

バイオベースポリマー材料の結晶弾性率測定
—コラーゲン三重らせんにおける測定条件の最適化
**Elastic Modulus of the Crystalline Regions of Bio-based Polymer
-Optimization of a Measurement Condition for Collagen Triple Helix**

本郷 千鶴^{a,b}, 鴻池 昭吾^b, 小寺 賢^{a,b}, 西野 孝^{a,b}
Chizuru Hongo^{a,b}, Shogo Konoike^b, Masaru Kotera^{a,b}, Takashi Nishino^{a,b}

^a神戸大学自然科学系先端融合研究環, ^b神戸大学大学院工学研究科

^aOrganization of Advanced Science and Technology, Kobe University,

^bGraduate School of Engineering, Kobe University

X線回折法により、ニワトリの大腿筋の腱由来のコラーゲン結晶(007)面を用いて結晶弾性率(E_l)測定を行った結果、 E_l 値として9.3 GPaの値が得られた。コラーゲンは屈曲した骨格構造を有するため、分子鎖骨格の変形が、内部回転に大きく依存して低い E_l 値を示したと考えられた。

キーワード： コラーゲン, 結晶弾性率, X線回折法

背景と研究目的：

環境やエネルギー問題の観点から石油資源に頼らない環境循環型かつ持続可能な社会構築が必須課題となり、脱石油資源である再生可能な天然資源(バイオマス)が盛んに研究されている。天然高分子素材として、植物由来のセルロースや動物由来のタンパク質であるシルク、コラーゲンなどが見直され、その高機能化・高性能化による新規材料開発が求められている。特にコラーゲンは、動物の生体内に最も多く存在するタンパク質であり、皮膚や骨、腱、血管などの主要線維成分である。コラーゲン分子は独特な三重らせん構造をとり、それらが規則正しく会合して階層構造を高め、精密な長周期構造を形成して臓器の構造を支える天然線維である。

近年では、細胞の分化や増殖を促進して組織界面の接着マトリクスとして働くため機能性足場材料として注目されており、食品・化粧品・医療材料などの幅広い分野で実用化に向けた研究開発が行われている。

われわれはこれまで、高分子材料の結晶領域の力学物性として結晶弾性率を取り挙げX線回折法を用いて評価を行ってきた。分子鎖軸方向の結晶弾性率(E_l)は分子鎖の骨格構造、ひいては変形機構に依存する値であり、 E_l 値を測定することで試料弾性率の極限指標などの基礎的知見を得ることができる。高輝度放射光による評価においては、単繊維を対象試料とすることで繊維間での応力不均一問題が解消され、バイオベースポリマーとして例えば2009AおよびB期(2009A1786[1], 2009B1801[2])にBL46XUにてシルク単繊維の結晶弾性率測定を行った。同手法を用いて、2012B1878[3]ではコラーゲンの結晶弾性率評価法を試みた結果、コラーゲンにも適応可能であるが、コラーゲンの場合X線ダメージの影響が大きいという問題が生じた。同一箇所を繰り返しX線を照射すると試料に徐々に穴が開き、試料中での応力が不均一となるために、ばらつきの多い測定結果となり、データの信頼性・再現性を慎重に検討する必要があることが明らかになった。

そこで本研究課題では、X線ダメージの影響を低減するため、試料数を増やして照射回数減少、照射時間の短縮など、測定条件の最適化を行い、正確な結晶弾性率の評価方法の確立を目指した。

実験：

ニワトリ大腿筋の腱由来コラーゲン繊維を延伸器に定長固定したまま乾燥させ、幅1 mm、長さ30 mmに切り出して試料を作製した。つかみ具間距離を20 mmとして自作のモーター駆動応力付加装置に試料を固定し、BL46XUに設置のHuber社製多軸回折計上に搭載した。引張器により試料を歪ませ、試料にかかる荷重はロードセルにて検知した。定応力下にて試料にX線(X線エネルギー：10 keV, ビームサイズ：0.2 mm(H)×0.5 mm(V))を入射し、対称透過法によりコラーゲン007

子午線反射を X 線光子計数型 2 次元検出器(PILATUS 300 K(カメラ距離: 910 mm))を用いて検出した。測定の設定アップを図 1 に示した。測定データの解析は、ビームラインで作成された一次元化プログラム(Plot Radially ver.1.5)にて行った。引張応力に伴う回折ピークのシフト量から結晶ひずみを算出し、結晶格子の応力-ひずみ曲線を描き、その勾配から E_l 値を算出した。

