

博士学位論文

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**

**2014**

小井土 俊介

## 目次

<b>第1章 緒言</b>	<b>1</b>
1.1. 高分子の結晶化と高分子材料物性	1
1.2. 添加剤が高分子材料の特性に与える影響	5
1.3. 本研究の目的	9
1.4. 本研究において用いる実験手法	12
1.5. 本論文の構成	18
1.6. 参考文献	19
<b>第2章 ポリ乳酸の結晶化に及ぼす可塑剤添加効果 -可塑剤濃度依存性-</b>	<b>21</b>
2.1. 緒言	21
2.2. 実験項目	22
2.2.1. 試料	22
2.2.2. 示差走査熱量測定	22
2.2.3. 放射光小角/広角 X 線散乱同時測定	23
2.3. 結果および考察	23
2.3.1. 可塑剤添加ポリ乳酸の熱的性質	23
2.3.2. SAXS/WAXD 同時測定による結晶化挙動の観察	27
2.3.3. 可塑剤添加が結晶型に及ぼす影響	35
2.4. 結論	38
2.5. 参考文献	38

---

<b>第3章 ポリ乳酸の結晶化に及ぼす可塑剤添加効果 -結晶化温度依存性-</b>	<b>41</b>
3.1. 緒言	41
3.2. 実験	42
3.2.1. 試料	42
3.2.2. 示差走査熱量(DSC)測定	42
3.2.3. 偏光顕微鏡	43
3.2.4. 原子間力顕微鏡	43
3.2.5. SAXS および WAXD 測定	43
3.2.6. フーリエ変換型赤外分光測定	43
3.3. 結果および考察	44
3.3.1. PLLA/SAE の結晶化速度の結晶化温度依存性	44
3.3.2. PLLA/SAE の結晶モルフォロジーに及ぼす結晶化温度の影響	46
3.3.3. PLLA/SAE の結晶系に及ぼす結晶化温度の影響	50
3.4. 結論	70
3.5. 参考文献	71
<b>第4章 可塑剤添加ポリ乳酸において形成される meso 相の等温結晶化挙動</b>	<b>73</b>
4.1. 緒言	73
4.2. 実験項目	74
4.2.1. 試料	74
4.2.2. フーリエ変換型赤外分光(FTIR)測定	74
4.2.3. 放射光小角(SAXS)/広角 X 線散乱(WAXD)同時測定	74
4.3. 結果および考察	75
4.3.1. PLLA/SAE の meso 相形成	75
4.4. 結論	89
4.5. 参考文献	90

<b>第 5 章 可塑剤添加ポリ乳酸において形成される meso 相の熱的性質</b>	<b>91</b>
5.1. 緒言	91
5.2. 実験	92
5.2.1. 試料	92
5.2.2. 示差走査熱量測定	92
5.2.3. 放射光小角/広角 X 線散乱同時測定	93
5.2.4. フーリエ変換型赤外分光測定	93
5.3. 結果および考察	94
5.3.1. DSC 測定	94
5.3.2. WAXD 測定	96
5.3.3. SAXS 測定	99
5.3.4. FTIR 測定	102
5.4. 結論	114
5.5. 参考文献	115
<b>第 6 章 結論</b>	<b>117</b>
関連論文	121
学会発表	122
謝辞	123

付録 アイソタクチックポリプロピレンの $\beta$ 晶形成に及ぼす結晶造核剤添加効果	125
1. 緒言	125
2. 実験項目	128
2.1. 試料	128
2.2. 偏光顕微鏡	128
2.3. 示差走査熱量測定	128
2.4. 広角 X 線回折測定	128
3. 結果および考察	131
3.1. iPP 熔融体中における核剤の溶解-析出現象	131
3.2. 核剤析出-iPP $\beta$ 晶の結晶化現象	140
3.3. $\beta$ 晶分率増加メカニズムについて	148
4. 結論	150
5. 参考文献	152

## 第1章 緒言

### 1.1. 高分子の結晶化と高分子材料物性

高分子の結晶化挙動は、その高分子材料の機械的性質や熱的性質を決定付ける大きな要因の一つであり、特に熱的性質(融解現象)と密接に関連する。さらに、結晶化速度は、高分子材料を製品の成形サイクルにも影響を及ぼす。

高分子を希薄溶液もしくは熔融状態から結晶化させることによって、分子鎖が規則正しく折りたたまれた結晶であるラメラ(折りたたみ鎖結晶, *Folded Chain Crystal*, FCC)が観察される。ラメラには結晶領域と非晶領域が存在し、この二つの領域の厚さの和を長周期(*long spacing*)と呼ぶ。また、無配向下での融体の結晶化によって、ラメラ晶が放射状に成長した球晶(*spherulite*)が得られる(*Figure 1.1*) [1].

通常、高分子を熔融状態からある一定の温度へ急冷させ、静置場で結晶化处理される場合、形成される結晶構造はラメラ構造である。その際、結晶化处理を行う温度が、高分子の高次構造形成において最も基本的で重要なファクターとなる。加えて、結晶化温度は結晶化速度をも左右することから、高分子材料を用いた製品の生産性にも影響を与えるといえる。

高分子を等温で結晶化させると、ある厚みを有するラメラ構造が形成される。この結晶厚は、結晶化温度の上昇と共に増加する。結晶厚  $l$  を過冷却度  $\Delta T(T_m^\circ - T_c)$  に対してプロットすることで  $l$  の顕著な  $\Delta T$  依存性が観察される。この依存性は普遍的に観察され、 $l$  の  $\Delta T$  依存性は次式 (eq.(1.1)) のように表される[1].

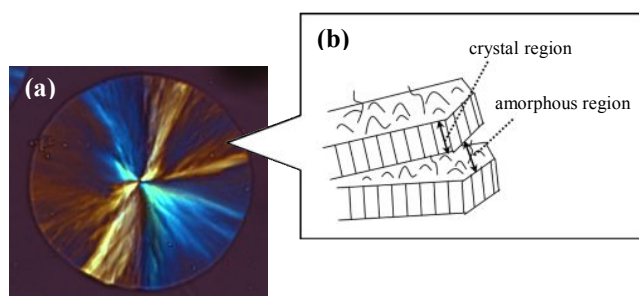


Figure 1.1. Spherulite image(a) and lamellar structure models(b).

$$l = C_1/\Delta T + C_2 \quad (1.1)$$

ここで、 $C_1$  および  $C_2$  はそれぞれ定数である。したがって、ラメラの厚みは結晶化温度(本質的には  $\Delta T$ )に依存することがわかる。

また、ラメラの成長において、結晶核の大きさが幅  $a^*$ 、長さ  $l^*$  の臨界核( $a^*, l^*$ )の障壁を乗り越えて結晶が安定成長する場合、ラメラ厚の平均値  $\langle l \rangle$  は次式で与えられる。

$$\langle l \rangle = l^* + \delta l \quad (1.2)$$

$$l^* = 2\sigma_e/\Delta f \quad (1.3)$$

$$\delta l = (kT/2b_0\sigma_s)(4\sigma_s/a - \Delta f)/(2\sigma_s/a - \Delta f) \quad (1.4)$$

ここで、 $\sigma_e$  は分子鎖折りたたみ面の表面自由エネルギー、 $\sigma_s$  は分子鎖軸に沿った面の表面自由エネルギー、 $T$  は温度、 $a$  は結晶核の幅方向の大きさ、 $b_0$  は分子鎖一本の厚さ、 $k$  はボルツマン定数、 $\Delta f$  は融体と結晶の自由エネルギーの差であり、融解エンタルピーの差( $\Delta H_m$ )と融解エントロピーの差( $\Delta S_m$ )によって、 $\Delta f = \Delta H_m - T\Delta S_m$  で表される。 $\Delta T$  が比較的小さい場合には、 $\Delta f \ll \sigma_s/a$  と考えられ、 $\delta l = (kT/b_0\sigma_s)$  と近似でき、ラメラ厚は eq.(1.5) で表され、実験式 eq.(1.1) で表される実験結果を支持している[1]。

$$\langle l \rangle = 2\sigma_e T_m^\circ / \Delta H_m \Delta T + kT/b_0 \sigma_s \quad (1.5)$$

上述の様に、高分子結晶の厚さ、すなわちラメラ厚が結晶化温度に依存する。

さらに結晶化の重要な事柄として、結晶化の高次構造、特にラメラ厚に起因して高分子材料の熱的性質も変化することが挙げられる。

高分子は通常、結晶相と非晶層の混合系であり、高分子の融解は、結晶が液体(非晶)へと相転移することである。その転移温度が融点( $T_m$ )とされており、高分子結晶の融点(結晶と液体の平衡状態)より、 $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$  で与えられる。 $\Delta H_m$  は融解エンタルピーであり分子鎖の化学構造に基づく分子間凝集エネルギーに関係し、 $\Delta S_m$  融解エントロピー変化であり、融解に伴う重心変化、配向変化、分子鎖の形態変化などに関係し、高分子の場合には主に分子鎖の形態変化に基づくエントロピー変化が中心である[1]。

高分子の融点の測定は、一般的に示差走査熱量(DSC)測定を用いた熱流束の変化を観測することで得られる。その際、融解による吸熱ピークは広い半値幅を持つことが知られている。このこ



とは高分子結晶が様々なサイズのラメラ構造の集合体であることに起因する。ラメラ構造内の結晶厚みを  $l$  (ラメラ厚) と考え、その融点を  $T_m(l)$  とすると、それらの関係は次の Gibbs-Thomson 式[7](eq.(1.6))によって与えられる。

$$T_m(l) = T_m^\circ \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m l} \right) \quad (1.6)$$

ここで  $T_m^\circ$  は厚さ無限大の結晶の融点である平衡融点、 $\Delta H_m$  は融解エンタルピー、 $\sigma_e$  はラメラ結晶の折りたたみ面の表面自由エネルギーである。このことから、有限サイズの高分子結晶の融解温度は表面自由エネルギーの効果によって理想結晶の融点  $T_m^\circ$  よりも低くなる。また、ラメラ厚に分布があると融点も分布を持つことになる[2]。

上述のように、結晶化温度によって形成されるラメラ厚が変化し、それに伴い高分子材料の融点も変化する。そのため、工業的な観点からも高分子の結晶化を制御することは、高分子材料の基本的な物性をコントロールするために必要不可欠な現象であるといえる。

本研究では、添加剤を加えた際の高分子の結晶化について焦点を当てて検討を行っているため、次節では、添加剤が高分子材料に与える一般的な影響について述べることとする。

### 1.2. 添加剤が高分子材料の特性に与える影響

今日、高分子材料の利用分野は拡大する傾向にあり、それぞれの用途に応じて、高分子本来の性質に新たな機能を付加させることが必要となる。そのため、高分子材料を高機能化し、より優れた製品を作り出すために高分子添加剤の使用は不可欠である。また、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、新たに付加した機能だけでなく、添加剤を加えた際の高分子材料の物性への影響を知ることは、高分子材料の物性制御という点において、必要不可欠な情報であると考えられる。

本論文では添加剤を加えた際の高分子の結晶化について、詳細な知見を得ることに主観を置いている。したがって、本節では高分子材料の結晶化に作用する造核剤と可塑剤について、高分子材料に与える影響について述べる。

高分子添加剤は、付与したい機能・目的に応じて様々な高分子添加剤が存在するが、添加剤の使用によってポリマーの力学物性や熱的物性、結晶化速度などに直接的に関与するものは機能付与剤と呼ばれる種類である。なかでも造核剤(核剤)と可塑剤は、物性改質や結晶化促進に広く一般的に用いられている機能付与材である[3]。

核剤の主たる添加効果として、高分子の結晶化を促進させる効果がある。核剤の添加により高分子の結晶核形成を促し、結晶成長までの誘導期を短縮させ、ポリマーの結晶化速度が向上する。これにより、成形加工時間の短縮のみならず、結晶化度の増大による力学的特性および耐熱性の改善などが期待できる。

一般に核剤の作用機構はエピタキシーであり、核剤として機能する為には核剤結晶表面と高分子結晶との間に良好な格子整合性が必要であることが理解されている。Urushiharaら[4, 5]は核剤の作用機構の本質はエピタキシーによる臨界核生成自由エネルギーの低下であることを示し、その効果を定量的に明らかにした。

このように核剤として効果的に機能するためには、結晶性高分子の種類に応じて適切な核剤を選定し、核剤と高分子結晶との間の良好な格子整合性をもつことが重要である。加えて、実使用時においては核剤の粒子径を小さくして、いかに分散させるかということも重要な点となる[3]

一方、可塑剤が高分子の物性に与える影響として、一般に高分子材料の熱的性質および機械的性質への影響が挙げられ、高分子材料の成形加工を容易にする他、成形品の使用温度範囲で製品に柔軟性を付加させることができる。これらの効果は、可塑剤の添加によるガラス転移温度( $T_g$ )および分子鎖の運動性の向上に起因した現象であることが確認されている[6-8]。可塑剤添加によって高分子材料の  $T_g$  が低下する現象は可塑化と呼ばれている。その発現機構は、添加した可塑剤が高分子鎖間に入り込むこと(相溶化)に起因する。これにより、可塑剤の極性部と高分

子の極性部との会合が起き、高分子の極性部が遮断され、分子鎖のマイクロブラウン運動を妨げている高分子同士の相互作用(分子間力)を高分子-可塑剤間の相互作用で置き換えることによって、高分子鎖間の相互作用の緩和が起こる。この働きによって、分子鎖同士の間隔が広がり、絡み合いの解きほぐしが起こることで  $T_g$  が低下する[5, 9]。この作用の例としてフタル酸ジ2-エチルヘキシル, DOP(Figure1.2)を考えると、DOP は高分子鎖と結合する強い極性(双極子)を有するエステル結合を含む極性部分と、ポリマー鎖同士の分子鎖の間隔を広げ、絡み合いを解消するアルキル基から成る非極性部分に分けることができる。このような作用を引き起こすためには、高分子との相溶性が良好であることが必要不可欠な特性であり、これに乏しい可塑剤は成形品から浸出する(ブリード現象)。相溶性は溶解度パラメータ(Solubility parameter, SP 値)によって推定することができる。SP 値は材料の極性を示す尺度であり、この値が大きいほど極性が高いことを表す。一般に、この SP 値に近いほど良好な相溶性を示すと言われている[5]。

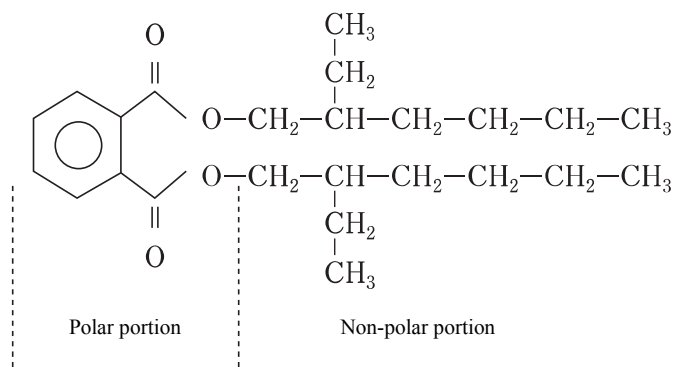


Figure 1.2. Chemical structure of DOP [10].

このような高分子に  $T_g$  の異なる他の成分を添加した際の、高分子と添加成分のブレンド物の  $T_g$  依存性に関する方程式が一般的にいくつか知られており、その一つに次式(eq.(1.8))で表される Kwei の式がある[11].

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} + q w_1 w_2 \quad (1.8)$$

ここで、 $w_1$  と  $T_{g1}$  はそれぞれ成分 1 の重量分率およびガラス転移温度であり、 $w_2$  と  $T_{g2}$  はそれぞれ成分 2 の重量分率およびガラス転移温度である。また、 $q$  はブレンド物の水素結合による相互作用パラメータであり、この値がマイナス側に大きいほど成分間の相互作用が強い傾向にある。この式は高分子-添加成分間の相互作用を考慮した式であり、高分子鎖との相互作用を起こす可塑剤などの添加物を加えた際のブレンド物の  $T_g$  依存性を示す場合において、より適した式であると考えられる。この式から、ブレンド物の  $T_g$  は、物質間の相互作用も関与するものの、 $T_g$  の低い成分が増加するほど低下することは明らかである。したがって、高分子よりも低い  $T_g$  を有する可塑剤の添加によって、高分子(ブレンド物)の  $T_g$  が低下することは明らかである。

上記のような可塑剤の添加による高分子の  $T_g$  の低下(分子鎖の運動性の向上)は、熱的性質だけでなく結晶化速度にも影響を与えることが報告されている[6-8]。一般的に高分子の結晶成長速度( $G$ )の結晶化温度依存性は、 $T_g$  以下と平衡融点( $T_m^\circ$ )以上では 0 を示し、 $T_g$  と  $T_m^\circ$  の中間付近で極大を持つような釣り鐘型の結晶化温度依存性を示す。この依存性は、Hoffman-Lauritzen 理論[12](eq.(1.9))によって表される。

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(\frac{-K_g}{T_c \Delta T f}\right) \quad (1.9)$$

ここで、 $G_0$  は頻度因子、 $U^*$  は活性化エネルギー(熔融状態において高分子鎖の輸送に必要なエネルギー)、 $T_c$  は結晶化温度、 $T_\infty$  は  $T_g - 30$  で表される。 $K_g$  は核形成定数である。また、 $T_m^\circ$  は平衡融点であり、 $\Delta T$  は過冷却度であり  $T_m^\circ - T_c$  で与えられる。 $f$  は  $2T_c/(T_m^\circ + T_c)$  で与えられる。また、 $G$  の結晶化温度依存性が  $T_g$  と  $T_m^\circ$  の中間付近で極大をもつ釣り鐘型となるのは、 $G$  が拡散の項 ( $\exp(-U^*/(R(T_c - T_\infty)))$ ) と核形成頻度の項 ( $\exp(-K_g/(T_c \Delta T f))$ ) の積で表されるためである。核成長速度の項は高温側ほど大きく、核形成頻度の項は低温側ほど大きいため、結晶成長は低温域では拡散律速、また高温側において核形成律速となる。したがって  $G$  の結晶化温度依存性として、極大値  $G_{\max}$  となる温度  $T_{\max} = (T_g + T_m^\circ)/2$  で生じるような釣り鐘型の結晶化温度依存性を示す[13]。そのため、 $G_{\max}$  となる温度は  $T_g$  や  $T_m^\circ$  の変化によって影響を受け、可塑剤の添加によって高分子の  $T_g$  の絶対値が変化し、 $T_c$  と  $T_{\max}$  の差の絶対値によって  $G$  が変化すると考えられる。 $|T_c - T_{\max}|$  が増加する場合は、 $G$  は減少し、 $|T_c - T_{\max}|$  が低下する場合は、 $G$  は増加する。このように可塑剤の添加によ

る  $T_g$  の低下が結晶化速度にも影響を及ぼす。

可塑剤の添加によって分子鎖の運動性が向上することから、可塑剤の添加は主として拡散項を促進すると考えられる。 $T_g$  に近いような低温での結晶化では、分子鎖の運動性が乏しいため結晶化速度が非常に遅い。そのため、ポリマーの  $T_g$  の低下させる可塑剤の添加によって、分子鎖の運動性を向上に起因した拡散速度の促進が期待され、特に  $T_g$  に近いような低温での結晶化速度の向上に効果的であるといえる。可塑剤が高分子の物性や結晶化に与える影響として、以上のことが報告されている。

高分子に可塑剤を添加した場合、可塑剤の存在によってその周囲の分子鎖の環境が変化し、分子鎖の運動性の向上を引き起こされる。そのため、可塑剤の存在する場所を把握することは可塑剤が高分子に与える影響を理解する上で、必要不可欠であると考えられる。また、高分子の結晶形成過程において可塑剤の存在位置の変化について知ることは、可塑剤が高分子の結晶形成において及ぼす影響に関する理解において重要な要素になるといえる。しかしながら、熔融中において高分子と可塑剤が均一な一相状態から、結晶化による結晶構造の形成が起こった場合に、可塑剤と高分子結晶の位置的な関係についてはほとんど知られておらず、それに関する報告例は少ない。特に結晶形成過程における可塑剤の振る舞いを観察した例は極めて少ない。加えて、可塑剤が結晶型やラメラ構造などの結晶構造へ与える影響について、可塑剤を添加することによってどのような変化が起こるかについても、ほとんど知られていない。そのため、可塑剤の高分子に対する振る舞いにおいて、先に挙げた様な未だ十分に解明されていない事柄について明らかにすることは、可塑剤が高分子に与える影響について、更なる詳細な理解のためには必要な事柄であるといえる。

そこで本研究では、この可塑剤が高分子の結晶化の与える影響について、結晶化過程において結晶化速度だけでなく、結晶構造や熱的性質についてその変化を観察することによって、可塑剤の存在位置を間接的に可視化することを試みている。

### 1.3. 本研究の目的

高分子材料の実用化において、高分子が本来もつ特性に加えて新たな機能の付加やそれらの機能の保持が求められている。そのため、現在は必要とされる機能の付加のために、高分子添加剤の使用が必要不可欠となっている。特に可塑剤や核剤に代表される機能付与剤は、高分子の結晶化挙動に影響を与える添加剤であり、高分子材料は結晶構造によって物性などが変化するため、添加剤を使用した場合の高分子の結晶化挙動に与える影響を理解することは、材料の物性を制御する際に非常に重要な事柄であると考えられる。本質的な材料物性の制御のためには、結晶化過程の挙動の理解が特に必要とされる情報であり、結晶化過程における観察が不可欠と考えられる。

本研究では、環境問題の観点から従来の石油由来高分子材料の代替として、今後高い需要が見込まれる再生可能資源を原料とした高分子材料の代表であるポリ乳酸(PLLA)に着目し、可塑剤が PLLA の結晶化に与える影響について検討を行う。

PLLA は、結晶化速度の遅さや耐熱性の低さが工業利用の際にネックとなっており、それらの問題の解決が重要視されている。

これまで PLLA の結晶化促進のために様々な研究者によって検討が行われており、核剤や PLLA と PDLA のブレンド物により得られるステレオコンプレックス(SC)結晶と呼ばれる結晶を用いる手法が提案されている[14-17]。

PLLA は結晶化条件によって3つの結晶型( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  晶)を形成することが報告されている。 $\alpha$  晶は熔融もしくは溶液の状態からの結晶化によって得られる最も一般的な結晶型である[18-23]。この  $\alpha$  晶は、 $a=10.7$  Å,  $b=6.45$  Å,  $c$ (繊維軸方向)= $27.8$  Åの大きさをもつ斜方晶系の単位格子に10/3helix 構造の2つの分子鎖が充填されている結晶構造を形成する。最近、これらの結晶型の他に  $\alpha$  晶がわずかに乱れた disorder 型結晶である  $\alpha'$  晶とよばれる結晶型を形成することが報告されている[24-26]。Kawai ら[24]は、PLLA の  $\alpha$  および  $\alpha'$  晶の形成が結晶化温度に依存することを見出し、 $\alpha'$  晶は  $90^{\circ}\text{C}$  以下の温度で得られ、 $\alpha$  晶は  $120^{\circ}\text{C}$  以上の温度での結晶化によって形成されることを報告した。また、この  $\alpha'$  晶は高温でより規則的な結晶である  $\alpha$  晶へと固相転移によって転移することが報告されている[24-26]。このことから、 $\alpha'$  晶は  $\alpha$  晶と比較して耐熱性が劣ること考えられる。

このような性質を持つ PLLA の結晶化速度の遅さや低耐熱性といった問題点の解決の際、実成形時のコスト面の問題を鑑み、低温での成形における問題点の改善が求められる。

結晶化速度の向上に関して、分子鎖の運動性が低い  $T_g$  に近いような低温域での結晶化促進の実現には、可塑剤添加による分子鎖の運動性の向上( $T_g$  の低下)に起因した結晶化の促進効果が特に効果的であると考えられる。また、分子鎖の運動性の向上が起こることによって、低温で処理

するような条件でも、見かけ上は高温の状態と同様の効果が得られると考えられる。これにより、結晶の高秩序化、言い換えれば $\alpha$ 晶の形成の促進を行うことができ、PLLAの耐熱性の向上を実現できる可能性がある。

可塑剤が PLLA に与える影響は熱物性や力学物性のみならず、結晶化度や結晶化速度について多くの研究者[27-30]によって報告されている。しかしながら、結晶化速度に与える影響について、その詳細なメカニズムは明らかにされていない。加えて、結晶構造への影響に関する詳細な報告例はほとんどない。

高分子に可塑剤を添加することによって、可塑剤の存在する周囲の分子鎖の環境が変化し、分子鎖の運動性の向上を引き起こす。そのため、高分子と可塑剤の位置的な関係を知ることは、可塑剤添加による高分子への影響を詳細に理解するうえで必要となる情報と考えられる。PLLAと可塑剤が良好な相溶性を示す場合、両者は熔融状態では均一な一相の状態である。そのような熔融状態から PLLA の結晶化が起こった場合、可塑剤と PLLA 結晶の位置的な情報に関する報告はほとんど見られない。特に結晶形成過程における可塑剤の振る舞いを観察した例はほとんど無い。そのため、可塑剤が PLLA へ与える影響のより詳細な理解する際、これまでほとんど報告例が無い、結晶化に伴う PLLA と可塑剤の位置的な関係の変化を理解することも重要となる。

そこで、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と結晶構造(結晶型およびラメラ構造)への影響を詳細に理解することに加え、結晶化過程における可塑剤と高分子の位置的な関係を間接的に観察することを目的とし、PLLA の結晶化過程における放射光小角/広角 X 線散乱(SAXS/WAXD)同時測定、赤外分光法、示差走査熱量測定、顕微鏡観察を用いて詳細に検討する。中でも、結晶化過程における SAXS/WAXD 同時測定は、nm $\sim$ Å オーダーの幅広いスケールで観察が可能であり、結晶構造の形成を結晶格子のスケールから観察することによる結晶型の同定と、ラメラ構造の形成過程を同時に観察することができる。これにより、結晶化過程における可塑剤と高分子の位置的な関係を間接的に観察することが可能であると考えられる。また、一般に高分子の熱的性質はその結晶構造にも左右されるため、結晶構造への影響と熱的性質への相関を理解することも重要である。そのため、形成された結晶構造の熱的性質についても検討を行う。

以上のことから、本研究では PLLA の結晶形成と可塑剤の動的挙動の相関について明らかにすることを目的とする。

本研究ではこれらの検討から、可塑剤添加による PLLA の分子鎖の運動性の促進によって、特に低温域での結晶化速度の向上が起こることが予想される。また、 $\alpha'$ 晶よりも耐熱性が高い $\alpha$ 晶は、PLLA 単体では高温で処理することによって得られるが、可塑剤の添加による分子鎖の運動性の向上によって、低温においても見かけ上、高温の状態と同等になることが考えられ、低温での結晶化においても結晶構造が高秩序化、つまり $\alpha$ 晶が形成されやすい条件となることで、耐熱

性の改善が実現できると予想される。また、結晶化過程における SAXS/WAXD 同時測定によって、結晶化過程において可塑剤はどこに存在するのか、という可塑剤と高分子の位置的な関係に関する知見が得られると考えられる。可塑剤は主に高分子の非晶領域に侵入し、その効果を発揮するため、結晶化過程における可塑剤の存在場所は、結晶領域ではなく非晶領域であり、結晶化の進行に伴い非晶領域に取り込まれるような現象が起こるのではないかと予想できる。

本研究によって得られた結果は、添加剤を加えた際の高分子材料の物性制御において重要な知見になるものと期待される。これらの結果は、可塑剤を添加した際の高分子の結晶化挙動の指標となり、生産性や材料物性の改善における材料設計の思想の一つとして、工業的に新規な高分子材料の開発のための知見になると考えられる。また、高分子の結晶化メカニズムの解明という問題に対して、可塑剤添加系の高分子の結晶化メカニズム解明のための学術的に新たな思想・知見となると考えている。



### 1.4. 本研究において用いる実験手法

本研究では、添加剤が高分子の結晶化と熱的性質について及ぼす影響について、nm から Å スケールまで幅広いレンジにおいて高分子が形成する構造(分子鎖のコンフォメーション, 結晶型およびラメラ構造)に着目し, 研究を行っている.

高分子の構造は 0.1–1 nm 程度のスケールの結晶格子や数十 nm のラメラ構造, 数百 nm から 1 mm 程度までの存在する球晶などが挙げられる. また, 相分離により形成される構造は通常数十 nm から数  $\mu\text{m}$  のスケールになる. このように, 高分子では幅広いスケールの構造が存在する. そのため, 構造解析の為にはどの程度の大きさの構造を観察するのかということが重要となる.

高分子の構造の観察のために各種顕微鏡観察, X 線(中性子線), 可視光を用いた散乱法など様々な手法が存在するが, 各測定法によって観察可能なスケールが異なる(Figure 1.3). また, X 線散乱から得ることの出来ない分子鎖のコンフォメーションやパッキング, 分子鎖間(内)の相互作用など局所的な分子鎖の環境の観察には赤外分光法が代表的な手法として挙げられる. さらに, これらの手法の他に結晶化などの現象について熱分析を用いて測定する方法が用いられている. 中でも結晶化や融解, 相転移などの現象を熱流の差として捉える示差走査熱量測定が熱分析の一般的な手法として用いられており, 高分子の熱的性質の検討が行われている[31]. このように, 高分子の結晶構造について, 幅広いスケールから観測することが可能である.

本研究では, 主に X 線散乱, 赤外分光法, 熱分析, 顕微鏡観によって検討を行っている. 本節では上述した数ある測定手法の中でも, 本研究において特に重要な実験となる放射光を用いた散乱実験についてその手法の概要を述べる.

一般の凝縮系と同様に高分子系の微視的構造の解析もほとんど散乱実験により行われ, 高分子の構造解析にとって重要な実験手法の 1 つである. 本研究では放射光小角/広角 X 線散乱を利用した構造解析を実験手法として用いている. 散乱角の異なる 2 つの測定では観察されるスケールが異なる(Figure 1.4). 具体的には, 小角 X 線散乱からは nm オーダー(ラメラ構造や相分離など)の構造が可能であり, 広角 X 線回折からは Å オーダー(結晶格子など)の情報が得られる. このように幅広い空間スケールで実験を行うことによって, 結晶化過程における結晶化促進効果や結晶型への影響などの可塑剤を添加した際の高分子の結晶化メカニズムに加え, 可塑剤の存在する場所の間接的な観察など, 可塑剤添加系の結晶化メカニズムをより詳細に観察・構造解析が可能であると考えられる. 特に, 兵庫県西播磨にある大型放射光施設, SPring-8 から得られる放射光の輝度は, 実験室レベル(回転対陰極型 X 線発生装置)のものと比較して約 1 億倍にも達し, 非常に高輝度な放射光である. この高輝度な放射光を利用することによって, 微細試料や希薄試料の測定, 空間分解能の高い測定が可能である. また, ミリ秒から数秒という非常に短時間で測定が可能であるため, 高速現象の時分割測定によるその場観察を行うことができる[31].

本研究では SPring-8 にて放射光 X 線を用いた実験によって, 結晶化過程や昇温過程のその

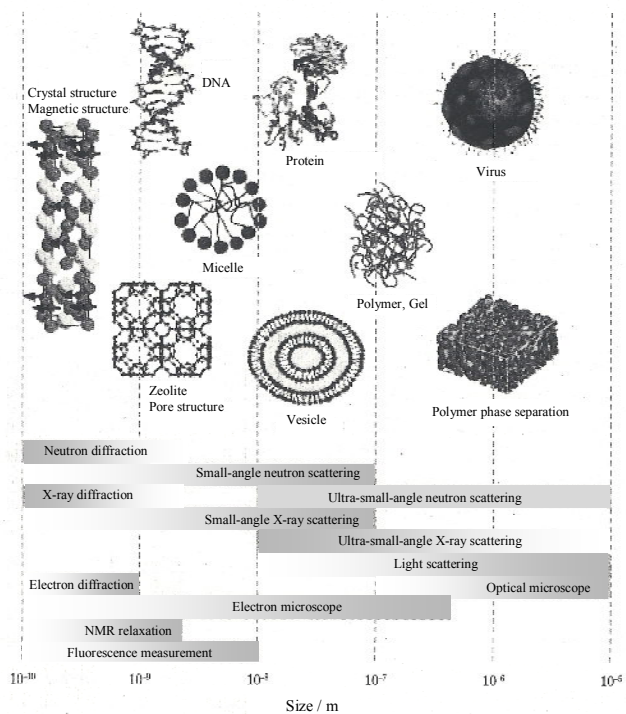


Figure 1.3. The measuring means corresponding to the space scale of the typical higher-order structures. [31]

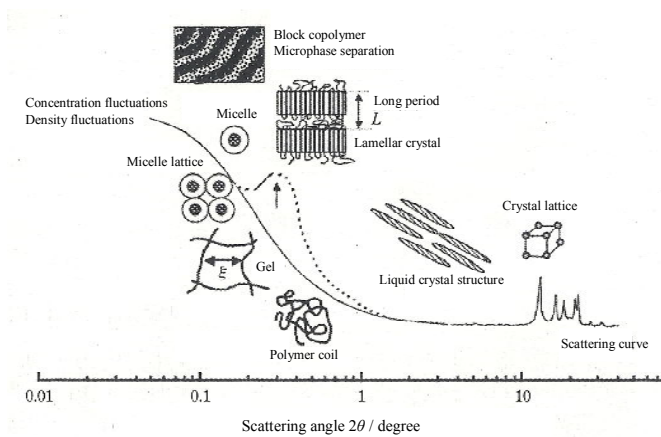


Figure 1.4. X-ray scattering angles corresponding to the typical structures (wavelength=1.54 Å). [31]

場観察を行い, nm から Å オーダーの幅広い空間スケールでの構造解析から, 高分子添加剤が高分子の結晶化挙動とその熱的性質に与える影響について明らかにすることを目指す.

X 線は波の回折現象を利用して、物質の構造を調べる手段である。散乱法の基本は波の干渉である。位相が異なる二つの波が干渉すると新たな波が一つできる。波は  $\sin$  関数や  $\cos$  関数で表すことができるが、この波の位相差は直接観測できず、波の強度すなわち振幅の 2 乗を観測する。しかし、Figure 1.5(a)に示すように干渉波の強度は位相差に依存し、位相差が  $2n\pi$  ( $n$  は整数)の時に干渉波の強度は最大になり、 $(2n+1)\pi$ のとき最小となるので、強度を測定すると位相差に関して知ることができる。次に位相差と物質の構造の関係について述べる。原子が作る面が間隔  $d$  で積み重なった結晶モデル(Figure 1.5(b))に視射角  $\theta$ (Bragg 散乱角)で 2 つの波が入射したとする。2 つの波の光路差は(AB+BC)であり、面間隔  $d$  を用いると  $AB+BC=2d\sin\theta$  と書くことができ、波長  $\lambda$  を用いると位相差は  $\sigma=4\pi d\sin\theta/\lambda$  で与えられる。先に述べたように最大強度を与える角度  $\theta$  では位相差  $\sigma=2\pi$  であるため、結晶の面間隔  $d$  は次式 eq. (1.10) で求まる。これをブラッグの式という[29].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.10)$$

すなわち、散乱強度の大きさは波の位相差によって決まり、位相差は波を散させる原子の配置により決まる為、散乱強度を測定すると散乱体(原子や分子)の配置がわかる。原子や分子が規則正しく並んでいる結晶では干渉効果が大きいため、位相差が  $2\pi$  (もしくはその整数倍)の場合に非常に大きな強度を与えるが、液体や非晶質では乱れの為に干渉効果は弱まり、散乱は強度の弱いブロードなピークとなる[31].

X 線散乱実験では波長  $\lambda$ , 強度  $I_0$  の X 線が試料に照射されると、入射線は試料によって散乱され、散乱波強度  $I$  が距離  $A$  にある検出器(D)により観測方向の関数として記録される。散乱実験の一般的な配置を模式図として Figure 1.6[32]に示す。入射および散乱波のベクトルをそれぞれ  $k_i$ ,  $k_f$  として、

$$q \equiv k_f - k_i \quad (1.11)$$

で定義される散乱ベクトル  $q$  を用いて、散乱実験の結果は通常  $q$ -空間での強度分布(散乱強度)  $I(q)$  で表される。高分子についての実験では入射波と散乱波は事実上変化しない場合が多い。よって、

$$|k_f| \approx |k_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.12)$$

となる。

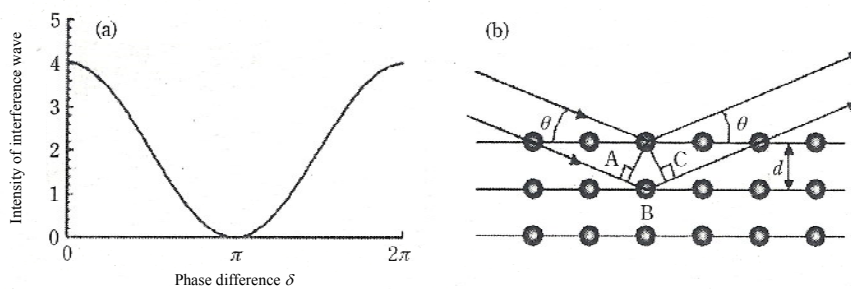


Figure 1.5. (a) Relations between the phase difference and the intensity of interference wave. (b) The model of Bragg condition. [31]

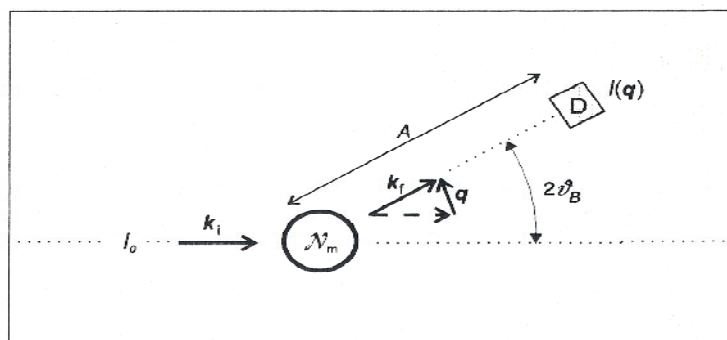


Figure 1.6. General set-up of the scattering experiment. [32]

$|q|$ は Bragg 散乱角  $\theta$  と

$$|q| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (1.13)$$

で関係づけられる( $\theta$ は  $k_f$ と  $k_i$ との成す角の半分に等しい)[30]. また, この定義を使ってブラッグの式(eq.(1.10))を表すと,  $d=2\pi/q$  と書ける[29]. 先にも述べたように, 散乱実験の結果は通常  $q$ -空間によって表される. これは様々な波長の揺らぎについて  $q$  を用いたスペクトルとして解析を行うことによって理論的取扱が簡単のなることや実験によって得られる量が  $I(q)$ であるため, 理論との直接比較が可能となるからである[2]. 次に散乱法による解析原理について要約して述べる.

Figure 1.7 に散乱法による構造解析の原理の模式図を示す. 物質内の距離  $r$  だけ離れた 2 点(P, Q)でそれぞれ散乱した散乱光が散乱角  $\theta$  で散乱したとき, 散乱体から距離  $A$  離れた点でこの散乱光を観測すると, P, Q の 2 点からの散乱の位相差  $r \cdot q$  に依存した  $I(q)$ が得られる.  $q$  は eq.(1.6)によって得られ, 物体(散乱体  $N_m$ )の構造(または濃度揺らぎ)は濃度コントラストとして  $\rho(r)$ 与えられる. これの自己たたみこみにより相関関数  $\check{S}(r)$ が得られ, そのフーリエ変換が構造因子  $S(q)$ または  $I(q)$ である. 一方,  $\rho(r)$ をフーリエ変換した散乱振幅  $f(q)$ の共役二乗からも  $S(q)$ や  $I(q)$ が得られる. したがって,  $I(q)$ を観測することによって, 物質内の構造(または濃度揺らぎ)の観察が可能となる. ちなみに, フーリエ変換前の  $r$  を変数とする空間を実空間, 変換後の  $q$  を変数とする空間のことを逆空間と呼ぶ[2].

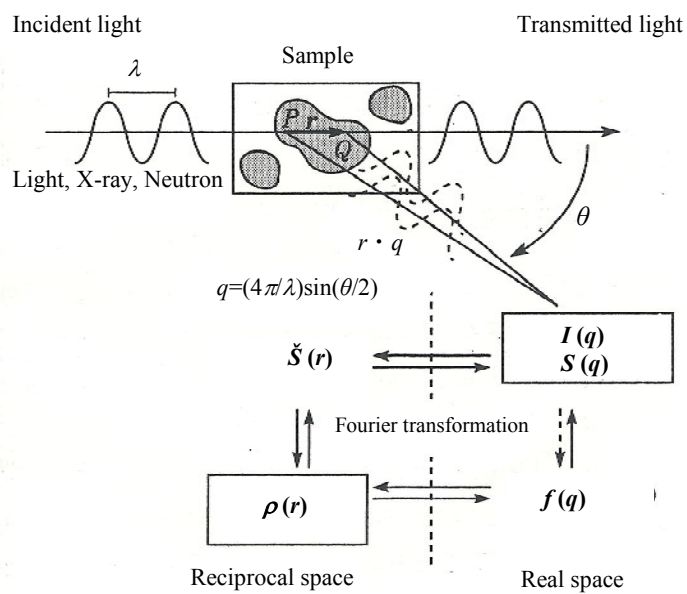


Figure 1.7. The structural analysis model by the scattering method. [2]

### 1.5. 本論文の構成

本論文は、緒言である第1章、論文の検討内容とその結果について記述した第2章～第5章および結論である第6章によって構成される。

以下に検討内容を記述した章である第2章～第5章の概要について述べる。

本研究では PLLA の結晶形成と可塑剤の動的挙動の相関について明らかにすることを目的とし、検討を行った。そのために、結晶化過程における時分割測定から、可塑剤添加による PLLA の結晶化促進効果に加えて、結晶型及びラメラ構造への影響に加え、結晶化過程における可塑剤と高分子の位置的な関係性について間接的に観察を行い、結晶化過程における可塑剤の PLLA に対する振る舞いを詳細に明らかにすることを目的とした。さらに可塑剤の添加が PLLA に与える影響として、可塑剤添加した PLLA の熱的性質についても明らかにすることを目的とし、検討を行っている。

上記の目的の達成のために、第2章では PLLA の結晶化に及ぼす可塑剤の添加効果についてその濃度依存性に着目し、放射光小角/広角 X 線散乱同時測定によって結晶化促進効果のみならず、結晶型およびラメラ構造への影響を詳細に明らかにすることに加えて、結晶化過程における可塑剤と高分子の位置的な関係性の間接的な観察を行い、結晶化過程におけるその振る舞いについて明らかにすることを目的とし、検討を行った。

第3章では、可塑化効果の最も顕著な高濃度試料において形成される構造について、特に結晶化温度依存性について検討を行っている。その検討のために放射光 X 線、赤外分光方法、顕微鏡を用いて幅広いレンジでの結晶構造への影響を検討し、可塑剤が PLLA の結晶構造形成に与える影響についてより詳細に明らかにすることを目的とし、検討を行った。

第4章では、第三章で観察された可塑剤添加 PLLA の結晶および非晶とも異なる meso 相と呼ばれる構造の形成過程を明らかにすることを目的とし、等温結晶化過程における放射光小角/広角 X 線散乱同時測定や赤外分光法、示差走査熱量測定とその場観察によって検討を行った。

第5章では、PLLA の meso 相の熱的性質について明らかにすることを目的とし、昇温過程における示差走査熱量測定と放射光 X 線を用いた検討を行った。さらにこれらの測定では観察できない、分子鎖のコンフォメーションや相互作用などの分子鎖の局所的な環境を観察することが可能な赤外分光測定を用いて、昇温過程における振る舞いを観察し、その熱的性質について詳細に明らかにすることを目的とした。

### 1.6. 参考文献

- [1] 奥居徳昌; “高分子の結晶”, 共立出版 (1993).
- [2] 野瀬卓平, 中浜精一, 宮田清蔵; “大学院高分子科学”, 株式会社講談社 (1997).
- [3] 春名徹; “高分子添加剤ハンドブック”, 株式会社シーエムシー出版 (2010).
- [4] T.Urushihara, K. Okada, K. Watanabe, A. Toda, E. Tobita, N. Kawamoto, M. Hikosaka; *Polym. J.*, **39**, 55 (2007).
- [5] T.Urushihara, K. Okada, K. Watanabe, N. Kawamoto, A. Toda, M. Hikosaka; *Polym. J.*, **41**, 228 (2009).
- [6] R. Legras, J. P. Mercier; *J. Polym. Sci.*, **17**, 1171 (1979).
- [7] K. J. Breirnes, C. M. Burns; *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2561 (1986).
- [8] B. Yin, M. Hakkarainen; *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2400 (2011).
- [9] S. Ueda, T. Yamada, M. Sugishima; *塗料の研究*, **152**, 41 (2010).
- [10] 赤染義一; “可塑剤 その理論と応用”, 村井孝一編著, 幸書房, pp11–190 (1973).
- [11] E.Meaurio, E.Zuza, R. Sarasua; *Macromolecules*, **38**, 1207 (2005).
- [12] J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman; *J. Appl. Phys.*, **44**, 4340 (1973).
- [13] L. A. Utracki “*Polymer Alloys and Blends*” 東京化学同人 (1991).
- [14] J. J. Kolstad; *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1079 (1996).
- [15] T. Ke, X. Sun; *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1203 (2003).
- [16] S. C. Schmidt, M. A. Hillmyer; *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **39**, 300 (2001).
- [17] N. Rahman, T. Kawai, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, H. Watanabe, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, M. Matsuda, K. Nakajima, N. Honma; *Macromolecules*, **42**, 4739 (2009).
- [18] T. Miyata, T. Masuko; *Polymer*, **38**, 4003 (1997).
- [19] P. De Santis, A. J. Kovacs; *Biopolymer*, **6**, 299 (1968).
- [20] W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, G. ten Brinke, P. Zugenmaier; *Macromolecules*, **23**, 634 (1990).
- [21] J. Kobayashi, T. Asahi, M. Ichiki, A. Okikawa, H. Suzuki, T. Watanabe, E. Fukuda, Y. Shikinami; *J. Appl. Phys.*, **77**, 2957 (1995).
- [22] S. Sasaki, T. Asakura; *Macromolecules*, **6**, 8385 (2003).
- [23] D. Brizzolara, H. J. Cantow, K. Diederichs, E. Keller, A. J. Domb; *Macromolecules*, **29**, 191 (1996).
- [24] T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima, M. Matsuda; *Macromolecules*, **40**, 9463 (2007).
- [25] J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, A. J. Domb; *Macromolecules*, **41**, 1352 (2008).
- [26] P. Pan, W. Kai, B. Zhu, T. Dong, Y. Inoue; *Macromolecules*, **40**, 6898 (2007).



- [27] N. Ljungberg, B. Wesslén; *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 1227 (2002).
- [28] M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, M. Rimelen, D. Lips, K. Ruffieux, E. Wintermantel; *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 1731 (2003).
- [29] Z. Kulinski, E. PiorKowska; *Polymer*, 46, 10290 (2005).
- [30] E. PiorKowska, Z. Kulinski, A. Galeski, R. Masirek; *Polymer*, 47, 7178 (2006).
- [31] 野瀬卓平, 堀江一之, 金谷利治; “若手研究者のための有機・高分子測定ラボガイド”, 講談社 (2006)
- [32] G. Strobl; “*The Physics of Polymers*”, Springer Japan (1997).

