

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻
平成 31 年度博士課程入学
氏名：大村 拓
指導教員：岩田 忠久

論文題目：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]伸縮性繊維
の創製と大型放射光を用いた高次構造解析および海洋分解性評価

第一章 序論

プラスチックによる海洋汚染が深刻化している近年、生分解性プラスチックが注目されている。その中でも、海洋分解性を示す微生物産生ポリエステル (PHA) は特に注目されている。PHA は高分子科学や微生物科学などの様々な分野において、勢力的に研究が行われ、生合成プロセスから高性能材料化、生分解機構に至るまで様々なことが明らかとなっている。特に、高強度な材料化に関する研究は多く報告されている。その中でも繊維に関する研究においては、単繊維としての利用を主な目的として、高強度かつ高弾性率繊維の開発に注力されている。しかし、強度が強いだけでは様々な用途への応用展開は難しい。特に漁具において魚に違和感を与えずに釣るための漁具や、可動域を縫合する手術用縫合糸などへの展開を考慮すると、強度に加え“伸縮性”は重要な因子である。

そこで本研究では、PHA の一種であるポリ[(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)) を用いて、これまでには存在しない、生分解性を有した伸縮性繊維の作製を目的とした。また、得られた繊維の伸縮機構や、種々の分解性 (熱分解・微生物分解) について調べた (Fig. 1)。

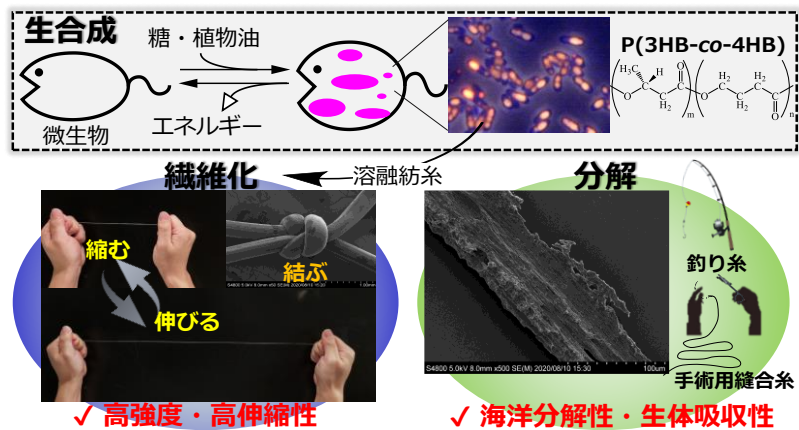


Fig. 1. 微生物により生合成された P(3HB-co-4HB)から熔融紡糸による伸縮性繊維の作製と海洋分解性評価

第二章 新規熔融紡糸法による高強度かつ伸縮性を有するポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート-co-4-ヒドロキシブチレート]繊維の創製と物性および高次構造解析

微生物産生ポリエステル (PHA) は熱可塑性プラスチックであるが、融点と熱分解温度が近いため、熱成形中に著しい分子量低下が進行し、得られた材料の強度に大きく影響する。そこで、熱分解を抑制した新たな熔融紡糸を開発し、PHA の一種である P(3HB-co-4HB)から単一繊維を作製した。通常、結晶性高分子の熱成形は、融点以上で結晶を全て熔融させた状態で行う。しかし

ながら、本研究では P(3HB-co-16 mol%-4HB)に対して、融点以下で結晶を一部残存させたまま、非晶領域が熔融流動する温度にて熔融紡糸（成形）するという新しい手法を開発し、P(3HB-co-16 mol%-4HB)の繊維化を行った。融点以下の低温で紡糸したことにより、本手法により得られた繊維の分子量は熔融紡糸を行う前の分子量を維持しており、熱安定性が低い PHA に対して非常に有効的であった。また、作製した繊維は 2~3 倍伸び縮みする伸縮性と大人の手でも切れない十分な強さを有していた (Fig. 2)。この伸縮性や強度は、既存のポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP)、漁具や医療分野で使用されているナイロン (PA) などの非生分解性の伸縮性繊維と同程度もしくはそれ以上であった。P(3HB-co-4HB)は海洋分解性だけではなく生体吸収性も有するため、抜糸不要な手術用縫合糸などの医療材料への展開も大いに期待できる。

