

# 学位論文の要旨

論文名 「高分子の結晶化および熱的性質に及ぼす添加剤の効果に関する研究」

The Effects of Additives on the Crystallization and the Thermal Property of Polymers

氏名 小井土 俊介 印

現在、高分子材料は幅広い分野において用いられており、高分子添加剤の使用は必要不可欠である。一方、添加剤の使用によって高分子本来の特性も変化するため、添加剤を加えた際の高分子材料の構造および物性への影響を知ることは、材料物性の制御という点において大変重要である。そこで本研究では、従来の石油由来材料の代替として今後高い需要が見込まれる、再生可能資源を原料としたポリ乳酸(PLLA)に着目し、添加剤の一つである可塑剤が PLLA の結晶化に与える影響について検討を試みた。

高分子の結晶化は耐熱性や強度など、ほとんどの最終的な物性に影響を与える重要な因子である。PLLA は、その結晶化速度の遅さが耐熱性の低下や成形品のコスト上昇につながっており、工業利用に際して重大な障害となっている。特に実際の成形では、生産コストを低減するために低温での成形が求められるが、 $T_g$ に近いような低温域での結晶化においては、分子鎖の運動性が低いために可塑剤の添加によって分子鎖の運動性を向上( $T_g$  を低下)させて結晶化を促進することが効果的である。

可塑剤が PLLA に与える影響は、熱物性、力学物性、結晶化度および結晶化速度について多くの研究者によって報告されているが、結晶化速度に与える影響についての詳細なメカニズムは明らかにされていない。

このような背景の下で本研究では、可塑剤の添加が PLLA の結晶化に与える影響について、特に結晶化促進効果、結晶構造(結晶型およびラメラ構造)および形成された結晶構造の熱的性質を詳細に明らかにすること目的とした。実験手法として、放射光 X 線散乱法や赤外分光法を駆使し、結晶化過程を“その場観察”することにより、広い空間スケールでの構造形成プロセスの可視化を試み、精密構造解析を行った。

可塑剤(SAE)が PLLA に与える影響について SAE 添加濃度依存性から検討を行い、SAE 添加量の増大に伴って、大幅に結晶化が加速されるとともに、結晶化の進行に伴うラメラの厚化、結晶の高秩序化が顕著になることを明らかにした。これらのことから、結晶成長先端における可塑剤分子の排除が起これ、これに伴ってメルトマトリクス中で可塑剤濃度が上昇するという結晶化モデルを提案した。

さらに SAE が結晶構造に与える影響について詳細な知見を得るために、SAE を高濃度添加した PLLA について、結晶化温度依存性の検討を行った。その結果、高温による結晶化では、 $\alpha$  晶の形成される温度が homo-PLLA よりも低温側にシフトし、可塑剤の添加によって結

晶型の制御が可能であることを示した。一方で、低温(0 - 40°C)での結晶化によって形成された構造は、アモルファスおよび結晶( $\alpha$ ,  $\alpha'$ 晶)とは異なる中間秩序的な構造である meso 相と呼ばれる構造を形成することを明らかにした。この meso 相の構造解析から、meso 相は 10/3helix 構造を形成するが、結晶と比較して helix 構造のコンフォメーションおよびパッキングに乱れが存在すると推定した。さらにそのモルフォロジーは、約 200 nm のサイズの粒状構造を形成することを確認した。

PLLA の meso 相に関する理解を深めることを目的として、等温結晶化過程における meso 相の形成メカニズムを考察した。PLLA の全体結晶化速度は高温側と低温側にそれぞれピークを持ち、低温側のピークの温度範囲が meso 相を形成する温度範囲であることから、meso 相の形成が速度論支配であることが示唆された。また、等温結晶化過程における小角 X 線散乱(SAXS)測定では、初期過程において低  $q$  側の強度の上昇が観察され、その後、最終的に形成される meso 相の周期構造に由来するプロファイルとなることが観測された。この現象は次のような meso 相の形成過程に由来するものであると考えられた。すなわち、スピノーダル分解型のマイクロ相分離に起因した密度揺らぎによって meso 相の前駆体ともいえるドメインの形成と増加が起き、そのドメイン内に乱れた 10/3helix 構造と規則性の低いパッキングによって構築される meso 相が 10 nm 程度の相関長を有して形成されるというメカニズムである。

PLLA の meso 相の熱的性質についても検討を行った。meso 相の昇温過程においては 80°C 付近にわずかな吸熱ピークと発熱ピークが連続して観察されるが、この挙動が meso 相の融解および、より規則性の高い  $\alpha$  晶への再結晶化による融解-再結晶化による転移挙動であることを明らかにした。また、この転移現象について、フーリエ変換型赤外分光測定(FTIR)から、helix 構造の形成に起因した結晶化度と分子鎖同士の相互作用の変化の検討を行った。その結果、meso 相の融解は helix 構造の融解よりも分子鎖間の相互作用の低下が先行し、helix 構造の融解が相互作用の低下に誘発されることを示した。このような meso- $\alpha$  晶転移において、FTIR 測定を用いた相互作用の強度の変化という観点から観測した例は本研究が初であり、結晶型の同定や結晶化および融解現象について、相互作用の強度、換言すればパッキングの規則性から定量的な観察が可能であることを示すことができたと考える。

