

千葉工業大学

博士学位論文

ヒドロキシ末端星型生分解性オリゴエステルの架橋反
応によるポリマーネットワークの合成と物性

平成 31 年 3 月

志比田 彩花

論文の内容の要旨

平成 30 年 10 月 27 日

学位申請者

志比田 彩花

学位論文題目

ヒドロキシ末端星型生分解性オリゴエステルの架橋反応によるポリマーネットワークの合成と物性

学位論文の内容の要旨

本論文は、ヒドロキシ末端星型生分解性オリゴエステルとジイソシアネート化合物の架橋反応により得られるポリマーネットワークを基本成分とした半相互侵入高分子網目 (semi-IPN) およびコネットワークを合成し、それらのモルフォロジーと熱・力学物性の評価について記述したものであり 6 章で構成される。

従来の石油由来の非分解性ポリマーの廃棄による環境汚染や石油価格の高騰などから生分解性ポリマーや再生可能資源から誘導されるポリマー (バイオベースポリマー) が注目されている。ポリラクチド (PLA) はとうもろこしなどの植物資源から合成される生分解性を有するバイオベースポリマーであり、生分解性ポリマーの中では比較的高い耐熱性や力学強度をもつことから、エコマテリアルやバイオマテリアルとして大きな注目を集めている。しかし、PLA は脆く、引張靱性 (0.5 MJ m^{-3}) が非常に低いことが欠点として挙げられる。その脆弱性を改善するために、柔軟な生分解性ポリエステルとのブレンドが最も実用的な方法としてあげられる。その代表例として、ポリ(ϵ -カプロラクトン) (PCL) とのブレンドが盛んに研究されているが、PLA と PCL の単純ブレンドは混和性が乏しいため界面密着性が低く、所望の物性を発現しないことが知られている。そこで、本論文では、ヒドロキシ末端星型生分解性オリゴエステルとジイソシアネート化合物の架橋反応を活用し、PLA 鎖と PCL などの柔軟な生分解性ポリエステル鎖が絡み合った semi-IPN およびコネットワークを合成し、両成分の相容性の向上による靱性などの物性改善を目的とした研究を行った。

第 1 章では、ポリ(L-ラクチド) (PLLA) の存在下、メチレンジフェニルジイソシアネート (MDI) とヒドロキシ末端 4 本腕星型 ϵ -カプロラクトンオリゴマー (H4CLO_n , $n : 1$ 本腕当たりの重合度 = 3, 5, 10) との架橋反応により semi-IPN ($\text{MH4CLO}_n/\text{PLLA}$) を合成し、その熱および力学物性を PCL/PLLA 単純ブレンドと比較した。動的粘弾性測定 (DMA) において、semi-IPN では MH4CLO_n および PLLA に由来する 2 つの $\tan \delta$ ピークが見られた。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察において、すべての semi-IPN とブレンドはマイクロ相分離構造を示した。特に、50/50 の配合比において PCL/PLLA よりも $\text{MH4CLO}_5/\text{PLLA}$ のほうが分散相がより細かくなっていることが分かった。示差走査熱量分析 (DSC) より、 MH4CLO_3 と MH4CLO_5 は非晶性であるが、 MH4CLO_{10} は結晶性を有すること、および MH4CLO_n 成分が多くなるほど、また n 値が小さくなるほど、 $\text{MH4CLO}_n/\text{PLLA}$ の PLLA 成分の冷結晶化が阻害されることが明らかになった。引張靱性に関して、特に 50/50 の配合比において $\text{MH4CLO}_5/\text{PLLA}$ (8.61 MJ m^{-3}) の方が PCL/PLLA (0.72 MJ m^{-3}) よりも顕著に高い値を示した。

第 2 章では、ヒドロキシ末端 4 本腕星型 L-ラクチドオリゴマー (H4LLAO_n , $n = 3, 5, 10$)、 H4CLO_n ($n = 3, 5, 10$) と MDI の架橋反応により、 $\text{H4LLAO}_n/\text{H4CLO}_n$ の重量比が 75/25, 50/50 と 25/75 のコネットワーク ($\text{MH4(LA/CL)O}_n\text{s}$) を合成した。SEM 観察より、 MH4(LA/CL)O_{10} 25/75 を除く全てのコネットワークにおいて、オリゴラクチド (LAO) 鎖とオリゴカプロラクトン (CLO) 鎖の明確な相分離はみられなかった。DSC および DMA より全てのコネットワークは非晶性であること、および、 MH4(LA/CL)O_{10} 25/75 以外のコネットワークはただ 1 つのガラス転移温度 (T_g) を示し、LAO 鎖と CLO 鎖が相溶化していることが確認できた。相溶化のため T_g が LAO/CLO 比によって変化するため、室温での引張物性は組成比の影響を大きく受けた。全コネットワーク中、室温付近に T_g をもつ MH4(LA/CL)O_5 50/50 が最も高い引張靱性 (8.59 MJ m^{-3}) を示した。

第3章では、H4LLAO₁₅、ヒドロキシ末端4本腕星型D-ラクチドオリゴマー (H4DLAO₁₅, $n = 15$)、H4CLO_n ($n = 7$ または 15) と MDI の架橋反応により、重量比 H4LLAO₁₅/H4DLAO₁₅ = 1/0 または 1/1、重量比 (H4LLAO₁₅ + H4DLAO₁₅)/H4CLO_n = 75/25, 50/50 および 25/75 のネットワーク (MH-4LLAO₁₅/4CLO_n または MH-4scLAO₁₅/4CLO_n) およびホモネットワーク (MH-4LLAO₁₅, MH-4scLAO₁₅ および MH-4CLO_n) を合成した。ネットワークの LAO 成分がより多く、また CLO 鎖長がより長いほど、相容性がよくなった。L-と D-体の LAO 鎖のステレオコンプレックス (sc) 結晶は、すべての MH-4scLAO₁₅/4CLO_n で優先的に形成され、熔融後、冷却、再加熱により再生できた。一方、MH-4LLAO₁₅/4CLO_n の LAO ホモキラル (hc) 結晶は、同様のプロセスでは再生しなかった。MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ と MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ は、それぞれ MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ と MH-4scLAO₁₅/4CLO₇ よりも高い引張靱性を示し、特に、MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 の引張靱性 (25.8 MJ m⁻³) は MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 (14.6 MJ m⁻³) よりも著しく高い値となった。

第4章では、グリセロールをコアとするヒドロキシ末端3本腕D-およびL-ラクチドオリゴマー (H3DLAO と H3LLAO)、ジエチレングリコールをコアとする両末端ヒドロキシ基ε-カプロラクトンオリゴマー(H2CLO)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) の反応により、H3scLAO (H3DLAO + H3LLAO, H3DLAO/H3LLAO (w/w) = 1/1) と H2CLO の成分比が異なるポリエステルウレタンネットワーク (PEU-3scLAO/2CLO 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) を合成した。X線回折 (XRD) および DSC より、PEU-3scLAO/2CLO は hc 結晶を形成することなく sc 結晶を形成し、PEU-3DLAO は非晶性であることが分かった。また、PEU-3scLAO/2CLO の sc 結晶の融点は H3DLAO の hc 結晶よりも非常に高かった。PEU-3scLAO/2CLO 100/0 (PEU-3scLAO) は、PEU-3DLAO よりも高い引張強度および弾性率を示し、PEU-3scLAO/2CLO の引張靱性は、H2CLO 成分が 75% のとき最大値 (24.2 MJ m⁻³) を示した。

第5章では、ジグリセロールをコアとするヒドロキシ末端4本腕L-およびD-ラクチドオリゴマー (DG4LLAO と DG4DLAO, DGDLAO/DGLLAO = 1/1)、1,3-プロパンジオールをコアとする両末端ヒドロキシ基ラセミ体(*rac*)ラクチドオリゴマー (PD2racLAO) と HDI の反応により DG4scLAO (DG4DLAO + DG4LLAO) と PD2racLAO の組成比が異なるバイオベースポリエステルウレタンネットワーク (PEU-DG4scLAO/PD2racLAO) を合成した。XRD より、PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs 100/0-25/75 はホモ結晶を形成することなく sc 結晶を形成することが分かった。PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs 100/0-25/75 の DSC より、急冷したサンプルの冷結晶過程では sc 結晶は再生しなかったが、熔融状態から等温結晶によって再生することが明らかになった。偏光顕微鏡観察により、25% の PD2racLAO の添加は sc 結晶形成を促進し、さらに添加すると結晶化速度が遅くなることが分かった。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の引張強度および破断点伸びは、PD2racLAO 成分が増加するにつれて減少した。

第6章では、DG4LLAO ($n = 10.5$)、ヒドロキシ末端プロピレンセバケートオリゴマー (H2PSeO, $n = 6.7$) と MDI の反応により、DG4LLAO/H2PSeO の重量比が 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 および 0/100 のバイオベースポリエステルウレタン (PEU-LAO/PSeO) を合成した。SEM 観察より、ネットワーク中の LAO 鎖とプロピレンセバケートオリゴマー(PSeO) 鎖は相容化していることが示唆された。DSC より、LAO 鎖は結晶化しなかったが PSeO 鎖は結晶化し、LAO 鎖の存在下では PSeO 鎖の結晶形成がより促進されることが分かった。引張物性に関して、PEU-LAO/PSeO 0/100 (PEU-PSeO) の破断点伸びと引張靱性は非常に低いにもかかわらず、PEU-LAO/PSeO 100/0-25/75 では PSeO 成分の増加とともにそれらの値が向上し、PEU-LAO/PSeO 25/75 の引張靱性は 17.5 MJ m⁻³ に達した。

以上、星型生分解性オリゴエステルの架橋反応を活用して、PLA 鎖と柔軟な PCL または PSeO 鎖からなる semi-IPN およびネットワークを合成し、それらの相形態と熱・力学物性について評価した結果、両成分の分子鎖の絡み合いにより相容性を向上させることができ、靱性が大幅に改善することを明らかにした。

Summary of thesis

27th October, 2018

Applicant for degree: Ayaka Shibita

Title of thesis: Synthesis and properties of polymer networks by the crosslinking reaction of hydroxy-terminated star-shaped biodegradable oligoesters

This thesis is composed of six chapters, and describes the synthesis of semi-interpenetrating polymer networks (semi-IPNs) and conetworks containing polymer networks by the crosslinking reaction of hydroxy-terminated star-shaped biodegradable oligoesters and diisocyanate compounds, their morphologies, and thermal and mechanical properties.

Recently, biodegradable polymers and renewable resources-derived polymers (bio-based polymers) are attracting attention because of environmental problems after waste disposal of conventional petroleum-based non-degradable polymers and increase in prices of petroleum resources. Especially, polylactide (PLA), which is a biodegradable and bio-based polymer derived from corn, is receiving much attention as eco-materials and biomaterials, because PLA exhibits higher heat resistance and mechanical strength than other biodegradable polyesters. However, PLA cannot be usable to wide application because of the brittle property (tensile toughness: 0.5 MJ m^{-3}). Blends of PLA with flexible biodegradable polyesters are one of the most effective and practical strategies to improve the brittleness of PLA. Although blends of PLA and ductile poly(ϵ -caprolactone) (PCL) have been actively researched, the morphology of a simple PCL/PLA blend becomes coarse with poor adhesion between the two phases, because PLA is immiscible with PCL. Therefore, the resulting mechanical properties are not those expected. In this study, semi-IPNs and conetworks, in which PLA and flexible biodegradable polyester (for example, PCL) chains are entangled with each other, were synthesized utilizing the crosslinking reaction of hydroxy-terminated star-shaped biodegradable oligoesters, and their morphology, and thermal and mechanical properties were investigated. The main purpose of this study is to improve the toughness of PLA-based materials by the compatibilization of PLA and other flexible polyester chains.

In chapter 1, semi-IPNs were prepared by the crosslinking reaction of methylenediphenyl 4,4'-diisocyanate (MDI) and hydroxy-terminated 4-arm star-shaped ϵ -caprolactone oligomers (H4CLO_n s) with the degrees of polymerization per one arm, $n = 3, 5$ and 10 in the presence of poly(L-lactide) (PLLA), and morphologies, thermal and mechanical properties of the MDI-bridged $\text{H4CLO}_n/\text{PLLA}$ ($\text{MH4CLO}_n/\text{PLLA}$) semi-IPNs were compared with those of PCL/PLLA blends. The Dynamic mechanical analysis (DMA) revealed that semi-IPNs displayed two $\tan \delta$ peaks related to the MH4CLO_n and PLLA components. The scanning electron microscopy (SEM) analysis revealed that all of the semi-IPNs and blends had micro-phase separated morphologies, and the phase-separated droplets of $\text{MH4CLO}_5/\text{PLLA}$ 50/50 were much finer than those of PCL/PLLA 50/50. The differential scanning calorimetry (DSC) analysis revealed that MH4CLO_3 and MH4CLO_5 are substantially amorphous, while MH4CLO_{10} is semi-crystalline, and that cold crystallization of the PLLA component of $\text{MH4CLO}_n/\text{PLLA}$ is more strongly disturbed for the semi-IPN with a smaller n value and more MH4CLO_n content. The tensile toughness (8.61 MJ m^{-3}) of $\text{MH4CLO}_5/\text{PLLA}$ 50/50 semi-IPN was much higher than that (0.72 MJ m^{-3}) of PCL/PLLA 50/50 blend.

In chapter 2, the crosslinking reaction of hydroxy-terminated 4-armed star-shaped L-lactide oligomer (H4LLAO_n) and H4CLO_n ($n = 3, 5$ or 10) with MDI produced conetworks [MH4(LA/CL)O_n s] with the feed $\text{H4LLAO}_n/\text{H4CLO}_n$ weight ratios of 75/25, 50/50 and 25/75. The SEM analysis revealed that the oligolactate (LAO) and oligocaprolactone (CLO) segments are compatibilized for all the conetworks except for MH4(LA/CL)O_{10} 25/75. DSC and DMA measurements revealed that all the conetworks are substantially amorphous, and that only one glass transition temperature (T_g) was observed for each of the conetworks except for MH4(LA/CL)O_{10} 25/75. Tensile properties of MH4(LA/CL)O_n s were largely affected by the influence of the T_g value which changes according to the LAO/CLO ratio. MH4(LA/CL)O_5 50/50 exhibited the highest tensile

toughness (8.59 MJ m^{-3}) among all the conetworks.

In chapter 3, the crosslinking reaction of H4LLAO₁₅, hydroxy-terminated 4-armed star-shaped D-lactide oligomer (H4DLAO_n, $n = 15$) and H4CLO_n ($n = 7$ or 15) with MDI at a weight ratio of H4LLAO₁₅/H4DLAO₁₅ = 1/0 or 1/1 produced conetworks (MH-4LLAO₁₅/4CLO_ns or MH-4scLAO₁₅/4CLO_ns) with the weight ratios of (H4LLAO₁₅ + H4DLAO₁₅)/H4CLO_n of 75/25, 50/50 and 25/75 in addition to the homonetworks (MH-4LLAO₁₅, MH-4scLAO₁₅ and MH-4CLO_n). The conetwork with a higher LAO fraction and longer arm length of the CLO segment possessed a better compatibility. Stereocomplex (sc) crystallites of the LAO segments were dominantly formed for MH-4scLAO₁₅ and all MH-4scLAO₁₅/4CLO_ns, which were regenerated during cooling and subsequent heating processes after melt. However, LAO homochiral (hc) crystallites were not regenerated for all the MH-4LLAO₁₅/4CLO_ns. MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅s and MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅s exhibited higher tensile toughnesses than MH-4LLAO₁₅/4CLO₇s and MH-4scLAO₁₅/4CLO₇s, respectively. Especially, the tensile toughness (25.8 MJ m^{-3}) of MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 was much higher than that (14.6 MJ m^{-3}) of MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25.

In chapter 4, the reaction of glycerol-based 3-armed L- and D-lactide oligomers (H3DLAO and H3LLAO) and diethylene glycol-based telechelic hydroxyl-terminated ϵ -caprolactone oligomer (H2CLO) with hexamethylene diisocyanate (HDI) produced polyesterurethane networks (PEU-3scLAO/2CLOs 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100) with different feed ratios of stereocomplex (sc) lactide oligomer (H3scLAO = H3DLAO + H3LLAO, H3DLAO/H3LLAO = 1/1) and H2CLO. X-ray diffraction (XRD) and DSC analyses revealed that sc crystallites are formed without any homochiral (hc) crystallization for PEU-3scLAO/2CLOs, and that PEU-3DLAO is amorphous. The melting temperatures of sc crystallites for PEU-3scLAO/2CLOs were much higher than that of hc crystallites of H3DLAO. PEU-3scLAO/2CLO 100/0 (i.e., PEU-3scLAO) exhibited a higher tensile strength and modulus than PEU-3DLAO, and PEU-3scLAO/2CLO 25/75 exhibited the highest tensile toughness (24.2 MJ m^{-3}).

In chapter 5, the reaction of diglycerol-based 4-armed L- and D-lactide oligomers (DG4LLAO and DG4DLAO, DGDLAO/DGLLAO = 1/1) and 1,3-propanediol-based telechelic hydroxyl-terminated *rac*-lactide oligomer (PD2racLAO) with HDI produced bio-based polyesterurethane networks (PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs) with different feed ratios of sc lactide oligomer (DG4scLAO = DG4DLAO + DG4LLAO) and PD2racLAO. The XRD analysis revealed that sc crystallites were formed without any hc crystallization for PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs 100/0-25/75. The DSC analysis of PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs 100/0-25/75 revealed that the sc crystallites were not regenerated during a cold crystallization process of the quenched samples, but regenerated by isothermal crystallization from the melt. The polarized optical microscopy analysis revealed that the incorporation of 25% of PD2racLAO enhanced the sc-nucleation efficiency, and further addition caused the reduction of overall crystallization. Tensile strength and elongation at break for PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs decreased with increasing feed of PD2racLAO.

In chapter 6, the reaction of DG4LLAO ($n = 10.5$), telechelic hydroxyl-terminated propylene sebacate oligomer (H2PSeO, $n = 6.7$) and MDI produced bio-based polyesterurethanes (PEU-LAO/PSeOs) with feed DG4LAO/H2PSeO weight ratios, 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100. The SEM observation revealed that the LAO and propylene sebacate oligomer (PSeO) segments are compatibilized for all the conetworks. The DSC analysis revealed that LAO segments did not crystallize but PSeO segments crystallized, and that melt crystallization efficiency of PSeO segments was much enhanced by the presence of LAO segments. Tensile toughness for PEU-LAO/PSeOs 100/0-25/75 significantly increased with increasing PSeO fraction, and PEU-LAO/PSeO 25/75 exhibited the highest tensile toughness (17.5 MJ m^{-3}), even though that (0.6 MJ m^{-3}) of PEU-LAO/PSeO 0/100 were very low.

In summary, the improvement of compatibility between rigid PLA and flexible PCL or PSeO segments by the preparation of semi-IPNs and conetworks composed of the two segments successfully brought a significant increase in tensile toughness.

目次

序論

本論

第1章 ポリ L-乳酸とジイソシアネート架橋 4 本腕星型 ϵ -カプロラクトンオリゴマーからなる半相互侵入高分子網目の合成と物性

1.1 緒言	1-1
1.2 実験	
1.2.1 本研究に用いた試薬	1-2
1.2.2 $H4CLO_n$ の合成	1-4
1.2.3 $MH4CLO_n/PLLA$ の合成	1-5
1.2.4 測定	1-6
1.3 結果および考察	
1.3.1 $H4CLO_n$ の 1H -NMR による解析	1-8
1.3.2 $MH4CLO_n/PLLA$ におけるポリウレタンネットワークの形成	1-9
1.3.3 $MH4CLO_n/PLLA$ のモルフォロジー	1-12
1.3.4 $MH4CLO_n/PLLA$ の熱物性	1-15
1.3.5 $MH4CLO_n/PLLA$ の力学物性	1-22
1.4 結論	1-26
1.5 参考文献	1-27

第2章 4 本腕星型 L-ラクチドオリゴマーと 4 本腕星型 ϵ -カプロラクトンオリゴマーからなるコネットワークの合成と物性

2.1 緒言	2-1
2.2 実験	
2.2.1 本研究に用いた試薬	2-2
2.2.2 $H4LLAO_n$ 、 $H4CLO_n$ の合成	2-4
2.2.3 $MH4(LA/CL)O_n$ の合成	2-6
2.2.4 測定	2-7
2.3 結果および考察	
2.3.1 $H4LLAO_n$ 、 $H4CLO_n$ の 1H -NMR による解析	2-9
2.3.2 $MH4(LA/CL)O_n$ におけるポリウレタンネットワークの形成	2-11
2.3.3 $MH4(LA/CL)O_n$ のモルフォロジー	2-15
2.3.4 $MH4(LA/CL)O_n$ の熱物性	2-17
2.3.5 $MH4(LA/CL)O_n$ の力学物性	2-24
2.4 結論	2-28
2.5 参考文献	2-29

第3章 L-ラクチド、D-ラクチドおよびε-カプロラクトンの4本腕星型オリゴマーからなるコネットワークの合成と物性

3.1 緒言	3-1
3.2 実験	
3.2.1 本研究に用いた試薬	3-2
3.2.2 H4LLAO ₁₅ 、H4DLAO ₁₅ 、H4CLO _n の合成	3-4
3.2.3 MH-4LLAO ₁₅ /4CLO _n およびMH-4scLAO ₁₅ /4CLO _n の合成	3-6
3.2.4 測定	3-7
3.3 結果および考察	
3.3.1 H4LLAO ₁₅ 、H4DLAO ₁₅ 、H4CLO _n の ¹ H-NMR解析	3-9
3.3.2 MH-4LLAO ₁₅ /4CLO _n およびMH-4scLAO ₁₅ /4CLO _n のネットワーク形成	3-11
3.3.3 MH-4LLAO ₁₅ /4CLO _n およびMH-4scLAO ₁₅ /4CLO _n のモルフォロジー	3-15
3.3.4 MH-4scLAO ₁₅ /4CLO _n の結晶化挙動	3-17
3.3.5 MH-4LLAO ₁₅ /4CLO _n およびMH-4scLAO ₁₅ /4CLO _n の熱物性	3-27
3.3.6 MH-4LLAO ₁₅ /4CLO _n およびMH-4scLAO ₁₅ /4CLO _n の力学物性	3-30
3.4 結論	3-34
3.5 参考文献	3-35

第4章 グリセロール変性3本腕L-およびD-ラクチドオリゴマーとジエチレングリコール変性2本腕ε-カプロラクトンオリゴマーからなるポリマーネットワークの合成と物性

4.1 緒言	4-1
4.2 実験	
4.2.1 本研究に用いた試薬	4-2
4.2.2 H3DLAO、H3LLAOの合成	4-4
4.2.3 PEU-3scLAO/2CLOの合成	4-5
4.2.4 測定	4-6
4.3 結果および考察	
4.3.1 H3DLAO、H3LLAOの ¹ H-NMR解析	4-8
4.3.2 PEU-3scLAO/2CLOのポリウレタンネットワークの形成	4-9
4.3.3 PEU-3scLAO/2CLOのモルフォロジー	4-12
4.3.4 PEU-3scLAO/2CLOの結晶化挙動	4-14
4.3.5 PEU-3scLAO/2CLOの熱物性	4-21
4.3.6 PEU-3scLAO/2CLOの力学物性	4-23
4.4 結論	4-26
4.5 参考文献	4-27

第5章 ジグリセロール変性4本腕L-およびD-ラクチドオリゴマーと1,3-プロパノール変性2本腕rac-ラクチドオリゴマーからなるポリマーネットワークの合成と物性

5.1 緒言	5-1
5.2 実験	
5.2.1 本研究に用いた試薬	5-2
5.2.2 DG4LLAO、DG4DLAO、PD2racLAOの合成	5-4
5.2.3 PEU-DG4scLAO/PD2racLAOの合成	5-6
5.2.4 測定	5-7
5.3 結果および考察	
5.3.1 DG4LLAO、DG4DLAO、PD2racLAOの ¹ H-NMR解析	5-9
5.3.2 PEU-DG4scLAO/PD2racLAOのポリウレタンネットワークの形成	5-11
5.3.3 XPEU-DG4scLAO/PD2racLAOの結晶化挙動	5-14
5.3.4 PEU-DG4scLAO/PD2racLAOの熱物性	5-25
5.3.5 PEU-DG4scLAO/PD2racLAOの力学物性	5-26
5.4 結論	5-29
5.5 参考文献	5-30

第6章 ジグリセロール変性4本腕L-ラクチドオリゴマーとプロピレンセバケートオリゴマーからなるポリマーネットワークの合成と物性

6.1 緒言	6-1
6.2 実験	
6.2.1 本研究に用いた試薬	6-2
6.2.2 DG4LLAO、H2PSeOの合成	6-4
6.2.3 PEU-LAO/PSeOの合成	6-6
6.2.4 測定	6-7
6.3 結果および考察	
6.3.1 DG4LLAO、H2PSeOの ¹ H-NMR解析	6-9
6.3.2 PEU-LAO/PSeOのポリウレタンネットワークの形成	6-11
6.3.3 PEU-LAO/PSeOのモルフォロジー	6-14
6.3.4 PEU-LAO/PSeOの結晶化挙動	6-16
6.3.5 PEU-LAO/PSeOの熱物性	6-20
6.3.6 PEU-LAO/PSeOの力学物性	6-21
6.4 結論	6-24
6.5 参考文献	6-25

総括

研究業績

謝辞

序論

1. はじめに

近年、プラスチックの燃焼処理による CO₂ やダイオキシンの排出や埋立廃棄による土壌、海洋汚染などの環境破壊が問題となっている¹⁾。特に、カメや魚類などの海洋生物が廃棄したプラスチック製ストローを誤食したことが世界中でニュースとなり、飲食業界が紙製ストローに代用したことは記憶に新しい²⁾。また、微細なマイクロプラスチック(0.1 mm 以下)が分解せず、水道水や飲料水に混入していたこと、また、魚介類の体内にも蓄積し市場に回っていることも新たな環境問題となっている³⁾。そのため、環境に配慮した生分解性プラスチックの開発が急務になっている。さらに、ほとんどのプラスチックが石油由来であるため、将来、石油の枯渇する問題もある¹⁾。そのため、石油に代わる再生可能な植物由来(バイオベース)のプラスチックの開発が課題となっている。

バイオベースの生分解性プラスチックは、植物のデンプンやセルロースから化学的に合成することができ、処理する際も微生物による分解が可能である¹⁾。微生物が排出した CO₂ は植物が光合成により吸収するため、自然環境中で循環するカーボンニュートラルな材料としての注目が高い。また、そのほのほとんどが生分解性を有するため、細胞の足場材やドラッグデリバリーシステム(DDS)など生体材料への応用が期待できる。その中でも、ポリエステルは基本骨格にエステル結合を有するため、加水分解しやすい熱可塑性樹脂である。

ポリエステルの代表として、ポリグリコリド(PGA)やポリラクチド(PLA)、ポリカプロラクトン(PCL)、ポリジオキサノン(PDO)などが挙げられる⁴⁾。特に、環状ラクトンから得られる PLA (lactide) と PCL (ϵ -caprolactone) はヒドロキシ基を開始点として容易に開環重合するため、盛んに研究が行われている。

2. ポリラクチド(PLA)について

PLA は下記のスキームに示すように、コーンなどに含まれるデンプンから酵素分解により乳酸までモノマー化、環化反応によりラクチド(LA)を合成、開環重合により得られる結晶性で生分解性のバイオベースポリマーであり、従来の石油由来のポリマーの代替材料としての注目されている⁵⁻⁹⁾。PLA の特徴として、生分解性ポリマーの中では比較的高い融点を持っているが、非常に硬くて脆い材料であるため、利用範囲が限られている。

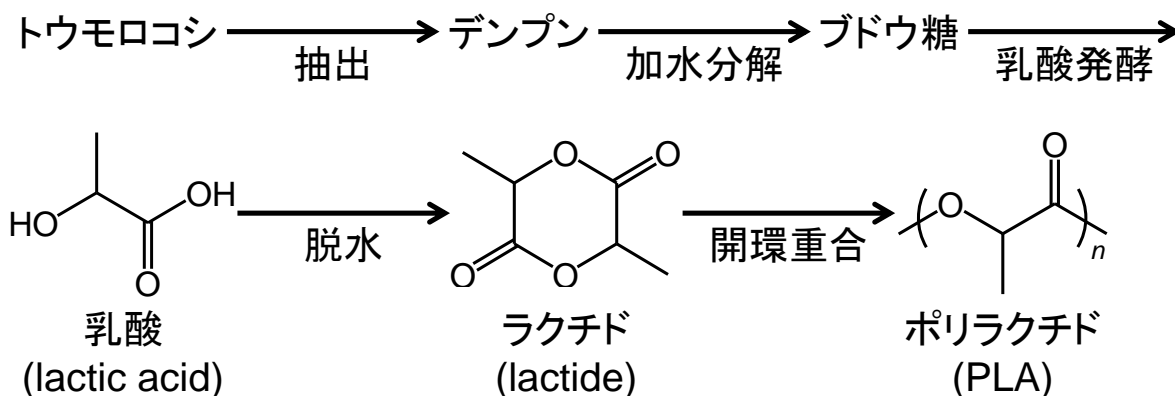


Fig. 2.1 Flowchart of PLA from corn

PLA はポリ L-ラクチド(PLLA)とポリ D-ラクチド(PDLA)の鏡像異性体を有し、両者をブレンドすることで PLLA 単体または PDLA 単体よりも結晶化度が高くなり、融点も 50 °C ほど上昇するステレオコンプレックス PLA(sc-PLA)となる。また、強度や弾性率も向上する一方、破断点伸びは PLLA または PDLA よりも低下することがある。さらに、LLA と DLA を重量比 1/1 で開環重合した場合、L 体と D 体がランダムに配列した非晶性のポリ DL-ラクチド(PDLLA: ラセミ(*rac*)体 PLA)が合成できるが^{x-1, 1-1)}、力学物性はほとんど変化はない。

Tab 2.1 Properties of PLAs

	PLAの物性値				
	T_g (°C)	T_m (°C)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)	Elongation at break (%)
PLLA (or PDLA) ²⁾	55-65	170-200	15.5-150	2700-4140	3.0-10.0
sc-PLA* ¹⁾	65-72	220-230	880	8600	[30]
rac-PLA ²⁾	50-60		27.6-50	1000-3450	2.0-10.0

*配向繊維

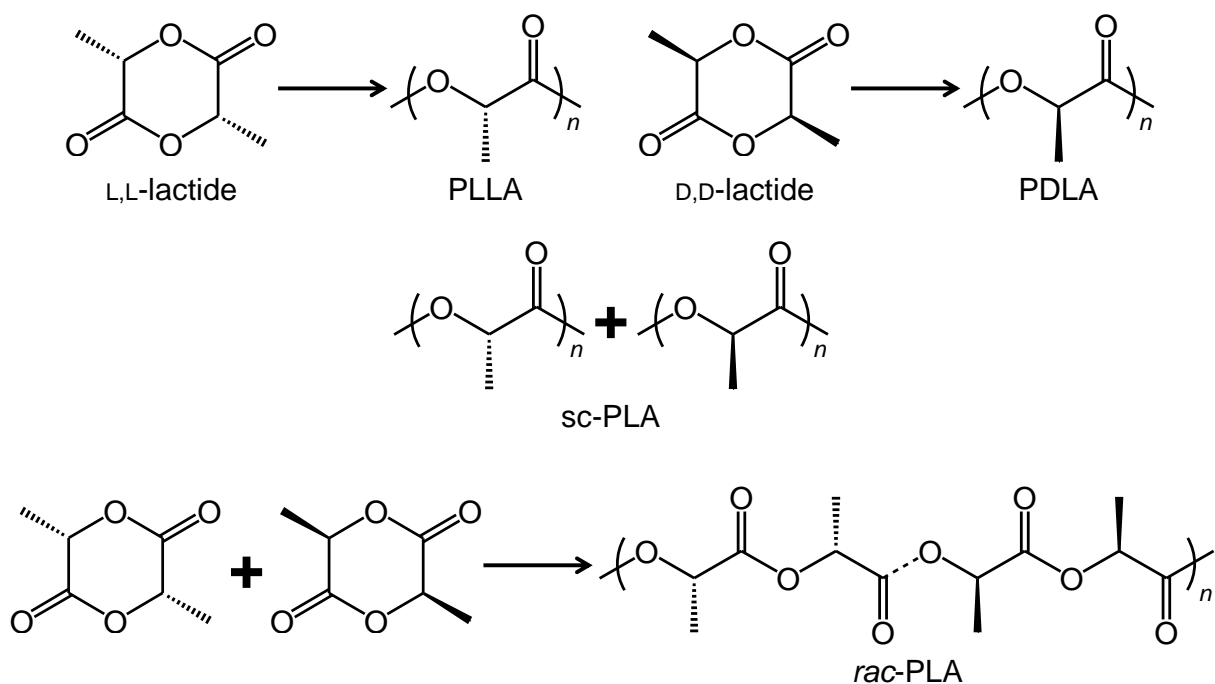


Fig. 2.2 Various structure of PLA

主な利用用途として、縫合糸や組織工学のための足場材などの医療材料、また包装材料やフィルムなどの環境材料(エコマテリアル)がある。特に、環境材料については、2005年に開催された愛知万博で包装材料やごみ袋だけでなく、プラスチック製のトレーや食器、建築材、シートなどで **PLA** が多く使われ、一般的にも『環境に優しい』プラスチックとしてより多くの注目を集めました⁵⁾。

PLA の脆さを改良するために、柔軟なポリマーとのブレンドが盛んに行われている。特に、同じ生分解性のポリ(ε-カプロラクトン) (**PCL**)とのブレンドが最も多く報告されているが、界面密着性が低いため所望の物性が得られないことが多い。

3. 柔軟性ユニットを有する生分解性ポリエステルについて

PLA の脆さを改良するために PCL とのブレンドが盛んに行われている。PCL は、石油由来の ϵ -caprolactone の開環重合から得られるポリマーであるが、生分解性を有するため、PLA と同様環境に優しい材料として注目されている⁷⁻⁹⁾。主な特徴として、融点は低いものの延性に優れている。また、生体適合性が高く無毒性であるが疎水的であるため、加水分解が非常に遅い。この相補的な性質を持つ PLA と PCL のブレンドが盛んに行われている。しかし、前項でも述べたように、界面密着性が低いことが報告されている。PCL の利用用途として、その高い生体適合性を活かした組織工学のための足場材料として、多く研究されている。

石油由来の PCL の代替材料として注目されているのが、ポリプロピレンセバケート (PPSe) であり、プロパンジオール (PD) とセバシン酸 (SA) の脱水重縮合により得ることができる⁴⁾。PCL と似た疎水的な脂肪鎖を持っており、熱物性はほとんど変わらないが力学物性は特に伸びが低いことが挙げられる。また、PD 以外にもグリセロールやキシリトール、ソルビトールなどと重縮合したポリ(ポリオールセバケート) (PPS) は、それらも植物由来の生体材料としての応用研究が報告されている⁴⁾。

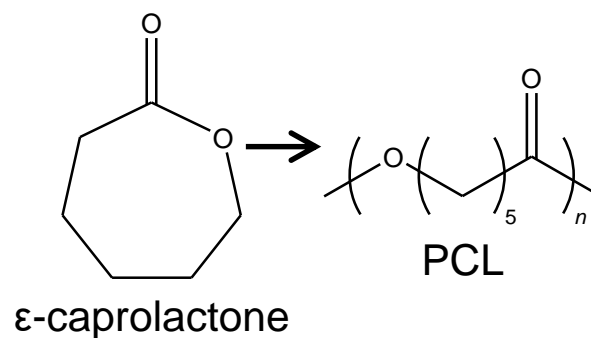


Fig. 3.1 Flowchart of PCL

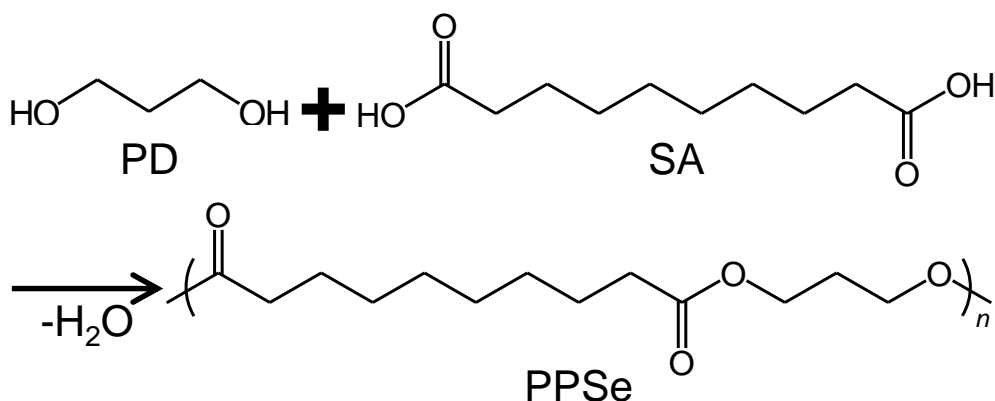


Fig. 3.2 Flowchart of PPSe

4. PLA/PCL ブレンドによる物性の改善

前項でも述べたように、PLA は高い融点、強度、弾性率を有するが破断伸びが低い一方、PCL は融点は低いものの延性に優れた生分解性ポリマーである。この相補的な関係を持つ両者のポリマーブレンドが盛んに行われている¹⁰⁻¹⁷⁾。しかし、界面密着性がかなり低いため、熔融状態であっても互いの相が混和せず、相分離系になってしまう。その結果、互いの長所を生かした所望の物性が発現しにくいことが問題点として挙げられる。

Patrício らは、PCL と PLLA の重量比が 70/30 および 50/50 の PCL/PLA ブレンドを溶解キャスト法により作製し、混和性や熱安定性について報告した¹⁰⁾。同時熱測定(STA)では PCL と PLLA とみられるそれぞれの T_m が観測され、また、SEM では粒子が見られたことから相分離系であることがわかった。

Simões らは、25 wt% ずつの組成比を変えた PCL と PLLA を熔融混合し、射出成型によりブレンドを作製した¹¹⁾。PCL 含量が増加するにつれてブレンドすることに破断点伸びと衝撃靱性が向上し、柔軟性および延性が改良したことが分かったが、破断強度と弾性率は逆に低下した。

Vilay らは、PLLA と PCL、PLLA と poly(butylene succinate-co-L-lactate) (PBSL)ブレンドの作製を報告した¹²⁾。PCL、PBSL の両方とも引張強度および弾性率を低下させたが、破断点伸びは向上し靱性を改良したことが分かった。また、メルトフローインデックス(MFI)も PCL または PBSL の添加により流動性が増加していることが分かり、熱安定性も向上したことも報告した。一方、相容性に関しては PCL 相または PBSL 相が PLLA マトリックスに微細に分散したため非相溶系であることが分かった。

相容性を改善するために、相容化剤や反応相溶化剤の添加^{14,18-21)}や共重合化²²⁻²⁴⁾、架橋化²⁵⁻²⁸⁾による研究が行われている。特に添加剤による相容性の改良研究は最も多く行われてきている。

Chavalitpanya らは、PLLA/PCL ブレンドの相容化剤として poly(ethylene glycol)と poly(propylene glycol)のブロックコポリマーを使用した¹⁹⁾。ブレンドは熔融混合により作製し、PLLA/PCL の重量比を 80/20 で調整、そこにブロックコポリマーを 0 ~ 10 phr 添加した。得られたブレンドの引張物性は単純ブレンド(PLLA/PCL)の破断点伸びが 8.2 %からブロックコポリマーを 7.5 phr 添加したブレンド(PLLA/PCL/7.5)では 74.4 %と著しく向上した。しかし、PLLA/PCL/7.5 強度と弾性率(25.0 MPa, 1.4 GPa)は PLLA/PCL(40.4 MPa, 2.5 GPa)と比較してやや低下したことを報告した。

また、Vilay らは、非相容系の PLLA/PCL に 0.5、1、2 phr の polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide (PEO-PPO-PEO)のトリブロックコポリマーを添加した¹⁴⁾。トリブロックコポリマーを添加することにより、破断点伸びと破壊弾性率の向上が確認でき、最も高かったのは 2 phr 添加した場合だった。また、相分離した粒子の数もトリブロックコポリマーの添加により減少したことも報告した。熱物性でも相容化している影響も見られ、PLLA と PCL の T_g と T_m はトリブロックコポリマーを添加することで互いに近くなった。

共重合化および架橋化については次以降のセクションで紹介する。

5. ラクチド(LA)と ϵ -カプロラクトン(CL)の共重合化による物性の改良

相容性を改善する一つ的手段として、LA または CL の共重合(コポリマー)化が挙げられる²²⁻²⁴⁾。共重合化することにより、側鎖の長さが通常のポリマーよりも短くなるため、相溶性の改善が容易であると同時に、物性や結晶性、生分解性を選択的に制御することが可能である。

Kang らは、PEG モノマー(MPEG)に CL と LLA を開環重合した MPEG-*b*-(PCL-*ran*-PLLA) の合成、ゾル-ゲル転移や *in vitro* 分解などを報告した¹⁻²⁴⁾。

Cohn らは、PCL 成分の重量平均分子量(Mw)が 2000 の両末端ヒドロキシ基に LA 成分の Mw が 550-6000 になるようにコポリマーを合成し、得られたコポリマーをヘキサレンジイソシアネート(HDI)でポリマーを重合した²³⁾。得られたポリマーの DSC より 1 つの融点を確認でき、相溶系であることが分かる。引張物性は、最大強度はあまり変化しなかったが、弾性率と破断点伸びは LA の分子量に応じて変化した。

Hajianen-Vainio らは、CL/LA のモノマー比が 80/20 から 40/60 までの poly(CL-*co*-LLA) および poly(CL-*co*-DLLA)共重合体の熱および力学物性の調査を報告した²⁹⁾。PLLA および PDLA と比較して、共重合体は 100 %以上の伸び率を示した一方、強度と弾性率が低くなったことが分かった。Grijpma らも同様に、LLA/CL のモル比が 1/1 の共重合体を合成し、引張強度が 34 MPa に対して伸び率が 500 %と非常に優れたサンプルを得ることができた²⁹⁾。さらに、開環重合温度および圧縮形成温度が力学物性に対する影響を調査した²⁹⁾。

6. PLA 鎖と PCL 鎖の架橋形成による物性の改良

相容性を改善するもう一つの方法は、PLA 鎖と PCL 鎖を架橋しポリマーネットワークを合成することである²⁵⁻²⁸⁾。この方法も、PLA と PCL が 1 つのネットワークに組み込まれているため相容性が大幅に向上させることが可能である。

Nijenhuis らは、熱架橋した PLLA/PCL ネットワークについて報告した。架橋剤の量が多くなるほど、相がより均一になることから相容性が向上したことが分かる。衝撃強度、引張強度も架橋剤を添加したサンプルの方が全体的に高くなっていることも分かった²⁵⁾。

Younes らもまた、グリセロールを中心にカプロラクトンと D,L-ラクチドを開環重合したオリゴマー(SCP)を合成し、さらに bis-カプロラクトン(BCP)を開環重合により架橋した生分解性ポリマーネットワークについて報告した²⁶⁾。SCP と BCP の仕込みモル比が高いほど、すなわち、架橋密度が高くなるほど高強度、高弾性率になるが破断伸度が低下する傾向が見られた。

Serra らは、メタクリル基末端の PCL と PLA を光架橋したポリマーネットワークを報告した。DSC では PCL ネットワークのみ結晶化したが、それ以外の組成では結晶化しなかった²⁷⁾。また、ガラス転移点は、70/30 (w/w)は PLA 鎖と PCL 鎖に由来する 2 つの変曲点が見られたが、30/70 と 50/50 はそれら 2 つの間に 1 つのガラス転移点を示したことから、PLA 成分が多いほど相容性が高くなることが分かる。

7. 星形 PLA と星形 PCL について

星型分子とは末端に反応性官能基が 3 官能以上を有する分子のことをいう³⁰⁾。この星型分子は、重合度による側鎖の長さの調整や官能基数の変更、側鎖の重合分子の選択性に加え、分子の構造からより規則正しいポリマーネットワークの合成が容易であるといった特徴がある。星型分子の中心となるコア分子は glycerol や pentaerythritol などがあり、ヒドロキシ基から CL または LA を開環重合した例が報告されている。

Hakala らは、alkenylsuccinic anhydride 官能化した線状および星型 PCL からなる生分解性のポリエステル無水物を合成した³¹⁾。ゲル含有率から線状 PCL よりも星型 PCL の方が高く、80 ~ 95 % までに上昇したことから架橋密度も高いことを報告した。

Isono らは、側鎖に PLLA または PDLA を有する 1 ~ 3 本腕の星型 PLLA または星型 PDLA を合成し、さらに星型 PLLA と星型 PDLA を重合することにより星型分子内で sc 化した星型 scPLA (PLLA_x-b-PDLA_x) を合成したことを報告した³²⁾。WAXS および DSC より PLLA_x-b-PDLA_x は hc 結晶を形成することなく sc 結晶のみが選択的に形成したことを明らかにした。

Lemmouchi らは、3 官能 PCL/PLA ブロック共重合体を合成したことを報告した³³⁾。得られたブロック共重合体は PCL と PLA に由来する 2 つの融点が見られた。

Hao らは、線状 PCL (l-PCL) と架橋 PCL (net-PCL) の半相互侵入高分子網目 (semi-IPN) にヒドロキシアパタイト (HAP) を添加したブレンドについて報告した³⁴⁾。net-PCL のみでは強度、弾性率、破断点伸びが最も低かったが、semi-IPN 化することでこれらを大きく向上させることに成功した。当研究室でも同様に 4 官能 CL オリゴマーと PCL からなる semi-IPN について報告した³⁵⁾。

またペンタエリスリトールを開始剤として CL と DLLA を開環重合した星型共重合体が報告されている³⁶⁾。さらに、得られた共重合体の末端ヒドロキシ基を無水メタクリル酸により末端をメタクリル化し、過酸化ジベンゾイルを用いてエラストマーを合成した。より高い架橋密度を有するエラストマーは高弾性率と低い伸び率を示し、CL/DLLA が当量であった場合は最も低い伸び率であった。また、*in-vitro* 分解試験では CL 含量が 100 % および 90 % のエラストマーの分解速度が遅いのに対し、DLLA 含量が多いものはより早く分解したことが分かった。さらに、グリセロールを中心基に CL と DLLA を開環重合、塩化アクリルにより末端をアクリル化した星型共重合体を光硬化した研究例も報告されている³⁶⁾。

当研究室でも、フランおよびマレイミド末端 4 官能カプロラク톤をディールズ=アルダー反応を利用したポリマーネットワークについて報告した³⁷⁾。また、カルボキシ基末端 4 官能カプロラク톤オリゴマーネットワークおよびピリジル基末端 4 官能カプロラク톤オリゴマーゲル化についても報告した³⁸⁾。

以上、星型 PCL および星型 PLA を利用した研究報告があり、また、PCL/PLA をブロック共重合化した星型分子もまた報告例がある。しかし、両者をブレンドまたはネットワーク化した研究は報告が少ない。そこで、本論では星型分子を利用した新規の生分解性ポリマーネットワークを合成することに注目した。

8. 本研究の目的

以上の報告例により、PCL/PLA のブレンドに関する研究は多く報告されているが、相分離系となるため、物性改善が困難である。相容性を改善するため、共重合化や架橋化などが過去には研究されているが、熱物性に関する報告例はあるが、モルフォロジーや引張物性の詳細が一部調査されていない報告もある。

そのため、本論文では、星型生分解性オリゴエステルを用いたネットワークを合成しこれらのネットワークの物性やモルフォロジーの調査、比較を目的とした。

第1章では、4本腕星型カプロラクトンオリゴマー(H4CLO_n; $n=3, 5, 10$)とMDIの反応によるネットワーク(MH4CLO_n)とPLLAからなるsemi-IPN (MH4CLO_n/PLLA)を合成し、モルフォロジーや熱・力学物性を調査、また、単純ブレンドとの比較を行った。

第2章では、H4CLO_n ($n=3, 5, 10$)と4本腕星型L-ラクチドオリゴマー(H4LLAO_n; $n=3, 5, 10$)、MDIの反応によるネットワーク(MH4(LA/CL)O_n)を合成し、モルフォロジーや熱・力学物性を調査、比較を行った。

第3章では、H4LLAO₁₅と4本腕星型D-ラクチドオリゴマー(H4DLAO₁₅)、H4CLO_n ($n=7, 15$)、MDIの反応によるステレオコンプレックス化ネットワーク(MH-4scLAO₁₅/4CLO_n)を合成し、モルフォロジーや熱・力学物性を調査、また、H4LLAO₁₅とH4CLO_n ($n=7, 15$)、MDIの反応によるネットワーク(MH-4LLAO₁₅/4CLO_n)との比較を行った。

第4章では、グリセロール変性3本腕L-ラクチドオリゴマー(GC3LLAO: $n = 17.8$)とD-ラクチドオリゴマー(GC4DLAO: $n = 15.2$)、末端ヒドロキシ基カプロラクトンオリゴマー(H2CLO: $n = 8.4$)、HDIの反応によるステレオコンプレックス化ネットワーク(PEU-3scLAO/2CLO)を合成し、モルフォロジーや熱・力学物性を調査、比較を行った。

第5章では、ジグリセロール変性4本腕L-ラクチドオリゴマー(DG4LLAO: $n = 14.1$)とD-ラクチドオリゴマー(DG4DLAO: $n = 14.3$)、1,3-プロパンジオール変性ラセミ体ラクチドオリゴマー(H2PSeO: $n = 14.6$)、HDIの反応によるステレオコンプレックス化ネットワーク(PEU-DG4scLAO/PD2racLAO)を合成し、モルフォロジーや熱・力学物性を調査、比較を行った。

第6章では、ジグリセロール変性4本腕L-ラクチドオリゴマー(DG4LLAO: $n = 10.5$)と1,3-プロパンジオール変性セバケートオリゴマー(H2PSeO: $n = 6.7$)、MDIの反応によるネットワーク(PEU-LAO/PSeO)を合成し、モルフォロジーや熱・力学物性を調査、比較を行った。

9. 参考文献

- 1) 柴田充弘、山口達明、E-コンシャス 高分子材料、三共出版
- 2) 日本経済新聞『プラ製ストロー禁止に 米シアトル、スタバも』、
<https://www.nikkei.com/article/DGXMZO32635260V00C18A700000/>
- 3) 日本経済新聞『日本の海洋プラごみ、世界の 27 倍 EU が使用規制案』、
<https://style.nikkei.com/article/DGXMZO32292000X20C18A6EAC000?channel=DF010320171966>
- 4) L. S. Nair, C. T. Laurencin, Biodegradable polymers as biomaterials, *Progress in polymer science*, **32**, 762-798 (2007)
- 5) 辻秀人、ポリ乳酸 植物由来プラスチックの基礎と応用、米田出版(2008)
- 6) 辻秀人、筏義人、ポリ乳酸-医療・製剤・環境のために-、高分子刊行会(1997)
- 7) 高分子学会編、天然素材プラスチック、共立出版(2006)
- 8) 白石信夫、谷吉樹、工藤謙一、福田和彦、実用化が進むプラスチック 持続・循環型社会の実現に向けて、工業調査会(2002)
- 9) 筏義人編、生分解性高分子、高分子刊行会(2001)
- 10) T. Patrício, P. Bártolo, Thermal stability of PCL/PLA blends produced by physical blending process, *Procedia Engineering*, **59**, 292-297 (2013)
- 11) C. L. Simoes, J. C. Viana, A. M. Cunha, Mechanical properties of poly (ϵ -caprolactone) and poly (lactic acid) blends, *Journal of applied polymer science*, **112**, 345-352 (2009)
- 12) V. Vilay et al., Characterization of the mechanical and thermal properties and morphological behavior of biodegradable poly (L-lactide)/poly (ϵ -caprolactone) and poly (L-lactide)/poly (butylene succinate-co-L-lactate) polymeric blends, *Journal of applied polymer science*, **114**, 1784-1792 (2009)
- 13) N. López-Rodríguez et al., Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly (ϵ -caprolactone) blends, *Polymer Engineering & Science*, **46**, 1299-1308 (2006)
- 14) V. Vilay et al., Improvement of microstructures and properties of biodegradable PLLA and PCL blends compatibilized with a triblock copolymer, *Materials Science and Engineering: A*, **527**, 6930-6937 (2010)
- 15) T. Patrício et al., Characterisation of PCL and PCL/PLA scaffolds for tissue engineering, *Procedia CIRP*, **5**, 110-114 (2013)
- 16) R. Dell'Erba et al., Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends, *Polymer*, **42**, 7831-7840 (2001)
- 17) D. Wu et al., Phase behavior and its viscoelastic response of polylactide/poly (ϵ -caprolactone) blend, *European Polymer Journal*, **44**, 2171-2183 (2008)
- 18) N. S. Choi et al., Morphology and hydrolysis of PCL/PLLA blends compatibilized with P (LLA-co- ϵ CL) or P (LLA-b- ϵ CL), *Journal of applied polymer science*, **86**, 1892-1898 (2002)

- 19) K. Chavalitpanya, S. Phattanarudee, Poly (lactic acid)/polycaprolactone blends compatibilized with block copolymer, *Energy Procedia*, **34**, 542-548 (2013)
- 20) L. Wang et al., Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly (lactic acid) and poly (ϵ -caprolactone), *Polymer Degradation and Stability*, **59**, 161-168 (1998)
- 21) F. Tuba, L. Oláh, P. Nagy, Characterization of reactively compatibilized poly (D,L-lactide)/poly (ϵ -caprolactone) biodegradable blends by essential work of fracture method, *Engineering fracture mechanics*, **78**, 3123-3133 (2011)
- 22) M. H. Huang, S. Li, M. Vert, Synthesis and degradation of PLA–PCL–PLA triblock copolymer prepared by successive polymerization of ϵ -caprolactone and dl-lactide." *Polymer*, **45**, 8675-8681 (2004)
- 23) D. Cohn, A. H. Salomon, Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic elastomers, *Biomaterials*, **26**, 2297-2305 (2005)
- 24) Y. M. Kang et al., A biodegradable, injectable, gel system based on MPEG-*b*-(PCL-*ran*-PLLA) diblock copolymers with an adjustable therapeutic window, *Biomaterials*, **31**, 2453-2460 (2010)
- 25) A. J. Nijenhuis, D. W. Grijpma, A. J. Pennings, Crosslinked poly (L-lactide) and poly (ϵ -caprolactone), *Polymer*, **37**, 2783-2791 (1996)
- 26) H. M. Younes, E. Bravo-Grimaldo, B. G. Amsden, Synthesis, characterization and in vitro degradation of a biodegradable elastomer, *Biomaterials*, **25**, 5261-5269 (2004)
- 27) R. S. Serra et al., Segmental dynamics in poly (ϵ -caprolactone)/poly (L-lactide) copolymer networks, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **47**, 183-193 (2009)
- 28) Q. Liu et al., Synthesis, preparation, in vitro degradation, and application of novel degradable bioelastomers—A review, *Progress in polymer science*, **37**, 715-765 (2012)
- 29) M. A. Woodruff, D. W. Hutmacher, The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century, *Progress in polymer science*, **35**, 1217-1256 (2010)
- 30) D. J. A. Cameron, M. P. Shaver, Aliphatic polyester polymer stars: synthesis, properties and applications in biomedicine and nanotechnology, *Chemical Society Reviews*, **40**, 1761-1776 (2011)
- 31) R. A. Hakala et al., Photo-cross-linked biodegradable poly (ester anhydride) networks prepared from alkenylsuccinic anhydride functionalized poly (ϵ -caprolactone) precursors, *Biomacromolecules*, **12**, 2806-2814 (2011)
- 32) T. Isono et al., Synthesis and stereocomplex formation of star-shaped stereoblock polylactides consisting of poly (L-lactide) and poly (D-lactide) arms, *Macromolecules*, **46**, 8509-8518 (2013)
- 33) Y. Lemmouchi et al., Novel synthesis of biodegradable linear and star block copolymers based on ϵ -caprolactone and lactides using potassium-based catalyst, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **46**, 5363-5370 (2008)
- 34) J. Hao et al., Investigation of nanocomposites based on semi-interpenetrating network of [L-poly (ϵ -caprolactone)]/[net-poly (ϵ -caprolactone)] and hydroxyapatite nanocrystals, *Biomaterials*, **24**, 1531-1539 (2003)

- 35) M. Shibata, T. Naozumi, H. Kyohei, T. Hayato, A. Shibita, Thermal and Mechanical Properties of Semi-Interpenetrating Polymer Networks Composed of Diisocyanate-Bridged, Four-Armed, Star-Shaped ϵ -Caprolactone Oligomers and Poly(ϵ -caprolactone), *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 4229-4236 (2013)
- 36) R. M. Rasal, A. V. Janorkar, D. E. Hirt, Poly (lactic acid) modifications, *Progress in polymer science*, **35**, 338-356 (2010)
- 37) T. Ikeda et al., Organogelation behavior, thermal and mechanical properties of polymer network formed by the Diels–Alder reaction of furan-and maleimide-terminated four-arm star-shaped ϵ -caprolactone oligomers, *Polymer*, **54**, 3206-3216 (2013)
- 38) T. Nakamura et al., Organogelation behavior and thermal properties of supramolecular polymer network composed of carboxy-and pyridyl-terminated 4-arm star-shaped ϵ -caprolactone oligomers, *Journal of colloid and interface science*, **404**, 8-15 (2013)

本論

第 1 章

ポリ L-乳酸とジイソシアネート架橋 4 本腕星型
 ϵ -カプロラク톤オリゴマーからなる半相互侵
入高分子網目の合成と物性

1.1 緒言

本章では、PCL ネットワークと直鎖状 PLLA からなる semi-IPN を合成して、両成分の分子鎖を絡ませることにより、相容性を高めて、PLLA の脆さを改良することを目的とした。Fig. 1.1.1 に示したように、pentaerythritol を開始剤とした CL の開環重合によりヒドロキシ基末端 4 本腕星型 ϵ -caprolactone オリゴマー (H_4CLO_n , 1 本鎖当りの重合度 $n = 3, 5$ or 10) を合成し、PLLA の存在下、 H_4CLO_n と methylenediphenyl diisocyanate (MDI) のウレタン化架橋反応により semi-IPN ($MH_4CLO_n/PLLA$) を合成し、それらのモルフォロジー、熱および力学物性と単純ブレンド PCL/PLLA と比較検討した。特に、 MH_4CLO_n の腕の長さ (n 値) と含量が semi-IPN の靱性に与える影響について詳しく調査した。

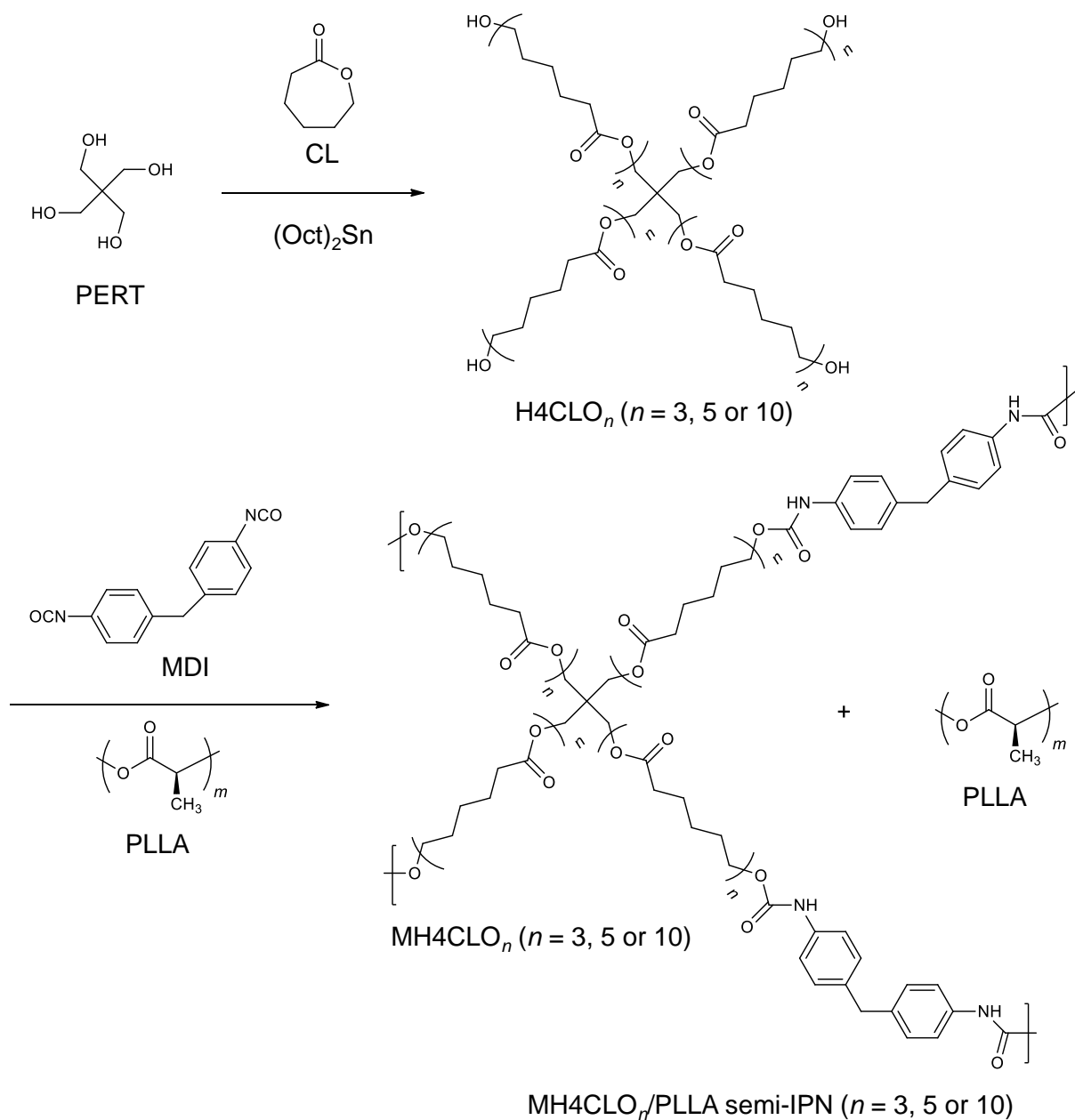


Fig. 1.1.1 Synthetic scheme of MH_4CLO_n and $MH_4CLO_n/PLLA$ semi-IPN

1.2 実験

1.2.1 本研究に用いた試薬

本論では、以下の試薬を実験に用いた。

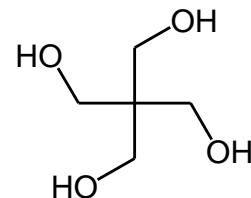
Pentaerythritol (PERT)

東京化成工業(株)

Mw 136.15

m.p. 260.5 °C

b.p. 276.0 °C (30 mmHg)



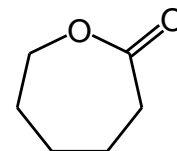
ϵ -Caprolactone (CL)

東京化成工業(株)

Mw 114.14

m.p. -1.0 °C

b.p. 140.0 °C (35 mmHg)

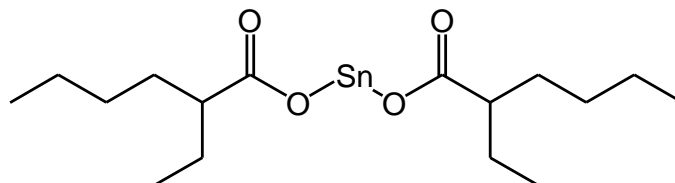


Tin 2-ethylhexanoate ((Oct)₂Sn)

和光純薬工業(株)

Mw 405.12

b.p. 228.0 °C



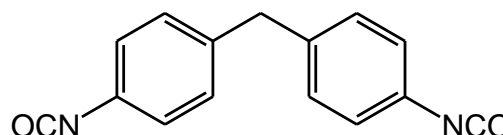
Methylenediphenyl 4,4'-diisocyanate (MDI)

東京化成工業(株)

Mw 256.26

m.p. 40.0 ~ 50.0 °C

b.p. 184.0 °C



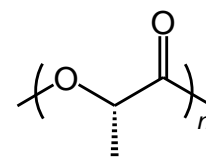
Poly(L-lactic acid) (PLLA)

大神薬化(株)

Mw 10×10^4

T_g 60.0 °C

m.p. 160.0 °C



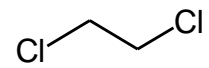
1,2-Dichloroethane (DCE)

関東化学(株)

Mw 98.96

m.p. -35.0 °C

b.p. 83.0 ~ 84.0 °C

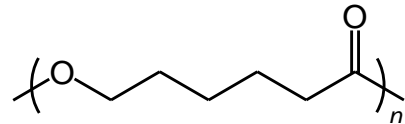


Poly ϵ -caprolactone (PCL)

Sigma-Aldrich Corporation

Mw $7-9 \times 10^5$

m.p. 60.0 °C



1.2.2 H₄CLO_nの合成

PERT (2.81 g, 20.70 mmol)と CL (47.19 g, 413.91 mmol)を 150 °C で 1 h 攪拌した後、(Oct)₂Sn (0.50 g 1.23 mmol)を加え、150 °C で 1 h 攪拌した。得られた反応混合物を攪拌した hexane 中に注ぎ、分離した目的物をデカンテーションにより取り出し、さらに、3回以上 hexane で洗浄、デカンテーションを行った。その後、反応混合物を 40 °C で 24 h で真空乾燥をし、白色粘性固体の生成物 H₄CLO₅ を 44.0 g (収率 88 %) で得た (Fig. 1.1.1)。また、H₄CLO₃ および H₄CLO₁₀ も同様の合成 (H₄CLO₁₀ はデカンテーションではなく、吸引ろ過を行った) を行い、それぞれ、白色粘性固体 (収率 76%) および白色粉末 (収率 89%) が得られた。¹H-NMR より測定した H₄CLO_n (n = 3, 5 or 10) の n 値はそれぞれ 3.0、4.9、9.7 であった。

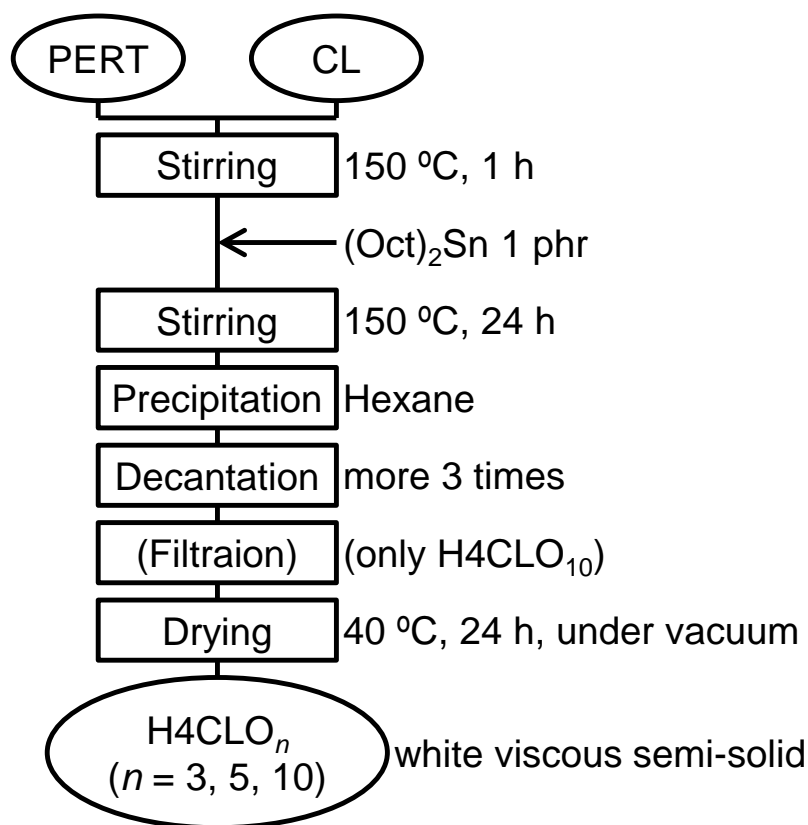


Fig. 1.2.1 Flow chart of the synthesis of H₄CLO_n

Tab. 1.2.1 Synthetic date of H₄CLO_{n,s}

n	molar ratio of		PERT		CL		(Oct) ₂ Sn		yield %	n value	
	PERT /	CL	g	mmol	g	mmol	g	mmol		theo.	obs.*1
3	1	/ 12	4.52	33.24	45.48	398.94	0.50	1.23	76	3	3.0
5	1	/ 20	2.81	20.70	47.19	413.91	0.50	1.23	88	5	4.9
10	1	/ 40	1.45	10.65	48.55	425.89	0.50	1.23	89	10	9.7

*1 The n values were evaluated by the ¹H NMR method.

