

ポリブチレンサクシネート共重合体の合成と性質

(材料設計) 吉竹 裕樹

1. 緒言

今日、人類が快適な生活を送るうえでプラスチックは欠かせないものとなっている。プラスチックは用途に応じて様々な形態に加工できるため、日常製品から工業製品に至るまであらゆる場所で使用されている。その一方で処理に問題を抱えている。そこで登場したのが生分解性プラスチックである。生分解性プラスチックは通常使用には問題がなく、使用後は微生物の働きにより分解して環境負荷の小さい水や二酸化炭素になるプラスチックである。

ポリブチレンサクシネート(PBS)はポリエチレンに近い融点(T_m)や機械的性質を有する生分解性ポリマーであり、ビオノーレ(昭和高分子)として市販されている。しかし用途に応じて更なる物性の向上が求められている。本研究では生分解性及び機械的性質などの改善を目的とし、PBSに ϵ -カプロラクトン(CL)、グリコリド(GA)、またはL-ラクチド(LLA)を種々の割合で共重合し、これらの共重合成分の化学的構造や共重合組成がPBSの生分解性や機械的性質に及ぼす影響について系統的に検討した。

2. 実験

2-1 合成

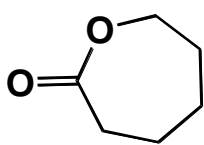
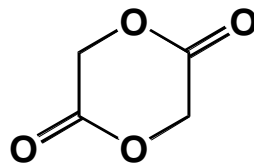
Figure.1 に本研究で用いた共重合成分の構造式と略号を示す。共重合体は所定のモル比のコハク酸、1,4-ブタンジオール及び共重合成分を少量のオルトチタン酸テトライソプロピルとともに窒素気流下、190~200℃で2時間加熱した。その後220~230℃に昇温し、1 Torr 以下に減圧してさらに2時間加熱して合成した。

2-2 キャラクターゼーション

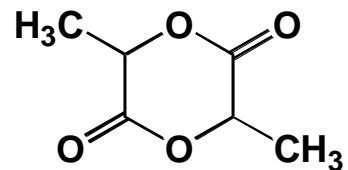
GPCによる分子量測定、DSCによる熱的性質測定、引張試験による機械的性質の測定を行った。

2-3 酵素分解実験

メルトプレスフィルム ($1 \times 1 \text{ cm}^2$)を *Rh.delemer* リパーゼ、または *Ps.cepacia* リパーゼのリン酸緩衝溶液 (pH = 6.89)に浸漬し、37℃の恒温槽で所定時間振とうした。酵素分解性はフィルムの重量損失から評価した。

 ϵ -カプロラクトン(CL)

グリコリド(GA)



L-ラクチド(LLA)

Figure.1 Chemical structure of comonomers.

3. 結果と考察

GPC によって測定した共重合体の数平均分子量は 15000~51000 (PEO 換算)であった。

Figure.2 に PBS/PCL 共重合体の共重合組成と T_m 及び融解熱(ΔH_m)の関係を示す。Flory の融点降下式に従い T_m が降下しており、ランダム共重合体が生成していることが推定される。また共重合体の融解熱(結晶化度)は共重合成分の増加に伴い減少し、共重合により結晶化度が低下することが判明した。一方、共重合体には 1 個のガラス転移温度が観察され、Wood の式に従い単調に変化した。このことから無定形領域において PBS 成分と PCL 成分が相溶していることが示唆された。

Figure.3 に PBS/PCL 共重合体の Stress-Strain 曲線を示す。PCL 成分の含有量が増加するにつれ伸度が増加し、一方、ヤング率や破断強度は低下した。これは PCL 成分の共重合によって結晶化度が低下したためと考えられる。

Figure.4 に *Rh.delemer* リパーゼによる酵素分解実験の結果を示す。全てのフィルムにおいて 80 wt%までは分解がほぼ直線的に変化している。このことよりフィルム表面から分解が進むと考えられる。PCL 成分の増加に伴い分解速度が顕著に増加しており、共重合体の結晶化度の低下を反映したものと考えられる。PBS/PGA 及び PBS/PLLA の共重合体についても PBS/PCL 共重合体と同様に共重合体成分の増加に伴い分解速度が増加した。

以上のことから共重合成分の化学構造よりも、共重合によるポリマーの結晶化度の低下が機械的性質や酵素分解性に大きく影響を与えることが示された。

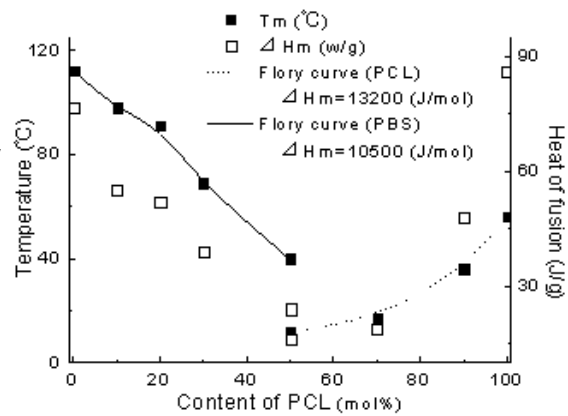


Figure.2 T_m and ΔH_m versus content of PCL.

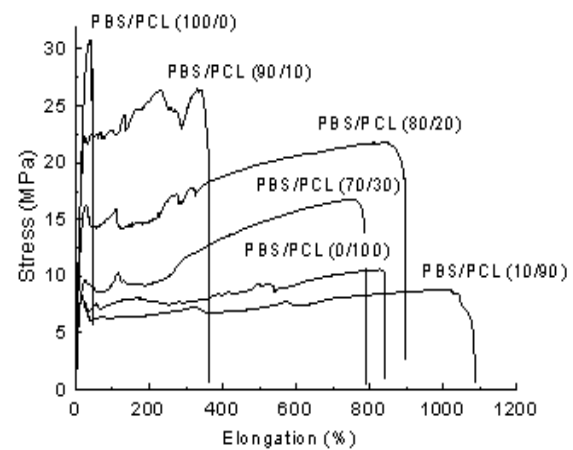


Figure.3 Stress-Strain curve of PBS/PCL copolymer.

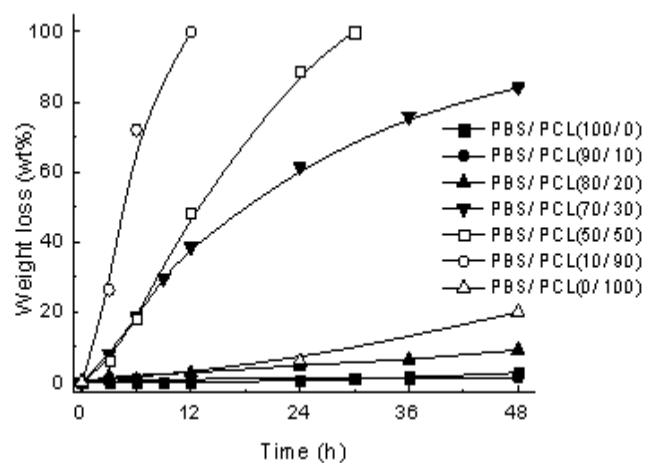


Figure.4 Degradation rate of PBS/PCL copolymer with *Rh.delemer* Lipase.