

微生物産生ポリエステル/プロピオン酸 セルロース系ブレンド物の動的粘弾性と 走査型電子顕微鏡像の観察

前川 昌子, 森 淳一*, R. St. John Manley**

(奈良女子大学生生活環境学部, *ユニチカ(株)中央研究所, **マッギル大学化学部)

原稿受付平成9年10月30日; 原稿受理平成10年4月23日

Dynamic Viscoelastic Properties and Scanning Electron Microscopic Observations for Microbial Polyester/Cellulose Propionate Blend

Masako MAEKAWA, Junichi MORI* and R. St. John MANLEY**

Faculty of Human Life and Environment, Nara Women's University, Nara 630-8506

**Research and Development Center, Unitica Ltd., Uji, 611-0021*

***Department of Chemistry, McGill University, Montreal, Quebec H3A 2A7, Canada*

The dynamic viscoelastic properties of poly(β -hydroxybutyrate) (PHB)/cellulose propionate (CP) blend were measured. The broken surface of the films was observed by a scanning electron microscope (SEM). The following results were obtained. 1) The dynamic modulus (E') of melt-quenched blend film is between those of PHB and CP. 2) The loss modulus (E'') for the blend showed broad α dispersion and the loss factor ($\tan \delta$) for the blend is kept as a high value above the glass transition temperature of PHB homopolymer. It implies some interaction occurs between both polymers in the blend. 3) The structure of the as-cast blend in the SEM photographs shows a texture with voids in which a lot of small grains (sub-micrometer) cohere exist. 4) The structure of the melt-quenched blend in the SEM photographs shows a matrix consisted of comparably smooth texture.

(Received October 30, 1997; Accepted in revised form April 23, 1998)

Keywords: composite material 複合材料, biodegradability 生分解性, poly- β -hydroxybutyrate ポリ- β -ヒドロキシ酪酸, cellulose propionate プロピオン酸セルロース, dynamic viscoelastic property 動的粘弾性, scanning electron microscopic observation 走査型電子顕微鏡.

1. 緒 言

自然界で微生物により分解, 資化される生分解性プラスチックを生活消費材に利用するための基礎的研究として, 先にわれわれは, 微生物が産生した生分解性ポリエステルであるポリ- β -ヒドロキシ酪酸(以下 PHB と略記)(岡村 1972, 1994; Doi 1990; Barham 1984; Barham *et al.* 1984) について, PHB の結晶性が高く, 硬くて脆い性質を改良するためにプロピオン酸セルロース(以下 CP と略記)との複合化を検討した. すなわち, CP とのブレンドによる PHB の物性の変化を示差走査熱量計(以下 DSC と略記)による分

析および引張特性から調べた. その結果, CP 分率が 0.1 および 0.2 のブレンド物のガラス転移温度 (T_g) は Fox の式(Fox 1956)に従う単一の T_g を示した. また, ブレンド物中の PHB の結晶性は熱処理により変化し, ブレンド物の引張特性はその結晶性に依存することが明らかになった(前川等 1997). さらに, PHB の結晶化に対する CP の効果は, CP が PHB の結晶化速度を低下させることによると仮定し, DSC により測定した結晶化熱と偏光顕微鏡を用いて測定した PHB の球晶半径の成長速度から PHB 分率が 0.5 以上のブレンド物中の PHB の結晶化速度を調べた. その

結果、CPとのブレンドによりPHBの結晶化速度が著しく低下したので、両高分子間に相互作用があると推定した。しかし、ブレンドによる平衡融点の降下の程度はわずかであり、両高分子がセグメントレベルで相溶しているとは認められなかった(前川等 1998)。

本報告では、両高分子間に働く相互作用についての知見を得ることを目的として、ブレンド物中の高分子鎖の分子運動に基づく転移を調べるために動的粘弾性の測定を行った。また、ブレンド物の凍結破断面の走査型電子顕微鏡像の観察からブレンド中における両高分子の分散状態について検討した。

