

# 反応押出成形により製造された L-ラクチド / $\epsilon$ -カプロラクトン 共重合体の力学特性に関する研究

西村美郎<sup>\*1</sup>、佐藤嘉洋<sup>\*2</sup>、原田 真<sup>\*2</sup>、平石直子<sup>\*2</sup>、田中利幸<sup>\*2</sup>、斉藤秀夫<sup>\*3</sup>、  
西田雅一<sup>\*4</sup>、早川由夫<sup>\*4</sup>、高岡伸行<sup>\*5</sup>

## Mechanical Properties of L-lactide / $\epsilon$ -caprolactone Copolymers prepared by Reactive Processing

Yoshiro NISHIMURA<sup>\*1</sup>, Yoshihiro SATO<sup>\*2</sup>, Makoto HARADA<sup>\*2</sup>, Naoko HIRAISHI<sup>\*2</sup>,  
Toshiyuki TANAKA<sup>\*2</sup>, Hideo SAITO<sup>\*3</sup>, Masakazu NISHIDA<sup>\*4</sup>, Yoshio HAYAKAWA<sup>\*4</sup>,  
and Nobuyuki TAKAOKA<sup>\*5</sup>

Mikawa Textile Research Center, AITEC<sup>\*1\*2\*3</sup>, AIST<sup>\*4</sup>, C-eng Co., LTD<sup>\*5</sup>

ポリ乳酸の改質に使用できるパイロットスケールの反応押出成形装置を開発した。ポリ乳酸の物性向上を目的として、反応押出成形装置を用いて乳酸系共重合体の製造試験を行った。さらに、製造品の成形加工性について検討し、繊維やフィルムの機械的な性質（強度、曲げ剛性、耐摩耗性など）を測定・評価した。その結果、この装置を用いて、乳酸とカプロラクトンの共重合体を製造することができた。この新規な共重合体は、柔軟性、透明性にすぐれており、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。

### 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<sup>1)2)</sup>。その中でもポリ乳酸は、安定供給、低価格化など最も期待される材料であり、米国カーギルダウ社はポリ乳酸の 14 万トンの製造プラントを稼働、トヨタ自動車も 2005 年 5 月から本格的な製造を開始した<sup>3)</sup>。著者らも、1994 年から生分解性プラスチックに関する研究に着手し、産業資材用繊維への利用のため、熔融紡糸技術<sup>4)</sup>について検討した。

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。硬くて脆い特性は、ポリ乳酸に軟質な生分解樹脂をブレンドする技術<sup>5)6)</sup>を開発することにより、繊維の柔軟性を向上させ、欠点を補った。しかし、実際の現場（例えば農業用ネット）では、このブレンド繊維を用いても、強度が低い、摩耗による糸切れが起こる、土中分解が遅いなど、使用者からは、まだ十分な評価が得られていない。

一方、乳酸と他のユニットの共重合は、多くの研究者によって行われている。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  $\epsilon$ -カプロラクトンのような環状モノマーの開環共重合<sup>7)~9)</sup>がある。実験室レベルでは十分検討されているが、樹脂メーカー等では行われていなく、商品化は現実に困難である。

そこで本研究では、産地の中小企業でも共重合が実用化できるような新規な反応押出成形装置を開発するとともに、この装置を用いて乳酸系共重合体を製造し、成形性、結晶構造、力学的性質（強度、柔軟性等）などについて測定・評価した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 材料

モノマーとして(株)武蔵野化学研究所製の工業用 L-ラクチド(L-LTD Pharm H)及び  $\epsilon$ -カプロラクトン(キシダ化学(株))を使用した。L-ラクチドは使用前に 24 時間以上減圧乾燥した。触媒は 2 エチルヘキサン酸スズ(キシダ化学(株))を精製せず、そのまま用いた。酸化防止剤としてチバスペシャルティケミカルズ(株)のイルガノックス 1010 を使用した。

<sup>\*1</sup> 三河繊維技術センター 加工技術室（現企画連携部） <sup>\*2</sup> 三河繊維技術センター 加工技術室 <sup>\*3</sup> 三河繊維技術センター 加工技術室（現統括研究員） <sup>\*4</sup>（独）産業総合研究所 中部センター <sup>\*5</sup>（株）シーエンジ

