

ポリ乳酸ステレオコンプレックスの結晶構造形成の解明

Analysis of Stereo Complex Crystals in Poly(L-lactic Acid)/Poly(D-Lactic Acid) Blends

辺見幸大¹, 松葉 豪^{1*}, 辻秀人², 河井貴彦³, 金谷利治⁴,
小田顕通⁵, 豊原清綱⁵

¹山形大学 〒992-8510 米沢市城南 4-3-16

²豊橋技術科学大学 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

³群馬大学 〒373-0057 群馬県太田市本町 29-1

⁴京都大学 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

⁵帝人(株) 〒740-8511 山口県岩国市日の出町 2-1

1 はじめに

ポリ乳酸(PLA)は非石油由来の高分子であり、カーボンニュートラルな材料として注目されている。しかし、PLA は高分子材料に必要な力学特性や、耐熱性の点で既存の汎用高分子に比べ劣っていることから、改善するため多くの研究が行われている。その中で、高分子材料は熱処理条件によってその特性、性質、物性は大きく変化する特性に着目した。例えば、熔融状態からの結晶化過程やガラス状態からのアニール処理などによって、球晶の密度や大きさが大きく変化することが知られている。

そこで、本研究では、鏡像異性体であるポリ(L-乳酸)とポリ(D-乳酸)をブレンドさせた試料で形成されるポリ乳酸ステレオコンプレックス結晶(Sc 結晶)に着目した。Sc 結晶はポリ(L-乳酸)やポリ(D-乳酸)の単体から形成される Homo 結晶より融点が 50 °C 以上も高く、耐熱性に優れ、結晶成長速度も大きくなることが知られている。そこで、アニール処理プロセスによる Sc 結晶の結晶構造およびラメラ構造の変化について時分割小角および広角 X 線散乱測定を用いて明らかにすることを試みた。温度処理による構造の変化を議論するため、高強度・高輝度の放射光 X 線を用いた。

2 実験

試料として、帝人株式会社製のポリ(L-乳酸) ($M_w = 166,000$, $M_w/M_n = 2.0$) とポリ(D-乳酸) ($M_w = 179,000$, $M_w/M_n = 2.0$) を重量比 50:50 で混合させたポリ乳酸ブレンドを用いた。熔融結晶化過程は 240 °C で 5 分熔融後、5 °C/min で冷却し 190 °C で等温結晶化プロセスを観察した。ガラス結晶化過程は、熔融サンプルを 0 °C に冷却した真空プレス内に移すことで得られたガラス試料(ガラスサンプル)を室温より 190 °C まで 5 °C /min で昇温、その後等温結

晶化させたときの結晶成長過程を観察した。上記の試料の温度条件は、メトラー社製 FP90 システムを用いて制御した。それぞれの過程の降温/昇温プロセスの高分子のモルロジーの変化を、小角 X 線散乱測定、広角 X 線散乱測定を用いて追跡した。なお、兵庫県佐用町の SPring-8 の BL40B2 で時分割同時測定を行った。

3 結果および考察

図 1 に昇温、降温過程における SAXS プロファイルの温度依存性を示す。縦軸は IQ^2 、横軸は散乱ベクトル Q ($= 4\pi\sin\theta/\lambda$: 2θ 散乱角、 λ : 波長) である。熔融結晶化過程(a)においては、温度が低くなるに従って、 0.12 nm^{-1} 付近にピークが 205 °C 付近で観測され始め、降温するに従って徐々にピーク位置が広角側に移動し、190 °C では 0.15 nm^{-1} に観測された。このピークは長周期に起因する。このように、降温するに従って徐々に長周期が小さくなる傾向はポリエチレンやポリプロピレンなどでも観測されている傾向と一致している。一方、ガラス結晶化過程(b)では、昇温すると、PLA のガラス転移温度 (63 °C) を超えると $Q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近にピークが観測される。このピークは昇温に伴って、徐々に小角側に移動し、Homo 結晶の融点 (160 °C) 付近で一度消失することがわかった。よって、小角側に移動しているピークは Homo 結晶からなるラメラ構造によるものであると考えられる。Homo 結晶の融解後、さらに昇温させ 170 °C を超えると $Q = 0.12 \text{ nm}^{-1}$ 付近にピークが現れ、さらに小角側に移動していることがわかった。一方、170 °C 以上ではさらに広角側に新たにピークが出現し、同様に徐々に小角側に移動していた。190 °C まで昇温させると $Q = 0.09$ および 0.3 nm^{-1} 付近の二つのピークとなった。190 °C は、Homo 結晶の融点よりも十分に高いことから、これらの構造は Sc 結晶に起因していると考えられる。ガラス結晶化過程で観察される Sc 結晶からなる長周期構造は、

