

| | |
|---------------|--|
| 氏 名 | ぐえん ばん とあん NGUYEN VAN TOAN |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (工学) |
| 学 位 記 番 号 | 博甲第 1068 号 |
| 学 位 授 与 の 日 付 | 令和 4 年 9 月 26 日 |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 |
| 研究科・専 攻 | 工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | Melt-Isothermal Crystallization Kinetics of Microbial Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) in the Bulk and Ultrathin Films (3-ヒドロキシ酪酸と 3-ヒドロキヘキサン酸の共重合ポリエステルのバルクおよび超薄膜における溶融状態からの等温結晶化キネティクス) |
| 審 査 委 員 | (主査)教授 佐々木園 教授 櫻井伸一 准教授 青木隆史 |

論文内容の要旨

近年、使用済石油系プラスチックによる土壤・海洋汚染や大気中の二酸化炭素濃度の増大による地球温暖化が環境問題として深刻化している。これらの環境問題を解決するアプローチの一つとして、微生物による生分解性プラスチックの工業生産技術が開発、実用化された。微生物が生産するポリ 3-ヒドロキシ酪酸 (P3HB) は土壤・海洋生分解性を有しており、資源の循環型ライフサイクルを実現する素材である。しかしながら、P3HB は固体状態で脆く、融点と熱分解温度が近い。また、融体から結晶核が生成するまでの時間 (結晶化誘導期) が長く、核形成後の結晶化速度が高いため、溶融成型加工での構造物性制御が難しい。これらの欠点を補う素材として、3-ヒドロキシ酪酸(3HB)と 3-ヒドロキシヘキサン酸(3HH)のランダム共重合体 (PHBH) が開発された。すでに PHBH の基本的構造・物性に関する学術的研究が行われていたが、結晶化キネティクスについて十分な検討がなされていなかった。本学位論文研究では、PHBH の溶融状態からの等温結晶化挙動を分子～ラメラスケールで評価し、PHBH の結晶化キネティクスと高次構造の形成における 3HH 含有率の影響について論じた。さらに超薄膜空間に高分子鎖を閉じ込めた系での PHBH の結晶化キネティクスについて、バルクのそれと比較検討することで示した。これらの研究成果は学位論文として全二章にまとめられている。

本学位論文研究で用いた試料は、微生物が生産した P3HB ホモポリマー (重量平均分子量 (M_w)(g/mol) : 5.8×10^5 ・分子量分布(M_w/M_n) : 4.68) と 3HH の含有率が 3.2, 5.8, 10.6 mol% の PHBH ((株) カネカより提供、略称・ M_w (g/mol)・ M_w/M_n : PHBH3・ 8.12×10^5 ・3.22、PHBH6・ 6.07×10^5 ・5.47、PHBH11・ 4.57×10^5 ・3.84) であった。実験には、P3HB と各 PHBH を再結晶化法で精製したバルク試料と、それらのクロロホルム溶液からスピンドル法により Si 基板上に製膜した膜厚約 50nm の超薄膜試料が用いられた。

溶融状態からの等温結晶化実験では、最初に窒素雰囲気下で試料を P3HB の融点より約 10°C 高温で溶融した。次に任意の結晶化温度 (T_c 、約 60, 70, 80°C) まで急冷 (温度ジャンプ) して過

冷却融体を得た。その後 T_c で一定時間試料を保持することにより等温結晶化させた。等温結晶化過程におけるバルク試料の構造発展は、大型放射光施設 SPring-8 ((国研) 理化学研究所) の高輝度 X 線を利用した時間分解広角 X 線回折(WAXD)・小角 X 線散乱(SAXS)測定および超高速示唆走査熱量(DSC)測定で追跡した。超薄膜試料の構造変化は、前述の高輝度 X 線光源と X 線の全反射現象を利用した微小角入射広角 X 線回折(GIWAXD)・小角 X 線散乱(GISAXS)時間分解測定で評価した。申請者を含む研究グループは、本研究の目的に特化した計測システムを構築し、独自に設計・製作した加熱試料セルを用いて放射光利用実験を成功させている。数秒刻みで連続的に収集した回折・散乱データと熱分析データに対して定量的な解析がなされた。

