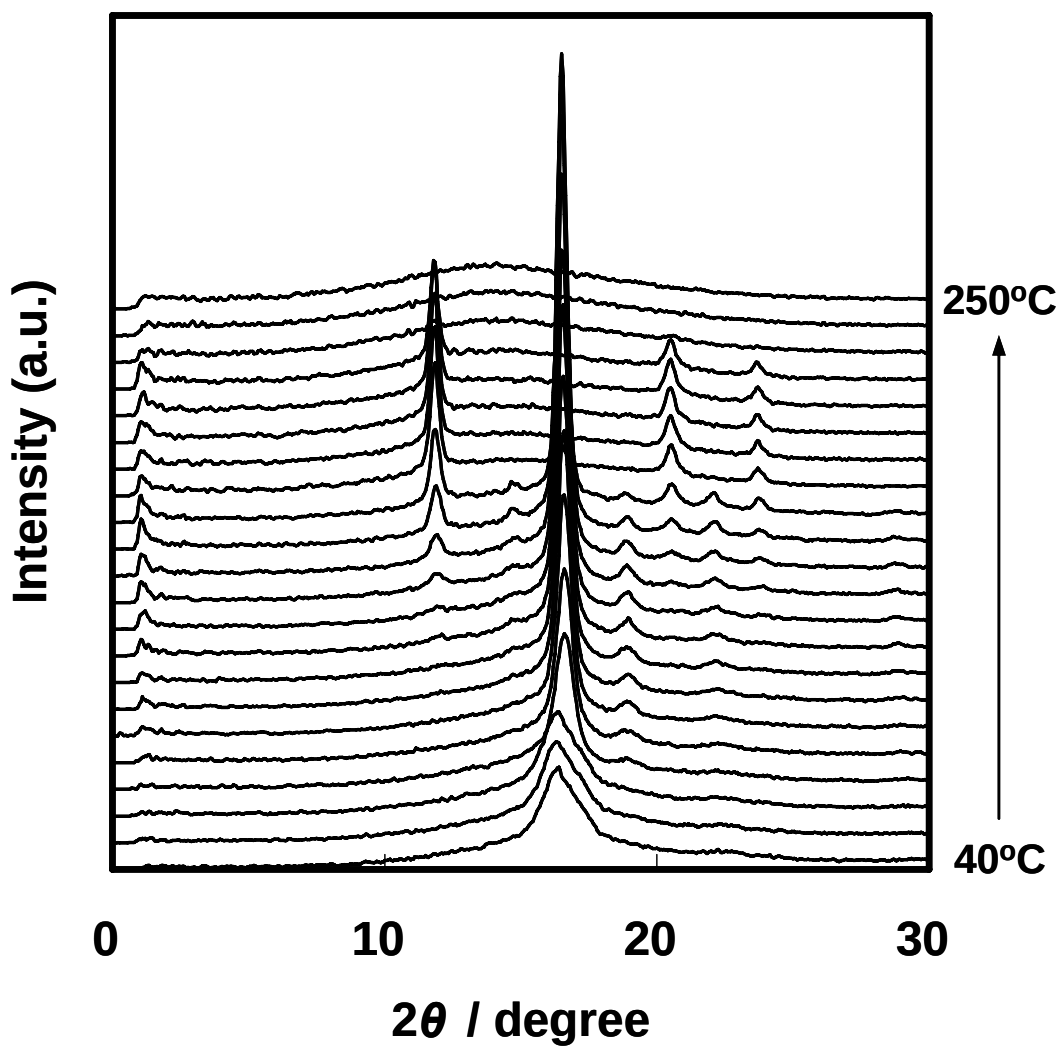


Fig. 5-26 WAXD profiles of the film treated with CO₂ at -20°C during heating (4°C/min).

