

<熱測定応用研究の頁>

微生物分解性
ポリウレタンの熱的性質

Thermal Properties
of Biodegradable Polyurethanes

広瀬重雄, 小橋川 健*, 畠山兵衛

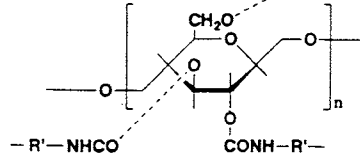
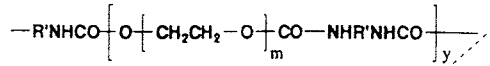
Shigeo Hirose, Ken Kobashigawa*
and Hyoe Hatakeyama

1. はじめに

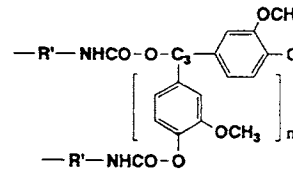
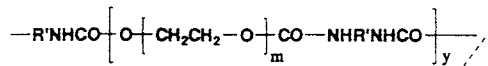
これまでに、著者らは植物の主要構成成分であるセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンならびにそれらの分解物を原料とする各種の合成高分子について研究してきた。近年、上記の植物構成成分を分子中に組み込んだ、新しいタイプのポリウレタンを調製し、これらの物性および微生物分解性について検討した。その結果、これらのポリウレタンが良好な微生物分解性を示すとともに、その物性も優れていることを見いだした¹⁾⁴⁾。ここでは、糖類として糖蜜を、またポリフェノールとしてリグニンを原料とするポリウレタンについて、示差走査熱量測定(DSC)および熱重量測定(TG)によってポリウレタンのガラス転移および熱分解について検討した。すなわち、これらの熱的性質に及ぼす植物構成成分の影響について、ポリウレタンの化学構造との関連において考察した。

2. ポリウレタンの調整

Fig.1に糖蜜を原料とするポリウレタンの化学構造を示す。糖蜜は、二糖類であるショ糖と単糖類であるブドウ糖および果糖の混合物である。これらは、6員環のピラ



Chemical Structure of PU from Saccharides



Chemical Structure of PU from Lignin

Fig.1 Chemical structures of polyurethanes (PU's) from molasses and lignin.

ノース環と5員環のフラノース環からなるが、Fig.1では、6員環を代表させてピラノース環構造を示してある。一方、リグニンは、フェニルプロパン構造を繰返し単位とし、これらが主としてエーテル結合で結ばれた分岐構造を有する高分子である。実際のリグニンの化学構造は複雑であるが、Fig.1においては、単純化した構造のリグニン分子を組み込んだポリウレタンの化学構造が示されている。一般にポリウレタンは、複数の水酸基を分子中に有する化合物(ポリオール)と複数のイソシアネート基を有する化合物(ポリイソシアネート)とを反応させて調製される。糖蜜およびリグニンは分子中に複数の水酸基を有するため、これらと2官能性の合成ポリオールに溶解させて得られる溶液とポリイソシアネートとを反応させてポリウレタンを調製することができる。ポリウレタンの化学構造はポリオール成分とポリイソシアネート成分の仕込比や、反応条件、触媒の種類によって変化する。このため、本研究においては、他の調製条件を一定にして、植物構成成分の含有率のみを変化させて

物質工学工業技術研究所: 〒305 つくば市東1-1
National Institute of Materials and Chemical Research,
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

* トロピカルテクノセンター: 〒904-22 具志川市字洲崎5-1

Tropical Technology Center, 5-1 Suzaki, Gushikawa,
Okinawa 904-22, Japan

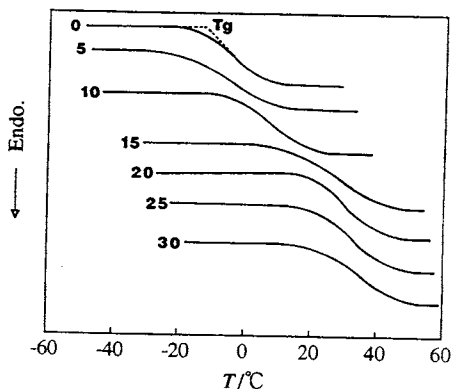


Fig.2 DSC curves of polyurethane sheets with molasses contents of 0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 wt% in polyol system. Heating rate: 20°C/min.

