

## 審査の結果の要旨

氏名 大村 拓

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。本論文では、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。

通常、結晶性高分子の熱成形は、融点以上で結晶を全て溶融させた状態で行う。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、非晶領域が溶融流動する温度にて溶融紡糸 (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。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力でも切れない十分な強さを有していた。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。

作製した P(3HB-*co*-16 mol%-4HB) 伸縮性繊維の伸縮機構を、大型放射光による時分割 X 線回折法を用いて解明した。その結果、繊維の伸縮性には、平面ジグザグ構造の可逆的な転移が寄与していることを明らかにした。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。

また、高分子材料において最も重要な熱分解挙動についても検討を行い、二つの領域 ((i) 重量減少が進行しない低温域, (ii) 重量減少が進行する高温

域)における P(3HB-co-16 mol%-4HB) の熱分解機構を提案した。さらに熱分解生成物を同定し、動力学的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。

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伸縮性繊維の生分解性を評価した結果、微生物の分泌する酵素により約 1 か月で 100% の重量減少を示した。水中の微生物による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、優れた海洋分解性を示した。

以上本論文では、PHA の一種である P(3HB-co-16 mol%-4HB) から新規材料を創出し、その材料物性やメカニズム、その後のリサイクル性および生分解性を評価することで、材料としての実用性を示した。審査員一同はこれらの研究成果は学術および応用のいずれの観点からも重要であると判断した。

よって、本論文は博士 (農学) の学位請求論文として合格と認められる。