## 第2章 ポリ乳酸の結晶化に及ぼす可塑剤添加効果 -可塑剤濃度依存性-

### 2.1. 緒言

温室効果ガス排出問題などに代表される近年の環境問題に対する取り組みから、従来の石油資源を原料とする高分子材料の代替え材料として、再生可能資源を原料とした高分子材料への関心が高まっている。そのような高分子材料は、大気中の二酸化炭素を吸収して成長する植物が原料となる為、石油資源の枯渇を防ぐだけではなく温室効果ガス排出の抑制も期待される。中でも代表的な再生可能資源高分子であるポリ乳酸(PLLA)は熱可塑性高分子であり、高強度および高弾性率を有し、一般的なプラスチック成形装置を用いて容易に成形部品やフィルムまたは繊維へと加工することができるため[1], PLLA は今後の用途拡大が期待されている。しかしながら、PLLA は過冷却状態において結晶化速度が遅いことが工業展開のネックとなっており[2], またそれに伴う材料の耐熱性が問題として挙げられている。したがって、生産性の改善および耐熱性の問題解決のために、結晶化速度の向上と結晶型の制御は非常に重要な問題である。

高分子は溶融体中で複雑に絡み合った分子鎖が、冷却過程で絡み合いを解きほぐしながら結晶化するため、必然的に他の材料と比較して極端に遅い結晶化を示す。工業的な観点から、高分子結晶化制御は現在でも材料開発の重要な問題であり続けている。結晶化速度の向上には通常、結晶造核剤(核剤)とよばれる有機、もしくは無機の粉末単結晶を添加する[3, 4]。しかしながら我々の実験では工業的に重要である低温での結晶化においては結晶化機構が拡散律速であるため、高温域ほどの促進効果は観察されない。

一方、PLLA の結晶型も工業的な問題となる。PLLA は様々な結晶型( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )を形成することが報告されている。中でも  $\alpha$  晶は最も一般的な結晶型であり、溶融もしくは溶液の状態からの結晶化によって得られる[5-10]。  $\alpha$  晶は  $a=10.7$  Å,  $b=6.45$  Å,  $c=27.8$  Åの大きさをもつ斜方晶系の単位格子に 10/3helix 構造をもつ2つの分子鎖が充填されている[8]。最近、これらの結晶型の他に  $\alpha$  晶がわずかに乱れたディスオーダー型結晶である  $\alpha'$  晶とよばれる結晶型を形成することが報告されている[11-13]。Kawai らは[11], PLLA を 90°C 以下の温度で結晶化させることによって  $\alpha'$  晶が形成されること、また 120°C 以上の温度で結晶化させることで  $\alpha$  晶が形成されることを報告している。  $\alpha'$  晶は昇温過程で  $\alpha$  晶へ転移することが知られており[11-13], これに伴い  $\alpha$

晶より低い耐熱性を有すると考えられている。従って、結晶型の制御が PLLA の結晶化の問題の一つである。

本章ではより工業的に重要な低温における結晶化を考え、可塑剤添加による PLLA の結晶化促進効果についてその濃度依存性について検討する。一般に可塑剤添加による物性の変化は、可塑剤が高分子鎖間に入り込み、分子鎖同士の絡み合いを解消することによる分子鎖の運動性の向上に起因している。PLLA に対してはクエン酸エステル[14, 15], トリアセチン[15]およびポリエチレングリコール(PEG)[16-18]が有効な可塑剤であるということが報告されている。実際のプラスチック製品の製造において、コストの問題から低温(80°C以下)での結晶化速度の向上が重要である。ガラス転移温度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、可塑剤添加による分子鎖の運動性の向上(ガラス転移温度の低下)による、結晶化の促進効果が得られることが考えられる。そこで本章では PLLA の結晶化に及ぼす可塑剤の添加効果についてその濃度依存性に着目し、放射光小角/広角 X線散乱同時測定によって結晶化促進効果のみならず、結晶型およびラメラ構造への影響を詳細に明らかにすることを目的とした。

## 2.2. 実験項目

### 2.2.1. 試料

PLLA((レイシア H100(Nature Works 社製), 分子量( $M_w$ ) = 100,000 g/mol)を試料として用い、可塑剤としてはエステル化合物である succinic acid-bis[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl] ester (SAE, ( $C_{18}H_{34}O_{10}$ ,  $M_w=410$  g/mol))を用いた。これらはトヨタ自動車から提供された試料である。あらかじめ 80°C で 12 時間乾燥させた PLLA に 4, 15, 26 wt% の SAE を添加し、200°C にて溶融混練(60 rpm にて 5 分間)を行った。その後、熱履歴の除去のためにホットプレス 200°C にて 2 分間溶融プレスを行い厚さ約 500  $\mu\text{m}$  のフィルム状に成形し、homo-PLLA(SAE 濃度 0 %)および所定の SAE 濃度(4, 15, 26 wt%)の SAE 添加 PLLA(PLLA/SAE)を作成し、各測定に用いた。

### 2.2.2. 示差走査熱量測定

PLLA/SAE の熱物の評価は DSC Pyris1(Perkin Elmer 社製)を用い窒素流通下にて行った。温度校正はインジウムとスズを用いて行った。測定は SAE 添加濃度の異なる試料(0, 4, 15, 26 wt%)を用い、重量が約 3.5mg になるように切り出した各小片を測定用試料とした。ガラス転移温度の測定は 50-200°C の温度範囲で昇温速度 10°C/min にて昇温測定を行った。また、130-140°C で結晶化させた試料について、昇温速度 10°C/min で融点を測定し、平衡融点を算出した。

### 2.2.3. 放射光小角/広角 X 線散乱同時測定

PLLA/SAE の等温結晶化過程における放射光小角(SAXS)/広角(WAXD)X 線散乱同時測定は, SPring-8(西播磨)のビームライン 40B2 にて行った. 試料は SAE 添加濃度の異なる試料(0, 4, 15, 26 wt%)を用いた. 各試料を 200°C にて 2 分間熔融させた後, 結晶化温度( $T_c$ )である 80°C に温度ジャンプを行い, その等温結晶化過程における SAXS/WAXD 測定を行った. 測定時の X 線の波長は 1 Å, WAXD および SAXS のカメラ長は 57 mm および 1820 mm であった. 二次元パターンの取得は, SAXS ではイメージインテンシファイアを装着した浜松ホトニクス社製 CCD カメラ, WAXD では浜松ホトニクス社製フラットパネルを用いて行った.

## 2.3. 結果および考察

### 2.3.1. 可塑剤添加ポリ乳酸の熱的性質

SAE 添加による PLLA の熱物性への影響について SAE 添加濃度の異なる試料(0, 4, 15, 26wt%)を用いて DSC 測定により検討した. 急冷非晶試料の昇温過程において, ガラス転移が一つのみ観察されたことから, 相分離が起こっていないことが確認できた.

融解温度( $T_m$ )については得られた値から,  $T_c$  に対する融点  $T_m$  の変化を示す Hoffman-Weeks プロットにより各試料の平衡融点( $T_m^\circ$ )を算出した. 平衡融点の算出で用いた Hoffman-Weeks プロットを Figure 2.1 に示す. Hoffman-Weeks プロットは, 不完全な結晶はエネルギー的不安定であるため低い融点を持ち, 高温での結晶化ではより完全に近い結晶が形成され高い融点をもつとし, 結晶の完全性が  $T_c$  に依存するという考えに基づいた理論である. この方法では  $T_m^\circ$  を完全結晶の  $T_m$  と定義している. 各試料の  $T_m$  を  $T_c$  に対してプロットすると直線性が成立する. そのため, 完全結晶の直線( $T_m=T_c$ )と実際の融点の直線の交点を  $T_m^\circ$  とする方法である. 各試料の  $T_m^\circ$  と濃度( $C$ )の関係を Figure 2.2 に示す. 各試料の  $T_m^\circ$  は可塑剤濃度の上昇とともに低下することが観察された. これは PLLA の結晶の界面に可塑剤が混在することでエネルギー的に不安定になり, PLLA 結晶の  $T_m^\circ$  が低下したと考えている.

次に DSC 測定から得られたガラス転移温度( $T_g$ )と可塑剤濃度の関係を Figure 2.3 に示す.  $T_g$  は可塑剤濃度の上昇とともに低下することが観察された. これは, SAE の添加によって PLLA の分子鎖の絡み合いが解消され分子鎖の運動性が向上したためといえる. また, ガラス転移温度と可塑剤濃度の関係は Kwei の式(eq.(2.1))[19]より与えられる.

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} + q w_1 w_2 \quad (2.1)$$

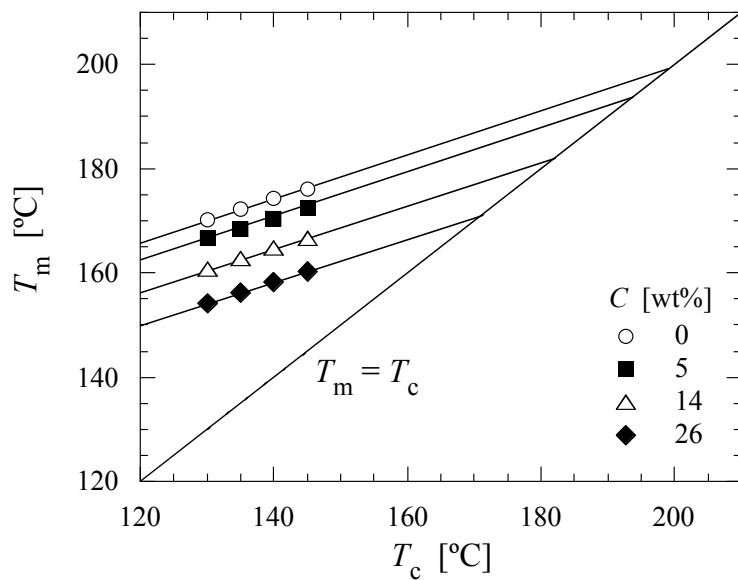


Figure 2.1. Hoffma-Weeks plots of various SAE concentration samples.

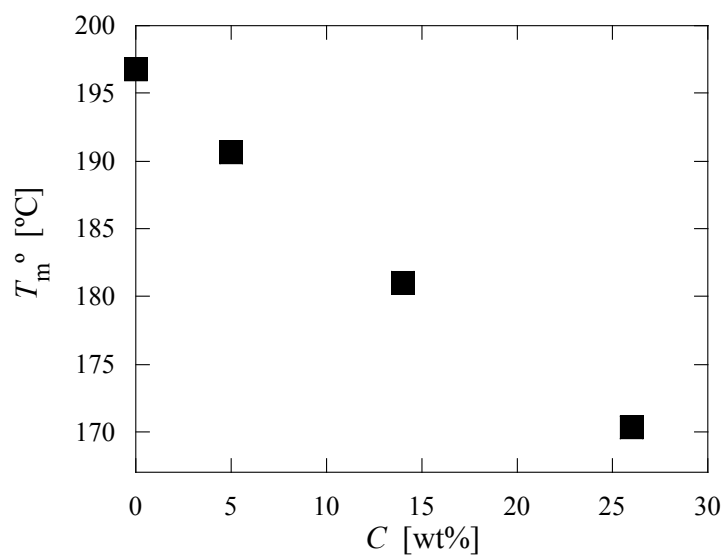


Figure 2.2. Equilibrium melting temperature,  $T_m^\circ$  for the PLLA/SAE samples as function of the SAE concentration.

ここで、 $w_1$ と $T_{g1}$ はそれぞれ成分1(PLLA)の重量分率および $T_g$ であり、 $w_2$ と $T_{g2}$ はそれぞれ成分2(可塑剤)の重量分率および $T_g$ である。また、 $q$ はブレンド物の水素結合による相互作用パラメータである。この式から $T_g$ の低い成分が増加するほど $T_g$ が低下することは明らかだが、直線的に低下するわけではない。これは、Figure 2.3 に示す可塑剤の添加量に対する PLLA/SAE の $T_g$ の変化からも明らかである。Figure 2.3 において描いた実線は、ブレンド物の $T_g$ が可塑剤の添加量に対して直線的に低下する挙動を示すものである。しかし、DSC 測定により得られた値は実線よりも低い値を示している。ここで、Kwei の式より算出した $T_g$ の理論値を点線で示す。理論値と DSC 測定により得られた値はほぼ一致し、可塑剤との相互作用によって、さらなる $T_g$ の低下が起こっていると考えられる。そのため、ブレンド物の $T_g$ はそれぞれの成分の添加量に応じて直線的な低下傾向を示すわけではない。また、Table 2.1 に本研究で用いた可塑剤、PEG(ポリエチレングリコール)およびPVPh(ポリビニルフェノール)[19]のそれぞれの PLLA との $q$ の値を示した。用いる化合物の種類によって $q$ が異なることがわかる。 $q$ 値が負側に大きいほど PLLA/可塑剤間の相互作用が大きいことを示しており、主に分子間水素結合により SAE が3種の化合物の中で最も強い相互作用を示すものと考えられる。したがって、ブレンド物の $T_g$ を予測する場合、各成分の $T_g$ だけでなく、高分子との相互作用も考慮する必要がある。

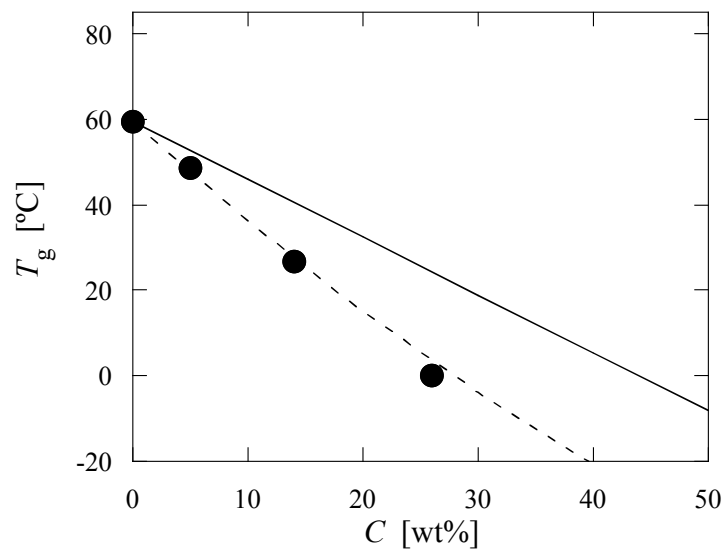


Figure 2.3. Glass transition temperature,  $T_g$  for the PLLA/SAE samples as function of SAE concentration.

Table 2.1. The Interaction parameter,  $q$  of the various compounds for PLLA.

Compounds	$q$
SAE (this work)	-108.56
PEG	-94.487
PVPh	-78 [19]

### 2.3.2. SAXS/WAXD 同時測定による結晶化挙動の観察

$T_c=80^\circ\text{C}$ における各試料の等温結晶化過程について SAXS/WAXD 同時測定による時分割測定を行い、PLLA/SAE の結晶化挙動の観察を行った。得られた SAXS プロファイルの Kratzky plot ( $I(q)q^2$  vs  $q$ )を Figure 2.4 に示す。時間の経過に伴い、ピークの立ち上がりが観測される。SAXS における X 線の散乱は電子密度のコントラストに起因し、散乱ベクトルの大きさは  $10^{-3}$ - $10^{-2}$   $\text{\AA}^{-1}$  であるため、SAXS による散乱は数十から数百  $\text{\AA}$  の構造を反映したものになる。高分子の数百  $\text{\AA}$  の電子密度の空間的な分布は、ラメラ構造の結晶層と非晶層の周期構造に対応する。したがって、SAXS から得られるピークは高分子内部のラメラ構造の形成(結晶化)を反映するものである。

図において、SAE 濃度の増加とともに Kratzky plot のピーク強度の上昇が観察される。このことから、可塑剤の添加がラメラ構造の形成(結晶化)に影響を与えていることが考えられる。また、SAE 濃度上昇に伴い Kratzky plot のピーク強度の上昇が起こることから、可塑剤濃度の上昇が結晶化度の増大を引き起こしていることが示唆される。さらに、各グラフのピーク強度の上昇が止まった時間、すなわち結晶化完了時間を比較すると、SAE 濃度の上昇に伴って結晶化終了時間が早くなっている。例えば、SAE 0 wt%添加試料(Figure 2.4(a))と SAE 26 wt%添加試料(Figure 2.4(d))を比較すると、0 wt%試料では結晶化完了が 8000 s 程度であるのに対し、26 wt%試料では 100 s 程度で結晶化が完了しており、PLLA の結晶化が促進されている。

得られた WAXD プロファイルを Figure 2.5 に示す。WAXD で得られるプロファイルは高分子の結晶の原子間距離の構造、つまり結晶格子構造に反映されるものである。したがって、プロファイルのピークの立ち上がりは結晶格子の形成(結晶化)によるものである。

図より、SAE の添加によって回折パターンに違いが現れる。PLLA は  $T_c$  に依存して  $\alpha$  晶および  $\alpha'$  晶を形成することが報告されており、具体的には  $T_c = 120^\circ\text{C}$  以上では  $\alpha'$  晶、 $90^\circ\text{C}$  以下では  $\alpha$  晶を形成する[11-13]。  $\alpha'$  晶は結晶格子の  $a$  軸と  $b$  軸がわずかに広がっており、 $\alpha$  晶と比較して分子鎖のパッキングが乱れた結晶構造を形成する[11]。また、 $\alpha$  晶と  $\alpha'$  晶では回折パターンが異なり、 $\alpha$  晶に存在する(103)/(004)および(1010)は  $\alpha'$  晶では存在せず、(210)は非常に弱いピークとして観測される。また、(110)/(200)および(203)/(113)のピークは、 $T_c=90^\circ\text{C}$  から  $120^\circ\text{C}$  の範囲で  $T_c$  が低くなるほど低角側へシフトすることが報告されている[11, 12]。

本実験において、 $T_c=80^\circ\text{C}$  であるため SAE 0 wt%添加試料は  $\alpha'$  晶を形成する (Figure 2.5(a))。0 wt%添加試料と他の試料のプロファイルを比較すると、SAE 濃度の上昇に伴って、 $\alpha$  晶で見られるような(1010)の回折ピークが出現し、広角領域( $q > 14 \text{ nm}^{-1}$ )において  $\alpha'$  晶では見られない回



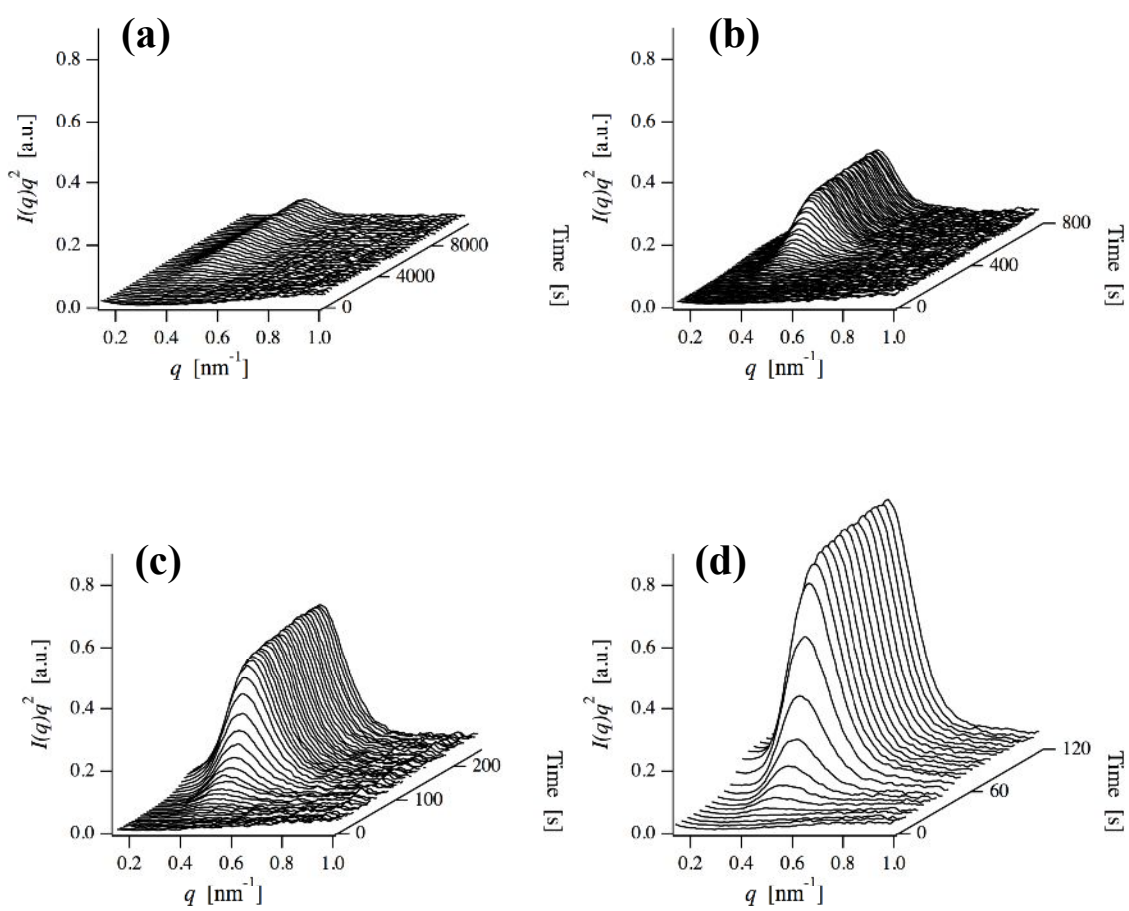


Figure 2.4. Change of Kratcky plots during isothermal crystallization process

( $C=$  (a) 0, (b) 5, (c) 14, (d) 26 wt%).

折ピークがいくつか出現する. このことから, SAE の添加は結晶型にも影響を及ぼし, SAE 添加によって 80°C において  $\alpha'$  晶とは異なる結晶型を形成することが示唆された. また, SAXS の結果と同様に, SAE の添加によって WAXD プロファイルのピークの立ち上がる時間が早くなり, ピーク強度の上昇が止まる時間も早い. 例えば, SAE 0 wt% 添加試料(Figure 2.5(a))と 26 wt% 試料(Figure 2.5(d))の(110)/(200)の強度上昇について比較すると, 0 wt% 試料では結晶化終了が 8000 s 程度であるのに対し, 26wt% 試料では 100 s 程度であり, WAXD の結果からも可塑剤添加による結晶化促進が支持される. このように SAXS および WAXD の結果から結晶化が促進されていることが明らかになった. この SAE 添加による結晶化の促進について, 次節で詳細に検討する.

WAXD による時分割測定から可塑剤添加による結晶化速度への影響を検討した. 結晶化速度の算出は, 等温結晶化中の WAXD 測定から得られたプロファイルを基に, 規格化した各時間の(110)/(200)のピーク面積( $A$ )と結晶化終了時のピーク面積( $A_{final}$ )より eq.(2.2)によって相対結晶化度を算出した.

$$Relative\ crystallinity = \frac{A}{A_{final}} \quad (2.2)$$

算出した相対結晶化度を時間に対してプロットしたものを Figure 2.6 に示す. 図において, 相対結晶化度が 0.5 になる時間を求め, その時間を半結晶化時間( $\tau_{1/2}$ )とし, その逆数を結晶化速度( $V$ )として定義することで eq.(2.3)より  $V$  を算出した.

$$V = \frac{1}{\tau_{1/2}} \quad (2.3)$$

$V$  の SAE 濃度依存性を Figure 2.7 に示す. 80°C の結晶化において, 可塑剤の添加によって結晶化速度の大幅な向上が観察された. 特に SAE 26 wt% 添加試料の  $V$  は 0 wt% と比較すると 100 倍近い促進効果が得られた. 一般に, 高分子の全体結晶化速度( $V$ )は次式(eq.(2.4))のように表される.

$$V \propto N \cdot G^n \quad (2.4)$$

ここで  $N$  は核形成速度,  $G$  は結晶成長速度,  $n$  は成長次元である. SAE の添加は,  $T_g$  の低下すなわち分子鎖の運動性を向上させるため  $G$  の項が促進される. したがって, このような結晶化速度の向上は, SAE 添加による分子鎖の運動性の向上( $T_g$  の低下)に起因するものと考えられる. また, 可塑剤添加による分子鎖の運動性の向上に起因した結晶成長速度の向上は, 球晶成長観察の結果から他の可塑剤を用いた場合でも報告されている[20, 21]. このことから今回の結果が支持される.

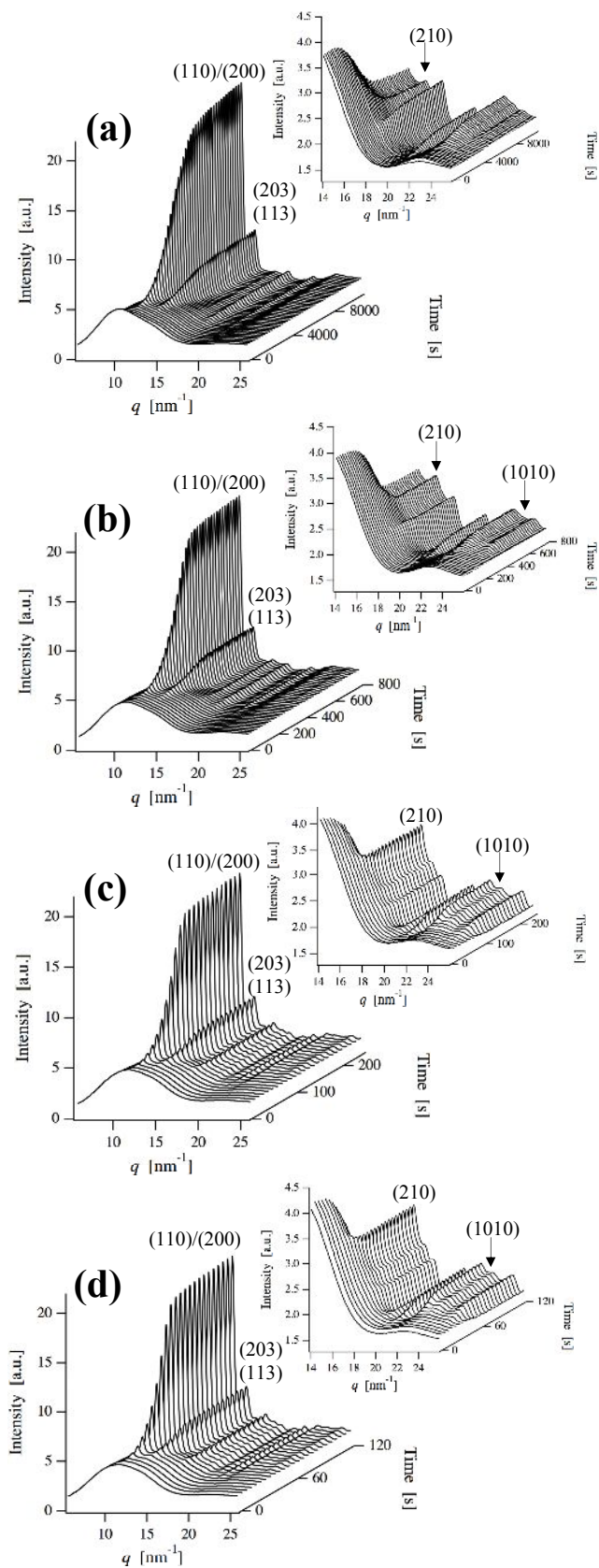


Figure 2.5. Change of WAXD profiles during isothermal crystallization process (C= (a) 0, (b) 5, (c) 14, (d) 26 wt%).

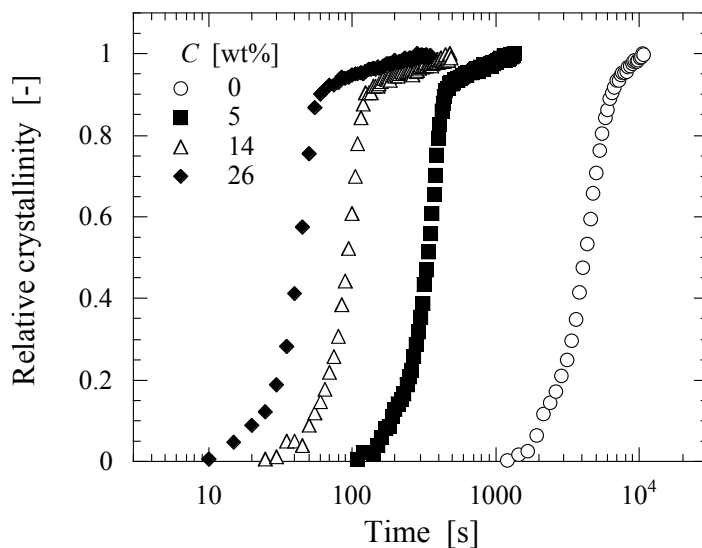


Figure 2.6. Change of relative crystallinity for the various SAE concentrations samples during isothermal crystallization process at  $T_c=80^\circ\text{C}$ .

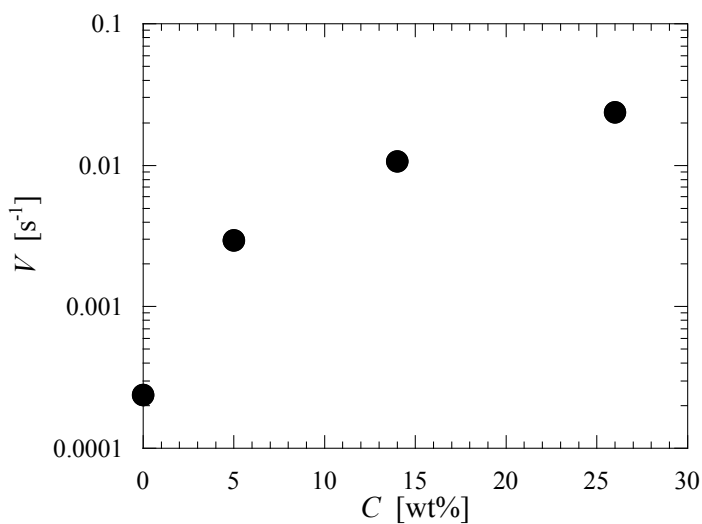


Figure 2.7. Crystallization rate for the PLLA/SAE samples as function of SAE concentration. ( $T_c=80^\circ\text{C}$ ).

等温結晶化過程における WAXD 測定より得られた(110)/(200)のピーク面積から相対結晶化度  $X(t)$  を算出し, 以下の Avrami 式[22-24](eq.(2.5))を用いて結晶化キネティクスへの可塑剤添加効果を検討した.

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.5)$$

ここで,  $k$  は結晶化速度定数,  $n$  は Avrami 指数である. したがって,  $\ln t$  に対する  $\ln(-\ln(1-X(t)))$  のプロットを作成することにより, その勾配から Avrami 指数が求まる.

各試料の Avrami プロットを Figure 2.8 に示す. SAE 無添加試料での結晶化曲線は  $n=3$  の直線によく従っており, 不均一核形成の三次元成長様式で説明できる. 同様の結果は Shibata ら[25] や He ら[26]によっても報告されている. 前述のように, SAE 添加により PLLA 結晶化が促進され, 結晶化曲線は短時間側にシフトする.

興味深いのは SAE 添加試料における結晶化曲線が結晶化初期では  $n=3$  に従うものの, 結晶化中期以降その直線から外れ, より大きい勾配を示すようになることである. このような結晶化加速効果は核形成の時間依存性や, primary lamellae と secondary lamellae の形成, 結晶成長速度の時間依存性など多くのモデルが考えられるが, SAE 添加した試料においてのみ現れることは興味深い. 次節以降ではこの特異な Avrami 指数の時間依存性, すなわち結晶化加速効果について詳細に検討する.

SAXS 時分割測定から得られた結果をもとに, SAE がポリ乳酸の等温結晶化過程においてラメラ構造に与える影響を検討した. 得られた SAXS プロファイルを eq.(2.6)により一次元電子密度相関関数  $K(z)$  に変換し, ラメラ厚を算出した[27].

$$K(z) = \frac{1}{r_e^2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \cos(qz) 4\pi q^2 I(q) dz \quad (2.6)$$

ここで,  $r_e$  は古典電子半径,  $z$  は実空間における距離である.

Figure 2.9 に 80°C での結晶化におけるラメラ厚の時間変化を示した. 結晶化終了時におけるラメラ厚は明瞭な濃度依存性, すなわち濃度の上昇とともにラメラ厚の増加を示した. このことは前述の SAE 濃度の上昇に伴う  $T_m^\circ$  の低下, 換言すると結晶化のドライビングフォースである  $\Delta T$  の低下によるものとして説明がつく.

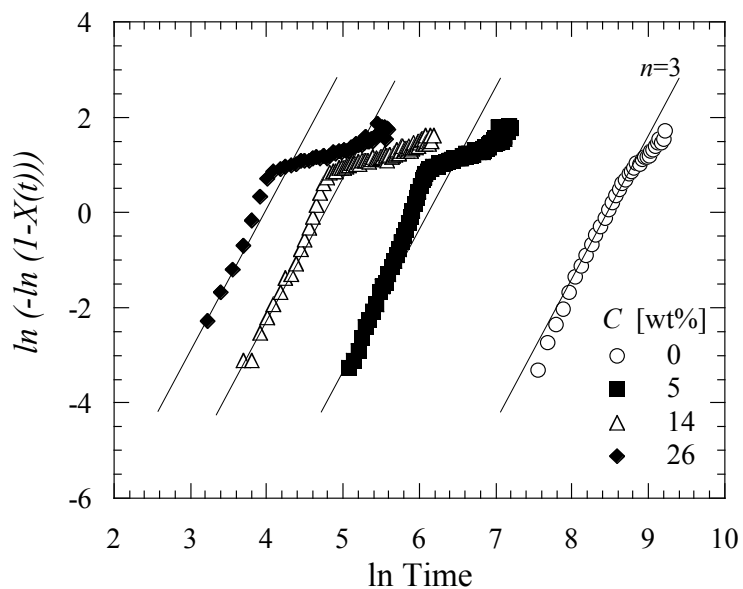


Figure 2.8. Avrami plots of the PLLA/SAE samples ( $T_c=80^\circ\text{C}$ ).

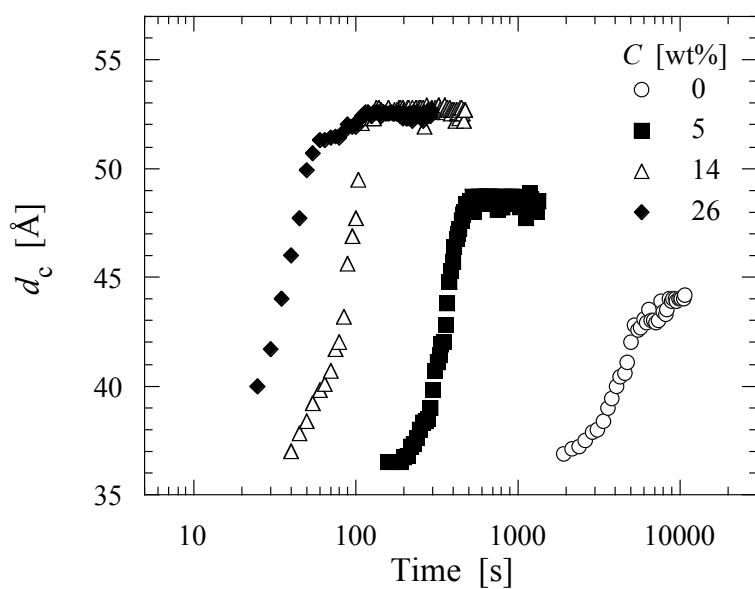


Figure 2.9. Change in the lamellar thickness of the PLLA/SAE samples during isothermal crystallization process ( $T_c=80$ ).

結晶化時間の増加に伴うラメラ厚の増加挙動の違いが興味深い。未添加試料において結晶化時間の増加に伴う若干のラメラ厚変化が見て取れるが、SAE 添加試料においてその増加量は非常に大きく、濃度に伴い増加する。無添加試料におけるラメラ厚変化が結晶化中期～後期において顕著であるのに対し、SAE 添加試料においては結晶化初期にラメラ厚の増加が観察されるのが大きな違いである。無添加試料がラメラの再組織化を経て厚化するのに対し、添加試料では異なるメカニズムで厚化されるものと考えられる。

ラメラ厚が  $\Delta T$  に依存することを考えると、SAE 添加試料では結晶化の進行に伴い、 $\Delta T$  が経時変化を起こすという特異な現象が起こっていることが示唆される。さらに最終的なラメラ厚が濃度依存性を示し、このことが  $\Delta T$  の濃度依存性から説明がつくことを考えると、球晶成長先端におけるメルトマトリクス中の可塑剤濃度が、結晶化の進行に伴い増加するモデルが最も妥当であると考えられる。結晶ラメラ内には SAE 分子は取り込まれないため、結晶成長先端に存在する SAE 分子はメルトマトリクス中に排除される、もしくはラメラ間非晶領域に取り込まれる。

実際に、非晶厚については時間の経過とともに薄くなり、また高濃度試料ほど最終的な非晶厚が薄くなることが観察された。一般に非晶厚は  $\Delta T$  の変化には影響を受けないことから、非晶厚の薄化は SAE が非晶領域に取り込まれることに起因していると考えている。一部の SAE が非晶領域に取り込まれることで、その強い相互作用により非晶領域全体の密度は増加する。結果として、密度の増加に伴い体積が減少するため非晶厚の薄化が起こると考えている。

## 2.3.3. 可塑剤添加が結晶型に及ぼす影響

WAXD 時分割測定から得られたプロファイルより, SAE 添加による PLLA の結晶型への影響を検討した. Figure 2.10 に結晶化終了後の WAXD プロファイルを示す. SAE の添加によって (110)/(200) のピーク位置が広角側へシフトすることが観察された.

$\alpha'$  晶は格子内のパッキングの乱れから, 格子面間隔に  $\alpha$  晶と比較して若干大きく, 従って最も明瞭に現れる (110)/(200) のピーク位置は低角側へシフトすることが報告されている[11-13]. PLLA は 80°C での結晶化では  $\alpha'$  晶を形成するが, Figure 2.10 の結果は SAE 添加により, より秩序性の高い  $\alpha$  晶が優先的に形成されることを示しており, 結晶形の制御が可能であることをも示している点で興味深い.

各濃度試料の等温結晶化過程における結晶型の変化について, eq.(2.7) を用いて形成される結晶型の指標となるオーダーパラメータ( $x$ )を算出し, その値を比較することで検討した.

$$x = \frac{d(C, t) - d_{\alpha'}}{d_{\alpha} - d_{\alpha'}} \quad (2.7)$$

$d(C, t)$  は各濃度試料の結晶化時間  $t$  における (110)/(200) の面間隔であり,  $d_{\alpha}$  および  $d_{\alpha'}$  はそれぞれ PLLA の 80°C における  $\alpha'$  晶および  $\alpha$  晶の面間隔である. 各試料の等温結晶化過程における  $x$  の変化を Figure 2.11 に示す. 各試料の結晶型の等温結晶化時間依存性について比較すると, SAE 無添加試料において等温結晶化過程における  $x$  の変化はほとんど観察されず,  $x=0$  すなわち  $\alpha'$  晶が形成されることを示している.

一方, SAE 添加試料において高濃度試料ほど時間の経過に伴い  $x$  の値が著しく上昇する. このことは形成される結晶が, 結晶化時間の増大とともにオーダー型結晶である  $\alpha$  晶に近づいていくことを示している. 高濃度試料ほど形成される結晶型が  $\alpha$  晶に近いことを考えると, このような時間の経過に伴う  $x$  の値の増加は結晶化過程における可塑剤の濃度上昇という前述のモデルで理解出来る.

このような結晶化過程における可塑剤濃度の上昇は, PLLA/ポリエチレングリコール (PEG)[28, 29] および PLLA/ポリプロピレングリコール (PPG) ブレンド[29] においても顕微鏡観察から球晶成長の非線形性として報告されているが, 放射光小角/広角 X 線散乱同時測定法を用いることで, ラメラ厚および結晶型への影響を検討した例は本研究が初となる.



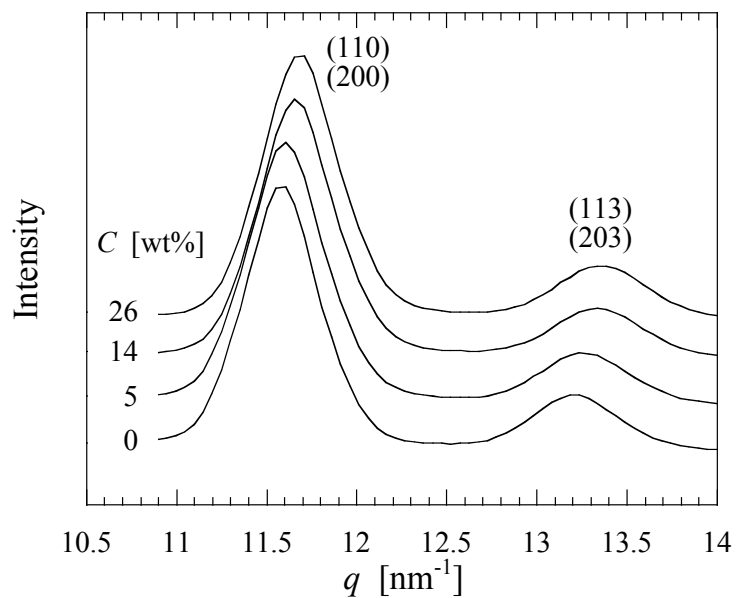


Figure 2.10. WAXD profiles of the PLLA/SAE samples crystallized at 80°C.

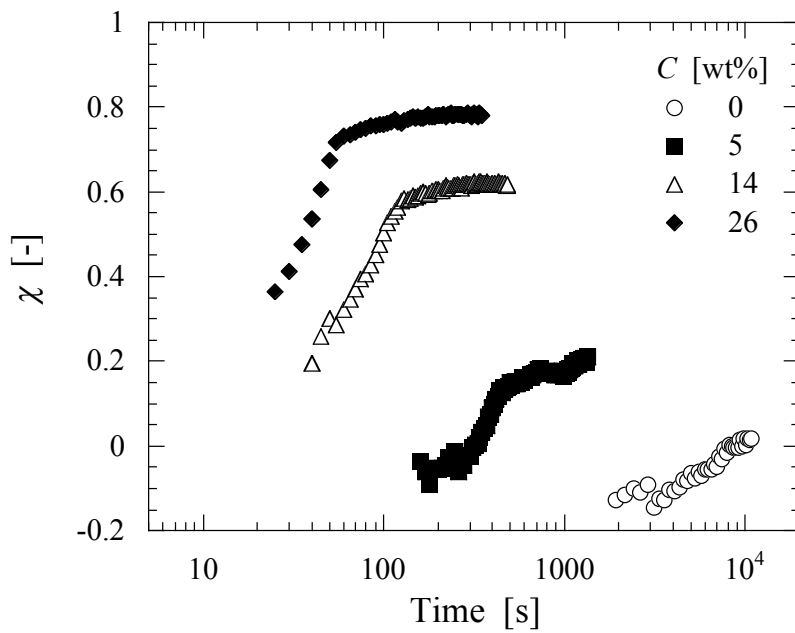


Figure 2.11. Change in  $\chi$  of the PLLA/SAE samples during crystallization process ( $T_c=80^\circ\text{C}$ ).

以上の結果から考察される PLLA/SAE の結晶化機構について Figure 2.12 に示した. PLLA と SAE は熔融状態において相溶状態であるが, PLLA の結晶化が起きると SAE は PLLA の結晶領域に入り込むことはできないため, 結晶成長先端に存在する SAE の一部がラメラ間非晶領域に取り込まれ, また一部はメルトマトリックスへと戻される. 結果としてマトリックス中の SAE 濃度は結晶化の進行に伴って上昇していく. このような PLLA の結晶化に誘起される PLLA と可塑剤のナノレベルでの相分離が起きることによって時間の経過とともにマトリックス中の可塑剤濃度が上昇し,  $\Delta T$  が低下することによってラメラの厚化が生じる. また, ラメラから排除された可塑剤がラメラ間非晶領域に部分的に取り込まれるために非晶層の高密度化, すなわち薄化が生じると考えられる. さらに, 形成される結晶についても  $\alpha$  晶に近づく. 以上のモデルから, Avrami プロットの非線形挙動は結晶化時間の経過に伴う結晶成長速度の加速に起因することが明らかとなった.

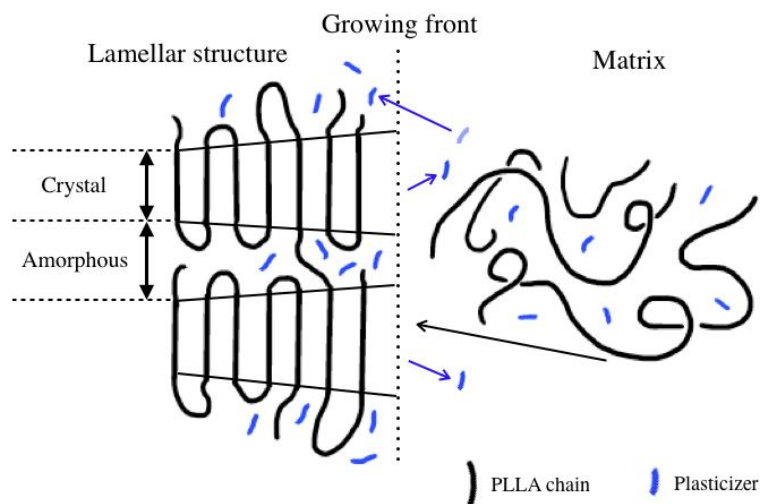


Figure 2.12. Crystallization mechanism model of the PLLA/SAE.

## 2.4. 結論

PLLA/可塑剤系の結晶化挙動の可塑剤添加濃度依存性について放射光小角/広角 X 線散乱同時測定を用いて検討した。

可塑剤添加により、大幅な結晶化加速効果とともに、結晶化の進行に伴うラメラの厚化、結晶の高秩序化が可塑剤添加量の増大とともに顕著になることが明らかとなった。このことから結晶成長先端における可塑剤分子の排除と、それに伴うメルトマトリクスの可塑剤濃度上昇という結晶化モデルを提案した。

## 2.5. 参考文献

- [1] D. Garlotta; *J. Polym. Environ.*, **9**, 63 (2001).
- [2] J. Y. Nam, M. Okamoto, H. Okamoto, M. Nakano, A. Usuki, M. Matsuda; *Polymer*, **47**, 1340 (2006).
- [3] J. J. Kolstad; *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1079 (1996).
- [4] T. Ke, X. Sun; *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1203 (2003).
- [5] T. Miyata, T. Masuko; *Polymer*, **38**, 4003 (1997).
- [6] P. De Santis, A. J. Kovacs; *Biopolymer*, **6**, 299 (1968).
- [7] W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, G. ten Brinke P. Zugenmaier; *Macromolecules*, **23**, 634 (1990).
- [8] J. Kobayashi, T. Asahi, M. Ichiki, A. Okikawa, H. Suzuki, T. Watanabe, E. Fukuda, Y. Shikinami; *J. Appl. Phys.*, **77**, 2957 (1995).
- [9] S. Sasaki, T. Asakura; *Macromolecules*, **36**, 8385 (2003).
- [10] D. Brizzolara, H. J. Cantow, K. Diederichs, E. Keller, A. J. Domb; *Macromolecules*, **29**, 191 (1996).
- [11] T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima, M. Matsuda; *Macromolecules*, **40**, 9463 (2007).
- [12] J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, A. J. Domb; *Macromolecules*, **41**, 1352 (2008).
- [13] P. Pan, W. Kai, B. Zhu, T. Dong, Y. Inoue; *Macromolecules*, **40**, 6898 (2007).
- [14] L. V. Labrecque, R. A. Kumar, V. Dave, R. A. Gross, S. P. Mccarthy; *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1507 (1997)
- [15] N. Ljungberg, B. Wesselen; *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1227 (2002).

- [16] S. Jacobsen, H. G. Fritz; *Polym. Eng. Sci.*, *39*, 1303 (1999).
- [17] M. Sheth, R. A. Kumar, V. Dave, A. R. Gross, S. P. Mccarthy; *J. Appl. Polym. Sci.*, *66*, 1495 (1997).
- [18] M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, M. Rimelen, D. Lips, K. Ruffieux, E. Wintermantel; *J. Appl. Polym. Sci.*, *90*, 1731 (2003).
- [19] Meaurio, E.; Zuza, E.; Sarasua, J.R. *Macromolecules*, *38*, 1207 (2005)
- [20] H. Xiao, W. Lu, J. T. Yeh; *J. Appl. Polym. Sci.*, *113*, 112 (2009).
- [21] M. Shibata, N. Teramoto, Y. Inoue; *Polymer*, *48*, 2768 (2007).
- [22] M. Avrami; *J. Chem. Phys.*, *7*, 1103 (1939).
- [23] M. Avrami; *J. Chem. Phys.*, *8*, 212 (1940).
- [24] M. Avrami; *J. Chem. Phys.*, *9*, 177 (1941).
- [25] M. Shibata, Y. Inoue, M. Miyoshi; *Polymer*, *47*, 3557 (2006).
- [26] Y. He, Z. Fan, Y. Hu, T. Wu, J. Wei, S. Li; *Eur. Polym. J.*, *43*, 4431 (2007).
- [27] G. R. Strobl; *The Physics of Polymer*, Springer-Japan, 149 (1998).
- [28] Z. Kulinski, E. PiorKowska; *Polymer*, *46*, 10290 (2005).
- [29] E. PiorKowska, Z. Kulinski, A. Galeski, R. Masirek; *Polymer*, *47*, 7178 (2006).



