

一般論文

ゾル - ゲル法による有機 - 無機ハイブリッド 生分解性材料の作製とその特性評価

南部 壮志*、蔵岡 孝治*

Preparation and Characterization of Silica/Poly (butylenes succinate-co-adipate) Organic-inorganic Hybrid Biodegradable Materials by Sol-gel Method

Soshi NANBU* and Koji KURAOKA *

有機成分としてポリブチレンサクシネートアジペート(PBSA)、無機成分としてシリカを用い、ゾル - ゲル法により有機 - 無機ハイブリッド生分解性材料の作製を行った。作製した有機 - 無機ハイブリッド生分解性材料は、紫外可視分光光度計による測定結果から PET と同等またはそれ以上の透明性を示したが、強度は PBSA に比べて低下した。示差熱重量測定 (TG/DTA)により、作製した有機 - 無機ハイブリッド生分解性材料は耐熱性が向上したことを確認した。この結果より、作製した有機 - 無機ハイブリッド生分解性材料は、シリカマトリックス中に PBSA が分子レベルで十分に分散していることが示唆された。

Organic-inorganic hybrid biodegradable materials containing silica as inorganic component and poly (butylene succinate-co-adipate) (PBSA) as organic component were successfully prepared by sol-gel method. Ultraviolet-visible spectra showed that transparency of the hybrid was higher than or comparable to that of polyethylene terephthalate (PET), but the hybrid showed a lower tensile strength at break than PBSA. Thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA) showed that heat resistance of the hybrid was improved. This result indicated that the organic and inorganic segments were well dispersed in the structure of the hybrid at the molecular level.

キーワード:有機 - 無機ハイブリッド、ゾル - ゲル法、シリカ、ポリブチレンサクシネートアジペート、生分解性材料、透明性、機械的特性

Keywords : organic-inorganic hybrid, sol-gel method, silica, poly(butylene succinate-co-adipate), biodegradable material, transparency, mechanical property

1. 緒言

現在、微生物分解性という特徴によって、

廃棄する際の環境負荷低減が期待される環境配慮型素材として注目されている材料として、生分解性プラスチックがある。生分解性

* 神戸大学大学院海事科学研究科 〒658-0022 神戸市東灘区深江南町 5-1-1 TEL:078-431-6332
Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University, 5-1-1, Fukae-minami, Higashi-Nada, Kobe, 658-0022
著者連絡先 (e-mail:kuraoka@maritime.kobe-u.ac.jp)

プラスチックとは通常の使用状況下では一般のプラスチックと同様に使えて、使用后自然界に生息する微生物などの働きにより分解し、最終的には二酸化炭素と水に変換され、自然に還るプラスチックである¹⁾。多くの生分解性プラスチックが開発されているが、中でもポリブチレンサクシネート(PBS)は広範な用途開発が進められ、日本では、生分解性プラスチックの各分野での、市場への実質的な浸透が最も進んでいると見られている。その特徴としてポリオレフィンに似た引張挙動(強度と伸び)を示し、曲げ弾性率が比較的low、柔らかいなど成形の利点があり、汎用樹脂を用いて成形しているほとんどの製品に適用できる数少ない生分解性プラスチックといえる²⁾。しかしながら、このPBSを含め生分解性プラスチックは従来のプラスチックに比べ価格が高く、耐熱性、耐久性、強度で劣ることが問題であり、耐熱性、耐久性、強度を備えた生分解性材料が切望されており、生分解性材料と種々の材料との複合材料が研究・開発されている。

このような背景の中、最近、PBSとシリカの複合材料に関する研究がいくつか報告されている。1つはその場合重合したポリ(ブチレンサクシネート)/シリカナノ複合材料の物理特性と生分解性を報告したものである³⁾。モノマー総量の3.5wt%シリカを含む複合材料では高い引張り強度(38.6MPa)と破断伸び(515%)を示しており、生分解率はシリカ容量の増加に伴って著しく促進されるなど物理特性と生分解性が向上している。もう1つの論文はシリカ粒子の表面にPBS分子をグラフト重合することにより、シリカ粒子とPBSマトリックス間の分散性と界面接着を高めた研

