



Structure and Properties of Bio based Polymers

LEE SUNG LIN

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2018-03-25

(Date of Publication)

2019-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7195号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007195>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



論文内容の要旨

氏 名 LEE SUNG LIN

専 攻 応用化学

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Structure and Properties of Bio based Polymers

バイオベースポリマーの構造と物性

指導教員 西野 孝

本論文は、バイオベースポリマーの構造と物性に関して、結晶構造と力学物性の相関説明、さらに、材料展開についての成果を「バイオベースポリマーの構造と物性」のタイトルのもとにまとめたものである。地球温暖化や石油枯渇など環境問題が深刻になり、その対策としてリサイクル可能な生分解性を有する植物由来高分子 (バイオベースポリマー) に関する研究が盛んに行われている。バイオベースポリマーを材料として利用後、リサイクルを行う方向と、微生物により生分解を進行させ、土壌に戻す方向がある。いずれの方法でも植物が繰り返し高分子材料として使用されることで環境負荷を低減できる技術となる。バイオベースポリマーのなかでも、ポリグリコール酸 (PGA) やポリ乳酸 (PLA) はサトウキビやコーンに由来し、生分解性を有している。さらに、非可食物であるひまし油から合成されるポリデカメチレンテレフタルアミド (PA10T) を取り上げ、結晶構造と力学物性の相関、材料展開について検討を行った。

高分子材料の利用にあたり、目的に応じた材料設計および構造制御が求められる。複雑な高分子の微細構造のなかでも、高分子の結晶領域の物性はマクロな物性に直接影響する。従って、結晶領域における構造と物性を明らかにすることは極めて重要となる。その典型例として結晶領域における力学物性として結晶弾性率が挙げられる。たとえば、分子鎖軸方向の結晶弾性率 (E_c) や分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率 (E_r) の測定を通して、分子鎖の骨格構造、変形機構、極限力学物性や分子鎖間凝集エネルギー、異方性に関する知見が得られる。

Chapter1 では、PGA の結晶弾性率について述べた。脂肪族ポリエステルの中で最も簡単な構造を有する PGA はバイオベースポリマーであり、生分解性、高力学物性、および他の脂肪族ポリエステルと比較して極めて高い融点を示す。結晶弾性率の測定にあたっては定荷重法を採用し、X 線回折法により測定を行った。引張応力付加前後での面間隔の変化より、結晶格子のひずみを求め、異なる応力に対する同様の測定を行った結果、PGA の E_r 値として 104 GPa が得られた。これは平面ジグザグと仮定した計算値 (237 GPa) に比較して低い値である。この原因として PGA が従来報告されたように、伸びきった平面ジグザグ構造ではなく、短縮した構造であることを明らかにした。また、PGA は高い E_c 値を示した。従って分子鎖間に水素結合や双極子相互作用等の比較的強い分子間力が働くことが見出された。さらに、 E_r と E_c は各々、融解エンタルピー (ΔH)、融解エントロピー (ΔS) に対応する値であり、 $T_m = \Delta H / \Delta S$ の関係から、PGA の高 T_m は、 ΔH が大きいこと、そして、低 E_r から ΔS が小さいことの相乗効果に基づく結果であることが明らかにされた。また、PGA は分子鎖軸方向および分子鎖軸に対して直角方向いずれも結晶弾性率が極低温から高温まで温度依存性を示した。

Chapter2 では、Chapter1 の結晶物性の知見に基づき、材料展開として PGA ナノファイバーについて述べた。エレクトロスピンニング法 (ES 法) および回転ドラム型コレクターを利用し、PGA ナノファイバーを作製し、延伸・熱処理を施すことで、高配列、高配向、高結晶化度を有する PGA ナノファイバーの創製に成功した。構造・物性評価を行った結果、PGA ナノファイバーは

(氏名：LEE SUNG LIN No. 2)
高引張強度、高弾性率を示した。汎用ポリマーである *ii*.PP ナノファイバーと比較して、PGA ナノファイバーの力学物性はほぼ同等の値を示し、さらに高融点を示した。従って、PGA は *ii*.PP の代替物として使用できるのみならず、より幅広い分野で利用展開できるバイオベースポリマーとして期待できることを明らかにした。

