

氏名	ふあむ てい ごっく でいっぶ PHAM THI NGOC DIEP
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第938号
学位授与の日付	令和元年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻
学位論文題目	Studies on Effects of Small-Amount Loading of Plasticizers on Poly(L-lactic acid) Crystallization (ポリL乳酸の結晶化に与える微量添加可塑剤の効果に関する研究)
審査委員	(主査)教授 櫻井伸一 教授 山根秀樹 准教授 坂井 互

論文内容の要旨

本学位論文では、1%程度の添加でポリL乳酸の結晶性能の向上をもたらす可塑剤の効果を定量的に明らかにし、その作用機序について考察している。通常、可塑剤を添加すると、融点降下を招きそれが原因で結晶化の熱力学的駆動力を減少させてしまうため、結晶性能の低下が起こる。その意味で本学位論文は、熱力学的には説明できない可塑剤添加による結晶性能の向上の解明に関する研究と位置づけされる。用いたポリ乳酸は、石油由来のポリマー材料を代替する観点で将来有望であり、優れた力学物性を有している反面、結晶性能が悪いという難点がある。これを改善する目的で、さまざまな結晶核剤を添加する試みが行なわれているが、無機系の固体粉末状のものが大半である。本学位論文では、分子レベルで可塑剤が混合したポリL乳酸の結晶性能を、小角X線散乱(SAXS)、広角X線散乱(WAXS)、示差走査熱量(DSC)分析、偏光顕微鏡(POM)観察の種々の手法を駆使して定量的に明らかにし、これらの実験結果に基づき、ポリ乳酸の結晶性能を向上させる可塑剤の作用機序について考察した。用いた可塑剤は2種類で、植物から抽出した特殊な可塑剤(有機酸モノグリセリド;OMG)と石油由来の一般的な可塑剤(フタル酸ジオクチル;DOP)である。また、ポリL乳酸は、光学純度の異なる2種類のもの(D体分率がそれぞれ、0.5%と1.4%)が用いられた。前者はそもそも後者より結晶性が優れているので、可塑剤添加によってさらに結晶性が向上するかどうかを検討するために用いられた。以下に示すように、全3章から成る学位論文としてその成果がまとめられている。

まず第1章では、等温結晶化過程で形成される球晶数に与えるOMG添加の影響を調べるためにPOMによる球晶観察を行なった。その結果、形成される球晶数はOMGを1%添加するだけで飛躍的に増加することがわかった。これについては第2章でさらに詳細に解析されている。次に、熔融状態10°C/minで試料を室温まで冷却した後に、昇温させてDSC測定を行なった。その結果、D体分率が0.5%の試料では、OMG添加によって結晶性能が向上する(冷結晶化温度が低下する)ことがわかったが、D体分率が1.4%の試料では顕著な変化は現れなかった。しかしながら、このような非等温結晶化過程は昇温速度に依存して結果が変わるという不確実性があるため、等温結晶化実験を行なった。すなわち、熔融状態から一気に試料を結晶化温度(110°C)まで冷却した後

に、その温度を一定に保ち、結晶化度の時間変化を DSC 測定、WAXS 測定によって追跡した。その結果、D 体分率に関わらず、OMG 添加によって結晶化の誘導期が減少し、結晶化度の増加速度が大きくなった。また、最終的に得られる結晶化度も増加した。WAXS 測定から得られた結晶化度の時間変化を Avrami 理論に基づき解析した結果、結晶成長次元は D 体分率の違いにかかわらず、変化しないことがわかった。結晶格子の形態については、OMG の添加によって α 相の出現割合が若干増大したが、大半 δ 相 (α' 相の別称) で占められていた。110°C における等温結晶化過程で行なった時分割 SAXS 測定の結果、結晶ラメラの長周期が結晶化初期段階から単調に減少したが、結晶ラメラの厚みは時間とともに増加した。しかしながら、結晶ラメラの厚みの成長は結晶化の初期の段階で停止したのち、少し減少するというオーバーシュート挙動を呈した。結晶ラメラの厚みの成長速度は OMG 添加によって大きくなったが、最終到達ラメラ厚は、OMG 添加の有無に関わらず、ほぼ同じである、という結果が得られた。