## 第3章 ポリ乳酸の結晶化に及ぼす可塑剤添加効果 -結晶化温度依存性-

### 3.1. 緒言

再生可能資源を原料とした高分子材料が近年の環境問題に対する取り組みから注目されており、中でも代表的な再生可能資源高分子である PLLA は、今後の用途拡大が期待されている。しかしながら、PLLA の工業展開において(i)結晶化速度の遅さ、(ii)耐熱性が問題点として挙げられている。したがって、生産性の改善および耐熱性の問題の解決のために結晶化速度の向上と結晶型の制御は非常に重要な問題である。

このような背景の中、第2章において、特に工業的に重要な低温での結晶化における問題点の解決を目指し、可塑剤の添加による PLLA の結晶化促進効果および、高次構造への影響を放射光小角/広角 X 線散乱同時測定によって検討した結果について報告した。可塑剤添加により、大幅な結晶化加速効果に加え、結晶化の進行に伴うラメラの厚化、結晶の高秩序化が可塑剤添加量の増大とともに顕著なることを明らかにし、可塑剤添加による結晶化速度および結晶型の制御の可能性を示した。このことから可塑剤を添加した際の結晶化機構のモデルとして、結晶成長先端における可塑剤分子の排除とそれに伴うメルトマトリクスの可塑剤濃度上昇という結晶化モデルを提案した。第2章では結晶化温度を 80°C に限定することで濃度効果について報告したが、高分子の結晶化に結晶化温度が与える影響は大きい。PLLA の結晶型は結晶化温度によって異なる結晶型を形成することが報告されており、120°C 以上の結晶化によって order 型結晶である  $\alpha$  晶を形成し、80°C 以下の温度では  $\alpha'$  晶を形成する[1-3]。第2章より可塑剤添加によって PLLA の結晶型にも影響を与えることが明らかになった。そのため、可塑剤を添加した PLLA において形成される結晶構造の結晶化温度依存性を検討することは、可塑剤添加による PLLA の結晶型制御に関する知見が得られると考えられる。

通常、高分子が形成する結晶構造の情報は、小角 X 線散乱(SAXS)および広角 X 線回折(WAXD)を用いた測定から得られ、ラメラ構造や結晶格子構造など、高分子の構造をオングストロームスケールからナノメートルスケールまでの幅広い測定範囲の情報が得られるため、詳細な構造解析が可能である。このような SAXS/WAXD 測定の他に、高分子の結晶構造を赤外分光法によって観察することも可能である。赤外分光法からは分子鎖のコンフォメーションや相互作用の情報などを得ることができる。そのため、SAXS や WAXD では得られない局所的な分

鎖の環境について観察することによって、高分子が形成する構造を異なる視点から検討することができる。赤外分光法による PLLA の構造形成の観察について、様々な研究者によって特徴的な変化を示す領域の存在が報告されている[4-10]。中でも基本骨格の振動に起因する領域(C-C骨格の変角振動およびCH<sub>3</sub>の面内横揺れ変角振動の両方を含む振動領域)や、C=O伸縮振動に由来する領域などに結晶構造形成による顕著な違いが観察される。その違いは、形成される helix 構造や分子鎖のパッキングの規則性に起因しており、特に C=O 伸縮振動の領域では分子鎖の形成するコンフォメーションと分子鎖間の相互作用によって特徴的な変化が観察されることが報告されている[4, 5]。この様に、これらの領域から得られる情報を基に形成される構造の構造解析が可能となる。

本章では特に可塑化効果の顕著な高濃度試料(C=26 wt%)において形成される構造について検討している。可塑剤を高濃度添加したことによってガラス転移温度( $T_g$ )が 0°C 付近まで低下し、より低温での結晶化が可能となった。そこで低温から高温までの幅広い結晶化温度( $T_c$ )にて結晶化を行い、PLLA の結晶化に及ぼす可塑剤添加効果について、特に放射光 X 線、赤外分光方法、顕微鏡を用いて幅広いレンジでの結晶構造への影響を検討し、可塑剤が PLLA の結晶構造形成に与える影響についてより詳細に明らかにすることを目的とした。

## 3.2. 実験

### 3.2.1. 試料

本研究で用いた PLLA は、分子量( $M_w$ ) 100,000 g/mol である。可塑剤として、succinic acid-bis[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl] ester (SAE) (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>,  $M_w$ =410 g/mol)と呼ばれるエステル化合物を用いた。これらの試料はトヨタ自動車から提供された。あらかじめ 80°C にて 12 時間乾燥させた PLLA に 26 wt%の SAE を添加し、溶融混練(200°C にて 5 分間, 60 rpm)によって SAE 添加 PLLA(PLLA/SAE)試料を作成した。作成した PLLA/SAE 試料は、熱履歴の消去のために 200°C にて 2 分間、溶融しプレス成形を行った。成形によって得られた PLLA/SAE フィルム(厚さ約 500  $\mu$ m)を各測定に用いた。

### 3.2.2. 示差走査熱量(DSC)測定

可塑剤添加濃度 26 wt%試料の DSC 測定による等温結晶化過程の測定は、DSC Pyris1(Perkin Elmer 社製)を用い、窒素流通下にて行った。温度校正はインジウムとスズを用いて行った。試料は約 5 mg とし、200°C で二分間溶融させた後、様々な  $T_c$ (20-120°C)まで 120°C min<sup>-1</sup>にて冷却し

た. その後, 各  $T_c$  における等温結晶化過程の測定を行った.

### 3.2.3. 偏光顕微鏡

POMによる PLLA/SAE 試料の結晶化試料のモルフォロジー観察は, 偏光フィルターを備えた Olympus BX50 光学顕微鏡を用いて行った. 光学顕微鏡によって観察した画像は, QImaging Micropublisher 3.3 RTV color camera を用いて取得した. 測定に用いた PLLA/SAE 試料は, カバーガラスにはさみ, 200°C にて 2 分間熔融した後に, 所定の  $T_c(40-120^\circ\text{C})$  に設定した温度調節セルに投入し, 等温結晶化を行った試料を用いた.

### 3.2.4. 原子間力顕微鏡

AFM を用いた PLLA/SAE 試料の結晶化試料のモルフォロジー観察は, SPI3800N AFM (Seiko Instruments Inc., Japan) を用いた AFM コンタクトモードによって行った. 測定に用いた PLLA/SAE 試料は, カバーガラス上にキャストした厚さ約 100  $\mu\text{m}$  の試料を, 200°C にて二分間熔融した後に, 所定の  $T_c(40$  および  $120^\circ\text{C})$  に設定した温度調節セルに投入し, 等温結晶化を行った試料を用いた.

### 3.2.5. SAXS および WAXD 測定

SAXS および WAXD 測定は SPring-8(姫路)のビームライン BL-40B2 にて行った. 測定時の X 線波長は 1  $\text{\AA}$ , SAXS および WAXD のディテクターはそれぞれイメージインテンシファイアを備えた浜松ホトニクス社製 CCD カメラおよび浜松ホトニクス社製プラットパネル, カメラ長はそれぞれ 1820 mm および 56 mm であった. 測定に用いた PLLA/SAE 試料は, カプトンフィルムにはさみ 200°C にて 2 分間熔融した後, 所定の  $T_c(40-120^\circ\text{C})$  に設定したオイルバス内に投入し, 等温結晶化を行った試料を用いた.

### 3.2.6. フーリエ変換型赤外分光測定

フーリエ変換型赤外分光測定 (FTIR 測定) は TGS ディテクターを備えた JASCO FT/IR-4200 spectrometer を用いて行った. 測定に用いた PLLA/SAE 試料は, KBr ディスクにはさみ, 200°C にて二分間熔融した後に, 所定の  $T_c(40-120^\circ\text{C})$  に設定した温度調節セルに投入し, 等温結晶化を行った試料を用いた. 測定時の積算回数は 128 回, 分解能は  $2\text{ cm}^{-1}$  であった.



### 3.3. 結果および考察

#### 3.3.1. PLLA/SAE の結晶化速度の結晶化温度依存性

Figure 3.1 に様々な結晶化温度にて等温結晶化を行った際の DSC 曲線の代表例を示す。結晶化による発熱ピークの位置が  $T_c$  によって変化することから、結晶化速度が  $T_c$  に依存することがわかる。通常、結晶化速度論的解析において結晶化が 50 %完了する時間である半結晶化時間 ( $t_{1/2}$ ) が全体結晶化速度の指標としてみなされる[11]。しかしながら、高分子の結晶化完了つまり、結晶化度の最終的な値を決定することは難しく、 $t_{1/2}$  の決定は容易ではない。そこで、DSC による結晶化における  $t_{1/2}$  のような全体結晶化速度の指標は、等温結晶化における発熱ピークが極大を示す時間( $t_p$ )によって表される[12]。様々な  $T_c$  による結晶化速度の変化をより詳細に検討する為に、各  $T_c$  における  $t_p$  を  $T_c$  に対してプロットした結果を Figure 3.2 に示す。図より  $t_p$  が低温側と高温側でそれぞれピークを持ち、 $t_p$  が  $T_c$  に対して二つのピークをもつことがわかる。

Antwerpen らは、ポリエチレンテレフタレート(PET)の  $t_{1/2}$  に対する  $T_c$  依存性をプロットした場合、ボウル状の曲線を示すことを報告しており、そのグラフでは単一のピークを有する[13]。Figure 3.2 に示したような  $t_p$  の  $T_c$  依存性は homo-PLLA において他の研究者によって報告されており、加えて彼らは球晶成長速度の  $T_c$  依存性も同様に二つの極大を有することも示している[12, 14-17]。二つの極大の間の  $T_c$  において PLLA の結晶型が変化( $\alpha$  晶および  $\alpha'$  晶)することから、二つの極大をもつ原因として結晶化速度論や形成される結晶型に関連した挙動であるとしている[17]。

図において高温側および低温側の極大はそれぞれ 90°C および 40°C に位置しており、高温側の極大は  $\alpha$  晶を形成する温度である。そのため、低温側の極大は  $\alpha$  晶とは異なる結晶構造を形成する温度域であることが示唆される。

以降、可塑剤を高濃度添加した PLLA において形成される結晶構造の  $T_c$  依存性について、結晶モルフォロジーから検討する。

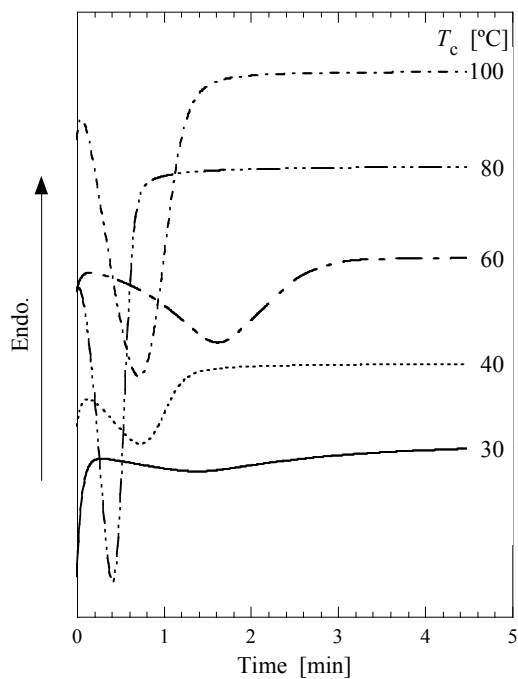


Figure 3.1. Isothermal DSC curves of the PLLA/SAE samples at various  $T_c$ 's.

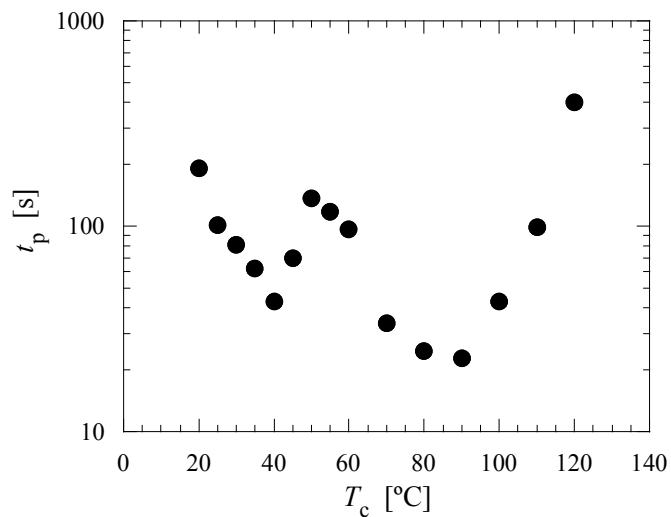


Figure 3.2.  $T_c$  dependence of the peak crystallization time ( $t_p$ ).

### 3.3.2. PLLA/SAE の結晶モルフォロジーに及ぼす結晶化温度の影響

DSC 測定の結果から、低温(0–40°C)における結晶化において、結晶とは異なる構造が形成される可能性を示唆した。そこで、まず PLLA/SAE における結晶モルフォロジーの  $T_c$  依存性について偏光顕微鏡(POM)観察から検討した。PLLA/SAE を  $T_c=40\text{--}120^\circ\text{C}$  にて結晶化させた試料の POM による結晶モルフォロジーの観察結果を Figure 3.3 に示す。60°C 以上の結晶化試料ではいずれも球晶構造をとり、 $T_c$  の上昇によって球晶サイズは大きくなる。一方で、 $T_c=40^\circ\text{C}$  試料の POM 画像(Figure 3.33(a))では、球晶構造が存在しないばかりでなく、複屈折を生じる結晶組織そのものが観察されない。

光学顕微鏡にて低温で形成された構造のモルフォロジーが観察されない原因を考えると、可視光領域の波長(380–750 nm)よりもその構造が小さいため、像が観察されない可能性が考えられる。そこで、より微小なスケールの表面構造の観察が可能である AFM 測定による表面モルフォロジー観察を行った。

PLLA/SAE 試料を各温度で結晶化した試料の AFM 像を Figure 3.4 に示す。 $T_c=120^\circ\text{C}$  の試料の AFM 像では Figure 3.3(e)と同様の球晶構造を形成しているが、 $T_c=40^\circ\text{C}$  の AFM 像では、それとは異なる分散した粒状構造を有することが明らかになった。これらの粒子サイズ分布を Figure 3.5 に示す。Figure 3.5 より、 $T_c=40^\circ\text{C}$  において形成されている粒状構造の平均粒子径は 239 nm であり、なおかつ非常に均一に近い分布であることが明らかになった。200 nm 程度の大きさは、可視光領域の波長よりも小さいことから、POM 観察では像が観察されず、さらにフィルム状に成形しても透明であった。

さらに各  $T_c$  において結晶化させた試料の平均粒子サイズを算出し、 $T_c$  に対してプロットしたものを Figure 3.6 に示す。60°C 以上では Figure 3.3(b)–(e)に示した球晶構造であり、40°C 以下の温度では Figure 3.4(b)に示した様な粒状構造を形成する。また、Figure 3.4(c)に示した 50°C の AFM 像では、白い霧のように観察される球晶と考えられる構造と、白く細長い形状で観察される 40°C で見られた粒状構造と考えられる構造の両方が混在するモルフォロジーが観察された。このことから、この温度は球晶と粒状構造の転移領域であることが示唆される。それぞれのサイズの算出方法は、球晶構造は中心同士の距離を、粒状構造は縦方向および横方向のサイズの平均値を平均粒子サイズとした。60°C 以上の球晶構造では  $T_c$  に対して指数関数的な増大の傾向を示すが、 $T_c=40^\circ\text{C}$  以下ではその傾向から逸脱しており著しくサイズが小さい。このことは、低温で形成される粒状構造はラメラ晶の集合から成る球晶構造とは異なる構造および機構によって形成する可能性を示唆している。

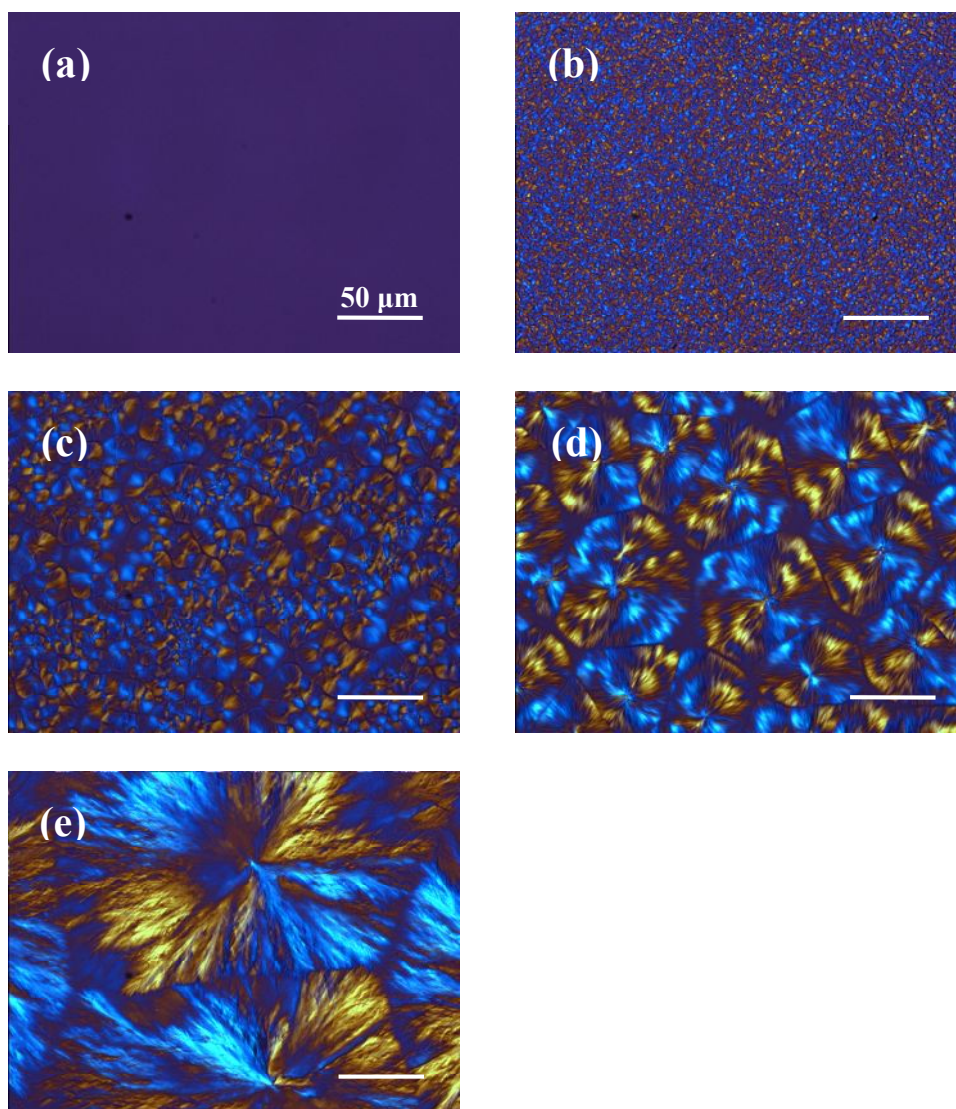


Figure 3.3. POM images of the PLLA/SAE samples at various  $T_c$ 's.  
( $T_c$ =(a) 40, (b) 60, (c) 80, (d) 100, (e) 120°C)

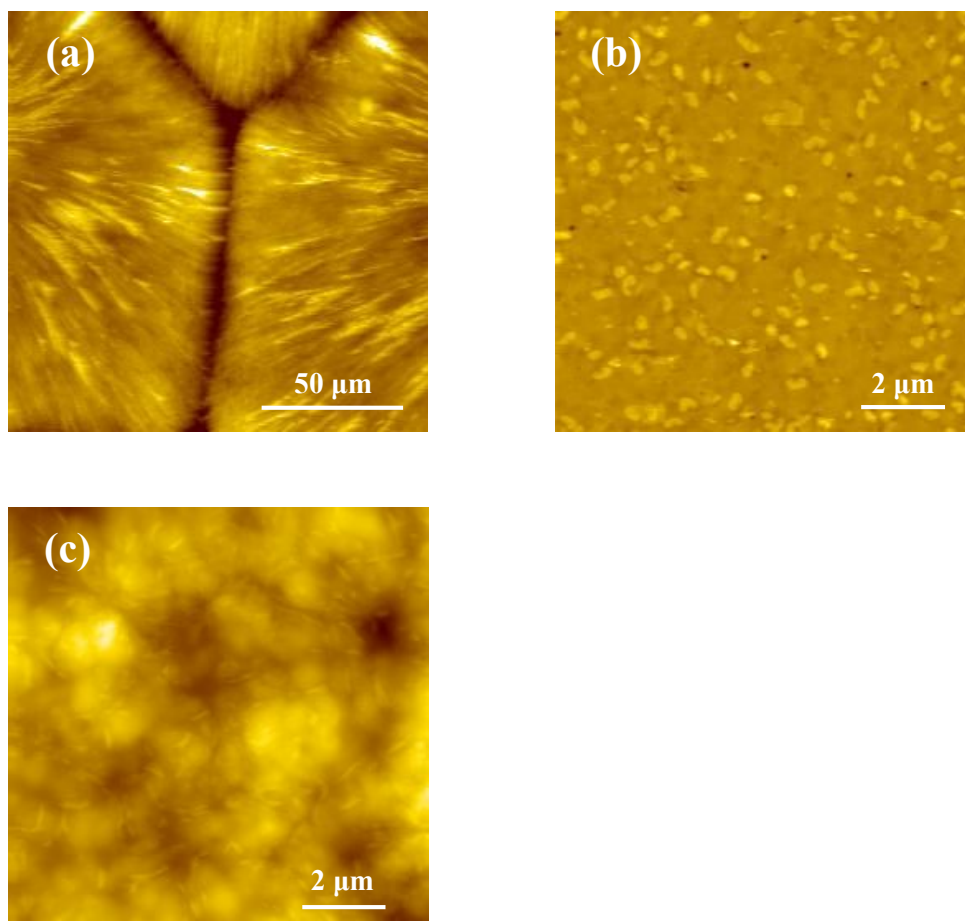


Figure 3.4. AFM images of the PLLA/SAE samples at various  $T_c$ 's.

( $T_c$ =(a) 120, (b) 40, (c) 50°C)

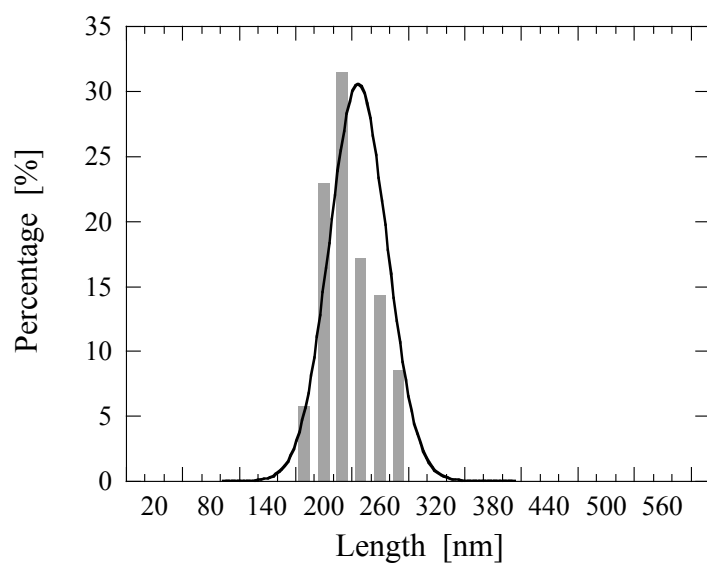


Figure 3.5. The particle size distribution of the PLLA/SAE sample crystallized at 40°C.

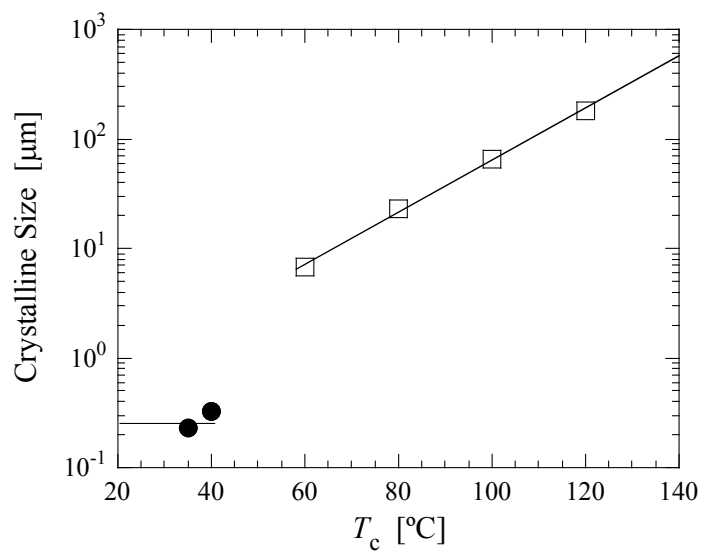


Figure 3.6. The crystalline size of PLLA/SAE samples crystallized at various  $T_c$ 's.

## 3.3.3. PLLA/SAE の結晶型に及ぼす結晶化温度の影響

Figure 3.3 に可塑剤を 26 wt% 添加した PLLA の 0–120°C で結晶化した試料およびアモルファス(熔融状態)の WAXD プロファイルを示す. 50–120°C にて結晶化させた試料の WAXD プロファイルにおいて(Figure 3.7(a)),  $q=11.76 \text{ nm}^{-1}$  に(110)/(200)に対応した回折ピークが最も強いピークとして現れ, より高  $q$  側に(113)/(203)に対応した回折ピークが現れている. (110)/(200)および(113)/(203)のピーク位置は形成する結晶型によって異なる[1–3]. 図においてこの二つのピークは 80°C 以上の  $T_c$  においてほぼ一定である. 一方, 0–45°C にて結晶化させた試料の WAXD プロファイルでは, 高い  $T_c$  で観察された様な複数の回折ピークは存在せず, アモルファスおよび結晶とも異なる単一のブロードなピークのみを有するプロファイルであることから, 結晶・非晶とも異なる構造が形成されることが明らかとなった(Figure 3.7(b)). また, 0–40°C の  $T_c$  におけるそのピーク位置はほぼ一定である. これらの低  $T_c$  において観察された回折ピークの半値幅が高  $T_c$  で形成される結晶構造よりも広いことから, 結晶構造が乱れていることや, 結晶サイズが微小であることが示唆される.

このような結晶および非晶とも異なる特徴的な構造は, アイソタクチックポリプロピレン (iPP)[18], ポリブチレン-2,6-ナフタレート[19]の急冷物において形成される meso 相と呼ばれる結晶と非晶の間秩序的な規則性を有する構造に類似しており非常に興味深い.

さらに詳細な解析のため, これらの散乱ベクトル  $q$  を用いて面間隔  $d$  を eq.(3.1)より算出した.

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (3.1)$$

算出した(110)/(200)の  $d(d_{(110)/(200)})$ の値を  $T_c$  に対してプロットしたものを Figure 3.8 に示す. 図に示されている点線は, homo-PLLA を用いて  $\alpha$  晶( $T_c=120^\circ\text{C}$ )および  $\alpha'$  晶( $T_c=80^\circ\text{C}$ )を形成させた試料の WAXD プロファイルからそれぞれの (110)/(200)の  $d(d_\alpha=5.3354 \text{ \AA}, d_{\alpha'}=5.408 \text{ \AA})$ であり, 形成される結晶型を評価するための指標としてそれぞれの値を図中に示した.  $T_c=80^\circ\text{C}$  以上の温度で結晶化させた試料の  $d_{(110)/(200)}$ の値は  $d_\alpha$  の値とほぼ一致し, 可塑剤添加 PLLA において  $T_c=80^\circ\text{C}$  以上の結晶化によって  $\alpha$  晶が形成されることが明らかになった. また, 可塑剤の添加によって  $\alpha$  晶が形成される温度が低温側にシフトすることから, 可塑剤を用いることで結晶型の制御が可能であることを示しており, このことは工業利用の際の物性制御および製造コストの観点から非常に意義深い結果である. 図において興味深いことは, 40°C 以下で結晶化した試料の面間隔が高温で形成する構造の面間隔と全く異なることである. Figure 3.7(b)で示されている 0–40°C のプロファイルがこの構造に対応しており, このような meso 相と呼ぶべき乱れた

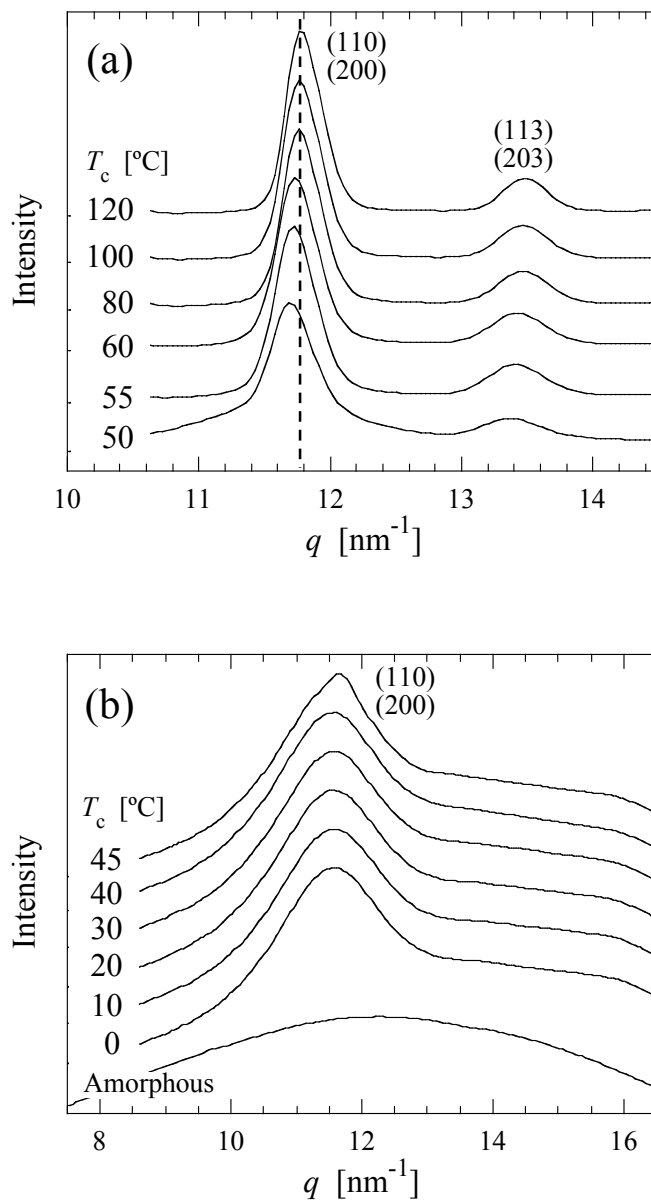


Figure 3.7. WAXD profiles of the PLLA/SAE samples crystallized at various  $T_c$ 's ((a)  $T_c=50\text{--}120^\circ\text{C}$ , (b)  $T_c=0\text{--}45^\circ\text{C}$ ).



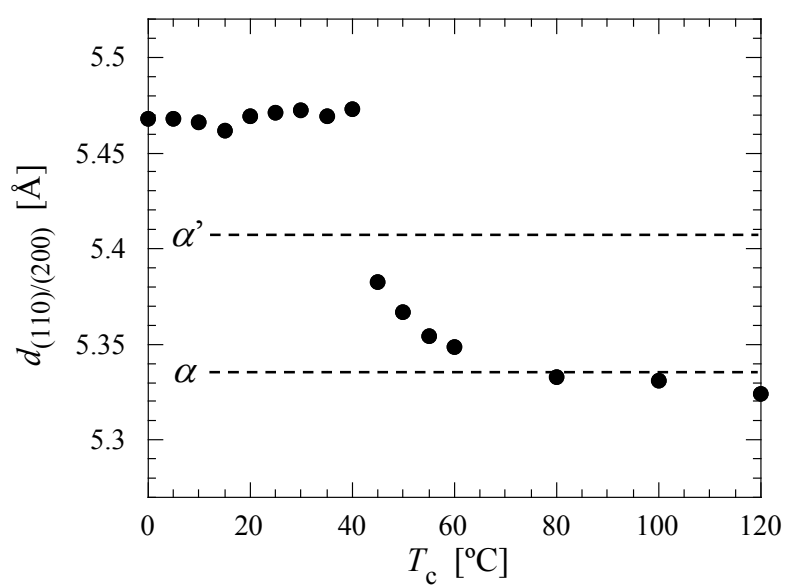


Figure 3.8. The  $d_{(110)/(200)}$  values of PLLA/SAE samples crystallized at various  $T_c$ 's.

構造が、40°C以下の $T_c$ において一定の面間隔を有することは、少なくとも形成されている構造が、エネルギー的に準安定な構造であることを示している。

さらに、結晶と低温で形成される構造について詳しく知る為に、より高 $q$ 側のWAXDプロファイルを示し結晶と meso 相について比較する。 $T_c=40-120^\circ\text{C}$ の高 $q$ 側のWAXDプロファイルをFigure 3.9に示す。 $T_c=40^\circ\text{C}$ で形成される構造においても $q=22.4\text{ nm}^{-1}$ に PLLA の 10/3helix 構造に由来する(0010)の回折ピークが観察されることから、10/3helix 構造を有すると考えられる。また、そのピーク位置が結晶( $T_c=60-120^\circ\text{C}$ )よりも低 $q$ 側に位置しているため、meso 相の分子鎖のコンフォメーションの規則性が結晶よりも乱れた helix を形成していることを示唆している。

PLLAの結晶型において、乱れた $\alpha$ 晶として知られている $\alpha'$ 晶は、分子鎖のパッキングの乱れを含むことから、 $\alpha$ 晶で存在するような回折ピークがいくつか不足している[1]。また、分子鎖軸( $c$ 軸)方向の回折ピークにもいくつかの不足が観察され、分子鎖軸方向にも乱れた構造を形成するが、10/3helix 構造に対応する(0010)の回折ピークには変化がないことが報告されている[20]。そのため、 $\alpha'$ 晶は 10/3helix 構造の乱れを持たないと考えられる。このような乱れを含む $\alpha'$ 晶であるが、 $\alpha'$ 晶のWAXDプロファイルと今回低温で形成された構造のWAXDプロファイルは全く異なることから、低温で形成された構造は $\alpha'$ 晶ではない。したがって、可塑剤を高濃度添加した PLLA の低温で形成される構造は、 $\alpha'$ 晶よりも分子鎖のパッキングの秩序性が低く、さらに乱れた helix コンフォメーションを有することが明らかになった。

このような準安定な meso 相の構造について、その形成サイズを $T_c=40^\circ\text{C}$ を代表としてWAXDプロファイルから検討した。まず、測定によって得られた40°CのWAXDからアモルファス状態のWAXDプロファイルに係数を乗算し、減算した。得られたプロファイルについてピーク分離を行い、meso 相の(110)および(0010)の半値幅を算出した。ピーク分離によって得られた(110)および(0010)の半値幅はそれぞれ $1.89\text{ nm}^{-1}$ および $4.00\text{ nm}^{-1}$ であり、これらの値を基に Scherrer の式(eq. 3.2)から meso 相のサイズを算出した。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

ここで $D$ は結晶子の大きさ、 $\beta$ は半値幅、 $\theta$ はブラッグ角、 $\lambda$ はX線の波長、 $k$ は Scherrer 定数(0.9)である。また、 $\beta$ は標準試料として用いたケイ素粉末の回折の拡がり(半値幅)を装置の光学系に起因する誤差として試料の回折の半値幅から減算し、装置誤差を補正した $\beta$ として用いた。

(110)より算出した分子鎖軸と垂直な方向の結晶子のサイズは6.0 nmであり、(0010)より算出した分子鎖軸方向の大きさは3.1 nmであることが明らかになった。

本研究において低温で形成された構造のような規則性の乱れを有する構造が PLLA においても報告されており, PLLA-ポリエチレングリコール(PEG)-PLLA 共重合体の急冷物[21]および PLLA の  $T_g$  近傍での延伸によって形成される meso 相[22, 23]や PLLA を室温以下の超臨界  $\text{CO}_2$  下で処理することに得られる  $\alpha'$  晶[24, 25]が挙げられる. Wasanasuk らは PLLA の meso 相の WAXD 測定から(0010)が観察されることから, meso 相は 10/3helix 構造を形成しており, さらにその 10/3helix 構造がわずかに乱れを有することを報告している[23, 26]. 以上のことから, 本研究で観察された可塑剤添加 PLLA において低温で形成される構造は PLLA の meso 相と考えられ, WAXD 測定から可塑剤添加 PLLA の低温で形成される meso 相は,  $\alpha'$  晶よりも分子鎖のパッキングの秩序性が低く, さらに乱れた分子鎖の helix コンフォメーションを有することが強く示唆された.

上述のように, 可塑剤を高濃度添加した PLLA を低温で結晶化させることによって, meso 相が形成されることを見出した. このことから, DSC 測定によって得られた  $t_p$  の  $T_c$  依存性(Figure 3.2)において, 低温側での  $t_p$  の極大は, meso 相を形成する温度域に対応することが明らかになった. したがって, Figure 3.2において観察された二つの極大は, それぞれ異なる結晶構造, すなわち低温側の meso 相および高温側の  $\alpha$  晶の形成に関連しているといえる. また, 低温において meso 相よりも安定な結晶( $\alpha$  晶もしくは  $\alpha'$  晶)を形成せずに meso 相を形成するということは, meso 相を形成する方が結晶を形成するよりも速く, meso 相の形成は速度論支配であることが考えられる. 以降, この meso 相の構造について, SAXS および FTIR によってさらに詳細に検討する.

通常, 高分子の meso 相はナノメートルスケールのある程度の規則的な構造を有する. そこで, PLLA/SAE 試料において形成される構造について SAXS 測定から検討した. 各  $T_c(40\text{--}120^\circ\text{C})$  で結晶化させた試料の SAXS プロファイルを図 3.10 に示す. 各  $T_c$  で結晶化した試料ではそれぞれにピークが観察されるが, nm スケールの規則性を持たないアモルファスではそのようなピークは観察されない. 結晶性高分子において観察される SAXS のピーク位置( $q_{\text{max}}$ )はラメラ間の相関長(長周期,  $L$ )に対応しており, そのような周期構造が形成されないアモルファス状態ではピークが観察されない. 以下の式(eq.(3.3))より算出した相関長を  $T_c$  に対してプロットしたグラフを図 3.11 に示す.

$$L = \frac{2\pi}{q} \quad (3.3)$$

$T_c=60-120^\circ\text{C}$  では  $T_c$  の上昇に伴って長周期が上昇しており, 形成するラメラの厚化による長周期の上昇を示している. 一方で,  $T_c=40^\circ\text{C}$  ではその値は他の  $T_c$  と比較して非常に小さく, meso 相は 10 nm 程度の相関長を有する周期構造を形成していることが明らかになった.

AFM 測定によって観察された meso 相のモルフォロジー(Figure 3.4(b))は粒状であり, その平均直径は 200 nm 程度であった. そのため, SAXS 測定で観測した 10 nm 程度の相関長は, この粒状構造間の相関長ではなく, 粒状構造を形成する構造間の相関長であることが明らかになった.

一般的に結晶性高分子が形成する結晶構造から得られる SAXS 曲線は, 結晶層と非晶層が積み重なった内部構造(ラメラ構造)の情報に対応している. そして, その内部構造は積み重なり方向の電子密度分布によって表現でき, 積層されたラメラ構造は一次元電子密度相関関数  $K(z)$  によってラメラ厚などの構造のパラメータを見積もることができる. 結晶層と非晶層が交互に積層した 2 層モデルと仮定した場合に, 得られた SAXS プロファイル(Figure 3.10)を以下の式 (eq.(3.4))によって  $K(z)$  に変換し, ラメラ厚および長周期を算出することが可能である[27].

$$K(z) = \frac{1}{r_e^2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \cos(qz) 4\pi q^2 I(q) dz \quad (3.4)$$

ここで,  $r_e$  は古典電子半径,  $z$  は実空間における距離である.

今回の場合において, 低温で形成された meso 相のモルフォロジー観察から得られた結晶サイズおよび, SAXS から得られた相関長は, 結晶( $\alpha$ ,  $\alpha'$  晶)を形成した際の  $T_c$  依存性から逸脱しており, 結晶のそれと比較して著しく小さな値を示す. これらのことから, meso 相において形成される構造は, ラメラの積層による構造形成ではない可能性が考えられる. そのため, 式 3.3 より  $T_c=60-120^\circ\text{C}$  におけるラメラ厚( $d_c$ ), 非晶厚( $d_a$ )および  $L$  を算出することによって, 可塑剤添加 PLLA によって形成されるラメラ構造の  $T_c$  依存性について検討した.

Figure 3.12 に  $T_c=120^\circ\text{C}$  の SAXS プロファイルから得られた  $K(z)$  を  $z$  に対してプロットしたグラフを示す. 図中に示したように  $d_c$  および  $L$  を見積もることができ,  $d_a$  は  $L$  から  $d_c$  を減算することによって算出した. それぞれの温度について算出した  $d_c$ ,  $d_a$  および  $L$  を  $T_c$  に対してプロットしたものを Figure 3.13 に示す. 図において,  $T_c$  の上昇と共に  $d_c$  および  $L$  が増加し,  $d_a$  は  $T_c$  には依存せず約 10 nm 程度でほぼ一定であることが明らかになった.  $T_c$  の上昇に伴うラメラ厚の増加は, 結晶化のドライビングフォースである過冷却度( $\Delta T=T_m^\circ-T_c$ )の低下によるものと理解できる. また,  $L$  の増加は  $d_c$  の増加によるものといえる. ここで, 着目する事柄は  $d_a$  が  $T_c$  依存性を示さず, 10 nm 程度でほぼ一定となることである. そのため, より低温(もしくは高温)で結晶化

させた場合、ラメラ構造を形成する際には 10 nm 前後の非晶層を有するラメラ構造を形成すると考えられる。しかし、前述した通り実際には 40°C の結晶化において結晶は形成されず、meso 相が形成され、さらにその構造間の相関長は 10 nm 程度であることが明らかになっている。そのため、 $T_c=40^\circ\text{C}$ において 10 nm 程度の非晶層が結晶層と交互に積層させたラメラ構造を形成するとは考え難い。したがって、meso 相を形成した場合にラメラ構造ではなく、10 nm 程度の相関長を有する微粒子が形成されているのであろう。

WAXD より得られた meso サイズは 3 nm×7 nm 程度であり、SAXS より得られた相関長が 10 nm 程度であると考え、SAXS で観察された相関長は 3 nm×7 nm の meso の相関長に関する情報であることが示唆される。

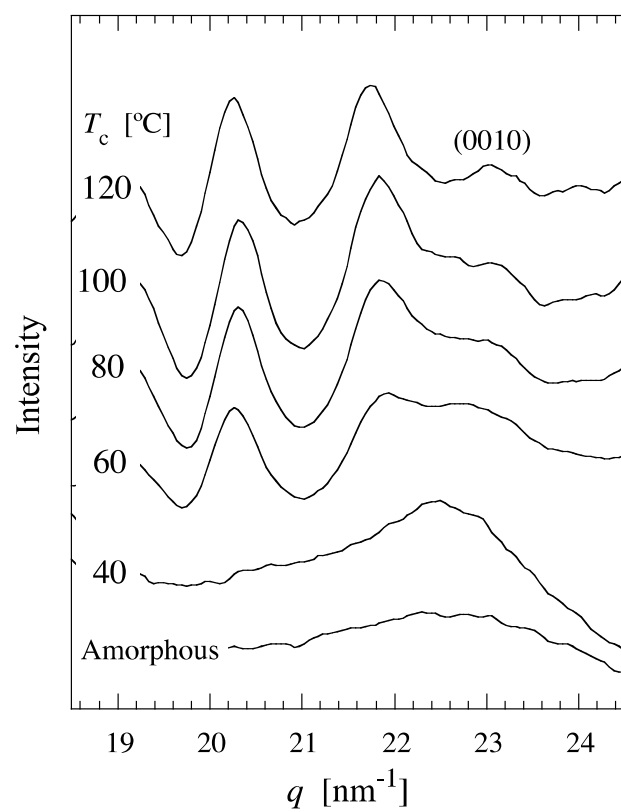


Figure 3.9. WAXD profiles of higher  $q$  range of the amorphous PLLA/SAE sample and the PLLA/SAE samples at various  $T_c$ 's.

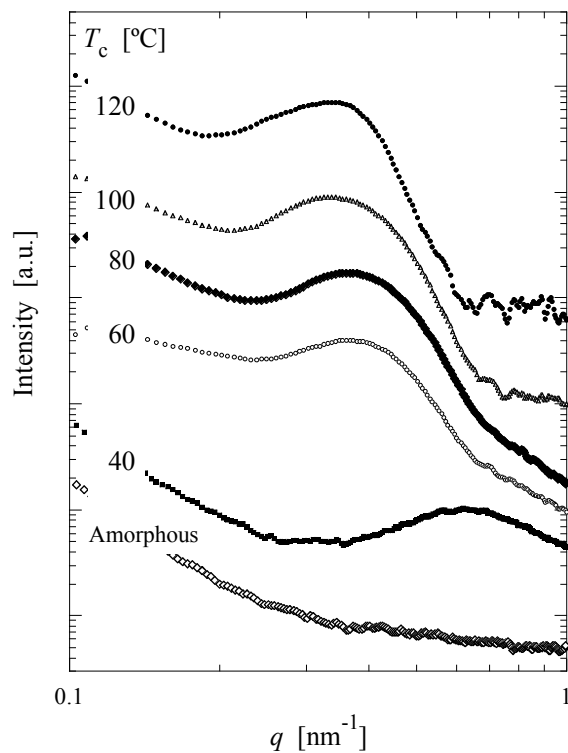


Figure 3.10. SAXS profiles of the amorphous PLLA/SAE sample the PLLA/SAE samples crystallized at various  $T_c$ 's.

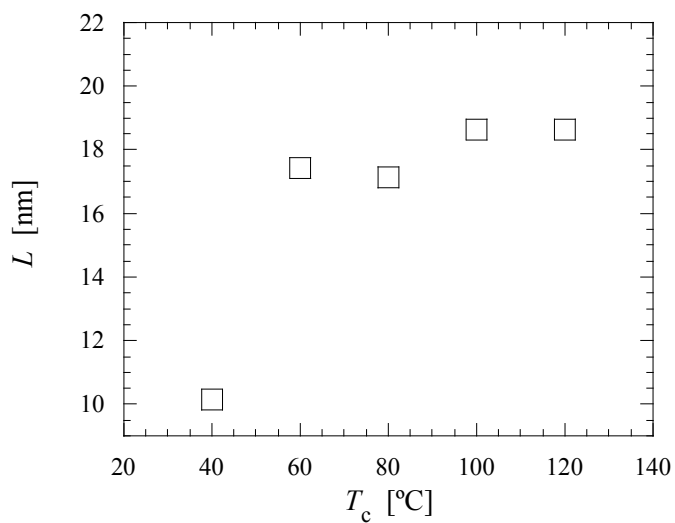


Figure 3.11. The long spacing values of PLLA/SAE samples crystallized at various  $T_c$ 's.

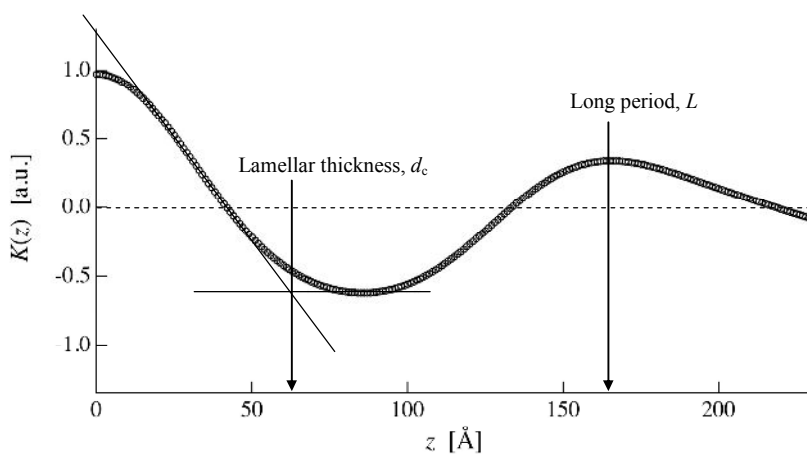


Figure 3.12.  $K(z)$  vs  $z$  plot of PLLA/SAE samples crystallized at 120°C.

