

ポリ L 乳酸とポリエチレングリコールからなる ジブロック共重合体が形成する結晶性高次構造の昇温にともなう変化

Changes in Higher-Order Structure of Poly(L-lactide)-*block*-Polyoxyethylene Diblock Copolymers in a Heating Process

Tien Nguyen-Dung¹, 増谷一成¹, 木村良晴¹, 五十嵐教之², 清水伸隆², 佐々木園¹, 櫻井伸一^{1,*}

¹ 京都工芸繊維大学, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

² 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Tien Nguyen-Dung¹, Kazunari Masutani¹, Yoshiharu Kimura¹, Noriyuki Igarashi²,
Nobutaka Shimizu², Sono Sasaki¹, and Shinichi Sakurai^{1,*}

¹Department of Biobased Materials Science, Graduate School of Science and Technology, Kyoto
Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

バイオベースポリマーの代表格であるポリ乳酸は、ポリエチレングリコール (PEG) とアモルファス状態で混合することが知られている[1]。このため、PEG はポリ乳酸の物性改善を目的にポリ乳酸と混合され、ポリマーブレンド材料として研究がなされてきた。一方、PEG は結晶性能に優れ、目に見えるサイズの巨大な球晶を自発的に形成する。我々の最近の X 線 CT を用いた研究によって、試料を破壊することなく、この巨大球晶の 3 次元構造を観察することに成功している[2]。我々はまた、ナノメータオーダーでも PEG は非常に規則的な結晶高次構造を形成することも見だし、PEG にポリ乳酸をブレンドした時の高次構造形成に与える影響を小角/広角 X 線散乱 (SAXS/WAXS) 法によって研究してきた[3,4]。もちろん、ポリ乳酸自身が結晶化するため、両方の成分が結晶化することによる複雑さを避けるため、これまで我々は非晶性のポリ乳酸 (L 体と D 体の繰り返し単位からなる共重合体) を用いたポリマーブレンドを研究対象にしてきたが、その挙動がかなり明らかになってきたので、我々は結晶性のポリ L 乳酸 (PLLA) と PEG からなるポリマーアロイの研究へと歩を進めつつある。これら 2 つのポリマーは、結晶化速度や融点が大きく異なっているため、高次構造形成は結晶化させる温度や溶液キャスト時の溶媒蒸発速度に強く依存するものと推測される。その結果、結晶化することによって相分離が引き起こされ、それによって狭い空間 (相分離ドメイン内部) に閉じ込められた状態で結晶化が起こること、さらには拘束空間内で結晶高次構造が形成され得るかどうかも

興味を持たれる。我々は、このような構造形成作用の複雑性を解き明かし、それを制御可能にすることを目的に研究を行っている。本発表では、PLLA と PEG からなるジブロック共重合体 (PLLA-PEG) 試料のマイクロ相分離構造と結晶高次構造に着目し、異なる 2 つの構造形成作用によって形成されるナノ構造の特徴を明らかにするとともに、昇温する過程で高次構造がどのように変化するかを調べることを目的に、SAXS/WAXS 測定を行ったので、これによって解析した結果を報告する。

2 実験

用いた PLLA-PEG 試料のキャラクタリゼーションは、数平均分子量が 8850 で PLLA の重量分率が 0.47 である。試料をジクロロメタンに溶解させ、5 wt% のポリマー濃度の溶液を作製した。この溶液をシャーレに入れ、大気圧下、室温で溶媒を完全に蒸発させて、as-cast 試料を得た。これを加熱可能なサンプルホルダーに装填し、毎分 2°C の速度で昇温させながら、SAXS/WAXS 同時測定を 30 秒間隔で行った。なお、WAXS 測定結果は、横軸を散乱角 θ として示した。ただしこの散乱角は、波長 $\lambda = 0.150$ nm の X 線で実際に観察されたものではなく、過去のデータと比較できるように、便宜上、CuK α 線の波長 $\lambda = 0.154$ nm を用いた場合に観察されるべき散乱角の値に換算したものである。

