

微結晶核延伸法により作製した微生物産生ポリエステル
 高強度繊維のマイクロビーム X 線回折および
 X 線マイクロトモグラフィーによる構造解析
**Structure analysis of high-strength fibers of microbial polyesters
 stretched with small crystal nuclei by micro-beam X-ray diffraction
 and X-ray micro-tomography**

岩田 忠久^{a,b}, 田中 稔久^c, 上杉 健太朗^d, 竹内 晃久^d, 鈴木 芳夫^d
 Tadahisa Iwata^{a,b}, Toshihisa Tanaka^c, Kentaro Uesugi^d, Akihisa Takeuchi^d, Yoshio Suzuki^d

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

^aThe University of Tokyo, ^bRIKEN Institute, ^dShinshu University, ^cJASRI/SPring-8

生分解性ポリエステルの一つである微生物が糖や植物油を炭素源として生合成するポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート-co-4-ヒドロキシブチレート]の繊維を微結晶核延伸法により作製し、その内部構造を X 線マイクロトモグラフィーにより非破壊的に可視化した。延伸条件により、繊維内部におけるポイドの発現率が異なることがわかった。また、広角及び小角 X 線回折により、平面ジグザグ構造の発現やラメラ長周期の消失など、興味深い結果が得られた。

Poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate] fibers were processed by one-step drawing method with small crystal nuclei and three-dimensional structure analysis has been carried out by using X-ray micro-tomography and WAXD and SAXS. It was revealed that the ratio of fine voids was depend on the stretching condition. Furthermore, the generation of planar zigzag conformation of molecular chain and the disappearance of long period of lamellar crystals were observed.

キーワード：生分解性ポリエステル、マイクロポーラス繊維、X 線マイクロトモグラフィー、平面ジグザグ構造、広角・小角 X 線回折

緒言：ポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート] (P(3HB))は、糖や植物油を炭素源として微生物により生合成されると共に、環境中の他の微生物が分泌する分解酵素により二酸化炭素と水にまで完全に分解される生分解性プラスチックである。しかしながらこれまで、融点 (180 度) と熱分解点 (220 度) が近い、高結晶性、ガラス転移点 (4 度) が室温以下であることから生じる二次結晶化による物性の経時劣化などから、高強度・高弾性率繊維の作製は困難とされてきた。

最近我々は、独自に開発した方法 (微結晶核延伸法、特許公開 W0-A1-2006038373) により、破壊強度 0.7GPa を超える PHB 高強度繊維の作製に世界で初めて成功した^{1,2)}。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我々が開発した方法で、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。本研究では、物性の多様性を目指して作製したポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート-co-4-ヒドロキシブチレート] (P(3HB-co-4HB)) 共重合体から微結晶核延伸法により高強度・高弾性率繊維を作製すると共に、その内部構造を X 線トモグラフィーにより非破壊的に観察することおよび広角および小角 X 線回折により結晶構造および高次構造を解析することを目的とする。

実験：微結晶核延伸法により作製した P(3HB-co-4HB) 繊維の X 線トモグラフィー測定を BL47XU ビームラインにおいて行った。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。さらに、単繊維の広角 X 線回折と小角 X 線回折により分子

鎖構造、結晶構造および高次構造に関する情報を獲得した。

結果と考察：図 1 に、作製条件の異なる 4 種類の P(3HB-co-4HB) 繊維の X 線トモグラフィを示す。熔融紡糸直後の未延伸繊維 (A) は高分子がきれいに詰まった均一な構造をしている。さらに、非晶質状態で 5 倍に延伸した繊維 (B) も非常にきれいな内部構造を採っていることがわかった。しかし、1 日氷水中に浸せきした後、室温で 13 倍に延伸した微結晶核延伸繊維 (C) にはナノからミクロンオーダーの非常に小さなボイドが無数に存在することがわかった。さらに、非晶質状態から 5 倍に延伸した後、1 日氷水中に浸せきし、さらに 7 倍に延伸 (総延伸倍率 35 倍) の二段階延伸繊維 (D) には非常に大きなボイドが存在することがわかった。