熔融結晶化過程で観察される Sc 結晶からなる長周期構造とは大きく異なっていることがわかった。ガラス結晶化過程においては、試料をガラス状態から徐々に昇温させるため、ガラス転移温度以上で出現する Homo 結晶からなるラメラ構造が昇温により融解することで、Sc 結晶からなるより大きな長周期構造が出現すると考えられる。さらに、ガラス結晶化過程および熔融結晶過程で作製した試料に対して、透過型電子顕微鏡観察を行った。その結果、ガラス結晶化試料からは二種類の相関を持つ長周期構造が発見された。この結果は、ラメラのモルロジーが結晶成長の際の熱処理プロセスに大きく依存していることを示している。

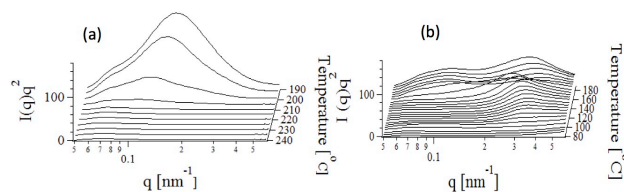


Fig. 1: SAXS profiles of Poly(L-lactic acid)/Poly(D-lactic acid) blends in the case of cooling down from the molten state (a) and of heating up from glassy state (b).

さらに WAXS 測定の結果について議論する。ガラス結晶化過程では Sc 結晶が PLA の Homo 結晶と同時に 80 °C から出現していることがわかった。また、さらに昇温させると、Homo 結晶は、160 °C 付近から融解していることがわかった。この結果は DSC 測定で観測される結果と一致している。融解させると同時に Sc 結晶のピークが増大し始めることがわかった。これは、すなわち Sc 結晶が成長を開始することを示唆している。小角 X 線散乱測定で得られた結果である、160°C 近傍で Homo 結晶が融解し、190 °C では、Homo 結晶融解に起因した大きい相関と、Sc 結晶由来の小さな相関の二つの相関距離を持つ構造を持つと言う傾向とガラス結晶化過程の広角 X 線散乱測定の結果とよく一致していた。一方、熔融体を降温させた熔融結晶化過程では、190 °C の結晶成長プロセスでは、Sc 結晶由来の結晶格子のみが観察されていた。すなわち Sc 結晶の成長プロセスのみが観測されており、Homo 結晶は全く観測されなかった。また、ガラス結晶化および熔融結晶化過程において、結晶格子についてはほぼ同じであることがわかった。すなわち、アニール処理によって、ラメラの成長過程が変化するため長周期構造が非常に大きな影響を受けるが、結晶格子についてはほとんど影響を受けていないことが示された。

謝辞

本研究は、東日本大震災による PF 共同利用実験が停止したことに伴って、震災優先枠を利用して BL40B2/SPring-8 にて実験させていただいたものです。(2011年5月10日実施)。SPring-8 での実験の際にご尽力してくださった、JASRI の太田昇様、小川紘樹様および震災優先枠の利用の際にさまざまな形でお世話になりました KEK/PF の伊藤健二様、清水伸隆様には心より感謝申し上げます。また、震災直後で、実験や研究の進行が非常に困難な時期に、さまざまな形でご尽力いただきました SPring-8 および PF の多くのスタッフの方々に心より感謝いたします。

* gmatsuba@yz.yamagata-u.ac.jp