Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-12-04

バイオベースポリマーの結晶構造と材料展開

Lee, Sunglin
Nishino, Takashi

(Citation)
神戸大学大学院工学研究科・システム情報学研究科紀要,9:44-47

(Issue Date)
2017

(Resource Type)
departmental bulletin paper

(Version)
Version of Record

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/81010208

神戸大学大学院工学研究科・システム情報学研究科紀要　第 9 号　44～47 頁　2017 年
doi:10.5047/gseku.j.2017.007

【研究紹介】

バイオベースポリマーの結晶構造と材料展開

Lee Sunglin[1*]・西野　孝[2]

[1]工学研究科応用化学専攻　博士課程後期課程

[2]工学研究科応用化学専攻　教授

（受付:December 18, 2017　受理:March 27, 2018　公開:March 31, 2018）

キーワード：バイオベースポリマー，構造と物性，結晶弾性率，ナノファイバー

1．緒 言

高分子材料は日用品から先端材料にまで幅広く用いられている。高分子材料の使用にあったては目的に応じて最適の材料設計および構造制御が求められていることから，高分子の構造と物性の関係を明らかにすることは極めて重要である。

近年，地球温暖化や石油枯渇，マイクロプラスチックなど環境問題が深刻になり，その対策としてリサイクル/生分解性を有する植物由来高分子に注目が集まっている。脂肪族ポリエステルは代表的な例であり，Carothers により初めて合成物として得られて以来，歴史の極めて古い高分子である。それらの中で最も簡単な化学構造を有するポリグリコール酸（PGA，$-(CH_2COO)_m-$）はパイナップルやサトウキビなどの植物由来高分子である。

図 1 には，バイオベースポリマーのリサイクルの模式図を示した。図のように，PGA や代表的なバイオベースポリマーであるポリ乳酸（PLA）を材料として利用後，リサイクルを行う方向と，微生物により生分解を進行させ，土壌に戻す方向がある。いずれの方向でも植物が繰り返し高分子材料として使用されることで環境負荷を低減できる技術となる。

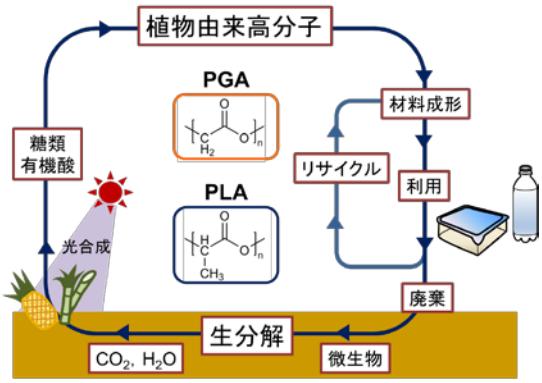

Fig.1 Schematic of recycling biodegradable biobased polymers.

PGA は生分解性，生体適合性，高力学物性，高ガスバリア性，耐摩耗性などの優れた性質を併せ持ち，結晶内で分子鎖が平面ジグザグ構造を有するとされてきた [1]。また，PGA は他の脂肪族ポリエステルと比較して極めて高い融点（T_m = 223 ℃）を大きな特徴としている。

PGA は従来生分解性の観点から，縫合糸や薬物送達システムの担体等として医療分野での利用が進められてきた。（株）クレハは高分子量ポリグリコール酸を開発し，その技術に対して，平成 23 年度に「高分子量ポリグリコール酸の工業的製造技術の開発」を題目として高分子学会賞が授与された [2]。近年，PGA は頁岩（シェール）層から採取される天然ガスであるシェールガス（Shale gas）を掘削する際，強度と生分解性の特徴から，一時的目止材，海洋生物に対する防汚材として用いられる等，利用分野を拡大している。

本稿ではバイオベースポリマーの一つである PGA を用い，材料展開に先立ち，PGA の結晶領域における構造と物性の相関性およびその温度依存性について検討を行った結果を紹介する。X 線回折法を利用することで PGA の結晶のみの力学物性を検討し，それらを通して PGA の極限物性に関する知見が得られる。また，PGA が高融点を示す理由について力学的な観点から以下解説する。