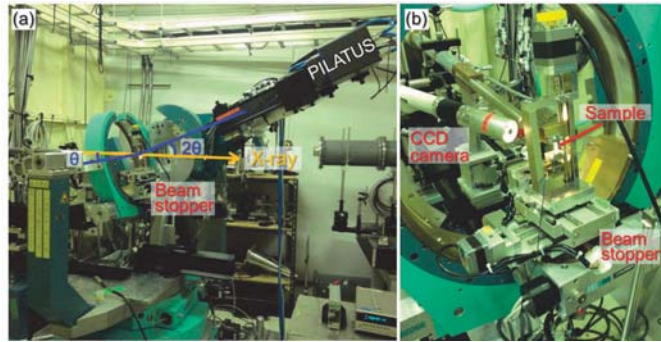


図 1. (a)BL46XU での測定セットアップと(b)引張器

結果および考察：

前回(2012B2 期)の課題の結果を踏まえて、測定の効率化を図るため、今回の測定では応力付加装置をモータ駆動式に新たに設計し直し、自動化を図った。放射線ダメージを低減させるため、照射条件の最適化を図った。照射時間を短くし(5 s)、回折 X 線強度を前回の 200 分の 1 に低減してもシグナルの S/N 比に問題はなく、十分に回折ピークのシフト量を検出できることが分かり、最適な条件を見出すことが出来た。

応力付加前後におけるコラーゲン繊維の子午線(007)面の回折プロファイルを測定した結果、応力を付加することにより、回折ピーク位置は低角度側にシフトしており、繊維軸方向の結晶面間隔が大きくなった。このことから結晶格子は応力方向に歪むことが明らかになった。また、付加した応力を除くとピーク位置が元の位置に戻ることも確認でき、応力をランダムにかけても、結晶格子のひずみは可逆的であった。

図 2 には、ニトリ大腿筋の腱由来の 12 サンプルについてコラーゲン繊維(007)面を用いて測定を行った結晶格子の応力-ひずみ曲線を示した。各測定点は原点を通る一本の直線で表すことができ、その勾配より E_l 値が算出できる。

得られた E_l 値は 9.3 GPa であった。今回得られた E_l 値は、結晶内で平面ジグザグ構造を有するポリエチレン($E_f=235$ GPa)や代表的な天然繊維であるセルロース I 型($E_f=138$ GPa)に比較して極めて低く、タンパク質繊維のシルクフィブロイン($E_f=23$ GPa)よりも低い値であり、柔軟であることが分かった。コラーゲンは結晶内で三重らせん構造を有しており、屈曲した骨格構造を有するため、分子鎖骨格の変形が、内部回転に大きく依存して低い E_l 値を示したと考えられた。

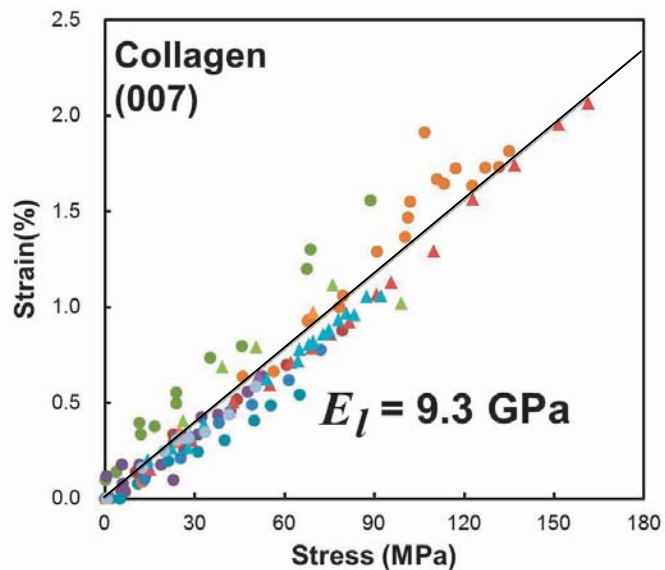


図 2. コラーゲン繊維の子午線(007)面を用いて測定を行った結晶格子の応力-ひずみ曲線

今後の課題：

今後は、コラーゲンの結晶弾性率への温度依存性や湿度依存性について調べる必要がある。さらに、高強度・高機能コラーゲン材料の開発を目的として由来や調製条件の異なるコラーゲンの結晶弾性率の解析を本手法を用いて行うことにより、物性や構造へ及ぼす影響を詳細に検討することで、実用材料化に繋がる知見を得られるものと期待できる。

参考文献：

- [1] 小寺 賢 他、平成 21 年度 重点産業利用課題成果報告書(2009A), 2009A1786.
- [2] 小寺 賢 他、平成 21 年度 重点産業利用課題成果報告書(2009B), 2009B1801.
- [3] 本郷 千鶴 他、SPring-8 利用課題実験報告書, 2012B1878.