

## 論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻

平成 21 年度 博士課程入学

氏名 加部 泰三

指導教員名 岩田 忠久

論文題目 微生物産生ポリエステルを用いた高強度フィルムおよび  
繊維の作製と大型放射光による高次構造解析

現在、プラスチックは生活に欠かすことのできない材料であるが、石油価格の高騰による原料調達問題、埋め立てや焼却などの最終処分が環境に与える負荷、コスト等から、再生可能資源であるバイオマス由来の材料で代替することが望まれている。

ポリ[(*R*)-3-ヒドロキシブチレート](P(3HB))は微生物が糖や植物油からエネルギー貯蔵物質として生体内で生合成し、熱可塑性を有する結晶性プラスチックである(図 1)。さらに、P(3HB)は自然環境中の微生物によって分解されるため、環境循環型材料として注目を集めている。しかしながら、近年まで P(3HB)は硬くて脆い性質を示すため、材料として注目されていなかった。しかし、超高分子量 P(3HB)の発明と延伸法の開発により、P(3HB)の物性は劇的に上昇し、P(3HB)は材料として注目を浴びるようになった。しかしながら、超高分子量 P(3HB)は高密度培養することが難しい。したがって、今後 P(3HB)を材料として普及させることを考えると、優れた性質を有する超高分子量 P(3HB)を効率的に使用し、生産性の高い野生株産生 P(3HB)を主体とする高強度フィルムおよび繊維の開発が求められる。一方、高強度化がな

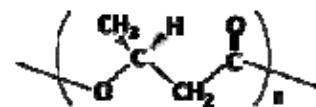
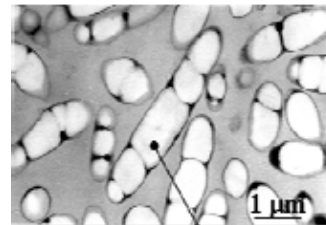


図 1 PHA を蓄積した微生物の TEM 写真と P(3HB)の化学構造

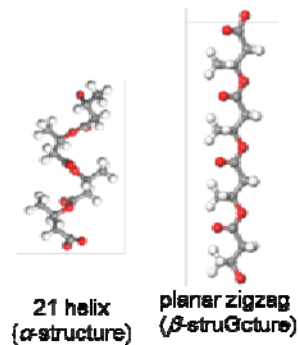


図 2 P(3HB)が採る二つの分子鎖構造

された P(3HB)材料は二つの結晶構造が存在することが知られている(図 2)。一つは、溶解結晶化や冷結晶化など通常の結晶化手法で形成される  $2_1$  ヘリックス構造( $\alpha$  構造)であり、もう一方は、延伸した P(3HB)中でのみ検出される平面ジグザグ構造( $\beta$  構造)である。 $\beta$  構造は、X 線回折測定を除く、分析機器で検出することが難しく、 $\beta$  構造と物性の量

的關係や熱的挙動などについての報告は非常に少ない。

本論文では、野生株産生 P(3HB)を主体とし、生産性と高物性を兼ね備えた P(3HB)材料の作製を目的とした。また、高次構造に  $\beta$  構造を含む材料の、物性と熱的な挙動に対して、大型放射光 X 線を主体とする分析を行い、詳細な分析を試みた。

### 野生株産生P(3HB)フィルムにおける超高分子量P(3HB)の添加効果

野生株産生 P(3HB)に少量の超高分子量 P(3HB)を添加し、高強度なフィルムの作製を試みた。超高分子量 P(3HB)が熱的特性、結晶化挙動に与える影響を調べた結果、超高分子量を添加しても球晶成長速度に影響はないが、半結晶化時間が上昇しており、このことから、超高分子量 P(3HB)は核剤の様に振る舞うことが分かった。その後、P(3HB)フィルム、P(3HB)/超高分子量 P(3HB)=5/95 ブレンドフィルム、10/90 ブレンドフィルムおよび超高分子量 P(3HB)フィルムに対して冷延伸法を適用し、高強度フィルムの作製を検討した。冷延伸を適用したところ、超高分子量 P(3HB)フィルムを除くサンプルは 12 倍まで延伸することが出来たが、超高分子量 P(3HB)は 10 倍までしか延伸することができなかった。これは超高分子量 P(3HB)が有する、絡まり合いの多さが原因だと考えられる。各サンプルの最大強度は、P(3HB)、5/95 ブレンド、10/90 ブレンド、超高分子量 P(3HB)の順にそれぞれ 161、242、211、191 MPa であり、特に 5/95 ブレンドは P(3HB)の 1.5 倍、超高分子量 P(3HB)の 1.3 倍の引張強度を有していた(図 3)。大型放射光 X 線を用いた高次構造解析を行った結果、ブレンドフィルムは一段階延伸にもかかわらず  $\beta$  構造が発現していた。さらに  $\beta$  構造の相対量と引張強度の間には相関がみられた。高次構造解析の結果から、高次構造モデルを構築した(図 4)。

