

(論文内容の要旨)

本論文は、ポリ乳酸の産業応用へ向けて結晶化速度改善と構造制御の指針を明らかにするため、その結晶構造と結晶化機構を熱測定、広角・小角 X 線散乱、偏光解消光散乱や顕微鏡観察など種々の実験的手段を用いて詳細に調べると同時に、関連する天然ゴムや水素結合を有するポリビニルアルコールの結晶化過程についても詳細な検討を加えた結果についてまとめたものであり、全 7 章から成る。各章の要旨を以下に述べる。

第 1 章は序論であり、ポリ乳酸に関連するこれまでの研究をまとめ、本論文の背景を明らかにしている。同時に、高分子結晶化の基礎概念と本論文で用いた実験手段の原理と実際を述べている。

第 2 章では、ポリ-L-乳酸(PLLA)の結晶構造に対する結晶化温度の効果と融解挙動を広角 X 線散乱、小角 X 線散乱、顕微鏡観察および熱測定により詳細に調べている。その結果、ポリ-L-乳酸を 120 °C 以上で結晶化させると従来言われているように格子定数 $a=10.7\text{\AA}$ 、 $b=6.45\text{\AA}$ 、 $c(\text{繊維軸})=27.8\text{\AA}$ の斜方晶系を持つ α 晶が生成するが、それ以下の温度で結晶化させると晶系が変化していることが分かった。X 線回折の結果を解析し、六法晶系である α' 晶が生成していることが明らかになった。さらに、小角 X 線散乱法により評価した長周期の温度依存性からも新たな結晶系である α' 晶の存在が確認された。低温 (80°C) で結晶化させた α' 晶を昇温していく過程で、150°C で α' 晶が α 晶へ転移することが広角 X 線散乱の測定より明らかになった。この転移に伴い散乱強度の減少が見られず、また昇温速度に転移温度が依存しないことから、この転移は固相-固相転移であると結論付けられている。

第 3 章では、PLLA のせん断流動場における結晶化挙動について、特に高分子量成分の添加効果に着目して調べている。まず、分子量 $M_w=206000$ の PLLA を 145°C でせん断速度 2 s^{-1} 、せん断ひずみ 2000% のせん断を印加して、結晶化過程を小角 X 線散乱で追跡したが、結晶化速度の加速は見られたが異方的な結晶生成は観測されなかった。次に、 $M_w=557000$ の高分子量成分を 10wt% 添加して同じ結晶化温度とせん断条件で結晶化を行ったところ、配向したラメラ晶からと思われる散乱パターンが観察され、異方的結晶構造の生成が確認された。すなわち、シシケバブ構造と考えられる異方的な結晶構造の生成に高分子量成分が大きな役割を担っていることが明らかとなった。さらに、結晶化速度について偏光解消光散乱を用いて調べたところ、高分子量成分の添加により結晶化速度が約 10 倍速くなることが確認された。

第 4 章では、PLLA の結晶化挙動に対する少量のポリ-D-乳酸(PDLA)添加の効果について調べている。PLLA と PDLA は 1 対 1 のステレオコンプレックス(SC)を生成することが知られているが、本実験ではまず 100°C で結晶化を行い、その後 200°C でアニーリングすることにより SC のみを残し、冷却過程での PLLA の結晶化過程を観察した。

低分子量 PDLA ($M_w=30800$, 1-PDLA) と高分子量 PDLA ($M_w=228000$, h-PDLA) を用いて実験を行ったところ、h-PDLA の場合には PDLA の濃度の増加に伴い結晶化速度の目安である結晶化温度は上昇したが、1-PDLA の場合には PDLA 濃度が約 1wt%までは結晶化温度は増大したがその後はほぼ一定となった。すなわち、h-PDLA の方が 1-PDLA よりも大きな結晶化速度の加速効果を持つことが明らかとなった。また、広角 X 線散乱により SC の量を調べたところ、1-PDLA より h-PDLA の場合の方が少なく、従来言われている SC が PLLA の結晶核材として働くという効果以外に別の効果が存在することが示唆された。SC を生成させた後、PLLA/1-PDLA および PLLA/h-PDLA のブレンドの溶融粘弾性の測定を行ったところ、PLLA/1-PDLA の方が高い粘性を示し、SC を架橋点とするネットワーク構造が生成していることが示唆され、このネットワークが結晶化速度を支配する要因の 1 つであると結論された。また、等温結晶化過程において、結晶核生成速度と結晶成長速度を分離したところ、ネットワーク構造は主に核生成速度の加速に寄与していることが明らかとなった。