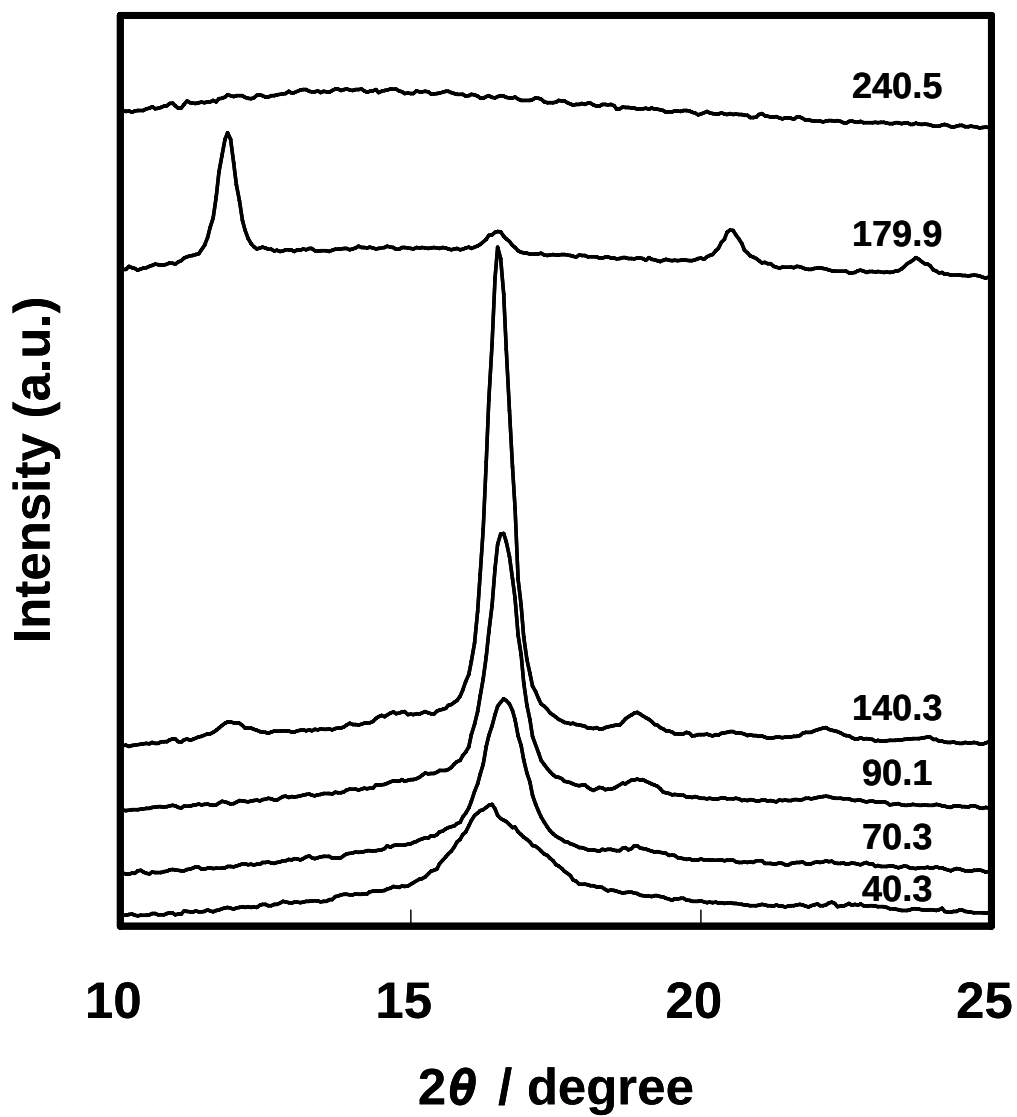


Fig. 5-27 WAXD profiles of the film treated with CO₂ at -20°C during heating (4°C/min); annealed at 40.3°C, 70.3°C, 90.1°C, 140.3°C, 179.9°C, and 240.5°C.

