



ゾルーゲル法によるシリカ/ポリブチレンサクシネートアジペート有機-無機ハイブリッド生分解性材料の作製--3官能ケイ素アルコキシドの効果

南部, 壮志
蔵岡, 孝治

(Citation)

日本包装学会誌, 18(1):41-49

(Issue Date)

2009-02

(Resource Type)

journal article

(Version)

Version of Record

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90002182>



一般論文 ~ ~ ~ ~ ~

ゾル - ゲル法によるシリカ/ポリブチレン サクシネートアジペート有機 - 無機 ハイブリッド生分解性材料の作製 - 3 官能ケイ素アルコキシドの効果 -

南部 壮志*、蔵岡 孝治*

Preparation of silica/poly(butylene succinate-co-adipate)
organic-inorganic hybrid biodegradable material by sol-gel method
—Effect of trialkoxysilanes—

Soshi NANBU*, Koji KURAOKA*

有機成分としてポリブチレンサクシネートアジペート(PBSA)、無機成分としてシリカを用い、ゾル - ゲル法により有機 - 無機ハイブリッド生分解性材料の作製を行った。作製した材料の中で、最も透明で、クラックのない材料はフェニルトリエトキシシランを使用した材料であり、示差熱重量測定 (TG/DTA) 及び耐熱性試験により耐熱性が向上したことを確認した。これらの結果より、作製した有機-無機ハイブリッド生分解性材料は、シリカマトリックス中に PBSA が分子レベルで十分に分散していることが示唆された。

Organic-inorganic hybrid biodegradable materials containing silica as inorganic component and poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) as organic component were successfully prepared by sol-gel method. The hybrid prepared with phenyltriethoxysilane was the most transparent without cracks among all the prepared hybrids. Thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA) and heat resistance test showed that heat resistance of the hybrid was improved. These results indicated that the organic and inorganic segments were well dispersed in the structure of the hybrid at the molecular level.

キーワード: 有機 - 無機ハイブリッド、ゾル - ゲル法、シリカ、ポリブチレンサクシネートアジペート、生分解性材料

Keyword : organic-inorganic hybrid, sol-gel method, silica, poly(butylene succinate-co-adipate), biodegradable material

* 神戸大学大学院海事科学研究科 〒658-0022 神戸市東灘区深江南町 5-1-1 TEL:078-431-6332
Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University,
5-1-1, Fukae-minami, Higashi-Nada, Kobe, 658-0022

1. 緒言

プラスチックは非常に優れた安定性から広範な場面で使用される身近な材料として活用されてきた。しかし、その使用量の増大と同時に廃棄物量も増大しており、廃棄プラスチックをどう処理するかが問題になっている。こうした背景をもとに研究・開発されてきたのが生分解性プラスチックである。生分解性プラスチックとは通常の使用状況下では一般のプラスチックと同様に使えて、使用後自然界に生息する微生物などの働きにより分解し、最終的には二酸化炭素と水に変換され、自然に還るプラスチックである¹⁾。

多くの生分解性プラスチックが開発されているが、その中でもポリブチレンサクシネート(PBS)は広範な用途開発が進められ、日本では、生分解性プラスチックの各分野での、市場への実質的な浸透が最も進んでいると見られている。その特徴としてポリオレフィンに似た引張挙動(強度と伸び)を示し、曲げ弾性率が比較的 low、柔らかいなど成形の利点があり、汎用樹脂を用いて成形しているほとんどの製品に適用できる数少ない生分解性プラスチックといえる²⁾。

しかしながら、この PBS を含め生分解性プラスチックは従来のプラスチックに比べ価格が高く、耐熱性、耐久性、強度で劣ることが問題となっている。価格上の問題は社会的なニーズが増大すれば、ある程度緩和できるが、材料特性の問題は難しい。このため耐熱性、耐久性、強度を備えた生分解性材料が切望されており、生分解性材料と種々の材料との複合材料が研究・開発されている。これまでに粘土との複合材料について多数報告されてい

