

生分解性ポリエステル高強度繊維の X 線マイクロ  
トモグラフィーとマイクロビーム広角・小角同時 X 線測定  
による高強度化機構の解明  
**Generation mechanism of high-tensile strength of biodegradable  
polyester fibers by X-ray micro-tomography and simultaneous  
micro-beam WAXD and SAXS**

岩田忠久<sup>a,b</sup>, 田中稔久<sup>b,c</sup>, 本郷千鶴<sup>a,b</sup>, 加部泰三<sup>a,b</sup>, 上杉健太郎<sup>d</sup>, 竹内晃久<sup>d</sup>, 鈴木芳夫<sup>d</sup>  
Tadahisa Iwata<sup>a,b</sup>, Toshihisa Tanaka<sup>b,c</sup>, Chizuru Hongo<sup>a,b</sup>, Taizo Kabe<sup>a,b</sup>, Kentaro Uesugi<sup>d</sup>,  
Akihisa Takeuchi<sup>d</sup>, and Yoshio Suzuki<sup>d</sup>

<sup>a</sup> 東京大学、<sup>b</sup> 理化学研究所、<sup>c</sup> 信州大学、<sup>d</sup> 輝度光科学研究センター/SPring-8  
<sup>a</sup>The University of Tokyo, <sup>b</sup>RIKEN Institute, <sup>c</sup>Shinshu University, <sup>d</sup>JASRI/SPring-8

生分解性脂肪族ポリエステルの一つである微生物が生合成するポリ[(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 線トモグラフィーにより非破壊的に観察した。さらに、繊維一本の端から中央に向けて、一定間隔でマイクロビーム X 線回折を行い、単繊維中における結晶構造、分子鎖構造、配向構造の違いについて検討を行った。その結果、単繊維中には無数のマイクロポーラスが繊維軸に平行に存在していることがわかった。一方、マイクロビーム X 線回折では、均一構造を採っていることが示唆された。

The inner structure of poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate] (P(3HB-co-4HB)) fibers processed by one-step-drawn method with small crystal nuclei was investigated by X-ray micro-tomography in synchrotron radiation (SPring-8). Micro-beam X-ray diffraction was applied to single fiber from edge to center by the each step of 2  $\mu\text{m}$ . It was revealed that all micro-beam diffraction indicate the uniform structure of fiber, whereas P(3HB-co-4HB) fiber has many fine void on the inside.

キーワード：生分解性ポリエステル、X 線マイクロトモグラフィー、マイクロビーム X 線回折、マイクロポーラス繊維

**緒言：** 地球環境保全の観点から環境中の微生物の分泌する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の開発が望まれている。本研究で対象としたポリ[(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)) 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生分解性プラスチックの一つである。

本研究では、最近我々が開発した新規な熔融紡糸法（微結晶核延伸法）を用いて、P(3HB-co-4HB)の熔融紡糸繊維を作製すると共に、その内部構造を X 線トモグラフィーの手法により非破壊的に観察することを目的とする。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<sup>1)</sup>で、一旦非晶質の繊維を作製し、非晶質繊維中に微結晶核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。さらに、マイクロビーム X 線回折を単繊維の端から中央

部に向け数ミクロン間隔行い、単繊維中における結晶及び分子鎖構造の局在についても合わせて検討を行った。

**実験：** 微結晶核延伸法で作製した P(3HB-co-4HB)繊維の X 線トモグラフィー測定を BL47XU ビームラインにて行った。繊維を切り出し、試料台に粘土と弱粘着テープで固定し、0.2 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、3 次元トモグラフィー像を構築した。さらに、単繊維の広角マイクロビーム回折を、繊維の端から中心に向けて 2 $\mu\text{m}$  間隔で行った。

**結果と考察：** 図 1 に、P(3HB-co-4HB)繊維の X 線マイクロトモグラフィー像を示す。図 1-1 は、紡糸直後の繊維を 100 度で熱処理した未延伸熱処理繊維で、非常にポリマーが密に詰まった均一な構造をしている。また、紡糸後直ち

に 15 倍に延伸し、熱処理を施した通常の熔融紡糸熱処理繊維 (図 1-2) でも、非常にきれいな内部構造を採っている。しかし、一日氷水中で微結晶核を発生させた後、7 倍の延伸・熱処理を施した微結晶核延伸繊維 (図 1-3) は、内部に無数のマイクロポアを有していることがわかった。マイクロポアの大きさは、多少のばらつきはあるが、外側が大きく、内側に行くほど小さくなっていく様子が観察された。また、最表層にはマイクロポアは発生していないことがわかった。

