

N-24

電場誘起による高結晶・高配向化ポリ-L-乳酸フィルムの作製

Preparation of High Crystallinity and High Orientation Poly(L-lactic acid) Films under Electric Field

○ 中山 麗¹, 森野 淳史², 伊掛 浩輝³, 室賀 嘉夫³, 栗田 公夫³, 清水 繁³, 胡桃 聡⁴, 鈴木 薫⁴
 *Rei NAKAYAMA¹, Atsushi MORINO², Hiroki IKAKE³, Yoshio MUROGA³, Kimio KURITA³,
 Shigeru SHIMIZU³, Satoshi KURUMI⁴, and Kaoru SUZUKI⁴

Abstract: Semi-crystallized poly(L-lactic acid) (PLLA) has a comparatively low-degree of crystallization (X_c). In order to orient its crystalline domains in a regular way and to raise X_c , electric field was applied to PLLA film while annealing it according to a program. As a result of the analysis by wide-angle X-ray diffraction, it was shown that the crystalline domains have a tendency to orient in parallel to the direction of the applied electric field and the orientation is best regulated at annealing temperature of 170°C. Analysis of X_c and the crystalline lamella by differential scanning calorimeter and small-angle X-ray scattering has suggested that such a regulated orientation of the crystalline domains might be brought about by small crystalline of sub-micron order, produced at the annealing temperature of 170°C.

【緒言】

ポリ-L-乳酸(PLLA)は、植物を原料として生産される高分子材料で、環境負荷を低減することができるバイオマスプラスチックとして注目されている。しかしながら、PLLAは結晶化速度が極めて遅く、結晶化度が低いので、石油由来の結晶性高分子と比べ、耐熱性や力学強度において劣ることが欠点として指摘されている。本研究は、PLLA フィルムの成形時に、熱処理をしながら電場をかけることにより、PLLAの結晶化度と結晶の配向度を上昇させ、PLLA フィルムの力学的性質と熱的安定性の改善を図ることを目的とするものである。本報告では、示差走査熱量(DSC)、X線広角回折(WAXD)、X線小角散乱(SAXS)により、熱処理プロセスとPLLAの結晶化との関連を調べた。

【実験】

PLLAの合成: PLLAの合成は既報¹⁾に従って、次のように実施した。L-ラクチド29.9gと触媒である塩化スズ(II)0.14gを溶媒のジフェニルエーテル200mLに溶解し、その混合溶液を、脱水用のモレキュラーシーブが入った円筒ろ紙をとりつけたソックスレー抽出器付きの反応容器(500mL)に入れ、攪拌しながら減圧下で20時間、温度130°Cに保持して、L-ラクチドの開環重合を行った。PLLAのクロロホルム溶液の温度30°Cにおける極限粘度数から、PLLAの粘度平均分子量 M_v は、 1.95×10^4 と見積もられ、テトラヒドロフランを溶離溶媒として用いたゲル浸透クロマトグラフィーにより、ポリスチレン換算による重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比、 M_w/M_n は1.76と見積もられた。また、PLLAのクロロホルム溶液の25°Cにおける旋光度から、PLLAの光学純度は93.73%となり、L-ラクチドの開環重合時において、そのラセミ化はほとんど起こらないことが示された。

キャストフィルムの作製と電場中でのフィルムの作製¹⁾: 合成したPLLA0.8gをクロロホルム80mLに溶解し、ろ過した後、シランカップリング処理したガラスシャーレに移した。その後、暗所室温下で24時間静置し、溶媒を除去することによりフィルムを得た。これを160°Cで1時間熱処理して、フィルム中の溶媒を完全に除去すると同時にモルフォロジーの均質化を図った。次に、このフィルムをシランカップリング処理したガラス板の上に置き、両端を電極板で固定し、Fig.1に示すプログラムに従って、熱処理をしながら電場をかけた。このとき、電極間の距離 d は、0.01m(一定)、電位差は、0および10V(電場の強さ=0および1kV/m)とした。なお、Fig.1において、T°C(一定)での融解過程および140°C(一定)²⁾での結晶成長過程における静置時間は60分間(一定)とし、T°Cとしては165、170、175°Cの3種類の温度を採用した。

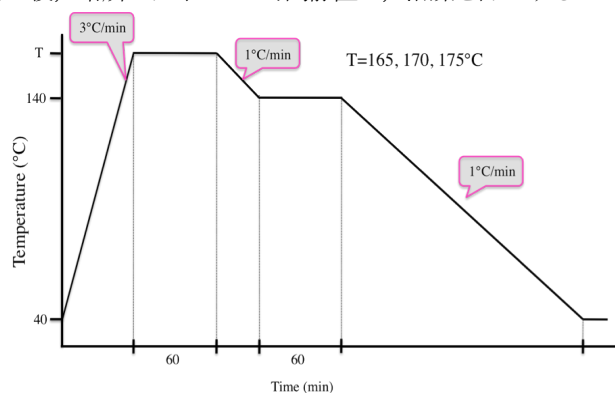


Fig.1 PLLA film's heat condition.

1:日大理工・学部・応化 2:日大理工・院・応化 3:日大理工・教員・応化 4:日大理工・教員・電気

【結果と考察】

Fig.1 に示す熱処理後の PLLA の結晶化度 X_c を, DSC 測定により求め, その結果を Table 1 に示した. なお, X_c は, 試料の融解エンタルピーと PLLA の完全結晶の融解エンタルピー 93Jg^{-1} との比として定義した.