## 2.2 反応押出成形装置

産総研、(株)シーエンジと共同で新規に開発した反応押出成形装置を図1に示す。



図1 反応押出成形装置

この装置は、主に3ヶ所の反応部分からなっている。1次反応部は真空ホッパーから粉末状やペレット状の原料や触媒を真空ホッパーから投入して、重合する。さらに、2次反応部は混合ホッパーで液状モノマーや触媒などを添加し、攪拌、重合反応を行う。なお2次反応部は、トラップを通して真空ポンプとつながっており、重合系から水分や不純物を取り除くことができる。2次反応部で得られた重合体は、ギヤポンプで3次反応部の単軸スクリー部に供給され、繊維形状やフィルム形状に成形することができる。

## 2.3 乳酸系樹脂の製造方法

反応押出成形装置を用い、所定の反応温度、時間、触媒でL-ラクチドとε-カプロラクトンの共重合を行った。得られた樹脂は、神藤金属工業(株)製のホットプレス機を用い、0.1mmのテフロンフィルムに挟み、圧力15kg/cm<sup>2</sup>、温度160から230の条件でプレスし、フィルム状に成形した。また、キャピラリーレオメータ(株)東洋精機製キャピログラフ1Cを用いて所定の温度で繊維状に成形した。

## 2.4 特性評価

分子量及び分子量分布は、東ソー(株)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て測定した。測定条件は、カラム温度40、流速1ml/minとし、標準ポリスチレンにより作成した較正曲線で評価した。熱特性は、リガク(株)製のDSC(TAS-100)を用いて昇温速度10/minで測定した。結晶性は、島津製作所(株)製のX線回折装置XD-D1を用いて、X線光源はCuK $\alpha$ 線、管電圧40Kv、管電流30mAで測定した。化学構造は、フーリエ変換赤外分光光度計(株)島津製作所製FT-IR 8300)を用いて解析した。表面

のモルフォロジーは、偏光顕微鏡(株)ニコン製X2POL)にCOOLPIXマイクロシステム7(株)ニコン製)を装着して観察した。柔軟性は、フィルムの曲げ剛性及び曲げヒステリシスで評価した。測定は、カトーテック(株)製の超低トルク純曲げ試験機(風合試験機KES-FS)を使用し、25mm×20mm、厚さ約0.1mmのフィルム試料の曲げ剛性及び曲げヒステリシスを求めた。強伸度は、プレス機で作成したフィルムをダンベル状に打ち抜き、引張試験機(オリエンテック製RTC-1250)を用いて、幅10mm、つかみ間隔80mm、引張速度100mm/min、温度20、相対湿度65%で測定した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 乳酸(LA)/カプロラクトン(CL)共重合体の合成

乳酸/カプロラクトン共重合体は、図2に従って合成した。反応押出成形装置にモノマー、触媒、酸化防止剤を所定の量を仕込み、減圧下で攪拌させながら、所定の時間・温度で重合させた。反応後、ギヤポンプを使用して溶融ポリマーを押し出した。得られた透明及び茶褐色の粘性ポリマーは、テフロンシートにはさみ、自然冷却し、固化させた。

反応押出成形装置を用いた重合結果を表1に示す。得られた重合体は、エステル系ポリマーのIRスペクトルを示したが、分子量が2万から3万程度とやや低く、黄色から褐色に着色しており、また内部に気泡がみられた。

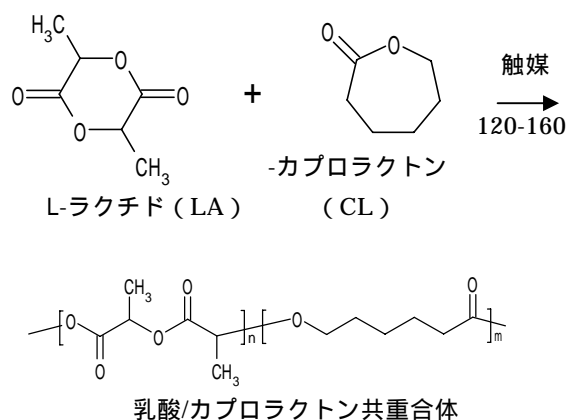


図2 L-ラクチドとε-カプロラクトンの開環共重合

そこで、反応押出成形装置の改良、製造条件の変更を行うとともに、反応しながら脱泡が可能のように、反応部での攪拌機構を追加した。さらにポリマーの劣化(黄変)を防ぐために、反応温度を低く設定し、窒素ガスをフローさせた。表2に、攪拌機構、製造条件などを変更した後の重合結果を示す。

