

研究論文

ステレオコンプレックス型ポリ乳酸コンポジットの開発

福田徳生*¹、高橋勤子*¹、門川泰子*¹、山口知宏*¹

Development of Composites of Polylactide Stereocomplex

Norio FUKUDA*¹, Isoko TAKAHASHI*¹, Yasuko KADOKAWA*¹
and Tomohiro YAMAGUCHI*¹Industrial Technology Division, AITEC*¹

ステレオコンプレックス型ポリ乳酸のオクタデシルアミン変性モンモリロナイト及びステアリン酸処理酸化チタン、レーヨンとのコンポジットを種々の条件で調製し、その機械的強度、耐熱性、耐加水分解性などの物性を評価した。ステアリン酸処理酸化チタンと高剪断力下での熔融混練により調製したコンポジットは、通常のポリ(L-乳酸)に匹敵する引張強度を有し、耐熱性及び耐加水分解性にも優れていることが明らかとなった。本コンポジットは、結晶化速度も著しく速く、射出成形サイクルの短縮化が可能であることが示唆された。

1. はじめに

地球温暖化防止の観点から、石油から合成されたプラスチックに代わって、植物原料から合成されたプラスチックを利用しようとする機運が高まっている。中でもポリ(L-乳酸)(以下 PLLA)は、植物に由来するでんぷんから製造されるポリエステル系のプラスチックであり、植物原料プラスチックの中では物性バランスが比較的良く且つコストも安いことから、その利用が期待されている。しかしながら、PLLAは耐衝撃性及び耐熱性が低いこと、また、結晶化速度が遅くそれ故成形性が悪いという欠点を有することから¹⁾、多くの企業等がその改善に向けて種々の検討を行っている。

近年、光学異性体である PLLA とポリ(D-乳酸)(以下 PDLA)の混合により得られるステレオコンプレックス型ポリ乳酸(以下 SC-PLA)が、次世代型バイオプラスチックとして注目されている²⁾。SC-PLAは PLLA に比べ融点が高く、生分解性が低く、結晶化速度が速いことから、SC-PLA を利用すれば、PLLA に比べ、より容易に耐熱性、耐加水分解性などの物性向上を図ることが期待できる。

本研究では、SC-PLA の継続使用する高品位製品への用途展開をめざして耐熱性及び耐加水分解性をさらに改善するために、フィラーや繊維とのコンポジット化を試みたので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

PLLA は、重量平均分子量(M_w)が 2.0×10^5 のトヨタ自動車製 U³S-17 を使用した。

PDLA は、0.03wt% スズオクタノエート(アルドリッチ製)、0.5wt% ラウリルアルコール(和光純薬工業(株)製)存在下、140℃、減圧下にて D-ラクチド((株)武蔵野化学研究所製)を開環重合することにより調製した。調製した PDLA はジクロロメタンに溶解後、メタノールに再沈させ、未反応の D-ラクチドを除去した。GPC(溶離液 クロロホルム、40℃)により測定したポリスチレン換算の PDLA の M_w は、 2.2×10^4 であり、 M_w/M_n は 1.9 であった。

コンポジット化する無機微粒子として、オクタデシルアミン変性モンモリロナイト(5wt%)及びステアリン酸処理酸化チタン(石原産業(株)製)(20wt%)を使用し、再生繊維として 0.5mm 長で繊維度 3.3 テックスのレーヨン(20wt%)を使用した。オクタデシルアミン変性モンモリロナイトは、Na-モンモリロナイト(クニミネ工業(株)製)より文献にしたがい調製した³⁾。

2.2 コンポジットの調製

SC-PLA は、PLLA 及び PDLA を特定条件下で混合することにより形成される。

今回、**図 1** に示すように、① PDLA をモノマーである D-ラクチドより触媒(スズオクタノエート)及び重合開始剤(ラウリルアルコール)を用いて重合する段階、② PLLA と PDLA をジクロロメタン中で混合し、

