一般報文

(平成6年9月5日受理)

セリシンを分子鎖中に有する
生分解性ポリウレタンの熱的および機械的性質大妻女子大学 中村 邦雄・西村 優子
物質工学工業技術研究所 島山 立子・島山 兵衛

Mechanical and Thermal Properties of Biodegradable Polyurethanes Derived from Sericin

Kunio Nakamura^{*1}, Yuko Nishimura^{*1}, Tatsuko Hatakeyama^{*2} and Hyoe Hatakeyama^{*2}^{*1} Otsuma Women's University, 12 Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 102 Japan^{*2} National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan

Abstract: In this study, from the viewpoint of biodegradable polymers and waste disposal, polyurethane (PU) foams and films containing sericin were prepared from sericin and diphenylmethane diisocyanate (MDI). Polyethylene glycol (PEG, diol type) and polypropylene glycol (PPG, triol type) were used as a part of the polyol. Mechanical and thermal properties of PU's containing sericin were measured by tensile test and thermal analysis. Sericin could be used as a polyol of PU's and the strength and the glass transition temperature of PU films containing sericin increased with increasing sericin content. The strength of PU foams depended strongly on their apparent density. From the dynamic mechanical analysis (DMA), loss modulus (E'') and $\tan \delta$ curves showed three peaks, α , β , γ in the region from high to low temperatures. The α and β peaks which are assigned to the main chain motion and local mode motion shifted to the higher temperature region with increasing sericin content. The γ peak was almost constant at -130°C .

(Received September 5, 1994)

1. はじめに

生分解性高分子の一つとして、糖類やタンパク質を分子鎖中に組み込んだ高分子が地球環境に優しい材料として、期待が寄せられている。我々もこれまでに各種の植物資源を利用してポリウレタンを調製し、その物性を明らかにしてきた[1-4]。

生糸は約70～80%のフィブロインと20～30%のセリシンからなる天然のタンパク質である。生糸の精練時の副産物として廃水中から得られるセリシンは水溶性のタンパク質である。セリシンの主成分はセリン30.1%、アスパラギン酸16.8%、グルタミン酸10.7%、グリシン8.6%である。セリシンを利用する試みとして、我々はこれまでにビニルモノマーのセリシンへのグラフト重合を行い、得られたグラフト高分子の物性について報告した[5,6]。また、絹糸へのセリシン定着の研究[7,8]等が報告されているが、セリシンの有効利用については余り多く研究されていないのが現状である。セリシン中の含

有量の多い上位3つのアミノ酸は、いずれもアミド結合によりポリペプチドを形成した場合でも水酸基又はカルボキシル基を側鎖に有する構造となる。ポリウレタン(PU)はポリオールとジイソシアネートの反応により得られる。従って、セリシンをポリオール中に溶解してPU生成のために利用することが可能であり、PUに組み込むことにより、物性の改良と生分解性が期待できる。本研究ではPUフィルムおよびフォームをセリシン含有ポリオールとジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)から調製し、それらの機械的性質および熱的性質を検討した。

2. 実験

2.1 試料の調製

図1にセリシンを分子鎖中に組み込んだポリウレタンの調製フローを示す。セリシン(Ser)は屑生糸を沸騰水中で約3時間煮沸した後、脱水、乾燥し、200メッシュのフィルターを通して粒度を揃えた。PUフォームは、

Fig. 1 Preparation scheme of polyurethanes containing sericin.

Ser と分子量400のポリプロピレングリコール (PPG, 三官能ポリオール) にスズ系反応触媒, シリコン系整泡剤および発泡剤として用いた水を加えて良く攪拌し, これにMDIを加え, さらにホモジナイザーで良く攪拌して反応させ調製した。PU フィルムはSer と分子量400のPPGあるいはポリエチレングリコール (PEG, 二官能ポリオール) を混合したポリオールとMDIをテトラヒドロフラン (THF) 中で約1時間反応させ, デシケータ中で水平をとったガラス板上で製膜して調製した。Ser-PPG-MDI系およびSer-PEG-MDI系いずれの場合

も淡黄色で半透明なフィルムが得られた。またフォームは淡黄色で均一な発泡を持つ硬質系のものが得られた。試料は120℃, 30分間熱処理して測定に供した。セリシン含有量 (Ser/Polyol) は式1により定義した。

$$\text{Ser/Polyol (g/g)} = \frac{\text{セリシン重量 (g)}}{\text{ポリオール重量 (g)}} \quad (1)$$