1.2.3 MH4CLO_n/PLLA の合成

H4CLO₅ (1.24 g, 0.51 mmol)、MDI (0.26 g, 1.03 mmol)および PLLA (1.50 g)を DCE (50 mL)に溶解し、得られた溶液をポリ(テトラフルオロエチレン)製のシャーレ(直径: 100 mm)に注いだ。この時、H4CLO₅/MDI 中の OH/NCO のモル比は 1/1 とした。混合物を電気オーブンで 60 °C、24 h 乾燥した後、さらに 130 °C、4 h 乾燥した。得られた MH4CLO₅/PLLA 50/50 フィルム(厚さ: ca. 0.4 mm)をシャーレから取り出した。同様の操作方法で、MH4CLO₃/PLLA (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100)、MH4CLO₅/PLLA (100/0, 75/25, 25/75, 0/100)、MH4CLO₁₀/PLLA (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100)フィルムも合成した。また、比較のため、PCL/PLLA(100/0、75/25、25/75、0/100)ブレンドも同様の操作で作製した。

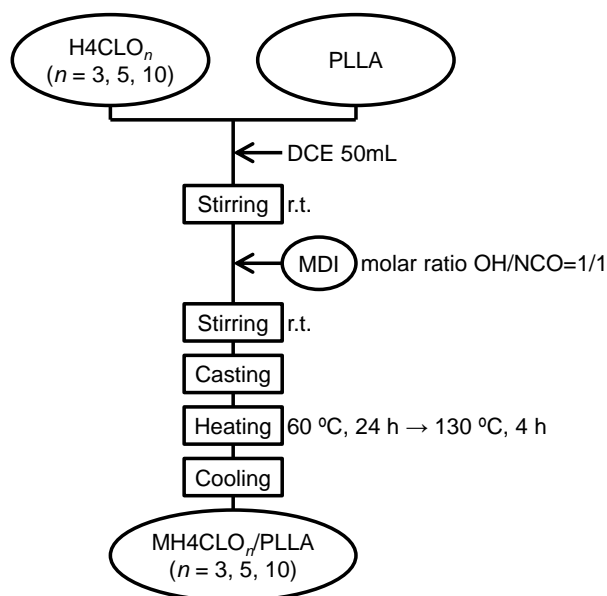


Fig. 1.2.2 Flow chart of the preparation of MH4CLO_n/PLLA

Tab. 1.2.2 Feed amounts of H4CLO_n, MDI and PLLA

<i>n</i>	weight ratio (%) of MH4CLO _n / PLLA	H4CLO _n		MDI		PLLA
		g	mmol	g	mmol	g
3	100 / 0	2.25	1.50	0.75	2.99	0.00
	75 / 25	1.69	1.12	0.56	2.25	0.75
	50 / 50	1.13	0.75	0.37	1.50	1.50
	25 / 75	0.56	0.37	0.19	0.75	2.25
5	100 / 0	2.49	1.03	0.51	2.06	0.00
	75 / 25	1.86	0.77	0.39	1.54	0.75
	50 / 50	1.24	0.51	0.26	1.03	1.50
	25 / 75	0.62	0.26	0.13	0.51	2.25
10	100 / 0	2.71	0.58	0.29	1.15	0.00
	75 / 25	2.03	0.43	0.22	0.87	0.75
	50 / 50	1.36	0.29	0.14	0.58	1.50
	25 / 75	0.68	0.14	0.07	0.29	2.25
/	0 / 100	0.00	0.00	0.00	0.00	3.00

1.2.4 測定

核磁気共鳴吸収法($^1\text{H-NMR}$)は Bruker 製の VA-400(400 MHz)を用いた。溶媒には重水素化溶媒である dimethylsulfoxide- d_6 (DMSO- d_6) (関東化学(株))、chloroform- d (関東化学(株))を使用した。サンプルをエッペンチューブに 20 mg (液体の場合は 20 μl)とり、溶媒 500 μl に溶解後、測定用チューブに移したものを測定試料とした。積算回数 32 回で測定した。

フーリエ変換赤外スペクトル(FT-IR)は、(株)島津製作所製の FT-IR 8400s を用いて全反射法(ATR)により室温、4000 ~ 500 cm^{-1} で測定した。IR スペクトルは分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 50 回で行った。

FE-SEM は、日立ハイテクノロジーズ(株)製の日立 S-4700 を用いて、semi-IPN およびブレンドの破断面のモルフォロジーを観察した。サンプルは、液体窒素に 5 min 浸漬後に破断し、導電性を高めるために金メッキで蒸着処理をした。

semi-IPN におけるネットワークの形成確認は、PLLA を取り除くため chloroform に 48 h 浸漬後、吸引ろ過により膨潤したサンプルを取り出し、さらに 40 $^{\circ}\text{C}$ 、24 h で真空乾燥させ、乾燥後の重量(w_1)を元の重量(w_0)と比較したゲル分率を求めた。また、乾燥したサンプルのモルフォロジーは、日立ハイテクノロジーズ(株)製の日立 S-4700 を用いて観察した

$$\text{Gel fraction (\%)} = w_1/w_0 \times 100$$

動的粘弾性(DMA)測定は、東京精機(株)製の Rheograph Solid 試験機を用いて、以下の条件で行った。

チャック間距離 : 20 mm

周波数 : 1 Hz

昇温速度 : 2 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$

測定温度範囲 : -80 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$

試料片 厚さ : 0.3 ~ 0.5 mm 長さ : 36 ~ 38 mm 幅 : 7 ~ 8 mm

示差走査熱量(DSC)測定は、Perkin-Elmer 製の Diamond DSC を用いた。冷却機として Cryofill を使用し、窒素雰囲気下、パージガスとしてヘリウムを用いた。サンプル(5 ~ 8 mg)をアルミパンにとり、以下の条件で測定を行った。

初期温度・保持: -100 $^{\circ}\text{C}$ 3 min

第 1 昇温: 20 $^{\circ}\text{C/min}$ -100 $^{\circ}\text{C}$ ~ 200 $^{\circ}\text{C}$

保持: 100 $^{\circ}\text{C}$ 3 min

第 1 降温: 100 $^{\circ}\text{C/min}$ 200 $^{\circ}\text{C}$ ~ -100 $^{\circ}\text{C}$

保持: -100 $^{\circ}\text{C}$ 3 min

第 2 昇温: 20 $^{\circ}\text{C/min}$ -100 $^{\circ}\text{C}$ ~ 200 $^{\circ}\text{C}$

MH4CLO_n/PLLA 各組成のガラス転移温度(T_g)、冷結晶化温度(T_c)、冷結晶化エンタルピー(ΔH_c)、融点(T_m)および融解エンタルピー(ΔH_m)は第2昇温の曲線から決定した。冷結晶化後のMH4CLO_n/PLLA サンプルのMH4CLO_n成分およびPLLA成分の結晶化度(χ_c)は、以下の式を用いて計算した:

$$\chi_c(\%) = \left(\frac{\Delta H_m}{w\Delta H_m^0} \right) \times 100$$

ここでの w はMH4CLO_nまたはPLLAの重量分率、 ΔH_m^0 は100%結晶化したときのPCL (139 J g^{-1})¹⁾またはPLLA (93 J g^{-1})²⁾の値である。

熱重量分析(TGA)は(株)島津製作所製のTGA-50を用いて、5%重量減少温度(T_5)を測定した。3~5 mgのサンプルをアルミパンに入れ、パージガスとして窒素を 50 mL min^{-1} 、 $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で室温から $500 \text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温した。

引張試験は、(株)島津製作所製のオートグラフEZ-Sを用いて以下の測定条件で行った。

サンプル数 : 7 サンプル (うち、5 サンプルを平均で使用した)

試験速度 : 3 mm min^{-1}

試験間距離 : 25 mm

試料片 厚さ : 0.3 ~ 0.5 mm 長さ : 40 mm 幅 : 5 mm

1.3 結果および考察

1.3.1 H4CLO_nの¹H-NMRによる解析

CL/OH のモル比がそれぞれ 3/1、5/1、10/1 で PERT の OH 基から開始した CL の開環重合により H4CLO_n ($n = 3, 5, 10$) を合成した (Fig. 1.1.1)。CDCl₃ を使用した H4CLO₅ の¹H-NMR スペクトルを Fig. 1.3.1 に示す。H4CLO₅ の CL 鎖の CH₂ シグナル (H^b) は δ 1.25-1.65 ppm に観測できた。同様に、H4CLO₅ の繰り返し CL 鎖にあるエステル結合の O 原子隣の CH₂ と末端 CL ユニットにある OH 基隣の CH₂ シグナル (H^c と H^{c'}) は δ 4.00 ppm と δ 3.39 ppm に観測できた。H4CLO₅ のコアである PERT ユニットの CH₂ シグナル H^a は δ 4.00 ppm と H^c のショルダーピークとして現れた。H4CLO₅ の 1 本腕当たりの CL 鎖の重合度 (n) は H^c/H^{c'} の積分値比から 3.0 と算出した。同様に、H4CLO₃ と H4CLO₁₀ の n 値はそれぞれ 3.0、9.7 と算出した。

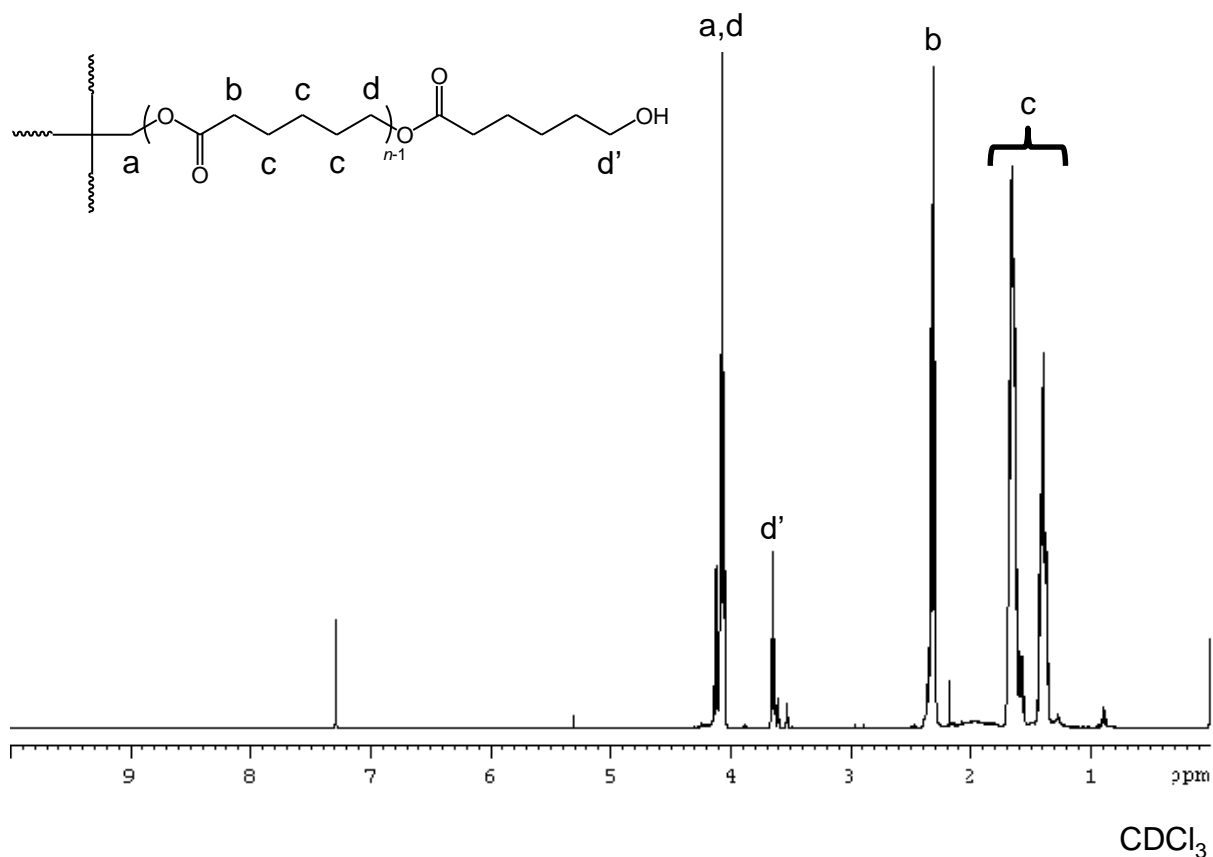


Fig. 1.3.1 ¹H-NMR spectra of H4CLO₅ in CDCl₃

1.3.2 MH4CLO_n/PLLA におけるポリウレタンネットワークの形成

PERT を開始剤とした CL の開環重合反応により合成した H4CLO_n ($n = 3, 5$ or 10) と OH/NCO 比が 1/1 の MDI を DCE 中で混合し、60 °C、24 h 乾燥、さらに 130 °C、4 h 硬化させ、MH4CLO_n フィルムを合成した (Fig. 1.1.1)。H4CLO_n および MDI と比較した MH4CLO_n の FT-IR スペクトルを Fig. 1.3.2 に示す。H4CLO_n では、3500 cm⁻¹ 付近に O-H 伸縮振動による吸収帯 ($\delta_{\text{O-H}}$) を示した。また、MDI では、2250 cm⁻¹ 付近に NCO 伸縮振動による吸収帯 ($\nu_{\text{N=C=O}}$) を示した。それらの吸収帯は MH4CLO_n では確認されず、新たに N-H 伸縮振動による吸収帯 ($\nu_{\text{N-H}}$) および N-H 変角振動による吸収帯 ($\delta_{\text{N-H}}$) がそれぞれ 3320 cm⁻¹ および 1529 cm⁻¹ にあらわれた。MH4CLO_n のウレタン結合の C=O 伸縮振動による吸収帯 ($\nu_{\text{C=O}}$) は 1728 cm⁻¹ に見られ、1720 cm⁻¹ にあるもとのエステル結合の $\nu_{\text{C=O}}$ と重なっていた。同様の傾向は MH4CLO₃ および MH4CLO₁₀ でも確認できた。以上より、H4CLO_n のヒドロキシ基と MDI のイソシアネート基が反応してウレタン結合が形成したことがわかる。PLLA の存在下、MH4CLO_n の合成と同様の反応条件で H4CLO_n と MDI との反応により、MH4CLO_n/PCL (25/75, 50/50, 75/25) semi-IPN フィルムを合成した。ウレタン結合の形成に関連する 3320 cm⁻¹ ($\nu_{\text{N-H}}$)、1728 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C=O}}$) および 1529 cm⁻¹ ($\delta_{\text{N-H}}$) の吸収帯が MH4CLO_n/PLLA semi-IPN の FT-IR スペクトルで見られ、PLLA 存在下においても H4CLO_n と MDI との反応によりウレタン結合が形成されたことがわかる。MH4CLO_n/PLLA の PLLA 成分のエステルの吸収帯 $\nu_{\text{C=O}}$ は、MH4CLO₅ の $\nu_{\text{C=O}}$ 吸収帯のショルダーピークとして、1747 cm⁻¹ に観測された。

一部の semi-IPN を chloroform で膨潤後、乾燥したゲル分率の結果を Fig. 1.3.2 に示す。いずれのサンプルも完全に溶解せずに膨潤したことからネットワークの形成を確認することができた。Fig. 1.3.2 (a) の重量比を 50/50 に固定し重合度を変化させた場合、 $n = 5$ と 10 ではゲル分率がほぼ 50 wt% を維持していたことから PLLA のヒドロキシ基が反応せずに H4CLO_n と MDI のみが反応しウレタン架橋したことが考えられる。一方、 $n = 3$ のゲル分率は 36 wt% と低くネットワーク形成が不十分であることが分かった。これは、PLLA が H4CLO_n と MDI の反応を阻害した可能性があると考えられる。Fig. 1.3.2 (b) の重合度を $n = 5$ に固定し重量比を変化させた場合、MH4CLO_n 含量とほぼ同等のゲル分率を示したことが分かった。重量比を変化させた場合でも、ウレタン架橋が進行したことが言える。

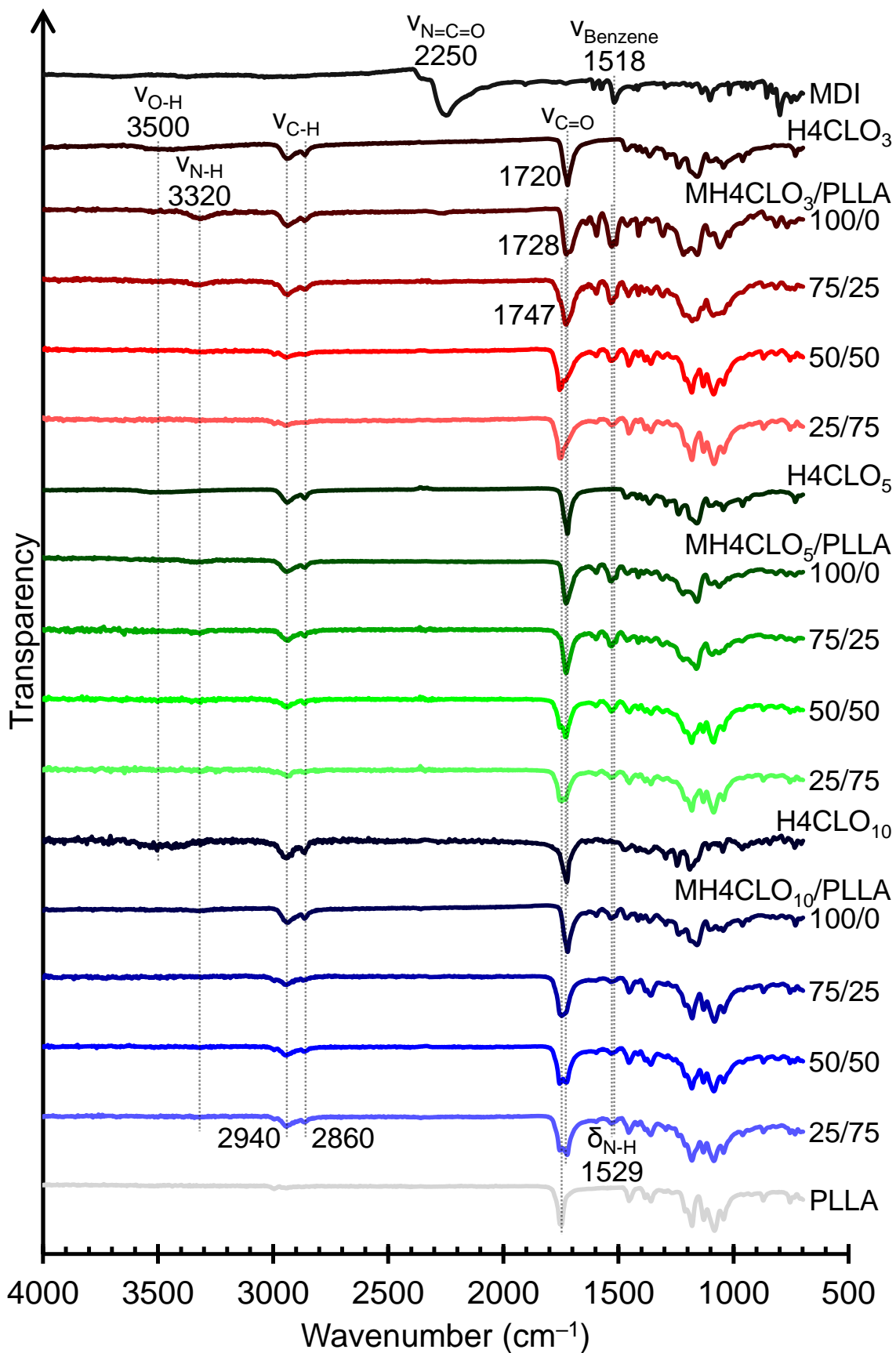


Fig. 1.3.2 FT-IR spectra of H4CLO_n, MDI, M4CLO_ns, M4CLO_n/PLLA semi-IPNs and PLLA

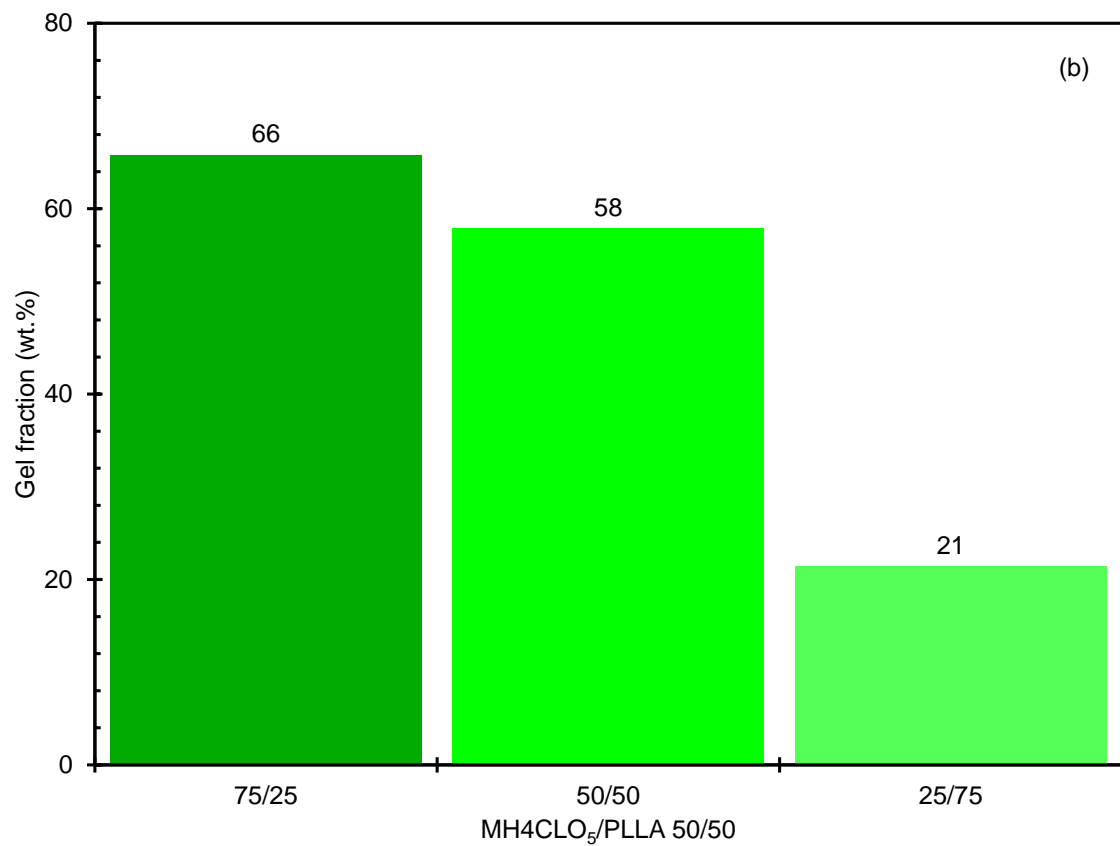
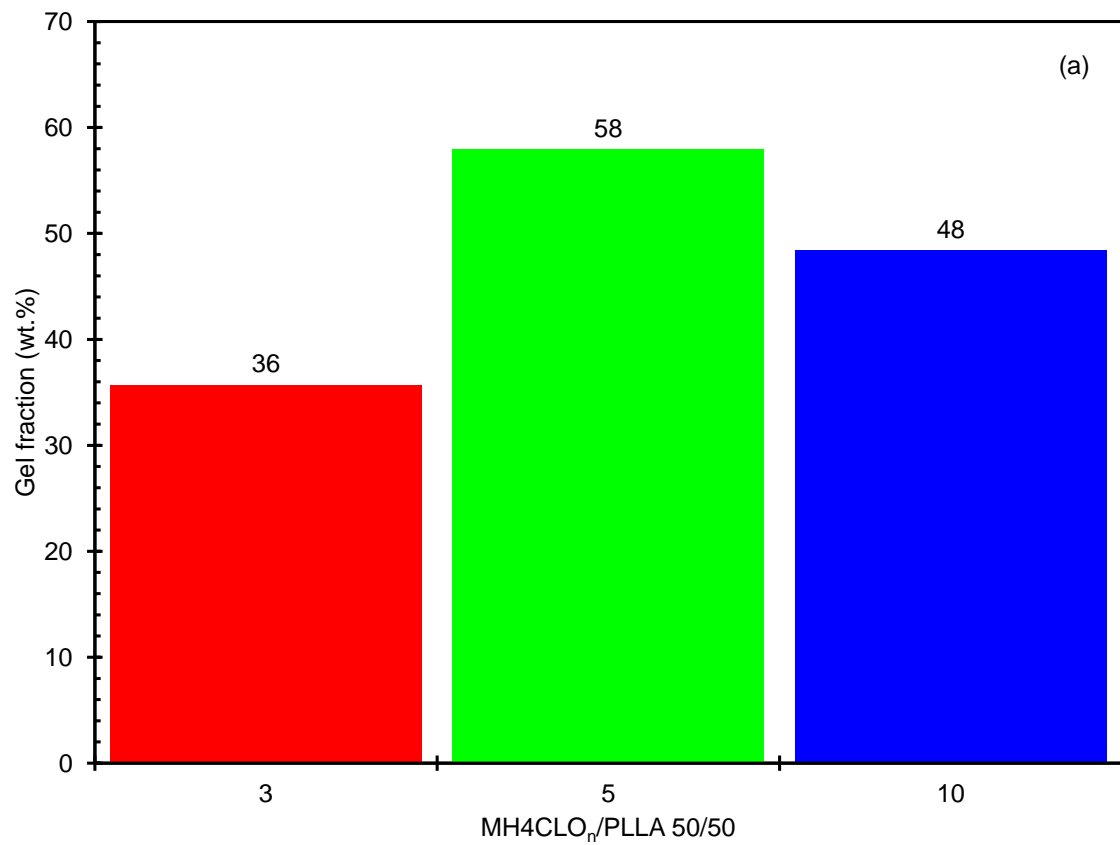


Fig. 1.3.2 Gel fraction in chloroform for (a) MH4CLO_n/PLLA 50/50 ($n = 3, 5, 10$) and (b) MH4CLO₅/PLLA 75/25, 50/50 and 25/75

1.3.3 MH4CLO_n/PLLA のモルフォロジー

PCL/PLLA ブレンドと比較した MH4CLO_n/PLLA semi-IPN の破断面の FE-SEM 像を Fig. 1.3.3 に示す。すべての semi-IPN およびブレンドにおいて、マトリックス相と粒子の判別ができるため両成分が相分離していることが分かった。単純ブレンドについて、PCL/PLLA 75/25 の相分離した粒子は 50/50 および 25/75 ブレンドよりもかなり細かかった。同じ PLLA 含量の PCL/PLLA ブレンドと MH4CLO₃/PLLA semi-IPN 間のモルフォロジーの差はほとんどなかった。MH4CLO₅/PLLA 50/50 semi-IPN の相分離した粒子は PCL/PLLA 50/50 ブレンドよりもかなり微細であったが、MH4CLO₅/PLLA 75/25 および 25/75 semi-IPN は同じ PLLA 含量の PCL/PLLA ブレンドよりも大きかった。同様に、MH4CLO₁₀/PLLA 50/50 semi-IPN の相分離した粒子は MH4CLO₁₀/PLLA 25/75 および 75/25 semi-IPN よりも微細であった。これらの結果は、同量の MH4CLO_n および PLLA が存在する 50/50 の semi-IPN ($n = 5$ or 10) において、PLLA 鎖が MH4CLO_n ネットワークに効率的に絡まることによると考えられる。すべての semi-IPN が相分離系であったことから、H4CLO_n と MDI の反応は均一な DCE 溶液では完了せず、部分的に反応した H4CLO_n と MDI が DCE の蒸発後に PLLA リッチ相から相分離して、その後架橋反応が完了したものと考えられる。

Fig. 1.3.4 に chloroform により PLLA を除去した後の MH4CLO_n/PLLA の FE-SEM 像を示す。サンプルの所々に空孔や段差が確認できることから、PLLA が除去した形跡であることが推察できる。重量比を 50/50 に固定し重合度を変化させた場合、 $n = 3$ と 5 が粒子状のモルフォロジーを示したのに対し、 $n = 10$ がマトリックス相であったことから、 5 と 10 でモルフォロジーが反転していることが分かった。また、MH4CLO₅ よりも MH4CLO₃ の方が細かいマイクロ相分離系であることから、架橋密度が高く正四面体の体積が小さくなったためより細かいマイクロ相分離系であることが考えられる。重合度を $n = 5$ に固定し重量比を変化させた場合、50/50 と 75/25 はマイクロ相分離した粒子状のモルフォロジーを示したが、25/75 ではマイクロ相分離とみられる粒子が一部確認できるものの大半がマトリックス相であったことから、50/50 と 25/75 でモルフォロジーが反転していることが考えられる。網目の体積が全体的に少なくなり、MH4CLO₅ と PLLA が一部絡み合ったことからマトリックス相になったことが示唆される。

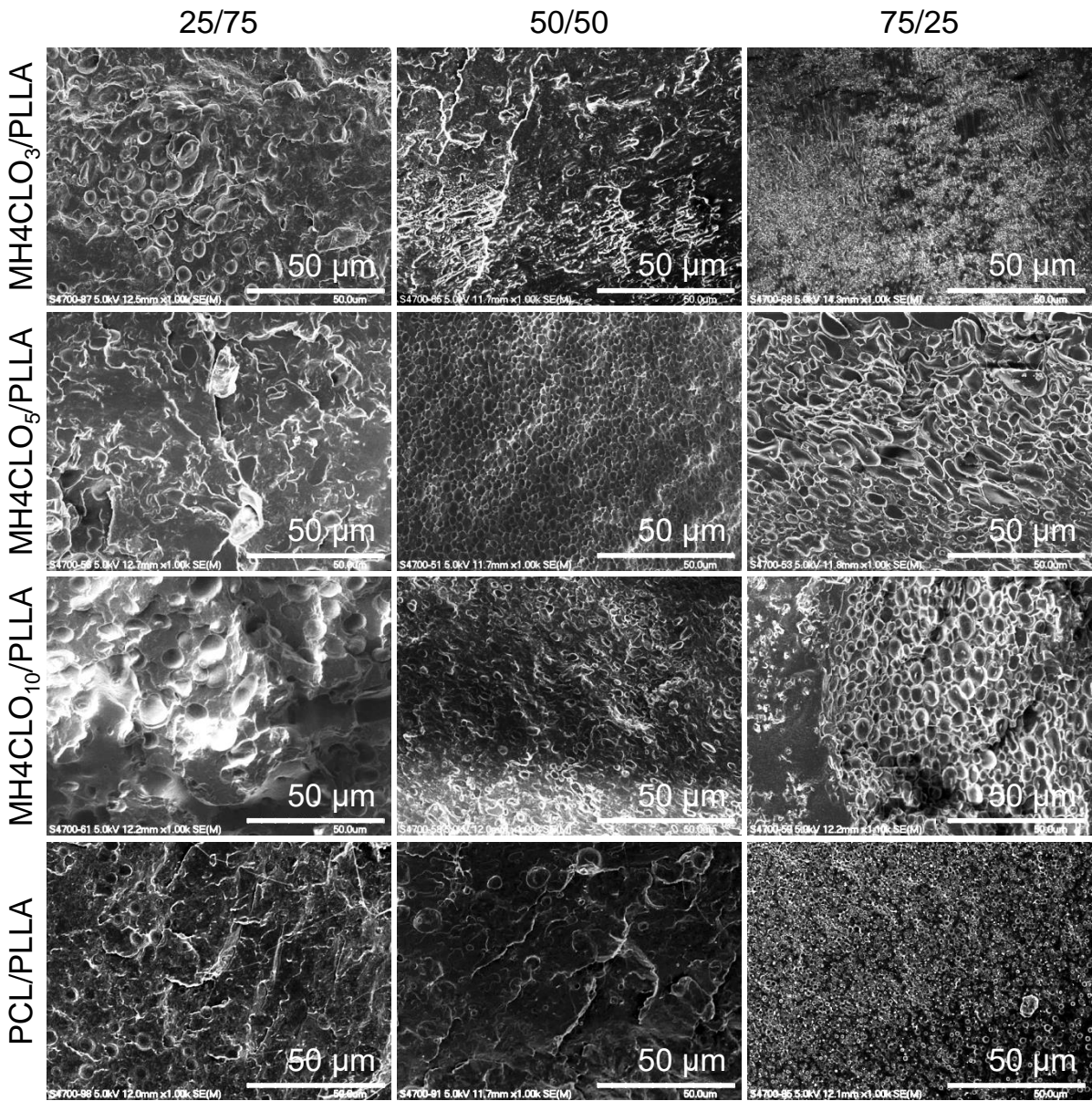


Fig. 1.3.3 FE-SEM images of MH4CLO_n/PLLA semi-IPNs and PCL/PLLA blends

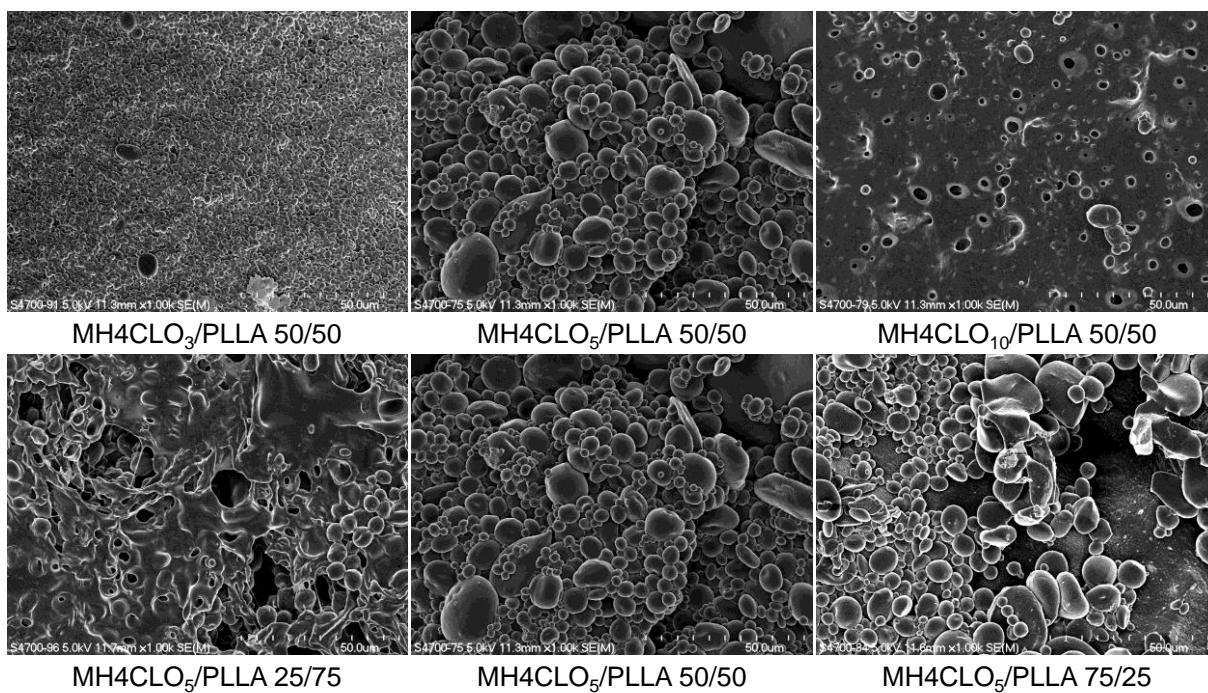


Fig. 1.3.4 FE-SEM images of MH4CLO_n/PLLA semi-IPNs after removed PLLA in chloroform

1.3.3 MH4CLO_n/PLLA の熱物性

MH4CLO_n/PLLA (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) semi-IPN の DMA 曲線を Fig. 1.3.5 に示す。MH4CLO_n の tan δ ピーク温度は *n* 値が減少するにつれて、すなわち、架橋密度が増加するにつれて上昇した (Tab. 1.3.1)。MH4CLO₁₀ の tan δ ピーク温度が MH4CLO₃ と MH4CLO₅ よりもかなり低いことから、MH4CLO₁₀ のオリゴカプロラクトン (CLO) 鎖の結晶化により、ガラス転移に関連する非晶領域が少なくなっていることが示唆される。PLLA 単体は 55.1 °C に tan δ ピーク温度を示した。すべての MH4CLO_n/PLLA semi-IPN は MH4CLO_n 成分および PLLA 成分に由来する 2 つの tan δ ピーク温度を示し、2 つの成分が相分離していることがわかる。もし MH4CLO_n の CLO 鎖と PLLA が相容化した場合、MH4CLO_n 成分に由来する tan δ ピーク温度は高温側に、PLLA 成分は低温側にシフトするはずである。しかし、MH4CLO_n 成分に由来する tan δ ピーク温度は MH4CLO_n/PLLA の PLLA 成分が増加するにつれてわずかに低温側にシフトした。これは、PLLA の存在下でウレタン化反応が進行したため、ポリマーネットワークの規則性が乱れ、分子量分布が広がったことが原因として考えられる。また、semim-IPN の PLLA 成分の tan δ ピーク温度は PLLA 単体よりも少し高い値を示した。このことに関して、あとで議論する。MH4CLO_n/PLLA semi-IPN の貯蔵弾性率 (*E'*) は、MH4CLO_n 成分および PLLA 成分のガラス-ゴム転移のため、それぞれ -60 ~ -10 °C と 60 °C の 2 段階に減少した。全温度領域において、PLLA よりも低く、semi-IPN の熱変形温度が PLLA よりも低いことが示唆される。

Tab. 1.3.1 Tan δ peak temperatures and *T*₅s for MH4CLO_n/PLLA semi-IPNs

Sample	Tan δ peak temp. (°C)		<i>T</i> ₅ (°C)
	MH4CLO _n	PLLA	
MH4CLO ₃	-11.4	/	333.2
MH4CLO ₃ /PLLA 75/25	-16.8	61.1	327.3
MH4CLO ₃ /PLLA 50/50	-21.8	58.0	333.3
MH4CLO ₃ /PLLA 25/75	-25.9	58.1	329.3
MH4CLO ₅	-35.3	/	335.4
MH4CLO ₅ /PLLA 75/25	-41.3	58.6	317.3
MH4CLO ₅ /PLLA 50/50	-45.5	59.5	320.4
MH4CLO ₅ /PLLA 25/75	-46.3	56.5	333.8
MH4CLO ₁₀	-36.3	/	320.4
MH4CLO ₁₀ /PLLA 75/25	-42.8	55.8	310.5
MH4CLO ₁₀ /PLLA 50/50	-39.7	59.2	325.7
MH4CLO ₁₀ /PLLA 25/75	-32.8	55.3	327.5
PLLA	/	55.1	370.3
PCL	-56.3	/	401.9

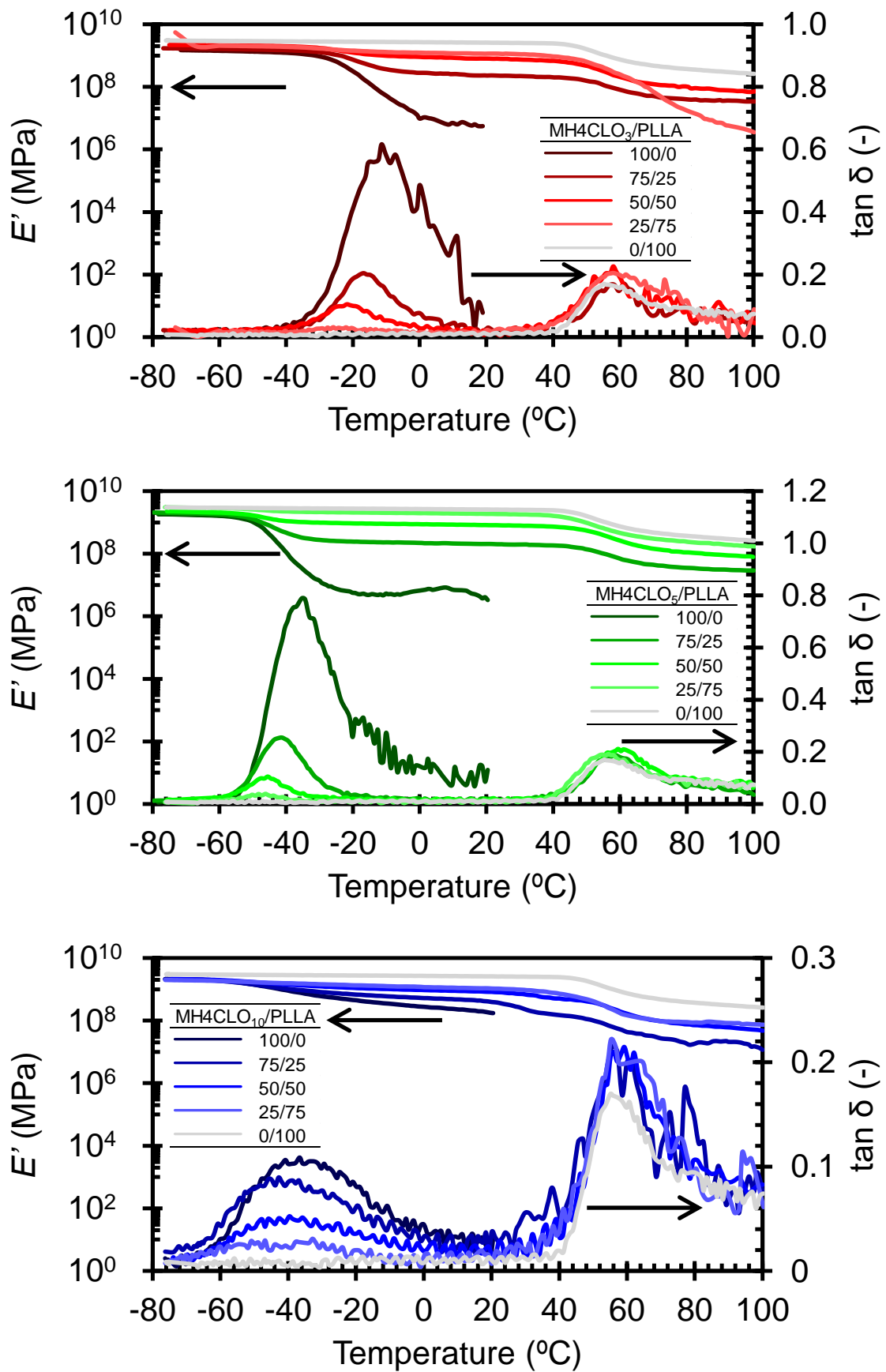


Fig. 1.3.5 DMA curves of MH4CLO_ns, MH4CLO_n/PLLA semi-IPNs and PLLA

MH4CLO_n、MH4CLO_n/PLLA および PLLA の TGA 曲線を Fig. 1.3.6 に示す。TGA 曲線から得られた T_5 を Tab. 1.3.1 にまとめた。MH4CLO₅ は MH4CLO_n の中で最も高い T_5 を示したが、MH4CLO₅ の T_5 (335.4 °C) は PCL (401.9 °C) および PLLA (370.3 °C) よりもかった。これは、MH4CLO_n のウレタン結合の耐熱性が脂肪族ポリエステル鎖よりも劣っているためであると考えられる。MH4CLO_n/PLLA semi-IPN の T_5 は PLLA 成分が増加とともに直線的には上昇せず、これらの値は MH4CLO_n と非常に近い値であった。明確な理由はわからないが、これは PLLA の末端ヒドロキシ基も MDI と反応して、PLLA よりも熱安定性が低いウレタン末端の PLLA が生成したことが考えられる。

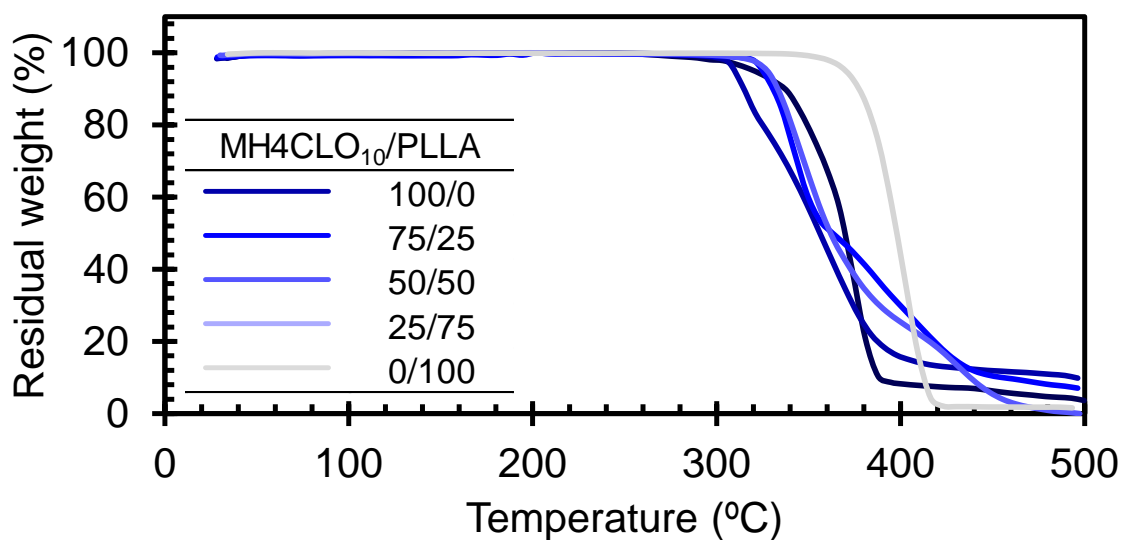
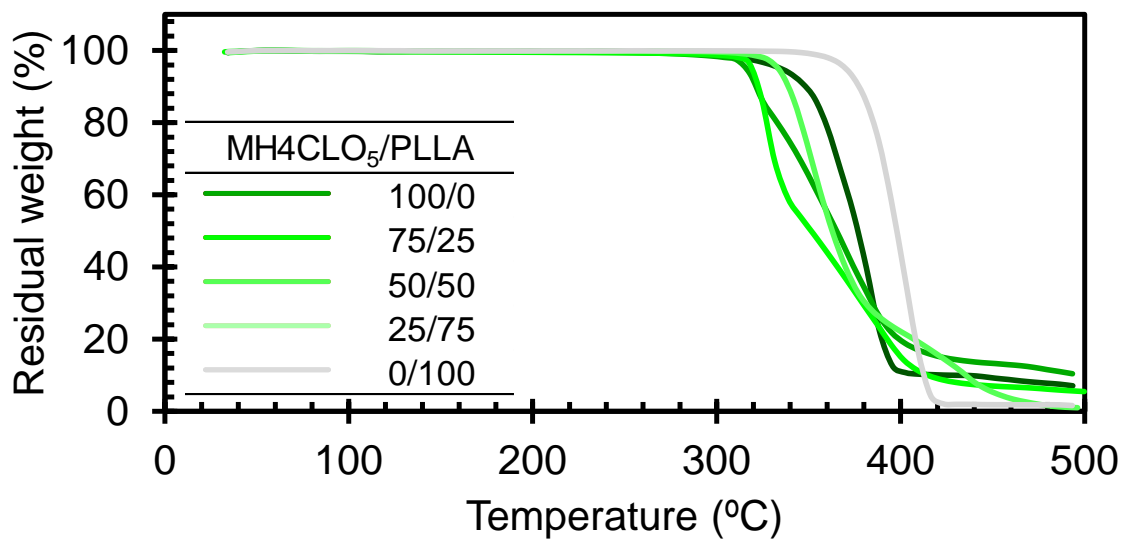
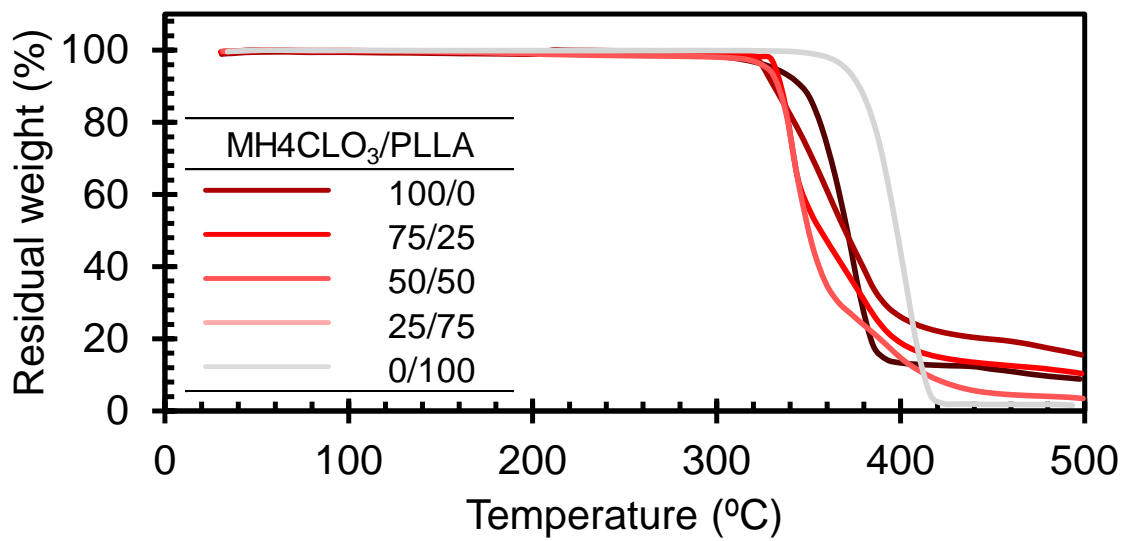


Fig. 1.3.6 TGA curves for MH4CLO_ns, MH4CLO_n/PLLA semi-IPNs and PLLA

MH4CLO_n、MH4CLO_n/PLLA semi-IPN および PLLA の第2昇温の DSC 曲線を Fig. 1.3.7 に示す。Tab. 1.3.2 に CLO 成分についての DSC の熱物性をまとめた。MH4CLO₃ および MH4CLO₅ は冷結晶化による発熱ピーク(T_c)も融解による吸熱ピーク(T_m)のどちらも示さなかったことから非晶性であり、MH4CLO₁₀ は T_c と T_m の両方を示したことから、半結晶性であることがわかった。この結果は、1 本鎖当りの重合度 n がより小さいほど、すなわち、架橋密度が高くなるほど LO セグメントの結晶化が阻害されることによると考えられる。Wang らは、架橋 poly(ϵ -caprolactone fumarate) (PCLF)において、同様な架橋による PCL 鎖の結晶化の抑制を報告した³⁾。MH4CLO₁₀ の第1昇温の DSC 曲線で T_c は見られなかったが、第2昇温では観測された。この結果は、溶液キャスト法により合成した MH4CLO₁₀ サンプルは完全に結晶化しているが、200 °C まで昇温して結晶を融解した後、200 °C から 100 °C min⁻¹ の冷却過程において完全に結晶化しなかったことを意味する。同様の傾向は MH4CLO₁₀/PLLA semi-IPN の CLO 鎖の結晶化についても観測された。MH4CLO_n の T_g は、DMA より測定した tan δ ピーク温度の結果と一致して、 n 値が減少するにつれて上昇した。これは、MH4CLO_n の n 値、すなわち側鎖の重合度が短いほど架橋点間の距離も短くなり、架橋密度が高くなるため、分子運動が阻害され T_g が上昇したことが考えられる。MH4CLO_n/PLLA semi-IPN および MH4CLO_n の T_g の差はほとんどなく、CLO 鎖の運動性はネットワークに絡み合った PLLA 鎖によって影響されないことを示している。

Fig. 1.3.7 の DSC 曲線から得られたポリラクチド(PLLA)成分に関連する DSC の熱物性を Tab. 1.3.3 にまとめた。PLLA および MH4CLO_n/PLLA semi-IPN は PLLA 成分の T_c および T_m を示した。 ΔH_c と ΔH_m がほぼ同じ絶対値であることは、PLLA 成分が熔融状態から 100 °C min⁻¹ の冷却過程では結晶化しなかったことを示している。MH4CLO_n/PLLA semi-IPN の PLLA の冷結晶化後の χ_c は、 n 値の減少および MH4CLO_n 成分の増加とともに減少した。この結果から、MH4CLO_n ネットワークに絡み合った PLLA 鎖の冷結晶化が、MH4CLO_n の架橋密度が高いほど、また、MH4CLO_n 含量が多いほどより強く阻害されることが示唆される。MH4CLO_n/PLLA semi-IPN の PLLA 成分の T_g は PLLA 単体(51.3 °C)よりもわずかに高く、semi-IPN の PLLA 鎖の運動性は MH4CLO_n ネットワークの存在下によりやや妨害されていることを示している。

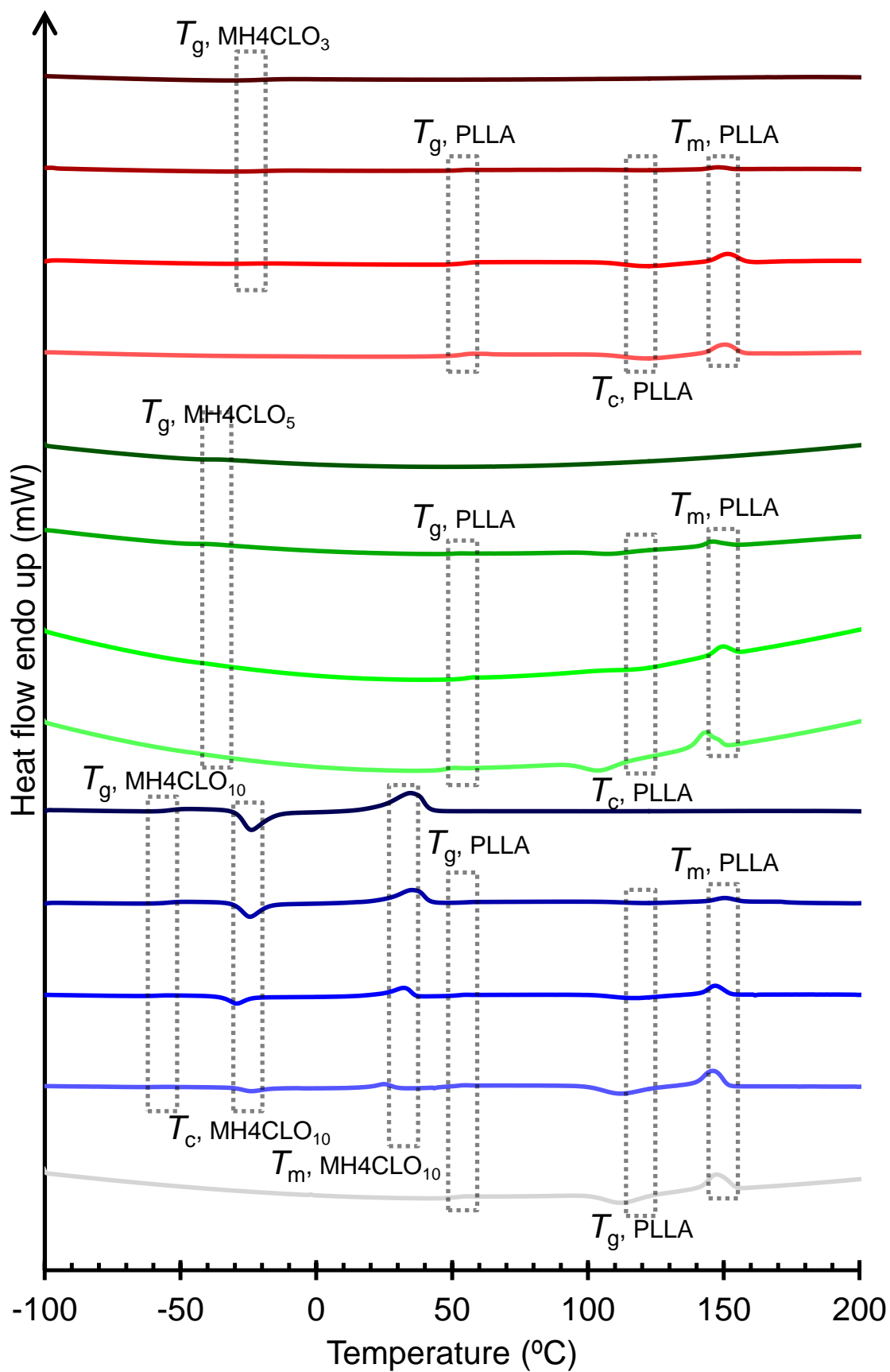


Fig. 1.3.7 The second heating DSC curves of MH4CLO_ns, MH4CLO_n/PLLA semi-IPNs and PLLA

Tab. 1.3.2 The second heating DSC parameters for the oligocaprolactone segments of MH4CLO_n/PLLA semi-IPNs.

Sample	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	χ_c (%)
MH4CLO ₃	-25.9					
MH4CLO ₃ /PLLA 75/25	-22.3					
MH4CLO ₃ /PLLA 50/50	-24.2					
MH4CLO ₃ /PLLA 25/75						
MH4CLO ₅	-37.9					
MH4CLO ₅ /PLLA 75/25	-37.3					
MH4CLO ₅ /PLLA 50/50	-37.1					
MH4CLO ₅ /PLLA 25/75	-34.7					
MH4CLO ₁₀	-52.7	-23.6	-24.5	35.1	34.2	25.0
MH4CLO ₁₀ /PLLA 75/25	-56.4	-24.0	-18.9	35.7	23.7	23.0
MH4CLO ₁₀ /PLLA 50/50	-58.3	-29.3	-10.3	32.4	16.0	24.0
MH4CLO ₁₀ /PLLA 25/75	-59.1	-23.9	-4.3	24.8	4.9	14.0

Tab. 1.3.3 The second heating DSC parameters for the polylactide segments of MH4CLO_n/PLLA semi-IPNs.

Sample	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	χ_c (%)
MH4CLO ₃ /PLLA 75/25	53.6	121.7	-2.3	148.1	2.3	10.0
MH4CLO ₃ /PLLA 50/50	53.1	122.4	-10.9	151.7	11.1	24.0
MH4CLO ₃ /PLLA 25/75	52.8	122.7	-13.7	150.8	14.4	21.0
MH4CLO ₅ /PLLA 75/25	57.6	124.5	-3.2	152.0	3.3	14.0
MH4CLO ₅ /PLLA 50/50	57.4	120.4	-12.6	152.3	13.4	27.0
MH4CLO ₅ /PLLA 25/75	55.7	116.6	-21.9	152.3	22.2	32.0
MH4CLO ₁₀ /PLLA 75/25	53.3	121.6	-4.2	150.7	4.4	19.0
MH4CLO ₁₀ /PLLA 50/50	51.9	118.6	-12.2	147.1	12.8	28.0
MH4CLO ₁₀ /PLLA 25/75	49.5	112.1	-22.5	146.1	22.6	32.0
PLLA	51.3	112.9	-25.9	147.9	26.2	28.0

1.3.5 MH4CLO_n/PLLA の力学物性

MH4CLO_n/PLLA semi-IPN および PCL/PLLA ブレンドの応力-ひずみ曲線を Fig. 1.3.8 に示す。PLLA 単体の破断点ひずみ(伸び)は PCL 単体よりも低く、また、初期勾配(引張弾性率)は高いことから、PLLA は PCL よりも硬くて脆いことを示している。PCL/PLLA ブレンドの引張弾性率は PLLA 成分が増加するにつれて上昇したが、破断点伸びは PCL 単体よりも著しく低かった。さらに、PCL/PLLA ブレンドの引張強度は PLLA 含量とともに上昇しなかった。対照的に、MH4CLO₅/PLLA の破断点伸びは MH4CLO₅ 成分が増加するにつれてほぼ直線的に上昇した。加えて、MH4CLO₅/PLLA の引張強度と弾性率双方は共に PLLA 含量の増加と共に直線的に上昇した。靱性は単位面積および単位長さあたりのサンプルが破壊されるのに必要なエネルギー(J m^{-3})として定義されるため、応力-ひずみ曲線の面積より算出できる。Fig. 1.3.7 に示す応力-ひずみ曲線から、MH4CLO₅/PLLA 50/50 の靱性は PCL/PLLA 50/50 よりも明らかに高いことがわかる。

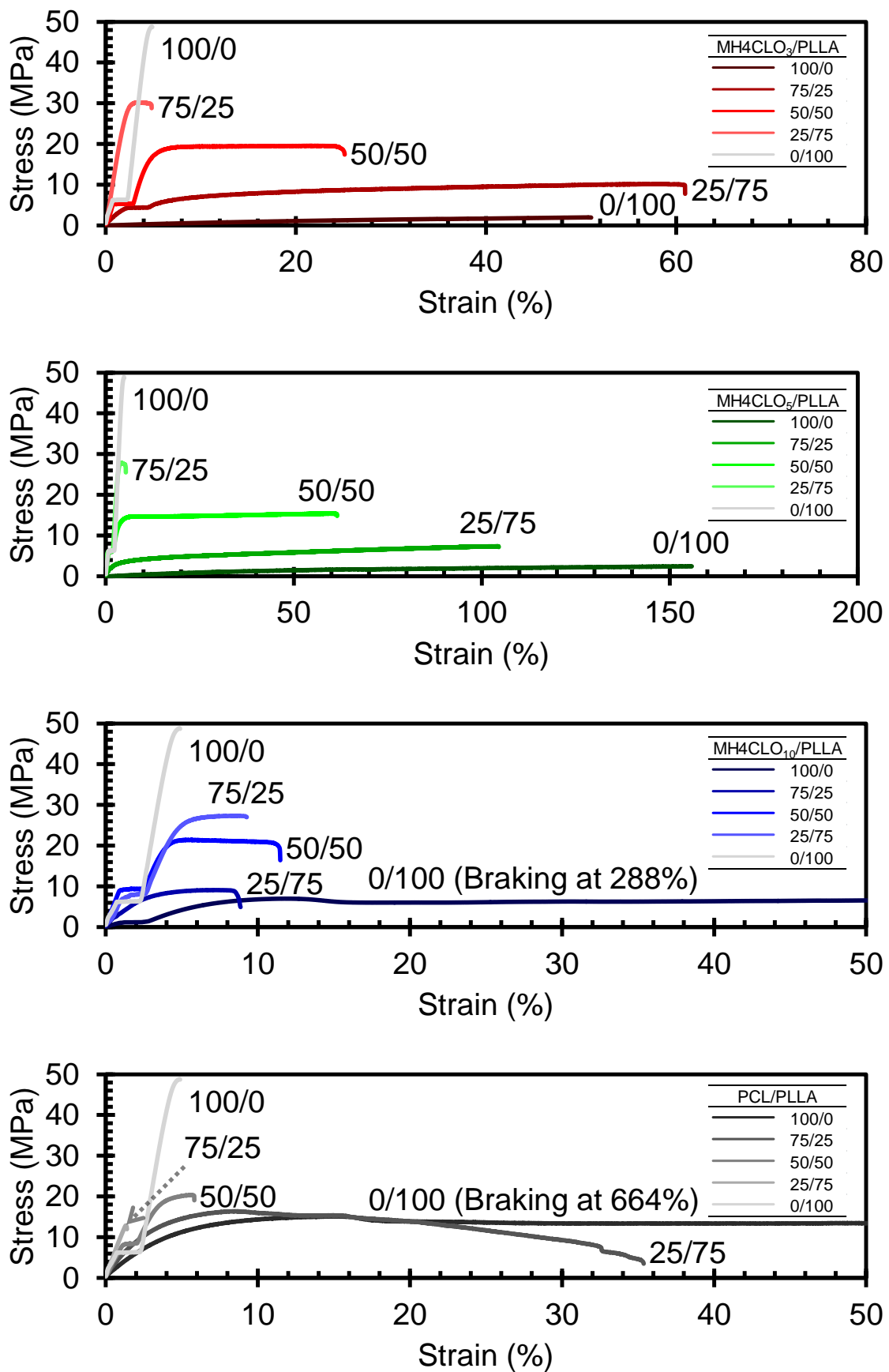


Fig. 1.3.8 Stress-strain curves of MH4CLO_n/PLLA semi-IPNs and PCL/PLLA blends

すべてのサンプルの応力-ひずみ曲線から得られた引張物性を Fig. 1.3.9 にまとめた。MH4CLO₃/PLLA と MH4CLO₅/PLLA の破断点伸びは PLLA 単体よりも高かったが、MH4CLO₁₀/PLLA の破断点伸びは MH4CLO₁₀ よりも著しく低かった。この結果は、MH4CLO₁₀/PLLA の相分離した粒子が MH4CLO₃/PLLA semi-IPN および MH4CLO₅/PLLA semi-IPN よりも大きいことと関係していると考えられる。

Semi-IPN のアイゾッド衝撃強度を評価するために溶解キャスト法により厚さ 3 mm 以上のサンプルを合成しようと試みたが、気泡のない平たんなサンプルを得ることができなかった。そのため、MH4CLO_n/PLLA の靱性を評価するために、靱性は応力-ひずみ曲線の面積から計算した引張靱性の値を用いた (Fig. 1.3.9)。PCL/PLLA ブレンドの中で、75/25 ブレンドは、より細かく相分離したモルフォロジーをもつため、最も高い引張靱性 (3.97 MJ m⁻³) を示した。熔融ブレンド法により作製した PCL/PLLA ブレンドに関して、80/20 ブレンドはサイズが約 20 μm の大きさに相分離した粒子からなるモルフォロジーを有し、引張靱性が低いことが報告されている⁴⁾。溶液キャスト法で作製した本章の PCL/PLLA 75/25 ブレンドの結果は、上記の熔融ブレンド法と作製法が異なっていたため、靱性値もまた異なる結果となった。MH4CLO_n/PLLA semi-IPN および PCL/PLLA blend の中で、MH4CLO₅/PLLA 50/50 が最も高い引張靱性 (8.61 MJ m⁻³) を示し、PLLA (0.50 MJ m⁻³) および PCL/PLLA 50/50 (0.72 MJ m⁻³) よりもはるかに高かった。さらに、MH4CLO₅/PLLA 50/50 の引張弾性率 (811 MPa) および破断点伸び (64.3 %) は、PCL/PLLA 50/50 (472 MPa および 5.66%) よりもかなり高かった (Fig. 1.3.9)。MH4CLO₅/PLLA 50/50 の FE-SEM 像より、細かく相分離した粒子を有するということが優れた特性と関連していると考えられる (Fig. 1.3.3)。これは、MH4CLO₅/PLLA の細かいマイクロ相分離のモルフォロジーは PLLA 鎖が MH4CLO₅ ネットワークへの相互侵入により生じたと考えられる。MH4CLO₁₀ の架橋点間距離は MH4CLO₅ よりも長いいため、より大きな自由体積を有する MH4CLO₁₀ ネットワークに絡まった PLLA 分子は、より簡単に相分離しマクロ相分離構造を形成した (Fig. 1.3.3)。反対に、より小さい自由体積を有する MH4CLO₃ ネットワークは、PLLA 含量が多くなった場合に、十分に互いの分子鎖を絡み合わせるができず、マクロ相分離を形成したことが考えられる。結論として、MH4CLO_n ネットワークに PLLA 鎖をより効果的に絡ませ靱性を改良するためには、MH4CLO_n の最適な架橋点間距離、すなわち、*n* 値の制御が重要であることが分かった。

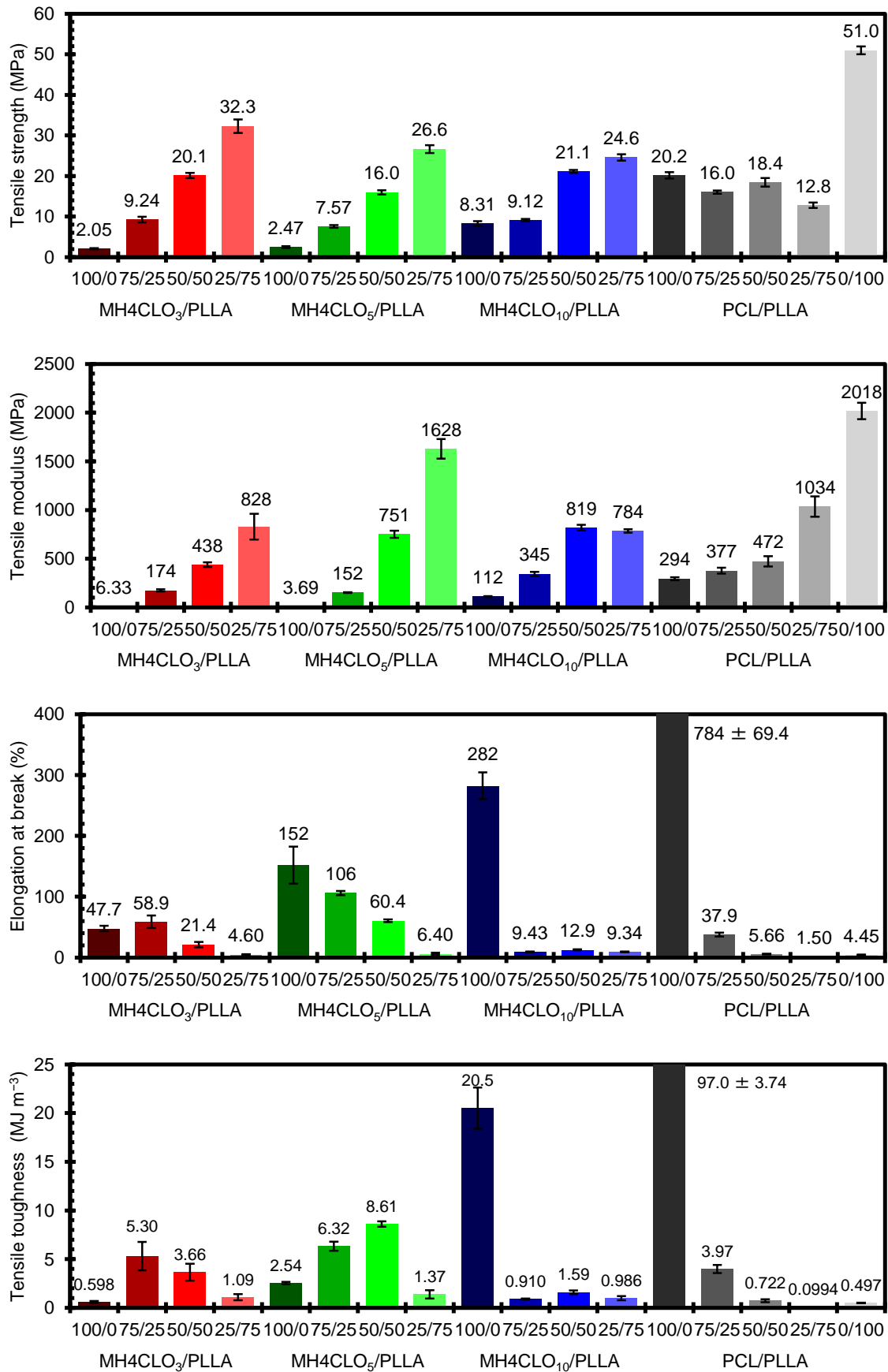


Fig. 1.3.8 Tensile properties of MH4CLO_ns, MH4CLO_n/PLLA semi-IPNs and PLLA

1.4. 結論

PLLA の存在下および非存在下で、MH4CLO_n および MDI の架橋反応により、MH4CLO_n ネットワークおよび MH4CLO_n/PLLA semi-IPN ($n = 3, 5$ or 10) を合成した。DMA、FE-SEM、DSC、TGA および引張試験により、semi-IPN のモルフォロジー、熱および力学物性を PCL/PLLA 単純ブレンドと比較した。MH4CLO_n/PLLA semi-IPN の DMA 曲線について、MH4CLO_n 成分および PLLA 成分に由来する 2 つの $\tan \delta$ ピークが観測された。また、DMA 測定により、MH4CLO₃ および MH4CLO₅ は実質的に非晶性、MH4CLO₁₀ は半晶性であり、 $\tan \delta$ ピーク温度は n 値が減少するにつれて上昇することがわかった。FE-SEM 観察から、すべての semi-IPN はマイクロ相分離構造を示し、MH4CLO₅/PLLA 50/50 の相分離した粒子は PCL/PLLA 50/50 よりも非常に細いことがわかった。DSC 測定により、MH4CLO_n/PLLA の PLLA セグメントの冷結晶化は、semi-IPN の n 値が小さくなるほど、また、MH4CLO_n 含量が多くなるほど、強く阻害されることがわかった。PCL/PLLA および MH4CLO₁₀/PLLA の破断点伸びと引張靱性は、PCL と MH4CLO₁₀ の含量が増えてもあまり増加しなかったが、MH4CLO_n/PLLA semi-IPN ($n = 3$ or 5) の破断点伸びと引張靱性は、PLLA 含量増加とともに増加した。特に、MH4CLO₅/PLLA 50/50 は、全 semi-IPN およびブレンドの中で最も高い引張靱性 (8.61 MJ m^{-3}) を示した。MH4CLO₅/PLLA semi-IPN は PLLA の脆さが改良された材料としてバイオマテリアルへの用途転換が期待される。

1.5 参考文献

- 1) V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzolari, C. Borri, Thermodynamics of fusion of poly- β -propiolactone and poly- ϵ -caprolactone. comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains, *Eur. Polym. J.*, **8**, 449-463 (1972)
- 2) E. W. Fischer, H. J. Sterzel, G. Wegner, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, *Colloid. Polym. Sci.*, **251**, 980-990 (1973)
- 3) S. Wang, M. J. Yaszemski, J. A. Gruetzmacher, L. Lu, Photo-Crosslinked Poly(ϵ -caprolactone fumarate) Networks: Roles of Crystallinity and Crosslinking Density in Determining Mechanical Properties, *Polymer*, **49**, 5692-5699 (2008)
- 4) F. Tuba, L. Oláh, P. Nagy, Characterization of reactively compatibilized poly(D,L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) biodegradable blends by essential work of fracture method, *Eng. Fract. Mech.*, **78**, 3123-3333 (2011)

第 2 章

4 本腕星型 L-ラクチドオリゴマーと 4 本腕星型
 ϵ -カプロラクトンオリゴマーからなるコネット
ワークの合成と物性

2.1 緒言

前章の $\text{MH4CLO}_n/\text{PLLA}$ semi-IPN ($n = 3, 5$ or 10)では、全ての組成でマイクロ相分離構造となり、引張靱性(8.61 MJ m^{-3})が PLLA 単体と比べて改良されたものの大幅な改善とまでは至らなかった。そこで本章では、PLLA 鎖と PCL 鎖の絡み合いをさらに高めるために、ヒドロキシ基末端 4 本腕星型 L-lactide と ϵ -caprolactone オリゴマー(H4LLAO_n と H4CLO_n 、1 本鎖当りの重合度 $n = 3, 5$ or 10)と MDI との反応によりネットワーク [MH4(LA/CL)O_n , $n = 3, 5$ or 10]を合成し、1 本鎖当りの重合度 n と両成分の重量比がモルフロジー、熱および力学物性に与える影響について調査した。

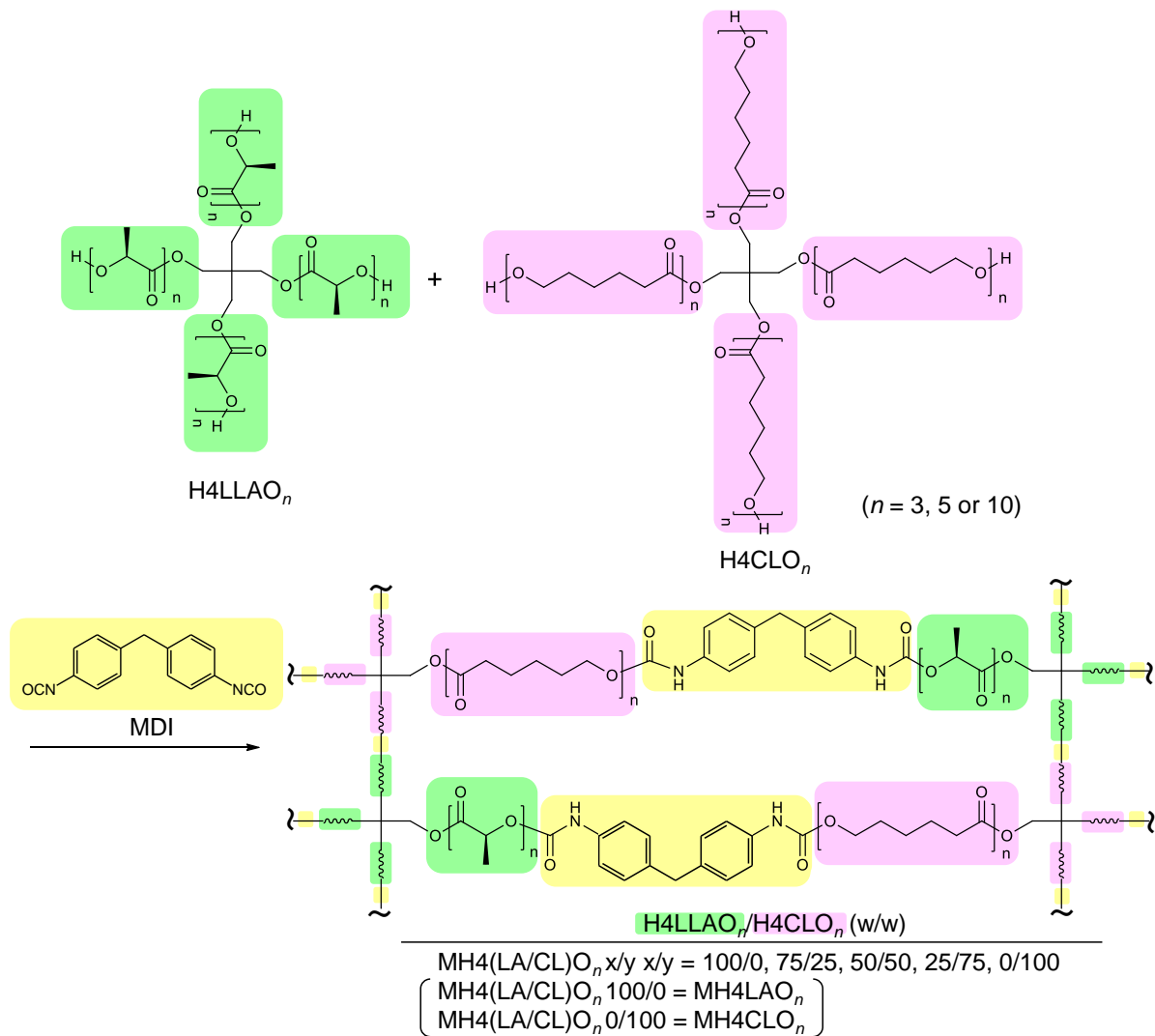


Fig. 2.1.1 Synthesis of MH4(LA/CL)O_n networks

2.2 実験

2.2.1 本研究に用いた試薬

本論では、以下の試薬を実験に用いた。

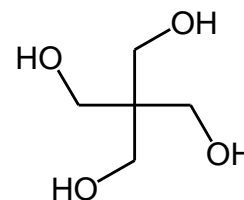
Pentaerythritol (PERT)

東京化成工業(株)

Mw 136.15

m.p. 260.5 °C

b.p. 276.0 °C (30 mmHg)



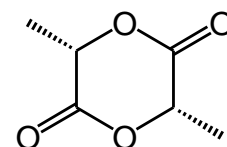
L-lactide (LLA)

武蔵野化学研究所(株)

Mw 144.13

m.p. 92-94 °C

b.p. 255 °C



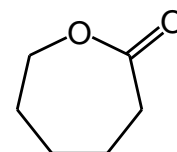
ϵ -Caprolactone (CL)

東京化成工業(株)

Mw 114.14

m.p. -1.0 °C

b.p. 140.0 °C (35 mmHg)

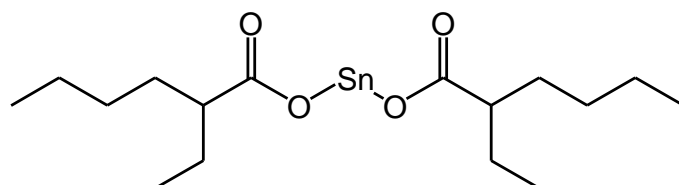


Tin 2-ethylhexanoate ((Oct)₂Sn)

和光純薬工業(株)

Mw 405.12

b.p. 228.0 °C



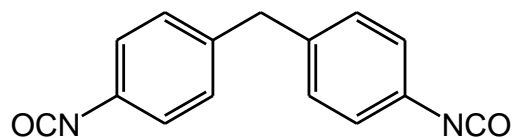
Methylenediphenyl 4,4'-diisocyanate (MDI)

東京化成工業(株)

Mw 256.26

m.p. 40.0 ~ 50.0 °C

b.p. 184.0 °C



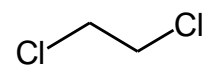
1,2-Dichloroethane (DCE)

関東化学(株)

Mw 98.96

m.p. -35.0 °C

b.p. 83.0 ~ 84.0 °C



2.2.2 H4LLAO_n、H4CLO_nの合成

PERT (2.81 g, 20.70 mmol)と CL (47.19 g, 413.91 mmol)を 150 °C で 1 h 攪拌した後、(Oct)₂Sn (0.50 g 1.23 mmol)を加え、150 °C で 1 h 攪拌した。得られた反応混合物を攪拌したヘキサン中に注ぎ、分離した目的物をデカンテーションにより取り出し、さらに、3 回以上ヘキサンで洗浄、デカンテーションを行った。その後、反応混合物を 40 °C で 24 h で真空乾燥をし、白色粘性固体の生成物 H4CLO₅を 44.0 g (収率 88 %)で得た(Fig. 1.1.1) ^{1,2)}。また、H4CLO₃、H4CLO₁₀ および H4LLAO_n (*n* = 3, 5 or 10)も同様の合成 (H4CLO₁₀ はデカンテーションではなく吸引ろ過、H4LLAO_n は攪拌時、溶媒としてクロロベンゼンを 50 mL 使用、また、真空乾燥時は 80 °C に設定)を行った。得られた合成物の収率および ¹H-NMR から得られた *n* 値を Tab. 2.2.1 にまとめた。

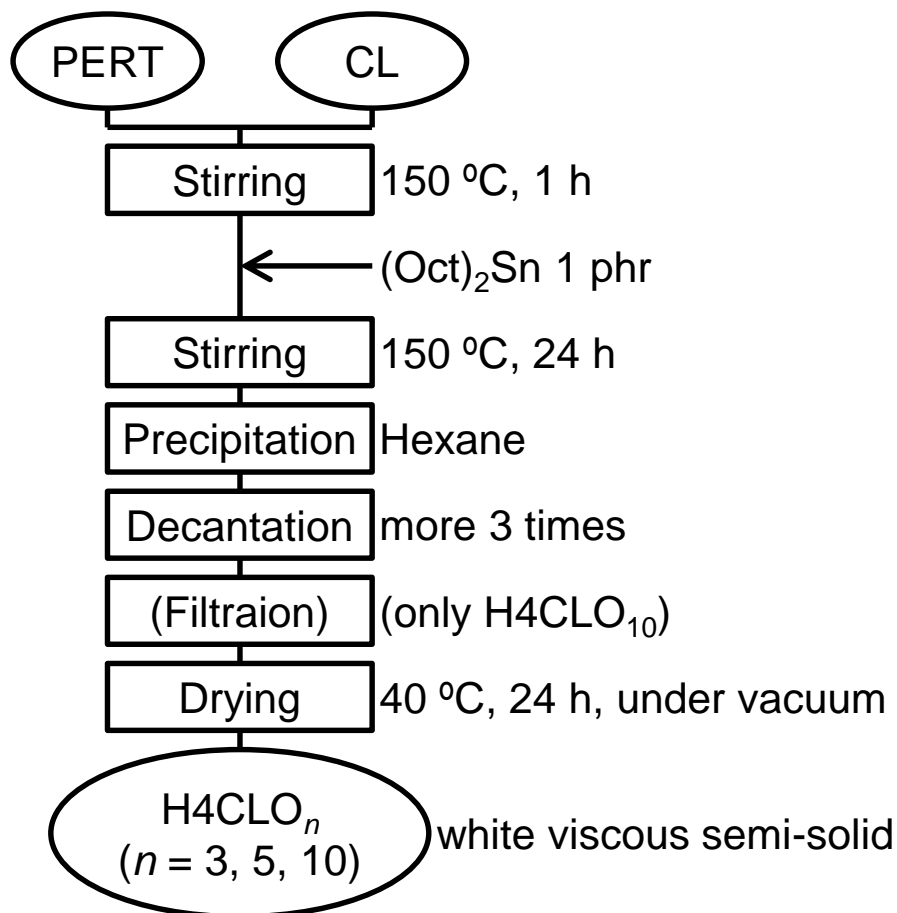


Fig. 2.2.1 Flow chart of the synthesis of H4CLO_n

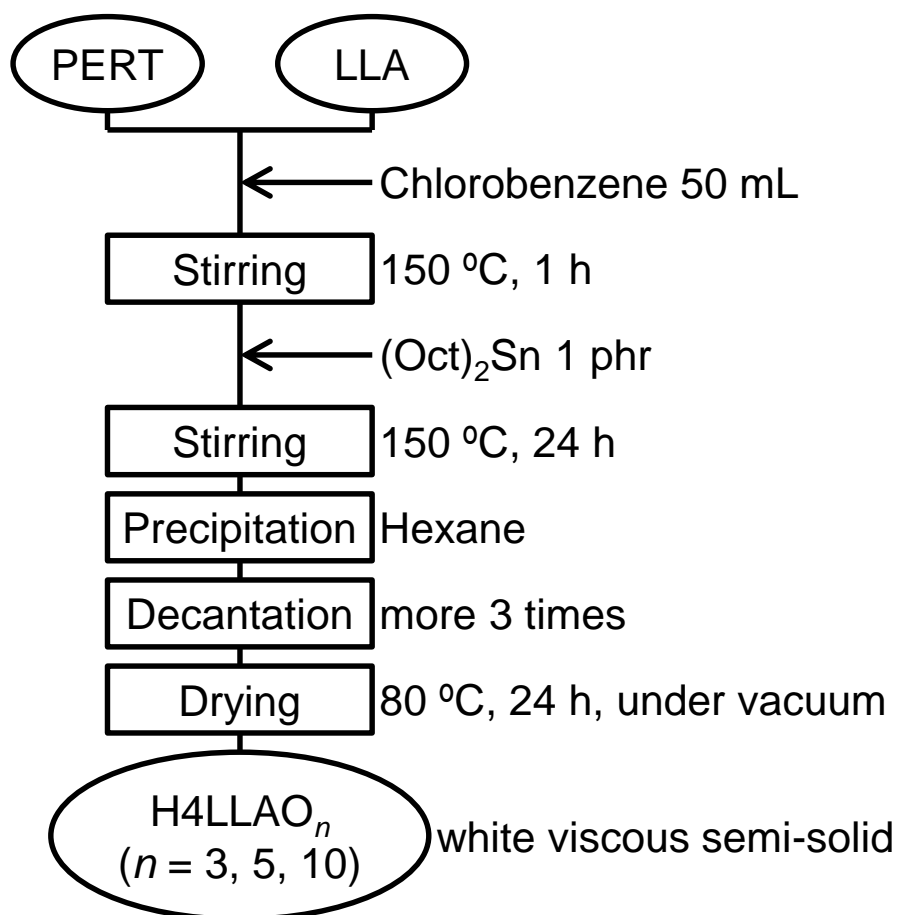


Fig. 2.2.2 Flow chart of the synthesis of H4LLAO_n

Tab. 2.2.1 Synthetic date of H4CLO_ns and H4LLAO_ns

H4CLO _n												
<i>n</i>	molar ratio of		PERT		CL		(Oct) ₂ Sn		yield %	<i>n</i> value		
	PERT / CL		g	mmol	g	mmol	g	mmol		theo.	obs.*1	
3	1	/ 12	4.52	33.24	45.48	398.94	0.50	1.23	76	3	3.0	
5	1	/ 20	2.81	20.70	47.19	413.91	0.50	1.23	88	5	4.9	
10	1	/ 40	1.45	10.65	48.55	425.89	0.50	1.23	89	10	9.7	

H4LLAO _n												
<i>n</i>	molar ratio of		PERT		LLA		(Oct) ₂ Sn		yield %	<i>n</i> value		
	PERT / LLA		g	mmol	g	mmol	g	mmol		theo.	obs.*1	
3	1	/ 7	5.94	43.71	44.06	305.94	0.50	1.23	81	3.5	3.0	
5	1	/ 11	3.95	29.07	46.05	319.77	0.50	1.23	85	5.5	5.0	
10	1	/ 21	2.15	15.82	47.85	332.28	0.50	1.23	87	10.5	9.9	

*1 The *n* values were evaluated by the ¹H NMR method.