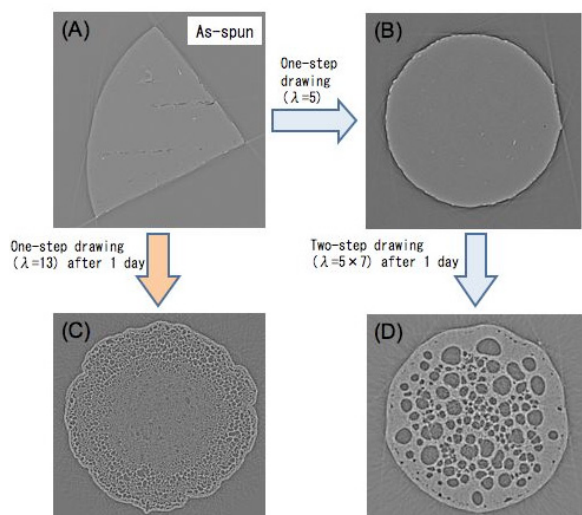


Fig. 1. Reconstructed images of P(3HB-co-4HB) fibers: (A) as spun, (B) one-step drawn ($\lambda=5$) of (A), (C) one-step drawn ($\lambda=13$) after 1 day, and (D) two-step drawn ($\lambda=35$) after 1 day of (B).

図 2 に、4 種類の繊維の広角 X 線および小角 X 線回折を示す。未延伸繊維ではラメラ結晶の配向は確認できず、広角、小角ともにリング回折パターンを示した (A and A')。非晶質状態で 5 倍に延伸した状態では小角よりラメラ結晶が繊維軸に沿って配向していることはわかったが (B')、広角では結晶配向を示唆する回折は確認できない (B) という非常に興味深い結果を得た。これについては、現在考察中であるが、詳細については不明である。

一方、5 倍延伸繊維を 7 倍に延伸した二段階延伸繊維では、明確な広角および小角 X 線回折を与えた (D and D')。この二段階繊維ではラメラ結晶が繊維軸に沿って明確な周期と

共にきれいに配列し、全ての結晶は 2 回らせん分子鎖構造を採る α 結晶であることがわかった。しかし、微結晶核延伸繊維では、小角の回折は全く確認できず、ラメラ結晶が周期性を持たずに存在することがわかった (C')。さらに、広角 X 線回折には、平面ジグザグ構造 (β 構造) の存在を示唆する新たな回折を確認することが出来た (C)。今回、X 線トモグラフィおよび広角及び小角 X 線回折より、作製条件の違いにより結晶構造および内部構造が全く異なることがわかった。

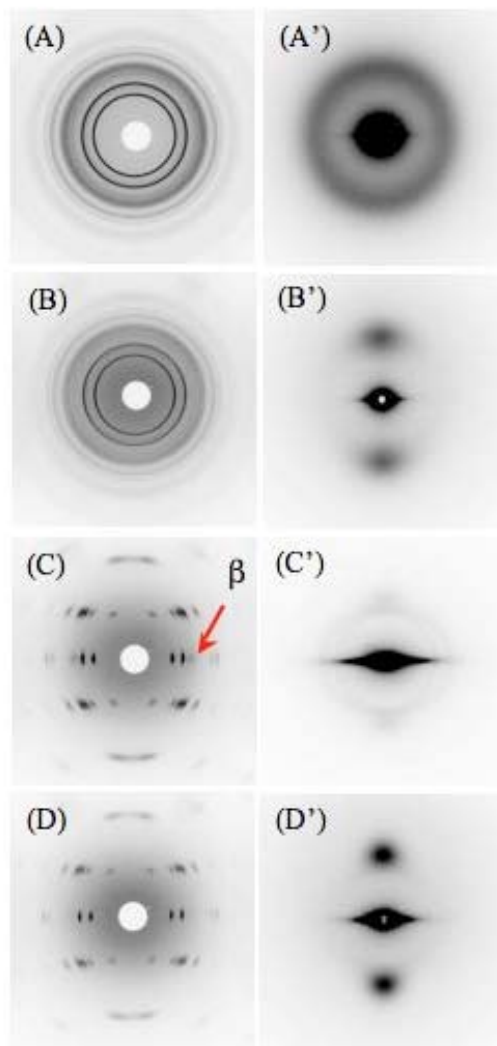


Fig. 2. WAXD (A-D) and SAXS (A'-D') of P(3HB-co-4HB) fibers: (A and A') as spun, (B and B') one-step drawn ($\lambda=5$), (C and C') one-step drawn ($\lambda=13$) after 1 day, (D and D') two-step drawn (total $\lambda=35$ (5×7)).

参考文献

- 1) 岩田ら、特許公開 W0-A1-2006038373
- 2) Tanaka *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 1016-1024 (2007).