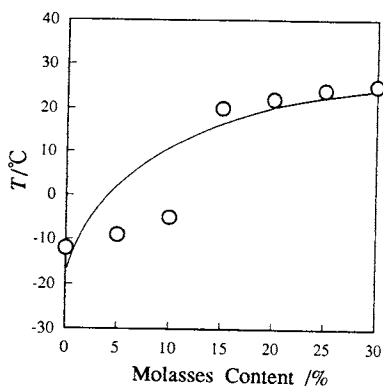


Fig.3 Relationship between glass transition temperature (T_g) and molasses content in polyol system, for polyurethane sheets.

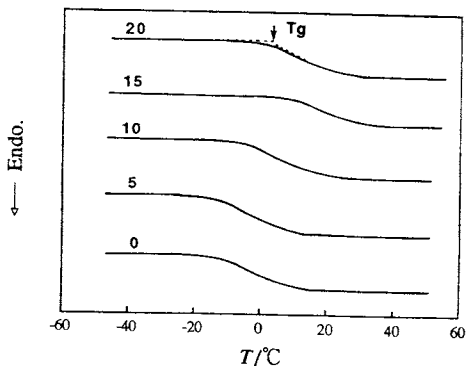


Fig.4 DSC curves of polyurethane sheets with lignin contents of 0, 5, 10, 15 and 20 wt% in polyol system. Heating rate: 20°C/min.

ポリウレタンを調製した。

3. ポリウレタンのガラス転移

Fig.2 に糖蜜-ポリエチレングリコール 400 (PEG, 分子量400)-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 系のポリウレタンシートの DSC 曲線を示す。各々の曲線にはガラス転移に基づくベースラインの変動が認められる。これらの曲線から、接触法⁵⁾によって求めたガラス転移温度(T_g)と糖蜜-PEG中の糖蜜含有率とをプロットすると Fig.3 が得られた。 T_g は糖蜜含有率の増加に従って上昇し、糖蜜含有率が約20%以上で一定値に近づく。このことは、Fig.1 に示すように、糖蜜(二糖類および単糖類の混合物)はポリウレタン分子中で架橋点を形成し、糖蜜の含有率とともに架橋点が増加した結果、架橋点間分子鎖の分子量が減少したためと考えられる。すなわち、架橋点間距離が減少したために、架橋間分子主鎖の運動性が抑制されたことによると推察される。さらに、二糖類および単糖類は比較的硬い環構造を有していることも、 T_g の上昇に寄与しているものと考えられる。

なお、このシートについて行った、室温での引っ張り試験によって得られた強度およびヤング率は、糖蜜含有率の増加に伴って増大する傾向が認められ、DSC によって得られた結果と良く一致した。

リグニン含有率を変えて得られたソルポリシスリグニン (SL)-PEG400-ポリカプロラクトン550 (PCL, 分子量550) - MDI 系のポリウレタンの DSC 曲線を Fig.4 に示す。この曲線から求めた、ポリウレタンの T_g と SL-PEG-PCL 中のリグニン含有率のプロットを行うと Fig.5 が得られた。ここで用いられたリグニンは、平均分子量が4,200で、一分子あたり29.4個の水酸基を有する。Fig.5 に示すように、糖蜜からのポリウレタンと同様

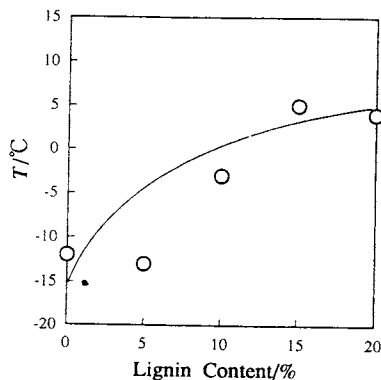


Fig.5 Relationship between glass transition temperature (T_g) and lignin content in polyol system, for polyurethane sheets.