2.2.3 MH4(LA/CL)O_nの合成

H4LLAO₅ (1.98 g, 1.26 mmol)、H4CLO₅ (1.98 g, 0.82 mmol)および MDI (1.04 g、4.15 mmol)を DCE (50 mL)に溶解し、得られた溶液をポリ(テトラフルオロエチレン)製のシャーレ(直径: 100 mm)に注いだ。この時、(H4LLAO₅ + H4CLO₅)H4CLO₅/MDI 中の OH/NCO のモル比は 1/1 とした。混合物を電気オーブンで 60 °C、24 h 乾燥した後、さらに 130 °C、4 h 乾燥した。得られた MH4(LA/CL)O₅ 50/50 フィルム(厚さ: ca. 0.4 mm)をシャーレから取り出した。同様の操作方法で、MH4(LA/CL)O₃ (100/0, 72/25, 50/50, 25/75, 0/100)、MH4(LA/CL)O₅ (100/0, 72/25, 25/75, 0/100)、MH4(LA/CL)O₁₀ (100/0, 72/25, 50/50, 25/75, 0/100)フィルムも合成した。

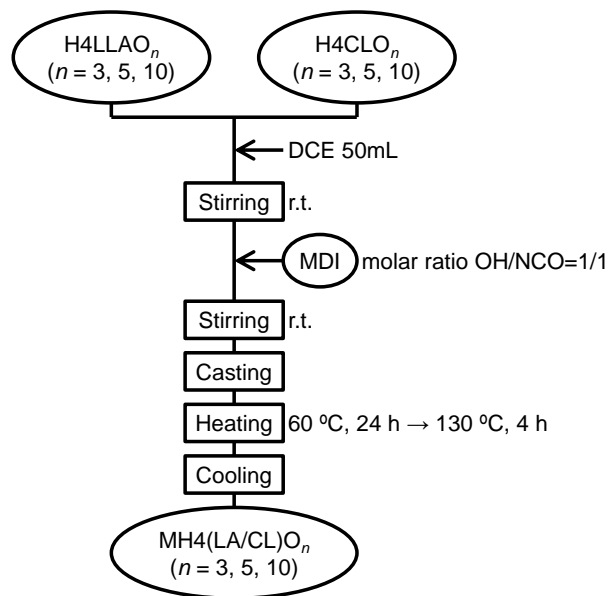


Fig. 2.2.2 Flow chart of the preparation of MH4(LA/CL)O_n

Table 2.2.2 Feed amounts of H4LLAO_n, H4CLO_n and MDI

n	weight ratio (%) of		H4LLAO _n		H4CLO _n		MDI	
	MH4LLAO _n	/ MH4CLO _n	g	mmol	g	mmol	g	mmol
3	100 / 0		3.33	3.33	0.00	0.00	1.67	6.67
	75 / 25		2.57	2.57	0.86	0.57	1.57	6.28
	50 / 50		1.77	1.77	1.77	1.17	1.47	5.88
	25 / 75		0.91	0.91	2.73	1.81	1.36	5.45
	0 / 100		0.00	0.00	3.75	2.50	1.25	4.99
5	100 / 0		3.80	2.41	0.00	0.00	1.20	4.82
	75 / 25		2.91	1.84	0.97	0.40	1.12	4.49
	50 / 50		1.98	1.26	1.98	0.82	1.04	4.15
	25 / 75		1.01	0.64	3.04	1.26	0.95	3.80
	0 / 100		0.00	0.00	4.14	1.71	0.86	3.43
10	100 / 0		4.29	1.42	0.00	0.00	0.71	2.84
	75 / 25		3.19	1.06	1.06	0.44	0.75	2.99
	50 / 50		2.11	0.70	2.11	0.87	0.79	3.14
	25 / 75		1.04	0.35	3.13	1.30	0.82	3.29
	0 / 100		0.00	0.00	4.14	1.71	0.86	3.43

2.2.4. 測定

核磁気共鳴吸収法($^1\text{H-NMR}$)は Bruker 製の VA-400(400 MHz)を用いた。溶媒には重水素化溶媒である dimethylsulfoxide- d_6 (DMSO- d_6) (関東化学(株))、chloroform- d (関東化学(株))を使用した。サンプルをエッペンチューブに 20 mg (液体の場合は 20 μl)とり、溶媒 500 μl に溶解後、測定用チューブに移したものを測定試料とした。積算回数 32 回で測定した。

フーリエ変換赤外スペクトル(FT-IR)は、(株)島津製作所製の FT-IR 8400s を用いて全反射法(ATR)により室温、4000 ~ 500 cm^{-1} で測定した。IR スペクトルは分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 50 回で行った。

膨潤試験は、溶媒として chloroform、DMF および ethanol を用いて行った。試料片を 1 \times 1 cm^2 に切り出し、溶媒に 48 h 浸漬したフィルムの重量(w_1)を元の重量(w_0)と比較した。また、chloroform 浸漬したサンプルを 24 h、40 $^\circ\text{C}$ で真空乾燥させ、乾燥後の重量(w_2)を元の重量(w_0)を比較してゲル分率で求めた。膨潤度(D_s)およびゲル分率は以下の式により求めた。

$$D_s (\%) = (w_1 - w_0)/w_0 \times 100$$

$$\text{Gel fraction} (\%) = w_2/w_0 \times 100$$

動的粘弾性(DMA)測定は、東京精機(株)製の Rheograph Solid 試験機を用いて、以下の条件で行った。

チャック間距離 : 20 mm

周波数 : 1 Hz

昇温速度 : 2 $^\circ\text{C min}^{-1}$

測定温度範囲 : -80 ~ 100 $^\circ\text{C}$

試料片 厚さ : 0.3 ~ 0.5 mm 長さ : 36 ~ 38 mm 幅 : 7 ~ 8 mm

示差走査熱量(DSC)測定は、Perkin-Elmer 製の Diamond DSC を用いた。冷却機として Cryofill を使用し、窒素雰囲気下、パージガスとしてヘリウムを用いた。サンプル(5 ~ 8 mg)をアルミパンにとり、以下の条件で測定を行った。

初期温度・保持: -100 $^\circ\text{C}$ 3 min

第 1 昇温: 20 $^\circ\text{C/min}$ -100 $^\circ\text{C}$ ~ 200 $^\circ\text{C}$

保持: 100 $^\circ\text{C}$ 3 min

第 1 降温: 100 $^\circ\text{C/min}$ 200 $^\circ\text{C}$ ~ -100 $^\circ\text{C}$

保持: -100 $^\circ\text{C}$ 3 min

第 2 昇温: 20 $^\circ\text{C/min}$ -100 $^\circ\text{C}$ ~ 200 $^\circ\text{C}$

MH4(LA/CL)O_n 各組成のガラス転移温度(T_g)、冷結晶化温度(T_c)、冷結晶化エンタルピー(ΔH_c)、融点(T_m)および融解エンタルピー(ΔH_m)は第 2 昇温の曲線から決定した。冷結晶化後の MH4(LA/CL)O_n サンプルの MH4CLO_n 成分および MH4LAO_n 成分の結晶化度(χ_c)は、以下の式を用いて計算した:

$$\chi_c(\%) = \left(\frac{\Delta H_m}{w\Delta H_m^0} \right) \times 100$$

ここでの w は MH4CLO_n または MH4LAO_n の重量分率、 ΔH_m^0 は 100 % 結晶化したときの PCL (139 J g^{-1})¹⁾ または PLLA (93 J g^{-1})²⁾ の値である。

熱重量分析(TGA)は(株)島津製作所製の TGA-50 を用いて、5 % 重量減少温度(T_5)を測定した。3 ~ 5 mg のサンプルをアルミパンに入れ、パージガスとして窒素を 50 mL min^{-1} 、 $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で室温から $500 \text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温した。

引張試験は、(株)島津製作所製のオートグラフ AG-1 を用いて以下の測定条件で行った。

サンプル数 : 7 サンプル (うち、5 サンプルを平均で使用した)

試験速度 : 3 mm min^{-1}

試験間距離 : 25 mm

試料片 厚さ : 0.3 ~ 0.5 mm 長さ : 45 mm 幅 : 7 mm

FE-SEM は、日立ハイテクノロジーズ(株)製の日立 S-4700 を用いて、semi-IPN およびブレンドの破断面のモルフォロジーを観察した。サンプルは、液体窒素に 5 min 浸漬後に破断し、導電性を高めるために金メッキで蒸着処理をした。

2.3 結果および考察

2.3.1 H4LLAO_n, H4CLO_n の ¹H-NMR 解析

LLA/OH のモル比がそれぞれ 3.5/1、5.5/1、10.5/1 で PERT の OH 基から開始した LLA の開環重合により H4LLAO_n ($n = 3, 5, 10$) を合成した (Fig. 2.1.1)。DMSO-*d*₆ を使用した H4LLAO₅ の ¹H-NMR スペクトルを Fig. 2.3.1 (a) に示す。H4LLAO₅ の繰り返し LA 鎖と末端 LA ユニットの CH シグナル (H^b と H^{b'}) は δ 5.20 ppm と δ 4.14 ppm に観測できた。同様に、H4LLAO₅ の繰り返し LA 鎖と末端 LA ユニットの CH₃ シグナル (H^c と H^{c'}) は δ 1.45 ppm と δ 1.30 ppm に観測できた。H4LLAO₅ のコアである PERT ユニットの CH₂ シグナル H^a は δ 4.25 ppm に観測でき、H^b のピークと重なっていた。H4LLAO₅ の 1 本腕当たりの LA 鎖 (すなわち、LLA の半分) の重合度 (n) は H^b/H^{a,b'} の積分値比から 5.0 と算出した。同様に、H4LLAO₃ と H4LLAO₁₀ の n 値はそれぞれ 5.0、10.5 と算出した。

CL/OH のモル比がそれぞれ 3/1、5/1、10/1 で PERT の OH 基から開始した CL の開環重合により H4CLO_n ($n = 3, 5, 10$) を合成した (Fig. 1.1.1)。CDCl₃ を使用した H4CLO₅ の ¹H-NMR スペクトルを Fig. 2.3.1 (b) に示す。H4CLO₅ の CL 鎖の CH₂ シグナル (H^b) は δ 1.25-1.65 ppm に観測できた。同様に、H4CLO₅ の繰り返し CL 鎖にあるエステル結合の O 原子隣の CH₂ と末端 CL ユニットにある OH 基隣の CH₂ シグナル (H^c と H^{c'}) は δ 4.00 ppm と δ 3.39 ppm に観測できた。H4CLO₅ のコアである PERT ユニットの CH₂ シグナル H^a は δ 4.00 ppm と H^c のショルダーピークとして現れた。H4CLO₅ の 1 本腕当たりの CL 鎖の n 値は H^c/H^{c'} の積分値比から 3.0 と算出した。同様に、H4CLO₃ と H4CLO₁₀ の n 値はそれぞれ 3.0、9.7 と算出した。

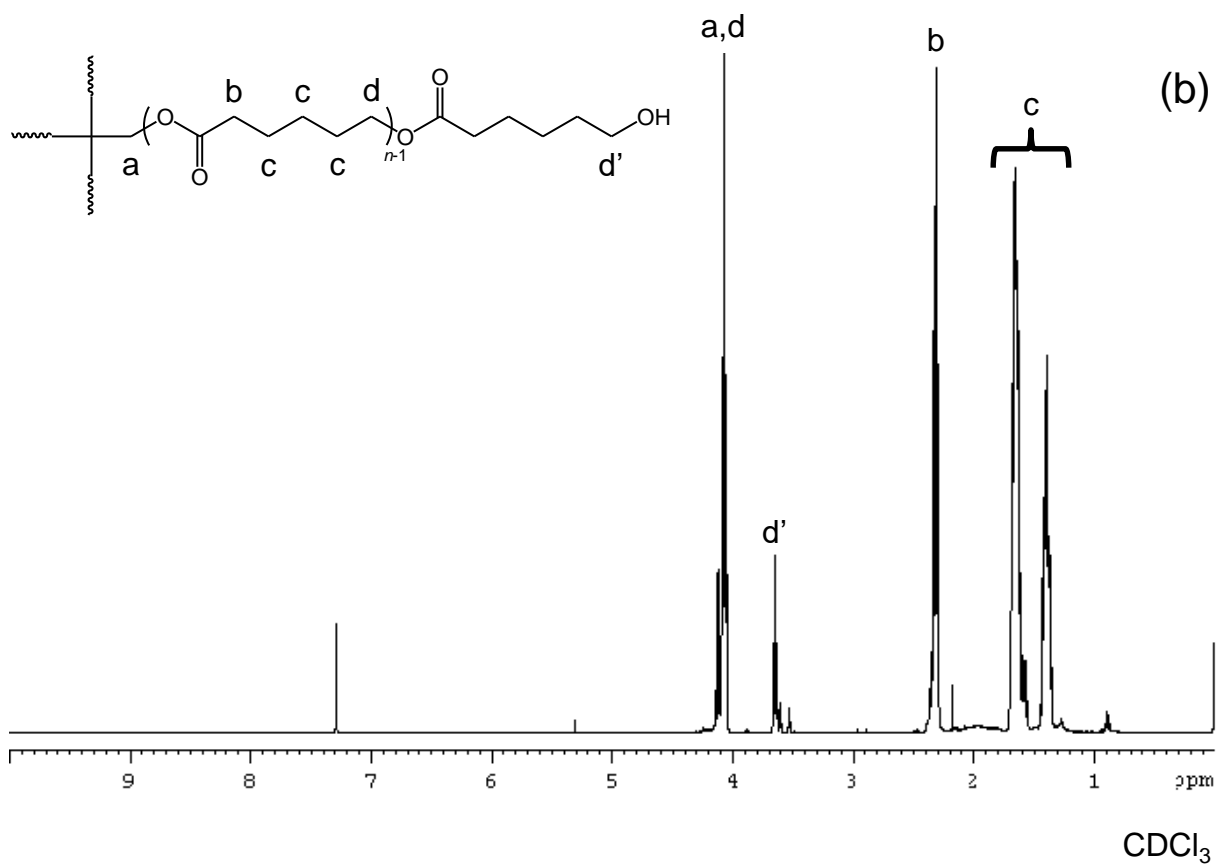
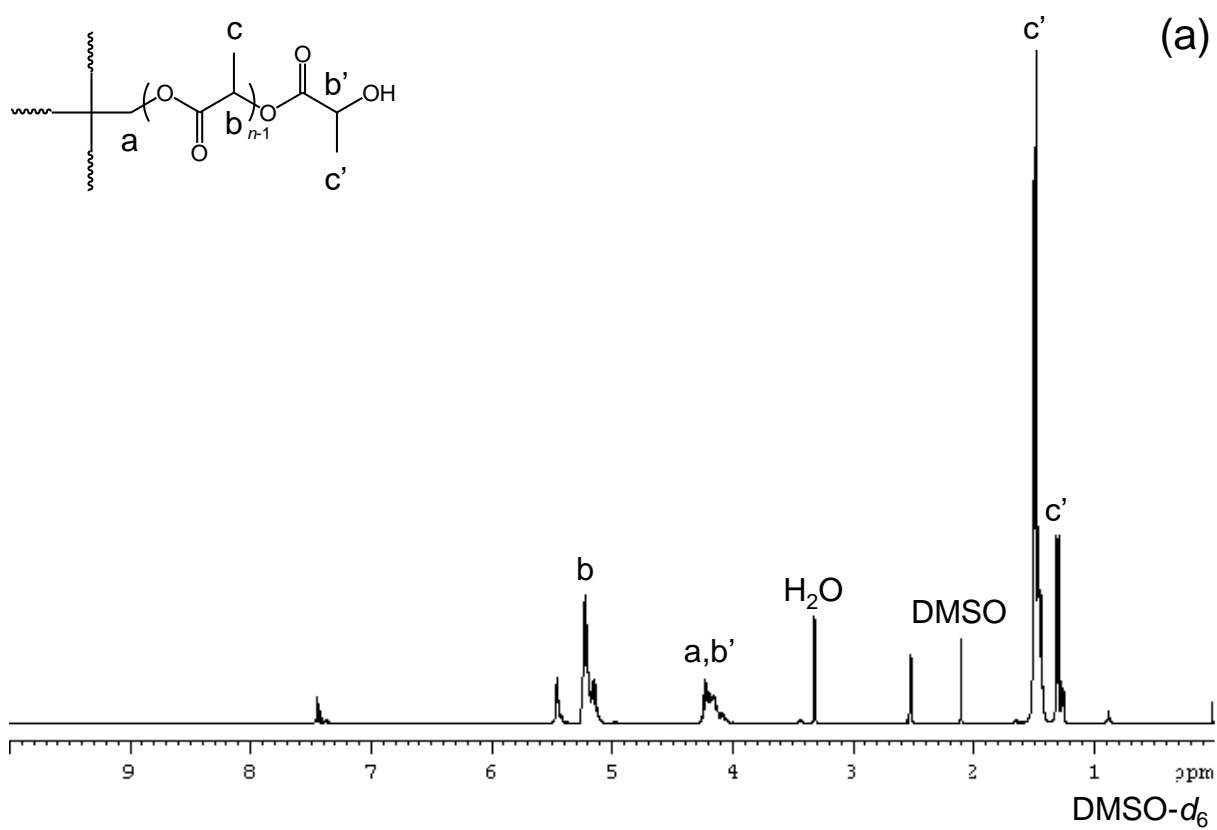


Fig. 2.3.1 ¹H-NMR spectra of (a) H4LLAO₅ in DMSO-*d*₆ (b) H4CLO₅ in CDCl₃

2.3.2 MH4(LA/CL)O_nにおけるポリウレタンネットワークの形成

PERTを開始剤としたLLAまたはCLの開環重合反応により合成したH4LLAO_nまたはH4CLO_n ($n = 3, 5$ or 10)とOH/NCO比が1/1のMDIをDCE中で混合し、60 °C、24 h乾燥、さらに130 °C、4 h硬化させ、MH4(LA/CL)O_nフィルムを合成した(Fig. 2.1.1)。H4LLAO_n、H4CLO_nおよびMDIと比較したMH4LAO_nおよびMH4CLO_nのFT-IRスペクトルをFig. 2.3.3に示す。H4LLAO_nおよびH4CLO_nでは、3500 cm⁻¹付近にO-H伸縮振動による吸収帯(δ_{O-H})を示した。また、MDIでは、2250 cm⁻¹付近にNCO伸縮振動による吸収帯($\nu_{N=C=O}$)を示した。それらの吸収帯はMH4LAO_nおよびMH4CLO_nでは確認されず、新たにN-H伸縮振動による吸収帯(ν_{N-H})およびN-H変角振動による吸収帯(δ_{N-H})がそれぞれ3320 cm⁻¹および1527 cm⁻¹にあらわれた。MH4CLO_nのウレタン結合のC=O伸縮振動による吸収帯($\nu_{C=O}$)は1726 cm⁻¹に見られ、1720 cm⁻¹にあるもとのエステル結合の $\nu_{C=O}$ と重なっていた。また、MH4LAO_nでも同様に、ウレタン結合の($\nu_{C=O}$)は1741 cm⁻¹に見られ、1740 cm⁻¹のエステル結合の $\nu_{C=O}$ と重なっていた。以上より、H4LLAO_nまたはH4CLO_nのヒドロキシ基とMDIのイソシアネート基が反応してウレタン結合が形成したことがわかる。MH4LAO_nおよびMH4CLO_nの合成と同様の反応条件で、H4LLAO_nとH4CLO_n、MDIとの反応によりMH4(LA/CL)O_n (25/75, 50/50 and 75/25)フィルムを合成した。ウレタン結合の形成に関連する3320 cm⁻¹ (ν_{N-H})、約1730 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$)および1527 cm⁻¹ (δ_{N-H})の吸収帯がMH4(LA/CL)O_nコネットワークのFT-IRスペクトルで見られ、H4LLAO_nとH4CLO_n、MDIとの反応によりウレタン結合が形成されたことがわかる。

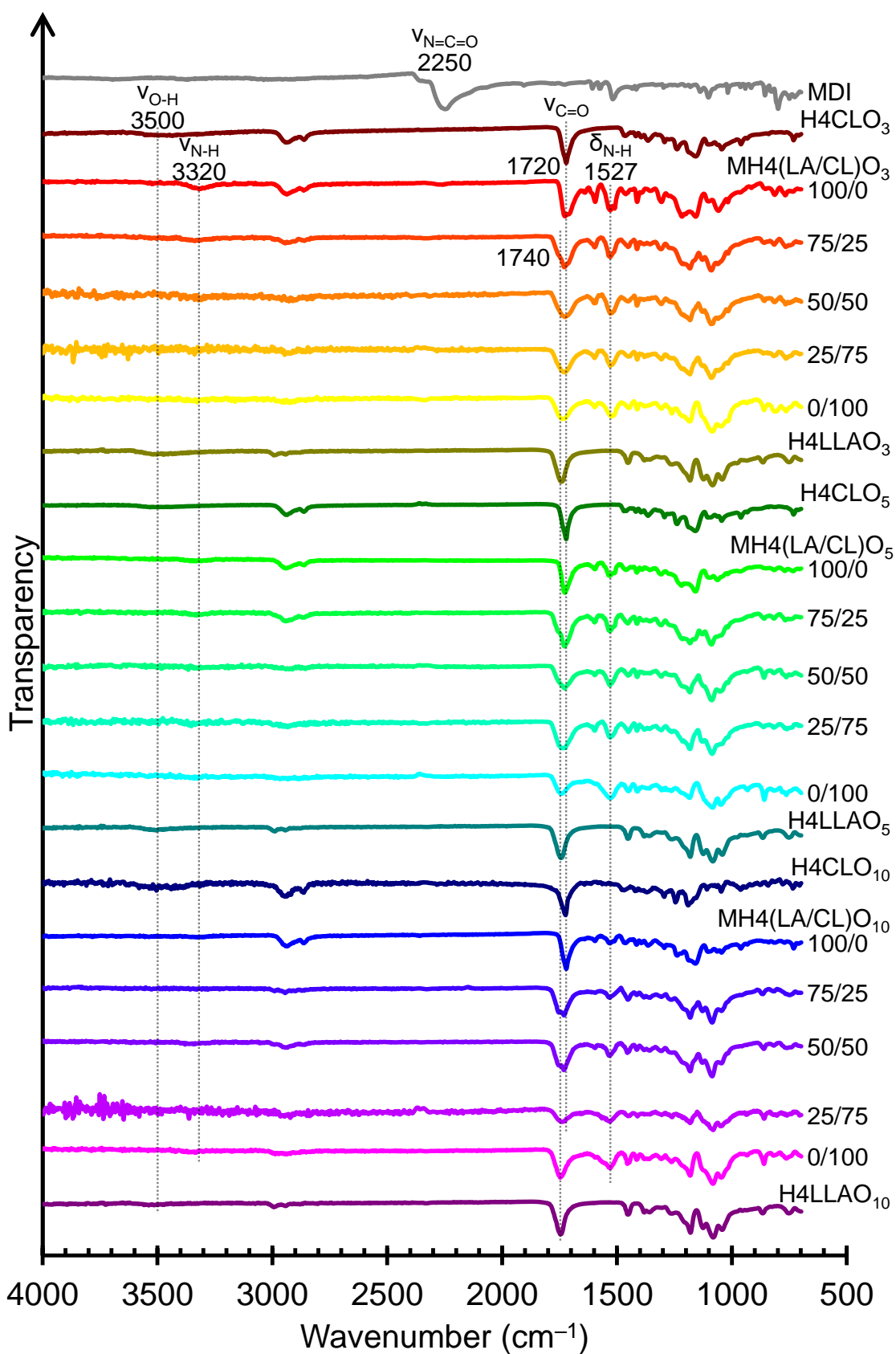


Fig. 2.3.3 FT-IR spectra of MH4LAO_ns, H4LAO_ns, MH4CLO_ns, H4CLO_ns, MDI and MH4(LA/CL)O_n x/y networks (x/y = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

ポリマーネットワークの形成の確認および n 値と x/y 値による架橋密度と溶媒親和性の変化を調査するために、chloroform、DMF または ethanol を浸漬溶媒として使用した膨潤試験を行った(Fig.2.3.4)。全ての MH4(LA/CL)O_n x/y フィルムがそれぞれの溶媒で膨潤したということから、ポリマーネットワークが形成されたことが分かる。 MH4(LA/CL)O_n 50/50 コネットワークの n 値が変化した場合、chloroform と DMF を用いたときに D_s 値は n 値の増加とともに増加し、 MH4(LA/CL)O_n 50/50 の n 値が低いほど架橋密度が高くなることが分かる。ethanol を使用した場合、 D_s 値は n 値にかかわらず非常に小さい値(約 19%)を示し、コネットワークが ethanol に対して低い溶媒親和性を有していることが分かる。次に、 MH4(LA/CL)O_5 x/y コネットワークの x/y 値が変化した場合、 MH4(LA/CL)O_5 0/100 の DMF を除いて、 D_s 値は y 値の増加とともに増加した。この結果は、 H4CLO_5 は H4LLAO_5 よりも長い鎖長を有し、モノマー単位の長さが異なるため、より高い y 値を有する MH4(LA/CL)O_5 x/y はより低い架橋密度になったことが考えられる。DMF を使用した MH4(LA/CL)O_5 0/100 の D_s 値が MH4(LA/CL)O_5 25/75 よりも低くなったが、これはオリゴプロラクトン(CLO)鎖がオリゴラクチド(LAO)鎖よりも極性が低いため、DMF との親和性が低くなったためと考えられる。次に、全ての原料(H4LLAO_n 、 H4CLO_n および MDI)が溶解する chloroform を使用して可溶分を抽出することによりゲル分率を求めた(Fig. 2.3.4)。全ての MH4(LA/CL)O_3 および MH4(LA/CL)O_5 フィルムのゲル分率はほぼ 100 %以上を示し、ポリマーネットワークが完全に形成していることが分かった。 MH4(LA/CL)O_{10} 100/0 および 75/25 フィルムでもゲル分率はそれぞれ 106.5 % および 101.1%であったが、 MH4(LA/CL)O_{10} 50/50、25/75 および 0/100 フィルムはそれぞれ 93.3 %、87.4 % および 71.8 %であった。この結果は、 MH4(LA/CL)O_n x/y がより高い n 値および y 値を有する、すなわち、より長い鎖長を有するとき、架橋反応が完全に進行せず分岐ポリマーの量が少し形成されたことが示唆される。

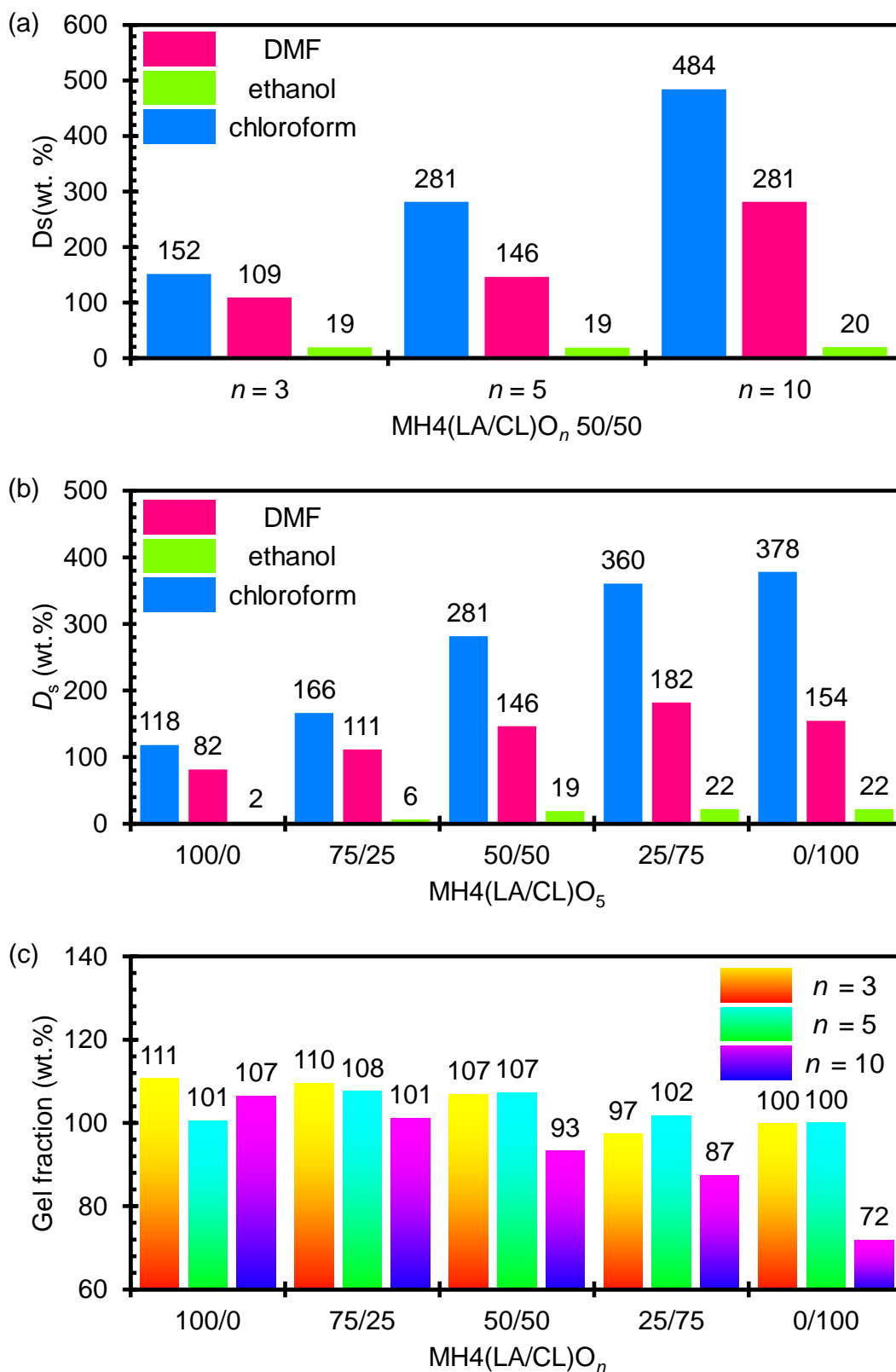


Fig.2.3.4 D_s values in chloroform, DMF and ethanol for (a) $MH4(LA/CL)O_n$ 50/50 networks ($n = 3, 5$ and 10), (b) $MH4(LA/CL)O_5$ x/y networks ($x/y = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75$ and $0/100$) and (c) gel fraction in chloroform for $MH4(LA/CL)O_n$ x/y networks ($n = 3, 5$ and $10, x/y = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75$ and $0/100$)

2.3.3 MH4(LA/CL)O_n のモルフォロジー

MH4(LA/CL)O_n コネットワークの破断面の FE-SEM 像を Fig.2.3.5 に示す。いくつかの試験片には破断時の割れ目にひび割れや模様が見られた。MH4(LA/CL)O₁₀ 25/75 を除く全てのコネットワークについて、LAO 鎖と CLO 鎖との相容性は良好であった。特に、*n* 値が低いほど、MH4(LA/CL)O_n 25/75 ネットワークの相容性がよくなる傾向が見られた。この相容性に関しては、1) MDI と反応する前の H4LLAO_n および H4CLO_n の化学的な混和性および 2) 架橋反応中の相分離の 2 つが要因として考えられる。1) について、*n* 値が低くなるほど H4LLAO_n/H4CLO_n/MDI の混合によるエントロピーの増大効果が大きくなり、相容性が良くなることが考えられる。したがって、*n* 値が低いほど、より絡み合った H4LLAO_n と H4CLO_n が MDI と反応して相容性が高い MH4(LA/CL)O_n コネットワークが形成できたことが示唆される。2) については、*n* 値が低いほど、LAO 鎖と CLO 鎖の分子運動性が低くなり、相分離しにくくなると考えられる。以上の効果により、*n* 値が低いほど良好な相容性が発現したことが考えられる。MH4(LA/CL)O₁₀ 75/25 および 50/50 ネットワークは MH4(LA/CL)O₁₀ 25/75 よりも良い相容性を示した。FE-SEM 結果の結果より、H4LLAO₁₀/H4CLO₁₀ 75/25 および 50/50 ブレンドは相溶性であり、H4LLAO₁₀/H4CLO₁₀ 25/75 ブレンドが非相溶性であると仮定した場合、MH4(LA/CL)O₁₀ 25/75 の相分離したモルフォロジーは H4LLAO₁₀/H4CLO₁₀ 25/75 の 2 成分系が以下の図を示す可能性により説明できる: H4LLAO₁₀/H4CLO₁₀ 25/75 ブレンドが H4LLAO₁₀ リッチ相(H4LAO₁₀/H4CLO₁₀ 15/15 = 50/50)および H4CLO₁₀ リッチ相(H4LAO₁₀/H4CLO₁₀ 10/60 ≈ 14/86)に相分離する。これらのことは、PLA の *M_n* = 530 のジヒドロキ末端 2 アーム ε-caprolactone オリゴマーが 19 wt% で相溶化すること³⁾、および、poly(D, L-lactide)/PCL 80/20 ブレンドの PCL リッチ相が相分離した粒子は 20/80 ブレンドの poly(D, L-lactide) リッチ相が相分離した粒子よりも細かく分散する⁴⁾ という研究の結果からも支持される。

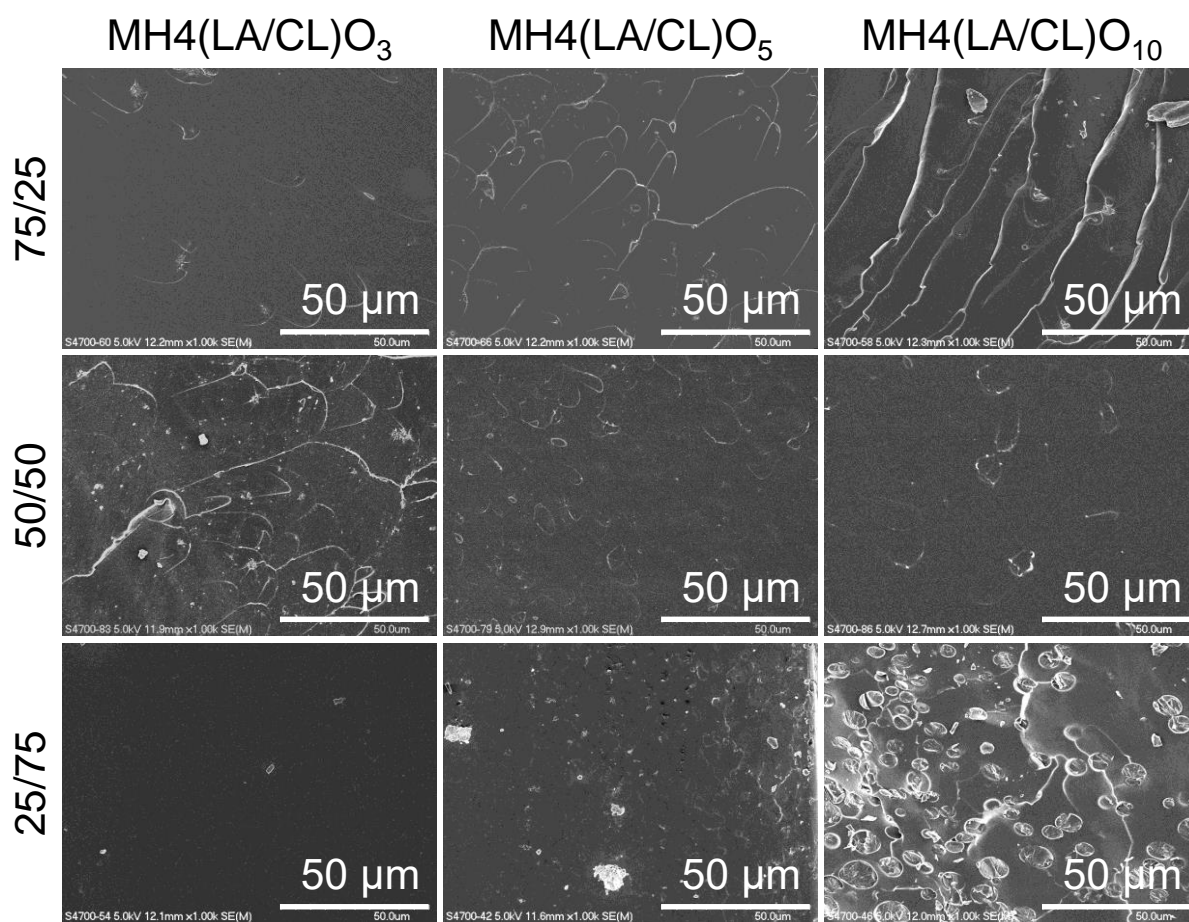


Fig.2.3.5 FE-SEM images of the fractured surfaces of MH4(LA/CL)O_n x/y conetworks ($n = 3, 5$ and 10, $x/y = 75/25, 50/50$ and $25/75$)

2.3.4 MH4(LA/CL)O_nの熱物性

MH4(LA/CL)O_n ネットワークの DMA 曲線を Fig.2.3.6 に示す。また、DMA 曲線から求めた損失弾性率(E'')のピーク温度を Tab. 2.3.1 にまとめた。CLO 成分が多いいくつかのサンプルは柔らかくなったため、120 °C まで測定できなかった。MH4(LA/CL)O₁₀ 25/75 を除く全てのネットワークにおいてガラス転移に基づく、1 つの E'' ピーク温度を示した。その E'' ピーク温度は LAO 成分が増加すると上昇し、LAO 鎖と CLO 鎖が相溶化したことが分かる。MH4(LA/CL)O₁₀ 25/75 の E'' ピーク温度(-51.8 °C)は MH4CLO₁₀ (-50.8 °C)と同等であり、CLO 成分が LAO リッチ相から相分離したと考えられ、FE-SEM 観察とも一致する。同じ LAO/CLO 組成を有するネットワークを比較した場合、 n 値が低くなるほど E'' ピーク温度が高くなり、分子鎖の運動性は架橋密度が増加するほどより阻害されることが分かる。 E'' ピーク温度の傾向に一致して、貯蔵弾性率(E')が減少し始める温度は LAO 成分が増加するにつれて上昇した。ほとんどのサンプルは E'' ピーク温度よりも高い温度になると E' のゴム状平坦領域を示し、ネットワーク構造が存在することが分かる。MH4(LA/CL)O₁₀ 25/75 の 0 °C よりも低い温度領域の E' 値は MH4CLO₁₀ よりも低かったが、これは MH4(LA/CL)O₁₀ 25/75 は非晶性であるのに対して、MH4CLO₁₀ は半結晶性であることによると考えられる。また、MH4(LA/CL)O₁₀ 25/75 は 0 °C よりも高い温度領域の E' 値が、部分的な軟化による不可逆的な変形により、大きく変動した。

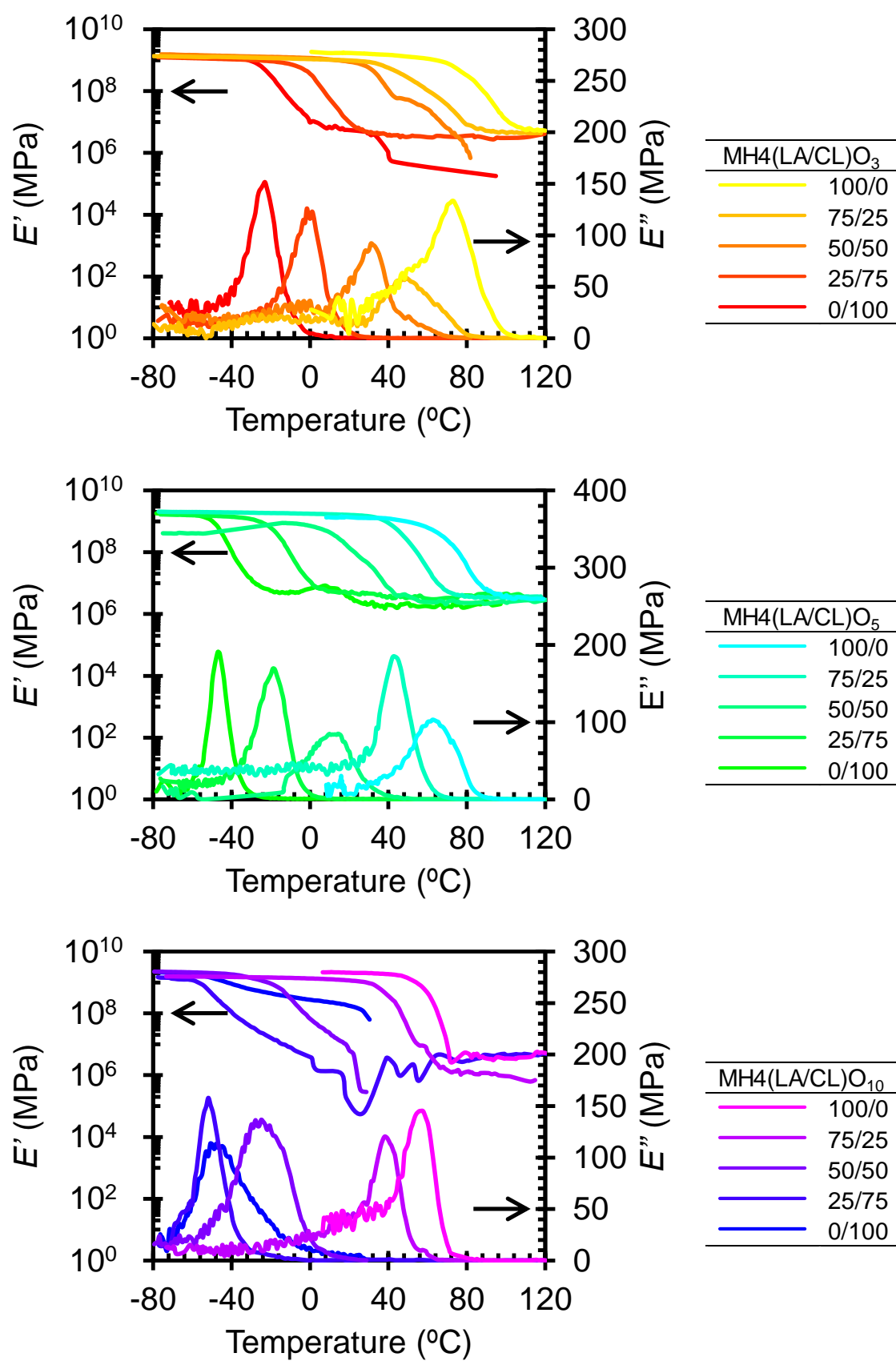


Fig.2.3.6 DMA curves of MH4(LA/CL)O_n x/y networks ($n = 3, 5$ and 10 , $x/y = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75$ and $0/100$).

MH4CLO_n および MH4(LA/CL)O_n ネットワーク ($n = 3, 5$ or 10) の第 2 昇温の DSC 曲線を Fig.2.3.7 に示す。全てのサンプルの DSC データを Table 2.3.1 にまとめた。MH4CLO₃ および MH4CLO₅ は冷結晶化による発熱ピークも融解による吸熱ピークも示さなかったが、MH4CLO₁₀ は T_c および T_m を有するため、前者は非晶性、後者は半結晶であることがわかった。この結果は CLO 鎖の結晶化は n 値が小さくなるほど、すなわち、架橋密度が高くなるほど阻害されることに起因している。LAO 鎖を有する全てのネットワークは LAO 相の T_c と T_m を示さず、LAO 鎖は CLO 鎖よりも結晶化しにくいことが分かる。これは、PLLA が完全に結晶化した場合のエンタルピーが 93 J g^{-1} であるのに対し、PCL は 139 J g^{-1} 高いことから、ネットワークにおいても LAO 鎖が CLO 鎖よりも結晶化能が低いと考えられる。MH4(LA/CL)O₁₀ 25/75 では、2 つの T_g が観測されたが、他の MH4(LA/CL)O_n ネットワークは 1 つだけの T_g を示したことから、LAO 成分が増加するにつれて上昇し、CLO 鎖と LAO 鎖が相溶化したことを示している。これらの結果は FE-SEM 観察および DMA 結果と一致する。

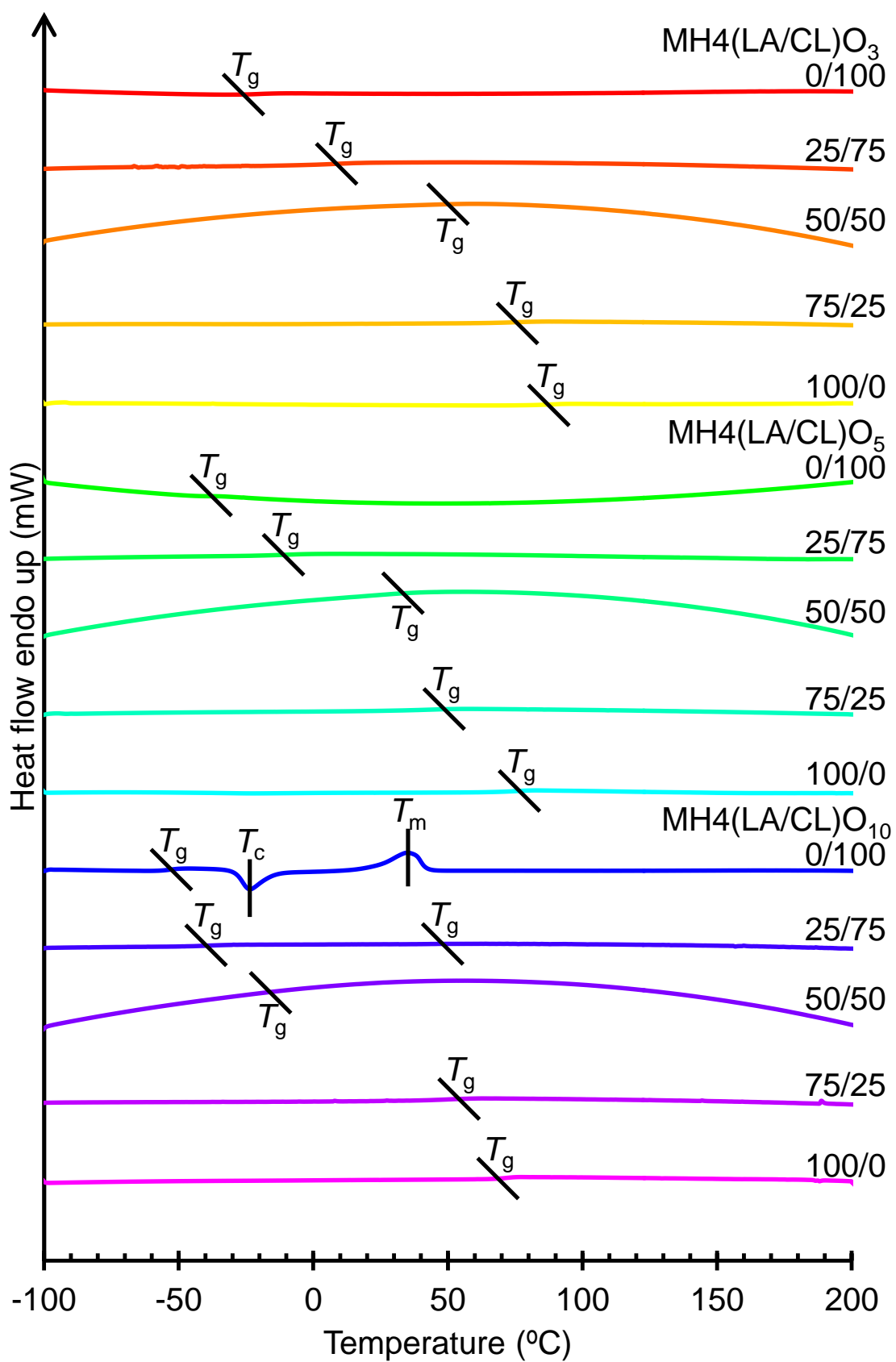


Fig.2.3.7 The second heating DSC curves of MH4CLO_n and MH4(LA/CL)O_n conetworks ($n = 3, 5$ and 10)

Table 2.3.1 The data obtained from DSC, DMA and TGA measurements for MH4(LA/CL)O_n networks.

MH4(LA/CL)O _n <i>n</i>	<i>x/y</i>	<i>T_g</i> (°C)	<i>T_c</i> (°C)	<i>T_m</i> (°C)	<i>E''</i> peak temp. (°C)	<i>T₅</i> (°C)
3	100/0	85.7	/	/	72.5	264.6
	75/25	75.9	/	/	49.2	272.5
	50/50	50.1	/	/	31.3	277.4
	25/75	8.6	/	/	-1.6	287.5
	0/100	-25.9	/	/	-22.9	333.2
5	100/0	76.5	/	/	62.4	261.5
	75/25	48.7	/	/	42.8	250.7
	50/50	33.3	/	/	14.4	275.7
	25/75	-11.1	/	/	-18.9	283.6
	0/100	-37.9	/	/	-46.9	335.3
10	100/0	68.6	/	/	56.5	261.9
	75/25	54.2	/	/	38.2	254.9
	50/50	-15.9	/	/	-24.9	274.1
	25/75	-39.8, 48.1	/	/	-51.8	301.9
	0/100	-52.7	-23.6	35.1	-50.8	320.4

MH4(LA/CL)O_n ネットワークの TGA 曲線を Fig.2.3.8 に示す。また、TGA 曲線から得られた T₅ を Table 2.3.1 にまとめた。MH4CLO_n の T₅ が MH4LAO_n よりもかなり高く、MH4(LA/CL)O_n ネットワークの TGA 曲線は 2 段階の TGA 分解曲線を示した。しかし、ネットワークの MH4LAO_n 成分の 1 段階目での減少開始温度は MH4LAO_n 単体よりも高く、MH4CLO_n 成分の 2 段階目での減少開始温度は逆に MH4CLO_n 単体よりも低かった。この結果は、化学的に結合した MH4LAO_n 成分および MH4CLO_n 成分が相互に各成分の熱分解に影響を及ぼしていることが示唆される。MH4(LA/CL)O₃ ネットワークの T₅ は主に MH4LAO_n 成分の分解に関連するので、LAO 成分が増加するとともに減少した。同様の傾向は MH4(LA/CL)O₅ および MH4(LA/CL)O₁₀ でも観測された。また、MH4(LA/CL)O_n ネットワークの T₅ は n 値の違いによりあまり変化しなかった。

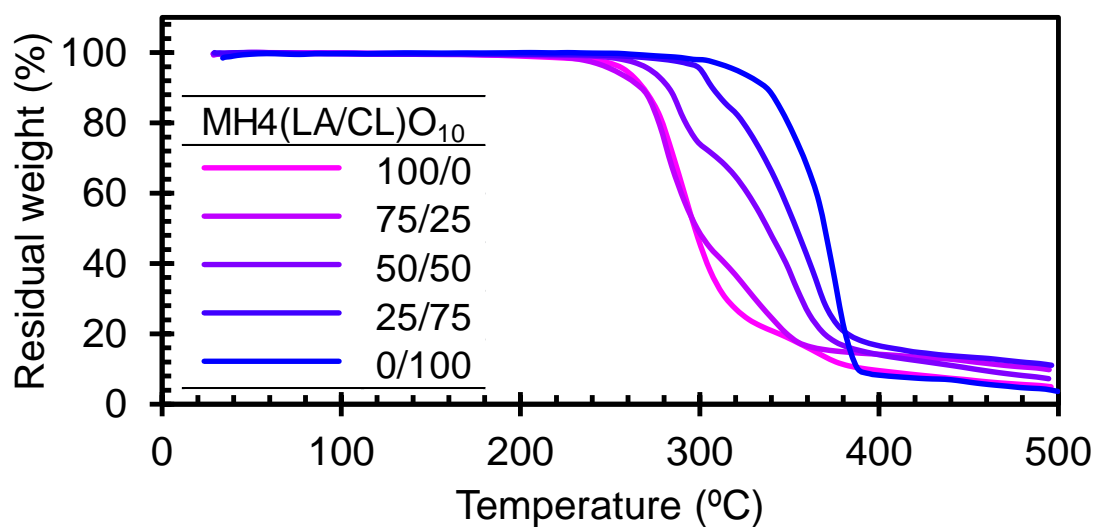
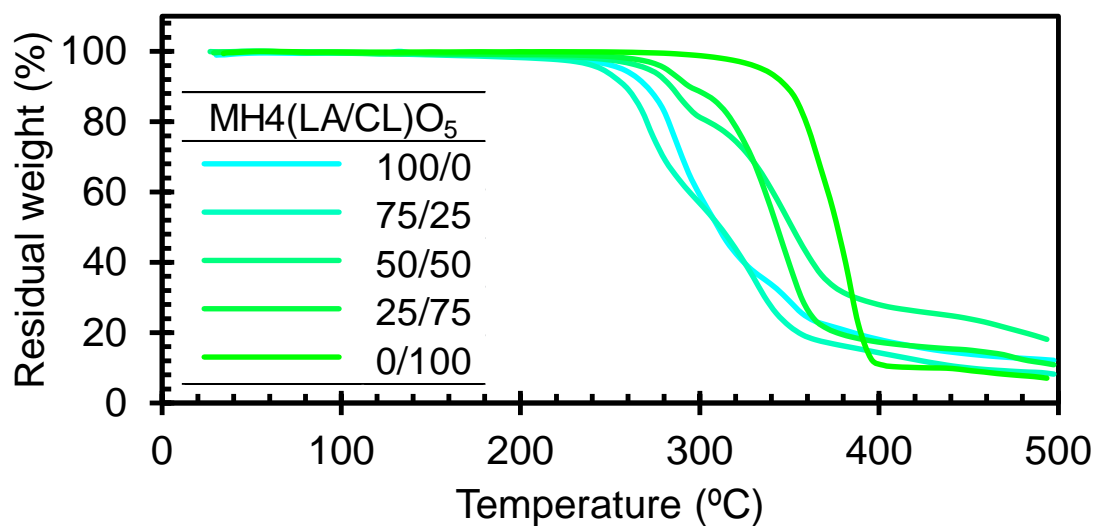
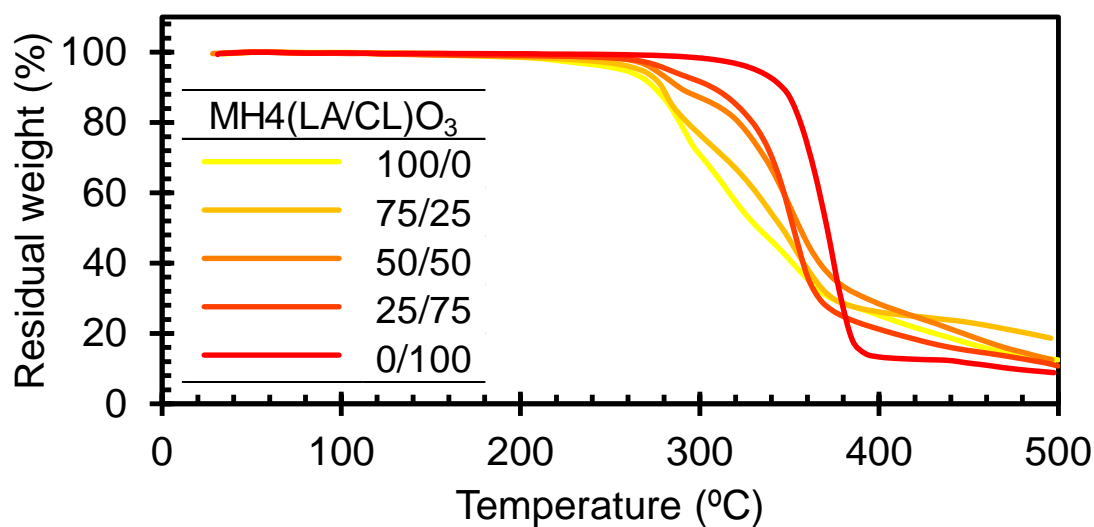


Fig.2.3.8 TGA curves for MH4(LA/CL)O_n x/y networks (x/y = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

2.3.5 MH4(LA/CL)O_nの力学物性

MH4(LA/CL)O_n コネットワークの応力-ひずみ曲線を Fig.2.3.9 に示す。全体として、応力-ひずみ曲線は、相溶性ポリマーブレンドの予想に反して、硬質で脆弱性な材料および軟質で柔軟性な材料の 2 つに分類された。すなわち、最大応力および破断ひずみは 2 成分の組成に応じて徐々に変化せず、特定の LAO/CLO 比で極端に変化した。これについて、応力-ひずみ挙動は、主に引張試験の温度が約 25 °C であり、 T_g が 25 °C 以上だとガラス状態、以下だとゴム状態にあることが考えられる。

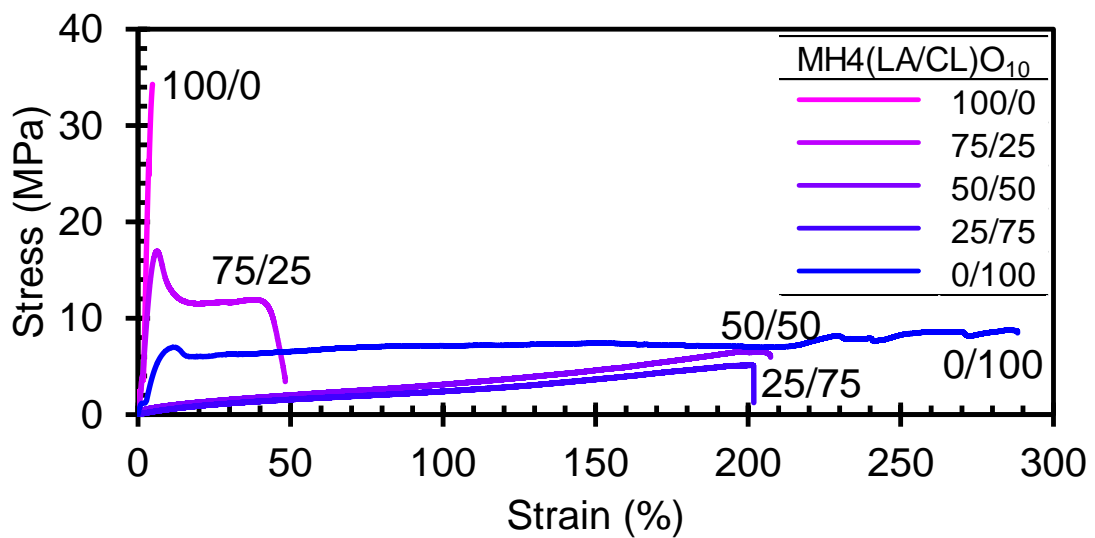
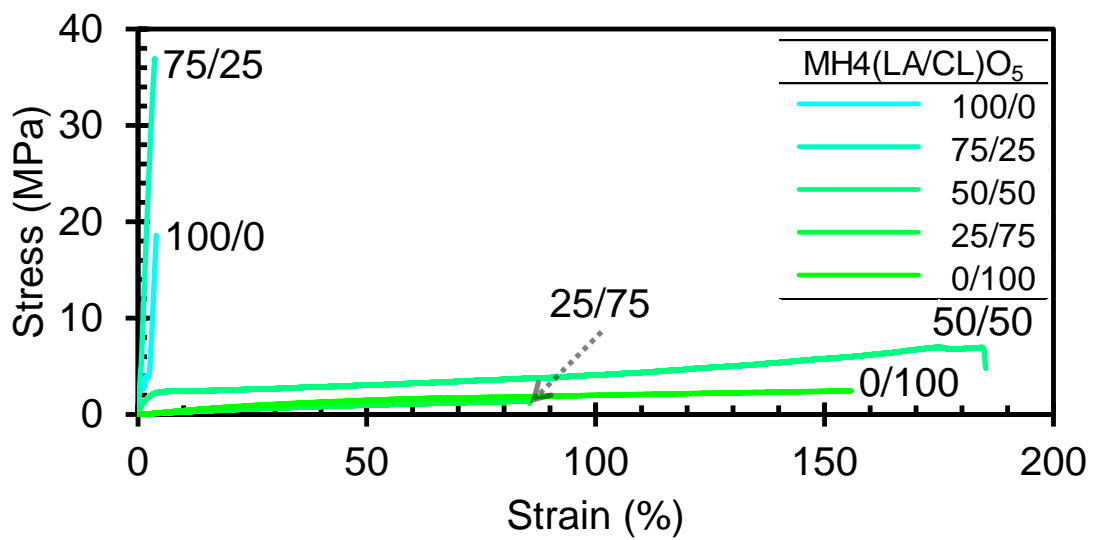
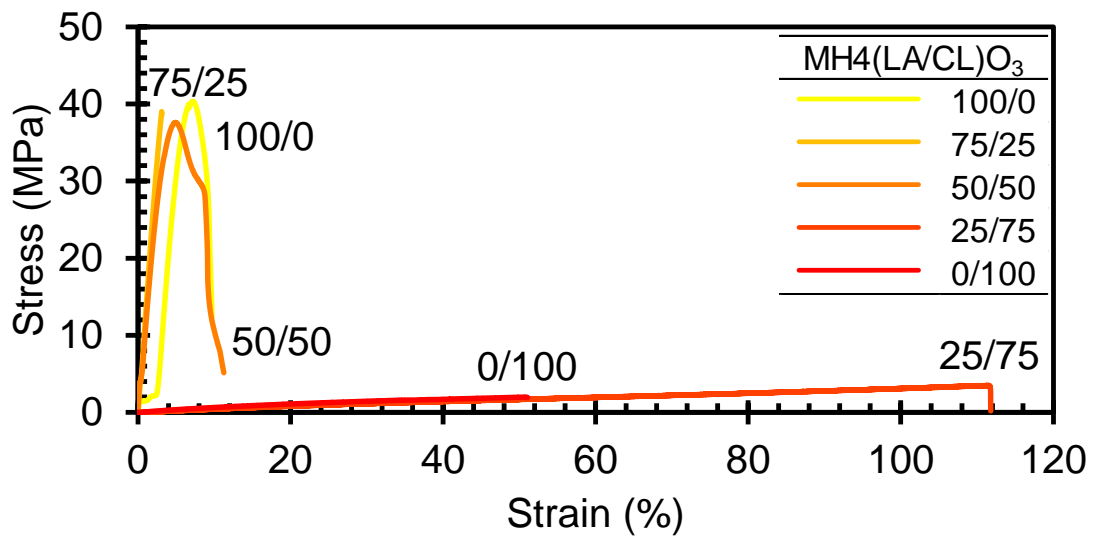


Fig.2.3.9 Stress-strain curves of MH4(LA/CL)O_n x/y networks ($n = 3, 5$ and 10 , $x/y = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75$ and $0/100$)

すべての MH4(LA/CL)O_n ネットワーク引張強度、弾性率、破断点伸びと応力-ひずみ曲線の面積から計算した引張靱性を Fig. 2.3.10 にまとめた。MH4(LA/CL)O₃ ネットワークに関して、0/100 および 25/75 ネットワークの引張強度および弾性率は 50/50、75/25 および 100/0 ネットワークよりも低く、破断点伸びは逆の傾向を示した。この結果は、前者の T_g が 25 °C 以上、後者がそれらよりも低いことを反映している。前者(0/100 と 25/75)のネットワークが引張強度および弾性率に大きな違いがないことは興味深い。MH4(LA/CL)O₅ および MH4(LA/CL)O₁₀ ネットワークに関して、T_g が 25 °C 以下を示す 0/100、25/75 および 50/50 ネットワークの破断点伸びは 75/25 および 100/0 ネットワークよりも高く、引張強度および弾性率は逆の傾向を示した。MH4(LA/CL)O₁₀ ネットワークの破断点伸びは柔軟な CLO 成分の増加とともに増加したが、MH4(LA/CL)O₅ 0/100、25/75 および 50/50 ネットワークの中で MH4(LA/CL)O₅ 50/50 が最も高い破断点伸びと引張強度を示した、その結果、MH4(LA/CL)O₅ 50/50 は全てのコネットワークの中で最も高い引張靱性(8.59 MJ m⁻³)を示した。MH4(LA/CL)O₅ 50/50 の高い靱性は、T_g (33.3 °C) および E''ピーク温度(14.4 °C)より、コネットワークの引張試験時の温度でガラス状態とゴム状態の遷移状態であったことが関連していると考えられる。MH4(LA/CL)O_n コネットワークの引張靱性は第 1 章の MH4CLO_n/PLLA semi-IPN と PLLA/PCL ブレンドと比較すると^{31,32}、PLLA (0.5 MJ m⁻³)や PLLA/PCL ブレンド(75/25: 0.1; 50/50: 0.7; 25/75: 4.0 MJ m⁻³)よりも高く、MH4CLO₅/PLLA(8.61 MJ m⁻³)とは同等であった。また、MH4CLO₁₀ は全ての MH4CLO_n ホモネットワークの中で最も高い引張靱性(20.5 MJ m⁻³)を示し、MH4CLO₁₀ のみが半結晶のポリマーネットワークであるということが関係していると考えられる。したがって、高い引張靱性を達成するために、PCL(または CLO)結晶の存在およびアモルファス領域の絡み合いが非常に重要であることが示唆される。本研究では、n 値が 10 以下の全ての MH4(LA/CL)O_n コネットワークの LAO 鎖および CLO 鎖は結晶化しなかったが、もし、n 値が 10 以上の MH4(LA/CL)O_n コネットワークが合成され、LAO 鎖および CLO 鎖が結晶化した場合、引張靱性は改善される可能性があると考えられる。

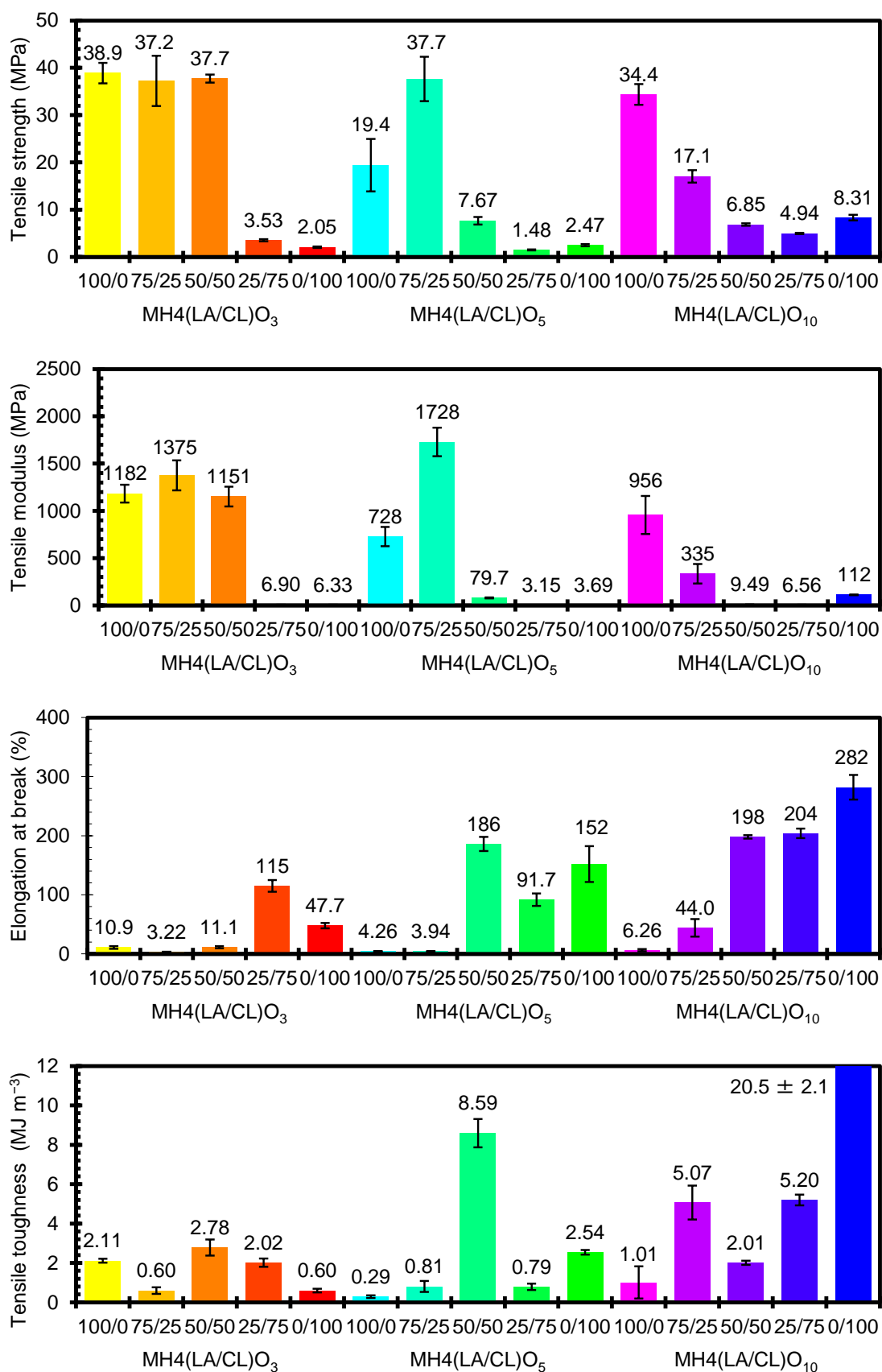


Fig. 2.3.10 Tensile properties of MH4(LA/CL)O_n networks (n = 3, 5 and 10, x/y = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

2.4. 結論

MDI と H4LLAO_n、H4CLO_n の反応により MH4(LA/CL)O_n x/y ($n = 3, 5$ or $10, x/y = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75$ or $0/100$) を合成し、これらのモルフォロジー、熱および力学物性を調査した。FT-IR とゲル分率測定により、イソシアネート基およびヒドロキシ基の反応によりウレタン結合によるコネットワークが形成されていることが確認された。膨潤試験により、 n 値が減少するにつれてコネットワークの架橋密度が増加することが確認された。FE-SEM 観察より、MH4(LA/CL)O₁₀ 25/75 を除く全てのコネットワークで LAO 鎖と CLO 鎖は相溶化していることが分かった。DMA 測定より、MH4(LA/CL)O_n 25/75 を除く全てのサンプルの E'' ピーク温度は CLO 含量を増加すると低下したことが分かった。DSC 測定より、MH4CLO₁₀ を除く全てのネットワークは非晶性であり、 T_g の傾向は DMA 測定の結果と一致していた。MH4(LA/CL)O_n の引張物性は、LAO/CLO の比率により変化する T_g の影響を大きく受けた。MH4(LA/CL)O₅ 50/50 および MH4CLO₁₀ は、それぞれ全てのコネットワークおよびネットワークの中で、最も高い引張靱性 (8.59 MJ m^{-3} および 20.5 MJ m^{-3}) を示した。

2.5 参考文献

- 1) V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzolari, C. Borri, Thermodynamics of fusion of poly- β -propiolactone and poly- ϵ -caprolactone. comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains, *Eur. Polym. J.*, **8**, 449-463 (1972)
- 2) E. W. Fischer, H. J. Sterzel, G. Wegner, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, *Colloid. Polym. Sci.*, **251**, 980-990 (1973)
- 3) M.R. Lostocco, A. Borzacciello, S.J. Hung, Binary and ternary poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends: The effects of oligo- ϵ -caprolactones upon mechanical properties, *Macromol. Symp.* **130**, 151-160 (1998)
- 4) M. R. Lostocco, A. Borzacchiello, S. J. Huang, Characterization of reactively compatibilized poly(D,L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) biodegradable blends by essential work of fracture method, *Eng. Fract. Mech.*, **78**, 3123-3333 (2011)

第3章

L-ラクチド、D-ラクチドおよび ϵ -カプロラクトンの4本腕星型オリゴマーからなるネットワークの合成と物性

3.1 緒言

前章の MH4(LA/CL)O_n ($n = 3, 5$ or 10) コネットワークは非晶性ポリマーであり、顕著な靱性改良効果が見られなかった。そこで、本章では H4LLAO_n と H4CLO_n の n 値を 15 にして結晶性を高めることにした。さらに、pentaerythritol を開始剤とした DLA の開環重合によりヒドロキシ基末端 4 本腕星型 D-lactide オリゴマー (H4DLAO_n 、1 本鎖当りの重合度 $n = 15$) を新たに合成し、 H4LLAO_{15} 、 H4DLAO_{15} 、 H4CLO_{15} と共に MDI により架橋させることにより、結晶性の高いステレオコンプレックス lactide オリゴマー (scLAO) 成分を組み込んだコネットワーク ($\text{MH-4scLAO}_{15}/\text{4CLO}_{15}$) を合成した (Fig. 3.1.1)。さらに、比較として、 H4LLAO_{15} 、 H4CLO_{15} 、MDI との架橋反応により得られるコネットワーク ($\text{MH-4LLAO}_{15}/\text{4CLO}_{15}$) を合成し、得られたコネットワークのモルフォロジー、熱および力学物性を調査した。また、 H4CLO_n に関して、 $n = 15$ に加えて、 H4LLAO_{15} 、 H4DLAO_{15} と 1 本鎖の結合長がほぼ同等の $n = 7$ の H4CLO_7 を合成し、コネットワークに組み込んだ場合 ($\text{MH-4scLAO}_{15}/\text{4CLO}_7$ or $\text{MH-4LLAO}_{15}/\text{4CLO}_7$) の違いによるモルフォロジー、熱および力学物性に与える影響についても調査した。