表1 LA/CL コポリマーの製造結果( )

No	LA	CL	反応温度 ( )	反応時間 (分)	分子量	分子量分布
1	100	0	160	20	27,200	1.69
2	100	0	160	80	22,860	1.79
3	75	25	160	20	22,190	2.29
4	75	25	160	80	20,840	2.32
5	50	50	160	20	27,890	1.78
6	50	50	160	80	24,100	1.74
7	25	75	160	20	18,760	2.21
8	25	75	160	80	19,880	2.13
9	0	100	160	20	29,420	2.62
10	0	100	160	80	38,760	2.00

[触媒]/[モノマー]=1/300

[酸化防止剤]/[モノマー]=1/1000

表2 LA/CL コポリマーの製造結果( )

No	LA	CL	反応温度 ( )	反応時間 (分)	分子量	分子量分布
11	0	100	120	60	51,630	1.86
12	100	0	130	60	82,470	1.77
13	100	0	130	80	70,060	1.93
14	75	25	130	60	79,840	1.76
15	50	50	130	60	67,220	2.30
16	25	75	130	60	49,810	2.50
17	25	75	130	80	64,770	1.95
18	0	100	130	60	57,460	2.00

[触媒]/[モノマー]=1/300

[酸化防止剤]/[モノマー]=1/1000

反応温度を下げ、窒素ガスをフローすることにより、材料の酸化劣化が抑えられ、透明で、分子量も高いポリマーが得られた。しかし、脱泡できたのは、No14 (LA75CL25)のみであった。さらにNo16、No17、No18は、分子量が高いにもかかわらず、粘着性(べたべたしている)であった。分子量測定から見ると、未反応のモノマーがかなり残留しており、粘着性の原因となっていると推察される。No14 以外の配合のコポリマー製造については気泡が十分除去でき、残留モノマーがなくなるような、個別の最適製造条件の探索が必要である。

### 3.2 LA/CL 共重合体の構造

製造したポリマーの偏光顕微鏡写真を図3に示す。No14 (LA75CL25)は、結晶が観察されず非晶性であることが分かった。No12 (LA100%)、No14 (LA75CL25)、No17 (LA25CL75)、No11 (CL100%)について、球晶が観察され、結晶性であった。また、X線回折測定及びDSC測定により、同様の結果が得られた。

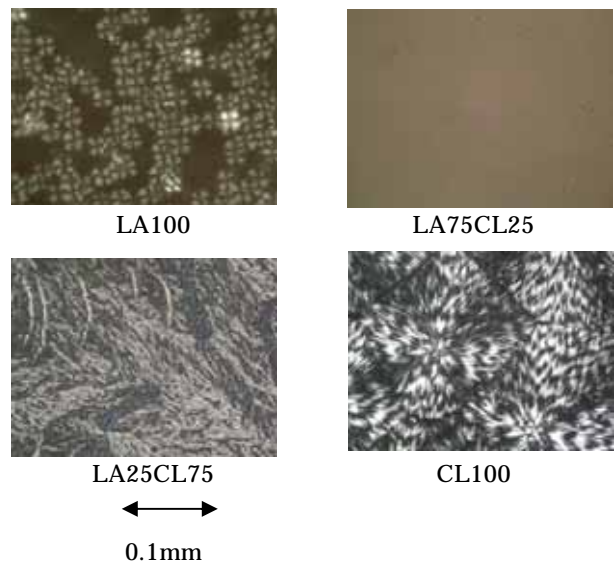


図3 製造したポリマーの偏光顕微鏡写真

表3 フィルム成形前後の分子量変化

No	LA	CL	成形前分子量	成形後分子量	成形後分布
12	100	0	82,470	31,940	1.74
14	75	25	79,840	38,060	1.77
15	50	50	67,220	25,020	1.72
11	0	100	51,630	49,740	1.96

### 3.3 LA/CL 共重合体の成形性

製造したポリマーは、160 の加熱プレスにより、フィルム状に成形が可能であった。成形前後の分子量変化を測定した結果、表3に示されるようにすべてのサンプルで分子量が減少していることが分かった。熱劣化により分子の切断が起こっていると考えられ、熱成形温度の検討や酸化防止剤の添加量などの再検討が必要である。

