

氏名	ぐえん どうん ていえん NGUYEN DUNG TIEN
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第673号
学位授与の日付	平成25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 生命物質科学専攻
学位論文題目	Small-Angle X-ray Scattering Studies on Poly(oxyethylene) Crystallites Formed in Poly(oxyethylene) and Its Blends with Poly(<i>d,l</i> -lactide) (ポリオキシエチレン単体ならびにポリDL乳酸とのブレンド中で形成されるポリオキシエチレン微結晶に関する小角X線散乱法による研究)
審査委員	(主査)教授 櫻井伸一 教授 宮田貴章 准教授 佐々木園

論文内容の要旨

本研究では、ポリオキシエチレン（通称ポリエチレングリコールと呼ばれるので以後 PEG と略する）とポリ DL 乳酸 (PDLLA) のブレンド試料中で形成される PEG の結晶高次構造とその昇温過程における変化、冷却過程での結晶化にともなう高次構造形成、さらには圧力印加時における融点の変化に関してシンクロトロンを用いた小角 X 線散乱 (SAXS) 実験によって調べ、それらの特異性について包括的に議論されている。

PEG は生分解性があり医用関連材料を中心に幅広く使用されているが、PEG が非常に規則正しい高次構造を形成することが本研究で初めて明らかにされるまで、この事実はほとんど知られていなかった。一方、ポリ乳酸は PEG と分子レベルで相溶することが知られており、PEG の高次構造形成に与える添加ポリマーの効果を調べるのに最適である。また、ポリ乳酸は植物由来のモノマーを重合して得られるバイオベースポリマーであり、非石油由来の材料として注目されている。このような特徴を有する高分子材料からなるブレンド試料の高次構造の特異性が本研究で明らかにされている。本論文は、研究背景を述べた第1章から第4章まで全4章から構成される。各章の内容は以下の通りである。

第1章では、ポリ乳酸の構造の一般論と、ポリ乳酸/PEG ブレンド試料の研究背景が述べられている。また、PEG の高次構造に焦点を絞るために、結晶化しないラセミ化した PDLLA を本研究では用いることが述べられている。

第2章では、PEG 単体試料と PDLLA/PEG ブレンド試料中に高度に規則正しい結晶高次構造が形成されること、さらには、PEG 単体試料よりも PDLLA を 20wt%ブレンドした試料の方がより一層規則正しいことも SAXS 実験によって明らかにされている。これらの試料は溶液キャスト法によって作製され、溶媒蒸発中に結晶ラメラが極めて高い規則性をもって積層することが示唆された。さらに、試料を融点直下まで昇温すると、積層が崩れ結晶ラメラが単独で散在する状態へ移行することが明らかになった。これらの結果は、これまでに全く報告例のない大変特異的なものであった。融点直下で測定された SAXS 散乱関数は、板状物体の形状散乱の特徴を示しており、これを論理的に解析することで結晶ラメラの厚みの分布関数をあらわに評価することに成功している。本章ではさらに、冷却過程での結晶化にともなう高次構造形成についても検討された。結晶ラメラが単独で散在している状態から冷却した場合、結晶ラメラの積層が起こることはなく、規則正し

い高次構造は得られないことが示された。また、完全に非晶状態まで加熱した後、冷却して結晶化させた場合においても規則正しい高次構造は得られなかった。したがって、極めて規則正しい高次構造は、溶液キャストした場合にのみ形成されることが明らかになった。