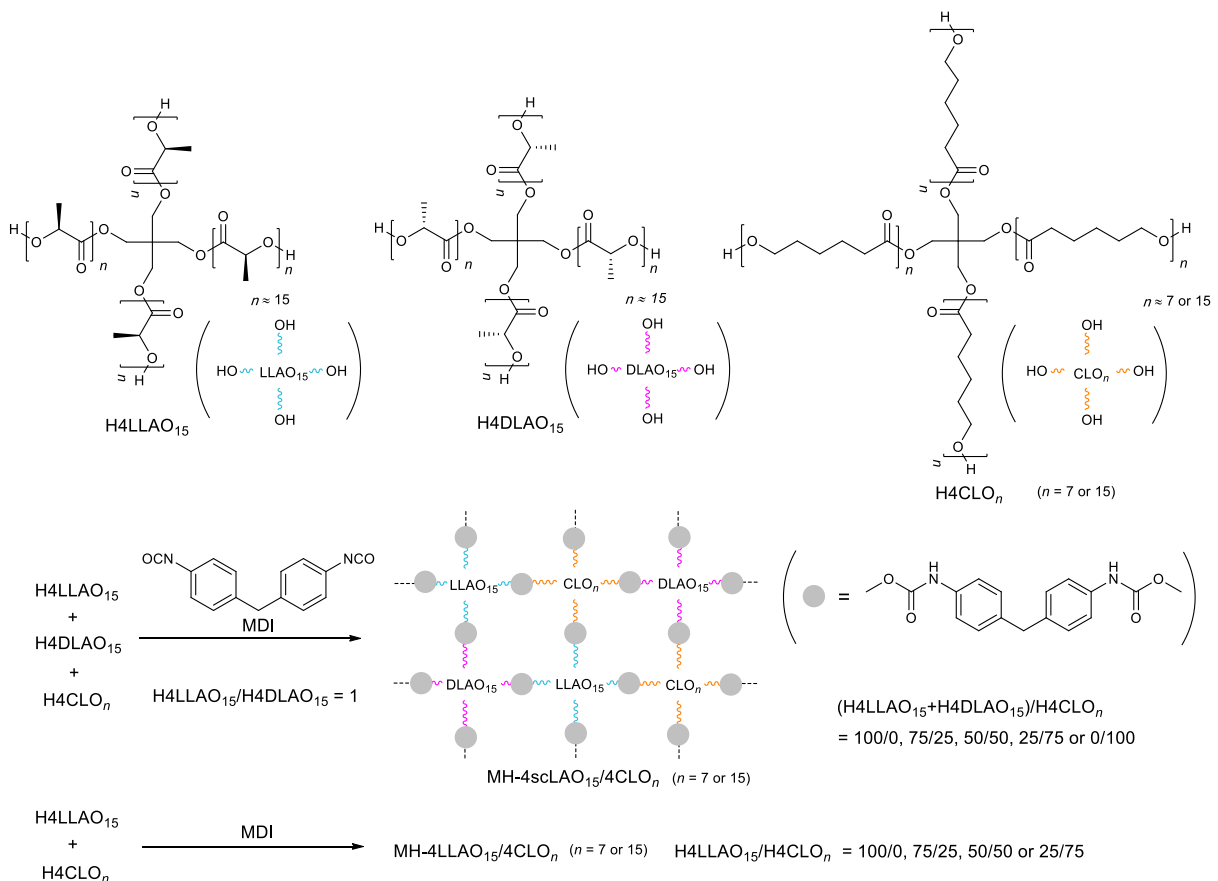


Fig. 3.1.1 Synthesis of $\text{MH-4LLAO}_{15}/\text{4CLO}_n$ and $\text{MH-4scLAO}_{15}/\text{4CLO}_n$ conetworks ($n = 7$ and 15)

3.2 実験

3.2.1 本研究に用いた試薬

本論では、以下の試薬を実験に用いた。

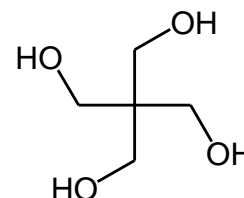
Pentaerythritol (PERT)

東京化成工業(株)

Mw 136.15

m.p. 260.5 °C

b.p. 276.0 °C (30 mmHg)



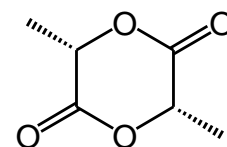
L-lactide (LLA)

武蔵野化学研究所(株)

Mw 144.13

m.p. 92-94 °C

b.p. 255 °C



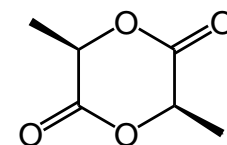
D-lactide (DLA)

武蔵野化学研究所(株)

Mw 144.13

m.p. 92-94 °C

b.p. 255 °C



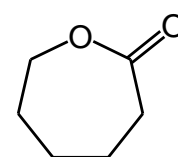
ε-Caprolactone (CL)

東京化成工業(株)

Mw 114.14

m.p. -1.0 °C

b.p. 140.0 °C (35 mmHg)

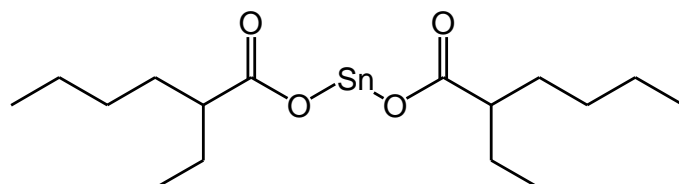


Tin 2-ethylhexanoate ((Oct)₂Sn)

和光純薬工業(株)

Mw 405.12

b.p. 228.0 °C

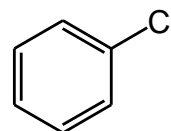


Chlorobenzene

和光純薬工業(株)

Mw 112.56

m.p. -45 °C



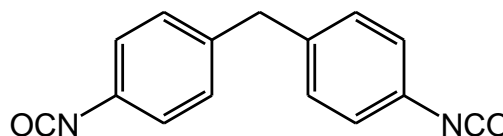
Methylenediphenyl 4,4'-diisocyanate (MDI)

東京化成工業(株)

Mw 256.26

m.p. 40.0 ~ 50.0 °C

b.p. 184.0 °C



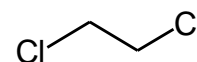
1,2-Dichloroethane (DCE)

関東化学(株)

Mw 98.96

m.p. -35.0 °C

b.p. 83.0 ~ 84.0 °C



3.2.2 H4LLAO₁₅、H4DLAO₁₅、H4CLO_nの合成

PERT (1.43 g, 10.54 mmol)と LLA (48.57 g, 333.27 mmol)を chlorobenzene 50 mL に溶解し、150 °C で 1 h 攪拌した後、(Oct)₂Sn (0.50 g 1.23 mmol)を加え、150 °C で 1 h 攪拌した。得られた反応混合物を攪拌した hexane 中に注ぎ、沈殿した目的物を吸引ろ過により取り出し、さらに、3 回以上 hexane で洗浄、吸引ろ過を行った。その後、反応混合物を 80 °C で 24 h で真空乾燥をし、白色粉末の生成物 H4LLAO₁₅ を 49.0 g (収率 98 %) で得た(Fig. 3.1.1)。また、H4DLAO₁₅ および H4CLO_n ($n = 7, \text{ or } 15$)も同様の合成(H4CLO_n は、攪拌時は無溶媒、真空乾燥時の温度を 40 °C に設定した)を行った。得られた合成物の収率および ¹H-NMR から得られた n 値を Tab. 3.2.1 にまとめた。

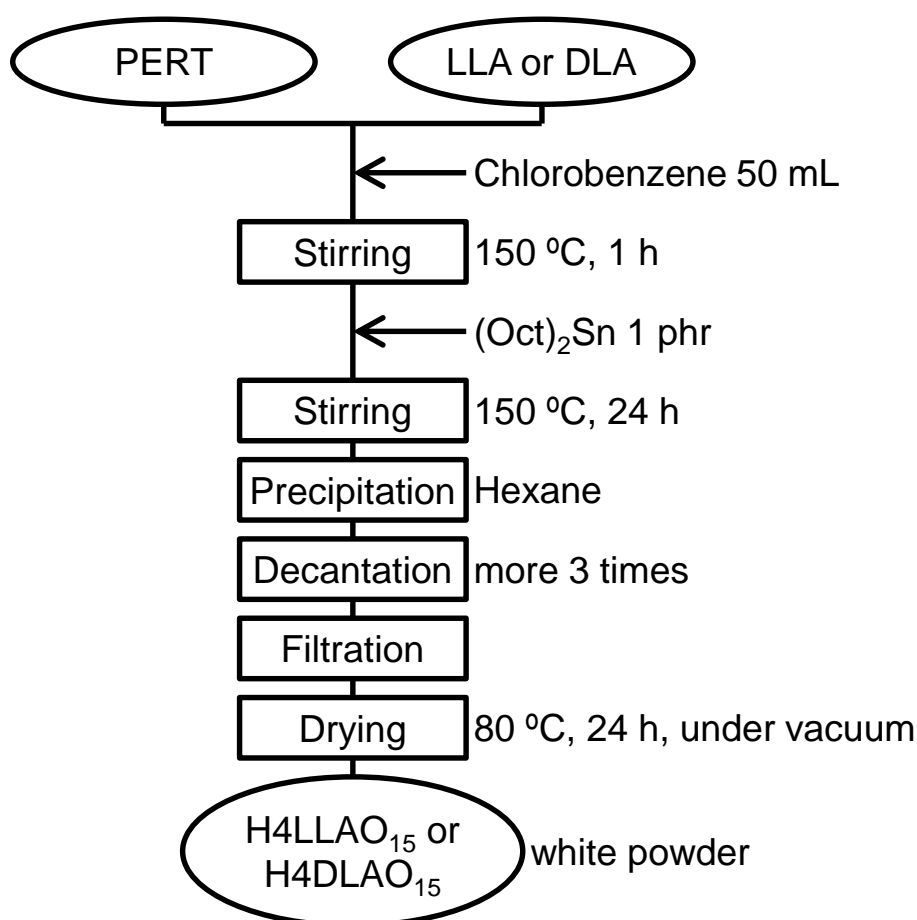


Fig. 3.2.1 Flow chart of the synthesis of H4LLAO₁₅, H4DLAO₁₅ and H4CLO_n

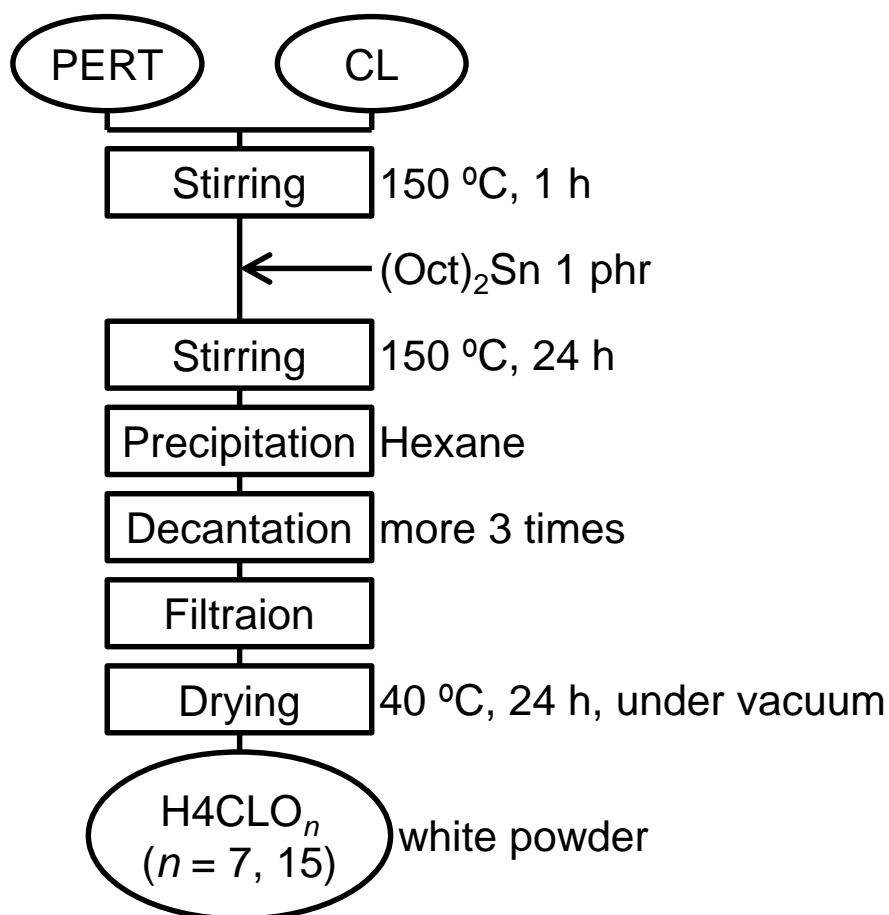


Fig. 3.2.2 Flow chart of the synthesis of H4LLAO₁₅ and H4LLAO₁₅

Tab. 3.2.1 Synthetic date of H4LLAO₁₅, H4LLAO₁₅ and H4CLO_ns

Oligpmer	Monomer	PERT		Monomer		(Oct) ₂ Sn		yield %	n value	
		g	mmol	g	mmol	g	mmol		theo.	obs.*1
H4LLAO ₁₅	LLA	1.43	10.54	48.57	337.27	0.50	1.23	98	16	15.3
H4DLAO ₁₅	DLA	1.43	10.54	48.57	337.27	0.50	1.23	99	16	15.5
H4CLO ₇	CL	2.04	15.02	47.96	420.67	0.50	1.23	86	7	7.2
H4CLO ₁₅	CL	1.12	8.25	48.88	428.76	0.50	1.23	98	13	15.1

*1 The *n* values were evaluated by the ¹H NMR method.

3.2.3 MH-4LLAO₁₅/4CLO_n および MH-4scLAO₁₅/4CLO_n の合成

H4LLAO₁₅ (1.67 g, 0.37 mmol)、H4DLAO₁₅ (1.67 g, 0.37 mmol)、H4CLO₁₅ (1.11 g, 0.16 mmol) および MDI (0.55 g, 2.18 mmol) を DCE (50 mL) に溶解し、得られた溶液をポリ(テトラフルオロエチレン)製のシャーレ(直径: 100 mm)に注いだ。この時、H4LLAO₁₅/H4DLAO₁₅ の重量比が 1 / 1、(H4LLAO₁₅ + H4DLAO₁₅ + H4CLO₁₅)/MDI 中の OH/NCO のモル比が 1/1.2 とした。混合物を電気オーブンで 60 °C、24 h 乾燥した後、さらに 130 °C、4 h 乾燥した。得られた MH4-scLAO₁₅/CLO₁₅ 50/50 フィルム(厚さ: ca. 0.5 mm)をシャーレから取り出した。同様の操作方法で、MH4-scLAO₁₅/CLO₇ (100/0, 72/25, 50/50, 25/75, 0/100) および MH4-scLAO₁₅/CLO₁₅ (100/0, 72/25, 25/75, 0/100) フィルムも合成した。また、比較のため、H4LLAO₁₅/H4DLAO₁₅ の重量比が 1 / 0 である MH4-LLAO₁₅/CLO₇ (100/0, 72/25, 50/50, 25/75, 0/100) および MH4-LLAO₁₅/CLO₁₅ (100/0, 72/25, 50/50, 25/75, 0/100) コネットワークも同様の操作で合成した。

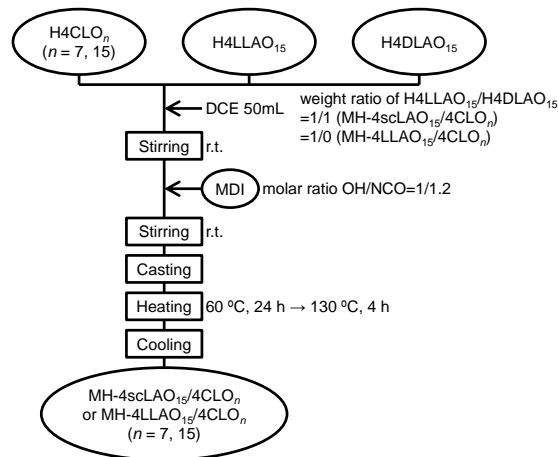


Fig. 3.2.3. Flow chart of the preparation of MH4-scLAO₁₅/CLO_n and MH4-LLAO₁₅/CLO_n

Table 2.2.2 Feed amounts of H4LLAO_n, H4CLO_n and MDI

Sample	weight ratio (%) of		H4LLAO _n		H4DLAO _n		H4CLO _n		MDI	
	H4LAO ₁₅ / H4CLO _n		g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol
MH-4scLAO ₁₅	100 / 0		2.20	0.49	2.20	0.49	/	/	0.59	2.37
MH-4LLAO ₁₅	100 / 0		4.41	0.99	0.00	0.00	/	/	0.59	2.37
MH-4scLAO ₁₅ /4CLO ₇	75 / 25		1.64	0.37	1.64	0.37	1.09	0.33	0.64	2.55
	50 / 50		1.08	0.24	1.08	0.24	2.16	0.65	0.68	2.72
	25 / 75		0.53	0.12	0.53	0.12	3.21	0.96	0.72	2.89
MH4-scLAO ₁₅ /CLO ₁₅	75 / 25		1.67	0.37	1.67	0.37	1.11	0.16	0.55	2.18
	50 / 50		1.13	0.25	1.13	0.25	2.25	0.32	0.50	1.99
	25 / 75		0.57	0.13	0.57	0.13	3.41	0.49	0.45	1.79
MH-4LLAO ₁₅ /4CLO ₇	75 / 25		3.27	0.73	/	/	1.09	0.33	0.64	2.55
	50 / 50		2.16	0.48	/	/	2.16	0.65	0.68	2.72
	25 / 75		1.07	0.24	/	/	3.21	0.96	0.72	2.89
MH-4LLAO ₁₅ /4CLO ₁₅	75 / 25		3.34	0.75	/	/	1.11	0.16	0.55	2.18
	50 / 50		2.25	0.51	/	/	2.25	0.32	0.50	1.99
	25 / 75		1.14	0.26	/	/	3.41	0.49	0.45	1.79
MH-4CLO ₇	0 / 100		/	/	/	/	4.24	1.27	0.76	3.05
MH-4CLO ₁₅	0 / 100		/	/	/	/	4.60	0.66	0.40	1.58

3.2.4 測定

核磁気共鳴吸収法($^1\text{H-NMR}$)は Bruker 製の VA-400(400 MHz)を用いた。溶媒には重水素化溶媒である dimethylsulfoxide- d_6 (DMSO- d_6) (関東化学(株))、chloroform- d (関東化学(株))を使用した。サンプルをエッペンチューブに 20 mg (液体の場合は 20 μl)とり、溶媒 500 μl に溶解後、測定用チューブに移したものを測定試料とした。積算回数 32 回で測定した。

フーリエ変換赤外スペクトル(FT-IR)は、(株)島津製作所製の FT-IR 8400s を用いて全反射法(ATR)により室温、4000 ~ 500 cm^{-1} で測定した。IR スペクトルは分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 50 回で行った。

膨潤試験は、溶媒として chloroform、DMF および ethanol を用いて行った。試料片を 1 \times 1 cm^2 に切り出し、溶媒に 48 h 浸漬したフィルムの重量(w_1)を元の重量(w_0)と比較した。また、chloroform 浸漬したサンプルを 24 h、40 $^\circ\text{C}$ で真空乾燥させ、乾燥後の重量(w_2)を元の重量(w_0)を比較してゲル分率で求めた。膨潤度(D_s)およびゲル分率は以下の式により求めた。

$$D_s (\%) = (w_1 - w_0)/w_0 \times 100$$

$$\text{Gel fraction} (\%) = w_2/w_0 \times 100$$

FE-SEM は、日立ハイテクノロジーズ(株)製の日立 S-4700 を用いて、semi-IPN およびブレンドの破断面のモルフォロジーを観察した。サンプルは、液体窒素に 5 min 浸漬後に破断し、導電性を高めるために金メッキで蒸着処理をした。

X 線回折(XRD)は、(株)Rigaku 製の RINT-2100 を用いて、以下の測定条件で行った。

X 線 : Cu $K\alpha^1$

加速電圧: 40 kV

加速電流: 14 mA

走査範囲: 5.000-30.000 $^\circ$

スキャンスピード: 2.000 $^\circ/\text{min}$

スキャンステップ: 0.020 $^\circ$

発散スリット: 1 deg.

散乱スリット: 1 deg.

受光スリット: 0.300 mm

示差走査熱量(DSC)測定は、Perkin-Elmer 製の Diamond DSC を用いた。冷却機として Cryofill を使用し、窒素雰囲気下、パージガスとしてとしてヘリウムを用いた。サンプル(5 ~ 8 mg)をアルミパンにとり、以下の条件で測定を行った。

初期温度・保持: -100 $^\circ\text{C}$ 5 min

第 1 昇温: 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ -100 $^\circ\text{C}$ ~ 200 $^\circ\text{C}$

保持: 100 $^\circ\text{C}$ 30 min

第 1 降温: 100 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 200 $^\circ\text{C}$ ~ -100 $^\circ\text{C}$

保持: -100 $^\circ\text{C}$ 5 min

第 2 昇温: 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ -100 $^\circ\text{C}$ ~ 200 $^\circ\text{C}$

MH4-scLAO₁₅/CLO_nおよびMH4-LLAO₁₅/CLO_n各組成のガラス転移温度(T_g)、冷結晶化温度(T_c)、冷結晶化エンタルピー(ΔH_c)、融点(T_m)および融解エンタルピー(ΔH_m)は第1および第2昇温の曲線から決定した。冷結晶化後のMH4-scLAO₁₅/CLO_nおよびMH4-LLAO₁₅/CLO_nのMH-4CLO_n成分、MH-4LLAO₁₅成分およびMH-4scLAO₁₅成分の結晶化度(χ_c)は、以下の式を用いて計算した:

$$\chi_c(\%) = \left(\frac{\Delta H_m}{w\Delta H_m^0} \right) \times 100$$

ここでの w はMH-4CLO_n、MH-4LLAO₁₅またはMH-4scLAO₁₅の重量分率、 ΔH_m^0 は100%結晶化したときのPCL(139 J g⁻¹)¹⁾、PLLA(93 J g⁻¹)²⁾またはsc-PLA(142 J g⁻¹)^{3,4)}の値である。

偏光顕微鏡(POM)観察は、OLYMPUS(株)製のOLYMPUS BX50を、光源は同社製のOLYMPUS TH3を用いた。試料をカバーガラスに乗せて220°Cで10 min 溶解した後、50°C min⁻¹で120°Cまたは130°Cまで冷却し、球晶の観察を行った。

熱重量分析(TGA)は(株)島津製作所製のTGA-50を用いて、5%重量減少温度(T_5)を測定した。3~5 mgのサンプルをアルミパンに入れ、パージガスとして窒素を50 mL min⁻¹、20°C min⁻¹で室温から500°Cまで昇温した。

動的粘弾性(DMA)測定は、東京精機(株)製のRheograph Solid試験機を用いて、以下の条件で行った。

チャック間距離 : 20 mm

周波数 : 1 Hz

昇温速度 : 2°C min⁻¹

測定温度範囲 : -80 ~ 100°C

試料片 厚さ : 0.5 ~ 1.0 mm 長さ : 36 ~ 38 mm 幅 : 7 ~ 8 mm

引張試験は、(株)島津製作所製のオートグラフ AG-1を用いて以下の測定条件で行った。

サンプル数 : 7 サンプル (うち、5 サンプルを平均で使用した)

試験速度 : 3 mm min⁻¹

試験間距離 : 25 mm

試料片 厚さ : 0.5 ~ 1.0 mm 長さ : 45 mm 幅 : 7 mm

3.3 結果および考察

3.3.1 H4LLAO₁₅、H4DLAO₁₅、H4CLO_n の ¹H-NMR 解析

LLA/OH のモル比がそれぞれ 8/1 で PERT の OH 基から開始した LLA または DLA の開環重合により H4LLAO₁₅ および H4DLAO₁₅ を合成した (Fig. 3.1.1)。DMSO-*d*₆ を使用した H4LLAO₁₅ の ¹H-NMR スペクトルを Fig. 3.3.1 (a) に示す。H4LLAO₁₅ の繰り返し LA 鎖と末端 LA ユニットの CH シグナル (H^b と H^{b'}) は δ 5.20 ppm と δ 4.14 ppm に観測できた。同様に、H4LLAO₁₅ の繰り返し LA 鎖と末端 LA ユニットの CH₃ シグナル (H^c と H^{c'}) は δ 1.45 ppm と δ 1.30 ppm に観測できた。H4LLAO₁₅ のコアである PERT ユニットの CH₂ シグナル H^a は δ 4.25 ppm に観測でき、H^b のピークと重なっていた。H4LLAO₁₅ の 1 本腕当たりの LA 鎖 (すなわち、LLA の半分) の重合度 (*n*) は H^b/H^{a,b'} の積分値比から 15.3 と算出した。同様に、H4DLAO₁₅ の *n* 値は 15.5 と算出した。

CL/OH のモル比がそれぞれ 7/1、13/1 で PERT の OH 基から開始した CL の開環重合により H4CLO_n (*n* = 7, 15) を合成した (Fig. 3.1.1)。CDCl₃ を使用した H4CLO₁₅ の ¹H-NMR スペクトルを Fig. 3.3.1 (b) に示す。H4CLO₁₅ の CL 鎖の CH₂ シグナル (H^b) は δ 1.25-1.65 ppm に観測できた。同様に、H4CLO₁₅ の繰り返し CL 鎖にあるエステル結合の O 原子隣の CH₂ と末端 CL ユニットにある OH 基隣の CH₂ シグナル (H^c と H^{c'}) は δ 4.00 ppm と δ 3.39 ppm に観測できた。H4CLO₁₅ のコアである PERT ユニットの CH₂ シグナル H^a は δ 4.00 ppm と H^c のショルダーピークとして現れた。H4CLO₁₅ の 1 本腕当たりの CL 鎖の *n* 値は H^c/H^{c'} の積分値比から 15.1 と算出した。同様に、H4CLO₇ の *n* 値は 7.2 と算出した。

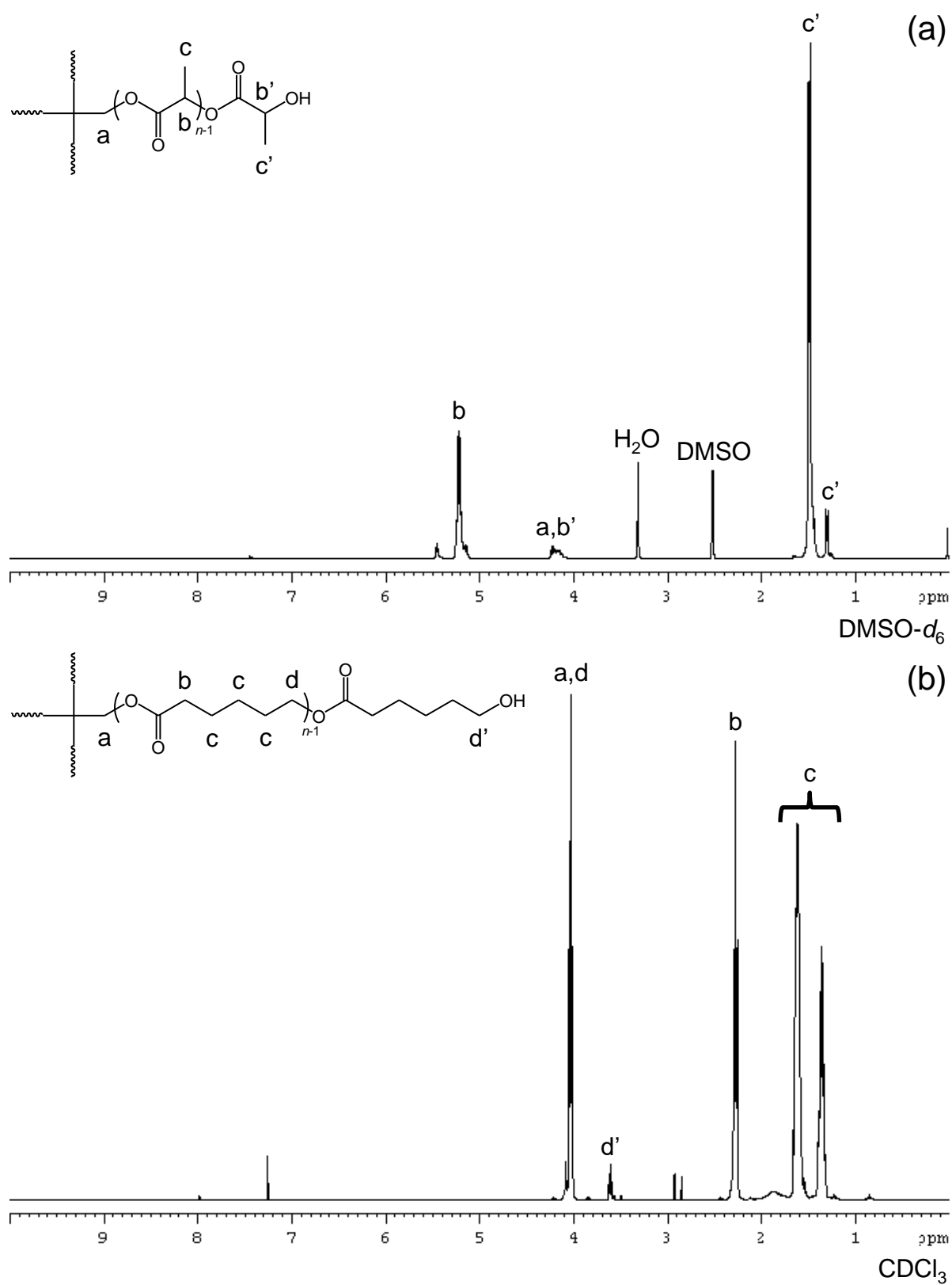


Fig. 3.3.1 ^1H -NMR spectra of (a) H4LLAO₁₅ in DMSO-*d*₆ (b) H4CLO₁₅ in CDCl₃

3.3.1 MH-4LLAO₁₅/4CLO_n と MH-4scLAO₁₅/4CLO_n のネットワーク形成

PERT を開始剤とした LLA、DLA または CL の開環重合反応により合成した H4LLAO₁₅、H4DLAO₁₅ または H4CLO_n ($n = 7$ or 15) と OH/NCO 比が 1/1.2 の MDI を DCE 中で混合し、60 °C、24 h 乾燥、さらに 130 °C、4 h 硬化させ、MH-4scLAO₁₅/4CLO_n および MH-4LLAO₁₅/4CLO_n フィルムを合成した (Fig. 3.1.1)。H4LLAO₁₅、H4DLAO₁₅、H4CLO_n および MDI と比較した MH-4scLAO₁₅、MH-4LLAO₁₅ および MH4CLO_n の FT-IR スペクトルを Fig. 3.3.2 に示す。H4LLAO₁₅、H4DLAO₁₅ および H4CLO_n では、3530 cm⁻¹ 付近に O-H 伸縮振動による吸収帯 ($\delta_{\text{O-H}}$) を示した。また、MDI では、2250 cm⁻¹ 付近に NCO 伸縮振動による吸収帯 ($\nu_{\text{N=C=O}}$) を示した。それらの吸収帯は MH-4scLAO₁₅、MH-4LLAO₁₅ および MH4CLO_n では確認されず、新たに N-H 変角振動による吸収帯 ($\delta_{\text{N-H}}$) が 1530 cm⁻¹ にあらわれた。MH-4scLAO₁₅、MH-4LLAO₁₅ および MH4CLO_n のウレタン結合の C=O 伸縮振動による吸収帯 ($\nu_{\text{C=O}}$) は 1724-1730 cm⁻¹ に見られ、この吸収帯はもとのエステル結合の $\nu_{\text{C=O}}$ と重なっていた。以上より、H4LLAO₁₅、H4DLAO₁₅ または H4CLO_n のヒドロキシ基と MDI のイソシアネート基が反応してウレタン結合が形成したことがわかる。MH-4scLAO₁₅、MH-4LLAO₁₅ および MH4CLO_n の合成と同様の反応条件で、H4LLAO₁₅、H4DLAO₁₅、H4CLO_n、MDI との反応により MH-4scLAO₁₅/4CLO_n および MH-4LLAO₁₅/4CLO_n (25/75, 50/50 and 75/25) フィルムを合成した。ウレタン結合の形成に関連する、1724-1728 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C=O}}$) および 1530 cm⁻¹ ($\delta_{\text{N-H}}$) の吸収帯が MH-4scLAO₁₅/4CLO_n および MH-4LLAO₁₅/4CLO_n ネットワークの FT-IR スペクトルで見られ、H4LLAO₁₅、H4DLAO₁₅、H4CLO_n、MDI との反応によりウレタン結合が形成されたことがわかる。しかし、過剰に加えた MDI が水分と反応した可能性があり、この反応に起因する弱い $\nu_{\text{C=O}}$ と $\delta_{\text{N-H}}$ がそれぞれ 1641 cm⁻¹ と 1595 cm⁻¹ に見られた。

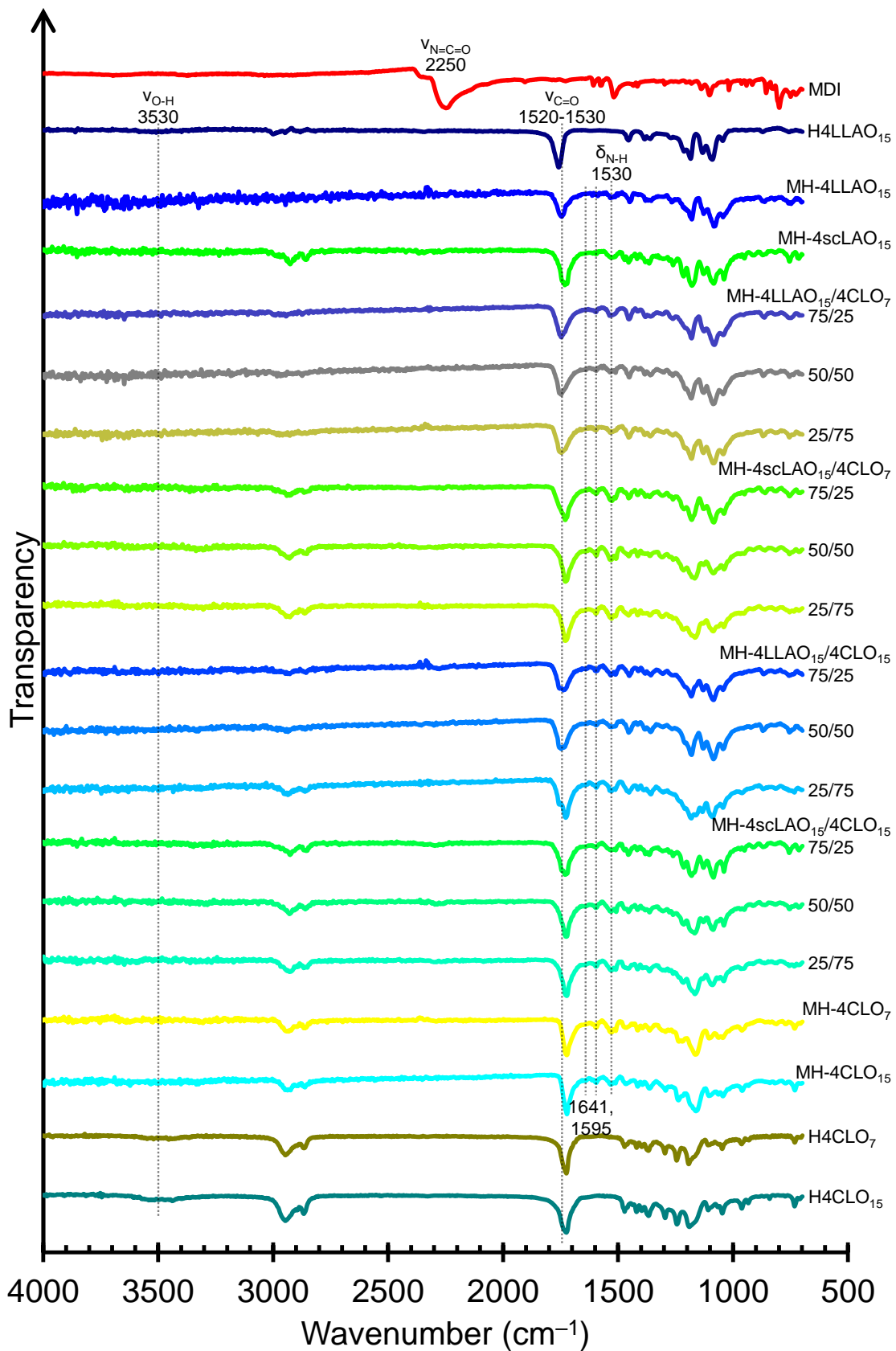


Fig. 3.3.2 FT-IR spectra of MDI, H4LLAO₁₅, MH-4scLAO₁₅, MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅s (75/25, 50/50 and 25/75), MH-4CLO₁₅ and H4CLO₁₅

MH-4LLAO₁₅/4CLO_n および MH-4scLAO₁₅/4CLO_n ($n = 7$ and 15)の D_s およびゲル分率を Fig. 3.3.3 および Table 3.3.1 にまとめた。MH-4LLAO₁₅ および MH-4scLAO₁₅ ゲル分率(107-108 wt%)はポリマーネットワーク中に少量の chloroform が残っていたためわずかに 100 %を超えたが、これらの値は MH-4CLO₇ (98 wt%)よりも高かった。この結果から、H4LLAO₁₅/MDI (または H4DLAO₁₅/MDI)の架橋反応率が H4CLO₇/MDI よりも高いことが示唆される。この結果は H4LLAO₁₅ (または H4DLAO₁₅)の方が、疎水性の高い H4CLO₇ よりも MDI との親和性が高いためと考えられる。さらに、MH-4CLO₁₅ のゲル分率(70 wt%)は MH-4CLO₇ よりもかなり低く、これは H4CLO₁₅ の末端ヒドロキシ基の含量が H4CLO₇ よりもかなり低いことと考えられる。MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅、MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ および MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ ネットワークは CLO 成分が増加するとゲル分率が減少し、ホモポリマーのゲル分率の傾向と一致していた。MH-4scLAO₁₅/4CLO₇ 75/25 のゲル分率(87 wt%)は他の 75/25 サンプル(103-105 wt%)よりも低かった。後で議論するように、MH-4scLAO₁₅/4CLO₇ 75/25 で LAO 鎖および CLO 鎖の相分離が起こり、その結果架橋反応が抑制されゲル分率が低くなったと考えられる。MH-4scLAO₁₅/4CLO₇ 50/50 も同様の理由によりゲル分率が低くなったと考えられる。同じ LAO/CLO 比のネットワークを比較した場合、MH-4LLAO₁₅/4CLO_n および MH-4scLAO₁₅/4CLO_n 間の D_s に大きな差異はなかったことから、2つのポリマーが同等の架橋密度を有することが示唆される。H4CLO₇ および H4LLAO₁₅ (および H4DLAO₁₅)間の 1 本腕当たりの C-C 結合数および C-O 結合数のほとんど差がなかったため、MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ および MH-4scLAO₁₅/4CLO₇ の D_s の変化は LAO/CLO 比の違いによりあまり変化はしなかった。一方、MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ および MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ の D_s は CLO 成分の増加とともに上昇し、H4CLO₁₅ の 1 本腕当たりの結合数($7 \times 15 + 1 = 106$)が H4LLAO₁₅ または H4DLAO₁₅ (46)よりも長いことによる架橋密度の低下が関係していると考えられる。これは、多くの chloroform を含んだ膨潤したゲル中の LAO 鎖および CLO 鎖の構造が伸びきった鎖長の形をとっていることが考えられる。

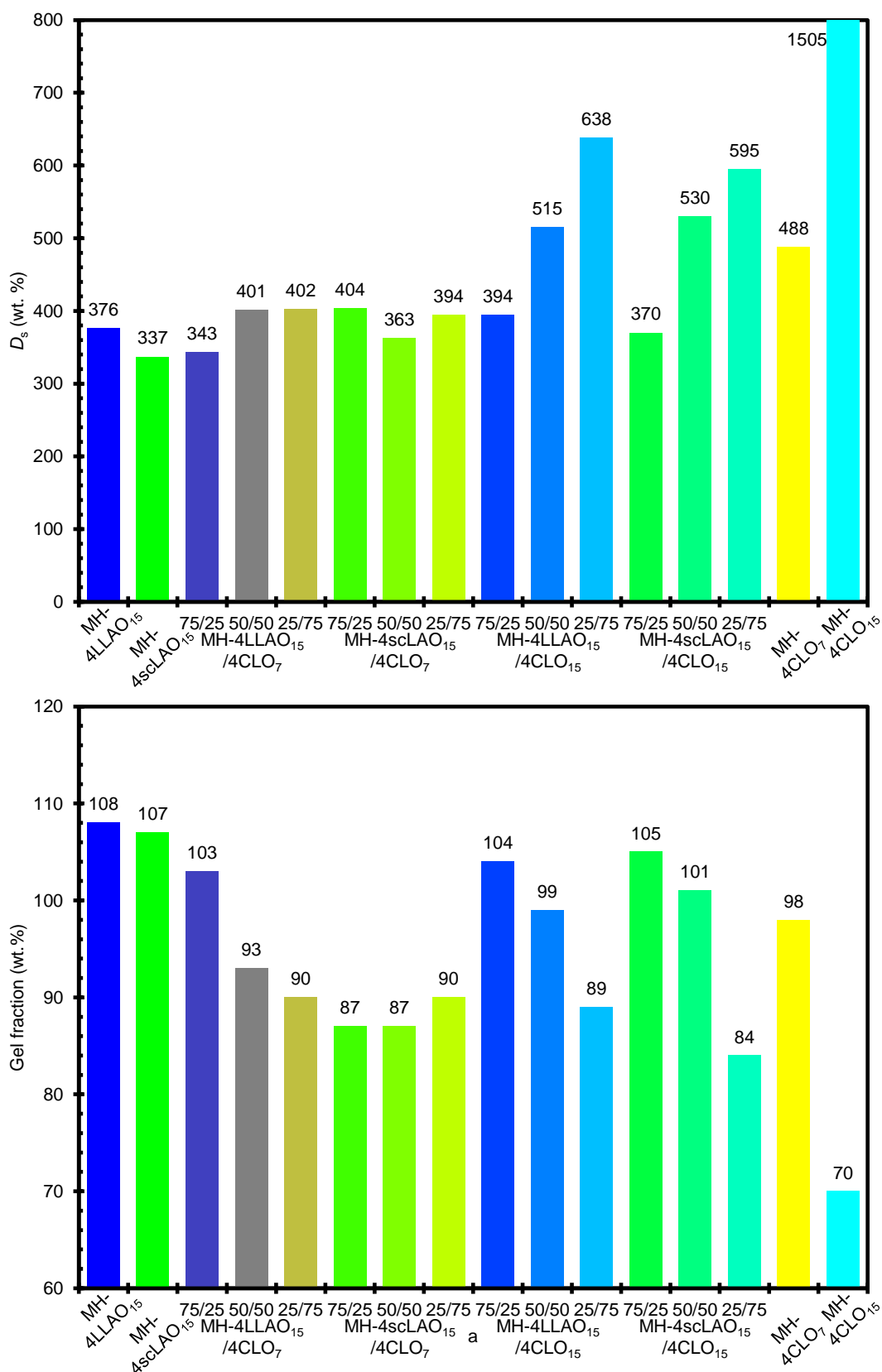


Fig.3.3.3 D_s values in chloroform for MH-4LLAO₁₅/4CLO_{*n*} ($n = 7$ and 15) and MH-4scLAO₁₅/4CLO_{*n*}, and gel fraction in chloroform for MH-4LLAO₁₅/4CLO_{*n*} and MH-4scLAO₁₅/4CLO_{*n*}

3.3.3 MH-4LLAO₁₅/4CLO_n および MH-4scLAO₁₅/4CLO_n のモルフォロジー

MH-4LLAO₁₅/4CLO_n および MH-4scLAO₁₅/4CLO_n ネットワーク ($n = 7$ or 15) の破断面の FE-SEM 像を Fig. 3.3.4 に示す。MH-4LLAO₁₅/4CLO_n および MH-4scLAO₁₅/4CLO_n ネットワーク ($n = 7$ or 15) 間の LAO 鎖と CLO 鎖の相容性について、大きな違いはなかった。その高い $\chi_{c, \text{LAO}}$ (34%, Table 3.3.2) から分かるように、MH-4scLAO₁₅/4CLO₇ 75/25 の数 μm の多くの粗い粒子状物は LAO 鎖の sc 結晶によるものと考えられる。また、H4CLO₁₅ ネットワークの相容性は H4CLO₇ ネットワークよりも高い傾向が見られた。この結果は、MH-4LLAO_n/CLO_n ネットワーク ($n = 3, 5$ or 10) において、 n 値が増加すると相容性が下がるという、第 2 章 (MH4(LA/CL)O_n) の結果とは逆の傾向であり、以下の要因が考えられる: CLO 鎖は LAO 鎖よりも柔軟であることを考慮すると、溶液中または熔融状態の LAO₁₅ 鎖の鎖長が CLO₁₅ 鎖の鎖長とほぼ同等であり、また、CLO₇ 鎖と同等の鎖長を持つときの鎖長よりも規則的な正四面体ネットワークが形成されやすいため; もし H4CLO₁₅ の CLO 鎖が折りたたまれて LAO 鎖と同じ鎖長になった場合、LAO 鎖と CLO 鎖がより規則的な正四面体ネットワークを形成するためである。以上の要因から、MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ または MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ の規則的な正四面体ネットワークの相容性は、MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ または MH-4scLAO₁₅/4CLO₇ の不規則な正四面体ネットワークよりも良好であったと推察される。全てのネットワークの LAO/CLO 比について、CLO 成分が増加するにつれて相容性は下がり、同様の傾向は第 2 章の MH4(LA/CL)O_n ($n = 3, 5$ or 10) の研究でもみられた。

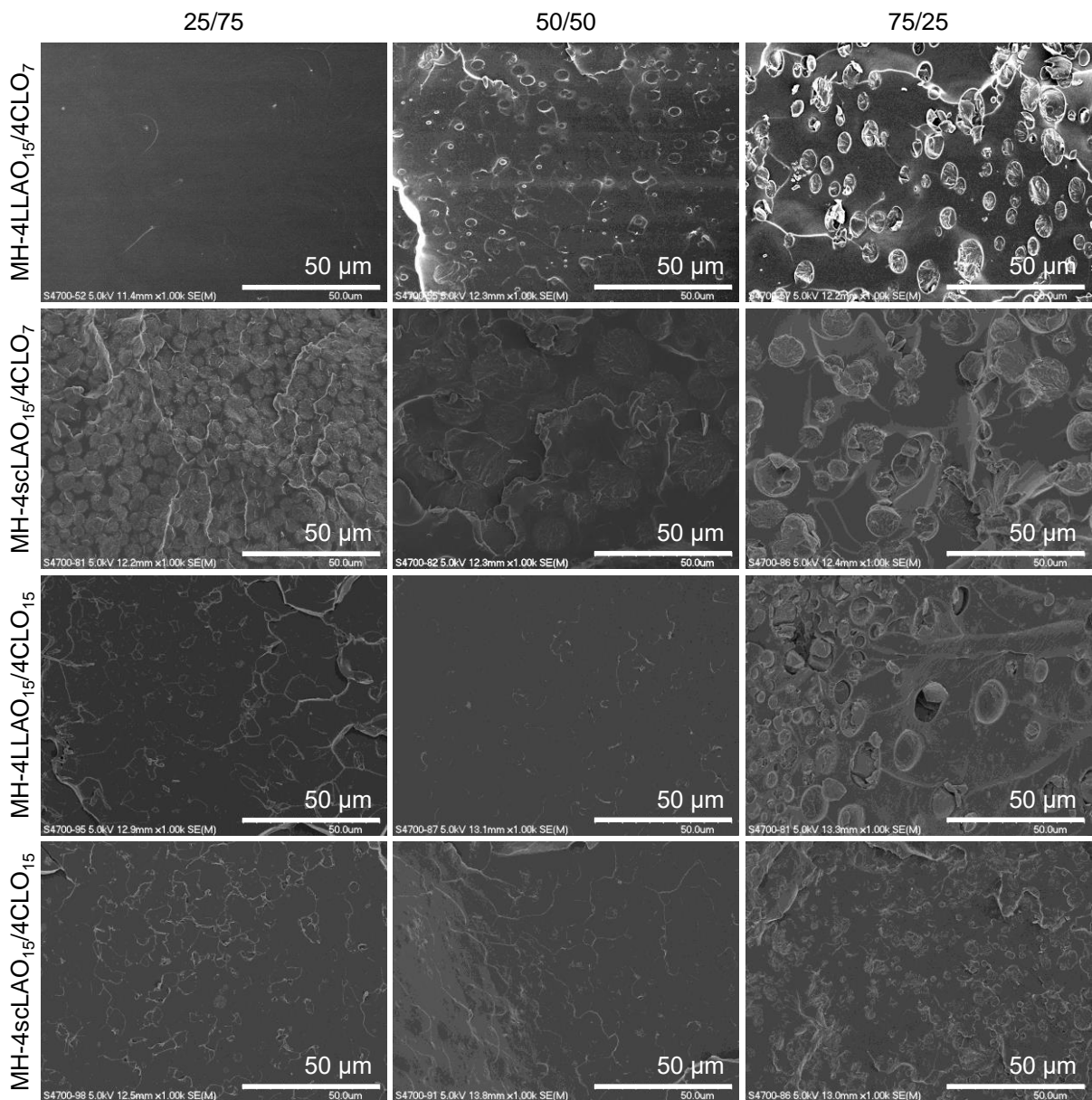


Fig. 3.3.4 FE-SEM images of the fractured surfaces of MH-4LLAO₁₅/4CLO_ns (75/25, 50/50 and 25/75), MH-4scLAO₁₅/4CLO_ns (75/25, 50/50 and 25/75) ($n = 7$ and 15)

3.3.4 MH-4scLAO₁₅/4CLO_nの結晶化挙動

MH-4LLAO₁₅、MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅、MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅およびMH-4CLO₁₅のXRDチャートをFig. 3.3.5に示す。MH-4LLAO₁₅の回折パターンは非晶ポリマーに典型的な広い“ハロー”領域を示し、ウレタン結合によるポリマーネットワークの形成がLAOのホモキラル(hc)結晶化を抑制していることを示した。MH-4CLO₁₅のCLO結晶は、 2θ 値に 21.3° に(001)面と 23.8° に(200)面に帰属されたピークを示した⁵⁾。MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25-25/75のhc-LAO結晶は 16.6° - 16.7° に(200/110)面と 18.9° に(203)面に帰属されたピーク^{3,6,7)}を、また、CLO結晶結晶は 21.3° - 21.4° に(001)面と 23.6° - 23.8° に(200)面に帰属された⁵⁾ピークを示した。これらの結果は、MH-4LLAO₁₅ネットワークに柔軟なCLO鎖を組み込んだことによりLAO鎖のhc-LAO結晶化が促進されたことを示している。一方、MH-4scLAO₁₅のsc-LAO結晶は 2θ 値が 11.5° に(110)面、 20.3° に(300)面および 23.6° に(220)面に帰属できる特徴的なピーク^{3,7)}を示した。MH-4scLAO₁₅のXRDチャートからhc-LAO結晶のピークは見られず、hc-LAO結晶の形成なしにsc-LAO結晶が優先的に形成されたことが分かる。MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ (25/75、50/50および25/75)XRDチャートはsc-LAO結晶およびCLO結晶の双方に帰属できるピークを示した。しかし、sc-LAO結晶とCLO結晶のピークが重なって見られたため、MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25、50/50および25/75のsc-LAO結晶およびCLO結晶の正確な結晶化度を算出できなかった。MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ (50/50および25/75)およびMH-4CLO₇もそれぞれMH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ (50/50および25/75)およびMH-4CLO₁₅とほぼ同様に結晶の帰属パターンを示したが、MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ 75/25のみ典型的な非晶ポリマーの帰属パターンを示した(Fig. 3.3.4)。MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ 75/25のCLO鎖がMH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25よりも短いため、LLAO鎖のhc-LAO結晶が促進されなかったためと考えられる。

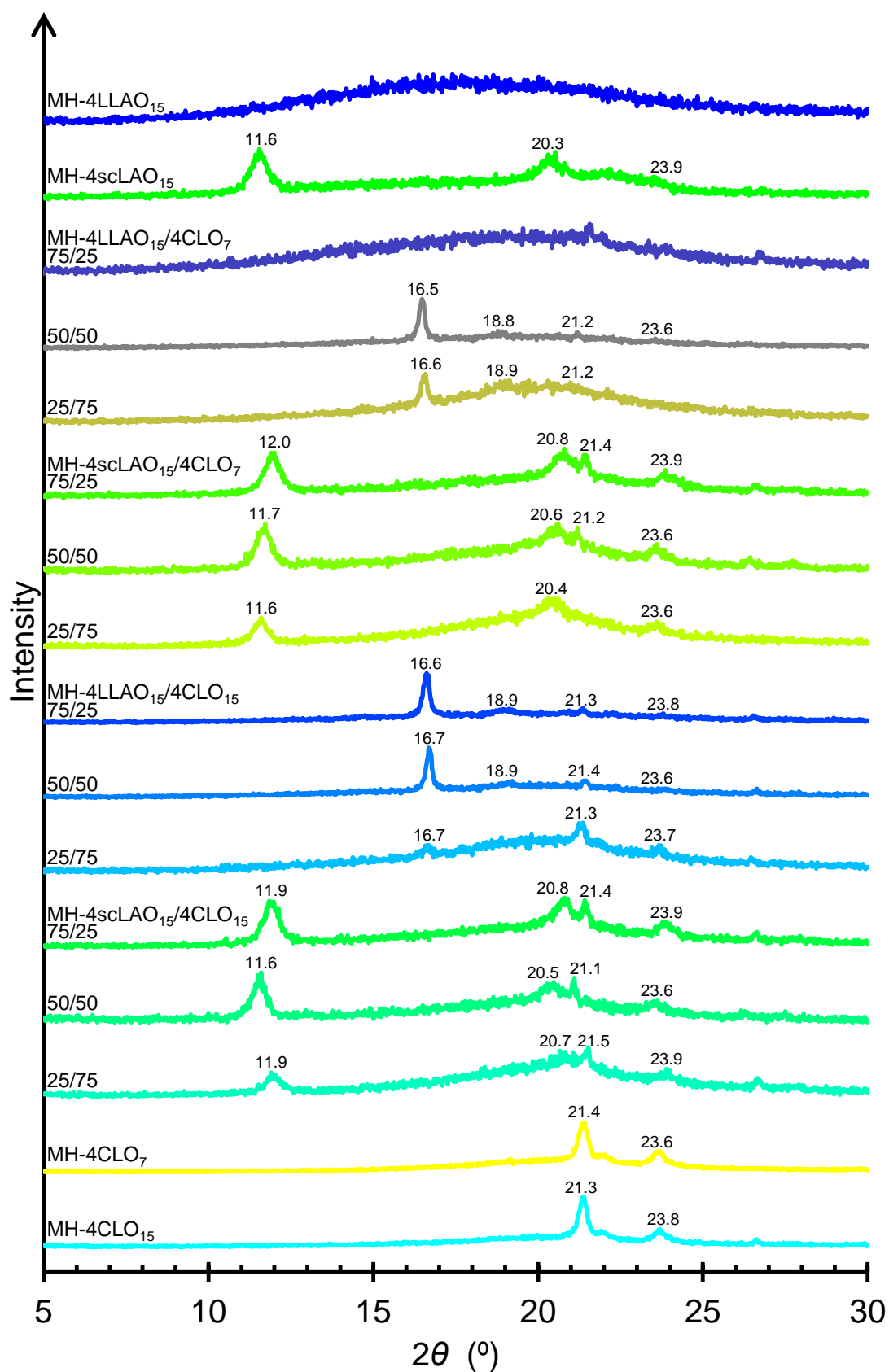


Fig. 3.3.5 XRD profiles of MH-4LLAO₁₅, MH-4scLAO₁₅, MH-4LLAO₁₅/4CLO_ns, MH-4scLAO₁₅/4CLO_ns and MH-4CLO_n ($n = 7, 15$)

全てのコネットワークの第1昇温のDSC曲線を Fig. 3.3.6 に示し、DSC データを Tab. 3.3.1 にまとめた。第1昇温のDSC曲線について、MH-4LLAO₁₅ および MH-4LLAO₁₅/4CLO₇75/25 は LAO 鎖由来の融解ピークが見られなかったが、他の LAO 鎖を含むすべてのネットワークは融解ピークを示し、XRD 結果と一致していた。sc 結晶が形成された MH-4scLAO₁₅/4CLO_n の $T_{m, LAO}$ (178.0-188.5 °C) は LLAO の hc 結晶からなる MH-4LLAO₁₅/4CLO_n の $T_{m, LAO}$ (130.2-132.0 °C) よりも非常に高くなった。MH-4CLO₁₅ の $T_{m, CLO}$ (51.9 °C) は MH-4CLO₇ (48.0 °C) よりもわずかに高く、重合度の違いを反映していると考えられる。MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 は第1昇温のDSC曲線で明確な $T_{m, CLO}$ を示さなかったが、XRD チャートでは確かに CLO 結晶ピークが観測された。この相違点は MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 の不均一な相分離を起こしているため、測定するサンプルによって違いが見られたと考えられる。MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 を除く全てのコネットワークは、第1昇温のDSC曲線で $T_{m, CLO}$ が観測された。第1昇温のDSC曲線においてガラス転移点(T_g)とみられる変曲点は相対的に不明瞭であったため、 T_g は第2昇温のDSCデータで検討した。

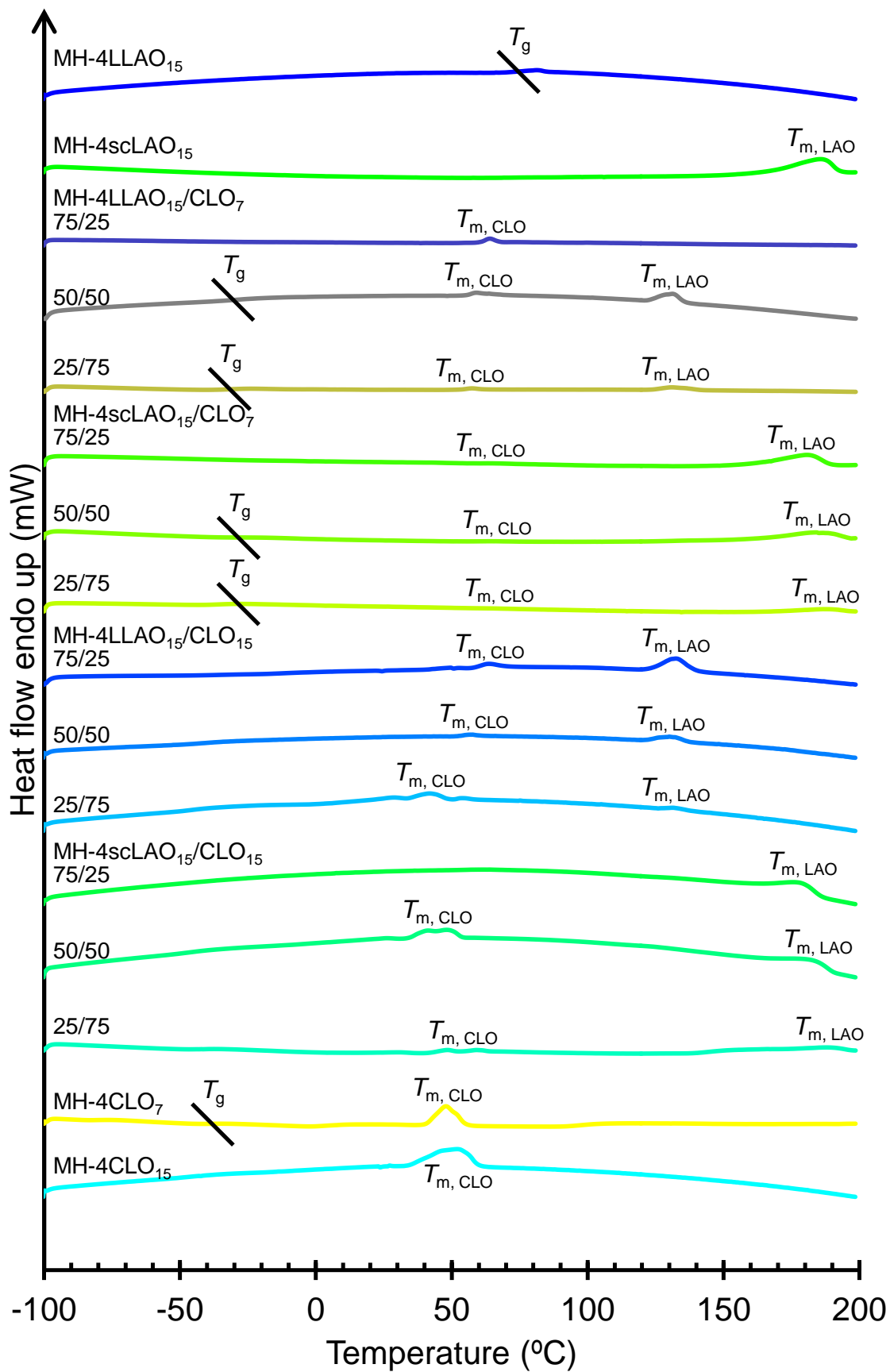


Fig. 3.3.6 The first heating DSC curves of all the networks

Tab. 3.3.1 DSC data collected from the first heating curves for all the networks

Sample	T_g (°C)	$T_{m, CLO}$ (°C)	$\Delta H_{m, CLO}$ (J g ⁻¹)	$X_{c, CLO}$ (%)	$T_{m, LAO}$ (°C)	$\Delta H_{m, LAO}$ (J g ⁻¹)	$X_{c, LAO}$ (%)
MH-4LLAO ₁₅	74.6	/	/	/	/	0.0	0
MH-4scLAO ₁₅	/	/	/	/	185.4	45.1	32
MH-4LLAO ₁₅ /4CLO ₇	75/25	/	64.1	3.1	9	0.0	0
	50/50	-30.4	59.2	3.1	4	131.4	9.0
	25/75	-31.7	57.5	1.3	1	131.8	2.1
MH-4scLAO ₁₅ /4CLO ₇	75/25	/	63.8	0.9	3	178.0	20.7
	50/50	-28.5	66.2	0.4	1	183.7	19.9
	25/75	-35.4	67.0	0.6	1	186.9	7.5
MH-4LLAO ₁₅ /4CLO ₁₅	75/25	/	63.5	3.5	10	132.0	15.6
	50/50	/	57.5	1.6	2	130.2	7.2
	25/75	/	41.9	6.8	7	132.0	4.6
MH-4scLAO ₁₅ /4CLO ₁₅	75/25	/	/	0.0	0	183.8	35.8
	50/50	/	40.9, 48.0	14.1	20	182.4	14.6
	25/75	/	48.4, 59.2	4.5	4	188.5	5.4
MH-4CLO ₇	-37.9	48.0	27.4	20	/	/	/
MH-4CLO ₁₅	/	51.9	43.4	31	/	/	/

全ネットワークの第2昇温のDSC曲線をFig. 3.3.7に示す。また、全ネットワークの第2昇温のDSCデータをTab. 3.3.2にまとめた。合成したMH-4scLAO₁₅およびMH-4scLAO₁₅/CLO_n (n = 7 and 15) サンプルのsc-LAO結晶は、200 °Cで溶融したあと、200 °Cから100 °C min⁻¹での冷却中および20 °C min⁻¹での再加熱中、hc結晶の形成なく再生された。特に、第2昇温過程でLAO鎖の冷結晶化ピークを示さなかったという事実から明らかになったように、MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ (75/25 および 25/75) およびMH-4scLAO₁₅/4CLO₇ (50/50 および 25/75)のsc結晶は完全に50 °C min⁻¹の冷却過程で再生されたことが特筆すべき点である。対照的に、MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 およびMH-4LLAO₁₅/4CLO_n (n = 7 or 15) 50/50 および 25/75のLAOのhc結晶は同様の過程でもすべて再生されなかった。この結果は、sc結晶のほうがhc結晶よりも再結晶化されやすいことを示している。このことは、sc-PLA (142 J g⁻¹)の方がhc結晶のhc-PLA (93 J g⁻¹)よりも ΔH_m^0 が高いということから裏付けられる³⁾。MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25とMH-4scLAO₁₅/4CLO₇ 75/25の $\chi_{c, LAO}$ (25%, 21%)はMH-4scLAO₁₅ (19%)よりも高く、25 wt%のCLO鎖を組み込みんだことにより分子鎖の運動性が向上して、sc結晶化が促進されたことが考えられる。しかし、さらにCLO成分を組み込むと、CLO成分による希釈効果が原因で、 $\chi_{c, LAO}$ がわずかに減少を引き起こした。同じCLO含量のMH-4scLAO₁₅/4CLO₇とMH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅で比較すると、LLAO₁₅-CLO₇-DLAO₁₅のLLAO₁₅鎖およびDLAO₁₅鎖間の距離がLLAO₁₅-CLO₁₅-DLAO₁₅よりも近かったことから、前者の方がより高い $\chi_{c, LAO}$ を示したことが考えられる。CLO鎖の結晶化について、 $T_{m, CLO}$ がMH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ (75/25, 50/50 および 25/75) およびMH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ (50/50 および 25/75)で見られ、MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ およびMH-4scLAO₁₅/4CLO₇は $T_{m, CLO}$ を示さなかった。この結果はH4CLO₇ベースのコネットワークがH4CLO₁₅ベースのコネットワークよりも高い架橋密度を有し、CLO鎖の結晶化が抑制されたことが原因であると考えられる。MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ およびMH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅の $\chi_{c, CL}$ はLAO成分が増加すると減少する傾向がみられた。この結果は、LAO成分の希釈効果および分子運動の抑制により起こったと考えられる。MH-4LLAO₁₅の T_g (62.1 °C) およびMH-4scLAO₁₅の T_g (58.1 °C)間に大きな差異は見られず、DMA測定による両試験の E'' ピーク温度(41.8 °Cと41.4 °C)と一致していた。MH-4CLO₇のガラス転移による変曲点は-41.1 °Cで見られたが、MH-4CLO₁₅の変曲点は不明瞭であり、その高い $\chi_{c, CLO}$ 、すなわち、アモルファス領域が少なかったためであると考えられる。MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅とMH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅について、LAOリッチ相のガラス転移による変曲点はその変化が非常に弱いか、その温度領域で明確には観測されなかった。全てのMH-4LLAO₁₅/4CLO₇とMH-4scLAO₁₅/4CLO₇のCLOリッチ相に由来する T_g はLAO成分の増加により低下し、MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ (75/25, 50/50) およびMH-4scLAO₁₅/4CLO₇ (75/25)のLAOリッチ相に由来する T_g はCLO成分が増加すると低下したことから、CLO鎖とLAO鎖がある程度相容化したことが示唆される。MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ (50/50 および 25/75) およびMH-4scLAO₁₅/4CLO₇ 75/25がCLO鎖およびLAO鎖に由来する2つの T_g を示したという事実は、FE-SEM結果と同様、CLO鎖とLAO鎖が完全に相溶化しないことを示している。

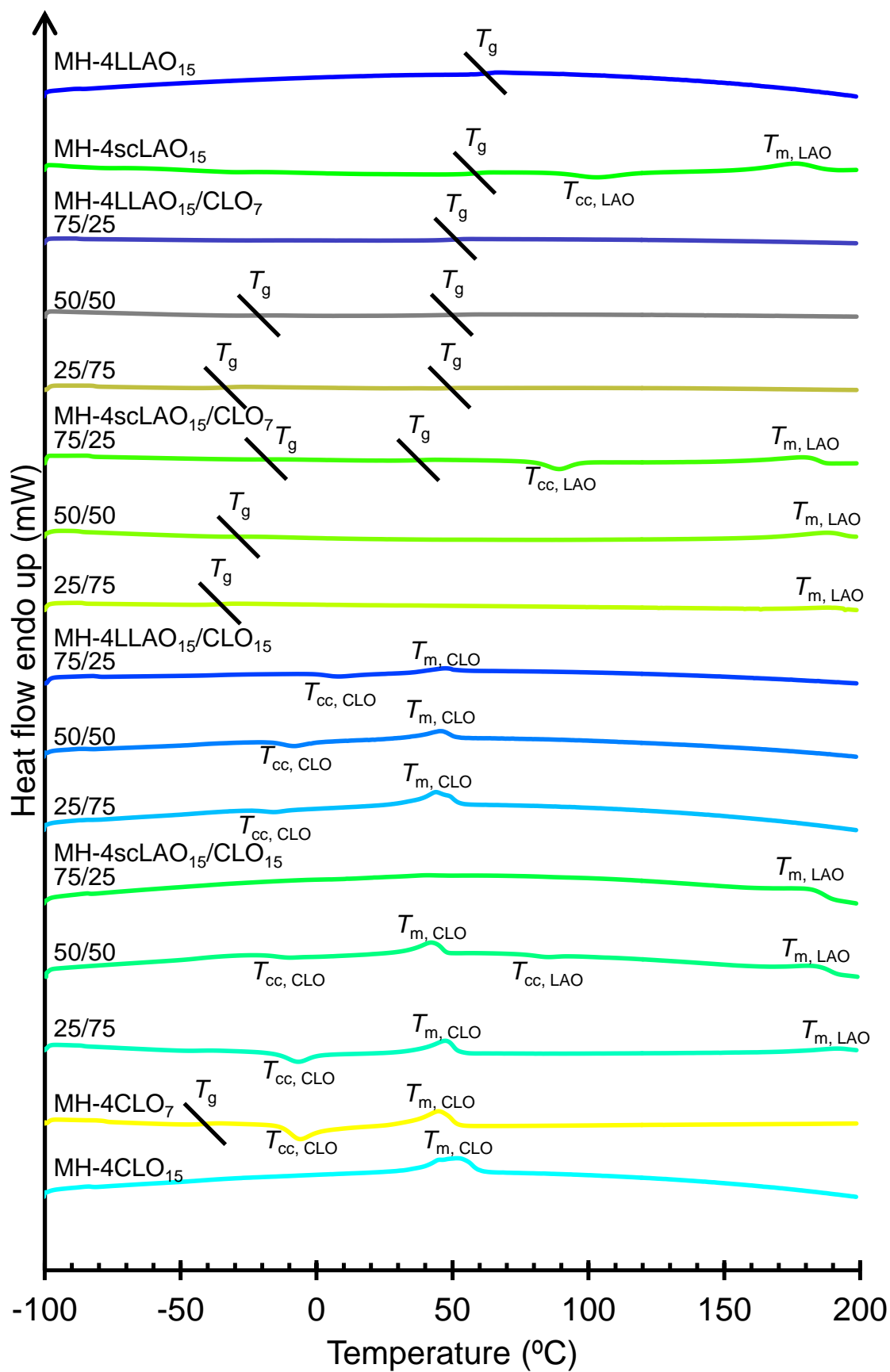


Fig. 3.3.7 The second heating DSC curves of all the networks

Table 3.3.2 DSC data collected from the second heating curves for all the networks

Sample	$T_{g, \text{CLO}}$ (°C)	$T_{cc, \text{CLO}}$ (°C)	$\Delta H_{cc, \text{CLO}}$ (J g ⁻¹)	$T_{m, \text{CLO}}$ (°C)	$\Delta H_{m, \text{CLO}}$ (J g ⁻¹)	$X_{c, \text{CLO}}$ (%)
MH-4LLAO ₁₅	/	/	/	/	/	/
MH-4scLAO ₁₅	/	/	/	/	/	/
MH-4LLAO ₁₅ /4CLO ₇	75/25	/	0.0	/	0.0	0
	50/50	-21.3	0.0	/	0.0	0
	25/75	-33.6	0.0	/	0.0	0
MH-4scLAO ₁₅ /4CLO ₇	75/25	-18.6	0.0	/	0.0	0
	50/50	-28.7	0.0	/	0.0	0
	25/75	-35.5	0.0	/	0.0	0
MH-4LLAO ₁₅ /4CLO ₁₅	75/25	/	8.3	-5.3	47.1	5.6
	50/50	/	-8.1	-8.1	45.2	18.0
	25/75	/	-15.7	-3.1	43.9	29.5
MH-4scLAO ₁₅ /4CLO ₁₅	75/25	/	0.0	/	0.0	0
	50/50	/	-10.6	-1.8	42.0	18.1
	25/75	/	-6.9	-20.6	47.4	26.9
MH-4CLO ₇	-41.1	-5.9	-36.3	45.1	39.1	28
MH-4CLO ₁₅	/	/	0.0	51.6	46.2	33

Sample	$T_{g, \text{LAO}}$ (°C)	$T_{cc, \text{LAO}}$ (°C)	$\Delta H_{cc, \text{LAO}}$ (J g ⁻¹)	$T_{m, \text{LAO}}$ (°C)	$\Delta H_{m, \text{LAO}}$ (J g ⁻¹)	$X_{c, \text{LAO}}$ (%)
MH-4LLAO ₁₅	62.1	/	/	/	/	/
MH-4scLAO ₁₅	58.1	103.3	-22.2	176.3	27.5	19
MH-4LLAO ₁₅ /4CLO ₇	75/25	51.0	/	/	/	/
	50/50	49.8	/	/	/	/
	25/75	48.9	/	/	/	/
MH-4scLAO ₁₅ /4CLO ₇	75/25	37.5	89.3	-15.5	179.1	27.1
	50/50	/	/	0.0	187.1	14.0
	25/75	/	/	0.0	188.2	8.3
MH-4LLAO ₁₅ /4CLO ₁₅	75/25	/	/	/	/	/
	50/50	/	/	/	/	/
	25/75	/	/	/	/	/
MH-4scLAO ₁₅ /4CLO ₁₅	75/25	/	0.0	181.0	22.3	21
	50/50	/	84.5	-2.2	183.2	12.1
	25/75	/	/	0.0	190.5	5.2
MH-4CLO ₇	/	/	/	/	/	/
MH-4CLO ₁₅	/	/	/	/	/	/

Fig. 3.3.8 に 220 °C で溶融した後、120 °C または 130 °C で 30 min 等温結晶化した MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 100/0-25/75 の POM 像を示す。サンプルを 110 °C でアニーリングした場合、サンプルが全領域で結晶化したため、100/0、75/25 および 50/50 サンプルの sc 結晶化能の違いを識別できなかった。一方、サンプルを 140 °C でアニーリングした場合、 T_m 付近であったため全てのサンプルでほとんど結晶化が起こらなかった。Fig. 3.3.6 に示すように、100/0、75/25 および 50/50 サンプルについて、全体的な結晶化速度は 120 °C の方が 130 °C よりも速かった。LAO/CLO 比の影響について、100/0 サンプルは多くの sc-LAO 球晶が形成され、CLO 成分が増加するとその数は減少した。130 °C でアニーリングした 100/0-50/50 サンプルの sc-LAO 球晶の平均の直径は、CLO 成分が増加すると大きくなった。120 °C でアニーリングしたサンプルについて、75/25 サンプルが最も大きいサイズの sc-LAO 球晶を形成した。全体的に、CLO 成分の組み込みは核形成率の低下および球晶の成長速度の加速を引き起こした。柔軟な CLO 成分の組み込みは、sc-LAO 結晶の成長への LAO 成分の運動性を促進する効果があると考えられる。核形成能の向上について、LLAO 鎖と DLAO 鎖の接触が CLO 成分の減少とともに容易になることが関係していると考えられる。

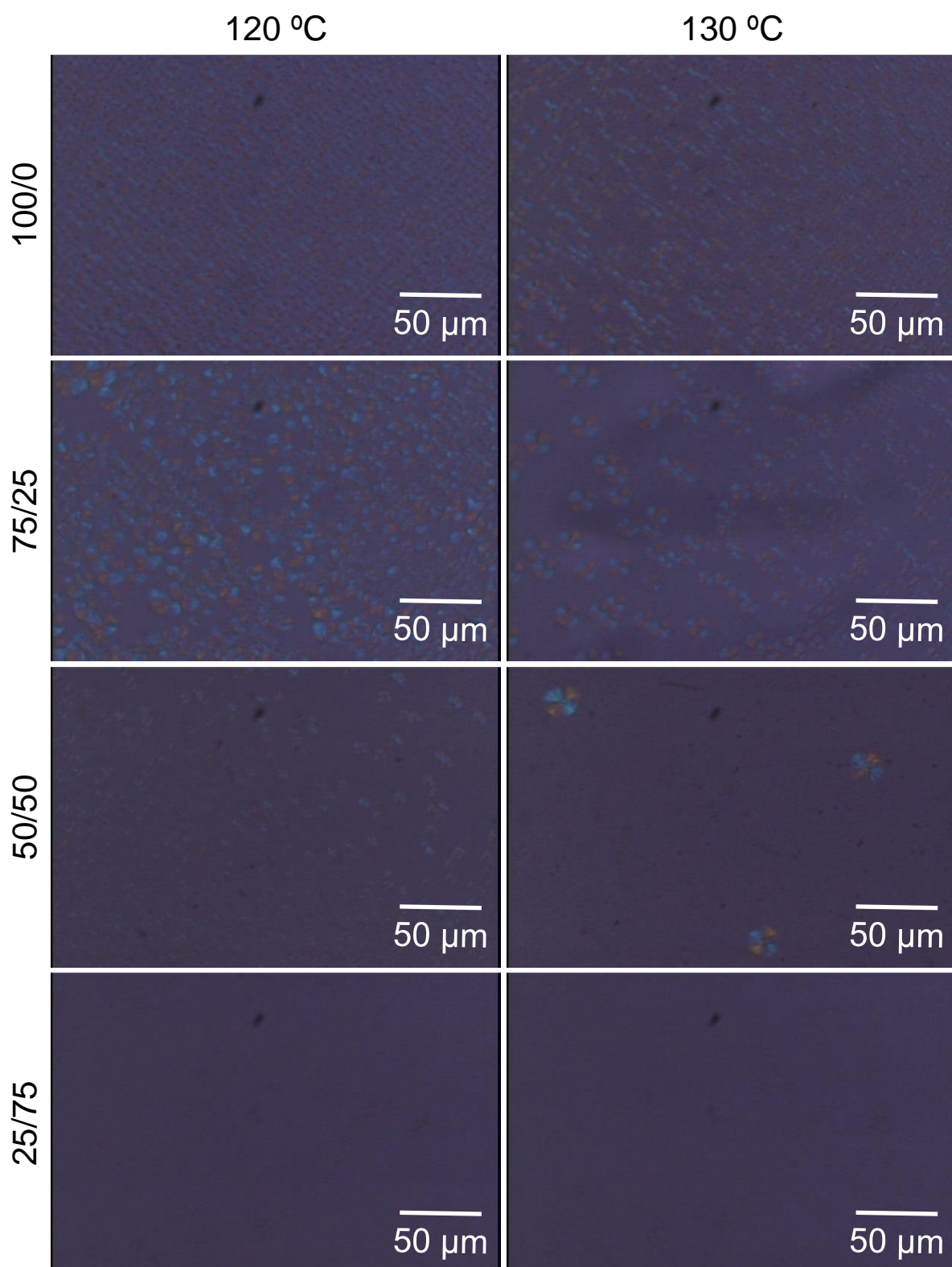


Fig. 3.3.8 Polarized optical microscope images of the MH-4scLAO15/4CLO15s (100/0, 75/25, 50/50 and 25/75) held at 120 or 130 °C for 30 min after melted at 220 °C

