

## バイオベースポリマー材料開発のためのコラーゲン単繊維結晶弾性率評価 Investigation of Crystal Modulus in Single Collagen Fiber for Development of Bio-base Polymer Materials

本郷 千鶴<sup>a,b</sup>, 田中 義人<sup>b</sup>, 小寺 賢<sup>a,b</sup>, 西野 孝<sup>a,b</sup>  
Chizuru Hongo<sup>a,b</sup>, Yoshihito Tanaka<sup>b</sup>, Masaru Kotera<sup>a,b</sup>, Takashi Nishino<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>神戸大学自然科学系先端融合研究環, <sup>b</sup>神戸大学大学院工学研究科  
<sup>a</sup>Organization of Advanced Science and Technology, Kobe University,  
<sup>b</sup>Graduate School of Engineering, Kobe University

結晶弾性率( $E$ )を測定することにより、コラーゲン単繊維に対する放射光 X 線回折法の適用性を検討した。X線ダメージによる影響を考慮して、算出したコラーゲン(007)面の $E$ 値は9.3 GPaであった。他の高分子に比較して低い $E$ 値を示した。これはコラーゲンが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 $E$ 値を示したと考えられた。

キーワード： コラーゲン繊維，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、血管などの主要繊維層構造を高め、精密な長周期構造を形成して臓器の構造を支える天然繊維である。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上げ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( $E$ )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、 $E$ 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。

本研究では、コラーゲン繊維の $E$ 値を評価し、コラーゲン材料の極限力学物性値を正確に求めるための測定技術の確立を目指した。

### 実験：

ニワトリの腱由来の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40 mmに切り出して試料を作製した。図1に測定の設定アップと自作の引張器を示した。つかみ具間距離を20 mmとして引張器に試料を固定し、BL46XUに設置のHuber社製多軸回折計上に搭載した。引張器のマイクロメーターにより試料を歪ませ、試料にかかる荷重は

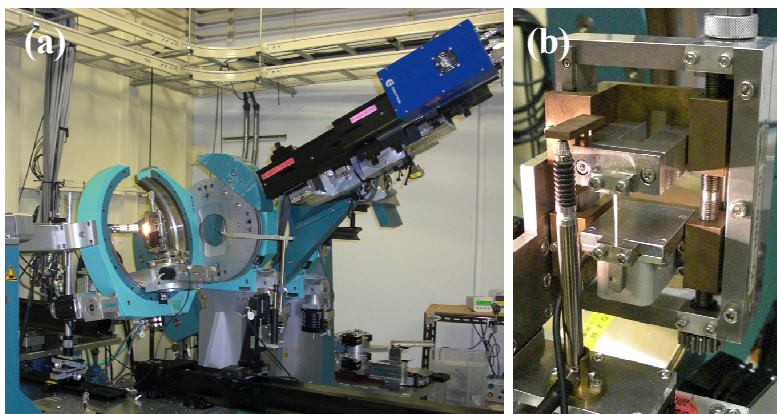


図1. (a)BL46XUでの測定セットアップと(b)引張器

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)×2.0 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 100 K(カメラ距離：902.9 mm))を用いて検出した。照射時間はサンプルの厚みによって調節し、30 s または 60 s とした。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  $E_f$  値を算出した。

**結果および考察：**

図 2(a)には、応力付加前後におけるコラーゲン繊維の子午線(0 0 7)面の回折プロファイルを示した。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、結晶格子のひずみは可逆的であった。しかし、タンパク質であるコラーゲン繊維は、X 線照射を繰り返すことで図 2(a)に示すように顕著に回折強度が減少することが分かった。これは X 線ダメージによって試料に穴(図 2(b)中矢印)が開いたためであることが分かった。

図 3 には、コラーゲン繊維(0 0 7)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  $E_f$  値が算出できる。しかしながら、今回の測定では直線から外れるデータも多く見られた。これは、同一場所に繰り返し X 線を照射したことで試料に徐々に穴が開き、試料中の応力が不均一となったために、ばらつきの多い測定結果となったことが考察できた。

X 線ダメージの影響が大きいと考えられる測定点(図 3 中白丸)を除いて算出したところ、得られた  $E_f$  値は 20 GPa であった。しかしながら、その後の測定(2013B1575[3])で

