



関西学院大学リポジトリ

Kwansai Gakuin University Repository

Higher-Order Structure Formation, Phase Transition, and Distribution of Polymorphic Crystals of Biodegradable Polymers Studied Using Time-Resolved Infrared Spectroscopy, X-ray Scattering, and High-Resolution Raman Imaging Techniques

著者	Mengfan Wang
URL	http://hdl.handle.net/10236/00027297

氏名	MENGFAN WANG
学位の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	甲理第178号（文部科学省への報告番号甲第645号）
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	2017年9月15日
学位論文題目	Higher-Order Structure Formation, Phase Transition, and Distribution of Polymorphic Crystals of Biodegradable Polymers Studied Using Time-Resolved Infrared Spectroscopy, X-ray Scattering, and High-Resolution Raman Imaging Techniques
論文審査委員	（主査）教授 尾崎 幸洋 （副査）教授 高橋 功 教授 森崎 泰弘 田代 孝二（豊田工業大学特任教授）

この20年ばかりの間、環境問題に関連して生分解性ポリマーが注目を集めている。生分解性ポリマーの有用性は生体適合性にもある。しかしながら実社会で用いられている生分解性ポリマーは、Polylactic acid (PLA) など比較的少数のものに限られている。その理由は多くの生分解性ポリマーが、生分解性には優れているものの結晶化度が高く、硬くて脆いという欠点にある。また加工性に問題があるものも多い。これらの欠点を改善するために多くのポリマーブレンドや共重合体が提案されている。しかしながらこれらの中で工業的に用いられているものは比較的限られている。したがってより実用的に優れた新しいブレンド、共重合体などをデザインする必要がある。

一方において生分解性ポリマーの構造や物性研究は必ずしも十分ではない。結晶化のメカニズムや結晶化過程における中間状態の存在、相転移、球晶中における結晶多型の分布などまだまだ研究すべきことが多くある。そこで著者は生分解性ポリマーの高次構造形成、結晶化過程、相転移の研究の一環として Poly (3-hydroxybutyrate; PHB) の溶媒蒸発結晶化、Poly (butylene adipate; PBA) の β — α 相転移のメカニズム、PBA 球晶内における結晶多型とその分布について研究を行った。PHB は最もよく研究されている生分解性ポリマーの一つで細菌によって産生される。一方、PBA は PHB とは異なって石油から作られる生分解性ポリエステルである。本研究のもう一つの大きな目的は、ラマンイメージングなど新しい研究手法のポリマー研究への適用、既存の分光法のポリマー研究への初めての適用などを通じて、ポリマー研究における研究方法の進化拡大を目指すことにある。

論文内容の要旨

本論文は三つの章からなる。各章の要旨は以下のとおりである。第一章は PHB の溶媒蒸発結晶化 (Solvent evaporation crystallization; SEC) に関するものである。著者は時間分解全反射赤外吸収法 (Attenuated total reflection-infrared; ATR-IR) 法と時間分解 Grazing incidence wide angle X-ray scattering (GI-WAXS) 法を用いて PHB の溶媒蒸発結晶化の研究を行った。ATR-IR 法は、溶媒蒸発結晶化に伴う PHB の分子間、分子内相互作用の成長の研究と、PHB/クロロフォルム溶液中における PHB 鎖とクロロフォルムとの相互作用の研究に用いられた。一方、GI-WAXS は溶媒蒸発結晶化における PHB の結晶構造形成を調べるのに

用いられた。著者は ATR-IR 法による研究から、PHB/クロロフォルム溶液中では最初に PHB の C=O 基とクロロフォルムの C-H 基の間に弱い分子間相互作用が生じ、そして蒸発が進むとともに PHB とクロロフォルムが分離し、PHB が結晶化への中間状態とアモルファス状態の混合物となることを見出した。さらにこの中間状態には PHB の C=O \cdots H-C 水素結合は存在しないこと、溶媒の蒸発が進むにつれて、C=O \cdots H-C 水素結合が形成され、結晶化が進むことを報告している。GI-WAXS の結果からは二種類の中間状態が存在することが分かった。高分子の溶媒蒸発結晶化過程における溶媒と高分子の相互作用にまで言及した研究はこれまでにほとんどなく、今後のこの研究分野の重要な指針となり得る成果である。

第二章において筆者は、PBA の温度ジャンプ過程における β — α 相転移のメカニズムを時間分解赤外分光法と時間分解 WAXD/SAXS 同時測定法を用いて研究した結果について報告している。これまでに報告されているほとんどの論文は、試料の温度が高温に上がった時に直接の固相—固相転移として β 型から α 型への相転移が起こると報告している。著者はこれらの報告に疑問を持ち、上述の研究方法を用いて、この相転移は固相—固相転移ではなく、 β 型結晶が溶融してアモルファス相となり、さらにそのアモルファス相が α 型結晶に再結晶化することを明らかにした。さらに著者は、SAXS と WAXD の解析から、 β 型結晶の溶融再結晶化によって得られた α 型結晶はももとの α 型結晶と比べ、ラメラスタッキング構造や結晶格子における秩序の程度において異なることを報告している。この、溶融再結晶化機構の確立は PBA の溶融加工時における構造制御という実用的な観点からも重要な結果である。