る。例えば、交換性陽イオンが存在する層間にポリマーをインターカレーションすることにより、ポリマー中に粘土を 1 層ずつ分散させ、PBS の機械的特性をはるかに改善した³⁾という報告、粘土が核生成物質として働き、融点や結晶化温度を上昇させ、PBS の結晶化を促進した⁴⁾という報告などがある。また、ゾル - ゲル法を用いた生分解性プラスチックとシリカとの複合材料ではポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL)とシリカのハイブリッド材料が報告されている^{5) 6)}。作製された複合材料は高い機械的特性を示し、PCL の生体適合性、生分解性から骨の代替物として期待されている。

本研究では、シリカの耐熱性、強度、無害性に着目し、PBS 系生分解性プラスチックの中でも低いガラス転移点、融点、早い生分解特性を有するポリブチレンサクシネートアジペート(PBSA)とシリカを分子レベルでハイブリッド化することで耐熱性を備えた有機 - 無機ハイブリッド生分解性材料の作製を目指した。特に、ハイブリッド化に影響を与えると考えられる 3 官能ケイ素アルコキシドの官能基による材料特性の差異について報告する。

2. 実験

2.1 実験方法

有機 - 無機ハイブリッド生分解性材料の作製は、ゾル - ゲル法により行った。溶媒として 1,4-ジオキサン($C_4H_4O_2$ 、和光純薬工業)の一部、テトラエトキシシラン(TEOS、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、関東化学)、精製水と触媒として HNO_3 を室温で攪拌した。2 時間後に 3 官能ケイ素アルコキシドを添加し、一晚室温で攪拌した(溶液 A)。先ほどの溶液とは別に残りの

ジオキサンに有機成分として生分解性プラスチックである PBSA、(ピオノーレ#3020、昭和高分子)を金属アルコキシドに対して 20wt%加え、溶解するまで約 30 分加熱攪拌した。加熱攪拌中に、先に作製した溶液 A を加え、ゾルを調製した。調製後、ゾルをシリコーングリスを塗布したガラスシャーレに移し、70 で一日焼成した。ここでは、3 官能ケイ素アルコキシドとしてメチルトリエトキシシラン(MeTEOS、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、信越化学工業)、プロピルトリエトキシシラン(PrTEOS、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、信越化学工業)、オクチルトリエトキシシラン(OctylTEOS、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、信越化学工業)、オクタデシルトリエトキシシラン(OctaTEOS、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、信越化学工業)、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン(APTEOS、 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、信越化学工業)、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(IPTEOS、 $\text{OCNC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、信越化学工業)、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(GPTEOS、 $\text{CH}_2(\text{O})\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、信越化学工業)、フェニルトリエト

キシシラン(PhTEOS、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、信越化学工業)の 8 種類を使用した。作製したサンプル名及びゾル組成を Table 1 に示す。Table 1 には PBSA を溶解する側を溶液とし、溶媒、ケイ素アルコキシド、精製水と HNO_3 を混合する側をゾルとして示した。

2.2 材料特性評価

作製した材料の透明性などを確認するため、目視による形態観察を行った。また、耐熱性及びその熱分解挙動を評価するために示差熱重量同時測定装置(TG/DTA6300、エスアイアイ・ナノテクノロジー)による測定を行った。測定範囲は室温 ~ 600、昇温速度 10 /min である。ゾル - ゲル反応の確認及び生成物の同定には、フーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR-4100、日本分光)、1 回反射 ATR(ATR PRO410-S、日本分光)を用いて、全反射測定法(ATR 法)により赤外吸収スペクトル解析を行った。プリズムは ZnSe を使用した。測定条件は波数 $4000\text{--}700\text{cm}^{-1}$ で、分解能 4cm^{-1} 、積算回数 30 回である。

