

通常分子量 PHBH 冷延伸フィルムに対する超高分子量体の添加効果と物性および構造に及ぼす影響の解明

(東大院・農) ○白倉滉己、加部泰三、岩田忠久

【緒言】 Poly[(R)3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyhexanoate](PHBH) は、微生物により植物油を原料に生合成され、かつ海洋でも生分解する環境循環型材料である(Fig. 1)。また、遺伝子組み換え微生物によって、超高分子量化できることが知られており、超高分子量 PHBH は分子鎖の絡み合いが大きく、得られるフィルムは非常に高強度である¹。しかし、超高分子量 PHBH は生産効率が低いため、高コストであることが社会実装を阻んでいる。そこで、通常分子量 PHBH に少量の超高分子量体を添加することで、効率的な高強度化ができるのではないかと考えた。

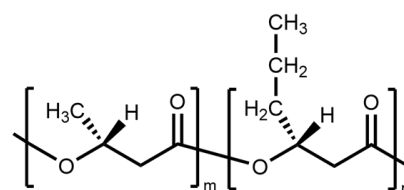


Fig.1 PHBH の化学構造

本研究では、通常分子量 PHBH に超高分子量体を少量添加し、材料の使用コスト削減かつ絡み合い度を上昇させ、冷延伸法の適用で高強度フィルムの作製を目的とする。また、得られたフィルムの物性と広角 X 線回折図を比較し、物性と構造の相関解明を試みた。

【実験方法】 カネカ製の超高分子量 PHBH および通常分子量 PHBH はそれぞれ、重量平均分子量が $M_w = 364 \times 10^4$ 、 31×10^4 のものを用いた。これらの 3HH 比率はそれぞれ 2 mol%、5 mol%であった。通常分子量体に対して超高分子量体の含有率が 5%、10%になるようにサンプルを量り取り、溶媒に溶かし、シャーレにキャストすることで、ブレンドフィルムを作製した。超高分子量体、通常分子量体、ブレンドフィルムをホットプレスで 170 °C、30 s 溶融させた後、ガラス転移点以下まで急冷することで非晶状態にし、1, 5, 8, 10 倍になるように延伸した。その後、80 °Cに設定した乾燥機に延伸機ごと入れ、2 h 熱処理した。二段階冷延伸フィルムは、8 倍まで冷延伸したフィルムを作製し、これを 80 °Cで 1 h 熱処理した。熱処理したフィルムを室温で延伸倍率(2nd DR = 1.25, 1.5, 1.75, 2.0)まで延伸し、再び 80 °Cで 2 h 熱処理した。これらの一段階・二段階冷延伸フィルムについて引張試験を行い、力学物性を測定した。また、広角 X 線回折を用いて得られた回折図から延伸によるフィルム内部の構造変化を観察した。

【結果と考察】 Fig. 2 に超高分子量体、ブレンド、通常分子量体の一段階・二段階冷延伸フィルムの強度を示す。全体的に一段階の 8 倍冷延伸から 1.25 倍(総延伸倍率 10 倍)延伸するとそれぞれのフィルムで 1.3 ~ 3 倍の強度上昇が見られた。ブレンドフィルムは延伸倍率が上昇するにつれて、通常分子量体より引張強度が上昇した。これは、超高分子量体添加により分子鎖の絡み合いが大きくなっていることが要因であると考えられる。特に 10/90 フィルムは、総延伸倍率 12 倍で 231MPa の強度が出ており、0/100 フィルムの総延伸倍率 16 倍と比べると約 1.6 倍強くなった。10%含率での強度上昇の原因を解明するために、広角 X 線回折を用いて 8 倍以降の延伸フィルム内部の構造を観察した (Fig. 3)。この結果、PHBH の結晶構造には α 構造、 β 構造が存在し、二段階冷延伸フィルム内部だけに β 構造が発現していた。 α 構造のみ発現しているフィルムに比べて、 β 構造が発現しているフィルムは、強度が高い傾向を示した。そのため、超高分子量体の添加によって β 構造が発現し、強度上昇を促したと考えられる²。

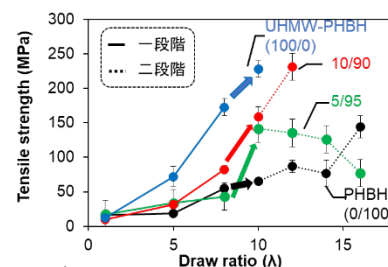


Fig. 2 ブレンドフィルムの引張強度と延伸倍率の関係
一段階(実線)・二段階(破線)

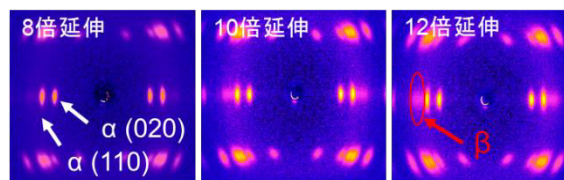


Fig. 3 10/90 フィルムを 8, 10, 12 倍に一段階冷延伸した回折図

【参考文献】

- [1] T.Kabe, et al., Journal of Fiber Science and Technology, 74, 1, 2018
- [2] T.Kabe, et al., Macromolecules, 45, 1858–1865, 2012

The relationship between physical properties and crystal polymorphism of cold-drawn PHBH film after addition of UHMW-PHBH, Koki SHIRAKURA, Taizo KABE, Tadahisa IWATA: Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku Tokyo 113-8657, Japan, Tel: 03-8541-5267, Fax: 03-5841-1304, E-mail: atiwata@g.ecc.u-tokyo.ac.jp