

氏名	ばんでい あみっと くまる PANDEY AMIT KUMAR
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第939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 Enhancement in Crystallization Behavior of Poly(lactic acid) by Silk Fibroin Nanodisc (シルクフィブロインナノディスクを利用したポリ乳酸の結晶化挙動の向上のための研究)
審査委員	(主査)教授 櫻井伸一 教授 小原仁実 准教授 青木隆史 准教授 綿岡 勲

論文内容の要旨

本学位論文では、植物資源を原料に用いて製造されているポリ乳酸の結晶性能の向上を目標として、天然資源であるインド野蚕（ムガシルク）から抽出精製して得られるシルクフィブロインナノディスク(SFN)の結晶核剤としての有効性を論じている。ポリ乳酸は、バイオベースポリマー材料の筆頭に挙げられ、石油由来のポリマー材料を代替する観点で将来有望なポリマー材料である。優れた力学物性を有している一方で、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、核剤としては無機系の固体粉末状のものが大半である。また、粒子の大きさは数 μm 以上である。これに対して、本学位論文で結晶核剤として用いたSFNはポリL乳酸の結晶核剤としての有効性が知られており、直径20~80nm、厚みが2~6nmで、従来の核剤よりも非常に微細であることが特徴として挙げられる。SFNの主成分であるポリLアラニンはSFN中で β シート構造を形成し、その結晶化度は85%である。さらに、ポリLアラニンはポリL乳酸と化学構造（一次構造）が類似していることも特徴であり、それゆえ、ポリL乳酸とSFNの間で水素結合を形成することによって、結晶核剤として機能している可能性が考えられる。このような現状を踏まえ、本学位論文では、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、ポリL乳酸、あるいは、ポリL乳酸とポリD乳酸の等量混合物にSFNを1%添加した系について、結晶性能の向上と階層構造に与えるSFNの影響を明らかにする研究を行なった。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、溶液キャスト法によって調製されたポリL乳酸試料中でのSFNの分散性について論じられ、1%の添加でも10 μm 程度の凝集物の形成が認められるものの、その量はわずかで、ポリL乳酸に添加した際の透明性に与える影響は少ないことがわかった。しかしながら、SFN2%添加ではこれらの影響が顕著になり、試料の透明性が低下するとともにわずかに茶褐色を呈することがわかった。これらの結果に基づき、本学位論文では、添加量を1%に決めた。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、SFN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。熔融状態から 10°C/min で試料を室温まで冷却し、その後の昇温過程で DSC 測定を行い、ガラス転移温度、冷結晶化温度、結晶化度、融点をまず調べた。さらに、熔融状態から結晶化させる温度まで急激に試料を冷却し、その後の結晶化過程での時間変化を DSC 測定と POM 観察によって調べた。この際の結晶化温度は 90~130°C の範囲で変え、その影響を検討した。その結果、全ての試料で 107°C での結晶化が最も迅速に起こることがわかった。また、D 体分率が異なる 2 種類のポリ L 乳酸試料の両方とも SFN 1% 添加で結晶化が加速することがわかった。一方、POM 観察結果から、球晶個数が増大するものの、球晶成長速度に差がないことがわかったので DSC 測定の結果は、形成される結晶臨界核の個数が SFN 添加によって飛躍的に増加したことによるものであると結論された。平衡融点も DSC 測定結果に基づき評価され、SFN 添加によってそれが変化しないこともわかった。つまり、SFN は核形成頻度を高めることだけに寄与していることがわかった。

第 2 章では、SFN 添加によるポリ L 乳酸の結晶階層構造への影響を調べるために、200°C から試料を急冷して 110°C にて等温結晶化する際の時分割 SAXS/WAXS 同時測定が実施された。それらの結果に基づき詳細な考察がなされた。まず、結晶格子の形態については、結晶化初期に α' 相がまず形成され、その後、 α 相が出現したが、その割合は試料全体のわずか 4% であった。SFN を添加した試料においては、 α 相の出現が早く起こりその増加速度も速かったが、最終的には SFN を添加していない試料と同程度の割合 (4%) に留まった。また、 α 相が形成する結晶ラメラの大きさ (幅) は、 α' 相の結晶ラメラよりも 1.4 倍程度大きいことがわかったが、増加速度は 40% 程度になった。SFN を添加した試料では、添加しない試料よりも結晶ラメラの形成が速かったが、その幅方向の成長速度はほとんど同じであった。一方、結晶ラメラの厚み方向への成長については、SFN 添加によって促進した。特に、D 体分率が 1.4% の試料で顕著であった。しかしながら、結晶ラメラの厚みの増加は結晶化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。最終的には、四種類の試料 (D 体分率が 0.5% の試料と 1.4% の試料、さらに、それぞれに SFN を 1% 添加した試料) でほとんど同程度の厚みの結晶ラメラが形成された。すなわち、D 体分率に関わりなく、また、SFN 添加/未添加に関わらず結晶ラメラの最終厚みは変わらない、という結果が得られた。結晶ラメラの長周期は、結晶化初期段階から単調に減少した。これは、結晶化にともなう体積減少が原因であると解釈された。また、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、D 体分率の違いにかかわらず、SFN 添加によって結晶成長は 2 次元的な成長から 3 次元的な成長に変化することもわかった。

