

バイオマス系ポリマー発泡体による水質浄化

研究代表者 北陸先端科学技術大学院大学 准教授 山口政之

1. 緒言

ポリヒドロキシ酪酸(PHB)は古くから研究開発が行われてきたバイオマス由来のプラスチック材料として知られている¹⁾。その高い耐熱性や優れた剛性はポリプロピレンと比較的似ている²⁾ことから、石油由来のプラスチック代替に際して、ポリ乳酸と共に最も期待されているバイオマス系プラスチックであるといえる。現在、PHBの工業化を目指している企業は世界中で数多く挙げられるが、そのほとんどが化学合成ではなく微生物による生産を計画している。ただし、微生物によって得られるPHBは分子量分布が極めて狭く、また、一般的に長鎖分岐も存在しないことから、成形加工を実施する熔融状態において弾性的性質(熔融弾性)が著しく乏しいという欠点がある。

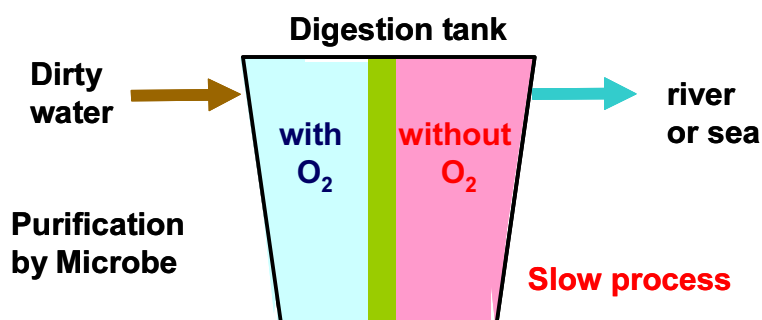
PHBは、その優れた耐熱性や剛性に加え、生分解性に極めて優れることが知られている。特に、無酸素条件においても顕著な生分解性を示し、脱窒素菌の水素供給源となる。その結果、窒素化合物を無害化することが最近の研究により明らかにされ注目を集めている^{3,4)}。一般的な污水浄化施設では、暴気槽にてアンモニアなどの窒素化合物を亜硝酸へ変換した後、BODが不足する状況において、脱窒素菌による還元工程で窒素化合物の無害化(窒素への還元)が行われる。後者の過程では、現在、水素供給源としてメタノールを混合する手法がしばしば用いられている。ところが、メタノールは劇物であることや環境保全の面から好ましくないとする批判に加え、その効果が持続しないなど数多くの問題があった。そのため、ハンドリングに優れ表面積の大きなPHB成形体(特に連続気泡発泡体)を脱窒素菌の水素供給源として添加する手法は注目に値する。ただし、前述のように熔融弾性に乏しいPHBから発泡体を成形することは一般的には困難であり、我々の知る限り発泡成形を実施した例は報告されていない。

このような状況の中、近年、我々は、架橋密度が低く、ゾル-ゲル転移の臨界点に近い構造のゲルをごく少量混合することで、ポリエチレンやポリプロピレンなどポリオレフィン系樹脂の熔融弾性を大きく向上させることが可能となる技術「臨界点近傍ゲル混合技術」を見出した⁵⁻⁷⁾。本技術は、臨界点近傍のゲルに数多く存在する片末端が自由な(ネットワーク構造に繋がっていない)部分鎖(ダンダリング鎖)と被改質樹脂とのからみ合い相互作用に起因する高い熔融弾性を利用しており、本質的にあらゆる樹脂へ応用が可能であると予想される⁷⁾。

本研究では、PHBの熔融弾性向上を目的として、臨界点近傍ゲルをブレンドし、そのレオロジー特性

を評価する。本研究は、環境浄化の観点からは、(1)脱窒素処理工程のみならず、発泡体を利用した浮上濾過システムや嫌気濾床における濾材などへの応用も期待でき、また、(2)汚染土壌の修復にも応用可能であると考えられる。さらに発泡体製造の観点からは、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、セルロース誘導体などのバイオマス系ポリマーへ展開することでこれらの材料の用途が広がり、石油化学系ポリマーからの代替が進むことが期待される。

