

N-5

ポリカプロラク톤をグラフトしたバクテリアセルロース複合材料の調製と物性評価

Preparation and Physical Properties of Poly(ϵ -Caprolactone)-Grafted-Bacterial Cellulose composite materials○木田勇一¹・星徹²・青柳隆夫²*Yuichi Kida¹, Toru Hoshi², Takao Aoyagi²

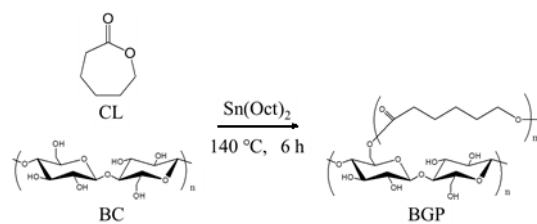
Bacterial cellulose (BC) possesses biodegradability, and so fine bundle structure. Due to its well-organized structure, the BC gel produced is inferior in processability and has a problem in expanding applications. Therefore, we focused on composite with typical biodegradable polymeric materials poly(ϵ -caprolactone) (PCL). We confirmed that BC grafted PCL (BGP) can be dispersed in a specific organic solvent. As a result, BGP was expected to improve formability. PCL is well known due to have semi-crystalline structure and a melting point around 60 °C. Therefore, PCL does not keep own shape over its melting point. In contrast, BGP was expected to keep its shape over melting point because PCL was immobilized by grafting to BC. In this presentation, we report preparation and characterization of the composite materials.

1. 緒言

生分解性材料とは自然環境及び生体内で分解され、最終的に水と二酸化炭素となる材料のことである。その中でもセルロースは地球上に豊富に存在する天然素材であり、近年は力学的に優れたセルロースナノファイブリル(CNF)として注目されている。CNFを植物から得る際は機械的処理(高圧力下での粉碎など)を施す必要があり、セルロースの分子量を低下させることが報告されている¹⁾。セルロースの分子量低下に伴い自身の強度も低下する。そこで我々は酢酸菌が生成するセルロースである Bacterial Cellulose(BC)に着目した。BCはCNFとして産生するため、機械的処理を施すことなく、非常に強靱なゲル(BC gel)としてCNFを得ることが出来る。また、リグニンやヘミセルロースといった不純物を含わないため、除去による手間を取らないといった利点が存在する。しかしながら、BC gelは形状が培養容器に依存し、任意の形状への加工が困難であり、成型加工性において用途拡大の課題となっている。この課題を解消するために、生分解性を有する Poly(ϵ -Caprolactone)(PCL)のグラフト化に着目した(Scheme 1)。植物由来のセルロースに PCL をグラフト化させることで、特定の溶媒中に分散することが報告されている²⁾。この性質を応用し、BC gelに PCL をグラフト化(BC-g-PCL: BGP)させることで成型加工性の向上が見込まれる。

また、PCLは、約 60 °Cに結晶融解温度(T_m)を有し、 T_m 以上では形状を保持することが困難である。これに対し、BGP中のPCLは片末端がBCに固定されているため、 T_m 以上においても形状の保持が期待される。

以上のことから本研究は、成形加工性に優れ、 T_m 以上においても形状を保持できる新規生分解性材料の調製と物性調査を目的とする。



Scheme 1 Synthesis of BGP.

2. 実験

酢酸菌を静置培養して得られた BC を ϵ -caprolactone(CL)に浸漬させ BC(CL-gel)を調製した。調製した BC(CL-gel)に 2-エチルヘキサン酸スズ(II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)を減圧下で含浸後、CL中に浸漬させた状態で、Ar 雰囲気下、140 °C、6 h で重合を行った。重合後、得られた BGP および BC 外で重合した PCL(BC 外 PCL)を回収した。BGP はクロロホルムに浸漬させ、BC 繊維とは独立して重合した PCL(Free PCL)を除去した。洗浄後、クロロホルム中で攪拌を行い、試料を解繊させた。解繊させた試料を篩にかけ、比較的大きな塊を取り除いた。塊を取り除いた試料は、0.1 μm のメンブレンフィルターを用いて吸引濾過を行い、濾物を回収した。回収した濾物にクロロホルムを加えて再度分散させ、テフロンシャーレに展開し、キャストフィルム(BGP CF)を作製した。

比較試料として、BC 外 PCL をヘキサンで再沈殿精製した後ヒートプレスで成形した試料(PCL CF)、BC をミキサーで粉碎後キャストフィルム化した試料(BC CF)及び、BC 外 PCL と粉碎した BC を BGP と同様の組成になるように混合させた後キャストフィルム化した試料(BC-mix-PCL CF: BMP CF)をそれぞれ作製した。

1: 日大理工・院(前)・応化, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 2: 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

3. 結果・考察

Fig. 1 に反射型赤外分光計(ATR-IR)測定結果を示す。作製した試料のうち、BC を含む試料からは 3350 cm^{-1} に O-H の吸収が観測された。また、PCL を含む試料からは 1730 cm^{-1} に C=O の吸収が観測された。このことから、BGP CF、BMP CF における BC 及び PCL の存在が確認された。また、元素分析から BGP CF 及び BMP CF の BC と PCL の割合を算出した結果、共に BC が約 60 wt.%, PCL が約 40 wt.% となり、ほぼ等しい割合であることが確認された。

