

研究論文

ポリ乳酸／クレイコンポジットの製造と機械特性評価

田中利幸*¹、佐藤嘉洋*¹、原田真*¹、山口知宏*²、西田雅一*³、深谷治彦*³、
兼松渉*³、土本昭春*⁴、向山靖紀*⁴

Preparation and Characterization of PLA/Clay Nanocomposite

Toshiyuki TANAKA*¹, Yoshihiro SATO*¹, Makoto HARADA*¹,
Tomohiro YAMAGUCHI*², Masakazu NISHIDA*³, Haruhiko FUKAYA*³,
Wataru KANEMATSU*³, Akiharu TUCHIMOTO*⁴, Yasunori MUKAIYAMA*⁴

Mikawa Textile Research Center, AITEC*¹, Industrial Technology Division, AITEC*², AIST*³,
TOYOJYUSHI CORPORATION*⁴

高強度・高柔軟性のポリ乳酸の開発を目指して、乳酸/カプロラクトン共重合体とナノクレイとのコンポジットの製造試験を行い、製造品の特性を測定・評価した。有機化クレイの存在下で、ラクチド及びカプロラクトンの重合を行うことで、クレイの層間に共重合体の挿入された層間挿入型のコンポジットを製造することができた。クレイの添加により分子量に低下が見られたものの、ポリ乳酸単独とのコンポジット比べて、共重合体とのコンポジットでは分子量低下に伴う強度低下が小さく、ナノクレイコンポジットによる力学特性向上の効果が示唆された。

1. はじめに

ポリ乳酸は従来の石油由来プラスチックとは異なり、植物由来で生分解性を有するプラスチックであることから、環境調和材料として広い産業分野での利用が期待されている¹⁾²⁾。しかしながら、ポリ乳酸は硬くて脆い、強度が低いなどの欠点があり、なかなか普及していかないのが現状である。

我々はこれまでに既存の押出機に取り付けが可能で、中小企業においても重合反応から押出成形までが連続で可能な反応押出成形装置(図1)の開発研究を行ってきた³⁾⁴⁾。この装置を用いて、乳酸/ε-カプロラクトン共重合体の製造を行ったところ、ε-カプロラクトンの組成が増加するにつれて、ポリ乳酸の柔軟性は向上し、その剛性・脆性を改善することができた。しかしながら、柔軟性の向上につれて、強度が低下してしまうという問題が残されていた。

一方、プラスチックの物性改善技術として、ポリマー系ナノクレイコンポジットが注目を集めている⁵⁾⁶⁾。ナノクレイコンポジットは、少量のナノクレイの添加でポリマーの力学特性・熱特性を改善可能であり、代表的なポリマー系ナノクレイコンポジットであるナイロン6/クレイ系コンポジットではすでに工業化が始まっている。本研究では強度と柔軟性を両立させるためのポリ乳酸の改質技術として、乳酸/ε-カプロラクトン共重合体とナ

ノクレイとのコンポジットを製造し、その機械特性を評価した。

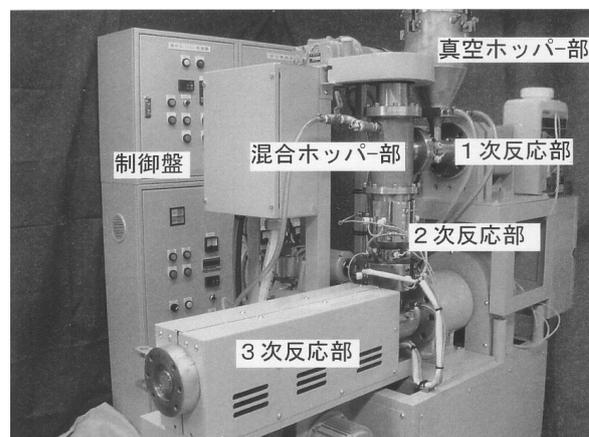


図1 反応押出成形装置

2. 実験方法

2.1 原料

原料として、以下のものを使用した。
有機化クレイ：エスベン W (以下クレイ、(株)ホージュン)、
有機化剤：ジメチルジオクタデシルアンモニウム塩
モノマー：工業用 L-ラクチド (以下 LA、武蔵野科学研究所(株))、ε-カプロラクトン (以下 CL、和光純薬工業(株))
重合触媒：2-エチルヘキサン酸スズ (和光純薬工業(株))