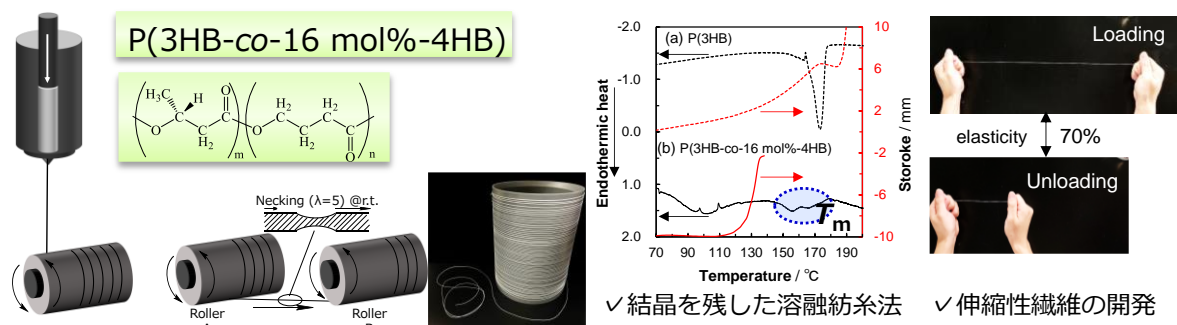


Fig. 2. 結晶を一部残存させて熔融紡糸する新規熔融紡糸法による伸縮性繊維の作製

第三章 大型放射光を用いたリアルタイム X 線高次構造解析によるポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート-co-4-ヒドロキシブチレート]繊維の伸縮機構の解明

第二章で作製した P(3HB-co-16 mol%-4HB)伸縮性繊維の伸縮機構を、大型放射光を用いて解明した。(1)X 線の直径を小さく絞ることで照射位置を選択可能な、マイクロビーム X 線測定により繊維内部の二種類の分子鎖構造の分布と(2)動的 X 線測定による伸縮時の高次構造解析の二点から伸縮機構の解明を行った。P(3HB-co-16 mol%-4HB)を含む PHA の分子鎖構造には 2 回らせん構造と平面ジグザグ構造の 2 種類が存在する。通常結晶化によって得られるラメラ結晶を構成する最も安定な構造である、2 回らせんの分子鎖から形成される α 晶、応力がかかった時に発現する平面ジグザグ構造の分子鎖から形成される β 晶と呼ばれるものである。得られた P(3HB-co-16 mol%-4HB)伸縮性繊維に応力かける前 (0 N, 0 MPa) の二次元広角 X 線回折図 (2D-WAXD) においては、PHA の最も安定した結晶構造である α 晶が配向した回折パターンのみが観察された。その後、応力をかけてヒステリシス曲線で観察される弾性領域を超えた点 (2.4 N, 30 MPa) 以降で、赤道線上に平面ジグザグ構造の β 晶に由来する新しい回折が観察された。その後、最大応力 (6.6 N, 107 MPa) まで応力をかけると β 晶の回折強度は増加し、除荷に伴って β 晶の回折強度は弱くなり、最終的には β 晶に由来する回折は消失した (0 N, 0 MPa)。伸縮試験に伴い、同様の挙動を繰り返した。すなわち、P(3HB-co-16 mol%-4HB)伸縮性繊維の伸縮性には、 β 晶の可逆的な転移が寄与していることを明らかにした。また、約 6.6 N の荷重をかけて引き伸ばした P(3HB-co-16 mol%-4HB)繊維を 5 μm 間隔で、繊維軸に対して垂直にスキャンした結果、延伸時の β 晶は繊維内

に均一に分布していることが明らかとなった。これら広角 X 線回折や小角 X 線散乱測定から、伸縮時の結晶サイズや結晶格子、長周期などの詳細な解析を行うことで、伸縮過程における高次構造モデルを提案した。

