

氏 名	ばんぴーん あぴしつと BANPEAN APISIT
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1023 号
学 位 授 与 の 日 付	令和 3 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 バイオベースマテリアル学専攻
学 位 論 文 題 目	Confined Crystallization of Poly(ethylene glycol) in Poly(L-lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Blends (ポリ L 乳酸/ポリエチレングリコールブレンド中でのポリエチレングリコールの閉じ込められた結晶化)
審 査 委 員	(主査)教授 櫻井 伸一 教授 佐々木 園 教授 藤原 進 准教授 橋本 雅人

論文内容の要旨

本学位論文では、180°Cのメルト状態で相溶している PLLA（ポリ L-乳酸）と PEG（ポリエチレングリコール）の組成 50/50 のブレンド試料を用いて、2段階温度ジャンプ手法（ある温度 T1 から T2 に急激に温度を変え、それ以降は T2 で温度を一定に保つ。その後、さらに次の目的温度 T3 まで急激に温度を変え、それ以降は T3 にて温度を一定に保つ手法）により結晶高次構造の制御を試み、種々の興味深い結果を報告している。これら 2 つのポリマーはどちらも結晶性であるが、それらの融点は 100°C 以上も異なっているため、2段階温度ジャンプの方法によって、まず、PLLA を結晶化させた後、PEG を結晶化させることや、逆に、最初に PEG を結晶化させた後、PLLA が結晶化するような温度にジャンプさせることによって、最初に形成された PEG の球晶を融解させたあとで PLLA の球晶を形成させることによる「構造のスイッチング」も可能である。両方の成分とも結晶化する場合のポリマーブレンドの結晶化挙動や、その結果形成された構造は非常に複雑で、それゆえ、これまで、系統だった研究を行うのは容易ではなかった。本学位論文研究では、2段階温度ジャンプ手法を駆使することにより、上述のような明確な意図による高次構造形成の制御を行うことが検討され、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、180°Cのメルト状態から試料を 127°Cに急冷し、PLLA を所定時間結晶化させた後、45°Cに急冷し、その温度で PEG を結晶化させた。その結果、127°Cで形成された PLLA の球晶の内部でのみ PEG の結晶化が限定的に起こることが偏光顕微鏡観察、明視野顕微鏡観察によって示された。本来、このブレンド試料（組成 50/50）を 180°Cのメルト状態から 127°Cを経ず一気に 45°Cに急冷した場合に、PEG の結晶化が起こらないことも明らかにされており、上述の結果は 2段階温度ジャンプにより引き起こされる特異な現象であることが述べられている。その理由として、PLLA の球晶内部のアモルファス領域で PEG の組成が元々の組成（50%）以上に上昇したことが原因であるということが、示差走査熱量測定による詳細な検討で明らかにされた。また、広角 X 線回折測定により、45°Cにおいて結晶化した成分は間違いない PEG であることが確認され、さらに、特定の回折ピークの強度が大幅に減少することが見い出された。この結果に

に基づき、高次構造モデルが提唱された。このモデルの妥当性の検討は次の第2章で詳細になされた。

第2章でも、第1章と全く同じ温度設定による2段階温度ジャンプの方法によって、まずPLLAを結晶化させたあと、PEGを結晶化させる方法が検討され、提唱された高次構造モデルの妥当性を小角X線散乱測定によって明らかにすることが検討された。その結果、最初の127°Cにおける等温結晶化でPLLAの球晶の内部に結晶ラメラの積層構造が形成されていることが明らかにされた。さらに、その後の温度ジャンプで45°Cに急冷された試料を45°Cで保持し、その等温結晶化過程を時分割小角X線散乱測定によって追跡した。得られたデータから「散乱の不变量（インパリアント）」を数値評価し、45°Cでの等温結晶化の進行にともなってこのインパリアントが急激に減少することを示した。この結果は、高分子の結晶化の進行にともなう通常の変化とは全く逆であり、次のように説明された。すなわち、既存のPLLAの結晶ラメラに挟まれたアモルファス領域内部でPLLAのアモルファス鎖と相溶していたPEGが結晶化を始めることによって、この領域内の平均の電子密度が上昇し、その結果、既存のPLLAの結晶ラメラとの間のX線散乱のコントラスト（電子密度差）が急激に減少したためインパリアントが減少した、と説明された。このような構造変化のモデルは第1章で提唱された高次構造モデルの妥当性を支持するものである。

