

ゲル化プロセスを利用したステレオコンプレックスポリ乳酸の結晶化

田村 佳樹
Yoshiki TAMURA

物質化学専攻修士課程 2022年度修了

1. はじめに

私は、2022年9月5日から7日に北海道大学で開催された第71回高分子討論会に参加し、「ゲル化プロセスを利用したステレオコンプレックスポリ乳酸の結晶化」というタイトルで発表を行った。

2. 緒言

ポリ乳酸 (PLA) は再生可能素材により得られる環境調和型材料である。ポリ乳酸にはポリ L-乳酸 (PLLA) およびポリ D-乳酸 (PDLA) の鏡像異性体が存在し、いずれの結晶も 10_3 らせん構造をとる事が報告されている。また、PLLA と PDLA を 1:1 で混合することによりステレオコンプレックスポリ乳酸 (sc-PLA) が形成され、結晶の融点は PLLA に比べて約 50°C 高い 220°C であることが報告されている。本研究室では PLLA/PDLA ブレンドを *o*-ジクロロベンゼンからゲル化することで sc-PLA を生成することを報告した。本研究では PLLA および PDLA の L : D 比率を変えてゲル化プロセスを利用して sc-PLA を作製し、各比率での sc-PLA の結晶化について評価を行った。

3. 実験操作

L-ラクチドは東京化成、D-ラクチドは日本材料技研より購入した。PLLA および PDLA は L-ラクチドおよび D-ラクチドをオクチル酸スズを触媒として開環重合することで得た。PLLA と PDLA の M_w はそれぞれ 9.5×10^4 と 1.4×10^5 であった。sc-PLA は PLLA と PDLA の重量比を 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5 でブレンドし作製した。ゲルは *o*-ジクロロ

ベンゼンに加え溶解した後、 0°C および 30°C で急冷して得た。その後、メタノールを用いて *o*-ジクロロベンゼンを除去し、乾燥して得られたものを試料として用いた。

4. 結果と考察

4.1 POM によるゲルの形態観察

Fig. 1 に PLLA/*o*-ジクロロベンゼンの濃度を変えて作製したゲルの偏光顕微鏡 (POM) 写真を示す。

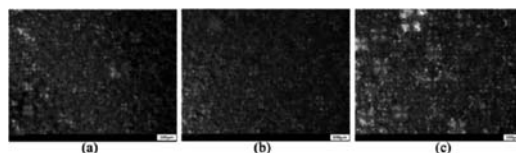


Fig. 1 Polarized optical microscopic observation of PLLA (a) 5wt% (b) 10wt% (c) 15wt%.

各濃度でマルチーズクロスが観察されていて球晶が形成した。濃度が高い方が球晶は大きく成長した。このことは、核生成が少なかったため大きな球晶になったと考えられる。また、sc-PLA の POM 写真では球晶は確認されなかった。

4.2 SEM による乾燥した試料の形態観察

Fig. 2 に PLLA と sc-PLA の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

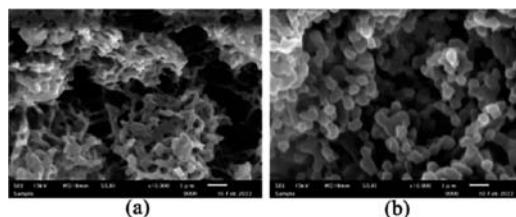
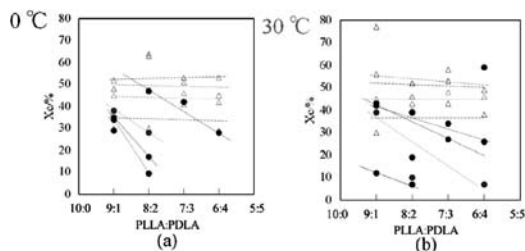


Fig. 2 Photographa SEM (a) 15wt% PLLA (b) 15wt% sc-PLA.

PLLA ではシート状の多孔質が形成しているが、sc-PLA では繊維状のネットワークが形成されている。sc-PLA では球晶を確認することはできなかったが、多孔質構造を形成することが確認された。

4.3 1g 当りに換算した結晶化度 (X_c) の変化

次に、DSC 測定を行うとブレンド比に応じて PLLA および sc-PLA の融点が 175°C と 225°C に観測された。これらの ΔH から結晶化度 (X_c) を求めた。Fig. 3 に PLLA および sc-PLA を 1g に換算した PLLA および sc-PLA の結晶化度を示す。



● 2 wt% X_c (PLLA) ● 10 wt% X_c (PLLA)
 △ 2 wt% X_c (sc-PLA) △ 10 wt% X_c (sc-PLA)
 ● 5 wt% X_c (PLLA) ● 15 wt% X_c (PLLA)
 △ 5 wt% X_c (sc-PLA) △ 15 wt% X_c (sc-PLA)

Fig. 3 Crystallinity of PLLA and sc-PLA converted to 1 g of each sample (a) 0°C, (b) 30°C.

PLLA の結晶化度は L の比率が小さくなるにつれて結晶化度は低くなった。sc-PLA はブレンド比にかかわらずゲルの濃度の依存はなく、ほぼ一定であった。

また、温度を変えても sc-PLA の結晶化度はほぼ一定であった。このことから、sc-PLA は温度に関わらず一定の結晶化度で形成されると考えられる。

4.4 X 線による回折パターンの変化

最後に X 線測定により回折パターンの変化を Fig. 4 に示す。

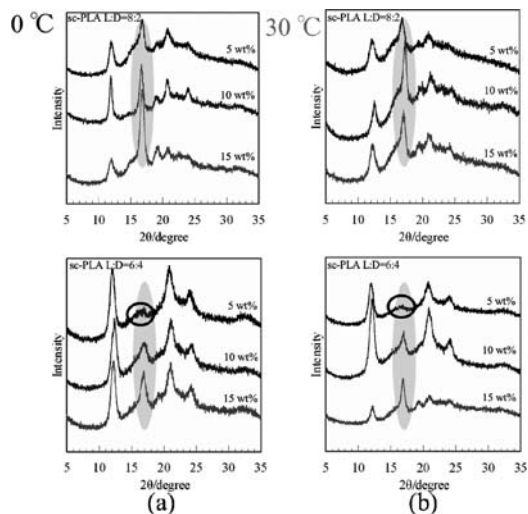


Fig. 4 X-ray diffraction sc-PLA recorded (a) 0°C, (b) 30°C.

X 線測定の結果より、PLLA と sc-PLA の二つの回折パターンを確認できた。また、約 17° 付近の PLLA の (200) ピークは濃度が高くなると大きくなる傾向が見られた。さらに、○で示したところは PLLA の (200) ピークがなく、この結果は DSC 測定の結果と一致した。

5. 結論

以上のことより、PLLA は α -ジクロロベンゼン溶液の濃度が高くなるにつれて球晶が大きく成長し多孔質を示したが、sc-PLA では粒子状にはならなかったが多孔質にはなった。また、PLLA および sc-PLA とともに多孔質を形成するが形成のプロセスに違いがありモルフォロジーが異なると考えられる。PLLA/PDLA ブレンド試料はゲル化する時の濃度とともに PLLA の結晶化度は低くなっていくが、sc-PLA の結晶化度はあまり変化しなかった。このことから、濃度が低く L の比率が小さくなるにつれて sc-PLA は形成されやすくなることが考えられる。X 線測定より得られた結果は DSC の結果と一致した。