

超臨界二酸化炭素による芳香族環を含む生分解性ポリエステル の物性変化に関する研究

堤 主計* 武田 知也* 篠原 美里*

Study on Changes in Physical Properties of Polyester Having Aromatic Compound Treated with Supercritical Carbon Dioxide

Chikara TSUTSUMI*, Tomoya TAKEDA*, Misato SHINOHARA *

Recently, supercritical carbon dioxide (scCO₂) has been used to facilitate the uniform distribution of medicine in polymers and for the production of microcapsules. The scCO₂ is relatively hydrophobic and non-toxic and, since it becomes a supercritical fluid at a relatively low temperature, can be used effectively to process biodegradable polymers with poor thermal stability. We previously attempted to impregnate environment-adaptable degradable polymers with useful compounds, such as repellents and antibacterial agents using 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 physical properties of degradable polyesters change before and after treatment in this work. The degradable polyesters were used poly(butylene adipate terephthalate) (PBAT). Treatment of PBAT 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 work reported herein investigated the thermal and the mechanical properties of PBAT to determine the effects of processing temperature. The thermal and the mechanical properties of PBAT films were measured with differential scanning calorimetry (DSC) and tensile testing machine, respectively. When PBAT film was treated with scCO₂ at 14 MPa for 3 h, the heat of fusion (ΔH_m) values of the REVODE increased significantly upon scCO₂ processing such that, even at 40 °C, the value was increased to 33 J/g. Furthermore, the ΔH_m increased to a maximum of 48 J/g at 80 °C, followed by a downward trend at 100 °C. The tensile strength was also high when it processed at 80 °C. The young's modulus was increased significantly upon scCO₂ processing at 14 MPa within a wide temperature range.

1. 緒言

超臨界流体は、気体と液体が共存できる限界の温度・圧力（臨界点）を超えた状態にあり、通常の気体、液体とは異なる性質を示し、気体の性質（拡散性）と成分を溶かす液体の性質（溶解性）を併せ持った流体である。超臨界流体は、一般に二酸化炭素、水、エタン、エタノールなどが利用されており、臨界温度・臨界圧力はそれぞれ、31.1 °C・7.38 MPa、374.2 °C・22.1 MPa、32.3 °C・18.7 MPa、240.8 °C・0.6 MPaであり、このうち二酸化炭素の臨界点はポリマーの加工処理条件に適しており、超臨界二酸化炭素（scCO₂）はポリマーの加工^{[1]-[3]}やマイクロカプセルの作製^{[4]-[6]}のほか、環境にやさ

しい媒体^{[7]-[9]}として用いられている。また、二酸化炭素は毒性がなく、反応性は低く、低価格で純度が高いといった特徴も有している。さらに、scCO₂を用いたポリマー加工においては、ポリマーの形状を維持したまま処理できるといった特徴がある。

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、熱的特性や機械的特性を測定し、scCO₂がポリマー構造に及ぼす影響について調べており、以前の研究では、ポリエチレンサクシネート（PES）とポリブチレンサクシネート（PBS）のポリ

令和元年12月23日受付 (Received Dec 23, 2019)

*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 (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

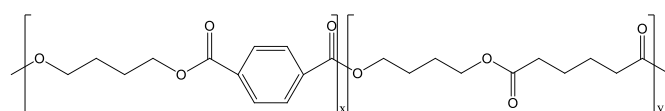
マー構造に及ぼす影響を報告している^[11]。本研究では、ポリマー主鎖に芳香族環を含み PES や PBS よりも融点が高いポリブチレンアジペートテレフタレート (PBAT) を用いた実験を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験

2-1 試料

本実験では、ポリエステルとしてポリブチレンアジペートテレフタレート (PBAT) (BASF、エコフレックス) 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。



$$M_n 4.44 \times 10^4, M_w/M_n 2.33$$

$$T_m 118.2 \text{ }^\circ\text{C}, \Delta H_m 7.4 \text{ J/g}, T_g -29.3 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{PBAT (B/A/T ratio=50/40/10)}$$

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

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) を用いて示差屈折計 (RI) 検出器により、標準ポリスチレンで作成した検量線をもとに測定した。溶離液としてクロロホルムを用いて流速を 1 ml/min とした。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 測定によりブチレン/アジペート/テレフタレートの比率を求めた。

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厚さ約 100 μm のフィルム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 (14 MPa) まで送液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) になるように調整した。所定の圧力と温度に達したら、100 rpm で攪拌しながらフィルムを処理した。3 時間処理した後、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。処理したフィルムは、DSC 測定により熱的特性を評価し、さらにフィルムを 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。

