

機関番号：34504

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550197

研究課題名 (和文)

生分解性高分子のメソ構造形成における弱い分子間水素結合の役割

研究課題名 (英文)

Crystal Structures, Thermal Behaviors, and C-H...O=C Hydrogen Bondings of Biodegradable Polymers Studied by Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction

研究代表者 佐藤 春実 (SATO HARUMI)

関西学院大学 理工学研究科 専門技術員

研究者番号：10288558

研究成果の概要 (和文)：赤外分光法および X 線回折法を用いて、生分解性ポリマーであるポリヒドロキシブタン酸 (PHB) およびポリヒドロキシバレレート (PHV) の結晶構造中に存在する水素結合について調べた。その結果、それぞれ PHB と PHV では CH_3 および CH_2 基と $\text{C}=\text{O}$ 基の間で $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 水素結合が形成され、分子鎖の折りたたみ方向とそれらの水素結合は一致することが示された。以上のことから、これらの水素結合は結晶 (ラメラ) 構造の安定性に寄与しているものと考えられる。

研究成果の概要 (英文)：We have investigated crystal structure and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ hydrogen bonding by using infrared (IR) spectroscopy and wide-angle X-ray diffraction (WAXD) for poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(3-hydroxyvalerate) (PHV). PHB has a particular $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ hydrogen bonding between the $\text{C}=\text{O}$ group and the CH_3 group along the *a* axis, which is the same direction as its chain folding direction. On the other hand, PHV has $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ hydrogen bondings between the $\text{C}=\text{O}$ group and the one or two CH_2 groups in the main or side chains. The difference in the chain folding direction between PHV and PHB may come from the difference in the inter- or intramolecular interactions in their crystal structures. It is very likely that the $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ hydrogen bonding stabilizes the chain folding in the lamella structure of PHB and PHV.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	4,000,000	1,200,000	5,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：生分解性高分子、メソ構造、水素結合、結晶構造、高分子構造・物性

1. 研究開始当初の背景

我々は、生分解ポリマーであるポリヒドロキシブタン酸 (PHB; 図1(a)) の結晶構造中に、

従来の $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ や $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 水素結合比べると弱い分子間水素結合である $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 水素結合が

存在することを見出した。この“弱い水素結合”がコンホマーの安定化、タンパク質-核酸相互作用認識、ラメラ構造の安定化、遷移状態形成など、化学や生命科学の色々な場面において鍵となる役目を果たしていることが次第に明らかになってきている。

C-H \cdots O=C水素結合の数は(厚み方向に対して)およそ18-20個と見積もられる。それがラメラの大きさの分だけ2次的に広がることを考えると、その数はかなり大きなものとなるはずである。従って、このC-H \cdots O=C水素結合が非常に弱い水素結合であることを考慮しても、結晶構造に影響を与えることが予測される。

PHBの融解温度は非常に高く、またそれが自身の分解温度に近いことから、C-H \cdots O=C水素結合が結晶構造の安定化に寄与しているものと考えられる。

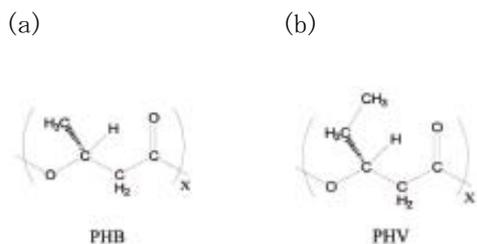


図1. ポリヒドロキシブタン酸 (PHB) およびポリヒドロキシバリレート (PHV) の分子構造.

2. 研究の目的

本研究の目的は、水素結合部位である側鎖の長さを変えることでC-H \cdots O=C水素結合の強さを変化させ、また共重合体の組成を変えることで全体の水素結合の数をコントロールし、ポリエステル系生分解性ポリマーの結晶構造中に存在するC-H \cdots O=C水素結合の、メソ構造形成過程および結晶構造の安定化とC-H \cdots O=C水素結合との関係を明らかにすることである。

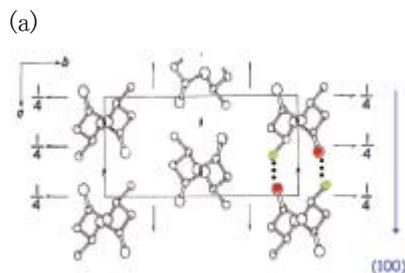
3. 研究の方法

放射光を利用した時間分解小角/広角 X 線散乱 (SAXS/WAXD)-DSC 同時測定、赤外分光法、実験室レベルでの X 線回折測定、偏光顕微鏡観察等を用いて PHB およびポリヒドロキシバリレート (PHV ; 図 1(b)) の結晶構造中に存在する弱い水素結合の熱挙動を観察した。