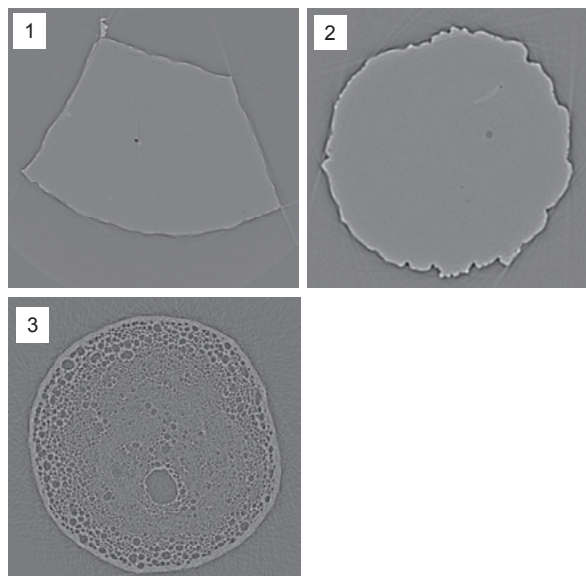


Fig. 1. Reconstructed images of P(3HB-co-4HB) fibers: (1) as spun, (2) one-step drawn ( $\lambda=15$ ) fiber of as spun fiber, and (3) one-step drawn ( $\lambda=7$ ) fiber after one day in ice water.

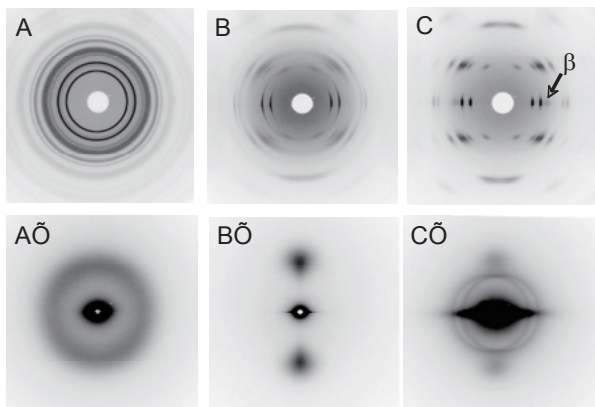


Fig. 2. WAXD and SAXS of P(3HB-co-4HB) fibers; : (A) as spun, (B) one-step drawn ( $\lambda=15$ ) fiber of as spun fiber, and (C) one-step drawn ( $\lambda=7$ ) fiber after one day in ice water.  $\beta$  indicates the new crystal form with planar zigzag conformation.

図 2 に、図 1 に対応する 3 種類の繊維の広角および小角 X 線回折を示す。紡糸直後の as

spun 繊維 (図 2-A, A') は、広角、小角共にリングパターンを示していることから、ラメラ結晶は存在するが無配向であることがわかる。

一方、図 2-B の延伸繊維の広角 X 線回折には、P(3HB)の  $\alpha$  型結晶から得られる回折のみが観察できた。また、小角 X 線回折 (図 2-B') において、子午線方向にラメラの配向を示す回折が明瞭に観察された。よって、この繊維は通常の配向結晶性繊維であると考えられる。

一方、微結晶核延伸法で作製した繊維の広角 X 線回折 (図 2-C) には、 $\alpha$  型結晶の回折に加え、 $\beta$  型結晶に由来する回折が観察された。また、小角 X 線回折 (図 2-C') では、子午線方向の明瞭な回折は見られず、むしろ赤道方向に大きなストリークが観察された。この赤道方向の大きなストリークは、繊維内部に存在するマイクロポアの存在と周期を示しており、X 線トモグラフィーの観察結果と一致した。

微結晶核延伸法で作製した P(3HB-co-4HB) 繊維には 2 種類の結晶構造 ( $\alpha$  結晶 (2 回らせんの分子鎖構造を持つ) と  $\beta$  結晶 (平面ジグザグの分子鎖構造を持つ)) が存在することがわかった。この 2 種類の結晶構造が単繊維中でどのように分布しているのかを解明するために、マイクロビーム X 線回折を行った。

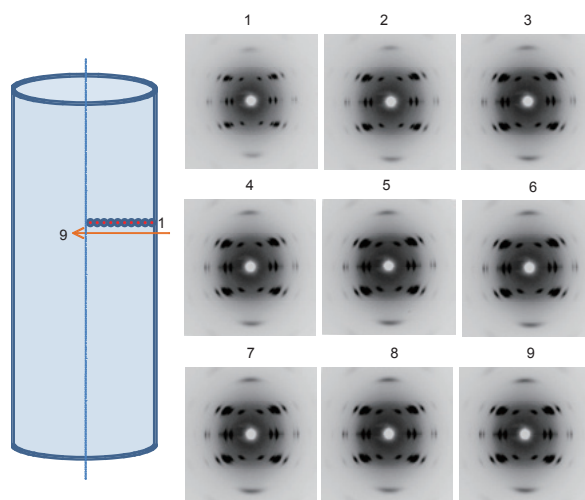


Fig. 3. Micro-beam X-ray diffraction diagrams obtained from the position of edge (No.1) to center (No.9) of P(3HB-co-4HB) fiber produced by one-step drawing with small crystal nuclei.

図 3 の全てのマイクロビーム X 線回折には、 $\alpha$  結晶と  $\beta$  結晶に由来する回折が観察されたことから、2 種類の結晶は単繊維中に均一に存在することがわかった。

#### 参考文献

- 1) 岩田ら、特許公開 WO-A1-20060308373.