2. 実験方法

(1) 供試試料

ポリヒドロキシ酪酸 (PHB) は、I.C.I. 社製のものを、プロピオン酸セルロース (CP) は、Scientific Polymer Products 社の置換度約 2.75 のものを用いた。いずれの供試試料も 60℃で 2 時間減圧乾燥し実験に供した。分子量は、前報(前川等 1997)と同じ。ただし、動的粘弾性の測定に用いた PHB の分子量は、 $\bar{M}_n=129,000$, $\bar{M}_w=194,000$ である。両者の共通溶媒としてクロロホルム(試薬特級)を用いた。

(2) フィルムの調製

溶媒キャスト法(高分子学会 1990)により、キャストフィルムを調製した。すなわち、PHB および CP ホモポリマーをそれぞれ共通溶媒であるクロロホルムに溶解して 2/3 および 2 重量%の溶液にした後ろ過した。その後、ろ過溶液をテフロン容器に流し入れ、常温で徐々にクロロホルムを蒸発(24 時間)させた。さらに、溶媒を完全に除去するため、フィルムを 80℃で恒量に達するまで約 48 時間減圧乾燥し、キャストフィルムを作製した。また、クロロホルムに溶解した PHB および CP を重量比で等量になるよう混合した後、前述と同様の方法でキャストフィルムを作製した。

(3) 動的粘弾性の測定

動的粘弾性は、キャストフィルムを 200℃で 5 分間保って融解させたのち室温に戻したフィルムを用い、直読式動的粘弾性測定器(株)オリエンテック製、MODEL DDV-II-C)を用いて測定した。サンプルは長さ 25 mm、幅 5 mm で、つかみ部分は 5 mm であった。測定は、周波数 11 Hz、昇温速度 1℃/min で、-60℃から測定可能な温度まで窒素ガス雰囲気下で行った。

(4) 走査型電子顕微鏡によるブレンド物の破断面の観察

電界放射型走査電子顕微鏡(日立製作所(株)製、S-4000 型)を用いて、加速電圧 4 および 15 kV で観察を行った。供試試料は、キャストフィルムおよびそれを 200℃で 5 分間熱処理したフィルムを用い、液体窒素中で凍結破断したものを観察した。さらに、熱処理したフィルムについては、別途アセトンに 1 時間浸漬して超音波を照射した試料もあわせて観察した。すべての供試試料とも表面をスパッタコーティング(Au/Pd, 20 nm)した後、試料の破断面について検鏡した。

3. 結果および考察

(1) 動的粘弾性

PHB ホモポリマー、CP ホモポリマーおよびそれらの等重量ブレンド物の動的弾性率(E')、損失弾性率(E'')および損失正接($\tan \delta$)と温度との関係を Fig. 1, 2 および 3 にそれぞれ示す。Fig. 1 において CP ホモポリマーの低温における E' の値は、PHB やブレンド物のそれより低く 140℃付近まで徐々に低下し、140℃を越えてからガラス転移に基づく顕著な低下を示した。この転移に起因する分散ピークが Fig. 2 においても見られた。一方、Fig. 1 において PHB ホモポリマーの低温における E' の値は、他の二つのポリマーのそれよりも高く、ガラス転移に基づく E' の変化が 0℃を過ぎてから見られ、Fig. 2 および 3 からもガラス転移に起因する分散ピークが認められた。PHB

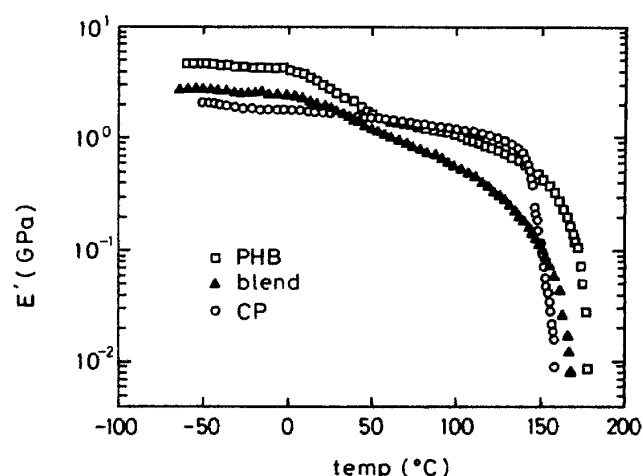


Fig. 1. Temperature dependence of the dynamic modulus (E') for melt-quenched films of PHB homopolymer, CP homopolymer and their blend