具体的には、水素結合間の距離、部位、あるいはラメラ厚に依存した水素結合数の違いによるそれらの熱挙動の違いや、メソ構造形成過程の違いについて上述の手法を用いて詳細に調べた。

4. 研究成果

本研究の遂行により、側鎖がメチル基の PHB に比べてエチル基を有する PHV では水素結合の部位が異なり、側鎖のメチル基ではなく主鎖あるいは側鎖のメチレン基と水素結合を形成していることが分かった(図 2)。しかしながら、PHV の結晶も PHB と同程度のラメラ厚を有し、温度の上昇に伴い、融点付近までその結晶構造を保つことが示された。さらに炭素数が増えた、側鎖にプロピル基を有する場合には、もはや結晶構造を形成することは難しいことが示され、メチル基とプロピル基をランダムに有する場合は、プロピル基がごく少量加わっただけでラメラ厚は激減するものの、C-H \cdots O=C 水素結合によって薄いラメラ厚でも結晶構造を保つことができることが分かった。また、PHB と PHV での結果から、分子鎖の折りたたみ方向と C-H \cdots O=C 水素結合は一致していることが示され、このことから水素結合と結晶(ラメラ)構造の安定性には何らかの関係があると考えられる。



(b)

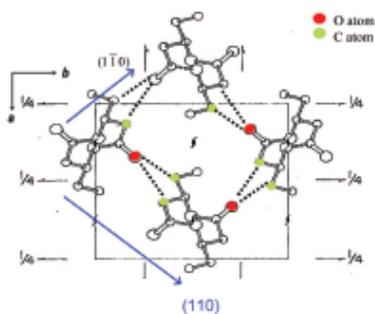


図2. (a) ポリヒドロキシブタン酸 (PHB) および(b) ポリヒドロキシバリレート (PHV) の水素結合の様子。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. Harumi Sato, Yuriko Ando, Hiroshi Mitomo, Yukihiro Ozaki, “Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction Studies of Thermal Behavior and Lamella Structures of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (P(HB-co-HV)) with PHB Type Crystal Structure and PHV Type Crystal Structure”, *Macromolecules* (in press) (2011), 査読有。
2. Longhai Guo, Harumi Sato, Takeji Hashimoto, Yukihiro Ozaki, “Thermally Induced Exchanges of Hydrogen Bonding Interactions and Their Effects on Phase Structures of Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(4-vinylphenol) Blends”, *Macromolecules* (in press) (2011), 査読有。
3. Nattaporn Suttiwijitpukdee, Harumi Sato, Jianming Zhang, Takeji Hashimoto, Yukihiro Ozaki, “Intermolecular Interactions and Crystallization Behaviors of Biodegradable Polymer Blends between poly(3-hydroxybutyrate) and Cellulose Acetate Butyrate Studied by DSC, FT-IR, and WAXD”, *Polymer*, **52**, 461-471 (2011), 査読有。
4. Longhai Guo, Harumi Sato, Takeji Hashimoto, Yukihiro Ozaki, “FTIR Study on Hydrogen-Bonding Interactions in Biodegradable Polymer Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(4-vinylphenol)”, *Macromolecules*, **43**, 3897-3902 (2010), 査読有。
5. Harumi Sato, Rumi Murakami, Katsuhito Mori, Yuriko Ando, Isao Takahashi, Isao Noda, and Yukihiro Ozaki, “Specific crystal structure of poly(3-hydroxybutyrate) thin films studied by infrared reflection-absorption spectroscopy”, *Vibrational Spectroscopy*, **51**, 132-135 (2009), 査読有。
6. Miriam Unger, Shigeaki Morita, Harumi Sato, Yukihiro Ozaki, Heinz Siesler, “Variable-Temperature Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigations of Poly(3-Hydroxyalkanoates) and Perturbation-Correlation Moving-Window Two-Dimensional Correlation Analysis. Part I: Study of Non-Annealed and Annealed Poly(3-Hydroxybutyrate) Homopolymer”, *Appl. Spectrosc.*, **63**, 1027-1033(2009), 査読有。
7. Miriam Unger, Shigeaki Morita, Harumi Sato, Yukihiro Ozaki, Heinz Siesler, “Variable-Temperature Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigations of Poly(3-Hydroxyalkanoates) and Perturbation-Correlation Moving-Window Two-Dimensional Correlation Analysis. Part II: Study of Poly(ϵ -Caprolactone) Homopolymer and a Poly(3-Hydroxybutyrate)-Poly(ϵ -Caprolactone) Blend” *Appl. Spectrosc.*, **63**, 1034-1040(2009), 査読有。
8. Yun Hu, Harumi Sato, Jianming Zhang, Isao Noda, Yukihiro Ozaki, “Crystallization behavior of poly(L-lactic acid) affected by the addition of a small amount of poly(3-hydroxybutyrate)”, *Polymer*, **49(19)**, 4204-4210 (2008), 査読有。
9. Harumi Sato, Yuriko Ando, Jiri Dybal, Tadahisa Iwata, Isao Noda, Yukihiro Ozaki, “Crystal Structures, Thermal Behaviors and C-H...O=C Hydrogen Bondings of Poly(3-hydroxyvalerate) and Poly(3-hydroxybutyrate) Studied by Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction” *Macromolecules*, **41**, 4305-4312(2008), 査読有。
10. Katsuhito Mori, Shota Mukoyama, Ying Zhang, Harumi Sato, Yukihiro Ozaki, Hikaru Terauchi, Isao Noda, and Isao Takahashi, “Crystalline Lamellae and Surface Morphology of Biodegradable Polyhydroxy-alkanoate Thin Films: Thermal Behavior and Comparison between Poly(3-hydroxybutyrate