究⁴⁾で、シリカ粒子にPBSをグラフトすることはマトリックス中のPBSとよい分散性と相溶性を示し、熱的、機械的特性が向上したことを報告している。

生分解性プラスチックの選択肢を拡大する方法として新規の高分子の合成、化学改質およびポリマーブレンドによる材料開発などがあるが、本研究ではゾル-ゲル法を用いて、有機-無機ハイブリッド材料を作製することを目的とした。有機-無機ハイブリッド材料は無機物(金属、ガラス、セラミックスなど)と有機物(有機分子、高分子など)を分子レベルで混合した新しい物質で、用いた無機物と有機物の合わせた性質や全くどちらにもない新規な性質の発現が期待されており、特に近年、ナノテクノロジーの発展に伴い新規機能性物質として注目されている。また、上記の2つの研究では粒子状のヒュームドシリカが使用されているのに対し、本研究ではゾル-ゲル法を使用し、PBS系生分解性プラスチックの中でも低いガラス転移点、融点、速い生分解特性を有するポリブチレンサクシネートアジペート(PBSA)と、耐熱性、強度の高いシリカを分子レベルでハイブリッド化することで、耐熱性と強度を備えた有機-無機ハイブリッド生分解性材料の作製を目指した。

既報でゾル-ゲル法による新規有機-無機ハイブリッド生分解性材料の作製と耐熱性について報告した⁵⁾。その内容は、3官能ケイ素アルコキシドの官能基の有機-無機ハイブリッド化の効果であった。ここでは組成及び反応条件の変更によりシリカの分散とPBSAナノ複合材料においてシリカとPBSマトリックスの間の相互作用を改良し、その特性を評価することを目的とした。特に、これまで

は3官能アルコキシドとしてフェニルトリエトキシシラン(PhTEOS)を使用していたが、それに加え、メタクリロキシ基を有する3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(MPTMOS)を添加した。メタクリロキシ基を有するポリマーであるポリメタクリル酸メチルは光の散乱が極めて少なく、かつ可視光線の透過性を支配する電子遷移吸収が小さいので、工業用プラスチック材料の中でも優れた透明性を示す⁶⁾ことから、メタクリロキシ基を有するアルコキシドを添加することで、透明性の向上を試みた。それに加え、MPTMOSはプロピルの構造があり、鎖長が長くなることにより、柔軟性が向上すると考えた。

2. 実験

2.1 実験方法

有機-無機ハイブリッド生分解性材料の作製は、ゾル-ゲル法により行った。溶媒として1,4-ジオキサン($C_4H_4O_2$ 、和光純薬工業)の一部、テトラエトキシシラン(TEOS、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、関東化学)、精製水の一部、触媒として HNO_3 を室温で攪拌した。その後、2時間おきにフェニルトリエトキシシラン(PhTEOS、 $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ 、信越化学工業)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(MPTMOS、 $CH_2C(CH_3)C(O)OC_3H_6Si(CH_3)_3$ 、信越化学工業)、残りの精製水の順に添加し、一晩室温で攪拌した(溶液A)。溶液Aとは別に、残りのジオキサンに有機成分として生分解性プラスチックであるPBSA(ピオノーレ#3020、昭和高分子)を加え、溶解するまで加熱攪拌した。加熱攪拌中に、先に作製した溶液Aを加え、ゾルを調製した。調製後、ゾルをポリプロピレン(PP)容器に移し、95

日焼成した。作製したサンプル名及びゾル組成をTable 1に示す(PBSA量は金属アルコキシド総重量に対する質量パーセント濃度である)。Table 1にはPBSAを溶解する側をSolutionとし、溶液A(側)をSolとして示した。

2.2 材料特性評価

作製した材料の透明性を確認するため、目視による形態観察、紫外可視分光光度計(V-530 UV/Vis Spectrophotometer、日本分光)による測定を行った。測定条件は波長800-300nmで、走査速度1000nm/min、データ取込間隔は0.5nmである。また、耐熱性及びその熱分解挙動を評価するために示差熱重量同時測定装置(TG/DTA6300、エスアイアイ・ナノテクノロジー)による測定を行った。測定範囲は室温~600、昇温速度10 /minである。機械的強度の測定には荷重測定器(LTS-200N-S300、ミネベア)を用いて、引張試験を行った。測定は200Nのロードセルで、試験速度は100mm/min、室温で一軸伸長により行い、長方形型の試験片(10mm(幅)、30mm(初期試料長))を準備した。ゾル-ゲル反応の確認及び生成物の同定には、フーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR-4100、日本分光)、1回反射ATR(ATR PRO410-S、日本分光)を用いて、全反射測定法(ATR法)により赤外吸収スペクトル解析を行った。プリズムはZnSeを使用した。測定条件は波数4000-700 cm^{-1} で、分解能4 cm^{-1} 、積算回数30回である。