第 5 章では、前章に続き、PLLA の結晶化挙動に対する少量のポリ-D-乳酸(PDLA)添加の効果について調べているが、ここでは主に SC 生成に対する熱履歴が PLLA 結晶化に及ぼす影響に注目している。すなわち、SC を生成する 100℃で 30 分間の前段階結晶化過程がない状態で、200℃からの冷却過程での PLLA の結晶化挙動を調べている。その結果、前段階結晶化過程がない場合には、PLLA/1-PDLA のブレンド系においても、1-PDLA の濃度増加に従い単調な結晶化温度の増大が観察され、1-PDLA においても大きな結晶化速度の加速効果が得られることが分かった。また、広角 X 線散乱測定より、前段階結晶化過程がないと SC の量が減少することが明らかとなり、SC が PLLA の結晶化核材として働く以外に、SC が架橋点となり生成するネットワーク構造が PLLA の結晶化速度に大きな影響を与えることが明らかにされた。

第 6 章では、天然ゴムを室温で延伸しその後 75-80℃の温水中で縮ませるという操作を何度も繰り返すクラッキング法による延伸過程を調べている。最初非晶であったゴムは直ぐに結晶化を示し、約 20 回の操作で 17-18%の最高の結晶化度に到達した。60 回ぐらいまでは変化せず、その後減少が見られた。配向度は約 10 回で最高値に到達し、その後大きな変化を示さなかった。一方、弾性率は 100 回まで増大を続け、その後急激に減少した。これらの結果は、各延伸過程で高分子鎖が絡み合いの間で徐々に切断されていったと考えると解釈できることを示した。

第 7 章では、水素結合を有するポリビニルアルコールに硝酸マグネシウム塩を加えた際におこる PVA の構造と物性の相関について調べている。PVA に硝酸マグネシウム塩を加えると、PVA は非常に柔らかくゴムのように振る舞うこと、また誘電率が向上することが示された。物性変化に伴う PVA の構造変化を小角・広角 X 線散乱により調べたところ、塩の添加により結晶化度が減少し、等重量比での混合によりほぼ結晶化度がゼロになることを示した。すなわち、物性変化の主たる要因が塩による結晶の破壊であることを明らかにしている。

最後に、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ポリ乳酸の産業応用へ向けて結晶化速度改善と構造制御の指針を得るため、その結晶構造と結晶化機構を散乱法や顕微鏡法など種々の実験的手段を用いて詳細に調べると同時に、関連する天然ゴムや水素結合を有するポリビニルアルコールの結晶化過程についても詳細な検討を加えた結果についてまとめている。得られた成果の概要は以下の通りである。

ポリ乳酸にはL体とD体の対掌体が存在するが、自然界ではL体が主として生産される。ポリ-L-乳酸について結晶化の温度依存性を詳細に調べ、120℃以上の温度では α 晶が生成するのに対して、それ以下の温度ではらせん分子鎖のパッキングの乱れにより α' 晶が生成することを示した。さらに α' 晶は150℃において α 晶へと固相転移することを明らかにした。せん断流動場におけるポリ-L-乳酸の結晶化過程の研究においては、高分子量成分を少量添加することにより、その結晶化速度が約1桁も加速することを見だし、結晶化速度制御への道を開いた。

少量のポリ-D-乳酸を添加した場合のポリ-L-乳酸の結晶化過程を詳細に調べている。ポリ-L-乳酸はポリ-D-乳酸と1対1のステレオコンプレックス(SC)を形成し、SCが存在するときにはその結晶化速度が加速するが、従来はSCが核材として働くためであると考えられていた。本論文では、ポリ-L-乳酸の結晶化過程に対するポリ-D-乳酸の分子量、濃度、前段階熱処理条件等の効果を詳細に調べ、同時に融体の粘弾性測定を行った結果、結晶化速度の加速はSCの核材効果によるだけではなく、SCが架橋点となり融体中に生成されるネットワーク構造によるものであることを初めて示し、ポリ乳酸の結晶化速度制御に対して新しくかつ重要な知見を与えている。

さらに関連する高分子の結晶化過程についても詳細に調べ、天然ゴムのクラッキング法による超延伸過程の解明やポリビニルアルコールへの硝酸塩添加による物性変化と構造の相関解明を行っている。

以上、要するに本論文は、ポリ乳酸および関連する高分子の結晶構造と結晶化過程を実験的に詳細に調べ、その生成機構を明らかにすることによりポリ乳酸の結晶化速度と物性改善への方向性を示した。これらの研究はポリ乳酸と関連する高分子の基礎物性と応用を理解する上で重要な知見を含んでいる。本研究によって得られた成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成21年2月23日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。