バイオベースポリエステル

Bio-based Polyesters

李 在 昌・山 根 秀 樹

1. はじめに

バイオベースポリマーは、石油などの化石資源ではなく、植物などの再生産可能資源を出発物質とする、バイオプロセスにより得られるポリマー材料であり、地球温暖化の原因とされる大気中の二酸化炭素低減、石油依存社会からの脱却の観点から注目される材料である。近年、天然高分子の化学変換、再生産可能資源からのモノマーの化学合成により得られるバイオベースポリマーや、再生産可能資源から得られる有機化合物を炭素源として微生物が産生するバイオベースポリマーが開発されている。これらの中で、ポリ乳酸と微生物産生ポリエステルは、熱可塑性高分子であることより、実用化が最も容易な材料として期待されている。ここでは、ポリ乳酸と微生物産生ポリエステルの繊維化・フィルム化の現状について解説する。

2. 耐熱性ポリ乳酸繊維

ポリ乳酸は、でんぷんを主とするバイオマスを出発物質とし、発酵と化学合成によるケモ・バイオプロセスにより合成される脂肪族ポリエステルである¹⁾。再生産可能資源からの素材であること、比較的加水分解速度が低いことが注目され、繊維やフィルム、あるいは射出成型品としての利用が期待されている。

ポリ乳酸は、ガラス転移温度が室温以上にある熱可塑性ポリエステルであるため、ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維と同様な熔融紡糸法により、力学的性質に優れた繊維を得ることが出来る。しかしながら、PETやナイロンに比べ融点が低いため、アパレル繊維としての使用が妨げられている。このような問題を根本的に解決する方法として、ポリ(L-乳酸)(PLLA)と鏡像異性体であるポリ(D-乳酸)(PDLA)との等量混合物に発現するステレオコンプレックス(SC)の利用が期待されている。

PLLA, PDLA 単独の結晶の融点が約 180℃ であるのに

対し、SC では約 235℃ と非常に耐熱性が向上することが知られている²⁾。しかしながら、高分子量の PLLA と PDLA とを熔融ブレンド法で混合した場合には、SC のみならず、PLLA あるいは PDLA 単独の結晶が発現する傾向にある。このようなブレンドから得られた繊維にも両者の結晶が混在し、SC を発現させるために高温で熱処理を行うと力学的性質が著しく低下する³⁻⁵⁾。

著者らは、等量の PLLA と PDLA とを PLLA/PDLA 単独結晶の融点とステレオコンプレックスの融点との間の温度で混合し、さらに SC の融点以上で熔融紡糸を行うことにより、SC のみを結晶構造とする優れた力学的性質を有する耐熱性繊維を得ることに成功している⁶⁾。熔融紡糸されたブレンド繊維は非晶性であり、低倍率の延伸後にも非晶性を保っているが、高延伸倍率では、PLLA/PDLA 単独の結晶と同様な角度にブロードな WAXD の結晶性反射を示す。この結晶性反射を示す繊維は、張力下 140~180℃ での熱処理でも融解せず、速やかに高配向した SC の WAXD パターンを示すようになる (Fig. 1 参照)。また、単なる熔融混合で調製されたブレンドからの繊維と異なり、高温での熱処理により、強度、弾性率はさらに増大する。

(a) Drawn fiber

(b) Annealed fiber

Fig. 1 WAXD patterns of PLLA/PDLA blend fibers drawn up to x 4 at 80℃ (a) and annealed at 180℃ (b).

JAECHANG LEE
京都工芸繊維大学 繊維科学センター
博士研究員 工学博士
〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海
道町
Tel: 075-724-7845 Fax: 075-724-7824
E-mail: jcleee2000@hotmail.com
〈専門〉バイオベースマテリアルの成型
加工、物性評価

HIDEKI YAMANE
京都工芸繊維大学 繊維科学センター
教授 Ph.D.
〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海
道町
Tel: 075-724-7824
E-mail: hyamane@kit.ac.jp
〈専門〉バイオベースポリマーの繊維形
成と物性制御、高分子レオロジー

3. 微生物産生ポリエステルの熔融紡糸

ポリ ([R]-3-hydroxybutyrate) (P(3HB)) およびその共重合体は、自然環境中の微生物により糖や植物油から生成される熱可塑性の脂肪族ポリエステルである¹⁾。生物により生合成されるため、天然高分子の一種と捉えることも出来るが、微生物に与える炭素源が再生産可能資源から得られるため、バイオベースポリマーの一つとみなされている。

