

令和元年6月20日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21712

研究課題名(和文)放射光X線を用いた微生物産生多糖エステルにおける結晶形成機構の解明

研究課題名(英文) Analysis of the formation process of higher order structure in polysaccharide ester using synchrotron radiation X-ray

研究代表者

加部 泰三 (kabe, taizo)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号：00768864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：石油由来のプラスチックに対して、植物や微生物などの再生可能資源から作製されるバイオマス由来プラスチックが注目を集めている。本研究では、バイオマス由来プラスチックであり、微生物が生産する物質から合成される1,3グルカンプロピオネートに着目し、これらを材料化する際に必要な情報である結晶化挙動の観察を目的にした。大型放射光施設から生成されるX線を使用した実験、具体的には、球晶の構造および紡糸過程の構造形成に着目して分析を行った。この結果、静的環境下における1,3グルカンプロピオネートの球晶発現および紡糸過程における結晶化についての知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

石油資源の乏しい我が国においては、石油に依存しない材料の開発および活用は急務である。再生可能資源であるバイオマスを使用したプラスチックは多く開発されているが、その中でも多糖誘導体は、石油由来プラスチックや脂肪族のバイオマス由来プラスチックにはない、独特な性質を有している。本研究で用いた1,3グルカンプロピオネートは、多糖誘導体のなかでも比較的容易に繊維化が可能であることが判明し、加工性もよいことが判明した。これらの結晶化挙動を調査することは、材料化を行うために必要不可欠な情報を取得し、今後の多糖系プラスチックの材料化を推し進める重要な研究であるといえる。

研究成果の概要(英文)：Biobased plastics produced from sustainable resources such as plants products and microbially products are attracting attention. In this study, it is investigated for materialization and observation of crystallization behavior for 1,3-glucan propionate which is a microbial polysaccharide derivative. There are very few articles on the observation of crystallization behavior of 1,3-glucan propionate, and the that is necessary to make a material. Time-resolved wide-angle X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering using X-rays generated from a large radiation facility were used to analyze the crystallization behavior. Specifically, an analysis was performed focusing on the structure of spherulites and the formation of a structure in the spinning process. As a result, it was possible to observe that the spherulite expression of 1,3 glucan propionate in a static environment and crystallization in the spinning process.

研究分野：高分子材料学

キーワード：1,3グルカンプロピオネート 多糖誘導体 結晶化挙動 高次構造 大型放射光 時分割X線 熔融紡糸 カードラン

1. 研究開始当初の背景

近年、再生可能資源であるバイオマスを原料とするバイオマスプラスチックが注目を集めている。申請者は微生物産生多糖である 1,3-グルカン(図 1)に着目した。1,3-グルカンはキノコや菌類、藻類などから生合成される多糖類の一種である。分子量や分岐の有無、名称は生産する生物に依存するが、本研究では菌類が生合成するカードランや藻類(ミドリムシ)が生合成するパラミロンなどの高分子量直鎖型 1,3-グルカンを対象とする。最近、1,3-グルカンは水酸基を修飾(エステル化)することで熱可塑性の付与に成功しており、プラスチックとしての利用が可能になった。エステル化した中でも、1,3-グルカンプロピオネートは高い融点(T_m 240)や高い透明性を示すなど、これまで報告されてきたバイオマスプラスチックと一線を画する性質を有していることも判明している。しかしながら、1,3-グルカンプロピオネートの材料化および材料化に必要な結晶化挙動に関する報告は非常に少ない。

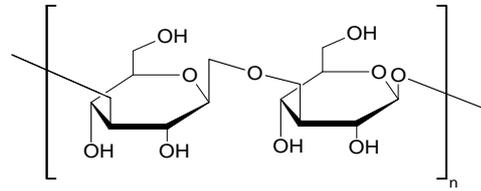


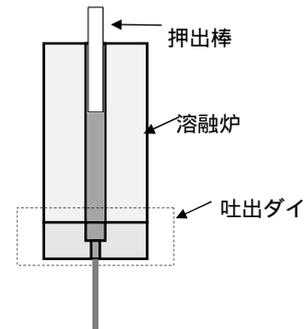
図 1. 1,3-グルカンの化学構造

2. 研究の目的

1,3-グルカンプロピオネートの実用化には、結晶構造と結晶化挙動の把握が必要不可欠であるが、報告は少ない。1,3-グルカンプロピオネートの主鎖は多糖で構成されているにもかかわらず、球晶を形成することや、熔融紡糸過程で非常に速く結晶化することなど特殊な結晶化挙動が観察されている。そこで、大型放射光 X 線を用いたリアルタイム観察を行うことで、1,3-グルカンプロピオネートの特殊な結晶化機構を解明する事を目的とする。この際に、「一つの球晶の発生・成長観察法」および「熔融紡糸過程における吐出ダイ内の観察法」を新規に開発する。さらに、の結果を基に、1,3-グルカンプロピオネートの結晶化特性を明らかにする。また、これらの結果を基に、実用化可能なレベルの強度を有する繊維の作製を目指す。