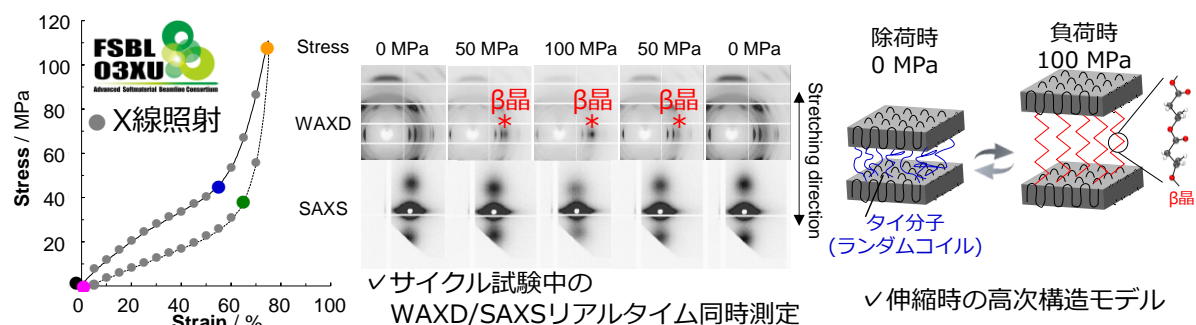


Fig. 3. 大型放射光を用いた動的 X 線高次構造解析とそこから得られた伸縮機構モデル

第四章 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]の熱分解機構

PHA は熔融プロセス下での熱安定性が低いため、熱成形中に著しい分子量低下が進行する。しかし、PHA から材料を作製するには熱熔融プロセスは必須である。そこで、以前からその原因を突き止めるために PHA の熱分解に関する研究が行われてきた。最近では、プラスチックのケミカルリサイクルという観点から、PHA のみならず、脂肪族ポリエステル熱安定性・熱分解に関する研究が再び重要視されている。このように、高分子の熱分解に関する研究は重要視されてはいるものの、評価方法の不一致や昇温過程の影響を考慮すること、いくつもの反応が同時に進行することなどの要素が多く存在しており、熱分解機構の把握をより一層困難にしている。このような、特定の高温領域での反応を精密に解析するには、従来の方法に加えて動力学解析が有効である。そこで、従来の熱分解解析法に加え動力学解析による P(3HB-co-16 mol%-4HB) の熱分解機構を提案した。P(3HB-co-16 mol%-4HB) の熱分解は 30 分間の等温熱分解で 90~100% 進行し、熱分解性生物のほとんどを回収することができた。つまり、P(3HB-co-16 mol%-4HB) は熱分解によるケミカルリサイクルが可能であることを示唆している。さらに、回収率は汎用性プラスチックのケミカルリサイクルに比べて高いことが示された。この熱分解生成物を同定し、動力学解析と組み合わせることで、これまでランダム分解のみで進行すると考えられてきた P(3HB-co-4HB) の熱分解が、熱分解初期はランダム分解が進行し、それに続いて、途中から自己加速的な分解 (解重合) が進行することを明らかにした。