微生物産生ポリエステル/プロピオン酸セルロース系ブレンド物の動的粘弾性と走査型電子顕微鏡像の観察

ホモポリマーは融解した後、急冷の過程で結晶化するため無定形相の比率が小さく、非晶のPHB高分子鎖のミクロブラウン運動はガラス転移温度を越えてからも結晶領域による拘束のために運動が制限されるものとする。一方、ブレンド物の低温における E' は、PHBホモポリマーとCPホモポリマーの値の間であったが、PHBホモポリマーのガラス転移温度あたりから E' は低下し始め融解に至るまで低下し続けた。Fig. 2においてPHBホモポリマーのガラス転移温度よりわずかに高温側にブレンド物のピークが見られた。

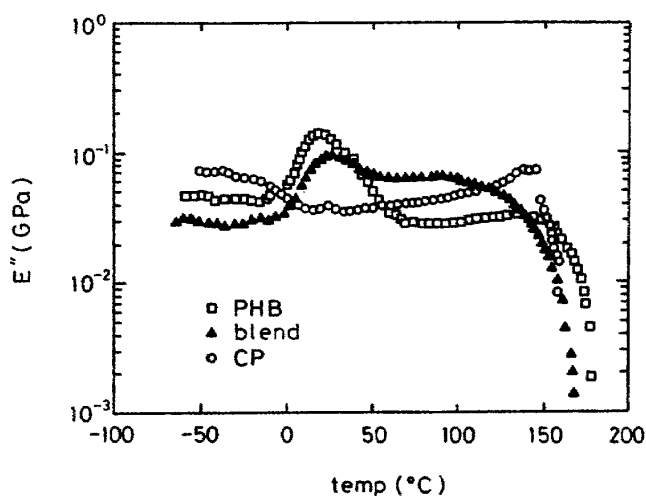


Fig. 2. Temperature dependence of the loss modulus (E'') for melt-quenched films of PHB homopolymer, CP homopolymer and their blend

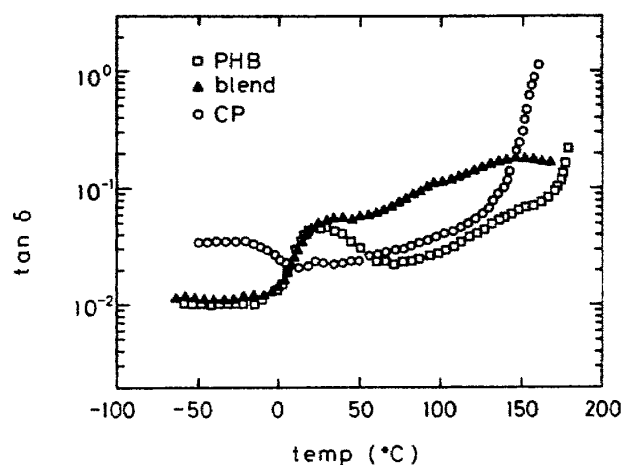


Fig. 3. Temperature dependence of the loss factor ($\tan \delta$) for melt-quenched films of PHB homopolymer, CP homopolymer and their blend