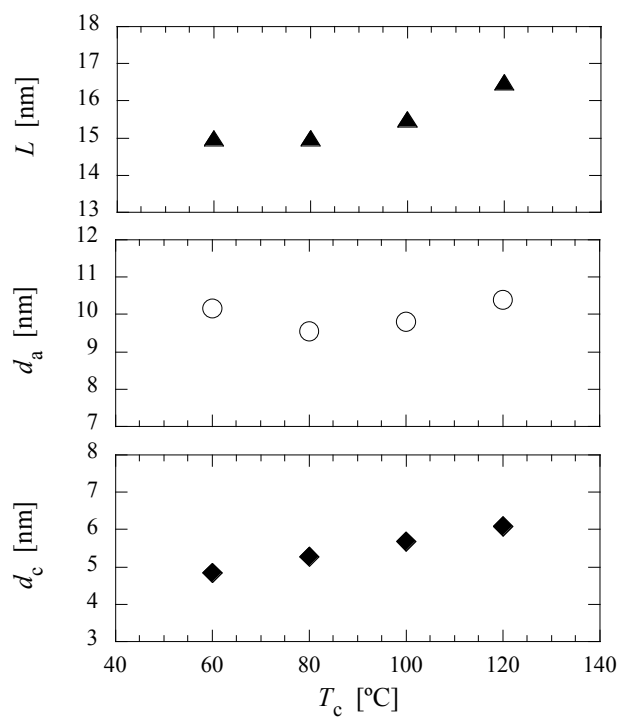


Figure 3.13. Amorphous thickness ( $d_a$ ), lamellar thickness ( $d_c$ ), and long spacing ( $L$ ) values of PLLA/SAE samples crystallized at various  $T_c$ 's.



次に PLLA/SAE 試料で形成される構造について, FTIR 測定から検討した結果を Figure 3.14 に示す. 図に示されている領域( $1000\text{--}800\text{cm}^{-1}$ )は, PLLA の helix コンフォメーションに関連する振動(C-C 骨格の変角振動および  $\text{CH}_3$  の面内横揺れ振動がカップリングした振動領域)に由来し, 形成されている helix 構造に敏感な領域である[28].

この領域において注目すべきは, 結晶バンドとして知られている  $920\text{ cm}^{-1}$  付近に位置するバンドである. 結晶形成試料( $T_c=60\text{--}120^\circ\text{C}$ )は  $923\text{ cm}^{-1}$  にバンドが観察され, アモルファス試料にはその様な結晶バンドは観察されない.

PLLA において  $920\text{ cm}^{-1}$  付近に観察されるバンドは PLLA の helix 構造の振動に由来するバンドであることが報告されており[28–33], 例えば,  $10/3\text{helix}$  構造を形成する  $\alpha$  および  $\alpha'$  晶は  $923\text{ cm}^{-1}$  にバンドが存在し[21, 34],  $3/1\text{helix}$  構造を形成する  $\beta$  晶は  $912\text{ cm}^{-1}$  にバンドが現れ[31, 32], 形成する helix コンフォメーションによって結晶バンドの位置が異なる. したがって, 結晶形成試料( $T_c=60\text{--}120^\circ\text{C}$ )は  $923\text{ cm}^{-1}$  にバンドが観察されたことから, 結晶( $\alpha$  もしくは  $\alpha'$  晶)が形成されていることは明らかである. また, それらは  $870\text{ cm}^{-1}$  付近に見られる C-C 骨格の伸縮振動に由来すると言われるバンド[21]からも示唆される. 非晶状態よりも結晶状態のバンドの方が, その形状は鋭く, 高波数側に存在していることから, より規則的な一次構造(helix 構造)を形成することが考えられる.

図より meso 相を形成した試料では  $916\text{ cm}^{-1}$  にバンドが観察され, 結晶( $\alpha$ ,  $\alpha'$  および  $\beta$  晶)とは異なる位置にバンドが存在することが明らかになった. この PLLA の meso 相特有のバンドの存在は, 他の研究者によっても報告されており[21, 22, 25], PLLA の meso 相に特有のバンドである. 乱れた  $\alpha$  晶である  $\alpha'$  晶は, パッキングについては乱れを含むが,  $10/3\text{helix}$  構造には乱れを含まないと考えられるため,  $900\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドも  $\alpha$  晶と同様の位置に現れると考えられる. しかしながら,  $10/3\text{helix}$  構造を有する meso 相の helix コンフォメーションに由来するバンドが同じ  $10/3\text{helix}$  構造をもつ結晶( $\alpha$  もしくは  $\alpha'$  晶)とは異なる位置に存在することから, meso 相の helix コンフォメーションが結晶のそれとは似ているが異なると考えられる. 特に低波数側にシフトしていることから, meso 相の  $10/3\text{helix}$  構造のコンフォメーションが多少の乱れを有することを強く示唆している. このことは前述の WAXD の結果, すなわち(0010)の低  $q$  側へのシフトと良く対応している. また, このことは  $870\text{ cm}^{-1}$  付近に見られるバンドからも示唆される. meso 相を形成した場合, そのバンドは非晶状態よりも鋭く, 高波数側に存在する. しかしながら, 結晶状態のバンドよりは若干低波数側に存在し, そのバンドは結晶状態ほど鋭くはない. これらのこ

とから, meso 相は非晶状態よりも規則的な一次構造(helix 構造)を有するが, 結晶ほど整った helix 構造を形成してはいないだろうと, 推察される.

Figure 3.15 に  $1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  の領域の FTIR スペクトルを示す. この領域は,  $\text{CH}_3$  面内横揺れ振動( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ),  $\text{C-CH}_3$  伸縮振動( $\nu(\text{C-CH}_3)$ ),  $\text{C-O-C}$  対称伸縮振動( $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$ )に関連した振動が重複して現れる複雑な領域である. この領域において着目すべきバンドは, 主鎖骨格の振動を反映している  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$ に関連したバンドである[26]. 結晶形成試料( $T_c=60\text{--}120^\circ\text{C}$ )の  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$ において  $1107\text{ cm}^{-1}$ に観察されるが, meso 相における  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$ のバンドは結晶のそれとは異なり, より低波数側の  $1088\text{ cm}^{-1}$ に観察される. このようなバンドのシフトは, meso 相の分子鎖の

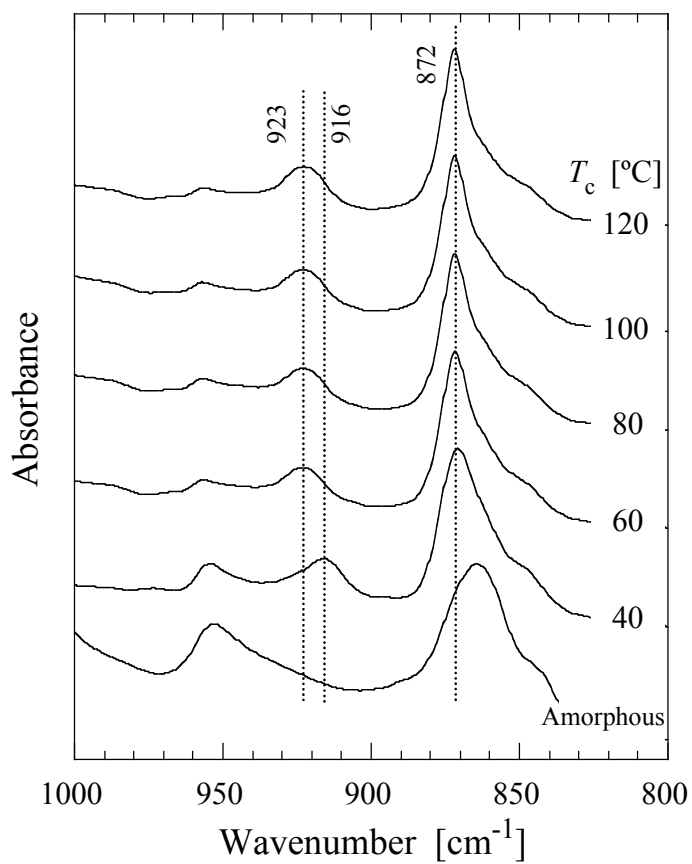


Figure 3.14. FTIR spectra of the amorphous PLLA/SAE sample and the PLLA/SAE samples crystallized at various crystallization temperatures from the melt in the frequency region of 1000–800  $\text{cm}^{-1}$ .

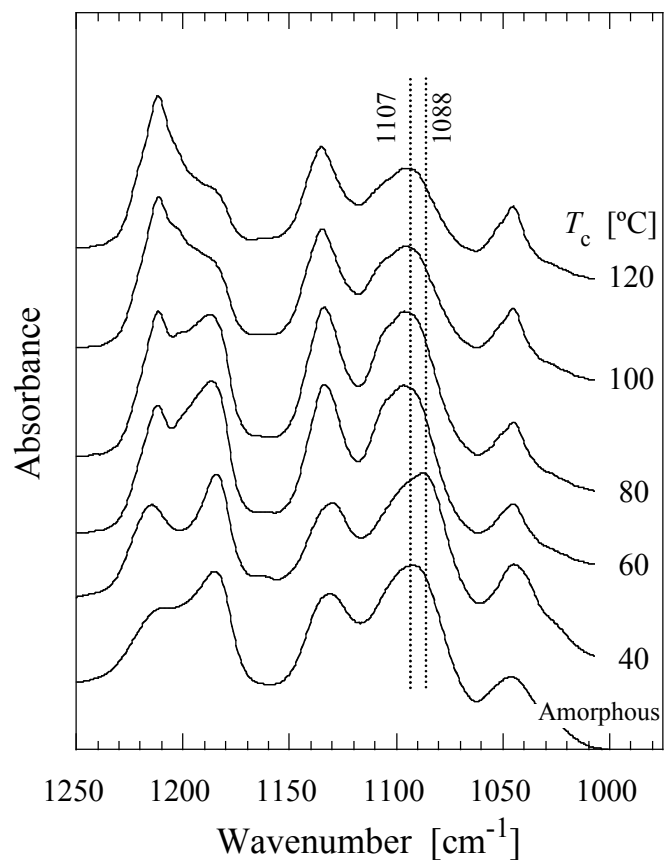


Figure 3.15. FTIR spectra of the amorphous PLLA/SAE sample and the PLLA/SAE samples crystallized at various crystallization temperatures from the melt in the frequency region of 1250–1000  $\text{cm}^{-1}$ .

10/3helix コンフォメーションが乱れを含み、結晶のそれと比較してわずかに異なるためであることを示唆している。そのため、PLLA の helix コンフォメーションの変化に影響を受けやすい主鎖骨格の振動を反映する  $\nu_s(\text{C-O-C})$  のバンドが結晶のもののピーク位置と異なるのだろう。

meso 相において形成されている helix 構造を詳細に検討するため、PLLA の C=O 伸縮振動 ( $\nu(\text{C=O})$ ) に由来する領域の FTIR スペクトルについて検討した。Figure 3.16 に PLLA/SAE のアモルファスおよび  $T_c=40\text{--}120^\circ\text{C}$  の試料の  $1810\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  の領域における FTIR スペクトルを示す。図においてアモルファスおよび結晶形成試料 ( $T_c=60\text{--}120^\circ\text{C}$ ) のバンドはそれぞれ  $1757\text{ cm}^{-1}$  および  $1749, 1759\text{ cm}^{-1}$  に特徴的なピークが観察され、結晶についてはその他にショルダー状のバンドが  $1767, 1777\text{ cm}^{-1}$  にそれぞれ観察された。 $1757\text{ cm}^{-1}$  に観察されたバンドは、アモルファス状態において特徴的なバンドであり、 $1749, 1759\text{ cm}^{-1}$  にスプリットしたバンドとして観察されたこれらのバンドは  $\alpha$  晶において特徴的なバンドであると報告されている[35]。

一方、meso 相 ( $T_c=40^\circ\text{C}$ ) は  $1753\text{ cm}^{-1}$  にバンドが現れ、結晶とは異なる位置に観察された。乱れた  $\alpha$  晶である  $\alpha'$  晶は、分子鎖のパッキングについて乱れを含むため、 $\alpha$  晶に観察される様なバンドスプリットは観察されない。meso 相においてもそのようなバンドスプリットが観察されないことから、 $\alpha$  晶よりも乱れた分子鎖のパッキングを有することが示唆される。この meso 相において観察されたバンドのシフトは、PLLA-PEG-PLLA 共重合体の急冷物[21]の meso 相においても観察されていることから、PLLA の meso 相に特有のバンドであると考えられる。

PLLA の  $\nu(\text{C=O})$  において観察されるこれらのバンドについて、他の研究者によって分子鎖のコンフォメーションに影響を受けやすいバンドであると報告されている[29, 33, 36]。それによると  $1749, 1759, 1767$  および  $1777\text{ cm}^{-1}$  にスプリットして観察されるバンドは PLLA の主鎖骨格のコンフォメーションに関連しており、それぞれ分子鎖の tt, gt, tg, および gg コンフォメーションに関連した  $\nu(\text{C=O})$  バンドとされ、中でも gt が最も安定なコンフォメーションであり、10/3helix 構造を形成する際のコンフォメーションである。そのため gt コンフォメーションに関連した  $1759\text{ cm}^{-1}$  のバンドは結晶性バンドであり、10/3helix 構造を形成する場合には、gt コンフォメーション以外のバンドは結晶成分とは無関係であると考えられる。しかしながら、図において gt コンフォメーションではないバンド ( $1749, 1767$  および  $1777\text{ cm}^{-1}$ ) が  $T_c$  の上昇に伴い明瞭になり、強度の上昇が起こっている。特に  $1749\text{ cm}^{-1}$  のバンドにおいてその傾向は顕著である。

結晶性バンドである  $1759\text{ cm}^{-1}$  以外のバンドの強度上昇について、分子鎖間の相互作用に由来するバンドのスプリット現象に関連しているとしており、実際に他の研究者によっても観察されている[21, 33, 36–38]。Meaurio らは、この現象について相関場スプリットと呼ばれる効果

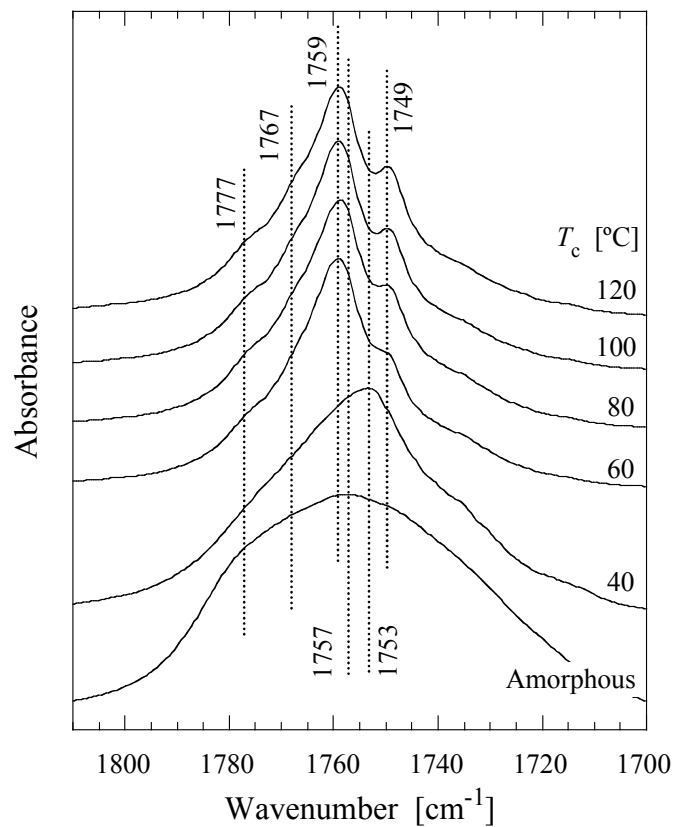


Figure 3.16. FTIR spectra of the amorphous PLLA/SAE sample and the PLLA/SAE crystallized at various crystallization temperatures from the melt in the frequency region of 1820–1700 cm<sup>-1</sup>.

に起因することを提案しており、この効果は単位格子内に含まれる分子鎖間における分子鎖側面での相互作用によって起こるとしている[33]. 結晶構造よりもパッキングが乱れている meso 相ではその相互作用が小さく、 $1700\text{ cm}^{-1}$  付近に観察されるスプリットバンドが明瞭に観察されないであろう.

このような相関場スプリット現象によるバンドのスプリットはポリエチレンの  $\text{CH}_2$  横揺れ振動領域においても観察されている[39]. また、そのポリエチレンのスペクトルはアモルファスと結晶のピークが重複しているため、これらのバンドから結晶化度を得る手法としてカーブフィッティングを用いた解析がなされている[40].

このように  $\nu(\text{C}=\text{O})$  の領域( $1850\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ )において観察されるバンドは PLLA の分子鎖のコンプォメーションに関連したものでなく分子鎖間の相互作用によるバンドが重複して存在しているため、非常に複雑な振動領域である. そのため、各試料から得られたバンドに対してカーブフィットを行い、結晶および meso 相の違いについて、相対的な結晶化度および相互作用の強度から比較することで詳細に検討する.

各温度にて結晶化させた試料の FTIR 測定から得られたプロファイルに対してアモルファス状態(熔融状態)のプロファイルに係数を乗算したものを減算することでアモルファス成分を除去し、結晶および相互作用由来のバンドのみのプロファイルを得た. カーブフィッティングを行う際のバンドは、結晶および meso 相の両方とも 10/3helix 構造を形成することから、10/3helix 構造に由来する gt コンフォメーションを結晶成分として  $1759\text{ cm}^{-1}$  の位置に固定した. 加えて、相互作用に由来するバンドである 3 成分をフィッティング成分とし、計 4 成分にてカーブフィットを行うことによって、それぞれのバンドの面積を得た.

カーブフィットの代表的な結果として  $120$  および  $40^\circ\text{C}$  で結晶化させた試料のフィッティング結果を Figure 3.17(a), (b) に示す.  $120^\circ\text{C}$  で結晶化させた試料は  $\alpha$  晶を形成しているため、gt コンフォメーションのバンドの他に相互作用によって現れるバンドを成分とすることで良好なフィッティング結果が得られた. 一方、meso 相についても同様に 10/3helix に由来する gt コンフォメーションバンドだけでなく、相互作用と考えられる成分を考慮することで良好なフィッティング結果が得られた. このことから meso 相を形成することでもわずかな相互作用が存在することが明らかになった. また、結晶( $T_c=120^\circ\text{C}$ )と meso 相( $T_c=40^\circ\text{C}$ )の gt コンフォメーションに関連する  $1759\text{cm}^{-1}$  のバンドの半値幅を比較すると、それぞれ  $9.8\text{ cm}^{-1}$  および  $18.8\text{ cm}^{-1}$  であり meso 相の半値幅の方が非常に大きい. このことから gt コンフォメーションが結晶よりも乱れを有してお

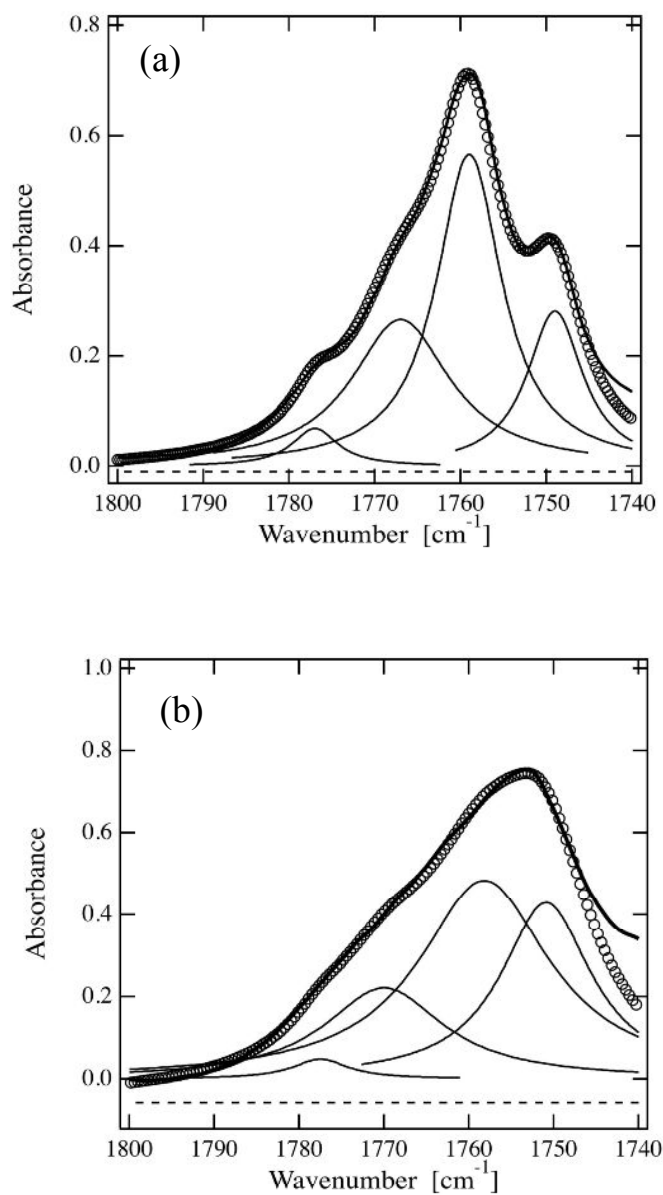


Figure 3.17. Carbonyl stretching region of PLLA/SAE at room temperature after isothermal crystallization at (a) 120°C and (b) 40°C. Experimental spectrum (open point), curve fitting components (thin line), baseline (dotted line), and fitting curve (thick line).



り, 10/3helix コンフォメーションの規則性の低下を示唆している. カーブフィティングによって得られたそれぞれのバンド面積をもとに結晶化度,  $\phi_c$  を eq.(3.5)によって求めた.

$$\phi_c = \frac{A_c}{A_c + A_a + A_i} \quad (3.5)$$

ここで  $A_c$  は結晶成分とされる 10/3helix 構造に由来する gt コンフォメーションの面積,  $A_a$  はアモルファス状態の試料から得られたアモルファスバンドの面積, そして  $A_i$  は相互作用に相当する  $1759 \text{ cm}^{-1}$  以外のバンド ( $1749, 1767, 1777 \text{ cm}^{-1}$ ) の面積の和である. 次に各試料の相互作用の強度,  $\phi_i$  を eq.(3.6)によって求めた.

$$\phi_i = \frac{A_i}{A_c + A_a + A_i} \quad (3.6)$$

eq.(3.5), (3.6)によって求めた結晶化度および相互作用の強度を  $T_c$  に対してプロットしたものを Figure 3.18(a)に示す. 図から  $T_c$  の上昇に伴い結晶化度が増加しており, これは 10/3helix 構造に由来する gt コンフォメーションの増加に起因すると考えられる. meso 相 ( $T_c=40^\circ\text{C}$ ) の結晶化度は結晶構造形成している温度よりも明らかに低く, 形成されている meso 相の量は他の結晶構造と比較して小さいことが明らかになった. 相対的な相互作用の強度の  $T_c$  依存性についても  $T_c$  の上昇に伴って増加する. これは高温で結晶化を行った場合に形成される結晶構造のパッキングがより密になることで分子鎖間の相互作用が増大したこと, もしくは  $T_c$  の上昇に伴う結晶量の増加に起因した相互作用の強度の上昇の可能性が考えられる.

そこで,  $T_c$  の上昇に伴う相対的な相互作用の強度の増加について, パッキングの規則性の上昇および結晶量の増大のどちらの因子が支配的であるかを検討する為に, Figure 3.18(b)に各試料の相互作用の強度を, 結晶化度で規格化したものを示す. 結晶形成試料 ( $T_c=60\text{--}120^\circ\text{C}$ ) の値は meso 相 ( $T_c=40^\circ\text{C}$ ) と比較してその値が大きく, 分子鎖のパッキングの規則性の向上によって相互作用が増加するといえる. また, meso 相を形成する  $40^\circ\text{C}$  の値は非常に小さく, meso 相が乱れた分子鎖のパッキングを有するために, その相互作用が非常に小さいのであろう.

以上のことから, FTIR 測定によって PLLA の meso 相が結晶と比較して乱れた 10/3helix コンフォメーションを有することを考察したことに加えて,  $\nu(\text{C=O})$  のバンドから相対的な相互作用の強度を算出し, 結晶構造のパッキングの規則性の指標とすることによって, PLLA の meso 相の特徴としてパッキングの規則性が大きく乱れた構造であることを示した. また, このことは WAXD 測定から得られた (110)/(200) の面間隔の低  $q$  側へのシフトからも支持される.

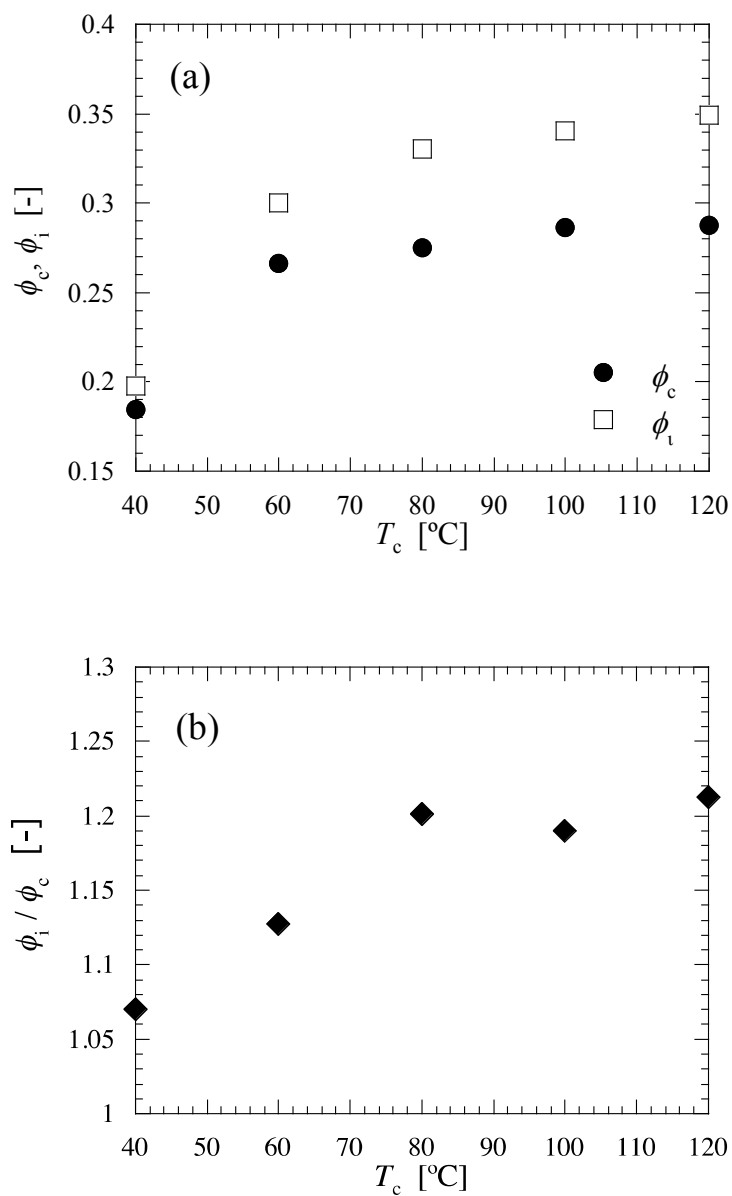


Figure 3.18. (a) Change in the crystallinity and the interaction strength at various crystallization temperatures. (b) Change in the value of “interaction strength,  $\phi_i$  / crystallinity,  $\phi_c$ ” at various crystallization temperatures.

### 3.4. 結論

PLLA/SAE において形成される結晶構造とそのモルフォロジーについて低温から高温まで幅広い結晶化温度(0–120°C)によって検討を行った. 高温による結晶化では,  $\alpha$  晶が形成される温度が 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)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. WAXD および FTIR 測定から, この meso 相は結晶と同様の 10/3helix 構造を形成するが, そのコンフォメーションがわずかに乱れており, さらにその分子鎖のパッキングは結晶と比較してルーズであることから, meso 相の構造は, helix 構造のコンフォメーションおよびパッキングの規則性が乱れを有することを考察した. また, SAXS 測定から meso 相は約 10 nm の相関長を持つ構造であること示した. POM および AFM 測定から PLLA の meso 相のモルフォロジーについて検討した結果, meso 相は約 200 nm のサイズの粒状構造を形成することを明らかにした. モルフォロジー観察から明らかになった粒状構造は数百ナノメートルのスケールであるため, SAXS から観察された相関長は粒状構造内に形成されている周期構造に起因する密度揺らぎに対応した値であることを示唆した. このような meso 相と呼ぶべき乱れた構造が, 40°C 以下の  $T_c$  において一定の面間隔を有することは, 少なくとも形成されている構造が, エネルギー的に準安定な構造であることを示している.

本章において, PLLA/SAE の低温での結晶化によって PLLA の meso 相が形成されることを示したが, その形成過程や熱的性質については明らかではない. そのため, 次章以降, 等温結晶化過程および昇温過程における SAXS/WAXD 同時測定, FTIR 測定および示差走査熱量測定(DSC)によって, PLLA/SAE 試料において低温で形成される meso 相についてより詳細に検討する.

### 3.5. 参考文献

- [1] T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima, M. Matsuda; *Macromolecules*, **40**, 9463 (2007).
- [2] J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, A. J. Domb; *Macromolecules*, **41**, 1352 (2008).
- [3] P. Pan, W. Kai, B. Zhu, T. Dong, Y. Inoue; *Macromolecules*, **40**, 6898 (2007).
- [4] E. Meaurio, N. Lopez-Rodriguez, J. R. Sarasua; *Macromolecules*, **39**, 9291 (2006).
- [5] E. Meaurio, E. Zuza, N. Lopez-Rodriguez, J. R. Sarasua; *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5790 (2006).
- [6] G. Kister, G. Cassanas, M. Vert; *Polymer*, **39**, 267 (1998).
- [7] S. Kang, S. L. Hsu, H. D. Shidham, P. B. Smith, M. A. Leugers, X. Yang; *Macromolecules*, **34**, 4542 (2001).
- [8] J. K. Lee, K. H. Lee, B. S. Jin; *Eur. Polym. J.*, **37**, 907 (2001).
- [9] D. Sawai, K. Takahashi, A. Sasashige, T. Kanamoto; *Macromolecules*, **36**, 3601 (2003).
- [10] K. Takahashi, D. Sawai, T. Yokoyama, T. Kanamoto, S. H. Hyon; *Polymer*, **45**, 4969 (2004).
- [11] F. van Antwerpen, D. W. van Krevelen; *J. Polym. Sci.*, **10**, 2409 (1972).
- [12] M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, K. Iura, Y. Ono, Y. Dan, K. Takahashi; *Polymer*, **47**, 7554 (2006).
- [13] F. van Antwerpen, D. W. van Krevelen; *J. Polym. Sci.*, **10**, 2423 (1972).
- [14] M. L. Di Lorenzo; *Eur. Polym. J.*, **41**, 569 (2005).
- [15] P. Pan, W. Kai, B. Zhu, T. Dong, Y. Inoue; *Macromolecules*, **40**, 6898 (2007).
- [16] P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong, Y. Inoue; *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 54 (2008).
- [17] L. Bouapao, H. Tsuji, K. Tashiro, J. Zhang, M. Hanesaka; *Polymer*, **50**, 4007 (2009).
- [18] J. Qiu, Z. Wang, L. Yang, J. Zhao, Y. Niu, B. S. Hsiao; *Polymer*, **48**, 6934 (2007).
- [19] T. Konishi, K. Nishida, G. Matsuba, T. Kanaya; *Macromolecules*, **41**, 3157 (2008).
- [20] K. Wasanasuk, K. Tashiro; *Polymer*, **52**, 6097 (2011).
- [21] J. Zhang, Y. Duan, J. D. Abraham, Y. Ozaki; *Macromolecules*, **43**, 4240 (2010).
- [22] G. Stoclet, R. Seguela, J.-M. Lefebvre, C. Rochas; *Macromolecules*, **43**, 7228 (2010).
- [23] K. Wasanasuk, K. Tashiro; *Macromolecules*, **44**, 9650 (2011).
- [24] H. Marubayashi, S. Akaishi, S. Akasaka, S. Asai, M. Sumita; *Macromolecules*, **41**, 9192 (2008).
- [25] H. Marubayashi, S. Asai, M. Sumita; *Polymer*, **53**, 4262 (2012).
- [26] K. Wasanasuk, K. Tashiro, M. Hanesaka, T. Ohhara, K. Kurihara, R. Kuroki, T. Tamada, T. Ozeki, T. Kanamoto; *Macromolecules*, **44**, 6441 (2011).

- [27] G. Strobl; *The Physics of Polymer*; Springer-Verlag: Berlin, 1997.
- [28] G. Kister, G. Cassanas, M. Vert; *Polymer*, *39*, 267 (1998).
- [29] S. Kang, S. L. Hsu, H. D. Shidham, P. B. Smith, M. A. Leugers, X. Yang; *Macromolecules*, *34*, 4542 (2001).
- [30] J. K. Lee, K. H. Lee, B. S. Jin; *Eur. Polym. J.*, *37*, 907 (2001).
- [31] D. Sawai, K. Takahashi, A. Sasashige, T. Kanamoto; *Macromolecules*, *36*, 3601 (2003).
- [32] K. Takahashi, D. Sawai, T. Yokoyama, T. Kanamoto, S. H. Hyon; *Polymer*, *45*, 4969 (2004).
- [33] E. Meaurio, N. Lopez-Rodriguez, J. R. Sarasua; *Macromolecules*, *39*, 9291 (2006).
- [34] J. Zhang, C. LI, Y. Duan, A. D. Domb, Y. Ozaki; *Vib. Spectrosc.*, *53*, 307 (2010).
- [35] J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan, Y. Ozaki; *Macromolecules*, *38*, 8012 (2005).
- [36] E. Meaurio, E. Zuza, N. Lopez-Rodriguez, J. R. Sarasua; *J. Phys. Chem. B*, *110*, 5790 (2006).
- [37] P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong, Y. Inoue; *Macromolecules*, *41*, 4296 (2008).
- [38] K. Aou, S. L. Hsu; *Macromolecules*, *39*, 3337 (2006).
- [39] R. G. Snyder; *J. Chem. Phys.*, *47*, 1316 (1967)
- [40] H. Hagemann, R. G. Snyder, A. J. Peacock, L. Mandelkern; *Macromolecules*, *22*, 3600 (1989).
- [40] T. Ogawa, H. Miyaji, K. Asai; *J. Phys. Soc. Jpn.* *54*, 3668 (1985).
- [41] Z. G. Wang, B. S. Hsiao, S. Srinivas, G. M. Brown, A. H. Tsou, S. Z. D. Cheng, R. S. Stein; *Polymer*, *42*, 7561 (2001).
- [42] Q. Zia, R. Androsch, H. J. Radusch, S. Piccarolo; *Polymer*, *47*, 8163 (2006).

## 第4章 可塑剤添加ポリ乳酸において形成される meso 相の等温結晶化挙動

### 4.1. 緒言

第3章において、可塑剤を高濃度添加したポリ乳酸(PLLA)を低温(0–40°C)で結晶化させることによって、結晶および非晶とも異なる中間秩序的な構造を形成することを見出した。この低温で形成される構造が、アイソタクチックポリプロピレンの急冷試料[1, 2]やポリブチレン-2, 6-ナフタレート[3]などで形成される meso 相と呼ばれる中間秩序構造に類似していることから、PLLA の meso 相であると考察した。広角 X 線回折と赤外分光法を用いた検討によって meso 相の結晶構造は、10/3helix を形成するがそのコンフォメーションがわずかに乱れを含むことに加えて、その分子鎖のパッキングの規則性も低いことを報告した。加えて、原子間力顕微鏡を用いた観察から、粒状構造を形成することを明らかにし、その粒子サイズがおおよそ 200 nm 程度であることを報告した。

他の研究者によっても PLLA の meso 相が形成されることが知られている。例えば、PLLA-PEG-PLLA 共重合体の急冷物[4]や PLLA の  $T_g$  近傍での延伸によって得られる meso 相 [5, 6]、室温以下の超臨界 CO<sub>2</sub> 下での処理によって得られる  $\alpha'$  晶[7, 8]が挙げられる。

また、Wasanasuk らは PLLA の meso 相の WAXD 測定から(0010)が観察されることから、meso 相は 10/3helix 構造を形成し、さらにその 10/3helix 構造がわずかに乱れを有することを報告している[6, 9]。これらのことから、本研究の上記の報告が支持される。

近年、meso 相のような準安定な中間構造の形成過程に関する研究が行われている[10]。この meso 相の形成メカニズムについて、結晶とは異なる形成機構によって構造形成が成されるといった、提案がいくつか報告されているが、その形成メカニズムについては完全には理解されていない。

そこで本章では、第3章で観察した可塑剤添加 PLLA の meso 相の形成過程について明らかにすることを目的し、等温結晶化過程における放射光小角/広角 X 線散乱同時測定や赤外分光法、示差走査熱量測定 of “その場観察” によって検討する。

### 4.2. 実験項目

#### 4.2.1. 試料

PLLA((レイシア H100(Nature Works 社製), 分子量( $M_w$ ) = 100,000 g/mol)を試料として用い, 可塑剤としてはエステル化合物である succinic acid-bis[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl] ester (SAE, ( $C_{18}H_{34}O_{10}$ ,  $M_w=410$  g/mol))を用いた. これらはトヨタ自動車(株)から提供された. あらかじめ 80°C で 12 時間乾燥させた PLLA に 26 wt% の SAE を添加し, 200°C にて溶融混練(60 rpm にて 5 分間)を行った. その後, 熱履歴の消去のためにホットプレス 200°C にて 2 分間溶融プレスを行い厚さ約 500  $\mu\text{m}$  のフィルム状に成形し, 各測定に用いた.

#### 4.2.2. フーリエ変換型赤外分光(FTIR)測定

可塑剤添加濃度 26 wt% 試料の等温結晶化過程における FTIR 測定は, MCT-M 検出器を備えた JASCO FT/IR-4200 spectrometer を用いて行った. 試料は KBr に挟み, 薄膜を作製した. その後, 200°C で 2 分間溶融し, 所定の結晶化温度(40, 120°C)に温度ジャンプを行うことによって等温結晶化過程における FTIR 測定を行った. 測定時の積算回数は 16 回, 分解能は 2  $\text{cm}^{-1}$ , データ取得のインターバル間隔は 18 秒とした.

#### 4.2.3. 放射光小角(SAXS)/広角 X 線散乱(WAXD)同時測定

可塑剤添加濃度 26 wt% 試料の等温結晶化過程における SAXS/WAXD 同時測定は SPring-8(西播磨)のビームライン 40B2 にて行った. 試料は 200°C にて二分間溶融し, 所定の結晶化温度( $T_c=40, 120^\circ\text{C}$ )に温度ジャンプを行うことによって等温結晶化過程における SAXS/WAXD 測定を行った. 測定時の X 線の波長は 1  $\text{\AA}$ , WAXD および SAXS のカメラ長は 57 mm および 1820 mm であった. 二次元パターンの取得は, SAXS ではイメージインテンシファイアを装着した浜松ホトニクス社製 CCD カメラ, WAXD では浜松ホトニクス社製フラットパネルを用いて行った.

### 4.3. 結果および考察

#### 4.3.1. PLLA/SAE の meso 相形成

$T_c=120^\circ\text{C}$  の等温結晶化過程における FTIR 測定の結果について Figure 4.1 に示す. Figure 4.1(a) は  $970\text{--}830\text{ cm}^{-1}$  の領域のスペクトル変化である. この領域は, PLLA の helix コンフォメーションに由来する振動領域(C-C 骨格の変角振動および  $\text{CH}_3$  の面内横揺れ振動がカップリングした振動領域)であり,  $920\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドは形成されている helix 構造に敏感なバンド[11], また  $955\text{ cm}^{-1}$  に位置するバンドは PLLA のアモルファスバンドとして知られている [12, 13].  $T_c=120^\circ\text{C}$ (Figure 4.1(a))のスペクトルでは, 時間の経過とともに  $923\text{ cm}^{-1}$  のバンドの強度が上昇し,  $955\text{ cm}^{-1}$  に位置するアモルファスバンドは強度が低下している. これらのことから, 10/3helix を有する結晶構造が形成されることがわかる.

次に Figure 4.1(b)に等温結晶化過程( $T_c=120^\circ\text{C}$ )における C=O 伸縮振動( $\nu(\text{C=O})$ )の領域( $1700\text{--}1810\text{ cm}^{-1}$ )のスペクトル変化について示す.  $\nu(\text{C=O})$ 領域において  $1757\text{ cm}^{-1}$  に観察されるバンドは, PLLA のアモルファスバンドであり,  $1749, 1759\text{ cm}^{-1}$  にスプリットしたバンドとして観察されるバンドはそれぞれ PLLA の  $\alpha$  晶において特徴的なバンドであると報告されている[13]. アニール開始直後は,  $1757\text{ cm}^{-1}$  にピークを持つことから, アモルファス状態である. その後,  $\nu(\text{C=O})$ のバンドは時間の経過によって  $1759$  および  $1749\text{ cm}^{-1}$  の強度の上昇によって二つのスプリットしたバンドが存在する形状となり, PLLA の  $\alpha$  晶を形成した際に特徴的なバンドを示した. また第3章より,  $T_c=120^\circ\text{C}$  では  $\alpha$  晶を形成するため, ここで形成される結晶型は  $\alpha$  晶であることは明らかである.

$T_c=40^\circ\text{C}$  の等温結晶化過程における FTIR の結果について Figure 4.2 に示す. Figure 4.2(a)は, PLLA の helix コンフォメーションに由来する振動の時間変化を示している. 図より時間の経過とともに  $916\text{ cm}^{-1}$  のバンドの強度が上昇し,  $955\text{ cm}^{-1}$  に位置するアモルファスバンドに強度がわずかに低下している. 第3章において我々は,  $916\text{ cm}^{-1}$  のバンドは PLLA の meso 相に特有のバンドであることを見出した. 本実験において,  $40^\circ\text{C}$  の等温結晶化過程において  $916\text{ cm}^{-1}$  のバンドの強度上昇が観測されたことから, meso 相の形成の進行によって乱れた 10/3helix 構造が形成されることがわかる.

Figure 4.2(b)に  $T_c=40^\circ\text{C}$  での等温結晶化過程における C=O 伸縮振動( $\nu(\text{C=O})$ )( $1700\text{--}1810\text{ cm}^{-1}$ )領域のスペクトル変化を示す. アニール開始直後は, PLLA のアモルファス状態に特徴的な  $1757\text{ cm}^{-1}$  にピークを持つことから, アモルファス状態である. その後, 時間の経過に伴い,  $1753\text{ cm}^{-1}$  の強度が上昇する. 結晶およびアモルファスとも異なる位置に存在するバンドは meso 相特



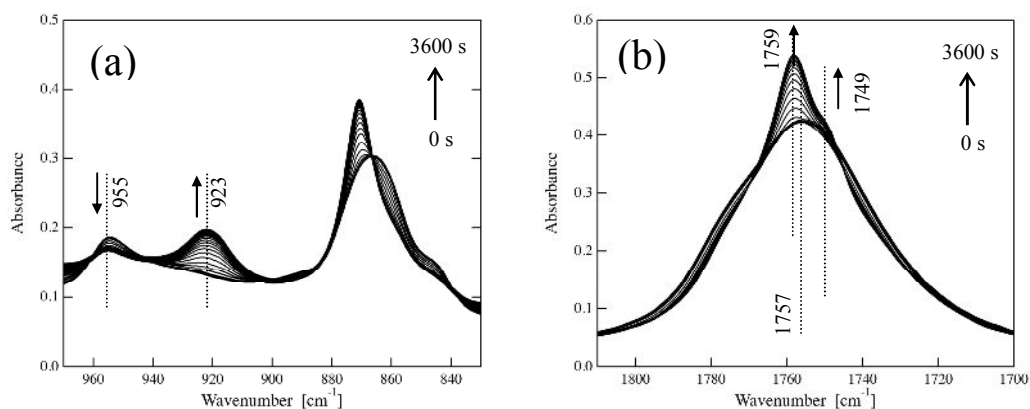


Figure 4.1. FTIR spectra evolution of the PLLA/SAE sample during the crystallization process ( $T_c=120^\circ\text{C}$ ) in the frequency region of (a) 970–830  $\text{cm}^{-1}$  and (b) 1810–1700  $\text{cm}^{-1}$ .

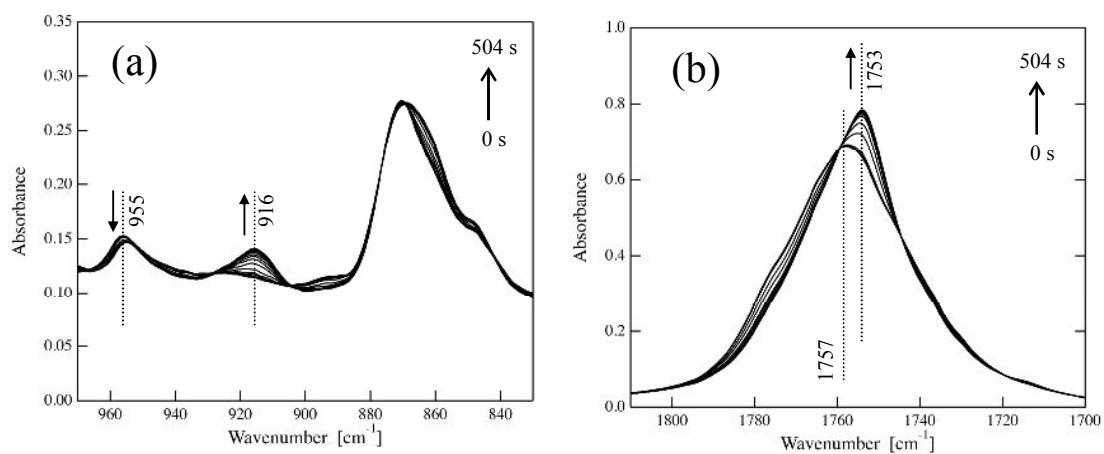


Figure 4.2. FTIR spectra evolution of the PLLA/SAE sample during the crystallization process ( $T_c=40^\circ\text{C}$ ) in the frequency region of (a) 970–830  $\text{cm}^{-1}$  and (b) 1810–1700  $\text{cm}^{-1}$ .

有のバンドであり(第3章参照), meso 相の乱れたパッキングの乱れを反映していると考えられる.

Figure 4.3 に結晶化過程における WAXD プロファイルの変化を示す.  $T_c=120^\circ\text{C}$  では時間の経過とともに PLLA の(110)/(200)および(203)/(113)に対応した回折ピークが顕著に立ち上がることや, 10/3helix 構造に由来する(0010)の回折など複数の回折が出現している. したがって,  $120^\circ\text{C}$  のアニーリングによって結晶構造( $\alpha$  晶)が形成されていることがわかる(Figure 4.3(a)).

Figure 4.5(b)に  $T_c=40^\circ\text{C}$  の等温結晶化過程における WAXD プロファイルを示す. 図より meso 相に特徴的な2つのブロードな回折が観察される. それらは  $q=11.45$  および  $22.4 \text{ nm}^{-1}$  に位置する回折であり, 結晶化過程においてこれらの meso 相に特有な回折の強度上昇が観察される. 第三章の結果より, これらの2つの回折位置が  $\alpha$  晶のものよりも低  $q$  側に観察されることから, meso 相の構造について, 乱れを有する 10/3helix の分子鎖が, 結晶よりも乱れて単位格子にパッキングされている構造であることを明らかにした.

