

**X線マイクロトモグラフィーを用いた
生分解性マイクロポラス高強度繊維における生分解性速度とマイ
クロポラス径の相関解明**

**Relationship between rate of erosion and micro-porous diameter for
biodegradable strong micro-porous fibers by using X-ray
micro-tomography**

岩田 忠久^a, 田中 稔久^b, 上杉 健太郎^c, 竹内 晃久^c, 鈴木 芳生^c

Tadahisa Iwata^a, Toshihisa Tanaka^b, Kentaro Uesugi^c, Akihisa Takeuchi^c, Yoshio Suzuki^c

^a 東京大学, ^b 信州大学, ^c 高輝度光科学研究センター/SPring-8

^aThe University of Tokyo, ^bShinshu University, ^cJASRI/SPring-8

生分解性脂肪族ポリエステルの一つである微生物産生ポリエステル(PHA)の高強度繊維を微結晶核延伸法により作製し、その内部構造を三次元X線マイクロトモグラフィーにより解析した。その結果、繊維中にはナノポラスが規則正しく存在すること、延伸操作と結晶核剤の存在がナノポラスの形成に大きな影響を及ぼしていることがわかった。

Three-dimensional analysis of strong fibers of polyhydroxyalkanoate (PHA), which is one of biodegradable polyesters, has been carried out by using X-ray micro-tomography with synchrotron radiation. Strong fibers processed by one-step drawing method with small nuclei have many nano-pores inside homogeneously. It was revealed that stretching procedure and crystal nuclei effect on the generation of nano-pores in the inside of fibers.

キーワード：生分解性ポリエステル、ポリヒドロキシアルカノエート、マイクロポラス繊維、X線マイクロトモグラフィー

緒言：環境保全および有限化石資源の有効利用の観点から、環境中の微生物の分泌する加水分解酵素により二酸化炭素と水にまで分解される生分解性プラスチックに関する基礎及び応用研究は、現在最も重要な研究課題の一つである。

実験責任者らは、環境に優しい生分解性プラスチックの高性能化と生分解性速度のコントロールを目指し、再生可能資源である糖や植物油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の一つであるポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート-co-(R)-3-ヒドロキシバレレート](P(3HB-co-3HV))を主な研究対象として、構造、物性および生分解性に関する研究を推進してきた。その中で申請者は、独自に開発した方法(微結晶核延伸法)¹⁾により、破壊強度 1.3GPa を超える P(3HB-co-3HV)高強度繊維の作製に世界で初めて成功した。微結晶核延伸法とは、結晶化速度の遅い生分解性ポリエステルのために申請

者が開発した方法で、一旦非晶質の繊維を作製し、非晶質繊維中に微結晶を少しだけ形成させた後、高延伸により分子鎖を高配向させる方法である。我々が独自に開発した微結晶核延伸法で作製した P(3HB-co-3HV)高強度繊維は、これまでのX線トモグラフィー測定の結果、繊維内部に無数のマイクロポラスが存在していることが判明しており、全てのマイクロポラスの径を計測することにより、実験で得られている破壊強度 1.3GPa が、計算では 2.2GPa にまで増加する可能性があることを発表した²⁾。

このマイクロポラスを有する繊維は、見方を変えると「軽量化された高強度繊維」であるとも言え、様々な分野での応用が期待できる。また、このマイクロポラスを有する高強度繊維は、分解酵素により容易に分解される。現在、生分解性プラスチックに求められている性質は、高強度・高弾性率などの物性、高耐熱性、生分解性速度のコントロール

である。酵素分解は繊維の表面から始まり内部へと進行するため、材料中のマイクロポーラスの径および量をコントロールすることにより酵素分解の速度をコントロールできると考えられる。

そこで本研究では、様々な微生物産生ポリエステルを用いて微結晶核延伸法により高強度繊維の作製を行い、その内部構造をX線トモグラフィーで詳細に解析することを目的とする。本研究の成果を踏まえて、酵素分解を行い、分解速度を算出し、X線トモグラフィーで得られた結果と照らし合わせ、マイクロポーラス径及び量と生分解性速度との相関解明を試みる。