*1 工業技術部 材料技術室

SC-PLA を形成する段階及び ③ SC-PLA 調製後、以上 3つの段階において、無機微粒子若しくは再生繊維をコンポジット化することによって、どのような物性の複合材料が得られるか比較検討した。

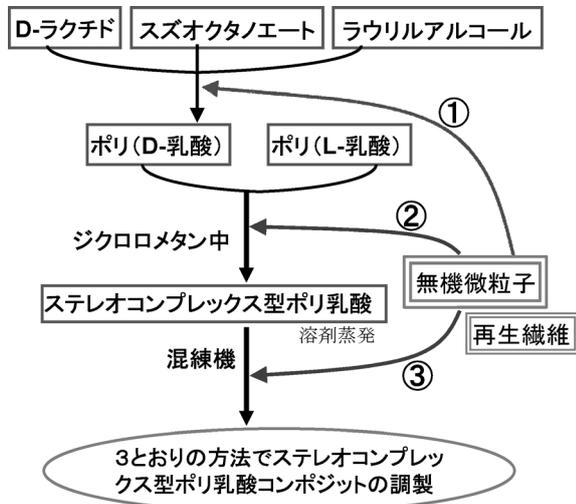


図1 コンポジットの調製

今回重合した PDLA の分子量は、PLLA より随分低く、SC-PLA の形成の際に PDLA の配合割合を増やすと強度の低下を導く恐れがあるので、PLLA/PDLA を 80/20 (wt%) にて SC-PLA を調製した。コンポジット化は、2軸押出機 (φ:20mm、L/D:30) を用いて表1に示す混練温度・速度で行い、冷却後ペレット状に切断した。得られたペレットを、80℃にて乾燥後、220~235℃にて熱プレスすることにより、板状若しくはフィルム状のコン

ポジットを作製した。

2.3 物性試験など

得られたコンポジットから試験片を切り出し、荷重たわみ温度測定、引張試験、耐加水分解試験などを行った。

荷重たわみ温度は、JIS K 7191 に基づき、荷重 0.45MPa、エッジワイズ法にて行い、引張試験は、JIS K 7113 に準じて、試験速度 5mm/min で行った。

耐加水分解試験は、1cm 四方に切り取った厚さ約 100μm のフィルムをポリ乳酸加水分解酵素として知られている *Tritirachium album* 由来プロテナーゼ K (1mg, 26units/mg) 含有 Tris-HCl バッファー (pH8.6) 5ml 中に浸し、37℃で一定時間浸漬することにより行った。

熱的挙動は、示差走査熱量計 (島津製作所製 DSC-60) により検討した。フィルム表面の観察は、走査型電子顕微鏡 (日立製作所製 FE-SEM S-4500) により行った。また結晶化挙動の観察は、温度ステージ付偏光顕微鏡 (オリンパス製 BX-50) により行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 SC-PLA コンポジットの耐熱性及び引張特性

表1に、種々の条件でコンポジット化した材料の荷重たわみ温度 (耐熱性) 及び引張強度を示す。

表1左行の①~③は、図1の①~③に対応し、添加のタイミングを表している。

①の方法ではいずれをコンポジット化した場合にも、引張強度が 10MPa 程度と著しく低いものしか得られず、②の方法でも引張強度がコンポジット化していない

表1 SC-PLA コンポジットの耐熱性・引張特性

	混練温度 / °C	混練速度 / rpm	モンモリロナイト / wt%	TiO ₂ / wt%	レーヨン / wt%	荷重たわみ温度 / °C	引張強度 / MPa
PLLA	190	200	0	0	0	57	61
SC-PLA	220	200	0	0	0	112	55
①	220	200	5	0	0	N.D.	9
①	220	200	0	20	0	N.D.	10
①	220	200	0	0	20	N.D.	12
②	220	200	5	0	0	102	28
②	220	200	0	20	0	108	38
②	220	200	0	0	20	106	37
③	180	300	5	0	0	125	33
③	220	50	5	0	0	121	28
③	220	300	5	0	0	124	31
③	180	300	0	20	0	135	57
③	220	50	0	20	0	132	40
③	220	300	0	20	0	132	47
③	220	200	0	0	20	120	51