P(3HB) ホモポリマーは、融点が約 180℃ とポリ乳酸とほぼ同等であり、脂肪族ポリエステルの中では比較的高い融点を持つ。しかしながら、P(3HB) のガラス転移温度は室温以下であり結晶化速度も極めて低いため、熔融状態から室温への冷却時にほとんど結晶化せず非晶液体となる。この状態で結晶化すると粗大球晶の集合体からなる硬く脆い繊維となり、分子配向を促進する延伸工程などの塑性変形が非常に困難である。さらに、成形後に二次結晶化が起き、繊維物性が徐々に変化するとされている^{7,8)}。

P(3HB) の熔融紡糸に関する報告は、1999 年に Gordeyev らによってなされており⁹⁾、熔融紡糸と熱処理により熔融紡糸と熱処理により繊維の作成に成功したと報告している。Schemack らは 2,000~3,500m/min で紡糸された繊維を延伸、熱処理することにより引張強度 330MPa、引張弾性率 7.7GPa の繊維を得たことを報告している¹⁰⁾。筆者らは比較的低純度の P(3HB) を熔融紡糸し、延伸、熱処理を施すことにより引張強度 310MPa、引張弾性率 3.8GPa の繊維を得ている¹¹⁾。また、高純度の P(3HB) の紡糸ラインを急冷して得られた非晶繊維を高度に延伸し、さらに 2 段階目の延伸と熱処理を施すことにより引張強度 425MPa、弾性率 5.3GPa の繊維を得ている¹²⁾。Iwata らは、遺伝子組換え菌により合成された超高分子量 P(3HB) を用い、非晶繊維からの 2 段階延伸と熱処理により、引張強度 1.3GPa、引張弾性率 18.1GPa、破壊伸び 35% という驚異的な力学的性質を有する繊維の作成に成功している¹³⁾。彼らはさらに、野生株から得られた中程度の分子量を有する P(3HB) から得られた非晶繊維を低温で結晶化させ、さらに延伸、熱処

Fig. 2 Crystallization temperatures of P(3HB) and its copolymers cooled from various temperatures.

理を施すことにより、高強度、高弾性率を有する繊維が得られる事を明らかにしている¹⁴⁾。

一方、共重合成分の導入により P(3HB) の硬くて脆い性質を改善する試みもなされている。石川県工業試験場、東京工業大学、アクロン大学の共同グループは、可塑剤と結晶核剤を添加した 3-ヒドロキシブタン酸と 3-ヒドロキシ吉草酸との共重合体 P(3HB-co-3HV) の熔融紡糸を行い、紡糸ラインの加熱と延伸、熱処理により良好な力学的性質を有する繊維を得ている^{15,16)}。また、Tanaka らは、低温で結晶化させた繊維を T_g 直上で延伸し、60℃ で熱処理することにより、高強度繊維を得ている¹⁷⁾。著者らは、さらに長い側鎖を有する成分を含む共重合体の熱履歴による結晶化挙動の変化について調べている¹⁸⁾。3-ヒドロキシブタン酸と 3-ヒドロキシヘキサン酸との共重合体 P(3HB-co-3HH) の融点は、3HH 成分による結晶化阻害のために 3HH 組成と共に低下するが、P(3HB-co-3HH) を P(3HB) ホモポリマーの融点である約 180℃ 以下の温度から冷却すると、結晶化が著しく促進されることを見出している。Fig. 2 に P(3HB-co-3HH) の結晶化ピーク温度と熔融温度との関係を示すが、点線で示されている P(3HB) ホモポリマーの融解ピーク以下の温度から冷却すると、熔融温度の低下と共に P(3HB-co-3HH) の結晶化温度が上昇していることが分かる。この結果を基に、比較的低温で P(3HB-co-3HH) の熔融紡糸と延伸を行い、良好な力学的性質を有する、細いマルチフィラメントの作成に成功している。

Fig. 3 Tensile strength (a) and tensile modulus (b) of the films uniaxially drawn at various temperatures.

4. 微生物産生ポリエステルの高性能フィルム化

上記のように、微生物産生ポリエステルの繊維化に対しては、紡糸ラインでの結晶化促進、適当な条件での熱処理、あるいは紡糸ラインを非晶ガラスに保つことなどにより、延伸が可能となり、優れた力学的性質を有する繊維が得られている。しかしながら、同様な手法はフィルム成形には適用が困難であり、きわめて脆いフィルムの延伸は困難であるとされてきた。