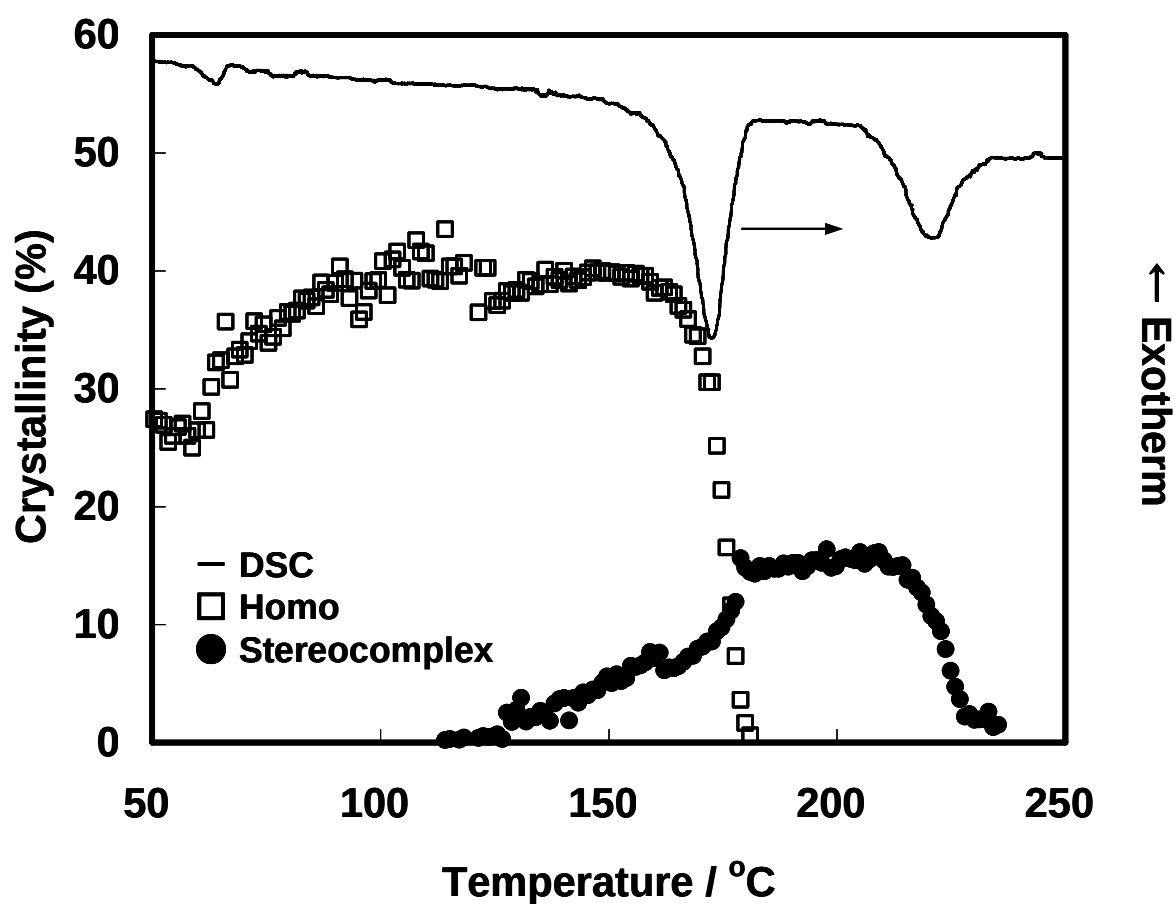


Fig. 5-28 Temperature dependence of crystallinity and DSC curve for PLLA/PDLA blend film treated with CO₂ at -20°C.