N.D.:未測定

SC-PLA に比べ3割以上低下した。③の方法では、オクタデシルアミン変性モンモリロナイトをコンポジット化した場合には、引張強度が SC-PLA の 50~57%にまで低下したが、ステアリン酸処理酸化チタンをコンポジット化することにより、引張強度の低下が少なく、荷重たわみ温度（耐熱性）も 130℃以上の材料とすることができた。特に、より低い温度(180℃)且つ速い混練速度(300rpm)、即ち剪断力がより高い条件で熔融混練することにより、引張強度の低下を完全に抑制することが出来た。これは、より高い剪断力で熔融混練することにより、酸化チタン微粒子の分散が良好になったためであると考えられる。レーヨンをコンポジット化した場合にも比較的引張強度が高く、荷重たわみ温度が 120℃と耐熱性の高い材料を得ることができた。

ポリアミド6を重合時に、有機化モンモリロナイトをモノマーである ϵ -カプロラクタムと混合して重合すると、モノマーが有機化モンモリロナイトの層間に逐次侵入して層間を広げつつ重合し、最終的に完全に層が1層ずつ剥離してポリマー中に分散したナノコンポジットを形成することが知られている⁴⁾。①の方法では、無機微粒子を重合時に添加しているが、本 PDLA の重合の系においてはナノコンポジットの形成は全く起こらず、逆にモンモリロナイトや酸化チタンが凝集してしまい、それ故①の方法では、引張強度の非常に低いものしか得られなかったと考えられる。また①の方法では、PDLA の重合効率が悪くなり、PDLA の M_w は、 5×10^3 程度と添加しないで重合した場合 (2.2×10^4) と比べても非常に低かったので、PLLA と混合したときにも強度の低下を導いたものと推定される。

3.2 SC-PLA コンポジットの結晶化挙動

SC-PLA コンポジットの結晶化挙動を偏光顕微鏡によ

り観察した結果を、無添加の PLLA 及び SC-PLA の挙動と比較して図2に示す。室温から 200℃まで 100℃/min の速度で昇温後、3min ホールド、次いで-100℃/min の速度で 160℃まで冷却、その後-2℃/min で冷却という条件で温度制御した試料の冷却時の結晶化挙動を観察した。通常の PLLA（上段）に比べて SC-PLA（中段）は球晶サイズが小さく且つサイズも揃っていた。レーヨンを図1③の方法で複合化した SC-PLA（下段）では無数の microcrystalline が認められた。これはレーヨンが結晶核剤として機能し、結晶核が無数に形成されたためであると考えられる。

なお SC-PLA は 156℃で結晶化が既に進行し、144℃で大半が完了しており、一方 PLLA は 138℃で結晶化が進行し始め 126℃でも結晶化が完了していないことから、SC-PLA は PLLA に比べ結晶化速度が速いことが確認できた。レーヨンを SC-PLA にコンポジット化すると（下段）、152℃で既に結晶化が完了しており、結晶化速度の速いことで知られている SC-PLA よりさらに速い結晶化速度を有し、PLLA に比べると結晶化速度が著しく速いことを確認した。PLLA は結晶化速度が非常に遅く、それ故金型での冷却時間が長く成形サイクルが長期化することが問題となっており、通常フェニルホスホン酸金属塩などの結晶核剤が添加されることが多い。今回得られた結果は、結晶核剤を用いなくても、SC-PLA の③の方法でのコンポジット化により結晶化速度を著しく促進でき、射出成形サイクルの短縮化が可能という利点があることを示唆する。