等温結晶化過程における FT-IR および WAXD 測定から meso 相の形成過程を観察した結果, meso 相の特徴であるコンフォメーションがわずかに乱れた 10/3helix 構造や乱れた分子鎖のパッキングに起因するスペクトルおよび回折が観察され, meso 相の形成が確認された.

次に meso 相の形成についてより詳細に検討するため, オンゲストロームオーダーの構造形成の追跡に加えて, ナノメートルオーダーの構造変化が観察可能な SAXS 測定から meso 相の構造形成について検討する.

Figure 4.4 に結晶化過程における SAXS プロファイル変化を示す.  $T_c=120^\circ\text{C}$  の等温結晶化過程における SAXS プロファイル(Figure 4.4(a))の変化について見ると, 40 sec 程度までは結晶のラメラ構造を反映したピークが観測されないことから, nm オーダーの周期構造の形成が起こっていないといえる. その後, 時間の経過に伴いラメラの長周期に対応する  $q=0.33 \text{ nm}^{-1}$  付近の強度が徐々に立ち上がり, ラメラ構造が形成され, 結晶化が起こっていることがわかる.

次に Figure 4.4(b)に  $T_c=40^\circ\text{C}$  の等温結晶化過程における SAXS プロファイル(Figure 4.6(a))の変化を示す. 時間の経過に伴って  $q=0.6 \text{ nm}^{-1}$  付近の強度が立ち上がり, meso 相の構造を反映したプロファイルとなる. しかしながら, 結晶化初期におけるプロファイルの変化は  $T_c=120^\circ\text{C}$  のそれと明らかに異なる. すなわち, 結晶化開始から 170 sec 程度までは  $q=0.6 \text{ nm}^{-1}$  よりも低  $q$  側 ( $q<0.2 \text{ nm}^{-1}$ )の強度が時間の経過とともに上昇する. 最終的に形成される meso 相の相関長よりも大きな構造形成が先行して起こることは,  $T_c=120^\circ\text{C}$  では観察されない現象であるため非常に興味深い.

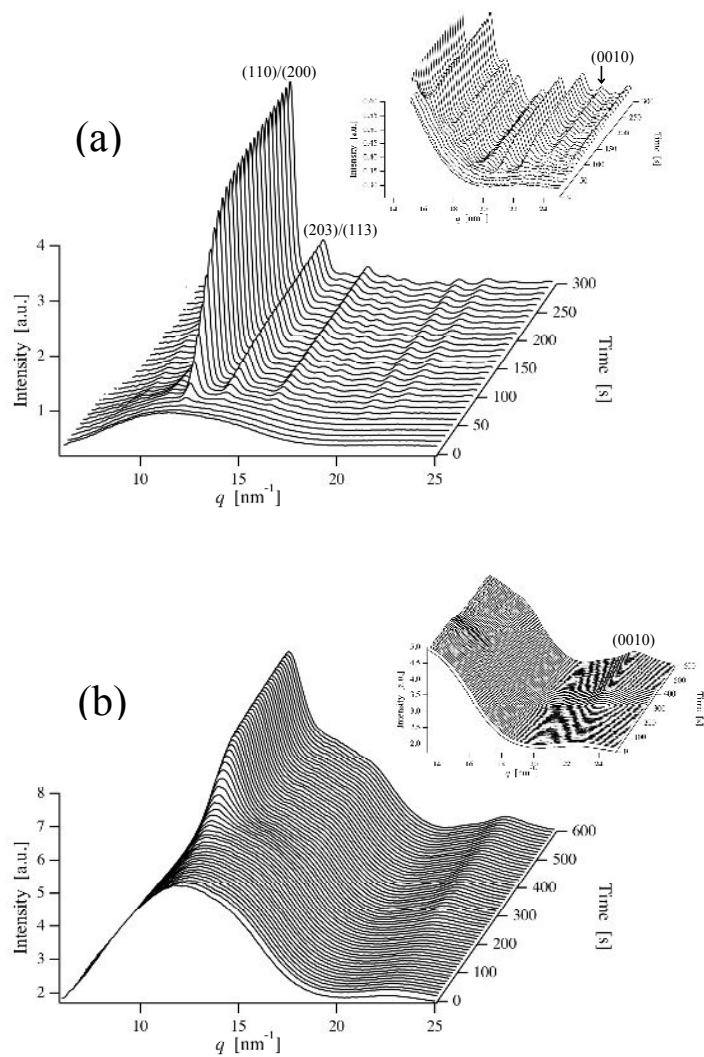


Figure 4.3. Change in WAXD profiles of the PLLA/SAE sample during crystallization process ((a)  $T_c=120^\circ\text{C}$ , (b)  $T_c=40^\circ\text{C}$ ).

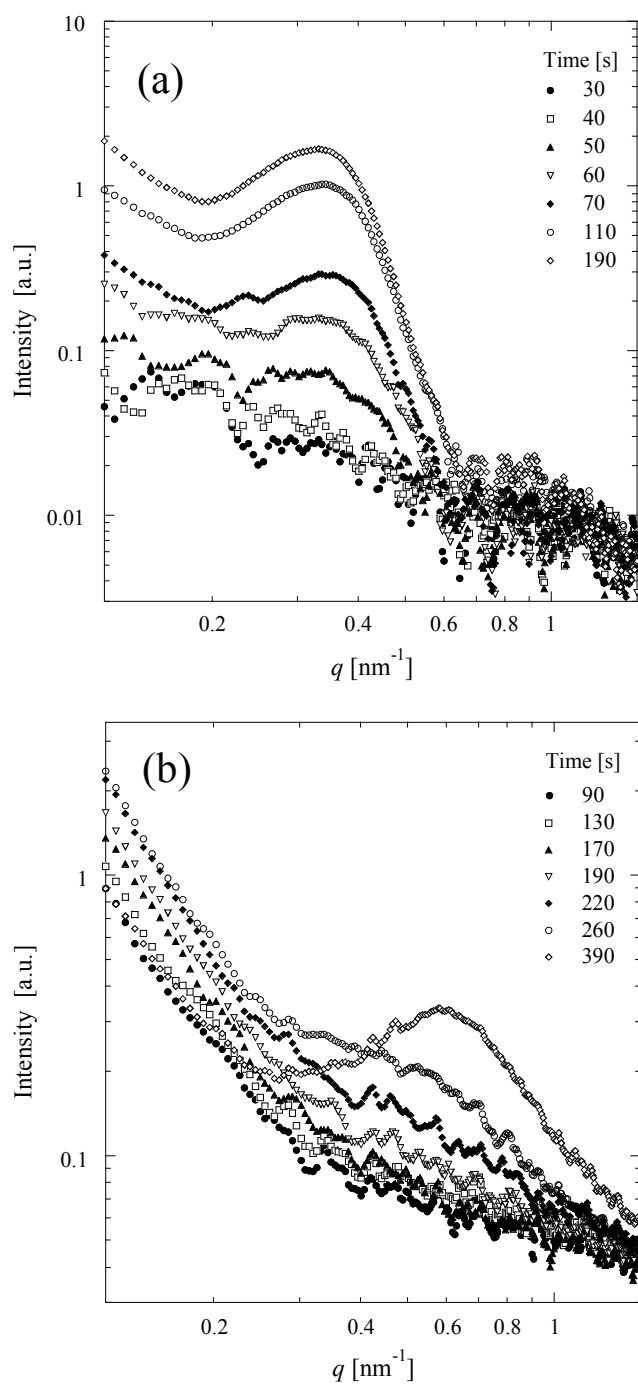


Figure 4.4. Change in SAXS profiles of the PLLA/SAE sample during crystallization process ((a)  $T_c=120^\circ\text{C}$ , (b)  $T_c=40^\circ\text{C}$ ).

そのため、次にこのような挙動をより明確に観察するために、アモルファス状態(時間 0 sec)のプロファイルを各時間におけるプロファイルから差し引いた差 SAXS プロファイルによって検討する。

Figure 4.5 に、 $T_c=120^\circ\text{C}$  の等温結晶化過程の(a)初期過程および(b) 後期過程における各時間の SAXS プロファイルから非晶状態のプロファイル(0 sec の SAXS プロファイル)を差し引いた、差 SAXS プロファイルの変化を示す。 $T_c=120^\circ\text{C}$  では等温結晶化開始直後はプロファイルにピークは存在せず、アモルファス(熔融状態)である(Figure 4.5(a)). その後、50 sec から  $q=0.34\text{ nm}^{-1}$  付近にピークが出現し、時間の経過に伴ってその強度は上昇する(Figure 4.5(b)). この強度の上昇はラメラの積層に対応した周期構造の形成に起因しており、時間の経過に伴ってラメラ構造が形成される。

Figure 4.6 に、 $T_c=40^\circ\text{C}$  の等温結晶化過程の(a)初期過程および(b)後期過程における各時間の差 SAXS プロファイルの変化を示す。Figure 4.6(a)に示した初期過程において、90 sec までは観察される  $q$  レンジにおいて散乱強度の上昇は観察されず、アモルファスの状態である。その後、110 sec 程度から低  $q$  側( $q<0.2\text{ nm}^{-1}$ )の散乱強度の上昇が起こり、次第にその広角領域の強度が増加していく。そして、最終的に  $q=0.6\text{ nm}^{-1}$  に長周期ピークを有するプロファイルとなり、相関長が約 10 nm の meso 相が形成される(Figure 4.6(b)).

このような低温での形成される meso 相の形成過程についてより詳細に理解するために、まず WAXD および SAXS スケールでの構造変化による強度上昇の関係性について検討する。 $T_c=40^\circ\text{C}$  の等温過程における初期過程の WAXD プロファイルの強度変化を Figure 4.7 に示す。図より、160sec まではアモルファスに特有なプロファイルであるが、180 sec 以降から meso 相特有の WAXD プロファイルの強度が明確に上昇することがわかる。このことから WAXD(結晶格子)スケールの構造形成が起こるのは、180 sec 程度の時間以降の現象であるといえる。Figure 4.6 に示した差 SAXS プロファイルにおいて、低  $q$  側の強度上昇が起こるのは 110 sec 程度の時間以降である。

$$\ln[I(q)] = \ln[I(0)] - q^2 R_g^2 / 3 \quad (4.1)$$

eq.(4.1)は Guinier の法則と呼ばれ、 $R_g$  は独立したドメインの回転半径であり、 $q^2$  に対し散乱強度  $\ln I(q)$  をプロット(Guinier プロット)することによって、その傾きから独立したドメインの半径 ( $R_g$ ) が求まり、切片からは前方散乱強度  $I(0)$  を計算することができる[14-16].

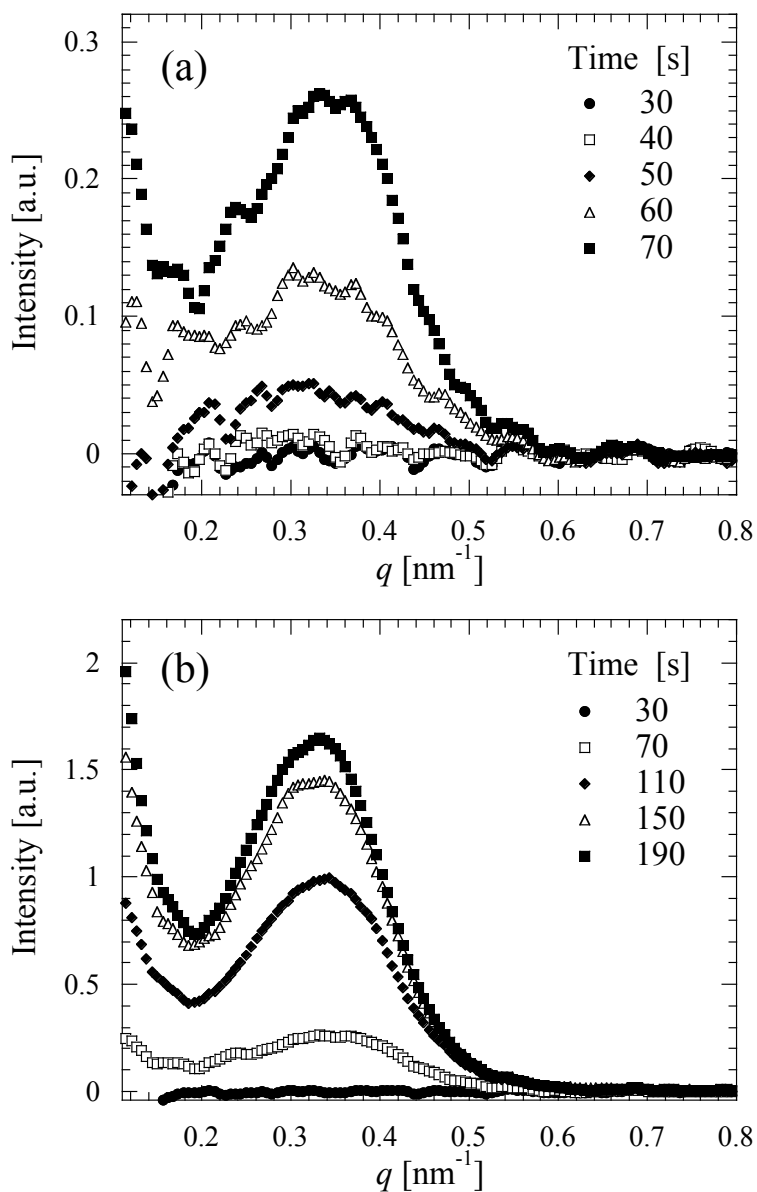


Figure 4.5. Change in the subtract SAXS profiles of (a) the early stage and (b) the late stage crystallization process of the PLLA/SAE sample during crystallization process ( $T_c=120^\circ\text{C}$ ).

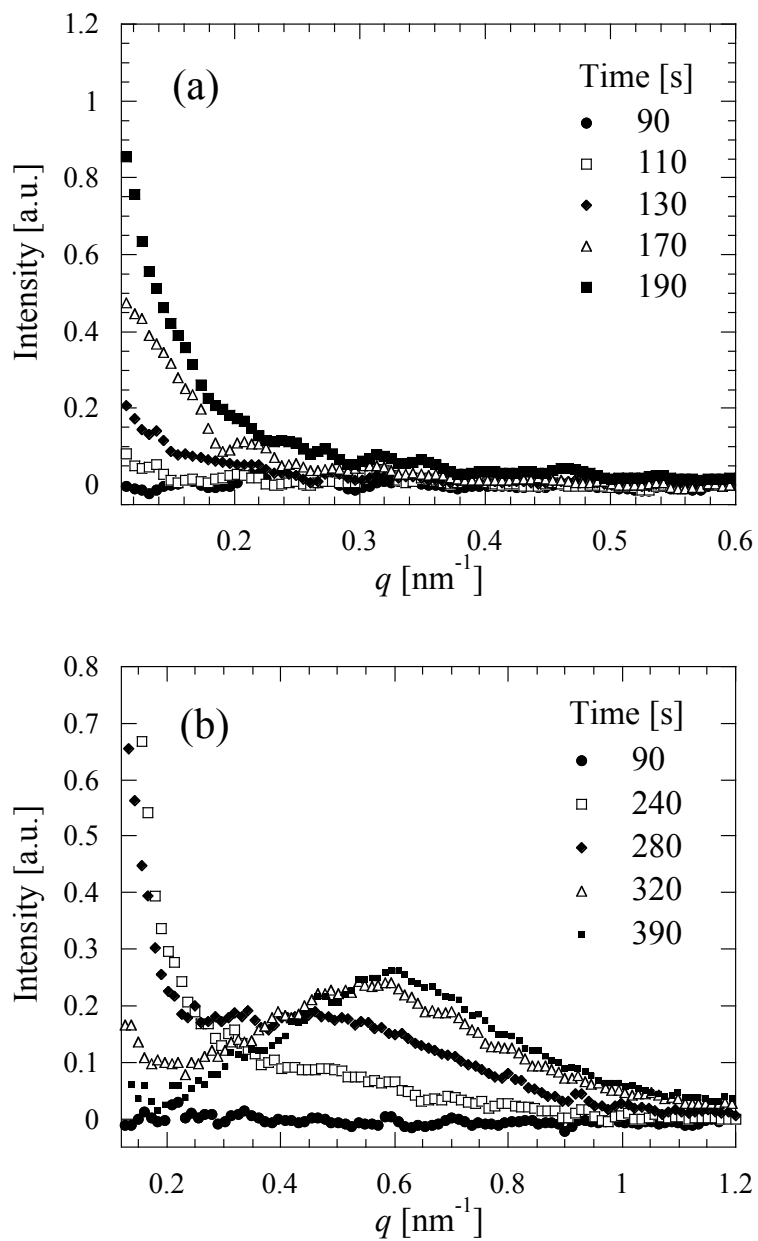


Figure 4.6. Change in the subtract SAXS profiles of (a) the early stage and (b) the late stage crystallization process of the PLLA/SAE sample during crystallization process ( $T_c=40^\circ\text{C}$ ).

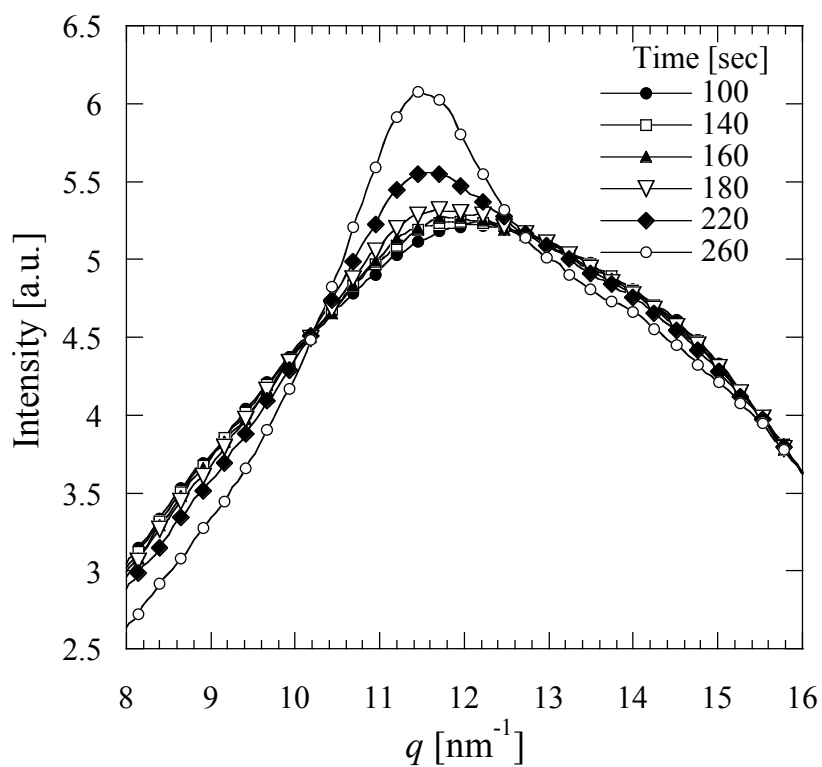


Figure 4.7. Change in WAXD profiles of the early stage of the PLLA/SAE sample during crystallization process at  $T_c=40^\circ\text{C}$ .

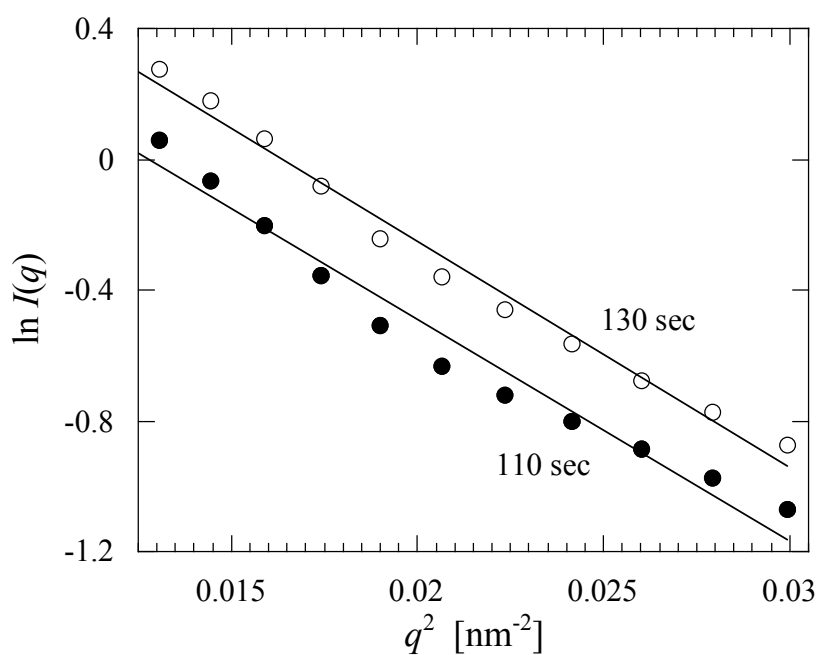


Figure 4.8. Some example of Guinier plot (110 and 130 sec) of the PLLA/SAE sample.



Figure 4.8 に Figure 4.6 の差 SAXS プロファイルにおいて強度上昇が観察された時間から、WAXD プロファイルの強度上昇が起こるまでの時間帯である 110~170 sec について、 $q^2 < 0.03 \text{ nm}^{-2}$  の範囲において Guinier プロットを行った結果の代表例を示す。

図より、直線関係が得られ、例えば 110 sec における  $I(0)$  は 2.4,  $R_g$  は 14.3 nm であることが明らかになった。図のような Guinier プロットから算出した各時間(110~170 sec)における  $I(0)$  の値を時間に対してプロットしたものを Figure 4.9 に示す。図において、 $I(0)$  の値は時間の経過と共に上昇することがわかる。そのため、初期の SAXS プロファイルの低  $q$  側の強度上昇が、WAXD プロファイルの強度上昇よりも早く起こっていることを支持している。以上のことから、WAXD から観察される分子鎖の helix 構造形成や分子鎖のパッキングなどの Å オーダーの構造形成よりも、SAXS から観察される数十 nm スケールの大きな構造形成が meso 相の形成に先立って起こっていることが明らかになった。

さらに、SAXS プロファイルにおいて、結晶化初期に低  $q$  側の強度上昇が起こっていることから、最終的に形成される約 10 nm の長周期を有する構造とは異なる、より大きな密度揺らぎの形成が先行して起こっているといえる。加えて、その低  $q$  側の SAXS プロファイルの強度上昇は、WAXD プロファイルの明確な強度上昇が起こっていない時間領域、すなわち結晶化誘導期における挙動であることから、SAXS プロファイルの強度上昇をもたらしている構造は、helix 構造の形成や分子鎖のパッキングによる構造変化(meso の形成)ではなく、数十 nm スケールの相分離に由来する密度揺らぎによって発生したドメインである可能性が考えられる。

そこで、密度揺らぎによって形成されるドメインについて、結晶化誘導期の SAXS プロファイルから、そのドメインのサイズを  $R_g$  によって評価した。結晶化誘導期である Figure 4.10 に示す。

図より、110~170 sec における  $R_g$  はほぼ変化せず、14 nm 程度の値を示した。このように  $R_g$  がほぼ一定であるということは、密度揺らぎによって発生したドメインが、ほとんど成長することなくその大きさのままで存在することを示唆している。では、SAXS プロファイルの低  $q$  側の強度上昇の原因は何に起因するのであろうか。そこで、次にこの低  $q$  側の強度上昇について考察する。

一般的に SAXS プロファイルの散乱強度は、次の eq.(4.2) のように表される。

$$I(q) = N(\Delta\rho)^2 V^2 \Phi^2(q) \quad (4.2)$$

ここで、 $N$  は粒子の数、 $\Delta\rho$  は電子密度の粒子内外の差、 $V$  は粒子体積である。したがって、散乱

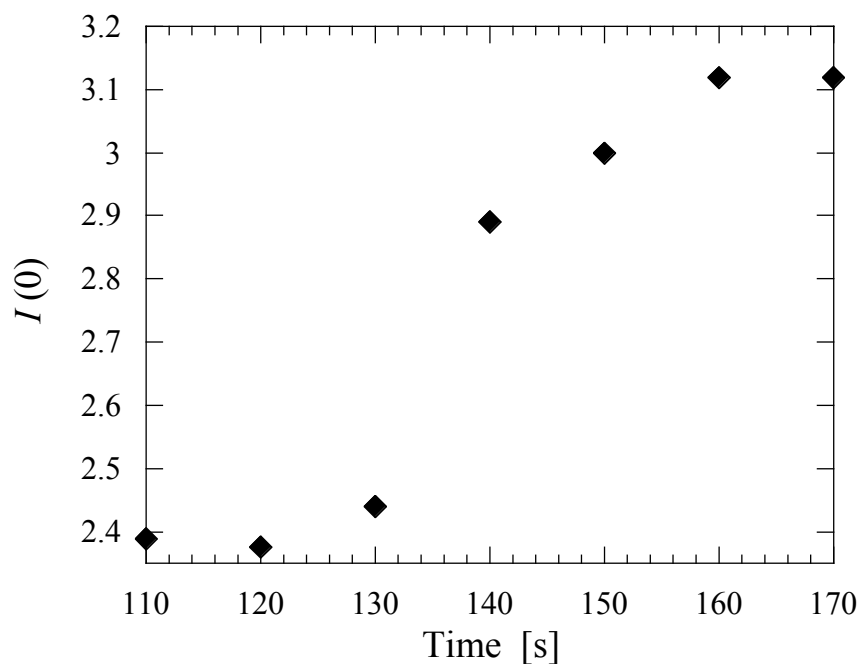


Figure 4.9. Change in  $I(0)$  of the early stage of the PLLA/SAE sample during crystallization process at  $T_c=40^\circ\text{C}$ .

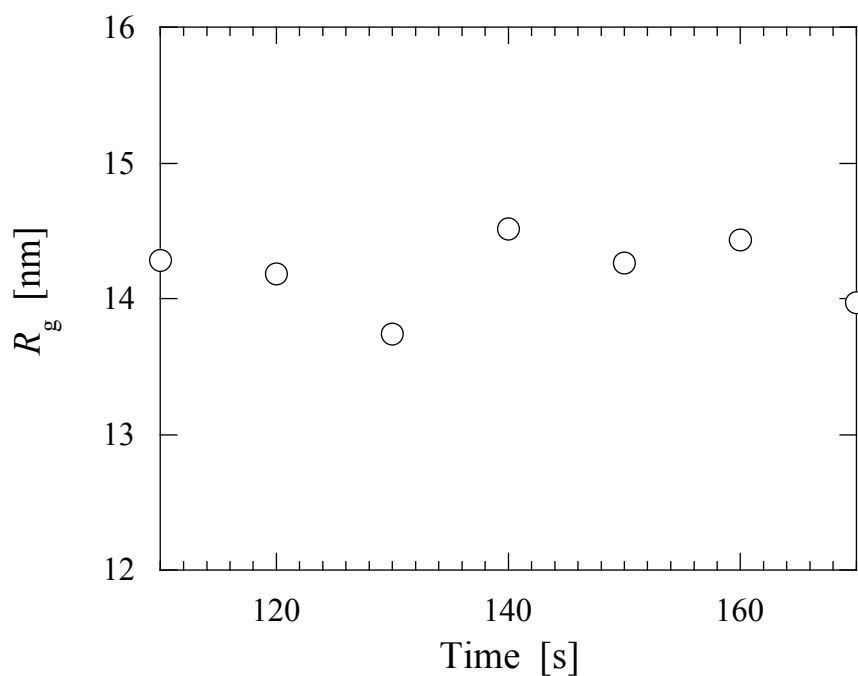


Figure 4.10. Time evolution of the  $R_g$  of the PLLA/SAE sample estimated from Guinier plot (110-170 sec).

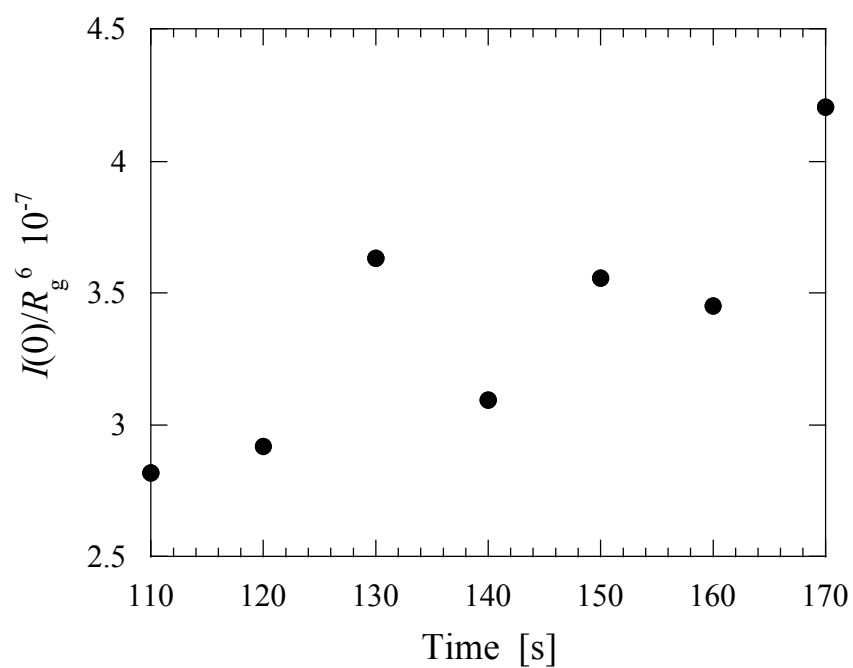


Figure 4.11. Change in  $I(0)/R_g^6$  of the early stage of the PLLA/SAE sample during crystallization process at  $T_c=40^\circ\text{C}$ .

強度は、粒子の数( $N$ )の二乗、電子密度の粒子内外の差( $\Delta\rho$ )の二乗及び粒子体積( $V$ )の二乗の積に比例する。また、 $\Phi^2(q)$  は規格化された粒子散乱関数である[17].

そのため、 $I(0)$ を $R_g^6$ で除算することによって、散乱強度の増加を粒子数の増加、または内部密度の変化という観点から議論することができる。時間に対して  $I(0)/R_g^6$  をプロットしたものを Figure 4.11 に示す。図より時間の経過とともに値が上昇することが観察される。したがって、散乱強度の上昇は  $N$  及び  $\Delta\rho$  に比例することを示すことができた。

次に、散乱強度の上昇は  $N$  及び  $\Delta\rho$  のどちらのパラメータが支配的に寄与するのかについて考えることとする。

本論文では第5章において、結晶と meso 相の昇温過程における振る舞いの違いについて検討している。結晶構造を形成する PLLA の昇温過程における SAXS 測定から、各温度における積分散乱強度( $Q$ )を算出すると、温度の上昇に伴い  $Q$  が大きく上昇することが観察される。 $Q$  は結晶化度及び結晶と非晶の密度差の二乗によって表され[18], 昇温過程において結晶化度が変化していないことから、この  $Q$  の上昇は結晶と非晶の密度差の変化の度合いの違いに起因するといえる。一方、meso 相の昇温過程では温度の上昇と共に  $Q$  は上昇するものの、その値は結晶の場合と比較すると極端に小さい(第5章参照)。これは、meso 相と非晶の密度差が結晶と非晶のそれよりも小さいことを意味している。したがって、meso 相形成過程においても meso 相と非晶の密度差がそれほど大きくならないことが示唆される。

以上の事実を踏まえ、meso 相を形成する際の初期の SAXS プロファイルの低  $q$  側の強度上昇が、 $N$  及び  $\Delta\rho$  のどちらのパラメータの影響を支配されるのかについて考察すると、初期の SAXS プロファイルの低  $q$  側に見られるような大きな強度上昇の主要因が、meso 相形成以前に見られる密度揺らぎによって形成されるドメインと非晶領域の密度差であるとは考え難い。そのため、初期の大きな低  $q$  側の強度上昇は時間の経過に伴う  $N$  の増加、つまりドメイン数の増加に主に起因した強度上昇であろう。

最後に、WAXD プロファイルの明確な発展が開始する以前に起こっていると考えられる相分離について考察する。

通常、相溶した二成分系の相分離過程は、核形成と成長(NG)型とスピノーダル分解(SD)型の相分離機構に分けられる。NG 型相分離は相分離が開始された場合、微細な核が偶発的に形成され、それが次第に肥大化していく過程を経る。一方、SD 型相分離の場合は、系全体に周期的な濃度の揺らぎが自発的に生まれ、その周期を一定に保ちながら揺らぎの濃度差が連続的に拡大する[19].

本研究の系における相分離の可能性として、初期の SAXS プロファイルより求めたドメインの  $R_g$  が時間の経過と共に変化せず、ほぼ一定であることを鑑みると、NG 型相分離機構が起こっているとは考え難い。したがって、SD 型によるマイクロ相分離が発生していることが示唆される。このことから、SAXS プロファイルの初期の挙動において観察されるドメインは、マイクロ相分離的な密度揺らぎの発生によって形成されると考えられ、そのドメインはごく初期において系中にまばらに存在する。その後の低  $q$  側の強度上昇は、ごく初期に発生したドメインの数が時間の経過に伴い増加したことによる挙動であると考えられる。そして最終的に、SAXS プロファイルの高  $q$  側のピークが上昇する。このピーク位置から、最終的に形成される構造(meso 相)の相関長は 10 nm 程度である。さらに、初期の SD 型のマイクロ相分離に起因した密度揺らぎによるドメインの形成と増加の後に WAXD の強度上昇が起こることを考えると、先に形成されている密度揺らぎのドメイン内に、meso 相が形成されるのではないかといえる。つまり、SD 型のマイクロ相分離による密度揺らぎの発生によって形成されたドメイン内に PLLA の meso 相が形成され、最終的に形成される約 10 nm の相関長は、ドメイン内に形成される meso 相の周期構造に由来するものと考えられる。

以上の考察から、PLLA の meso 相の形成は次のような過程を経ることが示唆される。PLLA の meso 相の形成に先立ち、SD 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が形成され、その数が増加する。その後、そのドメイン内に乱れた 10/3helix 構造と規則性の低い状態のパッキングによって構築される meso 相が 10 nm 程度の相関長を有する状態で存在しているのであろう。

また、上述の一連の meso 相の構造発展は、形成されるスケールの違いから、第3章において示した AFM 観察による約 200 nm 粒状構造の内部において起こっている現象であると考えられる。

### 4.4. 結論

可塑剤を高濃度添加した PLLA において低温で形成される meso 相の形成過程の挙動について、等温結晶化過程における DSC, IR, WAXD および SAXS 測定によって検討した。

DSC を用いた等温結晶化過程の測定から、全体結晶化速度が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を示唆した。

IR および WAXD 測定において meso 相の特徴であるわずかに乱れた 10/3helix のコンフォメーションおよび乱れた分子鎖のパッキングに対応したスペクトル、プロファイルの強度発展が観察され、meso 相が等温結晶化過程において形成されていることが確認された。

SAXS 測定から meso 相の構造に由来するピークとは異なる低  $q$  側の強度が、meso 相形成初期において起こり、その後、高  $q$  側のピーク強度が上昇することを観測した。また、meso 相の形成過程における WAXD 及び SAXS の強度上昇のタイミングを比較すると、SAXS の強度上昇の方が早く起こることが明らかになった。

この meso 相形成初期における SAXS の強度上昇について、SD 型のマイクロ相分離による密度揺らぎに起因したドメインの形成と増加による強度上昇であることを示唆し、そのドメインの  $R_g$  が約 14 nm であることを示した。その後、時間の経過に伴い、高  $q$  側のピーク強度が上昇する。このピーク位置から、最終的に形成される構造(meso 相)の相関長は 10 nm 程度であり、高  $q$  側のピーク強度上昇が WAXD プロファイルの強度上昇の後に起こる現象であることから、約 10 nm の相関長はドメイン内に形成される meso 相の周期構造に由来するものと考察した。

以上のことから、PLLA の meso 相の形成について、次に記述するような過程を経る可能性について示した。

PLLA の meso 相の形成に先立ち、SD 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が形成され、その数が増加する。その後、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存在している。

今回、PLLA の meso 相の形成過程のメカニズムについて上述のような構造発展の可能性を示したが、詳細なメカニズム、特に密度揺らぎ、もしくは可塑剤の濃度揺らぎの発展メカニズムに関しては理解が不十分であり、更なる解析と研究が必要と考えられる。

#### 4.5. 参考文献

- [1] G. Natta; *SPE. J.*, *15*, 373 (1959).
- [2] C. C. Hsu, P.H. Geil, H. Miyaji, K. Asai; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, *24*, 2379 (1986).
- [3] T. Konishi, K. Nishida, G. Matsuba, T. Kanaya; *Macromolecules*, *41*, 3157 (2008).
- [4] J. Zhang, Y. Duan, J. D. Abraham, Y. Ozaki; *Macromolecules*, *43*, 4240 (2010).
- [5] G. Stoclet, R. Seguela, J.-M. Lefebvre, C. Rochas; *Macromolecules*, *43*, 7228 (2010).
- [6] K. Wasanasuk, K. Tashiro; *Macromolecules*, *44*, 9650 (2011).
- [7] H. Marubayashi, S. Akaishi, S. Akasaka, S. Asai, M. Sumita; *Macromolecules*, *41*, 9192 (2008).
- [8] H. Marubayashi, S. Asai, M. Sumita; *Polymer*, *53*, 4262 (2012).
- [9] K. Wasanasuk, K. Tashiro, M. Hanesaka, T. Ohhara, K. Kurihara, R. Kuroki, T. Tamada, T. Ozeki, T. Kanamoto; *Macromolecules*, *44*, 6441 (2011).
- [10] K. Nishida, K. Okada, H. Asakawa, G. Matsuba, K. Ito, T. Konishi, T. Kanaya, K. Kaji; *Polym. J.*, *44*, 95 (2012).
- [11] G. Kister, G. Cassanas, M. Vert; *Polymer*, *39*, 267 (1998).
- [12] J. Zhang, H. Tsuji, I. Noda, Y. Ozaki; *J. Phys. Chem. B*, *108*, 11514 (2004).
- [13] J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan, Y. Ozaki; *Macromolecules*, *38*, 8012 (2005).
- [14] A. Guinier and G. Fournet; *Small Angle X-ray Scattering* John Wiley& Sons, Inc.: London (1955).
- [15] Y. A. Akpalu, E. J. J. Amis; *Chem. Phys.*, *111*, 8686 (1999).
- [16] Z. Xiao, Y. A. Akpalu; *Polymer*, *48*, 5388 (2007).
- [17] 松岡秀樹; *日本結晶学会誌*, *41*, 213 (1999).
- [18] G. Strobl; *The Physics of Polymer*; Springer-Verlag: Berlin (1997).
- [19] 秋山三郎, “エッセンシャルポリマーアロイ”, 株式会社シーエムシー (2012).

## 第 5 章

### 可塑剤添加ポリ乳酸において形成される meso 相の熱的性質

#### 5.1. 緒言

第 3 章において、可塑剤を高濃度添加したポリ乳酸(PLLA)を低温(0–40°C)で結晶化させることによって、meso 相と呼ばれる結晶と非晶の中間的な規則性を有する構造形成することを見出した。さらにこの meso 相はわずかに乱れた 10/3helix 構造を形成し、その分子鎖のパッキングも乱れを有することを報告した。また、この meso 相のモルフォロジーが約 200 nm の平均直径をもつ粒状構造であることを明らかにした。そして、第 4 章では meso 相の形成過程について明らかにすることを目指し、特に小角 X 線散乱(SAXS)測定を用いた meso 相形成までの誘導期における挙動を観察した。その結果、SAXS 測定から誘導期において、meso 相形成に由来するピークとは異なる低  $q$  側の強度上昇が観察した。この meso 相形成時における強度上昇について、meso のドメイン間の相関長に由来するピークであり、meso 相形成過程における低  $q$  側から高  $q$  側へのピークシフトは、初期に形成された meso のドメイン間に新たなドメインが形成されることによる meso のドメイン間の相関長の減少に起因するピークシフトであることを考察した。以上のことから、meso 相の形成挙動について、ラメラの積層による構造形成ではなく、meso のドメイン形成と増加による構造形成過程である可能性を示した。

これまでの研究から PLLA の meso 相について上記のような特徴が明らかになったが、高分子材料について重要な特性の一つである熱的性質に関する情報は得られていない。一般に、結晶性高分子の熱的性質は、その結晶型などの結晶構造やモルフォロジーに大きく依存する。PLLA では結晶化温度によって異なる結晶型を形成することが報告されており、120°C 以上の結晶化によって order 型結晶である  $\alpha$  晶を形成し、80°C 以下の温度では  $\alpha'$  晶を形成する[1]。さらにこの  $\alpha'$  晶は、昇温によってより安定な構造をもつ  $\alpha$  晶へと固相転移によって再結晶化することが知られている[1–3]。このような転移を起こすことから、 $\alpha'$  晶は熱的に  $\alpha$  晶よりも不安定であり、その耐熱性も  $\alpha$  晶と比較して低いと考えられている。このような転移現象は、iPP の meso 相についても報告されている。iPP の  $\alpha$  晶は最も安定な結晶型であり、その特徴として 3/1helix 構造を有し、右巻きの helix と左巻きの helix の分子鎖の配列が決まっており、秩序的に層状に配列した分子鎖が単斜晶系の単位格子にパッキングされた規則的な構造を形成している[4, 5]。一方で、meso 相は結晶と同様の 3/1helix 構造を有するが、右巻きの helix と左巻きの helix の配列はラン



ダムである[4, 6–8]. このように規則性の低い meso 相は, 昇温によってより安定な  $\alpha$  晶へと転移することが報告されてきた[9–12]. 近年, Androsch らは[13], この meso- $\alpha$  晶転移メカニズムについて, (i)helix コンフォメーションの修正(helix の巻き直し)による構造の転移, または (ii)helix 構造はそのままであるが, 分子鎖が規則的に再配列することによって起こる転移である, という2つの転移メカニズムを提案した. この提案を基に Wang らは[14], X 線散乱や示差走査熱量測定, 赤外分光測定を用いてその転移メカニズムについて検討した結果, helix コンフォメーションは変化せず, 分子鎖が規則的に再配列する固相転移であることを報告した. このように同じ高分子材料でも結晶型によって異なる熱的性質を示す.

PLLA の meso 相の熱的性質についてはこれまでの章において検討されていなかった. PLLA の meso 相の熱的性質に関する報告例は少なく, 完全には理解されていない. そのため, PLLA の meso 相の熱的性質について検討することは, 学術的にも工業的にも非常に興味深い. そこで本章では, PLLA の meso 相の熱的性質について明らかにすることを旨とし, 昇温過程における示差走査熱量測定と放射光 X 線を用いた検討を行った. さらにこれらの測定では観察できない, 分子鎖のコンフォメーションや相互作用などの分子鎖の局所的な環境を観察することが可能な赤外分光測定を用いて, 昇温過程における振る舞いを観察し, その熱的性質について詳細に明らかにすることを目的とした.

## 5.2. 実験

### 5.2.1. 試料

PLLA((レイシア H100(Nature Works 社製), 分子量( $M_w$ ) = 100,000 g/mol)を試料として用い, 可塑剤としてはエステル化合物である succinic acid-bis[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl] ester (SAE, ( $C_{18}H_{34}O_{10}$ ,  $M_w=410$  g/mol))を用いた. これらはトヨタ自動車から提供された試料である. あらかじめ 80°C で 12 時間乾燥させた PLLA に 26 wt% の SAE を添加し, 200°C にて熔融混練(60 rpm にて 5 分間)を行った. その後, 熱履歴の消去のためにホットプレス 200°C にて 2 分間熔融プレスをを行い厚さ約 500  $\mu\text{m}$  のフィルム状に成形し, 各測定に用いた.

### 5.2.2. 示差走査熱量測定

PLLA/SAE 試料の示差走査熱量測定(DSC 測定)による昇温過程の測定は, DSC Pyris1(Perkin Elmer 社製)を用い, 窒素流通下にて行った. 温度校正はインジウムとスズを用いて行った. 試料は約 5 mg とし, 200°C で二分間熔融させた後, 10°C/min にて所定の結晶化温度( $T_c$ )(40, 60, 80,

100, 120°C)まで 120°C/min にて冷却し, 等温結晶化を行った後に, 10°C/min にて 200°C までの昇温過程について測定した.

### 5.2.3. 放射光小角/広角 X 線散乱同時測定

PLLA/SAE 試料の昇温過程における SAXS/WAXD 同時測定は SPring-8(西播磨)のビームライン 40B2 にて行った. 試料は 40 および 120°C にて等温結晶化を行った PLLA/SAE 結晶化試料を, 40–200°C までの昇温過程(7.6°C/min)における SAXS/WAXD 測定を行った. 測定時の X 線の波長は 1 Å, WAXD および SAXS のカメラ長は 57 mm および 1820 mm であった. 二次元パターンの取得は, SAXS ではイメージインテンシファイアを装着した浜松ホトニクス社製 CCD カメラ, WAXD では浜松ホトニクス社製フラットパネルを用いて行った.

### 5.2.4. フーリエ変換型赤外分光測定

PLLA/SAE 試料の昇温過程におけるフーリエ変換型赤外分光測定(FTIR 測定)は, TGS デテクターを備えた JASCO FT/IR-4200 spectrometer を用いて行った. 試料は KBr に挟み, 薄膜を作製した. その後, 200°C で 2 分間熔融し, 所定の結晶化温度(40, 120°C)にて等温結晶化を行った結晶化試料に対して 40–200°C の昇温過程(1°C/min)における FTIR 測定を行った. 測定時の積算回数は 32 回, 分解能は 2 cm<sup>-1</sup>, データ取得のインターバル間隔は 60 秒とした.

### 5.3. 結果および考察

#### 5.3.1. DSC 測定

可塑剤を高濃度(26wt%)添加した試料について、熔融状態からの急冷によって得られた非晶試料の DSC 昇温過程測定の結果について Figure 5.1 に示す。通常、PLLA 単体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 60°C 程度であると報告されているが[15], 可塑剤添加 PLLA の  $T_g$  は 0°C 付近に観察され、 $T_g$  の低下すなわち、分子鎖の運動性の向上が起こっている。図においてガラス転移の直後の 20–40°C に観察される発熱ピークは結晶化に由来するものであり、可塑剤添加 PLLA の低温における結晶化では、meso 相が形成されることが明らかになっているため(第3章参照), この温度範囲において観察される結晶化に由来する発熱ピークは、meso 相の形成によるものであるといえる。

Figure 5.1 において興味深い挙動は、20–40°C に観察される発熱ピークによって既に結晶化が完了しているにもかかわらず、80°C 付近に観察される鋭い発熱ピークである。さらにその発熱ピークの手前にわずかな吸熱ピークが存在し、80°C 付近に吸熱ピークと発熱ピークの連続した挙動が観察され、それまでに形成された構造の融解と結晶化が連続して起きていることが示唆される。

DSC 昇温測定におけるこのような特異な挙動について、可塑剤添加 PLLA において形成される結晶構造との関係について検討するために、Figure 5.2 に様々な  $T_c$ (40–120°C)において結晶化させた試料の DSC 昇温測定の結果を示す。2章の WAXD 測定の結果から、可塑剤を添加した PLLA において 80–120°C において形成される結晶構造は  $\alpha$  晶であることが明らかになっている。そのため、80–120°C にて結晶化された試料は 150°C 付近に形成された  $\alpha$  晶の融解に起因した吸熱ピークのみが観察される。60°C で結晶化した試料は、2章の WAXD 測定の結果から、面間隔は  $\alpha$  晶および  $\alpha'$  晶の中間程度の値を示しており、 $\alpha$  晶と  $\alpha'$  晶が混在した状態もしくは、形成された構造の規則性が  $\alpha$  晶と  $\alpha'$  晶の中間程度を有する構造が形成されていることが明らかになっている。この試料の挙動は他とは異なり、130°C 程度から開始する融解の直前に若干の吸熱ピークが観察される。PLLA におけるこの挙動は、 $\alpha'$  晶が  $\alpha$  晶へと固相転移を起こすことに起因している [1, 3, 16–18]。そのため、60°C の結晶化によって、形成された  $\alpha'$  晶が  $\alpha$  晶へと転移したことによる挙動、もしくは昇温によって構造の規則性が向上し、より規則性の高い  $\alpha$  晶への再結晶化が起こったことに起因した挙動であろう。また、このような融解直前の吸熱ピークが 80–120°C の結晶化では観察されないことから 80°C 以上で形成される結晶型は  $\alpha$  晶である。

一方で、40°C で結晶化した試料は結晶化が完了しているにもかかわらず、80°C 付近におい

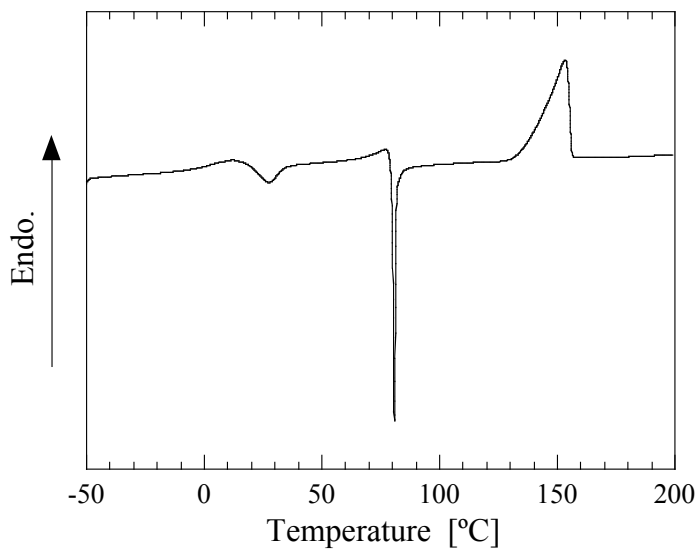


Figure 5.1. DSC heating thermographs of the amorphous PLLA/SAE sample.