ブレンド物はこのピークを越えてからも高い E'' の値を保った後融解に至った。Fig. 3においてもブレンド物の $\tan \delta$ はPHBホモポリマーのガラス転移温度付近から上昇し、その後も高い値を保った。これは、この温度領域においても非晶相の分子鎖がミクロブラウン運動を開始することによるエネルギーの散逸が続いていることを示している。もしPHBとCPが完全に相分離していればPHBホモポリマーとCPホモポリマーのガラス転移による二つの分散ピークが現れ、一方、両者が完全に相溶していれば5/5ブレンド物のガラス転移温度は両ホモポリマーのガラス転移温度の中間に単一分散として現れる。ブレンド物では前述のように幅広い温度域にわたって E' や $\tan \delta$ が高い値を示すのは、ブレンド物中で両高分子が不均一な状態で混ざりあっていることを示唆する。これが、前報(前川等1997, 1998)においてCPとのブレンドによりPHBの結晶化速度が著しく低下し、その結果、引張り特性が変化した要因であると考えられる。さらに高温になると、Fig. 1~3からPHBホモポリマー、ブレンド物およびCPは融解に至ることがわかった。ただし、Fig. 3においてブレンド物の $\tan \delta$ は150°C付近から上昇していないが、これはこの温度で5/5ブレンド物の伸びが著しく大きく、適切な張力を保って測定を行うことが困難であったためである。

(2) 走査型電子顕微鏡像によるブレンド物の破断面の観察

動的粘弾性の測定結果からPHBとCPが不均一に混じり合っていると推察されたブレンド物について、キャストフィルムと熱処理したフィルムの凍結破断面の走査型電子顕微鏡像(以下SEM像と略記)をFig. 4(上:低倍率,中:中倍率,下:高倍率)およびFig. 5(上:低倍率,中:中倍率,下:高倍率)に示す。また熱処理したブレンドフィルムをアセトンに浸漬し可溶分を抽出したフィルムの凍結破断面をFig. 6(上:低倍率,中:中倍率,下:高倍率)に示す。Fig. 4(下)においてキャストフィルムの破断面は、サブ-マイクロメートルの微小な粒状物が多数凝集した構造を呈し、その粒状物の間隙には空隙や空孔が多数存在した。一方、Fig. 5(下)において熱処理したフィルムの破断面は、平滑な組織がマトリックスを形成し、その中に空孔が所々に見られた。以上の観察結果から次のことが推定される。キャストフィルムに見られる粒状組織は、成膜過程においてクロロホルムが徐々に蒸発するにつれてポリマー成分が濃縮され、ついに