第 2 章では、OMG の添加量を変化させた際の結晶促進効果の変化を明らかにしている。さらに、工業的に広く用いられている可塑剤である DOP 添加の効果も調べられている。まず、OMG の添加量を 0~2.0% まで変化させた際のポリ L 乳酸のガラス転移温度が、D 体分率の違いにかかわらずほぼ線形的に減少したことがわかり、このことから、OMG が分子レベルでポリマー中に分散していることが示唆され、OMG が可塑剤と見なし得ることが示された。また、冷結晶化温度も D 体分率の違いにかかわらず、OMG の添加量の増加とともに線形的に減少し、結晶化の促進効果が確認できた。以上の傾向は DOP 添加の場合も同じであったことから、可塑剤少量添加によるポリ L 乳酸の結晶化促進効果は OMG のような特定の可塑剤のみが引き起こすのではなく、広く一般的な効果であることが示された。結晶の融点については、OMG 添加量が 0.5~1.0% まで減少しその後一定となった。このことから、結晶ラメラ厚の減少が示唆された。一方、DOP 添加の場合は 1.0% 添加で融点は増大し、2.0% 添加で減少した。融点の増大は結晶ラメラ厚の増加を示唆するが、高分子鎖の折りたたみ結晶の折りたたみ面の界面自由エネルギーの減少も示唆され、このことは可塑剤添加が結晶性能向上を引き起こす作用機序の考察(第 3 章)に重要な示唆を与えた。等温結晶化過程での WAXS/SAXS 同時測定の結果からは、D 体分率の違いにかかわらず、OMG 添加量には最適値があることが示唆され、1.0% が最適値であることが示された。つまり、必要以上に可塑剤を添加しすぎると、融点降下を招きそれが原因で結晶化の熱力学的駆動力を減少させてしまうという、いわゆる可塑剤添加の熱力学的影響が勝ることによって、結晶性能の低下が起こると説明している。一方、SAXS 測定により、D 体分率 0.5% (OMG 1.0% 添加) 試料において、結晶化の進行にともなって複数のピークの出現を確認した。このことから、結晶核の形成個数が時間経過とともに増加するような傾向、すなわち、均一核形成の様相を呈することが示唆され、通常の固体結晶核剤とは異なる結晶化促進メカニズムであることが示唆された。さらに、第 1 章で確認された、結晶ラメラ厚のオーバーシュート的な成長挙動が、単なる見かけ上のものであって、実際には、ほとんどラメラ厚の増加が停止した時点で新たに成長し始めた薄い結晶ラメラによって、ラメラ厚の平均値が下がったためであると説明されている。均一核形成を確認するために POM 観察を行なった結果、形成される球晶個数は時間経過とともに線形的に増加することがわかった。一方、球晶成長速度について OMG 添加によって増大することが明確に示された。

第 3 章では、熱力学的には説明できない可塑剤添加による結晶性能の向上を説明するために、第 2 章で示唆された、高分子鎖の折りたたみ結晶の折りたたみ面の界面自由エネルギーの減少を

考慮した Hoffmann-Lauritzen 理論に基づき、考察が行なわれた。まず、等温結晶化実験で得られた結晶化度の時間変化から、半結晶化時間（結晶化度が最終結晶化度の 50%に到達する時間）を求めた。種々の温度における等温結晶化実験を行い半結晶化時間を求め、その温度依存性から、最終的に高分子鎖の折りたたみ結晶の折りたたみ面の界面自由エネルギー密度（ σ_e ）を数値評価した。この値を比較したところ、D 体分率の違いにかかわらず、OMG 添加によって σ_e 値が減少することがわかった。また、D 体分率の少ない (0.5%) ポリ L 乳酸の方が D 体分率の多い (1.4%) ものよりも σ_e の値が小さいこともわかった。これらのことから、光学純度の高いものほど高分子鎖の折りたたみの規則性が良く、さらに OMG を添加することによって折りたたみの規則性が向上することがわかった。可塑剤が局所的に高分子鎖の運動性を向上させることによって折りたたみの規則性が向上したため、と説明されている。 σ_e の値を用いて Hoffmann-Lauritzen 理論に基づき、結晶化にともなう自由エネルギー変化の曲線を結晶ラメラ厚の関数として描いたところ、OMG 添加によって臨界核のラメラ厚が減少し活性化エネルギーも減少することがわかった。これにより、臨界核形成が促進し結晶誘導期が減少すること、すなわち、結晶化性能が促進されることが説明できた。すなわち、熱力学的には説明できない可塑剤添加による結晶性能の向上は、速度論的要因（高分子鎖の運動性の局所的な向上）によって説明できると結論づけられた。

論文審査の結果の要旨

本学位論文では、1%程度の添加でポリ L 乳酸の結晶性能の向上をもたらす可塑剤の効果を定量的に明らかにし、その作用機序について考察している。通常、可塑剤を添加すると、融点降下を招きそれが原因で結晶化の熱力学的駆動力を減少させてしまうため、結晶性能の低下が起こる。本学位論文の一連の研究によって、熱力学的には説明できない可塑剤添加による結晶性能の向上を速度論的要因（高分子鎖の運動性の局所的な向上）によって説明できると結論づけられており、この内容は学術的にも工学的にも非常に価値が高いと認められた。したがって、本学位論文は博士論文として十分な水準を満たしていると判定された。

本論文の基礎となった学術論文 2 編を以下に示す。すべてレフェリー制度の確立した国際的に著名な学術誌に掲載されており、いずれも申請者が筆頭著者である。

1. Pham Thi Ngoc Diep, Masatsugu Mochizuki, Mikio Doi, Hideaki Takagi, Nobutaka Shimizu, Noriyuki Igarashi, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai; “Effect of a special diluent as an agent of improving the crystallizability of poly(L-lactic acid)”, *Polymer Journal*, 2019, 51, 283-294.
2. Pham Thi Ngoc Diep, Hideaki Takagi, Nobutaka Shimizu, Noriyuki Igarashi, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai; “Effects of Loading Amount of Plasticizers on Improved Crystallization of Poly(L-lactic acid)”, *Journal of Fiber Science and Technology*, 2019, 75, 99-111.