3.3.5 MH-4LLAO₁₅/4CLO_nおよびMH-4scLAO₁₅/4CLO_nの熱物性

TGAにより測定した全てのネットワークの T_5 および T_{10} を Table 3.3.3 にまとめた。MH-4CLO₇ および MH-4CLO₁₅ の T_5 および T_{10} はそれぞれの MH-4LLAO₁₅ および MH-4scLAO₁₅ よりも非常に高く、PCL の T_5 (401.9 °C) は PLA (370.3 °C) よりも非常に高いという事実と一致していた。MH-4LLAO₁₅/4CLO_n および MH-4scLAO₁₅/4CLO_n の T_5 と T_{10} もまた CLO 成分が増加するにつれて上昇した。ホモまたは sc-LAO ベースのネットワーク間および $n = 7$ および $n = 15$ のネットワーク間では熱分解温度に大きな差は見られなかった。

全てのネットワークの DMA 曲線を Fig. 3.3.9 に示す。CLO 成分の多いいくつかのサンプルは柔らかくなったため、60 °C まで測定できなかった。ほとんどのコネットワークはガラス転移点とみられる 1 つの損失弾性率(E'')ピーク温度を示し、LAO 成分が増加するにつれて上昇し(Table 3.3.1)、LAO 鎖と CLO 鎖がかなり相容化したことを示した。しかし、 E'' ピーク温度は LAO/CLO 比に従って直線的にはシフトしておらず、特に、CLO 成分比が高いコネットワークの温度シフトはより小さかったことから、FE-SEM 結果からも CLO 成分が増加するほど相容性がより悪なることが示唆される。MH-4scLAO₁₅/4CLO₇ 75/25 および MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ 50/50 は、相分離した FE-SEM のモルフォロジーと一致して、CLO リッチ成分および LAO リッチ成分に由来する 2 つの E'' ピーク温度を示した。同じ LAO/CLO の組成比(100/0、50/50 および 25/75)でみた、sc-LAO ベースネットワークと sc-LAO ベースネットワーク間の E'' ピーク温度の差はほとんどなかった。MH-4CLO₁₅ の E'' ピーク温度(-49.7 °C)は MH-4CLO₇ (-57.8 °C) よりもかなり高かった。一方、第 1 章および第 2 章の MH4CLO_n ($n = 3, 5$ or 10)は n 値が増加する、すなわち、架橋密度が減少するにつれて低下した。MH-4CLO₁₅ が高い E'' ピーク温度を示した原因として、MH-4CLO₁₅ の $\chi_{c, CLO}$ (31%)が MH-4CLO₇ (21%)よりも高い(Table 3.3.2)ため、結晶ラメラ間に挟まれたアモルファス領域との分子運動性の抑制が生じていることが考えられる。全てのネットワークの貯蔵弾性率(E')が低下し始める温度は、CLO 成分が増加するにつれて低下した。ゴム状平坦領域の E' はポリマーネットワークの架橋密度が反映しているが、 E' が約 45 °C で低下し始め、また、約 70 °C で再び LAO 鎖の sc 結晶化により上昇するため、MH-4scLAO₁₅/4CLO₇ 75/25 の架橋密度を評価することができなかった。

Tab. 3.3.3 The values of T_5 , T_{10} and E'' peak temperature for all the networks

Sample	T_5 (°C)	T_{10} (°C)	E'' peak temp. (°C)	
MH-4LLAO ₁₅	259.0	267.9	41.8	
MH-4scLAO ₁₅	242.3	256.2	41.4	
MH-4LLAO ₁₅ /4CLO ₇	75/25	263.4	272.5	28.1
	50/50	267.1	276.9	-36.9, 39.5
	25/75	271.1	284.4	-45.5
MH-4scLAO ₁₅ /4CLO ₇	75/25	270.7	277.8	-19.1, 43.4
	50/50	278.6	286.4	-37.8
	25/75	289.1	299.7	-46.5
MH-4LLAO ₁₅ /4CLO ₁₅	75/25	265.4	272.9	23.2
	50/50	277.5	285.2	-32.9
	25/75	291.3	300.4	-47.8
MH-4scLAO ₁₅ /4CLO ₁₅	75/25	254.8	264.0	25.1
	50/50	270.0	277.3	-24.8
	25/75	290.3	299.4	-47.0
MH-4CLO ₇	328.3	342.7	-57.8	
MH-4CLO ₁₅	331.4	341.9	-49.7	

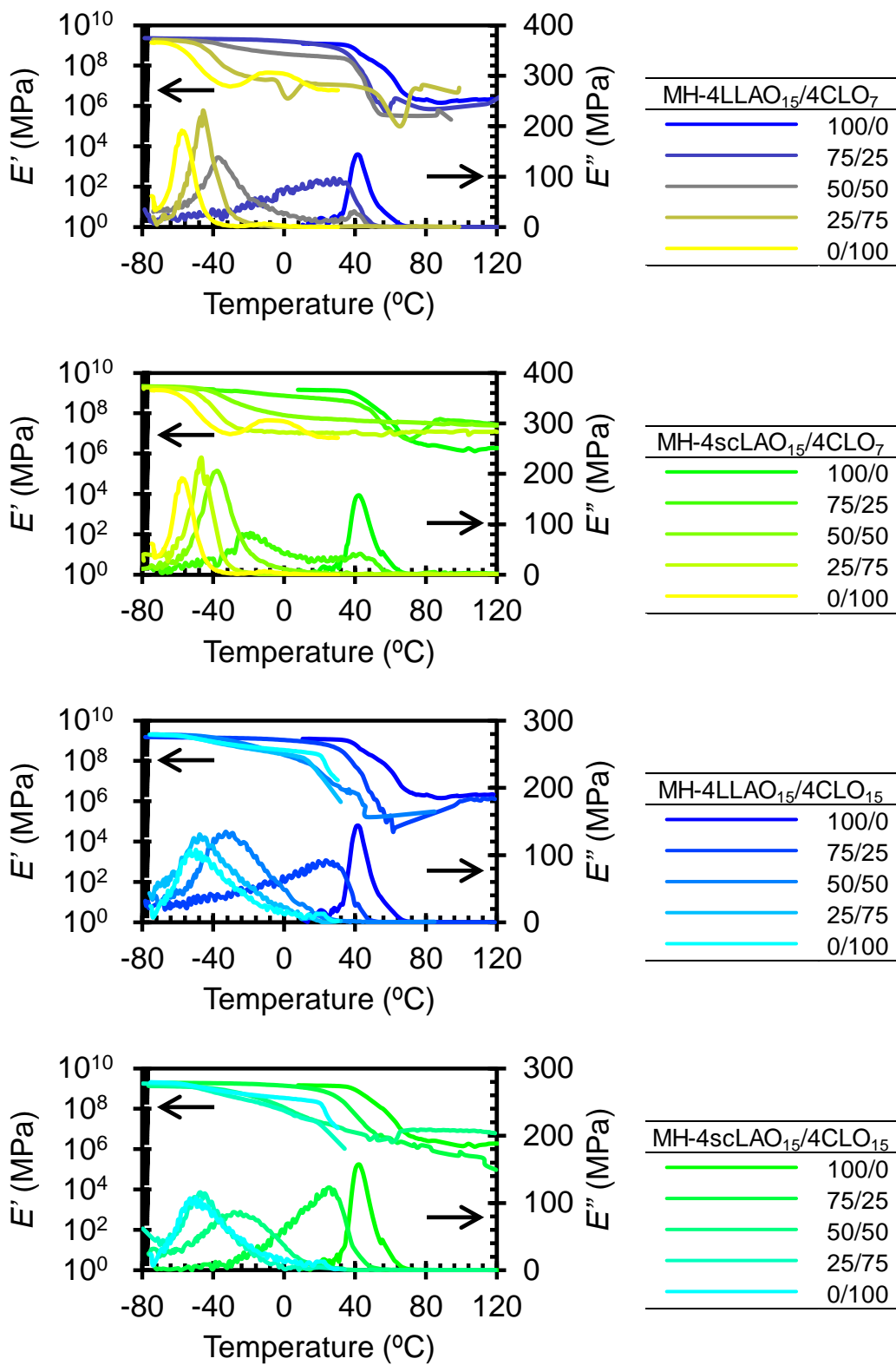


Fig. 3.3.9 DMA curves of all the networks

3.3.6 MH-4LLAO₁₅/4CLO_n および MH-4scLAO₁₅/4CLO_n の力学物性

すべてのネットワークの応力-ひずみ曲線を Fig. 3.3.10 に示す。MH-4LLAO₁₅ と MH-4scLAO₁₅ は典型的な脆性破壊の応力-ひずみ曲線を示した。一方、MH-4CLO₇ と MH-4CLA₁₅ は典型的な延性破壊の応力-ひずみ曲線を示した。さらに、MH-4CLO₁₅ は冷延伸中に明確な降伏点および安定したネッキングを示したが、MH-4CLO₇ は $\chi_{c, CLO}$ および T_g が低かったため半ゴム状のような挙動を示した。MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ および MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ について、75/25 および 25/75 コネットワークは冷延伸中、明確な降伏点および安定したネッキングを示したが、50/50 コネットワーク半ゴム状のような挙動を示した。50/50 コネットワークは LAO 鎖および CLO 鎖間の相容性が良好であったため(Fig. 3.3.2)、 T_g の低い均一なアモルファス相はゴム状態にあることが関係している。しかし、MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ (75/25 および 50/50) および MH-4scLAO₁₅/4CLO₇ 75/25 は脆性破壊を示し、MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ 25/75 および MH-4scLAO₁₅/4CLO₇s (50/50 および 25/75) は冷延伸することなく延性破壊した。応力-ひずみ曲線の面積から引張靱性を計算されるので、ネッキングおよび冷延伸破壊する MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ および MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ は冷延伸しない MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ および MH-4scLAO₁₅/4CLO₇ コネットワークよりも高い引張靱性を示した。特に、MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 の引張靱性が最も高かった。また、MH-4scLAO₁₅/4CLO₇ 75/25 の破断点伸びと引張靱性が 75/25 コネットワークの中で最も低かったことは、低い架橋密度と相分離したモルフォロジーからもゲル分率と FE-SEM から明らかとなった。

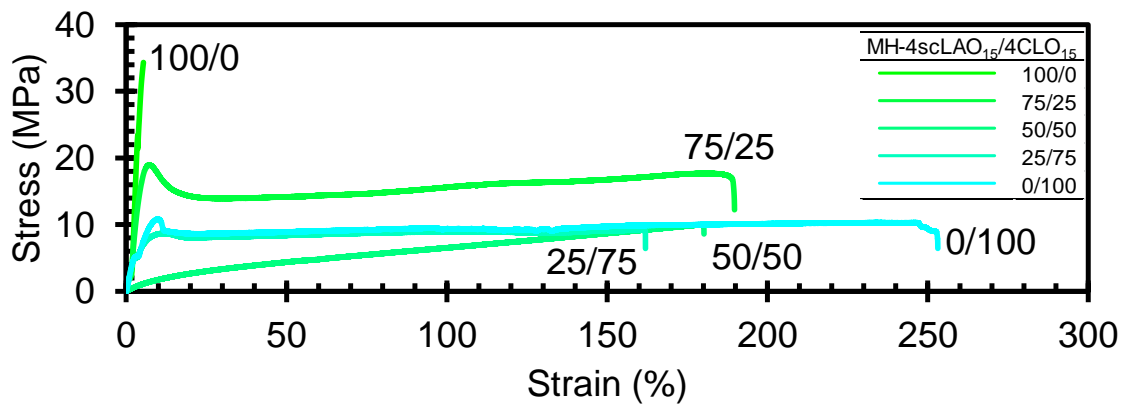
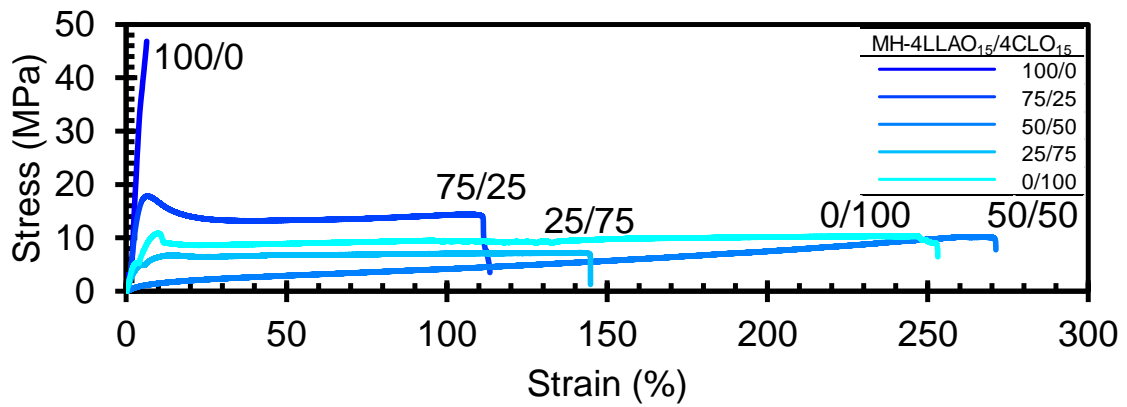
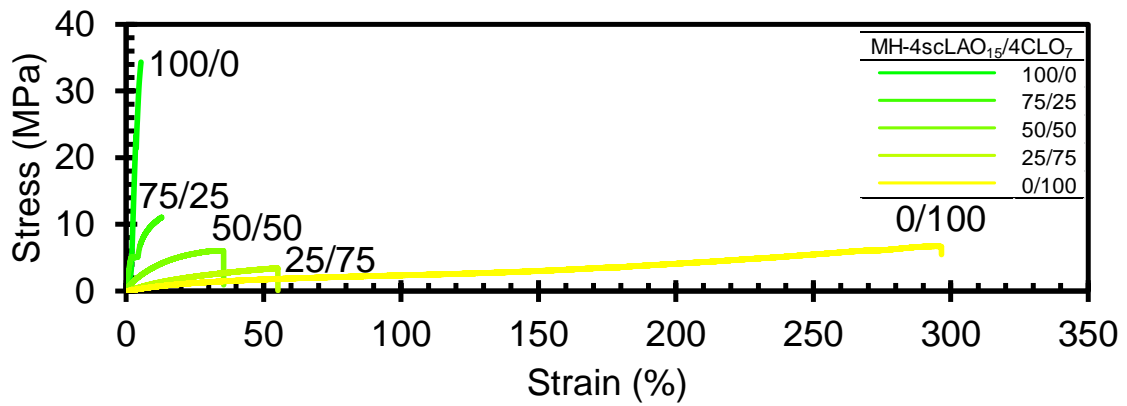
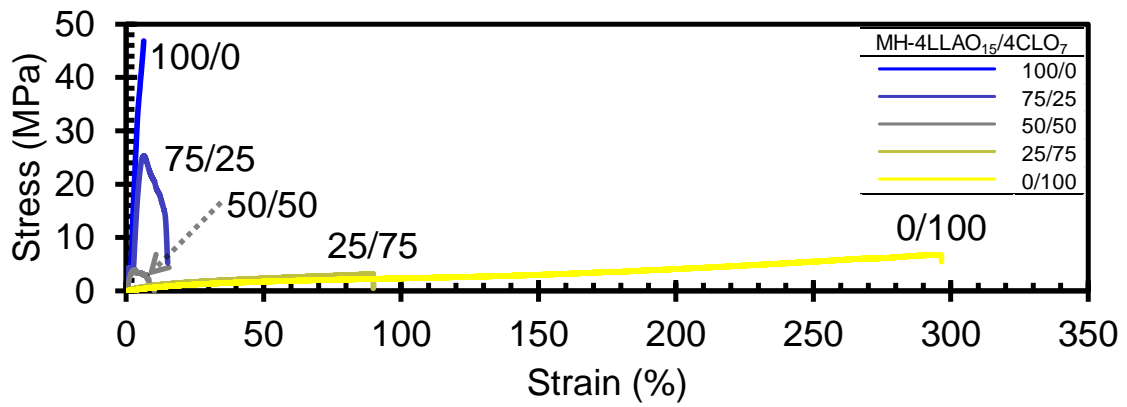


Fig. 3.3.9 Stress–strain curves of all the networks

ネットワーク全ての引張強度、弾性率、および破断点伸びに加えて、応力-ひずみ曲線の面積から求めた引張靱性を Fig. 3.3.10 にまとめた。MH-4scLAO₁₅ は MH-4LLAO₁₅ よりもわずかに低い引張強度、弾性率および破断点伸びを示した。MH-4CLO₁₅ は MH-4CLO₇ よりも高い引張強度、弾性率、およびわずかに低い破断点伸びを示した。LAO/CLO 比が同じネットワークを比較すると、MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 の引張強度が MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ 75/25 よりもわずかに低いこと以外、MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ と MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ は、MH-4LLAO₁₅/4CLO₇ と MH-4scLAO₁₅/4CLO₇ よりも高い引張強度と弾性率を示した。MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ 50/50 と MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 50/50 は、ゴム状の応力-ひずみ曲線を示したという事実と一致して、それぞれが対応する 25/75 ネットワークよりも低い引張弾性率と高い破断点伸びを示した。全てのネットワークの引張強度は、CLO 成分が増加すると低下した MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 と MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 の破断点伸びは、MH-4LLAO₁₅ と MH-4scLAO₁₅ よりも非常に高く、それぞれが MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ 25/75 と MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 25/75 と同等であった MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 の破断点伸びは MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 よりも高く、前者の引張強度は後者と同等であった。その結果、MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 の引張靱性(25.8MJ m⁻³)が全ネットワークの中で最も高い値となり、また、第 2 章の MH4(LA/CL)O_n (n = 3, 5 or 10)の中で最も高い MH4(LA/CL)O₅ 50/50 の引張靱性(8.59 MJ m⁻³)よりもはるかに高い値となった。

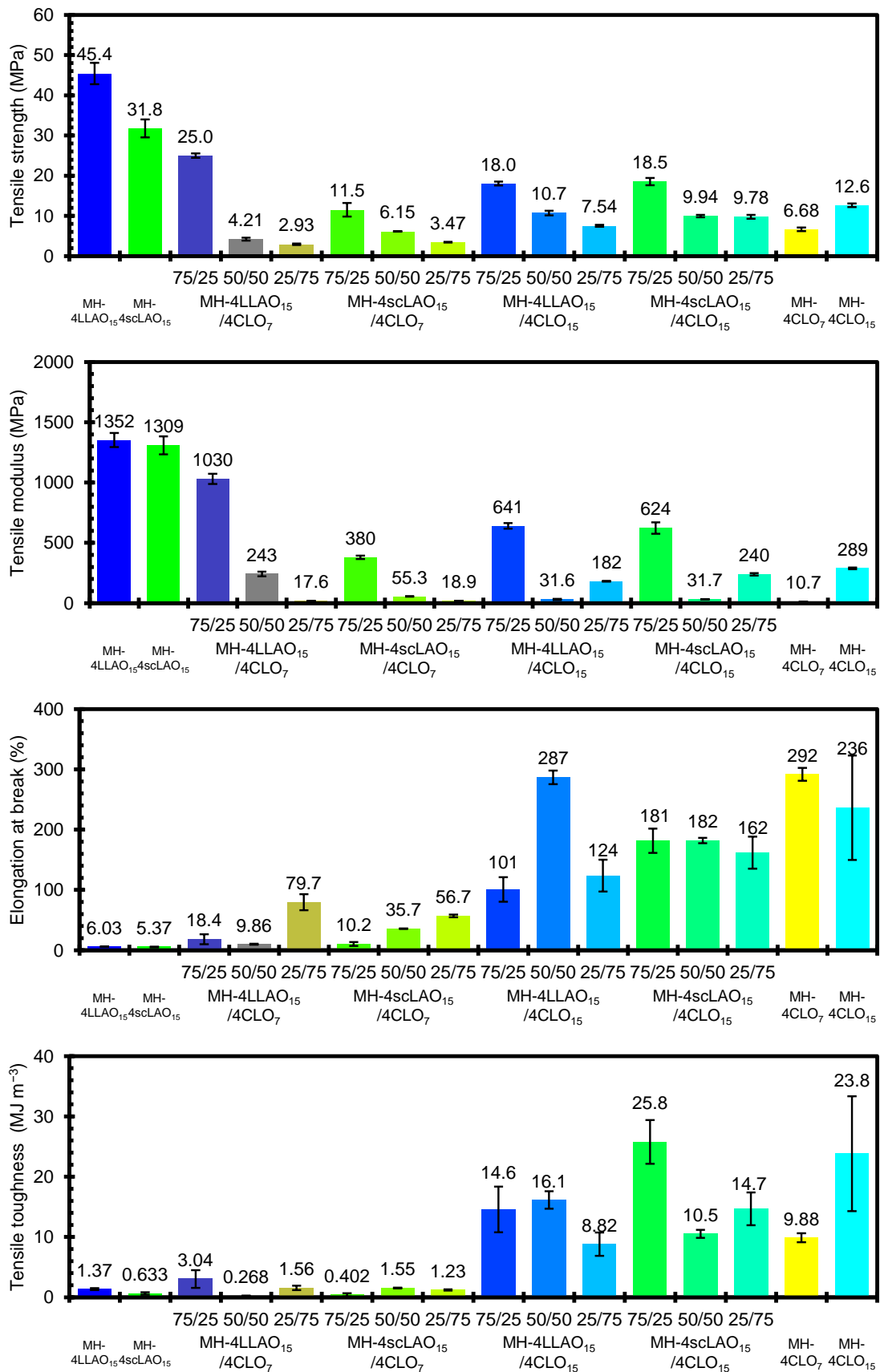


Fig. 3.3.10 Tensile properties of MH-4LLAO₁₅, MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅s (75/25, 50/50 and 25/75), MH-4scLAO₁₅, MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅s (75/25, 50/50 and 25/75) and MH-4CLO₁₅

3.4 結論

MH-4LLAO₁₅/4CLO_n および MH-4scLAO₁₅/4CLO_n ネットワーク ($n = 7$ or 15) をそれぞれ MDI/H4LLAO₁₅/H4CLO_n および MDI/H4LLAO₁₅/H4DLAO₁₅/H4CLO_n により合成し、それらの熱および力学物性を MH-4LLAO₁₅、MH-4scLAO₁₅ および MH-4CLO_n ホモネットワークを調査した。その結果、ネットワーク中の LAO 鎖および CLO 鎖の重合度が増加することは、これらの鎖の結晶性を高めるのに非常に効果的であった。さらに、LLAO 鎖または DLAO 鎖の両方の組み込みによる sc 結晶の形成は、LAO 成分の高い結晶性および熱安定性を達成するのに非常に効果的であった。MH-4LLAO₁₅/4CLO₁₅ および MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ の LAO 鎖と CLO 鎖の相容性は第 2 章の MH4(LA/CL)O_n ($n = 3, 5$ or 10) よりもわずかに悪かった。しかし、本研究のネットワークは、剛直で結晶性のある LAO 鎖と柔軟で結晶性のある CLO 鎖が存在することおよびネットワーク中での 2 成分の絡み合いにより、第 2 章の MH4(LA/CL)O_n ($n = 3, 5$ or 10) よりも非常に高い引張靱性を示した。特に、最も高い MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 の引張靱性 (25.8 MJ m^{-3}) は、わずか 25 wt% の CLO 鎖の添加により達成することができた。

3.5 参考文献

- 1) V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzolari, C. Borri, Thermodynamics of fusion of poly- β -propiolactone and poly- ϵ -caprolactone. comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains, *Eur. Polym. J.*, **8**, 449-463 (1972)
- 2) E. W. Fischer, H. J. Sterzel, G. Wegner, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, *Colloid. Polym. Sci.*, **251**, 980-990 (1973)
- 3) H. Tsuji, Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications, *Macromol. Biosci.*, **5**, 569-597 (2005)
- 4) T. Isono, Y. Kondo, I. Otsuka, Y. Nishiyama, R. Borsali, T. Kakuchi, T. Satoh, Synthesis and Stereocomplex Formation of Star-Shaped Stereoblock Polylactides Consisting of Poly(L-lactide) and Poly(D-lactide) Arms, *Macromolecules*, **46**, 8509-8518 (2013)
- 5) H. R. Pant, M. P. Neupane, B. Pant, G. Panthi, H. J. Oh, M. H. Lee, H. Y. Kim, Fabrication of highly porous poly (ϵ -caprolactone) fibers for novel tissue scaffold via water-bath electrospinning, *Colloid Surface B*, **88**, 587-592 (2011)
- 6) W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, Gerrit Ten Brinke, P. Zugenmaier, Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers, *Macromolecules*, **23**, 634-642 (1990)
- 7) K. Fukushima, Y. Kimura, Stereocomplexed polylactides (Neo-PLA) as high-performance bio-based polymers: their formation, properties, and application, *Polym. Int.*, **55**, 626-642 (2006)

第 4 章

グリセロール変性3本腕L-およびD-ラクチドオリゴマーとジエチレングリコール変性2本腕 ϵ -カプロラクトンオリゴマーからなるポリマーネットワークの合成と物性

4.1 緒言

前章の MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 が非常に高い引張靱性値(25.8 MJ m⁻³)を示したことから、本章では PERT を中心基とした H4LLAO₁₅ と H4DLAO₁₅ の代わりにバイオベースの Glycerol (GC) を開始剤とした LLA と DLA を開環重合により得られるヒドロキシ基末端 3 本腕星型 L-および D-lactide オリゴマー(H3LLAO と H3DLAO、*n* = 15)を用いて、さらに、H4CLO₁₅ の代わりに両末端ヒドロキシ基 caploractone オリゴマー(H2CLO、*m* = ca. 8.3)を、MDI の代わりに hexamethylene diisocyanate (HDI)を用いてステレオコンプレックスタイプのコネットワーク (PEU-3scLAO/2CLO) を合成し(Fig. 4.1.1)、それらのモルフォロジー、熱および力学物性を調査した。

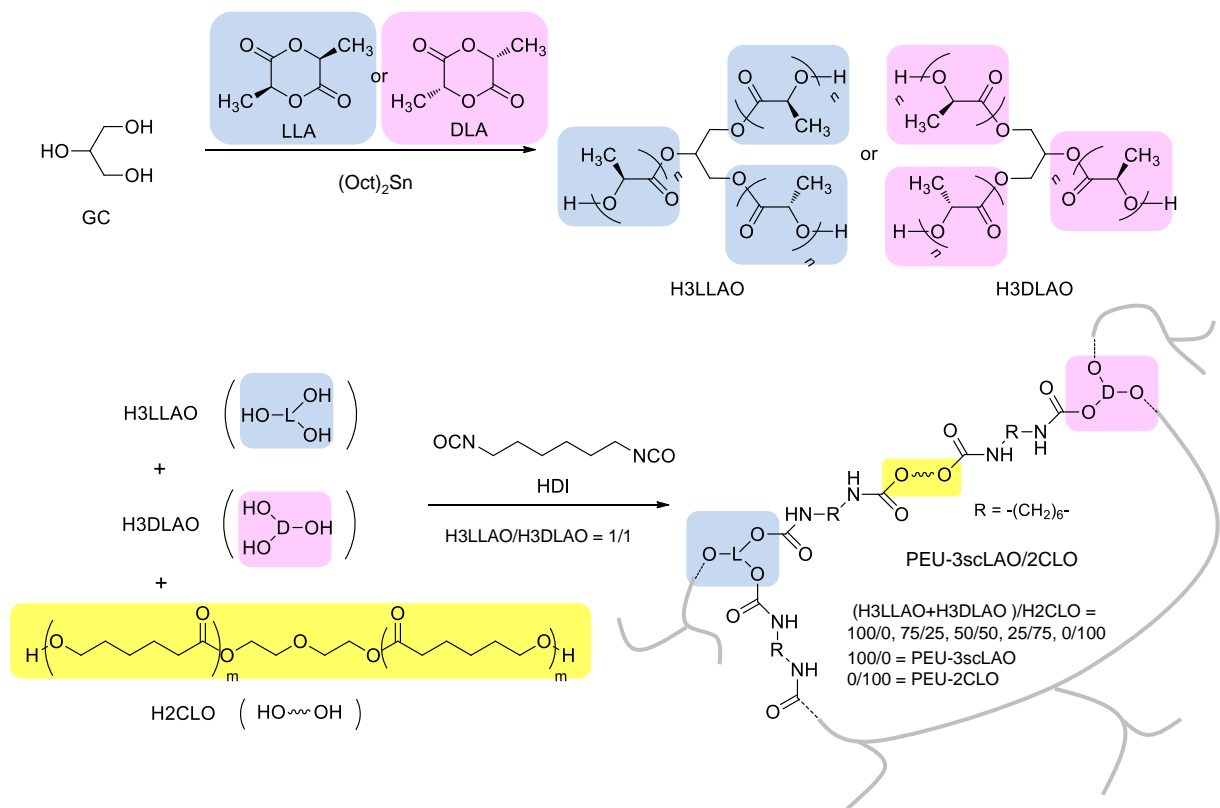


Fig. 4.1.1 Synthesis route of PEU-3scLAO/2CLOs

4.2 実験

4.2.1 本研究に用いた試薬

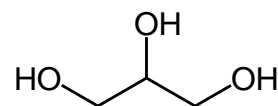
本論では、以下の試薬を実験に用いた。

Glycerol (GC)

関東化学(株)

Mw 182.17

m.p. 17.8 °C



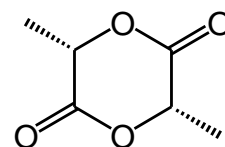
L-lactide (LLA)

武蔵野化学研究所(株)

Mw 144.13

m.p. 92-94 °C

b.p. 255 °C



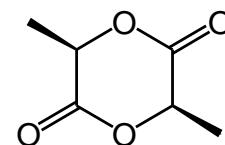
D-lactide (DLA)

武蔵野化学研究所(株)

Mw 144.13

m.p. 92-94 °C

b.p. 255 °C

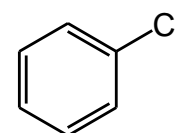


Chlorobenzene

和光純薬工業(株)

Mw 112.56

m.p. -45 °C

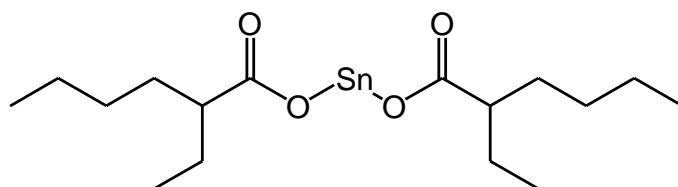


Tin 2-ethylhexanoate ((Oct)₂Sn)

和光純薬工業(株)

Mw 405.12

b.p. 228.0 °C

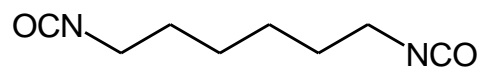


Hexamethylene diisocyanate (HDI)

東京化成工業(株)

Mw ~ 168.19

m.p. -55 °C

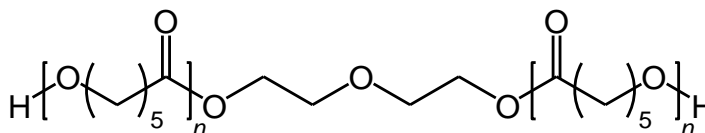


Polycaprolactone diol (H2CLO)

Sigma-aldrich

Mw ~ 2000

m.p. 50 °C

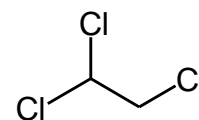


1,1,2-Trichloroethane (TCE)

和光純薬工業(株)

Mw 133.40

m.p. -6 °C



4.2.2 H3DLAO、H3LLAO の合成

GC (0.378 g, 4.10 mmol)と LLA (13.30 g, 92.28 mmol)を chlorobenzene 60 mL に溶解し、150 °C で 1 h 攪拌した後、(Oct)₂Sn (137 mg 0.338 mmol)を加え、150 °C で 24 h 攪拌した。得られた反応混合物を攪拌した hexane 中に注ぎ、沈殿した目的物を吸引ろ過により取り出し、さらに、3 回以上 hexane で洗浄、吸引ろ過を行った。その後、反応混合物を 80 °C で 24 h で真空乾燥をし、白色粉末の生成物 H3LLAO を 12.9 g (収率 94 %) で得た(Fig. 4.1.1)。また、H4DLAO も同様の合成を行い、白色粉末(収率 95%)が得られた。¹H-NMR より測定した H3LLAO と H3DLAO の *n* 値は 17.8、15.2 であった。

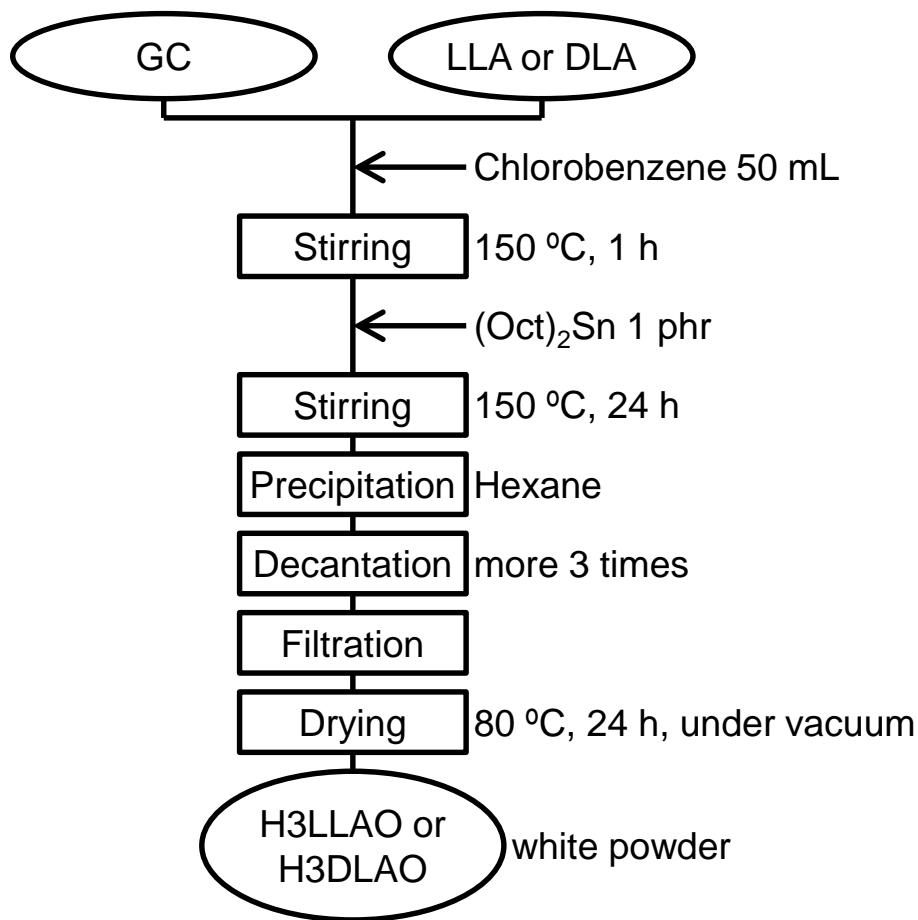


Fig. 4.2.1 Flow chart of the synthesis of H3LLAO and H3DLAO

4.2.3 PEU-3scLAO/2CLO の合成

H3LLAO (1.03 g, 0.30 mmol)、H3DLAO (1.03 g, 0.30 mmol)および H2CLO (0.69g, 0.34 mmol)と HDI (0.25 g, 1.50 mmol)を TCE (60 mL)に溶解し、得られた溶液をポリ(テトラフルオロエチレン)製のシャーレ(直径: 100 mm)に注いだ。この時、(H3LLAO + H3DLAO)/HDI 中の OH/NCO のモル比は 1/1.2 とした。混合物を電気オーブンで 60 °C、24 h 乾燥した後、さらに 130 °C、4 h 乾燥した。得られた PEU-3scLAO/2CLO 75/25 フィルム(厚さ: ca. 0.3 mm)をシャーレから取り出した。同様の操作方法で、PEU-3scLAO/2CLO (100/0, 50/50, 25/75, 0/100)フィルムも合成した。また、比較のため、H3DLAO と HDI からなる PEU-3DLAO および H3LLAO と H3DLAO からなる H3scLAO も同様の操作で合成した。

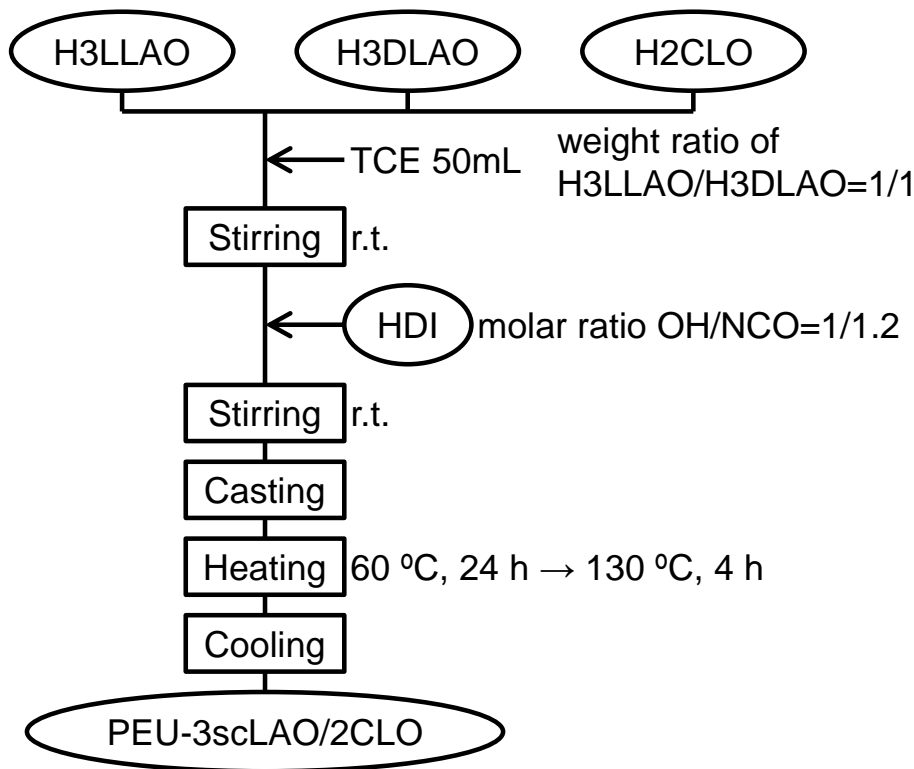


Fig. 4.2.3. Flow chart of the preparation of PEU-3scLAO/2CLO

Tab. 4.2.1 Feed amounts of H3LLAO, H3DLAO, H2CLO and HDI

PEU-3scLAO /2CLO	H3LLAO		H3DLAO		H2CLO		HDI	
	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol
100/0	2.32	0.59	2.29	0.68	0.00	0.00	0.38	1.90
75/25	1.74	0.44	1.72	0.51	1.14	0.57	0.40	2.00
50/50	1.16	0.29	1.15	0.34	2.27	1.14	0.42	2.09
25/75	0.58	0.15	0.57	0.17	3.41	1.70	0.44	2.18
0/100	0.00	0.00	0.00	0.00	4.54	2.27	0.46	2.27

偏光顕微鏡(POM)観察は、OLYMPUS(株)製の OLYMPUS BX50 を、光源は同社製の OLYMPUS TH3 を用いた。試料をカバーガラスに乗せて 220 °C で 10 min 溶融した後、50 °C min⁻¹ で 120 ~ 150 °C まで冷却し、球晶の観察を行った。

動的粘弾性(DMA)測定は、東京精機(株)製の Rheograph Solid 試験機を用いて、以下の条件で行った。

チャック間距離 : 20 mm

周波数 : 1 Hz

昇温速度 : 2 °C min⁻¹

測定温度範囲 : -80 ~ 80 °C

試料片 厚さ : 0.3 mm 長さ : 36 ~ 38 mm 幅 : 7 ~ 8 mm

熱重量分析(TGA)は(株)島津製作所製の TGA-50 を用いて、5 % 重量減少温度(T_5)を測定した。3 ~ 5 mg のサンプルをアルミパンに入れ、パージガスとして窒素を 50 mL min⁻¹、20 °C min⁻¹ で室温から 500 °C まで昇温した。

引張試験は、(株)島津製作所製のオートグラフ AG-1 を用いて以下の測定条件で行った。

サンプル数 : 7 サンプル (うち、5 サンプルを平均で使用した)

試験速度 : 3 mm min⁻¹

試験間距離 : 25 mm

試料片 厚さ : 0.5 ~ 1.0 mm 長さ : 45 mm 幅 : 7 mm

膨潤試験は、溶媒として chloroform、DMF および ethanol を用いて行った。試料片を 1 × 1 cm² に切り出し、溶媒に 48 h 浸漬したフィルムの重量(w_1)を元の重量(w_0)と比較した。また、chloroform 浸漬したサンプルを 24 h、40 °C で真空乾燥させ、乾燥後の重量(w_2)を元の重量(w_0)を比較してゲル分率で求めた。膨潤度(D_s)およびゲル分率は以下の式により求めた。

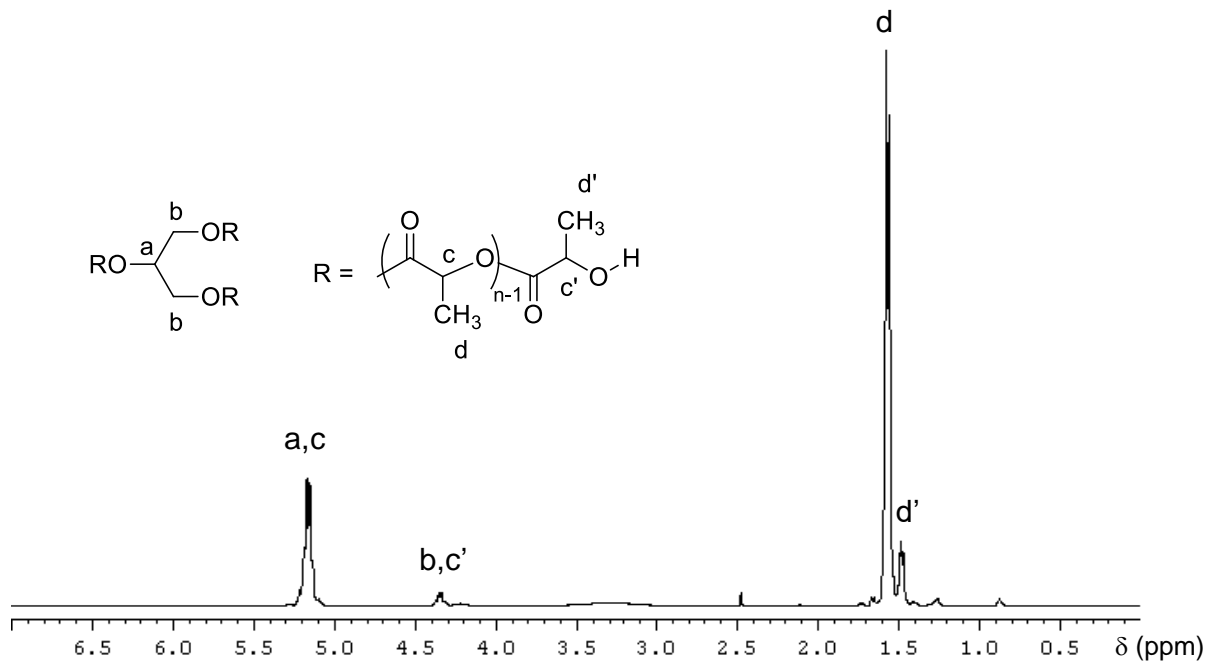
$$D_s (\%) = (w_1 - w_0) / w_0 \times 100$$

$$\text{Gel fraction} (\%) = w_2 / w_0 \times 100$$

4.3 結果および考察

4.3.1 H3LLAO と H3DLAO の $^1\text{H-NMR}$ 解析

LA/OH のモル比が 7.5/1 で GC の OH 基から開始した LLA または DLA の開環重合により H3LLAO または H3DLAO を合成した(Fig. 4.1.1)。 CDCl_3 を使用した H3LLAO の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Fig. 4.3.1 に示す。H3LLAO の繰り返し LA 鎖と末端 LA ユニットの CH シグナル(H^c と $\text{H}^{c'}$)は δ 5.18 ppm と δ 4.36 ppm に観測できた。同様に、H3LLAO の繰り返し LA 鎖と末端 LA ユニットの CH_3 シグナル(H^d と $\text{H}^{d'}$)は δ 1.59 ppm と δ 1.49 ppm に観測できた。H3LLAO のコアである GC ユニットのシグナル H^a は H^c と、 H^b は $\text{H}^{c'}$ とピークが重なっていた。H3LLAO の 1 本腕当たりの LA 鎖(すなわち、LLA の半分)の重合度(n)は $\text{H}^{a,c}/\text{H}^{b,c'}$ の積分値比から 17.8 と算出した。同様の方法で、H3DLAO の n 値は 15.2 と算出した。



5.3.1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of H3LLAO in CDCl_3

4.3.2 PEU-3scLAO/2CLO のポリウレタンネットワークの形成

GC を開始剤とした LLA または DLA の開環重合反応により合成した H3LLAO または H3DLAO、H2CLO と OH/NCO 比が 1/1.2 の HDI を TCE 中で混合し、60 °C、24 h 乾燥、さらに 130 °C、4 h 硬化させ、PEU-3scLAO/2CLO フィルムを合成した(Fig. 4.1.1)。H3LLAO、H3DLAO、H2CLO および HDI と比較した PEU-3scLAO および PEU-2CLO の FT-IR スペクトルを Fig. 4.3.2 に示す。H3LLAO、H3DLAO および H2CLO では、3530 cm^{-1} 付近に O-H 伸縮振動による吸収帯($\nu_{\text{O-H}}$)を示した。また、HDI では、2250 cm^{-1} 付近に NCO 伸縮振動による吸収帯($\nu_{\text{N-C=O}}$)を示した。それらの吸収帯は PEU-3scLAO および PEU-2CLO では確認されず、新たに N-H 伸縮振動による吸収帯($\nu_{\text{N-H}}$)が 3350 cm^{-1} および N-H 変角振動による吸収帯($\delta_{\text{N-H}}$)が 1535 cm^{-1} にあらわれた。PEU-3scLAO および PEU-2CLO のウレタン結合の C=O 伸縮振動による吸収帯($\nu_{\text{C=O}}$)は 1744-1745 cm^{-1} に見られ、この吸収帯はもとのエステル結合の $\nu_{\text{C=O}}$ と重なっていた。以上より、H3LLAO、H3DLAO または H2CLO のヒドロキシ基と HDI のイソシアネート基が反応してウレタン結合が形成したことがわかる。PEU-3scLAO および PEU-2CLO の合成と同様の反応条件で、H3LLAO、H3DLAO、H2CLO、HDI との反応により PEU-3scLAO/2CLO (25/75, 50/50 and 75/25) フィルムを合成した。ウレタン結合の形成に関連する、1744-1745 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)、3530 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$) および 1535 cm^{-1} ($\delta_{\text{N-H}}$) の吸収帯が PEU-3scLAO/2CLO ネットワークの FT-IR スペクトルで見られ、H3LLAO、H3DLAO、H2CLO と HDI との反応によりウレタン結合が形成されたことがわかる。

PEU-3scLAO/2CLO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75) のポリマーネットワークの形成は膨潤度とゲル分率の測定により行った。2 日間 chloroform、DMF または ethanol に浸漬させた PEU-3scLAO/2CLO の D_s 値を Fig. 4.3.3 に示す。 D_s は CLO 成分の増加とともに上昇し、2 本腕 H2CLO 成分が増加すると架橋密度が減少したことが分かる。ethanol を使用した場合、ethanol 中の D_s 値(13%-62%)は chloroform および DMF よりもかなり低く、ネットワークが ethanol に対しての親和性が低いことが分かる。さらに、chloroform で浸漬した後、1 日乾燥した PEU-3scLAO/2CLO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75) のゲル分率はそれぞれ 98.36%、97.49%、97.61% および 83.33% であった。25/75 ネットワークが他のネットワークよりもわずかに低いゲル分率を示したことは、H2CLO 成分がより高い分岐ポリマーが抽出したことが考えられる。PEU-3scLAO/2CLO 0/100 (すなわち、PEU-2CLO) は、サンプルが線状ポリマーであるため、chloroform 中に完全に溶解した。

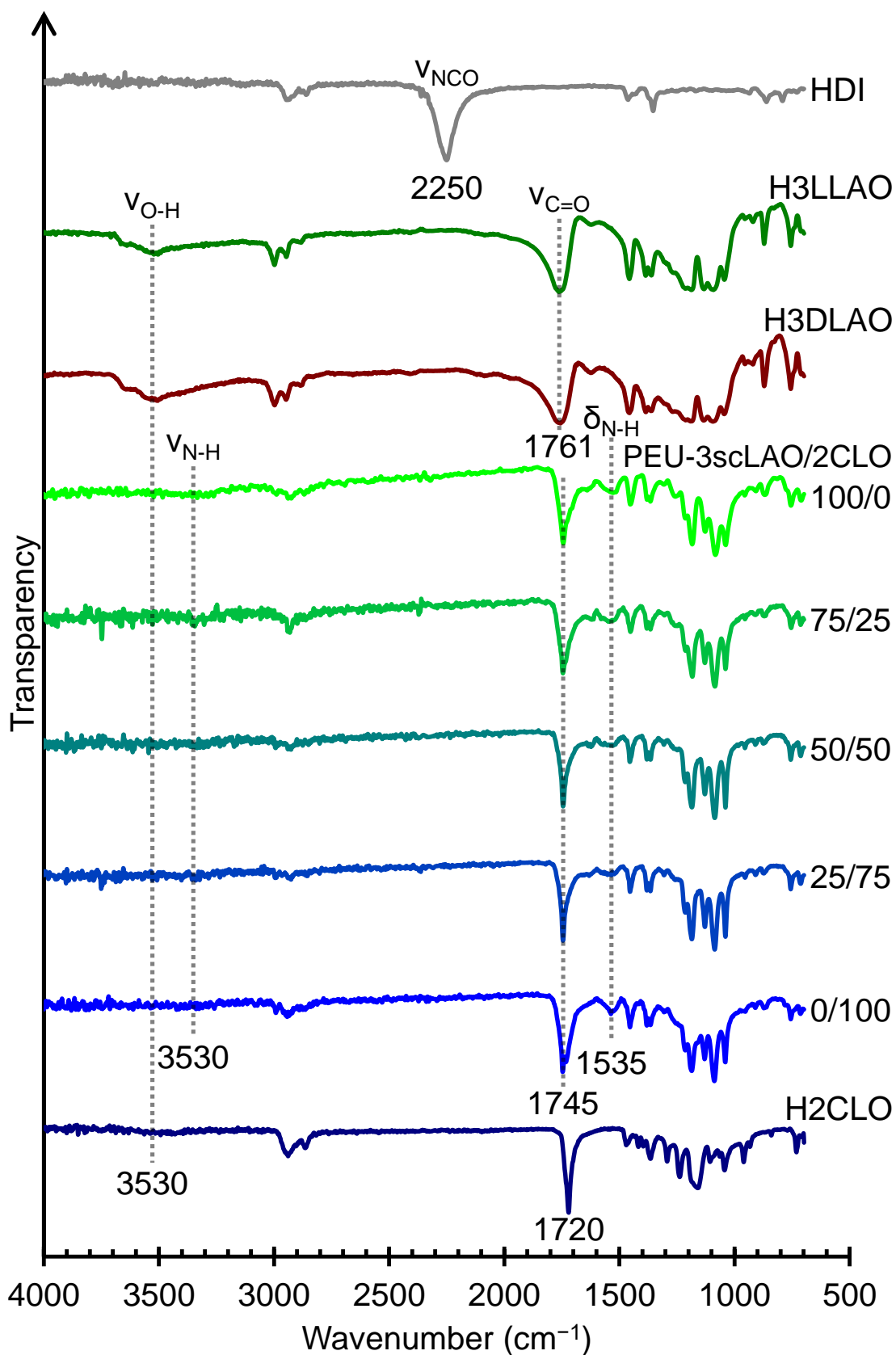


Fig. 4.3.2 FT-IR spectra of H3LLAO, H3DLAO, H2CLO, PEU-3scLAO/2CLOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100) and HDI

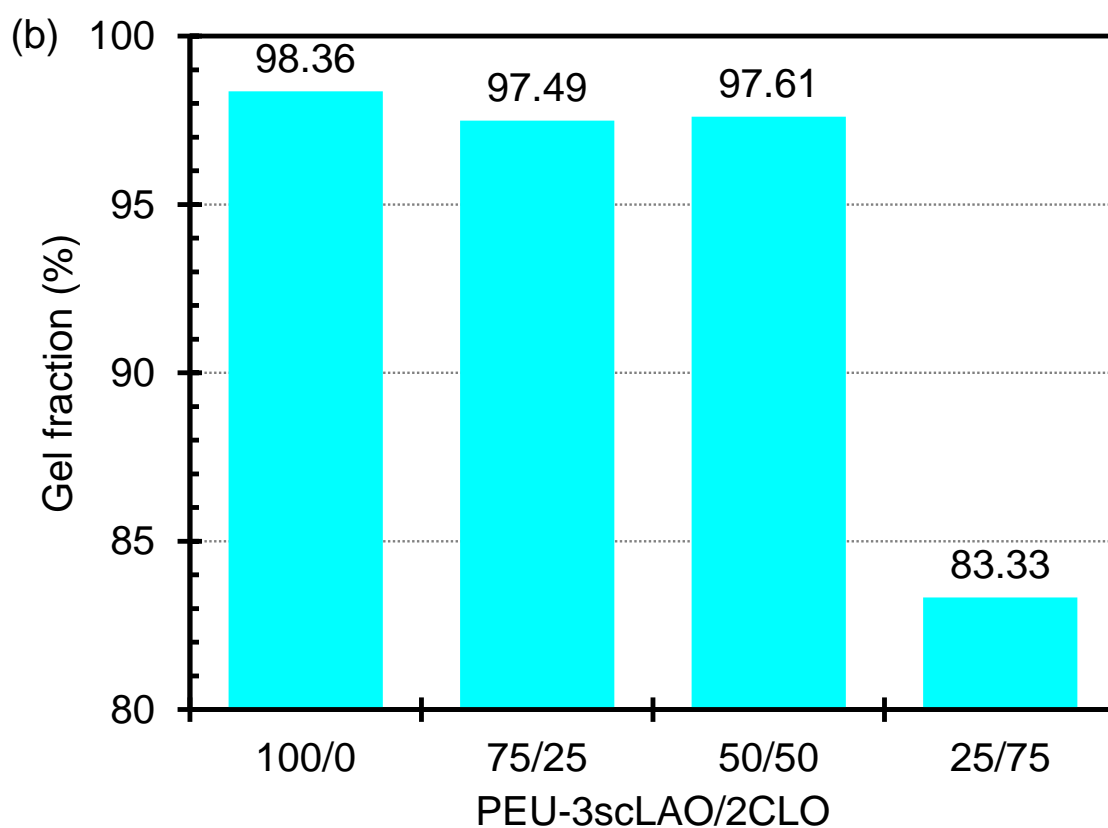
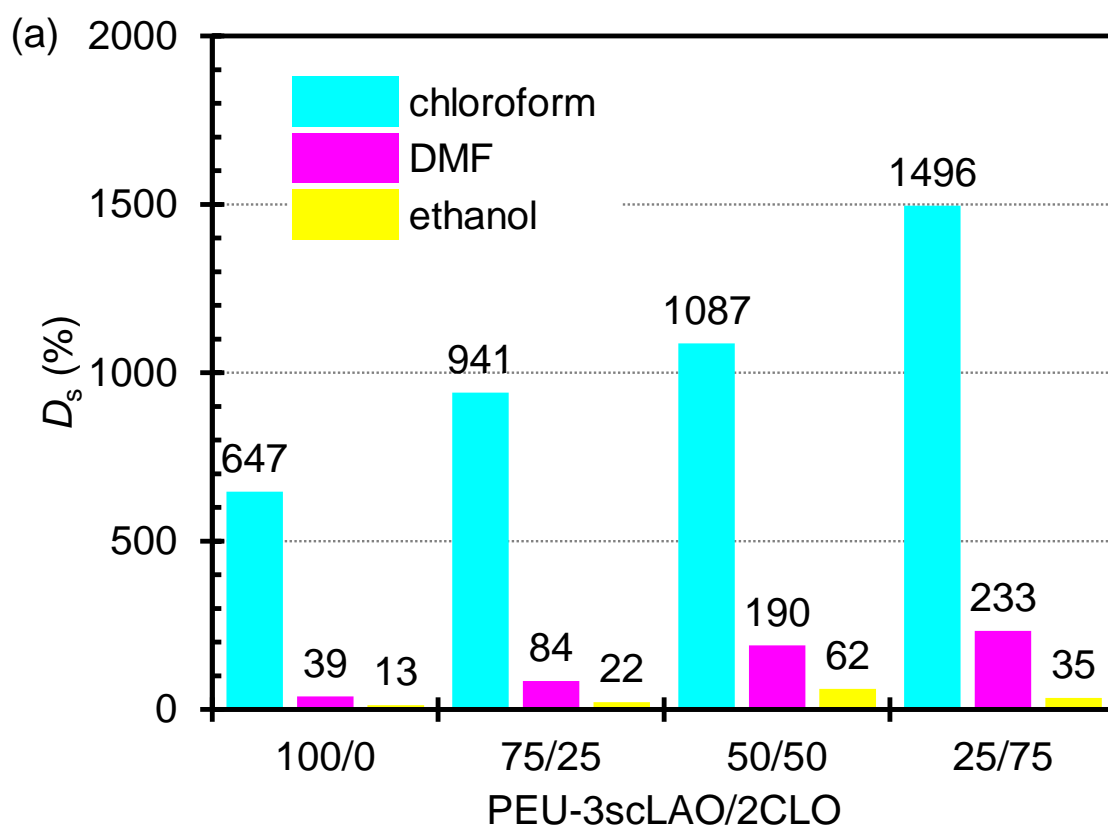


Fig. 4.3.3 (a) Degree of swelling for PEU-3scLAO/2CLOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75) in chloroform, DMF or ethanol and (b) gel fraction for PEU-3scLAO/2CLOs in chloroform

4.3.3 PEU-3scLAO/2CLO のモルフォロジー

PEU-3scLAO/2CLO の破断面の FE-SEM 画像を Fig. 4.3.4 に示す。sc 結晶の形成のため、PEU-3scLAO/2CLO 100/0 (PEU-3scLAO)の破断面は粗かったが、0/100(PEU-2CLO)と同様に均一であった。PEU-3scLAO/2CLO 75/25 の LAO 成分と CLO 成分の相容性は、多数の数ミクロンサイズ(μm)の相分離構造が見られる PEU-3scLAO/2CLOs 50/50 および 25/75 よりも高いことが示唆される。50/50 および 25/75 ネットワークについて、H3LLAO、H3DLAO、H2CLO および HDI の反応が均一な TCE 溶液中では完了せず、TCE の蒸発後、3scLAO リッチの枝分かれポリマーは 2CLO リッチの枝分かれポリマーから相分離したことが示唆される。25/75 サンプルについて、サンプルの破断中、LAO 成分の引き抜きによりいくつかの穴が生じたことが考えられる。

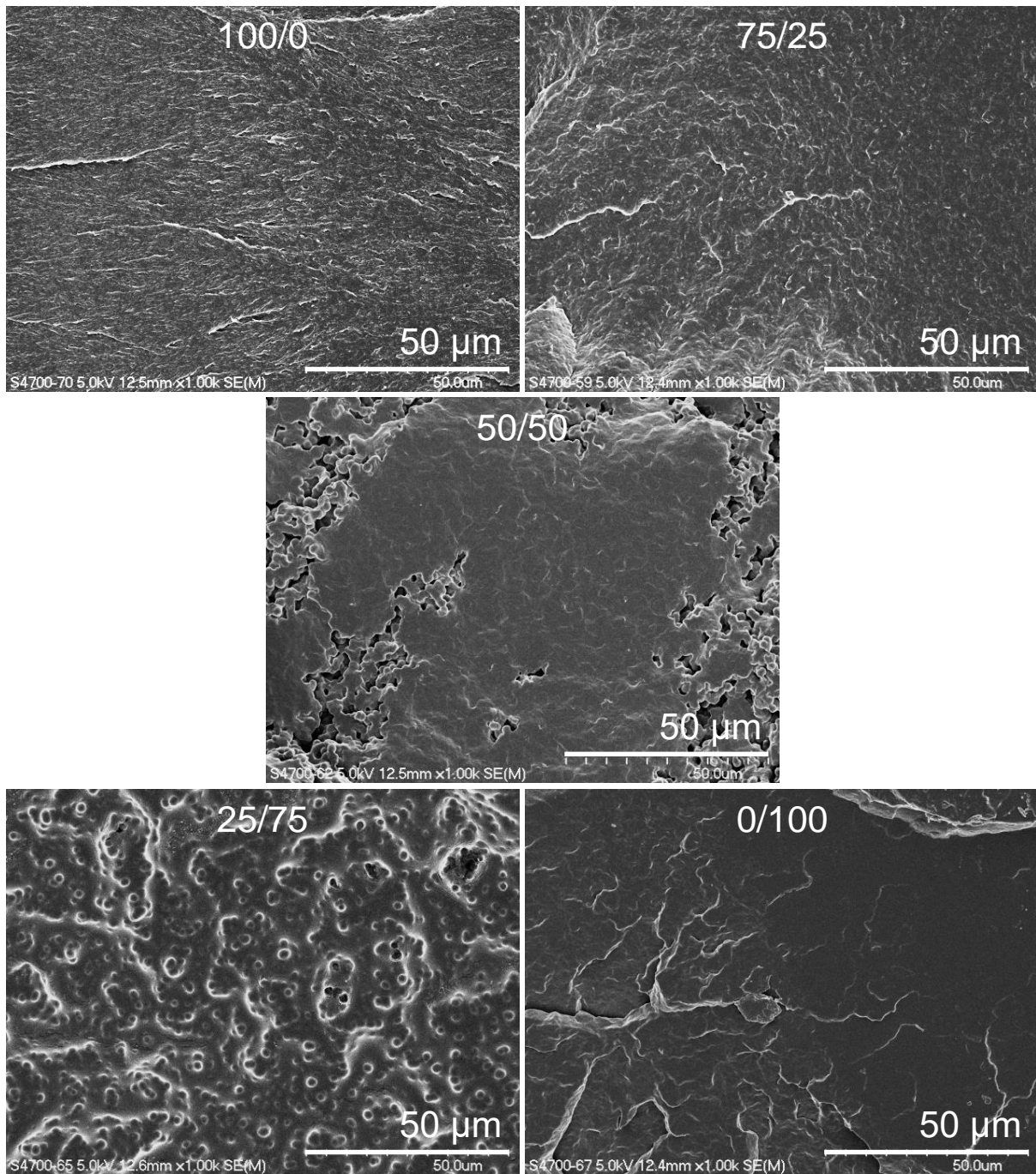


Fig. 4.3.4 FE-SEM images of the fractured surfaces of PEU-3scLAO/2CLOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

4.3.4 PEU-3scLAO/2CLO の結晶化挙動

H3LLAO、H3DLAO、PEU-3DLAO および PEU-3scLAO/2CLO の XRD チャートを Fig. 4.3.5 に示す。H3LLAO および H3DLAO の XRD パターンは、PLLA および PDLA^{3,6,7)}と同様、 2θ 値が 16.4° - 16.5° に (200/110) 面、 18.6° - 18.9° に (203) 面および 22.0° - 22.2° に (210) 面のホモキラル (hc) 結晶の回折ピークを示した。hc 結晶の特徴的なピークは PEU-3DLAO では現れず、hc 結晶の結晶化能が sc よりも低いことおよびポリウレタンネットワークの形成により分子運動が抑制されたため hc 結晶化を阻害したことが示唆される。同様の結果は第 3 章の MH-4scLAO₁₅ でも確認された。PEU-3scLAO/2CLO は 2θ 値が 11.6° - 12.2° に (110) 面、 20.4° - 21.2° に (300) 面と 23.7° - 23.8° に (220) 面の sc 結晶に特徴的な回折ピークを示した^{3,7)}。PEU-3scLAO/2CLO には hc 結晶由来の回折ピークは見られず、hc 結晶が形成することなく sc 結晶が優先的に形成したことが分かった。これも第 3 章の MH-4scLAO₁₅/4CLO_n の結果と類似していた。PEU-3scLAO/2CLO 0/100 (PEU-2CLO) は 2θ 値が 21.3° および 23.6° にオリゴプロラクトン (CLO) 結晶の (001) 面および (200) 面に由来する回折ピークを示した⁵⁾。PEU-3scLAO/2CLO 25/75 の XRD チャートは sc-LAO 結晶および CLO 結晶の双方に由来する回折ピークを示した。しかし、PEU-3scLAO/2CLO 75/25、50/50 および 25/75 の sc-LAO 結晶および CLO 結晶の正確な結晶化度は、XRD ピークが近接しているため正確には算出できなかった。

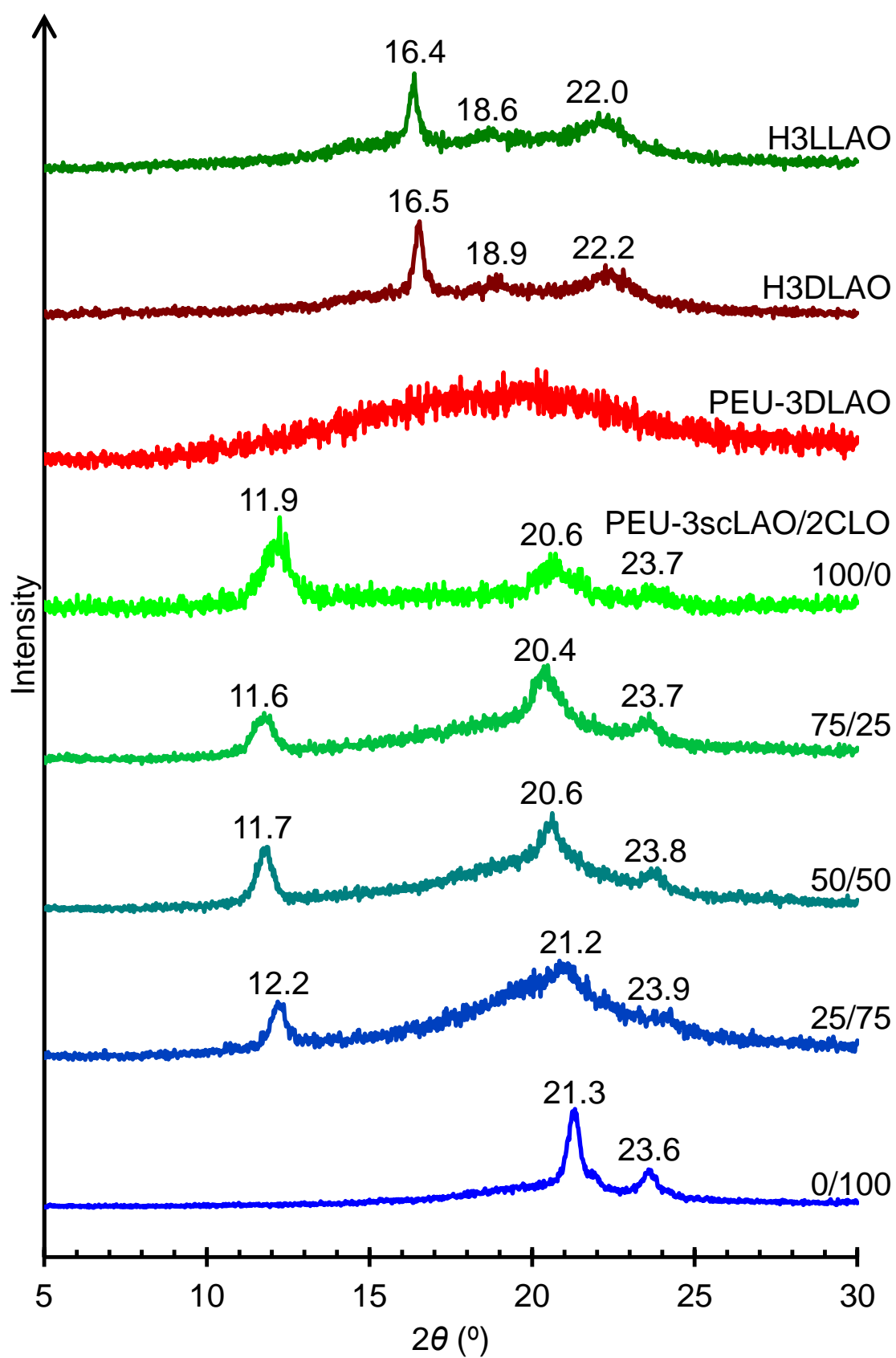


Fig. 4.3.5 XRD profiles of H3LLAO, H3DLAO, PEU-3DLAO and PEU-3scLAO/2CLOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

Fig. 4.3.6 に H3DLAO、PEU-3DLAO、H3scLAO および PEU-3scLAO/2CLO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) の第 1 昇温の DSC 曲線を示す。また、第 1 昇温の DSC 曲線から求めた H3DLAO、PEU-3DLAO、H3scLAO および PEU-3scLAO/2CLO の DSC データを Tab. 4.3.1 にまとめた。H3DLAO は 59.9 °C と 118.0 °C にそれぞれ $T_{g, LAO}$ と hc 結晶の $T_{m, LAO}$ を示した。PEU-3DLAO は 64.7 °C に $T_{g, LAO}$ のみ示し、H3DLAO よりも値が高かった。この結果は、ポリマーネットワークが鎖の運動を抑制していることが示唆される。PEU-3DLAO では $T_{m, LAO}$ が観測されなかったことは、XRD の結果と一致して、hc ポリマーネットワークが非晶性であることを示している。合成されたサンプルのうち、H3scLAO のみ 88.9 °C に $T_{c, LAO}$ ($\Delta H_{c, LAO} = -31.2 \text{ J g}^{-1}$) を示し、サンプル作製中、sc 結晶化が完了しなかったことが示唆される。合成された H3scLAO が粉末状のサンプルであることを考慮したとき、TCE 中、H3LLAO と H3DLAO の混合後、不完全な sc 結晶が沈殿したことが示唆される。PEU-3scLAO/2CLO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75) は 173.1-178.5 °C に sc 結晶の $T_{m, LAO}$ を示し、H3DLAO の hc 結晶の $T_{m, LAO}$ (118.0 °C) よりも高く、また、H3scLAO の sc 結晶の $T_{m, LAO}$ (186.5 °C) よりもわずかに低かった。PEU-3scLAO/2CLO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75) の sc 結晶の $\chi_{c, LAOS}$ (24%-30%) は H3scLAO (28.2%) と同等であった。PEU-3scLAO/2CLO の $\chi_{c, LAO}$ は CLO 成分を増加しても大きく減少せず、sc 結晶化は CLO 部分の存在によりあまり抑制されないことが示されている。加えて、PEU-3scLAO/2CLO の $T_{m, LAO}$ (173.1-178.5 °C) は、第 3 章 MH-4scLAO₁₅/CLO_n の $T_{m, LAO}$ (179.5-180.3 °C) よりもわずかに低かった。この結果は、H3LLAO (または H3DLAO) の 3 つのアーム長が同じではない可能性はあるが、H4LLAO (または H4DLAO) はほぼ同じであることに起因する可能性があり、前者をコア分子として使用した場合、グリセロール中のメチレンとメチンが隣り合ったヒドロキシ基の反応は互いが異なり、後者のペンタエリスリトールのヒドロキシ基の反応は変化しないことが考えられる。一方、PEU-3scLAO/2CLO の $\chi_{c, LAO}$ (23.9%-29.6%) は第 3 章 MH-4scLAO₁₅/CLO_n の $\chi_{c, LAO}$ (12.1%-22.5%) よりもわずかに高く、PEU-3scLAO/2CLO の架橋密度が低いほど鎖の運動性がより高くなり、結晶化が促進されることが示唆される。PEU-3scLAO/2CLO (75/25, 50/50 および 25/75) の第 1 昇温の DSC 曲線では、明確な $T_{g, LAO}$ は確認できなかった。

全てのサンプルを 100 °C min⁻¹ の速度で 200 °C から -100 °C まで冷却した後の第 2 昇温の DSC 曲線を Fig. 4.3.7 に、得られたデータを Tab. 4.3.2 にまとめた。 $\Delta H_{c, LAO}$ と $\Delta H_{m, LAO}$ の絶対値が互いに近いということは、第 2 昇温前のサンプルがほとんど非晶性であることを示している。PEU-3scLAO/2CLO の sc 結晶の $T_{c, LAO}$ および $T_{m, LAO}$ はそれぞれで 69-92 °C および 175-183 °C 観測された。第 2 昇温から推測された $T_{m, LAO}$ は第 1 昇温 (173-179 °C) と同等であり、200 °C で熔融した後、ほぼ同等の sc 結晶が再生されたことが示されている。PEU-3scLAO/2CLO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75) が hc 結晶の $T_{c, LAO}$ および $T_{m, LAO}$ を示さなかったことは注目すべきである。これは、おそらく、双方の鎖がポリマーネットワークに組み込まれていたため、熔融した LLA オリゴマー鎖が熔融した DLA オリゴマー鎖との位置が比較的に近いことにより引き起こされた可能性がある。PEU-3scLAO/2CLO 100/0 の $T_{m, LAO}$ (176.6 °C) および $\chi_{c, LAO}$ (16.4%) は H3scLAO (186.5 °C および 26.6%) よりもそれぞれ低く、ウレタン架橋が sc 結晶化を

る程度抑制したことを示した。PEU-3scLAO/2CLO 75/25 の $\chi_{c, LAO}$ が 100/0 サンプルよりも高いということは、CLO 鎖の組み込みが LAO 鎖の冷結晶化を促進したことを示している。

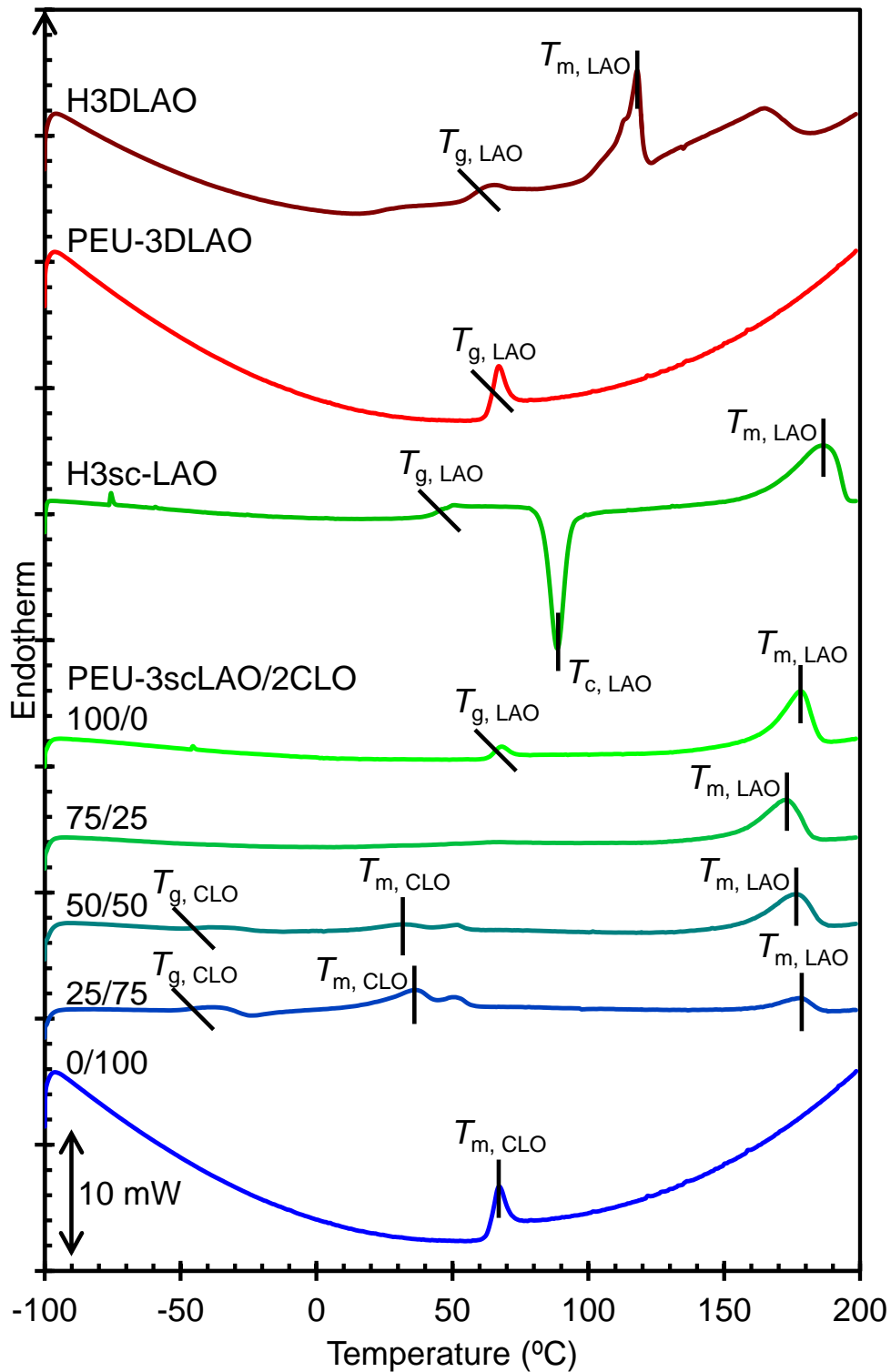


Fig. 4.3.6 The first heating DSC curves of H3LLAO, PEU-3DLAO, H3scLAO and PEU-3scLAO/2CLOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

