

## 研究ノート

## ポリグリコール酸複合化技術に関する研究

岡田光了\*<sup>1</sup>、村尾美紀\*<sup>1</sup>、小林文学\*<sup>1</sup>、福田徳生\*<sup>1</sup>、松原秀樹\*<sup>1</sup>

## Study on Polyglycolide Composites

Mitsunori OKADA\*<sup>1</sup>, Miki MURAO\*<sup>1</sup>, Bungaku KOBAYASHI\*<sup>1</sup>, Norio FUKUDA\*<sup>1</sup>  
and Hideki MATSUBARA\*<sup>1</sup>Industrial Research Center\*<sup>1</sup>

生分解性樹脂でありながら高い機械物性を有するポリグリコール酸 (PGA) は、量産方法が確立してから日が浅く、その成形加工や複合化に関する技術的な知見が求められている。本研究では、PGA と天然繊維または熱可塑性エラストマーとの複合化を、2 軸混練機を用いた熔融混練法により検討し、その機械物性をアイゾット衝撃強さと曲げ特性により評価した。その結果、天然繊維、熱可塑性エラストマーとの複合化ともに、曲げ強さは 5~16%程度低下したものの、耐衝撃性は天然繊維で約 2 倍、熱可塑性エラストマーでは約 2.7 倍に向上する条件を見出した。

## 1. はじめに

生分解性樹脂は、ポリ乳酸をはじめとするバイオマプラスチックを中心に、主に日用品として実用化が進んでいる。しかしながら、機械物性、耐熱性、成形加工性などの点で既存の石油系樹脂に比べて劣ることから、工業製品への用途展開に苦心している。このような中、生分解性を有する石油系樹脂であるポリグリコール酸 (PGA) が注目されている。PGA は生分解性樹脂でありながら、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 等のスーパーエンジニアリングプラスチック (スーパーエンプラ) に匹敵する機械物性を有する、近年量産化に成功した樹脂である<sup>1)</sup>。PGA は、これまでも医療分野で抜糸を必要としない縫合糸として主に利用されているが、その優れた機械物性と生分解性を生かした高付加価値の工業製品への用途展開が期待されている。しかしながら、結晶性が高く硬質のため、耐衝撃性が著しく劣るという欠点があり、実用化への課題となっている。そこで本研究では、PGA の高品位工業製品への展開を目指し、天然繊維および熱可塑性エラストマーとのコンポジット化による耐衝撃性の向上を検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

PGA は Kuredux® 100E35 base grade (㈱クレハ製) を 120℃で 3 時間予備乾燥したものを用いた。天然繊維には、綿糸 (60/2 番手 漂白済) を 15~20mm にカットしたものを 110℃で 3 時間乾燥して用いた。その際、

天然繊維と PGA との界面での親和性向上のために、添加剤としてカルボン酸二無水物のエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート (新日本理化(株)製 リカシッド TMEG-200) (以下、TMEG と略記) を用いた。また、熱可塑性エラストマーには末端アミン変性タイプのタフテック MP10 (旭化成ケミカルズ(株)製) (以下、MP10 と略記) を用いた。

## 2.2 コンポジットの作製

PGA のコンポジットは熔融混練法により作製した。天然繊維を全体の 1wt%、TMEG を 0.1~5wt%添加した。また、エラストマーMP10 は 1~10wt%加えた。2 軸混練機 (㈱東洋精機製作所製 ラボプラストミル 4M150) を用いて 240℃で 5 分間混練し、混練速度は天然繊維の際に 60rpm、エラストマーの際に 100rpm とした。得られた混練物を 250℃で熱プレスすることで平板状の成形体を得た。

## 2.3 コンポジットの評価

得られた成形体から 80×10×4mm の試験片を切り出し、アイゾット衝撃強さおよび曲げ強さを測定した。アイゾット衝撃試験は JIS K 7110 に基づき衝撃試験機 (㈱東洋精機製作所製 Impact Tester IT) を用いて、公称振り子エネルギー1.0J、ノッチのタイプ A で行った。曲げ試験は JIS K 7171 に基づき万能試験機 (㈱オリエンテック製 RTC-1310A) を用いて試験速度 2mm/min で行った。また、アイゾット衝撃試験後の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本電子(株)製 JSM-6510) を用いて観察した。