また，PGA の実用化の一環として，PGA ナノファイバーを作製し，その構造と物性を検討した。ナノファイバーの代表的な作製法として挙げられる電界紡糸法に，さらに回転ドラム型コレクターを利用することでナノファイバーを配列させた。次いで，延伸により高配向・高結晶化度を有する PGA ナノファイバーの創製を試みた。これら構造と物性の検討を通して，PGA の力学物性にも言及する。

さらに，神戸大学大学院工学研究科の海外留学支援プログラム（プレミアムプログラム）に合格したことにより，2016 年 7 月から 9 月までイギリスの Queen Mary College, University of London の Ton Peijs 教授の研究室に訪れ，研究を行ってきた。本研究紹介稿は，プレミアムプログラムでの経験記を知らせる良い機会であるため，その経験についても少し述べたい。

２．PGA の結晶構造と物性

西野研究室ではこれまで，さまざまな高分子材料に対して，結晶領域における力学物性として結晶弾性率を取り上げ，X線回折法を用いて測定を行ってきた[3]。たとえば，分子鎖軸方向の結晶弾性率（E_l）は，分子鎖の骨格構造，ひいては変形機構に依存し，さらには極限物性に関する知見が得られることを明らかにしてきた。一方で，分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率（E_t）は，分子鎖間の凝集エネルギーに依存し，分子鎖間相互作用および異方性に関する知見が得られる。

このような知見に加え，高分子材料の耐熱・耐寒性について，分子鎖の熱運動と力学物性の観点から追究すべく，13 Kの極低温下から673 Kの高温下に亘る広い温度範囲でも測定を行い，結晶弾性率の温度依存性についての知見を蓄積している。極低温下においては，分子鎖のミクロブラウン運動は凍結され，結晶内においても分子鎖の熱振動がほぼ凍結されていることにより，熱振動に煩わせられない，純に結晶構造上の因子に基づいた結晶弾性率を評価できることになる。

結晶弾性率測定にあたっては定荷重法を採用した。引張応力付加前後での面間隔変化より，結晶格子のひずみを求め，異なる応力に対しての同様の測定を行った。

図2には，室温におけるPGA結晶の応力-ひずみ曲線を示した。初期勾配より算出したPGAのE_l値は104 GPaであり，この値はポリエチレンテレフタラート（PET，108 GPa）とほぼ同じ値であるが，分子鎖が伸びきった平面ジグザグ構造であるポリエチレン（PE）のE_l値（235 GPa）と比較して半分以下である。ここで，伸びきり鎖を仮定し，Treloar法[4]により計算したPGAのE_l値は237 GPaであり，ポリエチレンと同様な値を示した。実測値と計算値の相違からすると，PGAの分子鎖は結晶内で伸びきった平面ジグザグ構造を有するのではなく，短縮した骨格を有していると考えることができる。 PGAの結晶弾性率の温度依存性について検討を行った結果，13 KでのE$_l$値は145 GPaであり，室温のE_l値と比較して約40%増加した。しかしながら，分子運動が凍結された13 KにおいてもPGAのE_l値 は145 GPaに留まり，平面ジグザグ鎖に対応する値に遠く及ぼなかった。このことはPGA分子鎖が本質的に短縮した構造を有していることを示している。

図3には，従来検討を行ったポリエステルとポリ（α-オレフィン）の平面ジグザグを仮定した伸びきり鎖長からの短縮率と*f*-valueの相関曲線から説明を行った。ここで*f*-valueとは，E_l値に断面積を補正することで得られる値であり，分子鎖一本を1%伸長するのに必要とする力を意味し，物質そのものの剛性を直接比較することができる。図から明らかなように，わずか数%の分子鎖の短縮が*f*値は大きく低下し，PGAは基本的には他のポリエステル類と類似した傾向を示した。

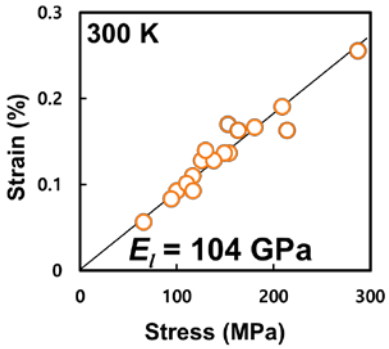

Fig.2 Stress-strain curve of the crystalline region of PGA at 300 K.

