

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560033

研究課題名(和文) 生分解性高分子表界面に顕れる複雑系固有の物性の探索と制御法の開発

研究課題名(英文) Study on physical properties peculiar to complex materials emerging on biodegradable polymer surfaces

研究代表者

高橋 功 (Takahashi, Isao)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：10212010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：X線の表面散乱・回折手法を主な研究手段として、生分解性高分子や生体高分子等の薄膜やその表面、基板との界面における構造とモフォロジーの形成・消失過程の定量的な観察を行った。分子性物質の融解、結晶化、ガラス化は界面と分子の相互作用や、運動可能な領域(膜厚)により大きく変化するため、生分解性高分子薄膜の融解、結晶化、ガラス化に伴って生じる固有の構造とモフォロジーの定量的な観察と理解は物性の理解と構造制御手法の確立に際して極めて重要な知見を提供するものである。今回特にポリヒドロキシ酪酸(PHB)とポリ乳酸(PLLA、PDLA)等の薄膜について研究を行い、結晶化度と分子の配向性の制御に成功した。

研究成果の概要(英文)：Molecular orientation and crystallinity are observed on thin, biodegradable polymer films with surface-sensitive X-ray scattering and diffraction techniques. Melting, crystallization and glass transition of polymeric materials are strongly affected by surface and interface as well as the confined geometry peculiar to ultrathin films. In the present study, crystallinity and preferred molecular orientations are thoroughly investigated for Poly(hydroxybutyrate)(PHB), Polylactic acids(PLLA, PDLA) and their polymer blend thin films with thickness comparable to the size of molecules.

研究分野：表面物理学、回折物理学

キーワード：生分解性高分子 表面・界面 薄膜 結晶化度 分子の配向性 ガラス転移 X線反射率

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) 生分解性高分子とその現状

生分解性高分子はその生成に際して石油資源に頼らず、合成から分解までのサイクルにおいて新たな CO<sub>2</sub> の増加を引き起こさず、廃棄時にもゴミ問題と言われるような環境の悪化も伴わない、地球に優しいプラスチックとして注目され、より広範囲の実用化を図るための研究がなされてきた。現時点で生分解性高分子が汎用プラスチックとして使用されるためには幾つかの乗り越えなければならない障壁があるが、物質科学の側面からは生分解性高分子の圧倒的な種類の少なさがもたらす“非汎用性”の克服が重要課題である。石油由来・生分解性の別なく高分子化合物を実用化するにはその用途に応じた特性 - 強度、延性、脆さ等の機械的特性、吸水性、融点、熱膨張係数、電気伝導性、誘電特性、耐紫外線特性等の物理特性、に加えて化学薬品に対する耐性、生体適合性や生分解速度など - を実現する必要がある。石油由来の人工合成高分子では、そのような用途別の特性を実現するには、その都度新たな分子構造をもつ新物質を新規に合成するのではなく、その時点で入手可能な複数の高分子化合物を混合し、いわゆるポリマーブレンドを作製することで要求される特性を取得することが通例である。しかしながら、石油由来の人工合成高分子に比して種類が限られる生分解性高分子の場合はブレンドを行おうとしても組み合わせが限られていることから、単純なポリマーブレンドの手法は多くの場合有効ではなく、何らかの工夫が必要である。

### (2) 生分解高分子の表面構造・特性とその改質について

石油由来・生分解性の別なく、高分子プラスチックを利用する際、我々はそれらの表面部分や薄膜に形成した際の特性を利用していることが多い。自動車の外装や缶飲料の内壁等におけるポリマーコーティングはもとより、有機エレクトロニクスでは薄膜化した高分子の表面領域における特性にその多くを負っている。また潤滑や接着などの現象は本来、高分子表面の特性に起因するものである。また、薄膜状の高分子のみが高分子表面の特性を最重要問題としているわけではない。高分子を繊維状に成形したいわゆる化学繊維では、繊維の髄の部分以外は全てが高分子の表面領域であり、通常の化学繊維はむしろ高分子表面の集合体とみなすべきである(単位長さあたりの繊維の髄の内部領域の体積は繊維の直径の2乗に比例するが、表面領域の体積は大雑把に言えば直径の1乗に比例するため、繊維が細くなればなるほど、表面領域の比率が増大する)。特に生分解性高分子の場合は優れた生体適合性を活かした低負荷部位の人工関節間の潤滑材やコンタクトレンズ等への応用分野が有望であり、生