3. 研究の方法

結晶化挙動をリアルタイムで測定する手法として、X 線はその中でも特に強力なツールである。しかし、ラボスケール X 線を用いた場合、1-2 時間程度の撮影時間を必要とし、リアルタイム測定を行うことができない。これに加えて、球晶(1-100 μm)や繊維(50-500 μm)のサイズが小さいことから、X 線のサイズもそれ以下にしなければならない。この問題を解決するために、大型放射光施設(SPring-8)で発生する大型放射光 X 線を使用する。高い輝度を有する大型放射光 X 線は、10m 秒以下で明瞭な回折・散乱図が取得可能であり、X 線をピンホールなどで 50 μm × 50 μm 程度に削っても十分な輝度を確保できる。この時、の測定においては、「目視できない X 線がサンプル上のどの球晶にあっているか」わからず、の測定においては、「紡糸直後だけではなく紡糸直前(吐出ダイ内部(図 2))の測定」を行う必要が生じてくる。これらについては(Ⅰ)偏光顕微鏡 X 線同軸同時測定法および(Ⅱ)ダイヤモンド窓付き特注ダイを新規開発することによって達成する。



吐出された樹脂

図 2. 熔融紡糸装置の略図

具体的には、1,3-グルカンプロピオネートを等温結晶化する過程を広角 X 線回折測定(WAXD)および小角 X 線散乱法(SAXS)で観察する。これによって、球晶ひとつの発生過程をリアルタイム観察することを目指す。このデータをもとに、1,3-グルカンプロピオネートの球晶形成機構を解明する。さらに、繊維に関して、熔融紡糸過程における吐出ダイ直前・直後のリアルタイム測定を行うことで、繊維内における配向結晶化挙動および高次構造形成機構を明らかにする。さらに、の結果を基に、1,3-グルカンプロピオネートの結晶化特性を明らかにする。

サンプルとして 1,3-グルカンの一種であり、微生物が生産するカードランを選択した。カードランは増粘多糖類として大量に生産されており、分岐のない直鎖状の一次構造を有している。以降はこのカードランをプロピオニル化したカードランプロピオネート(CDPr)をサンプルとして用いる。

4. 研究成果

球晶の構造を調べるにあたって、まずは、最も基本的な球晶成長条件、球晶成長挙動および球晶成長速度を測定する必要がある。このため等温結晶化条件における球晶成長過程の偏

顕微鏡観察を行った。この結果、CDPr は 180 から 210 の間で結晶化し、185 で最も早い全結晶化速度を示した。半結晶化時間は比較的遅く、185 の条件で 35 分以上の時間を必要であり、結晶化速度が遅いことが明らかとなった。また、Avrami 式を用いた解析を行った結果、成長形態が二次元円盤状に進行し、球晶構造を有することが示唆された。多糖誘導体は剛直な骨格を持っているため、球晶構造をとることがなく、非常に興味深い結果である。この結果を基に、大きな球晶の作製を行った。大きな球晶を作製するために、210 の結晶化時間で球晶の作製を試みた結果、直径 1~2mm 程度の比較的大きな球晶を作製することに成功した。

