

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19104

研究課題名（和文）超高分子量バイオポリマーを用いた高強度かつ高ゴム弾性を有する生体吸収性繊維の開発

研究課題名（英文）Development of bio-absorbable fibers with high strength and high elasticity from ultra-high molecular weight biopolymers

研究代表者

岩田 忠久（Iwata, Tadahisa）

東京大学・大学院農学生命科学研究科（農学部）・教授

研究者番号：30281661

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：現在、再生産可能資源であるバイオマスを出発原料としたバイオマスプラスチックから生体吸収性などの優れた性能を有している材料の開発が望まれている。本研究では、糖や植物油から微生物が生合成する微生物産生ポリエステルから、生体吸収性を有し、強度と伸縮性に優れ、手術用縫合糸などにも利用可能な高性能な生体吸収性繊維の開発に成功した。従来の融点以上での熔融紡糸法ではなく、新たな熔融紡糸法を開発することにより、強度と伸縮性を兼ね備えた繊維を再現性良く作成することができた。さらに、繊維内部にポアが形成されたポラス繊維の開発にも成功し、従来の手術用縫合糸と比べ、結紮サイズが小さくなることも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、生分解性を有するバイオマスプラスチックである微生物産生ポリエステルから従来にない優れた性能を有する生体吸収性繊維の開発に成功した。この結果は、石油合成プラスチック以上の性能を生分解性バイオマスプラスチックからも出せることを実証したものであり、生産コスト面では劣る生分解性バイオマスプラスチックの開発研究に大きな前進をもたらすものと期待できる。また、今回開発に成功した繊維は、東京湾の海水でも完全に分解されることから、海洋マイクロプラスチック問題の解決の一助ともなりえる。本研究の成功は、医療分野においてのみならず、地球環境分野にも大きな成果であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Recently, it is desirable to develop materials with excellent performance, such as bio-absorbability, from biomass plastics synthesized from biomass, which is a renewable resource. In this study, we succeeded in developing high-performance bio-absorbable fibers from microbial polyesters, which are biosynthesized by microorganisms from sugars and vegetable oils. They are bio-absorbable, have excellent strength and elasticity, and can be used for surgical sutures. By developing a new melt-spinning method instead of the conventional method of melt-spinning above the melting point, fibers with both strength and elasticity could be processed with good reproducibility. Furthermore, we succeeded in developing porous fibers with pores formed inside the fibers, which resulted in a smaller ligation size compared to conventional surgical sutures.

研究分野：生分解性高分子材料学

キーワード：生体吸収性繊維 生分解性プラスチック 微生物産生ポリエステル 伸縮性繊維 ポラス繊維 大型放射光解析

## 1. 研究開始当初の背景

研究開発当時のみならず現在においても、石油をはじめとする化石資源の有効利用の観点から、再生産可能資源であるバイオマスを出発原料としたバイオマスプラスチックの開発が求められている。さらに、様々なバイオマスプラスチックが研究・開発されているが、単なる石油合成プラスチックの代替としての利用だけでなく、生体吸収性などの優れた性質を有していることが求められている。

これまで繊維の世界では、単繊維としての利用あるいは繊維強化複合材料に用いる強化繊維としての利用を主たる目的に、高強度・高弾性率繊維の開発が求められてきた。高強度・高弾性率繊維は、破壊強度が 1,000MPa を超えることが一つの目標であるが、破壊伸びは数%と小さく、一般的には強くて硬い繊維である。伸縮性があると一般的に思われているナイロン繊維でも破壊伸びは 20~35%であり、ナイロンの伸縮性は繊維そのものからではなく、ナイロン繊維を編むことにより生じている。

一方、伸び縮みする材料の代表であるゴムは、破壊強度は 15MPa 程度と非常に小さいが、4 倍から 5 倍 (400~500%) に伸ばすことが可能であり、引っ張る力を解除すると元の状態に戻る点が大きな特徴である。

医療材料の一つである手術用縫合糸には、患部を縫って引っ張っても決して切れることのない強度 (200~300MPa) とゴムと同程度の高伸縮性までは必要ないがある程度の伸縮性 (100~200%) が求められ、現時点においても、この両方の性質を兼ね備えた「高強度かつ高弾性繊維の開発が強く望まれている。

## 2. 研究の目的

糖や植物油を原料として、微生物が生産する生分解性ポリエステルの一つとして、最初に発見され、古くから最も研究が進んでいるのが、ポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート] (P(3HB)、図 1) である。しかし、P(3HB)は硬くてもろい性質から、これまで P(3HB)の熔融紡糸繊維を作製することができなかった。

