

一般論文

# アルコール溶媒誘起結晶化が生分解性ポリ乳酸フィルムの構造に与える影響

権藤 大揮\*、和田 隆之\*、兼橋 真二\*、佐藤 修一\*、永井 一清\*

## Effects of Alcohol Solvent-induced Crystallization on Biodegradable Poly(Lactic Acid) Film

Daiki GONDO\*, Takayuki WADA\*, Shinji KANEHASHI\*, Shuichi SATO\* and Kazukiyo NAGAI\*

包装材料において生分解特性を持ち植物や生ごみを原料とする機能性材料であるポリ乳酸 (PLA) が注目されている。本報では PLA フィルムをメタノールおよびエタノール溶媒中に含浸させ、この溶媒処理により起きた PLA フィルムの高次構造の変化を詳細に研究した。本研究においてアルコール処理により PLA フィルムは白濁を起こし、溶媒誘起型の結晶化が起きることが明らかとなった。また、アルコール溶媒誘起結晶化による PLA フィルムの結晶構造は  $\alpha$  型と  $\beta$  型の 2 種類が混在した結晶構造を形成することが明らかとなった。メタノールに含浸させたものはほぼ  $\alpha$  型を示したが、エタノールに含浸させたものは  $\alpha$  型と  $\beta$  型が半分の割合を示した。興味深いことに、一般的な結晶性フィルムは非晶性フィルムよりも密度が増加するのに対して、アルコール溶媒誘起結晶化させた PLA フィルムは非晶性フィルムよりも密度が低下する傾向を示した。

Poly(lactic acid) (PLA) is an environmentally-friendly biodegradable polymer substance. PLA is used as a material in packaging, automotive, and electronic applications. For such applications, polymer materials are exposed to organic solvents during use. However, there has been no systematic research on the interactions between the PLA polymer segments and organic solvents. In this current study, we discovered the phenomena of no change in chemical structure, but liquid alcohol (i.e., methanol and ethanol)-induced crystallization of PLA membranes at 35°C for 24 hours. The PLA films immersed into methanol and ethanol solvents had a crystalline structure. The effects of immersing solvent on the crystallinity and crystal structure were systematically investigated. The alcohol solvent-induced crystallization formed a crystallized mixture of  $\alpha$ - and  $\beta$ -forms. The PLA film immersed into methanol solvent almost formed  $\alpha$ -form crystal structure, while that immersed into ethanol solvent formed a crystallized mixture of  $\alpha$ - and  $\beta$ -forms in each half ratio. Interestingly, unlike common crystalline polymer films, the density of these crystalline PLA films was smaller than that of the amorphous ones.

キーワード: ポリ乳酸、PLA、アルコール、溶媒誘起結晶化、結晶構造、フィルム、生分解性高分子

Keywords : Poly(lactic acid), PLA, Alcohol, Solvent-induced crystallization, Crystalline structure, Film, Biodegradable polymer

\* 明治大学理工学部応用化学科 (〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1)  
Department of Applied Chemistry, Meiji University 1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214-8571, Japan  
TEL:044-934-7211, FAX:044-934-7906, Email:nagai@meiji.ac.jp

## 1. 緒言

多くの合成高分子材料は、廃棄後も分解されず環境中に半永久的に残存することから、これらのプラスチック廃棄物による環境破壊が問題となり年々深刻化している。さらに、プラスチックの原料はいずれ枯渇する化石資源であるという決定的な問題を抱えている。このような背景から、生分解特性を持ち植物や生ごみを原料とする機能性材料であるポリ乳酸 (PLA) が注目されている。PLA は融点が低く、成型加工し易いという特徴を持ち、高い透明性或破壊強度を持っており、石油由来のプラスチックの代替材料として生体材料や建装材料、包装材料、エレクトロニクス分野などへの応用が期待されている環境にやさしい環境調和型材料である。

一方、このような使用用途において、材料は空気に曝されているため酸化劣化等の材料劣化に結び付く酸素透過性は重要な因子である。二酸化炭素のバリア性は、包装材料として必要な特性である。さらに、水素やメタン等のエネルギー用途の気体を保管する樹脂部材への適応にも興味を持たれており、過去 PLA フィルムの気体透過性に関する研究報告がされている<sup>1-3)</sup>。

また、このような応用分野においてアルコールなどの有機溶媒に暴露された条件下で使用される場合もある。これら有機溶媒との相互作用を研究することは重要であるにも関わらず、PLA フィルムの有機溶媒

との相互作用を研究したものはほとんどない。

本研究において PLA フィルムとアルコール溶媒の相互作用を研究し、溶媒誘起型の結晶化が起きることを明らかにした。PLA の結晶化として熱誘起によって結晶化するもの、キシレンなどの BTX 成分によって結晶化するものが過去報告されている<sup>3, 4)</sup>。しかし、アルコールによる結晶化の詳細を報告したものはない。本報ではメタノール、エタノールのアルコール溶媒誘起型の結晶化が PLA フィルムの高次構造に与える影響について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 実験試料