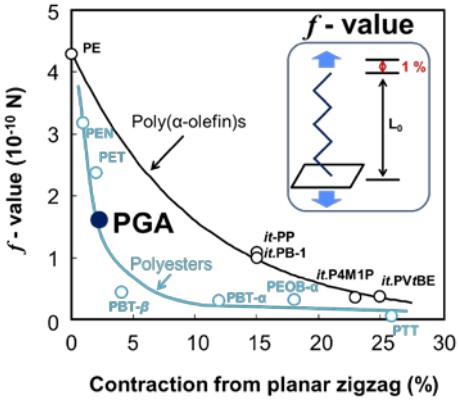

Fig.3 Relationships between contraction from planar zigzag molecular conformation and the *f*-value of polyesters, and poly (α-olefin)s.

PGAのE_t値を測定した結果，室温で約7 GPa，13 Kで約12 GPaを示し，顕著な温度依存性を示した。従って，PGAは分子鎖軸方向のみならず，分子鎖軸に対して直角方向にも温度依存性を有することが明らかとなった。また，PGAのE_t値は面法線方向にファンデルワールス力のみが働く高密度ポリエチレン（HDPE）のE_t値より高く，水素結合が寄与するポリビニルアルコール（PVA）と同程度の値を示した。従って，PGAは分子鎖間に水素結合を含めて，強い相互作用が作用していると考えられる。

さて，融点T_m＝ΔH/ΔS で与えられ際，融解エンタルピーΔHは分子鎖間凝集エネルギーに大きく関係しており，さらに，分子鎖間凝集エネルギーは結晶弾性率E_t値に対応している。PGAの高T_mは，分子のΔHが大きいこと，そして低E_l値から分母の融解エントロピーΔSが小さいことの相乗効果に基づく結果と考えられた。従って，これらの内容を多数の国際学会および学術論文「Macromolecules, *2017*, **50**, 5074−5079」として発表した。

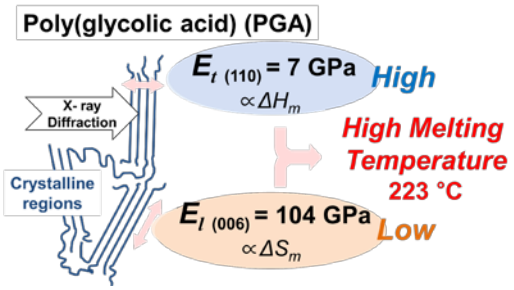

Fig.4 Origin of high melting temperature of PGA from the view point of crystal modulus.

３．PGA ナノファイバー

上記の結晶物性の知見に基づき，次に，試料全体の弾性率について検討を行った。ナノファイバーは，IT，バイオなどのナノテクノロジー分野において幅広く応用されており，さらには，省エネ技術への寄与も期待できるため多くの研究がなされている。また，ナノファイバーは表面積が大きく，欠陥が少ないため，高力学物性を示すことが期待できる。ナノファイバーの代表的な作製法として挙げられるのが電界紡糸法（ES 法）である[5]。ES 法で低コストかつ簡便にナノファイバーを作製することができ，さらに，回転ドラム型コレクターを用いることでナノファイバーを配列させられる。次いで，延伸することで高配向・高結晶化度を有する PGA ナノファイバーの創製を試みた。これらの検討を通して，PGA の力学物性の極限を見極めた。