- co*-3-hydroxyhexanoate) and poly(3-hydroxybutyrate)” *Macromolecules*, **41**, 1713-1719 (2008), 査読有.
11. Kyuyoung Heo, Jinhwan Yoon, Kyeong Sik Jin, Sangwoo Jin, Harumi Sato, Yukihiro Ozaki, Michael M. Satkowski, Isao Noda, and Moonhor Ree, “Structural Evolution in Microbial Polyesters”, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 4571-4582(2008), 査読有.
- [学会発表] (計 51 件)
1. 佐藤 春実, “カーボンナノチューブを含むポリマーナノコンポジットのラマンスペクトル”, 文科省科研費補助金・新学術領域・「ソフトインターフェースの分子科学」第 5 回公開シンポジウム, 2011 年 2 月 3 日, 東京理科大学 森戸記念館
 2. Takeshi Miyake, “Infrared spectroscopy study on intermolecular interaction and phase separation of PS/PVME polymer blends”, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), 2010 年 11 月 18 日, Honolulu, Hawaii, USA
 3. Harumi Sato, “Specific crystal structure of poly(3-hydroxybutyrate) thin films studied by infrared reflection-absorption spectroscopy”, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), 2010 年 11 月 16 日, Honolulu, Hawaii, USA
 4. Longhai Guo, “Hydrogen-bonding interactions and crystallization behavior of biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(4-vinylphenol)”, 18th European Symposium on Polymer Spectroscopy (ESOPS18), 2010 年 9 月 20 日, Zadar, Croatia
 5. Harumi Sato, “Crystal structures and C-H…O=C hydrogen bonding of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) studied by infrared spectroscopy and X-ray diffraction”, 18th European Symposium on Polymer Spectroscopy (ESOPS18), 2010 年 9 月 20 日, Zadar, Croatia
 6. Harumi Sato, “Sol-Gel Transition of Gellan Gum Studied by Infrared Spectroscopy”, 18th European Symposium on Polymer Spectroscopy (ESOPS18), 2010 年 9 月 20 日, Zadar, Croatia
 7. Mariko Okada, “IR, DSC, and WAXD studies on Nano Structure of Polymer Nanocomposite”, 18th European Symposium on Polymer Spectroscopy (ESOPS18), 2010 年 9 月 20 日, Zadar, Croatia
 8. Longhai Guo, “Hydrogen-Bonding, Thermal Behavior, and Structure of Biodegradable Polymer Poly(3-hydroxybutyrate) Blended with Poly(4-vinylphenol)”, 第59回高分子討論会, 2010 年9月16日, 北海道大学
 9. 岡田 真理子, “制限されたナノ空間内におけるポリマーナノコンポジット中のインターカラントの結晶構造”, 第59回高分子討論会, 2010年9月16日, 北海道大学
 10. 三宅 健, “振動分光法を用いた PS/PVME ブレンドの相分離に伴う分子間相互作用に関する研究”, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 16 日, 北海道大学
 11. 佐藤 春実, “表面増強ラマン散乱・赤外分光法によるカーボンナノチューブを含むポリマーコンポジットの表面研究”, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 16 日, 北海道大学
 12. 岡田 真理子, “ポリマーナノコンポジットにおけるナノ構造の制御”, 第 56 回高分子研究発表会 (神戸), 2010 年 7 月 16 日, 兵庫県民会館
 13. Xiaoli Sun, “The Influence of the Soft Poly(vinyl phenol) Substrate on the Crystallization Behavior of Poly(3-hydroxybutyrate)”, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 26 日, パシフィコ横浜
 14. 佐藤 春実, “赤外分光法によるジェランガム水溶液のゲル化形成過程の研究”, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 27 日, パシフィコ横浜
 15. 岡田 真理子, “振動分光法によるポリマーナノコンポジットの物性向上や物性制御に関する研究”, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月27日, パシフィコ横浜
 16. 三宅 健, “赤外分光法を用いたPS/PVME ブレンドの相分離に伴う分子間相互作用に関する研究”, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月27日, パシフィコ横浜
 17. Longhai Guo, “Hydrogen Bonding Interaction and Miscibility in Biodegradable Polymer Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(4-vinylphenol) Studied by FTIR, DSC, and WAXD”, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 28 日, パシフィコ横浜

