

研究論文

反応押出成形装置を用いた 乳酸系ポリマーアロイ樹脂・繊維の製造と特性評価

田中利幸*¹、佐藤嘉洋*¹、橋村靖彦*²、西田雅一*³、早川由夫*³、高岡伸行*⁴

Practical Use of Reactive Extrusion and Properties of Polymer Alloys Consisting Poly(L-lactide)

Toshiyuki TANAKA*¹, Yoshihiro SATO*¹, Yasuhiko HASHIMURA*², Masakazu NISHIDA*³, Yoshio HAYAKAWA*³ and Nobuyuki TAKAOKA*⁴

Mikawa Textile Research Center, AITEC*^{1*2}, AIST*³, C-eng Co., LTD*⁴

ポリ乳酸の剛性、脆性、耐摩耗性などの欠点の解決のために、パイロットプラントスケールの反応押出製造装置を用いて乳酸/カプロラクトン共重合体繊維の製造試験を行い、その化学特性（溶液 NMR、固体 NMR、分子量など）及び力学的性質（強度、曲げ剛性など）を測定・評価した。化学特性評価により、共重合体繊維の化学構造が明らかとなり、反応押出装置を用いた共重合体製造プロセスの最適化を行うことができた。得られた繊維は引張弾性率、曲げ剛性が小さく、ポリ乳酸の欠点である硬くて脆い性質を改良することができた。

1. はじめに

近年、石油資源枯渇や地球温暖化の防止対策として、植物を原料としたプラスチックの有効利用が注目されている¹⁾²⁾。その中でもポリ乳酸は、安定供給、低価格化などが最も期待される材料である。しかし、ポリ乳酸は「硬くて脆い」、「強度が低い」、「摩耗に弱い」、「土中での分解速度が遅い」などの欠点があり、なかなか普及していないのが現状である。こうした課題を解決するためには、強度、柔軟性、耐摩耗性等の物性の向上、さらに生分解速度のコントロールなど用途に対応した機能を持ったオーダーメイドの製品を市場に提供することが必要となる。

一方、乳酸と他のユニットを共重合させ、各種物性を改良する試みが多く行われている。例えば、比較的容易に共重合できるものとして、L-ラクチドと ϵ -カプロラクトンのような環状モノマーの開環共重合³⁾⁴⁾がある。これらの研究のなかで、 ϵ -カプロラクトンを導入することによりポリ乳酸の柔軟性、生分解性が向上することが報告されている。しかし、これらの研究はほとんどが小スケールの実験室レベルであり、工業化には至っていない。

そこで著者らは、中小企業においても共重合体の製造が可能となるようなパイロットプラントスケールの反応押出成形装置を新規に開発し（**図1**）、この装置を用いて、ポリ乳酸系共重合体の製造を検討してきた⁵⁾⁶⁾。本研究では、NMRを用いた化学特性評価により、L-ラクチ

ド/ ϵ -カプロラクトン共重合体製造プロセスの最適化を行った。また、得られた共重合体の繊維化、延伸を行い、その力学特性について検討した。

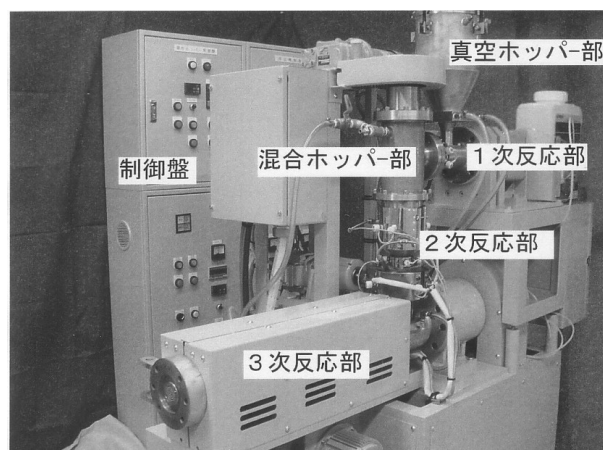


図1 反応押出成形装置

2. 実験方法

2.1 材料

モノマーとして工業用 L-ラクチド（株式会社武蔵野化学研究所、以下 LA）及び ϵ -カプロラクトン（和光純薬工業株式会社、以下 CL）を精製せずそのまま使用した。触媒として 2-エチルヘキサン酸スズ（キシダ化学株式会社）を精製せずそのまま使用した。酸化防止剤としてイルガノックス 1010（チバスペシヤルティケミカルズ株式会社）を使用した。