Fig. 2 に広角 X 線回折 (WAXD) の測定結果を示す。BGP CF、BMP CF 共に BC と PCL のピークが観測された。また BGP CF は PCL に由来するピークのうち、 21.4° のピーク強度が大きく低下し、また 22.0° と 23.7° のピークが消失したことから結晶構造の減少および非晶性部分の増大を確認した。これは BC へのグラフトによって試料中の PCL の片末端が固定され、結晶化を抑制したためであると考えられる。これに対して BMP CF のピーク強度は PCL CF とほぼ等しく、結晶構造の変化は見られなかったことから PCL の結晶性を保持していると考えられる。

Fig. 3 に BGP CF と BMP CF の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。BGP CF 中の PCL は、BC にグラフトしたことで結晶性が低下し、非晶領域が主体となって BC 繊維の網目を埋めるように存在している。これに対して、BMP CF 中の PCL は $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大きさで BC の空隙内に独立して存在しており、BGP CF と BMP CF では含まれる PCL の状態が大きく異なることを確認した。これにより、BGP CF は透明なフィルムになるのに対し、BMP CF は白色のフィルムとなるといったマクロ的な違いを生じたと考えられる。

Fig. 4 に熱機械分析(TMA)の測定結果を示す。PCL CF は結晶融解に伴い PCL 鎖が流動し 48.9°C で破断した。これに対して、BGP CF と BMP CF は 50°C 付近までは試料に含まれる PCL の結晶融解に伴い同様の挙動を示したが、 50°C 以上になるとそれぞれ大きく異なる挙動を示した。BGP CF は 50°C を過ぎるとグラフの傾き、すなわち線膨張係数が著しく低下し、また 50°C から 175°C までほぼ同様の値を示した。線膨張係数の最大値は 2.5×10^{-5} となり、これは飲料の容器によく用いられ、プラスチック材料の中でも熱的に安定である PET と同程度の値である。この理由として、PCL の片末端が BC に固定されたことが考えられる。これにより、PCL の流動が抑制され、熱的に安定な BC の性質が大きく寄与したと考えられる。一方で、BMP CF は 60°C 付近で一度線膨張係数の低下するものの、昇温に伴い再度増大し、最終的には約 160°C で破断した。また、最大の線膨張係数は 14.6×10^{-5} となり、BGP CF と比べて非常に大きな値となった。これは、BC の空隙内に存在している PCL が昇温に伴って流動したためであると考えられる。

4. 参考文献

- 1) M. Henriksson, *et al.*, European Polymer Journal, 43, (2007) 3434–3441
- 2) Anders Hult, *et al.*, European Polymer Journal, 44, (2008) 2991–2997

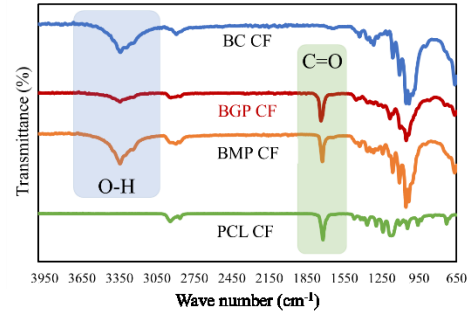


Fig. 1 ATR-IR spectra of BC, PCL and BC/PCL CFs.

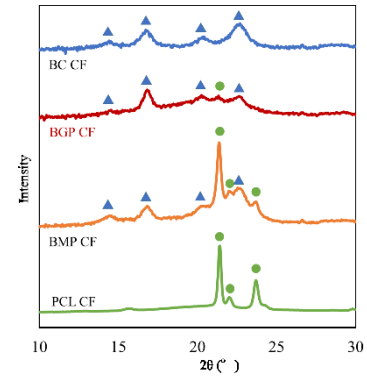


Fig.2 X-ray diffraction patterns of BC, PCL and BC//PCL CFs.

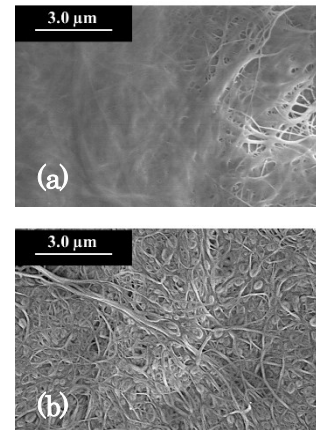


Fig.3 SEM images of BGP CF (a).and BMP CF (b)

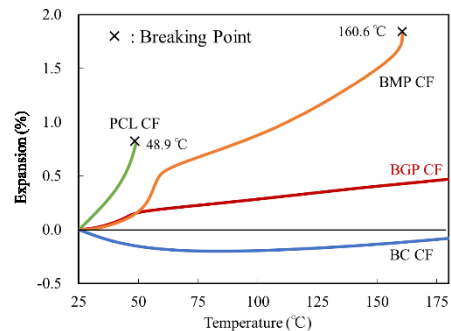


Fig.4 TMA of BC, PCL and BC/PCL CFs. (constant stress : 0.675 N/mm^2)