

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 8 月 30 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K20486

研究課題名(和文)放射光X線を用いた多糖エステルにおける高次構造形成過程の解明

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・回折・散乱推進室・主幹研究員

研究者番号：00768864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：最近、持続可能な資源であるバイオマス为原料とするカードランプロピオネートというプラスチックが開発された。これは、微生物が生産する物質を化学反応させて得られる、持続可能なプラスチックである。これらを繊維やフィルムといった形状で活用しようとする「結晶化」という現象を解明する必要がある。本研究は、放射光施設から生成される強力な放射光X線を用いることで、繊維やフィルムなどの作製に必要不可欠な「結晶化」のメカニズム解明を試みた。この結果、カードランプロピオネートの結晶ができる条件や、結晶ができる始める状態、成長する過程を観察することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、再生可能資源から生産されるバイオマス由来プラスチックの一種である、カードランプロピオネートの実用化に必要な情報である「結晶化」について、大型放射光X線を用いた分析を行うことで、結晶化を起こす条件や成長過程の観察を行った。この「結晶化」の過程は、このバイオマス由来プラスチックを実用化するためにはなくてはならない情報である。本研究は、石油資源の取れないわが国が、石油に依存した社会から脱却し、持続可能な社会を形成するための一翼を担うと自負している。

研究成果の概要(英文)：Recently, a cardlan propionate has been developed as a biomass-derived plastic, a sustainable resource. It is an environmentally friendly plastic obtained by chemically reacting substances produced by microorganisms. It is necessary to reveal the phenomenon of "crystallization" when utilizing these in forms such as fibers and films. This study tried to elucidate the mechanism of its "crystallization", which is indispensable for the production of fibers and films, by using high brilliance X-rays generated from synchrotron radiation facilities. As a result, it was possible to observe the conditions under which crystals of cardlan propionate were formed, the state in which crystals began to form, and the growth process.

研究分野：高分子材料学

キーワード：バイオマス由来プラスチック 放射光X線 時分割測定 溶融紡糸 球晶 高分子材料 構造と物性 結晶形成メカニズム

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、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

プラスチック材料は、有限な石油資源を原料としており、持続可能な社会を形成するためにはバイオマスなどの再生可能資源を原料とする材料の開発が急務である。一方、バイオマス原料でも糖などの可食資源を利用する研究は、食料と競合することが問題となっており、非可食原料かつ再生可能な資源を用いた材料創生が要求されつつある。そこで申請者は微生物産生多糖であるβ 1,3 グルカン(図 1)に着目した。β 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、原料、名称は生産する生物に依存するが、本研究では微生物が生合成するカードラン<sup>1</sup>や藻類(ミドリムシ)が生合成するパラミロン<sup>2</sup>などの高分子量直鎖型β 1,3 グルカンを対象とする。カードランは、食品添加物として大量に生産されており、パラミロンについては光合成によって水と二酸化炭素から生産されるため、非可食原料バイオマス由来材料であるといえる。β 1,3 グルカンは他の多糖類と同様に水酸基を有しているため、熱可塑性を有してないが、これらの水酸基をエステル基に化学修飾(エステル化)することで熱可塑性の付与に成功している<sup>3</sup>。エステル化した中でも、β 1,3 グルカンプロピオネートは高い融点(Tm≒240°C)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。

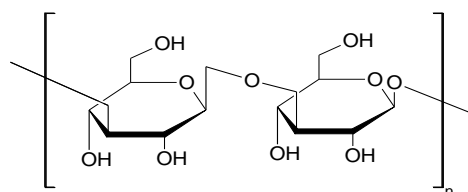


図 1. β 1,3 グルカンの化学構造

### 2. 研究の目的

結晶性高分子材料の開発を行う上で、結晶構造と結晶化挙動の把握が必要不可欠であるが、β 1,3 グルカンプロピオネートの結晶化挙動に関する報告は少ない。申請者は、β 1,3 グルカンプロピオネートの材料化を試みる過程で、結晶化挙動に着目した。(I)β 1,3 グルカンプロピオネートは、力学的な影響を受けない等温結晶化過程で、結晶化に数十分もの長い時間を要し、多糖誘導体としては珍しい球晶形態をとることが明らかとなった。これは、剛直な主鎖骨格を有する多糖はフォールディングすることができず、球晶を形成することができないという定説を覆すものである。

(II)次に繊維化を試みた結果、連続溶融紡糸に成功し、長繊維を得ることができた。この作製された紡糸直後の繊維では、熱処理を施していないにもかかわらず、高い結晶化度・配向度を示すことがわかった。このような特徴は、主鎖骨格がピラノース環で構成されていることなどに関連があると推測されるが、詳しく調べられていない。上記した結晶と非晶で構成される高次構造は材料化を想定した場合、必要不可欠な情報である。

