OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on the Improvement of the Interfacial Compatibility of Polyhydroxyalkanoate-based Composites
Author(s)	田宮, 俊樹
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/82212
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　田宮　俊樹　）	
論文題名	Studies on the Improvement of the Interfacial Compatibility of Polyhydroxyalkanoate-based Composites (ポリヒドロキシアルカン酸複合材料の界面親和性改善に関する研究)

論文内容の要旨

本論文は、微生物産生ポリエステルであるpoly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanote) (PHBH)と異種材料間の界面親和性に着目したバイオマスプラスチックの機能性改善・創発に関する研究成果についてまとめたものであり、その内容の要約は以下の通りである。

第1章では、末端反応性PHBHから合成したポリメタクリル酸メチル (PMMA)とのグラフト共重合体の相溶化剤としての機能を見出した。ビニル基末端PHBH (Vinyl-PHBH)とメタクリル酸メチルの共重合からグラフト共重合体PMMA-*g*-PHBHを合成した。Vinyl-PHBHはプロパルギル基末端PHBH (Propargyl-PHBH)と*p*-azidemethylstyreneを、銅を触媒としたアジド-アルキンの環化付加 (CuAAC)反応によりカップリングすることで得た。合成したグラフト共重合体をPHBH/PMMAブレンドに添加すると、PHBH/PMMAブレンドでみられた海島構造が消失したことを走査型電子顕微鏡 (SEM)により観察した。熱分析の結果から、PMMA-*g*-PHBHの添加量の増加に伴うPHBHのガラス転移温度の上昇およびPHBHの結晶性低下を確認した。PHBH/PMMA/PMMA-*g*-PHBHフィルムの力学物性はPHBH/PMMAブレンドフィルムよりも高い破断ひずみを示し、靭性の向上がみられた。また、PHBH/PMMA/PMMA-*g*-PHBH比を変化させることでブレンドフィルムの機械的強度を制御できた。以上の結果から、合成したPMMA-*g*-PHBHはPHBH/PMMAブレンドにおいて相溶化剤として機能することがわかった。

第2章では、非相溶ブレンドであるPHBHとポリスチレン (PSt)からなるグラフト共重合体PSt-*g*-PHBHを合成し、そのフィルムの材料特性を評価した。PSt-*g*-PHBHはPropargyl-PHBHとアジド化PStをCuAAC反応によりカップリングすることで得た。PHBH/PStブレンドは非相溶系であり、フィルムは不均一かつ不透明であった。一方で、PSt-*g*-PHBHフィルムは高い均一性および透明性を有しており、光透過率およびhaze値においても優れた値を示した。SEMによりPSt-*g*-PHBHフィルム破断面を観察すると、大きな相分離構造のない均一でなめらかな断面であった。熱分析の結果より、PStの重量比が高いPSt-*g*-PHBHでは、PHBHとPStが相分離していることが示唆された。したがって、グラフト化によりPHBHとPStの相溶性は改善され、グラフト共重合体中での相分離もミクロスケールに抑えることができた。力学物性に関して、PHBH/PStブレンドはPSt比が増加しても弾性率および引張強度は改善されなかったが、PSt-*g*-PHBHの弾性率および引張強度はPSt比の増加に伴い向上した。Pukánszkyモデルを用いることで、PSt-*g*-PHBHで見られた機械的特性の改善はPHBHとPSt間で応力が伝達しやすくなったためであると推察された。以上より、Propargyl-PHBHを用いて他の機能性ポリマーにグラフト化することで、PHBHの種々の物性改善を達成した。

第3章では、シリカ粒子 (SiO_2)表面にPHBHをグラフトすることで、PHBH/SiO_2複合材料におけるフィラーの分散性およびフィラー/マトリクス界面の親和性に及ぼす効果を検証した。Propargyl-PHBHとアジド基を表面にもつSiO_2からPHBHをグラフトしたSiO_2 (SiO_2-PHBH)を作製した。SEMにより、PHBH/SiO_2フィルムではフィラーの凝集がみられたが、PHBH/SiO_2-PHBHではフィラーの均一分散を観察した。PHBH/SiO_2-PHBHの弾性率および降伏応力はPHBH/SiO_2よりも高い値を示した。Halpin-Tsaiモデルより、弾性率の向上はフィラーの均一分散によるものであると推察された。PukánszkyモデルおよびNicolais-Narkisモデルより、降伏応力の増加はフィラー/マトリクス間の界面接着性の増強によるものと明らかにした。したがって、Propargyl-PHBHを用いてSiO_2表面へPHBHをグラフトすることで、PHBH/SiO_2コンポジット中の界面親和性が改善し、材料の機械的強度が向上することがわかった。