Water-purification process



PHB activates the microbes which are responsible for **denitrification** in anaerobic process



水質浄化の模式図

2. 実験

「臨界点近傍ゲル混合法」では被改質樹脂と本質的に相溶するポリマーを用いて、ゾルからゲルへ転移する臨界点近傍のゲルを調製する必要がある。PHB は比較的古くから研究開発の対象となった高分子材料であり、相溶する高分子化合物は数多く知られている。例えば、ポリエチレンオキサイド⁸⁾、ポリ酢酸ビニル⁹⁾、ポリエピクロロヒドリン¹⁰⁾が古くから報告されており、最近では、セルロース・アセテート・プロピオネート、セルロース・アセテート・ブチレートに関しても非晶領域で分子鎖が相互溶解することが示されている²⁾。これらの中でもポリエピクロロヒドリンは一般的に架橋ゴムの分野に用いられることから、架橋操作を施しやすく検討に値する。そこで本研究では、臨界点近傍のゲルをポリエピクロロヒドリン(PECH) (ダイソー Epichlomer H)により調製した。PECH に架橋助剤(ダイソー P152)0.189%と塩素補足剤(協和化学工業、DHT-4A)0.560%を 130℃で混合し、一旦冷却

した後、架橋剤(ダイソー、Daisonet XL-21S) 0.319%と遅延剤(関東化学、Santogard PVI) 0.189%を 60°Cで追加した。得られた材料を 170°Cで 15 分間一次架橋した後、150°Cで 2 時間二次架橋して臨界点近傍のゲル(xPECH)を得た。なお、架橋剤などの配合処方、PECH を一般的な架橋ゴムとして使用するために必要な量の 20%としており、架橋密度の低いゴム(臨界点に近いゲル)が得られている。

また、PHBは融点が熱分解温度よりも高いために、熔融状態で急激に粘度低下が生じる。その熱分解挙動は予測可能であることが最近の研究により示されたが¹¹⁾、基礎的な研究には適さない。そこで 3-hydroxyvalerate との共重合体 poly(3-hydroxybutyrate-co 3-hydroxyvalerate) (PHB-HV)を試料として用いた(Fig. 1)。HVの共重量率は12wt%、分子量は $M_n = 1.38 \times 10^5$ 、 $M_w = 3.81 \times 10^5$ である。これにより、熱分解温度よりも低い温度でレオロジー評価および成形加工が可能になる。

インターナルミキサーを用いて、PHB-HVとxPECHを98/2の重量比率で熔融混合してブレンド試料を得た。混合温度は160°C、ブレード回転数は40rpmとし、2分間混合した。得られた試料を160°Cの圧縮成形機にてフィルム状に成形した後、種々のレオロジー測定に用いた。

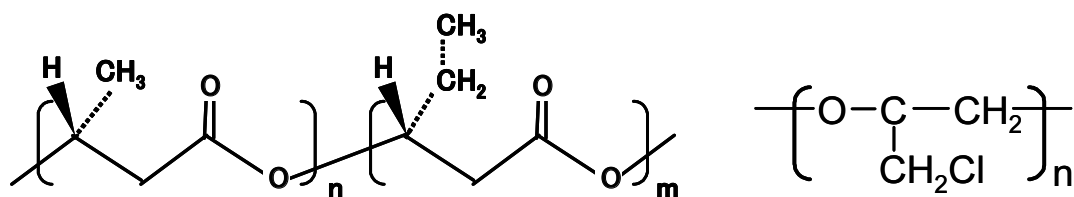


Fig.1 左 PHB-HV, 右 PECH

3. 結果および考察

160°Cにおける動的せん断弾性率の周波数依存性を円錐-円板レオメーターを用いて測定した。動的粘弾性では振動ひずみによって生じた応力を、弾性に起因する成分と粘性に起因する成分に分け、それぞれの応力をひずみで除すことにより貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が求められる。

