

レーザ溶融静電紡糸法を用いた
ステレオコンプレックス型ポリ乳酸繊維の作製
(福井大院・工) ○前田莉央、中根幸治

1)緒言

ポリ乳酸(PLA)の光学異性体であるポリ L-乳酸(PLLA)及びポリ D-乳酸(PDLA)を等量混合させて形成されるステレオコンプレックス型ポリ乳酸(SC-PLA)は融点が約 230℃と高く耐熱性に優れる。これまでに当研究室で開発した帯状炭酸ガスレーザ溶融静電紡糸装置を用い高分子フィルム的一端に帯状レーザを照射し溶融した箇所を高電圧を印加することで様々な繊維を形成している[1]。 PLLA/PDLA 積層フィルムを用いて得られた繊維を 190℃でアニール処理することで SC-PLA を含む繊維の形成に成功した。海島型構造ロッド状試料を用いた SC-PLA 繊維形成の先行研究[2]と同様、アニール処理の過程で各分子鎖が相互拡散され、SC 化の促進が期待できる。本研究では、積層フィルムをホットプレスで作製する際の温度、加圧時間が最終的に得られる繊維の結晶構造に与える影響について調査を行った。

2)実験方法

ペレット状の PLLA(MFI 22.3 g/10min, Nature Works 社)と, PDLA(η_{inh} 2.0~4.3 dl/g, Corbion 社)をそれぞれホットプレスを用いて熱成形し厚さ 50 μ m の単体フィルムを作製した。その後ホットプレスで各温度(60, 100, 190℃), 時間(5, 30 min), 圧力 0.1 MPa の条件で再び熱融着させることで 4 層 (PLLA/PDLA/PLLA/PDLA)の積層フィルムを作製し, これを帯状レーザ溶融静電紡糸により紡糸した。得られた繊維を卓上小型電気炉を用いて空气中(190℃, 107 min)でアニール処理を行い X 線回折(XRD)及び示差走査熱量測定(DSC)により評価した。異なるフィルム作製条件において成形した積層フィルムを用いた繊維のアニール処理後の DSC 測定結果から式(1)を用いてホモ結晶(HC)と SC の結晶化度を算出した。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100 (\%) \cdots (1)$$

ΔH_m ; 融解熱量, ΔH_c : 冷結晶化熱量,
 ΔH_m^0 ; 標準融解熱量(SC: 155 J/g, HC: 93 J/g)

3)結果と考察

異なる作製条件で成形した積層フィルムから得られた繊維のアニール処理後の HC 及び SC の結晶化度を Table 1 に示す。フィルム積層時のホットプレスの条件は温度 60~190℃, 時間 5~30 min, 圧力 0.1 MPa とした。ホットプレス温度が高いほど最終的に得られた繊維中の SC の結晶化度が高い。PLA のガラス転移温度(T_g)以上でフィルムを加熱することで PLLA と PDLA の界面で各分子鎖が相互拡散し, 紡糸後のアニール処理の過程で相互拡散と SC 化が促進されたと考えられる。積層温度 190℃の場合, HC の結晶化度は最も低く, SC の結晶化度は最も高くなった。190℃では HC が融解しているため SC 形成が支配的となることに起因する。また, 同じ温度の場合, 積層時間を長くすることで HC の結晶化度は減少している。以上のことから積層フィルム作製条件は本レーザ溶融静電紡糸で最終的に得られる繊維の結晶形態に影響を及ぼし, 条件を最適化することでさらなる SC 結晶化度の向上が期待できる。

Table 1 Crystallinity of annealed (190℃,107 min) fibers spun from 4 layer-films. Hot press conditions were 60-190℃, 5-30 min and 0.1 MPa.

Hot press temperature, time	Xc(%)	
	HC	SC
60℃ 5 min	3.3	18.7
60℃ 30 min	2.2	17.4
100℃ 5 min	5.1	20.6
100℃ 30 min	1.6	20.2
190℃ 5 min	0.64	29.3
190℃ 30 min	-	30.8

参考文献

[1] M. Zakaria, K. Nakane, *Polym. Eng. Sci.*, **60**, 362-370 (2020)
[2] N. Rounghpaian, W. Takarada, and T. Kikutani, *J. Fiber Sci. Technol.*, **75**(9), 119-131 (2019).