

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ポリグリコール酸繊維の構造と物性及び加水分解特性
Title(English)	Structure-Property Relations and Hydrolysis Characteristics of Poly(glycolic acid) Fibers
著者(和文)	三枝孝拓
Author(English)	Kotaku Saigusa
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11446号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鞠谷 雄士,扇澤 敏明,松本 英俊,浅井 茂雄,塩谷 正俊
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11446号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	三枝 孝拓		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 鞠谷 雄士
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「ポリグリコール酸繊維の構造と物性及び加水分解特性」と題し、以下の7章から構成される。

第1章「緒論」では、機械特性やガスバリア性に優れた性質を示す生分解性高分子材料であるポリグリコール酸 (PGA) の特徴と用途事例について述べ、開発が進む PGA 繊維においてさらなる高強度化及び加水分解性制御技術が求められている背景についてまとめるとともに、これら課題に対し、直接紡糸延伸法及び高速紡糸法により作製した PGA 繊維の構造と物性の検討を通じた高強度繊維の開発及び加水分解機構の解析を通じた加水分解速度制御技術の開発を目指そうとする本研究の目的と意義を記した。

第2章「直接紡糸延伸法によるポリグリコール酸繊維の構造と物性」では、直接紡糸延伸法により異なる紡糸速度で調製した未延伸繊維をインライン延伸して得た PGA 繊維の構造と物性について検討し、低速で紡糸した未延伸繊維を高度に延伸することで高強度繊維が得られることを示した。さらに、複屈折と広角 X 線回折測定に基づく結晶配向度に、結晶構造と結合分極率から見積もった PGA の固有複屈折を併せて算出した非晶配向係数の延伸に伴う変化から、高配向の非晶相の存在が PGA 繊維の高い機械物性に反映されると結論した。

第3章「ポリグリコール酸繊維の加水分解機構解析」では PGA 繊維の加水分解が、PGA 分子鎖のカルボン酸 (COOH) 末端基と、熔融紡糸工程で生成するグリコリド (GL) の分解により生成するグリコール酸の COOH 末端基の存在により加速することを示すとともに、分子鎖末端封止剤による PGA 分子鎖の COOH 末端基の封止と、重合触媒失活剤の添加による GL 生成の抑制を通じて延伸繊維の加水分解を抑制できることを示した。また、加水分解速度を決定する繊維中の COOH 末端基濃度には GL 量が支配的に関わっていることを明らかにし、PGA の加水分解速度定数と GL の分解速度定数に支配される加水分解機構に基づくモデルを提案するとともに、分子量保持率に基づく加水分解挙動の測定結果と併せ、GL の分解速度定数は重合触媒の条件に依存すると結論した。

第4章「絡み合い構造制御によるポリグリコール酸繊維の力学特性の改善」では、熔融紡糸工程におけるポリマー-溶融物伸長時のデボラ数の減少により絡み合い点密度の低下が抑制されるとともに分子鎖の絡み合い状態が均質化され、この手法で得た未延伸繊維の延伸により高靱性・高強度繊維の繊維が得られるとする「熔融構造制御」の概念に基づいて PGA 繊維の力学特性の改善を試みた。その結果、紡糸口金直下に加熱筒を設置するとともに熔融紡糸を低紡糸速度で行うことで紡糸線のデボラ数を減少させると高靱性の未延伸繊維が得られることを示すと同時に、続くインライン延伸工程を経て製造した繊維は高強度・高靱性を示すことを明らかにし、強度 7.7 cN/dtex の高強度繊維を開発することができた。さらに、絡み合い点密度とネットワーク延伸比の評価を通じて分子鎖の絡み合い状態制御の概念の適用性を検証し、デボラ数の低い紡糸条件を採用することで熔融紡糸工程における絡み合い点密度の低下が抑制されることを示した。