18. Nattaporn Suttiwijitpukdee, "Effects of Butyryl Substitution and Intermolecular Interaction on the Miscibility and Crystallization in Poly(3-hydroxybutyrate)/Cellulose Acetate Butyrate Blends", 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月28日, パシフィコ横浜
19. 佐藤 春実, "赤外分光法を用いた高分子多糖類のゲル化過程に関する研究", 第71回分析化学討論会, 2010年5月16日, 島根大学松江キャンパス
20. 立花慎, "遠紫外減衰全反射分光法による液体アルカンとポリエチレンの電子状態研究", 第71回分析化学討論会 島根大学松江キャンパス 2010年5月15日.
21. 保科宏道, "テラヘルツ時間領域分光法によるpoly(3-hydroxybutyrate)の高次構造の研究", 2010年春季第57回応用物理学関係連合講演会, 東海大, 2010年3月17日.
22. 佐藤春実, "ポリマー超薄膜のラマンスペクトル, 微小角入射X線回折測定, 文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究「ソフトインターフェースの分子科学」, 第三回公開シンポジウム, 筑波大学総合研究棟B0110公開講義室, 2010年1月21日.
23. 佐藤春実, 尾崎幸洋, "バイオポリエステル結晶構造形成における弱い水素結合の役割, 第一回バイオプラスチックシンポジウム, 池田市民文化会館, 2009年10月2日.
24. 尾崎幸洋, "チップ増強ラマン散乱法による高分子超薄膜の相分離機構の研究, 文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究「ソフトインターフェースの分子科学」, 第二回公開シンポジウム, 理化学研究所・和光キャンパス(鈴木梅太郎ホール), 2009年9月29日.
25. 舟津良亮, "赤外分光法を用いたPHB共重合体の結晶化過程に関する研究", 第58回高分子討論会, 熊本大学, 2009年9月16日.
26. 佐藤春実, "赤外・近赤外分光法によるポリヒドロキシブチレート/ポリビニルフェノールの分子間水素結合とその熱挙動", 第58回高分子討論会, 熊本大学, 2009年9月17日.
27. 岡田真理子, "赤外分光法と広角X線回折法による共結晶構造を有する生分解性ポリエステルブレンドの結晶構造と熱的挙動", 58回高分子討論会, 熊本大学, 2009年9月17日.
28. Nattaporn Suttiwijitpukdee, "The Role of Crystallization Behavior in Polymer Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) and Cellulose Acetate Butyrate", 第58回高分子討論会, 熊本大学, 2009年9月17日.
29. Longhai Guo, "Structure and Crystallinity of Poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(vinyl phenol) Blends Studied by DSC, FT-IR and XRD", 第58回高分子討論会, 熊本大学, 2009年9月17日.
30. Ken Nakamura, "Observation of Water in Reverse Micelle in Ternary System of lecithin/H₂O/isooctane by Using Near-Infrared Spectroscopy", 5th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-5), Melbourne, Australia, 2009年9月15日.
31. Ryosuke Funatsu, "Thermal behavior and crystal structure of polyhydroxyalkanoate by using FT-IR and WAXD-SAXS", 5th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-5), Melbourne, Australia, 2009年9月15日.
32. 佐藤 春実, "カーボンナノチューブを含むポリマーナノコンポジットのラマンスペクトル", 文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究「ソフトインターフェースの分子科学」, 第5回領域会議, 2009年7月2日, 国立循環器病研究センター
33. 佐藤春実, "近赤外分光法による生分解性ポリエステルの結晶構造形成過程の研究, 第25回近赤外フォーラム, 名古屋大学 野依記念学術交流館, 2009年5月14日.
34. Nattaporn Suttiwijitpukdee, "Intermolecular Interaction and Thermal Behavior of Poly(3-hydroxybutyrate) /Cellulose Acetate Butyrate Blends by NIR and IR Spectroscopy Studies", 第25回近赤外フォーラム, 名古屋大学 野依記念学術交流館, 2009年5月14日.
35. 佐藤春実, "赤外分光法およびX線回折法を用いたポリヒドロキシブチレート/ポリビニルフェノールの分子間水素結合と結晶構造の熱的挙動", 日本分析化学会, 和歌山大学, 2009年5月16日.
36. 中村 健, "近赤外分光法によるイオン性及び非イオン性界面活性剤逆ミセル中の水の状態比較", 日本分析化学会, 和歌山大学, 2009年5月16日.
37. Harumi Sato "NIR and IR Spectroscopy Studies on Intermolecular Interaction of Biodegradable Polymer Blends", Frontiers