*1 三河繊維技術センター 加工技術室 *2 三河繊維技術センター 加工技術室（現科学技術交流財団）

*3 産業技術総合研究所中部センター *4 株式会社シーエンジ

2.2 ポリ乳酸系共重合体の製造

共重合体の製造プロセスを図2に示した。乳酸/カプロラクトン共重合体は、反応押出製造装置に所定の比率でモノマー、触媒、酸化防止剤を仕込み、常圧で1時間攪拌した後、さらに減圧下で攪拌させた。1回の仕込みは300gで行い、触媒及び酸化防止剤の添加量は、両方も重量比でモノマーの1/300を加えた。温度及び反応時間は変更させながら行った。反応後、装置内に窒素ガスを導入しギアポンプを回転させ、押出機内に熔融した共重合体を供給した。押出機内でスクリーを回転させ、熔融した共重合体を口金から水浴に押し出し、巻き取った。得られた共重合体のモノフィラメントは温水槽を用いて延伸した。

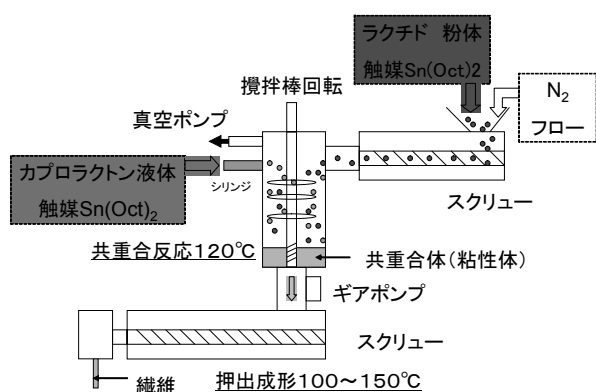


図2 製造プロセスの概略図

2.3 特性評価

2.3.1 NMR 測定

乳酸及びカプロラクトンの組成比、それぞれの残留モノマー量を、NMR装置 (Varian社製の Varian Unity Inova300) を使用して、クロロホルム溶液で測定を行った。同時に、共重合体の高次構造を評価するために、Doty社製ジルコニアローターを用い、固体NMRを測定した。測定はジルコニアローター、回転数4kHzで、CP-MAS法 (cross polarization-magic angle spinning method) 及びDD-MAS法 (dipolar decoupling-magic angle spinning method) により行った。また、測定の待ち時間はいずれも5secとし、CP-MAS法における接触時間は2msecとした。

2.3.2 分子量

分子量は東ソー(株)製のゲル浸透クロマトグラフ (GPC-H8020) を使用し、カラムにTSKgel GMHHR-M、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°C、流速1ml/minとした。

2.3.3 強伸度

強伸度及び弾性率は引張試験機 (オリエンテック製 RTC-1250) を用いて、つかみ間隔200mm、引張速度

200mm/min、温度20°C、相対湿度65%で測定した。

2.3.4 曲げ特性

風合試験機 (カトーテック製 KES F-4) を用いて曲げ剛性を測定した。測定はフィラメント1本で行い、単位断面積あたりの数値で評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 共重合体の化学特性評価

共重合体の化学構造からの製造プロセスの最適化を行うために、共重合体のNMRを測定した。溶液NMRの測定例を図3に示す。それぞれのピークの帰属は文献⁷⁾をもとにおこなった。共重合体のCL組成比は図中のaとcのピーク強度比を算出した。また、残留モノマー量としてa及びcのモノマー由来ピークとポリマー由来ピークの強度比を算出した。