第5章「高速紡糸法によるポリグリコール酸繊維の構造と物性」では、高速紡糸法により調製した PGA 繊維の構造と物性を直接紡糸延伸法による繊維と比較検討し、高速紡糸過程の応力誘起結晶化により、紡糸工程のみで高度に発達した高配向の結晶相と低配向の非晶相からなる PGA 繊維が形成されることを明らかにした。さらに、紡糸速度の高速化に伴い密度や微結晶サイズが大きくなり、小角 X 線散乱測定から得られる長周期が増大し、示差走査熱量計分析において融点が上昇するとともに新たな融解ピークが出現することを確認し、これら

高速紡糸繊維の特徴的な構造は、繊維の低熱収縮率と高い機械物性に反映されると結論した。

第 6 章「ポリグリコール酸繊維の加水分解挙動の繊維構造依存性」では、第 5 章で調製した様々な繊維構造を有する PGA 繊維を用いて加水分解挙動の繊維構造依存性について検討した。加水分解挙動を分子量保持率と重量減少率で評価した結果、PGA 繊維はそれぞれの調製方法によって固有の加水分解速度を示し、その加水分解過程が繊維構造依存性を示すことを明らかにするとともに第 3 章で提案した加水分解機構に基づいて検証した。この解析より、加水分解の初期過程では分子内への水の拡散や分解により生成した COOH の拡散が結晶化度や分子配向に依存し、その後分子量が著しく低下して重量減少が開始すると結論した。

第 7 章「総括」では、本研究で得られた結論を総括した。すなわち本論文は、直接紡糸延伸法と高速紡糸法による PGA 繊維の構造と物性を明らかにし、紡糸線上での分子鎖の絡み合い状態の制御を通じて高強度繊維を得る手法を見出すとともに、加水分解機構に重合触媒が関与する新たな加水分解モデルを提案することを通じて PGA 繊維の高強度化及び加水分解制御技術の指針を示した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	( 工学 )
学生氏名： Student's Name	三枝 孝拓		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	鞠谷 雄士
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

Poly(glycolic acid) (PGA) is a biodegradable aliphatic polyester, which has excellent mechanical and gas barrier properties. In this study, structure-property relations and hydrolysis characteristics of the PGA fibers prepared by direct spin-drawing process and high-speed melt spinning process were investigated with the aim of developing high-strength PGA fibers and revealing the mechanism of hydrolytic degradation. Improvement of the mechanical properties of PGA fibers was attempted through the reduction of Deborah number for the stretching of a polymer melt in the melt spinning process with the intention of suppressing the entanglement density reduction and the formation of a homogeneous state of molecular entanglement. Installation of a heating chamber in the vicinity of the spinning head and the adoption of low spinning speed to reduce the Deborah number in the spin-line led to the preparation of as-spun fibers of high-toughness. Applying the additional in-line drawing process, preparation of the drawn fibers of high-strength and high-toughness was accomplished. It was also revealed that the PGA fibers with highly oriented crystalline structure and low amorphous orientation were produced through the stress-induced crystallization in the high-speed melt spinning process. Such structural characteristics led to the formation of fibers with low thermal shrinkage and low tensile modulus. Through the measurement of the retentions of molecular weight and mechanical properties with the degradation time, it was found that the hydrolysis of PGA fibers was dominated by the amount of carboxylic acid generated by the degradation of glycolide (GL), while the amount of GL generated during the melt processing was found to vary depending on the amount and type of catalyst for polymerization. A new kinetic model for the hydrolysis of PGA was proposed assuming that the degradation of PGA is governed by the total amount of carboxylic acid in the system as well as the degradation rate of GL, which varies depending on the type and amount of catalyst. This result proved that there is an indirect effect of the conditions of polymerizing catalyst on the rate of hydrolysis of PGA fibers. It was also found that the hydrolytic degradation rate of PGA fibers is affected by the processing conditions for the formation of fibers, indicating that the hydrolysis behavior significantly depends on the higher-order structure of PGA fibers.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).