分解性高分子表面の物理・化学特性が本質的に重要である。しかしながら、これまでの応用を念頭においた研究は固まりとしての特性(バルク特性)の研究が中心であり、薄膜や表面領域に特化した研究は殆ど行われてこなかったのが実情である。また生分解性高分子が廃棄後に生分解される場所(=バクテリアが食らいつく場所)は高分子の表面そのものである。生分解速度は分子配向に大きく依存することが知られているが、積極的に特定の分子配向を表面領域で実現し、生分解のしやすさ(乃至はしづらさ)をコントロールするというようなレベルには至っていない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は生分解性高分子やそれらのブレンド試料の表面・界面・薄膜に顕れる固有の構造と表面・界面モフォロジーを調査し、分子レベルでの構造情報と表面・界面の巨視的特性との関連を明らかにして、望みの特性を有する生分解性高分子表面・界面・薄膜を工業レベルで実現させる具体的なテクニックを確立・提示することである。高分子材料は、結晶(固体相)、ガラス状態、溶融状態(液体相)の3つの巨視的状态をとり、それぞれの状態で特性が大きく異なる。試料のサイズ(厚さ)が高分子の典型的なサイズと同程度にまで減少すると、自由表面の効果、界面の効果、3次元から2次元への次元性の変化、分子の閉じ込め効果等の表面・界面・薄膜に固有の効果加わるため、さらに新しく複雑な状態と物理特性を示す。結晶では結晶面方位により物理特性が異なるため、どの結晶面が試料表面に現れるかでも表面の特性は大きく左右される。生分解性高分子の場合も結晶とそれ以外の状態とでは生分解の速度がけた違いに異なる事例が知られており、さらに同じ結晶でも面方位によって生分解速度が異なるため、具体的にどの結晶面が試料表面に現れるかということは非常に重要である。

## 3. 研究の方法

X線表面回折法を用いて、様々な条件下における生分解性高分子を中心とする高分子超薄膜の表面・界面モフォロジーと薄膜構造を決定した。具体的には、X線反射率(XR)、微小角入射X線回折(GIXD)、反射型微小角散乱(GI-SAXS)の測定を行い、総合的に構造と表面モフォロジーの決定を行った。結晶性の生分解性高分子はもとより、ガラス状態をとる生分解高分子についても薄膜化を行うが、それらのブレンド薄膜についても同様に調査した。生分解性高分子薄膜の表面構造については未知の部分が多く、研究例の豊富な人工合成高分子薄膜の表面構造や表面・界面モフォロジーと対比しながら慎重に研究を進めていく必要があり、そのような理由から、生分解性高分子以外の典型的な結晶性高分子とガラス形成高分子についても超薄膜を

用いた研究を行った。表面構造とモフォロジーの精密評価は申請者の研究室の装置以外に、申請者の所属する大学が企業グループと共同出資することで大型シンクロトン放射光施設 SPring-8 に建設した「フロンティア・ソフトマター開発専用ビームライン (BL03XU)」でも行った。また、X線散乱・回折に対して相補的な測定手段である原子間力顕微鏡 (AFM)、高感度反射型赤外吸収法 (IR-RAS)、示差走査熱量計 (DSC) の測定を適宜行うことで、総合的な知見を得るようになった。

