

## 養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名：清野 晃之

2. 養成カリキュラム名：生分解性ポリマーの環境適合性評価法の開発

3. 養成カリキュラムの達成状況

平成15年度は、化学反応を加味した試料の熱分解を行う「反応熱分解法」を用いた熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)測定の実習を行った。また、平成15年度下期から予定していたソフトレーザー脱離イオン化質量分析法(SLD-MS)の基礎的な実習を繰り上げて上期から実施し、実用されている生分解性ポリマーを用いて、平均分子量および分子量分布を正確に解析する技術の習得を行った。その成果を昨年11月の第8回高分子分析討論会(東京)に参加して2件のポスター発表を行った(内1件は筆頭)ところ、いずれもポスター賞を受賞した(71件中10件選出)。平成16年度上期の内に、2件の学会発表と国際専門誌への論文発表を準備している。以上のように、順調にカリキュラムを進めている。

4. 成果

4.1. はじめに

3Rシステム(減量・再利用・リサイクル)を含む循環型社会の構築が昨今の重要な課題となっている。特に、ポリマー材料の使用は年々増加していることから、地球上の物質循環システムに組み込まれる生分解性ポリマーの開発が精力的に進められている。しかしながら、生分解性ポリマーそのものの材料特性が使用目的に適していることはまれであり、多くの場合、材料特性を改良するために、化学修飾が施されたり添加剤が加えられるなどの加工処理がなされている。生分解性ポリマーが環境適合性材料として高い信頼性を得て、その応用範囲を拡大するためには、生分解性ポリマーの化学構造を正確に評価し、その化学構造が生分解過程で変化する機構を分子レベルで解析する手法の開発が必要である。本カリキュラムでは、ポリマー分子の平均的な化学構造を高感度に解析することができる「熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)」と、個々のポリマー分子材料の分子量および化学構造を解析することができる「ソフトレーザー脱離イオン化質量分析法(SLD-MS)」を相補的に用いて、生分解性ポリマーの構造解析を行う分析技術の開発を目的としている。

平成15年度は、化学反応を加味した試料の熱分解を行う「反応熱分解法」を用いた熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)測定およびソフトレーザー脱離イオン化質量分析法(SLD-MS)の実習を行い、生分解性ポリマーを正確に解析する技術の習得を行った。その成果を一部述べる。

4.2. 平成15年度研究内容および成果

ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)(PCL)は、代表的な生分解性の脂肪族ポリエステル的一种であり、農業用シートや包装容器などの素材として実用化されつつある。一般にPCLは末端基構造が異なる複数の成分から構成されているため、それぞれ異なった分子量および分子量分布をもつことが予想され、このことがPCLの諸物性や生分解特性に少なからず影響するものと考えられる。現在、ポリマー末端基解析には、核磁気共鳴(NMR)法がしばしば用いられているが、試料高分子中に複数の末端基構造が混在する場合や、末端基を持たない環状高分子の存在を実証することは、一般に非常に難しい。一方、熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)は微量の試料(~100 $\mu$ g)を瞬間的に熱分解し、生じたフラグメントをGC分析することによって、高分子化合物の微細化学構造に関する情報を定量的に解析することができる特徴を有している。しかしながら、通常、ポリエステルを熱エネルギーのみで分解すると、しばしばGC分析が困難な高沸点・高極性の熱分解生成物が生じる。そこで、ポリエステル試料に水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)などの有機アルカリ試薬を共存させて熱分解する「反応熱分解法」を用いると、エステル結合が選択的に加水分解されると同時に高効率でメ

チル誘導体化され、高分子鎖の構造情報を正確に反映したパイログラムが観測されるようになる。また、もう一つの解析手段として、マトリックス支援レーザー脱離イオン化-質量分析 (MALDI-MS) 法は、Py-GC とは対照的に、高分子鎖をほとんど分解することなくイオン化し、主として分子量関連イオンピークから構成されるマススペクトルを観測することによって、高分子鎖の分子量分布や末端基構造などの解析を行うことができる。しかしながら、現状の MALDI-MS では、質量スペクトル上に観測される試料成分のピークの強度分布と真の分子量分布との間にかなり大きな差異を生じる「マスディスクリミネーション効果」と呼ばれる現象が、不可避であると考えられている。これは、イオン化の効率や検出器の感度が試料成分の分子量に依存してかなり大きく変化するためであると考えられており、一般に試料高分子の多分散度がおよそ 1.1 を超える場合には、その影響が無視しえなくなることが経験的に知られている。したがって、MALDI-MS 単独では、ある程度以上の広い分子量分布を有する高分子試料について、末端基などの微細化学構造の分子量依存性を正しく議論することは、一般に困難である。