3.3 SC-PLA コンポジットの熱分析

図3には、SC-PLA 及びステアリン酸処理酸化チタンとの SC-PLA コンポジットの示差走査熱量分析結果（10℃/min 昇温、-5℃/min 冷却）を示す。PLLA の融

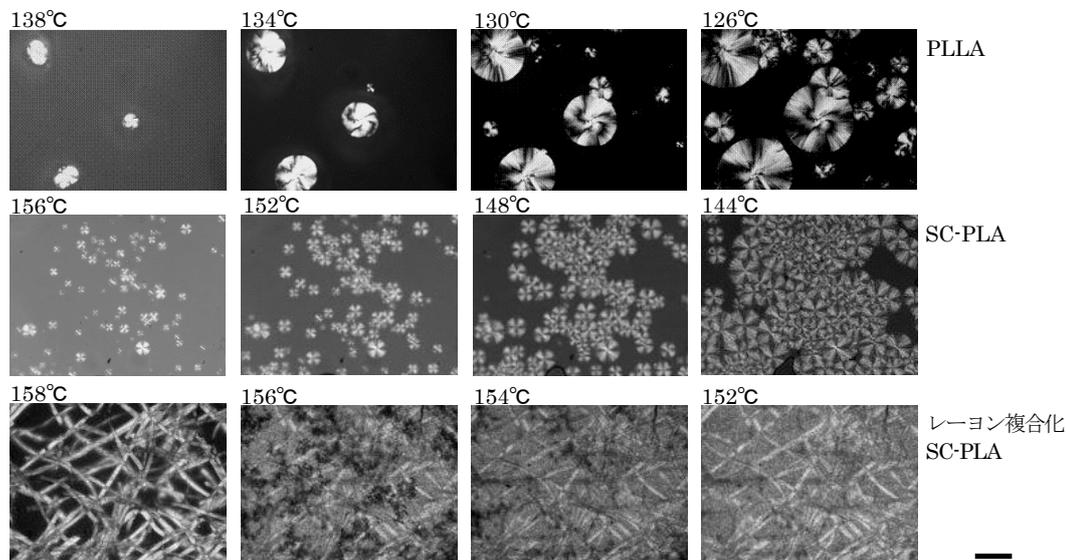


図2 結晶化挙動の偏光顕微鏡観察

点は 170°C であることが知られているが、SC-PLA の融点は図 3 (上段) に示すように 218°C と PLLA に比べ 50°C 近く向上することを確認した。さらに酸化チタンを③の方法でコンポジット化すると、234°C にまで融点が上昇した。なお②の方法でコンポジット化した時は融点が 212°C と SC-PLA に比べ逆に低くなり、また 170°C での融点も認められた。このことは、SC-PLA を形成するときに酸化チタンを添加すると、SC-PLA の形成が阻害されることを示唆する。②の方法で調製したコンポジットの耐熱性・引張強度が③の方法で調製した場合に比べ概して低かったのは、この SC-PLA が十分に形成されていないことも一つの原因であると考えられる。なお冷却時の結晶化温度が③の方法で酸化チタンをコンポジット化することにより 134.6°C から 141.6°C に高くなっており、同様の向上はレーヨンとのコンポジット化によっても認められた。このことは偏光顕微鏡観察により得られた結果と同様、結晶化速度が③の方法でのコンポジット化により促進されていることを示している。