測定結果を Fig. 2 に示す。図中、実線は PHB-HV 単独の結果を、○、●は xPECH を 2wt% 混合したブレンドの結果をそれぞれ示す。

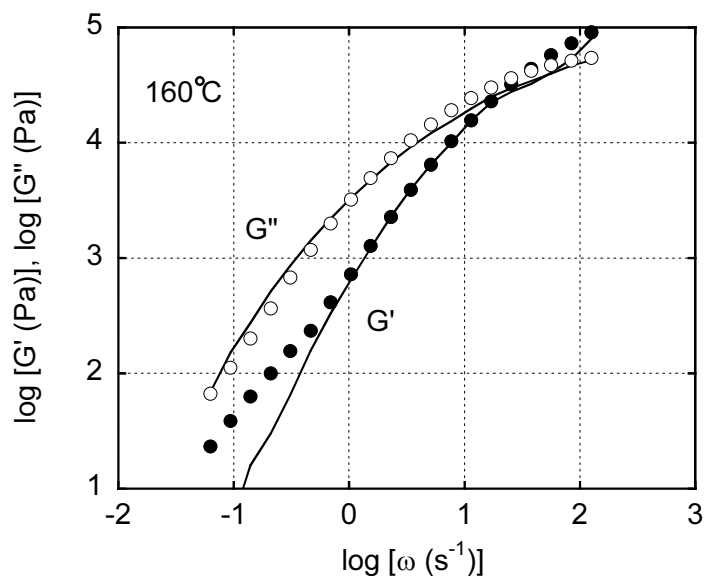


Fig.2 動的せん断弾性率の角周波数速度依存性
(実線) PHB-HV、(○、●) PHB-HV/xPECH (98/2)

損失弾性率 G'' は xPECH の有無によらずほぼ同じ値を示す。すなわち、粘性はほぼ同等である。また、本結果と対応し、成形加工で重要となる定常流せん断粘度(一定のせん断速度において発生する応力をせん断速度で除した値)もほぼ同じになることを確認している。以上の結果よりせん断場の力学応答は臨界点近傍のゲルを加えてもほとんど影響を受けないことが明らかである。一方、貯蔵弾性率 G' は低周波数領域でブレンドの方が高い値を示した。本現象は分散した臨界点近傍ゲルの部分鎖と PHB-HV 分子鎖とのからみ合い緩和などに起因していると考えられる。低周波数領域に緩和機構が存在すると(すなわち、長い特性時間の緩和機構が存在すると)、成形加工において弾性が関与した現象が観測されやすくなることが知られている。

さらなる熔融弾性の指標として、スウェル比、および、熔融物を延伸する際に必要となる引取り力(ドローダウン力)を測定した。なお、スウェル比とは毛管粘度計から押し出されたストランドの径をダイの径で除した値であり熔融弾性が強くなると共に1よりも大きな値を示す。また、ドローダウン力とは押し出物を延伸するために必要な力である(Fig.3 参照)。

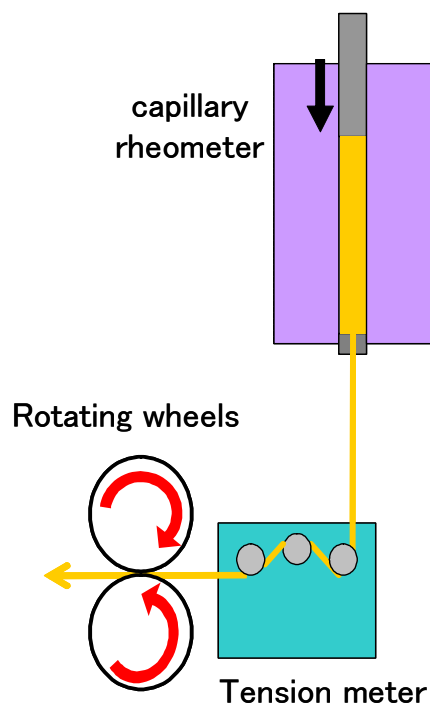


Fig.3 ドローダウン力の測定方法

本実験ではスウェル比測定のスェン断速度は $6.3 \text{ [s}^{-1}\text{]}$, 押出温度は $160 \text{ }^\circ\text{C}$ とし、ドローダウン力測定における延伸比は 25 とした。

