

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810077

研究課題名(和文)植物由来高分子の分子特性解析とその超薄膜の分子鎖凝集構造

研究課題名(英文)Molecular Character and the Aggregation Structure of Bio-based Polymers in Bulk and Thin Film State

研究代表者

檜垣 勇次(Higaki, Yuji)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：40619649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：非ポリエステル系植物由来樹脂であるポリ(α-メチレン-γ-ブチロラクトン)(PMBL)の溶液状態における分子鎖形態、および超薄膜状態における力学物性を詳細に解析することにより、樹脂特性の発現因子の解明を試みた。PMBLの高弾性、低靱性は分子鎖の剛直性に起因する特性でなく、側鎖の環状構造に基づく低自由体積と分極による分子鎖間相互作用が、PMBLの樹脂特性に支配的であるという学術的に重要な知見を得ることができた。この高い分子間相互作用により薄膜の弾性率が高く摩擦特性も優れることが確認された。

研究成果の概要(英文)：We tried to make sure the origin of resin character of a novel non-ester type bio-based polymer, poly(α-methylene-γ-butyrolactone) (PMBL) through chain dimension analysis in the solution state and physical characters in the thin film state. The characteristic physical properties is originated from the low free volume and high inter-chain interaction, whereas the chain stiffness is not dominant for the resin character. We also investigated the thin film mechanical properties through microscopic compression test by the use of scanning probe microscopy and macroscopic friction test. We could demonstrate the excellent mechanical properties of the PMBL brush-type thin films.

研究分野：高分子材料科学

キーワード：植物由来樹脂 ポリマーブラシ 分子鎖形態 高分子薄膜

1. 研究開始当初の背景

全世界的にバイオマス樹脂に対する関心が高まっているにも関わらず、靱性や弾性率などの力学的特性、耐加水分解性、耐候性などの化学的特性、低結晶化速度による生産性等、バイオマス樹脂普及の拡大に向けて解決すべき課題は多い。最も普及しているバイオマス樹脂であるポリ乳酸も、従来の汎用樹脂と比較して耐熱性が低く、結晶化速度が遅いため生産性に問題がある。また、加水分解性のエステル結合からなる樹脂であるため本質的に耐久性が低く、屋外での長期間使用用途に供される物品への展開が困難であり、ポリ乳酸とは性質の異なる新たなバイオマスプラスチックの創製が切望されている。

2. 研究の目的

ポリ乳酸に続く新しいバイオマス樹脂の創出、高機能化を目的として、ポリ乳酸の課題とされてきた耐熱性、耐久性（耐加水分解性、表面硬度）において抜群に優れるブチロラクトン系バイオマス樹脂の物性評価と物性発現メカニズムの解明を試みた。非ポリエステル系植物由来高分子であるポリ(α-メチレン-γ-ブチロラクトン) (PMBL) の分子特性をその特徴的な分子構造に基づき詳細に解析することにより、新規高分子材料創出、ならびに既存高分子材料の高機能化に資する分子設計指針の提案を目指した。

3. 研究の方法

- ① 高分子鎖の片末端が平滑基板上に高密度に固定化された数十ナノメートル厚の高密度 PMBL ブラシ薄膜を表面開始原子移動ラジカル重合法により調製し、薄膜の力学物性を走査フォース顕微鏡によるフォースカーブ測定による弾性率評価、摩擦試験機による摩擦係数測定、耐摩耗性評価等、多角的に評価し、接触角測定に基づく分子間相互作用の評価結果に基づいて物性発現機構を考察した。溶媒浸漬状態における膜の弾性率測定、摩擦/摩耗試験も行った。
- ② 分子構造（分子量）の制御された複数の PMBL 試料を原子移動ラジカル重合法により合成し、溶液状態における孤立した PMBL 分子鎖の形態を、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定、SEC-MALS 測定により評価した。溶液状態の孤立分子鎖の分子鎖形態から、分子鎖の剛直性に関する情報を得て、他の屈曲性高分子、剛直性高分子と比較することにより、PMBL 樹脂の特異な物性発現機構について考察した。

4. 研究成果

- ① 表面開始原子移動ラジカル重合法を適用することにより、非常に表面固定化密度の高い PMBL ブラシ薄膜を調製することができた。側鎖が環状でありモノマーの占有面積が小さいため、構造類縁体であるポリ

