

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870356

研究課題名(和文)磁気プロセッシングによる環境調和型高分子の高次元異方化と機能制御

研究課題名(英文)Controlling of Crystal Orientation and Physical Properties of Biocompatible Polymer by Magnetic Processing

研究代表者

久住 亮介(Kusumi, Ryosuke)

京都大学・(連合)農学研究科(研究院)・助教

研究者番号：70546530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：リン元素含有の有機微結晶あるいはセルロース系微結晶を特殊磁場下で三次元配向させ、これを環境調和型ポリエステルのエピタキシャル成長の核とすることで、高度に制御された異方性をもつ環境調和型ポリマー材料の創製とその構造解析手法の確立を試みた。その結果、微結晶粉末の三次元配向化法(擬単結晶化法)の多核NMR分光法への拡張に成功するとともに、磁場配向化した低分子核剤からのポリ(L-乳酸)(PLLA)の異方化を達成した。また、表面修飾を施したセルロースナノ結晶が、磁場配向によりPLLA異方化フィルムを作製する際の基板となりうる可能性を提示した。

研究成果の概要(英文)：This research aimed at a fabrication of novel anisotropic materials from renewable resources and an establishment of a method to analyze their structures. The ^{31}P chemical shift tensor for phenylphosphonic acid (PPA) was successfully determined by a combination of a magnetic alignment and standard procedure of the single-crystal rotation method in solid-state NMR spectroscopy, indicating that the magnetic alignment can provide a powerful means of determining all of the information on ^{31}P CSA from a microcrystalline powder. On the other hand, the alignment of poly(L-lactic acid) (PLLA) crystals was also achieved by epitaxial growth on a magnetically-oriented nucleating agent. Cellulose nanocrystal, of which surface is chemically treated, can be expected as a substrate for alignment of PLLA via crystal growth on the surface.

研究分野：農学

キーワード：ポリ(L-乳酸) セルロース 結晶核剤 磁場配向 エピタキシャル成長

1. 研究開始当初の背景

再生産可能な生分解性ポリエステルとして、ポリ乳酸がある。特にポリ(L-乳酸)(PLLA)は、旋光性と圧電性を併せ持つキラル高分子として知られている。これらの潜在物性を最大限に利用するためには、配向方位の厳密な制御が欠かせない。延伸配向法をはじめとした既往の配向制御法の中でも、磁場配向は試料の形状に制約を生じさせることなく配向方向を設定できるとともに、原理的に三次元的な配向性を付与することも可能であるという大きな利点を持つ。しかしながら、PLLAは高分子ゆえに単独で磁場配向させることは困難である。結晶性高分子においては、一般に結晶化速度や成型加工性の改善を意図して核剤が添加される。核剤には低分子化合物の微結晶が用いられることが多い。特にポリマー側との結晶格子の整合性や親和性が高いものは、核剤表面からのポリマーのエピタキシャル結晶化を誘起して優れた核剤能を示す。PLLAにおいても、エピタキシーの存在が示唆される核剤が複数報告されている。そこで、PLLA中に分散させた核剤を磁場配向させ、その表面からのPLLAのエピタキシャル成長を誘起させることで、間接的にPLLAの配向を制御できると期待される。さらに、用いる核剤としてセルロースを採用すれば、バイオマス素材のみからなる高次元異方性材料の創製が可能となる。なお、このような複合材料の潜在機能を最大限に引き出すためには、まずは分子集合体レベルの秩序構造に関する基礎的知見を集積する必要がある。これら一連の取り組みにより、セルロース/PLLA複合体が平凡な環境適合材料に留まらず、既往の合成高分子に匹敵する優れた先進機能材料となり得ることを例証できる。