Table1 The sol and solution compositions (molar ratio) of the samples

サンプル名	使用した 3官能金属 アルコキシド	溶液		ゾル				
		ジオキサン	PBSA	ジオキサン	TEOS	3官能	H ₂ O	HNO ₃
Me	MeTEOS							
Pr	PrTEOS							
Octyl	OctylTEOS							
Octa	OctaTEOS							
AP	APTEOS	35	20wt%	15	0.7	0.3	2	0.01
IP	IPTEOS							
GP	GPTEOS							
Ph	PhTEOS							

3. 結果と考察

使用する3官能のアルコキシドを変化させて作製したサンプルの外観写真を Fig. 1 に示す。AP は反応が速く、APTEOS を添加した瞬間にゾルは固化し、サンプルは得られなかった。ゾル - ゲル反応において、APTEOS のアミノ基の塩基性が触媒としてはたらき、反応が促進され、加水分解速度が大きすぎて不均質に反応が進み、その結果ゾルが固化したと考えられる。

Me と Pr は白色であった。材料の透明性は光の散乱により変化し、材料の表面状態や内部構造に関係する。PBSA は結晶性の高分子であり、結晶性の高分子の場合、透明性は結晶の大きさ、ボイドの量、配向などに影響されることが知られている⁷⁾。Me と Pr の場合、十分にシリカネットワークに PBSA が分散しておらず、結晶サイズが大きいままであり、白色であったと考えられる。得られたサンプルは湾曲し、Me に関しては膜は両端が重な

り合っている。これは表面から乾燥し、先に収縮し、裏面が後に乾燥するため湾曲していると思われる。作製した材料は柔軟性に乏しく、硬質であった。

Octyl と Octa は白色と透明な部分に相分離していた。Me と Pr と同様に結晶サイズが大きいことが白色の原因であると思われる。Octyl と Octa は C の鎖状が 8 個と 18 個と、Me の 1 個や Pr の 3 個と比較して長いため、疎水性の部分が多く、より疎水基同士が集結し易いと推測できる。そのため、PBSA と混合しても分散されず、作製した材料は白色な部分と透明な部分に相分離していたと考えられる。Octa に関してはゾルの段階ですでに白色であり、シリカ粒子が凝集していたことがそこからわかる。

IP はクラックが生じ、白色であった。これは、IPTEOSの加水分解・重縮合反応が速いためであると考えられる。IPTEOSは官能基としてイソシアネート基を有し、このイソシアネート基の炭素原子は電子不足となっているた

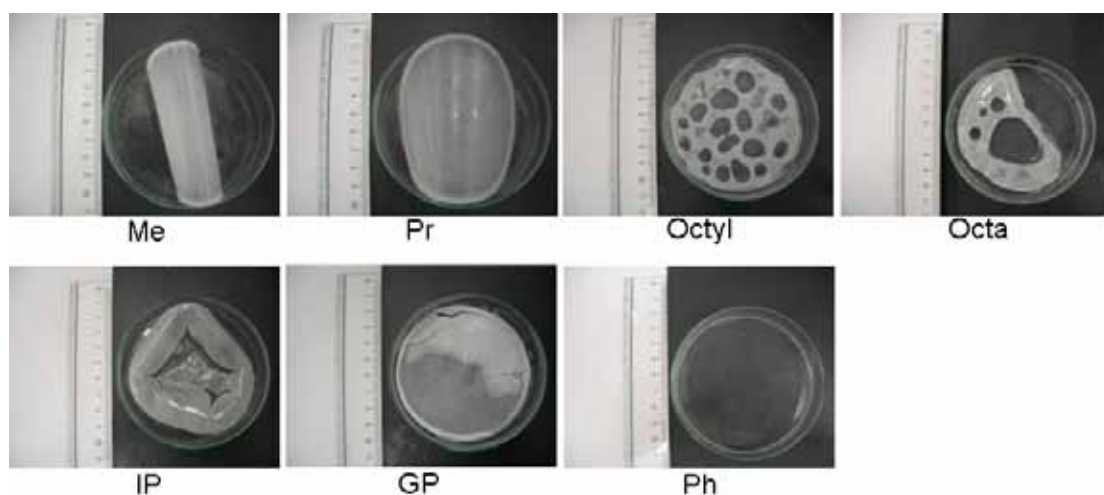


Fig. 1 Photographs of the prepared hybrids.