3. 結果と考察

作製したサンプルの外観写真をFig. 1に示す(組成についてはTable 1を参照)。作製した

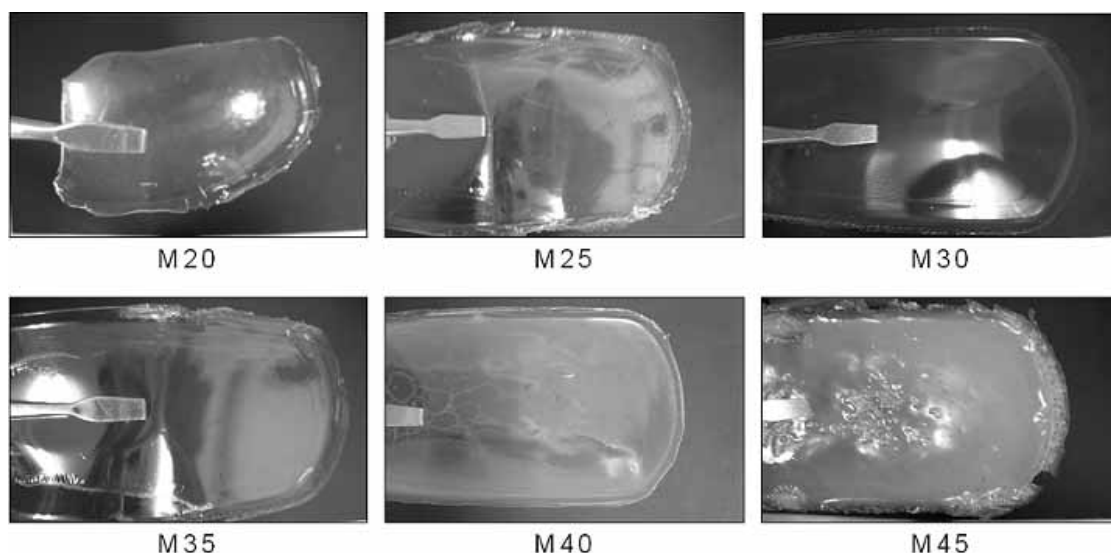


Fig. 1 Photographs of the prepared hybrids.

Table 1 The sol and solution compositions (molar ratio) of the samples

Sample	Solution		Sol					
	Dioxane	PBSA	Dioxane	TEOS	MPTMOS	PhTEOS	H ₂ O	HNO ₃
M20		20wt%						
M25		25wt%						
M30	4	30wt%	1	0.6	0.1	0.3	6	0.01
M35		35wt%						
M40		40wt%						
M45		45wt%						

サンプルの中で M45 だけ白色であった。これは既報⁵⁾で示したように、十分にシリカネットワーク中に PBSA が分散しないと、PBSA の結晶サイズが大きいままであり、白色になるため、M45 は他のサンプルと比較して PBSA 量が多く、PBSA がシリカマトリックス中に均質に分散せず、白色になったと考えられる。M20 においては M45 とは逆に PBSA の量が少なく、ジオキサンには十分均質に溶

解するものの、シリカガラスの比率が大きくなるため、脆くなり、クラックが生じて容器大の材料を作製することはできなかった。M25 と M45 を除く材料については透明で容器大の材料を作製することができた。作製した材料の透明性や柔軟性は、これまでに報告したように PhTEOS のフェニル基で形成される間隙に起因していると考えられる。

透明性を詳細に調査するために、紫外可視分

光分析により求めた透過率を膜厚 200 μm に換算した結果を Fig. 2 に示す。作製した材料は膜厚に差が存在するので、ランベルト - ベールの法則(式 1)により変換をし、式 2 により膜厚 200 μm に換算した透過率 T 求めた。

$$\log_{10}\left(\frac{1}{T_0}\right) = al \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$T = T_0^{\frac{200 \times 10^{-6}}{l}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 T_0 : 測定した透過率、 a : 比例定数、 l : 膜厚 (m) である。作製したサンプルはすべて PBSA よりも大きい値を示しており、すべてのサンプルが PBSA よりも透明なことがわかった。作製したサンプルは 350nm 付近から透過率が大きく減少しており、この減少はベンゼンの電子遷移によるものと考えられる。ベンゼンは結合性分子軌道から反結合分子軌道(*)への電子遷移をし、この*吸収の強度が強いため、透過率が低下するとさ