本申請では、新しい多糖類エステルであるβ 1,3 プロピオネートの二つの環境下における高次構造・結晶形成挙動、すなわち、(I)静的な環境でできる球晶構造の高次構造と、(II)溶融紡糸過程での結晶形成機構の解明を目的とする。これらを達成するため、(I)「一つの球晶の観察法」および(II)「溶融紡糸過程における吐出ダイ直前・直後のリアルタイム観察法」を開発する。

### 3. 研究の方法

本研究では、二つの異なる実験環境での X 線測定を主な実験方法とする。球晶(1-100 μm)や繊維(50-500 μm)はサイズが小さいことから、X 線のサイズもそれ以下のサイズに成形したマイクロビーム X 線が必要である。また、ラボスケール X 線を用いた場合、0.2-2 時間程度の撮影時間を必要とし、この時間が結晶の形成時間(数ミリ秒から数十分)よりも長い場合、リアルタイム測定を行うことができない。これら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、ピンホールなどで 7 μm×7 μm 程度に削っても十分な輝度を確保できる。また、高輝度であるため 10 ミリ秒以下で明瞭な回折・散乱図が取得可能である。

(I)このマイクロビーム X 線を用いて、球晶の局所的な位置で測定を行い、さらに、この測定を球晶全体で行う(マッピング測定)。この時、マイクロビーム X 線が球晶のどの位置を測定しているかを決定する必要が生じてくる。そこで申請者の構築した偏光顕微鏡 X 線同軸同時測定法を使用する(図 2)。

(II)β 1,3 グルカンプロピオネートの溶融紡糸過程におけるリアルタイム測定においては、紡糸直後の糸だけではなく、吐出ダイ内部の測定を行いたい。そこで、X 線測定用のダイヤモンド窓を備えた特注ダイを作製した(図 3)。窓材には軽元素で構成され耐圧力の高いダイヤモンドを選定した。このダイヤモンド窓を備えた溶融紡糸機を放射光施設に持ち込み、溶融過程のリア

ルタイム測定を行う。また、得られた結果を基に、高い強度を有する繊維の作製を目指す。

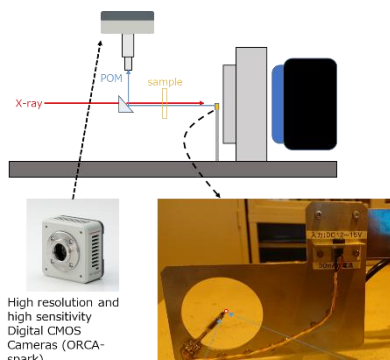


図 2. 同軸偏光顕微鏡測定レイアウト

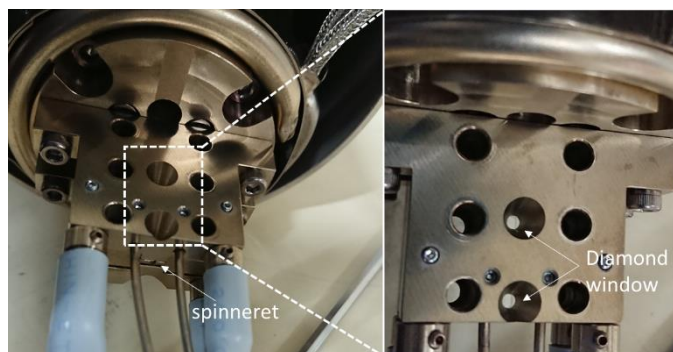


図 3. 観察用ダイヤモンド窓を備え付けたダイ

#### 4. 研究成果

##### (1) 一つの球晶の観察

これまで、 $\beta$ 1,3 グルカンプロピオネートの球晶については、報告がなされていなかった。多糖類は球晶構造を作ることがほとんどなく、特に熔融結晶過程で形成される球晶は珍しい。球晶の構造を分析あるいは把握するためには大きな球晶を作製することが重要である。そこで、我々は、等温結晶化を様々な温度で行うことで、大きな球晶を作製する条件を探索し、その結果、大きな球晶を作製することに成功した。また、温度条件などを変更し、大きな球晶を作製する過程で、針状の結晶が角度をつけて積層したような形態をとることが明らかになった(図 4)。また、十分成長したと考えられるサンプルの偏光顕微鏡像では、球晶というよりも X 状の偏光を示す。針状の結晶が球晶の成長過程なのか、あるいは異なる成長形態を有しているものなのかはわかっていない。球晶に対して、特定の箇所を狙った測定するには、マイクロビーム X 線を測定する環境で、同時に偏光顕微鏡を測定する必要がある。偏光像観察は、試料と偏光顕微鏡フィルターの光学的な垂直軸が完全に一致していなければならない、単純な顕微鏡 X 線同時測定系では難しい。そこで、試料を設置し、偏光顕微鏡像を取得したのち、試料の位置を変えずに X 線測定を行う環境を構築した。この環境であれば、X 線を照射したときの位置、および球晶の正確な位置が特定できる。このレイアウトを使用することで球晶における特定の位置を正確に測定することが出来るようになった。現在、こちらの測定結果について解析を行っている。