P(3HB)の物性を改善することを目的として、微生物に与える炭素源を変えることにより、様々な共重合体の生合成が行われている。その一つに、

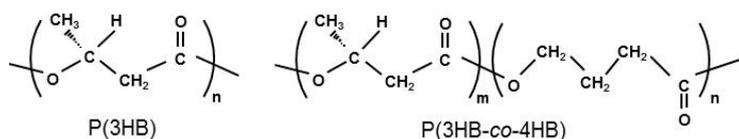


Fig.1 Chemical structures of P(3HB) and P(3HB-co-4HB)

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)、図 1) がある。研究代表者はこれまで、この P(3HB-co-4HB)における 4HB の組成比率を 4%~12%に変化させると、破壊伸びが 60%~400%を有する非常に柔軟なフィルムになること、作製したナノファイバーをラットの背中に埋設すると 12 週間完全に生体吸収されることなどを明らかにしてきた。

そこで本研究では、新たに開発した 4HB 組成比率 16mol%を有する P(3HB-co-16mol%-4HB)を用いて、これまで申請者が開発した冷延伸法、冷延伸・二段階延伸法、中間熱処理法、微結晶核延伸法を駆使し、破壊強度 200MPa 以上を有し、高い伸縮性 (100%以上) を併せ持つ、高強度かつ高弾性繊維の開発を目的とした。さらに、物性発現メカニズムを大型放射光 SPring-8 の時分割 X線測定法を用いて解明するとともに、手術用縫合糸など医療分野での応用展開を念頭に置き、その物性制御を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 3-1. P(3HB-co-16 mol%-4HB)の高強度・高弾性繊維の作製

P(3HB-co-16 mol%-4HB)は、三菱ガス化学株式会社から提供されたものを使用した。本実験で用いた P(3HB-co-16 mol%-4HB)の融点は二つあり (Fig. 2)、薄いラメラ結晶の熔融に由来する  $T_{m1}$ : 95 °Cと、厚いラメラ結晶の熔融に由来する  $T_{m2}$ : 160 °Cである。一般的に、結晶性高分子の熔融成形はすべての結晶を溶かした時点で樹脂が流動開始し、成形可能である。本研究では  $T_{m2}$ : 160 °C以上にて、全ての結晶を熔融して成形する従来の方法 (170~190 °C)と、 $T_{m2}$ : 160 °C以下にて、結晶を一部残存させたまま成形する新規方法 (130~150 °C) で熔融紡糸した。その後、ローラーAに巻き取った繊維の先をローラーBに取り付け、異なる回転速度で回転させて5倍にネッキング延伸した。

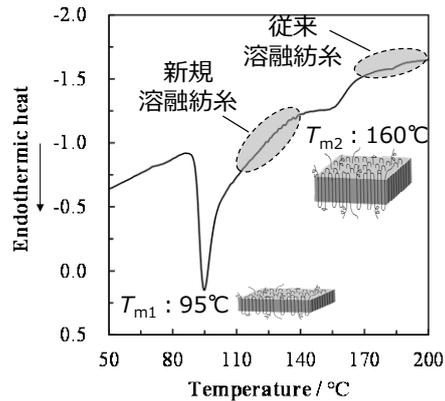


Fig.2 DSC 1<sup>st</sup> run heating curve of P(3HB-co-16 mol%-4HB).

#### 3-2. ポーラス繊維の作製

重量平均分子量 60 万程度の P(3HB-co-16 mol%-4HB)を 170 °Cに設定した熔融紡糸装置 (Model : IMC-19F 井元製作所) の炉の中に投入し、熔融させたのち、1.8 m/min の速度で氷浴中 (0 °C) にて巻き取ることで非晶質繊維を得た。その非晶質繊維を 0 °Cで任意の時間静置することで微結晶核を形成させ、室温で延伸 (最大延伸倍率  $\lambda=12$ ) することで延伸繊維を得た。

#### 3-3. 繊維の物性評価と構造解析

作製したポーラス繊維の物性、高次構造、および形態観察を、引張試験、大型放射光施設(SPring-8)の X 線回析測定(WAXD/SAXS)、走査型電子顕微鏡(SEM)により解析した。

#### 3-4. 繊維の結紮部 (結び目) サイズの比較

作製したポーラス繊維を用いて外科結びを行うことで、医療の現場で実際に使用されている手術用縫合糸 (非ポーラス繊維, Monomax® : P(4HB)) との結紮部サイズを比較した。