れる⁷⁾。また、作製したサンプル中では M25、M30、M35 がほぼ同じ透過率を示したが、M40 はこの 3 つのサンプルと比べると値が小さかった。これは M40 に結晶化している PBSA がわずかに残存していることが原因であると思われる。これを確認するために Fig. 3 に DTA 測定結果を示す。ほんのわずかではあるが M40 には PBSA の結晶融解に伴う吸熱ピークが約 100 で確認できることから、PBSA がシリカネットワーク中で均質に分散しなかったと考えられ、これにより他の 3 つのサンプルと比較して透明度が低下したと考えられる。ここで、既報のサンプル Ph、汎用樹脂の中では透明度が高いと言われる PET と今回作製したサンプル M35 の透過率の比較を Fig. 4 に示す。測定結果より、今回作製したサンプル M35 が最も透明であった。Ph はサンプルが焼成容器として使用したガラスシャーレに密着するため、剥離しやすくするためにシリコングリスを塗布しているため、それが透明度

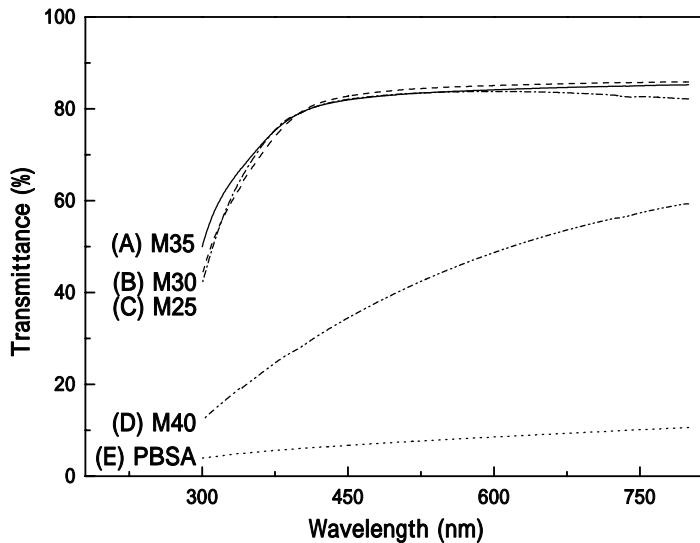


Fig. 2 UV-vis spectra of (A) M40 , (B) M35 ,(C) M30 ,(D) M25 and (E) PBSA

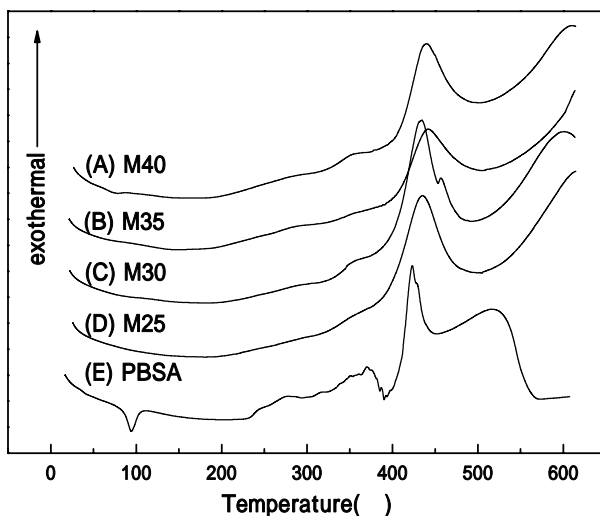


Fig. 3 DTA curves of (A) M40 , (B) M35 ,(C) M30 ,(D) M25 and (E) PBSA.