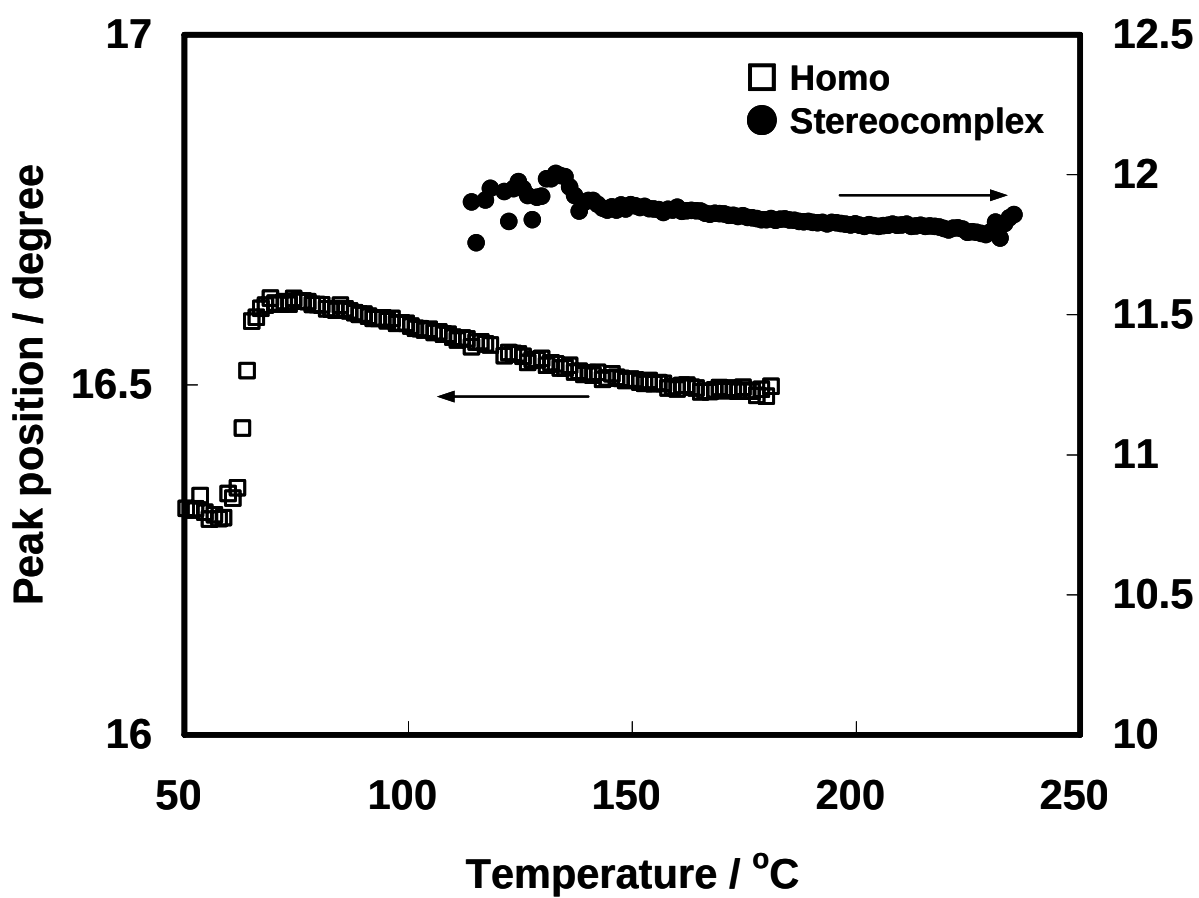


Fig. 5-29 Temperature dependence of peak position for PLLA/PDLA blend film treated with CO₂ at -20°C.

第 6 章

結論

6. 結論

本論文では半結晶性高分子であるポリ乳酸(PLA)を高圧二酸化炭素(CO₂)雰囲気下で結晶化させ、大気中での熱処理により結晶化させたフィルムと比較することで、CO₂処理によって形成する結晶構造や構造転移、また力学特性や透明性など物性に与える影響について検討することを目的とした。

第1章「序論」では二酸化炭素や特長について述べ、二酸化炭素と高分子に関する既存の研究や、ポリ乳酸の合成法や結晶構造についてまとめた。また、本論文の目的について述べた。

第2章「高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの結晶構造」では、非晶状態のポリ-L-乳酸(PLLA)を高圧CO₂処理することで、PLLAを結晶化させ、CO₂を含んだ状態や、CO₂を完全に取り除いた状態でのCO₂処理フィルムの結晶構造について冷結晶化フィルムと比較した。

処理圧力 10 MPaでCO₂処理を 30°C以下で行ったフィルムでは、結晶構造内にCO₂を取り込んだPLLA - CO₂コンプレックス結晶を形成することがわかった。この結晶構造は、PLLAのモノマー単位 3 ~ 4 分子に対して、1 分子のCO₂が存在し、これは、結晶らせんの 1 巻きに対して 1 分子のCO₂が存在していることに対応する。また、このようにPLLAがCO₂を取り込んだ結晶構造を形成するのは、PLLAが主鎖上にCO₂と相互作用しやすいカルボニル基を有することや、それに起因して他の高分子と比較してより多くのCO₂を収着するためであると考えられる。

さらに、減圧乾燥によりフィルム内からCO₂を完全に取り除くことで、PLLA - CO₂コンプレックス結晶は α' 晶へと結晶構造が変化する。これは、PLLA - CO₂コンプレックス結晶のCO₂が存在していたところにナノサイズの空孔が形成され、結晶構造が歪み α' 晶が形成されたと考えられる。また、CO₂処理を 40°Cで行ったフィルムの結晶構造については、それ以下

の温度でCO₂処理を行ったフィルムで形成する α' 晶と、50°C以上のCO₂処理を行ったフィルムや冷結晶化を120°C以上で行った際に形成する α 晶が混在していた。このことから、40°Cを閾値としてCO₂処理したPLLAフィルムの結晶構造の変化(α' 晶 $\rightleftharpoons$ α 晶)が起こることがわかった。

第3章「高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの構造転移」では、CO₂処理したPLLAフィルムの結晶構造が転移する挙動について、時分割広角X線回折測定や、CO₂処理フィルムに熱処理を行い、検討した。