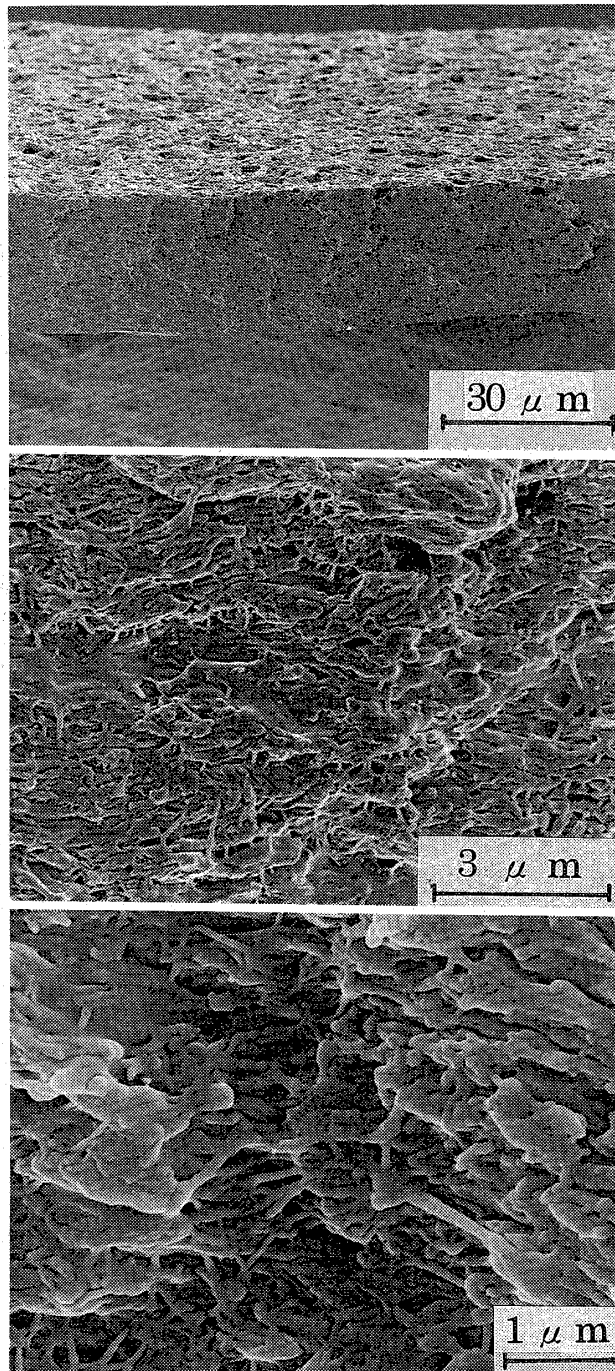


Fig. 4. SEM photographs of the broken-face of the as-cast blend film

は粒状で析出凝固したことにより形成された構造と考えられる。この粒状構造は2種類すなわち、明瞭な粒状物と比較的平滑な構造物から構成されており、まずクロロホルムへの溶解度の低いPHBが、続いてCP成分がそれぞれ分離して析出凝固した可能性を示唆する。

