

固体NMRによる多元系バイオプラスチックの解析と

材料機能発現機構の解明

(産総研中部*, 愛産研三河**) 西田雅一*, 宮島達也*, 兼松 涉*, 田中利幸**

【緒言】植物を出発原料とするバイオプラスチックの中でも、とりわけポリ乳酸系のバイオプラスチックは、土中あるいはコンポスト中で生分解反応が起こることから、グリーンプラスチックとして廃棄処理の簡便化という観点からも期待されている。しかしながら、乳酸系ポリマーの用途拡大のためには、耐衝撃性や耐摩耗性などの機械的特性の改善に加えて、目的用途に応じた生分解性の制御が必要となる。今回、優れた機能を有する環境調和材料の設計技術の確立のために、ポリ乳酸をベースポリマーとした多元系バイオプラスチックとして、ポリ ϵ -カプロラクトンとの共重合体やポリマーブレンドを製造し、固体 NMR スペクトルや緩和時間の測定及びその経時変化を調べることで、多元系バイオプラスチックの高次構造と生分解性や機械的特性などの物性と の相関関係について議論を行った。

【実験】ポリ乳酸系の多元系バイオプラスチックは逐次熔融共重合が可能な反応押出成形装置を用いて、無溶媒で共重合を行い、押出成形を行うことで繊維状及びフィルム状の試料 (Extrusion) を得ると同時に、実験室スケールでトルエン溶媒中、二段階の重合反応を行うことにより粉末の試料 (Block) を得た。また、混合比の異なる市販のポリ乳酸 (PLA) とポリ ϵ -カプロラクトン (PCL) をクロロホルムに溶解させ、室温常圧で溶液キャストを行うことで、膜状の試料 (Blend) を得た。

固体 NMR は Varian 社製 Inova 300 で Doty 社製 7mm 固体用プローブを用い、試料回転数: 4kHz で交差分極 (CP) 時間: 2 msec (CP-MAS 法) あるいは CP を行うことなく (DD-MAS 法) スペクトル測定を行った。炭素核の緩和時間 T_{1C} は Torchia の方法で、また回転座標系の緩和時間 $T_{1\rho}$ はスピンロック法により決定した。

【結果と考察】 Fig.1 に LA : CL = 8 : 2 であるバイオプラスチックの ^{13}C 固体 NMR のスペクトルを示す。CP-MAS 法では、いずれの方法で製造したバイオプラスチックについても、CL 部分のピーク強度は弱く、LA 部分と比較して CL 部分の CP 効率が低くなってい

Fig.1. Solid-state ^{13}C NMR spectra of LA/CL polymer alloys (8:2)

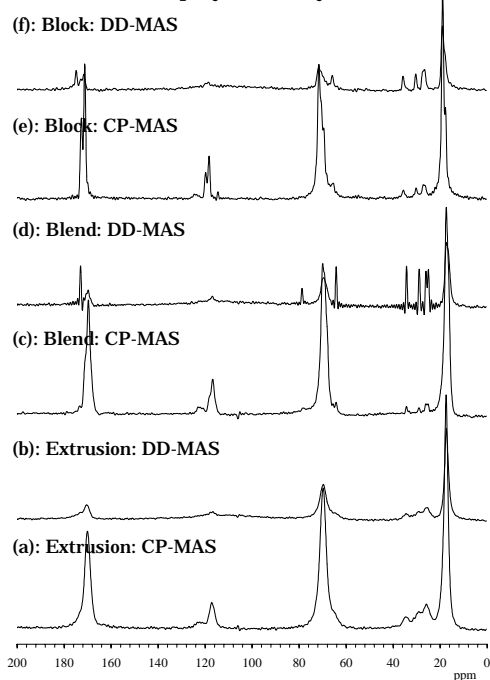
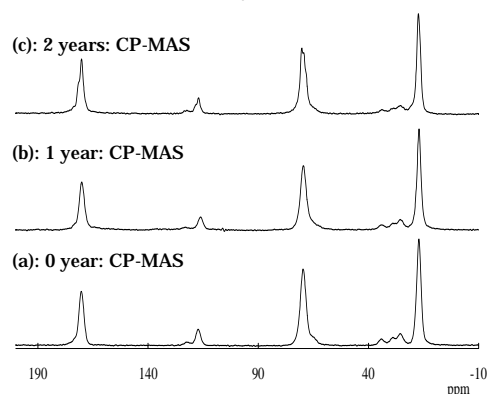


Fig.2. Change of ^{13}C NMR spectra of the LA/CL polymer fiber (81:19)