実験：ポリヒドロキシアルカノエート (PHA) を用いて、微結晶核延伸法により高強度繊維の作製を行った。微結晶核延伸法とは、熔融押出繊維をガラス転移点付近の氷水中に急冷し、一旦非晶質繊維を作製し、この非晶質繊維を所定時間 T_g 付近に静置することにより繊維中に微結晶を形成させ、その後延伸・熱処理を施す方法である。今回は特に、繊維化における核剤の効果についても同時に検討を行った。BL47XU ビームラインにおいて、高強度繊維のX線トモグラフィーの撮影を行った。繊維を切り出し、試料台に垂直に立て、0.5度ずつ回転させ、900枚の像を撮影した。撮影後全ての透過像における回転軸を一致させ、トモグラフィー像を構築した。

結果と考察：微結晶核延伸法によりPHA繊維内にマイクロポーラスが発生していることがX線トモグラフィーにより明らかになった。図1は、結晶核剤の入ったPHA繊維紡糸直後の繊維の断面像である。形が三角なのは繊維が太いため、切り出した繊維を用いて測定しているためである。断面像中の白い細かい線は結晶核剤であり、非常に均一に分散している様子が確認できる。紡糸直後の繊維中には全くボイドは確認できず、密にポリマーが詰まっていることが確認された(図1(a))。この形態は、ガラス転移点付近である 2°C の冷蔵庫に保管した後の繊維においても同様であり、繊維中に全くボイドは確認されなかった(図1(b))。

図2(a)は、非晶質繊維を直ちに5倍に延伸した繊維である。未延伸では全くボイドが観察されなかったが、延伸により多くのボイドが観察された。さらに、1日おいて延伸した繊維においてもコントラストの差はあるもの

の多くのボイドが観察された。

これまで我々は結晶核剤の入っていないP(3HB-co-3HV)繊維で同様の実験を行ってきたが、非晶質繊維を直ちに延伸した繊維(図2(a)に相当)ではボイドは見られなかった。1日おいて延伸した繊維(図2(b)に相当)については、ボイドが発生していた。従って、今回非晶質繊維を直ちに延伸した繊維に発生したボイドは核剤の影響であると考えられる。

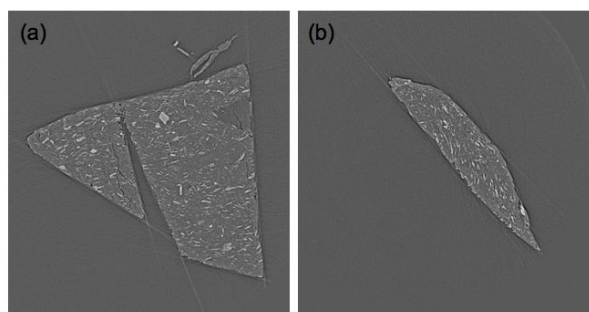


Fig. 1. Reconstructed images of (a) as-spun fiber and (b) undrawn fiber after 1-day isothermal crystallization.

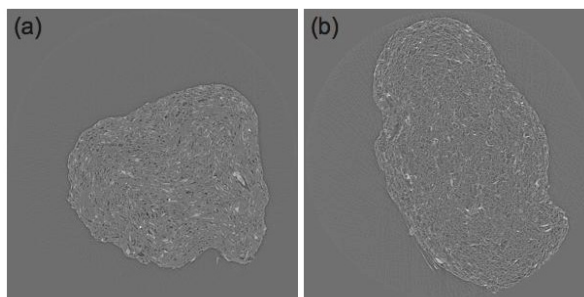


Fig. 2. Reconstructed images of one-step drawn PHA fibers: (a) stretched without isothermal crystallization, (b) 7 times stretched after isothermal crystallization.

今後の展望：結晶核剤および延伸により繊維内に均一にマイクロポーラスを作製することが可能となった。延伸倍率、結晶核剤の量、微結晶核形成時間をコントロールすることにより様々な径と量を有するマイクロポーラス繊維を作製中である。今後は、酵素分解実験を遂行し、マイクロポーラスの径、量と酵素分解速度の相関について詳細に検討を行いたいと考えている。

参考文献

- 1) 特許公開 W0-A1-2006038373
- 2) T. Tanaka, et al., *Polymer* (2007) **48**, 6145.