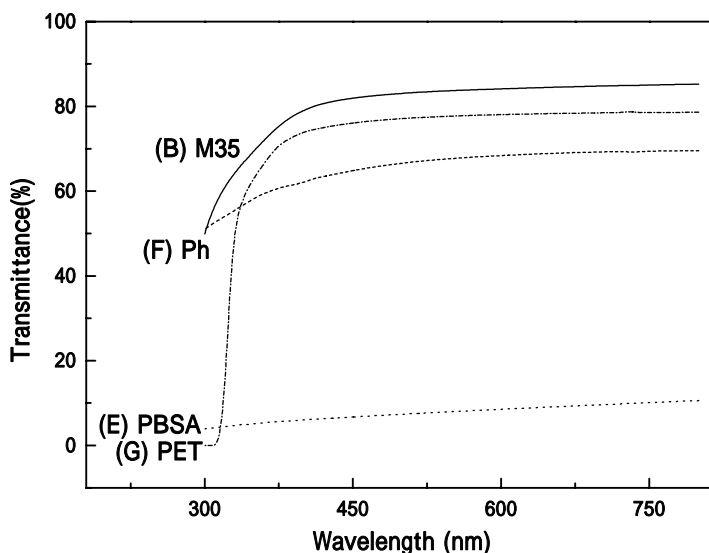


Fig. 4 UV-vis spectra of (B) M35,(E) PBSA ,(F) Ph and (G) PET.

の減少に繋がったのだと考えられる。また、既報にある通り Ph は DTA 曲線より約 100 に PBSA の結晶融解の吸熱ピークがわずかに残存しており、結晶状態の PBSA が存在することがわかるが、M35 は Fig. 3 よりこの吸熱

ピークが完全になくなっていることから、シリカネットワーク中に均質に PBSA が分散し、それにより M35 が Ph より高い透明度を示したのだと考えられる。PET は基本構造にベンゼン環を含んでおり、300nm 付近になると大

幅に透過率が低下するが、作製したサンプルはベンゼン環を含むものの、少量であるため、300nm 付近でも 50% 程度の透過率を有していた。

Fig. 5 に PBSA と作製したサンプルの応力 - ひずみ曲線を示す。作製したサンプルの応力値はすべて PBSA よりも大きく下回る結果となった。破断強度は PBSA が 19.7MPa で、作製したサンプルの中で最も高いのは M25 の 4.5MPa であり、M25 は PBSA の約 4 分の 1 の強度となった。それに対し、ひずみは M35 と M40 で PBSA と同じ程度、またはそれ以上の値となった。高分子は高分子鎖が配列した結晶領域と分子鎖の相対位置がばらばらになっている非晶領域からなり⁸⁾、結晶部分は力学的強度を支え、非晶部分は高分子の柔軟性、耐衝撃性、耐疲労性、染色性などに寄与し、これらの性質が相補って、バランスのとれた性質を示す高分子材料を形成している⁶⁾。本

実験で使用した PBSA は結晶性高分子物質で、結晶状態で強度を有すると考えられる。作製したサンプルはシリカが十分に分散し、シリカネットワークの存在により PBSA が結晶化するのを制限するため、非晶状態の PBSA が多く存在し、その部分が分子の絡み合いがなく、動きやすくなり、シリカの強度が高くてはもその部分から破断し、強度が低下するのだと思われる⁹⁾。他に高分子の分子間に働く分子間力には、ファンデルワールス力、双極子間相互作用、水素結合などがあり、これらも分子鎖の動きを抑制する。サンプルはシリカと PBSA 分子が水素結合で繋がっていると考えられ¹⁰⁾、PBSA の分子鎖の動きを抑制するが、共有結合やイオン結合と比較すると抑制作用ははるかに弱い⁸⁾ので PBSA よりも強度は低下すると考えられる。また、M35 はこうした非晶状態の PBSA が多く存在することから強度は低下するが、柔軟性が向上し、ひず