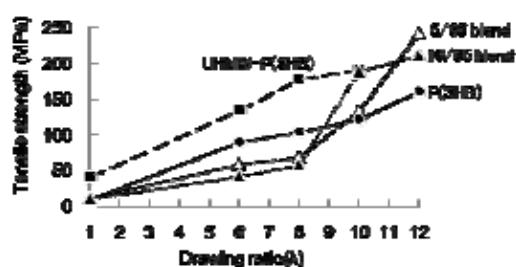


図 3 冷延伸ブレンドフィルムの引張強度

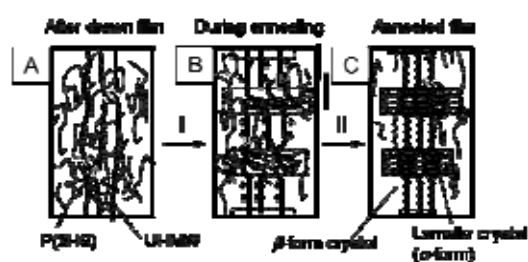


図 4 広角および小角 X 線測定結果から構築した冷延伸ブレンドフィルムの高次構造モデル

### P(3HB)繊維における紡糸条件の最適化と超高分子量P(3HB)の添加効果

超高分子量 P(3HB)と野生株産生 P(3HB)を 5 : 95 の割合でブレンドし、紡糸を行った。180、190、200 °C の三種類の熔融温度を選択し、0-10 分までの熱分解を測定し、熱分解定数を調べた(図 5)。この結果、超高分子量の添加は分解初期で分解を抑制すること

が分かった。これは絡み合いなどによって、熱による分子運動の伝達を遅延させるためだと考えられる。その後、熔融温度、熔融時間等の最適条件を精査した(表 1)。最適条件を使用し、一段階延伸および二段階冷延伸を適用し、ブレンドおよび P(3HB)を使用した高強度繊維の作製を試みた。二段延伸の適用によって P(3HB)および 5/95 ブレンドの引張強度はそれぞれ 631 MPa および 740 MPa まで上昇した。特にブレンド繊維の強度は、野生株産生 P(3HB)繊維の中で最も高い値を示した(図 6)。作製した繊維について大型放射光 X 線を用いた高次構造解析を行った。

表 1 ブレンドの紡糸条件と紡糸性

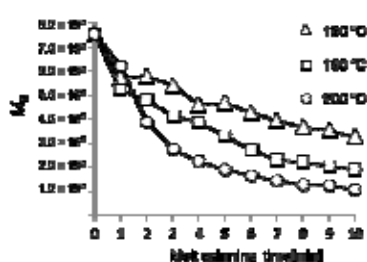


図 5 ブレンドの熔融時間と分子量の変化

Melt-spinning temperature [°C]	Melt-spinning time [min]		
	2	4	5
180	x <sup>a</sup>	x <sup>a</sup>	△
190	x <sup>a</sup>	△	○
200	○	○	x <sup>b</sup>

- x<sup>a</sup>: Unable to be spun because that was solid.
- △: Able to be spun but unable to draw
- : Able to be applied the spinning and drawing
- x<sup>b</sup>: Unable to be spun because the viscosity of that was low

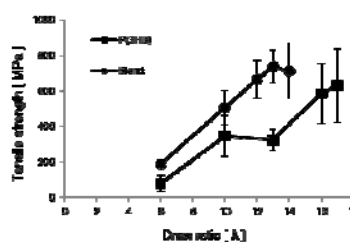


図 6 二段階冷延伸を施した P(3HB) およびブレンド繊維の引張強度

### P(3HB)のβ構造における熱的性質と熔融過程の詳細な高次構造解析

β 構造が存在するフィルム(β フィルム)に対して、大型放射光を用いた昇温リアルタイム X 線測定を行い、β 構造の昇温過程での高次構造変化について詳細な解析を行った。昇温リアルタイム広角 X 線解析の結果から、β 構造は 110 °C 付近から減少し始め、130 °C で完全に消失した。α 構造のみで形成されるフィルム(α フィルム)が温度の上昇と共に結晶由来のピークの減少を伴うのに対して、β 構造を含んだフィルムは結晶由来のピークが上昇し、120 °C 付近から急激な結晶化を示した(図 7)。昇温リアルタイム小角 X 線散乱図において、α フィルムは 120 °C 付近から温度の上昇と共に長周期の上昇をおこなっていた。これはラメラ結晶の再結晶化によるものである。一方、β フィルムは 120 °C 付近で長周期が一度減少しており、その後 140 °C において増加することが分かった(図 8)。これは β 構造が熔融後 α 構造に転移し、その時の収縮力によりラメラ結晶が動いているためであると考えられる。DSC 測定の結果と合わせて、β 構造を含む P(3HB)延伸フィルムの熔融モデルを構築した。