本研究で用いた非晶性の PLA フィルムは前報において報告したサンプルと同じものを使用した<sup>3)</sup>。本研究の試料として PLA は NatureWorks 社製、製品番号 4032D を用いた。光学異性体である L 体と D 体の組成比は L 体が 96.0–96.8%、D 体が 3.2–4.0% である。

PLA フィルムは、ジクロロメタン (純正化学株式会社製、特級) を溶媒として用いた溶剤キャスト法により作製した。試料に対して 2 wt% になるようにキャスト溶液を調製し、ガラス製のフラットシャーレ上にキャストし、48 時間静置することによりジクロロメタンを揮発させ、PLA フィルムを得た。その後真空オーブン中で、70°C の熱処理条件下で 48 時間加熱真空乾燥を行っ

た。加熱乾燥後すぐに取り出し、大気中で室温まで急冷させ、試料フィルムを得た。

得られたPLAフィルムの残存溶媒の除去はプロトン核磁気共鳴 ( $^1\text{H-NMR}$ ) スペクトルで確認した。乾燥フィルム厚 35–45  $\mu\text{m}$  の範囲のフィルムで各フィルム厚の誤差は  $\pm 1 \mu\text{m}$  のものを用いた。

## 2.2 膨潤度測定

PLA フィルムのアルコール溶媒の膨潤度測定は、フィルムを化学天秤で乾燥時のフィルム重量として測定した後、過剰の有機溶媒に  $35\pm 1^\circ\text{C}$  の温度条件下で 24 時間含浸させた。フィルムを取り出し濾紙で表面に付着した溶媒を素早く拭き取った後、膨潤時のフィルム重量を測定した。この実験より、以下の式を用いて膨潤度を算出した。

$$\text{Swelling (wt\%)} = \frac{W_S - W_D}{W_D} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $W_S$  は膨潤時フィルム重量 (mg)、 $W_D$  は乾燥時フィルム重量 (mg) をそれぞれ表している。

## 2.3 キャラクターゼーション

本研究におけるアルコール溶媒の膨潤度測定後のフィルムに対して  $70^\circ\text{C}$  の熱処理条件下で 48 時間加熱真空乾燥を行い、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトル上で残存溶媒の完全除去を観察した後、各種物性の測定を行った。各測定は少なくとも 3 サンプルで再現性が得られることを確認した。

$^1\text{H-NMR}$  スペクトル測定は 500 MHz

NMR (日本電子株式会社製) を用いて、測定温度  $25^\circ\text{C}$ 、測定溶媒には ISOTEC 社製クロロホルム- $d$  を用いた。

フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) スペクトル測定は日本分光製 FT-IR4100 を用い、KBr 法により測定を行った。測定条件は、分解能  $2 \text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 32 回、測定範囲  $500\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ 、測定温度  $23\pm 1^\circ\text{C}$  で行った。

フィルム密度測定は浮沈法により行った。純水に硝酸カルシウム四水和物 (純正化学株式会社製) を溶解して、溶液中でフィルムが完全に静止するように溶液濃度を調製し、その時の溶液の密度を比重計で測定した。測定温度は  $23\pm 1^\circ\text{C}$  とした。

熱特性測定は、PerkinElmer 社製 Diamond DSC を用いて行った。測定は  $20\text{--}200^\circ\text{C}$  の温度範囲において昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の条件で行い、ガラス転移温度  $T_g$  ( $^\circ\text{C}$ ) は吸熱転移の中間点の温度とした。また結晶化温度  $T_c$  ( $^\circ\text{C}$ )、及び融点  $T_m$  ( $^\circ\text{C}$ ) はそれぞれのピークの極大値における温度とした。結晶構造と結晶化度との議論で使用するため、1 回目の昇温測定から各温度を決定した。結晶化度  $X_{C-DSC}$  (%) は以下の式から計算した。

$$X_{C-DSC} = \frac{\Delta H_m + \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 $\Delta H_m$  及び  $\Delta H_c$  はそれぞれポリマーの融解及び結晶化エンタルピー (J/g)