実験方法として hexafluoro isopropanol （HFIP）を溶媒とし（8 wt%濃度），ES 法により PGA ナノファイバーを作製した（図 5a)）。この際，回転ドラム型コレクターを用いることで，PGA ナノファイバーを配列させた。さらに，得られた PGA ナノファイバーに延伸・熱処理を施すことで，高配列・高配向 PGA ナノファイバーを得，構造と物性について検討した。（図 5b)に詳細な条件を示した。）

図 6 には，未延伸ナノファイバーおよび延伸・熱処理を施したナノファイバーの走査型電子顕微鏡（SEM）像を示した。ES 法により作製した PGA ナノファイバーは表面が円滑であった。延伸・熱処理を施したナノファイバーでも延伸による表面の乱れは観察できず，繊維径だけが減少し，より細いナノファイバーが得られた。

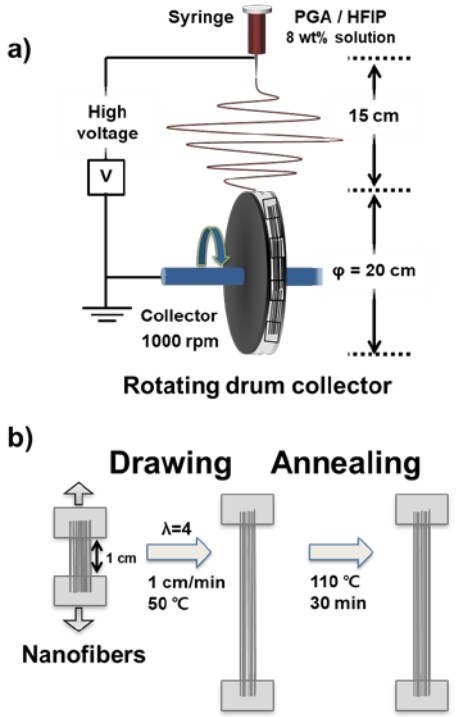

Fig.5 a) Schematic of electrospinning apparatus and b) the schematic process of drawing and annealing PGA nanofibers.

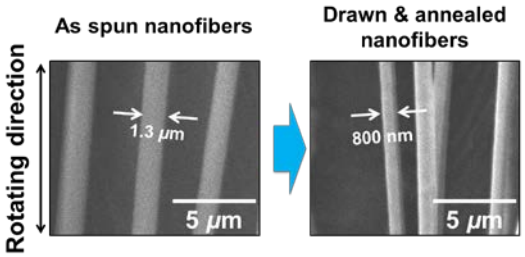

Fig.6 SEM images of as spun and drawn & annealed nanofibers of PGA.

図 7 には，PGA 未延伸ナノファイバーおよび延伸・熱処理を施したナノファイバーの配向度と弾性率の関係を示した。比較のため PGA キャストフィルムの値を併せて示した。また，X 線繊維図形より各々の試料の配向度を算出した。まず, PGA キャストフィルムと比較して，未延伸ナノファイバーでは高い配向度を示した。このことは回転ドラム型コレクターを利用してナノファイバーを巻き取るだけで分子レベルの配向が促進されたことを意味する。また，PGA 未延伸ファイバーに延伸・熱処理を施すことで，配向度が増加した。この時，わずか数%の配向度の増加にもかかわらず，弾性率は約 5 倍ほど急激に増加した。

ここで，汎用高分子であるアイソタックチックポリプロピレン （*it*.PP） ナノファイバーと比較すると，延伸・熱処理を施したPGAファイバーの力学物性としてほぼ同等の値が得られた[6]。従って，環境調和型高分子であるPGAは*it*.PPを代替できるのみならず，耐熱性は*it*.PPを凌駕しており，目的に合わせて，より幅広い分野での利用が期待できる。

これらの内容を多数の学会にて発表し，「Mechanical properties of well-alligned and well-oriented poly glycolic acid nanofibers by electrospinning」というタイトルで「9th International Conference on Green Composites （ICGC-9）」にて優秀ポスター賞を受賞した。