#### 4. 研究成果

研究期間内に得られた成果を4項目に大別し、以下に記述する。

##### (1) 生分解高分子 PHB 薄膜内の結晶化度および分子配向のブレンド依存性

PHB (Poly(hydroxybutyrate)) は最も古くから研究されてきた生分解性高分子であり、既に工業的な製造・応用がなされている。PHB の用途をさらに拡大させるためには、バルクでの脆さと表面モフォロジーの悪化の原因である高すぎる結晶化度のコントロール手法を確立する必要がある。しかしながら PHB のガラス転移温度は 0 付近であり、室温で結晶化が進行してしまう為、PHB 単体での結晶化度の制御は困難とされている。PHB の結晶化度を制御する試みとして、PHB と同様に工業的に大量生産されている生分解性高分子 PLLA (poly(L-lactic acid)) をブレンドして結晶化度の変化を観察するというものがある。バルク試料を用いた先行研究では、PLLA の微量添加により PHB の結晶化が逆に促進されるという結果が得られているが、今回のブレンド薄膜を用いた GIXD の調査では、それとは逆に PLLA の微量添加による PHB の結晶化度の大幅な減少を見出すことができた。また、このような薄膜では室温に放置しておいても結晶化は進行しないことも確認された。IR-RAS の結果から、ブレンド薄膜中では多くの PHB 分子が結晶でもない、非晶質でもない、中間的な構造を取っていることが初めて明らかにされた。IR-RAS スペクトルの温度変化の測定より、中間状態は熱的にも安定であり、一旦形成されたら容易に壊れない類の構造であることを強く示唆する結果を得た。今回発見された薄膜固有の構造である中間状態の存在は薄膜や表面領域における結晶化度の制御手法の確立に際して極めて重要であると考えられるため、引き続き PLLA と PHB の分子量を変化させた薄膜を作製して、X線回折と AFM の測定を行った。その結果は以下に記すように予想を上回る、複雑かつ興味深いものであった。

・PHB の分子量に比して PLLA の分子量が非常に大きい場合、結晶化度は PLLA 未添加の薄膜よりも大きく、バルク試料における結

果と一致する。

・PLLA の分子量の低下と共に、PHB 薄膜中の結晶化度は低下していき、最終的に結晶化は完全に停止した。

・さらなる PLLA の分子量の低下により、結晶化度は再び上昇し、最終的には PLLA 未添加時のレベルに至った。

今回得られた複雑な薄膜効果は他に報告例がないため、目下「膜の厚さ-PHB の分子サイズ-PLLA の分子サイズ」の 3次元空間内で生じる現象として捉えることが可能ではないかとの仮説を基に PHB/PLLA ブレンド試料の結晶化度の膜厚依存性の調査を行う予定である。

##### (2) 生分解性高分子 PHB 薄膜の結晶化度と分子配向の基板依存性

生分解性高分子 PHB の応用範囲をデバイス等の分野にまで飛躍的に増大させるためには、薄膜や異種高分子との多層膜内部における結晶化度や分子配向に対する知見が必要である。本研究では PHB 薄膜を、ハード絶縁体 (SiO<sub>2</sub> 基板、親水性 SiOH 基板)、ソフト絶縁体 (PVPh (Poly(vinyl phenol) 膜) のそれぞれの上に PHB 薄膜を形成して、昇温-降温の温度サイクル下で GIXD の測定を行った。その結果、結晶化と分子鎖の配向については

・40 付近での低温結晶成長条件では、分子鎖が薄膜表面に対して平行に配置する結晶面方位が安定である。

・100 程度の高温では、分子鎖が薄膜表面に対して垂直に配置する結晶面方位が安定である。

・上記の中間の温度では成長温度に応じて、薄膜中の平行配置と垂直配置の比率を自在に変化させることが可能である。

との事実が明らかになった。この結果は成膜後の熱処理という単純なプロセスで薄膜中の分子の配向状態が制御可能であることを示すものであり、PHB 薄膜の応用に際しては極めて重要な知見になり得るものである。また、特に SiOH 上の PHB 膜 (PHB/SiOH 膜) と PVPh 上の PHB 膜 (PHB/PVPh 膜) の結晶性については

・PHB/SiOH 膜では表面領域に格子サイズの異なる二種類の結晶粒が存在するが、PHB/PVPh 膜では一種類に限られる。

・昇温溶融後の PHB/PVPh 膜では PHB は非晶質のまま再結晶しない。

との結果を得た。格子サイズの大きな準安定結晶粒はその密度の低さより生分解速度が速いことが予想されるので、この結果は PHB の表面設計に際して有用な情報であると考えられる。一方、PHB/PVPh 膜での再結晶の抑制は、PHB の揭示変化 (結晶化) に伴う脆さ対策においては、薄膜に限るとはいえ、まさに回答を与えるものであり、注目に値する。さらに XR および GI-SAXS の測定により PHB/PVPh 膜の表面・界面モフォロジー

が 100 ~ 140 の温度領域で大きく変動していることが判った。使用した PVPh のガラス転移温度は 104 なのので、この温度領域でのモフォロジーの変化は 104 以下で分子運動が凍結状態にあった PVPh が PHB 膜の非晶質領域に拡散することにより引き起こされたものと考えられる。PHB/PVPh 膜で再結晶化が抑制されたのは、部分的に PHB 層に拡散した PVPh 分子によるピン止め効果であると結論づけられる。