に、リグニン含有率が増えるとともに、 T_g が上昇している。リグニンが分子中に剛直なフェニル基を有するとともに、架橋点を形成するためと考えられる。一般に、線状高分子に架橋剤を添加して架橋度を増加させた場合の架橋高分子のガラス転移温度は、基本的には、架橋点間に存在する分子鎖の長さ、架橋剤の化学構造に由来する分子特性とに強く依存する⁶⁾。リグニン系ポリウレタンのガラス転移に及ぼす諸因子の影響については、詳細な研究がなされており、リグニン含有率が低い領域では、架橋密度の増加が T_g の上昇の主要因となり、リグニン含有率が高い領域では、リグニン含有率が T_g 上昇を支配する⁷⁾。この現象は、リグニン含有率の増加に伴って、リグニンの役割が、架橋点の増加か、すなわち架橋によって架橋点間に存在する分子鎖長を減少させる働きから、リグニン分子の剛直性をポリウレタンの分子運動性により強く反映させる働きへと変化するためと理解される。

4. 熱分解

ポリウレタンの熱安定性を調べるために、熱重量測定を行った。ポリウレタン中の主要な結合であるウレタン結合は、200~250℃で分解を開始することが知られている⁸⁾。糖蜜含有率を変えて得られたポリウレタンの熱分解開始温度(T_d)をTGによって求めた。重量現象率が1%となる温度を T_d とした。 T_d と糖蜜含有率との関係をFig.6に示す。Fig.6に示すように、糖蜜含有率が増加すると、 T_d が漸減している。これは、糖類そのものが熱的にはあまり安定ではないことに起因していると考えられる。例えば、ショ糖や約200℃付近でカラメル化を起し、その化学構造が変化することが知られている⁹⁾。上

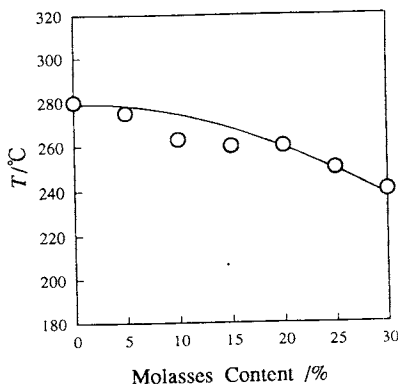


Fig.6 Relationship between starting temperature of thermal decomposition (T_d) and molasses content in polyol system, for polyurethane sheets.

述のように、ウレタン結合自体の熱安定性があまり高くないため、糖類を組み込むことによる熱安定性の損失はそれほど大きくはならない。

リグニンを原料とするポリウレタンの熱安定性については、リグニン中に存在するフェノール性水酸基とイソシアネート基との反応によって生成したウレタン結合が、アルコール性水酸基から生成するウレタン結合よりも熱的に不安定なため、リグニンを組み込んだポリウレタンの分解温度は低下する⁷⁾。

5. おわりに

植物構成成分を分子中に組み込んだ新しいタイプの微生物分解性ポリウレタンの熱的性質に及ぼす、上記成分の影響について、化学構造と関連づけて、検討した。植物系の物質の含有率を変えることによって、ポリウレタンの熱的性質を制御できることを明らかにした。従来知られている市販のポリウレタンと比較して遜色のないポリウレタンが得られた。天然物が持つ特徴を生かした分子設計に基づく材料開発は、環境適合材料の分野等において、ますます重要となると考えられる。

文 献

- 1) H. Hatakeyama, K. Nakamura, S. Hirose and T. Hatakeyama, "Cellulose: Chemical, Biochemical and Material Aspects", J. F. Kennedy, P. A. Williams and G. O. Phillips Eds. Ellis Horwood Ltd., Chichester, Ch. 77 (1993).
- 2) S. Hirose, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, "Lignin: Properties and Materials" (S. Sarkanen and W. G. Glasser Eds.), Symp. Ser. No. 397, Am. Chem. Soc., Washington DC, Ch. 29 (1990).
- 3) 畠山兵衛, 生分解性高分子材料(土肥義治編著), 工業調査会, p.159 (1990).
- 4) 畠山兵衛, 化学と生物 **31**, 308 (1993).
- 5) S. Nakamura, M. Todoki, K. Nakamura and H. Kanetsuna, *Thermochim. Acta* **136**, 163 (1988).
- 6) L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker, Inc., New York (1975).
- 7) K. Nakamura, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Polym. Adv. Technol.* **3**, 151 (1992).
- 8) C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers, 2nd Ed.", Elsevier Science Publishers Ltd., Essex (1992).
- 9) 大西昭男, 杉沢 博, 化学の領域 **30**, 964 (1976).