

超小角 X 線散乱法による生分解性バイオベースポリマー材料の構造解析 Nano Structural Analysis of the Biodegradable Bio-base Polymer Material by Ultra-small Angle X-ray Scattering

本郷 千鶴^{a,b}, 加部 泰三^a, 丸林 弘典^a, 田中 稔久^c, 岩田 忠久^a
Chizuru Hongo^a, Taizo Kabe^a, Hironori Marubayashi^a, Toshihisa Tanaka^c, Tadahisa Iwata^a

^a東京大学大学院農学生命科学研究科, ^b神戸大学自然科学系先端融合研究環, ^c信州大学繊維学部
^aGraduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, ^bOrganization of Advanced Science and Technology, Kobe University, ^cFaculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

生分解性を有する微生物産生ポリエステルの一つであるポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート-co-4-ヒドロキシブチレート]に新規延伸法の微結晶核延伸法を適用することで、繊維内部に無数のマイクロサイズのポアが存在する特殊な繊維を作製することができた。微結晶核形成時間・温度の異なる未延伸および延伸繊維の超小角 X 線散乱測定を行なった結果、未延伸繊維では等方的な散乱が得られ、微結晶核形成時間の増加に伴って散乱強度が増加する傾向が確認できた。一方、延伸繊維では赤道線上にストリーク状の散乱が観察され、微結晶核形成時間・温度の増加に伴ってストリークの幅と散乱強度が増加する傾向が確認できた。このストリーク散乱は繊維軸に平行な細長いポアに起因するものと考察することができた。微結晶核形成時間・温度を制御して非晶質繊維中の微小なポアの量を変化させた後に延伸を行うことによって、ポア形状を制御できることが見出された。

キーワード： バイオベースポリマー、微生物産生ポリエステル、繊維、ポーラス、超小角 X 線散乱

背景と研究目的：

二酸化炭素による温暖化、石油枯渇、プラスチック廃棄物等の環境やエネルギー問題の観点から生分解性を有するバイオマス由来のプラスチック(バイオベースポリマー材料)が注目されており研究開発が盛んに行われている。その一つである微生物産生ポリエステルのポリヒドロキシブチレート(PHB)は汎用樹脂のポリプロピレン(PP)と同程度の融点(180°C)やガラス転移点(T_g)(4°C)を持つため、PP の代替材料として注目され半世紀近く研究が行われてきた。しかし、PP に比べて融点と熱分解点(220°C)が近いために成形加工がしにくい。また、結晶化が遅く T_g が室温以下であるために二次結晶化による経時劣化が起こる等の弱点があるため、硬くて脆い材料であり実用化は困難であった。このような欠点を解決するために、第 2 成分モノマーを共重合させて物性を改質する研究や延伸加工技術の開発が行われている。

最近、我々は微生物産生ポリエステル繊維の高強度化を目的として開発した延伸技術の一つである微結晶核延伸法により、繊維の高強度化に成功している[1]。微結晶核延伸法とは、結晶化の遅い PHB のための手法で、熔融押出した繊維をガラス転移点(T_g)付近に急冷しながら巻き取ることにより得られた非晶質繊維を T_g 付近で静置することで微小な結晶核を形成させてから高延伸する手法である。急激な結晶化を抑制しながら微結晶核を起点として分子鎖を高配向させることができる。さらにこの手法で作製した繊維内部には、無数のマイクロサイズのポアが存在する非常に特殊な繊維であることが X 線トモグラフィー測定(BL47XU, 波長: 0.15 nm)により明らかになっている(図 1)[2]。しかし、どの様にポアが形成されるのか、その形成機構の詳細は明らかになっていない。通常の小角 X 線散乱測定では

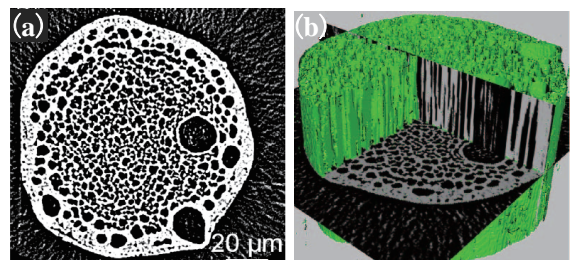


図 1. 微結晶核延伸法で作製した PHB 共重合体繊維の X 線トモグラフィー像 (a)断面像, (b)三次元像[2]