め、そこへさまざまな求核剤が容易に付加する。イソシアネートは水により、加水分解を起こし、アミンを生じる。また、イソシアネートはアルコールのヒドロキシル基と反応することが知られており、ケイ素アルコキシドの加水分解・重縮合反応の副生成物として生成するエタノールのOH基と反応し、ウレタン結合を生成することも考えられる⁸⁾。ここで、IPとIPTEOSの赤外スペクトルをFig. 2に示す。IPTEOSの特徴的なピークであるイソシアネート基($\text{N}=\text{C}=\text{O}$)に起因する $\text{C}=\text{N}$ 間の伸縮振動が 2264cm^{-1} に存在するが、そのピークがIPでは確認できないことから、イソシアネート基が反応したことがわかる。実際に、N-H変角振動のピークが $1580\sim 1490\text{cm}^{-1}$ 、N-H伸縮振動のピークが 3350cm^{-1} 付近に確認できる。以上のことから、イソシアネート基が水と反応して、アミンが生成し、アミンの塩基性により反応が促進されてIPが白色になったといえる。

GP も白色であり、相分離をしていた。GPTEOS は官能基としてエポキシ基を有しており、このエポキシ基は3員環がひずみをもっているため、普通のエーテルと比べるとはるかに高い反応性を示し、開環生成物を生成する。エポキシ基は酸触媒により水と反応して、グリコールを生じる⁹⁾。この反応によりヒドロキシル基が形成され、親水性が強くなることで、加水分解を促進することになり、PBSA と相分離したと考えられる。

Ph は透明で、クラックがなく、柔軟性も備えていた。PhTEOS はIPTEOS やGPTEOS と異なり、官能基が水などにより反応することはない。そのため、間隙の部分にそのままフェニル基が残存することから、Ph の特徴はPhTEOS のフェニル基で形成される間隙に起因していると思われる。

Fig. 3 に直鎖状の3官能ケイ素アルコキシドであるMeとPr、Fig. 4 にその他の官能基を

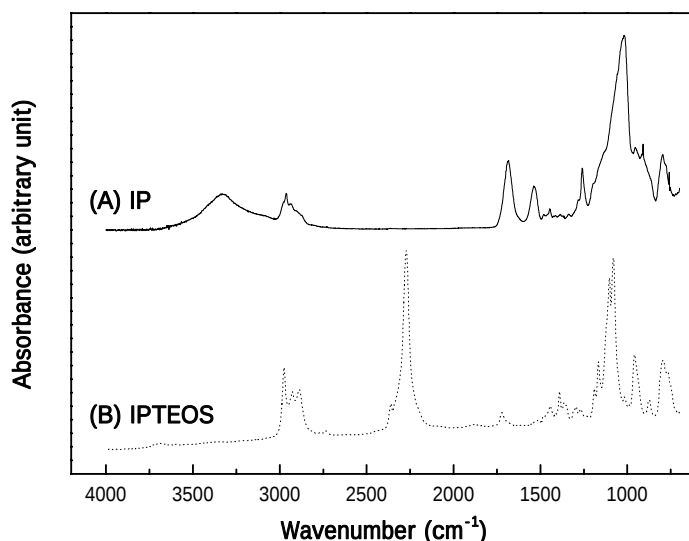


Fig. 2 FT-IR spectra of (A)IP (straight line) and (B) IPTEOS (dashed line).