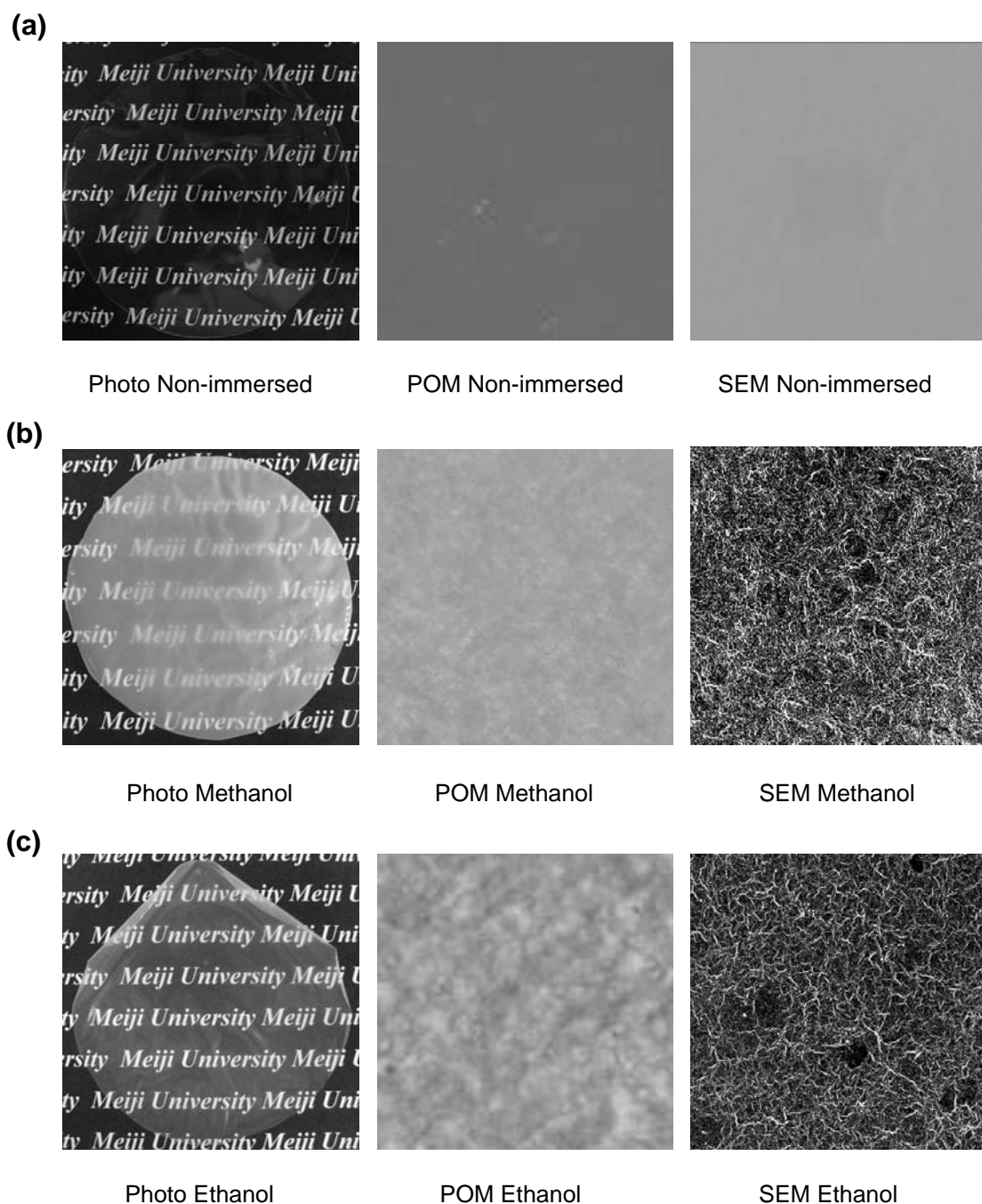


Fig.1 Photograph, POM, and SEM images of (a) PLA films, (b) PLA films immersed into methanol and (c) PLA films immersed into ethanol

Table1 Characterization of PLA films immersed into methanol and ethanol

| Solvent   | Non-immersed <sup>a)</sup> | Methanol                 | Ethanol                  |
|---|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Swelling (wt%)  | –                          | 14.0 ± 1.4               | 8.7 ± 0.5                |
| Density (g/cm <sup>3</sup> )                                      | 1.257 ± 0.001              | 1.241 ± 0.001            | 1.252 ± 0.001            |
| $T_g$ (°C)  | 60.3 ± 2.1                 | 62.6 ± 0.4               | 62.6 ± 0.3               |
| $T_c$ (°C)  | –                          | 110.8 ± 0.3              | 109.0 ± 1.2              |
| $T_m$ (°C)  | –                          | 145.4 ± 0.3, 150.1 ± 0.2 | 143.4 ± 0.6, 150.3 ± 0.3 |
| $\Delta H_c$ (J/g)  | –                          | –0.3 ± 0.1               | –0.5 ± 0.1               |
| $\Delta H_m$ (J/g)  | –                          | 26.2 ± 2.0               | 24.7 ± 1.3               |
| $X_{C-DSC}$ (%)   | 0                          | 27.9 ± 2.1               | 25.0 ± 1.5               |
| $X_{C-WAXD}$ (%)  | 0                          | 35.5 ± 3.5               | 37.1 ± 3.1               |
| $X_{C\alpha-WAXD}$ (%)  | 0                          | 32.5 ± 3.5               | 19.3 ± 18.5              |
| $X_{C\beta-WAXD}$ (%)   | 0                          | 3.0 ± 3.0                | 17.8 ± 17.8              |
| $\frac{X_{C\alpha-WAXD}}{X_{C\alpha-WAXD} + X_{C\beta-WAXD}}$ (%) | 0                          | 92.0 ± 8.0               | 51.0 ± 49.0              |

## a) Data from Reference (3)

を表し、 $\Delta H_m^0$  は無限結晶厚を持つ 100% L-donor の結晶性 PLA の融解エンタルピー (93 J/g) を表す<sup>5)</sup>。