3 結果および考察

図 1(a)(b)に各々 SAXS 測定と WAXS 測定の結果 (温度依存性)を示す。室温では、SAXS プロフィー

ルにブロードではあるが、2つのピークが見られ、それらのピーク位置 q の値は、相対的に1:2で表されることがわかった。このことは、ラメラ状のミクロ相分離構造が形成されていることを示唆している。一方、室温での WAXS プロフィールを見ると、PLLA と PEG の両方の結晶からの反射ピークが観察できている。したがって、これら2つのブロック鎖が各々のラメラ晶を形成し、非晶相を挟んで一次的に積層した高次構造を形成していると考えられる。これを模式的に図示すると図2(左図)のようになる。SAXS プロフィールの形状は47℃までほとんど変化しなかったが、50℃あたりから急激に変化しはじめ、55℃に至って2次ピークが消失した。同時に、1次ピークはかなり小角側に移動した。55℃以上の温度でも1次ピーク位置は少しずつ小角側へと移動した。55℃近傍における急激な構造変化の原因は PEG 結晶相の融解にともなうものである。WAXS プロフィールを見てみると、56℃で PEG 結晶反射ピーク強度が減少しはじめ、60℃で完全に消失しているの、PEG 結晶相が融解したことがわかる。SAXS の1次ピーク位置の値 q^* から $d = 2\pi/q^*$ によりラメラ積層周期 d を算出することができる。室温~47℃では12.3 nm、55℃では26.0 nmに増大した。この変化を説明するモデルを図2に模式的に示した。X線に対するコントラストを考えるために、電子密度を計算すると、PLLA 結晶相 (α 晶)で0.678、PEG 結晶相で0.673、PLLA 非晶相で0.659、PEG 非晶相で0.612 mole electrons/cm³ となり、PLLA 結晶相と PEG 結晶相はほとんど区別がつかない。一方、非晶相では PLLA と PEG は相分離することなく相溶していると考えられるので、小角散乱は PLLA と PEG の区別なく結晶相と非晶相のコントラストで生じていると見なすことができる。このことから、図2の左図に示したように、SAXS ピークの原因である積層周期12.3nmは PLLA 晶と PEG 晶の間隔(重心間距離)であると理解できる。一方、PEG の融点以上では図2の右図のようになり、積層周期は文字通り PLLA 晶の繰り返し周期となる。また、最も電子密度の低い PEG 非晶が増えるため、X線に対するコントラストが増大し、その結果、SAXS 1次ピークの強度が増大したものと理解される。しかしながら、積層の規則性は低下するので、高次ピーク(2次ピーク)は消失したものと考えられる。

155℃で WAXS の PLLA 結晶ピークが完全に消失したが、それよりもずっと低温の135℃から SAXS プロフィールに変化が生じはじめ、1次ピークが消失した。ところが、ショルダー状の散乱は残存し、155℃以上の SAXS プロフィールとは明らかに異なっていることがわかる。おそらく、135℃以上で

徐々に薄いラメラ晶が融解しはじめた結果、積層構造が崩壊し、孤立状態の PLLA ラメラ晶による粒子散乱がショルダーのような散乱をもたらしたものと推測される。このことを明らかにするために、今後、既報[4]にしたがって粒子散乱のモデル計算による fitting を行い、PLLA ラメラ晶の厚みの分布関数を求め、その昇温過程での温度変化を明らかにする予定である。

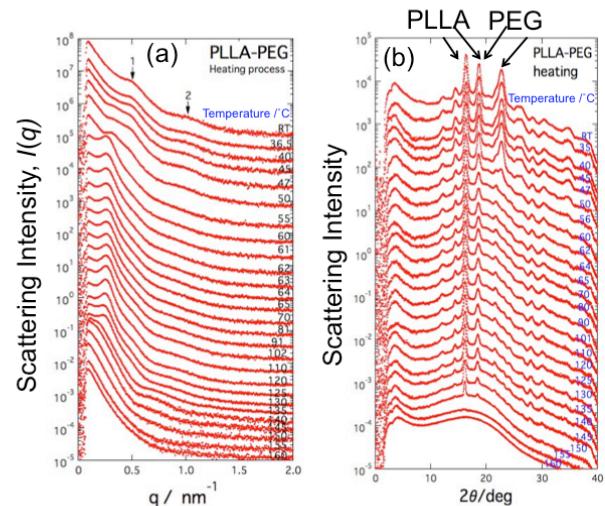


図1: SAXS/WAXS 同時測定結果。試料の温度は毎分2℃の割合で上昇させた。各プロフィールに測定時の試料温度が書かれている。

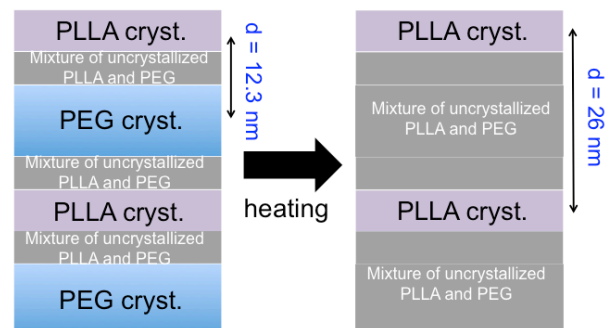


図2: as-cast 状態から温度を上昇させた時に見られる構造変化(周期の劇的な増大)を説明するための構造モデル

参考文献

- [1] A. J. Nijenhuis, E. Colstee, D. W. Grijpma, A. J. Pennings *Polymer*, **37**, 5849 (1996).
- [2] N.-D. Tien et. al., *Polymer Journal*, **47**, 37 (2015).
- [3] N.-D. Tien et. al., *Polymer* **54**, 4653 (2013).
- [4] N.-D. Tien et. al., *Polymer* **55**, 2562 (2014).

* shin@kit.ac.jp