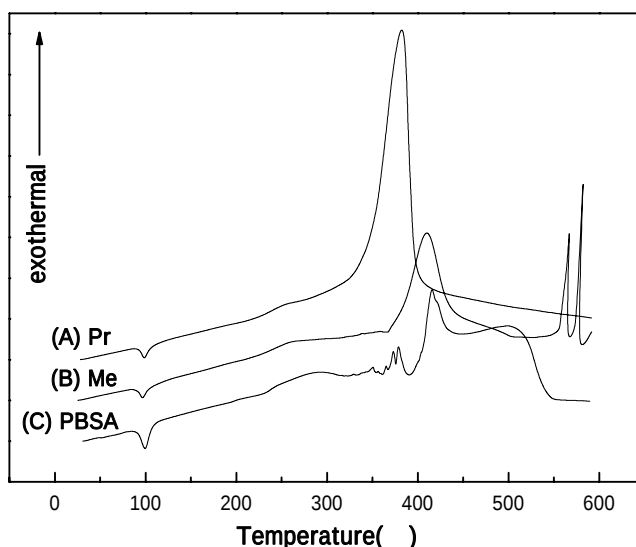


Fig. 3 DTA curves of (A) Pr, (B) Me and (C) PBSA.

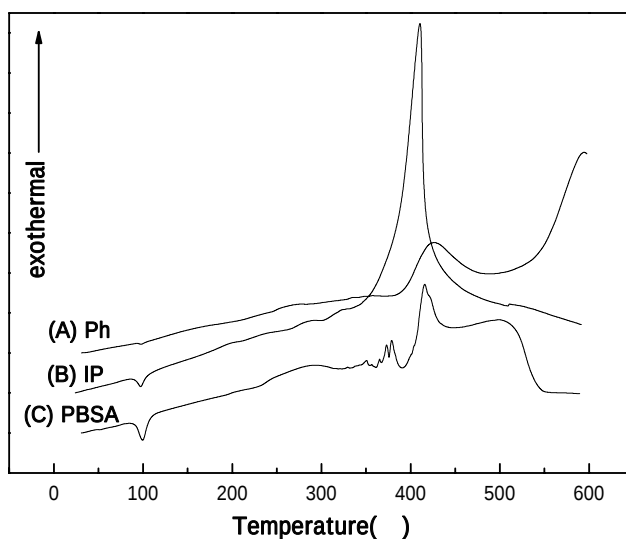


Fig. 4 DTA curves of (A) Ph, (B) GP and (C) PBSA.

持つ IP と Ph の示差熱分析 (DTA) 曲線を示す。Fig. 3 の PBSA の DTA 曲線において、100 °C 付近に結晶融解に伴う吸熱ピークが確認できる。シリカが十分分散し、非晶質になると、結晶融解に伴う吸熱ピークはなくなる

が、Me と Pr は 100 °C 付近の結晶融点に伴う吸熱ピークは残存しているので、シリカマトリックス中に PBSA が分子レベルで十分分散していないと考えられる¹⁰⁾。ピークが確認できることから材料は PBSA の結晶が残存して

おり、白色であると言える。次に、Fig. 4 より、IP は Me と Pr と同様に 100 付近の結晶融解に伴う吸熱ピークが残存している。この 2 つの材料も Me と Pr と同様に PBSA の結晶が残存していると考えられる。これらの材料とは異なり Ph は 100 付近の PBSA の結晶融解に伴う吸熱ピークがほとんど確認できないことから、シリカマトリックス中に PBSA が分子レベルで十分分散していることを示している。材料が透明であるのも十分分散したためであると考えられる。

以上のことから、最も透明でクラックのない材料として Ph を選択し、熱分解挙動及び耐熱性の評価、赤外分光分析を行った。

TG/DTA の測定結果を Fig. 5 に示す。PBSA は DTA 曲線より 100 付近に結晶融解に伴う吸熱ピークが確認でき、耐熱温度は 100 付近であると考えられる。Ph は TG 曲線より測定開始からわずかな重量減少が確認できるが、これは水、エタノール、溶媒の蒸発に起