### 4. 研究成果

#### 4-1. P(3HB-co-16 mol%-4HB)繊維の物性と構造解析

新規熔融紡糸法の温度域 (130~150 °C) で熔融紡糸した繊維の引張強度は 60~80 MPa で、熔融時間に依存しなかった。破断点伸びは約 160%程度で、この変形を考慮した場合、破断点での引張強度は 130~190 MPa となり、十分な強度と伸縮性を有していた (Fig. 3)。それに対して、通常の熔融紡糸法の温度域 (170~190 °C) で紡糸した繊維の引張強度は 28MPa となり、熔融時間とともに減少していく傾向となった。その傾向に応じて、破断伸びも熔融時間とともに減少した。破断伸びは約 150%程度で、この変形を考慮した場合においても、破断点での引張強度は 70 MPa 程度であった。これは、熱分解による分子量の

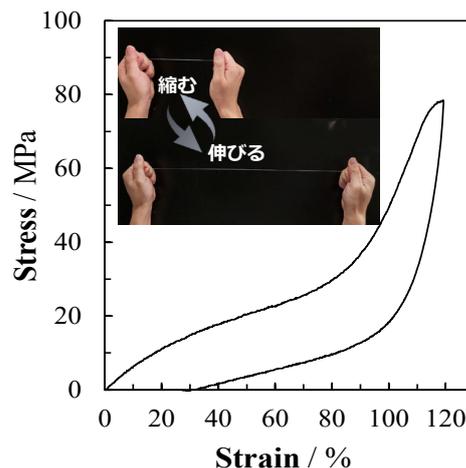


Fig. 3. Optical images of P(3HB-co-16 mol%-4HB) melt spun fiber and its hysteresis curve.

低下に起因していた。

新しい熔融紡糸法の詳細を調べるために、大型放射光施設 SPring-8 にて動的測定を行った。ここでは、材料の昇温過程を DSC と広角 X 線リアルタイム同時測定により考察を行った。一つ目の融点  $T_{m1}$  : 95 °C 前の広角 X 線回折図には、明確な結晶の存在を示す 2 つのリングパターンが確認できた。その後の昇温とともに、一つ目の融点  $T_{m1}$  を越えても、2 つの結晶由来のピークは消滅しなかったことから、厚いラメラ結晶は残存していると考えられる。今回熔融紡糸した温度域においても 2 つのリングパターンが確認できることからすべての結晶を熔融していない状態で熔融紡糸を行っていることが確認できた。

#### 4-2. ポーラス繊維の内部構造観察と物性評価

微結晶核延伸法で作製した P(3HB-co-16 mol%-4HB) 繊維の断面構造 (微結晶核形成時間 : 72 h、延伸倍率  $\lambda=12$ ) を、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察をした (Fig. 4)。その結果、得られた繊維内部には平均 :  $4.7\pm 4.5 \mu\text{m}$  の無数のポアが存在していた (空隙率 41%)。また、微結晶核形成時間が短いと大きなポアサイズ (24 h,  $11.0 \mu\text{m}$ ) となり、微結晶核形成時間が長くなるとポアサイズが小さくなる (72 h,  $4.7 \mu\text{m}$ ) 傾向となった。つまり、微結晶核形成時間によりポアサイズの制御可能であることが示唆された。さらに、微結晶核を形成して作製した繊維の引張強度 (159 MPa) は、微結晶核を形成せずに作製した繊維の引張強度 (75 MPa) よりも高強度であった。

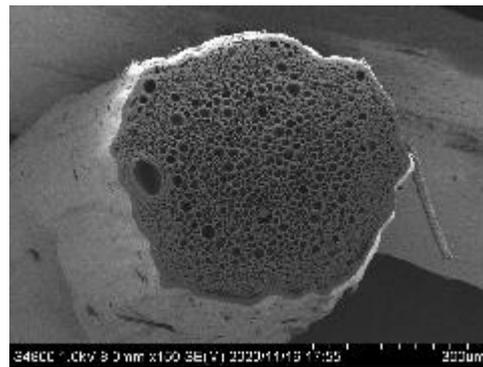


Fig. 4. Cross-section SEM image of P(3HB-co-16 mol%-4HB) porous fiber.