実験の結果、PHB-HV 単独では小さすぎて測定不可能 ($< 20 \text{ [mN]}$) であったドローダウン力が、xPECH をわずか 2% 混合するのみで著しく大きな値 (500 [mN]) を示すことが判明した。せん断粘度がほとんど変化していないことを考慮すると、本結果は一軸伸長粘度におけるひずみ硬化性(ひずみの増加と共に変形抵抗が急激に増加する弾性現象)が顕著になったことが原因であると考えられる。一般に、伸長粘度のひずみ硬化性が顕著であると、変形が均質に生じる(偏肉が生じにくい)ことが知られており、その結果、気泡成長における破泡が低減することから発泡成形性は向上する^{7,12)}。本現象のモデル図を Fig.4 に示す。

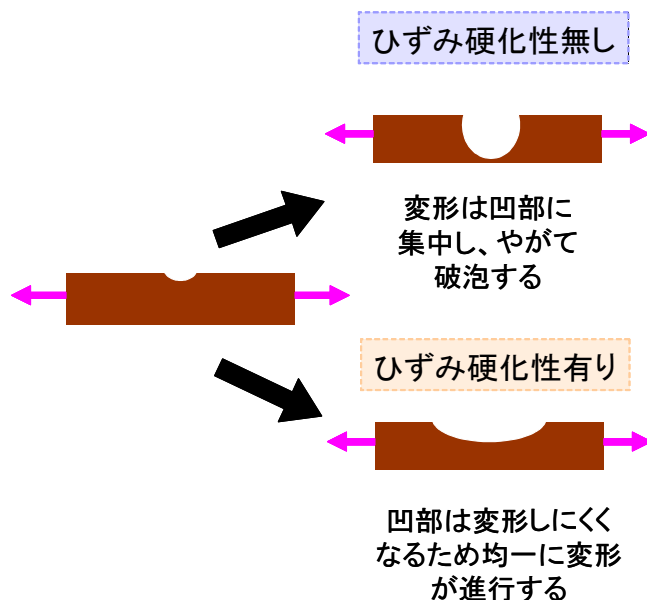


Fig.4 伸長粘度のひずみ硬化性と成形加工性との関係

Table I スウェル比とドローダウン力

Sample	Swell ratio	Drawdown force (mN)
PHB-HV	1.26	- *
PHB-HV/xPECH	1.77	500

*低すぎて測定不可(20mN 以下)

また、押出ストランドは Fig. 5 に示すように、xPECH 添加の有無によりまったくその径が異なる。本結果は熔融弾性の著しい向上が大きな原因となっている。さらに、押出ストランド表面の外観が異なることも明らかである。弾性が強いと表面肌は荒れる傾向にあることから、本結果も xPECH の少量添加が熔融弾性を向上させたことを示唆している。