本論文において、可塑剤の添加により高分子の結晶化速度の向上のみならず、結晶型およびラメラ構造も影響を受けることを明らかにしたことは、材料特性の制御のために重要な知見になる。また、本研究では可塑剤添加により特異な中間秩序構造が発現することも見いだした。高分子の可塑化、換言すると高分子の希釈化により、準安定構造が速度論的に形成される事実は、他の高分子、添加剤、また高分子ブレンドにおいても生じうる希釈系高分子の結晶化における本質的問題であろう。これらの成果は、工業的に重要な高分子/可塑剤系の構造および物性制御の指針となるのみならず、“その場観察”による精密構造解析を駆使することにより、特に希釈系における高分子結晶化の本質を明らかにしたという点で、学術的にも非常に重要である。

## 【英文】

At present, polymer material is being used in the wide field. On that occasion, the use of the polymer additive is indispensable. The properties of the polymer materials change by the polymer additives. Therefore, it is important to know the influence of the addition medicine.

Poly(L-lactic) acid (PLLA) is attracting much attention from the ecological point of view and the expansion of industrial application of PLLA is being expected. One of the most concerning issues in the crystallization of PLLA is its crystallization kinetics. It has been reported that the crystallization rate of PLLA is extraordinary slow compared to the other polymers. It is specially the acceleration is equal to importance of the crystallization rate at the low temperature, and the mobility of the molecule chain is low at a low temperature. The plasticizer is known as the type of additive, which affects the fundamental properties of the polymer such as melt viscosity and glass transition temperature ( $T_g$ ).

In addition to the controllability of the mechanical properties, the plasticizer also affects the crystallization kinetics of polymer since the mobility of polymer chain is greatly affected. Many researchers report the influences on PLLA of the plasticizer. But, the detailed mechanism isn't being explained about the influence on the crystallization rate and crystalline structure. Improvement in the movement of the molecule chain by the addition of the plasticizer originates in the change in the environment of that surrounding molecule chain. Because of that, it is important to know relations concerning the position of the polymer before and after the crystallization and the plasticizer. It is necessary for the understanding that a plasticizer is more detailed than the thing of the influence on the crystallization of the polymer.

Aim at the addition of the plasticizer clearing it about the influence on the crystallization of PLLA in detail during such a background by this research. Because of that, it aimed at clearing it about the nature in detail concerning effect on crystallization promotion, the crystalline structure (crystalline form and lamellar structure) and the heat of the formed crystalline structure.

First, this study examined the effect of the concentration of the plasticizer (SAE). This result cleared that the addition of the plasticizer caused the steep improvement in the crystallization rate of PLLA, the thickening of the lamellar and high ordering of the crystal. This examination proposed the crystallization model of the plasticized PLLA. Those are the exclusion of the plasticizer molecule in the tip of the crystal growth and plasticizer concentration improvement in the entailed Melt matrix.

Furthermore, this study examined the effect of crystallization temperature in the high plasticizer concentration. Formation temperature of  $\alpha$  form shifted to the low temperature side more than homo-PLLA in the crystallization of the high temperature. This result showed that the crystalline form could be controlled by the addition of the plasticizer.

The plasticized PLLA formed the structure called mesophase in the crystallization of the low temperature (40°C). Mesophase is middle order structure with the crystal and amorphous. The

detailed analysis of the structure of mesophase strongly suggested that helix structure of mesophase of PLLA had the disorder 10/3 helix conformation and packing manner. Furthermore, morphology of mesophase is the granularity structure of the diameter around 200 nm.

Next, this research aimed at the understanding of the formation mechanism of mesophase of PLLA. The examination of the isothermal crystallization process of mesophase showed that the overall crystallization rate of mesophase of PLLA had the peak in the high temperature side and the low temperature side. Mesophase is formed at the low temperature side. These results suggest that the formation of mesophase is controlled by the kinetics. The result of the small angle X-ray scattering (SAXS) measurement at the isothermal crystallization process showed the phenomenon that the peak of the periodic structure of mesophase shifted in the mesophase formation process. This phenomenon suggests that the domain forms from phase separation of spinodal decomposition in the initial stage. Then, the mesophase is formed with correlation lengths of 10 nm in the domain.

Next, this study examined the thermal properties of mesophase of PLLA. The observation of the heating process of mesophase showed two continuous peaks of the sharp exothermic peak and the small endothermic peaks at the around 80°C. The analytic results cleared that this behavior originated from the transfer phenomenon due to the fusion of mesophase and the recrystallization of  $\alpha$  form. Furthermore, this transfer phenomenon was examined from the Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The result of FTIR showed that a decrease in interaction between the molecule chains occurred before the fusion of the helix structure in the fusion of mesophase. This result showed that the fusion of the helix structure was induced in the decline in the interaction. This study reported the above-mentioned transfer phenomenon from the change in the interaction for the first time. This study showed that quantitative observation was possible about the identification of the crystalline form and the crystallization and the fusion phenomenon from the strength of the interaction and the regularity of packing.

This thesis was cleared the influence on the crystallization rate, the crystalline form and the lamellar structure by the addition of the plasticizer. In addition, this study explained the behavior of the plasticizer in the crystallization process of the polymer. These results of this study can be thought to become very important knowledge for the control of the material property and the prediction of the molding condition of the plasticized polymers.