

技術ノート

熱的性質及び酵素分解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 thermal properties
and enzymatic degradation

Satoshi NAKAZAWA, Hideki ABE and Yoshiharu DOI

1. はじめに

生分解性プラスチックは、廃棄物処理の観点から活発な製品開発が行われてきた。最近では、環境調和性という観点から農業資材など比較的長期間使用される製品への利用も試みられている。

生分解性プラスチックのP(3HB-co-3HV)は、製品使用後に「分解する」という最大の利点を発揮する材料である。また、高分子の結晶構造が生分解性に大きく影響することが知られている¹⁾。P(3HB-co-3HV)は、室温付近にガラス転移点を持ち、製品使用中もアニーリングの状態にあることから二次結晶化の影響についても無視することはできない。

そこで本研究では、アニーリングや結晶化温度が熱的性質や生分解性へ与える影響について調べたので報告する。

2. 方法

2.1 試料の熱的性質

80, 100 および120 で24時間溶融結晶化を行った試料を用いて、示差走査熱量計(DSC)により各試料の融点を測定した。窒素雰囲気下(流速30ml/min)、昇温速度: 5 /min、測定範囲: -40~200

2.2 菌体からの酵素の単離・精製

Alcaligenes Faecalis T1株をpH6.8の培養液中で、30, 24時間培養した後、生分解性プラスチック3PHBを超音波で溶解した培養液中で、30, 66時間培養した。培養液の上澄に硫酸アンモニウムと純水を加え、分取液体クロマトグラフィーにかけて、フラクション毎に酵素活性を測定した。酵素活性のあったフラクションを浸透

膜中に集め、純水中に3日間放置した。浸透膜を吸水性樹脂で被い水分を除去し、酵素を濃縮した。

2.3 酵素分解

あらかじめ質量を測っておいた約10×10mmの試料について、万能投影機を用いて面積を求め、2倍して表面積とした。厚さは無視した。

試料を酵素とともに10mlのサンプル管に入れ、100mM-リン酸Buffer(pH7.4) 1ml, 37 の恒温槽内に24時間放置した。試験後、質量を測定し、減少量を表面積、時間で除した値を分解速度とした。

3. 結果と考察

各結晶化温度(T_c)におけるDSCチャートを示す(図1)。昇温過程において、最初に現れる吸熱ピークの頂点の温度を T_m1 、二番目を T_m2 とし、結晶化温度(Hoffman-Week'sプロット)およびラメラ厚(l_c)との関係より、平衡融点(T_m^0)を求めた^{2,3)}(図2, 図3)。