- of Near-Infrared Spectroscopy (FNIRS) ,
2009年5月14日, 関西学院大学.
38. 佐藤春実, “有機修飾されたナノファイバーにおけるアルキル鎖の結晶構造”, 第20回高分子加工技術討論会 2008年10月20日, 名古屋市工業研究所.
 39. 佐藤春実, 第9回<池田銀行>TOYRO ビジネスマッチングフェア 2008「生分解性ポリマーの物性制御への試み」2008年10月17日マイドームおおさか(大阪).
 40. 佐藤春実, “層状チタン酸に層間挿入されたアルキル鎖の結晶構造に関する研究”, 第57回高分子学会討論会 2008年9月25日, 大阪市立大学.
 41. 舟津良亮, “赤外分光法および広角・小角 X 線散乱同時測定による共重合体ポリエステル結晶構造の変化に関する研究”, 第57回高分子学会討論会 2008年9月25日, 大阪市立大学.
 42. Harumi Sato, “Crystallization behaviour of biodegradable polymer nanocomposite by Raman and IR studies”, The 21th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2008), August 20, 2008, London, UK.
 43. Harumi Sato, “Weak Hydrogen Bondings in Biodegradable Polymers Studied by Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction”, International Symposium on Polymer Physics (PP2008), City Hotel Xiamen, China, June 10, 2008.
 44. Harumi Sato, “Lamella Structure and Thermal Behavior of Biodegradable Polymer Blends Studied by Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering with a Synchrotron X-ray Radiation Source”, International Symposium on Polymer Physics (PP2008), City Hotel Xiamen, China, June 10, 2008.
 45. Ryosuke Funatsu, “The study of crystal structure and thermal behavior of PHB by using infrared spectroscopy and X-ray diffraction”, International Symposium on Polymer Physics (PP2008), City Hotel Xiamen, China, June 10, 2008.
 46. 佐藤春実, “生分解性ポリマー・クレイ ナノコンポジットの結晶構造とその熱挙動”, 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月28日, パシフィコ横浜.
 47. 舟津良亮, “振動分光法を用いた PHB 共重合体の結晶構造および熱挙動に関する研究”, 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月28日, パシフィコ横浜.
 48. 佐藤春実, 芦屋公民館 春の公民館講座 「2008年サイエンス・トピックス - 最先端の科学を知ろう-」「めざせ!地球にやさしい高分子」, 2008年5月24日, 芦屋公民館.
 49. Harumi Sato “Crystal Structures, Thermal Behaviors and Weak Hydrogen Bondings of Polyhydroxyalkanoate by Infrared Spectroscopy and X-ray diffraction”, Polymer Symposium 2008年5月22日, 関西学院大学.
- [図書] (計 1 件)
1. Harumi Sato, Yukihiko Ozaki, Jianhui Jiang, Ru-Qin Yu, Hideyuki Shinzawa, “Vibrational Spectroscopy Imaging in Polymer Research”, in Raman, Infrared, and Near-Infrared Chemical Imaging, Sasic, Slobodan / Ozaki, Yukihiko (eds.), Wiley-VCH, 2010; Chapter 14.
6. 研究組織
- (1) 研究代表者 佐藤 春実(SATO HARUMI)
関西学院大学・理工学研究科・専門技術員
研究者番号: 10288558
 - (2) 研究分担者 佐々木 園(SASAKI SONO)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授
研究者番号: 40304745
 - (3) 連携研究者 尾崎 幸洋(OZAKI YUKIHIRO)
関西学院大学・理工学部・教授
研究者番号: 00147290