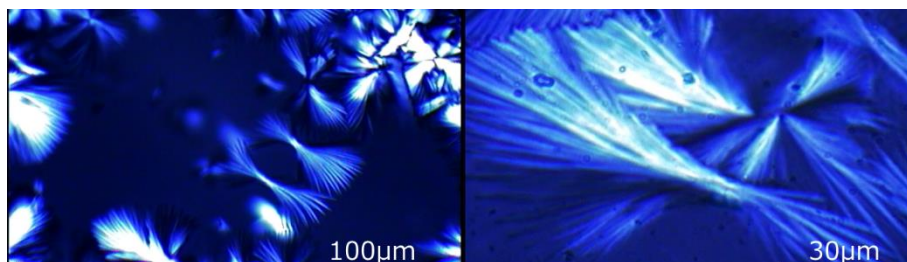


図 4.  $\beta$ 1,3 グルカンプロピオネート球晶の偏光顕微鏡画像

## (2) 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観察

$\beta$ 1, 3 グルカンプロピオネートは球晶などの静的結晶化条件では遅い結晶化を示すが、熔融紡糸過程などのせん断が生じる結晶化条件においては素早く結晶化する。これらの結果から、本研究では、熔融紡糸過程の直前のみならず、直下の結晶化現象を測定すべく、熔融ダイにダイヤモンド観察窓取り付け付けた(図3)。さらに、吐出直後の糸を測定することを試みた。しかしながら、吐出された糸は、熔融流動の不均一性や巻取軸のわずかな

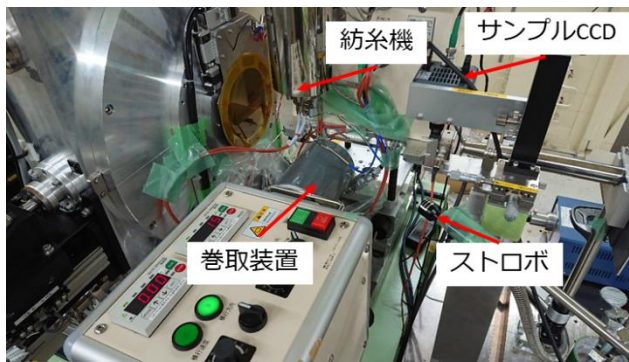


図5. 熔融紡糸リアルタイム広角測定レイアウト

偏心のため mm 単位で動いており、回折図からは糸に X 線が当たっているか判断することが困難であった。そこで、我々は、X 線と同軸で計測ができる CCD 顕微鏡カメラ、X 線シャッター、照明用のストロボライトを TTL 信号で同期することで、X 線撮影した瞬間の繊維状態を写真として測定できる系を構築した(図5)。この測定系を用い、1-10Hz での撮影を行うことで、X 線が繊維に当たった回折図のみを選択して解析できるようにした。

熔融紡糸ダイ内部の観察においてはダイ上部とダイ下部の二点で測定をおこなった。小角 X 線散乱測定の結果、ダイ上部においては当方的な散乱が見られるものの、ダイ下部ではストリークが生じており、ダイ内部を流動する過程で流動方向と平行な構造が生じていることが明らかとなった(図6)。

一方、吐出後の繊維について、上記のレイアウトで測定を行った結果、吐出後に巻き取られる過程で結晶に由来する回折を撮影することに成功した。巻き取り速度や吐出されてからの距離、吐出温度などを変え測定した結果、低温かつ巻き取り速度が速いほど結晶化が進行するということが明らかとなった。高分子材料は熔融紡糸過程で伸長応力がかかるが、この時、分子鎖配向を維持するか、あるいは分子鎖の緩和が先におこるかにより、強い繊維を作製するためのパラメーターがことなる。今回の結果から、 $\beta$ 1, 3 グルカンプロピオネートの紡糸について、重要なパラメーターが明らかになった。また、結晶の初期形成の観察に成功し、分子鎖の配向が生じた後、分子鎖配向軸と垂直な面が揃い、その後、分子鎖配向軸と平行に分子鎖がずれるように結晶が成長していくことが示唆された。

