

超臨界二酸化炭素処理におけるポリエステル機械的特性への影響

堤 主計* 武田 知也* 篠原 美里* 渡部 稜史* 桑岡 奈央*

Influence of Supercritical Carbon Dioxide Treatment on Mechanical Properties of Polyesters

Chikara TSUTSUMI*, Tomoya TAKEDA*, Misato SHINOHARA *, Ryouji WATANABE* and Nao KUWAOKA*

We previously attempted to impregnate environment-adaptable degradable polymers with useful compounds, such as repellents and antibacterial agents using supercritical carbon dioxide (scCO₂) as the solvent. It is known that physical property such as mechanical and thermal property of polymer change by scCO₂ treatment, and evaluated how many mechanical properties of degradable polyesters change before and after treatment in this work. The degradable polyesters were used poly(ethylene succinate) (PES) and poly(butylene succinate) (PBS). Treatment of polyester films (thickness 100 μm) using scCO₂ was conducted inside a pressure-resistant container made from stainless steel (0.5 L) with stirring (100 rpm), using a high-pressure reaction apparatus at 8 or 14 MPa for 3 h. To investigate the influence of temperature, the prepared films underwent treatment at temperatures from 40 to 100°C. The mechanical properties of the processed polyester films were measured with tensile testing machine. The tensile strength of PES was high when it processed at 8 MPa, and PBS was inversely high at 14 MPa. The elastic modulus was also the similar result. On the elongation, PES and PBS increased remarkably at 8 MPa and 60°C. It turned out that the mechanical properties of PES and PBS are influenced by processing temperature rather than the density of scCO₂.

1. 緒言

超臨界流体は、物質固有の気液の臨界温度を超えた非凝縮性流体と定義され、液体の溶解性と気体の拡散性の二つの性質を有しており、従来の液体溶媒には見られない効果が期待されている¹⁾。超臨界二酸化炭素 (scCO₂) は臨界温度が室温に近い (31.1°C) という特徴があるため、有機溶媒を用いて行われている抽出、有機合成、材料加工に適応しやすい。また、臨界圧力も比較的低い (7.38 MPa) ことも特徴といえる。抽出への活用の場合、抽出後に低圧に戻すことで溶媒が気体となって拡散するため、溶媒の安全性が求められる分野に適している²⁾。実際に scCO₂ を用いた技術は、食品、医薬、廃棄物処理等の幅広い分野で工業化が進行している。特に、生体関連物質に対して穏和で難燃性であること、操作温度が常温であることから、グリーンケミストリーを実現化するための機能性溶媒としてその工業的利用が注目されている³⁾。scCO₂ による抽出技術は農業³⁾や食品⁴⁾に活用されており、また、染色⁵⁾や化学反応⁶⁾の媒体としても利用されている。高分子

材料の分野においても、ブレンド⁷⁾、成形⁸⁾、マイクロカプセル作製⁹⁾など幅広く用いられている。

本研究室では、環境適応型分解性ポリエステルに揮発性化合物を含浸させる溶媒として scCO₂ を用いた徐放性材料の研究を行っている¹⁰⁾。scCO₂ がポリエステルの物性に及ぼす影響を調べるために、所定の圧力や温度で処理した後、機械的特性を測定し、圧力や温度に対する影響を調べた。また、scCO₂ は圧力や温度により密度が大きく異なるため、その影響についても調査した。本研究では、ポリエステルの構造と熱的特性の異なるポリエチレンサクシネート (PES)、ポリブチレンサクシネート (PBS) を用いた。

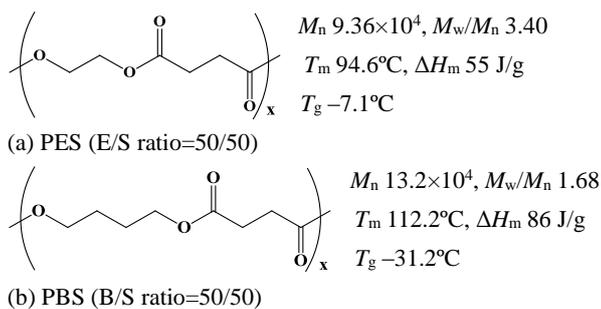
2. 実験

2-1. 試料

本実験では、ポリエステルとして、ポリエチレンサクシネート (PES) ((株) 日本触媒、ルナーレ SE)、ポリブチレンサクシネート (PBS) (昭和高分子 (株)、ビオノーレ 1001)

平成 28 年 9 月 20 日受付 (Received Sep. 6, 2016)

*新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

Fig. 1 Chemical structure of polyester used in scCO₂ treatment.