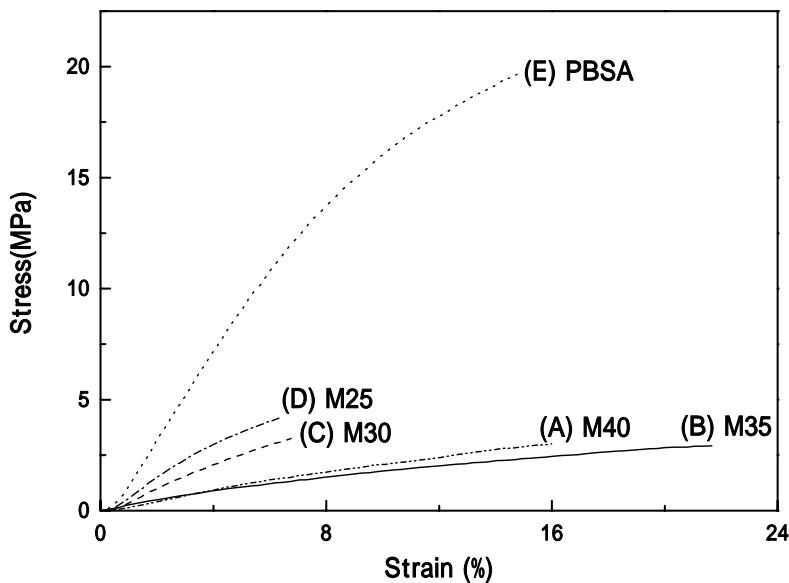


Fig. 5 Stress-Strain curves of (A) M40 ,(B) M25 ,(C) M30 ,(D) M35 and (E) PBSA.

みの値が大きくなったのだと考えられる。M40はPBSAが多く存在するのだが、わずかに結晶化していることがひずみの減少という結果になったと考えられる。M35、M30、M25と順に応力が増加し、ひずみが減少しているのはPBSAとシリカの割合が関係しており、シリカが増加するにつれ、材料は硬化し、伸長しなくなった。既報のPhは材料が脆く、測定を行うことができなかつたので、本実験で作製した材料は柔軟性が増加したといえる。

ここからは透明性、機械的特性に優れたM35について測定結果を示す。耐熱性の評価としてTG/DTAの測定結果をFig. 6に示す。PBSAはDTA曲線より100付近に結晶融解に伴う吸熱ピークが確認でき、耐熱温度は100付近であると考えられる。M35のTG曲線より測定開始からわずかな重量減少が確認

できるが、これは水、エタノール、溶媒の蒸発に起因する。M35は100付近の結晶融解に伴う吸熱ピークが確認できないことから、シリカマトリックス中にPBSAが分子レベルで十分分散したと考えられる。また、大きな重量減少は300付近で確認できることから、その耐熱温度は300であり、シリカとのハイブリッド化により耐熱性が向上したと考えられる。

FT/IR測定結果をFig. 7に示す。M35は 800cm^{-1} 付近にSi-O-Siの非対称伸縮振動、 $1110\sim 1000\text{cm}^{-1}$ でSi-O-Siの対称伸縮振動に起因するピークが確認でき、シリカネットワークが形成されていることがわかる。一方、PBSAではこのピークは確認できない。また、一般的に $1900\sim 1600\text{cm}^{-1}$ で観測されるカルボニル基(C=O)の伸縮振動がPBSAとPhの

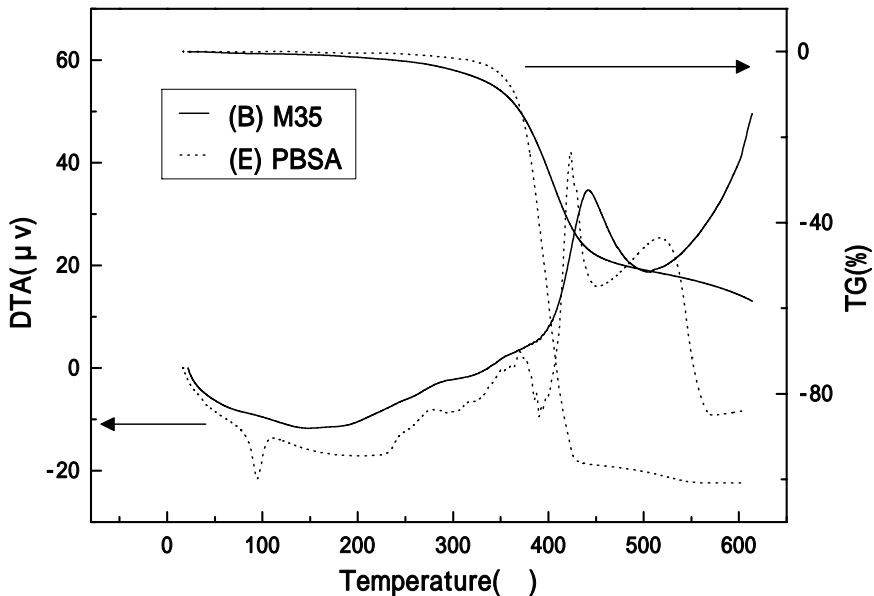


Fig. 6 TG/DTA curves of (B) M35 (M35, straight line) and (E) PBSA (PBSA, dashed line).