### (3) ガラス形成 PS 薄膜内部の動力学的不均一性

高分子の結晶化はガラス状態や熔融相における非晶質状態からの構造秩序獲得のプロセスであると捉えることができる。高分子薄膜の結晶化と分子配向の問題を理解するためには、薄膜におけるガラス化(ガラス転移現象)の理解が不可欠である。しかしながらガラス転移現象自体が固体物理学上の未解決問題のひとつであることから薄膜のガラス転移については「知られていること/理解されていること」に比して「知られていないこと/理解されていないこと」の方が遥かに多い。本研究では非晶質のポリスチレン(PS)を題材として、薄膜のガラス転移現象の研究を行い、生分解性高分子薄膜のガラス化現象の研究へのフィードバックを行ってきた。特に本研究期間内では PS 薄膜の温度変化のスピード(温度掃引速度)を大きく変化させて PS 膜のガラス化の観察(XR の精密測定)を行った。その結果として、温度掃引速度が十分に速い場合、ガラス転移を生じる温度領域(転移幅)が増大し(転移の Broadening)、非常に遅い場合には転移幅が減少する(転移の Narrowing)という結果を得た。Broadening に関しては他のグループによる報告例が存在するが、Narrowing は本研究により初めて観察された現象である。このような Broadening から Narrowing への遷移が生じる温度掃引速度領域でガラス転移温度の膜厚依存性の測定を行い、ガラス転移時の活性化エネルギーがバルク試料のそれよりも有意に小さいことを確認した。XR の解析より得られる膜厚を温度に対してグラフ化すると、その傾きはいわゆる線の膨張係数になる。今回の一連の XR の測定により線の膨張係数の膜厚 - 温度掃引速度依存性の豊富なデータが得られたので、その包括的な解析を行った。解析に際して、バルク試料の液体相の線の膨張係数を持つ表面層、バルク試料のガラス状態の線の膨張係数を持つ界面層、その中間の遷移層からなる三層膜構造を仮定した。その結果 12nm の厚さの PS 膜では温度掃引速度が 0.14 /分の場合、界面層が 1/3 程度を占め、表面層は 1nm 以下の厚さ(残りは遷移層)であるのに対して、十分に遅い場合(0.01 /分)には界面層が 1nm 以下で、表面層が 1/3 を占めるといった逆転現象が生じていることが明らかになった。前述した温度

掃引速度が遅い場合の Narrowing と同様な条件における表面層の成長は、(ひとつの仮説としては)共に薄膜固有の低い活性化エネルギーとサイズ効果(超薄膜)に起因する均一膜への変化として捉えることが可能である。従来ガラス転移の本質について緩和過程であるという説と熱力学的な二次相転移が背景に存在するという説が対立してきたが、本研究で得られた成果は近年少数派となった感のある二次相転移説に有利な証拠のように思われる。系のサイズを小さくすることにより、ガラス転移の本質が見えてきたということであるのならば、非常に大きな成果であると言えるのではなからうか。

### (4) 他の生体高分子薄膜について

・生分解性高分子 PLLA と PDLA のブレンド薄膜の分子配向性の制御について

PLLA (poly(L-lactic acid)) は異性体 PDLA (poly(D-lactic acid)) との体積比 1 : 1 混合によりステレオコンプレックス(SC)体を形成することが知られている。SC 体は PLLA や PDLA の単体よりも融点が 50 程度も高い等、物理特性の改善に効果的であるとされている。また PLLA は圧電性を有する高分子であることから、様々な領域での応用が期待されている。今回の研究では PLLA/PDLA のブレンド薄膜を Si 基板上に形成して、SC 体が超薄膜中で成長するか否かを検証した。その結果、低温成長時には分子鎖が表面に平行に配置する SC 体が形成されて、熔融状態からの冷却過程では分子鎖が表面に垂直に配置する SC 体が形成されることが明らかになった。薄膜中の SC 体で得られた結果は PHB 薄膜(上記(2))の結果と良い対応を示しているが、不均一核形成や成長時の kinetics 等を考慮すれば、ある程度の一般性を有する現象である可能性が高い。