2. 研究の目的

上述の背景を踏まえ、本研究では、高度に制御された異方性をもつ環境調和型の機能材料の創製と構造解析・機能開拓を主目的として、次の課題(1)-(3)を遂行した。

(1) リン含有の低分子微結晶の擬単結晶化と多核 NMR 分光法による構造解析手法の確立
リン含有の低分子有機微結晶を特殊磁場下で三次元配向化させ、擬単結晶を作製する。固体 NMR を用いて非 MAS 下での単結晶 NMR 解析を行い、多核 NMR 分光法による配向形態の解析手法を確立する。

(2) リン系低分子微結晶からのポリ乳酸のエピタキシャル成長と構造解析・機能制御

課題(1)のリン系低分子微結晶の磁場配向を溶融 PLLA 中で再現する。用いる微結晶には PLLA に対する核剤効果を有するものを採用し、磁場配向した微結晶を核とした、

PLLA のエピタキシャル成長を達成する。X線回折をはじめとした構造解析手法を駆使して、核剤および PLLA の配向形態を評価する。得られた知見をベースに、圧電性等の物性制御を図る。

(3) オールバイオマスからなる高次元異方性材料の創製と構造設計・物性制御

低分子微結晶の代替としてセルロースナノクリスタル(CNC)を選択し、PLLA 中へ均一分散させて核剤効果を評価する。課題(2)の結果を参照しつつ、溶融 PLLA 内での CNC の磁場配向を達成する。オールバイオマスからなる高次元異方性材料としての光学、力学および電気化学分野等への応用展開を図る。

3. 研究の方法

(1) リン系微結晶の擬単結晶化とその多核 NMR 法による構造解析手法の確立

①擬単結晶化

モデル微結晶としてフェニルホスホン酸(PPA, 斜方晶)を選択し、既往の手法[Kimura ら, *Langmuir* **22**, 3464 (2006)]に基づき動的槽円磁場を用いて PPA 擬単結晶を作製する。

②三次元配向化の確認

X線回折により、擬単結晶中の PPA 微結晶の配向性を評価する。

③多核 NMR 解析による構造解析手法の確立

PPA 擬単結晶の ^{31}P 固体 CP NMR 測定を行う。既報の L-アラニン擬単結晶(斜方晶系)の ^{13}C 化学シフトテンソル解析の手法[Kusumi ら, *J. Magn. Reson.*, **223**, 68 (2012)]および京都大学化学研究所の Cambridge Structural Database を参照しつつ、PPA 擬単結晶の ^{31}P 化学シフトテンソルを決定する。得られた結果を基に、擬単結晶と多核 NMR による有機微結晶の構造解析手法を確立する。

(2) リン系低分子微結晶からの PLLA のエピタキシャル成長

①結晶核剤の三次元配向化

PLLA の結晶核剤として、フェニルホスホン酸亜鉛塩(PPAZn, 単斜晶)を選択する。既往の手法に従って、PPAZn の擬単結晶化を試みる。試行錯誤的な実験のみでは十分な配向に達しない場合、磁場配向分野の先駆的研究者である木村恒久教授に助言を仰ぎつつ、京都大学情報研究機構の数式処理システムを用いて最適な磁場条件を理論的に導き出す。

②PPAZn の均一分散

溶融混練機を用いて、PPAZn 微結晶を PLLA 中に均一分散させる。示差走査熱量計(DSC)を用いて熱転移挙動の解析を行う。

③エピタキシャル成長

PPAZn を添加した PLLA を温度可変型の試料回転装置にセットし、8T 超伝導マグネット内に装置を挿入して PLLA を溶融させる。上記(2)-①の実験条件を参考に、溶融 PLLA 中で

PPAZn を磁場配向させる。その後、磁場配向化 PPAZn の結晶表面から所定の温度にて PLLA をエピタキシャル成長させ、高度に異方性が制御された PLLA フィルム (PPA 系) を得る。

④構造解析

課題 (1) にて確立した擬単結晶についての ^{31}P 単結晶 NMR 法および X 線回折法を用いて、PPAZn を核として得られた異方化 PLLA の構造解析を行う。PPAZn 結晶核剤の磁場配向様式と PLLA の配向方位の相関について、基礎的知見を集積する。

