

氏名	り じえちゃん 李 在 昌
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学位記番号	博甲第 507 号
学位授与の日付	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 3 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 先端ファイブロ科学専攻
学位論文題目	Higher-order Structure and Mechanical Properties of the Microbial Polyesters Uniaxially and Biaxially Drawn Films. (微生物産生ポリエステル一軸および二軸延伸フィルムの高次構造と力学的性質) (主査)
審査委員	教授 山根秀樹 教授 伊藤 孝 教授 浦川 宏 准教授 奥林里子 准教授 櫻井伸一

### 論文内容の要旨

微生物産生ポリエステルは、再生産可能な有機化合物をある種のバクテリアに炭素源として与えることにより発酵合成されるバイオベースポリマーであり、ヒドロキシアルカン酸のエステルであることより、poly(hydroxyalkanoate)(PHA)と呼ばれる。生分解性を示すのみならず生体適合性にも優れており、また生産方法も省エネルギー型であるため、医用材料のみならずエコマテリアルとしての使用が期待されている。しかしながら、纖維やフィルムへの成形が非常に困難であり、未だ実用化していないのが現状である。

PHAはガラス転移温度が室温以下で結晶化速度もきわめて低い。そのため溶融状態から室温へ冷却する際に結晶化せず、非晶性液体となり、徐々に粗大球晶の集合体となる。このような性質のため、成形加工が困難であり、堅くて脆い材料とされている。このPHAの纖維化については、紡糸ラインでの結晶化を促進する方法、あるいは紡糸ラインをガラス転移温度以下に急冷することにより非晶のガラス状纖維とし、これをガラス転移温度直上の温度で延伸することにより配向結晶化させる方法などが報告されている。しかしながら、PHAのフィルム成型には、上記の方法を用いるのは困難である。フィルム成型ラインには大きな張力を発生させることは困難であり、フィルム成型ラインを非晶状態に保つことも困難である。

本研究では、粗大球晶の凝集体からなるPHAフィルムにロール延伸を施すことにより、フィルムの延伸性が著しく向上することを見出した。すなわち、溶融圧縮で作製したフィルムをある温度で結晶化させ、低倍率のロール延伸を施すことにより一軸延伸性が著しく向上し、優れた力学的性質を有するフィルムが得られることを明らかにした。また、ロール延伸を施したフィルムに同時二軸延伸を施すことも可能となつた。得られたフィルムを用い、各プロセスにおける高次構造と力学的性質の変化について調査することをこの研究の目的とした。試料として共重合体 PHA の一つである poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)(PHBH)を用いた。

第1章は、研究の背景と研究の目的について述べている。

第2章では、ロール延伸後に一軸延伸したPHBHフィルムの構造物性について述べた。まず、PHBH圧縮成型フィルムに施すロール延伸倍率と、それによる達成可能な一軸延伸倍率との関係について検

討した。その結果、2倍のロール延伸倍率が最も適当であり、それ以下あるいはそれ以上のロール延伸倍率では、達成可能な一軸延伸倍率が低下することがわかった。2倍にロール延伸したフィルムは10倍までの一軸延伸が達成でき、178MPaの引張強度、1.4GPaの引張弾性率を示した。一軸延伸倍率の上昇と共に、結晶の配向が進行し、高倍率の一軸延伸フィルムでは $\beta$ 晶が観察された。ロール延伸後、高度な一軸延伸を施したフィルムの構造は単純な一軸配向ではないことが広角X線回折により確認された。

第3章では、一軸延伸フィルムの詳細な高次構造について述べている。フィルムの広角および小角X線散乱パターンを詳細に検討した結果、ロール延伸したPHBHフィルムにはロール延伸によって変形された結晶と変形されてない結晶が混在し、ロール延伸倍率につれ、変形された結晶のc軸はフィルム面の法線方向へ配向し、変形されてない結晶のc軸はロール延伸方向に配向していることがわかった。また、ロール延伸後に一軸延伸を施したフィルムでは、ロール延伸で変形されてない結晶の高度な一軸伸長によりラメラ間のtie分子が引き伸ばされ $\beta$ 晶と呼ばれる平面ジグザグの結晶が発現することがわかった。ロール延伸で変形された結晶のc軸は一軸延伸によりさらにフィルム面に垂直に配向した。すなわち、ロール延伸後、高度に一軸延伸されたPHBHフィルムには、c軸が一軸延伸方向に平行な構造、c軸がフィルム面に垂直に傾く構造、および $\beta$ 晶が混在していることを明らかにした。

第4章では、ロール延伸後に二軸延伸を施したPHBHフィルムの構造と物性について検討した。二軸延伸プロセスに対しては、一軸延伸プロセスより低い1.4倍にロール延伸したフィルムが高い二軸延伸性を示し、その倍率は $2.3 \times 2.3$ に至った。二軸延伸を2ステップに分け行ってみたところ、さらに高い延伸倍率が達成できた。ロール延伸で1.4倍延伸したフィルムを用いて1stステップの二軸延伸で1.5倍延伸し、さらに二軸延伸(2ndステップ)を施した結果、 $3.2 \times 3.2$ 倍の総延伸倍率が達成できた。ロール延伸後、2段階で二軸延伸を施したPHBHフィルムには、結晶のc軸がフィルム面からフィルム面の法線に傾く構造、c軸がすでにフィルム面にほとんど垂直に配向している構造の二種類の構造が確認された。

第5章には全体の総括を述べた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、一般に成形性が低く、優れた力学的性質が得られないとされている微生物産生ポリエステル(PHA)フィルムの高性能化プロセスについて検討し、各プロセスにおける高次構造および力学的性質の変化について議論している。一軸あるいは二軸伸長による延伸工程が困難である粗大球晶の集合体からなるPHAフィルムにせん断が主な変形様式となるロール延伸を施すことにより、フィルムの柔軟性が著しく向上し、伸長による延伸が容易になることを見出している。さらに、ロール延伸および一軸あるいは二軸延伸に伴う球晶の変形、破壊および配向のメカニズムを広角X線回折および小角X線散乱により詳細に解析し、フィルムの高性能化メカニズムを明らかにしている。また、本論文に述べられているプロセスは、そのまま工業化が可能であり、学術的および工業的価値が極めて高い。

以上の結果により、本論文の内容は十分な新規性と独創性ならびに高い学術的および工業的な価値があると認められた。

本論文の内容は、申請者を筆頭著者とする論文にまとめられ、レフェリーシステムの確立している学会誌に2報発表され、1報は投稿準備中である。なお、申請者は下記学術論文1により、平成18年度纖維学会論文賞を受賞している。

1. Jae-Chang Lee, Yukiko Furuhashi, Yutaka Kawahara and Hideki Yamane, Mechanical Properties and Higher Order Structures of the Bacterial Polyester Highly Oriented Films, *Sen'i Gagakkaishi*, Vol.62, No.10, 219~225, 2006
2. Jae-Chang Lee, Akifumi Yasui, Yeonhwan Jeong, Shin-ichi Sakurai and Hideki Yamane, Higher Order Structural Analysis of Bacterial Polyester Highly Oriented Films, *Polymer* (in press)
3. Jae-Chang Lee, Nobuki Kato, Akifumi Yasui, Yeonhwan Jeong, Shin-ichi Sakurai and Hideki Yamane Mechanical Properties and Higher Order Structures of Bacterial Polyester Biaxially drawn Films (to be submitted)