ることがわかった。一方、DD-MAS 法により CL 部分の強度が増大したが、その場合でも Extrusion 体の CL 部分のピーク強度は弱いものであった。

今回製造を行った Extrusion 体のうち、特にフィルム形状のものは数ヶ月で白濁後分解したが、Fig.3 に示したように分解後（1年後）の ^{13}C 固体 NMR にポリ乳酸結晶相の特徴的なピークが現れていることから、結晶化後に分解が進行していったと考えられた。一方、繊維形状のものは透明なまま徐々に軟化していったが、Fig.2 のようにフィルム状のサンプルとは異なり、2年後の ^{13}C 固体 NMR についてもポリ乳酸結晶相のピークはほとんど観測できず、結晶化を伴わずに分解が進行したと考えられた。結晶化度の変化については、Table1 に示した炭素核の緩和時間 $T_{1\rho}$ から明らかで、フィルム状サンプルでは1年後の $T_{1\rho}$ に大幅な増加が見られたが、繊維状サンプルでは1年後の $T_{1\rho}$ の変化はごくわずかなものに留まった。

組成の違いによるバイオプラスチックの運動性などの製品特性に与える影響を調べるために、CL 含有量と緩和時間 $T_{1\rho}$ との関係を調べた。Fig.4 に示したように、Extrusion 体では CL 含有量の増加とともに $T_{1\rho}$ が減少していた。特に、Extrusion 体の繊維状試料については、結晶化することなく分解し、経時変化により $T_{1\rho}$ が減少していた。（15ヶ月後：図中の \circ 、 \ominus ）一方、Blend 体については CL 含有量による緩和時間の減少はほとんどなく、20%の CL 添加によりわずかに $T_{1\rho}$ が減少したのみであった。

引張強度や引張弾性率などの繊維としての機械的特性と固体 NMR における緩和時間との関係では、Fig.5 に示したように、引張弾性率と $T_{1\rho}$ 、特に C=O 基のそれとが高い相関関係にあった。しかしながら、いずれの試料についても経時変化による劣化が激しく15ヶ月後の引張弾性率の測定は不可能であった。

今後、多元系バイオプラスチックの分解機構と材料物性の劣化との関係について、固体 NMR による解析を中心とした考察を行う予定である。

Fig.3. Change of ^{13}C NMR spectra of the LA/CL polymer film (81:19)

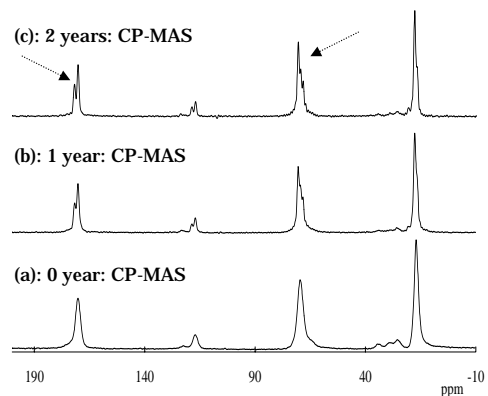


Table1. $T_{1\rho}$ of the LA/CL polymers (81:19)

		C=O	CH	CH ₃
film	0 year	17.1	7.36	0.63
	1 year	40.6	17.1	0.79
	2 years	35.4	17.0	0.84
fiber	0 year	19.8	8.16	0.66
	1 year	19.9	7.92	0.63
	2 years	26.5	11.1	0.69

Fig.4. Correlations between $T_{1\rho}$ and CL content

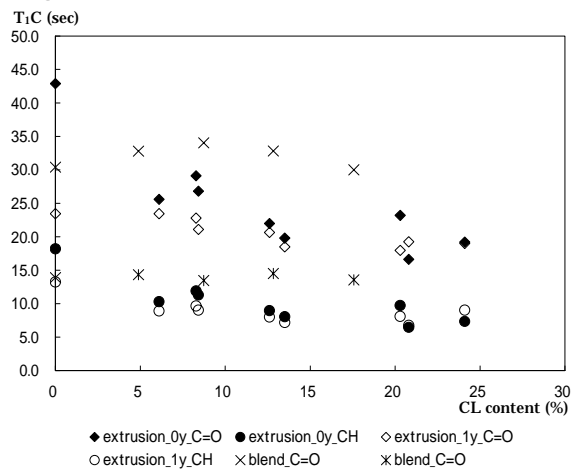


Fig.5. Correlations between $T_{1\rho}$ and tensile modulus