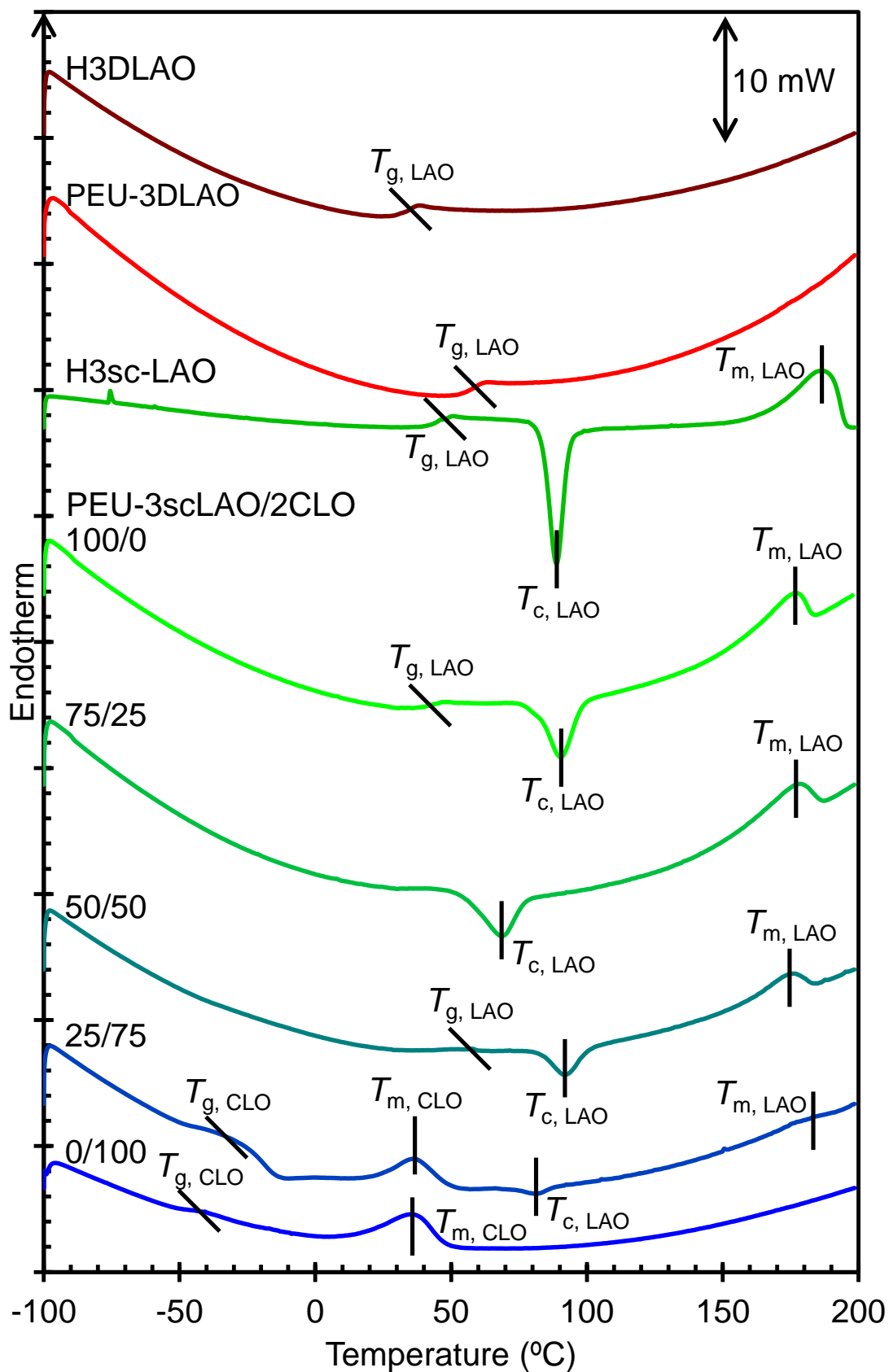


Fig. 4.3.7 The second heating DSC curves of H3LLAO, PEU-3DLAO, H3scLAO and PEU-3scLAO/2CLOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

Tab. 4.3.1 Data collected from the first heating DSC curves of H3DLAO, PEU-3DLAO, H3scLAO and PEU-3scLAO/2CLOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

Sample	$T_{g, LAO}$ (°C)	$T_{m, CLO}$ (°C)	$\Delta H_{m, CLO}$ (J g ⁻¹)	$\chi_{c, CLO}$ (%)	$T_{c, LAO}$ (°C)	$\Delta H_{c, LAO}$ (J g ⁻¹)	$T_{m, LAO}$ (°C)	$\Delta H_{m, LAO}$ (J g ⁻¹)	$\chi_{c, LAO}$ (%)
H3DLAO	59.9	/	/	/	/	/	118	22.2	23.9
PEU-3DLAO	64.7	/	/	/	/	/	/	0.00	0.00
H3scLAO	45.3	/	/	/	88.9	-31.2	186.5	40.1	28.2
PEU-3scLAO/2CLO									
100/0	65.9	/	/	/	/	0.00	178.1	31.5	23.8
75/25	/	/	0.00	0.00	/	0.00	173.1	27.4	27.7
50/50	(-45.2) ^a	31.7	1.67	2.6	/	0.00	176.5	19.4	29.6
25/75	(-45.5) ^a	36.0	7.72	8	/	0.00	178.5	8.46	25.6
0/100	/	53.1	30.5	23.8	/	/	/	/	/

^a $T_{g, CLO}$

Tab. 4.3.2 Data collected from the second heating DSC curves of H3DLAO, PEU-3DLAO, H3scLAO and PEU-3scLAO/2CLOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

Sample	$T_{g, LAO}$ (°C)	$T_{m, CLO}$ (°C)	$\Delta H_{m, CLO}$ (J g ⁻¹)	$\chi_{c, CLO}$ (%)	$T_{c, LAO}$ (°C)	$\Delta H_{c, LAO}$ (J g ⁻¹)	$T_{m, LAO}$ (°C)	$\Delta H_{m, LAO}$ (J g ⁻¹)	$\chi_{c, LAO}$ (%)
H3DLAO	35	/	/	/	/	0.00	/	0.00	0.00
PEU-3DLAO	58.9	/	/	/	/	0.00	/	0.00	0.00
H3scLAO	47.8	/	/	/	88.9	-31.6	186.5	37.8	26.6
PEU-3scLAO/2CLO									
100/0	42.3	/	/	/	90.40	-25.9	176.6	21.7	16.4
75/25	/	/	0.00	0.00	68.50	-21.0	176.9	21.1	21.3
50/50	56.9	/	0.00	0.00	91.80	-12.9	174.6	12.9	19.7
25/75	(-32.7) ^a	36.6	18.6	19.4	81.30	-3.85	183.3	2.10	6.3
0/100	(-42.8) ^a	35.7	22.2	17.3	/	/	/	/	/

^a $T_{g, LAO}$ of MH-4scLAO/2CLO overlapped with $T_{m, CLO}$

220 °C で溶融した後、所定の温度(120 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C)で保持した、PEU-3scLAO/2CLO の POM 画像を Fig. 4.3.8 に示す。PEU-3scLAO/2CLO 100/0、75/25 および 50/50 について、各結晶化温度の保持時間は 10 min とした。PEU-3scLAO/2CLO 25/75 について、保持時間が 10 min では結晶化は見られなかったため、保持時間を 50 min 行った写真を図に示した。全ての PEU-3scLAO/2CLO について、sc-LAO 結晶の総体積が最も大きい結晶化温度は 120 °C であり、sc-LAO 結晶化は 150 °C まで温度を上昇するにつれて抑制された。LAO/CLO 比の効果について、最も多くの数の sc-LAO 球晶が 100/0 サンプルで形成され、CLO 成分が増加するにつれてその数は減少した。一方、最も大きい sc-LAO 球晶は 50/50 サンプルで形成され、LAO 成分が増加するとそのサイズは小さくなった。25/75 サンプルの場合、核形成速度は非常に遅く、50 min 後の球晶サイズは 75/25 と同等であった。これらの結果は、核形成能は LAO 成分の増加で促進され、球晶成長は 100/0-50/50 で CLO 成分が増加するにつれて加速されることを示している。sc-LAO 結晶の成長を促進について、柔軟な CLO 成分の組み込みが LAO 鎖の分子運動を促進するためだと考えられる。また、核形成能の促進について、CLO 成分の減少により LLAO 鎖と DLAO 鎖の接触が起こりやすくなるためと考えられる。

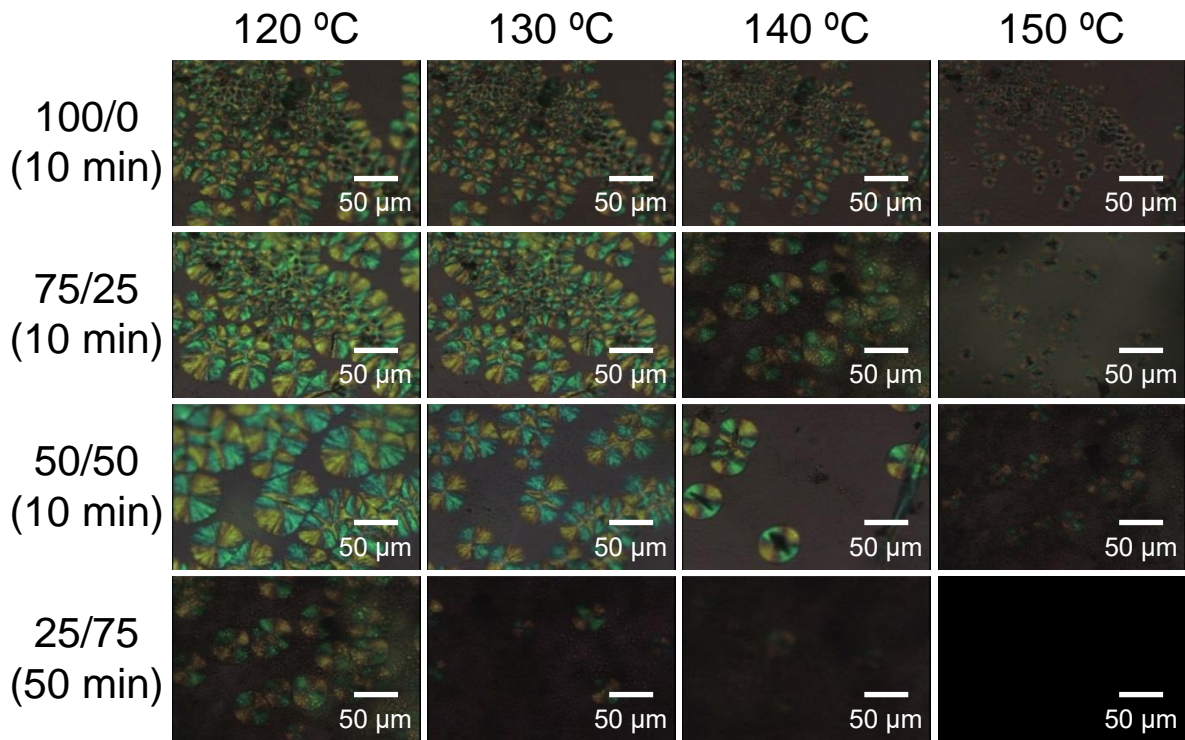


Fig. 4.3.8 Polarized optical microscope images of the PEU-3scLAO/2CLOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100) held at a specified temperature for 10 or 50 min after melted at 220 °C

4.3.5 PEU-3scLAO/2CLO の熱物性

PEU-3scLAO/2CLO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100)のDMA 曲線を Fig. 4.3.9 に示す。PEU-3scLAO および PEU-2CLO の T_g に対応する損失弾性率(E'')のピーク温度は 51.7 °C および -51.4 °C であった。PEU-3scLAO/2CLO 75/25 の E'' ピーク温度(-26.8 °C)は PEU-2CLO よりも非常に高く、FE-SEM 結果と一致して LAO 鎖と CLO 鎖が相容化したことが示唆された。PEU-3scLAO/2CLO 50/50 および 25/75 の CLO リッチ相の E'' ピーク温度(-49.0 °C および -51.4 °C)は PEU-2CLO (-51.4 °C)に近かったが、CLO 鎖の熔融により DMA 測定が約 40 °C で中断したため、LAO リッチ相の E'' ピーク温度は観測されず、FE-SEM から分かるように、CLO 鎖が相分離したことが示唆される。PEU-3scLAO の貯蔵弾性率(E')は LAO 鎖の T_g である約 45 °C から低下し始めた。PEU-2CLO の E' は CLO 鎖の T_g である約 -50 °C から減少し、CLO 鎖の融点である約 30 °C でも減少した。PEU-3scLAO/2CLO 50/50 および 25/75 が PEU-2CLO と同様の E' 曲線を示したということは CLO 鎖が相分離していることを示している。一方、同じ温度での E' 値を比較すると、PEU-3scLAO/2CLO 75/25 の値は PEU-3scLAO よりも低く、また、PEU-2CLO よりも高いことから、PEU-3scLAO/2CLO 75/25 の LAO 鎖と CLO 鎖が相容化していることが示唆される。

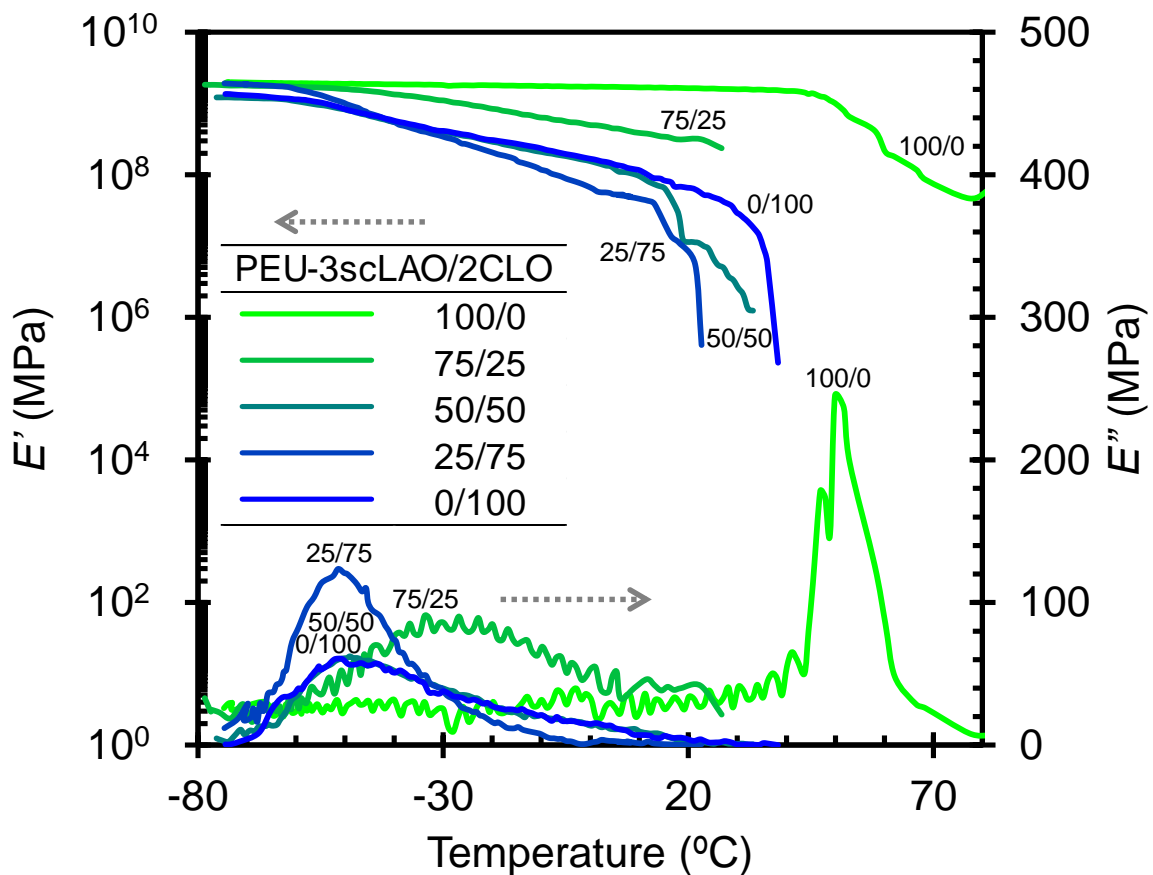


Fig. 4.3.9 DMA curves of PEU-3scLAO/2CLOs (100/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

H3LLAO、H3DLAO、H2CLO、PEU-3DLAO および PEU-3scLAO/2CLO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100)の TGA 曲線を Fig. 4.3.10 に示す。PEU-3scLAO/2CLO の T_5 は CLO 成分が増加すると上昇し、H2CLO の T_5 (297.7 °C)が H3LLAO および H3DLAO (173.0 および 188.0 °C)よりもかなり高いということと一致していた。sc-PLA と PLLA または PDLA には熱安定性の差がほとんどないということが報告されており⁸⁾、同様に PEU-3DLAO と PEU-3scLAO 間には T_5 の差はほとんど見られなかった。PEU-3scLAO/2CLO (75/25、50/50 および 25/75)は、LAO 成分および CLO 成分の分解とみられる、2 段階の熱分解曲線を示した。

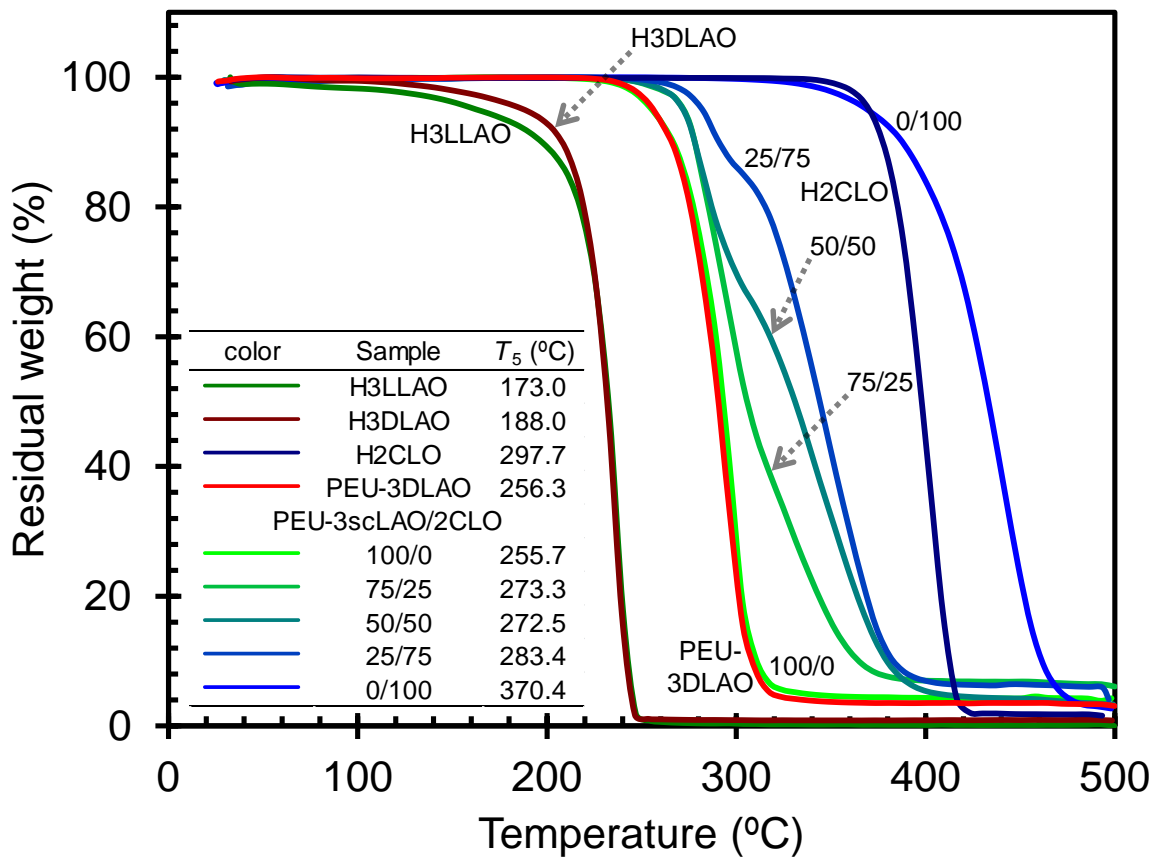


Fig. 4.3.10 TGA curves of H3LLAO, H3DLAO, H2CLO, PEU-3DLAO and PEU-3scLAO/2CLOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

4.3.6 PEU-3scLAO/2CLO の力学物性

PEU-3DLAO および PEU-3scLAO/2CLO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) の応力-ひずみ曲線を Fig. 4.3.11 に示す。LAO 鎖が CLO 鎖よりも非常に硬いということに対応して、PEU-2CLO よりも PEU-3scLAO の方が破断ひずみ(伸び)は低く、また初期スロープ(引張弾性率)は非常に高かった。PEU-3scLAO/2CLO の最大応力および引張弾性率は CLO 成分が増加すると減少し、破断点伸びは逆に増加した。靱性は単位面積および単位長のサンプルが破断するときの必要なエネルギー(J m^{-3})として定義され、応力-ひずみ曲線の面積から求めた。Fig. 4.3.11 の応力-ひずみ曲線から、PEU-3scLAO/2CLO (75/25, 50/50, 25/75, 0/100) の引張靱性は PEU-3scLAO よりも非常に高いことが明らかである。Fig. 4.3.8 の拡大したグラフに示すように、PEU-3scLAO の最大応力は確かに PEU-3DLAO よりも高かった。PEU-3scLAO/2CLO 50/50 の最大応力が 25/75 サンプルよりも低くなった。これは、50/50 サンプルの相分離したモルフォロジーや $\chi_{c,\text{CLO}}$ が低いこと (Fig. 4.3.3 および Table 4.3.1) が関連していると考えられる。

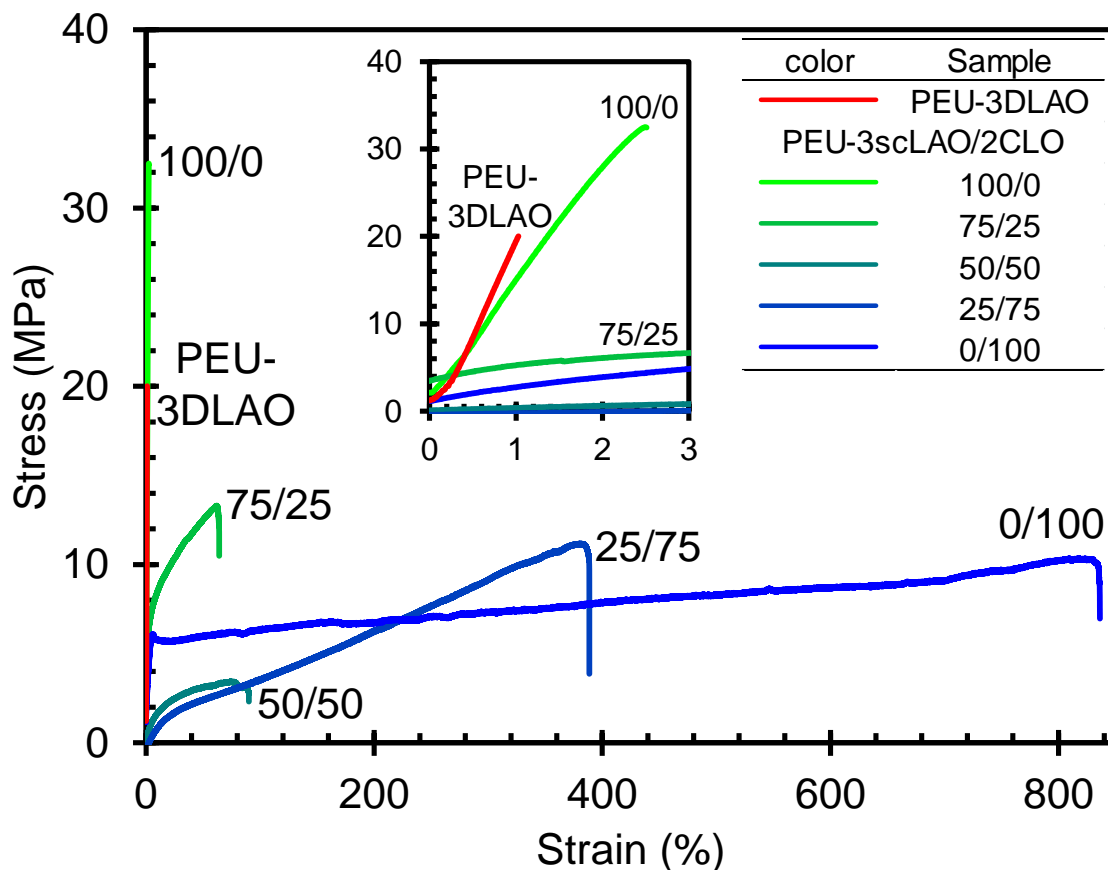


Fig. 4.3.8. Stress-strain curves of PEU-3scLAO/2CLOs (100/0, 75/25, 50/75 and 0/100).

応力-ひずみ曲線の面積から求めた引張靱性と引張強度、弾性率、破断点伸びを Fig. 4.3.12 にまとめた。PEU-3scLAO の引張強度(54.7 MPa)、引張(ヤング)弾性率(2.37 GPa) および破断点伸び(2.98 %)は PEU-3DLAO (42.9 MPa、2.21 GPa および 2.26 %)よりもわずかに高かった。これらの結果は、線状の重量平均分子量(M_w)が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ の sc-PLA フィルムは PLLA または PDLA フィルムよりも高い強度、引張弾性率および破断点伸びを示す報告^{9,10)}と同様な結果となった。PEU-3scLAO の引張強度および弾性率が $M_w = 1.3 \times 10^6$ の sc-PLA (45 MPa および 1820 MPa) および第 3 章の MH-4scLAO/CLO_n (34.7 MPa および 1695 MPa)よりも非常に高いということは注目すべきである。PEU-3scLAO/2CLO の引張強度および弾性率は CLO 成分が増加すると低下するが、破断点伸びと引張靱性は CLO 成分の増加とともに大幅に増加した。 $M_w = 5 \times 10^4$ 以下の線状の sc-PLA はステレオコンプレックス能力が高いが脆く、一方 $M_w = 1 \times 10^5$ 以上の線状の sc-PLA は hc-PLA よりも高い引張強度および弾性率を示すステレオコンプレックス能力が低いことが知られている¹⁰⁾。PEU-3scLAO/2CLO と同様の作製方法で、分子量が約 4000 の H3scLAO は高い sc-LAO 結晶を有するが、サンプルが粉末状であったためフィルム化はできなかった。高いステレオコンプレックス能力を有する、3 本腕 LLA および DLA オリゴマーからなる PEU-3scLAO/2CLO の高分子構造は強靱なフィルムの作製に有効である。本研究のように生分解性ポリエステルを用いており、バイオマテリアルへの利用が期待されるため、今後、生体適合性および生分解挙動を調査する予定である。

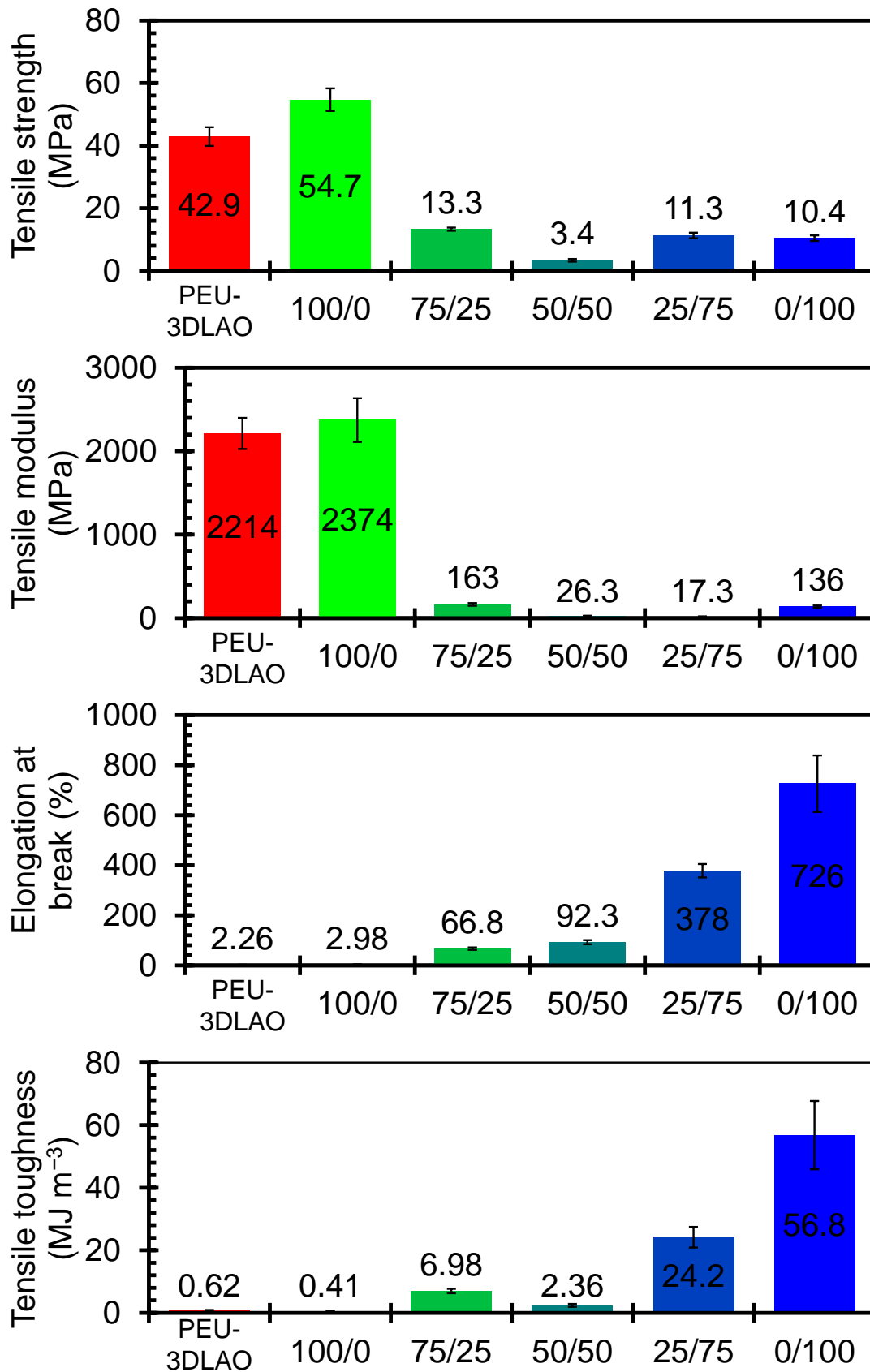


Fig. 4.3.12 Tensile properties of PEU-3DLAO and PEU-3scLAO/2CLOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

4.4 結論

H3LLAO、H3DLAO、H2CLO および HDI の反応により合成した PEU-3scLAO/2CLO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100)のステレオコンプレックス形成、熱および力学物性を H3scLAO, PEU-3DLAO と比較した。H3scLAO は粉末試料として得られたが、PEU-3scLAO/2CLOs と PEU-3DLAO は比較的強靱なフィルムになった。ヒドロキシ基とイソシアネート基の反応による PEU-3scLAO/2CLO のネットワーク構造の形成は、FT-IR 分析、chloroform を用いた膨潤度およびゲル分率の測定により確認した。XRD 分析から PEU-3scLAO/2CLO および H3scLAO の sc 結晶が選択的に形成したが、H3LLAO と H3DLAO は hc 結晶を形成、PEU-3DLAO は非晶性であることが明らかになった。PEU-3scLAO/2CLO の sc 結晶の融点は H3LLAO および H3DLAO の hc 結晶よりもかなり高かったが、H3scLAO よりもわずかに低かった。第 1 昇温中、PEU-3scLAO/2CLO の冷結晶化温度は観測されなかったが、200 °C から 100 °C min⁻¹ で冷却した後の第 2 昇温中では確認できた。PEU-3scLAO/2CLO の hc 結晶の融点は第 1 昇温および第 2 昇温の DSC 曲線からは確認できなかった。偏光顕微鏡から核形成能は LAO 成分の増加とともに高くなったが、球晶成長速度は 100/0-50/50 ネットワークで CLO 成分の増加とともに速くなることが分かった。DMA により測定された E''ピーク温度の変化は PEU-3scLAO/2CLO 75/25 が相容系であり、PEU-3scLAO/2CLO 50/50 と 25/75 が相分離系である結果と一致していた。PEU-3scLAO の引張強度、弾性率と破断点伸びは PEU-3DLAO と sc-PLA、第 3 章の MH-4scLAO よりも高かった。PEU-3scLAO/2CLO の破断点伸びと引張靱性は CLO 成分が増加するにつれて上昇した。高いステレオコンプレックス形成能力および熔融安定性を下げることなく、3 本腕ラクチドオリゴマーからなる PEU-3scLAO は 4 本腕ラクチドオリゴマーからなる MH-4scLAO よりも良好な引張物性を示したことは注目すべき点である。本研究の sc コポリマーネットワークは PLA または sc-PLA よりも良好な引張物性が必要とされる生分解性および生体適合性材料としての使用が期待できる。

4.5 参考文献

- 1) V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzolari, C. Borri, Thermodynamics of fusion of poly- β -propiolactone and poly- ϵ -caprolactone. comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains, *Eur. Polym. J.*, **8**, 449-463 (1972)
- 2) E. W. Fischer, H. J. Sterzel, G. Wegner, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, *Colloid. Polym. Sci.*, **251**, 980-990 (1973)
- 3) H. Tsuji, Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications, *Macromol. Biosci.*, **5**, 569-597 (2005)
- 4) T. Isono, Y. Kondo, I. Otsuka, Y. Nishiyama, R. Borsali, T. Kakuchi, T. Satoh, Synthesis and Stereocomplex Formation of Star-Shaped Stereoblock Polylactides Consisting of Poly(L-lactide) and Poly(D-lactide) Arms, *Macromolecules*, **46**, 8509-8518 (2013)
- 5) H. R. Pant, M. P. Neupane, B. Pant, G. Panthi, H. J. Oh, M. H. Lee, H. Y. Kim, Fabrication of highly porous poly (ϵ -caprolactone) fibers for novel tissue scaffold via water-bath electrospinning, *Colloid Surface B*, **88**, 587-592 (2011)
- 6) W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, Gerrit Ten Brinke, P. Zugenmaier, Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers, *Macromolecules*, **23**, 634-642 (1990)
- 7) K. Fukushima, Y. Kimura, Stereocomplexed polylactides (Neo-PLA) as high-performance bio-based polymers: their formation, properties, and application, *Polym. Int.*, **55**, 626-642 (2006)
- 8) H. Tsuji, I. Fukui, Enhanced thermal stability of poly(lactide)s in the melt by enantiomeric polymer blending, *Polymer*, **44**, 2891-2896 (2003)
- 9) H. Tsuji, Poly(lactide) stereocomplexes: Formation, structure, properties, degradation, and applications, *Macromol. Biosci.*, **5**, 569-597 (2005)
- 10) H. Tsuji, Y. Ikada, Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. XI. Mechanical properties and morphology of solution-cast films, *Polymer*, **40**, 6699-6708 (1999)

第 5 章

ジグリセロール変性4本腕L-およびD-ラクチドオリゴマーと 1,3-プロパノール変性2本腕 rac-ラクチドオリゴマーからなるポリマーネットワークの合成と物性

5.1 緒言

前章の PEU-3scLAO/2CLO 25/75 は非常に高い引張靱性を示したが、柔軟性を発現するための原料である H2CLO が市販の石油由来のオリゴマーであった。そこで、本章では H2CLO の代わりにバイオベースの 1,3-propanediol (PD)を開始剤として LLA と DLA を開環重合して得られる 2 本腕 *rac*-lactide オリゴマー(PD2*rac*LAO, LLA/DLA w/w = 1/1) を用いた。*rac*LAO 鎖自体バイオベースであり、非晶性になることや sc-結晶性やモルフオロジー、靱性がどのようになるのかが興味深い点である。また、本章では、前章のバイオベースの GC をコアとした H3LLAO と H3DLAO の代わりに同じくバイオベースである 4 官能の α,α' -diglycerol (DG)を用いて LLA と DLA を開環重合することにより DG 変性 4 本腕星型 L-および D-lactide オリゴマー(DG4LLAO と DG4DLAO、 $n = 15$)を合成しても用いた。

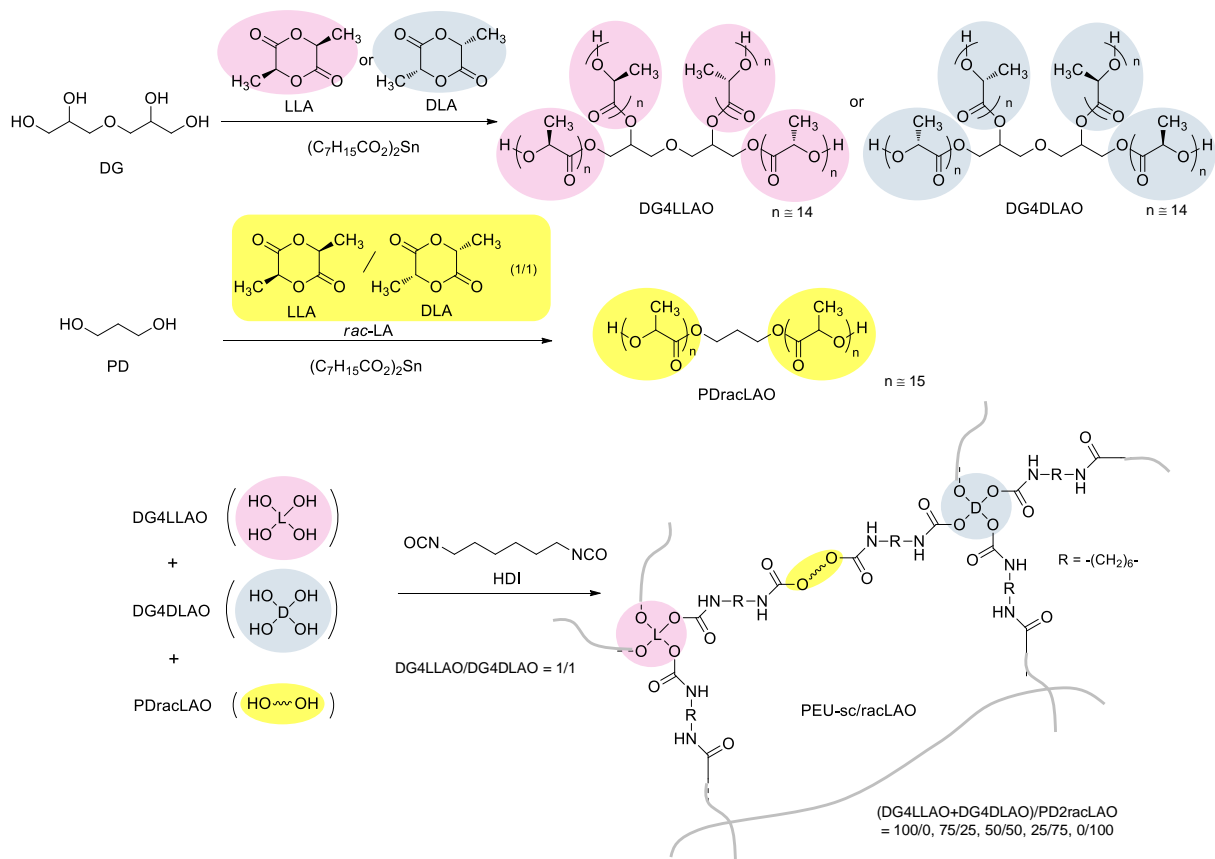


Fig. 5.1.1 Synthesis route of PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs

5.2 実験

5.2.1 本研究に用いた試薬

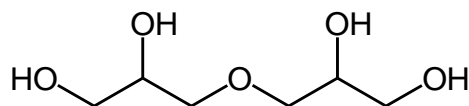
本論では、以下の試薬を実験に用いた。

α,α' -Diglycerol (DG)

阪本薬品工業(株)

Mw : 166.17

m.p. 240 °C

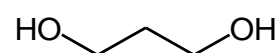


1,3-Propanediol

和光純薬工業(株)

Mw 76.09

m.p. -27 °C



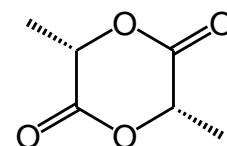
L-lactide (LLA)

武蔵野化学研究所(株)

Mw 144.13

m.p. 92-94 °C

b.p. 255 °C



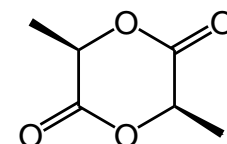
D-lactide (DLA)

武蔵野化学研究所(株)

Mw 144.13

m.p. 92-94 °C

b.p. 255 °C

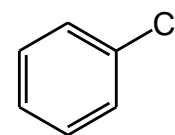


Chlorobenzene

和光純薬工業(株)

Mw 112.56

m.p. -45 °C

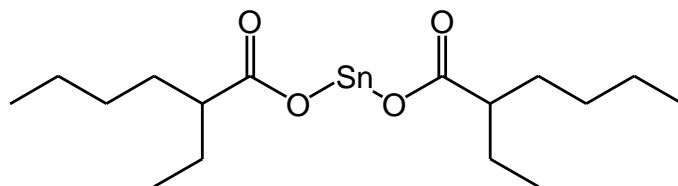


Tin 2-ethylhexanoate ((Oct)₂Sn)

和光純薬工業(株)

Mw 405.12

b.p. 228.0 °C

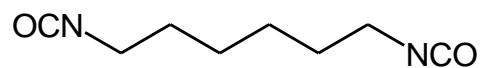


Hexamethylene diisocyanate (HDI)

東京化成工業(株)

Mw ~ 168.19

m.p. -55 °C

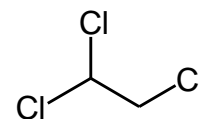


1,1,2-Trichloroethane (TCE)

和光純薬工業(株)

Mw 133.40

m.p. -6 °C



5.2.2 DG4LLAO、DG4DLAO、PD2racLAO の合成

DG (0.720 g, 4.33 mmol)と DLA (21.8 g, 151 mmol)を chlorobenzene 50 mL に溶解し、150 °C で 1 h 攪拌した後、(Oct)₂Sn (0.225 g, 0.555 mmol)を加え、150 °C で 24 h 攪拌した。得られた反応混合物を攪拌した hexane 中に注ぎ、沈殿した目的物を吸引ろ過により取り出し、さらに、3 回以上 hexane で洗浄、吸引ろ過を行った。その後、反応混合物を 80 °C で 24 h で真空乾燥をし、白色粉末の生成物 DG4DLAO を 20.9 g (収率 93 %) で得た(Fig. 3.1.1)。また、DG4LLAO も同様の合成を行い、白色粉末(収率 95%)が得られた。¹H-NMR より測定した DG4DLAO と DG4LLAO の *n* 値は 14.3、14.1 であった。

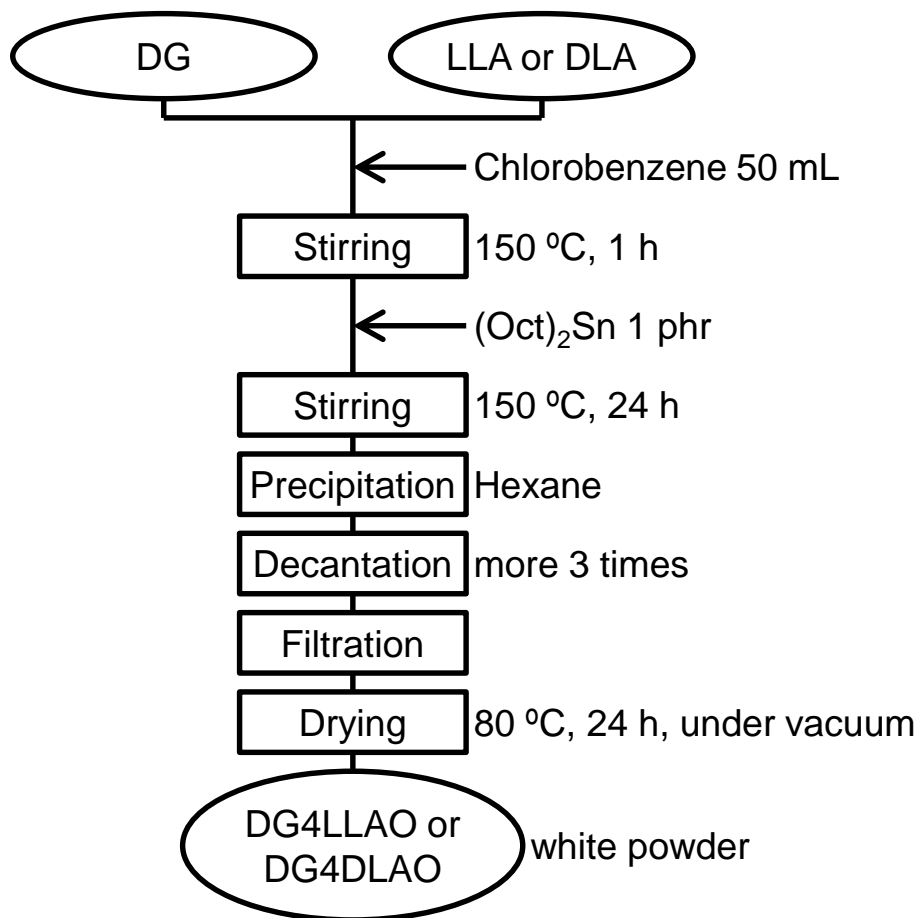


Fig. 5.2.1. Flow chart of the synthesis of DG4LLAO and DG4DLAO

PD (1.01 g, 13.3 mmol)と DLA (12.9 g, 89.5 mmol)、LLA (12.9 g, 89.5 mmol)、を chlorobenzene 50 mL に溶解し、150 °C で 1 h 攪拌した後、(Oct)₂Sn (0.268 g 0.662 mmol) を加え、150 °C で 24 h 攪拌した。得られた反応混合物を攪拌した hexane 中に注ぎ、分離した目的物をデカンテーションにより取り出し、さらに、3 回以上 hexane で洗浄、デカンテーションを行った。その後、反応混合物を 80 °C で 24 h で真空乾燥をし、粘性固体の生成物 PD2racLAO を 24.7 g (収率 92 %) で得た (Fig. 3.1.1)。¹H-NMR より測定した PD2racLAO の *n* 値は 14.6 であった。

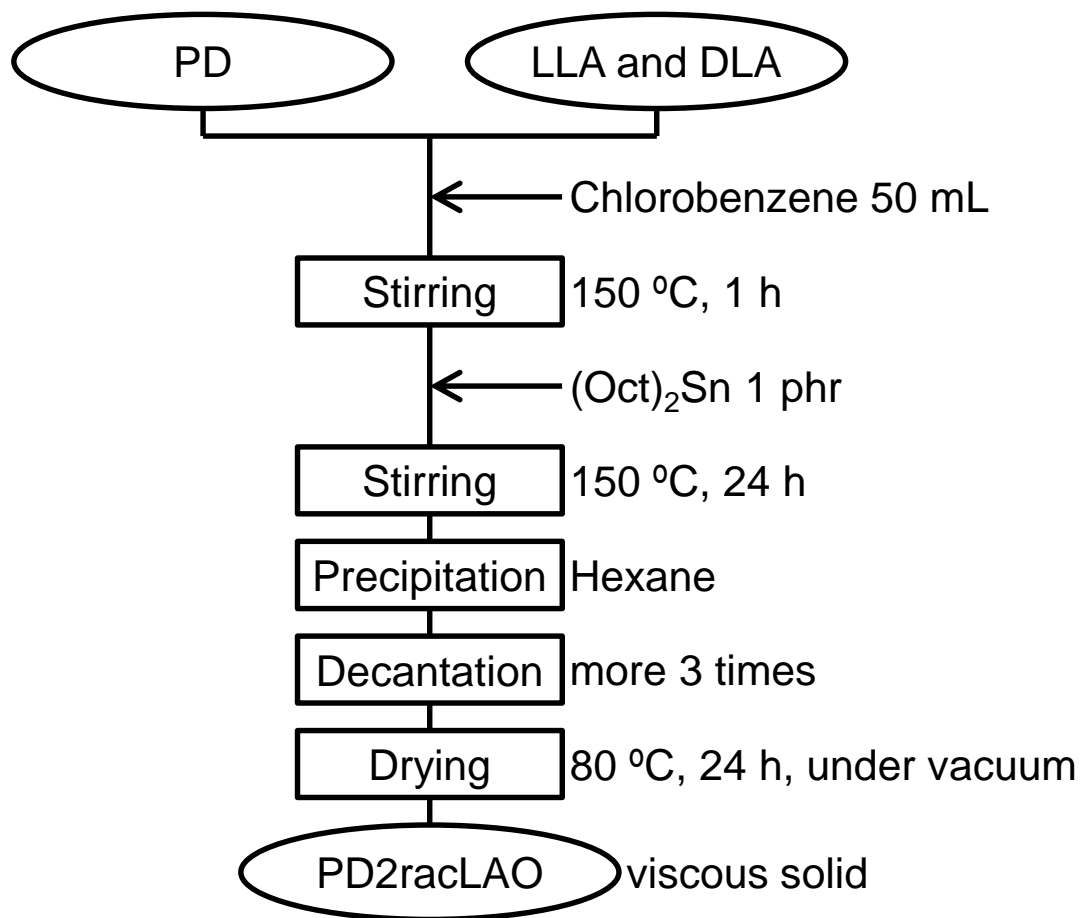


Fig. 5.2.2. Flow chart of the synthesis of PD2racLAO

5.2.3 PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の合成

DG4DLAO (1.73 g, 0.38 mmol)、DG4LLAO (1.73 g, 0.38 mmol)、PD2racLAO (1.16g, 0.52 mmol)と HDI (0.38 g, 2.36 mmol)を TCE (50 mL)に溶解し、得られた溶液をポリ(テトラフルオロエチレン)製のシャーレ(直径: 100 mm)に注いだ。この時、(DG4DLAO + DG4LLAO + PD2racLAO)/HDI 中の OH/NCO のモル比は 1/1.1 とした。混合物を電気オーブンで 60 °C、24 h 乾燥した後、さらに 130 °C、4 h 乾燥した。得られた PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 75/25 フィルム(厚さ: ca. 0.4 mm)をシャーレから取り出した。同様の操作方法で、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO (100/0, 50/50, 25/75, 0/100)フィルムも合成した。また、比較のため、DG4DLAO と HDI からなる PEU-DG4DLAO および DG4LLAO と DG4DLAO からなる DG4scLAO も同様の操作で合成した。

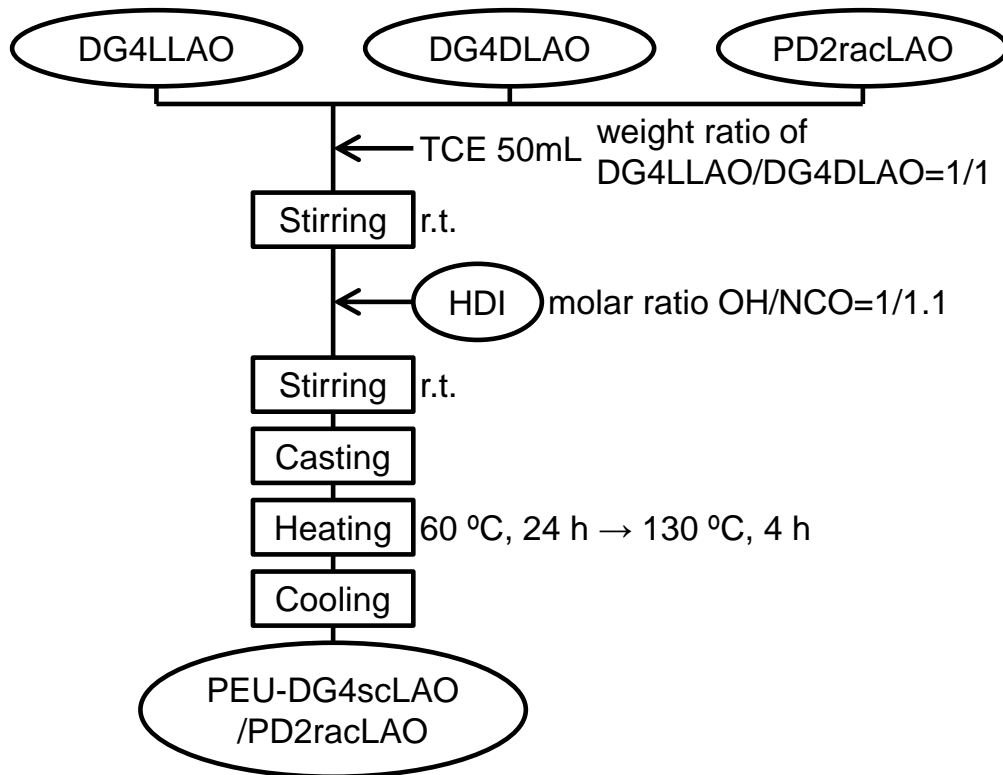


Fig. 5.2.3 Flow chart of the preparation of PEU-DG4scLAO/PD2racLAO

Tab. 5.2.1 Feed amounts of DG4LLAO, DG4DALO, PD2racLAO and HDI

PEU-DG4scLAO /PD2racLAO	DG4LLAO		DG4DLAO		PD2racLAO		HDI	
	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol
100/0	2.30	0.54	2.30	0.54	0.00	0.00	0.40	2.38
75/25	1.72	0.41	1.73	0.40	1.09	0.88	0.46	2.76
50/50	1.15	0.27	1.15	0.27	2.17	1.77	0.53	3.13
25/75	0.57	0.14	0.58	0.13	3.26	2.65	0.59	3.51
0/100	0.00	0.00	0.00	0.00	4.35	3.53	0.65	3.89

5.2.4 測定

核磁気共鳴吸収法($^1\text{H-NMR}$)は Bruker 製の VA-400(400 MHz)を用いた。溶媒には重水素化溶媒である dimethylsulfoxide- d_6 (DMSO- d_6) (関東化学(株))、chloroform- d (関東化学(株))を使用した。サンプルをエッペンチューブに 20 mg (液体の場合は 20 μl)とり、溶媒 500 μl に溶解後、測定用チューブに移したものを測定試料とした。積算回数 32 回で測定した。

フーリエ変換赤外スペクトル(FT-IR)は、(株)島津製作所製の FT-IR 8400s を用いて全反射法(ATR)により室温、4000 ~ 500 cm^{-1} で測定した。IR スペクトルは分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 50 回で行った。

膨潤試験は、溶媒として chloroform、DMF および ethanol を用いて行った。試料片を $1 \times 1 \text{ cm}^2$ に切り出し、溶媒に 48 h 浸漬したフィルムの重量(w_1)を元の重量(w_0)と比較した。また、chloroform 浸漬したサンプルを 24 h、40 $^{\circ}\text{C}$ で真空乾燥させ、乾燥後の重量(w_2)を元の重量(w_0)を比較してゲル分率で求めた。膨潤度(D_s)およびゲル分率は以下の式により求めた。

$$D_s (\%) = (w_1 - w_0)/w_0 \times 100$$

$$\text{Gel fraction} (\%) = w_2/w_0 \times 100$$

X 線回折(XRD)は、(株)Rigaku 製の RINT-2100 を用いて、以下の測定条件で行った。

X 線 : Cu K α^1

加速電圧: 40 kV

加速電流: 14 mA

走査範囲: 5.000-30.000 $^{\circ}$

スキャンスピード: 2.000 $^{\circ}/\text{min}$

スキャンステップ: 0.020 $^{\circ}$

発散スリット: 1 deg.

散乱スリット: 1 deg.

受光スリット: 0.300 mm

PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の $\chi_{c, hc}$ と $\chi_{c, sc}$ は結晶化ピークの面積をピーク全体の面積で割った値から算出した。

示差走査熱量(DSC)測定は、Perkin-Elmer 製の Diamond DSC を用いた。冷却機として Cryofill を使用し、窒素雰囲気下、パージガスとしてヘリウムを用いた。サンプル(5 ~ 8 mg)をアルミパンにとり、以下の条件で測定を行った。

初期温度・保持: -100 $^{\circ}\text{C}$ 3 min

第 1 昇温: 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -100 $^{\circ}\text{C}$ ~ 200 $^{\circ}\text{C}$

保持: 100 $^{\circ}\text{C}$ 3 min

第 1 降温: 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 200 $^{\circ}\text{C}$ ~ -100 $^{\circ}\text{C}$

保持: -100 $^{\circ}\text{C}$ 3 min

第 2 昇温: 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -100 $^{\circ}\text{C}$ ~ 200 $^{\circ}\text{C}$

PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 各組成のガラス転移温度(T_g)、冷結晶化温度(T_c)、冷結晶化エンタルピー(ΔH_c)、融点(T_m)および融解エンタルピー(ΔH_m)は第 1 および第 2 昇温の曲線から決定した。冷結晶化後の PEU-DG4scLAO/PD2racLAO サンプルの

PEU-DG4scLAO の結晶化度(χ_c)は、以下の式を用いて計算した:

$$\chi_c(\%) = \left(\frac{\Delta H_m}{w\Delta H_m^0} \right) \times 100$$

ここでの w は PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の重量分率、 ΔH_m^0 は 100 % 結晶化したときの hc-PLA (93 J g^{-1})¹⁾ または sc-PLA (142 J g^{-1})^{2,3)} の値である。

DSC による PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 等温結晶化測定は、以下の条件で行った。

- (1) 200 °C、30 min 熔融
- (2) 50 °C min⁻¹、所定温度(110 °C、120 °C、130 °C)まで冷却
- (3) 所定温度で 60 min 保持
- (4) 20 °C min⁻¹ で 200 °C まで再昇温

最後の昇温(4)より T_m 、 ΔH_m および χ_c を決定した。

偏光顕微鏡(POM)観察は、OLYMPUS(株)製の OLYMPUS BX50 を、光源は同社製の OLYMPUS TH3 を用いた。試料をカバーガラスに乗せて 220 °C で 10 min 熔融した後、50 °C min⁻¹ で 120 ~ 150 °C まで冷却し、球晶の観察を行った。

熱重量分析(TGA)は(株)島津製作所製の TGA-50 を用いて、5 % 重量減少温度(T_5)を測定した。3 ~ 5 mg のサンプルをアルミパンに入れ、パージガスとして窒素を 50 mL min⁻¹、20 °C min⁻¹ で室温から 500 °C まで昇温した。

引張試験は、(株)島津製作所製のオートグラフ AG-1 を用いて以下の測定条件で行った。

サンプル数 : 7 サンプル (うち、5 サンプルを平均で使用した)

試験速度 : 3 mm min⁻¹

試験間距離 : 25 mm

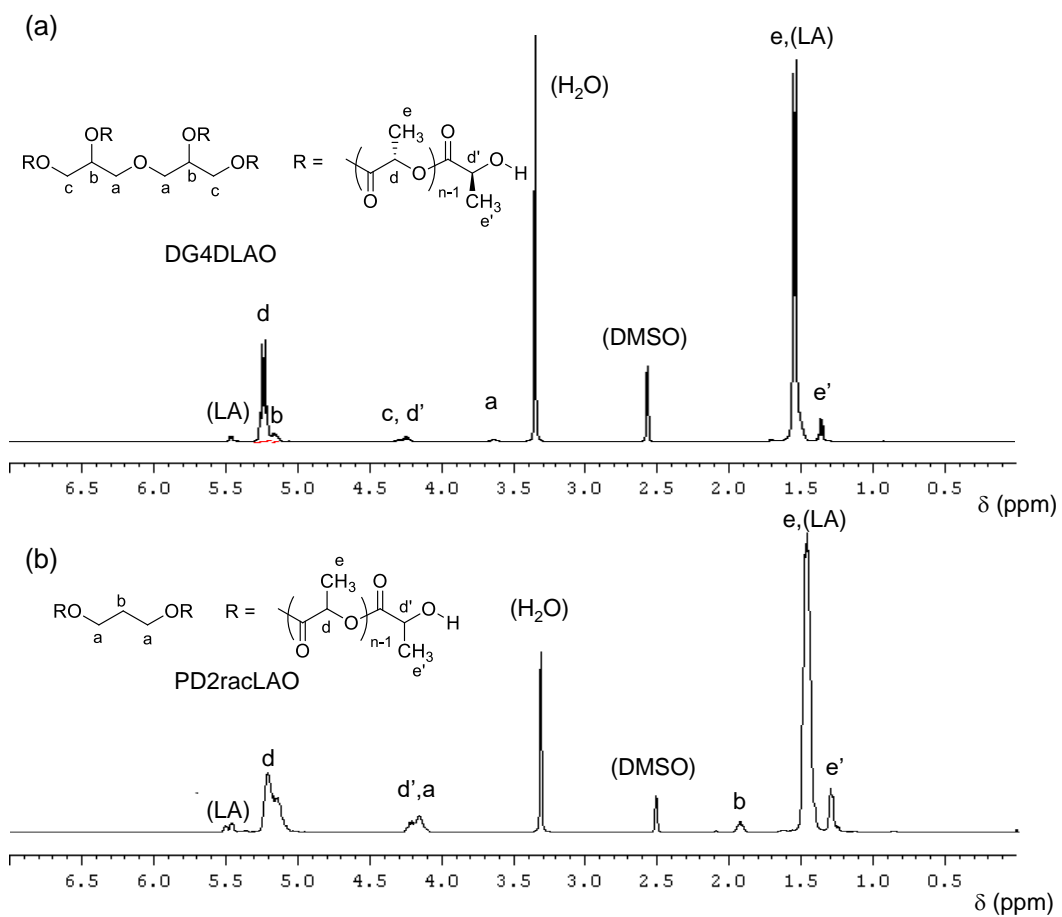
試料片 厚さ : 0.3 ~ 0.5 mm 長さ : 45 mm 幅 : 7 mm

5.3 結果および考察

5.3.1 DG4LLAO と DG4DLAO、PD2racLAO の $^1\text{H-NMR}$ 解析

LA/OH のモル比が 8.7/1 で DG の OH 基から開始した LLA または DLA の開環重合により DG4LLAO または DG4DLAO を合成した(Fig. 5.1.1)。DMSO- d_6 を使用した DG4DLAO の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Fig. 5.3.1 (a)に示す。DG4DLAO の繰り返し LA 鎖と末端 LA ユニットの CH シグナル(H^d と $\text{H}^{d'}$)は δ 5.22 ppm と δ 4.24 ppm に観測できた。同様に、DG4DLAO の繰り返し LA 鎖と末端 LA ユニットの CH_3 シグナル(H^e と $\text{H}^{e'}$)は δ 1.53 ppm と δ 1.35 ppm に観測できた。DG4DLAO のコアである DG ユニットのシグナルは δ 5.16 ppm (H^b)、 δ 4.30 ppm (H^c)および δ 3.62 ppm (H^a)で観測できた。DG4DLAO の 1 本腕当たりの DLA 鎖(すなわち、DLA の半分)の重合度(n)は $\text{H}^{d,b}/\text{H}^{c,d'}$ の積分値比から 14.3 と算出された。同様のスペクトルは、DG4LLAO でも見られ、 $n = 14.1$ であった。

同様に、LA/OH のモル比が 6.7/1 で PD の OH 基から開始した LLA と DLA (重量比 1/1)の開環重合により PD2racLAO を合成した(Fig. 5.1.1)。DMSO- d_6 を使用した PD2racLAO の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Fig. 5.3.1 (b)に示す。DG4DLAO と同様に、繰り返し LA 鎖 H^d と末端 LA ユニットの $\text{H}^{d'}$ の CH シグナルは δ 5.20 ppm と δ 4.21 ppm に観測できた。同様に、PD2racLAO の繰り返し LA 鎖 H^e と末端 LA ユニットの $\text{H}^{e'}$ の CH_3 シグナルは δ 1.46 ppm と δ 1.30 ppm に観測できた。PD2racLAO のコアである PD ユニットのシグナルは δ 4.15 ppm (H^a)と δ 1.90 ppm (H^b)で観測できた。PD2racLAO の 1 本腕当たりの *rac*-LA 鎖の重合度(n)は $\text{H}^d/\text{H}^{d',a}$ の積分値比から 14.6 と算出された。



5.3.1 ¹H-NMR spectra of (a) DG4LLAO and (b) PD2racLAO in DMSO-*d*₆

5.3.2 PEU-DG4scLAO/PD2racLAO のポリウレタンネットワークの形成

DG を開始剤とした LLA または DLA の開環重合反応により合成した DG4LLAO、DG4DLAO と PD を開始剤とした重量比 1/1 の LLA と DLA の開環重合反応により合成した PD2racLAO の末端 OH/NCO 比が 1/1.1 の HDI を TCE 中で混合し、60 °C、24 h 乾燥、さらに 130 °C、4 h 硬化させ、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO フィルムを合成した(Fig. 6.1.1)。DG4LLAO、PD2racLAO および HDI と比較した PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の FT-IR スペクトルを Fig. 5.3.2 に示す。DG4LLAO と PD2racLAO では、3550 cm^{-1} に O-H 伸縮振動による吸収帯($\delta_{\text{O-H}}$)を示した。また、HDI では、2250 cm^{-1} 付近に NCO 伸縮振動による吸収帯($\nu_{\text{N=C=O}}$)を示した。それらの吸収帯は PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 100/0 と 0/100 では確認されず、新たに N-H 変角振動による吸収帯($\delta_{\text{N-H}}$)が 1535 cm^{-1} にあらわれた。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 100/0 と 0/100 のウレタン結合の C=O 伸縮振動による吸収帯($\nu_{\text{C=O}}$)は 1745 cm^{-1} に見られ、もとのエステル結合の $\nu_{\text{C=O}}$ と重なっていた。以上より、DG4LLAO と DG4DLAO、PD2racLAO のヒドロキシ基と HDI のイソシアネート基が反応してウレタン結合が形成したことがわかる。また、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 100/0 と 0/100 の合成と同様の反応条件で DG4LLAO と DG4DLAO、PD2racLAO、HDI との反応により、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO (25/75, 50/50, 75/25)フィルムを合成した。ウレタン結合の形成に関連する 1745 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)と 1535 cm^{-1} ($\delta_{\text{N-H}}$)の吸収帯が PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の FT-IR スペクトルで見られ、DG4LLAO と DG4DLAO、PD2racLAO、HDI との反応によりウレタン結合が形成されたことがわかる。

PEU-DG4scLAO/PD2racLAO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75)ポリマーネットワークの形成は膨潤度とゲル分率の測定により確認した(Fig. 5.3.3)。フィルムは chloroform 中で膨潤し、 D_s 値(605 wt. %、679 wt. %、1258 wt. %および 1493 wt. %)は racLAO 成分の増加とともに上昇し、PD2racLAO 成分が増加すると架橋密度が低下したことが分かった。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 0/100 (すなわち、PEU-PD2racLAO)は、線状ポリマーであったため、chloroform に完全に溶解した。次に、全ての反応物が溶解する chloroform を用いてゲル分率の測定をした。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 100/0 と 75/25 フィルムのゲル分率は 113.0 wt. %と 109.0 wt. %であったが、50/50 と 25/75 フィルムは 86.0 wt. %と 67.1 wt. %であった。PD2racLAO 成分が増加すると、枝分かれしたポリマーの量も増加するため、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 50/50 と 25/75 の架橋反応は不完全であったことが考えられる。

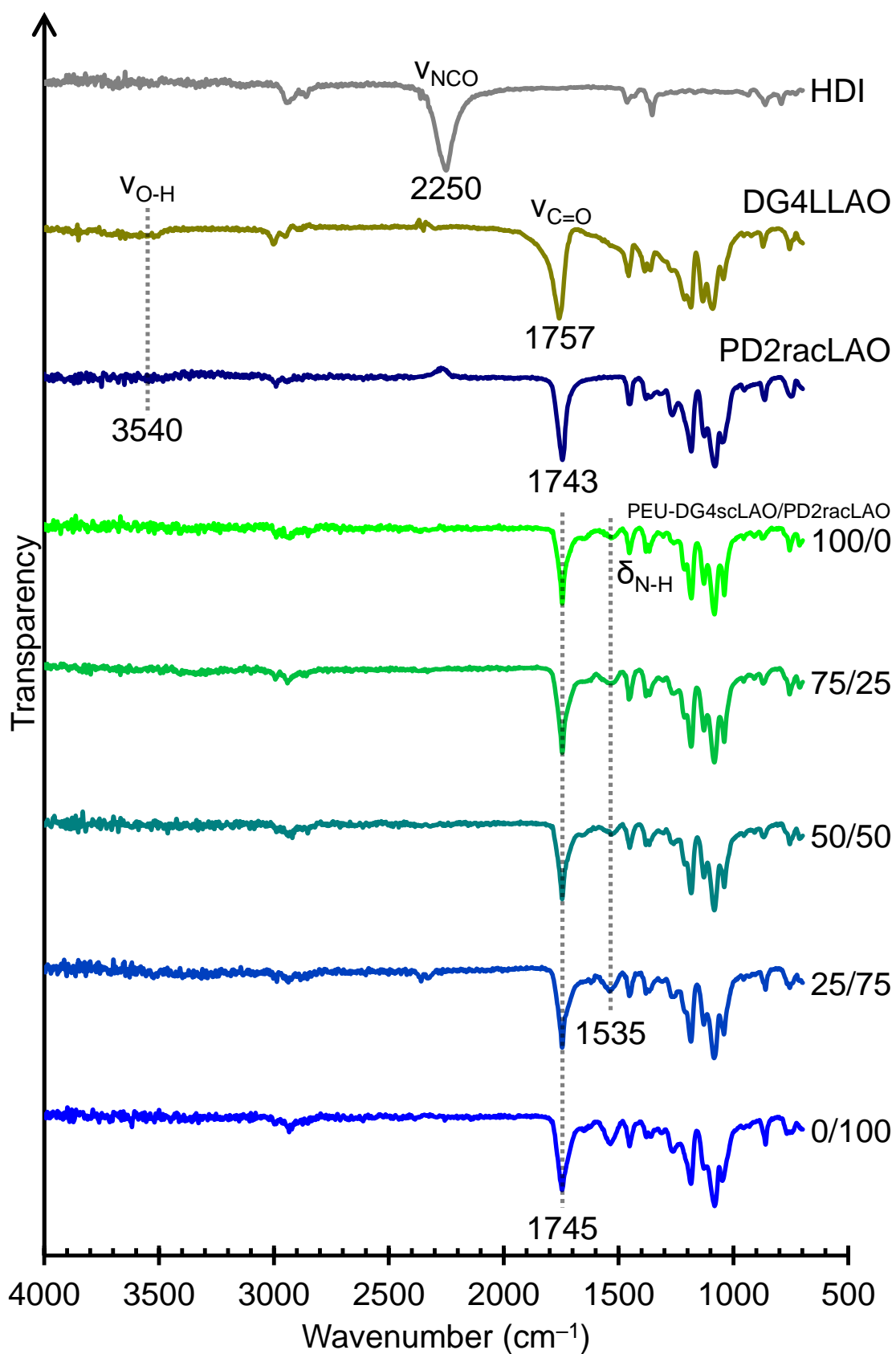


Fig. 5.3.2 FT-IR spectra of HDI, DG4LLAO, PD2racLAO and PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

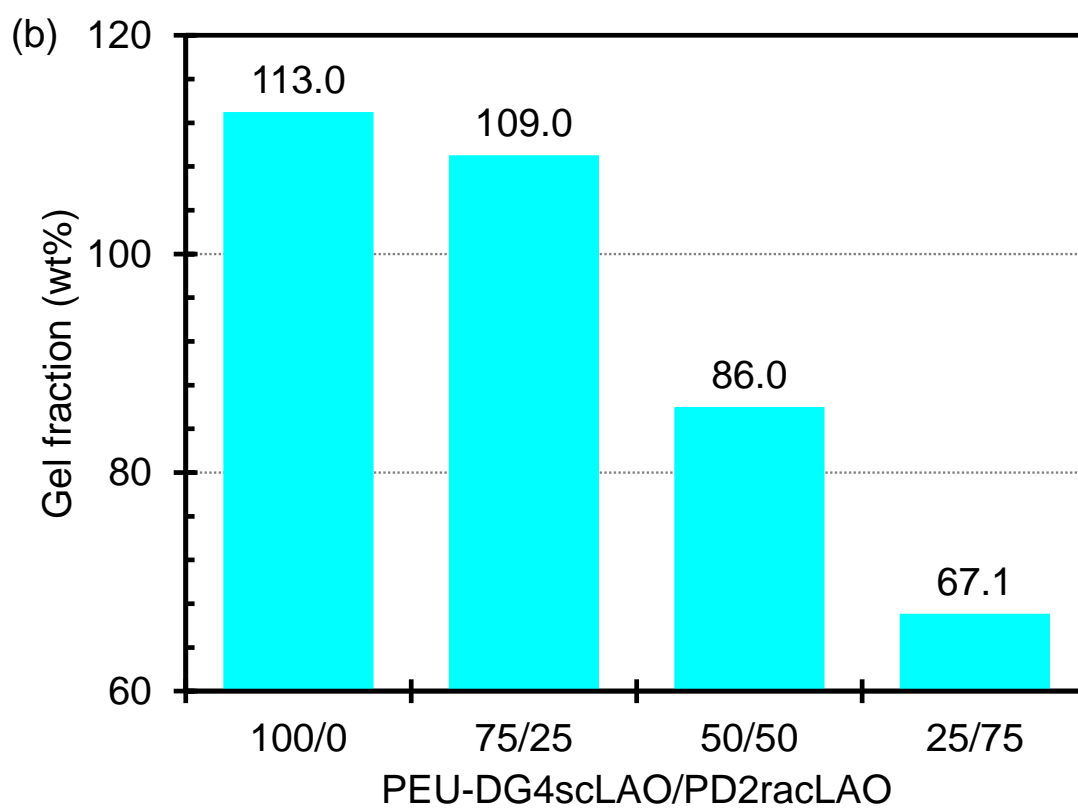
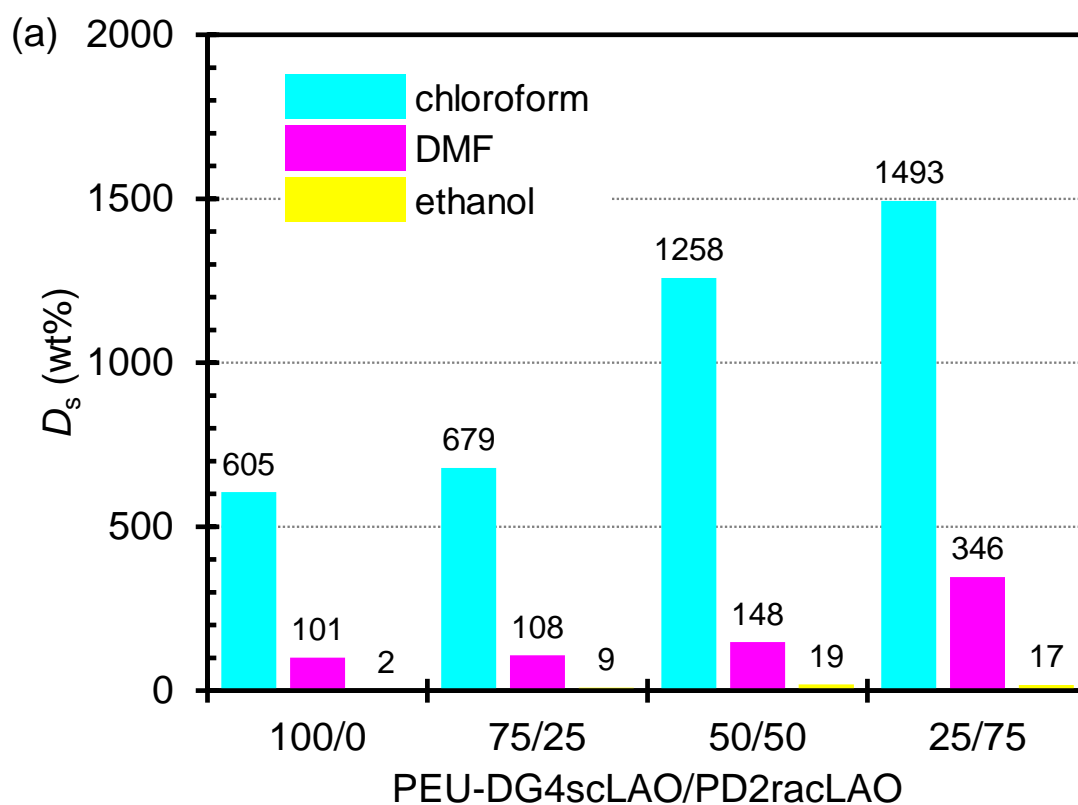