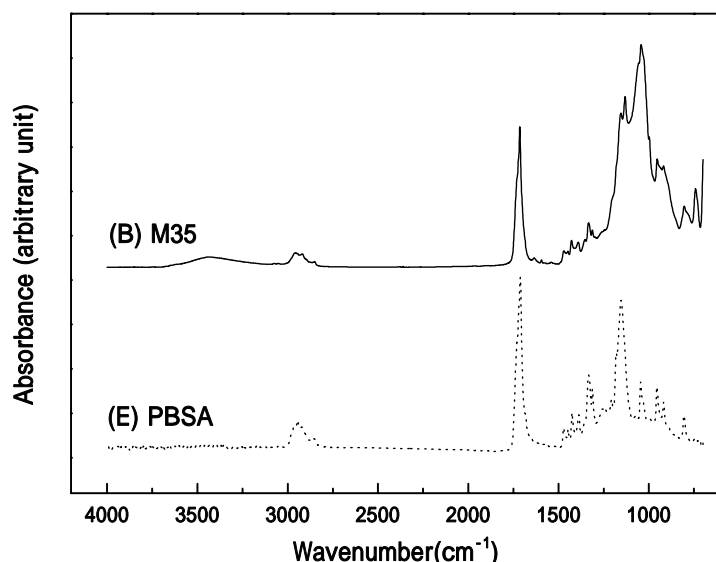


Fig. 7 FT-IR spectra of (B) M35 (straight line) and (E) PBSA (dashed line).

どちらも約 1710 cm^{-1} に、PBSA の C - H の伸縮振動に起因する C - H のピークが 2900 cm^{-1} 付近に確認できる。これらの吸収以外にも PBSA やフェニル基による他の特徴的な吸収が観測された。M35 ではシリカネットワークの形成と PBSA のカルボニル基が確認できており、ゾル・ゲル反応が進行しシリカと PBSA が存在していることが明らかとなった。

4. 結論

有機成分としてポリブチレンサクシネートアジペート(PBSA)、無機成分としてシリカを用い、ゾル・ゲル法により有機 - 無機ハイブリッド生分解性材料の作製を行った。紫外可視分光光度計による測定結果から、作製した有機 - 無機ハイブリッド生分解性材料は透明であることがわかった。機械的特性は、引張試験から、シリカとハイブリッド化すること

で強度が低下し、強度は PBSA とシリカの割合に関係することがわかった。TG/DTA 測定結果より、M35 はシリカマトリックス中に PBSA が分子レベルで均一に分散しハイブリッド化しており、PBSA に比べて耐熱性が向上したことが確認できた。また、PBSA とシリカを分子レベルでハイブリッド化することにより、透明性と耐熱性に優れた新規の生分解性材料の作製が可能であることがわかった。

<引用文献>

- 1) 生分解性プラスチック研究会、入門 生分解性プラスチック技術、オーム社、p、2(2006)
- 2) 富田耕右監修、生分解性ケミカルスとプラスチックの開発、シーエムシー出版、p54(2000)
- 3) S.I.Han, J.S.Lim, D.K.Kim, M.N.Kim, S.S.Im, Polymer Degradation and Stability,

93, 889 (2008)

- 4) J.S.Lim, S.M.Hong, D.K.Kim, S.S.Im, Polym Sci, 107, 3598 (2008)
- 5) 南部壮志、蔵岡孝治、日本包装学会誌、18(1)、41(2009)
- 6) 宮田幹二、戸嶋直樹、高原淳、井上勝成、穴戸昌彦、中條善樹、藤内謙光、大石勉、隅田泰生、原田明、山口浩靖、弓削哲治、高分子化学、朝倉書店、p38(2005)
- 7) 小川桂一郎、榊原和久、村田滋、基礎から学ぶ有機化合物のスペクトル解析、東京化学同人、p22(2008)
- 8) 蒲池幹治、高分子化学入門～高分子の面白さはどこからくるか～、エス・ティー・エス、p90(2006)
- 9) Y. Someya, T. Nakazato, N. Teramoto, M. Shiba, Polym. Sci 91, 1463 (2004)
- 10) J.S.Lim, I.Noda, S.S.Im, Polymer, 48, 2745 (2007)

(原稿受付 2009年6月29日)

(審査受理 2009年8月7日)