第 3 章では、SFN のステレオコンプレックス結晶形成促進効果を明らかにした、WAXS 測定と DSC 測定結果が述べられている。まず、溶液キャスト法によって作製したブレンド試料 (PLLA/PDLA(50/50)ブレンド試料) 中で、SFN はステレオコンプレックス (SC) 結晶形成を促進し、ホモ (HC) 結晶形成を抑制した。同様に、熔融状態から 10°C/min で室温まで冷却した試料についても、その後の昇温過程で SFN はステレオコンプレックス結晶形成を促進し、HC 結晶形成を抑制したことが DSC 測定によって確認できた。DSC 測定による等温結晶化実験 (110°C) で、SFN 添加によって結晶化が促進されたことが確認できたものの、結晶化が 2 段階で起こることに起因して結晶化度の算出が困難であった。また、結晶化にともなう発熱量だけの情報からは SC 結晶形成と HC 結晶形成を分離することができないので、110°C における等温結晶化過程を時分割 WAXS 測定によって追跡した。その結果、SFN 未添加の試料でも、SC 結晶化が誘導期なく

迅速に起こることがわかった。一方、HC 結晶化は 4 分経過後から開始し、15 分経過後に SC 結晶の結晶化度を追い越し、最終結晶化度が SC 結晶 12%に対して HC 結晶 15%に達した。これに対して、SFN を 1%添加した試料では、SC 結晶の結晶化度が誘導期ゼロで急激に増加し、1 分以内に結晶化度が 13%程度に達した。その後も緩やかに増加を続け、最終的に 19%程度に達した。一方、HC 結晶は、未添加試料と同様に 4 分経過後に結晶化を開始するものの、最終的な結晶化度は 6%に留まった。すなわち、SFN は HC 結晶化の誘導期に対して何の影響も与えなかったが、結晶化度の増加率を低減させた。これは、SC 結晶の最終結晶化度が増大したことの反動であると考えられる。残念ながら、以上の結果は、第 1 章、第 2 章で得られた結果（最終結晶化度が SFN 添加試料で 40%程度に達したこと）と比較すると、低いと言わざるを得ないが、SFN が SC 結晶化を顕著に促進させる効果があることがわかったことは、大きな成果である。SFN の粒子表面に存在する β シート結晶構造がポリ乳酸鎖の 3/1 らせんの形成を誘導し、それが SC 結晶化の促進につながったことが推測された。

論文審査の結果の要旨

本学位論文では、植物資源を原料に用いて製造されているポリ乳酸の結晶性能の向上を目標として、天然資源であるインド野蚕（ムガシルク）から抽出精製して得られるシルクフィブロイン ナノディスク（SFN）の結晶核剤としての有効性を論じている。通常の結晶核剤は、無機系の周体粉末状のものが多く、その粒子は数 μm 以上であるのに対して SFN は非常に微細であり、主成分のポリ L アラニンがポリ L 乳酸と化学構造（一次構造）が類似しているため、ポリ L 乳酸との間で水素結合を形成する可能性が十分に考えられる。ポリ L 乳酸、あるいは、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸の等量混合物に SFN を 1%添加した系について、結晶性能の向上と階層構造に与える SFN 添加の影響を明らかにする一連の研究を行なった。その結果、ポリ L 乳酸の結晶化促進効果の定量化と階層構造に与える影響の解明、さらには、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸の等量混合物中でステレオコンプレックス結晶化を優先的に促進する効果があることを示した。これら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、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. Amit Pandey, Vimal Katiyar, Sano Sasaki, Shinichi Sakurai ; " Accelerated Crystallization of Poly (L-lactic acid) by Silk Fibroin Nano-disc ", Polymer Journal, 2019, *in press*
2. Amit Kumar Pandey, Vimal Katiyar, Hideaki Takagi, Nobutaka Shimizu, Noriyuki Igarashi, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai; " Structural Evolution in Isothermal Crystallization Process of Poly (L-lactic acid) Enhanced by Silk Fibroin Nano-disc ", Materials, 2019, 12, 1872.