PLLA - CO₂コンプレックス結晶が形成するCO₂を含んだPLLAフィルムやCO₂処理フィルムで形成する α' 晶は、 T_g 近傍の温度で熱処理すると α 晶へ転移することがわかった。また、PLLA - CO₂コンプレックス結晶では再熱処理すると α 晶へ転移するが、これは、CO₂がフィルム内から除去されると同時に、分子鎖の再配列が起こったためであると考えられる。CO₂を除去した、CO₂処理フィルムの場合には、減圧乾燥により形成されたナノサイズの空孔が、再熱処理によって減少し、 α' 晶から α 晶へ転移すると考えられる。また、この構造転移には結晶格子内での分子鎖の再配列が伴うため、分子鎖の分子運動性と考えられる。

また、これまでの結果から α' 晶の密度を計算すると、1.264 g/cm³(± 0.004)となった。これは、単位格子の体積に換算すると α 晶の102%程度の値となる。再熱処理フィルムのWAXD曲線から、再熱処理フィルムはc軸と平行な面の規則性が高いと考えられる。

第4章「高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの物性」では、第2章、第3章で結晶構造について評価を行ったCO₂処理したPLLAフィルムの力学特性や透明性などの物性について、評価考察を行った。

10°C以下でCO₂処理を行ったフィルムでは、透明なフィルムが作製できたが、これは、ナノサイズの棒状結晶が形成するためであると考えられる。それに対して、CO₂処理温度が

20°C以上の場合には球晶が形成され、冷結晶化フィルムと比較すると、球晶サイズが小さくなるために可視光の透過率が高くなったといえる。

力学特性についてみると、CO₂処理フィルムは、非晶フィルムや冷結晶化フィルムと比べて、引張強度やヤング率を低下させることなくフィルムの破断歪みを大きく向上させることが出来た。これは、CO₂処理により結晶が形成するため、非晶フィルムと比較して強度が増加したといえ、CO₂処理により形成される球晶もしくは棒状結晶のサイズが、冷結晶化フィルムと比較して小さくなるために、応力集中を低減できるため破断歪みが増加したといえる。また、CO₂処理フィルムはネッキングを起こし破断することがわかった。冷結晶化フィルムや非晶フィルムでネッキングが起こらないことを考えると、CO₂処理フィルムにはネッキングを起こしやすい結晶高次構造が形成したと考えられる。CO₂処理フィルムは結晶化しているために、貯蔵弾性率の温度分散において、 T_g 付近での低下が非晶フィルムと比べて抑制された。 T_g 以上の温度域での貯蔵弾性率では、 α' 晶を形成する 100°Cの冷結晶化フィルムと比べて温度安定性が高いといえる。これは、昇温測定中に、 T_g 付近においてCO₂処理フィルムで形成された α'' 晶が α 晶へと転移するためであると考えられる。

第5章「高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸/ポリ-D-乳酸ブレンドフィルムのステレオコンプレックス結晶形成」では、PLLAにエナンチオマーであるポリ-D-乳酸(PDLA)を 50 / 50 でブレンドし、ステレオコンプレックス結晶の形成に与える高圧CO₂の影響について、時分割広角X線回折測定や熱処理を行い、検討した。

PLLA/PDLA(重量比 1:1)ブレンドの非晶フィルムを昇温過程で時分割WAXD測定したところ、90°C付近でHomo結晶とステレオコンプレックス結晶が同時に形成し始め、ステレオコンプレックス結晶量よりもHomo結晶量の方が多くなることが分かった。

Homo結晶の融点以下の温度でCO₂処理や冷結晶化を行い、結晶化させたフィルムでは、Homo結晶の結晶化速度がステレオコンプレックス結晶よりも速いため、Homo結晶が多く形成されたと考えられる。また、CO₂処理にはステレオコンプレックス結晶の形成温度を低

下させる効果もあることがわかった。

また、冷結晶化フィルムやCO₂処理フィルムに対してHomo結晶の融点以上で熱処理するとステレオコンプレックス結晶のみが形成されたフィルムが作製できた。-20°CでCO₂処理したフィルムでは、180°Cで熱処理すると、非晶フィルムを同条件で熱処理した場合と比較してより多くのステレオコンプレックス結晶を形成した。Homo結晶の融解とともにステレオコンプレックス結晶が形成することから、DSC測定からは融解ピークは見られないが、-20°CでCO₂処理したフィルムには他の温度でCO₂処理したフィルムなどと比べて、熱安定性の低い結晶が形成され、その融解とともに、ステレオコンプレックス結晶が形成されたと考えられる。PLLA(PDLA)の高次構造を制御し、PLLA分子鎖とPDLA分子鎖の接触頻度を増加させることで、その後にHomo結晶の融点以上で熱処理したときに、より多くのステレオコンプレックス結晶が形成されることがわかった。

