

熱測定応用研究の頁

放射線グラフトした微生物
ポリエステルの熱重量分析

三友宏志

Thermogravimetry of Microbial
Polyesters Modified
by Radation-Induced Grafting

Hiroshi Mitomo

1. はじめに

多くの細菌はポリヒドロキシブチレート (PHB) などのポリエステルを生合成し菌体内に蓄積する。炭素源を適当に変えるとポリヒドロキシブチレート-ポリヒドロキシバリレート [P (HB-HV)] などが合成され、これらは高結晶性で熔融成形も可能である¹⁾。これらは通常の土壤中で2ヶ月以内に分解するので環境にやさしい材料として注目されている。前報²⁾ではこれらの共重合体の熱分析について解説したがここでは微生物ポリエステルの酵素分解速度を制御するために疎水性のメチルメタクリレート (MMA) や親水性のアクリル酸 (AAc) を放射線グラフトした試料について示差熱-熱重量同時測定 (TG/DTA) を行い熱分解挙動やグラフト率などを求めることができたのでこれについて紹介する。

2. 実験

試料: PHB 試料はSigma社から、さらにHV含有量が24 mol %のP (HB-HV) 試料 (以後これを24M試料と呼ぶ) はAldrich社から購入したものをそのまま用いた。試料形状は0.5 mm以下の多孔質粒状であった。ポリマーへのグラフトは予め10 kGyのγ線を照射した後に種々の温度で上記モノマーを加え4時間重合した。反応後、未反応モノマーやMMAホモポリマーをアセトンでソックスレー抽出した。AAcやPAAcの抽出には熱水を用いた。

グラフト率 X_g (%)はグラフト前後の試料重量をそれぞれ W_i , W_g として次式の重量増加率から求めた。

$$X_g = [(W_g - W_i) / W_i] \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

測定: TG/DTA装置は島津製作所製DTG-30を用いた。粒状試料量約5 mg, TGおよびDTA感度をそれぞれ+2.5 mgおよび+100 mV, 昇温速度10 °C min⁻¹およびN₂雰囲気下で室温から850 °Cまでの測定を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1はPHBおよび24M試料、さらに抽出で得たPMMAのTG/DTA曲線を示す。PHBは240~290 °Cで分解するのに対し、24Mは約10 °C低い温度で分解する。一方、PMMAは290~410 °Cで分解する。PHBの融解ピークは177 °Cに、24Mは124 °Cに現れる。いずれも180 °C以上では熱分解が起こり分子量が低下するが230 °Cまでは重量減少が見られず、それ以上で著しい重量減少と分解に伴う吸熱ピークが見られる。このピーク面積は融解ピークの3-4倍に相当しているが汎用高分子のピークよりかなり小さい。

Fig. 2はMMAグラフトしたPHBおよび24M試料のTG/DTA曲線を示す。いずれも2段階の重量減少曲線が見られ、第1段は幹ポリマーの減少曲線に対応し、第2段はPMMAホモポリマーの減少曲線と一致しグラフトPMMAのものであることがわかる。試料のグラフト率 X_g は図のように第1段の最大傾斜と第2段の平坦部の接線との交点を求め、これより上が幹ポリマーの重量減少(s)、下がグラフトPMMA(a)として次式から求められる。

$$X_g = [a / s] \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

TG法から求めた値は重量増加から求めたグラフト率とかなり良い一致を示した。DTA曲線ではグラフトによっても融点やピーク面積があまり変化せずグラフトは主に非晶部に導入されていることが推定された³⁾。MMAの揮発の際に見られるピークは幹ポリマーの数倍にも達し吸熱量が大

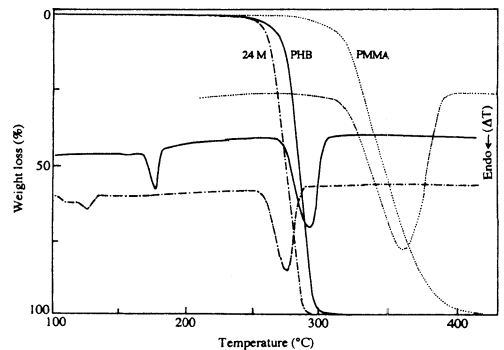


Fig.1 Thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA) curves of PHB (—) and 24 M (---) samples, and PMMA homopolymer (.....).

群馬大学工学部生物化学工学科: 〒376 桐生市天神町1-5-1
Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu 376, Japan

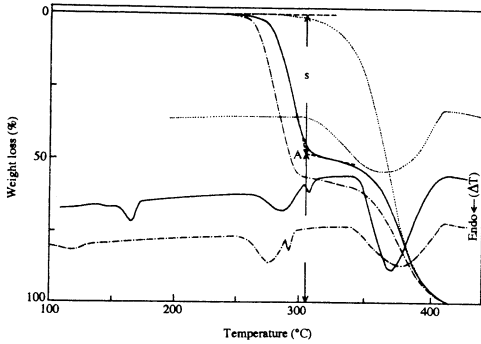


Fig.2 Typical TG/DTA curves of PHB (—) and 24 M (---) samples grafted with MMA and the grafted PHB (·····) sample once heated up to 320 °C.