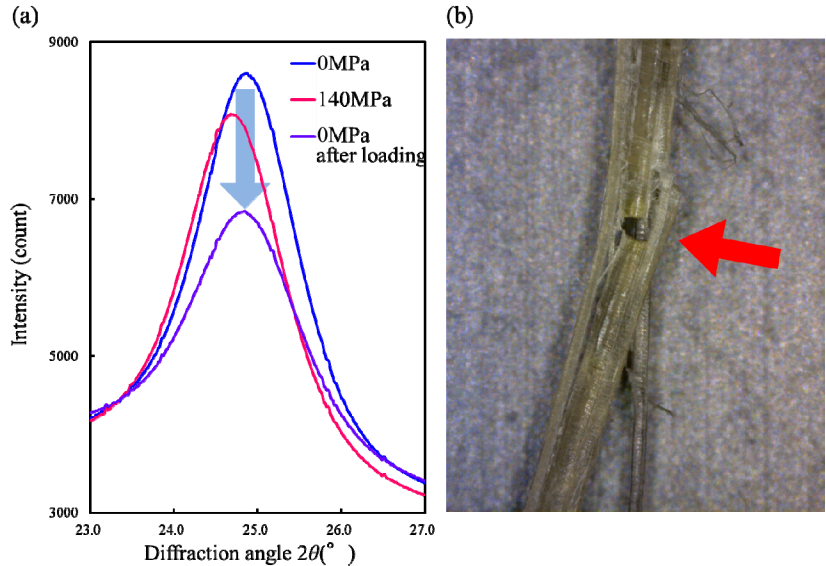


図 2. (a)応力付加前後におけるコラーゲン繊維の子午線反射(0 0 7)の回折プロファイル (b)破断した繊維の光学顕微鏡写真(矢印：破断部位)

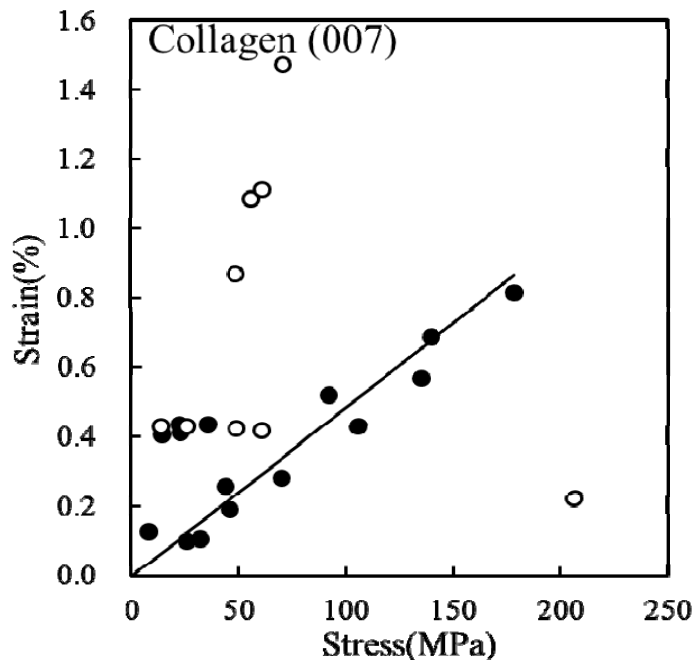


図 3. コラーゲン繊維の子午線(0 0 7)面を用いて測定を行った結晶格子の応力-ひずみ曲線 ● $E_f$  値算出に用いた測定点, ○X 線ダメージの影響のため  $E_f$  値算出に除いた測定点

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の減少、照射時間の短縮など測定条件の最適化を行い、再測定した結果、正しい $E_f$ 値は9.3 GPaであった。

得られた $E_f$ 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)に近い値であった。シルクフィブロインと同様に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 $E_f$ 値を示したと考えられた。

#### 今後の課題：

本手法でコラーゲンの結晶弾性率を測定することが出来た。今後は、高機能コラーゲン材料の開発を目的として、作製条件や由来の異なるコラーゲンの結晶弾性率や、その温度依存性・湿度依存性について調べるとともに、コラーゲン長周期構造についても結晶弾性率測定を行うことにより、構造と力学物性の相関をより詳細に解析することで、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、平成 25 年度 重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2013B), 2013B1575.