を用いた。ポリマーの構造式と物性値を Fig. 1 に示す。

実験用フィルム作製の溶媒はクロロホルム (株トクヤマ) を使用した。クロロホルムは、予め電子レンジやヒートガンにより活性化したモレキュラーシーブス・3A (和光純薬工業 (株)) で脱水した。

2-2. 高分子の諸物性の測定

実験に使用したポリエステルの数平均分子量 (M_n) および分子量分布 (M_w/M_n) は、(株)日立製作所 GPC (D-2520、カラム温度 40°C、示差屈折計 (RI) 検出器) により、溶離液としてクロロホルムを用いて流速 1 ml/min で、標準ポリスチレンによる検量線を作成し決定した。分離用カラムは K-804L (Shodex) を、ガードカラムとして K-G (Shodex) を用いた。

熱的特性 (融点 (T_m)、ガラス転移点 (T_g)、融解熱 (ΔH_m)) は、(株)リガクの示差走査熱量計 (Thermo Plus 2 / DSC8230) を用いて測定した。測定は昇温速度 10 °C/min、窒素雰囲気下で行った。

組成比は 400 MHz (Bruker AVANCE III HD 400) の核磁気共鳴装置を用い、¹H NMR 測定により決定した。

機械的特性の評価は、JIS8 号試験片打抜刃で打ち抜いたフィルムを引張圧縮試験機 SDT-52NA 型 (株)今田製作所) により最大点応力、破断点伸度、ヤング率を 10 mm/min の速度で測定した。

2-3. ポリエステルの超臨界二酸化炭素処理

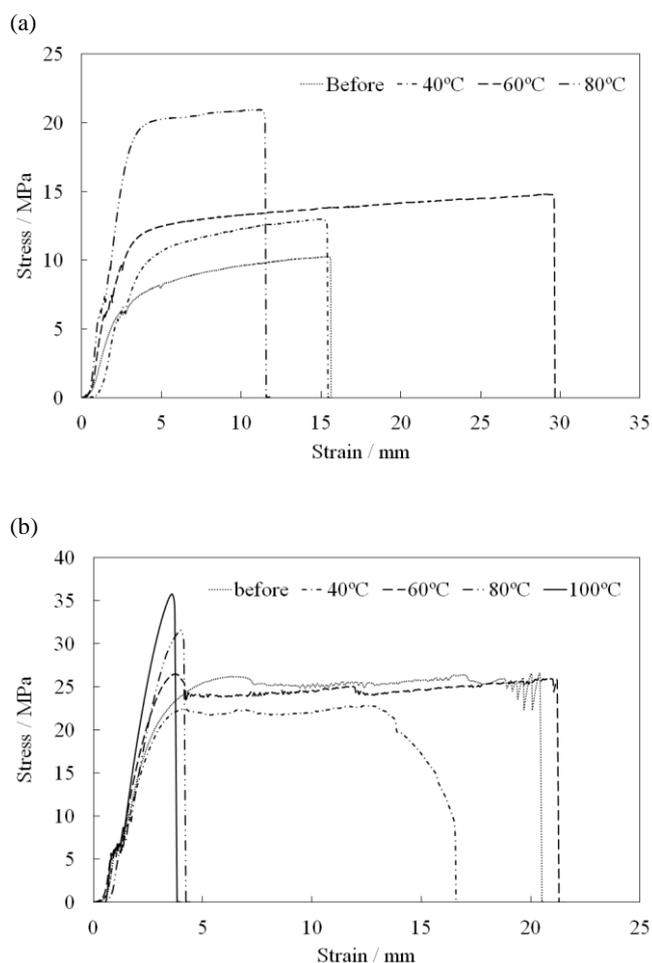
溶剤キャスト法で作製したフィルム (厚さ約 100 μm) をステンレス製耐圧容器 (0.5 L) に入れ、容器内の温度を CO₂ の臨界温度 (31.1°C) 以上に保ちながら、液化 CO₂ を容器内の設定圧力 (8, 14 MPa) までポンプで充填させながら、同時に容器内の温度も設定温度 (40, 60, 80, 100°C) になるように少しずつ上げた。scCO₂ が容器内に均一になるように攪拌 (100 rpm) しながらフィルムを処理した。設定温度で 3 時間保持した後、圧力を約 2 時間かけて緩やかに減圧し、サンプルを耐圧容器から取り出した。処理後にフィルムを JIS8 号試験片打抜刃で打ち抜き、引張圧縮試験機により機械的特性を評価した。また、DSC 測定により熱的特性を評価した。