第3章では、第2章で確立された手法に基づき、PEG 単体試料ならびに種々のブレンド試料 (PDLLA の含率が 5, 10, 20, 50, 80wt%) の昇・降温過程において測定された全ての SAXS 結果から結晶ラメラ厚みの分布状態を定量的に求めた。昇温にともなって厚い結晶ラメラの存在割合が増加していく様子などが定量的に明らかになった。結晶ラメラの積層周期も昇温にともなって最初は徐々に増大し、その後、急激に増大し融点で発散するような臨界現象的な挙動を示すことがわかった。低温で存在していた融点の低い薄い結晶ラメラが融解することによってその存在割合が減少したことが定量的に明らかとなり、それらが消滅して間引かれてしまうことによって積層周期の平均値が増大し、臨界現象的な振る舞いを示すと説明できた。一方、降温過程では薄い結晶ラメラが出現してくる様子がはっきり捉えられた。これにより、結晶ラメラが単独で散在する状態から冷却した場合に、規則正しい高次構造が得られない理由として、薄い結晶ラメラの出現によって既存の厚い結晶ラメラの積層化が妨害されることが推測された。

第4章では、PEG/PDLLA (80/20) ブレンド試料を加圧状態で室温から融点以上まで昇温させ SAXS 測定を行っている。その結果、常圧とほとんど同様の高次構造変化が観察された。ただし、融点は圧力に依存して変化し高圧ほど上昇した。その傾向は熱力学の理論で説明できたが、実験結果の方が予想値よりも低いことがわかった。このことは融点降下を意味しており、これらのポリマーの相溶性が圧力印加によって増大したことが示唆された。さらに、室温においてキャスト試料を 300MPa まで加圧し、その後、常圧に徐々に戻す過程で SAXS 測定を行った。その結果、50MPa で規則性が向上するものの、50~200MPa までは徐々に規則性が悪くなり、200~300MPa で急激に規則性は低下した。加圧により非晶領域が結晶領域よりも大きく体積減少を起こすため、二つの領域の体積減少のアンバランスにより板状の結晶ラメラが歪み、その結果、結晶ラメラの積層規則性が低下するものと推測される。ただし、この変化は弾性的であり、300MPa から 50MPa まで除圧する過程でほぼ可逆的に高次構造の規則性は回復した。常圧まで戻した際、加圧前の状態よりも規則性が良くなった。このことから、300MPa までの加圧と除圧のサイクルを繰り返すことで規則性が向上することが示唆され、これを利用すれば新たな高次構造制御が可能になるものと期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文題目の邦訳は、「小角 X 線散乱法によるポリオキシエチレン単体中ならびにポリ DL 乳酸とのブレンド試料中で形成されるポリオキシエチレンの微結晶に関する研究」である。本研究では、ポリオキシエチレン (通称ポリエチレングリコールと呼ばれるので以後 PEG と略する) とポリ DL 乳酸 (PDLLA) のブレンド試料中で形成される PEG の結晶高次構造とその昇温過程における変化、冷却過程での結晶化にともなう高次構造形成、さらには圧力印加時における融点の変化、等について小角 X 線散乱 (SAXS) 法によって詳細に調べられ、その手法によって解析され明らかになった高次構造に基づき、温度、圧力を変化させた場合の当該ブレンド試料の構造の特異性について包括的に述べられている。

PEG は生分解性のあることで知られている材料であり、医用関連材料を中心に幅広く使用されている。学術研究にも頻繁に用いられているため、その高次構造については十分に理解されていると思われるが、PEG は非常に規則正しい高次構造、すなわち、積層ラメラ構造を形

成することが本研究で初めて明らかにされるまで、この事実は知られていなかった。その規則性の高さはブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造に匹敵する、あるいは、それをも凌ぐものであった。一方、ポリ乳酸は PEG と分子レベルで相溶することが知られており、上記の高度に規則正しい PEG の高次構造形成に与える添加ポリマーの効果を調べるのに最適である。言うまでもなく、ポリ乳酸は植物由来のモノマーを重合して得られるバイオベースポリマーであり、非石油由来の材料として最も有望視されている。このような特徴を有するこれらの高分子材料からなるブレンド試料の高次構造形成の特異性が本研究で明らかにされている。