広角 X 線回折スペクトル (WAXD) 測定は株式会社リガク製 RINT 1200 X-Ray Diffractometer を用いて、反射測定を 3–30°までの回折角  $2\theta$  を読み取ることで行った。測定条件は、管球 Cu-K $\alpha$ 、X 線波長 1.54 Å、管電圧 40 kV、管電流 20 mA、開始角度、サンプリング角度 0.020°、走査速度 2.000°/min、測定温度 23±1°C で行った。平均的な高分子鎖間隙を示す  $d$ -spacing (Å) の値は Bragg 条件より算出した。結晶化度  $X_{C-WAXD}$  (%) は WAXD パターンの結晶部のピーク強度の比から計算した。

偏光顕微鏡 (POM) 観察は BX-51 (オリンパス株式会社製) を用いてクロスニコル条件で観察を行った。検板には鋭敏色板を用い、

530 nm 加色された干渉像を観察した。

走査型電子顕微鏡分析 (SEM) は日立ハイテクノロジー株式会社製日立高分解電界放出型走査電子顕微鏡 S-5200 を用い加速電圧 5 kV で観察を行った。

## 3. 結果と考察

## 3.1 膨潤度、フィルム密度測定

Fig.1 に本研究において用いたアルコール溶媒に含浸させた PLA フィルムの外観写真を示す。アルコール処理を行うことで全体的に白濁する傾向を示した。その傾向はエタノールよりもメタノールの方が顕著であった。

Table1 に本研究で用いた PLA フィルムの膨潤度測定の結果、およびフィルム密度測定の結果をまとめる。メタノール、エタノールに含浸させた PLA フィルムの膨潤度はそれぞれ、14.0、8.7 wt%であり、メタノールの方が PLA フィルム内に取り込まれやすいこと

が明らかとなった。

PLA フィルムの調製条件はその密度に強く影響を及ぼす。事実、非晶性の PLA フィルムは文献値では 1.248–1.27 g/cm<sup>3</sup> を示している<sup>6-9)</sup>。本研究で使用した溶媒処理していない非晶性の PLA フィルムの密度は 1.257 g/cm<sup>3</sup> であり、文献値の範囲内であった。

それに対しメタノール、エタノールに含浸処理させた後の乾燥 PLA フィルムの密度はそれぞれ 1.241、1.252 g/cm<sup>3</sup> であり、どちらもフィルム密度の低下が観察された。膨潤度が高いメタノール処理した PLA フィルムの方がフィルム密度の減少は顕著であった。これらアルコール処理した PLA フィルムの高次構造解析を行った。

## 3.2 フィルムの構造解析

### 3.2.1 NMR、FT-IR 測定による構造解析

本研究で用いた PLA フィルムの<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを Fig.2 に、FT-IR スペ

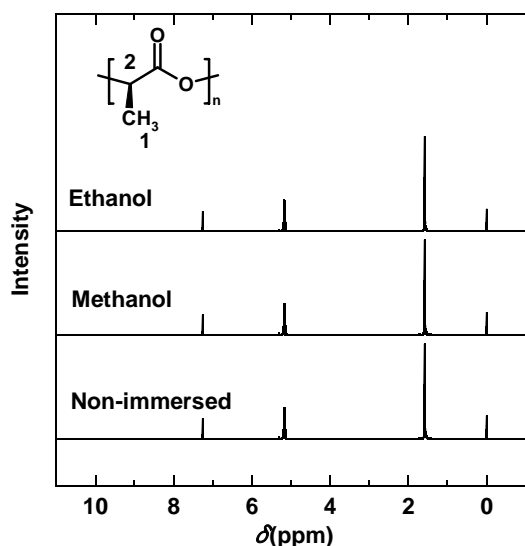


Fig.2 NMR spectra of PLA films immersed into methanol and ethanol

クトルを Fig.3 に、解析結果を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d,  $\delta$ ) : 1.57–1.59 ppm (3H, H<sup>1</sup>), 5.10–5.19 ppm (H, H<sup>2</sup>). FT-IR : 2960 cm<sup>-1</sup> and 2870 cm<sup>-1</sup> (C–H 伸縮振動)、1750 cm<sup>-1</sup> (C=O 伸縮振動)、1470 cm<sup>-1</sup> (C–H 伸縮振動, C–H 変角振動)、1180 cm<sup>-1</sup> and 1080 cm<sup>-1</sup> (C–O–C 変角振動)。使用した全ての PLA フィルムに関してピークの位置の変化は観察されなかった。以上のことより、アルコール溶媒に含浸させても PLA フィルムの化学構造は変化しないことが明らかとなった。

### 3.2.2 DSC 測定による構造解析

Fig.4 に本研究で用いた PLA フィルムの DSC カーブを示す。また、DSC カーブより算出した  $T_g$ 、 $T_c$ 、 $T_m$ 、 $\Delta H_c$ 、 $\Delta H_m$  及び、算出した結晶化度を Table1 にまとめる。アルコール処理していない PLA フィルムには明確な結晶化温度及び融点のピークが観察されなかつ

