

熱履歴によるポリ乳ステレオコンプレックスの高次構造変化 Higher-order structure of Poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) stereocomplex by heating condition

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
山形大院理工¹、豊橋技術科学大²、群馬大³、京都大⁴、帝人株式会社⁵

[緒言] 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。低環境負荷材料であるポリ乳酸を工業的に利用するためには、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による高次構造を解明する必要がある。本研究では、鏡像異性体であるポリ(L型)乳酸(PLLA)とポリ(D型)乳酸(PDLA)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(Sc 晶)に着目し、熱処理過程におけるモルホロジーの変化を観測した。

[実験] 試料として、ポリ乳酸ブレンド ($M_w=17,000$ 、 $M_w/M_n=2$ 帝人株式会社製)を用いた。本実験の温度条件として、熔融結晶化過程では 240°C 熔融後、5°C/min で冷却し 190°C で等温結晶化、ガラス結晶化過程では非晶サンプルを室温より 100°C、140°C、190°C まで 5°C/min で昇温し等温結晶化させた。その後、融点である 240°C まで昇温し、ステレオコンプレックスの結晶構造の変化を観察した。広い空間スケールで構造形成過程を追及するために行った顕微鏡観察は光学顕微鏡(WRAYMER 社製 BX-3500T)を、小角 X 線散乱測定、広角 X 線散乱測定は高強度、高輝度であるシンクロトロン放射光施設 Photon Factory (BL6A) にて時分割同時測定を行った。

[結果] 昇温、降温過程における時分割 SAXS、WAXS 測定結果より、昇温過程では Sc 晶が PLLA の homo 晶と同時に 80°C から成長を開始することが分かった。さらに温度上昇に伴い、散乱ピークが 160°C 近傍で 2 つに分かれ、新たな Sc 晶が形成され、二つの相関距離を持つ構造を持つことが示唆された。一方、降温過程では、長周期に起因するピークのみが観測された。この観察された相関に着目し結晶化温度を変化させたところ、100°C、140°C で結晶化させた試料では、およそ 20nm の相関のみが観察された。これは、熱処理により密度揺らぎが変化したことを示唆している。また、WAXS 測定より Sc 晶と PLA の homo 晶の格子面間隔には変化が見られず、相転移挙動とは異なりラメラの成長過程のみが構造に影響を及ぼしていることが示された。