

ナノレベルX線トモグラフィー測定を用いた生分解性脂肪族ポリエステル繊維における平面ジグザグ構造の酵素分解挙動の解析
Analysis of planar zigzag structure in biodegradable polyester fibers during enzymatic degradation by X-ray nano-level microtomography

田中 稔久^a, 上杉 健太郎^b, 竹内 晃久^b, 鈴木 芳生^b, 岩田 忠久^c
 Toshihisa Tanaka^a, Kentaro Uesugi^b, Akihisa Takeuchi^b, Yoshio Suzuki^b, Tadahisa Iwata^c

^a信州大学, ^b高輝度光科学研究センター, ^c東京大学

^aShinshu University, ^bJASRI, ^cThe University of Tokyo

生分解性脂肪族ポリエステルであるポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート]の高強度繊維において、異なる延伸方法により繊維を作製し、酵素分解前後の内部構造の変化をX線マイクロトモグラフィー測定で解析した。作製した繊維の内部構造の違いにより分解速度、分解挙動が変化し、X線マイクロトモグラフィー測定により酵素分解挙動の違いを可視化することができた。

The structural change during enzymatic degradation for two drawn fibers of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], which is one of biodegradable polyesters, was analyzed by using X-ray microtomography with synchrotron radiation. The degradation rate and degradable behavior were dependent to the difference of inner structure of drawn fibers. The difference of degradable behavior of drawn fibers could visualize by X-ray microtomography measurements.

キーワード：生分解性脂肪族ポリエステル、ポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート]、高強度繊維、X線マイクロトモグラフィー、酵素分解挙動

緒言： 近年、環境調和型の材料として、再生可能な資源より多くの生分解性高分子材料の研究や実用化が盛んに行なわれている。しかし、優れた生分解性高分子材料を得るためには、詳細な構造解析が必要である。

我々は、糖などの炭素源から微生物により生合成される生分解性脂肪族ポリエステルであるポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート](P(3HB))の高強度繊維における新規な成形技術の開発に成功している[1]。繊維の酵素分解を行なうと、高強度化に重要な因子である準安定な平面ジグザグ構造は、安定ならせん構造より先に分解することが明らかになっている[1]。また、繊維の延伸方法が異なると、結晶構造の局在は均一または不均一（芯鞘構造）という異なる内部構造を有することが明らかになっている[2, 3]。しかし、繊維の内部構造の違いと酵素分解メカニズムの相関については明確ではない。そこで、本研究では、結晶構造の局在が異なる繊維を用いて、酵素分解を行い、X線トモグラフィー測定を行うことで、繊維の分解過程を可視化し、ナノレベルでの平面ジグザグ構造の局在構造や酵素分解メカニズムを解明することを目的として

いる。今回は、X線マイクロトモグラフィー測定を用いて P(3HB)延伸繊維における酵素分解前後の内部構造の変化を解析した。

実験： BL47XU ビームラインにおいて、P(3HB)高強度繊維に対して、X線トモグラフィー測定を行った。繊維の延伸方向に対して垂直にビームを照射し、X線透過像を撮影した。得られた透過データから再構成することで、繊維の断面像を得た。三次元像の構築には、画像解析ソフト Forge を用いた。

結果と考察： P(3HB)を試料とし、熔融紡糸法より非晶質繊維を作製し、氷水浴中にて48時間、等温結晶化（微結晶核を形成）させた後、室温で一段延伸すること（微結晶核延伸法）でP(3HB)高強度繊維を作製した。4倍延伸したP(3HB)繊維におけるX線トモグラフィー測定の結果を図1に示す。微結晶核延伸法により作製したP(3HB)繊維の内部には、紡糸時に形成したボイド以外に、無数のボイドが認められ、延伸方向に対して平行に貫通したボイドが形成していた（図1(a, b)）。一方、微結晶核延伸法を施さず作製したP(3HB)繊維の内部には、紡糸時に形成したボイドは存

在するが、ボイドの数は少なく、均一な繊維であった(図1(a', b'))。このことより、微結晶核延伸法により作製した繊維内部に認められる多くのボイドは、等温結晶化過程で結晶化が進行し、高分子鎖が収縮したために形成したと考えられる。

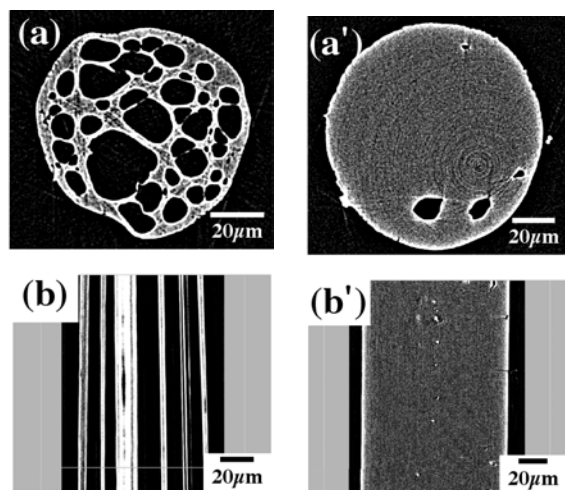


Fig. 1. Reconstructed images of 4 times one-step-drawn P(3HB) fibers before enzymatic degradation: (a, a') cross-sections perpendicular to the drawing direction, (b, b') cross-sections parallel to the drawing direction. Left and right rows represent one-step-drawn fibers after and without isothermal crystallization, respectively.