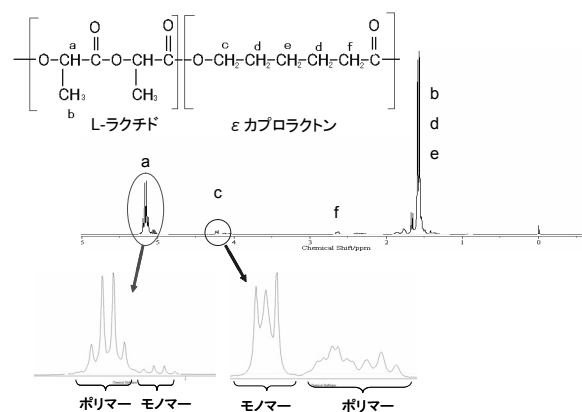


図3 LA/CL共重合体の溶液NMRスペクトル

反応押出装置を用いて製造した共重合体の固体NMRを測定し、ブレンド体、ブロック体と比較した結果を図4に示す。いずれもCL組成比は20%である。

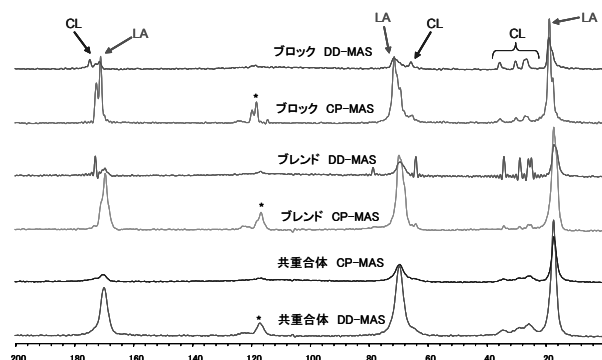


図4 LA/CLポリマーアロイの固体NMRスペクトル

CP-MAS法を用いた測定ではいずれのアロイでもCL由来のピークはブロードで弱くなっていた。一方、DD-MAS法を用いた場合には、ブレンド体、ブロック体ではシャープなCL由来のピークを観察することができ

たが、製造した共重合体では CL 由来のピークは DD-MAS と同じようにブロードであった。以上、溶液 NMR の結果を合わせて考えると、反応押出装置を用いて合成した共重合体の分子鎖中では、CL 同士の結合は少なく、分子鎖末端あるいは LA-CL-LA の形で CL が存在し、CL のランダム性が高いことが明らかになった。

3.2 共重合体製造プロセスの最適化

LA90%、CL10%の共重合体を2次反応部での反応時間及び反応温度を変化させながら製造した。反応温度は120℃及び150℃で行った。120℃はL-ラクチドの融点より高い温度であり、150℃はCL10%の共重合体の融点より高い温度である。

製造試験の結果を表1に示した。No.2のサンプルでは共重合体の粘度が高く、2次反応部のスクリューが回転しなかったため、押し出すことができなかった。

これらの製造試験から次のような結果が得られた。

1. 分子量は No.3 のサンプルでやや低かった以外は条件に関わらずほぼ3万~5万であった。
2. CL 組成比は条件に関わらずほぼ仕込み比と一致した。
3. LA モノマーは反応時間が長くなるほど増加する傾向があるが、いずれの条件でも10%以下であった。
4. CL モノマーは高温、長時間で反応させるほど減少した。

以上の結果から、LA の重合は短時間で完了し、長時間の反応させた場合には劣化が進みやすいものと考えられる。No.3のサンプルは反応時間がもっとも長くなっており、劣化により分子量が低くなったものと考えられる。

一方で、CL は重合速度が遅く、十分な重合を行うためには高温、長時間の反応が必要であると考えられる。このことは、LA 鎖の末端に CL がついた構造をしているという固体 NMR の結果と一致する。

今後、より良質な共重合体を製造するためには、LA と CL をそれぞれの最適条件でオリゴマー程度まで重合し、その後、共重合体を形成することができるよう装置を改良することが必要であると考えられる。

3.2 共重合体繊維の製造と性能評価

CL 比率 0%、10%、20%の共重合体繊維を製造し、物性を比較した。製造条件及び延伸条件を表2に示す。

LA100%で重合を行った繊維は CL を添加した場合に比べて分子量が高いものが得られた。また、CL 添加量が増加するにつれて、CL モノマー量が増加し、同様に LA モノマー量に関しても増加した。これらの結果は CL の重合が LA の重合に比べて遅いことを裏付けるとともに、CL の重合速度が LA の重合速度にも関連することを示唆している。

図5に共重合体繊維の引張強度を示した。CL 添加量の増加とともに引張強度は低下するが、延伸により CL20%共重合体においても LA100%に近い強度が得ら

表1 CL10%共重合体の製造条件の検討

No	常圧		減圧		数平均 分子量	CL 組 成比/%	残留 LA モ ノマー/%	残留 CL モ ノマー/%	備考
	温度/℃	時間/分	温度/℃	時間/分					
1	120	30	150	30	39600	9.64	1.9	31.5	
2	120	30	120	30	—	—	—	—	押出不可
3	120	60	150	60	21500	—	—	—	茶褐色
4	120	60	150	30	35800	11.5	7.35	14.5	
5	120	30	150	60	43100	10.3	4.76	5.79	茶褐色
6	150	30	150	30	33500	10.8	3.04	9.01	茶褐色
7	120	15	150	15	37700	9.2	2.02	47.0	
8	120	15	180	15	49600	10.4	1.82	23.7	茶褐色

表2 LA/CL 共重合体繊維の製造条件

仕込み CL/%	常圧		減圧		分子量	CL 組成 比/%	残留 LA モ ノマー/%	残留 CL モ ノマー/%	延伸温度 /℃
	温度/℃	時間/分	温度/℃	時間/分					
0	150	30	180	30	67600	—	4.04	—	90~95
10	120	60	150	30	35800	11.5	7.35	14.5	60~65
20	120	30	150	30	37600	22.3	11.2	23.6	60~63