・ココアバター薄膜の相転移挙動について

ココアバターは人体の体温(36 )付近に少なくとも 5 つの多型構造を取ることが知られている。本研究ではココアバターを構成する油脂分子数層の厚さの薄膜を作製し、薄膜における多型構造と薄膜に固有の準安定状態への転移を観察することに成功した。

・グアノシン薄膜の水和相転移について

グアノシンは湿度の変化に応じて水分子の水和・脱水和反応を引き起こす。従来グアノシン単結晶を用いて行われてきた水和・脱水和反応の観察を、Si 基板上にグアノシン数分子厚さの薄膜を形成した試料を用いて行い、単結晶と同様の現象が観察可能であることを示した。本研究により、ココアバター薄膜の研究と同様、育成に時間とノウハウを要する単結晶を用いずとも、分子性物質の転移現象を比較的簡便に観察・研究する手法を提供できたものと考えている。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

1. Depth-dependent inhomogeneous characteristics in supported glassy polystyrene films revealed by ultra-low X-ray reflectivity measurements, Chunming Yang, Kohei Ishimoto, Syunsui Matsuura, Naoki Koyasu and Isao Takahashi, Polymer Journal Vol.46 (2014) 873-879 査読有

DOI: 10.1038/pj.2014.80

2. Confinement effects on glass transition temperature, transition breadth, and linear expansivity: An ultraslow X-ray reflectivity study on supported ultrathin polystyrene films, Chunming Yang, Rena Onitsuka, and Isao Takahashi, The European Physical Journal E36: 66-73 (2013) 査読有

DOI: 10.1140/epje/i2013-13066-3

3. Influence of Poly(vinylphenol) sublayer on the crystallization behavior of Poly(3-hydroxybutyrate) thin films, Xiaoli Sun, Zhen Chen, Feng Wang, Shouke Yan and Isao Takahashi, Macromolecules Vol.46 (2013) 1573-1581 査読有

DOI: 10.1021/ma302349a

4. Temperature-driven surface morphology evolution of Poly(3-hydroxybutyrate) single layer and Poly(3-hydroxybutyrate) / Poly(vinyl phenol) bilayer on Si Wafers, Chun-zhu Yana, Lin Guoa, Xiao-li Sunb, Shou-ke Yanb and Isao Takahashi, Chinese Journal of Polymer Science Vol. 31, No. 3, (2013) 407-418 査読有

DOI: 10.1007/s10118-013-1240-9

〔学会発表〕(計 45 件)

1. Controlling molecular chain orientation in ultrathin films of biodegradable Poly(lactide) stereocomplex, Kummetha Raghunatha Reddy, Yukihiro Ozaki and Isao Takahashi, International Symposium on Advanced Polymeric Materials 2014 (ISAPM 2014) 15 May 2014, Kuala Lumpur, Malaysia

2. Crystallization by thermal processing of Poly(lactide) stereocomplex thin films, Isao Takahashi, the 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2014) 9 August 2014, Montreal, Canada

3. Crystallinity and crystallographic orientation of biodegradable Poly((R)-3-hydroxybutyrate) thin films blended with biodegradable Poly(lactic acid) -an effective use of novel confinement effects-, Isao Takahashi, the 3rd polymer

Congress of the Federation of Asian Polymer Societies and MACRO 2013, May 15-18 2013, Bangalore, India

4. Thickness-dependent relaxation and glass transition width of ultrathin polystyrene films studied by X-ray reflectivity, Isao Takahashi, The 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, July 21-26 2013, Barcelona, Spain

5. Novel molar mass effects of Poly(L-lactic acid) on crystallization of biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate) in ultrathin polymer-blend, Isao Takahashi, 16th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS-16) 5 July 2012, the University of Genoa, Genoa, Italy

6. New techniques for controlling crystallinity and crystallographic orientation of biodegradable Poly((R)-3-hydroxybutyrate) lamellae in ultrathin polymer-blend films, Isao Takahashi, A Joint Meeting of the Asian Crystallographic Association (AsCA), Society of Crystallographers in Australia and New Zealand (SCANZ), 4 December 2012, Adelaide, Australia

〔その他〕ホームページ

<http://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/~itakahashi/index.html>

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

高橋 功 (TAKAHASHI Isao)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：10212010