次に、4倍延伸したP(3HB)繊維において、*Ralstonia pickettii* T1由来のP(3HB)分解酵素を用いて酵素分解を行った繊維のX線トモグラフィ測定の結果を図2と3に示す。微結晶核延伸法により作製した繊維の内部は、酵素分解時間が1時間にも関わらず、多くのボイドが存在するために、表面からだけでなく、内側からも分解が進んでいた。また、表面形状は粗く、明確な立体像を得ることが困難であった(図2)。一方、微結晶核延伸法を施さず作製したP(3HB)繊維において、内部構造は均一で変化がないが、表面には酵素により侵食され凹凸が認められた。表面のみから分解が進んだことがわかる(図3)。

微結晶核延伸法により作製した繊維は、平面ジグザグ構造が均一に存在し[3]、微結晶核延伸法を施さず作製した延伸繊維は、平面ジグザグ構造が中心部分に存在する構造である[2]。このような内部構造の違いにより分解速度、分解挙動が変化したと考えられ、分解挙動の違いをX線トモグラフィ測定により可視化することができたと言える。しかし、本実験では、酵素分解挙動がボイドの面積に大きく影響を受けていると考えられ、結晶構造の局在の違いによる酵素分解メカニズムを解析するのは困難であった。

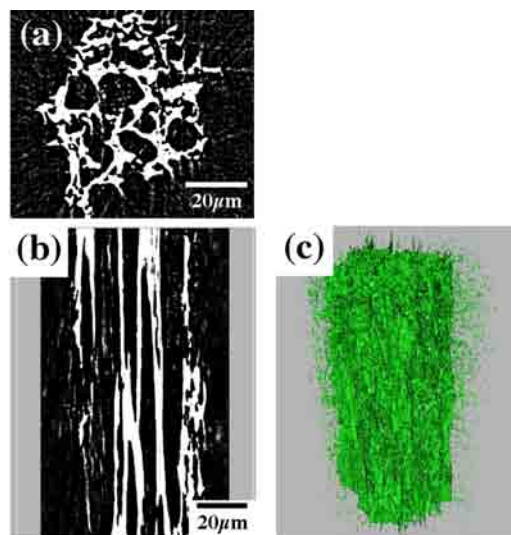


Fig. 2. Reconstructed images of 4 times one-step-drawn P(3HB) fibers at the isothermal crystallization 48h, follows after enzymatic degradation: (a) cross-sections perpendicular to the drawing direction, (b) cross-sections parallel to the drawing direction, and (c) stereoscopic models.

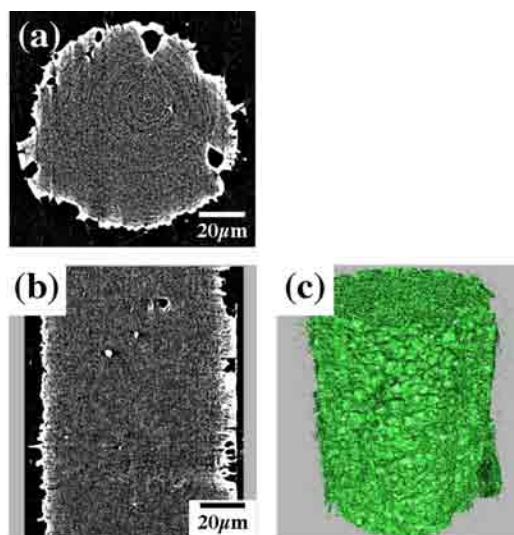


Fig. 3. Reconstructed images of 4 times one-step-drawn P(3HB) fibers, follows after enzymatic degradation: (a) cross-sections perpendicular to the drawing direction, (b) cross-sections parallel to the drawing direction, and (c) stereoscopic models.

今後の課題： 平面ジグザグ構造が中心部分に存在する構造を有したP(3HB)繊維を用いて、酵素分解を行い、分解条件の異なる繊維を作製する。それらの構造解析とX線トモグラフィ測定の結果から、酵素分解メカニズムの解析を行いたい。

参考文献

- 1) T. Tanaka, et al., Polym. Degrad. Stab. **92** (2007) 1016.
- 2) T. Iwata, et al., Macromol. Rapid. Commun. **25** (2004) 1100.
- 3) T. Tanaka, et al., Macromolecules **39** (2006) 2940.