電場をかけず, 165, 170, 175°C において熱処理だけを行った場合, いずれのフィルムも 160°C で熱処理を行ったものよりも X_c が増加するが, PLLA の融点 ($T_m=175^\circ\text{C}$) に近付くため, 熱処理温度が高くなると X_c は減少に転じた. 一方, 電場をかけた場合では, 165, 170°C では, 電場をかけない場合よりも X_c は増加するが, 電場をかけていない場合と同じく, 昇温に伴い PLLA の T_m に近付くため, 結晶融解が進み電場をかけても X_c は減少した.

$T^\circ\text{C}$ で電場をかけながら作製した PLLA フィルムの過剰散乱強度 $I(q)$ の q に対する SAXS 曲線を Fig.2 に示す. ここで, q は, 散乱波数ベクトルの大きさを表し, $q=4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$, θ は散乱角) で定義される. $q=0.02\sim 0.03\text{\AA}^{-1}$ 付近にブロードな散乱ピークが観測され, 熱処理温度とともに小角側にシフトした. これらのピークトップの q (q_{max}) から, 長周期 $L(=2\pi/q_{max})$ を算出し, さらに, L と X_c より PLLA 長周期中の結晶相の厚みを求めて, その結果を Table 2 に示した. 熱処理温度が高くなるにつれて長周期 L が増加するが, 結晶相の厚みについては, 165°C で熱処理したフィルムが最も高くなった. すなわち, 160~165°C の熱処理では, X_c 値が示す通り PLLA 結晶化が促されるが, 165~170°C では, PLLA 結晶の成長から融解に転じ, 長周期 L は増加するが, X_c および結晶相の厚みが低下し, PLLA 微結晶が広範囲に分散することが示唆された.

1kV/m の電場中で作製した試料フィルムについて, それを 30° 刻みで 360° 回転させることにより, (110)面と(200)面の反射である 16.7° での回折ピーク強度の方位角依存性を WAXD により測定し, その結果を Fig.3 に示した. いずれのフィルムでも $0, 180, 360^\circ$ でピークが最も高くなり, PLLA 結晶が電場とほぼ平行に配向することが明らかになった. この結果に基づいて計算した PLLA 結晶の配向度を Table 1 に示したが, 電場をかけないフィルムでは, 熱処理温度に関係なく約 30%程度に留まるのに対し, 1kV/m の電場をかけると結晶の配向度は増加し, 170°C での熱処理の場合, 約 55%と最も高い値を示した. これは, 170°C では, X_c および結晶相の厚みが低下することから推察されるように, PLLA 微結晶が, 他の場合に比べて, より広範囲に分散することが原因となっているものと考えられる.

以上の結果から, 電場誘起による PLLA の結晶配向制御に最適な結晶融解の温度帯が存在すること, また本実験条件下では 170°C が最適温度であることがわかった. 今後は結晶成長過程の温度についても検討する予定である.

なお, 本研究は日本大学学術研究戦略プロジェクト(N.プロジェクト)の一環として実施された.

- 【参考文献】 1) 森野, 谷口, 伊掛, 室賀, 清水, 胡桃, 鈴木, *Polym. Prepr. Jpn.*, **60**, No.1, 1039 (2011).
 2) H. Tsuji, Y. Ikada, *Polymer*, **36**(14), 2709-2716 (1995).
 3) E. W. Fischer, H. J. Sterzel, G. Wegner, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **251**, 980 (1973).

Table 1. Crystallinity X_c and degree of orientation of PLLA.

T (°C)	X_c (%)		degree of orientation (%)	
	0kV/m	1kV/m	0kV/m	1kV/m
160	55.03			
165	77.85	89.03	28.0	36.4
170	66.69	74.47	26.5	55.2
175	60.32	49.17	29.0	35.9

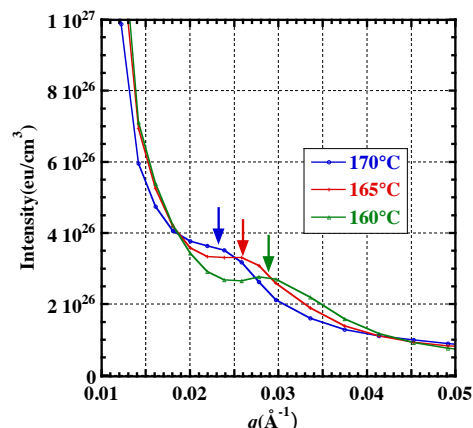


Fig.2 SAXS profiles of PLLA films

Table 2. The long-period L and the crystal thickness of PLLA.

T (°C)	160	165	170
$L(\text{\AA})$	217	243	271
The crystal thickness(\AA)	120	189	181

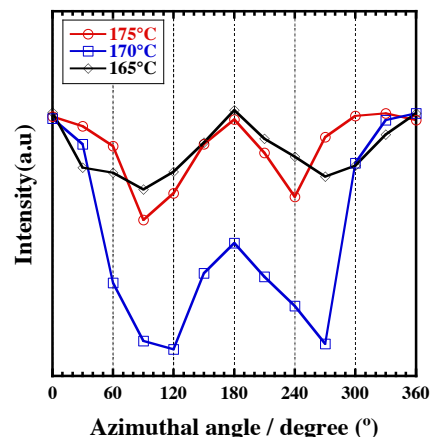


Fig. 3 WAXD (110)/(200) intensity along the azimuthal angle for PLLA films under electric field [1kV/m] at 165, 170, and 175°C.