3. 結果および考察

3-1. 超臨界二酸化炭素処理による応力への影響

scCO₂ 処理によるポリエステル機械的特性の変化を調べるために、物性の異なるポリエステル PES と PBS を用いた。JIS8 号打抜刃で打ち抜いたフィルム (測定面大きさ: 幅 4 mm、長さ 15 mm、厚さ 0.1 mm) を用いた。scCO₂ 処理前後の PES と PBS の応力-ひずみ曲線 (SS 曲線) を図 2(a) と (b) にそれぞれ示す。処理は、8 MPa、3 時間に固定して、温度を 40°C から 100°C までとした。PES の T_m は 94.6°C と低いため、100°C の処理で融解し、引張試験を行うことができなかった。

処理前の PES は、応力が約 10 MPa、ひずみが 16 mm であったことから、“軟らかく弱い” ポリマーであることがわかった。処理後に、応力は増加していることが Fig. 2(a) からわかり、処理温度の上昇にともない“硬い” ポリマーに変化したことが明らかとなった。さらに 60°C では、ひずみが 30 mm の値を示しており、“硬く” なっただけではなく、“粘り”のあるポリマーに変化した。80°C では、この“粘り”が低下しており、これは処理温度が T_m に近くなったためにポリマー構造が大きく変化したためではないかと考えられる。

Fig. 2 Stress-strain curve for (a) PES and (b) PBS treated with scCO₂ in the range 40 to 100°C at 8 MPa for 3 h.

一方、PBS は PES と比べて、応力が約 2.7 倍、ひずみが約 1.4 倍高い値を示しており、やや“硬く粘り強い”ポリマーであることがわかった。40°C の処理では、応力・ひずみともにやや低くなったが、60°C では、処理前とほぼ同じ形状の SS 曲線であり、60°C までは、この曲線下の面積は大きく、丈夫であるといえる。ところが、80°C 以上では、その形状は大きく異なり、ひずみが極端に低下し、曲線下の面積はかなり小さくなっていることから、“硬くて脆い”ポリマーへ極端に変化したことがわかった。PES の場合も、80°C の処理では、ひずみが小さくなっていたことから、処理温度が T_m に近づくにつれ、構造が変化しやすくなったと考えられる。特に、PBS は PES よりも鎖長の長く、フレキシビリティの高いブチレンユニットを持っているため、温度や圧力の影響を受けやすくなったと思われる。

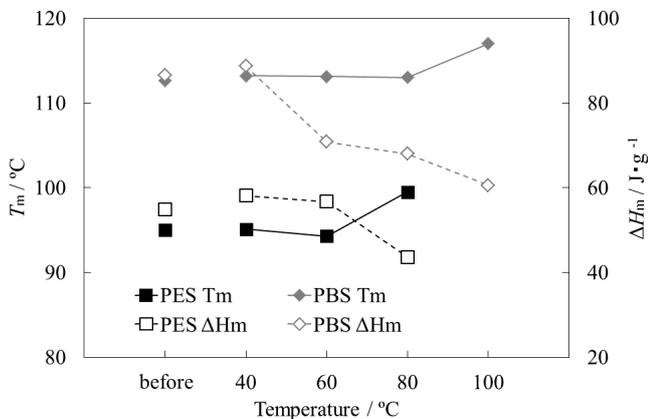


Fig. 3 Effect of temperature on T_m and ΔH_m of PES and PBS treated with scCO₂ at 8 MPa for 3 h.