第3章では、第1、2章とは逆に、最初にPEGを結晶化させた後、PLLAが結晶化するような温度にジャンプさせることによって、最初に形成されたPEGの球晶を融解させたあとにPLLAの球晶を形成させるという「構造のスイッチング」を目指した試みが検討された。しかしながら、得られた結果は、PEGの球晶が形成されたものの、構造のスイッチングは起こらずPLLAの球晶は形成されない、というものであった。ブレンド試料は180°Cのメルト状態から分速-150°Cという急冷によって41°Cまで冷却されたが、その間に既にほぼ完全にPLLAの結晶化（微細な針状の結晶組織の形成）が完了した。その後の41°Cにおける等温結晶化の過程では、既存の微細な針状の結晶組織に影響されることなく、PEGの球晶の形成が見られた。この状態から試料を127°Cまで急速に加熱する過程で、60°C付近においてPEGの球晶が完全に融解したが、最初から存在していた微細な針状の結晶組織は一切消失することはなかった。このことから、これがPLLAの結晶構造に基づくものであることが確認された。さらに、127°Cでの等温結晶化過程を1時間追跡したが、PLLAの球晶が形成されることとはなかった。当初想定していた目的が達成された訳ではないものの、PLLAの球晶の形成を阻害し、結晶組織を微細な針状にとどめることができた結果は、材料の透明性の向上に寄与しうる製造方法の開拓に貢献できる知見を与え、学術的な意義のみならず、工学的にも意義深い。

両方の成分とも結晶化する場合のポリマーブレンドの結晶化挙動や、その結果形成された構造は非常に複雑で、それゆえ、系統だった研究を行うのは容易ではない。本学位論文は、2段階温度ジャンプを駆使することにより、上述のような明確な意図による高次構造形成の制御が可能であることを示しており、2成分結晶性のポリマーブレンドの今後の研究に新たな道を開くもので、学術的にも工学的にも非常にインパクトが高い。

論文審査の結果の要旨

本学位論文では、180°Cのメルト状態で相溶しているポリ L-乳酸 (PLLA) とポリエチレングリコール (PEG) の組成 50/50 のブレンド試料を用いて、2段階温度ジャンプ手法 (ある温度 T1 から T2 に急激に温度を変え、それ以降は T2 で温度を一定に保つ。その後、さらに次の目的温度 T3 まで急激に温度を変え、それ以降は T3 にて温度を一定に保つ手法) により、結晶高次構造の制御を試み、種々の興味深い結果を報告している。これら 2 つのポリマーはどちらも結晶性であるが、それらの融点は 100°C以上も異なっているため、2段階温度ジャンプの方法によって、まず、PLLA を結晶化させた後、PEG を結晶化させることや、逆に、最初に PEG を結晶化させた後、PLLA が結晶化するような温度にジャンプさせることによって、最初に形成された PEG の球晶を融解させたあとで PLLA の球晶を形成させるという「構造のスイッチング」も可能である。本学位論文研究では、これらについて、偏光顕微鏡観察、明視野顕微鏡観察、示差走査熱量測定、広角 X 線回折、小角 X 線散乱という種々の実験を行なって検討した。その結果、前者の場合に、PLLA の球晶の内部でのみ PEG の結晶化が限定的に起こることが、また、後者の場合には、PEG の球晶が形成されたものの、構造のスイッチングは起こらず PLLA の球晶は形成されないことが報告されている。両方の成分とも結晶化する場合のポリマーブレンドの結晶化挙動や、その結果形成された構造は非常に複雑で、それゆえ、これまで、系統だった研究を行うのは容易ではなかった。本学位論文は、2段階温度ジャンプ手法を駆使することにより、上述のような明確な意図による高次構造形成の制御が可能であることを示した。これは、2成分結晶性のポリマーブレンドの今後の研究に新たな道を開くもので、学術的にも工学的にも非常にインパクトが高く、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。

本学位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. Apisit Banpean, Shinichi Sakurai, “Confined Crystallization of Poly(ethylene glycol) in Spherulites of Poly(L-lactic acid) in a PLLA/PEG blend”, *Polymer*, 215, 123370 (2021).
2. Apisit Banpean, Hideaki Takagi, Nobutaka Shimizu, Noriyuki Igarashi, Shinichi Sakurai, “Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Studies on Confined Crystallization of Poly(ethylene glycol) in Poly(L-lactic acid) Spherulite in a PLLA/PEG Blend”, *Polymer*, 229, 123971 (2021).