⑤物性評価

作製した異方化 PLLA について、偏光顕微鏡、FT-IR、UV/Vis 分光光度計、動的粘弾性測定装置、圧電評価システム等を用いて光学および力学的特性を解析する。先に集積した構造データと各種物性の相関を体系化する。磁場配向方位・磁場勾配等の配向条件を幅広く検討し、面内/垂直配向、斜め配向および分布をもつ不均一配向といった様々な配向様式をもつ PLLA 異方化フィルムを作製する。配向様式の制御には、8T 超電導磁石、2T 電磁石用異型ポールピース、特殊配置の永久磁石を使用する。

(3) オールバイオマスの高次元異方性材料の創製

①原料の微細化

ほぼ純粋な I β 結晶からなるホヤセルロースを原料として選定し、ホモジェナイザー・酸加水分解などを駆使して高結晶性かつ 10nm-1 μm 程度の長さのセルロースナノ/マイクロ結晶 (CNC/CMC) を調製する。

②PLLA エピタキシャル成長

課題 (2) にて得られた知見を参照しつつ、熔融混練による PLLA 中への CNC の均一分散、熱圧プレスによるフィルム成形、示差走査熱量計 (DSC) を用いた核剤効果の評価を行う。PLLA 熔融下での磁場印加により CNC を磁場配向させ、所定の温度に冷却して CNC 結晶表面からの PLLA のエピタキシャル成長を誘起させる。8T では磁場強度が不十分な場合、東北大学金属材料研究所が所有する 15T 強磁場マグネットを使用する。

③構造解析

得られた PLLA 異方化フィルム (CNC 系) について、課題 (1) の多核 NMR 法および X 線回折法を適用して構造解析を行う。CNC 結晶核剤の磁場配向様式と、得られた PLLA の配向構造の相関についての基礎的知見を集積する。

④構造設計

課題 (2) にて得られた知見をベースに、磁場配向方位等の配向条件を幅広く検討して、様々な異方性をもつ異方化 PLLA (CNC 系) を作製する。

⑤物性評価

課題 (2) と同様、高次元異方化 PLLA (CNC 系) の光学的、力学的および電気的特性を多角的且つ体系的に調査し、緻密な構造設計・物性制御が可能なオールバイオマス異方性