(メチルメタクリレート) (PMMA) と比較してグラフト密度の高いポリマーブラシを調製することができた。走査フォース顕微鏡を用いたフォースカーブ測定により、ポリマーブラシの弾性率を精密に評価した。フォースカーブ測定は、曲率半径の大きなスフィアチップカンチレバーを使用し、Hertz モデルで荷重-押込量曲線をフィッティングすることにより弾性率を算出した。PMBL ブラシは PMMA ブラシと比較すると弾性率が約 1 割高いことが確認され、スピんキャスト法で調製された PMBL 薄膜と比較すると約 2 割弾性率が高かった。また、繰り返し摺動型摩擦試験機で薄膜の耐摩耗性を測定したところ、PMMA ブラシでは、摺動回数 200 回程度で膜が破壊されて摩擦係数が増大するのに対し、PMBL 薄膜は摺動回数 400 回の時点においても膜の剥離や摩擦係数の増大が観測されず、摩耗耐久性に優れることが確認された (図 1)。弾性率の増大や摩耗耐久性の向上などの力学的物性の発現機構を、接触角測定に基づく分子間力評価結果に基づいて考察した。水、ジヨードメタンに対する静的接触角測定結果から、Owens-Wendt の式により表面自由エネルギーの分散力成分と極性成分をそれぞれ算出したところ、PMBL ブラシは PMMA ブラシと比較すると表面自由エネルギーの極性成分の数値が高く、双極子相互作用による凝集力が高いことが明らかとなった。

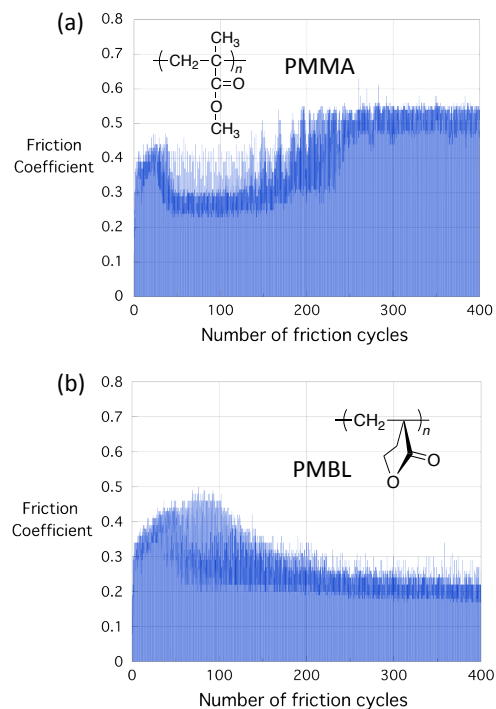


図 1. 繰り返し摺動型摩擦試験機により評価した摩擦サイクルに対する摩擦係数の変化 (a) PMMA ブラシ (b) PMBL ブラシ

したがって、メタクリレート系ポリマーの側鎖環状化による力学物性の変化（弾性率と耐摩耗性の向上）は、メチルエステル部位の環状化による双極子相互作用の増大に起因して分子間凝集力が増大する結果であることが明らかとなった。また、高密度ポリマーブラシにおける対応する薄膜に対する力学物性の向上は、高密度化による排除体積の増大と分子鎖形態の膜厚方向への配向異方性に起因すると考えられる。

- ② PMBL のガラス転移温度の増大、力学的な脆弱性、側鎖の環状化による分子鎖剛直性の増大によるものであると、これまで考えられてきた。しかしながら、PMBL ブラシの力学物性評価と表面自由エネルギー測定結果より、その物性発現機構はラクトン環形成による分子間力の増大による結果であることが示唆された。そこで、物性発現機構の仮説を確固たるものとするべく、SEC-MALS 測定、小角 X 線散乱測定により、PMBL 分子鎖の剛直性を孤立鎖の分子鎖形態から厳密に評価した。溶液中における二乗平均回転半径  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  を、低分子量試料については SAXS 測定、高分子量試料については SEC-MALS により評価した。SAXS 測定については、種々の濃度条件にて散乱データを測定し、無限希釈状態における過剰散乱強度を外挿し、Guinier 領域の初期勾配から  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  を算出した（図 2）。