Fig. 6.3.3 (a) D_s values in chloroform, DMF and ethanol of PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs (100/0, 75/25, 50/50 and 25/75) and (b) gel fraction in chloroform of PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs (100/0, 75/25, 50/50 and 25/75)

5.3.3 PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の結晶化挙動

DG4LLAO、DG4DLAO、PEU-DLAO および PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の XRD チャートを Fig. 5.3.4 に示す。DG4LLAO および DG4DLAO の XRD パターンは、PLLA および PDLA^{2,4,5)}と同様に、 2θ 値が 14.7° に(010)面、 16.6° に(200/110)面、 19.0° に(203)面および 22.2° に(210)面にホモキラル(hc)結晶の回折ピークを示した。XRD 法より測定した DG4DLAO および DG4LLAO の $X_{c, hc}$ 値はそれぞれ 55.2 % および 46.7 % であった。PEU-DG4DLAO では、結晶によるピークは見られず、hc 結晶がネットワークの形成により阻害されていることが分かる。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75)は hc 結晶による回折ピークを示さなかったが、 2θ 値が 11.8° - 11.9° に(110)面、 20.4° - 20.8° に(300)面と 23.5° - 23.8° に(220)面に sc 結晶に特徴的な回折ピーク^{2,5)}を示した。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 0/100 (PEU-PD2racLAO)は、非晶性ポリマーに典型的な回折パターンを示した。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 100/0、75/25、50/50 および 25/75 の $X_{c, sc}$ はそれぞれ 36.8 %、30.0 %、30.5 % および 12.7 % であった。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 50/50 の $X_{c, sc}$ (30.5%)は sc ラクチドオリゴマー(scLAO)含量からの予想した値よりも高かったが、他の PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の $X_{c, sc}$ は scLAO 成分の減少とともに低下した。以上より、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO において、hc 結晶化することなく、sc 結晶化が支配的に起こることが分かった。同様な結果は第 3 章の MH-4scLAO および第 4 章の PEU-3scLAO でも確認できた。

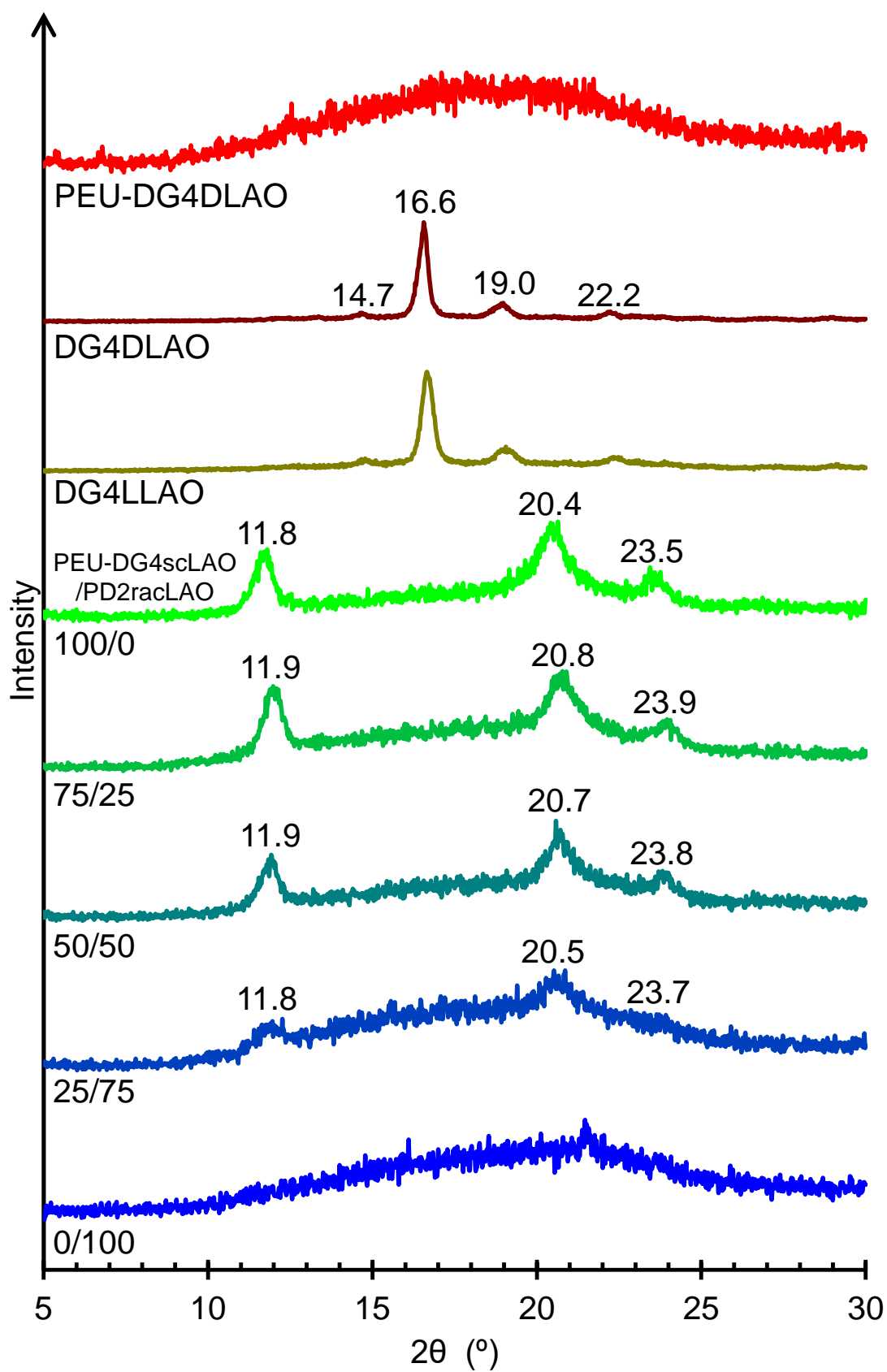


Fig. 5.3.4 XRD profiles of PEU-DLAO, DG4DLAO, DG4LLAO and PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

DG4DLAO、DG4LLAO、PD2racLAO、DG4scLAO、PEU-DG4DLAO および PEU-DG4scLAO/PD2racLAO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) の速度 $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の第 1 昇温の DSC 曲線を Fig. 5.3.5 に示し、第 1 昇温の曲線から求めた DSC データを Tab. 5.3.1 にまとめた。DG4DLAO は $121.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $133.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ に 2 つの融解ピーク温度 ($T_{m, hc}$) を示すのに対し、PEU-DG4DLAO では XRD の結果から非晶性であったことと一致して $T_{m, hc}$ が見られなかった。PEU-DG4DLAO の T_g ($63.9\text{ }^{\circ}\text{C}$) は DG4DLAO ($50.2\text{ }^{\circ}\text{C}$) よりも高く、ポリマーネットワークの形成が鎖の運動性を抑制したことが示唆される。非晶性の PD2racLAO および PEU-PD2racLAO (すなわち、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 0/100) はそれぞれ $30.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $31.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ に T_g のみを示した。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75) は $169\text{--}179\text{ }^{\circ}\text{C}$ に $T_{m, sc}$ を示し、DG4DLAO および DG4LLAO の $T_{m, hc}$ ($122\text{--}134\text{ }^{\circ}\text{C}$) よりも高かったが、DG4scLAO ($189\text{--}195\text{ }^{\circ}\text{C}$) よりもわずかに低かった。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO において、racLAO 成分の増加に伴い $T_{m, sc}$ がわずかに低下した。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の中で PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 50/50 は DSC 法により求めた $\chi_{c, sc}$ の値 (35.0%) が最も高かったが、他の PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の $\chi_{c, sc}$ 値は、XRD 法により測定した $X_{c, sc}$ の傾向と一致して、scLAO 成分の減少とともに低下した。PEU-DG4scLAO の T_g ($64.8\text{ }^{\circ}\text{C}$) は DG4DLAO および DG4LLAO ($50.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $56.1\text{ }^{\circ}\text{C}$) よりも非常に高く、PEU-DG4DLAO ($63.9\text{ }^{\circ}\text{C}$) と同等であった。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の T_g は racLAO 成分を増加すると低下したことから、scLAO 鎖と racLAO 鎖がアモルファス状態で相容化したことが示唆される。PLLA/PDLLA ブレンドが非相容系のため 2 つの T_g を持つという事実とは対照的に、sc-PLA/PDLLA ブレンドは相容系であり、 T_g が PDLLA 含量の上昇に伴い低下すること²⁾が報告されており、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の傾向と類似している。

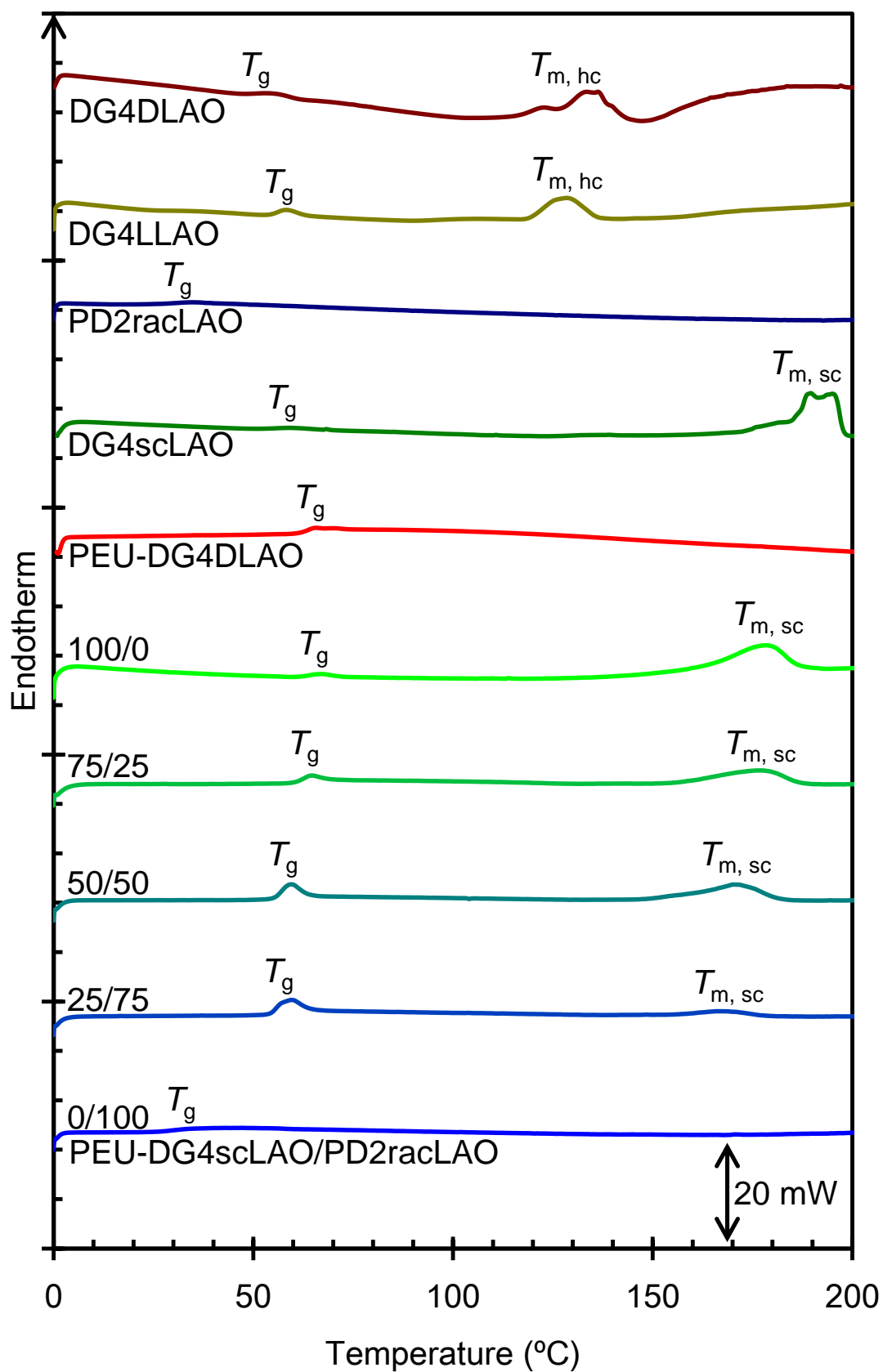


Fig. 5.3.5 The first heating DSC curves of DG4DLAO, DG4LLAO, PD2racLAO, DG4scLAO, PEUDG4DLAO and PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

DG4scLAO および PEU-DG4scLAO/PD2racLAO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100)を 200 °C から -100 °C まで速度 100 °C min⁻¹ で冷却した後、速度 20 °C min⁻¹ の第 2 昇温の DSC 曲線を Fig. 5.3.6 に示す。第 2 昇温の曲線から求めた DSC データを Tab. 5.3.2 にまとめた。DG4scLAO は第 2 昇温で明確な $T_{c, sc}$ および $T_{m, sc}$ を示した。第 2 昇温前の DG4scLAO の $\chi_{c, sc}$ は計算 $[(\Delta H_{m, sc} + \Delta H_{c, sc}) / \Delta H^0_{c, sc} = (47.7 - 30.7) / 142]$ に基づき 12.0 % であり、DG4scLAO は熔融後の急冷である程度結晶化したことを示している。DG4scLAO の第 2 昇温の冷結晶化後の $\chi_{c, sc}$ (33.6%) は第 1 昇温 (39.6%) とほぼ同等であり、急冷後の再昇温で再結晶したことが分かる。しかし、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO は $T_{c, x}$ も $T_{m, xs}$ ($x = sc$ and hc) も示さず、急冷により非晶化した PEU-DG4scLAO/PD2racLAO では冷結晶化が起こらなかった。したがって、PEU-DG4scLAO 中の PD2racLAO 鎖の組込は sc 結晶の冷結晶化を促進するのに効果的ではなかった。熔融後、急冷により非晶化した第 3 章の MH-4scLAO と第 3 章の PEU-3scLAO の第 2 昇温での冷結晶化後の $\chi_{c, sc}$ は 7.1 % と 16.4 % であった事実とは対照的に、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO では冷結晶化により sc 結晶が再生しなかった。これは、4 または 3 本腕枝分かれを持つキラル炭素を持たない PERT または GC コアに対して、DG コアが 2 組の 2 本腕枝分かれから 2 つのキラル炭素を有することが関連していると考えられる。したがって、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の低い冷 sc 結晶化能力は DG コアの 3 つの立体異性体 (RR、SS および RS=SR) の存在が冷 sc 結晶を抑制したことにより引き起こされた可能性がある。

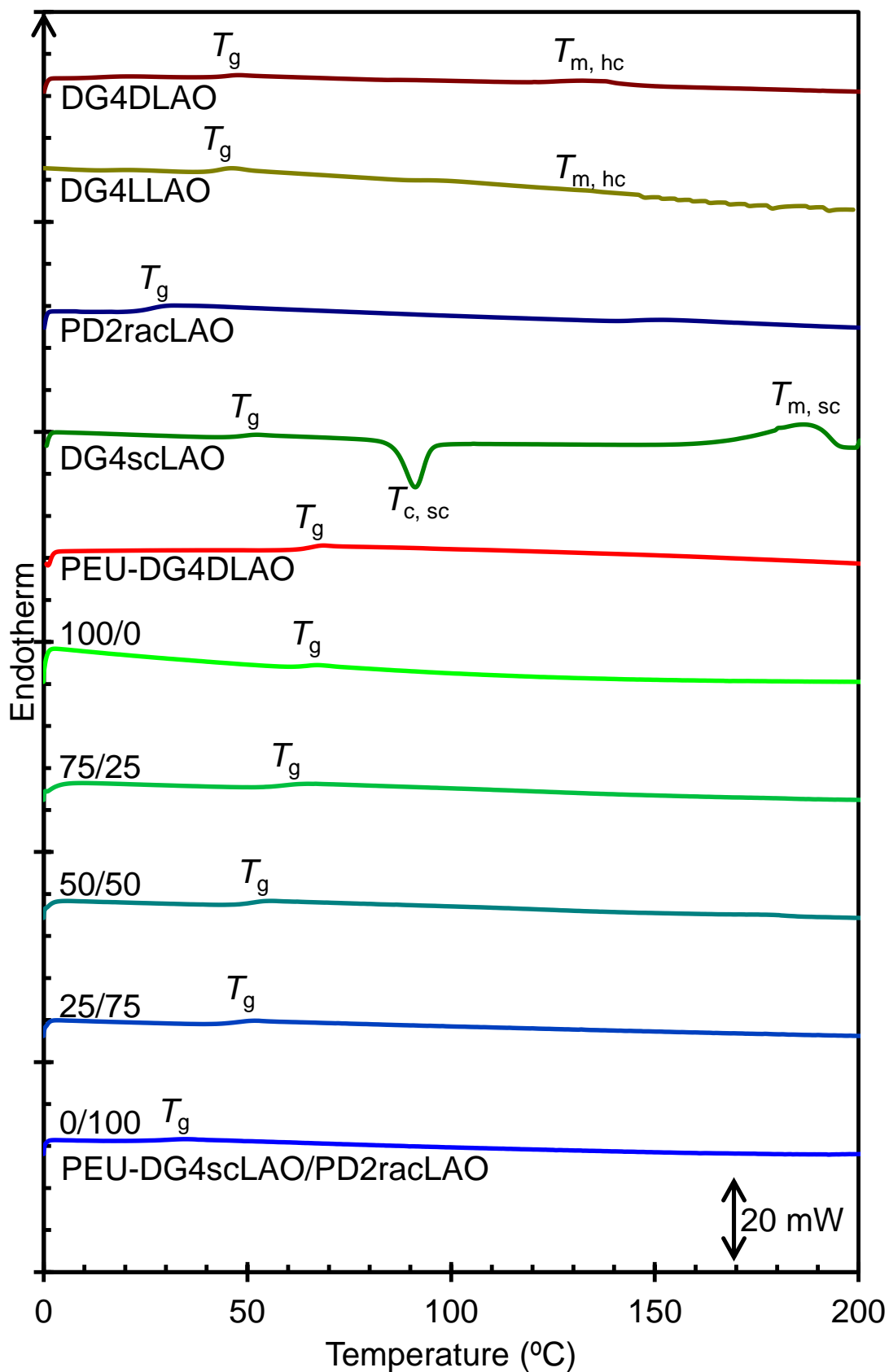


Fig. 5.3.6 The second heating DSC curves of DG4DLAO, DG4LLAO, PD2racLAO, DG4scLAO, PEU-DG4DLAO and PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

Tab. 5.3.1 DSC data collected from the first heating curves for all the samples

Sample	$T_{g, LAO}$ (°C)	$T_{m, hc}$ (°C)	$\Delta H_{m, hc}$ (J g ⁻¹)	$T_{m, sc}$ (°C)	$\Delta H_{m, sc}$ (J g ⁻¹)	$\chi_{c, sc}$ (%)
DG4DLAO	50.2	121.9, 133.7	49.0	/	0.0	(53.3) ^a
DG4LLAO	56.1	128.2	22.6	/	0.0	(24.3) ^a
PD2racLAO	30.6	/	0.0	/	0.0	0.0
PEU-DG4DLAO	63.9	/	0.0	/	0.0	0.0
DG4scLAO	56.8	/	0.0	189.0, 194.7	56.3	39.6
PEU-DG4scLAO/PD2racLAO						
100/0	64.8	/	0.0	178.6	32.4	24.6
75/25	62.5	/	0.0	176.7	20.0	20.3
50/50	57.1	/	0.0	170.6	22.9	35.0
25/75	56.1	/	0.0	168.6	5.6	17.0
0/100	31.6	/	0.0	/	0.0	0.0

^a These value are $\chi_{c, hcS}$

Tab. 5.3.2 DSC data collected from the second heating curves for all the samples

Sample	$T_{g, LAO}$ (°C)	$T_{m, hc}$ (°C)	$\Delta H_{m, hc}$ (J g ⁻¹)	$T_{m, sc}$ (°C)	$\Delta H_{m, sc}$ (J g ⁻¹)	$\chi_{c, sc}$ (%)
DG4DLAO	44.5	133.4	8.2	/	0.0	(8.8) ^a
DG4LLAO	42.2	133.8	0.1	/	0.0	(0.1) ^a
PD2racLAO	26.7	/	0.0	/	0.0	0.0
PEU-DG4DLAO	64.8	/	0.0	/	0.0	0.0
DG4scLAO	49.0	/	0.0	186.6	47.7	33.6
PEU-DG4scLAO/PD2racLAO						
100/0	64.1	/	0.0	/	0.0	0.0
75/25	59.1	/	0.0	/	0.0	0.0
50/50	51.4	/	0.0	/	0.0	0.0
25/75	48.0	/	0.0	/	0.0	0.0
0/100	31.9	/	0.0	/	0.0	0.0

^a These value are $\chi_{c, hcS}$

^b This sample exhibited a cold crystallization exothermal peak ($T_{c, sc} = 91.0$ °C, $\Delta H_{c, sc} = -30.7$ J g⁻¹)

合成した PEU-DG4scLAO/PD2racLAO サンプルは hc 結晶化することなく高い $\chi_{c, sc}$ を示したが、その sc 結晶は熔融後、速度 $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ での冷結晶化により再生しなかった。そこで、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の熔融後、 T_g と T_m 間の温度範囲での等温結晶化挙動を偏光顕微鏡と DSC 測定により調査した。220 $^{\circ}\text{C}$ で熔融後、所定の sc 結晶化温度(120-150 $^{\circ}\text{C}$)で保持させた PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の偏光顕微鏡画像を Fig. 5.3.7 に示す。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 100/0、75/25 および 50/50 について、各等温結晶化の保持時間は 10 min とした。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 25/75 について、保持時間が 10 min でも結晶化は確認できなかったため、50 min 保持した写真を Fig. 5.3.7 に示す。すべての PEU-DG4scLAO/PD2racLAO について、結晶化温度が 120 $^{\circ}\text{C}$ の場合、最も多くの球晶が形成され、150 $^{\circ}\text{C}$ まで温度を上昇させると LAO 結晶化が抑制された。DG4scLAO/PD2racLAO 比の影響について、75/25 サンプルが最も多い数の LAO 球晶が形成され、PDracLAO 成分が増加するとその数は減少した。PD2racLAO を 25 % 添加したときの核形成能の向上について明確な理由はわからないが、D-ラクチドオリゴマー(DLAO)、racLAO および L-ラクチドオリゴマー(LLAO)からなる相容化した racLAO 鎖のミクロ相分離が DLAO 鎖と LLAO 鎖の接触を促進し、sc 結晶核の形成を促した可能性がある。一方、100/0 サンプルが最も大きいサイズの LAO 球晶を形成し、PD2racLAO 成分が増加するとそのサイズはわずかに小さくなった。25/75 サンプルの場合、核形成および結晶成長はかなり遅く、50 min 後の球晶サイズも 10 min 後の 50/50 のサイズと同等になった。以上より、核形成能は 25 % の PD2racLAO 成分の添加により促進され、球晶成長は PD2racLAO 成分が増加するとわずかに低下することが分かった。

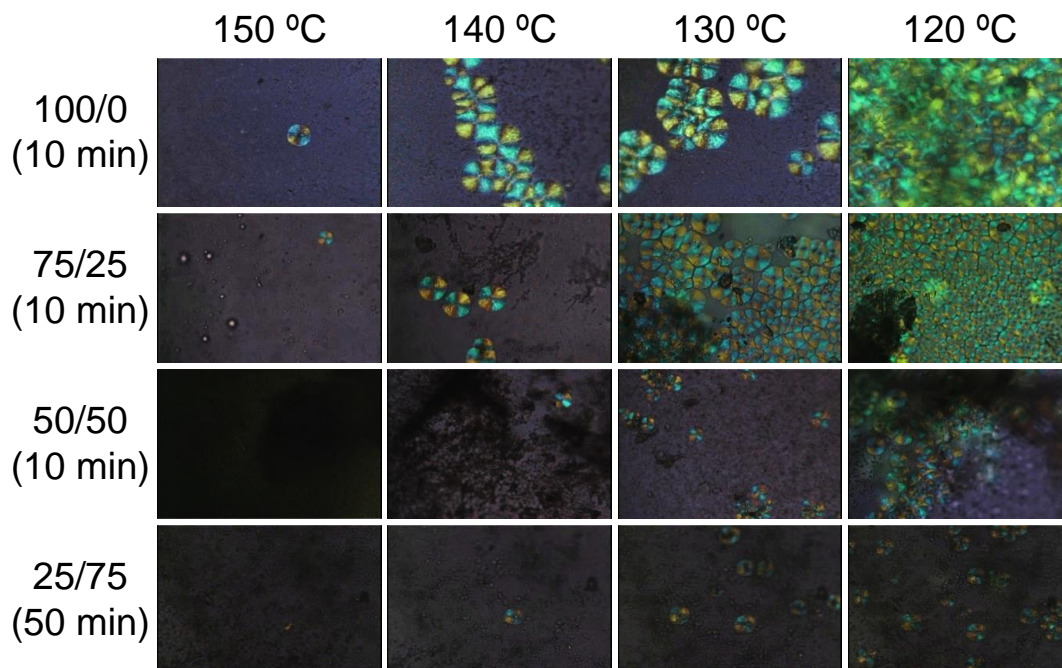


Fig. 5.3.7 Polarized optical microscope images of the PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100) held at a specified temperature for 10 or 50 min after melting at 220 $^{\circ}\text{C}$

Tab. 5.3.1 および 5.3.2 の DSC データの中で、DG4DLAO と DG4LLAO で最も高い $T_{m, hc}$ は 133.8 °C であり、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の中で最も低い $T_{m, sc}$ は 168.6 °C であった。したがって、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO を熔融状態から 120 °C または 130 °C で等温結晶化したとき、hc および sc 結晶の両方が形成される可能性がある。アニーリング条件により形成されたのが sc 結晶か hc 結晶かどうかを確認するために、60 min、120 °C、130 °C および 140 °C で等温結晶化したサンプルの熔融挙動を DSC 測定により調査した (Fig. 5.3.8, Tab. 5.3.3)。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 100/0 について、 $\chi_{c, sc}$ (13.0-20.4 %) は $\chi_{c, hc}$ (0.87-2.65 %) よりも非常に高かったが、熔融後の等温結晶化では hc 結晶を完全に抑制することはできなかった。 $\chi_{c, sc}$ および $\chi_{c, hc}$ は T_c が 140-120 °C の範囲で上昇すると減少した。75/25 の $T_c = 120$ °C での $\chi_{c, sc}$ (22.0 %) と $\chi_{c, hc}$ (5.50 %) は 100/0 サンプル (20.4 % および 2.65 %) よりもわずかに高かった。この結果は、偏光顕微鏡写真から観察された 75/25 サンプルの核形成の促進と一致していた。しかし、50/50 の $T_c = 140-120$ °C での $\chi_{c, sc}$ (4.9-18.5%) と $\chi_{c, hc}$ (0%) は 75/25 サンプル (11.2-22.0 % と 0.53-5.50 %) よりも低かった。50/50 サンプルの hc 結晶が $T_c = 120$ °C でも形成されなかったことは注目すべきである。50/50 サンプルの sc 結晶の優先的な形成は、sc 結晶の方が hc 結晶よりも racLAO 成分の希釈効果による結晶化の抑制が起こりにくいからであると考えられる。この要因は、sc-PLA の $\Delta H_{m, sc}^0$ (142 J g⁻¹) が hc-PLA の $\Delta H_{m, hc}^0$ (93 J g⁻¹) よりもかなり高いことから裏付けられる^{2,3)}。同様の結果は、sc-PLA/PDLLA の線状ブレンドでも報告されている^{6,7)}。Fig. 5.1.1 に示したように、DG4DLAO 同志または DG4LLAO 同志で連結することや DG4DLAO と DG4LLAO が連結されることは可能である。しかし、破断中に生じたいくつかのパターンを除いて、全ての破断面は均一であり、DLAO 鎖、LLAO 鎖と racLAO 鎖がポリマーネットワーク中では相容化していた (Fig. 5.3.9)。sc-PLA は PDLLA とは相溶化することは既に報告されている⁷⁾ので、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の DLAO 鎖、LLAO 鎖と racLAO 鎖は配列に関係なく相容化する。50 wt. % の racLAO 成分の導入による結晶化の抑制は LLAO 鎖および DLAO 鎖の希釈効果により起こったと考えられる。また、PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の racLAO 成分の増加に伴う T_g の低下は、低い T_g を持つ racLAO と比較的の高い T_g を持つ DLAO 鎖と LLAO 鎖の相容化により引き起こされたと考えられる。

Tab. 5.3.3 DSC data collected from the heating curves after isothermally melt crystallizing at a specified temperature for 60 min for PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs (100/0, 75/25 and 50/50)

Sample	T_c (°C)	$T_{m, hc}$ (°C)	$\Delta H_{m, hc}$ (J g ⁻¹)	$T_{m, sc}$ (°C)	$\Delta H_{m, sc}$ (J g ⁻¹)	$\chi_{c, hc}$ (%)	$\chi_{c, sc}$ (%)
PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 100/0	120	131.2	2.47	172.3	28.9	2.65	20.4
PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 100/0	130	139.5	1.46	166.7	26.3	1.57	18.5
PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 100/0	140	147.8	0.81	171.3	18.4	0.87	13.0
PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 75/25	120	131.7	3.84	169.1	23.4	5.5	22.0
PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 75/25	130	141.4	2.31	169.3	17.2	3.31	16.1
PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 75/25	140	148.9	0.37	173.8	12.0	0.53	11.2
PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 50/50	120	—————	0.0	164.0, 177.8	13.1	0.0	18.5
PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 50/50	130	—————	0.0	167.2, 177.7	6.18	0.0	8.7
PEU-DG4scLAO/PD2racLAO 50/50	140	—————	0.0	173.2	3.51	0.0	4.9

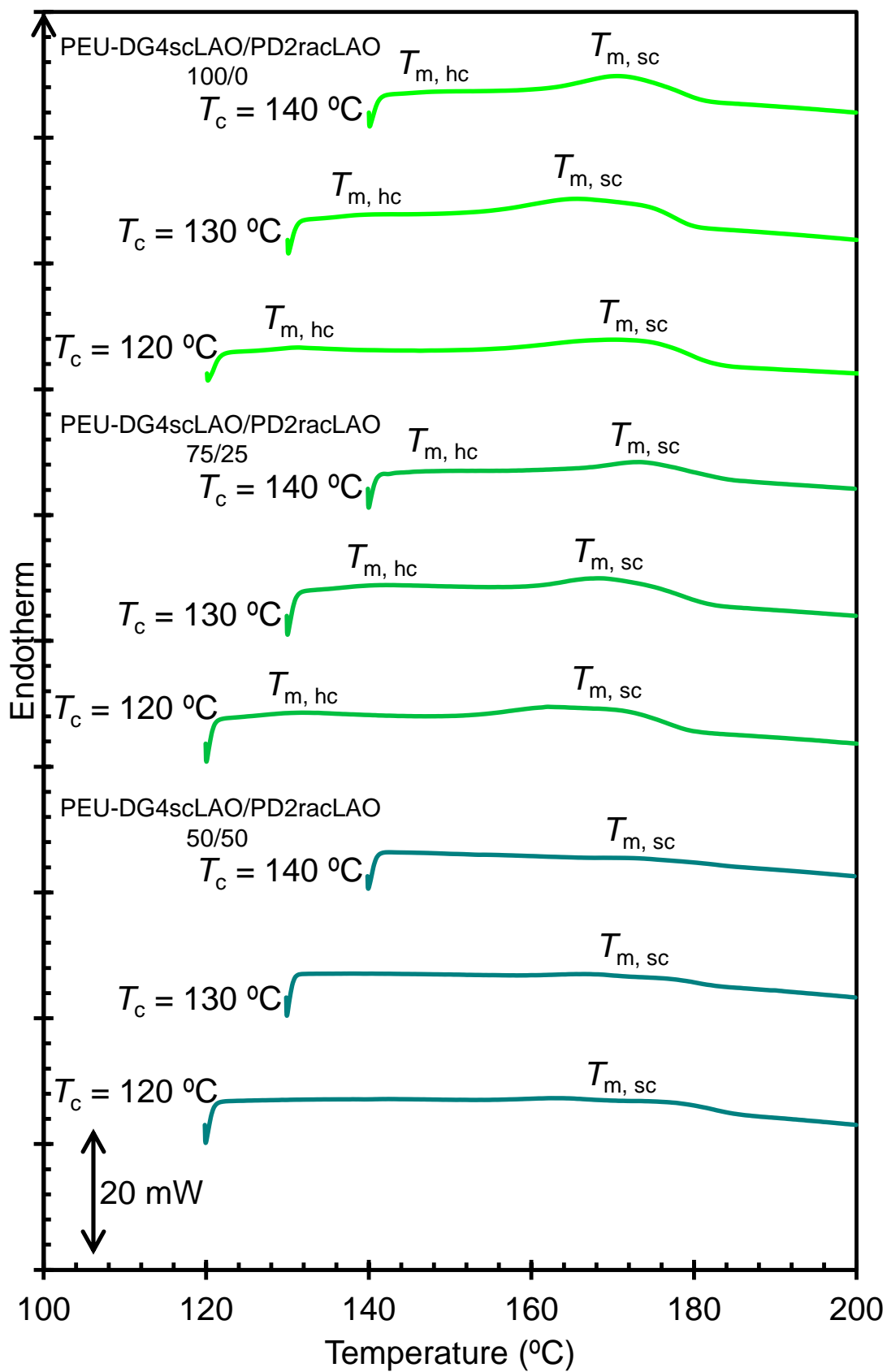


Fig. 5.3.8 The heating DSC curves of the PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100) after isothermally crystallizing at 120, 130 or 140 °C for 60 min

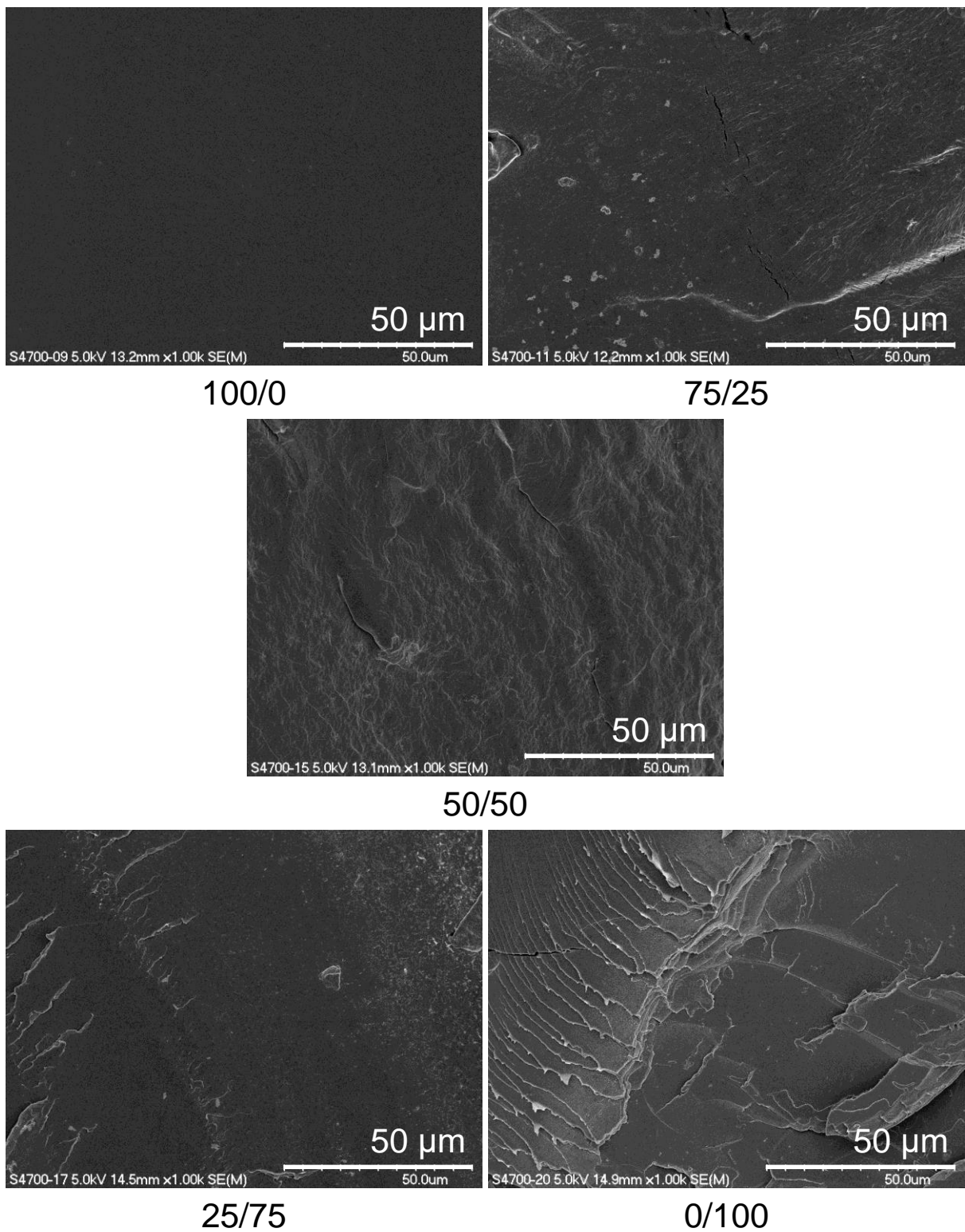


Fig. 5.3.9 FE-SEM images of the fractured surfaces of PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

5.3.4 PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の熱物性

DG4LLAO、DG4DLAO、PEU-DLAO および PEU-DG4scLAO/PD2racLAO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100)の TGA 曲線を Fig. 5.3.10 に示す。DG4DLAO の T_5 (240.0 °C)は DG4LLAO(265.1 °C)よりもかなり低かった。PLA の熱分解は、主に分子内のエステル交換反応により乳酸の環状オリゴマーと LA が生成することが原因であることが知られている^{8,9)}。明確な理由はわからないが、DG4DLAO と DG4LLAO 間の熱分解の違いは、おそらく、キラル DG コアにより誘導された、いくらかの立体配座を有する 2 本腕の間のエステル交換の反応性が DLAO 鎖と LLAO 鎖間で違いが出た可能性がある。PEU-DG4DLAO の T_5 (252.3 °C)は DG4DLAO (240.0 °C)よりも高く、ポリマーネットワークの形成により耐熱性を改善された。100/0 サンプルの T_5 (273.9 °C)は DG4LLAO および DG4DLAO (265.1 および 240.0 °C)よりも高かった。sc-PLA と PLLA または PDLA の耐熱性がわずかな差しかないことを考えると⁸⁾、その T_5 の上昇もまたネットワークの形成に起因すると考えられる。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の T_5 は PD2racLAO 成分が増加するとわずかに低下した。

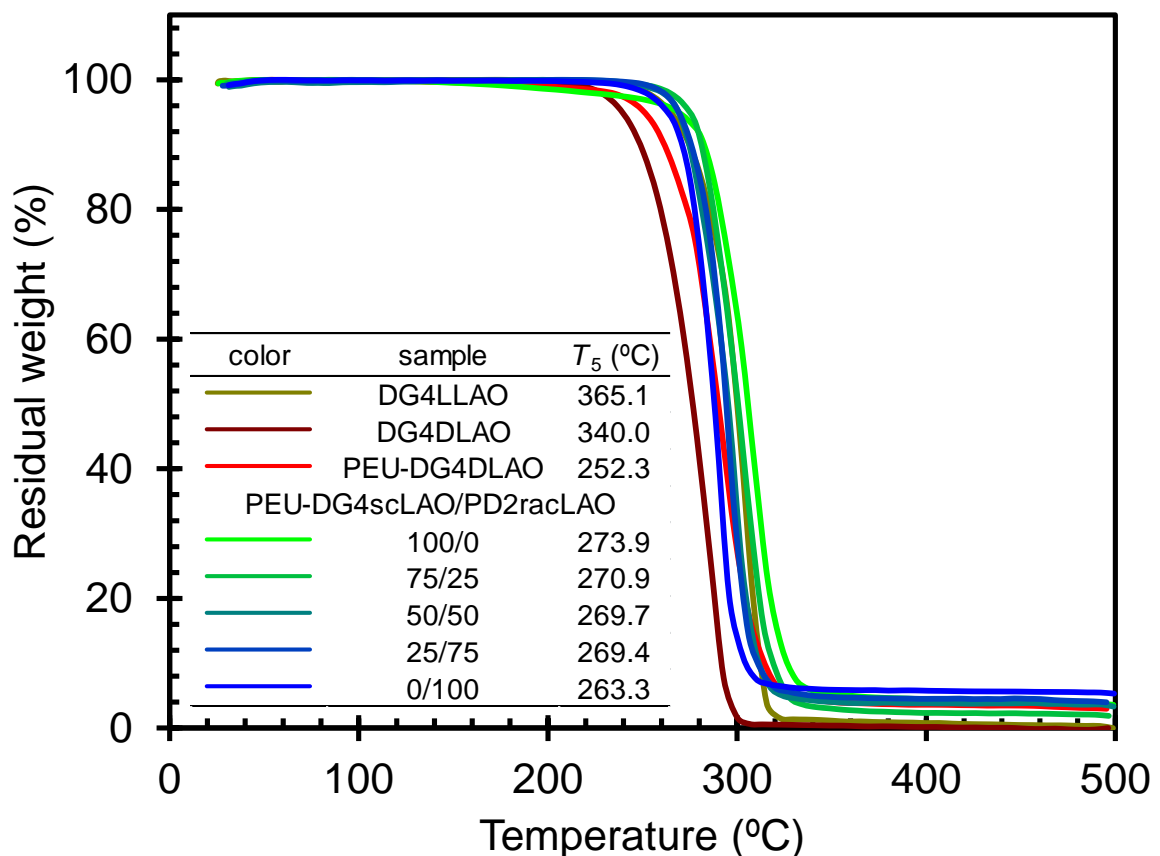


Fig. 5.3.10 TGA curves of DG4LLAO, DG4DLAO, PEU-DG4DLAO and PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

5.3.5 PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の力学物性

PEU-DG4DLAO および PEU-DG4scLAO/PD2racLAO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) の応力-ひずみ曲線を Fig. 5.3.11 に示す。応力-ひずみ曲線から計算した引張物性を Fig. 5.3.12 にまとめた。100/0 サンプルは PEU-DG4DLAO よりも高い引張強度および弾性率を示した。これは、結晶性ポリマーネットワークである 100/0 サンプルが高い $X_{c, sc}$ (36.8%) を有する一方、PEU-DG4DLAO は非晶性ポリマーネットワークであることと関連している。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の引張強度および破断点伸びは racLAO 成分を増加すると減少した。これは、PDLLA が sc-PLA よりも低い引張強度および破断点伸びを示すことと同じ傾向であった²⁾。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の引張弾性率は、全てのサンプルが S 字型の応力-ひずみ曲線 (Fig. 5.3.11) であったため、racLAO 成分の増加とともに規則的に変化しなかったが、PD2racLAO 成分が増加すると引張弾性率が減少する傾向がみられた。この結果は、PD2racLAO 成分が増加すると $\chi_{c, sc}$ および架橋密度が減少したという結果と一致していた。さらに、PD2racLAO 成分の増加に伴う引張強度および弾性率の低下は、chloroform 抽出後のゲル分率の結果からも分かるように、分岐ポリマーおよび線状ポリマーの増加が原因であることが考えられる。PEU-DG4scLAO は第 3 章の MH-4scLAO と第 4 章の PEU-3scLAO (2.9 % および 3.0 %) よりも高い破断点伸び (6.6%) を示した。また、PEU-DG4scLAO の応力-ひずみ曲線の面積から計算した引張靱性は 1.06 MJ m^{-3} であり、これも第 3 章の MH-4scLAO と第 4 章の PEU-3scLAO (0.70 MJ m^{-3} および 0.41 MJ m^{-3}) よりも高かった。PEU-DG4scLAO の DG コアは第 3 章の MH-4scLAO の PERT コアおよび第 4 章の PEU-3scLAO の GC コアよりも柔軟で強靱な物性の発現に寄与していると考えられる。

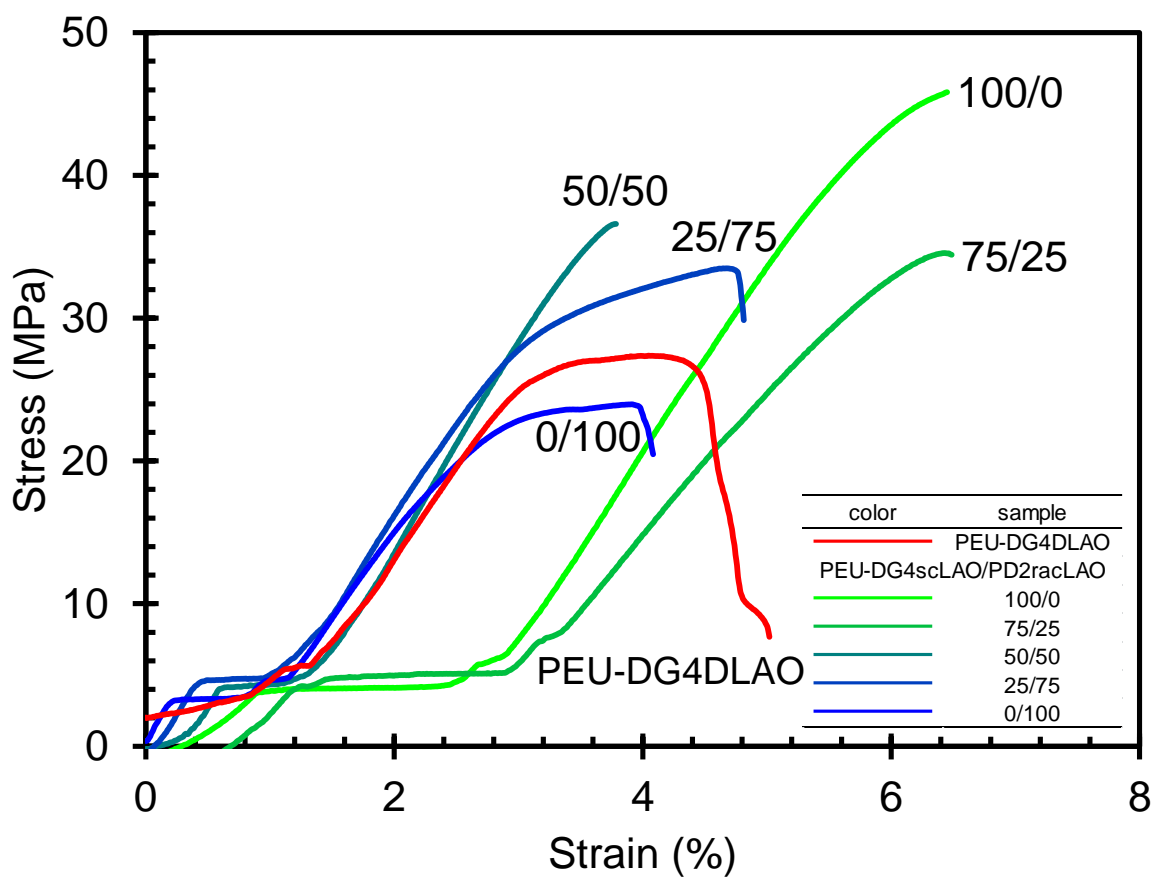


Fig. 5.3.11 Stress-strain curves of PEU-DG4DLAO and PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

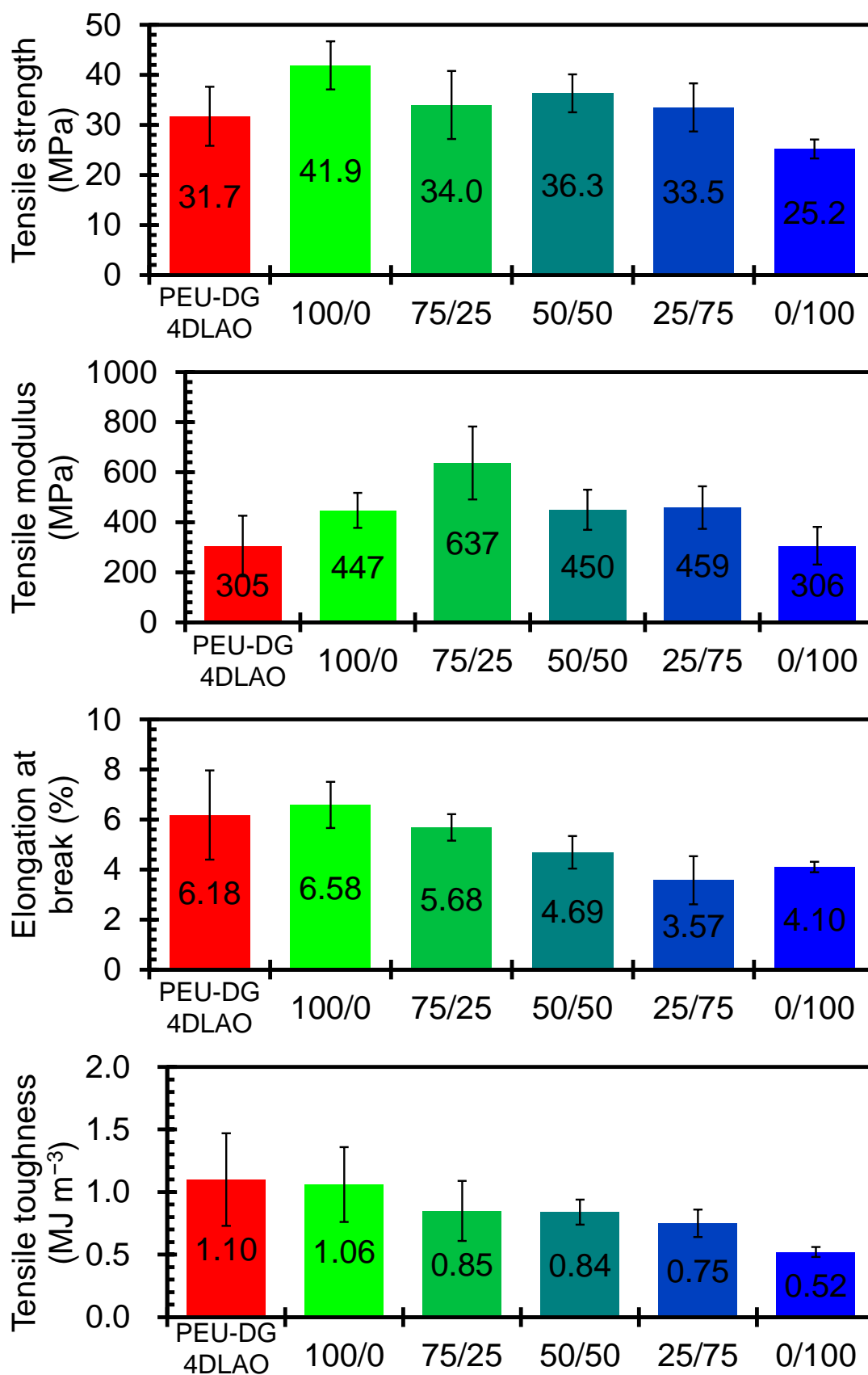


Fig. 5.3.12 Tensile properties of PEU-DG4DLAO and PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

5.4. 結論

全てが再生可能資源である、DG と LLA、DG と DLA および PD と LLA、DLA から DGLLAO、DGDLAO および PDracLAO をそれぞれ合成した。3 つのオリゴマーと HDI の架橋反応によりバイオベースポリエステルウレタンネットワーク (PEU-DG4scLAO/PD2racLAO) を合成した。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の sc 結晶の形成および力学物性を PEU-DG4DLAO と第 3 章の MH-4scLAO および第 4 章の PEU-3scLAO と比較した。ヒドロキシ基とイソシアネート基の反応によるネットワーク構造の形成は FT-IR 分析およびゲル分率の測定により確認した。XRD 分析から PEU-DG4scLAO/PD2racLAO では sc 結晶のみが、DG4LLAO と DG4DLAO では hc 結晶が形成され、PEU-DG4DLAO は非晶性であることが明らかになった。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の $T_{m, sc}$ は DG4LLAO および DG4DLAO の $T_{m, hc}$ よりもかなり高かったが、DG4scLAO よりもわずかに低かった。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO は、200 °C で熔融後、100 °C min⁻¹ で急冷、その後 20 °C min⁻¹ 加熱したが、結晶化しなかったこの結果は、高い冷結晶化能力を有する第 3 章の MH-4scLAO または第 4 章の PEU-3scLAO とは対照的であった。偏光顕微鏡による等温結晶化挙動の観察から、以下のことが分かった: 75/25 サンプルでは多くの数の LAO 球晶が形成され、PD2racLAO 成分が増加するほどその数が減少した; 100/0 サンプルでは最もサイズが大きい LAO 球晶が形成され PD2racLAO 成分が増加するとわずかに小さくなった。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO を熔融状態から 120–140 °C で等温結晶化した場合、100/0–75/25 サンプルでは hc 結晶のわずかな形成とともに sc 結晶が再生され、50/50 サンプルでは sc 結晶化の方が hc 結晶よりも racLAO 鎖の希釈効果による抑制を受けにくいため、sc 結晶のみが形成された。PEU-DG4scLAO の破断点伸びおよび引張靱性は第 3 章の MH-4scLAO および第 4 章の PEU-3scLAO よりも高かった。PEU-DG4scLAO/PD2racLAO の引張強度と破断点伸びは、PD2racLAO 成分が増加すると低下した。以上、本研究の DG ベースポリラクチドネットワークは、PERT および GC ベースポリマーネットワークよりも低い冷結晶化能力およびより強靱な物性を有する材料となった。ステレオブロックポリラクチドネットワーク中に 25 wt. % の PD2racLAO 成分の導入により核形成能が高められ、50 wt. % の PD2racLAO 成分を導入により sc 結晶のみを再生することができた。

5.5 参考文献

- 1) E. W. Fischer, H. J. Sterzel, G. Wegner, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, *Colloid. Polym. Sci.*, **251**, 980-990 (1973)
- 2) H. Tsuji, Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications, *Macromol. Biosci.*, **5**, 569-597 (2005)
- 3) T. Isono, Y. Kondo, I. Otsuka, Y. Nishiyama, R. Borsali, T. Kakuchi, T. Satoh, Synthesis and Stereocomplex Formation of Star-Shaped Stereoblock Polylactides Consisting of Poly(L-lactide) and Poly(D-lactide) Arms, *Macromolecules*, **46**, 8509-8518 (2013)
- 4) W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, Gerrit Ten Brinke, P. Zugenmaier, Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers, *Macromolecules*, **23**, 634-642 (1990)
- 5) K. Fukushima, Y. Kimura, Stereocomplexed polylactides (Neo-PLA) as high-performance bio-based polymers: their formation, properties, and application, *Polym. Int.*, **55**, 626-642 (2006)
- 6) Y. Li, C. Han, X. Zhang, Q. Dong, L. Dong, Effects of molten poly(D,L-lactide) on nonisothermal crystallization in stereocomplex of poly(L-lactide) with poly(D-lactide), *Thermochim. Acta*, **573**, 193-199 (2013)
- 7) Y. Li, C. Han, Y. Bian, Q. Dong, H. Zhao, X. Zhang, M. Xu, L. Dong, Effects of molten poly(D,L-lactide) on nonisothermal crystallization in stereocomplex of poly(L-lactide) with poly(D-lactide), *Thermochim. Acta*, **580**, 53-62 (2014)
- 8) F. D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Moder, O. Wachsen, Thermal decomposition of biodegradable polyesters-II. Poly(lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 329-342 (1996)
- 9) O. Wachsen, K. H. Reichert, R. P. Kruger, H. Much, G. Schulz, Thermal decomposition of biodegradable polyesters-III. Studies on the mechanisms of thermal degradation of oligo-l-lactide using SEC, LACCC and MALDI-TOF-MS., *Polym. Degrad. Stab.*, **55**, 225-231(1997)

第 6 章

ジグリセロール変性4本腕L-ラクチドオリゴマーとプロピレンセバケートオリゴマーからなるポリマーネットワークの合成と物性

6.1 緒言

前章では、オールバイオベースのポリマーネットワークとして DG4LLAO、DG4DLAO と HDI からなるネットワークに PD2racLAO を組み込むことにより、熔融後の等温結晶化より hc 結晶化を抑制し、sc 結晶のみを生成させることができたが、当初の目的である靱性に関しては、高い値の材料を合成することには成功しなかった。そこで、本章では、柔軟性を発現可能なバイオベース脂肪族エステルオリゴマーとして、両末端ヒドロキシ基プロピレンセバケートオリゴマー(H2PSeO、重合度 $n = 6.7$)を合成し、DG4LLAO ($n = 10.5$)と H2PSeO を MDI で架橋することにより得られるポリエステルウレタンネットワーク (PEU-LAO/PSeO)の熱および力学物性を評価した。特に本章では、PSeO 鎖の組み込みによる PLA ネットワークの柔軟性および引張靱性の改良に焦点を当てた。

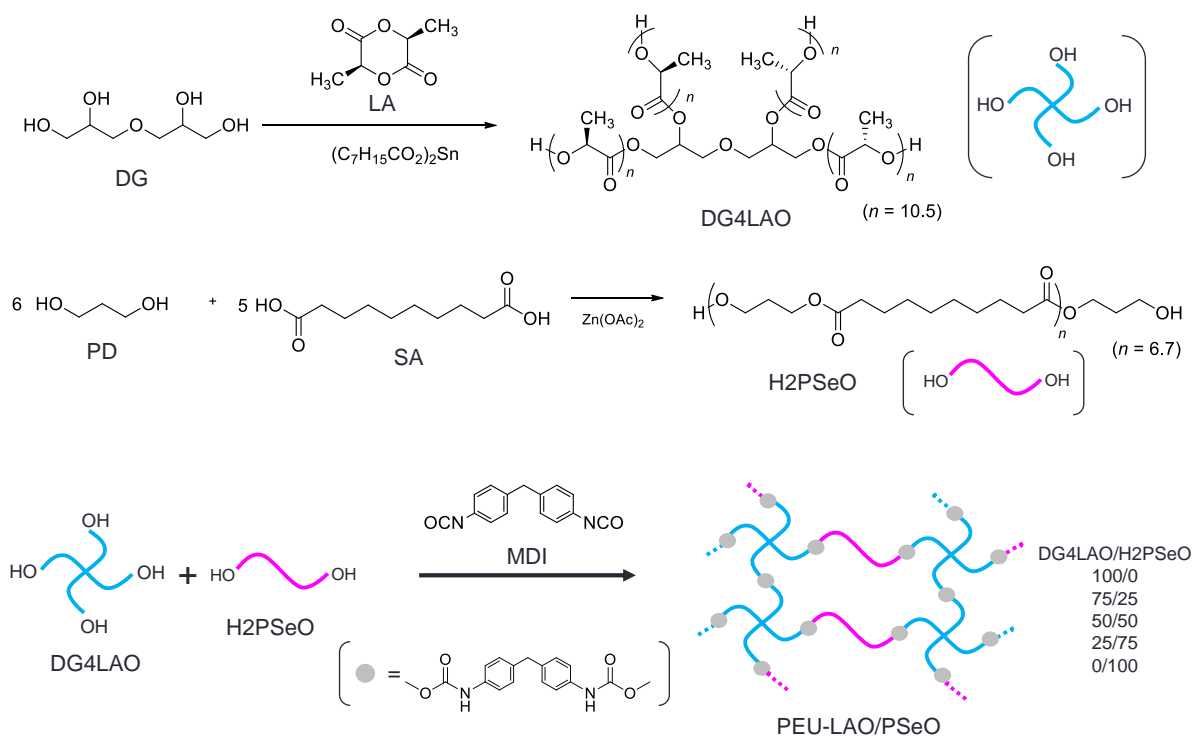


Fig. 6.1.1. Synthesis of DG4LLAO, H2PSeO and PEU-LAO/PSeOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100).

6.2 実験

6.2.1 本研究に用いた試薬

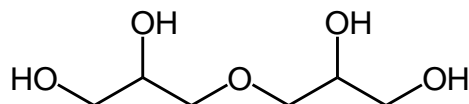
本論では、以下の試薬を実験に用いた。

α,α' -Diglycerol (DG)

阪本薬品工業(株)

Mw : 166.17

m.p. 240 °C



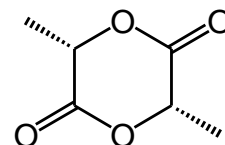
L-lactide (LLA)

武蔵野化学研究所(株)

Mw 144.13

m.p. 92-94 °C

b.p. 255 °C

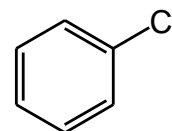


Chlorobenzene

和光純薬工業(株)

Mw 112.56

m.p. -45 °C

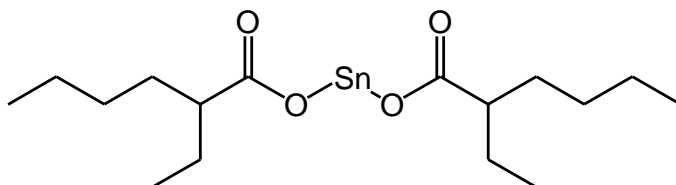


Tin 2-ethylhexanoate ((Oct)₂Sn)

和光純薬工業(株)

Mw 405.12

b.p. 228.0 °C

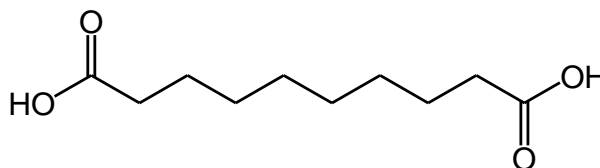


Sebacic acid (SA)

武蔵野化学研究所(株)

Mw 202.25

m.p. 131 °C

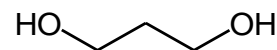


1,3-Propanediol

和光純薬工業(株)

Mw 76.09

m.p. -27 °C

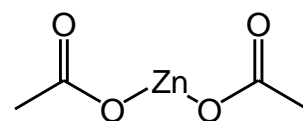


Zinc acetate (Zn(OAc)₂)

和光純薬工業(株)

Mw 183.50

m.p. 240 °C



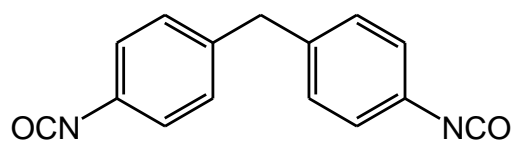
Methylenediphenyl 4,4'-diisocyanate (MDI)

東京化成工業(株)

Mw 256.26

m.p. 40.0 ~ 50.0 °C

b.p. 184.0 °C



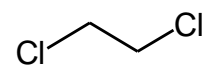
1,2-Dichloroethane (DCE)

関東化学(株)

Mw 98.96

m.p. -35.0 °C

b.p. 83.0 ~ 84.0 °C



6.2.2 DG4LLAO、H2PSeO の合成

DG (1.00 g, 6.02 mmol)と LLA (19.08 g, 132.4 mmol)を chlorobenzene 30 mL に溶解し、150 °C で 1 h 攪拌した後、(Oct)₂Sn (0.208 g, 0.513 mmol)を加え、150 °C で 24 h 攪拌した。得られた反応混合物を攪拌した hexane 中に注ぎ、分離した目的物をデカンテーションにより取り出し、さらに、3 回以上 hexane で洗浄、デカンテーションを行った。その後、反応混合物を 80 °C で 24 h で真空乾燥をし、粘性固体の生成物 DGLDLAO を 19.4 g (収率 96 %)で得た(Fig. 6.1.1)。¹H-NMR より測定した DG4LLAO の *n* 値は 10.5 であった。

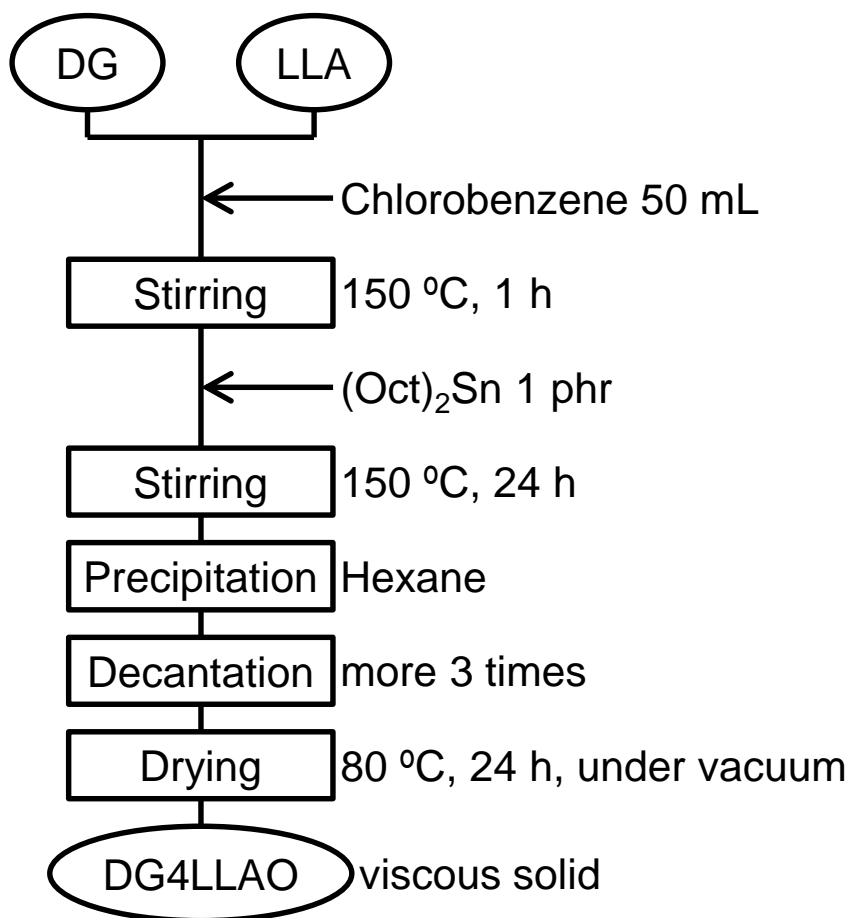


Fig. 6.2.1. Flow chart of the synthesis of DG4LLAO

PD (8.80 g, 115.6 mmol)と SA (19.49 g, 96.37 mmol)を窒素雰囲気下、150 °C で攪拌し、Zn(OAc)₂ (0.028 g, 0.153 mmol)を加え、さらに、170 °C、40 mbar で 24 h 攪拌した。得られた反応物を chloroform(300 mL)に溶解し、イオン交換水で洗浄した。分離した chloroform 層を硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過を行い、減圧濃縮した。得られた固体を 40 °C で 48 h で真空乾燥をし、黄色粉末の生成物 H₂PSeO を 18.2 g (収率 64 %)で得た。¹H-NMR より測定した H₂PSeO の重合度は 6.7 であった。

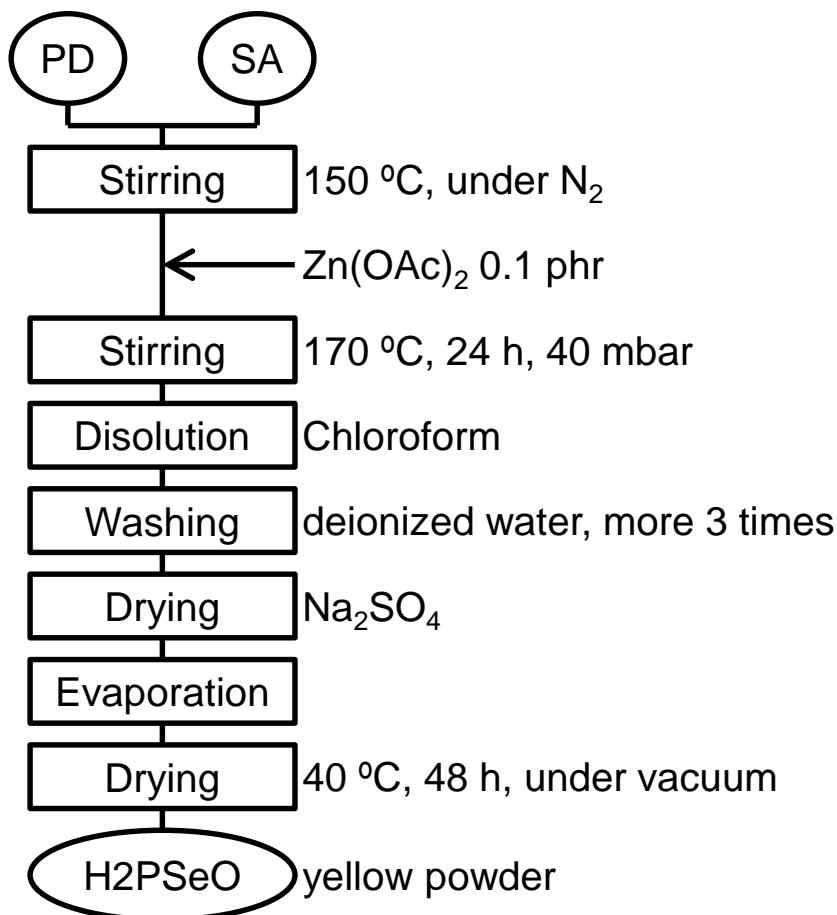


Fig. 6.2.2. Flow chart of the synthesis of H₂PSeO

6.2.3 PEU-LAO/PSeO の合成

DG4LLAO (2.20 g, 0.48 mmol)、H2PSeO (2.20 g, 1.40 mmol) と MDI (0.61 g, 2.37 mmol) を DCE (50 mL) に溶解し、得られた溶液をポリ(テトラフルオロエチレン)製のシャーレ (直径: 100 mm) に注いだ。この時、(DG4LLAO + H2PSeO)/MDI 中の OH/NCO のモル比は 1/1 とした。混合物を電気オーブンで 60 °C、24 h 乾燥した後、さらに 130 °C、4 h 乾燥した。得られた PEU-LAO/PSeO 50/50 フィルム(厚さ: ca. 0.8 mm) をシャーレから取り出した。同様の操作方法で、PEU-LAO/PSeO (100/0, 75/25, 25/75, 0/100) フィルムも合成した。

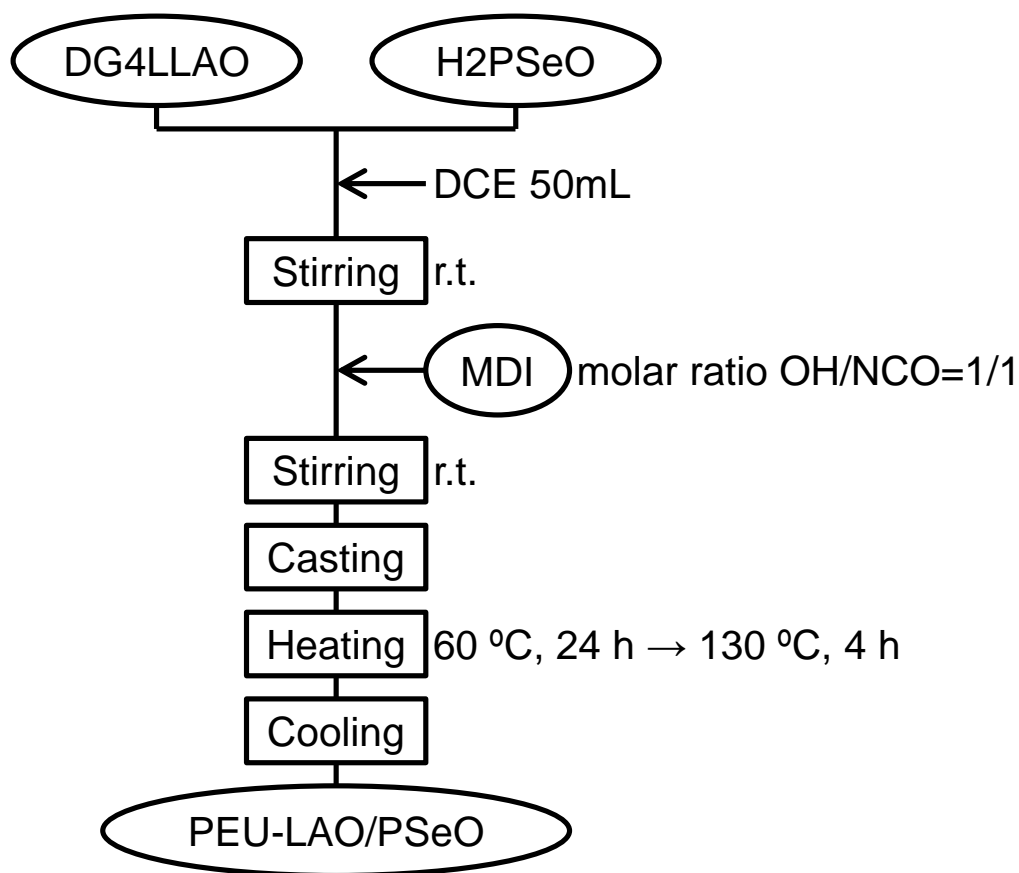


Fig. 6.2.3. Flow chart of the preparation of PEU-LAO/PSeO

Tab. 6.2.1 Feed amounts of DG4LLAO, H2PSeO and MDI

PEU-LAO /PSeO	DG4LLAO		H2PSeO		MDI	
	g	mmol	g	mmol	g	mmol
100/0	4.32	1.36	0.00	0.00	0.68	2.71
75/25	3.24	1.02	1.09	0.64	0.67	2.67
50/50	2.16	0.68	2.18	1.28	0.66	2.64
25/75	1.08	0.34	3.27	1.93	0.65	2.60
0/100	0.00	0.00	4.36	2.57	0.64	2.57

6.2.4 測定

フーリエ変換赤外スペクトル(FT-IR)は、島津製作所(日本、京都)の FT-IR 8400s を用いて全反射法(ATR)により室温、 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ で測定した。IR スペクトルは分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 50 回で行った。

膨潤試験は、chloroform、DMF およびエタノールを用いて行った。試料片を 1 cm^2 に切り出し、溶液に 48 h 浸漬させて膨潤したフィルムの重量を比較した。また、chloroform で膨潤したサンプルをさらに 24 h 真空乾燥させ、乾燥後の重量も比較する抽出試験も行った。膨潤度(D_s)およびゲル分率を以下の式で求めた。

$$D_s (\%) = (w_1 - w_0) / w_0$$

$$\text{Gel fraction} (\%) = w_2 / w_0$$

ここでの w_0 は元の重量、 w_1 は 48 h 膨潤した後の重量、 w_2 は膨潤したサンプルをさらに 24 h 乾燥させた重量をあらわす。

FE-SEM は、日立 S-4700 機(日立ハイテクノロジーズ(株)製、日本、東京)を用いて、semi-IPN およびブレンドの破断面のモルフォロジーを観察した。サンプルは、液体窒素に 5 min 浸漬後に破断し、導電性を高めるために金メッキで蒸着処理をした。

偏光顕微鏡観察は、OLYMPUS 社製 OLYMPUS BX50 を用いた。光源には OLYMPUS 社製 OLYMPUS TH3 を用いた。試料をカバーガラスに乗せて $200 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 min 熔融した後、 $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で $30 \text{ }^\circ\text{C}$ まで冷却し、球晶の観察を行った。

DSC 測定は、Perkin-Elmer (Waltham, MA)製の Diamond DSC を用いた。冷却機 Cryofill を使用し、パージガスとしてヘリウムを用いた。サンプル(5 ~ 8 mg)をアルミパンにとり、以下の条件で測定を行った。

初期温度・保持: $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ 5 min
第 1 昇温: $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ $-100 \text{ }^\circ\text{C} \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$
保持: $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 30 min
第 1 降温: $100 \text{ }^\circ\text{C/min}$ $200 \text{ }^\circ\text{C} \sim -100 \text{ }^\circ\text{C}$
保持: $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ 5 min
第 2 昇温: $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ $-100 \text{ }^\circ\text{C} \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$

PEU-LAO/PSeO 各組成のガラス転移温度(T_g)、冷結晶化温度(T_c)、冷結晶化エンタルピー(ΔH_c)、融点(T_m)および融解エンタルピー(ΔH_m)は第 1 および第 2 昇温の曲線から決定した。