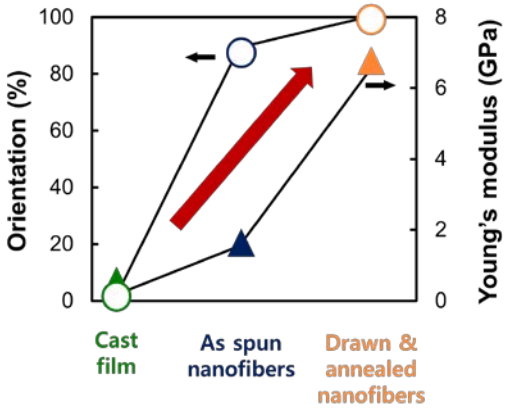

Fig.7 Effect of eletrospinning and drawing on (○) orientation and (▲) Young' s modulus of PGA nanofibers.

４．ロンドン大学への留学

博士課程後期課程 2 年生の時，学内の海外留学補助プログラムであるプレミアム・プログラムに合格し，約 3 ヶ月間 Queen Mary College, University of London に短期留学の機会を頂戴した。ロンドン大学の Ton Peijs 先生のもとで，押出機を利用した高分子の成形について研究することができた。押出機を用いると，有機溶媒を使用しないため，環境調和プロセスで，高い分子量が維持されたままファイバーが作製できる。そこで，ミニ押出機により PGA ファイバーの作製を試みたが，PGA は粘度が高く，生分解性のみならず，熱分解性を有しているため，高温，長時間で成形すると熱分解が著しく進行することが確認できた。そこで，短い成形時間内で，装置温度，融解時間，押出速度，ファイバーサイズ，コレクタースピード，装置とコレクタ間距離など，さまざまな条件を調節することで PGA ファイバーを作製した。得られたサンプルの各種構造・物性は日本に戻ってから測定する予定とし，ロンドンでは条件が異なるサンプル作製に注力した。

イギリスにいる間に，研究のみならず，ビッグ・ベンや大英博物館などの名所に行き，見聞を広げることができた。留学中に，指導教員である西野孝先生が，ロンドンまでお越し下さり，Peijs 先生と一緒にランチをしたことがある（図 8）。留学後，学会のため日本にお越し下さった Peijs 先生と，ロンドンで行った研究の今後の方針ついて相談するなど，現在もイギリスでお世話になった方と連絡を取り，友好な関係を続けている。これらの貴重な機会を得ることが得来たことはひとえに日本に留学し，プレミアムプログラムに採択いただいた賜物と感謝いたします。

さらに，出身が韓国である筆者は，現在日本にて博士課程に在学中（留学中）であって，イギリスに留学したり，国際学会でさまざまな国を訪問したことがきっかけになって，「韓国から日本，イギリスまで」というタイトルで，その見聞録を「繊維学会誌，第 73 巻，第 1 号，6-7，2017」に掲載させて頂いた。

Fig.8 Lunch time at UK (From right Prof. Nishino, Prof. Peijs, writer)

References

(1) Chatani, Y.; Suehiro, K.; Okita, Y.; Tadokoro, H.; Chujo, K. Structural Properties of Polyesters. 1 Crystal Structure of Polyglycolide. *Die Makromol. Chemie* **1968**, *113*, 215–229.

(2) Yamane, K.; Sato, H.; Ichikawa, Y.; Sunagawa, K.; Shigaki, Y. Development of an Industrial Production Technology for High-Molecular-Weight Polyglycolic Acid. *Polym. J.* **2014**, *46*, 769–775.

(3) Nishino, T.; Okamoto, T.; Sakurai, H. Cryogenic Mechanical Behavior of Poly (trimethylene Terephthalate). *Macromolecules* **2011**, *44*, 2106–2111.

(4) Treloar, L. R. G. Calculations of Elastic Moduli of Polymer Crystals: 1. Polyethlene and Nylon 66. *Polymer* **1960**, *1*, 95–103.

(5) Doshi, J.; Reneker, D. H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *J. Electrostat.* **1995**, *35*, 151–160.

(6) Nishino, T. *et al.* 20th International Conference on Composites Materials (ICCM20), **2015**.