scCO₂ 処理において、処理条件によって SS 曲線が変化したので、これらサンプルの熱的特性について評価した。その結果を Fig. 3 に示す。横軸は処理温度、縦軸は T_m 、縦軸 (2 軸) は ΔH_m を表している。 T_m は、処理前後で変化が見られなかったが、処理温度が T_m に近くなると PES と PBS とともに増加した。PES の場合、 T_m が 94.6°C であり、処理温度が T_m に近いために、結晶性領域における分子鎖間の再配列が起りやすくなり、融点が上昇したのと考えられる。PBS においても、同様のことが考えられる。

ΔH_m は、結晶性の大きさを示す指標であり、両ポリマーとも処理温度の上昇にともない低下する傾向であったが、PBS は 60°C で大きく 71 J/g にまで減少した。それに対して、PES は 60°C でも ΔH_m の大きな低下はみられず、80°C で極端に減少 (44 J/g) した。これは、前述のようにブチレンユニットはフレキシビリティが他の構成ユニットよりも高いために低い温度でも分子鎖が動きやすくなり、このユニットを含む PBS の ΔH_m は、より低い温度の 60°C でも大きく低下したのと考えられる。したがって、PBS は 100°C、14 MPa の処理で、結晶性の大きさが、処理前よりも 2/3 程度にまで減少し

たことを示している。 ΔH_m の低下は、処理温度が最も影響していると思われるが、他に圧力や密度の影響の可能性も考えられる。

そこで、圧力、温度、密度の関係をグラフにまとめ、ポリマー構造に及ぼす密度の影響について検討した。これら関係は、NIST (National Institute of Standards and Technology) Chemistry WebBook からデータを取得し、各データをプロットした結果を Fig. 4 に示す。グラフの作成において、CO₂ は臨界温度が 31.1°C であるため、40°C 以上における圧力と密度の関係をプロットした。CO₂ の臨界圧力 7.38 MPa 以下では、圧力と密度の関係は温度が 40~120°C の範囲で大きな差はみられなかった。ところが、8 MPa 以上では、温度が低いほど、圧力の上昇にともない密度は急激に変化しており、40°C では、8~10 MPa において密度が大きく異なっていることがわかる。したがって、上記の 8 MPa における scCO₂ の処理では、40°C から 100°C の密度差は 0.14 g/ml と小さく、8 MPa では、密度がポリマー構造に及ぼす影響は大きくないものと思われる。10 MPa 以上では、密度の差は大きく、以前のポリマーへの薬剤の含浸実験¹⁰⁾において、14 MPa で最も薬剤含量が高くなっていたことから、14 MPa における同様の実験を行い、密度と圧力の関係を調査した。

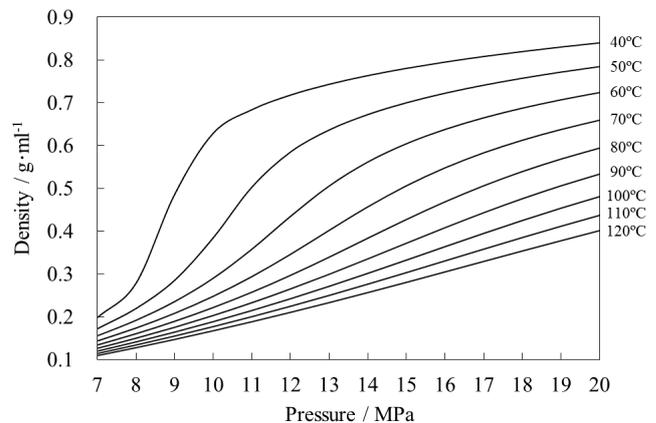


Fig. 4 Relationship between pressure and density of CO₂.