Chapter3 では、PLA の結晶弾性率について述べた。PLA はトウモロコシ由来のでんぷんを原料とする植物由来の脂肪族ポリエステルであり、生分解性、生体適合性を併せ持つため、医療材料など幅広い分野で使用されている。また、PLA は化学分子内に不斉炭素を有するため光学異性体である L 体 (PLLA) と D 体 (PDLA) に区別され、それらを混合することで得られるステレオコンプレックスポリ乳酸(scPLA)は、ホモポリマーと比較して、構造と物性が著しく異なることが報告されている。そこで、PLLA, PDLA, scPLA について結晶弾性率測定を行った結果、PLLA と PDLA の E_f 値は等しい値 (14 GPa) を示し、異性体による影響はないことを明らかにした。また、PLLA と PDLA の E_f 値は他のポリマーと比較して低い値を示したことについて、両ポリマーが結晶内で 10/3 らせん構造を有することに基づいた結果として解明できた。一方、scPLA は若干高い E_f 値 (20 GPa) を示した。これは、scPLA が結晶内で 3/1 らせん構造を有し、PLLA や PDLA の 10/3 らせん構造より僅かに伸びた構造を有した結果と考えられた。さらに、PGA とは異なり、PLLA, PDLA, scPLA の E_f 値は温度依存性が観察されなかった。また、PLLA と PDLA の E_f 値は同様な値を示したが、scPLA は高い値を示した。ただし、PLLA, PDLA, scPLA はいずれもほぼ等方向性を示した。これらから、分子間に働く相互作用がファンデルワールス力であることが示唆された。

Chapter4 では、PA10T の結晶構造と各種物性について検討した。PA10T は原料の 50%超がバイオマス由来であり、高融点 (315 °C)、高結晶性を併せ持つため、スーパーエンジニアリングプラスチックとしての利用が期待されている。PA10T の子午線方向および赤道方向の X 線回折プロファイルより、PA10T の指数が $a=4.8 \text{ \AA}$, $b=8.7 \text{ \AA}$, $c=40.1 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=80^\circ$, $\gamma=90^\circ$ として決定することができた。また、低い資料弾性率は PA10T の低い E_f 値を反映することが示された。さらに、PA10T は高いガラス転移点を有し、幅広い温度領域で、貯蔵弾性率が高く維持されたことから、柔軟性を持つスーパーエンジニアリングプラスチックとして使用可能であることを明らかとした。

上記のように、本論文ではバイオベースポリマーである PGA, PLA, PA10T の結晶構造と力学物性の相関を明らかとし、さらに PGA ナノファイバーの創製と、構造、物性評価を行った。ここで得られた知見に基づき、物性制御を通して、実用材料としての展開の際の適用範囲を見極めることができた。

氏名	LEE SUNG LIN		
論文 題目	Structure and Properties of Bio based Polymers (バイオベースポリマーの構造と物性)		
審査 委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	西野 孝
	副査	教授	石田 謙司
	副査	教授	荻野 千秋
	副査		
印			
要 旨			
<p>本論文は、バイオベースポリマーの構造と物性に関して、結晶構造と力学物性の相関説明、さらに、材料展開についての成果を「バイオベースポリマーの構造と物性」のタイトルのもとにまとめたものである。環境問題が深刻になり、その対策としてリサイクル可能な生分解性を有する植物由来高分子(バイオベースポリマー)に関する研究が盛んに行われている。バイオベースポリマーを材料として利用後、リサイクルを行う方向と、微生物により生分解を進行させ、土壌に戻す方向がある。いずれの方法でも植物が繰り返し高分子材料として使用されることで環境負荷を低減できる技術となる。バイオベースポリマーのなかでも、ポリグリコール酸 (PGA) やポリ乳酸 (PLA) は植物由来かつ生分解性を有している。さらに、非可食物であるひまし油から合成されるポリデカメチレンテレフタルアミド (PA10T) を取り上げ、結晶構造と力学物性の相関、材料展開について検討を行った。</p> <p>高分子材料の利用にあたり、目的に応じた材料設計および構造制御が求められる。高分子の結晶領域の物性はマクロな物性に直接影響するため、結晶領域における構造と物性を明らかにすることは極めて重要となる。なかでも、結晶領域における力学物性として結晶弾性率が挙げられる。たとえば、分子鎖軸方向の結晶弾性率 (E_f) や分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率 (E_r) の測定を通して、分子鎖の骨格構造、極限力学物性や分子鎖間凝集エネルギー、異方性に関する知見が得られる。</p> <p>Chapter1 では、PGA の結晶弾性率について述べている。脂肪族ポリエステルの中で最も簡単な構造を有する PGA はバイオベースポリマーであり、生分解性、高力学物性および他の脂肪族ポリエステルと比較して極めて高い融点を示す。定荷重法を採用し、X 線回折法により測定を行った結果、PGA の E_f 値として 104 GPa が得られた。これは平面ジグザグと仮定した計算値 (237 GPa) に比較して低い値である。この原因として PGA が従来報告されたように、伸びきった平面ジグザグ構造ではなく、短縮した構造であることを明らかにした。また、PGA は高い E_f 値を示した。従って分子鎖間に水素結合や双極子相互作用等の比較的強い分子間力が働くことが見出された。さらに、E_r と E_f は各々、融解エンタルピー (ΔH)、融解エントロピー (ΔS) に対応する値であり、$T_m = \Delta H / \Delta S$ の関係から、PGA の高 T_m は、ΔH が大きいこと、そして低 E_f から ΔS が小さいことの相乗効果に基づく結果であることが明らかにされた。また、PGA は分子鎖軸方向および分子鎖軸に対して直角方向いずれも結晶弾性率が極低温から高温まで温度依存性を示した。</p>			