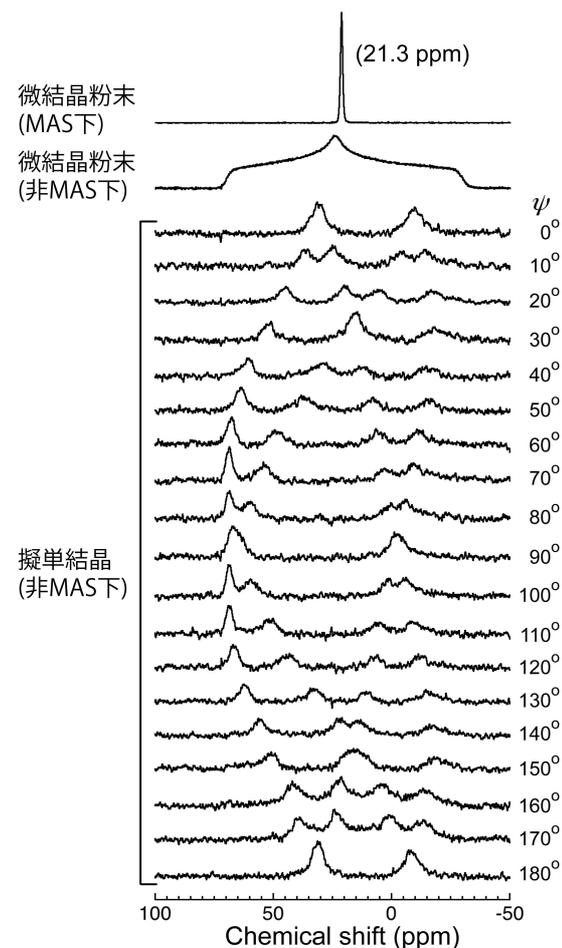
材料としての、光学、力学および電気化学分野等への応用展開の可能性を総括する。

4. 研究成果

(1) リン系微結晶の擬単結晶化とその多核 NMR 法による構造解析手法の確立

周波数変調型の回転磁場により、PPA 微結晶粉末の三次元配向化すなわち擬単結晶化に成功した。X 線回折測定の結果、回折スポットの半価幅は 5 $^\circ$ 程度と低い値であり、PPA 微結晶の精密配向が達成されていることが分かった。

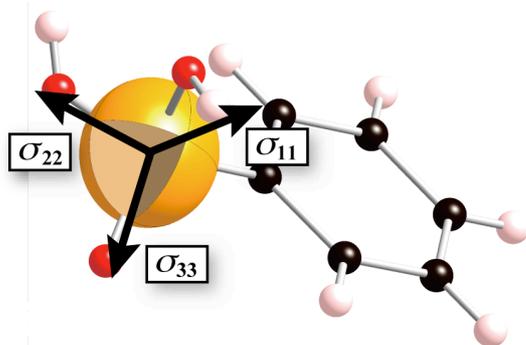
次に、作製した PPA 擬単結晶を非 MAS 下での固体 NMR 測定に供し、PPA 粉末からの ^{31}P 化学シフトテンソルの決定を試みた。擬単結晶の配向方位と NMR 静磁場のなす角度 ψ を変化させて ^{31}P CP 測定を行ったところ、図 1 に示すような一連の高分解能スペクトルが得られた。角度 ψ に応じて共鳴ピークの発現位置が周期的に変化する様子が観測されたことから、擬単結晶を用いれば化学シフト異方性の情報を保持した高分解能スペクトルが得られることが分かった。



<図 1. PPA 擬単結晶の ^{31}P 固体 CP NMR スペクトル>

さらに、 ^{31}P 共鳴ピークの角度 ψ 依存性について化学シフトの理論式によりフィッティング解析を行い、 ^{31}P 化学シフトテンソルの

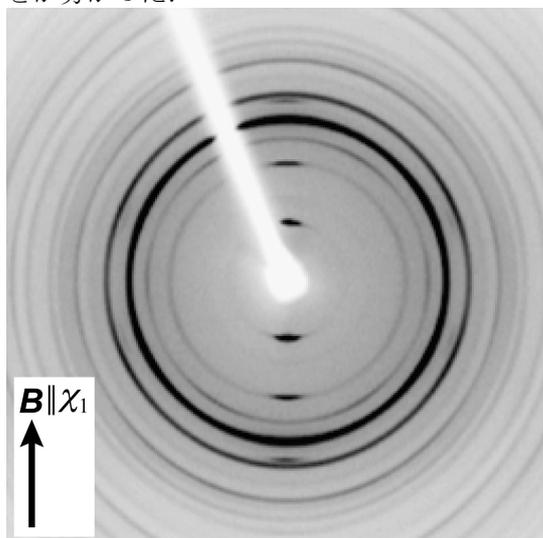
決定が可能かどうか検証した。図2にその結果を示す。一般に微結晶粉末からは化学シフトテンソルの主値のみ実験的に求められるが、PPA 擬単結晶では主軸方向を含む完全な形で ^{31}P 化学シフトテンソルを決定することができた。この結果は擬単結晶と単結晶 NMR 法の組合せ手法が ^{13}C 核以外にも応用可能であることを示しており、擬単結晶法を応用した有機微結晶の構造解析手法の多核 NMR への拡張に成功したと言える。



