

技術ノート

結晶構造における生分解性プラスチックのアニーリング効果

中澤 敏^{*1)} 阿部英喜^{*2)} 土肥義治^{*2)}

Annealing effect of biodegradable plastics on the crystal structure

Satoshi NAKAZAWA, Hideki ABE and Yoshiharu DOI

1. はじめに

プラスチックの多くは、材料を加熱溶解することにより製品に成型する。また成型後、製品の内部応力緩和などを目的としたアニーリングがしばしば行われている。アニーリングには、高分子の結晶化を進行させる効果もあり、「二次結晶化」として知られているが、これまで詳細な検討は行われていない。

そこで本研究では、二次結晶化メカニズムの解明を目的として、室温付近にガラス転移点をもつ生分解性プラスチックP(3HB-co-3HV)(図1)を用いて、熔融結晶化試料のX線結晶構造解析を行ったので報告する。

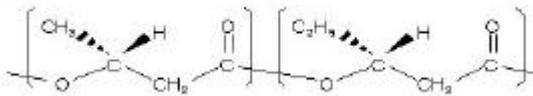


図1 P(3HB-co-3HV)

2. 方法

2.1 熔融結晶化試料の作製

Aldrich社製のP(3HB-co-3HV) 3gをクロロホルムに溶解し、メタノール中に滴下して精製した(Mw = 425,000, Mw/Mn = 2.48, PHV content = 8%)。

精製した試料0.5gをクロロホルム12.5ml中に溶解し、90mmのガラス製シャーレにキャストしてフィルムを作製した。作製したフィルムの1/8片をテフロン製フィルムに挟み、0.05mmのテフロン製フィルムをスペーサーとして、200℃に加熱した熱プレス機に20秒放置して試料を熔融させ、100kgf/cm²でプレスした後、直ちに恒温槽内で結晶化を行った。結晶化温度(Tc)は80, 100, 120℃、結晶化時間は24時間とした。アニーリングは、熔融結晶化を行った試料を室温で放置することにより行い、熔融結晶化直後、7日後、29日後に広角X線回析(WAXD)、小角X線散乱(SAXS)の測定を行った。

*1) 資源環境技術グループ

*2) 理化学研究所

2.2 広角X線回析

試料の広角X線回析により結晶化度を求めた。

X線源: CuK 線

X線発生条件: 流加電圧40kV, 電流200mA

スキャン範囲: $2\theta = 6 \sim 60^\circ$

スキャン速度: $2.0^\circ/\text{min}$, ステップ: 0.02°

結晶化度(Xc)はVonkの手法¹⁾により、X線回析図の非晶部由来のハロー領域と結晶部由来のピーク領域との面積比により決定した。

2.3 小角X線散乱

試料の小角X線散乱を測定し、ラメラ構造の解析を行った。

X線源: CuK 線

X線発生条件: 流加電圧40kV, 電流200mA

スキャン範囲: $2\theta = 0.1 \sim 3.0^\circ$

スキャン速度: $0.1^\circ/\text{min}$, ステップ: 0.004°

ラメラ単位(Lp)およびラメラ厚(Lc)は、小角散乱パターンより得られた一次相関関数を用いて決定²⁾³⁾した。

3. 結果と考察

二次結晶化のモデルとして2つのプロセスを仮定する(図2)。

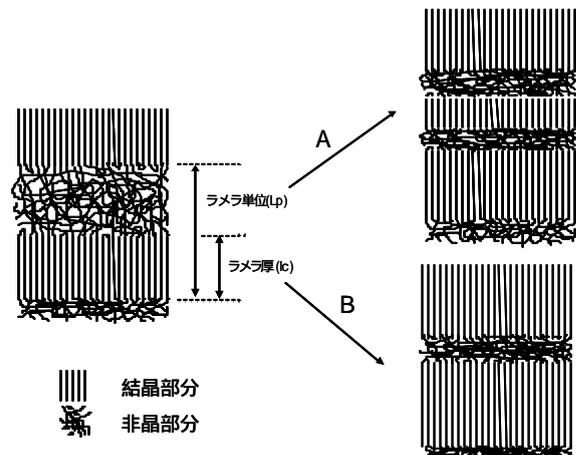


図2 ラメラ晶成長のモデル

すなわち、非晶部分に新たに微細なラメラ晶が形成していくプロセスをA、既にあるラメラ晶がさらに成長していくプロセスをBとする。この場合、結晶化度(Xc)、ラメラ単位(Lp)およびラメラ厚(lc)は以下のように推移すると予測される(表1)。