3. 結果および考察

3-1 超臨界二酸化炭素処理による熱的特性への影響

本研究では、超臨界二酸化炭素 (scCO₂) による芳香族環をポリマー主鎖に含む環境適応型分解性ポリエステルの加工処理において、scCO₂ が PBAT の熱的特性である T_m 、 T_g 、 ΔH_m に及ぼす影響を調べた。実験は高压容器中で 8 および 14 MPa で 3 時間、温度を 40~100 °C の範囲で 20 °C ずつ変えて加工処理を行った。Fig. 1 は、PBAT を上記条件で scCO₂ 処理した時の温度と T_m の関係を示す。縦軸に T_m を、横軸に処理温度を示し、before は加工処理前の値を示す。PBAT を 8 MPa で処理した場合、処理温度を上げても T_m はほとんど変化しておらず、処理前と変化がみられなかった。一方、14 MPa での処理において、 T_m は 40 °C の処理で処理前と比べて変化はみられなかったが、処理温度の上昇にともない増加傾向がみられ、100 °C で T_m は 127 °C まで増加した。これは処理前と比べて 7 °C 上昇したことになる。

NIST (National Institute of Standards and Technology) Chemistry WebBook からデータを取得して作成した scCO₂ における圧力、温度、密度の関係図を以前報告しており^[11]、圧力一定において温度ごとに密度を比較した場合、温度が上昇するにしたがい密度は低下し、さらに、その密度差は圧力が高くなると拡大することが分かっている。8 MPa において、40 °C で 0.28 g/ml であり、100 °C では 0.14 g/ml となり、14 MPa でそれぞれ 0.76 g/ml、0.30 g/ml となる。また、同じ温度で比較すると圧力の高い方が密度は高くなる。したがって、結晶領域が融解する温度の指標である T_m が増加するためには結晶領域におけるポリマー鎖の再配列により鎖間の強化およびその領域の拡張が主因となり、そのためには密度だけでは再配列を引き起こすことができず、温度が大きな要因となるといえる。一般的な熱処理においては、処理温度がポリマー鎖に影響を及ぼすが、scCO₂ 処理では温度に加えて圧力すなわち密度もある程度影響を及ぼしているといえる。それは相乗効果として表れると考えられる。

PBAT よりもエステル間の距離が短く、さらに芳香族間を主鎖に含まないポリエチレンサクシネート (PES) やポリブチレンサクシネート (PBS) は PBAT よりも ΔH_m がかなり高いにもかかわらず、 T_m が低いために 8 MPa の処理でもより低い処理温度で T_m は増加することを報告している^[11]。このこ

とから結晶性の大きさにかかわらず、 T_m のみが処理温度に影響されることがわかった。

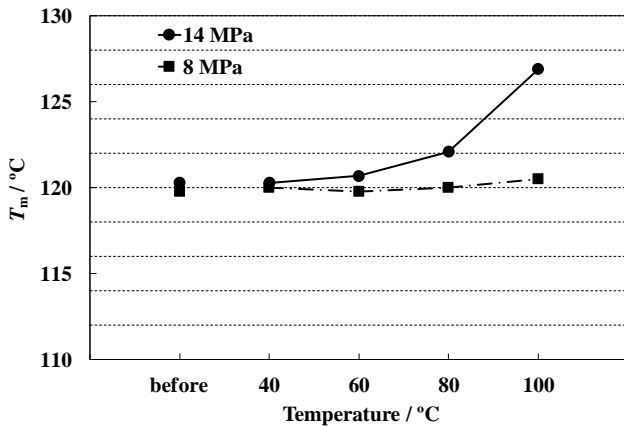


Fig. 2 Effect of temperature on T_m of PBAT treated with $scCO_2$.

T_m 測定時に求められる ΔH_m についても同様に処理温度に対する変化を調べた。Fig. 3 にその結果を示す。処理前に PBAT の ΔH_m は約 10 J/g であり、8 MPa において $scCO_2$ 処理温度を変えて実験を行ったところ、40 °C ではほとんど変化はみられず、温度上昇にともない ΔH_m は緩やかに増加し、80 °C で 16.0 J/g の最大値を示し、100 °C では 5.3 J/g にまで低下した。これに対して、14 MPa では T_m の結果同様にその変化量は大きく、40 °C ですでに 33.0 J/g にまで増加し、80 °C では最大値の 48.2 J/g を示した。100 °C では T_m に近い温度であるために融解し、結晶領域におけるポリマー鎖の運動によりこの領域が減少したものと思われる。80 °C で結晶性の大きさを表す ΔH_m が最大値を示す理由として、融点の高いポリマーは 80 °C において分子鎖の再配列が起こりやすくなったためだと考えられる。また、14 MPa、80 °C でこのような大きな変化が確認されたことは PBAT が結晶性の低いポリマーであるために結晶領域が増大しやすく、 $scCO_2$ 処理による影響を大きく受けたためと考えられる。