<図2. 擬単結晶化により得られた PPA の ^{31}P 化学シフトテンソルの主軸方向>

(2) リン系低分子微結晶からの PLLA のエピタキシャル成長

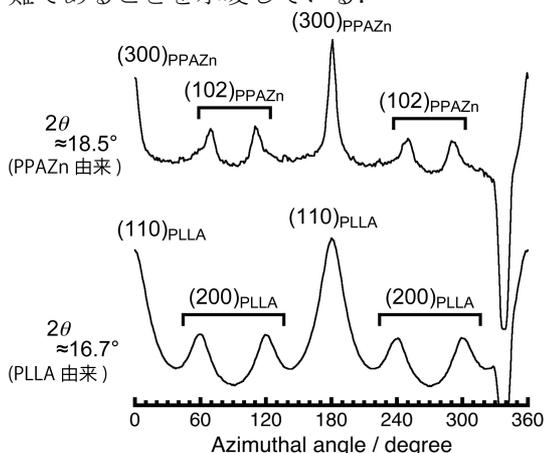
PLLA の結晶核剤である PPAZn 微結晶粉末について、まずは静磁場および回転磁場を用いて単独での磁場配向実験を行い、結晶軸と磁化軸の対応関係を明確化した。その結果、結晶 b 軸と磁化困難軸 χ_3 が一致する一方、磁化容易軸 χ_1 は a 軸と 2.5° 離れた位置にあることが分かった。



<図3. 8T 静磁場下にて PLLA を溶融結晶化させた PPAZn/PLLA 複合フィルム of 広角 X 線回折図>

PLLA への PPAZn の均一分散は、クロロホルムを共溶媒としたキャスト法と溶融混練法の組合せにより行った。得られた PPAZn/PLLA 複合体を 8T 静磁場あるいは回転磁場下で加熱し PLLA を溶融させた後、放冷により PLLA を結晶化させた。図3は、静磁場下で結晶化

させた PPAZn/PLLA 複合体の広角 X 線回折像である。PPAZn 由来の回折は単独での磁場配向時と同じくスポット様となり、溶融 PLLA 中においても高い配向度を示すことが分かった。また、PLLA 由来の回折について β スキャンを行った結果、静磁場・回転磁場印加のいずれのフィルムにおいても、図4のような強度分布が明確に存在することが分かった。磁場配向した PPAZn 核剤の表面から PLLA の結晶化が進行した結果、PLLA の間接的な配向化が達成されたと言える。しかしながら、小角 X 線散乱実験の結果、PLLA ラメラは PPAZn 核剤上で面配向していることが判明した。PPAZn の PLLA に対する核剤効果は、格子の整合性よりも結晶の外形（平板状）に起因するところが大きいと思われる。この結果は、PPAZn では PLLA への三次元配向性の付与は困難であることを示唆している。



<図4. 図3の広角 X 線回折図において、 $2\theta=18.5^\circ$ および 16.7° の位置で得られた Azimuth プロット>

PPAZn/PLLA 系での結果を踏まえ、PLLA に対して高エピタキシーを有すると期待されるクエン酸亜鉛二水和物 (ZnCit, 単斜晶) を磁場配向用の基板として新たに選定した。まず ZnCit 微結晶粉末を単独にて各種磁場配向実験 (静磁場, 回転磁場および変調回転磁場) に供し、広角 X 線回折測定を行った。その結果、静磁場および回転磁場下では一軸配向化する一方、変調回転磁場を印可すれば三次元配向化も可能であることが明らかとなった。

溶媒キャスト後の溶融混練により作製した ZnCit/PLLA 複合体について、静磁場、回転磁場および変調回転磁場下にて PLLA を溶融結晶化させた。得られた各配向フィルムについて広角 X 線回折測定を行った結果、PLLA はそれぞれ異なる配向形態をとることが分かった。特に、変調回転磁場を印加したフィルムでは PLLA の三次元配向が達成された。ZnCit と PLLA の間には格子の整合性等に由来して高いエピタキシーが存在しており、ZnCit の配向形態 (三次元配向) が PLLA 側へと転写された結果と捉えられる。