100 nm 以上は測定範囲外であり、マイクロポアの形状やサイズを定量することは難しく、X 線トモグラフィ測定での分解能では 500 nm 以下のポアサイズの定量は困難である。そこで、数十 nm ~ 1 μm の範囲の構造情報を得ることが可能な超小角 X 線散乱測定(カメラ長: 40 m)を行い、微結晶核形成条件の違いが繊維内部のポーラス構造に及ぼす影響を詳細に調べることでポア形成機構を解明することを目的とした。

実験：

微生物産生ポリエステルの 1 つである、ゴム状で生体適合性に優れたポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート-co-4-ヒドロキシブチレート]を熔融押出し、 T_g 近傍である氷水中で巻き取ることで非晶質繊維を作製した。微結晶核形成温度の影響を調べるため 0、5、10°C の恒温槽内で水浴中に非晶質繊維を 4 ~ 24 時間静置させ、微結晶核を形成させた後に室温で手回し延伸機を用いて延伸し、熱処理を行って繊維を作製した。微結晶核形成時間 8 時間まではいずれの温度でも 3 倍に延伸できたが、それ以降は 5、10°C で微結晶核形成させた繊維は延伸できなかったため、4 時間および 8 時間微結晶核形成させた未延伸繊維および 3 倍延伸繊維に対し、大型放射光施設 SPring-8 の BL19B2 での U-SAXS 測定を行った。第 2 ハッチに測定試料をセットし、第 3 ハッチに 2 次元検出器(PILATUS2M)をセットした。カメラ長は 40 m とし、入射光は 18 keV (波長(λ): 0.069 nm)を用いた。ビームサイズは幅が 300 μm 、高さが 150 μm であり、6 秒 ~ 5 分間露光した。散乱ベクトル q の大きさにして 0.005 ~ 0.1 nm^{-1} (実空間(d)では 1000 ~ 60 nm)の範囲について測定を行った。ここで 2θ を散乱角とすると $q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$ と定義できる。カメラ長の較正はニワトリの腱由来のコラーゲン繊維と、粒径 1 μm のシリカ粒子を分散させたフィルムを用いて行った。透過光の強度をイオンチャンバーで測定し、各試料の X 線吸収率を算出して散乱強度の規格化に用いた。なお、繊維のエッジ部分からの散乱を低減するために繊維の密度(1.3 g/cm^3)と同程度の密度を有する、X 線吸収の少ないグリセロールで満たした 2 枚のカプトンフィルムの間に繊維 1 本を挟み、フォルダーに貼り付けて測定を行った。

散乱像からのデータ処理には Fit2D[3]を用いた。1 次元化した強度データを各試料の X 線吸収率により規格化し、同条件で測定した空気散乱像から 1 次元化した強度データをバックグラウンドデータとして減算することで各試料の強度データを得た。

結果および考察：

微結晶核形成時間 4 時間、微結晶核形成温度 0°C の未延伸繊維および 3 倍延伸繊維と微結晶核形成温度 5°C、10°C の 3 倍延伸繊維の U-SAXS 像を図 2 に示した。いずれも垂直方向が繊維軸方向である。未延伸繊維(a)では等方的な散乱が得られたのに対し、3 倍延伸繊維(b) ~ (d)では繊維軸に垂直方向である赤道線上にストリーク状の散乱が観察された。このストリーク散乱は繊維軸に平行な細長いポアに起因するものと考察できた。微結晶核形成温度の増加に伴い、赤道方向へのストリーク散乱の幅が増加していることが確認できた。つまり、微結晶核形成温度の増加に伴ってポアの形状がより細く変化したと考えられる[4]。

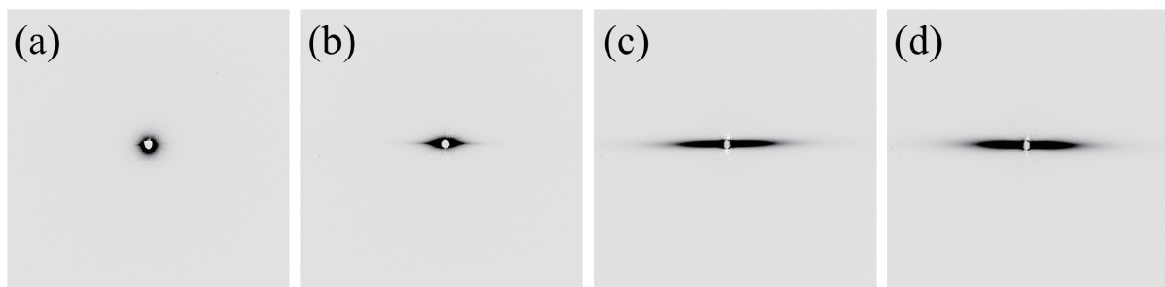


図 2. 未延伸繊維および延伸繊維の超小角 X 線散乱像 (a)未延伸繊維, (b ~ d)3 倍延伸繊維, (a, b)微結晶核形成温度 0°C, (c)5°C, (d)10°C