因する。また、大きな重量減少は 250 付近で確認できることから 250 付近までは耐熱性が向上したと言える。

耐熱性を評価するために、PBSA の結晶融点以上の 120 に PBSA と Ph を 2 時間加熱した。加熱前後の PBSA と Ph の外観写真を Fig. 6 に示す。加熱により、PBSA の溶融が確認できるが、Ph は全く変化がなく、加熱後も十分な強度を有していた。これは PBSA とシリカが分子レベルで分散したためである。この試験からも Ph は PBSA に比べ耐熱性が向上したことを確認できた。

FT/IR 測定結果を Fig. 7 に示す。Ph には 800cm^{-1} 付近に Si - O - Si の非対称伸縮振動、 $1110 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ で Si - O - Si の対称伸縮振動に起因するピークが確認でき、シリカネットワークが形成されていることがわかる。一方、PBSA ではこのピークは確認できない。また、一般的に $1900 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ で観測されるカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) の伸縮振動が PBSA と Ph のどち

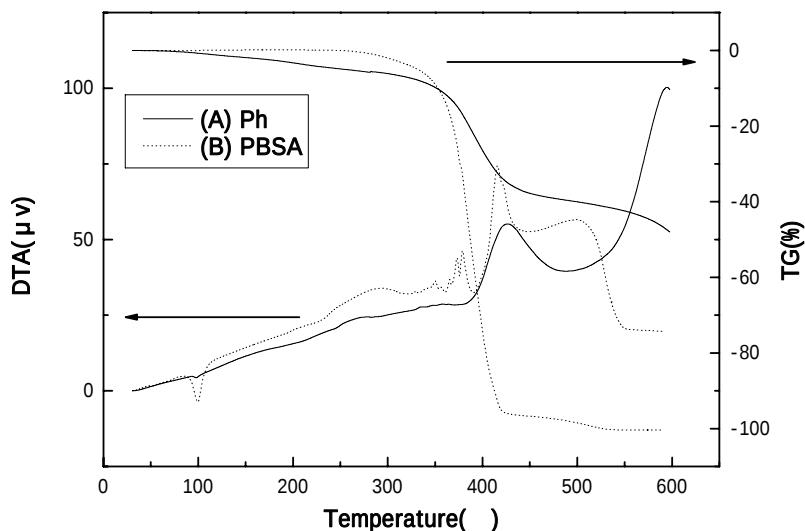


Fig. 5 TG/DTA curves of (A) Ph (Ph, straight line) and (B) PBSA (PBSA, dashed line).

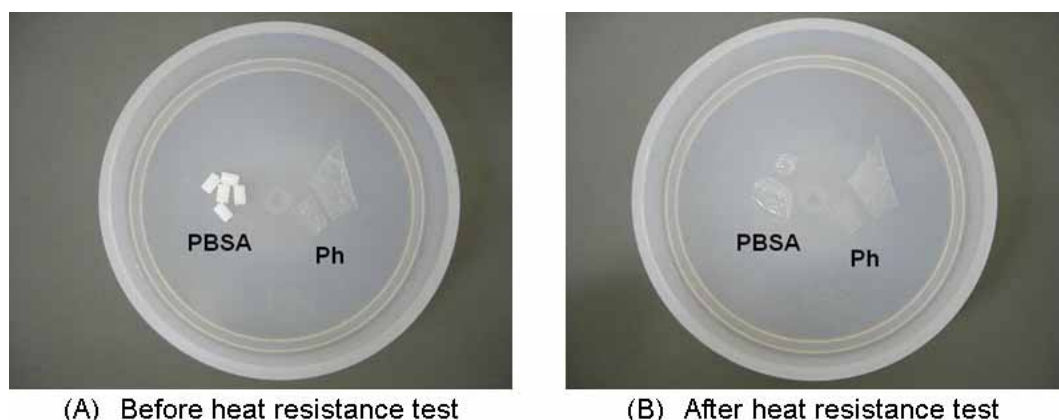


Fig. 6 Visual images of Ph and PBSA (A) before and (B) after heat resistance test.