*1 三河繊維技術センター 加工技術室 *2 工業技術部 材料技術室

*3 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター *4 東洋樹脂株式会社

酸化防止剤：イルガノックス 1010 (チバスペシャルティケミカルズ㈱)

ポリマー：ポリ乳酸（以下 PLA、三井化学㈱）、ポリカプロラクトン（以下 PCL、ダイセル化学工業㈱）

2.2 ナノクレイコンポジットの製造

2.2.1 溶融重合法

重合反応は反応押出製造装置の混合ホッパーに各種モノマー、クレイ、触媒、酸化防止剤を仕込み、窒素雰囲気下 140℃で 10 分間攪拌した後、真空下で一定時間攪拌することで行った。クレイの添加量は 3wt%、触媒及び酸化防止剤の添加量は 0.3wt%とした。反応後、装置内に窒素ガスを導入し、2次反応部下のサンプルリング管から、水浴中に試料を押し出した。

2.2.2 直接混練法

反応押出成形装置を利用し、上記と同様の方法でクレイを添加なしで LA100%のポリマー及び LA/CL 共重合体を製造した。その後、製造したポリマーに対して、ラボプラトミル（東洋精機㈱）を使用し、試験温度 180℃で 5 分間ナノクレイを混練した。

また、比較として PLA、PCL のブレンドに対してのナノクレイの混練も行った。

2.3 特性評価

2.3.1 分子量

分子量の測定は東ソー㈱製のゲル浸透クロマトグラフ（GPC-H8020）を使用し、溶離液にクロロホルムを用いた。測定条件は、カラム温度 40℃、流速 1ml/min と

し、検出器には示差屈折計を用いた。

2.3.2 X線回折

X 線回折測定は RINT2200（リガク㈱製）を用いて、X 線源 Cu-K α 、電圧 40kV、電流 30mA、回折角（ 2θ ）1~10°の条件で行った。得られた X 線回折ピークから、ブラッグの反射式（ $2d\sin\theta=n\lambda$ ）を用いてクレイの層間距離を算出した。

2.3.3 強度及び弾性率

試料はホットプレスを用いて 180℃で厚さ約 0.2mm のフィルム状に成形し、幅 5mm に切り出したものを使用した。引張試験機 RTC-1250（㈱オリエンテック製）を用いて、つかみ間隔 20mm、引張速度 20mm/min、温度 20℃、湿度 65%で測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ポリ乳酸/クレイコンポジットの製造

ポリ乳酸/クレイコンポジットを製造した条件を表 1 に示す。このうち、溶融重合で製造した No.1-6 については以前の研究から、CL は重合速度が遅く、反応時間を長く取る必要があることが分かっているため、LA のみでは 30 分、CL 共重合体では 60 分の重合反応を行った。その結果、LA 単独の場合には、分子量約 10 万のポリマーが得られたが、CL を添加した場合には、分子量が低下し、5~6 万程度となった（No.1-3）。また、クレイの添加によっても分子量が低下し、LA のみで 7 万、CL との共重合体では 3 万程度となった（No.4-6）。なお、

表 1 ポリ乳酸/クレイコンポジットの製造条件

Sample No.	製造方法	LA/wt% (No.10 以下は PLA/wt%)	CL/wt% (No.10 以下は PCL/wt%)	クレイ /wt%	反応時間 /min	数平均分子量
1	溶融重合	100	0	0	30	106,000
2		90	10	0	60	63,800
3		80	20	0	60	53,200
4		100	0	3	30	74,300
5		90	10	3	60	32,100
6		90	10	3	60	35,000
7	溶融重合の混練	100	0	3	/	
8		90	10	3		
9		80	20	3		
10	ブレンド体の混練	100	0	0		
11		90	10	0		
12		80	20	0		
13		100	0	3		
14		90	10	3		
15		80	20	3		

No.6 のサンプルは LA 及び CL のみでの重合反応を 30 分間行った後、クレイを添加し、さらに 30 分間重合を行った結果であるが、分子量に大きな変化は見られなかった。

