

ナノスケールの細孔構造を有する
高強度繊維を利用した軽量構造材料の解析
**Analysis of lightweight materials using high strength fibers
with nano-scale fine pores**

田中 稔久^a, 芳田 淳平^a, 上杉 健太郎^b, 竹内 晃久^b, 鈴木 芳生^b, 岩田 忠久^c
Toshihisa Tanaka^a, Junpei Yoshida^a, Kentaro Uesugi^b, Akihisa Takeuchi^b, Yoshio Suzuki^b, Tadahisa Iwata^c

^a信州大学, ^b高輝度光科学研究センター, ^c東京大学
^aShinshu University, ^bJASRI, ^cThe University of Tokyo

微結晶核延伸法により作製した微生物産生脂肪族ポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート-co-(R)-3-ヒドロキシバレレート] (P(3HB-co-3HV))のナノスケールの細孔構造を有する高強度繊維を用いて、P(3HB-co-3HV)と相溶性を有する水溶性高分子のポリビニルアルコールを繊維内部に添加することにより、軽量構造材料の開発を行った。繊維の内部構造の変化をX線マイクロトモグラフィー測定で解析し、物性との関連性を明らかにした。

The high strength fibers of poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] (P(3HB-co-3HV)), which is one of biodegradable polyesters were prepared by drawing after isothermal crystallization. The structural change during reinforcing process by use of poly(vinyl alcohol) for P(3HB-co-3HV) fibers with nano-scale voids was analyzed by using X-ray microtomography at the synchrotron radiation facility. The physical property of composite material was dependent to the difference of inner structure of drawn fibers.

キーワード：ポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート-co-(R)-3-ヒドロキシバレレート]、高強度繊維、ポリビニルアルコール、軽量構造材料、X線マイクロトモグラフィー

緒言： これまで、自動車、飛行機、航空機などの工業機械製品、建物などの建材製品への構造材料には無機材料などが多用されてきたが、近年は、高分子材料の特徴の1つである軽量性を利用することで、コストの削減、軽量化が押し進められている。さらに今後、高分子材料への代替や、無機材料との複合材料への開発が加速するものと考えられる。

一方、近年、有限資源より作製する有機材料の高分子材料は、優れた特性ゆえに多くの環境問題を発生させていることから、再生資源より得られる環境調和型の高分子を用いた、高機能性材料の開発が盛んに行われている。ここで、軽量性を有する高分子複合材料の開発を目的として、環境調和型高分子の繊維を構造材料として用いることで、軽量化が実現でき、資源の枯渇化を解決する方法として期待できる。特に、ナノスケールの細孔構造を有する環境調和型の高強度繊維の開発に注目した。

これまでの研究により、糖などの炭素源から微生物により生合成される脂肪族ポリエステルであるポリヒドロキシブチレート共重合体において、新たな延伸方法として微結晶核延伸法を

用いることで高強度繊維の作製に成功している[1, 2]。この繊維の構造解析において、大型放射光を用いた SPring-8 の BL47XU にて非破壊的に内部構造を可視化するX線トモグラフィー測定を行った結果、繊維は高い破壊強度を有しているにも関わらず、無数のナノスケールの細孔を有する繊維であることを明らかにしている[3]。さらに、延伸法の違いにより繊維の内部構造が異なることを明らかにしている[1, 4]。

そこで、本研究では、繊維内部の細孔を利用した軽量構造材料の開発を行うことを目的とし、細孔内へ異なる高分子を充填することで、新たな高分子複合材料の開発を行う。そして、大型放射光を用いた高分解能X線トモグラフィー測定を行うことで、詳細な内部構造の変化や物性と構造の相関性を解析した。

実験： BL47XU ビームラインにて、ポリビニルアルコールを添加した P(3HB-co-3HV)繊維に対して、X線トモグラフィー測定を行った。繊維の延伸方向に対して垂直にビームを照射し、X線透過像を撮影した。得られた透過データから再構成することで繊維の断面像を得た。三次

元像の構築には画像解析ソフト Image J を用いた。

結果と考察： モンサント社製の野生株産生 P(3HB-co-3HV) (3HV=7.7mol%) を試料とし、熔融紡糸法より非晶質繊維を作製し、氷水浴中にて 24 時間、等温結晶化（微結晶核を形成）させた後、室温で一段延伸・熱処理すること（微結晶核延伸法）で P(3HB-co-3HV) 高強度繊維を作製した。得られた P(3HB-co-3HV) 繊維にユニチカ社製のアタクチックポリビニルアルコール (PVA) を添加させるため、DMSO と H₂O の混合溶媒を用いてポリマー濃度 1 g/dL となるように PVA 溶液を調製し、PVA 溶液への浸漬-乾燥工程を繰り返した。