Fig. 5 は、PES と PBS を 8 MPa と 14 MPa の圧力でそれぞれ処理した時の温度と応力 (3 回平均値) の関係を示す。8 MPa の結果は、Fig. 2 の SS 曲線から読み取った値を使用した。PES の応力は、処理前に 11 MPa で、40°C、8 MPa の処理で 14 MPa へ少し増加し、処理温度の上昇にともない増加傾向であり、80°C で 22 MPa の最大値を示した。前述のように、PES の T_m は、94.6°C と低いために処理温度が T_m に近くなると結晶領域の融解が起りやすくなり、その結果、非晶領域も含めた分子鎖が再配列することが予想される。 T_m は結晶領域の分子鎖間の相互作用の強さを示す指標であり、再配列によりこの相互作用が強くなり、応力が高くなったと考えられる。結晶領域の大きさを表す ΔH_m は、処理温度の上昇にともない低下していることから、結晶領域の一部は非晶領域へと変化し、

残りの結晶領域において、分子間相互作用が強くなったと推定できる。

PES は、14 MPa の処理において、すべての処理温度で処理前と応力の変化はほとんどみられなかった。14 MPa で処理した DSC の結果は、掲載していないが、 T_m は、8 MPa と同じような傾向を示し、 ΔH_m は処理温度が 60°C までは変化がなく同じような傾向であったが、80°C で 72 J/g にまで増加し、異なる結果であった。40°C での CO₂ の密度において、8 MPa と 14 MPa では、その差が、0.49 g/ml と大きい、40°C における PES の応力は、ほとんど差がみられなかった。逆に、密度差の小さい 80°C では、応力の差は約 1.7 倍に拡大している。したがって、PES の scCO₂ 処理実験において、応力は密度よりも温度が影響しているものと考えられる。

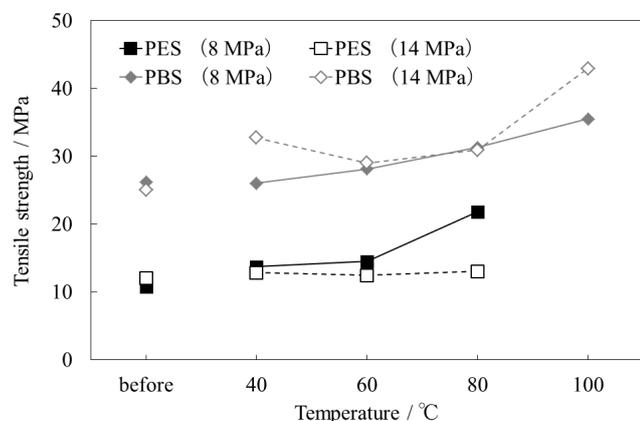


Fig. 5 Effect of temperature on tensile strength of PES and PBS treated with scCO₂ at 8 MPa and 14 MPa for 3 h.

PBS の scCO₂ 処理で、応力は 25 MPa であり、40°C、8 MPa の処理ではほとんど変化しなかったが、温度の上昇にともない応力は増加し、100°C で 36 MPa の最大値を示した。PES の応力と T_m の関係ほど類似していないが、100°C の処理で、応力と T_m ともに大きく増加していたことから、PES の結果でも述べたように、結晶領域の分子間相互作用の強さがこれらの結果に表れていることがいえる。14 MPa の処理では、60°C で応力が最も低く、100°C で 43 MPa にまで増加した。この二つの処理で、応力は 100°C で最も高くなったが、これは、PBS の T_m が 111.8°C であり、処理温度が T_m に近くなったために、結晶領域の流動化が原因であると考えられる。

3-2. 超臨界二酸化炭素処理による伸度への影響

各温度で scCO₂ 処理した PES や PBS の伸度 (3 回平均値) の結果を Fig. 6 に示す。伸度は、40°C で処理前よりも減少し、60°C では PBS (14 MPa) を除き増加した。PES は、8 MPa、14 MPa とともに温度上昇における変化の傾向は同じで 60°C の時に伸度は最大値を示したが、8 MPa の方がより顕著に変化が大きかった。PES の T_m は 94.6°C と低いため、60°C での処理が延伸する方向への分子鎖の配向性に大きな影響を及ぼし

