

生分解性ポリマーPHB/石英ガラス界面の結晶性とその温度変化 An in situ study on crystal growth of biodegradable polyester PHB at interface between bulk PHB and a quartz glass

高橋 功, 向山 将太, 寺内 暉
Isao Takahashi, Syota Mukoyama, and Hikaru Terauchi

関西学院大学理工学部
Faculty of Science and Technology, Kwansai Gakuin University

結晶性の生分解性高分子 poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) および PHB のランダム共重合体 poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (P(HB-co-HHx)) に対して、バルク高分子と基板との埋もれた界面における結晶化や結晶の融解過程を短波長の X 線束を用いてその場観測した。Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXD) と X 線反射率(XR)による界面構造評価を室温から 170°C の範囲で行った結果、PHB、P(HB-co-HHx)共に以前の高分子表面で認められた、極端な選択配向性や Bragg 反射のピークの分裂とそれぞれが異なる成長速度を有すると言った“特異な振る舞い”は界面では生じていないことが明らかにされた。表面における“特異な振る舞い”は表面固有の閉じ込め効果によるものか、分子鎖の面内方向の移動度の増大によるものか議論が分かれていたが、本研究は後者を強く支持するものである。

In situ observations on melting and crystal growth of biodegradable polymers at buried interface between bulk polymer and fused quartz glass block have been performed at BL13XU where high energy X-ray beam is utilized for grazing incidence X-ray diffraction (GIXD) and X-ray reflectivity (XR). As most intensively studied biodegradable polymers, poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and its random copolymer poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (P(HB-co-HHx)) are selected here. Neither preferred orientation in crystallographic axis and Bragg peak splitting is observed, which shows a sharp contrast with the results of the polymer – air interface. Present study would strongly indicate that the preferred orientation and metastable lamellae formation peculiar to the surface region are caused by the enhanced mobility of molecules on the surface, and may not be evidence for the confined geometry.

キーワード：生分解性高分子、高分子表面・界面、高分子の結晶化

背景と研究目的

高分子結晶はアモルファス構造の高分子マトリックス中にラメラ状の微結晶として分布するのが通例である。そのような結晶性高分子体の機械的性質、物理特性は（当然ながら）結晶性に大きく依存する。結晶性の制御が結晶性高分子の応用上重要な役割を果たしている所以である。特にポリマーアロイのような有効な手法を適用することが難しい、生分解性高分子の特性改善には結晶性の制御が最も有効な手段である。一方で高分子材料はバルク形状のまま利用される他に、フィルム・繊維として利用されることが極めて多い。高分子のコーティング剤としての利用も高分子薄膜としての応用の一形態である。このような場合、それが結晶性的高分子であるならば、薄膜表面のラメラ結晶に対する総合的な構造評価と結晶化・融解の定量的な観察は応用上も非常に重要性を帯びてくる。薄膜化・

細線化すればするほどバルク部分に対する表面の比率が増大するからである。これが本研究の基本的な視点である。古くから知られ研究されている微生物由来の poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) は実用化に際しての多くのハードルを越えることのできる数少ない生分解高分子であるが、結晶性が高いため脆く、軟化温度も熱分解温度に匹敵するほど高いため、耐久性・加工性の面では問題があるといえる。近年 PHB の一部を 3-hydroxyhexanoate (HHx) でランダム共重合させることで結晶性を抑制する手法が開発されて、様々な HHx 比率を有する微生物由来のランダム共重合体、poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (P(HB-co-HHx)) が合成・商品化されるに至っている。我々のグループでは X 線回折と赤外分光法の併用により PHB と P(HB-co-HHx) の結晶化のメカニズムを明らかにするための研

究を行ってきたが、数年前よりそれらの薄膜表面の結晶性の評価を開始した[1,2]。特に今回は新しい試みとして PHB や P(HB-co-HHx) の厚膜と平坦なガラス基板との界面におけるラメラ結晶の評価をおこなったので、ここに報告する。