PEG 単体試料と PDLA とのブレンド試料中に高度に規則正しい結晶高次構造が形成されることが SAXS 実験によって明らかにされている。さらには、PEG 単体試料よりも PDLA を 20wt% ブレンドした試料の方がより一層規則正しいことが明らかにされており、PDLA の果たすポジティブな効果として興味深い。高度に規則正しい結晶高次構造の形成は、溶液キャスト法によって作製した試料でのみ見られる特徴であり、溶媒蒸発にともなって PEG の結晶ラメラが極めて高い規則性をもって積層することが示唆された。さらに、試料を融点直下まで昇温すると、積層が崩れ結晶ラメラが単独で散在する状態へ移行することが明らかになった。これらの結果は、これまでに全く報告例のない大変特異的なものであった。融点直下で測定された SAXS 関数は、板状物体の形状散乱の特徴を示していたが、従来法によってモデル散乱関数の計算を行っても測定結果を再現することができなかった。従来法では、結晶ラメラの厚みの分布関数をガウス型などの既知の関数型を仮定していたが、本研究では、この計算上の制約を取り除くことができ、結晶ラメラの厚みの分布関数をあらわに評価することに成功している。散乱法以外の測定では結晶ラメラの厚みの平均値しか求めることができないので、上記の散乱法に基づく結晶ラメラ厚みの分布関数の直接的評価法の確立により、これまで高分子物性の分野で半定量的にしか議論できなかった種々の重要な現象に対して、今後、定量的かつ明瞭な議論が進むものと期待される。実際、本論文の第 3 章では、この手法に基づき、PEG 単体試料ならびに種々のブレンド試料 (PDLA の含率が 5, 10, 20, 50, 80wt%) の昇・降温過程において測定された全ての散乱関数に対してフィッティングを行い、結晶ラメラ厚みの分布状態の変化を定量的に求めた。フィッティングは完璧ではなく、今後課題を残すものではあるが、昇温にともなって厚い結晶ラメラの存在割合が増加していく様子などが定量的に明らかになった。これは、これまで「ラメラの厚化現象」として知られている現象を具現した結果と位置づけられる。結晶ラメラの積層周期も昇温にともなって徐々に増大し、その後、融点近傍で急激に増大し融点で発散するような臨界現象的な挙動を示すことがわかった。この現象に関しても他者による報文があり公知の事実ではあるが、本研究によって結晶ラメラ厚みの分布状態が明らかになったことで明確な説明ができた。すなわち、低温で存在していた融点の低い薄い結晶ラメラが融解することによってその存在割合が減少したことが定量的に明らかとなり、それらが間引かれて消失してしまうことによって積層周期の平均値が増大し、融点に漸近するほどそれが顕著に起こるため、臨界現象的な振る舞いを示すと説明できる。一方、降温過程では薄い結晶ラメラが出現してくる様子が明確に捉えられた。これにより、結晶ラメラが単独で散在する状態から冷却した場合に、規則正しい高次構造が得られない理由として、薄い結晶ラメラの出現によって既存の厚い結晶ラメラの積層化が妨害されることが推測された。高圧実験の結果からは、加圧と除圧のサイクルを繰り返すことで規則性が向上することが示唆され、これを利用すれば新たな高次構造制御が可能になるものと期待される。

以上の検討結果から、本研究は新規性と独創性に富み、学術的価値も高いと認められた。したがって、本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。いずれも、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、申請者が筆頭著者である。

1. N D Tien, T P Hoa, G Kimura, Y Yamashiro, H Fujiwara, M Mochizuki, S Sasaki, S Sakurai; “Effects of blending poly(D,L-lactide) with poly(ethylene glycol) on the higher-order crystalline structures of poly(ethylene glycol) as revealed by small-angle X-ray scattering”; *Journal of Physics: Conference Series* 2011, 272, (1), 012007.
2. Nguyen-Dung Tien, Ta-Phuong Hoa, Masatsugu Mochizuki, Kenji Saijo, Hirokazu Hasegawa, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai; “Higher-Order Crystalline Structures of Poly(oxyethylene) in Poly(d,l-lactide) / Poly(oxyethylene) Blends”; *Polymer* 2013, 54, (17), 4653-4659.