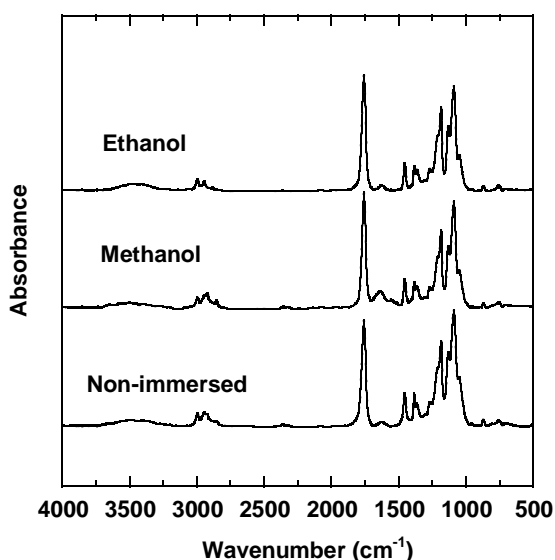


Fig.3 FT-IR spectra of PLA films immersed into methanol and ethanol

た。PLA 試料の調製条件はその熱的特性に強く影響を及ぼす。事実、PLA フィルムの  $T_g$  は、文献値では 55–69°C と広範囲を示している<sup>1, 9-15)</sup>。本研究で使用した PLA フィルムの  $T_g$  の値は全て同程度であり、60.3–62.6°C であった。本研究の測定値はほぼ文献値と同程度の値を示した。

PLA フィルムの  $T_c$  の値は、文献値では 79–118°C と異なる<sup>1, 9-15)</sup>。本研究で使用した PLA フィルムの  $T_c$  の値は 109.0–110.8°C であった。本研究の測定値はほぼ文献値と同程度の値を示した。

PLA フィルムの  $T_m$  の値は、文献値では 149–192°C と異なる<sup>1, 9-15)</sup>。本研究で使用した PLA フィルムの  $T_m$  の値は 143.4–150.3°C であった。本研究の測定値はほぼ文献値と同程度の値を示した。また、興味深いことにアルコール処理した PLA フィルムは 144°C と 150°C 付近の 2 箇所吸熱ピークが観察された。この二重吸熱ピークの原因としては DSC 測定の上昇

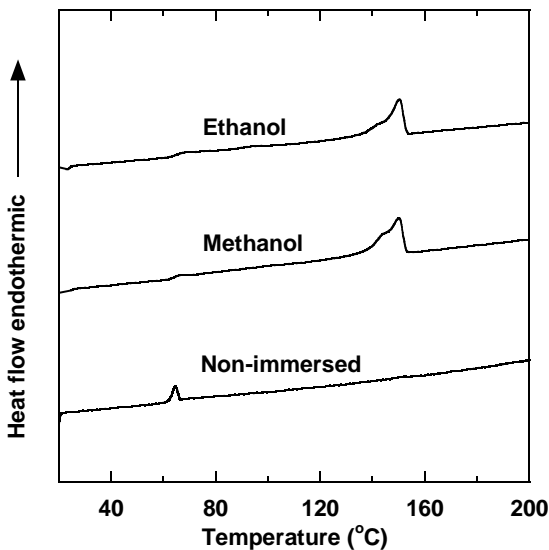


Fig.4 DSC curves of PLA films immersed into methanol and ethanol

過程における結晶の再組織化、および結晶構造の違いが融解挙動に影響を与えたためであると推察される。これらの結晶構造解析を他の分析方法において行った。

### 3.2.3 FT-IR 測定による結晶構造解析

Fig.5 に本研究で用いた PLA フィルムの 880–980  $\text{cm}^{-1}$  部分の FT-IR スペクトルを示す。一般的に、PLA の非晶性部分を示すピークは 955  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れる<sup>16)</sup>。PLA の結晶構造はその条件により  $\alpha$  型や  $\alpha'$  型もしくは  $\beta$  型を形成する。 $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\beta$  型の結晶構造に由来するピークはそれぞれ、923、924、912  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れることが報告されている<sup>17-20)</sup>。本研究で得られたフィルムにおいて、そのピーク位置はメタノールに含浸させたフィルムにおいて 923  $\text{cm}^{-1}$  付近にピークが観察された。それに対して、エタノールに含浸させたフィルムは 917  $\text{cm}^{-1}$  付近にピークが観察された。 $\beta$  型の

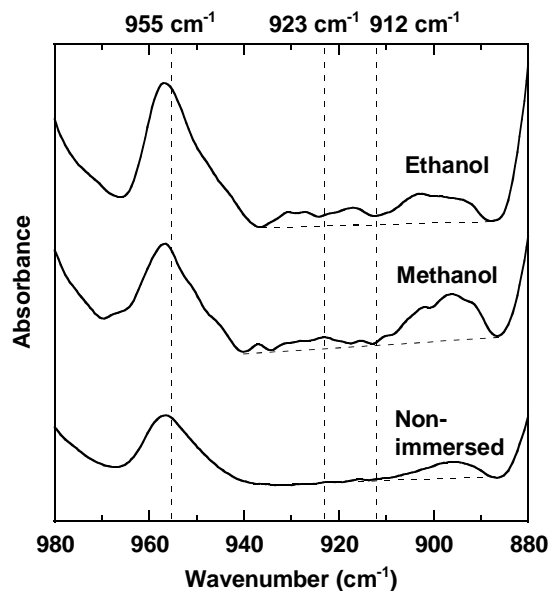


Fig.5 FT-IR spectra from 880 to 980  $\text{cm}^{-1}$  of PLA films immersed into methanol and ethanol