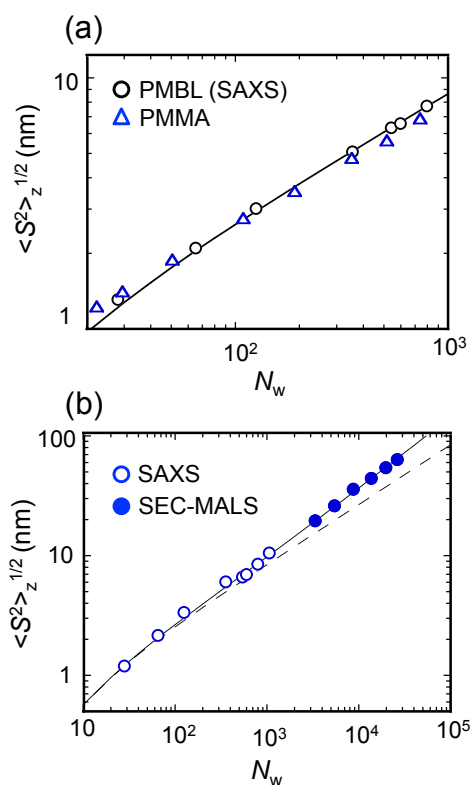


図 2. 二乗平均回転半径の重合度依存性  
(a) GBL 溶液 (b) DMF 溶液

さらに、Kratky-Porod 鎖モデルに基づきフィッティングすることにより剛直性パラメーター (Kuhn セグメント長) を評価した。測定は、PMBL の良溶媒である DMF と、非摂動鎖となる  $\theta$  溶媒とみなせる  $\gamma$ -ブチロラクトンにて測定を行った。測定結果の解析に基づき算出した剛直性パラメータは屈曲性高分子であるポリスチレン (PS) や PMMA のシータ状態における剛直性パラメータと同等の値であった。すなわち、無限希釈条件下での非摂動状態において、溶媒和された孤立鎖の剛直性は、一般的な屈曲性高分子と同等であり、PMBL の特異な力学物性や熱的安定性は環状ラクトン構造による分子鎖の剛直性に起因する結果ではなく、高密度化と分子間相互作用の増大に伴う分子間凝集力の増大に起因することを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

Yuji Higaki, Ryosuke Okazaki, Tatsuya Ishikawa, Moriya Kikuchi, Noboru Ohta, Atsushi Takahara, "Chain Stiffness and Chain Conformation of Poly( $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -butyrolactone) in Dilute Solutions", *Polymer*, 55, 6539-6545 (2014) (査読あり) DOI: 10.1016/j.polymer.2014.10.026

[学会発表] (計 6 件)

- ① 檜垣 勇次 他, ポリマーブラシ表面における摩擦・摩耗特性と耐傷つき性, 日本ポリマースクラッチコンソーシアム 第 13 回会議, 2014 年 6 月 20 日, 九州大学 伊都キャンパス ゲストハウス 多目的ホール (福岡県・福岡市)
- ② Yuji Higaki et al., Surface Design for Energy-saving and the Precise Characterization, WPI I2CNER Hydrogen Production Division Retreat, 2014 年 6 月 20 日, レゾネイト久住 (大分県・竹田市)
- ③ 檜垣 勇次 他, 放射光小角 X 線散乱測定による新規植物由来樹脂の構造解析, フロンティアソフトマター開発専用ビームライン (FSBL) 産学連合体第 3 回研究発表会, 2014 年 1 月 28 日, 東京工業大学 蔵前会館 (東京都・目黒区)
- ④ 檜垣 勇次 他, 植物由来樹脂ポリ( $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン)含有ブロック共重合体の合成と分子鎖凝集構造解析, 第 27 回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム (JSR14), 2014 年 1 月 13 日, 広島国際会議場 (広島県・広島市)
- ⑤ Yuji Higaki et al., Molecular Aggregation Structure of Block Copolymers Composed of Poly( $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -butyrolactone), The 13th Pacific Polymer Conference,

2013年11月20日, Grand Hi-Lai Hotel  
Arena, Kaohsiung (Taiwan)

- ⑥ 檜垣 勇次 他, ポリ- $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチ  
ロラクトンの分子鎖形態と力学物性, 第  
62回高分子学会年次大会, 2013年5月29  
日, 京都国際会館 (京都府・京都市)

[図書] (計 1件)

Yuji Higaki, Motoyasu Kobayashi, Atsushi  
Takahara, CRC Press, Taylor & Francis  
Group, New York, Girma Biresaw, Kashmiri  
L. Mittal (Ed.), Surfactant in Tribology,  
Vol. 4, 2014, pp. 51-61

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

檜垣勇次 (HIGAKI, Yuji)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号: 40619649