そこで、こうした試料の解析には、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) によって多分散度が 1.1 以下になるように試料を細かく分画して分取し、各フラクションを MALDI-MS により測定する、SEC/MALDI-MS 法を用いることがしばしば有効である。この方法により、PCL についても、試料中に混在する末端基などの微細化学構造が異なる成分ごとの分子量分布を解析することができると考えられる。本研究では、SEC/MALDI-MS 法により、市販されている PCL 試料の構成成分の微細化学構造を詳細に解析して、それらの分子量分布を明らかにすることを試みた。

SEC/MALDI-MS および Py-GC による相補的な測定結果を総合して、この PCL 試料は、両末端が水酸基であり、分子鎖内部にカルボキシル基が結合したジエチレングリコール単位が存在している PCL ジオール、末端を持たない環状の PCL 分子および末端に水酸基およびカルボキシル基をもつ直鎖状の PCL 分子であることが同定された。この各構成成分の分子量分布を求めたところ、主成分である PCL ジオールはおよそ 50 量体付近を極大として、5~200 量体程度に幅広く分布していることがわかった。一方、20 量体以下の領域では環状 PCL が主成分であることがわかった。および末端にカルボキシル基と水酸基をもつ PCL が副生物として混在していることがわかった。副生成物である環状 PCL の組成は、重量分率では 5%程度に過ぎないが、数分率では 34%程度にも及ぶことがわかった。

従来は、脂肪族ポリエステル試料に存在する環状高分子の組成および平均分子量を求めることは極めて困難であったが、本法により、環状 PCL を単離せずにその組成および分子量分布を解析することが可能になった。この成果の一部は第 52 回高分子討論会 (山口) で発表した。

#### 4.3. 今後の展開

今後は、こうした分析技術の更なる改良を行い、実際に生分解を受けた試料ポリマーの経時的な構造変化を詳細に解析する、実用的な解析技術へと発展させることを予定している。この技術開発により、生分解性ポリマーの化学構造と生分解特性の相関を明らかにし、高品質な生分解性ポリマーの分子設計にフィードバックすることが可能となり、生分解性ポリマーの用途が拡大することによって、ポリマーの製造および廃棄において省エネルギーが達成される上、ポリマー材料の原料を化石燃料から天然資源へ変換することにつながり、省資源化にも大きく貢献するものと考えられる。

### 5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表 (論文掲載済、または査読済を対象。)

なし

(2) 口頭発表 (発表済を対象。)

#### 1. SEC/MALDI-MSによる合成高分子の新しい精密分子量解析法

佐藤浩昭<sup>1</sup>・清野晃之<sup>1</sup>・市枝信之<sup>1</sup>・田尾博明<sup>1</sup>・大谷肇<sup>2</sup>・青井啓悟<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>産総研環境管理・<sup>2</sup>名大院工・<sup>3</sup>名大院生命農) 第52回高分子討論会 (2003年9月24~26日、山口大学)

#### 2. SEC/MALDI-MSによる合成高分子の精密な分子量分布の解析

佐藤浩昭<sup>1</sup>・清野晃之<sup>1</sup>・市枝信之<sup>1</sup>・鳥村政基<sup>1</sup>・田尾博明<sup>1</sup>・大谷肇<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>産総研環境管理・<sup>2</sup>名大院工) 第8回高分子分析討論会(2003年11月13・14日、工学院大学)

3. 標準ポリマーを用いたDIOS-MS用プレートの性能評価

清野晃之<sup>1</sup>・佐藤浩昭<sup>1</sup>・市枝信之<sup>1</sup>・鳥村政基<sup>1</sup>・島田和江<sup>2</sup>・山本淳<sup>2</sup>・田尾博明<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>産総研環境管理・<sup>2</sup>電力エネルギー) 第8回高分子分析討論会(2003年11月13・14日、工学院大学)

4. 水酸化テトラブチルアンモニウムを用いた反応熱分解GCによる木材中の全脂肪酸の迅速分析

水元美穂<sup>1</sup>・清野晃之<sup>2</sup>・小名俊博<sup>1</sup>・坂井克己<sup>1</sup>・後藤邦佳<sup>3</sup>・石田康行<sup>4</sup>・大谷肇<sup>3</sup>・柘植新<sup>5</sup>

(<sup>1</sup>九大院農・<sup>2</sup>産総研環境管理・NEDO・<sup>3</sup>名大院工・<sup>4</sup>名大高工ネ・<sup>5</sup>愛知工大)

第52回日本分析化学会(2003年9月23~25日、宮城教育大学)

5. Characterization of photo-yellowing trigger compounds repressing paper recyclability of *Eucalyptus globulus* by Pyrolysis-GC/MS

T. Seino, A. Yoshioka, M. Takai, Y. Kojima, Y. Ishikura, T. Ona, Y. Ishida, H. Ohtani, S. Tsuge

(4<sup>th</sup> Symposium on the Improvement of Forest Resources for Recyclable Forest Products, Nov 9-11<sup>th</sup>, 2003, JST and Kyushu Univ.)

(3) 特許等(出願番号を記載)

なし