著者らは、加熱圧縮成形と熱処理により得られた球晶の集合体からなる脆いP(3HB-co-3HH)フィルムにロール延伸を施すと、フィルムがしなやかになり、一軸および二軸延伸が可能となることを報告している¹⁹⁻²¹⁾。約2倍にロール延伸したフィルムは、10倍以上の一軸延伸が可能であり、Fig. 3に示すように、一軸延伸倍率と共に強度、弾性率ともに増大する。一軸延伸されたフィルムの配向状態は、単純な一軸配向性ではなく、一軸延伸方向にc-軸が配向した結晶と、c-軸がフィルム平面の法線の周りに分布した2種類の結晶が存在していることをWAXDおよびSAXSにより明らかにしている。また、高延伸フィルムでは、結晶ラメラの間のタイ分子が伸長され、平面ジグザグコンホメーションを持つ β 晶が発現する。一方、ロール延伸後の二軸延伸フィルムでは、二軸延伸倍率と共に強度は増大するが、引張弾性率は低下する(Fig. 4参照)。力学的性質には、低二軸延伸倍率ではロール延伸の影響が強く残存しており、MD(ロール延伸方向)とTDとで力学的性質が異

なるが、延伸倍率の増加と共に引張方向の異方性は徐々に消滅する。

5. おわりに

バイオベースポリマーとして一般用途への利用が期待されている、ポリ乳酸と微生物産生ポリエステルの繊維化・フィルム化の現状について述べた。一般に市販されているポリL-乳酸のみでは達成できない高い耐熱性が、ポリL-乳酸とポリD-乳酸とのブレンドによって達成されている。本解説に述べた混練法により、加熱成形耐熱性ポリ乳酸フィルムも得ることが出来る。また、成形が非常に困難とされてきた微生物産生ポリエステルも、材料本来の物理的性質を詳細に検討し、それを利用することにより、優れた力学的性質を有する繊維やフィルムへの成形が可能となる。

今後、ポリ乳酸や微生物産生ポリエステルは、さらなる研究開発を経て、環境対応材料としてみならず、高性能材料としての地位をも確立するものと期待される。

参考文献

- 1) “生分解性プラスチックハンドブック”、土肥義治編、エヌ・ティー・エス(1995)。
- 2) Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S-H. Hyon, *Macromolecules*, **20**, 904(1987)。
- 3) 山根秀樹、日本レオロジー学会誌、**27**(4), 213(1999)
- 4) Y. Furuhashi, H. Yamane, N. Yoshie, Y. Kimura, *Polymer*, **47**(16), 5965(2006)。
- 5) Y. Furuhashi, Y. Kimura, H. Yamane, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **45**, 218(2007)。
- 6) D. Masaki, Y. Fukui, K. Toyohara, M. Ikegame, B. Nagasaka, H. Yamane, *Sen'i Gakkaishi*, **64**, (8), 212(2008) 1691 (1999)。
- 7) G. J. M. De Koning and P. J. Lemstra, *Polymer*, **34**, 4089(1993)
- 8) M. Scandola, G. Ceccorulli, and M. Pizzoli, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **10**, 47 (1989)
- 9) S. A. Gordeyev, Y. P. Nekrasov, *J. Mater. Sci., Lett.*, **18**, 1691 (1999)。
- 10) G. Schmack, D. Jehnichen, R. Vogel, B. Tandler, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, **38**, 2481 (2000)。
- 11) H. Yamane, K. Terao, S. Hiki, and Y. Kimura, *Polymer*, **42**, 3241 (2001)。
- 12) Y. Furuhashi, Y. Imamura, Y. Jikihara, H. Yamane, *Polymer*, **45**, 5703 (2004)。
- 13) T. Iwata, Y. Aoyagi, M. Fujita, H. Yamane, Y. Doi, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1100 (2004)。
- 14) T. Tanaka, T. Yabe, S. Teramachi, T. Iwata, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1016 (2007)。
- 15) T. Yamamoto, K. Kimizu, T. Kikutani, Y. Furuhashi, M. Cakmak, *Int. Polym. Proc.*, **XII**, 29 (1997)。

Fig. 4 Tensile strength (a) and modulus (b) of the films biaxially drawn up to various ratios measured in MD and TD.

- 16) Y. Furuhashi, H. Ito, T. Kikutani, T. Yamamoto, M. Cakmac, *J Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, **36**, 2471 (1998).
- 17) T. Tanaka, M. Fujita, A. Takeuchi, Y. Suzuki, K. Uesugi, K. Ito, T. Fujisawa, Y. Doi, T. Iwata, *Macromol.*, **39**, 2940 (2006).
- 18) 直原洋平、齋藤高志、山根秀樹、*繊維学会誌*、**62**(6), 115 (2006).
- 19) J. -C. Lee, Y. Furuhashi, Y. Kawahara, H. Yamane, *Sen'i Gakkaishi*, **62** (10), 219 (2006).
- 20) J. -C. Lee, A. Yasui, Y. Jeong, S. Sakurai, H. Yamane, *Polymer*, **49**, 2362 (2008).
- 21) J. -C. Lee, N. Kato, S. Sakurai, H. Yamane, *Int. Polym. Proc.*, submitted.