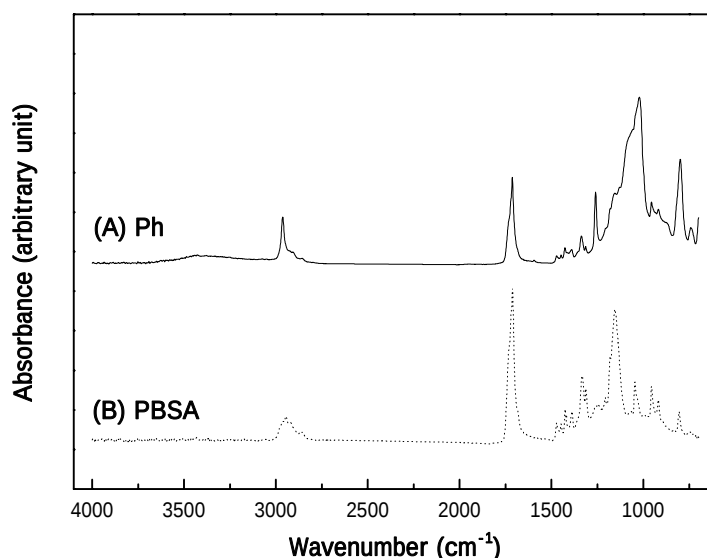


Fig. 7 FT-IR spectra of (A) Ph (straight line) and (B) PBSA (dashed line).

らも約 1710 cm^{-1} に、PBSAのC - Hの伸縮振動に起因するC - Hのピークが 2900 cm^{-1} 付近に確認できる。これらの吸収以外にもPBSAやフェニル基による他の特徴的な吸収が観測された。Phではシリカネットワークの形成とPBSAのカルボニル基が確認できており、ゾル・ゲル反応が進行しシリカとPBSAが存在していることが明らかとなった。

4. 結論

有機成分としてポリブチレンサクシネートアジペート(PBSA)、無機成分としてシリカを用い、ゾル - ゲル法により有機 - 無機ハイブリッド生分解性材料の作製を行った。使用した8種類のケイ素アルコキシドの中で、最も透明で、クラックのない材料を作製できたの

は PhTEOS を使用した材料であった。この Ph の特徴は PhTEOS のフェニル基で形成される間隙に起因していると考えられた。TG/DTA 測定結果より、作製した有機-無機ハイブリッド生分解性材料は、シリカマトリックス中に PBSA が分子レベルで均一に分散しハイブリッド化していると考えられた。また、耐熱性試験から PBSA に比べて耐熱性が向上したことも確認でき、PBSA とシリカを分子レベルでハイブリッド化することにより、機能的に優れた新規の生分解性材料の作製が可能であることがわかった。

A: Polym. Chem. , 35, 2295 (1997)

(原稿受付 2008 年 10 月 6 日)

(審査受理 2008 年 12 月 9 日)

< 参考文献 >

- 1) 生分解性プラスチック研究会、入門 生分解性プラスチック技術、オーム社、p 2(2006)
- 2) 富田耕右監修、生分解性ケミカルスとプラスチックの開発、シーエムシー出版、p54(2000)
- 3) G.X. Chen, E.S. Kim, J.S. Yoon, Polym. Sci, 98, 1727 (2005)
- 4) Y. Someya, T. Nakazato, N. Teramoto, M. Shibata, Polym. Sci 91, 1463 (2004)
- 5) D. Tian, Ph. Dubois, R. Jeromet, Polymer, 37 (17), 3983(1996)
- 6) S.H. Rhee, J.Y. Choi, H.M. Kim, Biomaterials, 23, 4915(2002)
- 7) 葛良忠彦、日本包装学会誌、17(3)、206(2008)
- 8) 妹尾学、小泊満生、瀬戸俊夫、基礎有機合成化学、共立出版、p166(2000)
- 9) H.Hart、L.E.Craigne、D.J.Hart、ハート基礎有機化学、培風館、p262(2007)
- 10) D. Tian, PH. Dubois, R. Jerome, Polym. Sci.