(3) オールバイオマスの高次元異方性材料の創製

バイオマス由来の結晶化核剤として、ホヤ由来の CNC を選択した。原試料を酸加水分解により微細化後、得られた CNC の表面をシリル化し、PLLA 中への分散性の向上を図った。シリル化 CNC/PLLA 複合体について DSC による昇降温測定を行った結果、放冷過程において PLLA の熔融結晶化に伴う発熱が明確に認められた。熔融結晶化は PLLA 単独では進行しないことから、シリル化 CNC は PLLA に対して核剤能を有していると考えられる。しかしながら、課題(2)と同様の手法にて、8T 静磁場下で一軸配向したシリル化 CNC 表面からの PLLA 結晶成長の誘起を試みたところ、CNC, PLLA とも配向しない結果となった。ホヤ由来の I β 結晶はアスペクト比が大きく、8T の磁場では高粘度の熔融 PLLA 中にて配向させるのに不十分であったと解釈される。用いるセルロース結晶を再検討するとともに、より強磁場下での配向実験を行う予定である。

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 2 件)

- ① R. Kusumi, F. Kimura, and T. Kimura, "Determination of ^{31}P Chemical Shift Tensor from Microcrystalline Powder by Using a Magnetically Oriented Microcrystal Array", *Cryst. Growth Des.*, **15**, 718-722 (2015). DOI: 10.1021/cg501483s [査読有]
- ② G. Song, R. Kusumi, F. Kimura, T. Kimura, K. Deguchi, S. Ohki, T. Fujito, and T. Shimizu, "Single-crystal NMR approach for determining chemical shift tensors from powder samples via magnetically oriented microcrystal arrays", *J. Magn. Reson.*, **255**, 28-33 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmr.2015.03.009> [査読有]

[学会発表] (計 20 件)

- ① 奥村学, 久住亮介, 木村史子, 木村恒久, 出口健三, 大木忍, 藤戸輝明, 清水禎, "磁場配向微結晶粉末を用いた単結晶法による結晶多形の分析", 第 54 回 NMR 討論会, P52 (2015 年 11 月 06-08, 千葉工業大学).
- ② R. Kusumi, S. Teranishi, F. Kimura, M. Wada, and T. Kimura, "Crystal Orientation of Poly(L-lactic acid): Epitaxial Growth on a Magnetically-aligned Nucleating Agent", International Conference on Magneto-Science (ICMS) 2015, P21 (October 27-31, Matsumoto, Japan).

- ③ 久住亮介, "擬単結晶法を基軸とした磁気プロセッシングの応用展開", 2015 年応用物理学会磁気科学研究会 第 1 回研究会 (2015 年 8 月 21, 東京大学).
- ④ 久住亮介, 木村史子, 和田昌久, 木村恒久, "セルロース結晶多形の一軸配向化と化学シフトテンソル解析", セルロース学会第 22 回年次大会, P01, (2015 年 7 月 9-10, 北海道大学).
- ⑤ 寺西幸, 久住亮介, 木村恒久, "フェニルホスホン酸亜鉛の一軸磁場配向に誘起されたポリ(L-乳酸)の結晶配向", 第 64 回高分子学会年次大会, 2D22 (2015 年 5 月 27-29, 札幌コンベンションセンター).
- ⑥ 木全美香子, 久住亮介, 木村史子, 木村恒久, "磁場配向微結晶粉末を用いた単結晶 NMR 測定", 日本核磁気共鳴学会 第 53 回 NMR 討論会, P40 (2014 年 11 月 4-6, 大阪大学).
- ⑦ 宋广杰, 久住亮介, 木村史子, 木村恒久, 出口健三, 大木忍, 藤戸輝昭, 清水禎, "磁場配向微結晶試料を用いたセロビオースの単結晶 NMR 解析", 日本核磁気共鳴学会 第 53 回 NMR 討論会, P42 (2014 年 11 月 4-6, 大阪大学).
- ⑧ R. Kusumi, F. Kimura, T. Kimura, "Single Crystal Solid-State NMR of Magnetically Oriented Microcrystal Array", 7th CNRS-JSPS France-Japan Joint Seminar (October 28-30, 2014, Pornichet, France).
- ⑨ 久住亮介, "擬単結晶化法を用いた微結晶粉末からの化学シフトテンソル解析", 高分子学会 14-2NMR 研究会 (2014 年 10 月 3 日, 龍谷大学セミナーハウス).
- ⑩ R. Kusumi, F. Kimura, T. Kimura, "23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2014), MS73.004 (August 5-12, 2014, Palais des congres de Montreal, Montreal, Canada).
- ⑪ 久住亮介, 木村史子, 木村恒久, "セルロース微結晶の磁場による一軸配向化と化学シフトテンソル解析", セルロース学会第 21 回年次大会, P036, (2014 年 7 月 17-18, 鹿児島大学).
- ⑫ R. Kusumi, T. Kimura, "Orientation of poly(L-lactic acid) induced by epitaxial growth on a magnetically-aligned nucleating agent", 6th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields (MAP6), 0-10 (July 8-11, 2014, the Southern Beach Hotel & Resort OKINAWA and the Bankoku Shinryoukan, Okinawa, Japan).
- ⑬ 久住亮介, 宋广杰, 木村史子, 木村恒久, "一軸配向化セルロースの非 MAS 下固体 NMR による構造解析", 第 57 回日本学術