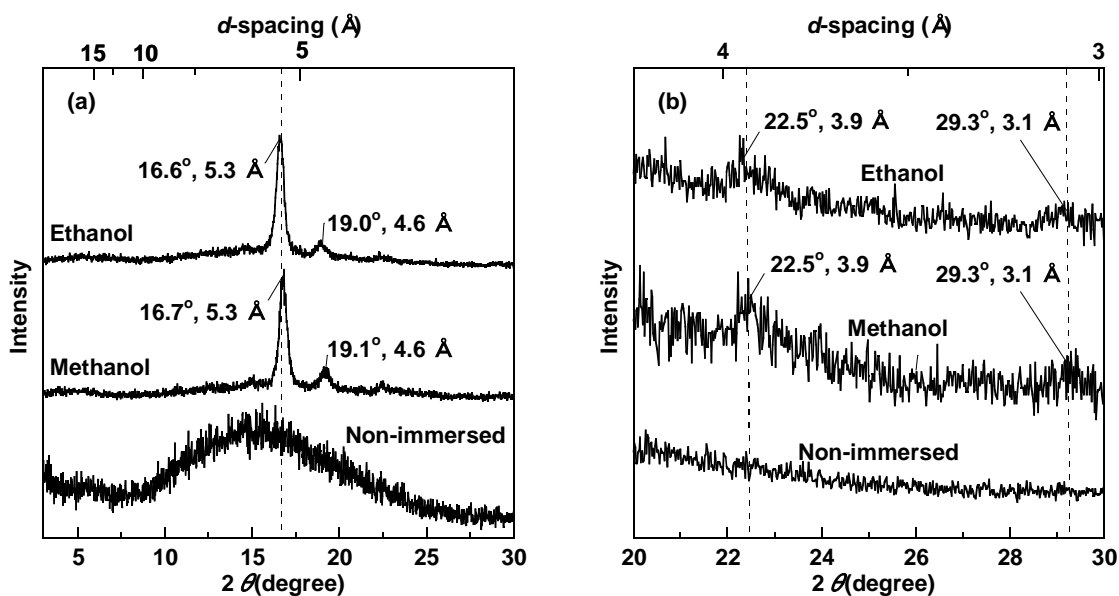


Fig.6 Wide-angle X-ray diffraction patterns (a) from 3 to 30° and (b) from 20 to 30° of PLA films immersed into methanol and ethanol

結晶構造に由来する  $912\text{ cm}^{-1}$  付近にわずかにピークが検出されていることから、エタノールに含浸させたフィルムは $\alpha$ 型と $\beta$ 型の結晶構造を形成しているものと推察した。DSC測定において、結晶の融解ピークが  $144^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$  付近に2つピークが現れたことと合わせて考えるとその結晶構造は $\alpha$ 型と $\beta$ 型の2つの結晶構造が混在しているものと推察される。

### 3.2.4 WAXD 測定による結晶構造解析

加えて WAXD による結晶構造解析を行った。Fig.6(a) に本研究で用いた PLA フィルムの WAXD パターンを示す。アルコール処理していない PLA フィルムに関してはブロードなハローを示したのに対し、アルコール処理した全てのフィルムにおいて  $16.6^\circ$  と  $19^\circ$  付近に鋭いピークが観察された。アルコール処理していない PLA フィルムは非晶性であるの

に対し、アルコール処理した PLA フィルムは結晶構造を有することが明らかとなった。文献より、 $16.7^\circ$ 、 $19.1^\circ$  のピークは PLA 結晶のそれぞれ (200) と (110) 面、および (203) 面からの回折ピークをあらわす $\alpha$ 型の結晶構造を示すものである。この $\alpha$ 型結晶は斜方晶構造を有し、空間群は  $P2_12_12_1$ 、格子定数は  $A=6.16\text{ \AA}$ 、 $B=10.60\text{ \AA}$ 、 $C=28.88\text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  である<sup>16, 17, 21, 22</sup>)。他の PLA の結晶構造として回折角  $16.4^\circ$ 、 $18.7^\circ$ 、 $24.6^\circ$  に $\alpha'$ 型の結晶構造のピークが観察される。 $\alpha'$ 型は $\alpha$ 型に比べてわずかに結晶格子の大きい構造を示す<sup>17, 23, 24</sup>)。さらに、他の PLA の結晶構造として回折角  $16.5^\circ$ 、 $18.8^\circ$ 、 $30.0^\circ$  に $\beta$ 型の結晶構造のピークが観察される。PLA の $\beta$ 型結晶は三方晶構造を有し、空間群は  $P3_2$  であり、格子定数  $A=B=10.52\text{ \AA}$ 、 $C=8.80\text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$  である<sup>18, 25</sup>)。 $\beta$ 型結晶は $\alpha$ 型結晶に比べ、各格子定数が相対的に大きいことから、比較的疎