きいことを示している。

Fig. 2にはグラフトPHBを第1段の減少直後の320℃まで加熱しすぐに冷却して得た試料の加熱曲線を点線で示す。この試料はPHBに由来する290℃付近の減少やDTAでの170℃付近のピークも完全に消失しており、これがグラフトPMMAのみであることがわかる。前図のPMMA曲線と比較して約20℃高温側へシフトしているが、これはグラフトPMMAの方が高分子量であることを示している。この加熱中断法で得たグラフトPMMAの数平均分子量をGPC法から求めることができ、幹ポリマーとほぼ同じ20~30万の値が得られた。しかし平坦部のより高い温度(例えば340℃)まで加熱すると熱分解がさらに進み分子量が半分以下に低下してしまうため、グラフトPMMAをそのまま得るには平坦部のできるだけ低温側で取り出す必要がある。

以上は幹ポリマーとグラフトポリマーの分解曲線が重ならない場合であるが両者が重なる例としてPHBにAAcをグラフトした場合を**Fig. 3**に示した。PAAcの重量減少は130~600℃までの広い温度範囲で起こっている。グラフト試料では2段階の重量減少が見られるが第1段ではPHBとグラフトPAAcの両方の減少が重なっている。前図と同様に第1段の最大傾斜線と第2段の平坦部の接線との交点Aを求め、次に第1段の初期減少曲線の240℃付近(PHBの分解直前の温度)での接線とAの温度との交点Bを求めると幹ポリマーは $AB = s$ に相当しグラフトPAAcは $100 - s = a + b$ と見積もることができる。したがって、

$$X_g = [(a + b) / s] \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

となりこの値は重量増加から求めたグラフト率とかなり良い一致を示した。bのより確かな値は240℃での減少値を用いてPAAc標準曲線に相似な曲線を描くことによって求ま

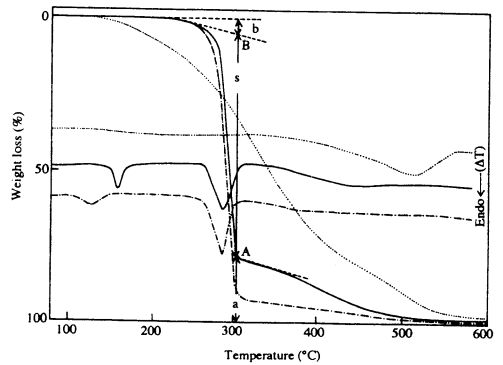


Fig.3 Typical TG/DTA curves of PHB (—) and 24 M (---) samples grafted with AAc, and PAAc homopolymer (·····) .

る。AAcの分解に伴う吸熱ピークは500℃付近に見られるが全般的には不明瞭である。

MMAのグラフトの場合、最大 X_g はPHBでは50℃の重合で120%、一方24Mでは25℃で50%になった。これに対しAAcのグラフトの場合は反応性が低くなり、最大 X_g はPHBでは25℃で25%、24Mでは0℃で15%となった。PHBの結晶化度は約75%、一方24Mでは約50%であった⁴⁾。高結晶試料の方が高い X_g を示すのは結晶内のラジカルが結晶表面にゆっくりと移動するため非晶内のラジカルより効率的に重合反応に寄与する結果と考えられる。

なおこれらの試料の酵素分解速度は疎水化すると遅くなり、逆に親水化すると非常に速くなりその速度がグラフトによって制御されることがわかった。

このようにTG法によってもグラフト、ブロックあるいはランダム共重合体、またはブレンドポリマーの組成比を推定できる場合がある。TG法の長所としては数mgの試料重量で測定可能なこと、二成分の不均一分布の場合にも局所的な組成が求まること、加熱の途中で残さや分解ガスを取り出して分析できること、さらに重量が直接求まるので他の分析法に必要な校正曲線が不要で簡便なことなどがあげられる。

文 献

- 1) Y. Doi, A. Tamaki, M. Kunioka and K. Soga, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **28**, 330 (1988) .
- 2) 三友宏志, 熱測定 **21** (1) , 40 (1994) .
- 3) H. Mitomo, T. Enjōi, Y. Watanabe, F. Yoshii, K. Makuuchi and T. Saito, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **A32**, 429 (1995) .
- 4) H. Mitomo, N. Morishita and Y. Doi, *Polymer* **36** (13) , 2573 (1995) .