会議材料工学連合講演会, 402, (2013 年 11 月 25-26, 京都テルサ).

- ⑭ R. Kusumi, F. Kimura, and T. Kimura, “Magnetically Oriented Microcrystal Array: Complete Characterization of Chemical Shift Anisotropy from Microcrystalline Powder”, International Conference on Magneto-Science 2013, a11, (October 13-17, 2013, Mercure Bordeaux Cité Mondiale Centre Ville, Bordeaux, France).
- ⑮ M. Kimata, R. Kusumi, F. Kimura, and T. Kimura, “Determination of Chemical Shift Tensor of L-Threonine Using Magnetically Oriented Microcrystal Array”, International Conference on Magneto-Science 2013, a22, (October 13-17, 2013, Mercure Bordeaux Cité Mondiale Centre Ville, Bordeaux, France).
- ⑯ G. Song, R. Kusumi, F. Kimura, and T. Kimura, “Solid-state NMR Study on ^{13}C Chemical Shift Tensor of Magnetically Oriented Microcrystal Array of Cellobiose”, International Conference on Magneto-Science 2013, a35, (October 13-17, 2013, Mercure Bordeaux Cité Mondiale Centre Ville, Bordeaux, France).
- ⑰ 久住亮介, “磁場によるナノ-マイクロスケールの構造制御：セルロースを例として”, 第 64 回コロイドおよび界面化学討論会, 3A03, (2013 年 9 月 18-20, 名古屋工業大学).
- ⑱ 久住亮介, 木村史子, 木村恒久, “微結晶粉末の三次元磁場配向を利用した固体 NMR による化学シフトテンソル解析”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A2-1, (2013 年 9 月 16-20, 同志社大学).
- ⑲ 久住亮介, 宋广杰, 木村史子, 木村恒久, “非 MAS 下での固体 NMR によるセルロース繊維の構造解析”, セルロース学会第 20 回年次大会, P010, (2013 年 7 月 18-19, 京都大学).
- ⑳ 宋广杰, 久住亮介, 木村史子, 木村恒久, “ ^{13}C Chemical shift tensor analysis of cellobiose pseudo single crystal by solid-state NMR”, セルロース学会第 20 回年次大会, P011, (2013 年 7 月 18-19, 京都大学).

[その他]

ホームページ等

<http://www.fiber.kais.kyoto-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久住 亮介 (KUSUMI, Ryosuke)

京都大学・大学院農学研究科・助教

研究者番号：70546530