

生分解性高分子 Poly(3-hydroxybutylate) (PHB)ブレンド薄膜の結晶性と表面モフォロジー

Crystallinity and surface morphology of blended biodegradable polymer Poly(3-hydroxybutylate) (PHB)

高橋功、清水勝美、尾崎幸洋、寺内暉

Isao Takahashi, Katumi Shimizu, Yukihiro Ozaki, and Hikaru Terauchi

関西学院大学理工学部

Faculty of Science and Technology, Kwansei Gakuin University

天然由来生分解性高分子 Poly(3-hydroxybutylate) (PHB)に人工合成 PHB をブレンドした薄膜表面の結晶性と表面モフォロジー、さらにそれらの温度変化を GIXD(Grazing Incidence X-ray Diffraction)および XR(X-ray Reflectivity)により評価した。さらに PHB に Poly(lactide) (PLA) を添加したポリマーブレンドに対しても同様の測定を行った。バルク試料の場合とは異なり、いずれの場合も 10%程度の添加により PHB の結晶性の大幅な低下と表面の原子レベルでの平坦化が認められた。この表面平坦化は、PHB-人工 PHB ブレンドの場合は表面張力波の dumping により引き起こされること、一方で PHB-PLA ブレンドでは PHB と PLA の相溶性が基板効果により増大することにより実現されるという、それぞれに異なる表面固有の物理現象が関与していることが明らかにされた。

Surface morphology and crystallinity in the surface region of natural, isotactic PHB thin layers blended with synthesized, atactic PHB is characterized with grazing incidence X-ray diffraction (GIXD), X-ray reflectivity and AFM. PHB-PLA blend is also investigated. Small amount of the synthesized PHB as well as PLA (ca. 10wt%) is found to effectively affect the surface morphology: smoothness of the surface is substantially improved. We expect that an addition of small amount of synthesized PHB with relatively high price to natural PHB may open a cheaper way to improve the surface morphology of PHB thin films and fibers.

キーワード：生分解性高分子、ポリマーブレンド、表面モフォロジー、

異種の高分子を様々な条件化で混合し高分子ブレンドを形成することは、比較的安価かつ短期間で高分子材料の特性改良を行う手法のひとつである。しかしながら生分解性高分子の場合は人工合成高分子に比して工業的な意味で利用可能な生分解性高分子の種類が限られているせいもあり、高分子ブレンドの研究は比較的限られたものとなっている。一方で生分解性高分子は生分解性に加えて生体適合性などの特性を活かしたフィルム、ラッピング、コーティング材料としての用途も期待されているが、この場合生分解性高分子の表面モフォロジーと表面の物理特性の改質が重要な課題となる。本研究では微生物由来の生分解性高分子として古くより知られている

PHB(Poly(3-hydroxybutylate))に人工合成 PHB をブレンドした超薄膜および、最も研究・実用化が進んでいる生分解性高分子 PLA (Poly(lactide)) をブレンドした超薄膜のそれぞれについて表面モフォロジーと結晶性の評価を行った。

薄膜試料は暖めたクロロホルムに高分子を溶かし、それを Si(100)基板上にスピニングすることにより作製された。高分子の仕込み時の濃度で膜の厚さをかなり再現性良くコントロールできる。今回は最も薄い膜で 10nm、厚い膜で 100nm の厚さの試料を作製した。比較のため同じ溶液を Si 基板上にキャストした厚さ 0.1mm 程度の試料の測定も行っている。測定の手順としては AFM を用

いて preliminary な表面モフォロジーの測定を行い、それにより選択された幾つかの試料について BL13XU の多軸回折計を用いて He 雰囲気中で室温から 140℃ の間で GIXD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) および XR (X-ray Reflectivity) の測定を行った。XR は反射率 rod に沿う longitudinal scan をメインとし、それに垂直な transverse scan を臨界角近傍、反射率が全反射のほぼ 1/100 となる角度、1/10000 となるあたりの角度で行った。入射ビームの波長は 0.07nm で、断面積は試料位置でほぼ 0.1mm×0.05mm である。

Fig.1(a)–(c)は AFM による表面観察の結果である。(a)は Si 上の膜厚 800nm 程度の天然 PHB 薄膜であるが、表面モフォロジーは細かなテクスチャをもつ比較的平坦な領域と、細かなテクスチャを欠くが小山のように緩やかに盛り上がっている (10μm 程度の直径をもつ) 領域で構成されていることがわかる。このようなモフォロジーは PHB の膜厚が 5nm 程度以上で現れ、見ての通り PHB 表面の荒れを引き起こす。(b)は人工合成 PHB を 10%ブレンドしたほぼ同じ厚さの試料表面である。小山のような領域が著しく小さく (ほぼ 1/10 のサイズ) なっていることがわかる。(c)は PLA を 10%添加した場合の PHB 表面であるが、(b)のように小山のような領域が小さくなるのではなく、周囲の領域に溶け込むようになることで表面の平坦化が実現されている様子が窺われる。XR の longitudinal scan のデータからも表面平坦化は支持されているが GIXD と transverse scan に関しては(b)の表面と(c)とでは微妙に異なる結果が得られている：特に人工合成 PHB ブレンド試料(b)では Transverse scan のデータ中に数ミクロン分の 1 の波数ベクトルの位置で散漫散乱の強度の変調が観察され、PLA ブレンド試料(c)では GIXD で 020 ブラッグ反射の位置の低角度側へのシフトが認められた。(b)の試料では 0.1 ミクロンオーダーの微細結晶により高分子表

面の表面張力波が dump され、(c)ではバルク試料では必ずしも相溶性ではない PHB と PLA が基板効果によって強制的に相溶性が実現されて PHB 結晶を準安定状態に留めておくことで表面を平坦にしているものと考えられる。今回の結果は、自然は巧みに物理現象を使い分けることでもっとも安定な構造をナノメートルサイズで実現し、固有の物理特性を発現させていることの実例のひとつといえる。

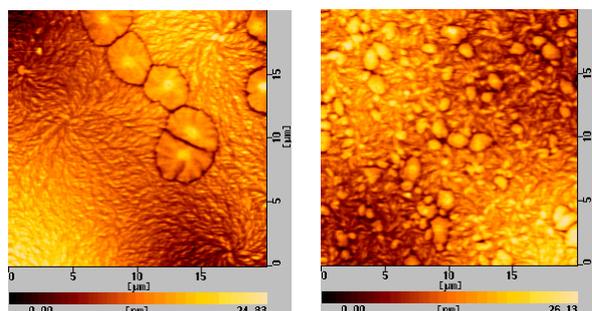


Fig.1a

Fig.1b

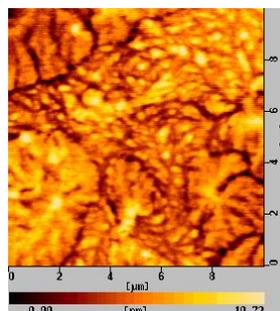


Fig.1c

Fig.1 天然 PHB(Fig.1a)と人工合成 PHB を 10%ブレンドした試料表面(Fig.1b)、および PLLA10%ブレンド試料表面(Fig.1c)の AFM 像。