氏名	LEE SUNG LIN
<p>Chapter2 では、Chapter1 の結晶物性の知見に基づき、材料展開として PGA ナノファイバーについて述べた。エレクトロスピンニング法 (ES 法) および回転ドラム型コレクターを利用し、PGA ナノファイバーを作製し、延伸・熱処理を施すことで、高配列、高配向、高結晶化度を有する PGA ナノファイバーの創製に成功した。構造・物性評価を行った結果、PGA ナノファイバーは高引張強度、高弾性率を示した。汎用ポリマーである <i>ii</i>.PP ナノファイバーと比較して、PGA ナノファイバーの力学物性はほぼ同等の値を示し、さらに高融点を示した。従って、PGA は <i>ii</i>.PP の代替物として使用できるのみならず、より幅広い分野で利用展開できるバイオベースポリマーとして期待できることを明らかにした。</p> <p>Chapter3 では、PLA の結晶弾性率について述べた。PLA はトウモロコシ由来のでんぷんを原料とする植物由来の脂肪族ポリエステルであり、生分解性、生体適合性を併せ持つ。PLA は化学分子内に不斉炭素を有するため光学異性体である L 体 (PLLA) と D 体 (PDLA) に区別され、それらを混合することで得られるステレオコンプレックスポリ乳酸 (scPLA) は、ホモポリマーと比較して、構造と物性が著しく異なることが報告されている。そこで、結晶弾性率測定を行った結果、PLLA と PDLA の E_f 値は等しい値 (14 GPa) を示し、異性体による影響はないことを明らかにした。また、PLLA と PDLA の E_f 値は他のポリマーと比較して低い値を示したことについて、両ポリマーが結晶内で 10/3 らせん構造を有することに基づいた結果として解明できた。一方、scPLA は若干高い E_f 値 (20 GPa) を示した。これは、scPLA が結晶内で 3/1 らせん構造を有し、PLLA や PDLA の 10/3 らせん構造より僅かに伸びた構造を有した結果と考えられた。さらに、PLLA、PDLA、scPLA の E_f 値は温度依存性が観察されなかった。また、PLLA と PDLA の E_f 値は同様な値を示したが、scPLA は高い値を示した。ただし、PLLA、PDLA、scPLA はいずれもほぼ等方向性を示した。これらから、分子間に働く相互作用がファンデルワールス力であることが示唆された。</p> <p>Chapter4 では、PA10T の結晶構造と各種物性について検討した。PA10T は原料の 50%超がバイオマス由来であり、高融点 (315 °C)、高結晶性を併せ持つため、スーパーエンジニアリングプラスチックとしての利用が期待されている。PA10T の子午線方向および赤道方向の X 線回折プロファイルより、PA10T の指数ができ、単斜格子 $a=4.8 \text{ \AA}$, $b=8.7 \text{ \AA}$, $c=40.1 \text{ \AA}$, $\alpha, \gamma=90^\circ$, $\beta=80^\circ$ として決定することができた。また、低い資料弾性率は PA10T の低い E_f 値を反映することが示された。さらに、PA10T は高いガラス転移点を有し、幅広い温度領域で、貯蔵弾性率が高く維持されたことから、柔軟性を持つスーパーエンジニアリングプラスチックとして使用可能であることを明らかとした。</p> <p>本論文ではバイオベースポリマーである PGA、PLA、PA10T の結晶構造と力学物性の相関を明らかとし、さらに PGA ナノファイバーの創製と、構造、物性評価を研究したものであり、ここで得られた知見に基づき、物性制御を通して、実用材料としての展開の際の適用範囲を見極めることについて重要な知見を得たものとして価値ある集積である。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の LEE SUNG LIN 君は、博士 (工学) の学位を得る資格があると認める。</p>	