



Title	Novel Bio-based Polymeric Materials from Bacterial Polyesters
Author(s)	細田, 直
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/34426">https://doi.org/10.18910/34426</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名 ( 細田直 )	
論文題名	Novel Bio-based Polymeric Materials from Bacterial Polyesters (微生物産生ポリエステルを用いた新規バイオベース材料の開発)
論文内容の要旨	
<p>本論文は、微生物産生ポリエステルであるポリヒドロキシアルカン酸(PHA)を用いた新規バイオベース材料の開発に関する研究成果をまとめたものであり、その内容を要約すると以下のようになる。</p> <p>第1章では、ジメチルスルホキシドを溶媒に用いた熱誘起相分離法によりPHB多孔体を作製し、エポキシ化大豆油(ESO)と複合化を行った。PHB多孔体をESOに浸漬し多孔体中にESOを含浸した後、PHBの融点以下でESOの架橋反応を行うことでPHBの結晶性を保持した油脂ベース複合材料を作製した。本材料の動的粘弾性測定の結果、ESO単独硬化物と比較して室温領域の貯蔵弾性率の上昇が確認された。この結果からPHBの結晶性を保持し複合化を行うことで、優れた補強効果が発現することがわかった。引張試験を行ったところ、PHB多孔体との複合化により最大応力、ヤング率の上昇だけでなく、破断ひずみも増加した。これら結果は、PHB結晶による高い補強効果とESOポリマーとPHBの良好な界面接着に起因すると考えられた。</p> <p>第2章では、ヒマシ油をコアとする分岐状ポリ乳酸をポリ(3-ヒドロキシ酪酸-co-3-ヒドロキシ吉草酸)(PHBV)に少量添加し、分岐状ポリ乳酸がPHBVの結晶化に与える影響を評価した。PHBVと分岐状ポリ乳酸を用いて、ブレンドフィルムを作製した。本フィルムの示差走査熱量測定を行ったところ、分岐状ポリ乳酸の添加により、PHBVの結晶化が促進されていることが明らかとなった。また、等温結晶化測定では、PHBV単独と比較してブレンドフィルムの場合には結晶化に要する時間が著しく短縮していることがわかった。以上より、分岐状ポリ乳酸がPHA共重合体の有効な結晶核剤としての作用することが示された。さらにPHBVの結晶化挙動を詳細に調べるためにアブラミプロット解析を行い、結晶化メカニズムについて考察した。</p> <p>第3章では、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸-co-3-ヒドロキシヘキサン酸)(PHBH)とセルロースを用いて高性能バイオベース複合材料を作製した。チオシアノ酸カルシウム水溶液を用いて作製したセルロースゲルをエタノールで洗浄することで微細な骨格を有するセルロース多孔体を得た。本多孔体中にPHBHを充填することで、セルロースの凝集を抑制した複合材料の作製に成功した。本材料の引張試験を行った結果、PHBH単独と比較して、最大応力、ヤング率が上昇し、セルロースがPHBHの優れた補強材として作用していることが示された。さらに、破断ひずみも増加することがわかった。また、熱機械分析により寸法安定性を評価したところ、セルロース多孔体との複合化により熱膨張率が著しく低下することがわかった。以上のように、セルロース多孔体をPHBHの補強材に用いることで寸法安定性に優れた強靭な複合材料の作製に成功した。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名(細田直)		
		(職) 氏名
論文審査担当者	主査	教授 宇山 浩
	副査	教授 桑畠 進
	副査	教授 古澤 孝弘
	副査	教授 林 高史
	副査	教授 南方 聖司
	副査	教授 町田 憲一
	副査	教授 今中 信人
	副査	教授 平尾 俊一
	副査	教授 井上 豪
	副査	教授 安藤 陽一

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、微生物産生ポリエステルであるポリヒドロキシアルカン酸を用いた新規バイオベース材料の開発に関する研究成果をまとめたものであり、その内容を要約すると以下のようになる。

第1章では、熱誘起相分離法により作製したポリ(3-ヒドロキシ酪酸)(PHB)多孔体を補強材に用いて、エポキシ化大豆油と複合化を行い、新規油脂ベース複合材料を合成している。PHBの多孔体を用いて、PHBの結晶性を保持した複合材料を作製することで、脆弱な油脂硬化物の力学物性の改善を達成している。また、力学物性の評価のみならず、熱分析やモルフォロジー観察を行い、複合材料の力学物性が向上した原因について考察している。

第2章では、PHA共重合体の一つであるポリ(3-ヒドロキシ酪酸-co-3-ヒドロキシ吉相酸)(PHBV)用の新規結晶核剤の開発に成功している。ヒマシ油を核とし分岐鎖に乳酸鎖を有する分岐状ポリ乳酸を設計・合成し、分岐状ポリ乳酸がPHBVの結晶化に与える影響を評価している。示差走査熱量測定を偏光顕微鏡観察から、結晶化速度、モルフォロジーを調べ、分岐状ポリ乳酸がPHBVの結晶核剤として有効であることを明らかにしている。さらに、得られた結果を詳細に解析し、分岐状ポリ乳酸を添加した際のPHBVの結晶化メカニズムについて考察している。

第3章では、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸-co-3-ヒドロキシヘキサン酸)(PHBH)とセルロースを用いて高性能バイオベース複合材料を作製している。セルロース多孔体中にPHBHを充填することで、セルロースの凝集を抑制した複合材料の作製に成功している。従来のセルロースを用いた複合材料とは異なり、本手法により作製した材料では強度だけでなく韌性も向上することを見出している。また、セルロースとの複合化により、複合材料の寸法安定性が著しく向上することを明らかにしている。得られた知見から、力学物性や寸法安定性が向上した原因について考察している。

以上のように、本論文では、微生物産生ポリエステルを利用した新規バイオベース高分子材料の開発を行い、その特性の評価を行っている。複合化する化合物の緻密な分子設計や新たな複合化手法を用いることで、微生物産生ポリエステルの高性能化に成功している。これらの結果は、バイオベース高分子材料や複合材料の分野において、基礎・応用の両面から重要な知見を与えている。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。