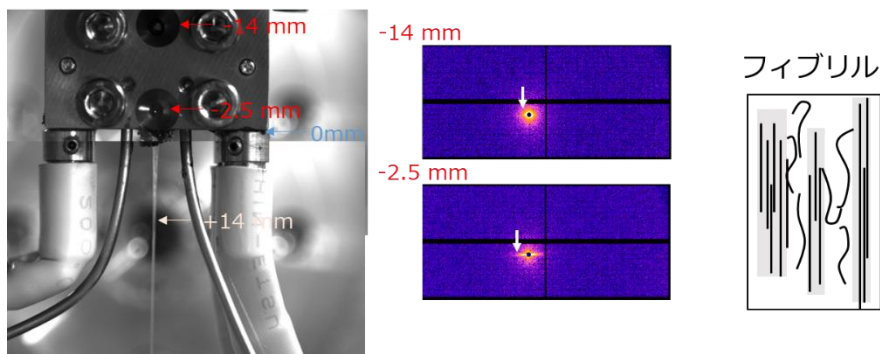


図6. 熔融紡糸過程のリアルタイム小角 X 線散乱図。(左図)X 線と同軸なサンプルカメラから撮影された写真、(中図)熔融紡糸ダイ内部の SAXS 像、(右図)およびこれより想定される構造。

## (3) $\beta$ 1, 3 グルカンプロピオネートの結晶化特性と繊維化

$\beta$ 1, 3 グルカンプロピオネートの材料化として、熔融紡糸法を用いた繊維の作製を行った。熱的特性、熱分解特性を調べた後、熔融紡糸条件の検討を行い、繊維化を試みた。この結果、連続繊維の作製に成功した。この時、セルロースエステルなどでは可塑剤などを入れて紡糸を行うが、 $\beta$ 1, 3 グルカンプロピオネートについては可塑剤の添加を必要としなかった。作製された繊維の引張強度は、定速巻取では 11MPa 程度であったが、巻き取り速度の上昇とともに上昇し、

最高で 212MPa の値を示した。繊維の巻き取り速度と引張強度、結晶化度が正の相関を示しており、これは、4.2 の結果とも矛盾しない。これらの結果に加えて、4.1 で得られた結果と共に国際誌に投稿論文を発表した。<sup>4</sup>

<引用文献>

1. Harada, T.; Masada, M.; Fujimori, K.; Maeda, I. *Agric. Biol. Chem.* **1966**, 30, (2), 196-198.
2. Miyatake, K.; Takenaka, S.; Yamaji, R.; Nakano, Y. *Journal of the Society of Powder Technology, Japan* **1995**, 32, (8), 566-572.
3. Marubayashi, H.; Yukinaka, K.; Enomoto-Rogers, Y.; Takemura, A.; Iwata, T. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 103, (0), 427-33.
4. Kabe, T.; Gan, H.; Wakamoto, K.; Iwata, T. *Polymer* **2021**, 215, 123418.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kabe Taizo、Gan Hongyi、Wakamoto Kazutoshi、Iwata Tadahisa	4. 巻 215
2. 論文標題 Thermal degradation and isothermal crystallization behavior of curdlan propionate and its melt-spinning fiber	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123418 ~ 123418
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2021.123418	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 Gan Hongyi、Kabe Taizo、Iwata Tadahisa	4. 巻 76
2. 論文標題 Manufacture, Characterization, and Structure Analysis of Melt-Spun Fibers Derived from Paramylon Esters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 151 ~ 160
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2115/fiberst.2020-0018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Gan Hongyi、Kabe Taizo、Iwata Tadahisa	4. 巻 76
2. 論文標題 Manufacture, Characterization, and Structure Analysis of Melt-Spun Fibers Derived from Paramylon Esters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 151 ~ 160
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2115/fiberst.2020-0018	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2件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 加部泰三、甘 弘毅、増永 啓康、岩田 忠久
2. 発表標題 カードランプロピオネートの繊維化過程における結晶構造形成機構の観察
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加部泰三
2. 発表標題 放射光X線を用いた多糖誘導体における構造形成過程の観察
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
連携研究者	甘 弘毅 (Gan Hongyi)  (20968664)	公益財団法人高輝度光科学研究センター・放射光利用研究基盤センター・テニユアトラック研究員  (84502)	
連携研究者	岩田 忠久 (Iwata Tadahisa)  (30281661)	東京大学・大学院農学生命科学研究科・教授  (12601)	

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
---------	---------