図2および図3より、いずれも平衡融点は172 と求められた。平行融点とは、分子鎖が無限大に伸びきって成長した結晶の融点である。

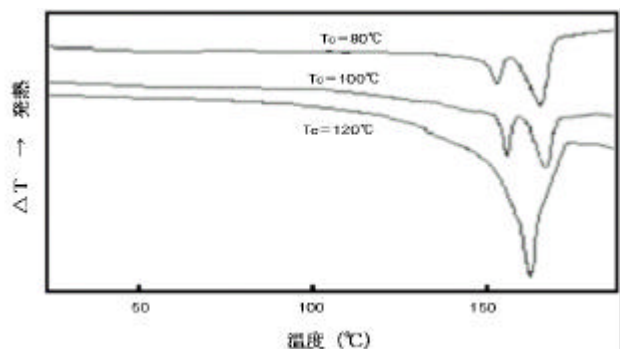


図1 DSCチャート

*1) 資源環境技術グループ

*2) 理化学研究所

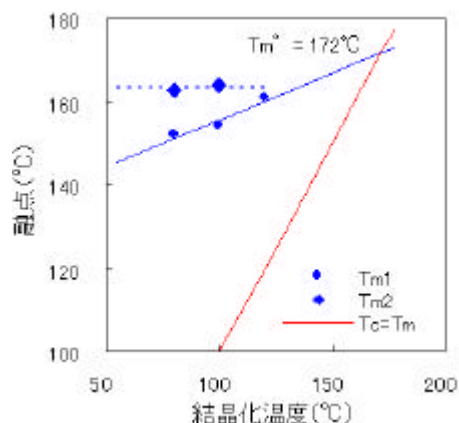


図2 Hoffman-Week'sプロット

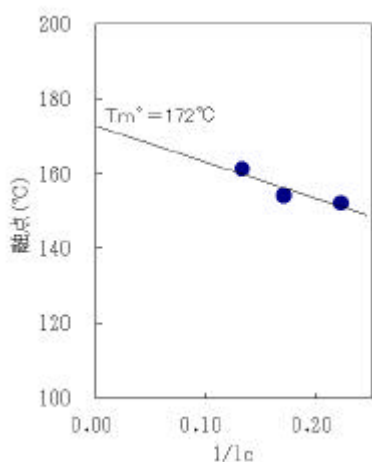


図3 1/lc-Tmプロット

ここで、 T_{m1} はラメラ晶の融解に由来するピークであり、 T_{m2} は昇温過程における再結晶の融解に由来するものである。 $T_c=120$ では、 T_{m2} は観測されなかったが、 T_{m2} は結晶化温度によらず一定となると考えられ、再結晶に由来する発熱のピークが高温側にシフトしたことにより、ピークが1つに重なったものと考えられる。そこで、 $T_c=140$ で溶融結晶化試料の作製を試みたが、熱分解の兆候が見られたため測定は見送った(図4)。

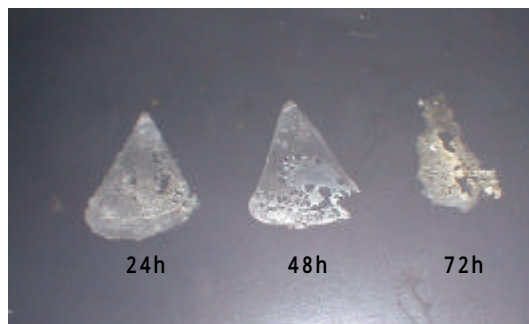


図4 溶融結晶化試料 ($T_c=140$)

また、各試料について7および29日後に再度DSC測定を行った。二次結晶化により新たに微細な結晶が生成すれば、それともなう吸熱ピークの観測も考えられたが、測定値に顕著な差は見られなかった。この結果も二次結晶化が既にあるラメラ晶がさらに成長していく結果⁴⁾を示している。

次に単離した酵素を用いて酵素分解を行った結果を示す(図5)。結晶化温度が高いほど、分解速度が遅いことがわかる。また、時間の経過とともに分解速度が低下し、いずれの試料においても、溶融結晶化直後から7日目までの速度の低下が大きい。従って、実際に製品として市販される段階では、それ以降、分解速度の低下は少ないものと思われる。

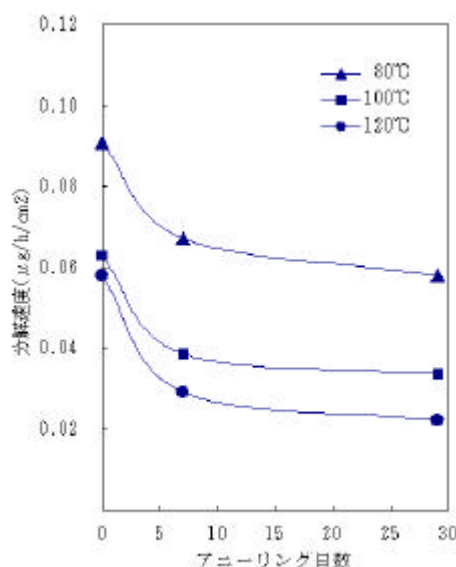


図5 酵素分解速度の推移

4. まとめ

今回の結果より、溶融結晶化された試料の酵素分解速度は、結晶化温度が高いほど低く、また、アニーリング開始直後の分解速度低下が大きいことがわかった。従って、結晶化温度すなわち成型時の温度管理が重要であり、時間経過の影響は、成型品が製品として流通する頃には、ある程度のレベルにまで達しているため、ショートライフの製品では大きな影響はないものと考えられる。

参考文献

- 1) Kumagai, Y. et al., *Makromol. Chem.*, **193**, 53 (1992)
- 2) J.D.Hoffman, J.J.Weeks, *J.Res.N.B.R.Std.A*, **66**, 13 (1962).
- 3) 奥井徳昌; 高分子の結晶, p.75.
- 4) 中澤敏, 阿部英喜, 土肥義治, 東京都立産業技術研究所研究報告, in press.

(原稿受付 平成12年10月2日)