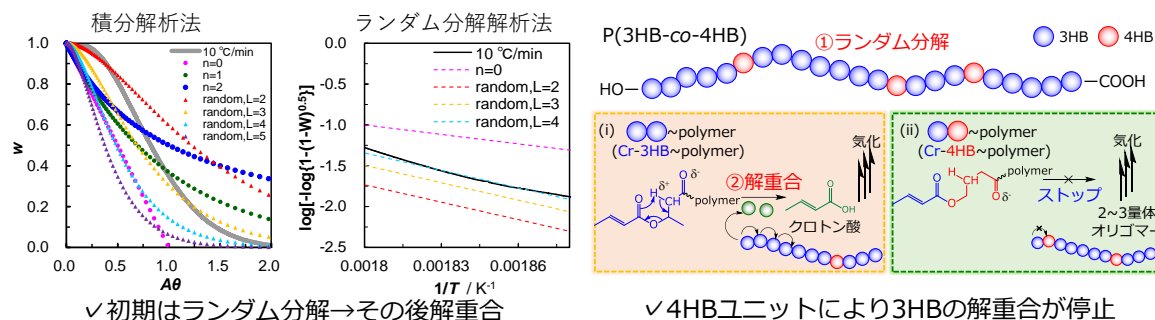


Fig. 4. 動力学解析による P(3HB-co-16 mol%-4HB) の熱分解機構の解明と推定される分解挙動

第五章 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]の微生物分解性評価

昨今の非生分解性プラスチックによる海洋汚染問題を受け、生分解性プラスチックが注目されている。その中でも特に、海でも生分解する海洋生分解性プラスチックが注目されている。この海洋生分解性プラスチックの定義は、「出発原料は石油やバイオマスなどを問わず、海洋中で微生物により水と二酸化炭素にまで分解されるプラスチック」である。これまで研究開発が進み、国際規格化が存在する土壌分解やコンポスト分解、活性汚泥分解などと比較して、海洋では微生物数が少ないことや温度が低いことが原因で、既存の生分解性プラスチックでも分解されにくい傾向にある。そこで、作製した P(3HB-co-16 mol%-4HB)伸縮性繊維の自然環境水中での微生物分解性を評価した。実験室で自然環境水中を用いた生分解試験を行うと、まずは自然環境中に存在する微生物が酵素を分泌し、酵素によりポリマーを分解する。その後、酵素分解された生成物を微生物が体内へと取り込み代謝することで、水と二酸化炭素にまで分解する。東京湾の海水や東京大学構内の三四郎池の環境水を用いて P(3HB-co-16 mol%-4HB)繊維の生分解性を評価した結果、微生物の酵素分解により約 1 か月で 100%の重量減少を示した。酵素分解後に生成した水可溶物質が完全に二酸化炭素と水にまで完全生分解されているかを、生物化学的酸素要求量 (BOD) 試験により確認した。その結果、BOD 生分解度は約 1 か月で約 70%を示し、P(3HB-co-16 mol%-4HB)は優れた海洋分解性を示した。また、P(3HB-co-16 mol%-4HB)繊維の高次構造が与える海洋分解速度への影響を評価した。その結果、延伸繊維 (ポーラス) > 延伸繊維 (非ポーラス) > 未延伸繊維の順番に分解速度が速く、高次構造により分解速度が制御できることが示唆された。

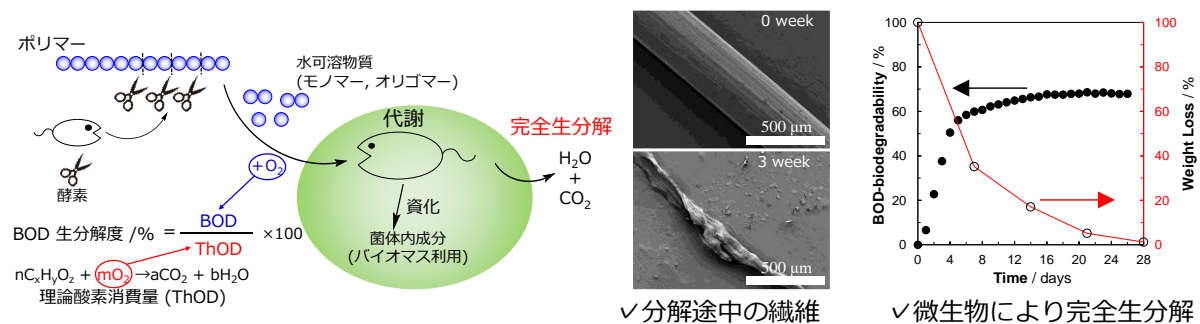


Fig. 5. 微生物による生分解性プラスチックの生分解機構と伸縮性繊維の海洋分解性

第六章 総括

本論文では、新規熔融紡糸法を開発し P(3HB-co-16 mol%-4HB)伸縮性繊維を作製した。また、その伸縮性に及ぼす分子鎖構造および高次構造についてまとめ、今後の展望や課題についてまとめた。P(3HB-co-16 mol%-4HB)を熔融紡糸することにより、これまで存在しなかった生分解性を有する伸縮性繊維の開発と高次構造解析、および分解性 (熱分解性・海洋分解性) の評価までを一貫して行った。本研究で作製した P(3HB-co-16 mol%-4HB)繊維は十分な強度と伸縮性を併せ持ち、海洋を含むすべての自然環境下で生分解するとともに生体吸収性も有する。従って、海洋汚染プラスチックの約 50%を占める釣り糸や漁網などの漁具を始め、従来の手術用縫合糸などの医療繊維材料にはない伸縮性を活かした用途への利用が期待できる。