第三章では著者は PBA 球晶中の結晶多型と分子鎖の配向 についてラマン分光法とラマンイメージング法を用いて研究した結果について報告している。ラマンイメージング法をポリマー研究に用いた例はまだまだ限られており、この研究の新奇性の一つとなっている。著者は、 $T_c=31-33^\circ\text{C}$ で等温結晶化するリング構造を持たない外層部を持つリングバンド状の PBA 球晶に注目した。著者は、それに先立って PBA の α , β 型結晶構造およびアモルファス構造についてそれぞれのラマンバンドの帰属を確立し、その情報に基づいて結晶多型の分布をラマンイメージング法によって研究した。その結果、中心部とリングバンド状の部分は α 型結晶と β 型結晶の集合体からなり、球晶外層部は α 型結晶構造からなることを明らかにした。さらに著者は α 型結晶と β 型結晶構造が同じ温度領域 ($31-33^\circ\text{C}$) でほぼ平行して核形成と結晶成長を進めていくこと、また α 型と β 型の相対含量はリングバンド球晶形成時の温度に依存して変化すること明らかにした。この場合、結晶化温度が高くなればなるほど、 α 型結晶の割合が多くなることが分かった。これらの実験結果から、著者は、球晶のリングパターンが α 型と β 型の交互形成に基づくものであるとする従来の見解の間違いを指摘した。さらに、著者はラマンイメージングの偏光特性から、球晶内での分子鎖は球晶の成長の方向に対してほぼ垂直に向いていること、しかしながらリングバンド状の領域は基板面に対して異なった配向を持っていることを明らかにした。すなわち分子鎖は flat-on 領域では基板面に対して垂直なのに対し、edge-on 領域ではそれが平行になっている。以上のように著者は第三章においてラマン分光法とラマンイメージングを用いて PBA の結晶多型と分子配向について多くの新しい知見を得ることに成功した。

論文審査結果の要旨

本論文はラマンイメージングなど新しい研究手法を用いて 2 種類の生分解性ポリマー、Poly (3-hydroxybutyrate; PHB) と poly (butylene adipate; PBA) の高次構造形成、結晶化挙動、相転移、結晶多型などについて研究した結果をまとめたものである。本研究の新奇性、独創性、重要な結論をまとめると以下ようになる。

1. ポリマーの溶媒蒸発結晶化 (Solvent evaporation crystallization; SEC) の研究はこれまであまり進んでいない。その理由は結晶化過程を追跡するのに非常に適した官能基レベルでの研究方法が少なかったからと考えられる。著者は時間分解全反射赤外吸収法 (Attenuated total reflection-infrared; ATR-IR) 法と時間分解 Grazing incidence wide angle X-ray scattering (GI-WAXS) 法を用いて PHB の溶媒蒸発結晶化の研究を行った。ATR-IR 法を用いた溶媒蒸発結晶化の研究はおそらくこれが初めてである。また GI-WAXS によるその場観察研究も研究事例は非常に限られたものとなっている。ATR-IR 法を用いることによって、溶媒蒸発結晶化過程におけるクロロフォルムと PHB との分子間相互作用、PHB 内の弱い水素結合の形成などを調べることができるようになった。
2. 著者は PBA の温度ジャンプ過程における β - α 相転移のメカニズムの研究において WAXD 測定と Small angle X-ray scattering (SAXS) 測定を同時に行った。赤外測定は別に行っているが、全く同じ試料で同じ測定条件下で行っている。その結果、これまで報告されてきたような、試料の温度上昇時における β 型から α 型への固相-固相転移ではなく、 β 型結晶の熔融ならびに α 型結晶への再結晶化現象であることを初めて明らかにした。
3. ラマンイメージングのポリマー研究への応用はこれまでに数報報告されているが、今回のラマンイメージングの結果は、空間分解能 (350 nm) という点でこれまでのものより数倍すぐれている。非常に鮮明で優れたイメージングが得られたため、PBA 球晶中の結晶多型とその分布、分子鎖の配向 について新しい知見を得た。特に、球晶の中心部とリングバンド状の部分は α 型結晶と β 型結晶の混合から成るのに対し外層部は α 型結晶構造からなること、球晶内での分子鎖は球晶の成長の方向に対してほぼ垂直に向いていること、しかしながらリングバンド状の領域は基板面に対して異なった配向を持っていること、などを明らかにし、球晶の成長と結晶変態との関わりについて新しい考え方を与えることに成功した。

本論文の内容はすでに Macromolecules に 2 編、RSC Advances に 1 編の原著論文として公表されている。さらに著者は 1 編の関連論文を Angewandte Chemie に発表し、また 1 編の関連論文を投稿中である。また本論文の内容を 4 回、学会にて発表している。審査委員は本論文の内容を中心に面接と公開の論文発表会を行い、著者が論文内容と用いた技法について十分な理解とともに関連する分野についても学識を有し、また将来の研究遂行に対しても十分な能力を持つことを確認することが出来た。以上のことより、審査委員会は本論文の著者が博士 (理学) 甲号の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと判定する。