#### 4-3. 結紮部のサイズ比較

微結晶核延伸法で作製したポーラス繊維の結紮部 (横 : 0.70 mm, 縦 : 1.70 mm) は、現在手術用縫合糸として使われている非ポーラス繊維の結紮部 (横 : 0.93 mm, 縦 : 1.69 mm) より小さくなることがわかった。これは繊維内部に存在するポアが、結ぶ時に押しつぶされたことに起因すると考えられる。つまり、結紮部が小さく異物感が少ない優れた手術用縫合糸を作製することに成功した。

以上、P(3HB-co-4HB)を用いて、新たな熔融紡糸法を開発することにより、強度と伸縮性を兼ね備えた高性能な繊維を作製することに成功した。さらに、微結晶核延伸法を用いて、繊維内部にポアのある繊維の作製にも成功した。このポーラス繊維は、従来の手術用縫合糸に比べ、結紮部の大きさが小さく、非常に優れた手術用縫合糸になりえる可能性を持っていることが示唆された。

本研究成果は非常に高く評価され、第 69 回高分子討論会で「微生物産生ポリエステルから高強度・高伸縮性を有する生分解性繊維の開発」について発表を行ったところ、パブリシティ賞を授与されるとともに、日経産業新聞などにその成果が掲載された。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Taku Omura, Tatsuya Goto, Akira Maehara, Satoshi Kimura, Hideki Abe, Tadahisa Iwata	4. 巻 183
2. 論文標題 Thermal degradation behavior of poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate]	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 109460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109460	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iwata Tadahisa, Gan Hongyi, Togo Azusa, Fukata Yuya	4. 巻 53
2. 論文標題 Recent developments in microbial polyester fiber and polysaccharide ester derivative research	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 221 ~ 238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-00404-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 川村 祐貴・甘 弘毅・加部 泰三・木村 聡・引間 孝明・高田 昌樹・岩田 忠久
2. 発表標題 微生物産生ポリエステルを用いた伸縮性フィルムの作製と大型放射光を用いた構造解析
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川村 祐貴・甘 弘毅・加部 泰三・木村 聡・引間 孝明・高田 昌樹・岩田 忠久
2. 発表標題 微生物産生ポリエステルから作製したフィルムの伸縮性評価と大型放射光施設を用いた構造解析
3. 学会等名 2019年繊維学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川村 祐貴・前原 晃・甘 弘毅・加部 泰三・木村 聡・粕谷 健一・引間 孝明・高田 昌樹・岩田 忠久
2. 発表標題 微生物産生ポリエステルを用いた伸縮性フィルムの作製と大型放射光を用いた構造解析および酵素分解性評価
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川村 祐貴・前原 晃・甘 弘毅・加部 泰三・木村 聡・引間 孝明・高田 昌樹・岩田 忠久
2. 発表標題 微生物産生ポリエステルを用いた伸縮性フィルムの作製と大型放射光施設を用いた構造解析
3. 学会等名 第28回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川村 祐貴・前原 晃・甘 弘毅・加部 泰三・木村 聡・引間 孝明・高田 昌樹・岩田 忠久
2. 発表標題 微生物産生ポリエステルを用いた伸縮性フィルムの作製と大型放射光施設を用いた構造解析
3. 学会等名 FSBL第2期発足記念式典・特別シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大村 拓・前原 晃・岩田 忠久
2. 発表標題 P(3HB-co-4HB)の熱分解メカニズムの解明と自然環境水中の生分解評価
3. 学会等名 2020-3エコマテリアル研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩田忠久
2. 発表標題 今、生分解性プラスチックに求められること！
3. 学会等名 第4回Vケムステシンポ「持続可能社会をつくるバイオマスプラスチック」(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩田忠久,
2. 発表標題 生分解性バイオマスプラスチックの高性能化
3. 学会等名 高分子学会 第29回ポリマー材料フォーラム(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大村拓, 後藤達也, 前原晃, 木村聡, 阿部英喜, 岩田忠久
2. 発表標題 微生物産生ポリエステルP(3HB-co-4HB)の熱分解挙動の解明
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大村拓, 前原晃, 加部泰三, 岩田忠久
2. 発表標題 微生物産生ポリエステルの新規溶融紡糸法の開発と大型放射光を用いた高次構造解析
3. 学会等名 2020年繊維学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大村拓, 前原晃, 加部泰三, 岩田忠久
2. 発表標題 新規熔融紡糸法による高強度かつ伸縮性を有するポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート-co-4ヒドロキシブチレート]繊維の開発と物性および高次構造解析
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本化学会	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 196
3. 書名 持続可能社会をつくるバイオプラスチック	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻高分子材料科学研究室  <a href="http://www.fp.a.u-tokyo.ac.jp/lab/polymer/">http://www.fp.a.u-tokyo.ac.jp/lab/polymer/</a></p>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------