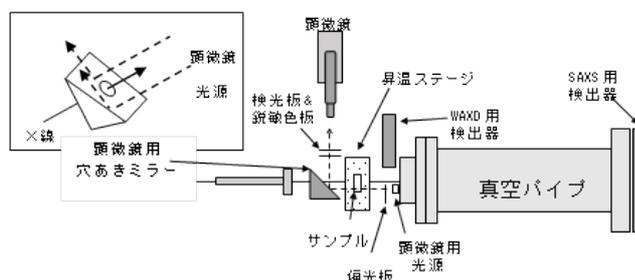


図 3. 偏光顕微鏡 X 線同軸同時測定法の装置図

球晶の特定箇所を撮影するために、偏光顕微鏡 X 線同軸同時測定装置の構築を行った。作製を試みたレイアウトを図 3 に示す。偏光顕微鏡と X 線の光軸を完全に一致させることは難しいため、顕微鏡用のミラーに X 線が通過する穴をあけ、二つの測定法における光軸がほぼ同軸に来るように設計を行った。顕微鏡には顕微鏡用 CCD とテレセントリックレンズを利用し、偏光板、検光板を直交するように配置させた。上記レイアウト構築を行った結果、ある程度、明瞭な偏光像を撮影することが出来たが、像のエッチがぼやけており、特定の位置を判別することは困難であった。これは、偏光がサンプルに対して直交してないために生じていると考えられる。現在、ダイレクトビームストッパー上に光学系を設置するレイアウトを設計している。

CDPr は溶融紡糸過程で結晶化が素早く進行し、これによって形成された結晶は高い配向性を示していた。静的環境下(等温結晶化)では長時間の結晶化時間を必要とするものの、溶融紡糸環境下では素早く結晶化が進むことが明らかとなった。そこで、溶融紡糸装置における紡糸前のダイ内部から、巻き取られる直前までの測定を行うため二つの実験を行った。一つは、(-1)溶融紡糸ダイ内部の観察、もう一方は(-2)溶融紡糸されダイから吐出された直後から巻き取られるまでの間の測定である。

CDPr は溶融紡糸過程で結晶化が素早く進行し、これによって形成された結晶は高い配向性を示していた。静的環境下(等温結晶化)では長時間の結晶化時間を必要とするものの、溶融紡糸環境下では素早く結晶化が進むことが明らかとなった。そこで、溶融紡糸装置における紡糸前のダイ内部から、巻き取られる直前までの測定を行うため二つの実験を行った。一つは、(-1)溶融紡糸ダイ内部の観察、もう一方は(-2)溶融紡糸されダイから吐出された直後から巻き取られるまでの間の測定である。

-1 溶融紡糸ダイ内部の観察を行うために、図 4 に示すような観察窓付きのダイを作製し、溶融紡糸を行った。窓材にはダイヤモンド窓を選択した。この溶融紡糸機を SPring-8 の BL03XU(FSBL)に持ち込み、溶融紡糸過程におけるダイ内部の観察を行った。溶融紡糸機にサンプルを入れず、プランク状態でダイ内部の WAXD、SAXS 観察を行った結果、若干の影が乗ったものの、X 線はダイヤモンド窓を透過しており、バックグラウンドも比較的低い値を示していたため十分測定が可能である装置の構築に成功した。CDPr を投入し、溶融紡糸過程の測定を行った結果、広角 X 線回折 (WAXD)測定においては予想された通り、非晶質由来のブロードなピークが観察された。しかし、意外にも非晶質ピークは配向しておらず、溶融紡糸直前まで溶融体は無配向であることが明らかとなった。

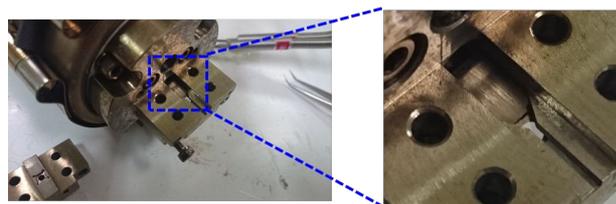


図 4. 作製した観察窓付きダイを展開した状態。右図の中心のくびれ部分を観察する。

-2 溶融紡糸ダイ内部で結晶化が認められなかったことから、溶融紡糸ダイから巻き取までの間における測定を試みた。溶融紡糸ダイの下部に自動 Z ステージを設置することで、紡糸方向に溶融防止装置を動かし、吐出直後の繊維における位置を変化させ測定を行った。溶融紡糸過程では繊維が揺れており、X 線が当たっているかどうかを確認するため、試料観察用 CCD カメラと同期し、X 線が繊維に照射されていることを確認しながら画像を選択した。この結果、吐出後、吐出方向に 10mm 移動した時点で赤道線に回折点が出現することを観察し、さらに 20mm の位置では第一層線の出現も確認することが出来た(図 5)。溶融紡糸温度や巻き取り速度を変化させた結果、溶融紡糸温度が低く、巻き取り速度が速いほど結晶化速度が速く、巻き取り速度を 69m/min にした場合、わずか 20