2.2 測定

引張りおよび圧縮試験はオリエンテック(株)のテンシロン RTA-500を用いた。フォームの圧縮試験はASTM D1621 (JIS7220に相当) に準じ, 試料を縦, 横, 高さ,

それぞれ約50 mm, 50 mm, 40 mmに切り出し, 圧縮速度 2 mm/minで測定を行った。圧縮強度は, 降伏点が認められなかったため圧縮率10% (JISでは圧縮率5%)の時点の応力を評価した。また試料の体積

($V\text{cm}^3$)および重量($W\text{g}$)を測定してフォームの見掛けの密度($\rho = W/V\text{g/cm}^3$)を計算した。フィルムの引張り試験は試料を幅5 mmに切り, ゲージ間隔30 mm, 引張り速度5 mm/minで測定を行った。試料のガラス転移温度(T_g)はセイコー電子工業(株)の示差走査熱量計(DSC220C)を用いて昇温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 試料重量約10 mgで測定した。動的粘弾性特性はセイコー電子工業の粘弾性測定装置(DMS200)を用いてゲージ間隔20 mm, 試料幅約5 mmの引張りモードで, 測定周波数, 0.5, 1, 2, 5, 10 Hzの五水準で, 昇温速度1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した。

3. 結果および考察

図2にセリシン含有PUフォームの圧縮試験, およびフィルムの引張り試験による応力-歪曲線(S-Sカーブ)を示す。フォームの場合(図2A), はっきりした降伏点は認められず, 10%歪付近になると圧縮応力はほぼ一定に収束する傾向が認められた。従って, 本実験では, 圧縮強度を圧縮率10%のフォームの強度とした。10%歪時の圧縮応力(σ_{10})はセリシン含有量の増加と共に減少する傾向が認められた。フィルムの場合(B), セリシン含有量の大きい試料は降伏点を示すS-Sカーブとなったが, 含有量が小さくなると余りははっきりとした降伏点は認められなかった。また, 破断応力(σ_b)は, セリシン含有量の増加と共に増加した。

図3にセリシン含有量とPUフォームの密度(ρ), 強度(σ_{10})およびフィルムの強度の関係を示す。フォームの場合(A), σ_{10} はセリシン含有量の増加と共に減

Fig. 2 Stress-strain curves of polyurethane foams (A) and films (B).

Fig. 3 The values of compressive stress (σ_{10}) and apparent density (ρ) plotted against sericin/polyol ratio (A). The values of tensile stress (σ_b) and Young's modulus (E) plotted against sericin/polyol ratio (B).

Fig. 4 Relationship between compressive stress at 10% strain (σ_{10}) and apparent densities (ρ) of polyurethane foams.

Fig. 5 DSC curves of polyurethane films containing sericin near T_g .

少し、一見、セリシンの導入によりPUの三次元網目構造の強度が弱くなったように見られる。しかし、フォームの見掛けの密度、 ρ はこの図に示すように、セリシン量の増加と共に直線的に減少している。従って、PUフォームの空隙率が大きくなり、セル壁の厚さも薄くなるため、見掛け上強度が減少すると考えられる。フィルムの場合(B)、破断強度、 σ_b はセリシン含有量の増加と共に増加した。またS-S曲線の傾から計算した弾性率(E)は強度と同様の变化を示した。即ち、フォームの場合図には示さなかったが、Eはセリシン含有量の増加と共に減少し、フィルムの場合、図に示すように σ_b の変化と同様に増加した。このことからフィルムの場合、PU主鎖中にセリシンを組み込むことにより、PEGまたはPPGのみを主鎖とするPUよりもハードな構造とな

Fig. 6 Relationships between T_g 's and sericin/polyol ratio.

ることが分かった。

図4にフォームの密度(ρ)と強度(σ_{10})の関係を示す。図から明らかなようにに多少のバラツキはあるが、 σ_{10} は ρ の増加と共にほぼ直線的に増加していることが分かる。ここに示したデータはMDI/polyol=1.2と一定して、セリシン含有量の異なる試料の値をプロットしたものである。フォームの強度はセリシン量より密度による影響の方が大きいことが明らかである。従って、図3(A)に示したセリシン含有量の増加と共に強度が減少したのは、密度の減少の効果が強く現れたためであり、一定密度のフォームを調製すればフィルム同様に強度はセリシン量の増加と共に増加すると考えられる。