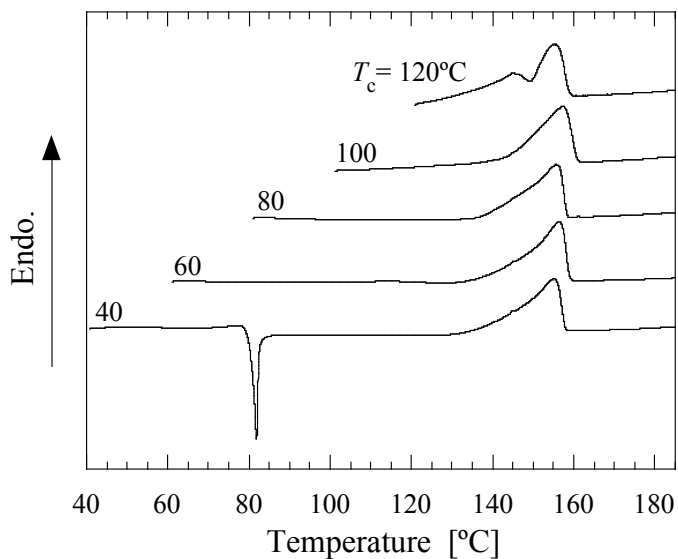


Figure 5.2. DSC heating thermographs of the PLLA/SAE samples crystallized at various  $T_c$ 's.

て鋭い発熱ピークが観察され、その発熱ピークの手前にわずかな吸熱ピークが観察された。この挙動は、Figure 5.1 において観察された 80°C 付近の挙動と同様である。60°C 結晶化試料においても、 $\alpha'$  晶から  $\alpha$  晶への転移によるわずかな吸熱ピークが融解の直前に観察されたが、40°C 結晶化試料において観察された挙動は 150°C 付近の融解挙動よりも低温であることに加えて、80°C 付近で連続した発熱および吸熱ピークが観察されることから、 $\alpha'$  晶から  $\alpha$  晶への転移ではない。したがって、低温での結晶化によって形成された meso 相特有の挙動であることが明らかになった。

以降、DSC 測定において観察された 80°C 付近の特異な挙動について、WAXD および SAXS 測定によって検討した結果を述べる。

### 5.3.2. WAXD 測定

可塑剤添加 PLLA について  $T_c=40$  および 120°C にて等温結晶化を行った試料の昇温過程における WAXD のプロファイルの変化を Figure 5.3 に示す。Figure 5.3(a) は 120°C にて等温結晶化を行った試料の昇温過程における WAXD プロファイルの変化を示しており、図において  $\alpha$  晶に特有の回折が現れており、120°C にて形成される結晶型は  $\alpha$  晶である。昇温によって 140°C 程度から (110)/(200) の回折の強度の低下が始まっており、結晶構造の融解が開始する。

一方で、Figure 5.3(b) に示した 40°C 等温結晶化試料の昇温過程における WAXD プロファイルでは、昇温の初期(40–70°C)において、ブロードな単一のピークに加えて、10/3helix 構造に由来する (0010) の回折ピークが観察され、PLLA の meso 相特有の回折パターンが現れている。昇温によって温度が 80°C 程度まで上昇すると、それまで観察されていたプロファイルが大きく変化し、(110)/(200) の強度が劇的に増加し、いくつかの回折が新たに出現する。したがって、昇温によって meso 相から結晶構造が変化していることが示唆される。このような構造変化についてさらに詳細に観察するために、昇温過程における (110)/(200) の面間隔の変化について検討する。

昇温過程における meso 相の構造変化について、昇温に伴う (110)/(200) の面間隔  $d_{(110)/(200)}$  の変化から検討した結果について Figure 5.4 に示す。80°C で結晶化させた場合、 $d_{(110)/(200)}$  の値は温度に対して直線的に増加する。一方で、40°C の場合は  $d_{(110)/(200)}$  が 75°C まで温度に対して直線的に増加するが、その後急激に面間隔が小さくなり、90°C 付近でその値が  $\alpha$  晶を形成している 120°C のそれと一致する。 $T_c=40^\circ\text{C}$  および 120°C の試料の温度に対する  $d_{(110)/(200)}$  の値が直線的に変化している 40–70°C までの範囲の各々の傾きを比較すると、両方とも温度に対して直線的に増加しているものの、その傾きは両者の間で若干異なる。これは meso 相と結晶( $\alpha$  晶)の熱膨張が異なる

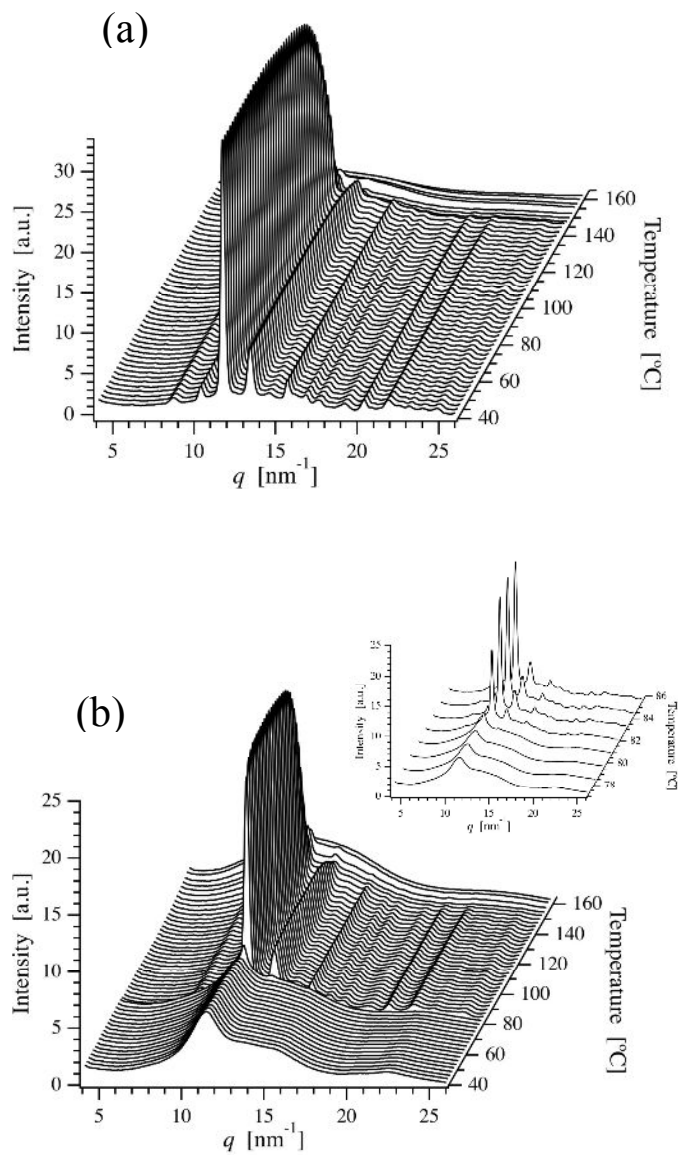


Figure 5.3. Change in WAXD profiles of the PLLA/SAE samples crystallized at (a) 120°C and (b) 40°C during the heating process.

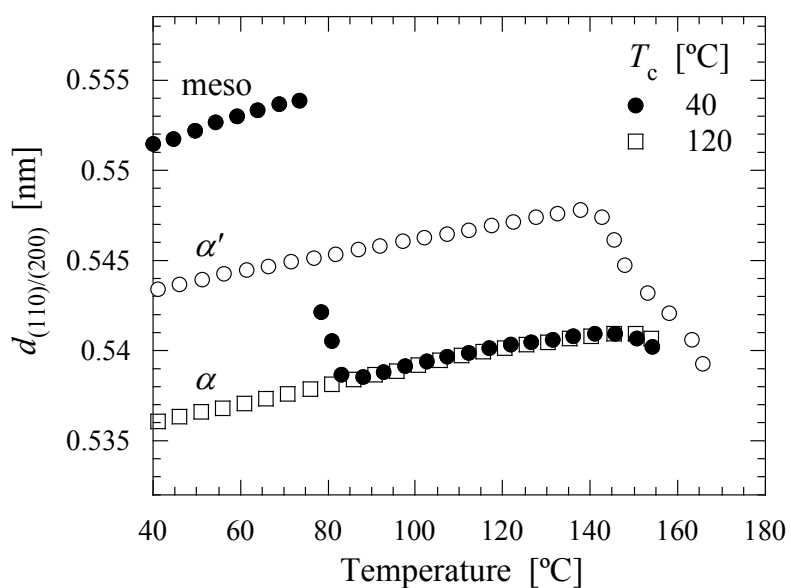


Figure 5.4. Change in the  $d_{(110)/(200)}$  values of PLLA/SAE samples crystallized at 40, 120°C and the homo-PLLA sample crystallized at 80°C during heating process.

ることを示しており、分子鎖のパッキング様式が異なる可能性がある。

温度に対する  $d_{(110)/(200)}$  の変化の比較として PLLA 単体の  $\alpha'$  晶 ( $T_c=80^\circ\text{C}$ ) の面間隔の変化を図中に示した。  $\alpha'$  晶の面間隔は昇温によって直線的に増加するが、  $145^\circ\text{C}$  以降  $\alpha$  晶の面間隔の値に向かって減少し、  $\alpha'-\alpha$  転移が起こっている。ここで重要な事柄は、 meso 相の面間隔が  $\alpha$  晶の値に向かって減少する際に、  $\alpha'$  晶の面間隔の値と一致することなく減少していることである。昇温によって  $40^\circ\text{C}$  の  $d_{(110)/(200)}$  が  $\alpha'$  晶の  $d_{(110)/(200)}$  を経由せずに  $120^\circ\text{C}$  の  $d_{(110)/(200)}$  と一致することは、 meso 相が  $\alpha'$  晶を経由せずに最も安定な  $\alpha$  晶へと変化することを強く示唆している。この様な昇温過程における meso 相の構造変化は、 SAXS 測定からも観察されており、次に昇温過程における SAXS 測定の結果について示す。

### 5.3.3. SAXS 測定

Figure 5.5 に各温度にて等温結晶化を行った試料の昇温過程における SAXS プロファイルの変化を示す。  $T_c=120^\circ\text{C}$  試料では、ラメラ構造の長周期に対応したピークが観察され、昇温によって  $140^\circ\text{C}$  程度からその強度の低下がすることから、結晶構造の融解が起こっていることは明らかである (Figure 5.5(a))。 Figure 5.5(b) に  $40^\circ\text{C}$  にて等温結晶化を行った meso 相形成試料の昇温過程における SAXS プロファイル変化を示す。  $40-70^\circ\text{C}$  までの昇温初期においては WAXD の結果と同様に meso 相に特有の小さな周期構造が観察されるが、  $80^\circ\text{C}$  程度に昇温することで強度が大きく上昇し、ピークも高  $q$  側にシフトしており、構造の変化が起こっていることが SAXS 測定の結果からも示唆される。このように昇温過程における SAXS 測定からも meso 相の昇温による構造の変化が示唆された。次にこの構造変化について昇温過程における積分散乱強度 (Invariant,  $Q$ ) の変化から検討した結果について示す。

昇温過程における  $Q$  を以下の式 (eq.(5.1)) によって算出した。

$$Q = \int 4\pi q^2 I(q) dq \quad (5.1)$$

eq.(5.1) から算出した  $Q$  の変化を Figure 5.6 に示す。  $T_c=120^\circ\text{C}$  試料の  $Q$  は温度の上昇に伴い単調に増加する。このような昇温による  $Q$  の値の上昇は、昇温による結晶層と非晶層の密度変化が異なることに起因している。その後、融解によって  $Q$  の値は急激に低下する (Figure 5.6(a))。 Figure 5.6(b) に  $T_c=40^\circ\text{C}$  試料の昇温過程における  $Q$  の変化を示す。  $40-65^\circ\text{C}$  程度までは単調に増加するが、  $65-80^\circ\text{C}$  まで  $Q$  が低下する。その直後、  $80-85^\circ\text{C}$  までの間に劇的に強度が上昇する。さらに昇温することで、融解による急激な強度の低下が起こる。  $65-80^\circ\text{C}$  の挙動は、 DSC 測定



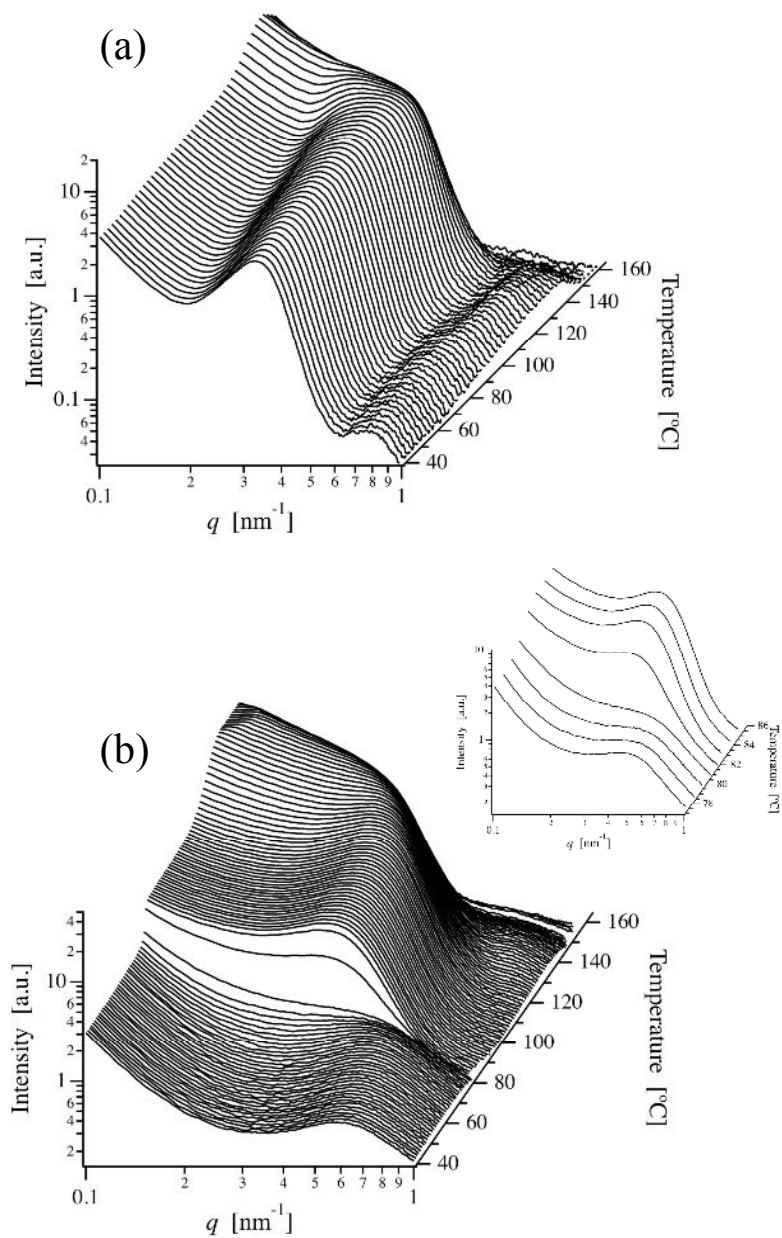


Figure 5.5. Change in SAXS profiles of the PLLA/SAE sample crystallized at (a) 120°C and (b) 40°C during the heating process.

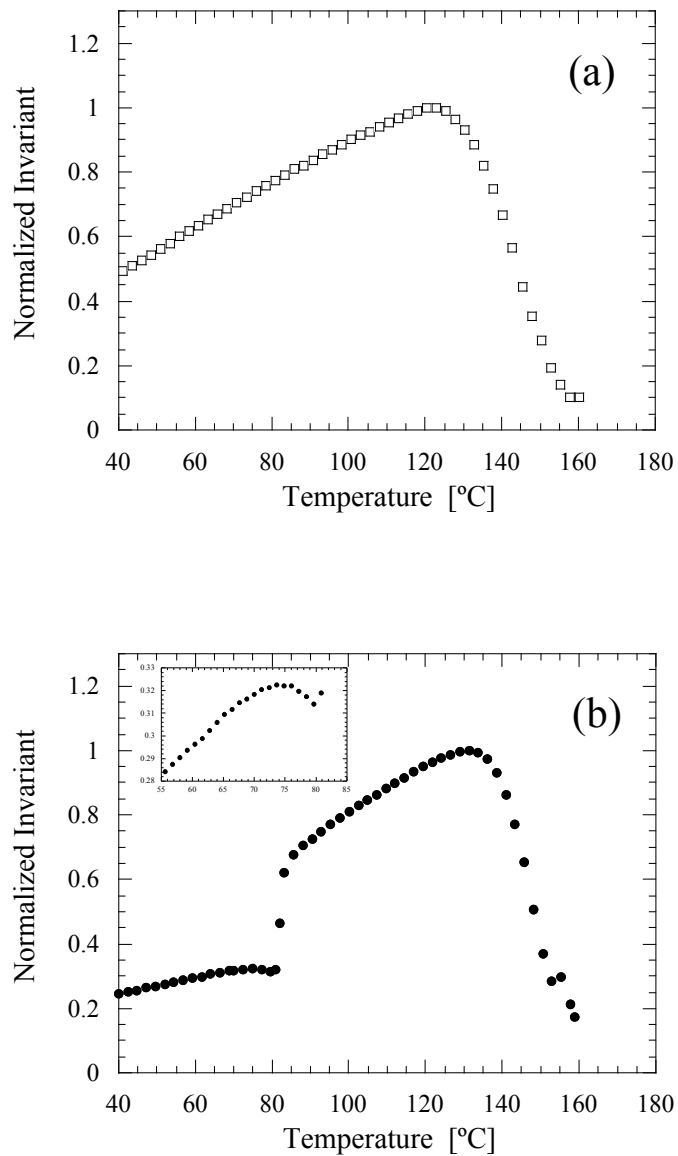


Figure 5.6. Change in invariant,  $Q$ , of the PLLA/SAE sample crystallized at (a) 120°C and (b) 40°C during the heating process.

(Figure 5.2)から観察された 80°C より手前のわずかな吸熱ピークの温度に近いことから, meso 相の融解に関連した挙動であることを示唆すると考えられる.

その後の 80–85°C までの急激な強度の上昇は, DSC 測定において観察された鋭い発熱ピーク, WAXD 測定(Figure 5.3)において観察された  $d_{(110)(200)}$  の減少と  $\alpha$  晶の  $d_{(110)(200)}$  への一致が起こる温度に対応していることから,  $\alpha$  晶の形成に関係した現象であることを強く示唆している.

40–65°C と 85°C から融解までの  $Q$  の値はそれぞれ単調に増加する傾向にあるが, 二つの温度範囲において傾きが異なる. DSC 測定から融解や結晶化に関連しない温度領域では曲線が平行であることから, この領域において結晶化度はほぼ一定であると考えられる. そのため, この SAXS 強度の上昇は, 昇温による結晶層と非晶層の密度の上昇が 2 つの温度範囲において異なるためであると考えられ, このことから  $Q$  の急激な変化を境に結晶構造が変化すると考えられる.

WAXD および SAXS の測定から, meso 相が昇温によって  $\alpha$  晶に転移することに加えて, その転移の直前に meso 相の融解に起因すると考えられる挙動が起こることを示唆した. しかしながら, これらの放射光 X 線散乱によって得られた情報には, 分子鎖のコンフォメーションやその相互作用など分子鎖周辺の環境の詳細な情報は含まれていない. そのため, meso 相の昇温過程における挙動について, 分子鎖のコンフォメーションおよび相互作用などの情報が得られる FTIR 測定から検討することによって, 上述の現象についての完璧な理解を目指し, 次節では昇温過程における FTIR 測定を行った結果について示す.

### 5.3.4. FTIR 測定

DSC 測定(Figure 5.2)において観察された 80°C 付近の挙動について検討する為に可塑剤添加 PLLA にて meso 相を形成させた試料および結晶( $\alpha$  晶)を形成させた試料の昇温過程(1°C/min)における FTIR 測定を行った. 975–895  $\text{cm}^{-1}$  の領域における 40–200°C の昇温過程におけるスペクトル変化について Figure 5.7 に示す. 900  $\text{cm}^{-1}$  付近領域は, PLLA の helix コンフォメーションに関連する振動(C–C 骨格の変角振動および  $\text{CH}_3$  の面内横揺れ振動がカップリングした振動領域)に由来し, 形成されている helix 構造に敏感な領域である[19].

920  $\text{cm}^{-1}$  付近に観察されるバンドは PLLA の helix 構造の振動に由来するバンドであることが報告されている[17, 19–25]. 例えば, 10/3helix 構造を形成する  $\alpha$  および  $\alpha'$  晶は 923  $\text{cm}^{-1}$  に位置し[17, 20, 26], 3/1helix 構造を形成する  $\beta$  晶は 912  $\text{cm}^{-1}$  にバンドが現れる[23, 24]. このように形成する helix コンフォメーションによって結晶バンドの位置が異なる. また, 955  $\text{cm}^{-1}$  に位置する

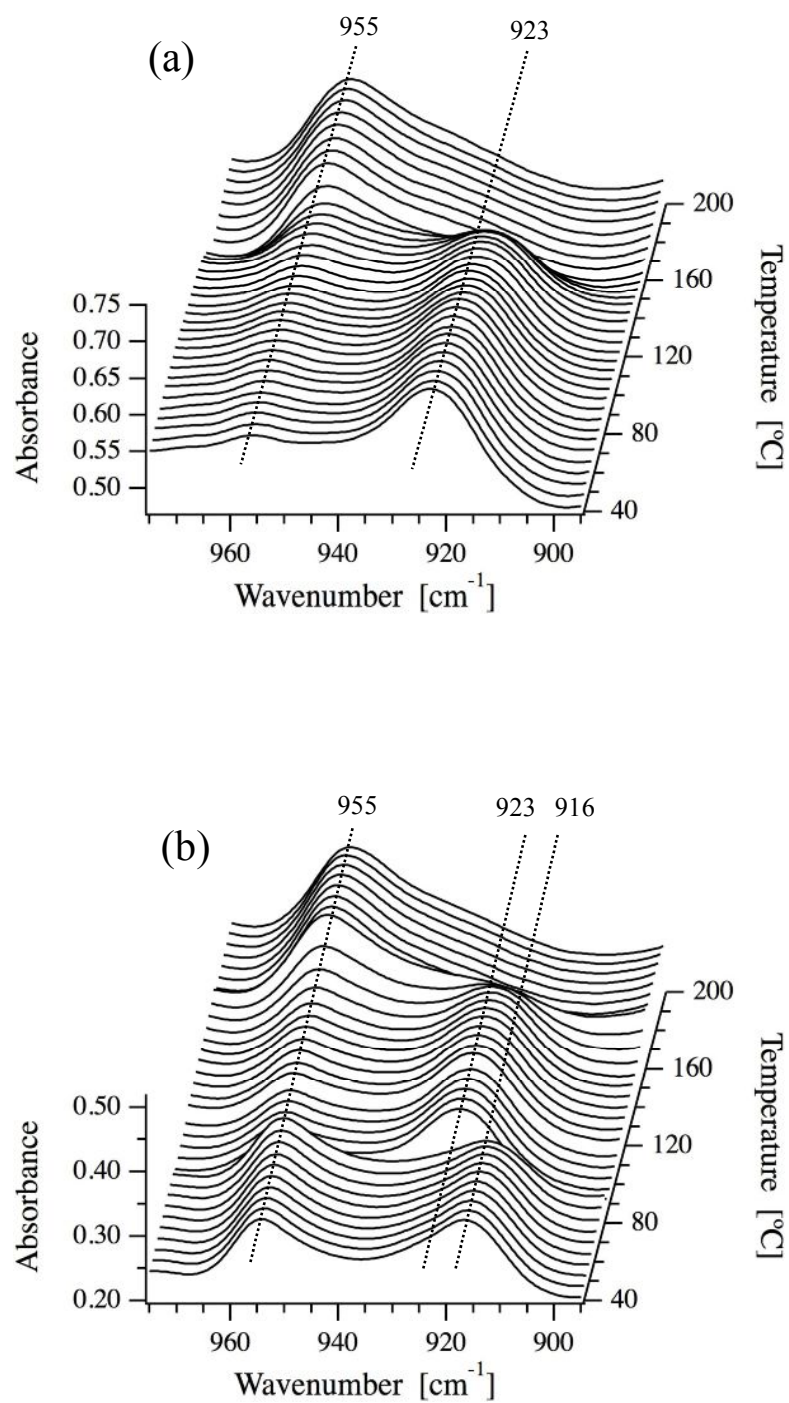


Figure 5.7. FTIR spectra evolution of the PLLA/SAE samples crystallized at (a) 120°C and (b) 40°C during the heating process in the backbone vibration region.

バンドはアモルファス構造に由来するバンドであることが報告されている[26]. 第 3 章において meso 相形成試料の FTIR 測定から, meso 相の helix バンドが結晶( $\alpha$  および  $\alpha'$  晶)の helix バンド( $923\text{ cm}^{-1}$ )とは異なる  $916\text{ cm}^{-1}$  に位置することを示し, このバンドシフトが meso 相のわずかに乱れた 10/3helix コンフォメーションに起因することを考察した.

Figure 5.7(a)に昇温過程における  $T_c=120^\circ\text{C}$  のスペクトルを示す. 昇温開始において 10/3helix 構造由来の結晶バンドが  $923\text{ cm}^{-1}$  に現れ, 昇温によって  $160^\circ\text{C}$  付近でその強度の低下が観察され,  $955\text{ cm}^{-1}$  に位置するアモルファスバンドが増加する. このことから, 昇温によって結晶構造が融解し, アモルファス状態になることは明らかである.

一方, Figure 5.7(b)に示した meso 相の昇温過程における helix 構造のバンドの変化は, 昇温初期では meso 相特有のバンド( $916\text{ cm}^{-1}$ )であったものが, 昇温によって結晶特有の  $923\text{ cm}^{-1}$  のバンドへシフトすることが観察され, helix を形成する構造の状態の変化が示唆される.

Figure 5.7 に示した昇温過程における helix 構造由来のバンドのピーク位置の変化を Figure 5.8 に示す. 結晶形成試料は  $923\text{ cm}^{-1}$  に helix 構造由来のバンドが位置しており, そのバンド位置は昇温過程において変化しない. その後,  $160^\circ\text{C}$  以上でそのバンドは消失し, 結晶構造が完全に融解したことがわかる. 融解の手前の若干のバンド位置の変化は, helix 構造が融解し始めることによる構造の乱れに起因した変化であろう. 一方で, meso 相特有の helix 構造に由来するバンドは  $916\text{ cm}^{-1}$  に位置しており, 昇温によって  $90^\circ\text{C}$  に達した際, ピーク位置が結晶構造に由来するバンドである  $923\text{ cm}^{-1}$  と一致する. したがって, 形成されていた meso 相は  $90^\circ\text{C}$  付近で結晶構造へと転移することが明らかになった. その後, 昇温によって結晶形成試料と同様に  $160^\circ\text{C}$  以降で helix 構造由来のバンドが消失し, 構造が完全に融解することがわかる.

以上のことから, DSC 測定において観察された  $80^\circ\text{C}$  付近の挙動は, meso 相が結晶に転移したことによる挙動であることが明らかになった. しかしながら, この領域において観察される helix 構造由来のバンドでは  $\alpha'$  晶,  $\alpha$  晶ともに  $923\text{ cm}^{-1}$  にバンドが存在することから, 転移後の結晶が  $\alpha$  晶もしくは  $\alpha'$  晶のどちらに転移したかについては明確に示すことができない. そこで次に, 転移によって形成された結晶について C=O 伸縮振動の昇温過程におけるスペクトルの変化から検討する.

$1820\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$  の領域における  $40$  から  $200^\circ\text{C}$  の昇温過程における  $T_c=120$  および  $40^\circ\text{C}$  のスペクトル変化について Figure 5.9 に示す. PLLA の C=O 伸縮振動( $\nu(\text{C=O})$ )領域( $1850\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ )において観察されるバンドは, C=O 分子の振動に起因した振動ではあるが, そのバンドは分子鎖骨格のコンフォメーションに影響を受けやすいバンドであることが報告されている[21, 25, 27].

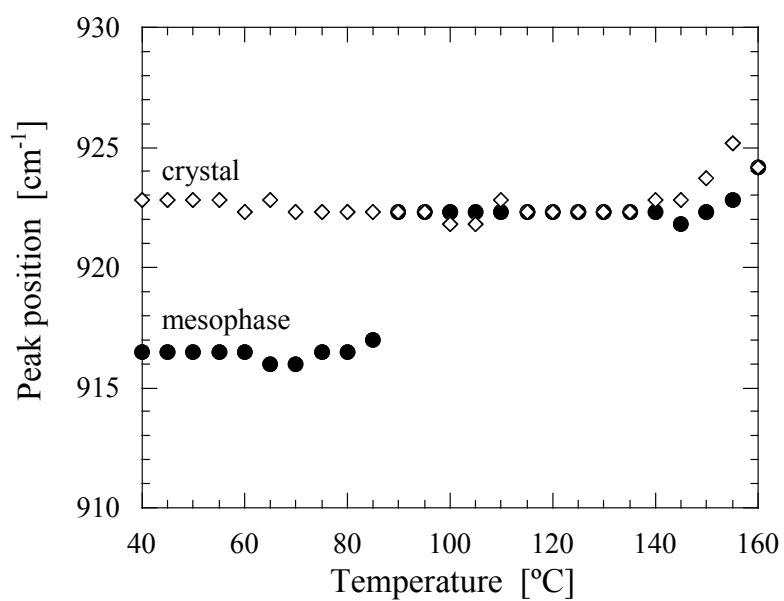


Figure 5.8. Change of peak position of helix band for the crystal ( $T_c=120^\circ\text{C}$ ) and the mesophase ( $T_c=40^\circ\text{C}$ ) during heating process.

それによると  $\nu(\text{C=O})$  領域では 1749, 1759, 1767 および 1777  $\text{cm}^{-1}$  に PLLA の主鎖骨格のコンフォメーションに関連した 4 つのスプリットバンドが観察され, それぞれ分子鎖の tt, gt, tg, および gg コンフォメーションに関連した  $\nu(\text{C=O})$  バンドとされている. 中でも gt が最も安定なコンフォメーションであり, 10/3helix 構造を形成する際のコンフォメーションである.

また, PLLA の  $\nu(\text{C=O})$  領域ではコンフォメーションに関連したバンドの他に加えて, 分子鎖同士の相互作用に由来するバンドがスプリットバンドとして観察されることが報告され, 相互作用によるバンドは  $\alpha$  晶を形成した際に出現することが報告されている[20, 25, 28]. Meaurio らはこの現象について相関場スプリットと呼ばれる効果に起因することを提案しており, この現象が単位格子内に含まれる分子鎖間における分子鎖側面での相互作用によって起こるとしている[25]. そのため, 密な分子鎖のパッキングをもつ  $\alpha$  晶において出現し, ルーズなパッキングを有する  $\alpha'$  晶では観察されない. このように PLLA の  $\nu(\text{C=O})$  領域は分子鎖のコンフォメーションに関連したものだけでなく分子鎖間の相互作用によるバンドが重複して存在しているため, 非常に複雑な振動領域である.

Figure 5.9(a)に昇温過程における  $T_c=120^\circ\text{C}$  のスペクトルを示す. 図において昇温初期に観察される 1749, 1759  $\text{cm}^{-1}$  にスプリットしたバンドは  $\alpha$  晶において特徴的なバンドであり[20, 26, 28],  $\alpha$  晶が形成されていることは明らかである. これらのバンドは昇温によって特に変化せず,  $160^\circ\text{C}$  付近で消失することから, 初期に形成されていた  $\alpha$  晶がそのまま昇温によって融解したことがわかる. 一方で  $T_c=40^\circ\text{C}$  のスペクトル(Figure 5.9(b))は, 昇温初期において, 先ほどの  $\alpha$  晶とは異なる 1753  $\text{cm}^{-1}$  にバンドが存在する. 第3章において, PLLA の meso 相の  $\nu(\text{C=O})$  バンドは, 1753  $\text{cm}^{-1}$  に位置することを報告し, meso 相に特徴的な  $\nu(\text{C=O})$  バンドであることを示した. そのため, 昇温初期において meso 相が形成されていることは明らかである.

その後, 昇温によって  $90^\circ\text{C}$  付近まで温度が上昇すると, そのバンドは  $\alpha$  晶に特徴的な 1749 および 1759  $\text{cm}^{-1}$  にスプリットバンドとして観察されるようになり, meso 相が  $\alpha$  晶へと転移したことが示唆される. さらに昇温を続けることによって,  $160^\circ\text{C}$  付近においてそれらのバンドが消失することから, 形成された構造の融解が起こったことがわかる. 昇温過程における  $\nu(\text{C=O})$  バンドの変化について, より詳細に検討するため,  $40\text{--}200^\circ\text{C}$  の昇温過程で得られた  $\nu(\text{C=O})$  バンドについて, 第3章にて行ったカーブフィッティングによって 10/3helix 構造由来の gt コンフォメーションおよび相互作用に由来するバンドの昇温過程における変化を観察する.

PLLA の  $\nu(\text{C=O})$  領域で観察されるバンドは, 先に述べたように様々なバンドが重複するため, 非常に複雑な振動領域である. そのため, 各試料から得られたバンドに対してカーブフィット

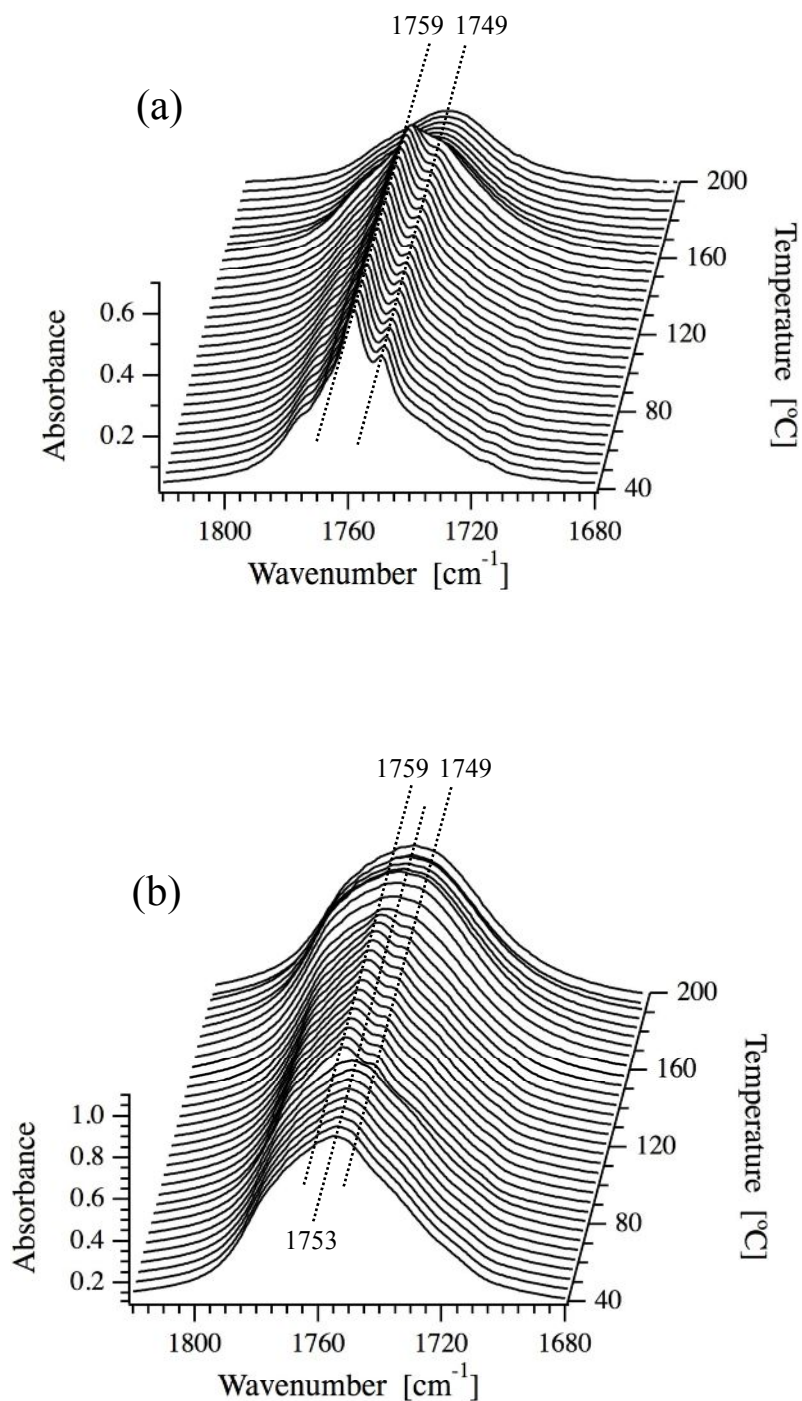


Figure 5.9. FTIR spectra evolution of the PLLA/SAE samples crystallized at (a) 120°C and (b) 40°C during the heating process in the carbonyl stretching region.



を行い、結晶および meso 相の違いについて、相対的な結晶化度および相互作用の強度から比較することで詳細に検討する。各温度にて結晶化させた試料の FTIR 測定から得られたプロファイルに対してアモルファス状態(熔融状態)のプロファイルに係数を乗算したものを減算することでアモルファス成分を除去し、結晶および相互作用由来のバンドのみのプロファイルを得た。カーブフィッティングを行う際のバンドは、結晶および meso 相の両方とも 10/3helix 構造を形成することから、10/3helix 構造に由来する gt コンフォメーションを結晶成分として  $1759\text{ cm}^{-1}$  の位置に固定した。加えて、相互作用に由来するバンドである 3 成分をフィッティング成分とし、計 4 成分にてカーブフィットを行うことによって、それぞれのバンドの面積を得た。

カーブフィットの代表的な結果として 120 および  $40^{\circ}\text{C}$  で結晶化させた試料の  $40^{\circ}\text{C}$  でのフィッティング結果を Figure 5.10(a)および(b)に示す。120°C で結晶化させた試料は  $\alpha$  晶を形成しているため、gt コンフォメーションのバンドの他に相互作用によって現れるバンドを成分とすることで良好なフィッティング結果が得られた。一方、meso 相についても同様に 10/3helix に由来する gt コンフォメーションバンドだけでなく、相互作用と考えられる成分を考慮することで良好なフィッティング結果が得られた。このことから meso 相を形成することでもわずかな相互作用が存在することが明らかになった。

また、結晶( $T_c=120^{\circ}\text{C}$ )と meso 相( $T_c=40^{\circ}\text{C}$ )の gt コンフォメーションに関連する  $1759\text{ cm}^{-1}$  のバンドの半値幅を比較すると、それぞれ  $9.1\text{ cm}^{-1}$  および  $21\text{ cm}^{-1}$  であり meso 相の半値幅の方が非常に大きい。このことから gt コンフォメーションが結晶よりも乱れを有しており、10/3helix コンフォメーションの規則性の低下を示唆している。カーブフィッティングによって得られたそれぞれのバンド面積をもとに結晶化度  $\phi_c$  を eq.(5.2)によって求めた。

$$\phi_c = \frac{A_c}{A_c + A_a + A_i} \quad (5.2)$$

ここで  $A_c$  は結晶成分とされる 10/3helix 構造に由来する gt コンフォメーションの面積、 $A_a$  はアモルファス状態の試料から得られたアモルファスバンドの面積、そして  $A_i$  は相互作用に相当する  $1759\text{ cm}^{-1}$  以外のバンド( $1749, 1767, 1777\text{ cm}^{-1}$ )の面積の和である。次に各試料の相互作用の強度  $\phi_i$  を eq.(5.3)によって求めた。

$$\phi_i = \frac{A_i}{A_c + A_a + A_i} \quad (5.3)$$

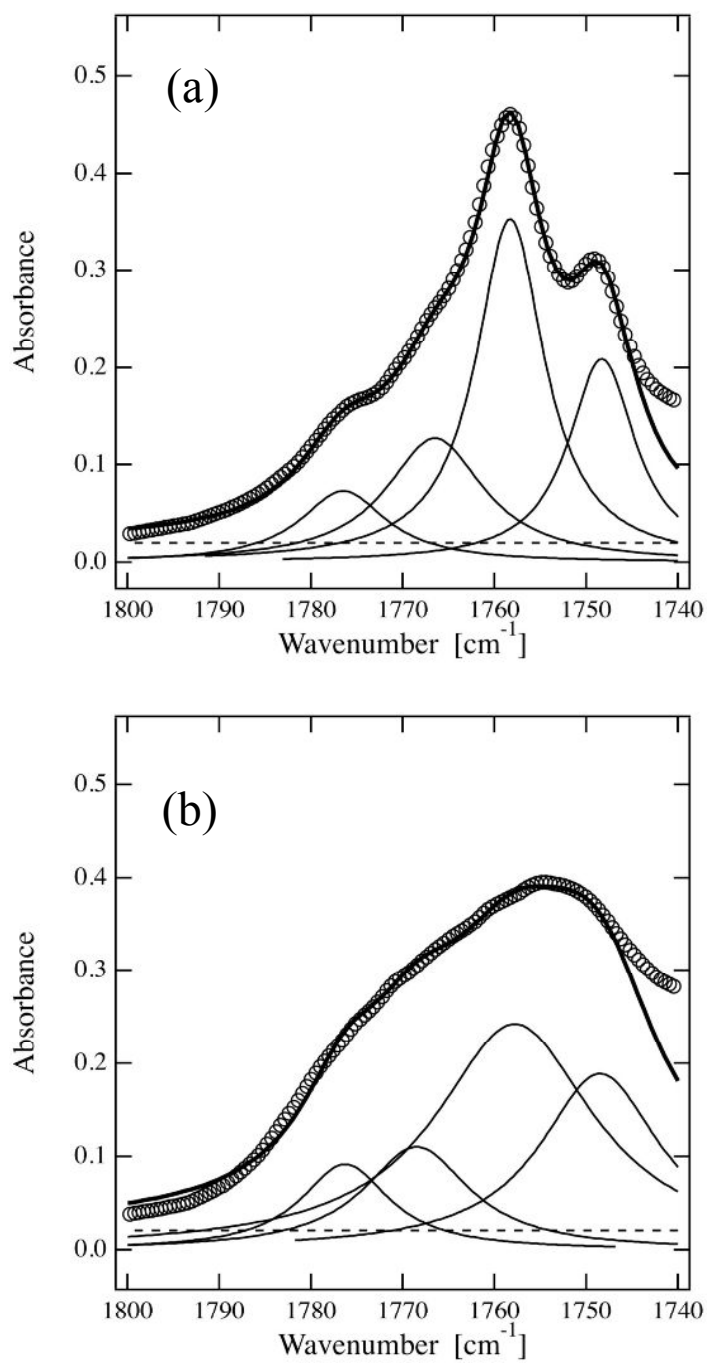


Figure 5.10. Carbonyl stretching region of PLLA/SAE at 40°C after isothermal crystallization at (a) 120°C and (b) 40°C. Experimental spectrum (open point), curve fitting components (thin line), baseline (dotted line), and fitting curve (thick line).

$T_c=120^\circ\text{C}$  の昇温過程における相対的な結晶化度および相互作用の強度の変化を Figure 5.11(a)に示す. 昇温によって温度が  $120^\circ\text{C}$  を超えると結晶化度および相互作用の強度の低下がほぼ同時に始まり, 結晶構造の融解が起こり始めたことがわかる. 最終的に  $165^\circ\text{C}$  において gt コンフォメーションおよび相互作用によってスプリットしたバンドも消失するため, 形成されていた結晶構造が融解したことがわかる.

Figure 5.11(b)に昇温過程における相対的な相互作用の強度を相対的な結晶化度で規格化した値の変化を示す. 図より構造に変化が観察されない  $120^\circ\text{C}$  付近までは値はほぼ一定である. その後, 結晶構造の融解の開始(約  $120^\circ\text{C}$ )において低下する傾向にある. この様な値の変化は相互作用の強度の値が低下すること, もしくは結晶化度の値が上昇する場合に起こる. Figure 5.11(a)より, 結晶構造の融解が起こる温度であることは明らかなので, それまでよりも結晶化度が上昇することは考えにくい. したがって, 融解の初期において相互作用の減少の方が helix 構造の融解よりも速く起こることから, helix 構造の融解がパッキングの規則性の低下に誘起されることが示唆される.

一方, Figure 5.12(a)に示した meso 相の昇温過程における結晶化度および相互作用の強度の変化を観察すると,  $60^\circ\text{C}$  までは結晶化度および相互作用の強度は一定であり構造の変化は観察されないが,  $60^\circ\text{C}$  から結晶化度および相互作用の強度の低下が観察される. 昇温によるこのような変化は, Figure 5.11(a)において観察された構造の融解による挙動と一致する. したがって, DSC 曲線(Figure 5.2)において観察されたわずかな吸熱ピークは,  $60^\circ\text{C}$  以降において結晶化度と相互作用の強度の低下が観察されることから, 形成されている meso 相の融解による挙動であり, meso 相の融解は  $60^\circ\text{C}$  程度から開始することが明らかになった.

結晶化度および相互作用の強度の低下は  $75^\circ\text{C}$  程度まで続いており, その間に meso 相の融解が起こっていることがわかる. その後  $80^\circ\text{C}$  に温度が到達すると急激な結晶化度の上昇が観察され, それとほぼ同時期に相互作用の強度も大きく上昇している. Figure 5.10(b)におけるバンドの変化からもその温度付近から  $1749, 1759\text{ cm}^{-1}$  のバンドが出現しており,  $\alpha$  晶の再結晶化が起こっている. また, その強度の上昇は  $90^\circ\text{C}$  付近で一定となるため,  $90^\circ\text{C}$  付近で再結晶化が終了していることがわかる.

