

京都大学	博士 (工学)	氏名	Lee, Jisuk
論文題目	Processability and Foamability of Marine Degradable Bio-polymer, Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBH), and its Cellulose Nanofiber Composites (海洋分解性バイオポリマー (PHBH) およびセルロースナノファイバーと のコンポジットの成形と発泡性)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、海洋分解性バイオポリマーであるポリ(3-ヒドロキシブチレート-co-3-ヒドロキシヘキサノエート) (PHBH) のレオロジー・結晶挙動の基礎物性を評価し、成形加工性(とりわけ発泡成形加工性)の改善を目指した研究をまとめたものである。耐熱性の弱い PHBH に、熔融記憶(メルトメモリー)効果が存在することを明らかにし、その効果を活用すること、ならびにセルロースナノファイバー(CNF)を添加することにより、加熱分解による分子量の低下に起因する粘性低下を補い、成形加工性を大きく改善できることを報告している。これらの内奥を以下のように5章でまとめている。</p> <p>第1章では、生分解性・海洋分解性ポリマーとマイクロオーダの微細孔径を有するプラスチック発泡体(マイクロセルラーフォーム)に関する基礎知識と研究動向について概説し、生分解性ポリマーを用いたマイクロセルラーフォームの製造とその限界についてまとめ、本研究の背景を説明し、本研究の目的を明確にしている。</p> <p>第2章では、PHBHを150℃以上170℃以下の間で熱処理した場合、結晶構造の融解後もポリマー鎖群に秩序構造が残り、その後の冷却過程で、結晶温度を高温側にシフトし結晶化を促進するメルトメモリー効果があることを、レオロジー測定・熱分析を通して明らかにしている。さらに、このメルトメモリー効果を発泡時の気泡核剤として活用しマイクロセルラーフォームを成形可能とするための操作温度条件に関して知見を与えている。</p> <p>第3章では、表面をアルケニルコハク酸(ASA)修飾して疎水性を増したCNFを添加したPHBHとのナノコンポジットの熱的、機械的、およびレオロジー的特性を評価している。その中で、CNFが熔融状態のポリマーの中でネットワーク構造を形成するため、低せん断速度領域では、粘弾性はゴム的な挙動を示し、PHBHの熱分解による粘度低下を低周波では補償できること、さらに成形品の機械的特性の低下をCNFは補い、成形加工性を向上させうることを示している。</p> <p>第4章では、CNFの導入によりPHBHの170℃以上の熱処理でも粘度が低下しない特性を生かし、CNFとPHBHのナノコンポジットのマイクロセルラー発泡体の製造について検討している。窒素を物理発泡剤として使用し、発泡温度を調整することにより、高い孔密度かつ機械的強度が向上したマイクロセルラーフォームを2章で見出した操作温度条件よりも広い範囲で作製することができることを示した。また、成形時の窒素のポリマー中への濃度と金型中でのポリマーが受ける圧力履歴を射出成形機の設定条件で操作することにより、バイモーダル構造の孔構造を有する発泡体が作成できることも明らかにしている。</p> <p>第5章では、本論文で紹介した知見を総まとめし、生分解性ポリマーの加工性向上とマイクロセルラーフォームの創製に向けた展望を述べた。</p> <p>以上のように、本論文は、海洋分解性ポリマーであるPHBH単体およびCNFとの複合材のレオロジーおよび結晶挙動に関する基本物性の測定結果を取りまとめ、さらにPHBHの応用展開に関して、物理発泡成形という一つの方法を提案するものである。</p>			

氏名	Lee, Jisuk
----	------------

(論文審査の結果の要旨)

マイクロプラスチックをはじめとするプラスチックの環境汚染問題の解決の一助とすべく、本論文は、プラスチックの軽量化による省資源、環境負荷の軽減を目的に、海洋分解性ポリマーであるポリ(3-ヒドロキシブチレート-co-3-ヒドロキシヘキサノエート)(PHBH)単体およびセルロースナノファイバー(CNF)との複合材料を対象にし、基礎物性の評価ならびに微細発泡体(マイクロセルラー・フォーム)の作製に関する研究をまとめたものである。その主な成果は以下のとおりである。

1. PHBHの強いメルトメモリーの存在を明らかにしている。

PHBHを150℃以上170℃以下の間で熱処理した場合、結晶構造の融解後もポリマー鎖群に秩序構造が残り、その後の冷却過程で、結晶化温度が通常(60℃)から高温側(100℃)にシフトするという、結晶化を促進するメルトメモリー効果があることを、レオロジー測定・熱分析を通して明らかにしている。また、150℃以上170℃以下の間で熱処理し結晶化させた場合、180℃以上で熱処理して結晶化させた場合に比べ、得られる結晶サイズが微細化することも明らかにしている。

2. CNFをPHBHに添加することにより、180℃で熱処理した場合でも、結晶化速度を上げることができ、また、引張強度を無添加のときの2倍に増加することができることを明らかにしている。

3. CNFが熔融状態のポリマーの中でネットワーク構造を形成するため、粘弾性はゴムの挙動を示し、CNF10%以上の添加で、周波数 $10^{-1} \sim 10^2$ (rad/s)の領域ではほぼ一定の貯蔵弾性率・損失弾性率を示す。また、熱分解による分子量低下でおこるPHBHの粘度低下をCNFの添加により補う(低下させない)ことができることを明らかにしている。

4. 射出成形機での樹脂の熔融温度を150~180℃の間に設定し、コアバック時間を適切に選ぶことにより、メルトメモリー効果の活用あるいはCNFの添加により、気泡径が25 μ mのマイクロセルラーが創製できることを示した。

以上のように、本論文は、様々な用途に展開していくことが期待されている海洋分解性ポリマーであるPHBHの物性データとマイクロセルラーフォームへの展開するときの一つの指針を与えることができるものであり、学術上、実際上も寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年2月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。