ていると考えられる。60°C における CO₂ の密度は、8 MPa よりも 14 MPa の方が明らかに高く、密度の影響よりも温度や圧力が分子鎖の再配列に影響を及ぼしているといえる。

ところが、Fig. 4 に示すように 8 MPa では、温度による密度差は小さいが、14 MPa では、温度が低いほど密度が高くなる。密度が低い場合、分子鎖間に入り込む CO₂ 分子は少なく、分子鎖の再配列は、温度に依存するが、分子間の CO₂ 量が多くなると分子鎖の運動が抑制されることが考えられる。このことから同じ温度で比較すると、圧力の高い方が分子鎖は動きにくく、分子鎖が scCO₂ 処理によりコンパクトに折りたたまれ、その結果、延伸方向に対して伸び切り鎖を形成しにくくなったのではないかと考えられる。

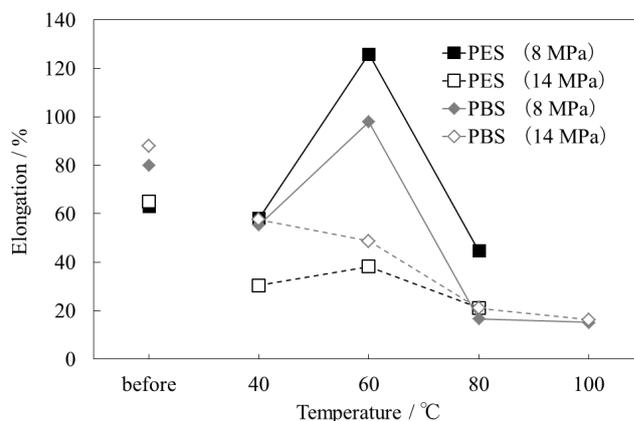


Fig. 6 Effect of temperature on elongation of PES and PBS treated with scCO₂ at 8 MPa and 14 MPa for 3 h.

PBS は、14 MPa での処理を除き、PES とよく似た結果であった。8 MPa で処理した PBS は、60°C 以上において PES よりも伸度は低かった。これは、PBS の T_m や分子量が PES よりも高いため、分子鎖配向性への影響が小さく、伸度は PES ほど高くならなかったと考えられる。ところが、14 MPa の処理では、処理温度の上昇にともない伸度は低下しており、8 MPa とは明らかに傾向が異なっていたことから、密度よりも温度や圧力が分子鎖の配向に影響を及ぼしていると考えられる。より高温で処理することで、分子鎖はランダム性を増し、延伸方向とは異なった分子鎖を多く形成することにより、伸度は低下したと思われる。

3-3. 超臨界二酸化炭素処理によるヤング率への影響

ポリエステル機の機械的強度において、応力や伸度と同様に、scCO₂ 処理がヤング率 (3 回平均値) に及ぼす影響について検討した。Fig. 7 に PES と PBS のヤング率の変化を示す。

PES のヤング率は、40°C、8 MPa の処理で処理前と比べてほとんど変化しなかったが、14 MPa では約 1.4 倍強くなった。応力の結果と同様に、温度の上昇にともない、14 MPa では増加することはなかったが、8 MPa の処理で増加傾向にあり、80°C で 332 MPa にまで増加した。この処理では、図 2 でも述

べたように“硬くて脆い”ポリマーになったことがわかった。両圧力ともヤング率変化は応力の変化と同じような傾向にあることから、PES のヤング率は応力の変化と関係があり、scCO₂ 処理による結晶領域や非晶領域の増減がヤング率変化にも関わっていると考えられる。圧力が高い場合には、温度が高いほど密度は小さくなることから、14 MPa、80°C では、CO₂ の分子数が 40°C の時よりも極端に少なくなり、結果として、熱による分子鎖配列のランダム性が増加したことが考えられる。

PBS も PES と同様に、40°C では 14 MPa の圧力でヤング率が高くなったが、60°C 以上では、逆に 8 MPa で処理したフィルムの方が高くなり、さらに、両圧力において 80°C 以上でヤング率は高くなる傾向であった。8 MPa の処理では、温度の上昇にともない“硬くて脆い”ポリマーへと変化した。14 MPa でも同じようなポリマーになったことがわかった。両圧力におけるヤング率の変化は、応力と同じような傾向であったため、PES 同様に scCO₂ 処理による結晶領域や非晶領域の増減がヤング率変化に関わっていると考えられる。

