

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

申請者氏名 張 佳奇

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-*co*-4-ヒドロキシブチレート] (P(3HB-*co*-4HB))は、糖や有機酸などから微生物により生合成されるバイオベー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二酸化炭素と水にまで完全に分解される生分解性プラスチックでもあり、環境にやさしい持続可能なプラスチックとして期待されています。

本論文では、P(3HB-*co*-4HB)の高性能部材化を目指し、熱的および機械的性質などの基礎物性の解析に加え、フィルムおよび繊維への新規成型加工技術の開発、得られた高強度フィルムや繊維の分子鎖構造および高次構造の解明、さらには、その酵素分解性について解明を行いました。

第1章の序論に引き続き、第2章では3種類の共重合組成の異なる P(3HB-*co*-4HB)を用いて、熱的性質などの基礎物性評価に加え、高強度フィルムの作製を目指した新規な冷延伸法の開発を行いました。その結果、ポリマーを一旦熔融した後、ガラス転移点付近である氷水中に急冷することにより非晶質フィルムを作製し、この非晶質フィルムを氷水中で12倍にまで冷延伸することに成功しました。冷延伸された配向フィルムはさらに熱処理を施すことにより、破壊強度 290MPa (メガパスカル)、弾性率 2.8GPa (ギガパスカル) を有する高強度・高弾性率フィルムになることがわかりました。この物性は、石油合成プラスチックのポリエチレンテレフタレートや高延伸されたポリプロピレン (例えば、荷造り紐) に匹敵する物性であることがわかりました。作製した高強度・高弾性率フィルムの内部構造を大型放射光 (SPring-8) の広角および小角X線回折で詳細に解析したところ、平面ジグザグ構造と呼ばれる分子鎖が伸び切った新しい分子鎖構造が存在していることが明らかになりました。さらに、この平面ジグザグ構造の発現機構の提案を行いました。

第3章では、フィルムで開発した冷延伸法を繊維作製にも応用し、破壊強度 300MPa を超える繊維の開発に成功しました。この物性は、マスクなどの不織布の作製に必要な物性を満たしており、今後の実用部材化が期待できます。繊維構造についても、大型放射光のX線回折により詳細に解析し、構造と物性の相関を分子レベルで解明しました。

第4章では、酵素分解性速度の制御を目指して、P(3HB-*co*-4HB)フィルムをプラズマ処理した後、フィルム表面でアクリル酸をグラフト重合させることにより、フィルム表面を疎水性から親水性に変化させました。アクリル酸のグラフト度合いを変化させることによ

り、表面の性質及び酵素分解速度を制御できることを見出しました。

第 5 章では、 $P(3HB-co-4HB)$ の結晶化速度を汎用樹脂並みに上げることを目的に、セルロースナノファイバーにポリエチレングリコールをグラフト結合させた PEG-セルロースナノファイバーを少量添加し、結晶化速度、球晶成長観察を行いました。その結果、結晶化速度が 10 倍以上も速くなり、ポリプロピレン並みになることを見出しました。また、その原因が核形成数の増加と球晶成長速度の増加の相乗効果によるという、これまでにない新しい知見を得ることに成功しました。

以上、本論文では、生分解性バイオベー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。さらに、酵素分解性制御技術の開発および実用化を考慮した結晶化速度の向上など多くの知見を得ることに成功しました。よって、審査委員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文に値するとの結論に達しました。