TGA は島津製作(株)製の TGA-50 熱重量分析機を用いて 5 %重量減少温度(T_5)を測定した。3 ~ 5 mg のサンプルを、室温から 500 °C まで昇温速度が 20 °C min⁻¹、パージガスとして窒素を 50 mL min⁻¹で昇温した。

引張試験は、島津製作所(株)製のオートグラフ AG-1 を用いて以下の測定条件で行った。

サンプル数 : 7 サンプル (うち、5 サンプルを平均で使用した)

試験速度 : 3 mm min⁻¹

試験間距離 : 25 mm

試料片 厚さ : 1.0 ~ 0.6 mm 長さ : 45 mm 幅 : 7 mm

6.3 結果および考察

6.3.1 H4LLAO と H2PSeO の $^1\text{H-NMR}$ 解析

LA/OH のモル比が 5.5/1 の DG で OH 基から開始した LA の開環重合により DG4ALO を合成した(Scheme 1)。DMSO- d_6 を使用した DG4ALO の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Fig. 6.3.1 (a) に示す。DG4LLAO の繰り返し LA 鎖と末端 LA ユニットの CH シグナル(H^d と $\text{H}^{d'}$) は δ 5.22 ppm と δ 4.24 ppm に観測できた。同様に、DG4LLAO の繰り返し LA 鎖と末端 LA ユニットの CH_3 シグナル(H^e と $\text{H}^{e'}$) は δ 1.52 ppm と δ 1.35 ppm に観測できた。DG4LLAO のコアである DG ユニットのシグナルは δ 5.16 ppm (H^b)、 δ 4.30 ppm (H^c) および δ 3.62 ppm (H^a) で観測できた。DG4LLAO の 1 本腕当たりの LA 鎖(すなわち、LLA の半分)の重合度(n)は $\text{H}^{d,b}/\text{H}^{c,d'}$ の積分値比から 10.5 と算出された。

PD/SA のモル比が 6/5 で PD と SA の重縮合反応により H2PSeO を合成した(Scheme 1)。DMSO- d_6 を使用した H2PSeO の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Fig. 6.3.1 (b) に示す。PD 由来の OH 末端の隣およびエステル結合の隣の CH_2 シグナル(H^d と $\text{H}^{d'}$) は δ 4.11 ppm と δ 3.50 ppm に観測できた。同様に、PD 由来中央に位置する CH_2 シグナル(H^e と $\text{H}^{e'}$) は δ 1.90 ppm と δ 1.51 ppm に観測できた。エステル結合された炭素原子の隣に位置する SA 由来の CH_2 シグナル(H^a) は δ 2.30 ppm と δ 2.21 ppm に観測でき、後者のシグナルは末端の H^a シグナルとした。他の SA ユニットの CH_2 シグナル(H^b と H^c) は δ 1.52 ppm と δ 1.30 ppm に観測できた。H2PSeO 全体の重合度(PD と SA が結合したユニット)の重合度(n)は $\text{H}^e/\text{H}^{e'}$ の積分値比から 6.68 と算出された。

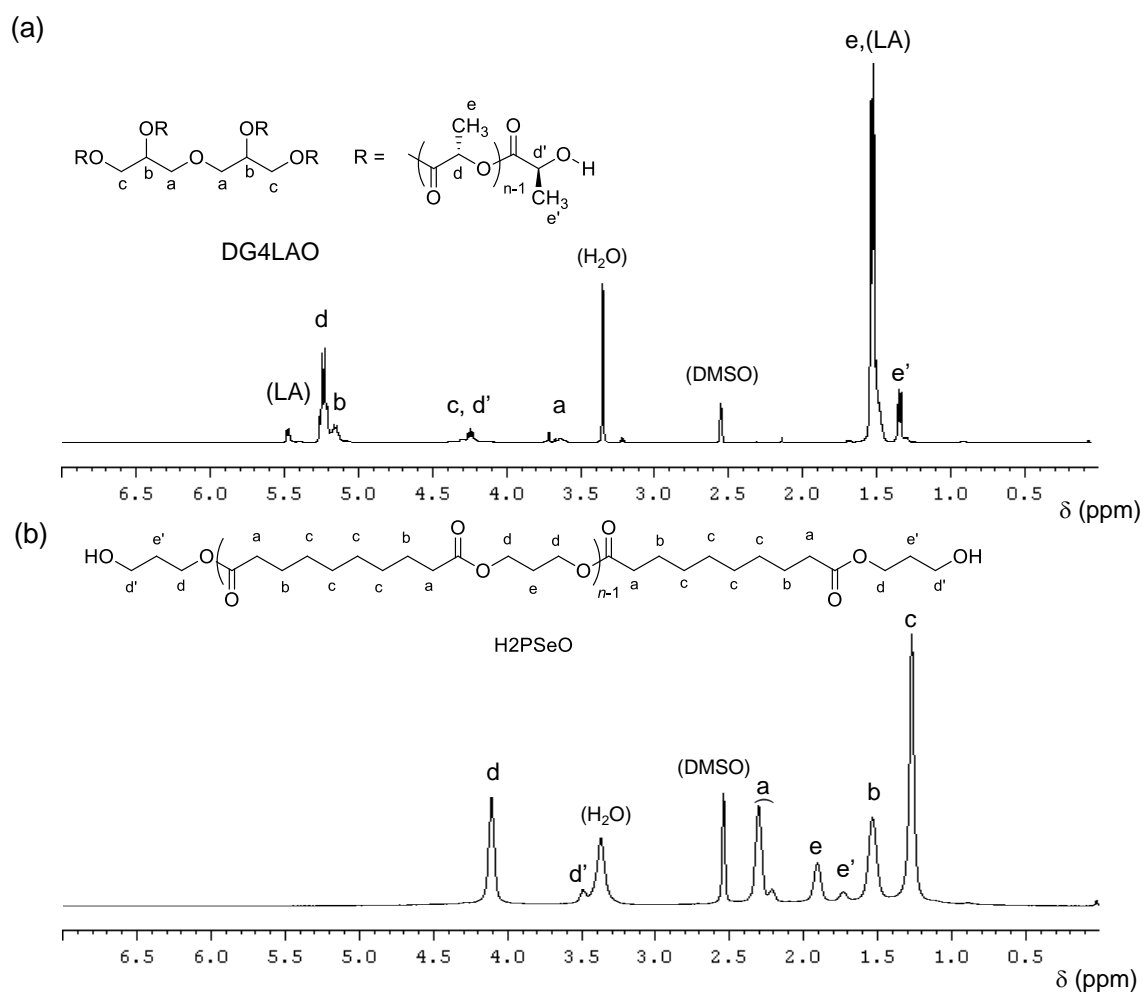


Fig. 6.3.1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) DG4LLAO and (b) H₂PSeO in $\text{DMSO-}d_6$

6.3.1 PEU-LAO/PSeO のポリウレタンネットワークの形成

DG を開始剤とした LLA の開環重合反応により合成した DG4LLAO と PD と SA の重縮合反応により合成した H2PSeO の末端 OH/NCO 比が 1/1 の MDI を DCE 中で混合し、60 °C、24 h 乾燥、さらに 130 °C、4 h 硬化させ、PEU-LAO/PSeO フィルムを合成した(Fig. 6.1.1)。DG4LLAO、H2PSeO および MDI と比較した PEU-LAO/PSeO の FT-IR スペクトルを Fig. 6.3.x に示す。DG4LLAO と H2PSeO では、3540 cm^{-1} と 3490 cm^{-1} に O-H 伸縮振動による吸収帯($\delta_{\text{O-H}}$)を示した。また、MDI では、2243 cm^{-1} 付近に NCO 伸縮振動による吸収帯($\nu_{\text{N=C=O}}$)を示した。それらの吸収帯は PEU-LAO/PSeO 100/0 と 0/100 では確認されず、新たに N-H 伸縮振動による吸収帯($\nu_{\text{N-H}}$)および N-H 変角振動による吸収帯($\delta_{\text{N-H}}$)がそれぞれ 3350 cm^{-1} および 1533 cm^{-1} にあらわれた。PEU-LAO/PSeO 100/0 と 0/100 のウレタン結合の C=O 伸縮振動による吸収帯($\nu_{\text{C=O}}$)は 1745 cm^{-1} および 1720 cm^{-1} に見られ、もとのエステル結合の $\nu_{\text{C=O}}$ と重なっていた。以上より、DG4LLAO と H2PSeO のヒドロキシ基と MDI のイソシアネート基が反応してウレタン結合が形成したことがわかる。また、PEU-LAO/PSeO 100/0 と 0/100 の合成と同様の反応条件で DG4LLAO、H2PSeO および MDI との反応により、PEU-LAO/PSeO (25/75, 50/50, 75/25) フィルムを合成した。ウレタン結合の形成に関連する 3540 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$)、1745-1720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) および 1533 cm^{-1} ($\delta_{\text{N-H}}$)の吸収帯が PEU-LAO/PSeO の FT-IR スペクトルで見られ、DG4LLAO、H2PSeO および MDI との反応によりウレタン結合が形成されたことがわかる。

ポリマーネットワークの形成を確認するために、PEU-LAO/PSeO のネットワーク中に組込まれていない chloroform 成分の抽出によりゲル分率を測定した。PEU-LAO/PSeO 100/0、75/25、50/50 および 25/75 のゲル分率の値はそれぞれ 105.1 wt. %、92.9 wt. %、90.4 wt. % および 35.8 wt. % であった。100/0、75/25 および 50/50 サンプルについて、ほとんどの成分がネットワーク中に組込まれていることが分かる。25/75 サンプルがかなり低いゲル分率を示したことは、枝分かれた高分子が chloroform に対して高い溶解性を示すことが原因として考えられる。PEU-LAO/PSeO 0/100 (すなわち、PEU-PSeO)は、サンプルが 2 官能の H2PSeO と MDI の反応からなる線状ポリマーのため、chloroform に完全に溶解した。

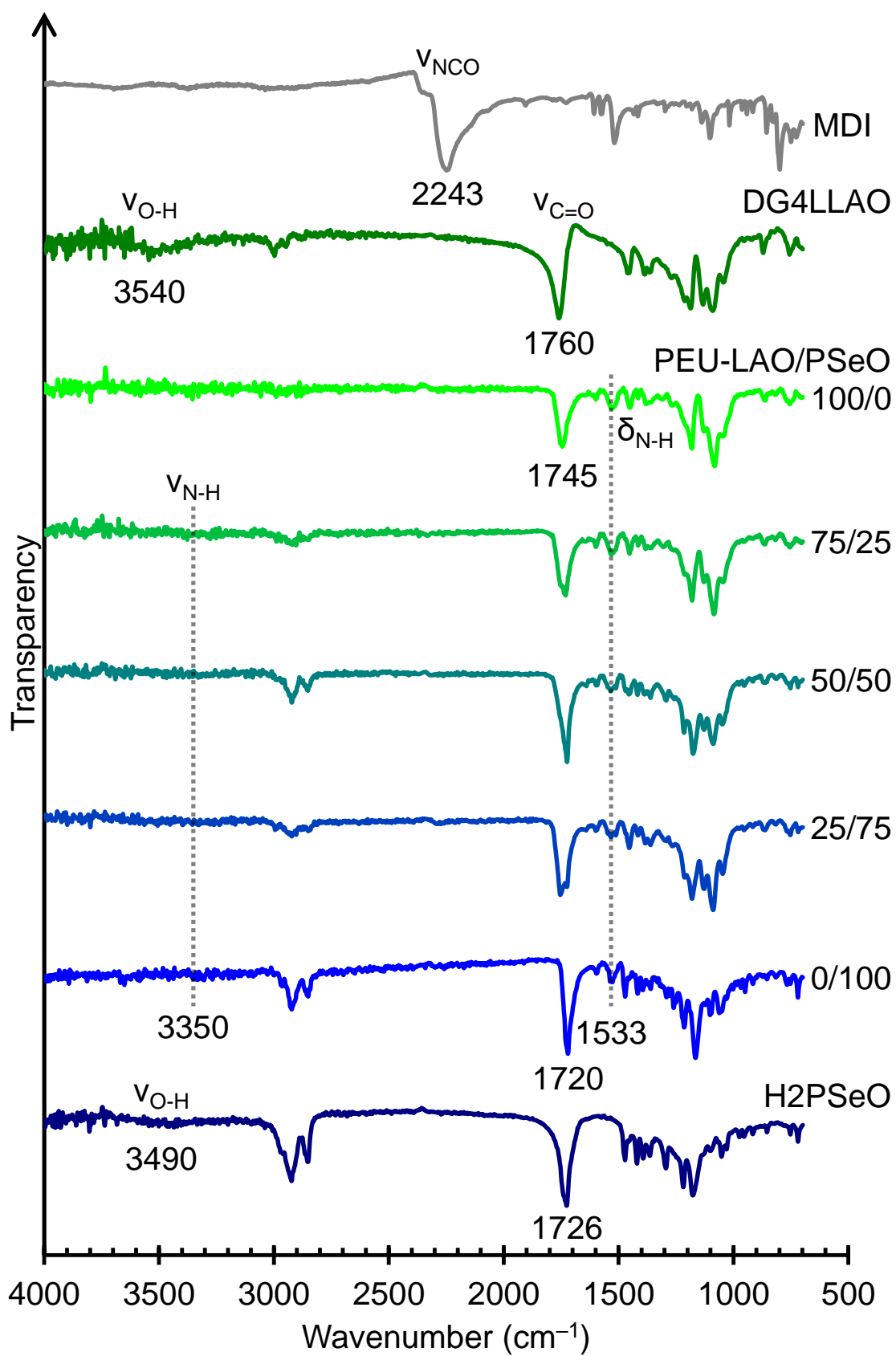


Fig. 6.3.1. FT-IR spectra of MDI, DG4LLAO, H2PSeO and PEU-LAO/PSeOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

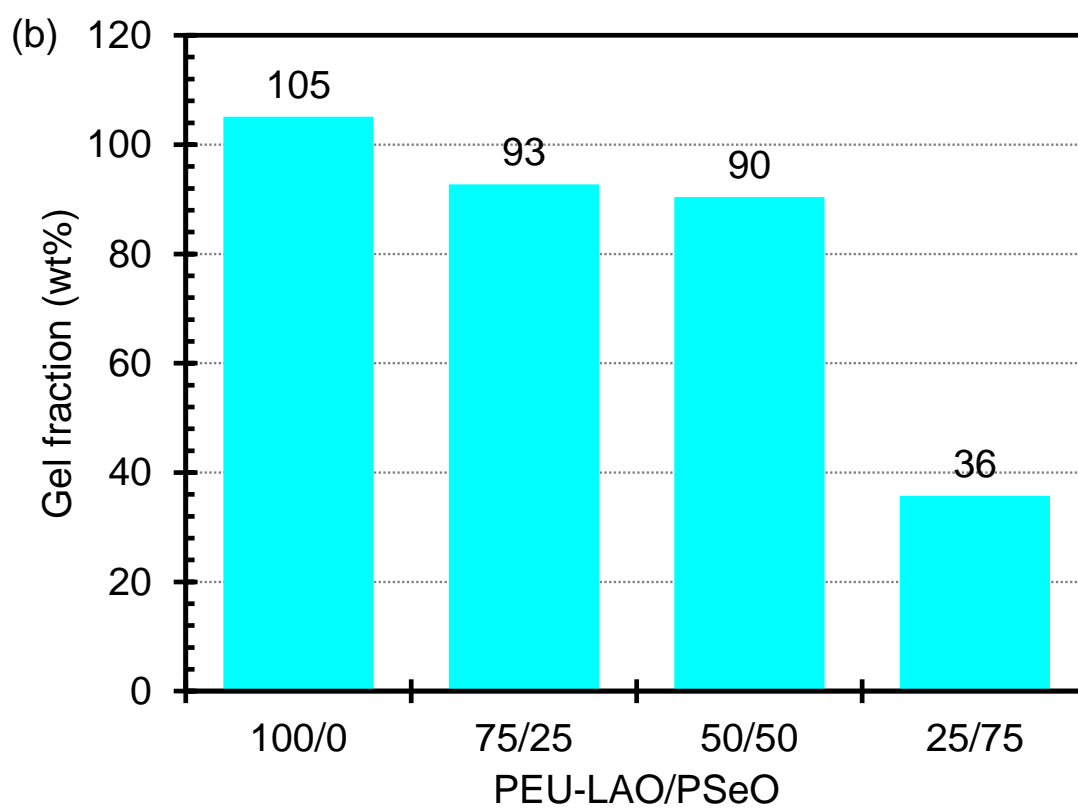
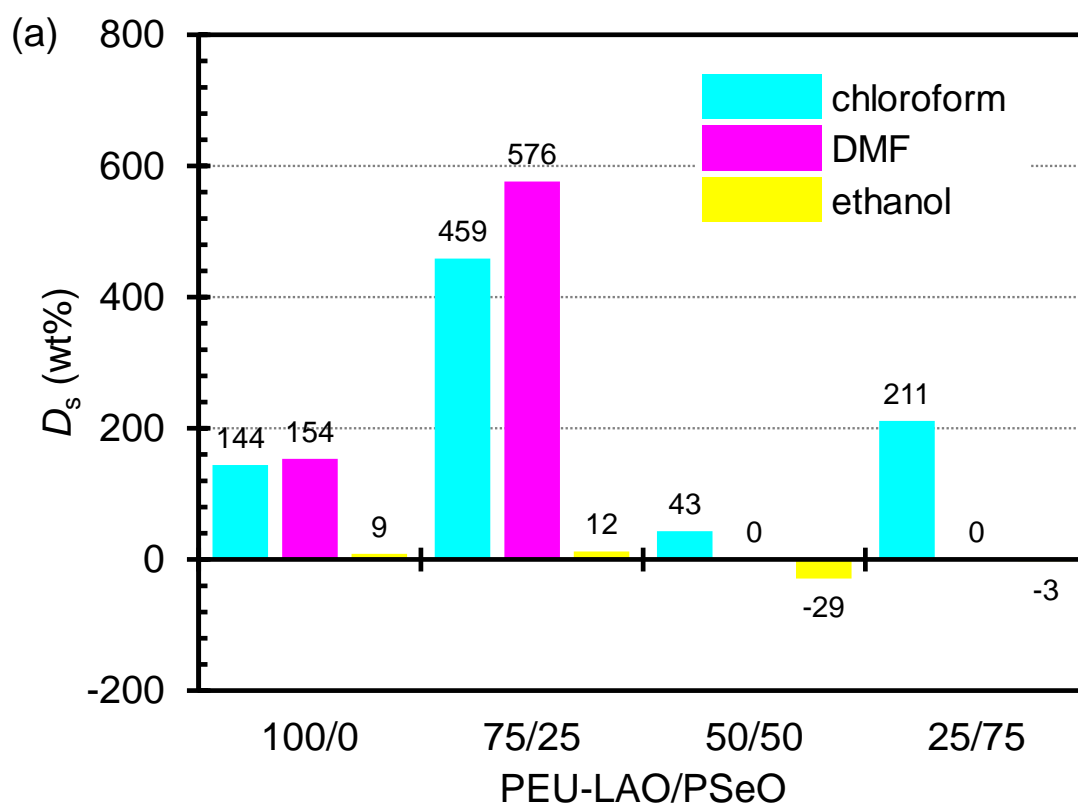


Fig. 6.3.1 (a) D_s values in chloroform, DMF and ethanol of PEU-LAO/PSeOs (100/0, 75/25, 50/50 and 25/75) and (b) gel fraction in chloroform of PEU-LAO/PSeOs (100/0, 75/25, 50/50 and 25/75)

6.3.2 PEU-LAO/PSeO のモルフォロジー

PEU-LAO/PSeO の破断面の FE-SEM 画像を Fig. 6.3.2 に示す。ホモポリマー (PEU-LAO/PSeO 100/0 および 0/100) に関して、PEU-LAO の破断面は PEU-PSeO よりも滑らかであり、PEU-LAO の方が PEU-PSeO よりも脆いことが示唆される。コポリマーネットワーク (PEU-LAO/PSeO 25/75、50/50 および 75/25) について、LAO 鎖と PSeO 鎖は非相溶系であったが、LAO 鎖と PSeO 鎖間のマクロ相分離は観察されず、2 相はかなり相容化していた。25/75 サンプルについて、相の境界を特定することは難しかった。50/50 および 25/75 サンプルは細かい相分離形態を示した。特に、PEU-LAO/PSeO 25/75 の表面上にサブミクロンサイズの LAO 鎖の微少な粒子が均一に広がっていた。DG4LLAO、H₂PSeO および MDI 架橋反応が LAO 鎖および PSeO 鎖の相容化に効果的であった。

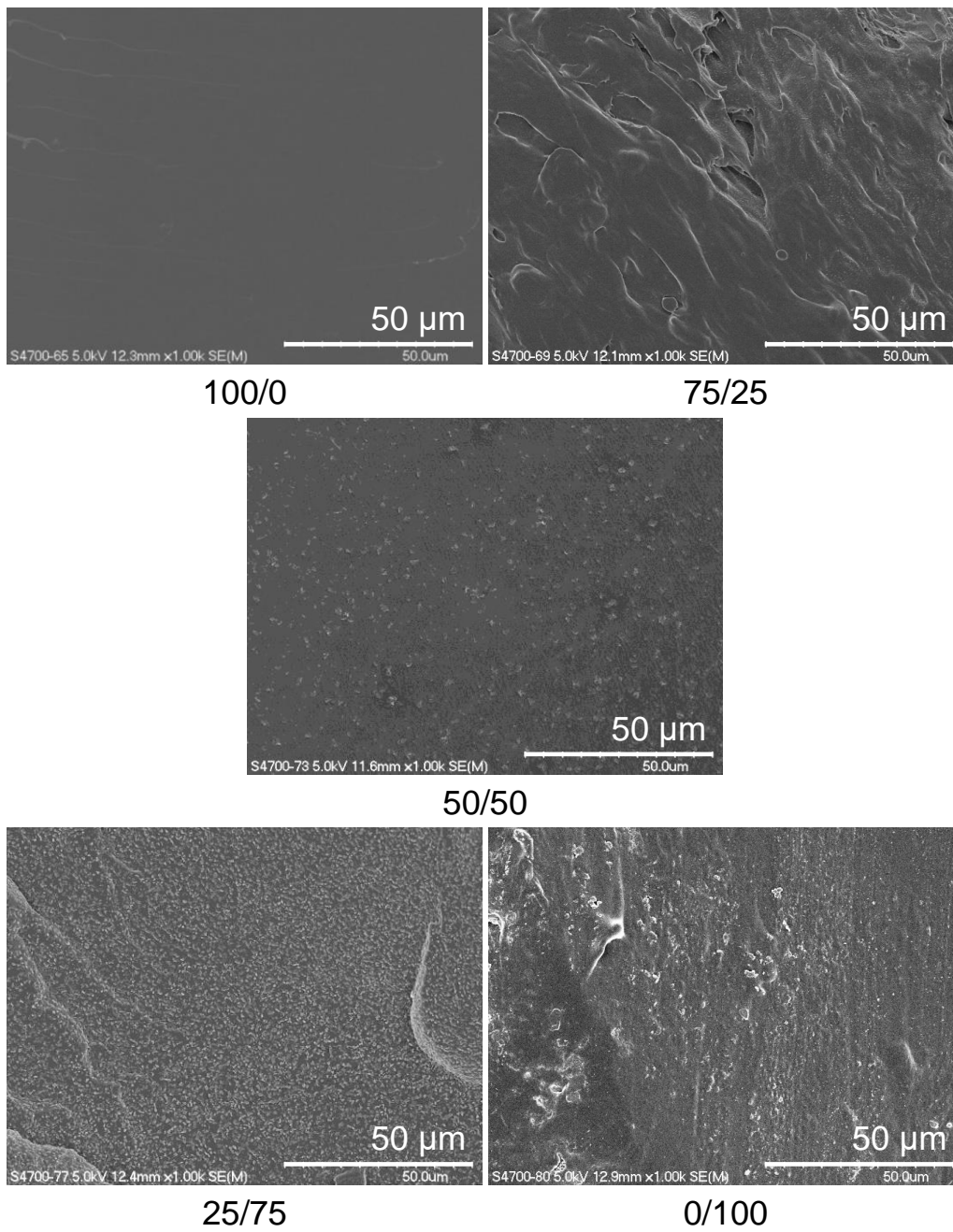


Fig. 6.3.2 FE-SEM images of the fractured surfaces of PEU-LAO/PSeOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

6.3.3 PEU-LAO/PSeO の結晶化挙動

H2PSeO、DG4LLAO および PEU-LAO/PSeO の第 2 昇温の DSC 曲線を Fig. 6.3.3 に示す。DG4LLAO は第 1 昇温で 2 つの LAO 鎖の融解吸熱ピーク ($T_{m, LAO}$:82.0, 104.6 °C, $\Delta H_{m, LAO}$:3.3, 12.6 J g⁻¹)を示したが、第 2 昇温では $T_{g, LAO}$ が 21.4 °C のみ観測された。この結果は、急冷した非晶性の DG4LLAO は 20 °C min⁻¹ の昇温速度で冷結晶化せず、合成した DG4LLAO は半結晶性ポリマーであることが分かる。PEU-LAO/PSeO 100/0 は 69.5 °C で $T_{g, LAO}$ のみを示し、DG4LLAO の $T_{g, LAO}$ よりも高かったことから、架橋構造の形成が LAO 鎖の分子運動を抑制していることが分かる。一方、H2PSeO の明確な $T_{m, PSeO}$ は第 1 と第 2 昇温がそれぞれで 58.1 °C ($\Delta H_{m, PSeO}$:77.2 J g⁻¹)と 59.1 °C ($\Delta H_{m, PSeO}$:92.1 J g⁻¹)であった。しかし、H2PSeO の $T_{g, PSeO}$ による明確な変曲点は観測できなかった。 M_n 26,000 のポリプロピレンセバケート (PPSe) の T_g 、 T_m 、 ΔH_m がそれぞれ -53.1 °C、56.8 °C および 63.2 J g⁻¹ であることが報告されている¹⁾。H2PSeO の $T_{m, PSeO}$ および $\Delta H_{m, PSeO}$ は PPSe よりもわずかに高かった。PEU-LAO/PSeO 0/100、すなわち、PEU-PSeO は -35.7 °C に $T_{g, PSeO}$ を示し、PPSe (-53.1 °C) よりもかなり高かった。合成した PEU-PSeO は -32.0 °C に $T_{g, PSeO}$ と 53.1 °C に $T_{m, PSeO}$ ($\Delta H_{m, PSeO} = 35.1$ J g⁻¹)を示し、冷結晶化の吸熱ピークは第 1 昇温で確認できた。しかし、PEU-PSeO は第 2 昇温で 4.7 °C に $T_{c, PSeO}$ および 42.1 °C に $T_{m, PSeO}$ を示し、この $\Delta H_{c, PSeO}$ (-24.2 J g⁻¹)と $\Delta H_{m, PSeO}$ (24.6 J g⁻¹)の絶対値がほぼ等しい(Fig. 6.3.3)ことから、PEU-PSeO は 100 °C min⁻¹での冷却中、結晶化しないことが分かる。これらの結果から、MDI によるウレタン結合の分子鎖の延長は PSeO 鎖の分子運動および結晶化を抑制したと考えられる。一方、PEU-LAO/PSeO 25/50、50/50 および 75/25 は 52-53 °C で $T_{m, PSeO}$ を示し、冷結晶化の発熱ピークは第 1 昇温でも第 2 昇温でも確認できなかった。熔融した PEU-LAO/PSeO 25/50、50/50 および 75/25 が 100 °C min⁻¹での冷却中、完全に結晶化したが、線状ポリマーである PEU-PSeO は結晶化しなかったことは注目すべきである。一般的にネットワーク構造の形成が組込まれたポリマーの鎖の結晶化を抑制されることが考えると、LAO 鎖の存在は、冷却中、PSeO 鎖の結晶化を促進することが示唆される。PEU-PSeO は第 2 昇温の DSC 曲線で -35.7 °C に明確な $T_{g, PSeO}$ を示した(Fig. 6.3.3)が、PEU-LAO/PSeO 72/25、50/50 および 25/75 は変曲点が非常に不明瞭であったため、 $T_{g, PSeO}$ を求めることはできなかった。

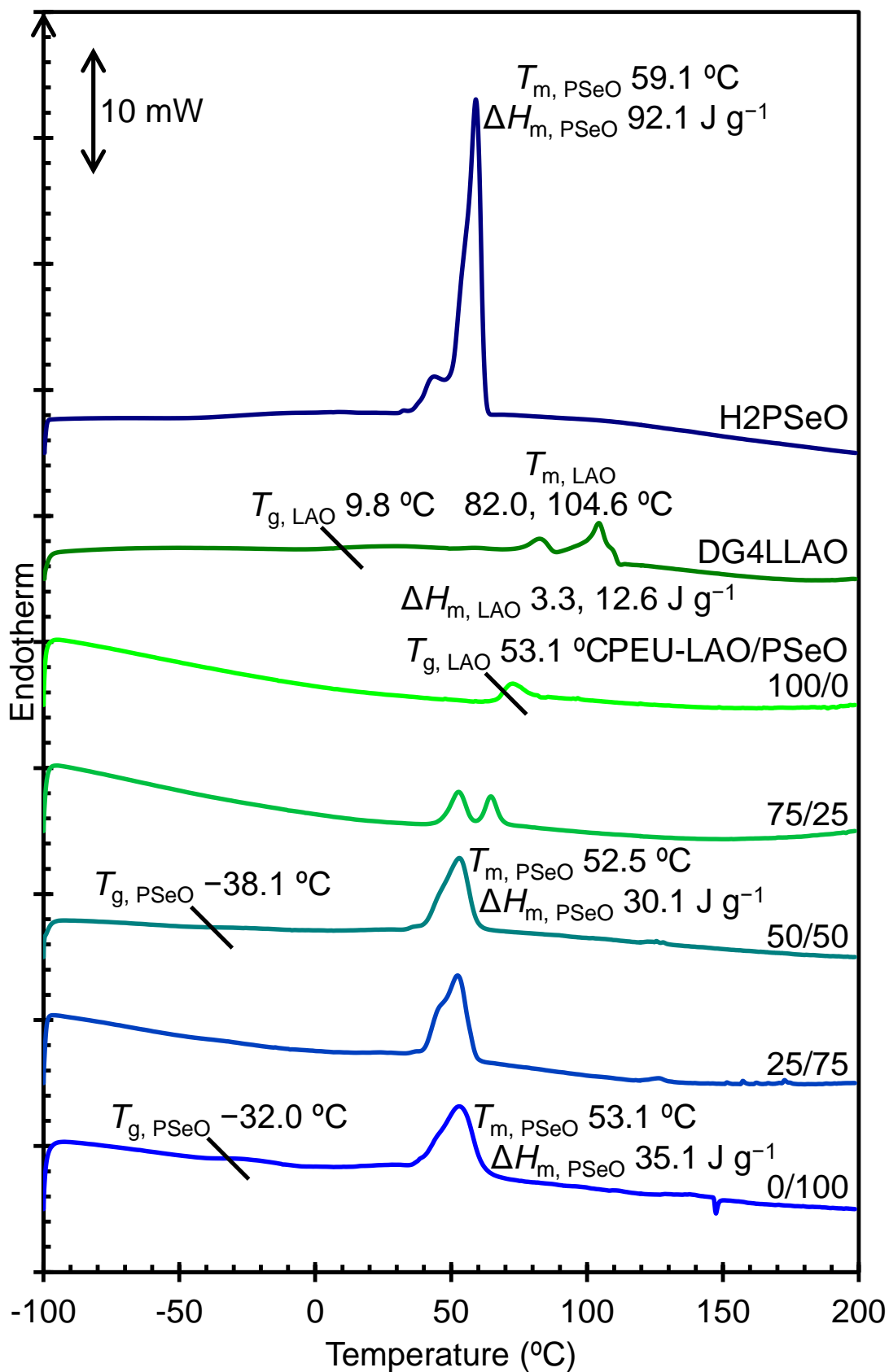


Fig. 6.3.3 The first heating DSC curves of H2PSeO, DG4LLAO and PEU-LAO/PSeOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

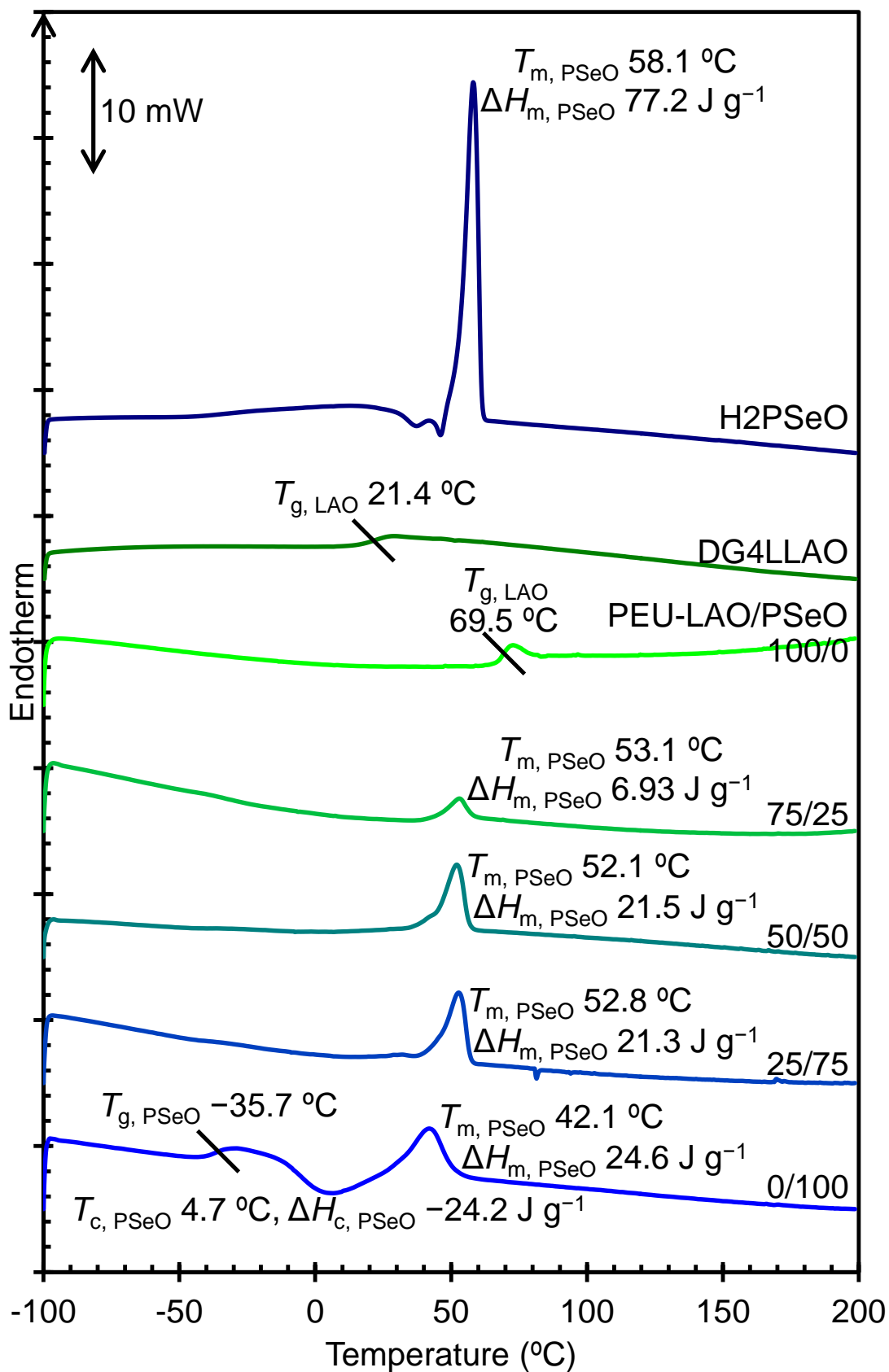


Fig. 6.3.3 The second heating DSC curves of H2PSeO, DG4LLAO and PEU-LAO/PSeOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

サンプルを 200 °C から 30 °C を 50 °C min⁻¹ で冷却後、30 °C、20 min 保持した後の PEU-LAO/PSeO の POM 画像を Fig. 6.3.4 に示す。PEU-LAO/PSeO 25/75 の PSeO 鎖の球晶は表面全体に広がっていたが、0/100 サンプルの球晶はほとんど見られず、PSeO 鎖の全体的な結晶化速度は 25 wt. % の LAO 鎖の導入により速くなった。しかし、LAO 鎖をさらに導入すると、結晶化速度は遅くなった。PEU-LAO/PSeO 75/25 サンプルは小さな球晶を形成し始めるので、結晶化速度は 0/100 サンプルよりも速くなった。これらの結果は上記の DSC 測定と一致している。

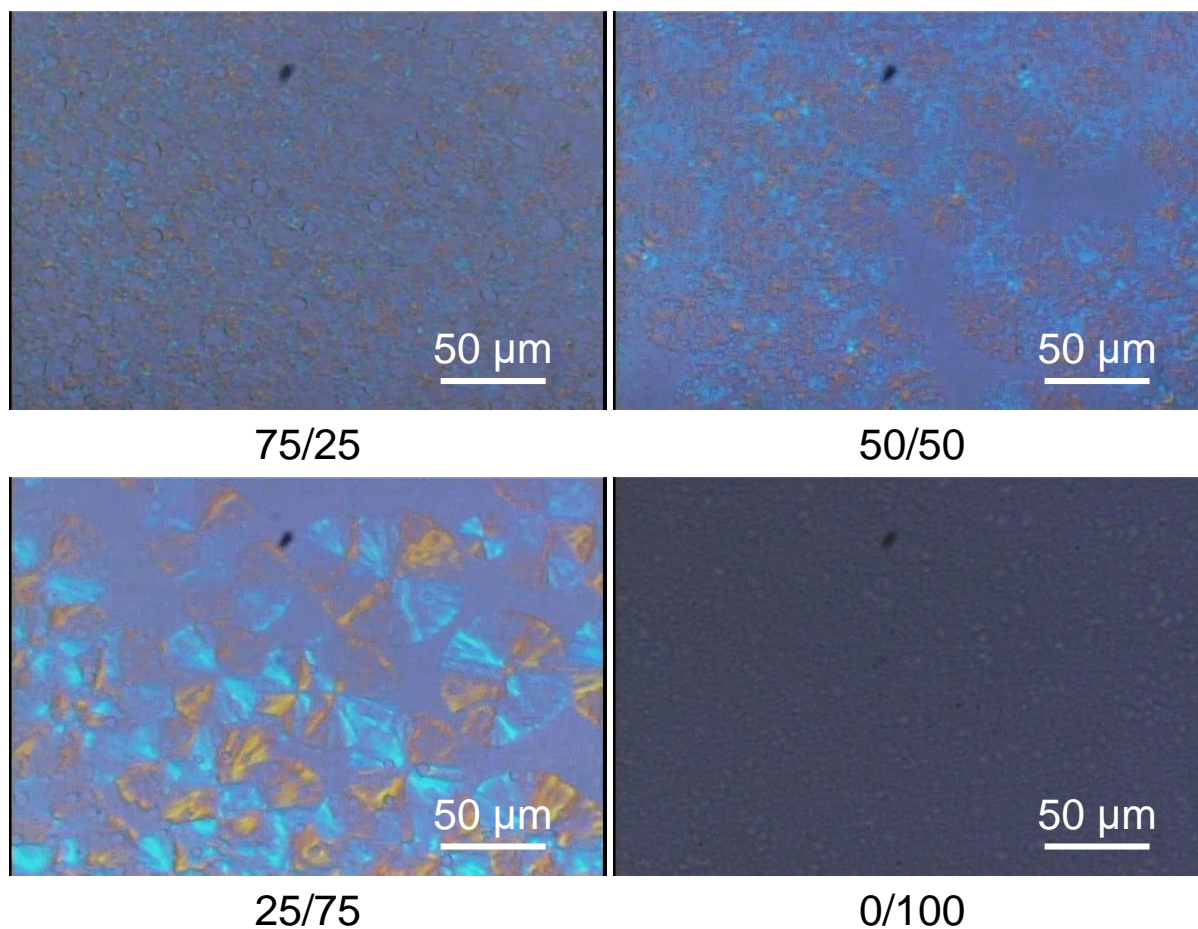


Fig. 6.3.4 Polarized optical microscope images of PEU-LAO/PSeOs (75/25, 50/50, 25/75 and 0/100) when the samples were kept at 30 °C for 20 min after cooling from 200 °C to 30 °C at a rate of 50 °C min⁻¹

6.3.4 PEU-LAO/PSeO の熱物性

PEU-LAO/PSeO の TGA 曲線を Fig. 6.3.5 に示す。PEU-PSeO の T_5 (348.8 °C) は PEU-LAO (256.1 °C) よりも高くなった。それに伴い、PSeO 成分が増加すると PEU-LAO/PSeO の T_5 が上昇した。PSeO 鎖を組込むことにより PEU-LAO ネットワークの耐熱性を改善することができた。

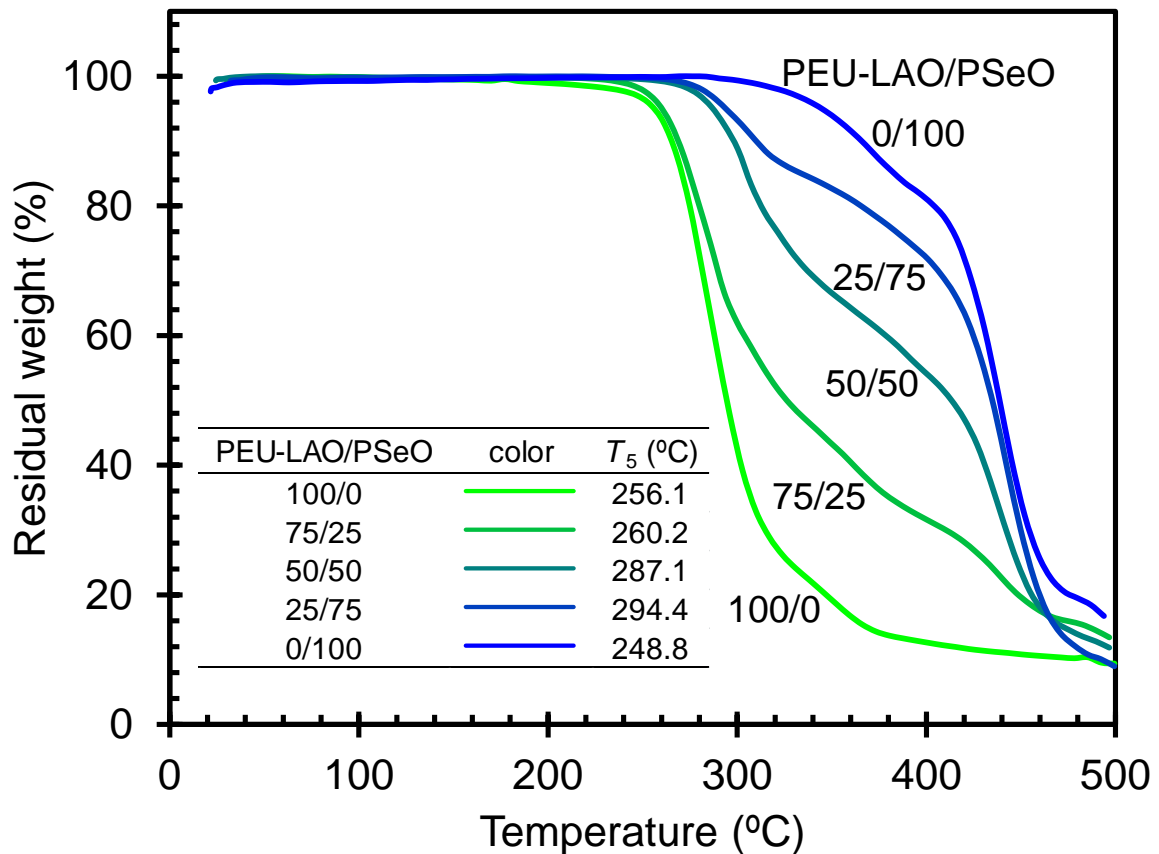


Fig. 6.3.5 TGA curves for PEU-LAO/PSeOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

6.3.5 PEU-LAO/PSeO の力学物性

PEU-LAO/PSeO の引張試験の応力-ひずみ曲線を Fig. 6.3.6 に示す。PEU-PSeO の最大応力は、PEU-LAO よりも非常に低く、PEU-PSeO は PEU-LAO よりも長いアルキル鎖を有していることに起因していると考えられる。しかし、PEU-PSeO と PEU-LAO の破断点伸び(20.8 %と 13.3 %)の間に顕著な差異は見られなかった。上記の結果であるにもかかわらず、PEU-LAO/PSeO の破断ひずみが PSeO 成分の増加とともに大きく上昇することは興味深い。靱性は単位面積および単位長のサンプルの破断時に必要なエネルギー(J m^{-3})として定義される Fig. 6.3.6 の応力-ひずみ曲線下の面積から求めた PEU-LAO/PSeO 100/0-25/75 の靱性は PSeO 成分とともに上昇した。

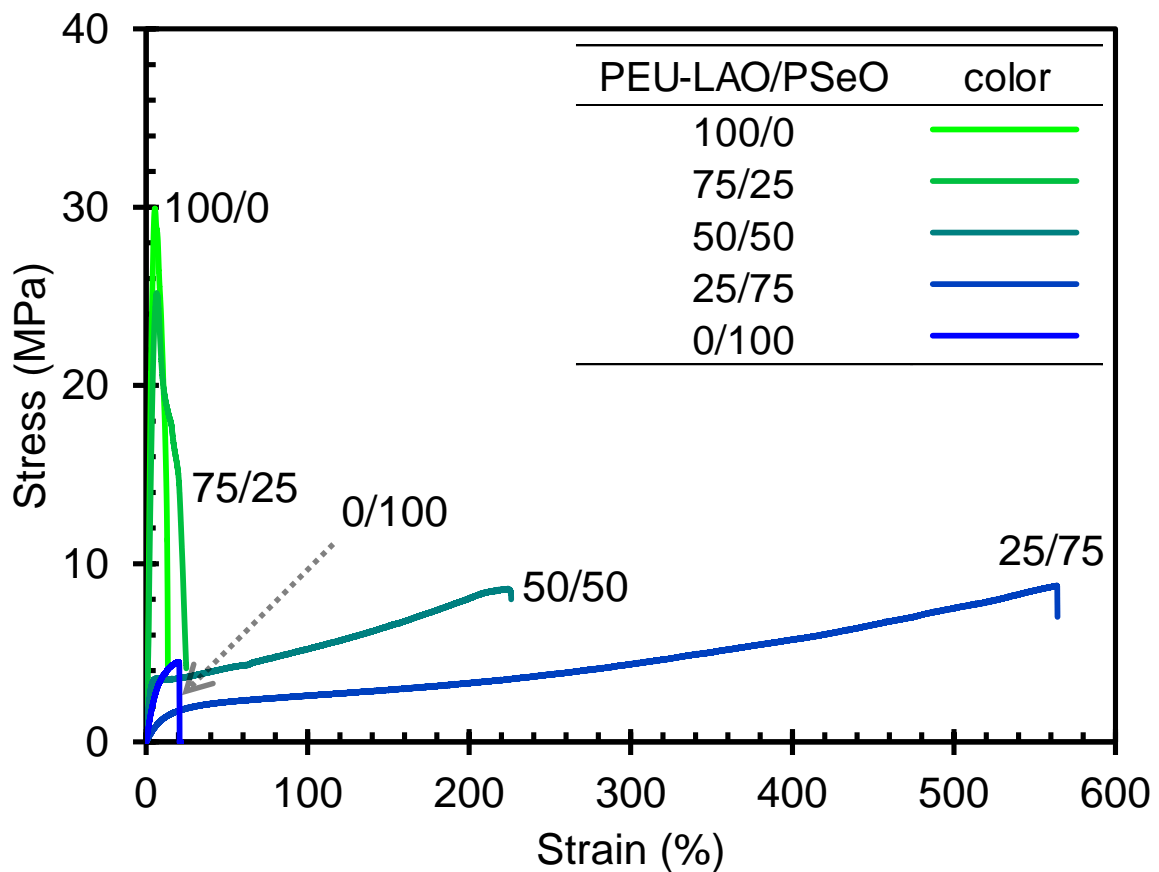


Fig. 6.3.6 Stress-strain curves of PEU-LAO/PSeOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

各 PEU-LAO/PSeO 試料の 5 つの応力-ひずみ曲線の平均値から求めた、引張強度と弾性率、破断点伸び、靱性を Fig. 6.3.7 に示す。PEU-LAO の破断点伸び(12.2 %)と引張靱性(2.6 MJ m^{-3})は第 2 章の MH4(LA/CL)O₁₀ (6.3 %と 1.0 MJ m^{-3})よりもわずかに高かった。これは、PEU-LAO の DG コアが MH4(LA/CL)O₁₀ の PERT より柔軟性を付与するのに効果的であると考えられる。PEU-PSeO の引張強度(4.6 MPa)、弾性率(58 MPa)、破断点伸び(20 %)は以前報告された M_n が 35,260 の PPS_e の値(8 MPa、51 MPa および 8 %)²⁾と同等であった。PEU-LAO/PSeO の引張強度は PSeO 成分が増加すると減少した。引張弾性率について、いくつかの値にばらつきはあるが、PSeO 成分が増加すると減少する傾向がみられた。0/100 サンプルが相対的に低い破断点伸び(20.0 %)と靱性(0.6 MJ m^{-3})であるにもかかわらず、PEU-LAO/PSeOs 100/0-25/75 の破断点伸びおよび引張靱性は PSeO 成分の増加とともに上昇したことは、注目すべきである。特に、PEU-LAO/PSeO 25/75 の破断点伸び(475 %)および引張靱性(17.5 MJ m^{-3})は 0/100 サンプルおよび第 2 章 MH4(LA/CL)O₁₀ 25/75 (204 %および 5.2 MJ m^{-3})よりも非常に高い。

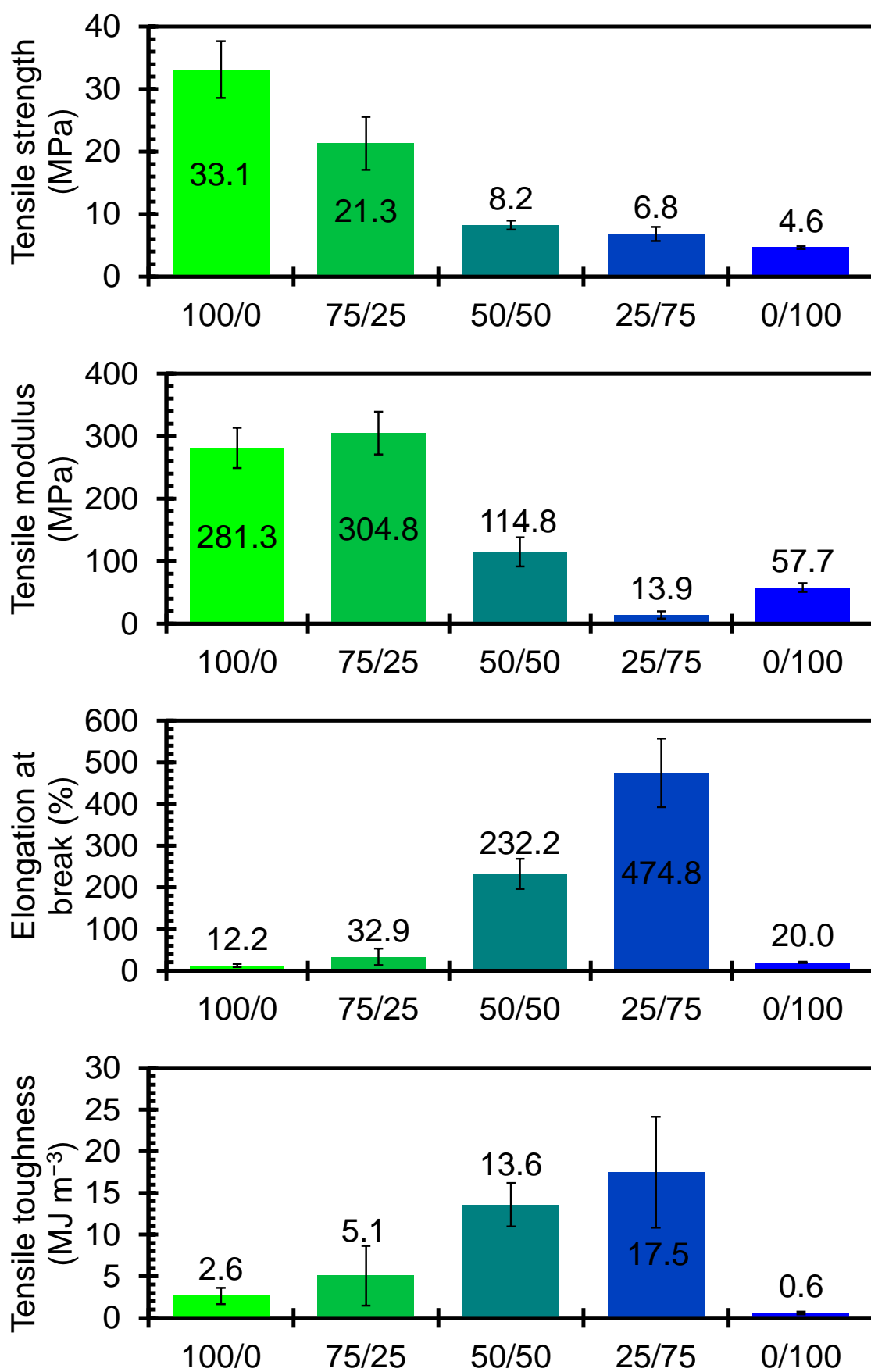


Fig. 6.3.7 Tensile properties of PEU-LAO/PSeOs (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100)

6.4 結論

オールバイオベースポリマーネットワークとして、DG4LLAO と H2PSeO、MDI との反応により PEU-LAO/PSeO (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100)を合成し、それらのモルフォロジーや熱・力学物性を調査した。FT-IR および chloroform を使用したゲル分率の測定により、100/0、75/25、50/50 および 25/75 サンプルについてウレタン架橋したポリマーネットワークが形成されていることが確認された。しかし、0/100 サンプルはウレタン結合によって重合した線状ポリマーであるため、chloroform に完全に溶解した。FE-SEM 分析から PEU-LAO/PSeO 75/25、50/50 および 25/75 の LAO 鎖と PSeO 鎖の相容化していることが分かった。特に、25/75 のサンプルは細かい相分離(<1 μm)形態を示した。DSC 分析より LAO 鎖は結晶化しなかったが、PSeO 鎖は結晶化すること、および 25/75 と 50/50、75/25 サンプルの PSeO 鎖は急冷過程で完全に結晶化したが、0/100 サンプルは同様の過程では結晶化しないことが分かった。偏光顕微鏡分析より PSeO 鎖の全般的な熔融結晶化速度は 25 wt. %の LAO 鎖の導入により非常に速くなることが分かった。PSeO 鎖が結晶化しており、微細な粒子からなるモルフォロジーを有する PEU-LAO/PSeO 25/75 の破断点伸び(475 %)および引張靱性 (17.5 MJ m^{-3})は PEU-LAO/PSeO 0/100 (20.0%および 0.6 MJ m^{-3})よりも非常に高い値を示した。

6.5 参考文献

- 1) D.N. Bikiaris, G.Z. Papageorgiou, D.J. Giliopoulos, C.A. Stergiou, Correlation between chemical and solid-state structures and enzymatic hydrolysis in novel biodegradable polyesters. The case of poly(propylene alkanedicarboxylate)s, *Macromol. Biosci.*, **8**, 728-740 (2008)
- 2) D.N. Bikiaris, N.P. Nianias, E.G. Karagiannidou, A. Docoslis, Effect of different nanoparticles on the properties and enzymatic hydrolysis mechanism of aliphatic polyesters, *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 2077-2089 (2012)

総括

従来の石油由来の非分解性ポリマーの廃棄による環境汚染や石油価格の高騰などから生分解性ポリマーや再生可能資源から誘導されるポリマー（バイオベースポリマー）が注目されている。PLA はとうもろこしなどの植物資源から合成される生分解性を有するバイオベースポリマーであり、生分解性ポリマーの中では比較的高い耐熱性や力学強度をもつことから、エコマテリアルやバイオマテリアルとして大きな注目を集めている。しかし、PLA は脆く、引張靱性 (0.5 MJ m^{-3}) が非常に低いことが欠点として挙げられる。その脆弱性を改善するために、柔軟な生分解性ポリエステルとのブレンドが最も実用的な方法としてあげられる。その代表例として、PCL とのブレンドが盛んに研究されているが、PLA と PCL は混和性が乏しいため界面密着性が低いため、単純なブレンドでは所望の物性を発現しないことが知られている。そこで、本論文では、ヒドロキシ末端星型生分解性オリゴエステルとジイソシアネート化合物の架橋反応を活用し、PLA 鎖と PCL などの柔軟な生分解性ポリエステル鎖が絡み合った semi-IPN およびコネットワークを合成し、両成分の相容性の向上による靱性などの物性改善を目的とした研究を行った。

第 1 章では、ポリ(L-ラクチド) (PLLA) の存在下、メチレンジフェニルジイソシアネート (MDI) とヒドロキシ末端 4 本腕星型 ϵ -カプロラクトンオリゴマー (H4CLO_n , $n: 1$ 本腕当たりの重合度 = 3, 5, 10) との架橋反応により semi-IPN ($\text{MH4CLO}_n/\text{PLLA}$) を合成し、その熱および力学物性を PCL/PLLA 単純ブレンドと比較した。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察において、すべての semi-IPN とブレンドはマイクロ相分離構造を示し、特に、50/50 の配合比において PCL/PLLA よりも $\text{MH4CLO}_5/\text{PLLA}$ のほうが分散相がより細かくなっていることが分かった。引張靱性に関して、特に 50/50 の配合比において $\text{MH4CLO}_5/\text{PLLA}$ (8.61 MJ m^{-3}) の方が PCL/PLLA (0.72 MJ m^{-3}) よりも顕著に高い値を示した。

第 2 章では、ヒドロキシ末端 4 本腕星型 L-ラクチドオリゴマー (H4LLAO_n , $n = 3, 5, 10$)、 H4CLO_n ($n = 3, 5, 10$) と MDI の架橋反応により、 $\text{H4LLAO}_n/\text{H4CLO}_n$ の重量比が 75/25, 50/50 と 25/75 のコネットワーク ($\text{MH4(LA/CL)O}_n\text{s}$) を合成した。SEM 観察より、 MH4(LA/CL)O_{10} 25/75 を除く全てのコネットワークにおいて、オリゴラクチド (LAO) 鎖とオリゴカプロラクトン (CLO) 鎖の明確な相分離はみられなかった。DSC および DMA より全てのコネットワークは非晶性であること、および、 MH4(LA/CL)O_{10} 25/75 以外のコネットワークはただ 1 つのガラス転移温度 (T_g) を示し、LAO 鎖と CLO 鎖が相溶化していることが確認できた。引張物性は組成比の影響を大きく受け、引張靱性は室温付近に T_g をもつ MH4(LA/CL)O_5 50/50 が (8.59 MJ m^{-3}) を示し、全コネットワーク中、最も高い引張靱性を示した。

第 3 章では、 H4LLAO_{15} 、ヒドロキシ末端 4 本腕星型 D-ラクチドオリゴマー (H4DLAO_{15} , $n = 15$)、 H4CLO_n ($n = 7$ または 15) と MDI の架橋反応により、重量比 $\text{H4LLAO}_{15}/\text{H4DLAO}_{15} = 1/0$ または 1/1、重量比 $(\text{H4LLAO}_{15} + \text{H4DLAO}_{15})/\text{H4CLO}_n = 75/25, 50/50$ および 25/75 のコネットワーク ($\text{MH-4LLAO}_{15}/4\text{CLO}_n$ または $\text{MH-4scLAO}_{15}/4\text{CLO}_n$) およびホモネットワーク (MH-4LLAO_{15} , MH-4scLAO_{15} および MH-4CLO_n) を合成した。コネットワークの LAO 成分がより多く、また CLO 鎖長がより長いほど、相容性がよくなった。L-と D-体の LAO 鎖のステレオコンプレックス (sc) 結晶は、すべての $\text{MH-4scLAO}_{15}/4\text{CLO}_n$ で優先的に形成され、熔融後、冷却、再加熱により再生できた。 $\text{MH-4LLAO}_{15}/4\text{CLO}_{15}$ と $\text{MH-4scLAO}_{15}/4\text{CLO}_{15}$ は、それぞれ $\text{MH-4LLAO}_{15}/4\text{CLO}_7$ と $\text{MH-4scLAO}_{15}/4\text{CLO}_7$ よりも高い引張靱性を示し、特に、 $\text{MH-4scLAO}_{15}/4\text{CLO}_{15}$ 75/25 の引張靱性 (25.8 MJ m^{-3}) は $\text{MH-4LLAO}_{15}/4\text{CLO}_{15}$ 75/25 (14.6

MJ m⁻³) よりも著しく高い値となった。

第 4 章では、グリセロールをコアとするヒドロキシ末端 3 本腕 D-および L-ラクチドオリゴマー(H3DLAO と H3LLAO)、ジエチレングリコールをコアとする両末端ヒドロキシ基 ϵ -カプロラクトンオリゴマー(H2CLO)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) の反応により、H3scLAO (H3DLAO + H3LLAO, H3DLAO/H3LLAO (w/w) = 1/1) と H2CLO の成分比が異なるポリエステルウレタンネットワーク (PEU-3scLAO/2CLO 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) を合成した。X 線回折 (XRD) および DSC より、PEU-3scLAO/2CLO は hc 結晶を形成することなく sc 結晶を形成し、PEU-3DLAO は非晶性であることが分かった。PEU-3scLAO/2CLO 100/0 (PEU-3scLAO) は、PEU-3DLAO よりも高い引張強度および弾性率を示し、PEU-3scLAO/2CLO の引張靱性は、H2CLO 成分が 75% のとき最大値 (24.2 MJ m⁻³) を示した。

第 5 章では、ジグリセロールをコアとするヒドロキシ末端 4 本腕 L-および D-ラクチドオリゴマー(DG4LLAO と DG4DLAO, DGD/LAO/DGLLAO = 1/1)、1,3-プロパンジオールをコアとする両末端ヒドロキシ基ラセミ体(*rac*)ラクチドオリゴマー (PD2racLAO) と HDI の反応により DG4scLAO (DG4DLAO + DG4LLAO) と PD2racLAO の組成比が異なるバイオベースポリエステルウレタンネットワーク (PEU-DG4scLAO/PD2racLAO) を合成した。XRD より、PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs 100/0-25/75 はホモ結晶を形成することなく sc 結晶を形成することが分かった。PEU-DG4scLAO/PD2racLAOs 100/0-25/75 の DSC より、急冷したサンプルの冷結晶過程では sc 結晶は再生しなかったが、熔融状態から等温結晶によって再生することが明らかになった。偏光顕微鏡観察により、25% の PD2racLAO の添加は sc 結晶形成を促進し、さらに添加すると結晶化速度が遅くなることが分かった。

第 6 章では、DG4LLAO ($n = 10.5$)、ヒドロキシ末端プロピレンセバケートオリゴマー (H2PSeO, $n = 6.7$) と MDI の反応により、DG4LLAO/H2PSeO の重量比が 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 および 0/100 のバイオベースポリエステルウレタン (PEU-LAO/PSeO) を合成した。SEM 観察より、コネットワーク中の LAO 鎖とプロピレンセバケートオリゴマー(PSeO) 鎖は相容化していることが示唆された。引張物性に関して、PEU-LAO/PSeO 0/100 (PEU-PSeO) の破断点伸びと引張靱性は非常に低いにもかかわらず、PEU-LAO/PSeO 100/0-25/75 では PSeO 成分の増加とともにそれらの値が向上し、PEU-LAO/PSeO 25/75 の引張靱性は 17.5 MJ m⁻³ に達した。

以上、星型生分解性オリゴエステルの架橋反応を活用して、PLA 鎖と柔軟な PCL または PSeO 鎖からなる semi-IPN およびコネットワークを合成し、それらの相形態と熱・力学物性について評価した結果、両成分の分子鎖の絡み合いが相容性を向上させることができたこと、また柔軟性ユニット(CLO 鎖または PSeO 鎖)が結晶化することにより靱性が大幅に改善することを明らかにした。特に、非常に高い靱性値を示した第 3 章の MH-4scLAO₁₅/4CLO₁₅ 75/25 (25.8 MJ m⁻³)と第 4 章の PEU-3scLAO/2CLO 25/75 (24.2 MJ m⁻³)、第 6 章の PEU-LAO/PSeO 25/75 (17.5 MJ m⁻³)の共通点として、剛直な LAO 鎖と柔軟な CLO 鎖または PSeO 鎖が完全に相溶化するのではなく、部分相溶(すなわち、相容系)したマイクロ相分離形態をとること、およびそれらの PLA 鎖と柔軟鎖の両方またはいずれかの一方が結晶化することが重要であることが分かった。

PLA 鎖と柔軟鎖のマイクロ相分離について、特に柔軟鎖がある程度分散した場合、剛直な

PLA マトリックスの破壊衝撃を吸収し、より強靱なサンプルを得ることができたと考えられる。また、結晶性に関して、剛直鎖と柔軟鎖がどのような形態をとっているかは解明できていないが、サンプルが引っ張られる(力が加わる)と球晶内の非晶領域が歪んで伸びていき、ある程度伸びきるとラメラ結晶も歪み始めるため、結晶領域と非晶領域の絡み合いが重要であると考えられる。本論文において開発したポリマーネットワークは、生分解性ポリエステル鎖を基本成分としており、生体親和性、高靱性、規則的な網目構造を有するといった構造を活かして、再生医療やドラッグデリバリーシステム(DDS)などのバイオマテリアルや、バイオマスから合成される特徴を生かして、石油に代わる環境に優しい高分子材料(エコマテリアル)としての応用が期待される。

研究業績

[学位論文を構成する有審査論文]

- (1) Ayaka Shibita, Hayato Takase and Mitsuhiro Shibata, Semi-interpenetrating polymer networks composed of poly (L-lactide) and diisocyanate-bridged 4-arm star-shaped ϵ -caprolactone oligomers, *Polymer*, **55**(21), 5407-5416 (2014.10) (Elsevier, 2014 Impact Factor 3.562)..... 第1章に対応
- (2) Ayaka Shibita, Toshiaki Shimasaki, Naozumi Teramoto and Mitsuhiro Shibata, Conetworks composed of 4-armed star-shaped L-lactide oligomer and 4-armed star-shaped ϵ -caprolactone oligomer, *Polymer*, **74**, 54-62 (2015.09) (Elsevier, 2015 Impact Factor 3.586)..... 第2章に対応
- (3) Ayaka Shibita, Toshiaki Shimasaki, Naozumi Teramoto and Mitsuhiro Shibata, Tough conetworks composed of 4-armed star-shaped oligomers of L-lactide, D-lactide and ϵ -caprolactone, *Polymer Bulletin*, **75**(6), 2369-2390 (2018.06) (Springer, 2018 Impact Factor 1.589)..... 第3章に対応
- (4) Ayaka Shibita, Seina Kawasaki, Toshiaki Shimasaki, Naozumi Teramoto and Mitsuhiro Shibata, Stereocomplexation in copolymer networks incorporating enantiomeric glycerol-based 3-armed lactide oligomers and a 2-armed ϵ -caprolactone oligomer, *Materials*, **9**(7), 591- (Total pages: 17) (2016.07) (MDPI, 2016 Impact Factor 2.654)..... 第4章に対応
- (5) Ayaka Shibita, Yuta Mizumura and Mitsuhiro Shibata, Stereocomplex crystallization behavior and physical properties of polyesterurethane networks incorporating diglycerol-based enantiomeric 4-armed lactide oligomers and a 1, 3-propanediol-based 2-armed rac-lactide oligomer, *Polymer Bulletin*, **74**(8), 3139-3160 (2017.08) (Springer, 2017 Impact Factor 1.589)..... 第5章に対応
- (6) Ayaka Shibita, Haruka Abe, Shohei Matsuda, Mitsuhiro Shibata Toughening modification of diglycerol-based polylactide networks by incorporating poly (propylene sebacate) segments, *European Polymer Journal*, **85**, 105-114 (2016.12) (Elsevier, 2016 Impact Factor 3.531)..... 第6章に対応

[副論文]

- (1) Mitsuhiro Shibata, Junya Fujigasaki, Motohiro Enjoji, Ayaka Shibita, Naozumi Teramoto and Shinsuke Ifuku, Amino acid-cured bio-based epoxy resins and their biocomposites with chitin-and chitosan-nanofibers., *European Polymer Journal*, **98**, 216-225 (2018.01) (Elsevier, 2018 Impact Factor 3.741)
- (2) Mitsuhiro Shibata, Naomasa Ishigami and Ayaka Shibita., Synthesis of sugar alcohol-derived water-soluble polyamines by the thiol-ene reaction and their utilization as hardeners of water-soluble bio-based epoxy resins, *Reactive and Functional Polymers*, **118**, 35-41 (2017.09) (Elsevier, 2017 Impact Factor 2.975)
- (3) Kaito Sugane, Naoki Kumai, Yoshiki Yoshioka, Ayaka Shibita and Mitsuhiro Shibata, Thermo-responsive alternating conetworks by the Diels-Alder reaction of furan-terminated 4-armed star-shaped ϵ -caprolactone oligomers and maleimide-terminated 4-armed star-shaped

L-lactide oligomers, *Polymer*, **124**, 20-29 (2017.08) (Elsevier, 2017 Impact Factor 3.483)

(4) Mitsuhiro Shibata, Masaya Katoh, Hayato Takase and Ayaka Shibita, Stereocomplex formation in stereoblock copolymer networks composed of 4-armed star-shaped lactide oligomers and a 2-armed ϵ -caprolactone oligomer, *Polymer Chemistry*, **6**(22), 4123-4132 (2015.04) (RSC Publications, 2015 Impact Factor 5.687)

(5) Hayato Takase, Kyoko Morita, Ayaka Shibita and Mitsuhiro Shibata, Polymer networks prepared from 4-arm star-shaped L-lactide oligomers with different arm lengths and their semi-interpenetrating polymer networks containing poly (L-lactide), *Journal of Polymer Research*, **21**(11), 592- (Total pages: 10) (2014.11) (Springer, 2014 Impact Factor 1.920)

(6) Hayato Takase, Ayaka Shibita and Mitsuhiro Shibata, Semi-interpenetrating polymer networks composed of diisocyanate-bridged 4-arm star-shaped L-lactide oligomers and poly (ϵ -caprolactone), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **52**(21), 1420-1428 (2014.08) (Wiley Online Library, 2014 Impact Factor 3.830)

(7) Mitsuhiro Shibata, Naozumi Teramoto, Kyohei Hoshino, Hayato Takase and Ayaka Shibita, Thermal and mechanical properties of semi-interpenetrating polymer networks composed of diisocyanate-bridged, four-armed, star-shaped ϵ -caprolactone oligomers and poly (ϵ -caprolactone), *Journal of Applied Polymer Science*, **130**(6), 4229-4236 (2013.07) (Wiley Online Library, 2013 Impact Factor 1.643)

[国際会議発表]

(1) Ayaka Shibita, Shohei Matsuda, Toshiaki Shimasaki, Naozumi Teramoto and Mitsuhiro Shibata, Stereocomplex formation in the copolymer networks composed of 4-armed star-shaped oligomers of L-lactide, D-lactide and ϵ -caprolactone, IPC 2016, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan (2016.12)

[国内学会発表]

(1) 志比田 彩花、森田 京子、高瀬 勇人、島崎 俊明、寺本 直純、柴田 充弘、ジイソシアネート架橋 4 アーム星型カプロラクトンオリゴマーとポリ乳酸のセミ IPN の作製と物性、公益社団法人 高分子学会 第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場 (2014.05)

(2) 高瀬 勇人、森田 京子、志比田 彩花、島崎 俊明、寺本 直純、柴田 充弘、ジイソシアネート架橋 4 アーム星型ラクチドオリゴマーとポリカプロラクトンのセミ IPN の作製と物性、公益社団法人 高分子学会 第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場 (2014.05)

(3) 志比田 彩花、島崎 俊明、寺本 直純、柴田 充弘、4 および 2 官能ヒドロキシ末端カプロラクトンオリゴマーとジイソシアネートの反応により形成されるポリマーネットワークとポリ乳酸からなる semi-IPN の作製と物性、公益社団法人 高分子学会 第 64 回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター (2015.05)

(4) 志比田 彩花、島崎 俊明、寺本 直純、柴田 充弘、4 本腕星型 L-ラクチドオリゴマーと 4 本腕星型カプロラクトンオリゴマーからなるマルチブロックコポリマーネットワーク、

公益社団法人 高分子学会 第 64 回高分子討論会、東北大学 (2015.09)

(5) 志比田 彩花、松田 翔平、島崎 俊明、寺本 直純、柴田 充弘、4 本腕星型 L-ラクチド、D-ラクチドと ϵ -カプロラクトンオリゴマーからなるネットワークにおけるステレオコンプレックス形成、公益社団法人 高分子学会 第 65 回高分子学会年次大会、神戸国際会議場・展示場 (2016.05)

(6) 松田 翔平、志比田 彩花、島崎 俊明、寺本 直純、柴田 充弘、ひまし油変性 L-ラクチド、D-ラクチドと ϵ -カプロラクトンのオリゴマーからなるネットワークにおけるステレオコンプレックス形成、公益社団法人 高分子学会 第 65 回高分子学会年次大会、神戸国際会議場・展示場 (2016.05)

(7) 志比田 彩花、川崎 聖菜、島崎 俊明、寺本 直純、柴田 充弘、グリセロール由来三本腕星型 L-および D-ラクチドオリゴマーとポリカプロラクトンジオールからなるネットワークにおけるステレオコンプレックス形成、公益社団法人 高分子学会 第 66 回高分子学会年次大会、幕張メッセ 国際会議場・展示場 (2017.05)

(8) 大橋 祐維、吉田 良真、志比田 彩花、島崎 俊明、寺本 直純、柴田 充弘、四本腕星型 L-ラクチドオリゴマー及び四本腕星型カプロラクトンオリゴマーからなる相互侵入高分子網目の作製と物性、公益社団法人 高分子学会 第 66 回高分子学会年次大会、幕張メッセ 国際会議場・展示場 (2017.05)

(9) 菅根 海人、高橋 駿徳、志比田 彩花、島崎 俊明、寺本 直純、柴田 充弘、コア分子として糖アルコールを用いた星型 L-および D-ラクチドオリゴマーと星型カプロラクトンオリゴマーからなるネットワークのステレオコンプレックス形成、公益社団法人 高分子学会 第 66 回高分子学会年次大会、幕張メッセ 国際会議場・展示場 (2017.05)

(10) 松田 翔平、志比田 彩花、島崎 俊明、寺本 直純、柴田 充弘、コア分子としてヒマシ油を利用したオリゴカプロラクトン鎖とオリゴラクチド鎖からなるポリエステルウレタンネットワークの強靭化、公益社団法人 高分子学会 第 66 回高分子学会年次大会、幕張メッセ 国際会議場・展示場 (2017.05)

(11) 志比田 彩花、阿部 はるか、松田 翔平、島崎 俊明、寺本 直純、柴田 充弘、ポリプロピレンセバケート鎖を組み込むことによるジグリセロール変性ポリ乳酸ネットワークの強靭化、公益社団法人 高分子学会 第 66 回高分子討論会、愛媛大学 (2017.09)

(12) 志比田 彩花、水村 悠太、島崎 俊明、寺本 直純、柴田 充弘、ジグリセロール変性 4-アーム L-および D-ラクチドオリゴマーと 1,3-プロパンジオール変性 2-アーム *rac*-ラクチドオリゴマーからなるポリエステルウレタンネットワークの結晶化および力学的特性、公益社団法人 高分子学会 第 26 回ポリマー材料フォーラム、大阪国際交流センター (2017.11)

(13) 菅根 海人、熊井 直輝、吉岡 祥希、志比田 彩花、島崎 俊明、寺本 直純、柴田 充弘、フラン末端 4 官能星型 ϵ -カプロラクトンオリゴマーとマレイミド末端 4 官能星型 L-ラクチドオリゴマーの Diels-Alder 反応を利用した熱応答性交互共重合ネットワークの作製と物性、公益社団法人 高分子学会 第 26 回ポリマー材料フォーラム、大阪国際交流センター (2017.11)

謝辭

本研究を行うにあたり、非常に多くの方にお世話になりました。終始、適切なご指導、ご鞭撻を賜りました柴田充弘教授、寺本直純教授、島崎敏明准教授に深く感謝し、厚くお礼申し上げます。また、本論文をまとめるにあたりご指導いただきました筑紫格教授、柴田裕史准教授に深く感謝し、厚くお礼申し上げます。

本研究の FE-SEM 観察および XRD 測定にご協力いただきました材料解析センターの長田龍介センター長、および本研究にご協力いただきました高瀬勇人氏、松田翔平氏、阿部はるか氏、川崎聖菜氏、水村悠太氏、菅根海人氏、大橋祐維氏ほか、高分子材料化学研究室(旧環境有機材料化学研究室)の皆様にも厚く御礼申し上げます。