第一章で、PHBH バルクの結晶化に関する以下の研究成果が示された：

- 3HH 含有率が増大すると、いずれの T_c でも PHBH の一次核生成速度と結晶化速度が低下することが明らかになった（ここでの結晶化速度は核生成速度と結晶生成速度のコンボリューションで表される）。また、PHBH では 3HB 成分のみが結晶化して P3HB と同じ直方晶系結晶構造が形成されることも確認されている。これらのことから、核生成や結晶成長に必要な 3HB 成分の自己拡散が 3HH 成分により阻害されたことが示唆された。また、Avrami 式を用いた速論的解析で P3HB と PHBH では、核生成機構と結晶成長次元が異なることも確認されている。
- PHBH の結晶化過程では、多くの線状高分子と同様に、過冷却融体から中間構造を経由して熱力学的に安定な結晶構造が形成されることが分かった。3HH 含有率が増大すると中間構造の形成と中間構造から熱力学的に安定な結晶構造への変化が緩慢になることが示された。
- 結晶化初期に出現する中間構造は長周期を有していた。PHBH の場合は、中間構造がラメラ積層構造へと変化する際に長周期が減少したことから、この構造変化の過程で薄いラメラ（板状微結晶）が新たに形成されたことが示唆された。ラメラの厚みは時間経過に伴い増大した。また、3HH 含有率が増大すると、PHBH のラメラの厚みは減少しラメラ積層間隔（長周期）が増大した。これは、3HH 成分がラメラに取り込まれず 3HB ラメラの厚化成長を阻害したためと考えられる。

第二章では、PHBH 超薄膜の結晶化に関する以下の研究成果が示された：

- 同じ結晶化条件のバルク試料と比較すると、超薄膜試料の方が一次核生成速度と結晶化速度が低くなることが明らかになった。超薄膜空間に PHBH 鎮が閉じ込められた効果により、結晶化に必要な 3HB 成分の自己拡散が抑制されたことが示唆された。
- P3HB 超薄膜で形成したラメラは T_c に依存して異なる選択的配向性を示した。また、結晶化速度が最大になる T_c のみで、等温結晶化初期過程にラメラの選択的配向性が Edge-on 型から Flat-on 型へ変化したことが分かった。ここでの Edge-on 型および Flat-on 型配向とは直方晶系 c 軸（分子鎖軸）が Si 基板表面にそれぞれ平行および垂直に配向した状態である。このことから、最初に生成する Edge-on 型配向結晶と遅れて現れる Flat-on 型配向結晶の成長速度の違いが超薄膜でのラメラの選択的配向性に影響することが示唆された。同じ T_c 領域では、いずれの PHBH 超薄膜でも等温結晶化初期から Edge-on 型配向ラメラが形成され、ラメラと非晶とが不規則に積層した高次構造が構築されることが分かった。P3HB と PHBH の超薄膜の等温結晶化過程におけるラメラの選択的配向性と凝集状態に違いが見ら

れたのは、3HB 成分の結晶化に伴う系の自由エネルギー変化と結晶成長の動力学的効果が異なるためと考えられる。

本学位論文研究の成果は学術的意義を有しているだけでなく、PHBH の高性能化および新規溶融成型加工技術の開発に重要な知見となる可能性が示された。

論文審査の結果の要旨

本学位論文では、微生物が生産した 3-ヒドロキシ酪酸(3HB)と 3-ヒドロキシヘキサン酸(3HH)のランダム共重合体 (PHBH) の溶融状態からの等温結晶化挙動を分子～ラメラスケールで評価し、得られた実験データを定量的に解析することにより、PHBH の結晶化キネティックスと高次構造の形成における①3HH 含有率の影響と②超薄膜空間に高分子鎖を閉じ込めた系の影響について論理的な説明と議論がなされている。実験では放射光の高輝度 X 線が光源に利用されており、短時間露光で収取した高 SN 比の散乱データから繊細な構造変化の議論が可能であることが示されている。また、超薄膜試料の結晶化を追跡するために構築した X 線散乱計測技術について、先端性と新規性が認められる。本学位論文の内容は工学的に非常に価値が高いと判断された。したがって、本学位論文は博士論文として十分な水準を満たしていると判定された。

本論文の基礎となった学術論文二編を以下に示す。すべてレフェリー制度の確立した国際的に著名な学術誌に掲載されており、いずれも申請者が筆頭著者である。

1. Van Nguyen, T.; Nagata, T.; Noso, K.; Kaji, K.; Masunaga, H.; Hoshino, T.; Hikima, T.; Sakurai, S.; Yamamoto, K.; Miura, Y.; Aoki, T.; Yamane, H.; Sasaki, S.,
“Effect of the 3-Hydroxyhexanoate Content on Melt-Isothermal Crystallization Behavior of Microbial Poly(3-Hydroxybutyrate-*co*-3-Hydroxyhexanoate)”,
Macromolecules, **54**, 8738–8750 (2021). (第一章)
2. Van Nguyen, T.; Nagata, T.; Noso, K.; Kaji, K.; Masunaga, H.; Hoshino, T.; Sakurai, S.; Sasaki, S.,
“Comparison between Ultrathin Films and the Bulk of Microbial Poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate) with Regard to Their Melt-Isothermal Crystallization Kinetics”,
Macromolecules, **55**, 6076-6089 (2022). (第二章)