

生分解性脂肪族ポリエステル超強力繊維における 分子鎖配向挙動の解析

岩田 忠久^a, 藤田 雅弘^a, 青柳 佳宏^a, 竹内 晃久^b, 鈴木 芳夫^b, 上杉 健太郎^b

^a 理化学研究所・高分子化学研究室, ^b 高輝度光科学研究センター・放射光研究所

背景: 次世代の高分子材料として注目されている生分解性プラスチックは、合成高分子の廃棄処理に伴う環境問題の解決策の一つとして、世界各国で産学官協力のもと研究が盛んに行われている。現在、生分解性プラスチックが抱える最大の問題点は、材料の低物性である。

最近我々は、これまで不可能とされてきた、生分解性プラスチックの代表であるポリヒドロキシブチレート(P(3HB))の破壊強度 1GPa、ヤング率 18GPa を越える高強度・高弾性率繊維の作製に世界で初めて成功した(図1)¹⁾。高強度・高弾性率繊維の実験室レベルでのX線回折により、この高強度の発現は、分子鎖がらせん構造から伸びきり鎖構造へ転移することに起因することがわかっている(図2)。

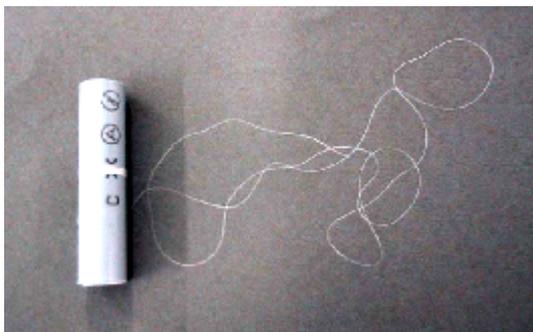


図1 P(3HB)の高強度・高弾性率繊維

分子鎖構造に加え、繊維中に存在する数ナノメートルのラメラ結晶を構成単位としたシシカバブ構造、ラメラ結晶の積層構造および3次元的なネットワーク構造は、物性および生分解性に非常に

大きな寄与を及ぼしていると考えられる。

本研究は、ナノオーダーでの構造制御により、目的にあった物性および生分解性速度を有する生分解性高分子材料の分子設計を行うための基礎研究であり、その第一段階の研究として、マイクロビーム回折を用いて、繊維中の2種類の分子鎖構造分布および微細構造の解明を目的とした。

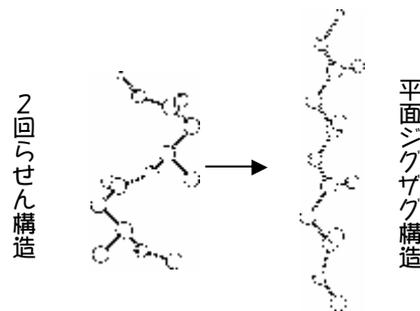


図2 P(3HB)の分子鎖構造

実験: P(3HB)高強度・高弾性率繊維(直径: 50 μ m)を自作の延伸試料台に取り付け、BL47XUの実験ハッチ内に組み込み、マイクロビーム回折測定を行った(図3)。波長 1.5497 Åのビームを、Fresnel's Zone Plateを用いて1 μ mに収束し、繊維の延伸方向に対し垂直に照射した。測定は、繊維の端から中心に向かい2 μ m間隔で行い、CCDカメラ(照射時間:1秒)あるいはイメージングプレート(照射時間:2秒)を用いて撮影した。



段階延伸であるため、あらかじめ存在していた 2 回らせん構造間の非晶部が延ばされ平面ジグザグ構造となる際、力の掛かり具合が中心部は真っ直ぐ均等にかかるのに対し、表層部では不均一にかかることによるためと考えられる。

結果と考察: 図4に測定したP(3HB)繊維の CCD カメライメージおよび照射箇所に対応するX線繊維図を示す。繊維の端に相当する撮影番号 0-4 と 15-17 においては、2 回らせん構造からなる斜方晶系の結晶系で指数付けできる回折点しか確認されなかった。しかし、繊維の中心部(5-14)においては、平面ジグザグ構造の存在を示唆する新たな回折点が赤道線上に現れた(10 番の矢印)。

この結果は、繊維の外側では 2 回らせん構造を有する結晶のみで構成され、内部では、2 回らせん構造と平面ジグザグ構造の 2 種類の分子鎖構造を有する結晶が存在していることを示唆している。一般に、繊維では内部より表層部の分子鎖の方が延ばされていると考えられている。しかし、今回の結果はこれまでの常識と反対の結果となった。これには、2 つの理由が考えられる。これまで、ビームを1ミクロンにまで収束させ、1本の繊維に端から順に照射した実験例がないこと、すなわち、これまで誰も繊維の微細構造を実験的に証明した例がないこと。もう一つは、ネッキングを伴う二

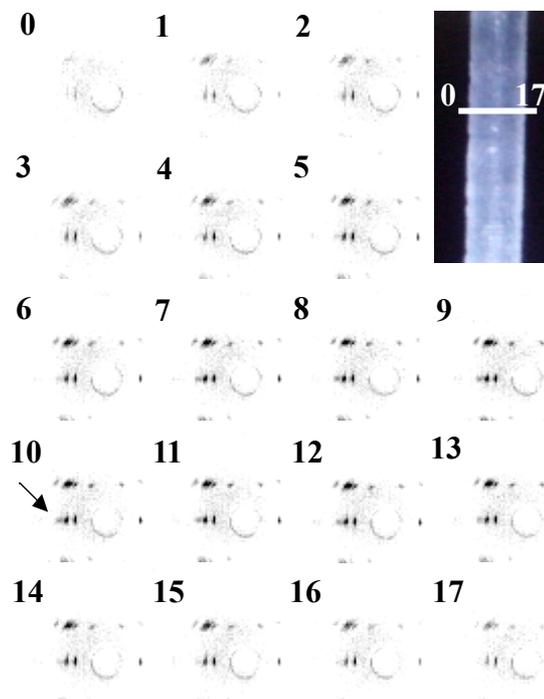


図4 P(3HB)繊維のマイクロビームX線繊維図。
矢印:平面ジグザグ構造に起因する回折。

今後の課題: 2種類の分子鎖構造発現機構を、今回成功したマイクロビーム回折と延伸過程における時分割測定を組み合わせることにより解明することを計画している。

参考文献

1) Tadahisa Iwata, *Kobunshi Ronbunshu*, **60** (2003), 377.