クレイの添加によって重合度が低下する理由として、クレイの末端に存在する水酸基が過剰な重合開始点として働いている可能性が考えられる。クレイ末端の水酸基に対してシランカップリング処理などを行い、活性を殺すことにより改善する可能性がある。

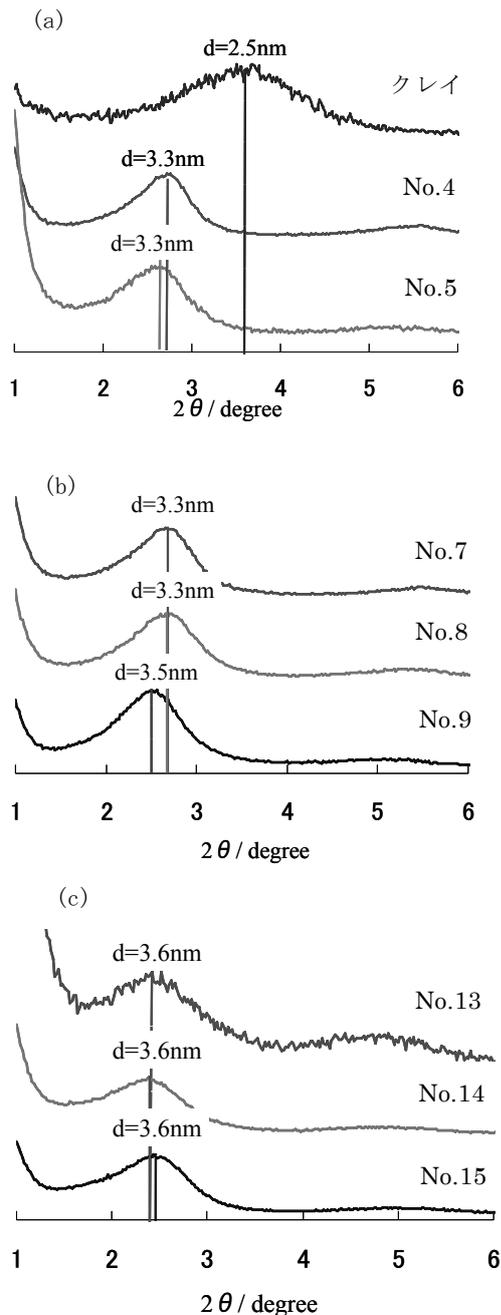


図2 コンポジットのX線回折スペクトル (a)溶融重合体、(b)溶融重合体の直接混練、(c)ブレンド体の直接混練

3.2 ポリ乳酸/クレイコンポジットの物性評価

製造したコンポジットの分散状態を調べるため、X線回折測定を行った。試験結果を図2に示す。(a)は溶融重合法で製造したもの (No.4-5)、(b)は溶融重合で製造した共重合体を用いて直接混練法で製造したもの (No.7-9)、(c)はPLA及びPCLをブレンドし、直接混練法で製造したもの (No.13-15)のスペクトルである。いずれのサンプルでも層間距離は広がっており、層間挿入型のコンポジットが製造されていることが示された。なお、(b)では、CL20%の共重合体に対してクレイを混練した sample 9のみに、ピーク位置の低角へのシフトが観測され、層間距離が他より大きくなっていることが分かった。

図3に溶融重合及びその混練で製造したコンポジットの引張特性を示す。クレイを添加しない場合には、CLを添加するにつれて強度が低下した (No.1-3)。クレイを添加した場合には、CLを加えていないホモポリマーでは強度に低下が見られた (No.4)。強度が低下した原因としては、分子量の低下、クレイの分散性が十分でないなどの原因が考えられる。一方、CLを加えた共重合体 (No.5) ではクレイ未添加の同組成の共重合体 (No.2) とほぼ同じ強度であったことから、LAのみから製造されるホモポリマーに比べて、共重合体ではクレイ添加による強度向上効果が大きいことが推測される。一方、弾性率はクレイの添加により大きくなったが、共重合体/クレイコンポジットにおいては、クレイ未添加のホモポリマーよりも低い弾性率を保持していた。

