

ポリ(ブチレンサクシネート-co-ε-カプロラクトン)の合成と性質

(材料設計) 宮本 亜紀

1. 緒言

プラスチックは焼却処理を行うとき、有害物質を発生させる。また土中に埋めても分解しないため処分に広大な土地を要する。このような背景のもと、使用後は生ゴミなどと一緒にコンポスト(堆肥)化処理できる生分解性ポリマーの普及が注目されている。

脂肪族ポリエステルが一般に生分解性を示すことは知られているが、その中でもポリブチレンサクシネート(PBS)はポリエチレンと類似した比較的、すぐれた熱的、機械的性質を有する生分解性ポリマーである。しかし用途に応じて、さらにこれらの物性の改善や生分解速度の向上が必要である。そこで本研究では、PBSの機械的性質や生分解速度を向上させることを目的としてPBSにε-カプロラクトンを共重合し、共重合組成がポリマーの熱的、機械的性質及び生分解速度に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

2.1. 重合

本研究で用いたモノマーの化学構造式とその略号を Fig.1 に示す。所定のモル比のコハク酸、1,4-ブタンジオール、ε-カプロラクトン及び触媒としてチタンテトライソプロポキシド(総量の0.5wt%)を重合管に仕込み、窒素気流下で、180~200 で2時間加熱し、その後減圧(1 Torr 以下)にし、3時間溶融重縮合を行った。

2.2. キャラクターゼーション

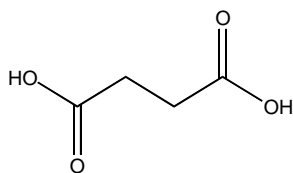
ゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)、溶液粘度測定、示差走査熱量分析(DSC)、引張試験、密度測定を行った。

2.3. フィルムの作成

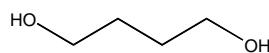
試料約250mgを、メルトプレス機を用いて、それぞれの試料の融解温度(T_m)よりも約20 高い温度でメルトプレスして、3×3 cm、厚さ180~200 μmのフィルムを調製した。

2.4. 酵素分解

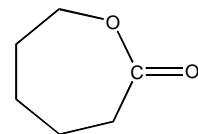
メルトプレスフィルムを、加水分解酵素*Pseudomonas Cepacia* lipaseまたは*Rhizopus delemar* lipaseのリン酸緩衝溶液(pH 7.0)10 mlに浸漬し、37 で所定時間分解させて、重量損失から酵素分解性を評価した。



コハク酸(S)



1,4-ブタンジオール(B)



ε-カプロラクトン(CL)

Figure 1. Chemical structures of monomers.

3. 結果と考察

得られたポリマーの数平均分子量は49800～131000であり、PCL成分の増加に伴って分子量は高くなった。

DSC測定から求めたPBSの融解温度(T_m)と融解熱(ΔH_m)は、ともにPCL成分の増加とともに低下し(Fig.2)、PCL成分がPBSの結晶化を阻害することが推定される。また、PBS/PCL(70/30)、PBS/PCL(50/50)ではPCLの融解ピークも観察され、PCL成分が部分的にブロック化しているものと考えられる。

共重合体フィルムの引張試験の結果をTable 1に示す。PCL成分の増加とともに、破断強度、ヤング率は低下し、一方、破断伸度は増加する傾向が観察された。とくに、PCL成分30mol%以上のフィルムでは顕著に伸度が増加しており、注目される。これは主として共重合によるポリマーの結晶性の低下に起因するものと考えられる。

酵素分解の結果をFig.3に示す。*Ps. Cepacia* lipaseでは、PCL成分の多い共重合体で分解速度が速い。また、PBS/PCL(50/50)のフィルムの分解速度が最も速いが、これは、フィルムの結晶化度が最も低いことに対応しているものと考えられる。フィルムはすべてほぼ直線的に分解していることから分解はフィルムの表面から進行していると考えられる。また、PBS/PCL(50/50)フィルムの酵素分解後の結晶化度が高くなったことから分解が非晶領域から優先的に進行していることが推定された。一方、*Rh. delamar* lipaseでは、PBS/PCL(50/50)とPBS/PCL(10/90)の分解速度が速かったが、PCLやPBS/PCL(70/30)では顕著に低下した。

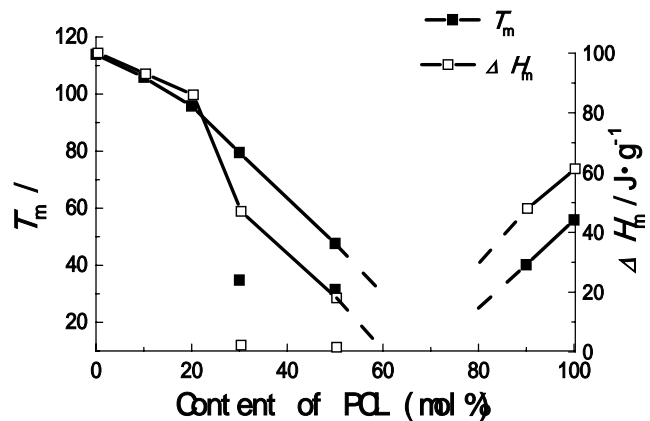


Figure 2. T_m and ΔH_m against copolymer composition.

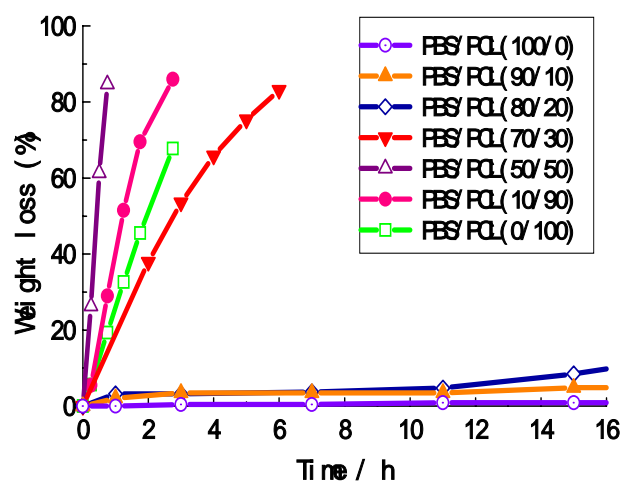


Figure 3. Weight loss of PBS/PCL copolymer films with *Ps. Cepacia* lipase.

Table 1. Tensile properties of PBS/PCL copolymer films.

Sample	Strength	Elongation	Young's modulus
	/ MPa	/ %	/ MPa
PBS/PCL(100/0)	15 ± 1	13 ± 1	215 ± 15
PBS/PCL(90/10)	5 ± 0	3 ± 0	197 ± 0
PBS/PCL(80/20)	10 ± 1	9 ± 0	192 ± 40
PBS/PCL(70/30)	12 ± 1	304 ± 10	151 ± 20
PBS/PCL(50/50)	3 ± 0	360 ± 20	53 ± 10
PBS/PCL(10/90)	5 ± 1	858 ± 30	116 ± 10
PBS/PCL(0/100)	10 ± 0	271 ± 20	174 ± 20