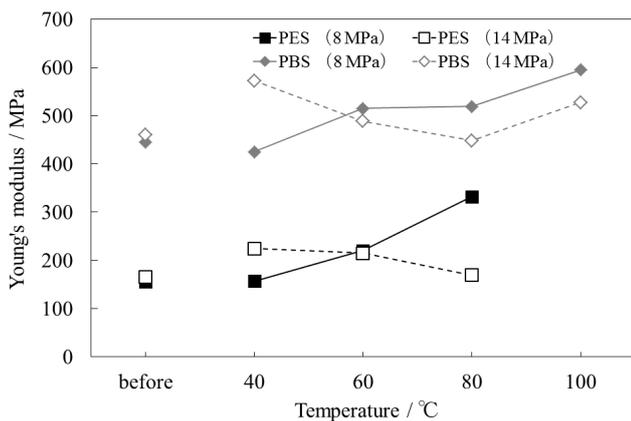


Fig. 7 Effect of temperature on Young's modulus of PES and PBS treated with scCO₂ at 8 MPa and 14 MPa for 3 h.

4. 結論

本研究では、環境適応型分解性ポリエステルである PES と PBS の scCO₂ 処理における機械的特性への影響について検討した。PES は、8 MPa の処理で“軟らかく弱い”ポリマーから処理温度の上昇にともない“硬い”ポリマーに変化することがわかった。14 MPa では、“軟らかくもろい”ポリマーに変化した。一方、PBS は SS 曲線から、やや“硬く粘り強い”ポリマーであったが、8 MPa の処理で、温度上昇にともない“硬くて脆い”ポリマーへ極端に変化したことがわかった。14 MPa でも、同じように変化した。

scCO₂ 処理実験において、応力、伸度、ヤング率は密度よりも温度や圧力が影響していることがわかった。scCO₂ 処理において、処理温度が T_m に近くなるにしたがい、結晶領域の分子鎖が融解しやすくなり、高圧下では分子鎖間の相互作用が強くなると同時に延伸方向に対して伸び切り鎖を形成しにく

くなったと考えられる。このような分子鎖の再配列は、応力やヤング率の増加、そして、伸度の低下の要因となっていると思われる。

参考文献

- 1) 佐古猛, 超臨界流体 - 環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開 -, 1-6, (株)アグネ承風社 (2001)
- 2) 社団法人化学工学会超臨界流体部会, 超臨界流体入門, 1章, 丸善(株) (2008)
- 3) K. Czaikoski, M.C. Mesomo, A.P. Scheer, O.R.D. Santa, C.L. Queiroga, M.L. Corazza, J. Supercrit. Fluids, 97, 145-153 (2015)
- 4) S. Machmudah, K. Kitada, M. Sasaki, M. Goto, J. Munemasa, M. Yamagata, Ind. Eng. Chem. Res., 50(4), 2227-2235 (2011)
- 5) T. Hori, A. Kongdee, Dyes Pigments, 105, 163-166 (2014)
- 6) R. Sui, P. Charpentier, Chem. Rev., 112(6), 3057-3082 (2012)
- 7) A. Vega-González, P. Subra-Paternault, A.M. López-Periago, C.A. García-González, C. Domingo, Eur. Polym. J., 44 1081-1094 (2008)
- 8) G. Gedler, M. Antunes, J.I. Velasco, J. Supercrit. Fluids, 100, 167-174 (2015)
- 9) F. Yañez, L. Martikainen, M.E.M. Braga, C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, C.M.M. Duarte, M.H. Gil, H.C. Sousa, Acta Biomater., 7, 1019-1030 (2011)
- 10) C. Tsutsumi, T. Hara, Y. Ueno, Y. Nakayama, T. Shiono, J. Biomat. Nanobiotech., 5, 159-172 (2014)
- 11) 『理科年表 平成 22 年 (机上版)』, 379, 丸善出版(株) (2009)