未延伸および延伸繊維の赤道線上の散乱強度($I(q)$)の散乱ベクトル(q)に対する強度プロファイルを図 3 に示した。小角側で単調減少関数を示し、回折ピークは存在しなかった。微結晶核形成温度 0°C と比較して、5°C、10°C では散乱強度が急激に増大していることが確認できた。散乱強度はポア体積の増加によるものと考えられる。

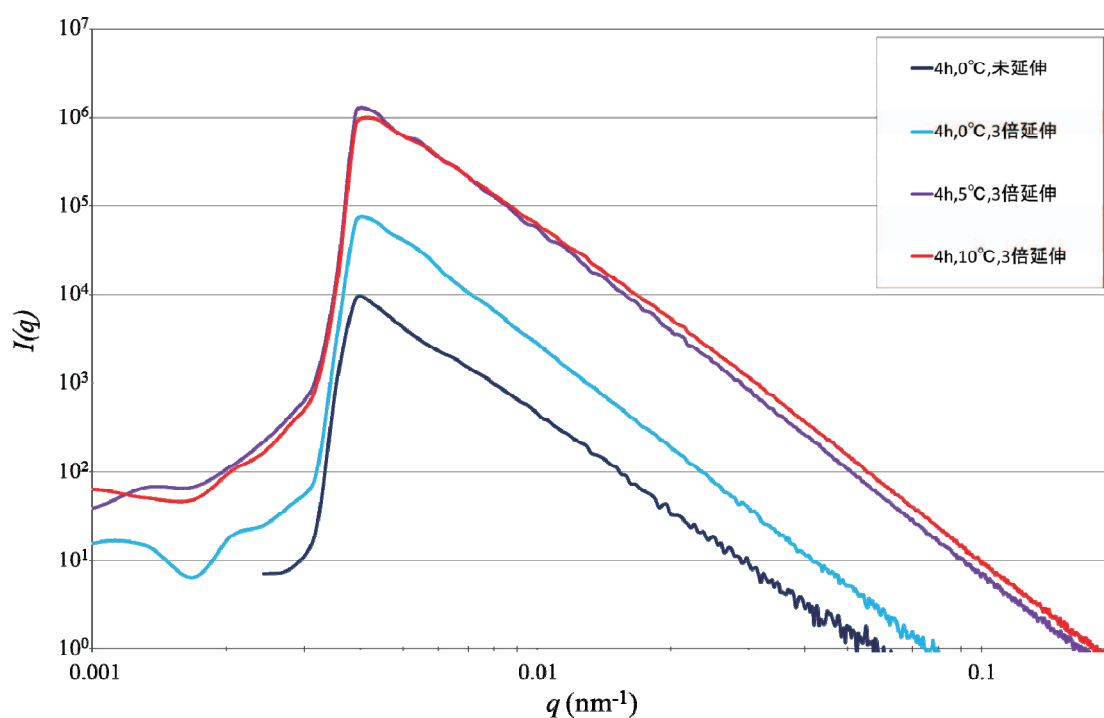


図 3. 超小角 X 線散乱測定による赤道方向の散乱プロファイル

これまでの研究で微結晶核形成時間の増加に伴ってポアの形状が細くなる現象を SEM や X 線マイクロトモグラフィー測定、U-SAXS 測定で観察してきたが、今回の測定では微結晶核形成温度の増加に伴うポアの細化を U-SAXS 測定で初めて観測することができた。現在、ポアサイズやそのサイズ分布、ポア体積比率などについて定量的な解析を試みている。

参考文献：

- [1] T. Tanaka, M. Fujita, A. Takeuchi, Y. Suzuki, K. Uesugi, K. Ito, T. Fujisawa, Y. Doi and T. Iwata, *Macromolecules*, **39**, 2940 (2006)
- [2] T. Tanaka, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki and T. Iwata, *Polymer*, **48**, 6145 (2007)
- [3] A. P. Hammersley, *ESRF Internal Report*, ESRF97HA02T (1997)
- [4] M. Shioya, *SEN'I GAKKAISHI*, **64**, 428 (2008)