な空間が形成されている。今回の実験結果より、16.5°付近にピークが現れたことから $\alpha'$ 型もしくは $\beta$ 型の結晶構造が形成されていると推察される。

一般的に $\alpha'$ 型、 $\beta$ 型に関しては、 $\beta$ 型では30.0°付近に(003)面のピークが検出されるのに対して $\alpha'$ 型では24.6°付近に(116)面ピークが検出される<sup>17,23)</sup>。Fig.6(b)に20–30°部分のWAXDパターンを示す。アルコール処理したPLAフィルムは29.3°にわずかにピークが検出されたのに対し、24.6°にはピークが現れなかったことから $\alpha'$ 型ではなく $\beta$ 型の結晶構造を形成されることが明らかとなった。

今回明らかとなった $\alpha$ 型と $\beta$ 型のそれぞれの存在比をFig.7に示すように最もピーク強度が強い16.6°付近のピークを基準に、16.7°に $\alpha$ 型、16.5°に $\beta$ 型のピークトップにして、ガウス関数による波形分離を行い算出した。結果をTable1に示す。メタノールに含浸させたPLAフィルムは、ピーク分離からは $\beta$ 型の結晶構造のピークは検出されずほぼ $\alpha$ 型で構成されていることが明らかとなった。それぞれの結晶化度は $\alpha$ 型の $X_{C\alpha-WAXD}$ が32.5%で $\beta$ 型の $X_{C\beta-WAXD}$ が3.0%であり、90%以上の割合でほとんどが $\alpha$ 型の結晶構造をとることが明らかとなった。一方、エタノールに含浸させたフィルムはピークトップが16.6°であり低回折角側にシフトしていることから $\beta$ 型の結晶構造の存在が観察された。それぞれの結晶化度は $\alpha$ 型の $X_{C\alpha-WAXD}$ が19.3%で $\beta$ 型の $X_{C\beta-WAXD}$ が17.8%であり、それぞれの結晶構造が約半分同士の割合で構成されていることが明らかとなった。合計した結晶化度はメタノールで処理したPLAフィルムは35.5%、エタノールで処理したPLAフィルムは37.1%で

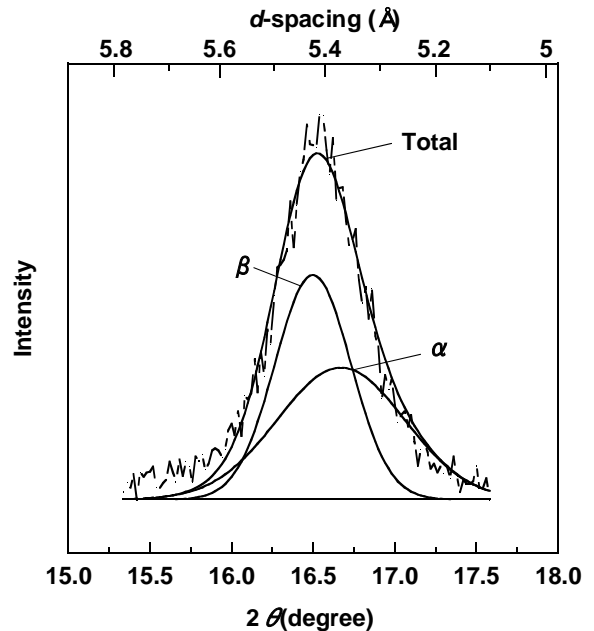


Fig.7 Waveform separation of Gaussian functions by Wide-angle X-ray diffraction patterns

あり同程度の値を示したのに対してその結晶構造の構成比は溶媒の種類により異なることが本研究によって明らかとなった。

一般的な結晶性高分子とは異なり、本報によるアルコール溶媒誘起結晶化による結晶性PLAフィルムは非晶性のものよりも密度が低い値を示した。結晶性フィルムの密度が非晶性フィルムよりも高い現象は、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)でも報告されている<sup>26, 27)</sup>。これは、この高分子の結晶構造に由来するものである。本報のPLAで同定された結晶構造も同様の特性を示したものと推察した。

### 3.2.5 顕微鏡観察による結晶構造解析

結晶の分散状況の目安となるPOM画像をFig.1に示す。アルコール処理していないフィルムは非晶性であり、分子の結晶配列を観察

することができなかった。アルコール処理した PLA フィルムでは色変化のドメインが均一に分散していることが観察された。メタノールに含浸させたフィルムは白濁が激しく鮮明に色変化のドメインが観察できなかったが、そのドメインの1ユニットの大きさはメタノール、エタノールに含浸させた PLA フィルム共に 5  $\mu\text{m}$  程度であった。