表1 測定データの推移

測定データ	A	B	測定方法
Xc			WAXD
Lp	- or	-	SAXS
lc	- or		SAXS

時間経過とともに結晶化度をプロットすると、結晶化温度が高いほど、結晶化度が高く、時間経過とともに結晶化度が増加していることがわかる(図3)。

また、ラメラ単位、ラメラ厚については、結晶化温度が高いほど、ラメラ単位、ラメラ厚とも大きな値を示したが、時間経過とともにラメラ単位はほぼ一定、ラメラ厚は増加傾向であることがわかる(図4、図5)。以上の結果より、二次結晶化は、既にあるラメラ晶がさらに成長するプロセスBのように進行していくと推測される。

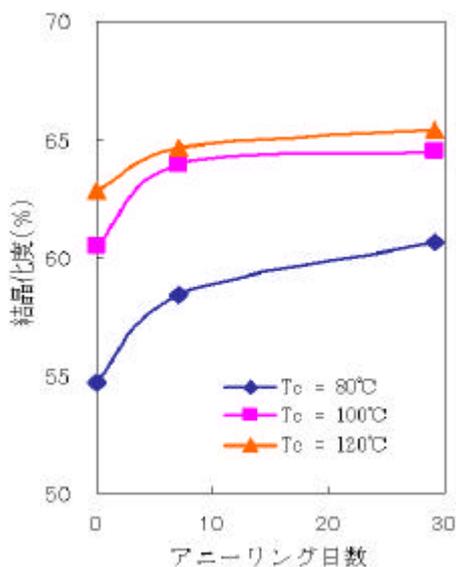


図3 結晶化度の推移

4. まとめ

X線結晶構造解析の結果より、二次結晶化は、既にあるラメラ晶がさらに成長していくプロセスを示唆する結果が得られた。生分解性プラスチックが廃棄されるまでの製品寿命を考えると、さらに長期間にわたる結晶構造の追跡が必要である。

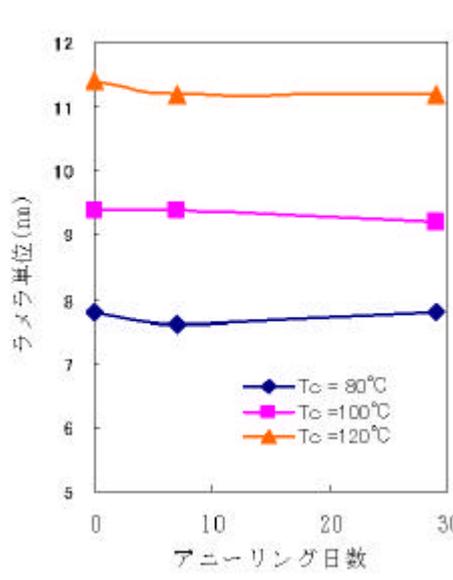


図6 ラメラ単位の推移

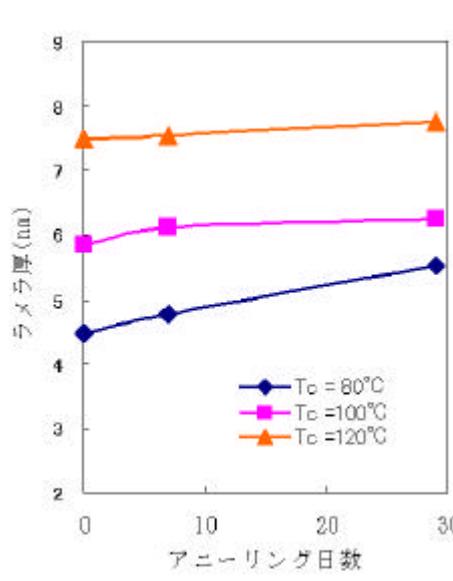


図5 ラメラ厚の推移

参考文献

- 1) C.G.Vonk, *J.Appl.Crystallogr.*, **6**, 148 (1973).
- 2) B.S.Hisato, K.H.Garadner, D.Q.Wu, B.Chu, *Polymer*, **34**, 3986 (1993).
- 3) R.Verma, H.Marand, B.Hisao, *Macromolrcules*, **29**, 7767 (1996).

(原稿受付 平成12年10月2日)