一方、熱処理したフィルムの破断面は平滑である (Fig. 5(下))。これは、融解した後CPの存在により

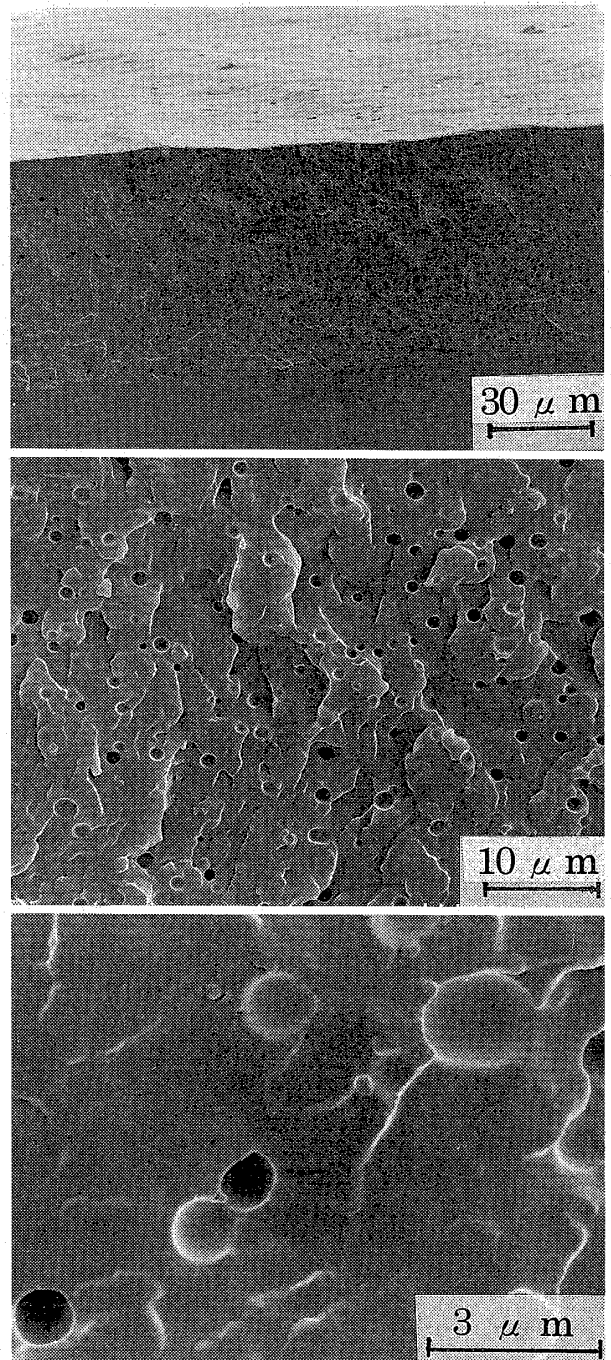


Fig. 5. SEM photographs of the broken-face of melt-quenched blend film

PHBの結晶化が抑制されたため平滑な組織になったためであると考えられる。さらに、両ポリマー成分が融解過程において部分的に相溶化した可能性も考えられる。

前報 (前川等 1997) で、ブレンド物のキャストフィルムが白濁しており融解後、急冷したフィルムの透明度が増すことを述べたが、Fig. 4とFig. 5の比較か

微生物産生ポリエステル/プロピオン酸セルロース系ブレンド物の動的粘弾性と走査型電子顕微鏡像の観察

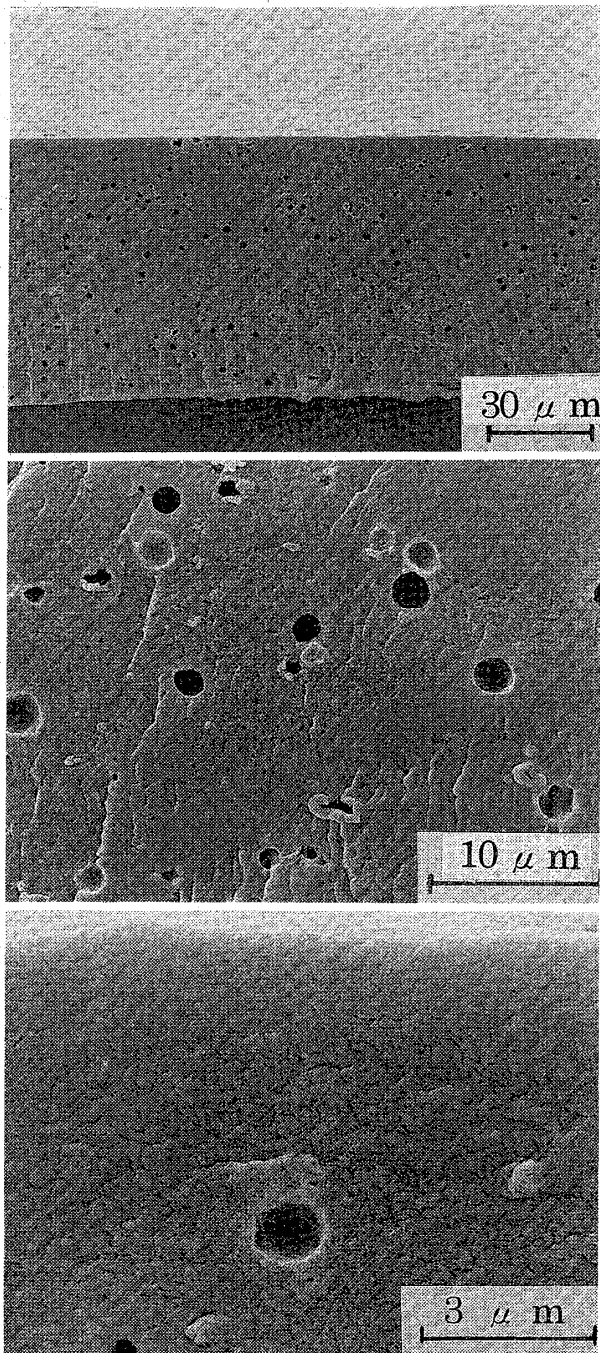


Fig. 6. SEM photographs of the broken-face of the melt-quenched blend film treated in acetone

ら、キャストフィルムの白濁は粒状物の間隙に多数存在する空隙や空孔の界面で光が屈折や反射をすることが主要因であり、熱処理したフィルムの透明度の向上はマトリックスを構成する PHB 相が比較的平滑な構造に変化したことと、空孔の存在割合が小さくなったことに起因すると考えられる。

