

氏 名	い じゅんじえ 李 浚載
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 584 号
学位授与の日付	平成 22 年 9 月 24 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 先端ファイブロ科学専攻
学 位 論 文 題 目	Higher Order Structural Analysis of Stereocomplex Type Wet-spun PLA Fibers (様々な混合溶液の調節による湿式紡糸した PLA 繊維のステレオコンプレックス発現と高次構造解析)
審 査 委 員	(主査)教授 山根秀樹 教授 浦川 宏 教授 櫻井伸一 群馬大学教授 河原 豊

論文内容の要旨

ポリ乳酸は再生可能な植物資源由来のバイオベースポリマーであり、従来の石油系合成繊維素材やプラスチックスの代替物質として期待されている。しかしポリ乳酸は一般的に用いられている合成繊維素材やプラスチックスに比べ耐熱性に劣り、広範な用途展開を妨げている。ポリ乳酸の熱的・機械的性質改善策の一つとして、ポリ(L-乳酸)(PLLA)と鏡像異性体であるポリ(D-乳酸)の等量混合物に発現する高融点を示すステレオコンプレックス構造の利用が期待されている。ポリ乳酸は熱可塑性高分子であり、一般的には溶融紡糸により纖維化がなされている。しかしながら、本研究では、より均一な PLLA と PDLA との混合の達成と、溶融紡糸過程で起きる分子量低下防止を目的に溶液紡糸を試みた。得られた纖維に様々な温度で延伸、熱処理を施し、紡糸条件、延伸条件および熱処理条件とステレオコンプレックス結晶の発現との関連について検討した。

第 1 章は、研究の背景と研究の目的について述べた。

第 2 章では、湿式紡糸による PLA のステレオコンプレックス発現と高次構造解析について述べた。等量のポリ(L-乳酸)(PLLA)とポリ(D-乳酸)(PDLA)とを CHCl_3 を溶媒として溶液混合し、メタノール中で湿式紡糸することにより PLLA/PDLA ブレンド纖維を得た。得られた纖維に 60°C から 140°C の温度で延伸を施し、さらに 200°C 、張力下で熱処理を行った。湿式紡糸纖維は、凝固プロセス時に高度に結晶し、その結晶構造は PLLA あるいは PDLA 単独の α 晶であった。延伸プロセスは α 晶からステレオコンプレックスへの転移を起こさなかった。DSC 曲線の約 180°C 付近に二つの融解ピークが観察されることから、この延伸纖維は 2 つの異なった α 晶相を有することが示唆された。低温側の吸熱は、ある程度よく混合した PLLA および PDLA 相からなり、結晶が小さく不完全である α 晶の融解に基づき、高温度での熱処理により容易にステレオコンプレックスへと転移する。一方、高温側の吸熱は、あまり良く混合していない PLLA および PDLA によるより大きく、完全な α 晶の融解に基づくものであり、高温での熱処理を施しても、融解と α 晶への再結晶をするだけでステレオコンプレックスへの転移は起きないものと考えられる。実際に高温度で高度に延伸した纖維は、高温度側に大きな融解ピークを示すが、熱処理を施しても α 晶を保持していた。一方、低温度で比較的低倍率までの延伸を施した纖維は、低温領域に融解ピークを示し、

熱処理後には配向したステレオコンプレックスの広角X線回折パターンを示すようになった。しかしながら、そのステレオコンプレックス含有率は低く、他の相は配向の緩和した非晶領域となつたため、力学的性質は低いものであった。

第3章は、PLLAとPDLA混合溶液の放置時間と湿式紡糸纖維のステレオコンプレックス構造発現について検討した研究であり、PLLAとPDLAとの両者が溶解している溶液中に発生するステレオコンプレックス微結晶のステレオコンプレックス発現核剤としての役割について述べた。ポリ(L-乳酸)(PLLA)とポリ(D-乳酸)(PDLA)とをCHCl₃を溶媒として溶液混合し、そのまま種々の時間保持した後にメタノール中で湿式紡糸することにより纖維を得た。溶液混合直後は、混合溶液は低い粘度を示し、曳糸性は良好であったが、保持時間が増大するにつれ、溶液粘度および貯蔵弾性率は増大し、曳糸性が低下した。これは、CHCl₃溶液中でPLLA分子鎖とPDLA分子鎖とからなるステレオコンプレックス微結晶が生成し、この微結晶を物理的架橋点とする部分的な網目構造が形成されたことによるものと考えられる。長時間保持した溶液から得られた湿式紡糸纖維にはPLLAあるいはPDLA単独のホモ結晶のみならず、ステレオコンプレックス結晶も含まれることが広角X線回折(WAXD)により確認された。この纖維に延伸と熱処理を施した結果、ステレオコンプレックスを主要な構造とし、ホモ結晶を含まない纖維が得られることがわかった。一方、短時間保持した溶液からの纖維には、ステレオコンプレックスの存在は観察されず、また、延伸および熱処理後にもホモ結晶が主要な構造であった。これらの結果より、紡糸溶液中に形成されたステレオコンプレックス微結晶は、湿式紡糸の凝固プロセスでステレオコンプレックス形成核剤としてその形成を促進するのみならず、纖維中に分散し、高温での熱処理プロセスにおいてもステレオコンプレックスの形成を促進することがわかった。

第4章に全体の総括を述べた。

論文審査の結果の要旨

本研究では、ポリ乳酸の熱的・機械的性質改善策の一つとして、ポリ(L-乳酸)(PLLA)と鏡像異性体であるポリ(D-乳酸)の等量混合物に発現する高融点を示すステレオコンプレックス構造の利用が期待されている。ポリ乳酸は熱可塑性高分子であり、一般的には溶融紡糸により纖維化がなされている。しかしながら、本研究では、より均一なPLLAとPDLAとの混合の達成と、溶融紡糸過程で起きる分子量低下の防止を目的に溶液紡糸を試みた。得られた纖維に様々な温度で延伸、熱処理を施し、紡糸条件、延伸条件および熱処理条件とステレオコンプレックス結晶の発現との関連について検討した。また、PLLAとPDLAとの混合溶液中で発現するステレオコンプレックス微結晶がステレオコンプレックスの結晶核剤として働くことを明らかにした。

本論文に述べられているプロセスと得られた結果は、高性能バイオベース纖維生産への指針となり、学術的および工業的価値が極めて高い。

以上の結果により、本論文の内容は十分な新規性と独創性ならびに高い学術的および工業的な価値があると認められた。

本論文の内容は、申請者を筆頭著者とする論文にまとめられ、レフェリーシステムの確立している学会誌に2報発表されている。

1. Stereocomplexation in the Solution Spun PLLA/PDLA Blend, Jun Jae Lee, Jae-Chang Lee and Hideki Yamane, *SEN'I GAKKAISHI*, Vol.66, 2010
2. Role of the Stereocomplex Crystallities in the PLLA/PDLA Mixed Spinning Dope on the Stereocomplex Formation in the Wet-spun Fibers, Jun Jae Lee and Hideki Yamane, *SEN'I GAKKAISHI*, in press

参考論文など

1. Investigation on biodegradable PLGA scaffold with various pore size structure for skin tissue engineering, *Current Applied Physics*, Volume 7, Supplement 1, 37 (2007)
2. 「低分子量ポリ乳酸の加水分解性と薬剤放出挙動」、永井康晴、李 浩載、山根秀樹、材料、in press