以上、本研究は末端反応性PHBHによりポリマーブレンドや複合材料中にある界面を制御することで、PHBHの物性を改善できることを提示した。得られた成果は、PHBHをはじめとした様々なバイオベースポリマーにも適用でき、バイオマスプラスチックの用途拡大に貢献し、環境問題やエネルギー問題の解決に繋がる点において有望である。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　田宮　俊樹　）

	（職）	氏　名
論文審査担当者		
主 査	教授	宇山　浩
副 査	教授	桑畑　進
副 査	教授	藤内　謙光
副 査	教授	櫻井　英博
副 査	教授	林　高史
副 査	教授	南方　聖司
副 査	教授	今中　信人
副 査	教授	佐伯　昭紀
副 査	教授	中山　健一
副 査	教授	能木　雅也
副 査	教授	古澤　孝弘

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poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanote) (PHBH)からなるポリマーブレンドおよび複合材料内にある異種材料間の界面親和性に着目したバイオマスプラスチックの機能性改善に関する研究成果についてまとめたものであり、その内容の要約は以下の通りである。

第1章では、末端反応性PHBHから合成したポリメタクリル酸メチル (PMMA)とのグラフト共重合体PMMA-*g*-PHBHの相溶化剤としての機能を評価している。PMMA-*g*-PHBHの合成は末端ビニル化PHBHとメタクリル酸メチルの共重合により達成している。走査型電子顕微鏡 (SEM)観察および熱分析の結果から、得られたグラフト共重合体のPHBH/PMMAブレンドへの添加による両高分子の相溶性の改善を明らかにしている。PHBH/PMMA/PMMA-*g*-PHBHフィルムの力学物性はPHBH/PMMAブレンドフィルムよりも高い破断ひずみおよび靭性をもつことを見出している。以上の結果から、合成したPMMA-*g*-PHBHがPHBH/PMMAブレンドにおいて相溶化剤として機能することを示している。

第2章では、高い弾性率および透明性をもつポリスチレン (PSt)へのPHBHのグラフト化によるバイオベースプラスチックの高機能化を提案している。グラフト共重合体PSt-*g*-PHBHの合成は末端プロパルギル化PHBHとアジド化PStの銅を触媒としたアジド-アルキンの環化付加 (CuAAC)反応により成功している。PSt-*g*-PHBHフィルムは、PHBH/PStブレンドフィルムと比較して、光学特性および力学的物性に優れていることを見出している。また、熱分析の結果およびPukánszkyモデルから、グラフト共重合体中での相分離構造および応力伝達機構について考察されている。このように、本章では、PHBHのPStへのグラフトによる微生物産生ポリエステルの様々な物性改善が記されている。

第3章では、PHBHをグラフトしたシリカ粒子 (SiO_2-PHBH)のPHBHマトリクス中におけるフィラーとしての性能を検討している。シリカ粒子 (SiO_2)表面へのPHBHのグラフト化はCuAAC反応により末端プロパルギル化PHBHと表面アジド化SiO_2をカップリングさせることで達成している。SEM観察および熱分析から、SiO_2表面へのPHBHの修飾によるフィラーの均一分散性およびフィラー/マトリクス間の界面接着性の改善を見出している。また、PHBH/SiO_2-PHBHの弾性率および降伏応力はPHBH/SiO_2よりも高い値を示すことがわかり、それぞれ、フィラーの分散性向上およびフィラー/マトリクス界面における親和性増強によることが理論的に明らかにされている。

以上のように、本論文による成果はPHBHベースのポリマーブレンドや複合材料中にある界面を制御することで、PHBHの物性が改善できることを提示している。得られた成果はPHBHに限らず様々なバイオベースポリマーにも適用でき、バイオマスプラスチックの普及に貢献しうる。よって、博士論文として価値あるものと認める。