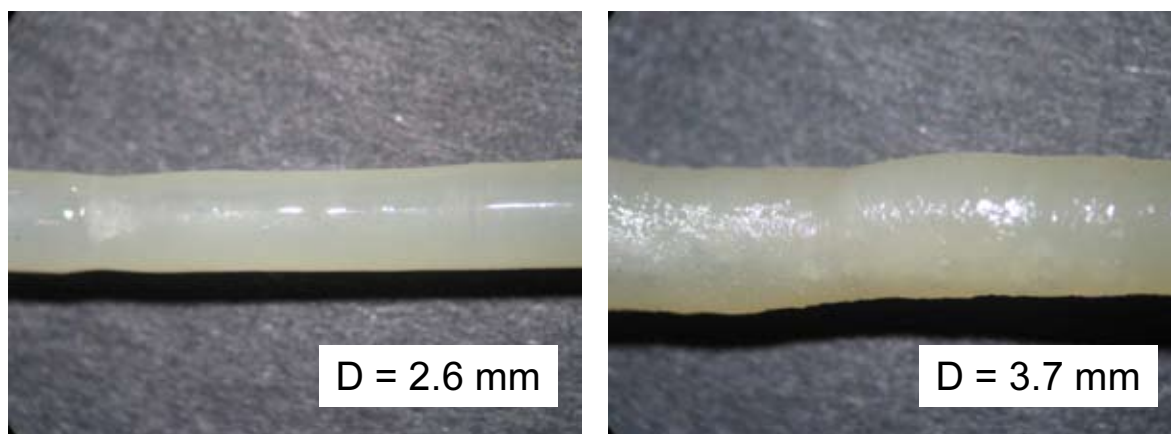


Fig.5 押出ストランドの写真
左 PHB-HV、右 xPECH を 2% 添加
温度 160℃、ダイの直径 2mm

なお、本研究では発泡成形性の評価も実施している。ラボスケールで発泡成形性を調べるためには、化学発泡剤を混合した後に、発泡剤の分解温度以上に加熱して発泡させる必要がある。しかしながら、これまでに入手した化学発泡剤は、成形加工温度（樹脂の融点以上でも発泡剤が分解しないこと、および、樹脂の熱分解温度以下で発泡剤が分解すること）、および、熔融樹脂中への分散性、に関して問題があり、熔融弾性の向上が発泡成形性に及ぼす影響を明らかにすることはできていない。

PHB 系樹脂に限らず、バイオマスを原材料とするポリエステルは、ポリ乳酸系樹脂、ポリブチレンサクシネート系樹脂など工業化が急速に進んでいることから、これらの樹脂をターゲットとした発泡剤も近い将来に市販されると期待される。その際には、再度、発泡成形を試みる予定である。

4. 結言

本研究では、PHB と相溶する PECH を緩やかに架橋し臨界点近傍のゲル (xPECH) を調製した。得られたゲルを 2% ブレンドすることにより、PHB-HV の熔融弾性は著しく向上することが判明した。また、せん断粘度にはほとんど変化が生じない。すなわち、xPECH の混合により、PHB-HV のレオロジー特性は自在に制御可能となる。本検討では実施できなかったが、今後、PHB-HV に適した化学発泡剤が開発されたら、容易に PHB-HV の発泡成形が可能になり、水質浄化など幅広い用途分野で用いられることが期待される。

また、本研究の結果は、これまでポリオレフィンにのみ適用されていた「臨界点近傍ゲル混合法」がその他の樹脂へも応用可能であることを明らかにした。バイオマス系のポリエステルはほとんどが

直鎖状高分子であり、また、分子量分布も狭い。本技術を応用することで適用可能な加工方法(特に熔融弾性が必要とされる加工方法)が大きく広がり、石油化学系プラスチックからの代替が一層進むと期待される。

参考文献

1. Biopolymers Vol. 3c, Eds., Y. Doi, A. Steinbüchel, Wiley-VCH; New York, 2002, Chaps. 5 and 9.
2. M. Yamaguchi and K. Arakawa, *J Appl Polym Sci*, **103**, 3447 (2007).
3. S. T. Khan and A. Hiraishi, *FEMS Microbiology Letters*, **205**, 253 (2001).
4. K. Schloe et al., *Syst. Appl. Microbiol.*, **23**, 364 (2000).
5. M. Yamaguchi and H. Miyata, *Polymer J*, **32**, 164 (2000).
6. M. Yamaguchi, *Preprint of Annual Meeting of The Polymer Processing Society, PPS19* Melbourne, 2003.
7. M. Yamaguchi, “*Polymeric Foam, Mechanisms and Materials*”, Chap. 2, pp.19-72, CRC Press, New York, 2004.
8. M. J. K. Chee, J. Ismail, C. Kummerlöwe, and H. W. Kammer, *Polymer*, **43**, 1235 (2002).
9. Y. Kumagai and Y. Doi, *Polym. Degrad. Stab.*, **36**, 241 (1992).
10. E. Dubini Paglia, P. L. Beltrame, M. Canetti, A. Seves, B. Marcandalli, and E. Martuscelli, *Polymer*, **34**, 996 (1993).
11. M. Yamaguchi and K. Arakawa, *Eur Polym J*, **42**, 1479 (2006).
12. M. Yamaguchi and K. Suzuki, *J Polym Sci Polym Phys Ed.*, **39**, 2159 (2001).