本研究で使用した PLA フィルムの表面の SEM 画像を Fig.1 に示す。アルコール処理していない非晶性の PLA フィルムのフィルム表面は滑らかであることが観察された。一方、アルコール処理した PLA フィルムは表面での構造変化が観察された。結晶核からラメラ風に結晶成長していた。上述した POM 画像の色変化のドメインの1ユニットの大きさは、ラメラ風の結晶の凸もしくは凹部分を表しているものと推察される。

#### 4. 結論

本研究においてアルコール処理により PLA フィルムは溶媒誘起型の結晶化が起きることを明らかにした。PLA フィルムはアルコール溶媒に含浸させることで化学構造に変化は起こらずに結晶化した。また、PLA フィルムの結晶構造は  $\alpha$  型と  $\beta$  型の2種類が混在した結晶構造を形成していることが明らかとなった。エタノールに含浸させた PLA フィルムの方がメタノールに含浸させたものよりも  $\beta$  型の存在比が高い傾向が観察された。アルコール溶媒誘起型の結晶構造は溶媒の種類によってその比率が異なることが明らかとなっ

た。一般的な結晶性高分子とは異なり、結晶性 PLA フィルムの方が非晶性のものよりも密度が小さいという興味深い現象が発見された。

#### <参考文献>

- 1) T. Komatsuka, A. Kusakabe, and K. Nagai, *Desalination*, 234, 212 (2008)
- 2) T. Komatsuka, and K. Nagai, *Polym. J.*, 41, 455 (2009)
- 3) H. Sawada, Y. Takahashi, S. Miyata, S. Kanehashi, S. Sato, and K. Nagai, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 35, 241 (2010)
- 4) T. Iwata and Y. Doi, *Macromolecules*, 31, 2461 (1998)
- 5) E.W. Fischer, H.J. Sterzel, and G. Wegner, *Kolloid Z. Z. Polym.*, 251, 980 (1973)
- 6) A.G. Mikos, A.J. Thorsen, L.A. Czerwonka, Y. Bao, R. Langer, D.N. Winslow, and J.P. Vacanti, *Polymer*, 35, 1068 (1994)
- 7) I. Pillin, N. Montrelay, and Y. Grohens, *Polymer*, 47, 4676 (2006)
- 8) L. Suryanegara, A.N. Nakagaito, and H. Yano, *Compos. Sci. Technol.*, 69, 1187 (2009)
- 9) P. Sarazin, X. Roy, and B.D. Favis, *Biomaterials*, 25, 5965 (2004)
- 10) C.C. Chen, J.Y. Chueh, H. Tseng, H.M. Huang, and S.Y. Lee, *Biomaterials*, 24, 1167 (2003)
- 11) E.A.R. Duek, C.A.C. Zavaglia, and W.D. Belangero, *Polymer*, 40, 6465 (1999)

- 12) J.H. Lee, T.G. Park, H.S. Park, D.S. Lee, Y.K. Lee, S.C. Yoon, and J.D. Nam, *Biomaterials*, 24, 2773 (2003)
- 13) H. Tsuji and K. Suzuyoshi, *Polym. Degrad. Stab.*, 75, 347 (2002)
- 14) N.A. Weir, F.J. Buchanan, J.F. Orr, D.F. Farrar, and A. Boyd, *Biomaterials*, 25, 3939 (2004)
- 15) F.L. Yao, Y. Bai, W. Chen, X.Y. An, K.D. Yao, P.C. Sun, and H. Lin, *Eur. Polym. J.*, 40, 1895 (2004)
- 16) J.M. Zhang, Y.X. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan, and Y. Ozaki, *Macromolecules*, 38, 8012 (2005)
- 17) P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong, and Y. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 54 (2008)
- 18) D. Sawai, K. Takahashi, A. Sasashige, T. Kanamoto, and S.H. Hyon, *Macromolecules*, 36, 3601 (2003)
- 19) D. Sawai, T. Yokoyama, T. Kanamoto, M. Sungil, S.H. Hyon, and L.P. Myasnikova, *Macromol. Symp.*, 242, 93 (2006)
- 20) K. Takahashi, D. Sawai, T. Yokoyama, T. Kanamoto, and S.H. Hyon, *Polymer*, 45, 4969 (2004)
- 21) Y.M. Wang, S.S. Funari, and J.F. Mano, *Macromol. Chem. Phys.*, 207, 1262 (2006)
- 22) S. Sasaki and T. Asakura, *Macromolecules*, 36, 8385 (2003)
- 23) J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, and A.J. Domb, *Macromolecules*, 41, 1352 (2008)
- 24) P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong, and Y. Inoue, *Macromolecules*, 41, 4296 (2008)
- 25) J. Puiggali, Y. Ikada, H. Tsuji, L. Cartier, T. Okihara, and B. Lotz, *Polymer*, 41, 8921 (2000)
- 26) J.H. Griffith and B.G. Ranby, *J. Polym. Sci.*, 44, 369 (1960)
- 27) B.G. Ranby, K.S. Chan, and H. Brumberger, *J. Polym. Sci.*, 58, 545 (1962)

(原稿受付 2011年7月9日)

(審査受理 2011年10月25日)