実験

実験はBL13XUの多軸回折計を用いて、大気中で行われた。X線波長は0.04nm、ビームサイズは試料位置で40 μ m \times 50 μ mとした。試料は、PHBとP(HB-co-HHx)のそれぞれを光学研磨した10mm \times 10mm \times 5mmの石英ガラスの10mm \times 10mmの面上に展開することで作製した。それぞれ溶媒を用いずにガラス上で高分子を溶解してから固化させた試料と、クロロホルムを用いていわゆるスピニングの手法で高分子皮膜を形成した試料を複数個作製した。PHBとP(HB-co-HHx)のガラス転移温度は0 $^{\circ}$ C付近であるため、室温で放置するだけで結晶化は進行する。今回は測定の前日に試料の作製を行い、ひずみや残留溶媒の除去のための測定前のアニーリングは行っていない。X線回折測定はHeガス雰囲気中で行われ、試料温度の安定性は $\pm 0.5^{\circ}$ C以下であった。室温-融点 (PHBの場合170 $^{\circ}$ C) 近傍間の各温度における高分子の表面 (大気-高分子界面) と界面 (高分子-ガラス界面) のモフォロジーをX線反射率(XR)で評価し、結晶性をGrazing Incidence X-ray Diffraction (GIXD)で評価した。GIXDの入射角はゼロ (無論、測定精度の範囲内で) に設定し、ビームに対する試料の高さ方向のスキャンを行い、表面 (界面) のごく近傍に位置するラメラ結晶からの情報を捕らえるよう留意した (図1)。このようなセッティングでX線が全反射する表面は兎も角、界面の場合はどの程度の深さ方向の情報を得ているのか、の見積もりが重要であるが、今回ビームの広がり、試料位置の精度から、界面より1 μ m以下の厚さの領域の観察を行ったものと考えている。

結果、および考察

今回の測定の結果、高分子界面では同じ高分子の薄膜表面で観察された、(1) *b*軸方向のつよい選択配向性、(2) 温度変化に伴うBragg反射ピークの分裂とそれぞれのピークの成長速度の著しい違い、のいずれもPHB界面でもP(HB-co-HHx)でも生じていないことが明らかにされた。(1)はこの物質のラメラ

の外形からは説明し難く、これに対し我々は*a*面、*c*面に比して*b*面の表面エネルギーの低さと、それに起因する結晶成長速度の遅さが(1)の原因であるというアイデアを提案している。(2)については格子定数が微妙に異なる準安定ラメラが表面付近で発生して、順次安定ラメラに移行する、とのモデルでこの複雑な現象を説明しようと試みている。ここで(1)、(2)共に界面では生じていないとする今回の結果は、我々に以下の2点をつよく示唆する：

- (i) 高分子結晶の表面エネルギーの異方性に比して、界面エネルギーの異方性は小さい
- (ii) 準安定ラメラは、薄膜表面界面に固有の閉じ込め効果、例えば、エピタキシャル効果、などに起因するものではない。

今後の展望

今後上記 (i) を確認するためにはガラス以外の異なる基板を用いた基板依存性の実験を行う必要がある。また (ii) については閉じ込め効果以外の機構、例えば表面領域の分子鎖のもつ面内方向の移動度に着目した研究を続ける必要があると考えている。

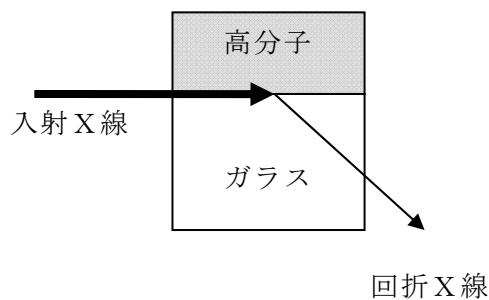


Fig. 1 An illustration of the experimental setup

参考文献

- 1) H. Sato, et al., K. Mori, *Macromolecules* **39** (2006) 1525-1531.
- 2) H. Sato et al., *Macromolecular Research* **14** (2006) 408-415.