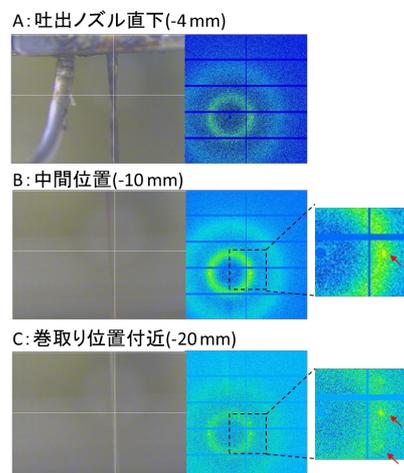


図 5. 紡糸過程の CDPr 繊維におけるリアルタイム観察。赤矢印は回折点

msec 未満で結晶化がほぼ進行していることが明らかとなった。また、この結果は等温結晶化処理などを行っていないことから、紡糸過程において非常に高い配向性を有する結晶が存在していることが明らかとなった。

静的な等温結晶化状態で結晶化が非常に遅いにもかかわらず、熔融紡糸過程においては、配向性の高い結晶が素早く形成される点、 の実験結果から 1,3 グルカンプロピオネート (今回のサンプルとしてはカードランプロピオネート)の結晶化特性について考察を行った。

静的な結晶化条件においては、球晶構造を構成するために分子鎖の重心をダイナミックに変化させなければならないため結晶化速度が遅いと考えられる。一方、熔融紡糸過程において結晶化は素早く進行し、さらに形成される結晶は高い配向度を有していることが明らかとなった。熔融紡糸過程のリアルタイム測定より、赤道線上の回折点が出現し、その後第一層線が現れること、配向性の低い結晶が認められないことが明らかとなった。これは、CDPr の結晶は伸長ゴム結晶のように分子鎖がそろえられることで形成するためだと考えられる。つまり、外力によってある程度分子鎖が紡糸方向に引き延ばされた結果、紡糸方向と平行な方向に分子鎖軸の位置がそろろう。この結果、回折図に赤道線が出現する。次いで、子午線が出現することから、分子鎖軸は紡糸方向と平行な方向に分子鎖の位置を揃え結晶化が進行すると考えられる。この時、分子鎖は分子鎖軸に位置を調整するだけでよいので早い結晶化が実現するものと予想される。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. Kabe Taizo, "Preparation and Higher Order Structure of Microbial Polyester Fiber and Curdlan Ester Fiber", Sen'i Gakkaishi, 査読無し, 74, 360 (2018).
2. Gan Hongyi, Kabe Taizo, Kimura Satoshi, Hikima Takaaki, Takata Masaki, Iwata Tadahisa, "Crystal structures and crystalline elastic modulus of paramylon esters", 査読有り, Polymer, 172, 7-12 (2019).

〔学会発表〕(計 5 件)

1. 加部泰三、岩田忠久, "1,3 グルカンプロピオネートの繊維化と結晶化挙動", 第 68 回日本木材学会大会(2018 年 3 月、京都府)
2. 加部泰三、岩田忠久, "カードランプロピオネート繊維の作製と放射光 X 線を用いた結晶化挙動の観察", 平成 30 年度繊維学会年次大会 (2018 年 6 月、東京都).
3. 加部泰三, "微生物産生プラスチックから作製した繊維と最近の放射光で行われている繊維についての実験", 繊維学会夏季セミナー (2018 年 8 月、滋賀県).
4. Taizo KABE and Tadahisa IWATA, "Mechanical properties and highly ordered structure analysis of curdlan propionate and its melt spun fiber", 256th ACS National Meeting & Exposition in Boston (国際学会) (2018 年 8 月、アメリカ、ボストン州)
5. Taizo KABE and Tadahisa IWATA, "Preparation and crystallization behavior of curdlan propionate fiber" MoDeSt2018 (国際学会) (2018 年 9 月、日本、東京都)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者
なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：岩田 忠久
ローマ字氏名：Iwata Tadahisa
所属・身分：東京大学大学院農学生命科学研究科・教授
研究者番号：30281661

研究協力者氏名：甘 弘毅
ローマ字氏名：Gan Hongyi
所属・身分：東京大学大学院農学生命科学研究科・博士課程

研究協力者氏名：増永 啓康 (JASRI・研究員)
ローマ字氏名：Masunaga Hiroyasu
所属・身分：公益財団法人高輝度光科学研究センター・主幹研究員
研究者番号：50398468

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。