PVA を添加させた 8 倍延伸 P(3HB-co-3HV) 繊維における延伸方向に対して垂直方向の X 線トモグラフィー測定結果を図 1 に示す。微結晶核延伸法により得られた P(3HB-co-3HV) 繊維 (0 cycle) は、繊維内部には無数の細孔と、延伸方向に対して平行に細長いボイドが存在していることを確認した (図 1(a))。続いて、PVA 溶液の浸漬-乾燥工程を用いて P(3HB-co-3HV) 繊維への PVA の添加を試みたところ、PVA 溶液の溶媒として DMSO 100% を用いた場合が最も添加効果が高く、PVA の添加により P(3HB-co-3HV) 繊維は半透明へと変化した。繊維の X 線トモグラフィー測定結果より、PVA 溶液への浸漬-乾燥サイクル数の増加と共に、細孔の数が減少し、より均一な断面像が認められた (図 1(b-d))。これは、PVA が繊維内部の細孔に充填したことを示している。

また、力学物性において、PVA 溶液への浸漬-乾燥工程が 3 サイクルまで、破断強度と破断伸びは、サイクル数の増加と共に増加した。これは非晶 PVA の添加により繊維内部の界面接着性が向上したためだと考えられ、繊維の力学物性と PVA の充填率には相関があることが明らかとなった。

以上のことから、水溶性高分子 PVA の添加により P(3HB-co-3HV) 繊維の複合材料の開発に成功し、繊維への PVA 充填過程を可視化することができたと考えられる。これらの知見から複合材料における物性と分解性の制御が可能となると考えられる。

今後の課題： 作製条件の異なる繊維の内部構造を解析した場合、内部構造が同一ではなかったため、PVA の充填過程の違いによる内部構造の変化が不明瞭であった。繊維内部の構造制御と充填過程を明確にするためには、可能な限り同一形状および条件の繊維を用いた、より詳細な内部の構造解析が必要である。

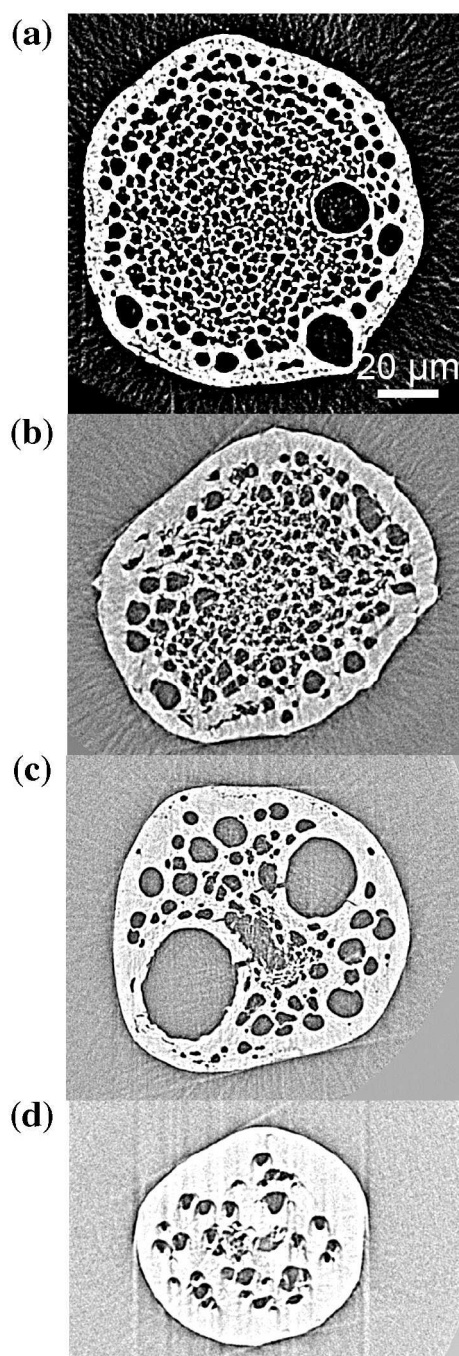


Fig. 1. Reconstructed images (cross-sections perpendicular to the drawing direction) of 8 times one-step-drawn P(3HB-co-3HV)/PVA composite fibers: (a) 0 cycle of soaking-drying process by use of PVA solution, (b) 1 cycle, (c) 2 cycles, and (d) 3 cycles.

参考文献

- 1) T. Tanaka, et al., *Macromolecules* **39** (2006) 2940.
- 2) T. Tanaka, et al., *Polym. Degrad. Stab.* **92** (2007) 1016.
- 3) T. Tanaka, et al., *Polymer* **48** (2007) 6145.
- 4) T. Iwata, et al., *Macromol. Rapid. Commun.* **25** (2004) 1100.