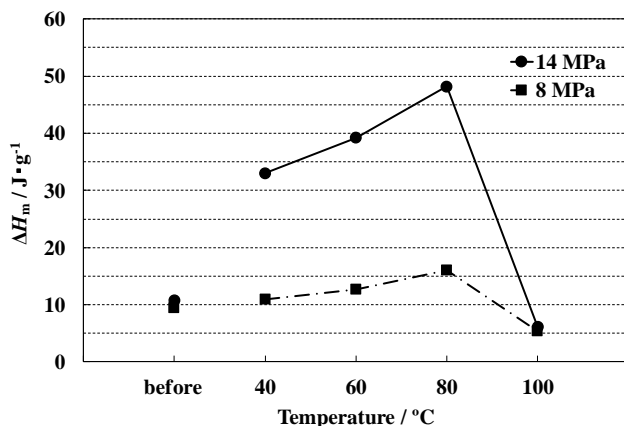


Fig. 3 Effect of temperature on ΔH_m of PBAT treated with $scCO_2$.

$scCO_2$ 処理による PBAT の T_g への影響を調べ、その結果を Fig. 4 に示す。処理前に T_g は約 -29.8 °C であったが、8 MPa あるいは 14 MPa における処理ともに処理温度の上昇にともない T_g は低下した。 T_m は増加傾向であったため、 T_g も同様に増加すると思われたが、逆に低下した。 T_g は主に非晶領域における分子鎖間の相互作用の強さを示す指標であり、結晶領域における T_m ほどの変化はみられなかった。これは、PBAT の T_g が処理温度よりもかなり低いため、非晶領域における分子鎖間への影響がほとんどなかったこと示している。

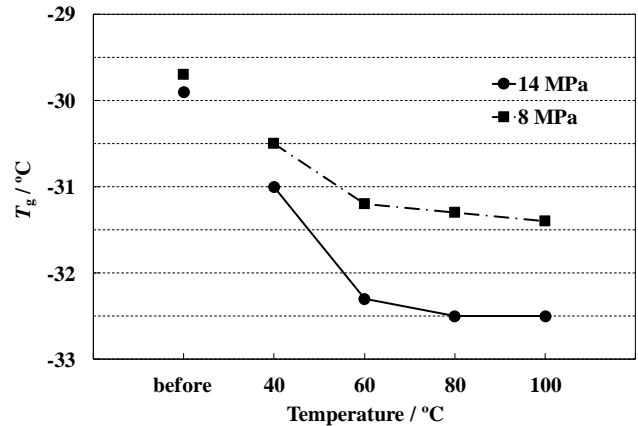


Fig. 4 Effect of temperature on T_g of PBAT treated with $scCO_2$.

3-2 超臨界二酸化炭素処理による機械的特性への影響

前項において、 $scCO_2$ 処理が PBAT のポリマー構造に影響を及ぼしていることを熱的特性の結果から明らかにすることができた。このポリマー構造の変化を機械的強度の観点から評価することにした。Fig. 5 は PBAT を圧力 8 MPa または 14 MPa で、温度を 40~100 °C の範囲で 3 時間加工処理した時の処理温度と応力（最大点）の関係を示す。PBAT は T_m が高いため 100 °C で融解しておらず、他のポリマーと比べて $scCO_2$ 処理や処理温度の影響は小さく^[1]、8 MPa、80 °C で応力は 16.2 MPa の最大値となり、処理前と比べても 2 MPa 程度しか増加しなかった。PBS は結晶性の大きさを示す ΔH_m が高く、結晶性が高かったため応力が増加しやす^[1]、逆に、 T_m は高いが ΔH_m の低い PBAT は応力の変化を受けにくい構造であったと考えられる。14 MPa の処理においても応力はそれほど増加しておらず、80 °C の時に 19.5 MPa にまでしか増加しなかった。

