

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 加部 泰三

---

現在、石油資源の枯渇、難分解性プラスチックによる環境破壊など、プラスチックに関する環境問題が地球規模で取り上げられています。本研究で対象としたポリ[(*R*)-3-ヒドロキシブチレート](P(3HB))は、糖や植物油などのバイオマスから微生物により生合成されるバイオマスプラスチックであると共に、自然環境中の微生物によって分解される生分解性プラスチックでもあることから、環境にやさしいプラスチックとして期待されています。しかし、これまで P(3HB)は硬くて脆い性質を示すため、材料として利用できませんでした。本論文では、新たに生合成した超高分子量 P(3HB)を用い、P(3HB)の高機能材料化を試みることに、その構造と物性に関する基礎的知見を得ることを目的としています。具体的には、通常の野生株が合成する低分子量の P(3HB)に少量の超高分子量 P(3HB)を添加し、冷延伸を施すことで高強度フィルムおよび繊維の作製を試みました。超高分子量 P(3HB)は絡まり合いが多く、このため少量添加であっても物性、結晶化挙動および高次構造に影響を与える可能性があります。また、高強度化がなされたフィルムおよび繊維に対して、大型放射光を用いた高次構造解析を行い、その構造と物性の相関解明を行いました。

第 1 章の序論に引き続き、第 2 章では、遺伝子組換え大腸菌を用いて生合成した超高分子量 P(3HB)の分子量、熱的性質などの諸性質について詳細に解析しました。さらに、野生株産生 P(3HB)に少量の超高分子量 P(3HB)を添加し、結晶化挙動の解析と高強度なフィルムの作製を試みました。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 P(3HB)を添加しても結晶の成長速度に影響はないが、結晶化時間が速くなることから、超高分子量 P(3HB)は結晶核剤の様に振る舞うことがわかりました。野生株産生 P(3HB)に少量の超高分子量 P(3HB)を添加して作製したフィルムに対して冷延伸法を適用したところ、引張強度が 242 MPa まで増加しました。このフィルム物性は、汎用高分子フィルムであるポリエチレンテレフタレートフィルム (PET フィルム) と同等な強度を有していることがわかり、P(3HB)から汎用高分子並みのフィルムを作製することに成功しました。大型放射光を用いて高次構造解析を行った結果、高強度フィルムには P(3HB)の通常の分子鎖構造である 2 回らせん構造のほかに、新たな平面ジグザグ構造が発現していることがわかりました。

第 3 章では、野生株産生 P(3HB)に少量の超高分子量 P(3HB)を添加し、溶融紡糸条件の最適化と一段階および二段階冷延伸を適用することで、汎用高分子繊維に匹敵する高強度繊維の作製を試みました。溶融紡糸後の分子量測定の結果から、超高分子量 P(3HB)の添加に

よって熱分解速度が抑制されることが分かりました。溶融紡糸繊維に冷延伸を施した結果、超高分子量 P(3HB) を添加したブレンド繊維の強度は 740 MPa まで増加し、ポリプロピレンや PET 繊維並みの強度を有する高強度繊維を作製することに成功しました。大型放射光による X 線回折測定より、高強度繊維中にも高強度フィルムと同様に高強度化に起因すると考えられる平面ジグザグ構造の存在を確認することができ、構造解析により、回折強度と物性の相関を明らかにすることに成功しました。

第 4 章では、第 2 章及び第 3 章で高強度フィルム及び繊維に存在する高強度化の要因である平面ジグザグ構造の発現および溶融過程について、高速示差走査熱量測定（高速 DSC 測定）と大型放射光を用いた昇温リアルタイム X 線測定を用いて詳細な解析を行いました。高速 DSC 測定を行った結果、世界で初めて平面ジグザグ構造の溶融挙動の検出に成功しました。また、昇温リアルタイム X 線測定により、平面ジグザグ構造の発現および溶融過程をリアルタイムで追跡することに成功しました。これらの成果は、高強度フィルムや繊維の実用化に向けた、物性および熱的安定性に対する非常に有意義な基礎的知見であると考えられます。

以上、本論文では、生分解性バイオマスプラスチックの一つである微生物産生ポリエステルから汎用高分子に匹敵する強度を有するフィルムおよび繊維の作製に成功すると共に、大型放射光を用いて、高強度化に寄与する平面ジグザグ構造の発現機構や物性との相関を解明しました。よって、審査委員一同は博士（農学）の学位論文に値するとの結論に至りました。