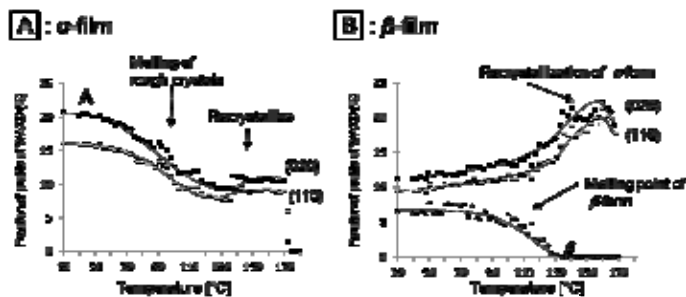


図7 昇温にともなう $\alpha(020)$ 、 $\alpha(110)$ 、および $\beta$ 反射比強度の変化  
A:  $\alpha$ フィルム、B:  $\beta$ フィルム

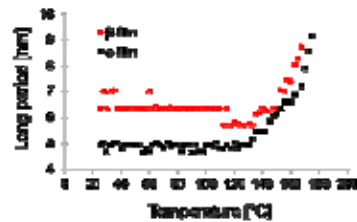


図8 昇温によるラメラ結晶長周期の変化。黒:  $\alpha$ フィルム、赤:  $\beta$ フィルム

### 微生物産生ポリエステルを用いたゲルフィルムの作製、物性および高次構造

高強度フィルムおよび高強度高柔軟性フィルムを作製することを目的として、新規の延伸法であるゲル延伸法を超高分子量 P(3HB)および P(3HB-co-3HH)に適用した。それぞれの貧溶媒を検討したところ、超高分子量 P(3HB)には *p*-xylene、P(3HB-co-3HH)には 1,2-dichloromethan が最適であった。貧溶媒とポリマーを加熱することで溶解させ、急冷することでゲルを作製した。このゲルを乾燥させてゲルフィルムとし、延伸を施すことで高強度化を試みた。超高分子量 P(3HB)ゲルフィルムは非常に脆く、延伸することが難しかった。P(3HB-co-3HH)は室温での延伸が可能であった。P(3HB-co-3HH)延伸ゲルフィルムおよび P(3HB-co-3HH)延伸キャストフィルムの強度は 151MPa と 103MPa であり、高強度化することが出来た。また、延伸前、延伸後、延伸熱処理後のフィルムに対して大型放射光 X 線測定を行い、延伸過程の高次構造変化について詳細な分析を行った(図9)。この結果、延伸された P(3HB-co-3HH)ゲルフィルム内でラメラ結晶は回転していることが分かった。

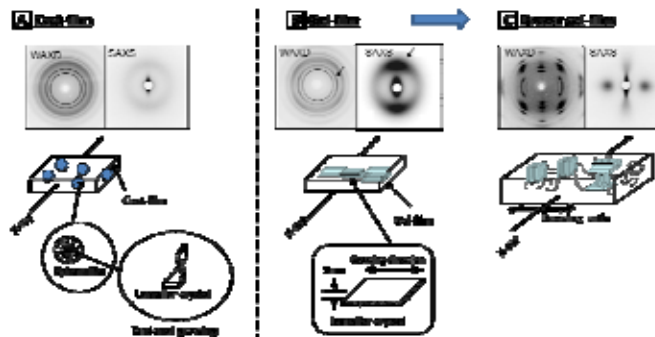


図9 広角および小角 X 線回折測定による P(3HB-co-3HH)ゲルフィルムの高次構造解析 A: キャストフィルム、B: ゲルフィルム、C: 延伸ゲルフィルム

以上、本論文「微生物産生ポリエステルを用いた高強度フィルムおよび繊維の作製と大型放射光による高次構造解析」では、超高分子量 P(3HB)を P(3HB)に少量添加することで超高分子量 P(3HB)単体に匹敵するフィルムおよび繊維の作製に成功した。また、大型放射光 X 線を使用した高次構造を解析することで  $\beta$  構造と物性関係、および昇温時の高次構造変化を観察することが出来た。