ポリマーは、結晶領域と非晶領域の 2 つの領域を持っており、この 2 つの領域はそれぞれの分子鎖が絡み合った状態にある。ダンベル状に切り抜いた 100 μm のフィルムを引張試験機で延伸し、フィルムが破断付近で最も高くなったところの強さをそのポリエステルに応力としている。よって、応力はそのフィルムの結晶性に起因していると言える。実際に Fig. 3 に示すように 80 °C で ΔH_m は最大値を示しており、これら関係は相関があることを示している。 $scCO_2$ 加工処理によりフィルム内の可塑剤や低分子化合物が抽出され、それによ

てポリマーの分子鎖の再配列が起こり、結晶領域や非晶領域の変化により応力が変化したと考えられる。PBATの T_m は約120℃で100℃の処理でも融解しておらず、100℃、14 MPaの処理において応力は8 MPaよりも高くなっており、 T_m が高いポリマーについては、密度よりも圧力の影響を受けやすいのではないかと考えられる。

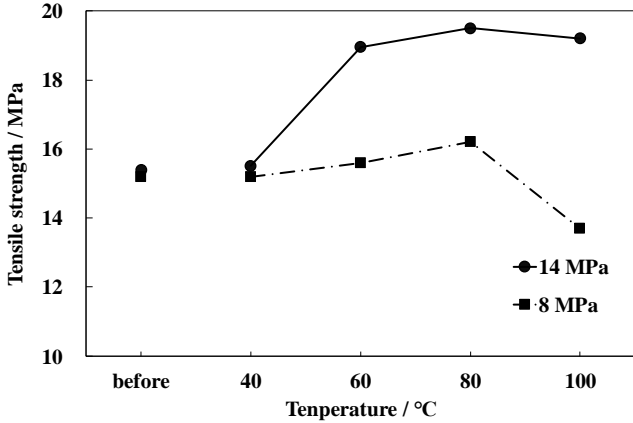


Fig. 5 Effect of temperature on tensile strength of PBAT treated with scCO₂.

次に、加工処理温度がPBATの伸度に及ぼす影響について検討した。Fig. 6はPBATのscCO₂処理したサンプルの伸度の結果を示す。処理前のPBATの伸度は735.4%であり、両圧力ともに処理温度が60℃ではあまり大きな変化は見られなかったが、80℃以上では温度上昇に伴い伸度は減少し、8 MPa、100℃で390.8%にまで低下した。PBATは分子量が低い伸びきり鎖分子を形成しやすく、処理前には非常に高い値を示し、処理後に低下しても以前報告した分子量の高いPESやPBSよりも依然として高かった^[1]。PBATは T_m が高く分子量が低いために、60℃までは非晶領域や結晶領域に及ぼす影響が小さく、伸度の変化があまり見られなかったと思われる。80℃では分子鎖の再配列が起こりやすくなり、配向性が低下したのと考えられる。また、芳香族環を有していることも伸度が高くなる要因であると思われる。このようなことからscCO₂処理を行っても60℃以下では圧力に関係なく伸度が低下することはなかった。ただし、80℃でのscCO₂処理では、両圧力ともに伸度が処理前よりも低下しており、温度上昇によるscCO₂密度の低下とCO₂やポリマー鎖の運動により伸びきり鎖分子の形成が困難だったと考えられる。8 MPa、100℃の処理において、PBATの伸度は減少しているのに対し、14 MPa処理では伸度は増加した。これは、応力でも述べたように、圧力が分子鎖の伸びきりに影響を与えていると考えられる。

ポリマー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PBATのヤング率の変化を示す。処理前のヤング率は約38 MPaであり、scCO₂処理の圧力が8 MPaの時、

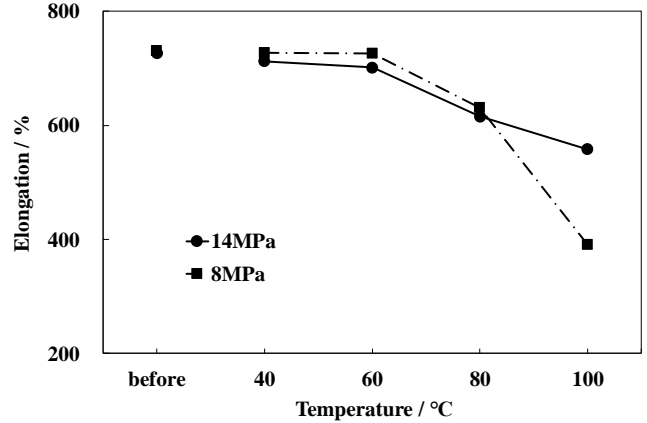


Fig. 6 Effect of temperature on elongation of PBAT treated with scCO₂.