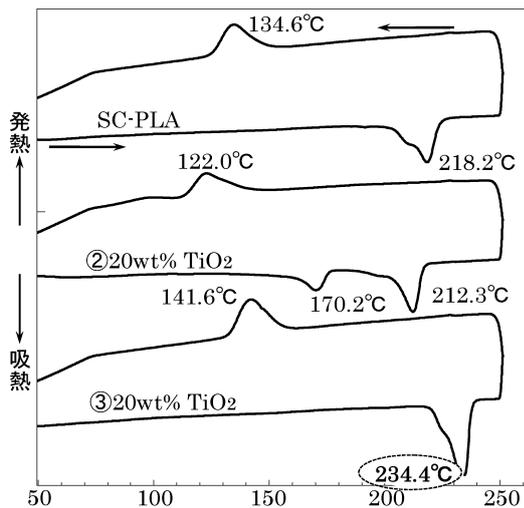


図 3 示差走査熱量分析

3.4 SC-PLA コンポジットの耐加水分解性試験

表 2 には種々のフィルムの酵素による加水分解速度を算出した結果を示す。なお表 2 での値は、酸化チタンの重量減少も含む総重量の減少より算出した単位時間当たり単位表面積当たりの重量減少初速度である。PLLA に酸化チタンをコンポジット化しても重量減少速度は抑制されたが、SC-PLA の③の方法による酸化チタンとのコンポジットは重量減少速度が $0.26 \mu\text{g mm}^{-2} \text{h}^{-1}$ と非常に遅く、耐加水分解性が極めて高いことが確認できた。これは、SC-PLA の耐加水分解性が非常に高い ($0.21 \mu\text{g mm}^{-2} \text{h}^{-1}$) ためであると考えられる。

図 4 には PLLA の酸化チタンとのコンポジットフィルム (左) 及び SC-PLA の酸化チタンとのコンポジットフ

ィルム (右) の 24 時間酵素加水分解後の表面の SEM 観察結果を示す。本観察結果からも、SC-PLA とのコンポジットでは酵素処理による表面の凹凸は認められず、PLLA とのコンポジットに比べ SC-PLA とのコンポジットの耐加水分解性は非常に高いことが確認できた。

表 2 フィルムの酵素分解による重量減少速度

	PLLA	SC-PLA	20wt% TiO ₂ PLLA	②20wt% TiO ₂ SC-PLA	③20wt% TiO ₂ SC-PLA
重量減少速度 / $\mu\text{g mm}^{-2} \text{h}^{-1}$	2.50	0.21	1.56	0.68	0.26

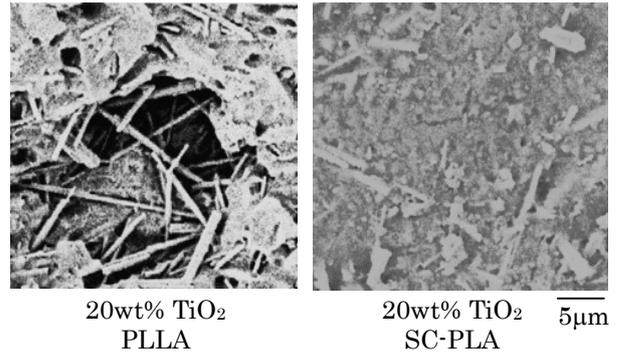


図 4 酵素加水分解後フィルムの SEM 観察

4. 結び

SC-PLA 調製後、有機酸化チタンと高剪断力下での熔融混練によりコンポジット化すると、通常の PLLA に匹敵する引張強度を有し、耐熱性及び耐加水分解性にも優れた複合材料を得られることが明らかとなった。本複合材料は、結晶化速度も著しく速く、射出成形サイクルの短縮化が可能であることが示唆された。

謝辞

本研究は、豊橋技術科学大学エコロジー工学専攻 辻秀人教授との共同により東海産業技術振興財団助成研究として行った。

研究の遂行にあたり、辻教授及び辻研究室各位には偏光顕微鏡観察などにおいてご指導いただきました。ここで深く謝意を表します。

文献

- 1) 望月政嗣：バイオマスプラスチックの高機能化・再資源化技術, P3 (2008), 株式会社エヌ・ティー・エス
- 2) H. Tsuji, H. Takai and S. K. Saha : *Polymer*, **47**, 3826 (2006)
- 3) 中條澄：ナノコンポジットの世界, P35 (2000), 工業調査会
- 4) 中條澄：ナノコンポジットの世界, P146 (2000), 工業調査会