以上の結果から, DSC 曲線において観察された  $80^\circ\text{C}$  付近の連続した吸熱および発熱ピークは, meso 相の融解と  $\alpha$  晶の再結晶化による meso- $\alpha$  晶転移に起因した挙動であることが明らかになった. PLLA の meso 相の昇温過程における挙動は, Zhang らによっても報告されており, 彼らは PLLA-PEG-PLLA 共重合体の試料を急冷することによって得られた PLLA の meso 相の転移挙動

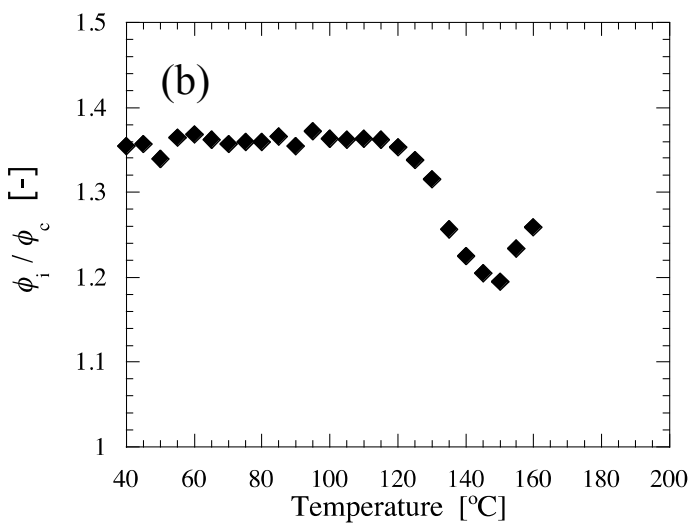
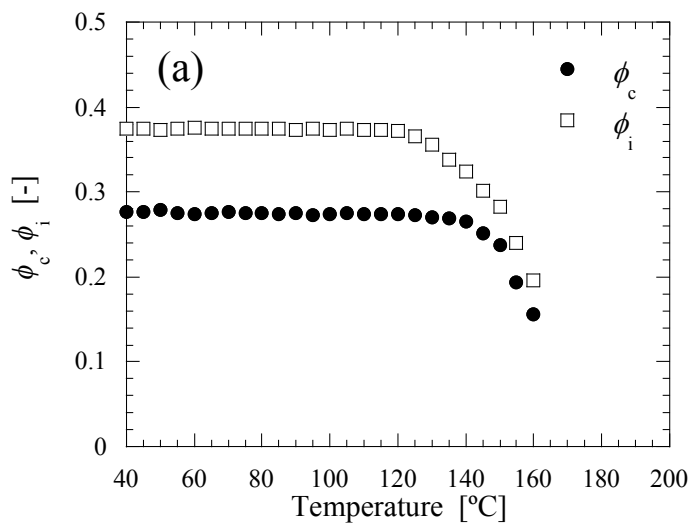


Figure 5.11, (a) Change of the crystallinity and the interaction strength for crystallized at 120°C during heating process. (b) Change of the value of “interaction strength / crystallinity” for crystallized at 120°C during heating process.

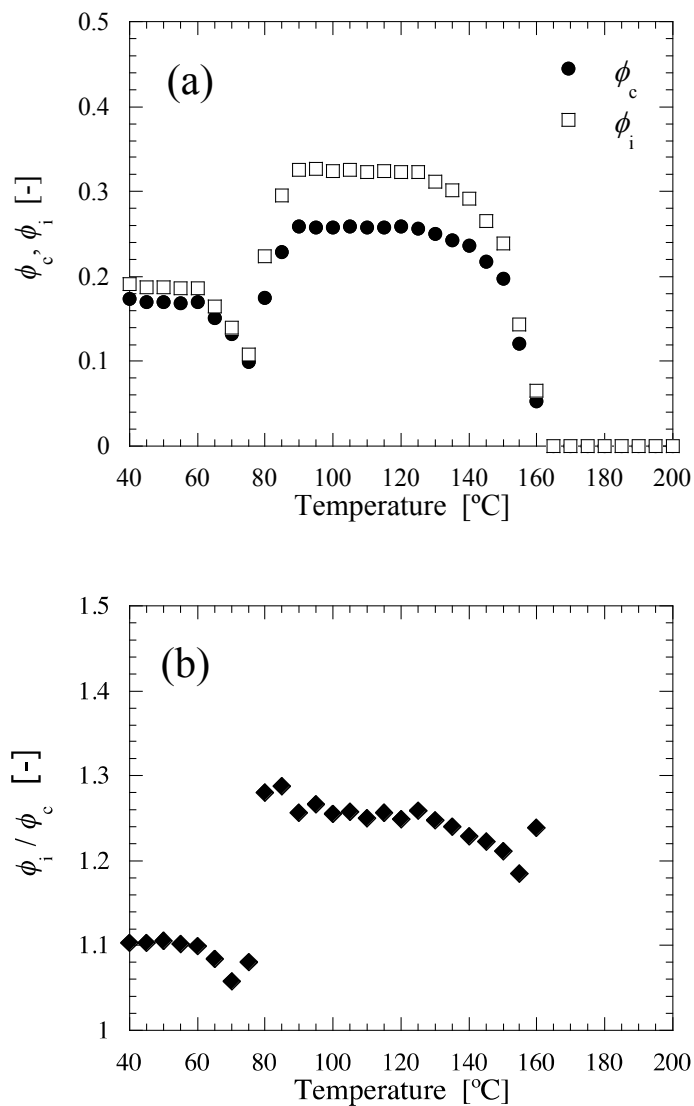


Figure 5.12. (a) Change of the crystallinity and the interaction strength for crystallized at 40°C during heating process. (b) Change of the value of “interaction strength / crystallinity” for crystallized at 40°C during heating process.

について記述している[20]. 昇温過程における相対的な相互作用の強度を結晶化度で規格化した値の変化を観察すると(Figure 5.12(b)), meso 相の融解の前までは一定であった値が, 結晶に移することでその値が上昇し, 再結晶化によって形成された  $\alpha$  晶の相互作用の強度の上昇は結晶量の増大だけではなく, 分子鎖のパッキングの規則性の向上によるものであることがわかる.

その後, 120°C 付近で再結晶化により形成された  $\alpha$  晶の結晶化度は低下し始め, 相互作用バンドの強度も低下し始めることから,  $\alpha$  晶の融解が起こったことがわかる(Figure 5.12(a)). さらに, 融解の開始において, 結晶化度の低下と相互作用の強度低下が Figure 5.11(b)で観察された傾向と同様の傾向を示すため, 再結晶化によって形成された helix 構造の融解はパッキングの規則性の低下に誘起されると考えられる.

昇温過程における DSC 測定および FTIR 測定から観察された meso- $\alpha$  転移において, Figure 5.12(a)より観察される helix 構造の形成に起因した結晶化度の上昇および相互作用の増加が非常に速いことから, meso 相の融解の直後に短時間で  $\alpha$  晶の再結晶化が完了する転移であることが明らかになった. これは, DSC 曲線において  $T_c=40^\circ\text{C}$  の  $\alpha$  晶の再結晶化による発熱ピークが鋭いことからもうかがえる. このような, meso- $\alpha$  晶転移は FTIR 測定を用いた相互作用の強度の変化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, 言い換え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られる.

この転移によって形成される結晶型は転移温度が 80°C であるにもかかわらず,  $\alpha$  晶である. PLLA の  $\alpha$  晶は通常, 120°C 以上の温度で結晶化を行うことで形成され, 80°C 以下の温度では  $\alpha'$  晶が形成される. したがって, 今回のような 80°C という温度での転移によって形成される結晶型は  $\alpha$  晶を形成するはずである. 我々は過去の研究において, SAE が PLLA の結晶化に及ぼす影響について検討しており, 26wt%SAE を添加した PLLA においてそのガラス転移温度が 0°C 近くまで低下し, 顕著な可塑化効果をもたらすことを示した[29]. これにより分子鎖の絡み合いが解消したことによって分子鎖の運動性の向上が起き, 見かけの温度の上昇が起こることが考えられる. そのため 80°C においても形成される結晶は  $\alpha'$  晶ではなく, より規則性の高い  $\alpha$  晶に非常に近い構造が形成されることに加えて, 分子鎖の運動性の向上による結晶化促進のために, 非常に短時間で転移が起きたと考えている.

上述のような meso 相から結晶への転移は iPP の meso 相においても観察されており, Wang らはその転移を分子鎖の再配列による固相転移であるとしている[14]. 本研究では, DSC 測定から  $\alpha$  晶形成の直前に融解に由来するわずかな吸熱ピークが観察されることに加えて, SAXS および

FTIR 測定から昇温によって  $\alpha$  晶の再結晶化の前に meso 化度および相互作用の強度が減少することから、可塑剤添加 PLLA において観察された meso- $\alpha$  晶転移は、iPP の meso- $\alpha$  晶転移のような固相転移とは異なり、meso 相の融解の後の分子鎖の 10/3helix 構造の非常に早い再構築による融解-再結晶化の転移挙動であるといえる。また、meso 相は WAXD および FTIR 測定から分子鎖のパッキングの乱れを有することから、結晶と比較して熱的に不安定であると考えられる。これは meso 相が昇温によってより規則的な構造である  $\alpha$  晶に転移することからも支持される。

### 5.4. 結論

可塑剤添加 PLLA において形成される meso 相の熱的性質について、昇温過程における DSC, WAXD, SAXS および FTIR 測定によって検討した。

meso 相の DSC 昇温測定において meso 相の形成が完了しているにもかかわらず、80°C 付近においてわずかな吸熱ピークと発熱ピークが連続して観察された。この挙動について昇温過程における WAXD, SAXS および FTIR 測定から、わずかな吸熱ピークは meso 相の融解に関連した挙動であり、発熱ピークは meso 相の融解の後の  $\alpha$  晶への再結晶化であることを示した。このことから、DSC 測定から観察された挙動は、meso 相の融解とより規則性の高い  $\alpha$  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。

この転移現象について、FTIR 測定から 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について検討した結果、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することが明らかとなり、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。さらに  $\alpha$  晶への再結晶化では helix 構造の形成と分子鎖のパッキングが短時間で完了することから、非常に速い転移現象であることが明らかになった。

このように乱れた 10/3helix 構造や分子鎖のパッキングを有する meso 相が昇温によってより安定な  $\alpha$  晶へと転移することは、meso 相が結晶よりも熱的に不安定であることをより直接的に示している。

### 5.5. 参考文献

- [1] T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima, M. Matsuda; *Macromolecules*, **40**, 9463 (2007).
- [2] J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, A. J. Domb; *Macromolecules*, **41**, 1352 (2008).
- [3] P. Pan, W. Kai, B. Zhu, T. Dong, Y. Inoue; *Macromolecules*, **40**, 6898 (2007).
- [4] G. Natta, P. Corradini; *Nuovo Cim. Suppl.*, **15**, 40 (1960).
- [5] B. Lotz, J. C. Wittmann, A. J. Lovinger; *Polymer*, **37**, 4979 (1996).
- [6] G. Natta, M. Peraldo, P. Corradini; *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **26**, 14 (1959).
- [7] V. Caldas, G. R. Brown, R. S. Nohr, J. G. MacDonald, L. E. Raboin; *Polymer*, **35**, 899 (1994).
- [8] B. Lotz; *Eur. Phys. J. E*, **3**, 185 (2000).
- [9] A. Fichera, R. Zannetti; *Makromol. Chem.*, **176**, 1885 (1975).
- [10] R. Zannetti, G. Celotti, A. Fichera, R. Francesconi; *Makromol. Chem.*, **128**, 137 (1969).
- [11] W. J. O’Kane, R. J. Young, A.J. Ryan, W. Bras, G. E. Derbyshire, G. R. Mant; *Polymer*, **35**, 1352 (1994).
- [12] G. Bodor, M. Grell, A. Kallo; *Faserforsch. Textiltechn.*, **15**, 527 (1994).
- [13] R. Androsch; *Macromolecules*, **41**, 533 (2008).
- [14] C. Wang, T. C. Hsieh, Y. W. Cheng; *Macromolecules*, **43**, 9022 (2010).
- [15] L. T. Lim, R. Auras, M. Rubino; *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 820 (2008).
- Usuki, N. Honma, K. Nakajima, M. Matsuda; *Macromolecules*, **40**, 9463 (2007).
- [16] M. Yasuniwa, K. Sakamoto, Y. Ono, W. Kawahara; *Polymer*, **49**, 1943 (2008).
- [17] J. Zhang, C. Li, Y. Duan, A. J. Domb, Y. Ozaki; *Vibrational Spectroscopy*, **53**, 307 (2010).
- [18] J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, A. J. Domb; *Macromolecules*, **40**, 1049 (2007).
- [19] G. Kister, G. Cassanas, M. Vert; *Polymer*, **39**, 267 (1998).
- [20] J. Zhang, Y. Duan, J. D. Abraham, Y. Ozaki; *Macromolecules*, **43**, 4240 (2010).
- [21] S. Kang, S. L. Hsu, H. D. Shidham, P. B. Smith, M. A. Leugers, X. Yang; *Macromolecules*, **34**, 4542 (2001).
- [22] J. K. Lee, K. H. Lee, B. S. Jin; *Eur. Polym. J.*, **37**, 907 (2001).
- [23] D. Sawai, K. Takahashi, A. Sasashige, T. Kanamoto; *Macromolecules*, **36**, 3601 (2003).
- [24] K. Takahashi, D. Sawai, T. Yokoyama, T. Kanamoto, S. H. Hyon; *Polymer*, **45**, 4969 (2004).
- [25] E. Meaurio, N. Lopez-Rodriguez, J. R. Sarasua; *Macromolecules*, **39**, 9291 (2006).



[26] J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan, Y. Ozaki,; *Macromolecules*, *38*, 8012 (2005).

[27] E. Meaurio, E. Zuza, N. Lopez-Rodriguez, J. R. Sarasua; *J. Phys. Chem. B*, *110*, 5790 (2006).

[28] P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong, Y. Inoue,; *Macromolecules*, *41*, 4296 (2008).

[29] 小井土俊介, 河井貴彦, 黒田真一, 西田幸次, 金谷利治, 加藤誠, 黒瀬隆, 中島毅彦; *次世代ポリオレフィン総合研究*, *5*, 107 (2011).

# 第 6 章 結論

現在, 高分子材料は幅広い分野において用いられている. 近年, 非石油由来の高分子材料であるポリ乳酸(PLLA)が, 従来の石油由来材料の代替として期待されている.

高分子材料を実用化する際, 高分子添加剤の使用は必要不可欠である. 本研究では高分子材料に高分子添加剤を使用した場合において, 特に材料の物性に大きな影響を与える結晶化挙動に着目し, その結晶化挙動に高分子添加剤が与える影響の詳細な理解を目指し研究を行った.

第 2 章では, 可塑剤(SAE)がポリ乳酸(PLLA)に与える影響について, 可塑剤添加濃度依存性から検討を行い, 可塑剤添加により大幅な結晶化加速効果とともに, 結晶化の進行に伴うラメラの厚化, 結晶の高秩序化が可塑剤添加量の増大とともに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と, それに伴うメルトマトリクスの可塑剤濃度上昇という結晶化モデルを提案した.

第 3 章では SAE が PLLA に与える影響について, SAE を高濃度添加した PLLA における結晶化温度依存性について検討を行った. その結果, 高温による結晶化では,  $\alpha$  晶が形成される温度が 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)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. そして, この meso 相は結晶と同様の 10/3helix 構造を形成するが, 結晶と比較して分子鎖の helix 構造のコンフォメーションがわずかに乱れており, さらに分子鎖のパッキングの規則性が低いことから PLLA の meso 相の構造は, helix 構造のコンフォメーションおよびパッキングが乱れを有することを考察した. さらにそのモルフォロジーには, 約 200 nm のサイズの粒状構造を形成することを観察した.

第 4 章では, SAE を高濃度添加した PLLA の低温での結晶化によって形成される meso 相の形成メカニズムについて検討を行った. DSC を用いた等温結晶化過程の測定から, 全体結晶化速度が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を示唆した.

フーリエ変換型赤外分光測定(FTIR)および広角 X 線回折(WAXD)測定において meso 相の特徴であるわずかに乱れた 10/3helix のコンフォメーションおよび乱れた分子鎖のパッキングに対応したスペクトル, プロファイルの強度発展が観察され, meso 相が等温結晶化過程において形成さ

れていることが確認された。

SAXS 測定から meso 相の構造に由来するピークとは異なる低  $q$  側の強度が, meso 相形成初期において起こり, その後高  $q$  側のピークが立ち上がることを観測した。また, meso 相の形成過程における WAXD 及び SAXS プロファイルの強度上昇の関係性を比較すると, SAXS プロファイルの強度上昇の方が早く起こることが明らかになった。

この meso 相形成初期における SAXS の強度上昇について, スピノードル分解(SD)型のマイクロ相分離による密度揺らぎに起因したドメインの形成と増加による強度上昇であることを示唆し, そのドメインの  $R_g$  が約 14 nm であることを示した。その後, 時間の経過に伴い, 高  $q$  側のピーク強度が上昇する。このピーク位置から, 最終的に形成される構造(meso 相)の相関長は 10 nm 程度であり, 高  $q$  側のピーク強度上昇が WAXD プロファイルの強度上昇の後に起こる現象であることから, 約 10 nm の相関長はドメイン内に形成される meso 相の周期構造に由来するものと考察した。

以上のことから, PLLA の meso 相の形成について, 次に記述するような過程を経る可能性について示した。PLLA の meso 相の形成に先立ち, SD 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が形成され, その数が増加する。その後, 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存在している。

今回, PLLA の meso 相の形成過程のメカニズムについて上述のような構造発展の可能性を示したが, 詳細なメカニズム, 特に密度揺らぎ, もしくは可塑剤の濃度揺らぎの発展メカニズムに関しては理解が不十分であり, 更なる解析と研究が必要と考えられる。

第5章では, PLLA の meso 相に熱的性質について, 昇温過程の FTIR 測定を主として用い詳細な検討を行った。meso 相形成試料の昇温測定において, meso 相の形成が完了しているにもかかわらず, 80°C 付近においてわずかな吸熱ピークと発熱ピークが連続して観察され, この挙動はわずかな吸熱ピークは meso 相の融解に関連した挙動であり, 発熱ピークは meso 相の融解の後の  $\alpha$  晶への再結晶化であることを示した。そしてこのことから, meso 相の融解とより規則性の高い  $\alpha$  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。

この転移現象について, FTIR 測定から 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について検討した結果, 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することが明らかとなり, 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。さらに  $\alpha$  晶への再結晶化では helix 構造の形成と分子鎖のパッキングが短時間で完了することから, 非常に速い転移現象であることを示した。

このような meso- $\alpha$  晶転移 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、言い換え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られる。また、このように乱れた 10/3helix 構造や分子鎖のパッキングを有する meso 相が昇温によってより安定な  $\alpha$  晶へと転移することは、meso 相が結晶よりも熱的に不安定であることをより直接的に示している。

本研究の結果から、今後高い需要が見込まれる非石油由来の高分子材料である PLLA に、添加剤として可塑剤(SAE)を加えた場合の結晶化挙動に与える影響に関する基礎的な知見が得られたと考えられる。可塑剤の添加によって、結晶化速度だけではなく結晶型およびラメラ構造にも影響を与えることを明らかにしたことは、結晶構造(結晶型およびラメラ構造)が高分子材料の力学・熱物性に大きな影響を与える一つのパラメータであることから、材料特性の制御のための重要な知見になると考えられる。さらに重要なことは、高分子の結晶化過程における可塑剤の振る舞いを観察できたことである。PLLA と SAE は結晶化以前の熔融状態では、均一な一相の状態であるが、PLLA の結晶化の開始によって SAE の一部が PLLA のラメラ間非晶領域に取り込まれていき、SAE の大部分は結晶成長の先端へと押し戻されることになる。結晶化過程における可塑剤のこのような振る舞いによって、PLLA の結晶化に誘起された PLLA と可塑剤とのナノレベルでの相分離がおこり、メルトマトリックス中の可塑剤濃度、特に結晶成長先端での可塑剤濃度上昇というメカニズムとなる。そのため、可塑剤を添加した場合の結晶化過程においてその濃度が結晶の進行によって変化する。これは、可塑剤添加高分子の成形条件の予測という観点から非常に重要な情報となり得るといえる。

本研究において明らかになったこれらの成果は、添加剤を加えた場合の高分子材料の特性について、結晶化という観点から制御を行う際の指標となり、生産性や材料物性の改善における材料設計の思想の一つとして、工業的な新たな知見になることに加えて、高分子の結晶化挙動の解明という問題において、可塑剤添加系の高分子材料の結晶化メカニズムの解明のための学術的な新たな思想・知見となることを期待する。



---

## 関連論文 1

“高分子の結晶化における可塑剤添加効果”

小井土俊介, 河井貴彦, 黒田真一, 西田幸次, 金谷利治, 加藤誠, 黒瀬隆, 中島毅彦  
*次世代ポリオレフィン総合研究*, 5, 107 (2011).

(第 2 章)

## 関連論文 2

“Mesomorphic Phase Formation of Plasticized Poly(L-lactic acid)”

S. Koido, T. Kawai, S. Kuroda, K. Nishida, T. Kanaya, M. Kato, T. Kurose and K. Nakajima  
*Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/APP.39762 (2013) (オンライン掲載)

(*Journal of Applied Polymer Science* Vol.131, 4 (2014) (1 月) 「掲載決定」)

(第 3 章, 第 5 章)

---

## 学会発表

S. Koido, T. Kawai, T. Iwasaki, S. Kuroda, K. Nishida, T. Kanaya; “Crystallization Behavior of Plasticized Poly(L-lactic acid)”, 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, Thukuba, Japan (2010).

小井土俊介, 河井貴彦, 西田幸次, 金谷利治, 加藤誠, 岡本浩孝, 臼杵有光, 中島毅彦, 黒瀬隆; “ポリ乳酸の結晶化に及ぼす可塑剤添加効果 2”, 第 59 回高分子学会年次大会, 横浜 (2010).

小井土俊介, 河井貴彦, 西田幸次, 金谷利治, 加藤誠, 岡本浩孝, 中島毅彦, 黒瀬隆; “可塑剤添加したポリ(L-乳酸)の結晶化挙動”, 平成 22 年度繊維学会年次大会, 東京 (2010).

S. Koido, T. Kawai, T. Iwasaki, S. Kuroda, K. Nishida, T. Kanaya; “Crystallization Behavior of Plasticized Poly(L-lactic acid)”, ICA3M, Dalian, China (2010).

小井土俊介, 岩崎隆行, 河井貴彦, 黒田真一, 西田幸次, 金谷利治; “ポリ乳酸/可塑剤系の結晶化と熱的性質”, マテリアルライフ学会研究会第 15 回春期研究発表会, 東京 (2011).

小井土俊介, 岩崎隆行, 河井貴彦, 黒田真一, 西田幸次, 金谷利治; “可塑剤添加ポリ乳酸の熱的性質”, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪 (2011).

小井土俊介, 岩崎隆行, 河井貴彦, 黒田真一, 西田幸次, 金谷利治; “可塑剤添加ポリ乳酸において形成される中間秩序構造とその熱的性質”, 第 47 回熱測定討論会, 群馬 (2011).

小井土俊介, 岩崎隆行, 河井貴彦, 黒田真一, 西田幸次, 金谷利治; “高分子結晶化に及ぼす可塑剤添加効果”, 第 6 回次世代ポリオレフィン総合研究会, 東京 (2011).

S. Koido, T. Kawai, T. Iwasaki, S. Kuroda, K. Nishida, T. Kanaya; “Effect of Plasticizer on the Crystallization of Poly(L-lactic acid)”, ICA3M, Seoul, Korea (2011).

---

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始変わらぬ御指導を賜りました群馬大学理工学研究院 環境創生部門 黒田真一 教授に深く感謝の意を表します。また、私が学部生として研究室に配属された当初から現在にわたり、時に応じて厳しい御指導ならびに、SPring-8 への出張実験、学会発表などの通常では体験できないような貴重な経験の数々、そして数え切れないほど多くの御助言と温かい励ましの御言葉を賜り、辛抱強く見守って下さいました群馬大学理工学研究院 環境創生部門 河井貴彦 助教に心より深く感謝申し上げます。

本論文の審査ならびに貴重な御助言を賜りました群馬大学理工学研究院 分子科学部門 山延健 教授、同理工学研究院 分子化学部門 窪田健二 教授、同理工学研究院 電子情報部門 櫻井浩 教授、ならびに一般財団法人地域産学官連携ものづくり研究機構 甲本忠史 理事に厚く御礼申し上げます。

本論文の研究を実施するにあたり、群馬大学理工学研究院の黒田研究室諸氏には、多大な御協力を頂きました。また、苦楽を共にし、本研究に関する議論ならびに多くの御助言を賜りました 福山芳三 氏に深く感謝申し上げます。

最後に、私の日々の生活に対して常に温かく見守り、そして応援して下さった両親に心より感謝の意を表しまして謝辞と致します。





## 付録

### アイソタクチックポリプロピレンの $\beta$ 晶形成に及ぼす 結晶造核剤添加効果

#### 1. 緒言

ポリプロピレン(PP)は、原油の一留分であるナフサ(粗製ガソリン)を分解精製することで得られるプロピレン  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$  を重合させることにより、工業的に入手することが可能であり、Figure 1 に示すような化学構造を持つ結晶性の直鎖状高分子である。数あるプラスチックの中でも比較的安価であり、軽く(密度  $0.9 \text{ g/cm}^3$ )、高融点( $160\text{--}170^\circ\text{C}$ )であることに加えて、成型加工が容易なため幅広い需要がある。

PP はその分子構造から、プロピレン基( $\text{CH}_2=\text{C}^*\text{HCH}_3$ )中の不斉炭素  $\text{C}^*$ から  $\text{CH}_3$  基が枝分かれをしているため、 $\text{CH}_3$  基の配置の規則性によって立体異性体が存在し、この隣り合う  $\text{CH}_3$  基の相対的配置が最終的な結晶構造の形成に強く影響を与える。PP の立体異性体はそれぞれアイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチックの 3 種類が存在する(Figure 2)。アイソタクチックポリプロピレン(iPP)は、プロピレンモノマーの頭—尾付加によって生じ、全ての  $\text{CH}_3$  基が PP の骨格に対して同じ方向に位置する立体配座である(Figure 2(a))。シンジオタクチックポリプロピレン(sPP)は、iPP と同様にプロピレンモノマーの頭—尾付加によって生じるが、 $\text{CH}_3$  基の立体配座は PP の骨格に対して互い違いに位置する(Figure 2(b))。アタクチックポリプロピレン(aPP)は  $\text{CH}_3$  基が特定の立体配座を持たず、ランダムに配置している(Figure 2(c))。iPP と sPP は結晶性高分子であり、それぞれ異なる結晶構造を形成する。iPP は  $3/1\text{helix}$  構造を形成し[1]、sPP は  $8/1\text{helix}$  構造を形成する[3]。一方で、aPP は低温でも結晶化せず非晶質固体となる[2]。

結晶を形成する iPP 分子鎖は主鎖の炭素原子がゴーシュ(g)、トランス(t)と交互に続いた(tgtg $\cdots$ ) $3/1\text{helix}$  構造となる。さらに、 $3/1\text{helix}$  構造には、tg+tg+、もしくは、tg-tg-の選択により右巻き(R)、左巻き(L)の 2 通りの helix 構造が存在し、 $\text{CH}_3$  基が tgtg 結合のどの位置に付加するかにより、 $\text{CH}_3$  基の結合方向が上向き(up)と下向き(down)となる 2 つの構造が存在する。したがって、helix の巻く方向(R or L)と  $\text{CH}_3$  基の方向(up もしくは down)を組み合わせることによって 4 通りのコンフォメーションが形成される。このように PP ではこれらの helix コンフォメーションの配列の組み合わせによって様々な結晶多形が存在する。

アイソタクチックポリプロピレン(iPP)は結晶化条件によって様々な結晶型を形成する。具体的には、 $\alpha_1$  晶、 $\alpha_2$  晶(ともに単斜晶系)、 $\beta$  晶(六方晶系)および  $\gamma$  晶(斜方晶系)の 4 つがある。さらに、非晶と結晶の中間の秩序状態である meso 相が存在することが知られている。

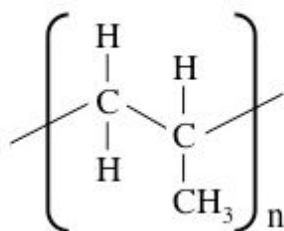


Figure 1. Chemical structure of polypropylene.

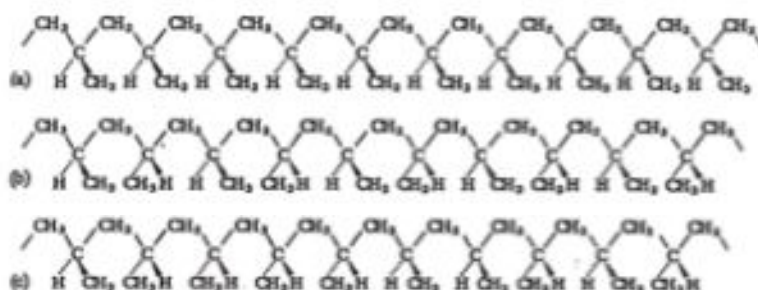


Figure 2. Stereo-configuration of propylene sequences: (a) isotactic, (b) syndiotactic, and (c) atactic [32].

$\alpha$  晶は Natta と Corradini[4]によって発見され、その後の詳細な研究により、準安定な  $\alpha_1$  晶(空間群: C2/c)と最安定な  $\alpha_2$  晶(空間群: P2<sub>1</sub>/c)の2つに分類されることが明らかになった[5–8].  $\alpha_1$  晶は、CH<sub>3</sub> 基の up, down の統計的な乱れを含む構造であることが知られている. 一方、 $\alpha_2$  晶は CH<sub>3</sub> 基の up, down の配列は秩序的であると理解されている. これらの結晶型( $\alpha_1, \alpha_2$  晶)のコンフォメーションは 3/1helix 構造であり、単位格子はともに単斜晶系であるがその格子定数は  $\alpha_1$  相が  $a=6.65 \text{ \AA}$ ,  $b=20.96 \text{ \AA}$ ,  $c=6.5 \text{ \AA}$ ,  $\beta=99.80^\circ$ であり、 $\alpha_2$  相は  $a=6.65 \text{ \AA}$ ,  $b=20.73 \text{ \AA}$ ,  $c=6.5 \text{ \AA}$ ,  $\beta=99.80^\circ$ と報告されている.

$\beta$  晶は通常の熔融結晶化では微量のみ形成される結晶型である. その分子鎖のコンフォメーションは 3/1helix 構造を形成し、六方晶系( $a=b=19 \text{ \AA}$ ,  $c=6.5 \text{ \AA}$ )の単位格子である[9–11].  $\beta$  晶は融液の温度勾配や流動勾配下の結晶化によっても得られるが、特殊な核剤( $\beta$  晶核剤)を用いることで  $\beta$  晶の形成量を飛躍的に増大させることが可能である[12]. Kawai らは、 $\beta$  晶核剤として *N,N'*-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide (DCNDCA)を用いた iPP $\beta$  晶形成から、DCNDCA の特定の表面から優先的に  $\beta$  晶がエピタキシャル成長することを報告した. そして、その形成メカニズムについて、DCNDCA 結晶の  $b$  軸と iPP の  $c$  軸の長さが非常に近いこと、DCNDCA 結晶の  $b$  軸の向きと iPP の  $c$  軸の向きが一致した場合に DCNDCA 結晶の  $bc$  面が  $\beta$  晶の(330)面のエピタキシャル表面となり、 $\beta$  晶が成長するとして[13]. また、DCNDCA は高温で iPP 融体中に核剤が溶解し、その後の冷却過程で核剤が針状結晶として析出することが Yamaguchi らによって報告されている[14]. さらに光学顕微鏡によって、針状結晶として析出した核剤の長軸方向から垂直に iPP $\beta$  晶が成長することを観察した.

$\beta$  晶は iPP が形成する他の結晶型と比較して、耐衝撃性が高く[15, 16], その特性から工業的に再び着目されている結晶型であり、今後工業的需要が見込まれる. その際、 $\beta$  晶形成量の制御が工業的に重要な観点となると考えられる. そこで、本研究では $\beta$ 晶形成量の制御を目指し、溶解–析出型の核剤として過去に報告例[14]のある DCNDCA を  $\beta$  晶核剤として用いた際の  $\beta$  晶形成メカニズムに着目している. この先に述べたように、DCNDCA は iPP 融体中で溶解し、冷却過程で析出する. しかしながら、その溶解–析出の詳細なメカニズムについては明らかにされていない.  $\beta$  晶形成メカニズムについて、iPP における核剤の振る舞いという観点から明らかにすることは、 $\beta$  晶の形成量制御という点において重要である.

以上のことから、本章では iPP の  $\beta$  晶の形成量を制御することを目指し、iPP に核剤 (DCNDCA)を添加した際の  $\beta$  晶形成の最適メカニズムについて光学顕微鏡観察、示差走査熱量測定、広角 X 線回折測定によって詳細に明らかにすることを目的としている.

## 2. 実験項目

### 2.1. 試料

試料はアイソタクチックポリプロピレン(iPP)(ノバテック, PP-FY6HA),  $\beta$  晶核剤として過去に報告例[13]のある *N,N'*-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide(DCNDCA)(Figure 3)を用いた。これらは三菱樹脂株式会社より提供された試料である。DCNDCA を 0.2%添加した iPP のペレットを真空乾燥機((ADP200)ヤマト科学株式会社製)にて 60°C, 12 時間乾燥させた。その後, 真空プレス(IMC-16E8 D 型)(株)井元製作所製)を用いて 200°C, 5 min 熔融プレスを行い, 厚さ約 500 $\mu$ m のフィルム状の試料を作製し, 各測定に用いた。

### 2.2. 偏光顕微鏡

核剤の溶解現象の観察に用いた試料はフィルム状の試料をカバーガラスに挟み作製した。その試料を所定の熔融温度( $T_{\max}$ =200–300°C)に設定した温度制御セル中に静置し, その溶解の様子を偏光顕微鏡によって観察した。核剤の析出現象の観察に用いた試料は熔融現象の観察と同様に作製した。この試料を温度制御セル内に静置し, 所定の  $T_{\max}$ (195.9, 269.2, 299.6°C)にて 5 min 溶解させ, 137.5°C まで 10°C/min にて冷却させた際の核剤の析出の様子を観察した。これらの観察には偏光フィルターを備えた Olympus BX50 光学顕微鏡(偏光顕微鏡, POM)を用いた。POM によって観察した画像は, QImaging Micropublisher 3.3 RTV color camera を用いて取得した。

iPP 結晶化挙動の観察用試料は, カバーガラスに挟み, 温度制御セルを用いて所定の  $T_{\max}$ (195.9, 269.2, 299.6°C)にて 5 min 溶解後, 結晶化温度( $T_c$ )137.5°C での結晶化過程を POM によって観察した。画像は, QImaging Micropublisher 3.3 RTV color camera を用いて取得した。

### 2.3. 示差走査熱量測定

昇温後の冷却過程における結晶化挙動の観察は, DSC Pyris1(Perkin Elmer 社製)を用いた, 示差走査熱量(DSC)測定により行った。測定は窒素流通下にて行い, 温度校正はインジウムとスズを用いた。試料は約 5 mg とし, 所定の熔融温度( $T_{\max}$ =200–300°C)まで 60°C/min にて昇温した後, 5 min 溶解し, 10°C/min での室温まで冷却過程について DSC 測定を行った。

### 2.4. 広角 X 線回折測定

結晶化試料において形成される構造の評価について, 広角 X 線回折(WAXD, リガク RU300B)測定により行った。X 線の波長は 1.54 Å, カメラ長は 54.13 mm および 54.28 mm とした。測定

に用いた試料は温度制御セル内で、所定の融解温度( $T_{\max}=200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ )にて 5 min 溶解し、その後、結晶化温度( $T_c$ ) $137.5^{\circ}\text{C}$  での結晶化させた試料を用いた。

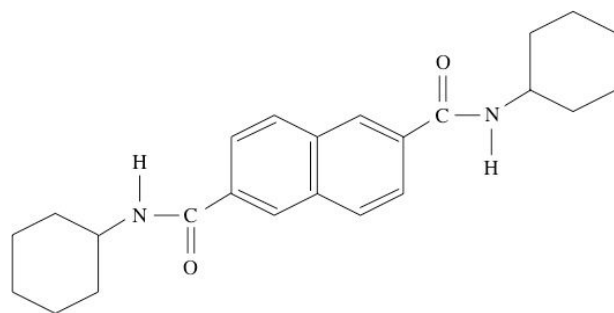


Figure 3. Chemical structure of *N,N'*-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide (DCNDCA).

### 3. 結果および考察

#### 3.1. iPP 融融体中における核剤の溶解-析出現象

$T_{\max}=195.9^{\circ}\text{C}$ で試料を加熱した時の核剤の溶解挙動を POM で観察し、時間経過ごとに撮影した画像を Figure 4 に示す. 図より温度  $195.9^{\circ}\text{C}$  では 1 時間経過しても、核剤は iPP 融融体中で針状を形成したまま、残存している様子が観察される. 同様のことを  $T_{\max}=253.6^{\circ}\text{C}$ においても行い、その結果を Figure 5 に示す. 図より、測定開始直後では針状を形成している核剤が iPP 融融体中に存在していることが観察される. しかし、時間の経過に伴い、核剤が iPP 融融体中に溶解し、19 分後には核剤がすべて溶解している. このことから、 $T_{\max}$ の上昇に伴い iPP 融融体中に核剤が溶解する現象を観察でき、Yamaguchi ら[14]によって報告されている現象と一致する.

次に iPP 融融体中に溶解する核剤の挙動を詳細に検討するため、各  $T_{\max}$ において得られた画像から核剤を任意に 3 つ選択し、それらの核剤の長軸方向の結晶サイズを測定した. 3 つの核剤の長軸方向の結晶サイズのそれぞれの値を測定時間に対しプロットしたものを Figure 6 に示す.  $T_{\max}=195.9^{\circ}\text{C}$ では核剤サイズは時間の経過によってほぼ変化しないことがわかる(Figure 6(a)).  $T_{\max}=253.6^{\circ}\text{C}$ は、核剤サイズは 600 sec まではほぼ変化が見られないが、その後、核剤のサイズが急激に減少する(Figure 6(b)). また、 $T_{\max}=282.6^{\circ}\text{C}$ では時間の経過に伴い、核剤サイズが直線的に減少する. さらに、溶解開始までの時間が 60 sec 以内に起こることから、 $T_{\max}$ の上昇によって核剤の溶解速度が向上すると考えられる(Figure 6(c)). このことを受け、溶解現象を速度の観点から理論的に解釈するため、Hixson-Crowell 式(eq.(1))を導入する[17].

$$(M/M_0)^{1/3} = 1 - (1/3) k C_s S_{sp} t \quad (1)$$

また、Hixson-Crowell 式は Sink condition ( $M_0 \ll M_s$ )の場合に適用できるとされている.

ここで、 $M$ は時間  $t$ で溶解されていない残量、 $M_0$ は初期溶質量、 $k$ は溶解速度定数、 $M_s$ は溶媒を飽和させる溶質量、 $C_s$ は溶解度、 $S_{sp}$ は初期有効表面領域を表している. eq.(1)の左辺は粒子が溶解する時の粒子径の変化量としても扱うことができ、その量は、

$$(M/M_0) = (L/L_0)^3 \quad (2)$$

となる. さらに、右辺の  $k, C_s$  および  $S_{sp}$  は時間変化に伴う溶解に関する項として扱うことが可能である. そこで変数を  $K$  として用いる.

$$1/3(k C_s S_{sp}) = K \quad (3)$$



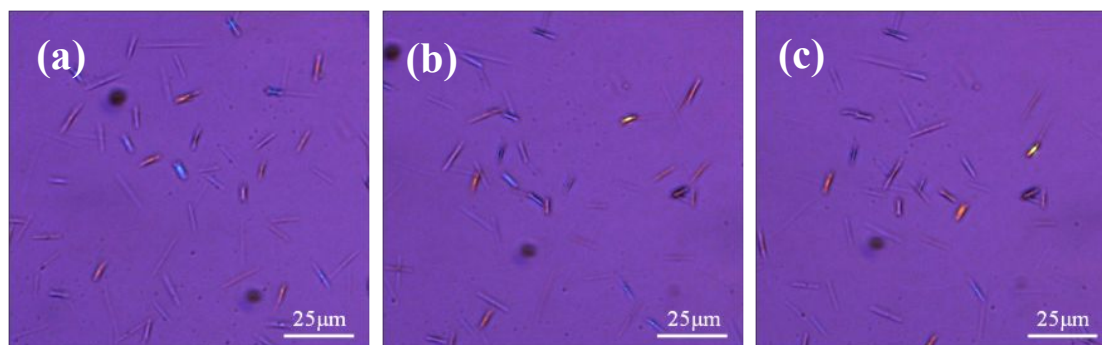


Figure 4. POM images of the nucleating agent at  $T_{\max}=195.9^{\circ}\text{C}$  ((a) 0 sec, (b) 1800 sec, (c) 3600 sec).

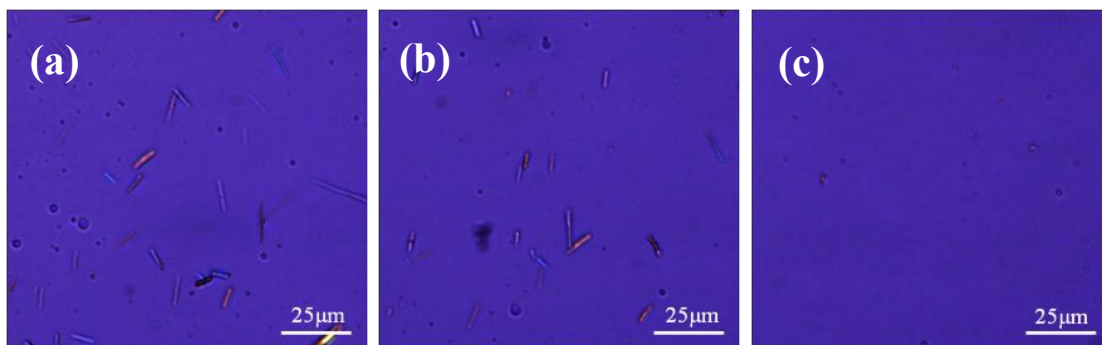


Figure 5. POM images of the nucleating agent at  $T_{\max}=253.6^{\circ}\text{C}$  ((a) 0 sec, (b) 690 sec, (c) 1140 sec).

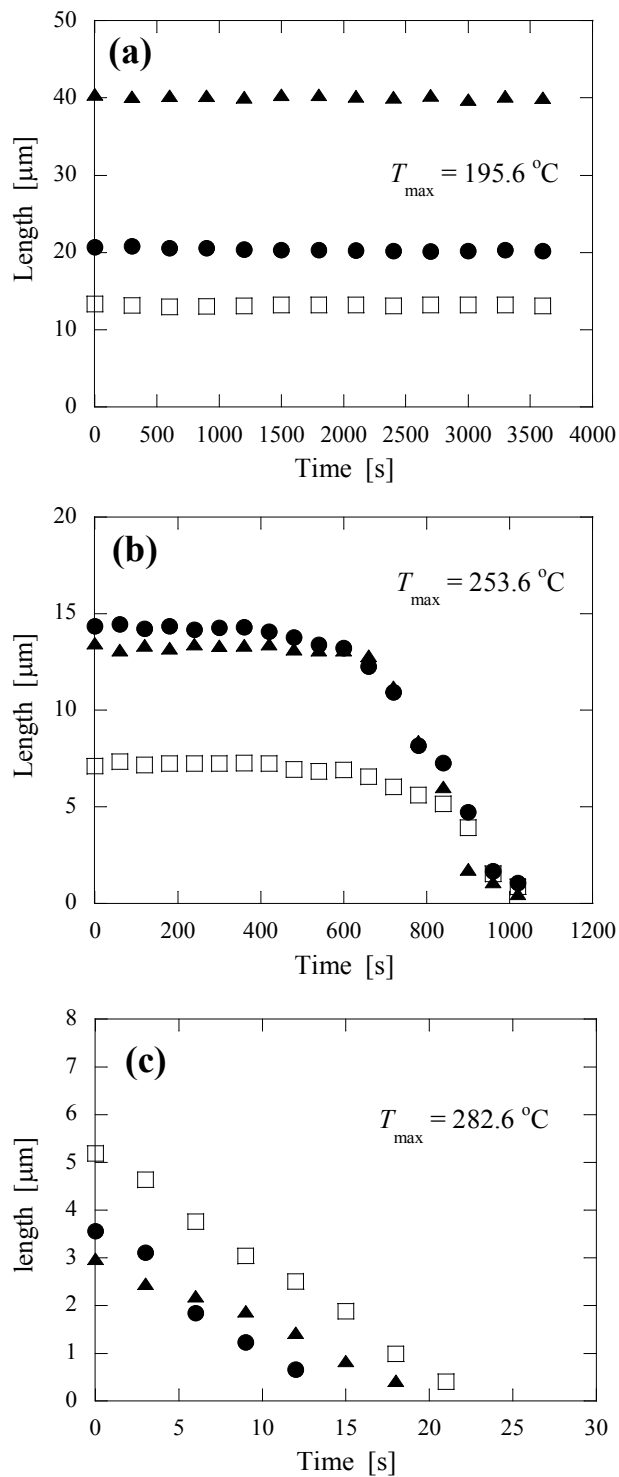


Figure 6. Change in the size of the nucleating agent at various  $T_{\text{max}}$ 's ((a)  $195.6^\circ\text{C}$ , (b)  $253.6^\circ\text{C}$ , (c)  $282.6^\circ\text{C}$ ).

eq.(2)および eq.(3)より, eq.(1)は以下のように導ける.

$$(L / L_0) = 1 - K t \quad (4)$$

ここで,  $L$ は時間に対する核剤の長軸方向の結晶サイズの変化量,  $L_0$ は核剤の初期長,  $K$ は溶解速度,  $t$ は測定時間である. この式を用いて, 算出した核剤の長軸方向の結晶サイズを規格化し, 測定時間に対しプロットしたのを Figure 7 に示す. 図より任意に選択した 3 つの核剤全てのサイズが 600 sec 程度から減少し, それまではサイズの変化は観察されない. さらに, 各時間における核剤のサイズと 0 秒のサイズとの差をとることによって, ひずみ量 $(1 - (L / L_0))$ として算出し, 測定時間に対してプロットしたものを Figure 8 に示す. eq.(2)より, この図の傾きは溶解速度に相当する. しかし, 傾きが 600 sec 前後で大きく変化することから, その溶解速度はその時間を境として大きく異なる. ここで, 溶解速度が大きく異なる領域が存在することから, それらの領域を 1st(溶解速度がほぼ変化していない領域)および 2nd(溶解速度が急激に変化する領域)と定義する. 図より, 1st 領域と 2nd 領域で傾きが異なるため, 領域ごとに分けてプロットし (Figure 9), それぞれにおいて溶解速度を算出した. そして, 算出した溶解速度の値を各  $T_{\max}$  に対しプロットしたものを Figure 10 に示す. 図より, 溶解速度が  $T_{\max}$  の上昇とともに向上し, 溶解速度  $K$  が  $T_{\max}$  に依存することが明らかになった. さらに, 2nd 領域は 1st 領域と比較して溶解速度が速いこともわかる.

この溶解挙動が異なる 1st 領域と 2nd 領域について考えた時, 核剤が溶解するまでのプロセスにはある過程が存在すると考えられる. 一般的に, 溶解現象は固体から液体中への物質の移動現象と考えることができ, この移動現象は界面反応過程と拡散過程から成立している. 界面反応過程における溶解速度は時間にほぼ依存しないため, この領域は溶解への誘導時間であると考えられる. また, 拡散過程は飽和溶液状態から内部への拡散が均一に広がっていくため, 溶解速度が急激に速くなるとされている. これらの事柄を本実験において得られた溶解挙動に反映させると, 1st 領域が界面反応過程, 2nd 領域が拡散過程であるといえる. したがって, これらのことから核剤が iPP 融体中へと完全溶解するまでには, 溶液が飽和状態に達している必要があり, 核剤が iPP 融体中へと拡散し均一に広がった状態(溶解状態)となることが示唆される. また, 拡散過程における溶解速度は, 全体の溶解速度を考えた場合, その過程が溶解速度に与える影響は大きく, 拡散過程が溶解の律速段階となる[18]. 溶質が律速段階によって溶解するとき, その溶解速度は Hixson-Crowell 式に従うため, この理論に一致していると考えられる.

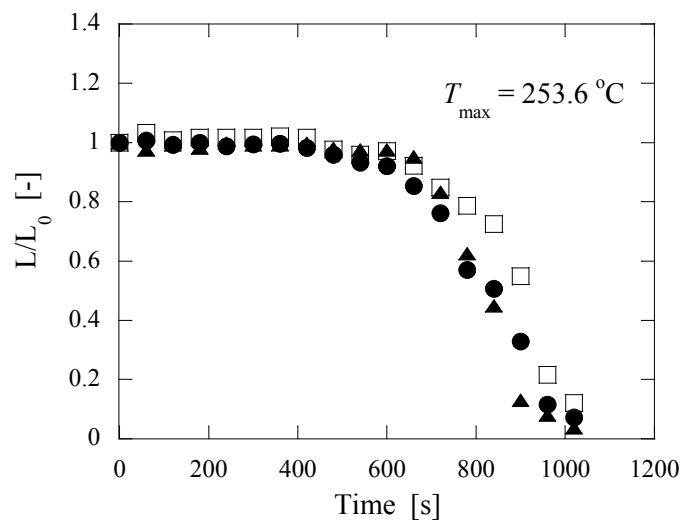


Figure 7. Change in the normalized size of the nucleating agent at  $T_{max}=253.6$ °C.