繊維状の成形性は、キャピラリーレオメータを用いて測定し、各温度での溶融粘度を測定した。No14 (LA75CL25 共重合体)の測定結果を表4に示す。

**表4** LA75CL25 共重合体の各温度での溶融粘度

せん断速度 sec-1	溶融粘度 (130 ) poise	溶融粘度 (140 ) poise	溶融粘度 (150 ) poise
1.333×10 <sup>-1</sup>	8.997×10 <sup>8</sup>	3.887×10 <sup>8</sup>	1.400×10 <sup>8</sup>
2.667×10 <sup>-1</sup>	5.765×10 <sup>8</sup>	2.620×10 <sup>8</sup>	1.088×10 <sup>8</sup>
6.667×10 <sup>-1</sup>	3.409×10 <sup>8</sup>	1.740×10 <sup>8</sup>	8.437×10 <sup>7</sup>
1.333×10 <sup>0</sup>	2.197×10 <sup>8</sup>	1.224×10 <sup>8</sup>	6.585×10 <sup>7</sup>
2.667×10 <sup>0</sup>	1.366×10 <sup>8</sup>	8.203×10 <sup>7</sup>	4.936×10 <sup>7</sup>
6.667×10 <sup>0</sup>	7.127×10 <sup>7</sup>	4.493×10 <sup>7</sup>	3.024×10 <sup>7</sup>
1.333×10 <sup>1</sup>	4.384×10 <sup>7</sup>	2.760×10 <sup>7</sup>	1.959×10 <sup>7</sup>

### 3.4 LA/CL 共重合体の物性

作成したフィルムの曲げ特性の結果を**表5**に示す。CLを50%共重合(No15)すると、曲げ剛性値が急激に低下した。しかし、CLを25%共重合(No14)では、曲げ剛性値はほとんど変化がなかった。25%は仕込み時の配合比であるため、実際のコポリマーには25%添加されているとは限らない。このことを明確にするには、コポリマー自体の組成比をNMR装置などで測定する必要がある。

**表5** フィルムの曲げ剛性、曲げヒステリシス

No	LA	CL	曲げ剛性 (gf・cm <sup>2</sup> /cm/)	ヒステリシス (gf・cm/cm/)
12	100	0	7.653	8.625
14	75	25	7.667	13.50
15	50	50	0.432	1.263
11	0	100	2.648	0.391

また、**表6**に引張特性を示す。CLを添加することにより、引張強度、引張弾性率が低下し、伸度が増加した。以上のことから、CL添加によって、柔軟性が向上し、

硬くて脆いポリ乳酸の欠点が改良されたが、CLの量が多くなると強度が低下することが分かった。

**表6** フィルムの引張特性(温度16、湿度60%)

No	LA	CL	強度 (N/mm <sup>2</sup> )	弾性率 (N/mm <sup>2</sup> )	伸度 (%)
12	100	0	52.00	1346.7	5.32
15	50	50	16.25	259.5	7.00
11	0	100	13.75	102.4	13.68

## 4. 結び

ポリ乳酸の柔軟性向上を目的として、乳酸(ラクチド)とε-カプロラク톤の共重合を行い、この共重合体をフィルムや繊維に加工し、結晶構造や力学的性質(強度、柔軟性等)を測定・評価した。

その結果、新規な反応押出成形装置を用いて、乳酸とε-カプロラク톤の共重合体を製造することができた。また共重合体は、柔軟性、透明性にすぐれており、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。

本研究は、産業技術総合研究所の平成17年度中小企業支援型研究開発事業(技術シーズ持込型)により行われたものである。

## 文献

- 1) 川島ら：高分子論文集，**62**(6)，233(2005)
- 2) 芹澤ら：高分子論文集，**62**(4)，177(2005)
- 3) 中日新聞、平成17年1月1日、朝刊
- 4) 西村ら：三河繊維研究資料，**248**，32(1997)
- 5) 西村ら：工業材料，**49**(10)，62(2001)
- 6) 西村ら：月刊エコインダストリー，**5**(6)，12(2000)
- 7) H. Tuji *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.*，**76**，947(2000)
- 8) E. Choi *et al.*: *J. Polym. Sci.*，**32**，2481(1994)
- 9) 中山ら：繊維学会誌，**51**，131(1995)