\*<sup>1</sup> 産業技術センター 化学材料室

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 アイゾット衝撃強さ

作製したコンポジットのアイゾット衝撃試験の結果を図1に示す。

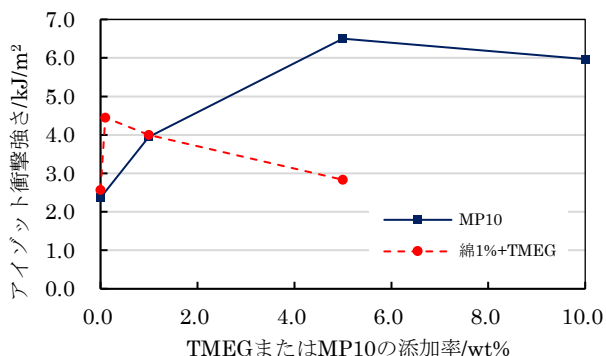


図1 コンポジットのアイゾット衝撃強さ

天然繊維とのコンポジットでは、綿 1wt%のみを混練した場合には PGA 単体の値 (2.4kJ/m<sup>2</sup>) とほぼ変わらなかったが、TMEG を 0.1wt% 添加することで 4.5kJ/m<sup>2</sup> となり、およそ 2 倍に衝撃強さが向上した。このことから、綿の複雑な表面形状による樹脂へのアンカー効果は期待されないが、TMEG により PGA と綿との界面で密着性が良好となったと推察される。これは TMEG が 2 つの無水環を有していることから、混練時に熱により開環し PGA の末端および綿の水酸基とエステル結合したことによるものと考えられる。図2に示すように、衝撃試験後の破断面の SEM 観察においても、TMEG を添加しないで混練した場合には、樹脂と繊維が完全に分離している様子が観察されたが、TMEG を添加することで樹脂と繊維の界面での密着性が良好な箇所が観察された。

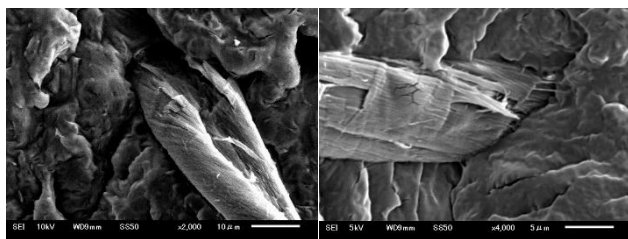


図2 衝撃試験後の破断面の SEM 観察

(左: TMEG 無添加、右: TMEG を 0.1wt% 添加)

また、TMEG の添加率が上がるにつれて、衝撃値が低下したことから、TMEG のみの耐衝撃性への効果は小さいと考えられる。

他方、MP10 を添加した場合は、5wt% 添加した場合に 6.5kJ/m<sup>2</sup> まで増大したが、それ以上に添加率を上げたとところ低下する傾向がみられ、他の樹脂で発現するよ

うな高い耐衝撃性は得られなかった。

#### 3.2 曲げ特性

作製したコンポジットの曲げ試験の結果を図3に示す。PGA 単体の曲げ強さは 201MPa、曲げ弾性率は 7.4GPa であった。どちらのコンポジットも添加率が上がるにつれて曲げ強さは低下する傾向があった。しかし、アイゾット衝撃強さが最大となる MP10 を 5wt% 添加した場合においても、曲げ強さは 16% 低下の 168MPa を、また、曲げ弾性率は 7% 低下の 6.9GPa を保持していることから、PEEK と同程度の高強度・高剛性を有するコンポジットであることが示唆された。

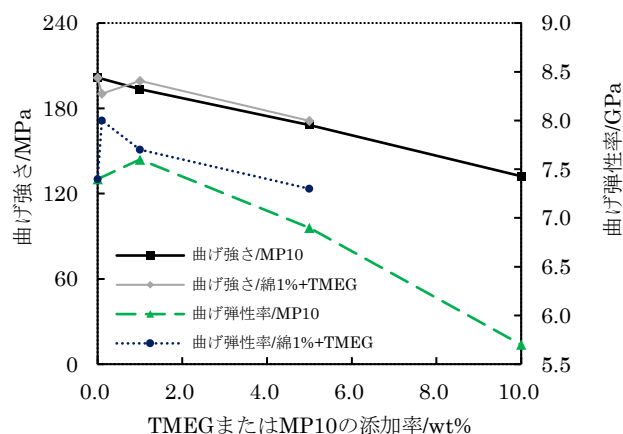


図3 コンポジットの曲げ特性

### 4. 結び

PGA と天然繊維やエラストマーとの複合化を熔融混練法により検討することで、PGA の耐衝撃性の向上を試みた。PGA の生分解性を考慮した天然繊維との複合化では、TMEG を 0.1wt% 添加剤として加えることで樹脂と繊維との密着性が改善され、衝撃強さは約 2 倍に向上した。また、エラストマーとの複合化では、5wt% 加えることで約 2.7 倍に向上した。曲げ強さは 5~16% 低下するが、PEEK に匹敵する強度を保持していることから、新たな産業資材として今後の用途展開が期待される。

### 謝辞

本研究を行うにあたり、PGA のペレットを株式会社クレハよりご提供いただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

### 文献

- 1) 小林史典: 化学と工業, 66(8), 627(2013)