れることが分かった。延伸条件を検討し、高倍率の延伸ができれば、市販のポリ乳酸繊維と同等の強度をもった共重合体繊維にすることが可能であると考えられる。

図6には、引張弾性率とCL添加量の関係を示した。CL添加量が増加するにつれて弾性率は小さくなり、また延伸して強度を高くなっても、弾性率はLA100%のものに比べて半分以下であり、柔軟性を十分に保っていることが分かった。

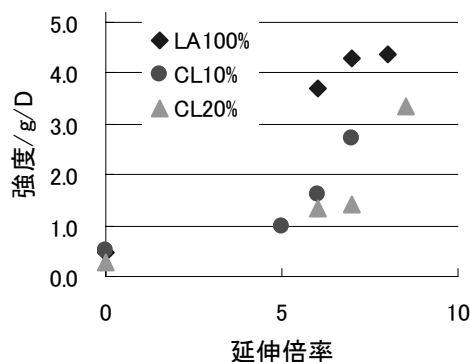


図5 LA/CL共重合体の引張強度

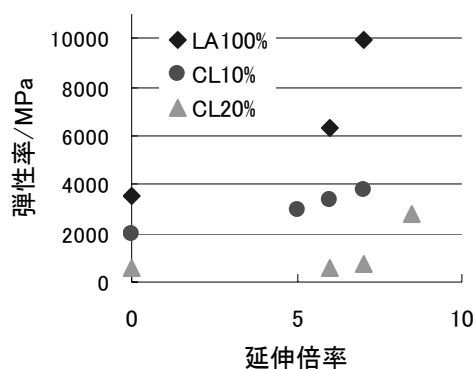


図6 LA/CL共重合体の弾性率

図7には曲げ剛性とCL添加量の関係を示した。引張特性と同様に、CL添加量の増加とともに曲げ剛性は低下し、ポリ乳酸の柔軟性が向上した。特にCL20%添加では大きく曲げ剛性が低下した。弾性率と同様、延伸した場合においてもLA100%に比べて十分な柔軟性を保っていることが分かった。

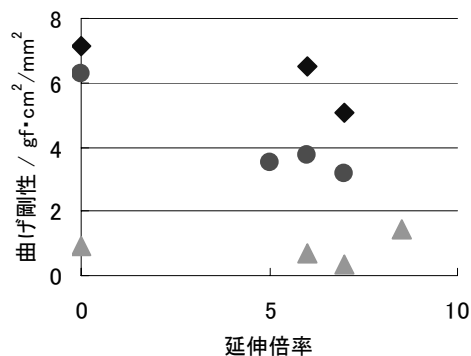


図7 LA/CL共重合体の曲げ剛性

4. 結び

ポリ乳酸の剛性、脆性、耐摩耗性などの欠点を改良するために、パイロットプラントスケールの反応押出製造装置を用いてポリ乳酸共重合体の製造試験を行った。得られた共重合体の化学特性(溶液NMR、固体NMR、分子量)を測定、評価をおこない、共重合体を製造するための最適条件を見出すことができた。

また、共重合体の繊維化と延伸を行い、繊維の力学特性を測定・評価した結果、共重合体繊維はカプロラクトンの添加量の増加とともに、引張弾性率、曲げ剛性が小さくなり、ポリ乳酸の欠点である硬くて脆い性質を改良することができた。カプロラクトンの添加により引張強度は低下するが、延伸により添加しない場合に近い強度を得られることが分かった。

今後、より共重合体繊維の性能を改善するため、LAとCLをそれぞれの最適条件でオリゴマー程度まで重合し、その後、共重合体を形成することができるよう装置の改良を検討する。また、無機材料などの添加による物性改善についても検討する予定である。

文献

- 1) 川島ほか：高分子論文集，**62**(6)，233 (2005)
- 2) 猪股勲：工業材料，**56**(2)，18 (2008)
- 3) H. Tuji et al. : *J. Appl. Polym. Sci.* , **76**, 947 (2000)
- 4) E. Choi et al. : *J. Polym. Sci.* , **32**, 2481 (1994)
- 5) 西村ほか：愛知県産業技術研究所研究報告，**6**，200(2007)
- 6) 西村ほか：愛知県産業技術研究所研究報告，**7**，148(2008)
- 7) K. Nalampang et al. : *Polym. Adv. Technol.* , **18**，240(2007)