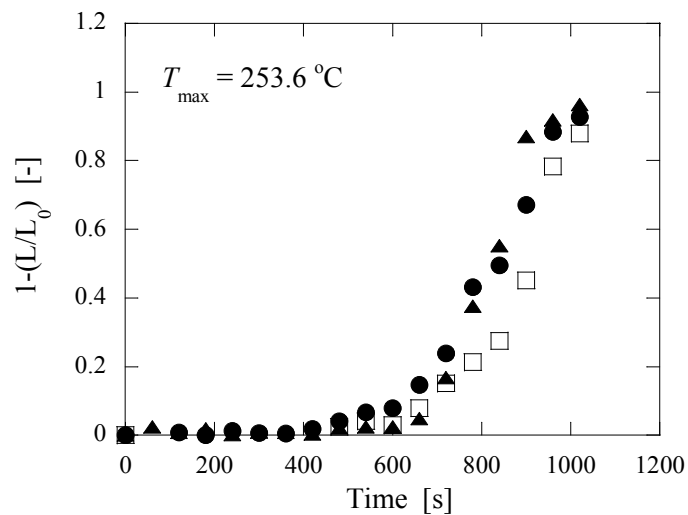


Figure 8. Analysis of the Hixson-Crowell equation.

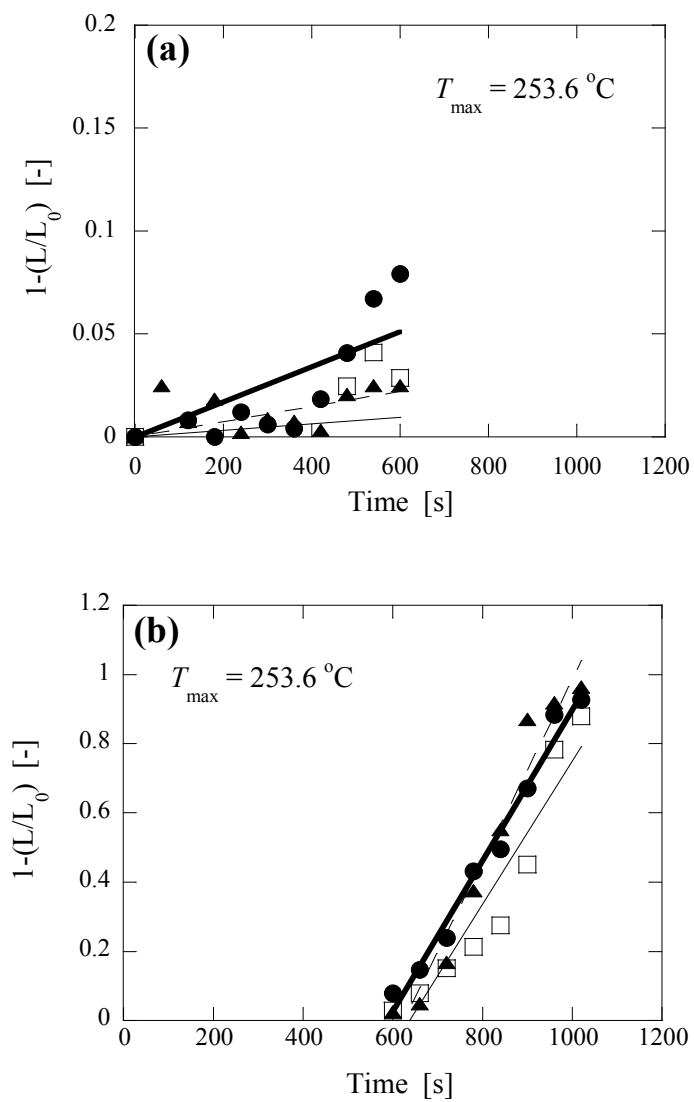


Figure 9. Analysis of the Hixson-Crowell equation  
 ((a) 1st region, (b) 2nd region).

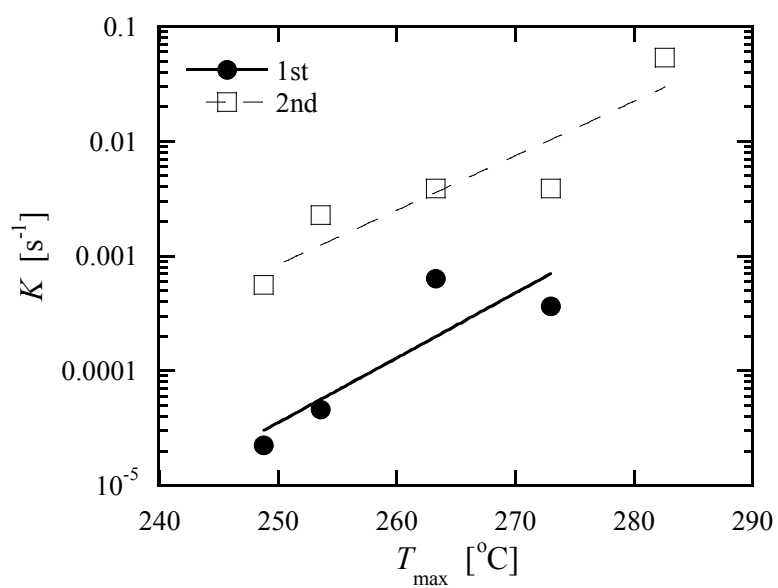


Figure 10. The rate of dissolution of the nucleating agent at various  $T_{\max}$ 's.

iPP の結晶化は析出した核剤から優先的に起こる。核剤の分散状態や形状、サイズによってその結晶化が大きく影響を受けると考えられるため、次に析出した核剤のモルフォロジー観察から核剤のモルフォロジーと  $T_{\max}$  の関係について検討する。

Figure 11 に  $T_{\max} = 195.9, 269.2, 299.6^{\circ}\text{C}$  で 5 min 溶解した後の  $137.5^{\circ}\text{C}$  までの冷却過程において析出した核剤モルフォロジーを POM によって観察した結果を示す。これまでの結果から、核剤の溶解時間を 5 min と設定した場合において、核剤は  $260^{\circ}\text{C}$  以上の  $T_{\max}$  において溶解し、その溶解速度は温度上昇とともに向上することがわかっている。図より  $T_{\max} = 195.9^{\circ}\text{C}$  では、核剤は溶解せず粒状の核剤がそのまま観察される。また、 $T_{\max} = 269.2^{\circ}\text{C}$  では核剤が部分溶解し、その後析出する核剤のモルフォロジーは、針状であることが明らかになった。さらに温度を上昇させた  $T_{\max} = 299.6^{\circ}\text{C}$  において核剤は完全に溶解し、温度が約  $221^{\circ}\text{C}$  付近で樹枝状のモルフォロジーを形成することが明らかになった。また、これらの析出した核剤のモルフォロジーについて詳細に検討するため、核剤を任意に 40 個選択し、その核剤の短軸方向の結晶サイズの測定を行った。測定した結晶サイズを分布図としてプロットしたものを Figure 12 に示す。これらの平均値を算出した結果、粒状結晶は約  $1.31\mu\text{m}$ 、針状結晶は約  $1.38\mu\text{m}$ 、そして樹枝状結晶は約  $0.86\mu\text{m}$  の結晶幅を有していることが明らかとなった。それぞれの核剤のサイズがこの様な値を示すことについて、核剤が溶解しない場合では、核剤は初期形状である粒子状のまま存在し、部分溶解する場合には、残存する核剤結晶を核として核剤の成長が起こるため、未溶解条件と同等の結晶幅を有し、かつ高アスペクト比の結晶が形成したためと考えられる。一方、核剤が完全に溶解した場合は、核形成能の低さから樹枝状結晶が形成され、その結晶幅は  $0.86\mu\text{m}$  と他のモルフォロジーに比べ細い。したがって、 $T_{\max}$  の違いによって、冷却時に析出する核剤のモルフォロジーが大きく異なることが明らかになった。

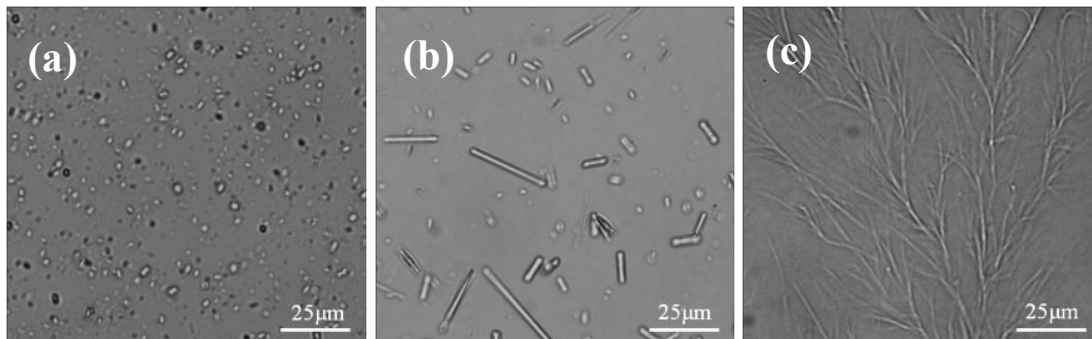


Figure 11. The morphology of the nucleating agent at various  $T_{max}$ 's

((a)  $T_{max}=195.9^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T_{max}=269.2^{\circ}\text{C}$ , (c)  $T_{max}=299.6^{\circ}\text{C}$ )

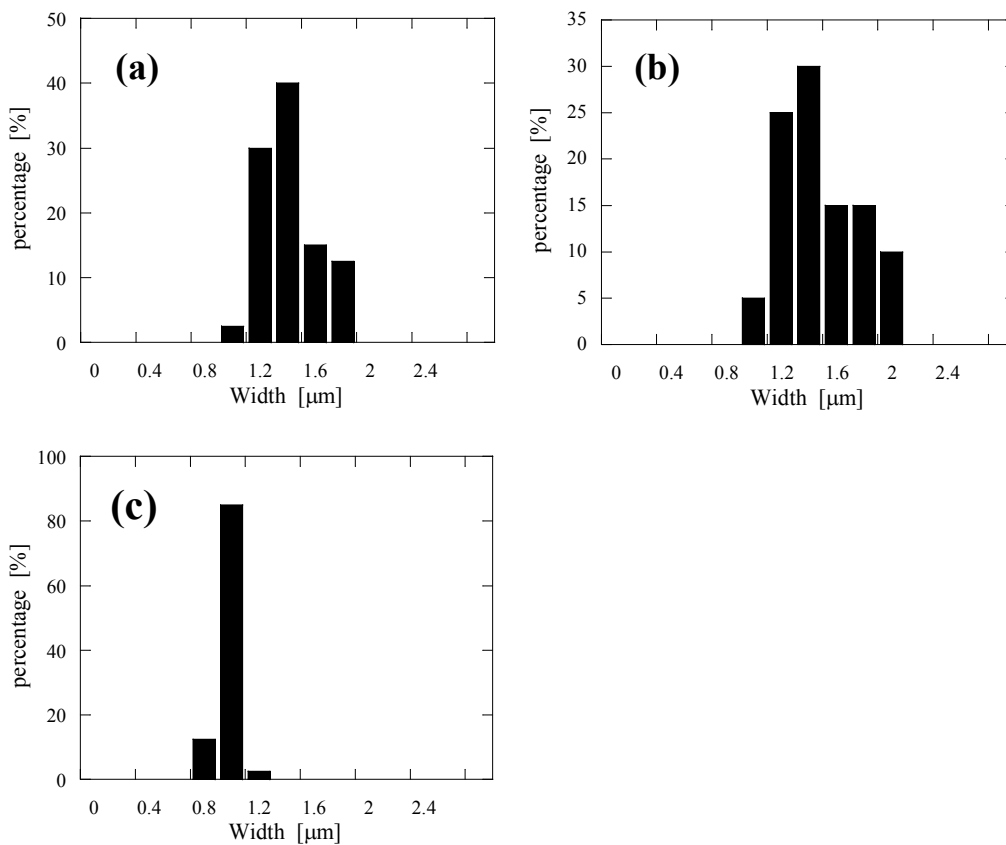


Figure 12. Distribution of the crystalline width of the nucleating agent

((a) granular, (b) needle, (c)dendrite).



### 3.2. 核剤析出-iPP $\beta$ 晶の結晶化現象

$T_{\max}=195.9^{\circ}\text{C}$  で核剤を 5 min 溶解させた後、 $137.5^{\circ}\text{C}$  で等温結晶化させた時の結晶化挙動を POM によって観察し、各時間に観察した結晶モルフォロジーを Figure 13 に示す。図に示すように  $T_{\max}=195.9^{\circ}\text{C}$  では、核剤は溶解せずに粒状を形成しているため、結晶化はその粒状核剤を起点として成長する挙動が観察される。同様の実験を  $T_{\max}=269.2, 299.6^{\circ}\text{C}$  にて行った結果についてそれぞれ Figure 14 および Figure 15 に示す、Figure 14 に示すように  $T_{\max}=269.2^{\circ}\text{C}$  では、核剤は部分的に溶解し、その後の核剤析出過程において高アスペクト比の針状が形成される、結晶化は核剤の表面全体から成長し大きな針状結晶を形成していく挙動が観察される。また、 $T_{\max}=299.6^{\circ}\text{C}$  では、核剤は完全溶解し、その後の核剤析出過程により樹枝状を形成する。そのため iPP 結晶は、樹枝状を形成している個々の核剤の表面から成長する挙動が観察される (Figure 15)。

次に、iPP 結晶の結晶化速度と核剤モルフォロジーの関係について、POM 観察によって得られた像を用いて複屈折透過光強度を調べ、等温結晶化時間に対してプロットしたものを Figure 16 に示す。図より、熔融温度に依存して結晶化開始による強度上昇の時間が変化しており、熔融温度が結晶化速度に影響を与えることが示唆される。この熔融温度と結晶化速度の関係について、より詳細に検討するために規格化した強度が 0.5 となる時間の逆数から、半結晶化時間( $\tau_{1/2}$ )を求めた。算出した  $\tau_{1/2}$  から次式(eq.(4))によって結晶化速度( $V$ )を算出した。

$$V = 1/\tau_{1/2} \quad (4)$$

求めた結晶化速度と  $T_{\max}$  との関係を表 1 にまとめた。表より、 $T_{\max}$  が  $195.9^{\circ}\text{C}$  から  $269.2^{\circ}\text{C}$  に上昇すると、結晶化速度が若干遅くなることがわかる。しかし、 $T_{\max}=299.6^{\circ}\text{C}$  では結晶化速度が飛躍的に上昇する。このような結果について、核剤のモルフォロジーが影響していると考えられ、 $T_{\max}$  が低い場合では、核剤は溶解せず初期状態の粒状のまま結晶化が起こる。しかし、核剤が部分溶解した状態から、 $137.5^{\circ}\text{C}$  という低温で結晶化が始まるとすると、結晶化するより前に溶け残った核剤を核として核剤の成長が始まり、針状結晶となる。その後、iPP の結晶化が起こると考えられるため、この結晶化の際のわずかな差が速度に影響すると考えられる。また、 $T_{\max}=299.6^{\circ}\text{C}$  では、完全溶解からの核剤析出過程であるため、より幅の狭い樹枝状の核剤が形成され、この樹枝状結晶を核剤が形成した際は、核剤総表面積が大きく増加するため、iPP の結晶化速度が向上したと考えられる。

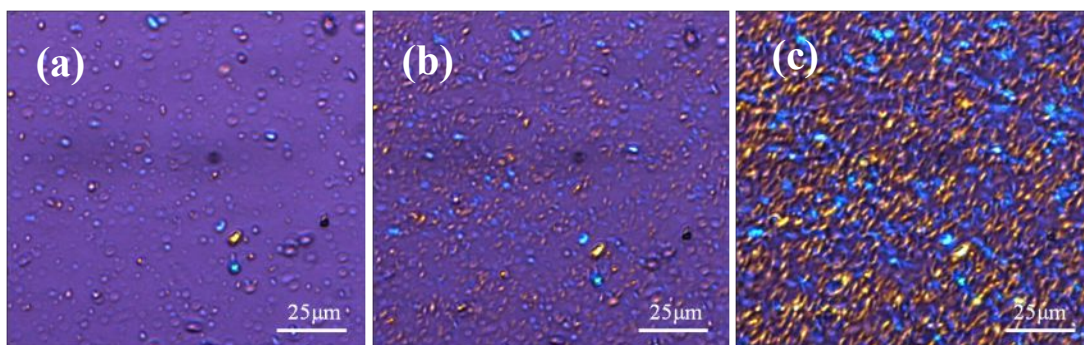


Figure 13. POM images of the iPP crystal during isothermal crystallization process at 137.5°C from  $T_{\max}=195.9^{\circ}\text{C}$  ((a) 3 sec, (b) 48 sec, (c) 66 sec).

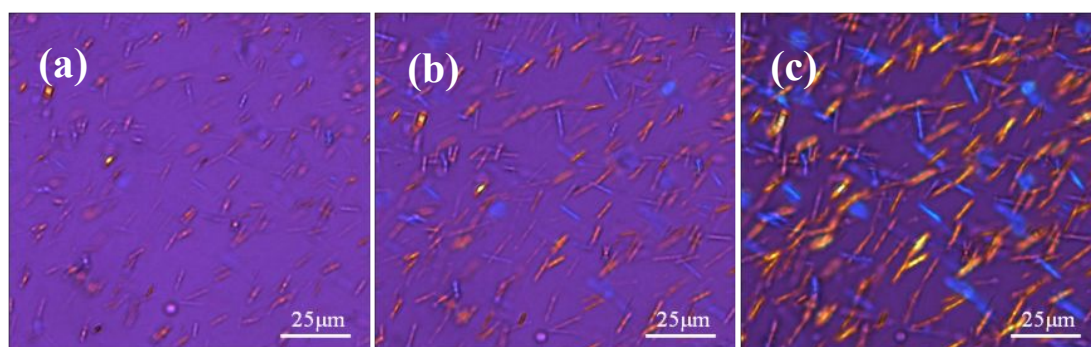


Figure 14. POM images of the iPP crystal during isothermal crystallization process at 137.5°C from  $T_{\max}=269.2^{\circ}\text{C}$  ((a) 3 sec, (b) 35 sec, (c) 65 sec).

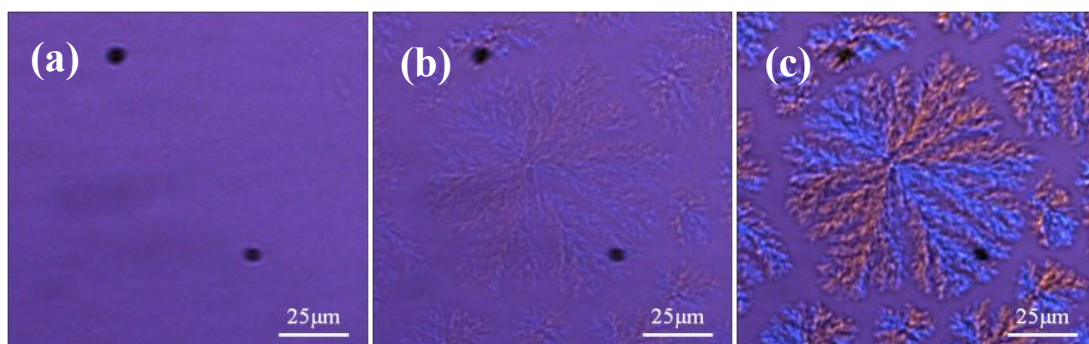


Figure 15. POM images of the iPP crystal during isothermal crystallization process at 137.5°C from  $T_{\max}=284.0^{\circ}\text{C}$  ((a) 6 sec, (b) 18 sec, (c) 30 sec).

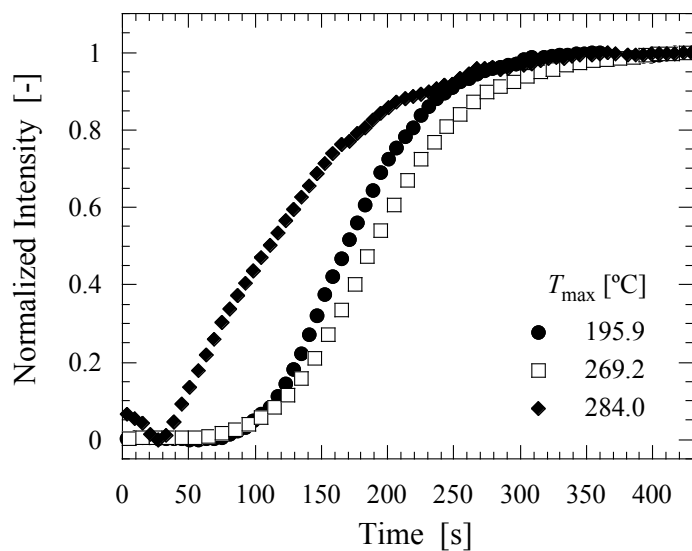


Figure 16. Change of the normalized intensity of birefringence during isothermal crystallization process at 137.5°C from various  $T_{\max}$ 's.

Table 1. The crystallization rate at 137.5°C from various  $T_{\max}$ 's.

$T_{\max}$ [°C]	$V$ [s <sup>-1</sup> ]
195.9	$5.93 \times 10^{-3}$
269.2	$5.26 \times 10^{-3}$
284.0	$8.95 \times 10^{-3}$

Figure 17 に冷却過程における DSC 曲線を示す. 図より  $T_{\max}$  に依存して結晶化による発熱ピークが現れる時間が変化し, 結晶化速度が  $T_{\max}$  に影響を受けることは明らかである. 次に各  $T_{\max}$  における結晶化ピーク温度を算出し,  $T_{\max}$  の結晶化温度の依存性を Figure 18 に示す. 図より, 結晶化速度は,  $T_{\max}=180-280^{\circ}\text{C}$  の領域では徐々に低下することがわかる. 一方,  $280^{\circ}\text{C}$  以上では急激に上昇しており, 特異な挙動を示している. この挙動は核剤のモルフォロジーによる影響であると考えられる. これまでの結果から, 溶解時間を 5 min とした場合において,  $260^{\circ}\text{C}$  以上の  $T_{\max}$  において核剤は部分的に溶解し, その後に形成される核剤モルフォロジーが針状結晶であり,  $T_{\max}$  が  $280^{\circ}\text{C}$  以上で形成される核剤のモルフォロジーは, 樹枝状晶であることが明らかとなっている. 結晶化速度が低下する  $T_{\max}=260^{\circ}\text{C}$  付近では, 核剤が部分溶解している状態からの結晶化であるため,  $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  という冷却速度では, iPP の結晶化よりも前に核剤が析出し, 温度が低下していくにつれて, 次第に針状に成長していくと考えられる. そして, その後に核剤表面に iPP が結晶化するという結晶化過程が考えられる. このことから, 全体の結晶化速度に遅れが生じたのではないかと考えている. また,  $T_{\max}=280^{\circ}\text{C}$  以上では, 核剤が完全溶解した後の析出であるため, 核剤が樹枝状晶を形成し, 核剤表面積がの増加に起因した結晶化速度の向上であるといえる.

これまでの結果から,  $T_{\max}$  が出する核剤のモルフォロジーに影響を与えることが明らかになった. 核剤のモルフォロジーはその後に形成される  $\beta$  晶の形成に大きく影響を与えることが考えられるため, 次に核剤のモルフォロジーと  $\beta$  晶形成量の関係について検討した結果について述べる.

$T_{\max}=195.9, 260.0, 269.2, 299.6^{\circ}\text{C}$  でそれぞれ 5 min 溶解させ,  $137.5^{\circ}\text{C}$  で結晶化させた各試料の WAXD プロファイルを図 19 に示す. どの試料においても  $(110)\alpha$ ,  $(300)\beta$ ,  $(301)\beta$  の回折が確認でき, 特に  $(110)\alpha$  および  $(300)\beta$  の強度が  $T_{\max}$  に依存して変化することがわかる.  $T_{\max}$  と  $\beta$  晶形成量の関係についてより詳細に検討するために  $\beta$  晶分率 ( $k_{\beta}$ ) を Turner-Jones 式 (eq.(5)) [19-21] によって算出した.

$$k_{\beta} = \frac{H_{\beta}(300)}{H_{\alpha}(110) + H_{\alpha}(040) + H_{\alpha}(130) + H_{\beta}(300)} \quad (5)$$

ここで,  $H_{\alpha}$  は  $\alpha$  晶由来のピーク強度,  $H_{\beta}$  は  $\beta$  晶由来のピーク強度である. また  $(110)$ ,  $(040)$ ,  $(130)$  はそれぞれ  $\alpha$  晶に帰属する回折面であり,  $(300)$  は  $\beta$  晶に由来する回折面である. eq.(5) によって求めた  $\beta$  晶分率を図 20 に示す.

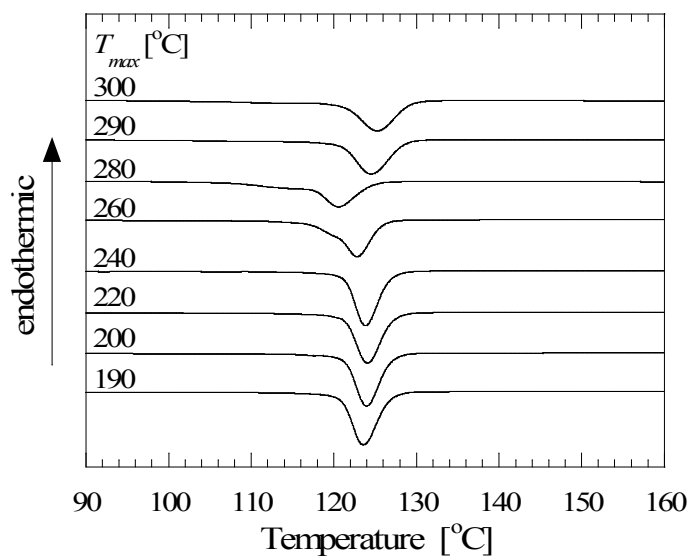


Figure 17. DSC cooling thermographs of the specimens from various  $T_{\max}$ 's.

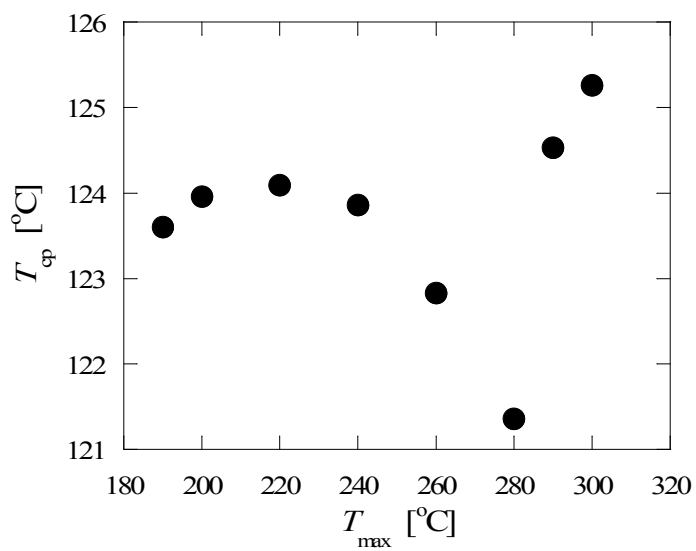


Figure 18.  $T_{\max}$  dependence of the peak crystallization temperature ( $T_{cp}$ ).

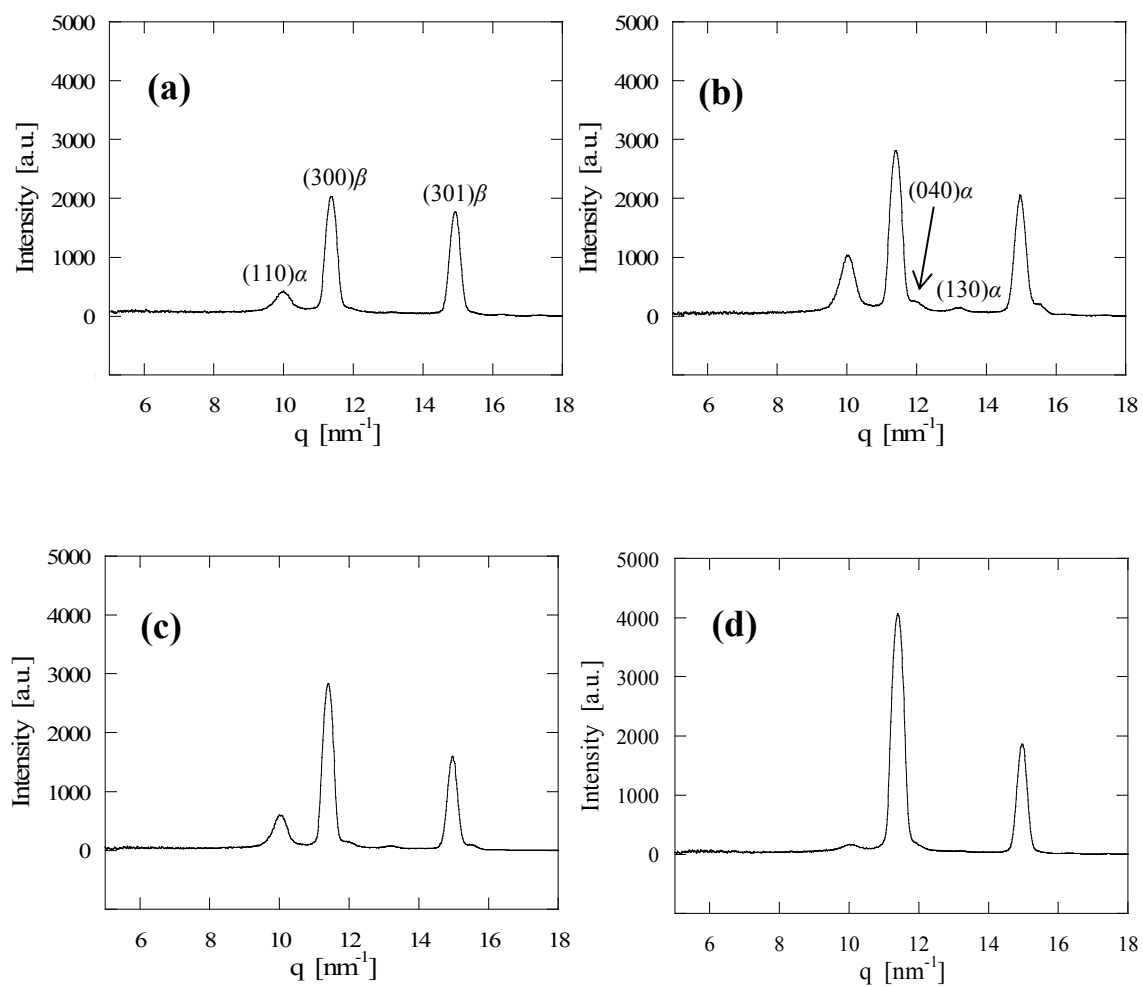


Figure 19. WAXD profiles of the specimens crystallized at  $137.5^\circ\text{C}$  from various  $T_{\text{max}}$ 's.

(a)  $T_{\text{max}}=195.9^\circ\text{C}$ , (b)  $T_{\text{max}}=260.0^\circ\text{C}$ , (c)  $T_{\text{max}}=269.2^\circ\text{C}$ , (d)  $T_{\text{max}}=299.6^\circ\text{C}$

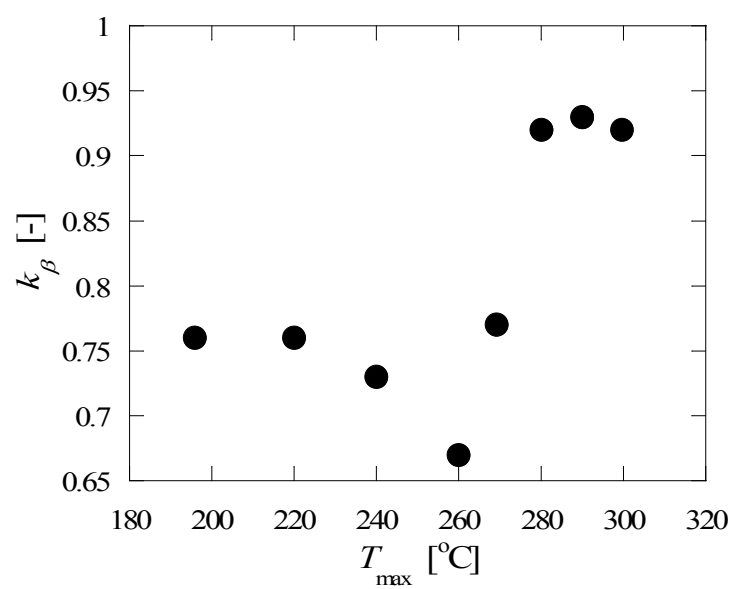


Figure 20.  $T_{\max}$  dependence of the fraction of  $\beta$  crystalli ( $k_\beta$ ).

図より、 $T_{\max}$ が $200^{\circ}\text{C}$ より上昇することで、 $\beta$ 晶分率が減少し、その値は $260^{\circ}\text{C}$ で最低値を示す。しかし、 $260^{\circ}\text{C}$ 以上になると、 $\beta$ 晶分率が急激に上昇し、高温域( $T_{\max}=280\text{--}300$ )では最大値をとり、その値でほぼ一定となる。このような $T_{\max}$ に依存した違いは、 $T_{\max}$ によって核剤のモルフォロジーが異なることに起因すると考えられる。 $\beta$ 晶分率が最大値を示す領域では、核剤は樹枝状晶を形成する。その際、核剤は結晶幅の狭い樹枝状であるため、その表面積が増加する。また、 $\alpha$ 晶由来のピークが確認できない理由については、結晶の成長面が関係していると考えている。 $\beta$ 晶は核剤の側面から成長するのに対し、 $\alpha$ 晶は核剤の端面から成長することが知られている。核剤が樹枝状晶を形成したことで、核剤の端面の一方は常に違う核剤と接しており、端面の分率が減少すると考えられる。このことから $\alpha$ 晶の形成量が激減したといえる。また、この $T_{\max}$ では結晶化速度が他と比較して速い。このように、核剤が樹枝状晶を形成することによって、 $\beta$ 晶形成量を増加させる複数の因子が重なり、 $\beta$ 晶分率を増加させたといえる。

一方、 $T_{\max}=260^{\circ}\text{C}$ では $\beta$ 晶分率が最低値を示している。Figure 6.19(b)より、 $\beta$ 晶強度はある程度の値を示してはいるが、 $\alpha$ 晶由来の(110)のピークが他の試料よりも強い。このことから、 $\beta$ 晶分率が低下は、 $\alpha$ 晶が全体の結晶量に対し比較的多く形成することに起因していると考えられる。また、この $T_{\max}$ では結晶化速度が低下することも明らかになっている。以上の実験事実について以下のように考察する。

$T_{\max}=260^{\circ}\text{C}$ において、形成されるモルフォロジーは針状結晶であることが明らかであり、これまで全ての核形成が核剤表面で起こっていると考えてきた。したがって、樹枝状晶のようなモルフォロジーを形成したことによる結晶化速度の向上は容易に理解できる。次に、粒状晶と針状結晶を考える。Figure 11より、核剤が粒状を形成している場合、その空間内で微分散していることがわかる。一方、針状では同じ空間内において疎な分散であることがみてとれる。この両者が結晶化していく過程を考えると、粒状は結晶化するとほぼ円状に成長し、核剤が微分散していることから結晶化が直ちに完了する。しかし、疎な分散をしている針状では、結晶化すると楕円状に成長するため結晶化の完了までに時間がかかる。このことから、結晶が空間を占める割合が遅いため、iPPマトリクス中から $\alpha$ 晶の球晶が成長する空間を与えてしまうと考えられる。したがって、球晶が遅れて形成されたことで全体の結晶化速度が低下し、さらに $\alpha$ 晶の分率が上昇するため、 $\beta$ 晶分率も低下したと考えられる。また、核剤表面から結晶が成長する場合、側面から $\beta$ 晶が形成されてくるとしたが、このときに結晶欠陥が生じ分子鎖の距離が乱れたことによって、 $\alpha$ 晶が形成することが報告されている[21]。この現象が全ての場合で起こり得ると仮定すると、その発生確率は核剤間の距離に起因すると考えられる。針状では疎な分散で



あるため、その距離は長くなり結果として成長する $\beta$ 晶ラメラが長くなると考えられる。この状態において、成長する過程における結晶欠陥が生じやすくなると考えられる。したがって、結晶欠陥が増加することにより、 $\alpha$ 晶の形成量が多くなると考えられる。これらのことから、針状結晶を形成した場合、 $\alpha$ 晶分率が高くなることで $\beta$ 晶分離が低下し、さらに結晶化速度も低下するのであろう。

### 3.3. $\beta$ 晶分率増加メカニズムについて

本項では、これまでの実験から得られた結果を考慮し、 $\beta$ 晶増加メカニズムについて提案する。特に、 $\beta$ 晶が多く形成されていると考えられる樹枝状晶について詳細に解明する。Figure 21(a)に POM 観察によって得られた核剤樹枝状晶の一部を示す。また、Figure 21(b)に樹枝先端の拡大図をモデル化して示す。

図より、まず枝状の核剤が析出し、その核剤表面に結晶が成長する。ここでは、 $\alpha$ 晶と $\beta$ 晶が成長するが、その成長面は互いに異なり、 $\alpha$ 晶は核剤の端面から成長が開始する。一方で、 $\beta$ 晶は核剤の側面から成長が開始する。また、核剤を詳細に観察すると核剤1つ1つは針状であり、それが集まったことで樹枝状を形成されている。つまり、核剤の片方の端面というのは常に別の核剤とつながっている状態になる。その結果、端面から成長する $\alpha$ 晶の分率は半分程度に減少することになる。一方、核剤の結晶幅は $0.86\ \mu\text{m}$ と非常に狭く、長軸方向の結晶長も短い。すなわち、同じ量だけ核剤が存在するとした場合、その数は増加する。したがって、核剤の表面積が上昇する。これらの影響のために $\beta$ 晶がより多く形成されたと説明できる。

iPP 融体中の核剤の溶解現象には誘導期が存在し、溶解速度の異なる領域が確認された。溶解現象は、界面反応過程と拡散過程から成り立っていると考えられ、全体の溶解速度は拡散過程の速度に支配される。すなわち、律速段階であることから Hixson-Crowell 式が成立することを明らかにした。さらに、溶解速度が融解温度上昇と共に速くなることから、温度依存性を持つことが明らかになった。

また、冷却時に析出する核剤のモルフォロジーは $T_{\text{max}}$ に影響を受け、その溶解状態の違いによって形成する核剤のモルフォロジーが異なることを示し、そのモルフォロジーは粒状、針状および樹枝状であることを明らかにした。さらに、それらの核剤を詳細に観察した結果、析出する核剤の全体の大きさや核剤の分散状態、短軸方向の結晶幅の違いなどに大きな差が見られた。これらの要素が核剤の表面から結晶化する際に影響を与えていることを示唆した。

iPP の結晶化については、高温融解による核剤の析出によって、核剤が樹枝状晶を形成したことで幅の狭い密な核剤が形成された。この結果、核剤表面積が増加し、結晶化の促進につながった。さらに、樹枝状晶形成で核剤端面の分率が減少し、そこ面から成長する $\alpha$ 晶の形成量が減少する。この相乗効果により、 $\beta$ 晶分率を向上させることが可能であることを明らかにした。

以上のことから、iPP 融体中に核剤が溶解した後に析出する核剤のサイズもよび形状が $\beta$ 晶の形成量に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。そして、 $\beta$ 晶形成における最適な条件を見出すことによって、 $\beta$ 晶形成量の制御につながる可能性を示した。

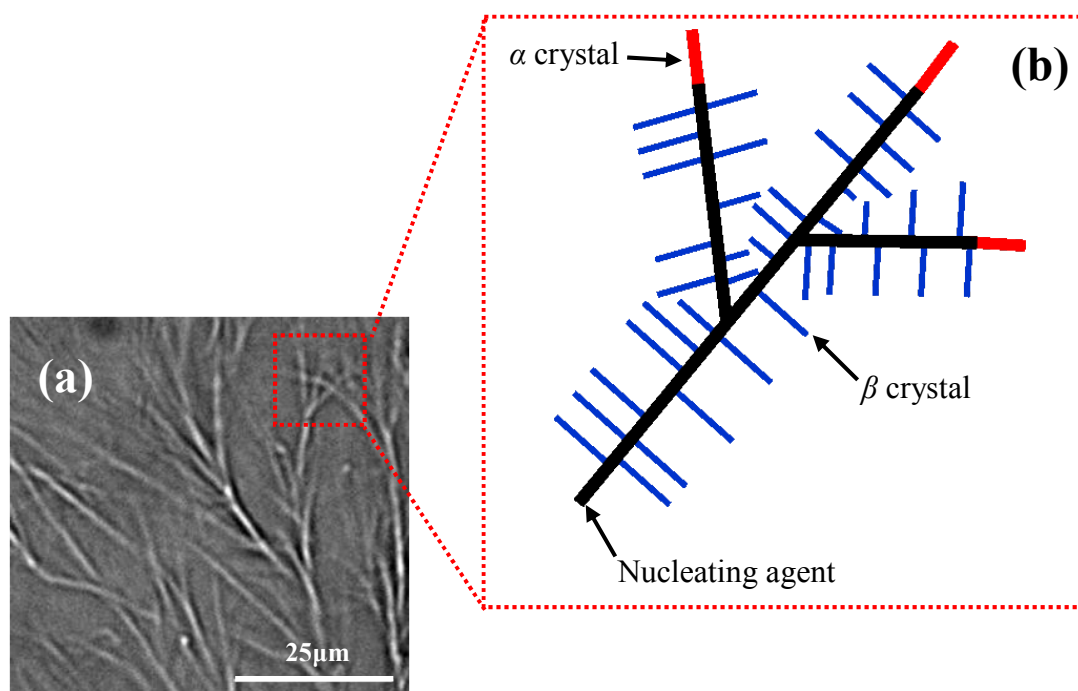


Figure 21. (a) The dendrite nucleating and (b) the model of  $\beta$  crystal growth from the dendritic nucleating agent.

#### 4. 結論

iPP に  $\beta$  晶核剤(DCNDCA)を添加した際の核剤の溶解-析出挙動と  $\beta$  晶形成について POM, DSC および WAXD 測定によって検討した.

融解温度の上昇に伴い, iPP 融体中で核剤が溶解する挙動が観察された. また, その溶解速度は融解温度に依存することを明らかにした. さらに, この溶解現象には挙動の異なる 2 つの領域(1stおよび2nd)が存在し, この2つの領域においてそれぞれ核剤の界面反応過程(1st)および拡散過程(2nd)が起きていることを示唆した. 拡散過程である 2nd 領域の溶解速度が律速段階であるため, iPP 融体中における核剤の溶解は Hixson-Crowell 式が成立すると考えられる. 核剤溶解後の冷却過程において析出する核剤のモルフォロジーは, 核剤の溶解状態によって粒状, 針状および樹枝状の 3 つの異なる形状を形成することが観察され, それらのモルフォロジーは主に融解温度によって支配されることを明らかにした. さらに, それぞれのモルフォロジーで核剤の結晶サイズが異なることも明らかにした.

DCNDCA を添加した iPP 結晶化において, 析出した核剤の表面から結晶成長が起こっていることが観察された. その全体結晶化速度は高融解温度において最大値を示すことを明らかにした. これは核剤が樹枝状晶を形成したことによって, 核剤結晶の表面積の増加に起因した結晶化促進効果であることを示した. さらに, この傾向は DSC 測定による冷却結晶化から得られた結晶化速度と良く一致する. これらのことから, 全体結晶化速度は析出した核剤モルフォロジーに依存することが明らかになった. また, iPP $\beta$  晶の形成量は高温での融解によって,  $\beta$  晶分率が増加傾向を示した. この傾向は核剤モルフォロジーが樹枝状晶を形成することに起因すると考えられる. 樹枝状晶の形成によって, 核剤の端面の分率の減少に伴う  $\alpha$  晶の形成量の低下や, 核剤総表面積の増加, 結晶化速度の上昇という複数の現象が起こる. これらの現象が重なることによって,  $\beta$  晶形成能力が向上し,  $\beta$  晶の形成量は高温での融解によって増加する傾向を示すといえる. また, この  $\beta$  晶分率の融解温度依存性は DSC 測定から得られた結晶化速度の傾向と非常に良く一致することから,  $\beta$  晶分率と結晶化速度は相関関係にあり, 結晶化速度は溶解後に析出する核剤のモルフォロジーの影響も受けると考えられる.

これらの結果から, 核剤添加による  $\beta$  晶形成メカニズムについて, 冷却過程で析出する核剤のモルフォロジーが最終的な  $\beta$  晶形成量に影響を与え, そのモルフォロジーは核剤の溶解状態に依存することを示した. したがって  $\beta$  晶形成量は,  $\beta$  晶形成に至る各過程において複数の機構が重なった場合において極めて多量に形成されるという相関を示すことを明らかにした. そして, このことは iPP $\beta$  晶形成制御の重要な知見となると考えられる.

## 5. 参考文献

- [1] G. Natta, P. Corradini, M. Cesari; *Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei. Rendiconti*, 21, 365 (1956).
- [2] G. Natta, P. Corradini, P. Ganis; *J. Polym. Sci.* 58, 1191 (1962).
- [3] J.Karger-Kocsis; "Polypropylene: Structure, Blenda and Composites: 1 Structure and Morphology", Campman & Hall, London, (1995).
- [4] G. Natta, P. Corradini; *Nuovo Cim. Suppl.*, 15, 40 (1960).
- [5] M. Hikosaka and T. Seto; *Polymer J.*, 5, 111 (1973).
- [6] C. De Rosa, G. Guerra, R. Napolitano, V. Petraccone, and B. Pirozzi; *Eur. Polym. J.*, 20, 973 (1984).
- [7] G. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, C. De Rosa, R. Napolitano, B. Pirozzi and G. Giunchi; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 22, 1029 (1984).
- [8] P. Corradini, G. Giunchi, V. Petraccone, B. Pirozzi, H. M. Vidal; *Gaazzetta Chim. Ital.*, 110, 413 (1980).
- [9] B. Lotz, S. Kopp, D. C. R. Dorset; *Acad. Sci. Paris II. b.*, 319, 187 (1994).
- [10] B. Lotz, J. C. Wittmann, A. J. Lovinger; *Polymer*, 37, 4979 (1996).
- [11] B. An; *Acta. Polym. Sin.*, 3, 330 (1993).
- [12] K. Moos, B. Tigler; *Angew. Makromol. Chem.*, 94, 213 (1981).
- [13] T. Kawai, R. Iijima, Y. Yamamoto, T. Kimura; *Polymer*, 43, 7301 (2002).
- [14] M. Yamaguchi, T. Fukui, K. Okamoto, S. Sasaki, Y. Uchiyama, C. Ueoka; *Polymer*, 50, 1497 (2009).
- [15] F. Luo, C. Geng, K. Wang, H. Deng, F. Chen, Q. Fu, B. Na; *Macromolecules*, 42, 9325 (2009).
- [16] T. Barany, A. Izer, J. Karger-Kocsis; *Polymer Testing*, 28, 176 (2009).
- [17] Y. Yonezawa, I. Shinohara, M. Sasaki, A. Otsuka, H. Sunada; *Chem. Pharm. Bull.*, 42(2), 349 (1994).
- [18] 矢野浩志; *Folia. Pharmacol. Jan.*, 133, 270 (2009).
- [19] N. Mohmeyer, H. Schmidt, P. Kristiansen, V. Altstadt; *Macromolecules*, 39, 5760 (2006).
- [20] A. Romankiewicz, T. Sterzynski, W. Brostow; *Polym. Int.*, 53, 2086 (2004).
- [21] J. Kotek, M. Raab, J. Baldrian, W. Grellmann; *Appl. Polym. Sci.*, 85, 1174 (2002).
- [22] J. Varga, J. Karger-Kocsis; *Composites Science and Technology*, 48, 191 (1993).