図5にSer-PPG-MDI系のPUフィルムの T_g 付近のDSC曲線を示す。図に見られるように室温付近に T_g によるベースラインの移動が観測された。比熱の変化する始まりの温度を T_{ig} 、終了の温度を T_{eg} とし、ここでは T_{ig} の値を T_g とした。セリシン含有量の増加と共に T_g が多少高温側へ移行しているのが分かる。

図6にセリシン含有量とPUの T_g の関係を示す。フォームの場合、 T_g は明らかにセリシン量の増加と共に約70℃から130℃まで増加した。フィルムの場合、 T_g はフォームよりかなり低温となるが、Ser-PEG-MDI系およびSer-PPG-MDI系いずれもセリシン量の増加と共に多少増加した。しかしフォームの場合ほど顕著ではなかった。また T_g はPEGの系よりPPGの系の方が約20℃高くなり、三官能のPPGの方が二官能のPEGよりPUの三次元化を促進するためと考えられる。さらにフォームの T_g はフィルムの T_g より50℃以上も高くなっているが、これは無溶媒で短時間に反応を終結させるフ

Fig. 7 DMA curves of Ser-PPG-MDI systems.

ォームのPU主鎖は高度に三次元化が進行し小さな網目の連続となり、一方溶媒中で長時間ゆっくりと反応させるフィルムのPU主鎖は鎖延長反応が進行し大きな網目となるためと考えられる。

図7にSer-PPG-MDI系PUフィルムのDMA曲線を示す。図から明らかなように約0℃以下のガラス領域では、貯蔵弾性率(E')はセリシン含有量の高いPUほど大きくなり、いずれの E' も温度の上昇と共に徐々に減少することが分かる。さらに温度が上昇すると、50℃付近の転移領域で急激な E' の減少が起こり、約100℃まで約 10^{10} から 10^7 Paまで低下する。それより高温のゴム領域では再び一定値に収束する傾向が認められた。損失弾性率(E'')および $\tan \delta$ (E''/E')曲線からは、50~100℃(α)にかけて大きなピークと-80℃(β)および-120℃(γ)付近に小さなピークが認められる。 α 分散の $\tan \delta$ ピークの値はSer/polyol比の増加と共に減少し、ピーク幅は増加した。 α 分散ピークはセリシン含有量の増加と共に高温側に移動し、DSC測定の T_g の変化に対応し、ガラス転移であると考えられる。これは

Fig. 8 DMA curves of Ser-PEG-MDI systems.

セリシンがPU中でハードセグメントとして作用していること、また $\tan \delta$ ピークの広がりやセリシンの増加による分子鎖の分布の広がりやを示唆している。また β 、 γ ピークは局所分散であると考えられる。さらにセリシン量の増加に伴って α 分散の低温側に肩ピーク(α')が現れた。

図8にSer-PEG-MDI系PUフィルムのDMA曲線を示す。 E' 、 E'' 、 $\tan \delta$ ともにSer-PPG-MDI系のPUと類似した変化を示すが、 $\tan \delta$ はSer/polyol比の増加と共に幅が広くなり、ピークの値は余り変わらなかった。しかし、 E' はPPGの系よりも全体に低い値となり、PEGおよびPPGから調製したPUの三次元構造に違いのあることを示唆している。分散ピークは高温側から α 、 α' 、 β 、 γ の4つのピークが観測された。セリシン含有量の増加と共に E' が高くなること、 $\tan \delta$ ピークが高温側に移動することなどはSer-PPG-MDI系とほぼ同様であった。

図9にセリシン含有量と $\tan \delta$ ピーク温度の関係を示す。 β および γ 分散ピークは、セリシン含有量の増加と

共に多少低温側に移動するが、Ser-PPG-MDI と Ser-PEG-MDI 系の差はほとんど認められなかった。しかし、 α 分散ピークは、セリシン含有量の増加と共に高温側に移動し、セリシンの増加が次第に PU を硬くしていることが分かる。また、Ser-PPG-MDI と Ser-PEG-MDI 系

Fig. 9 Relationships between $\tan \delta$ peak temperatures and sericin/polyol ratio.