処理温度を上げて処理前とほとんど変化がみられなかった。14 MPaでは、40℃の低い温度でもヤング率は56.5 MPaにまで増加したが、それ以降温度を上昇させてもわずかに増加しただけであった。両圧力ともヤング率変化は応力の変化と同じようにほとんど変化がなかったことから、PBAT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変化は応力やヤング率の変化に関係していると考えられる。 ΔH_m と応力の結果において、80℃でともに最大値をしめしており、温度が高いほどscCO₂の密度は小さくなることから、14 MPa、100℃では、CO₂の分子数が40℃の時よりも極端に少なくなり、結果として、熱によるポリマー鎖の方向性が不規則になったと考えられる。

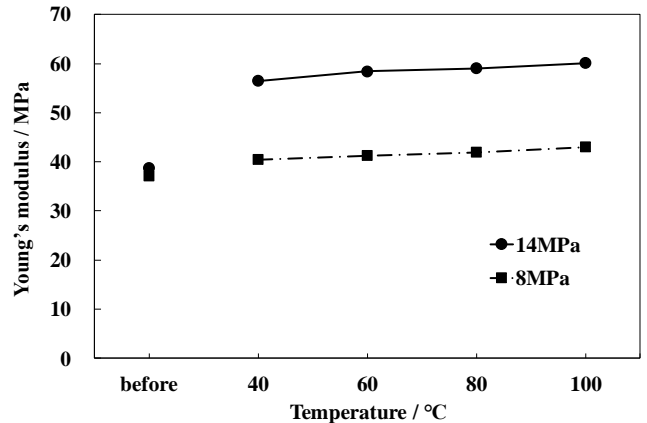


Fig. 7 Effect of temperature on Young's modulus of PBAT treated with scCO₂.

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PBATのscCO₂処理による熱的特性と機械的特性への影響について検討した。熱的特性への影響において、PBATは8 MPaで処理された時、処理温度に関係なく T_m をほとんど変化させることはできなかった。一方、14 MPaの処理では、 T_m は40℃

の処理で処理前と比べて変化はみられなかったが、処理温度の上昇とともに増加し、100 °C で T_m は 127 °C まで増加した。 ΔH_m は処理圧力に関係なく、80 °C で最大値を示し、14 MPa では、その変化量が大きくなることがわかった。 T_g は T_m とは逆に処理温度の上昇とともに低下した。

機械的特性への影響においては、PBAT の応力は処理温度の上昇とともに増加し、80 °C で最大値を示し、 ΔH_m の結果と同じような傾向がみられた。伸度は処理温度の上昇とともに低下傾向がみられ、温度が高くなるほどその変化量は大きくなることがわかった。PBAT の分子量は低いため高温におけるポリマー鎖の運動が活発に再配列しやすくなり方向性が不規則になったことが考えられる。ヤング率への影響においては、14 MPa で処理前よりも少し増加したが、処理温度による影響はみられなかった。

参考文献

- [1] Y. Yang, X. Li, Q. Zhang, C. Xia, P. Yu, *J. Supercrit. Fluids*, **145**, 122-132 (2019)
- [2] S. Areerat, E. Funami, Y. Hayata, D. Nakagawa and M. Ohshima, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1915-1924 (2004)
- [3] S. Areerat, T. Nagata and M. Ohshima, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 2234-2245 (2002)
- [4] W. J. Lee, C. P. Tan, R. Sulaiman, R. L. Smith, G. H. Chong, *J. Food Eng.*, **222**, 100-109 (2018)
- [5] Y. Wang, R. Pfeffer, R. Dave and R. Enick, *AIChE Journal*, **51**, 440-455 (2005)
- [6] A. J. Thote and R. B. Gupta, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **1**, 85-90 (2005)
- [7] Y. N. Kim, Y.-O. Kim, S. Y. Kim, M. Park, Y. C. Jung, *Composites Sci. Technol.*, **173**, 66-72 (2019)
- [8] D. D. Hile and M. V. Pishko, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **39**, 562-570 (2004)
- [9] O. Ihata, Y. Kayaki and T. Ikariya, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 717-718 (2004)
- [10] C. Tsutsumi, T. Hara, Y. Ueno, Y. Nakayama, T. Shiono, *J. Biomat. Nanobiotech.*, **5**, 159-172 (2014)
- [11] 堤主計、武田知也、篠原美里、渡部稜史、桑岡奈央、新居浜工業高等専門学校紀要 第 53 巻 13-17 (2016).