【報告目録】

1. “Transparency and mechanical properties of PLLA films treated with CO₂”
Yukihiro Ikura, Hideki Takamori, Shuichi Akasaka, Shigeo Asai, and Masao Sumita
Journal of the Materials Science Society of Japan, in press

【講演目録】

1. “二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸の結晶化と構造形成過程(III)”
伊倉 幸広, 廣田 晋一, 富永 洋一, 浅井 茂雄, 住田 雅夫
第 55 回 高分子学会 年次大会, 名古屋国際会議場, May 2006
2. “二酸化炭素処理したポリ乳酸の結晶化挙動と構造形成過程”
伊倉 幸広, 廣田 晋一, 富永 洋一, 浅井 茂雄, 住田 雅夫
繊維学会年次大会 タワーホール船堀 June 2006
3. “二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸の結晶構造と結晶化挙動”
伊倉 幸広, 廣田 晋一, 富永 洋一, 浅井 茂雄, 住田 雅夫
日本材料科学会主催第 13 回材料科学若手研究者討論会 横浜国立大学 Sep. 2006
(最優秀賞受賞)
4. “ポリ-L-乳酸の高圧二酸化炭素処理による結晶化と構造形成”
伊倉 幸広, 富永 洋一, 浅井 茂雄, 住田 雅夫
第 55 回 高分子討論会 富山大学 Sep. 2006

5. “Crystallization behavior of poly(L-lactide) film treated with high-pressure CO₂”

Yukihiro Ikura, Yoichi Tominaga, Shigeo Asai, and Masao Sumita

IUPAC international Symposium on Advanced Polymers for Emerging Technologies

Commemorating the 30th Anniversary of The Polymer Society of Korea; BEXCO, Busan,

Korea, Oct. 2006

6. “二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの高次構造と力学特性”

伊倉 幸広, 高森 秀樹, 富永 洋一, 浅井 茂雄, 住田 雅夫

第 56 回 高分子討論会 名古屋工業大学 Sep. 2007

7. “高圧二酸化炭素処理したポリ-L-乳酸フィルムの結晶構造と構造転移”

伊倉 幸広, 高森 秀樹, 浅井 茂雄, 住田 雅夫

第 57 回 高分子学会 パシフィコ横浜 May 2008

謝辞

本研究を進めるに当たり、多くの方々にご助言、ご指導いただきましたことを心より感謝いたします。

本研究を行なうにあたり、環境を与えてくださり、そして御支援を頂き、また審査員として多くのご指導、ご尽力を頂きました 東京工業大学大学院 理工学研究科 物質科学専攻 住田雅夫 教授に深く感謝致します。

本研究を行なう機会を与えてくださり、研究を進めるにあたり、主査として終始丁寧なご指導、ご助言を頂いたほか、解析法や文章表現に至るまで、多岐にわたりご指導頂きました、東京工業大学大学院 理工学研究科 物質科学専攻 浅井茂雄 准教授に深く感謝致します。

本論文の審査員として、多くのご指導を頂き、また論文の内容について有益な御意見をくださいました 物質科学専攻 安藤慎治 教授、佐藤満 准教授、矢野哲司 准教授に深く感謝致します。

本論文の作成、ならびに学会発表における表現などの御指導を頂きました住田・浅井研究室助教授の赤坂修一 博士に深く感謝致します。

本研究において、共に研究を行なってくださいました、住田・浅井研究室の高森秀樹 氏、を始め、研究内容について多くの御助言、御指摘、また有益な議論をしていただいただけでなく、非常に快適な研究室生活にご協力いただいた住田・浅井研究室の諸先輩方や後輩諸君に深く感謝致します。

第3章および第5章における固体高速2次元検出器を用いた時分割 WAXD 測定にご協力いただいた(株)リガクの方々に深く感謝いたします。ポリ-L-乳酸試料を提供して頂きましたトヨタ自動車(株)に深く感謝致します。また、ポリ-D-乳酸試料を提供していただきました群馬大学 三友宏志 教授に深く感謝いたします。

最後に9年間にも及ぶ長い長い学生生活を金銭面など支えてくださった両親、ならびに趣味面などなど支えていただきましたすべての友人に感謝いたします。

平成 21 年 3 月 吉日