Table 1 Values of T_g 's Measured by DSC and Peak Temperatures of $\tan \delta$ Measured by DMA

Ser/polyol	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_{eg} ($^{\circ}\text{C}$)	Peak temp. of $\tan \delta$ (α , $^{\circ}\text{C}$)
0	16.7	52.2	53.8
0.1	16.5	56.9	63.9
0.3	17.9	60.1	80.8
0.5	32.4	74.2	109.7

Ser-PPG-MDI

の温度差は約20 $^{\circ}\text{C}$ あり、DSC の結果と良い一致を示した。

表1にDMA測定から求めた $\tan \delta$ の α 分散ピーク温度とDSC測定による T_g の値を示す。表から明らかなように、 α 分散の $\tan \delta$ ピーク温度とDSCの T_{eg} 即ちガラス転移の終了温度と良い一致が見られ、DSC測定で T_g とした T_{ig} は $\tan \delta$ ピークの立ち上がりに対応すると考えられる。

図10にSer-PEG-MDI系PUの α 分散ピークの周波数依存性から計算したアレニウスプロットを示す。図から明らかなように、 α 分散の $\tan \delta$ ピークは周波数依存性が認められ、いずれの場合も直線となった。 β および γ 分散ピークも同様に周波数依存性が認められ、直線が得られた。Ser-PPG-MDI系も同様に計算することができた。

表2にアレニウスプロットの直線の傾きから求めた活性化エネルギー(ΔE)を示す。 α 分散の ΔE はSer-PEG-MDI系およびSer-PPG-MDI系とともに200~350 kJ/mol となり、温度領域もDSCの転移領域に重なり、主鎖のミクロブラウン運動と考えられ、 β 分散は40~70

Fig. 10 Arrhenius plots of α dispersions of Ser-PEG-MDI systems.

Table 2 Activation Energies (ΔE) Calculated from Arrhenius Plots of Dispersion Peaks of DMA of Polyurethanes Containing Sericin

Ser/polyol	ΔE (kJ/mol) PPG			ΔE (kJ/mol) PEG		
	α	β	γ	α	β	γ
0.0	251.5	70.0	37.5	353.2	53.3	41.6
0.1	204.1	49.9	22.7	282.9	38.0	29.5
0.3	350.3	41.3		287.2		24.7
0.5	206.4	43.7	31.1	214.8	50.9	22.5

kJ/molとなり、主鎖の局所的運動[9,10]であり、 γ 分散は20~40 kJ/molであり、末端フェニル基の回転運動[9,10]を反映していると考えられる。また主分散の肩に現れる α' 分散ピークは、セリシン量の増加と共に大きくなり一部計算可能であり、約160~200 kJ/molの値が得られた。しかし、これがどのような運動に帰属するかは現在のところ明らかではない。

4. 結 論

- (1) セリシンはPEGあるいはPPGと混合してポリオールとし、PU反応に組込むことができる。従って、得られたPUは天然物組込み型生分解性高分子として期待できる。
- (2) セリシン含有PUは、淡黄色で、PEGおよびPPGの分子量が400の場合、ハードタイプとなるが、分子量を変えることによりソフトタイプも調製可能である。
- (3) セリシン含有PUフォームの強度は、セリシン量および密度を制御することにより制御することができる。しかし、密度依存性の方が大きいと考えられる。
- (4) セリシン含有PUフィルムの強度は、セリシン量の増加と共に増加する。またガラス転移温度も、セリシン量の増加と共に増加し、セリシン中のアミノ酸成分がハードセグメントとして作用することを示唆している。
- (5) セリシン含有PUフィルムの動的粘弾性測定から、

α , α' , β , γ の4つの分散ピークが観測され、 α は主鎖のミクロブラウン運動、 β は主鎖の局所的運動、 γ は末端基の回転であると考えられた。しかし、 α' の帰属については、今後一層の検討を要する。

文 献

1. 中村邦雄, 畠山兵衛, 紙パ技協誌, **44**, 849 (1990).
2. K. Nakamura, R. Mörck, A. Reimann, K. Kringstad, and H. Hatakeyama, *Polym. Adv. Tech.*, **2**, 41 (1990).
3. K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Polym. Adv. Tech.*, **3**, 151 (1992).
4. 中村邦雄, 西村優子, 高論集, **50**, 881 (1993).
5. K. Nakamura and H. Hatakeyama, *Sen'i Gakkaishi*, **40**, T-327 (1984).
6. H. Yoshida, K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Sen'i Gakkaishi*, **40**, T-333 (1984).
7. 奥正己, 「セリシン定着論」, 紡織雑誌社 (1943).
8. 塩崎英樹, 松村正明, 中小企業庁技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト (1981).
9. S. Hirose, H. Yoshida, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *ACS Symp. Ser.*, 385 (1992).
10. 和田八三久, 「高分子の固体物性」, 培風館, 東京 (1971).