熱処理したフィルムを凍結破断した後、アセトンに

浸漬処理したサンプルの SEM 像 (Fig. 6) をアセトン処理前のサンプルの SEM 像 (Fig. 5) と比較すると、アセトン処理したサンプルの SEM 像 (Fig. 6 (上)) は、CP 分率が 0.5 であるにもかかわらず、アセトン処理をしないフィルムの SEM 像 (Fig. 5 (上)) とほとんど同じ構造を示した。この結果は、熱処理過程において CP 高分子鎖の一部が PHB 高分子鎖と相互作用を持った可能性を示唆する。本研究に用いた CP の置換度は 2.75 であり、PHB 高分子鎖と相互作用を有するための水酸基の量は十分でない。しかし、動的粘弾性の測定結果において E' や $\tan \delta$ が PHB ホモポリマーのガラス転移温度を越えてからも高い値を示したことから、CP 高分子鎖の一部が PHB 高分子鎖と相互作用を持った可能性が考えられる。しかし一方で、Fig. 6 (中、下) においてアセトン処理によりフィルム破断面の表面層から平滑な層が消失していることがわかる。これはフィルム表面層の相分離している CP がアセトンに溶解したためであり、このブレンド物は完全な相溶系ではないことが確認された。

4. 結 論

PHB および CP ホモポリマーならびにそれらの等重量ブレンド物を融解急冷したサンプルの動的粘弾性を測定し、また、同サンプルの凍結破断面を走査型電子顕微鏡により観察し、以下の知見を得た。

(1) ブレンド物の動的弾性率 (E') は、PHB ホモポリマーのガラス転移温度以下では PHB ホモポリマーの動的弾性率と CP ホモポリマーの動的弾性率の間であった。

(2) ブレンド物の損失弾性率 (E'') は、PHB ホモポリマーのガラス転移温度あたりから上昇し、広い温度域にわたって高い値を保った。一方、損失正接 ($\tan \delta$) も同温度域で微増した。この結果から両高分子が不均一な状態で混合していることが示唆される。

(3) ブレンド物のキャストフィルムの凍結破断面の走査型電子顕微鏡像は、サブ-マイクロメートルの微小な粒状物が多数凝集した、空孔をもった構造であった。これがフィルムの白濁の要因であると推定する。

(4) 熱処理したブレンドフィルムの破断面の走査型電子顕微鏡像は、平滑な構造がマトリックスを形成していた。これが熱処理によりフィルムの透明度が増した要因であると推定する。

引用文献

- Barham, P. J. (1984) Nucleation Behavior of Poly-3-hydroxybutyrate, *J. Material Sci.*, **19**, 3826-3834
- Barham, P. J., Keller, A., and Otun, E. L. (1984) Crystallization and Morphology of a Bacterial Thermoplastic: Poly-3-hydroxybutyrate, *J. Material Sci.*, **19**, 2781-2794
- Doi, Y. (1990) *Microbial Polyesters*, VCH Publishers, Inc., New York, 107
- Fox, T.G. (1956) Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123
- 高分子学会 (編) (1990) 『入門高分子測定法—高分子の機能と物性をとらえる—』, 共立出版, 東京, 133-134
- 前川昌子, 寺畑由紀, Manley, R. St. J. (1997) セルロース誘導体のブレンドによる微生物産生ポリエステルの改質—示差走査熱量分析および引張り試験による検討—, *家政誌*, **48**, 981-987
- 前川昌子, 前田真由美, 伊佐美恵子, Manley, R. St. J. (1998) 微生物産生ポリエステルの結晶化速度に対するプロピオン酸セルロースの影響, *家政誌*, **49**, 113-118
- 岡村圭造 (1972) ポリベータヒドロキシブチレート, *高分子*, **21**, 525-534
- 岡村圭造 (1994) 生分解性プラスチックのルーツ, *化学と生物*, **32**, 609-614