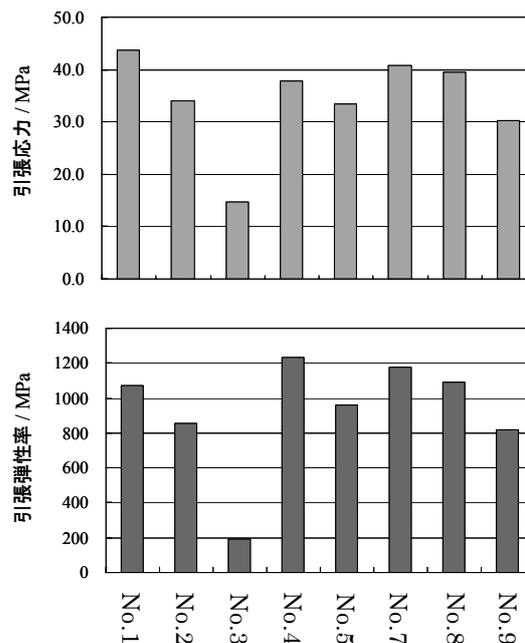


図3 溶融重合及びその混練で製造したコンポジットの引張特性

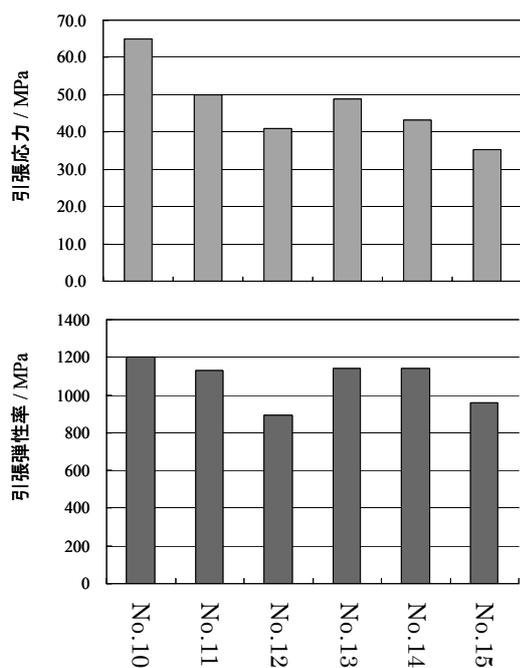


図4 ブレンド体の混練で製造したコンポジットの引張特性

一方、熔融重合体を混練でコンポジット化した場合には、全体的に強度および弾性率が大きく増加していた。この原因としては、コンポジット化以外に混練による残留モノマーの昇華や重合の促進による影響が考えられるため、さらに検討する必要がある。

図4にブレンド体の混練で製造したコンポジットの引張特性を示す。ブレンド体のコンポジットにおいては、いずれも強度が低下しており、クレイの分散が不十分であるものと予想される。しかしながら、強度の低下率は

PLAのみ場合よりもPCLをブレンドした場合の方が低く、PCLの方がクレイ添加による効果が高いものと示唆される。この結果は共重合体における結果を裏付けるものといえる。

4. 結び

強度と柔軟性の両立したポリ乳酸の製造を目的として、乳酸/ ϵ -カプロラクトン共重合体とナノクレイとのコンポジットを製造し、その特性を評価した。

反応押出装置を用いた熔融重合法及び直接混練法のいずれの手法でも、クレイの層間にポリマーの挿入された層間挿入型のコンポジットが製造することができた。しかしながら、熔融重合法の場合には、クレイの添加によって分子量が低下したため、クレイの末端処理などによって重合度を上げる必要がある。また、その機械特性を評価した結果、ポリ乳酸単独の場合に比較して、カプロラクトンとの共重合体の方がコンポジット化による物性改善効果が大きくなることが示唆された。

文献

- 1) 川島ほか：高分子論文集，**62**, 233 (2005)
- 2) 猪股勲：工業材料，**56**(2), 18 (2008)
- 3) 西村ほか：愛知県産業技術研究所研究報告，**7**, 148 (2008)
- 4) 田中ほか：愛知県産業技術研究所研究報告，**8**, 136 (2009)
- 5) P. Bordes et al：Prog. Polym. Sci., **34**, 125 (2009)
- 6) 岡本正巳：成形加工，**20**, 581 (2008)