

反応押出成形装置の改良及び

L-ラクチド/ε-カプロラクトン共重合体の力学特性

西村美郎^{*1}、西田雅一^{*2}、早川由夫^{*2}、高岡伸行^{*3}

Modification of Reaction Extrusion Manufacture Equipment, and Mechanical Properties of Poly(L-lactide-co-ε-caprolacton)

Yoshiro NISHIMURA^{*1}, Masakazu NISHIDA^{*2}, Yoshio HAYAKAWA^{*2}, and Nobuyuki TAKAOKA^{*3}

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

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、新規に開発したパイロットプラントスケールの反応押出成形装置を用いてポリ乳酸共重合体の製造試験を行い、製造品の力学的性質（強度、曲げ剛性など）を測定・評価した。また、反応押出成形装置の改良を行って、取り扱いが容易で、実用機として利用できる構造とした。製造実験の結果、仕込み組成とほぼ同じ組成の乳酸/カプロラクトン共重合体を、90%以上の収率で製造することができた。また、カプロラクトンの添加量の増加とともに、引張弾性率、曲げ剛性が低下し、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。

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多くの試みが行われている。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⁾⁵⁾がある。これらの研究のなかで、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が実現でき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⁶⁾を新規に開発した。そして、この装置を用いて、乳酸/カプロラクトン共重合体の製造実験を行ってきた。本研究では、反応押出成形装置の実用化のため、構造の一部を改良するとともに、L-ラクチド、カプロラク

トン共重合体の製造を行い、製造品の力学特性について検討した。

2. 実験方法

2.1 装置の改良

使用した装置を図1に示し、以下の項目について改良を行った。真空ゲージを装着し、真空度のモニタリングを可能とした。樹脂漏れを防ぐために接合部にパッキンを装着した。スクリーユ抜き治具を作製し、装置の分解・清掃を容易にした。



図1. 反応押出成形装置

*1 三河繊維技術センター 加工技術室（現企画連携部） *2（独）産業技術総合研究所 中部センター *3（株）シーエ

2.2 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 体 88%)及び ε-カプロラクトン(キシダ化学(株))を使用した。モノマーは、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))を使用した。触媒は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。触媒及び酸化防止剤の添加量は、両方ともモノマーの 1/300 で行った。

2.3 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、反応押出成形装置に所定の比率でモノマー、触媒、酸化防止剤を仕込み、窒素フロー下で 1 時間攪拌 (5 rpm) した後、さらに減圧下で攪拌 (5 rpm) させながら、1 時間、120 °C で共重合させた。1 回の仕込みは、300g で行った。反応後、装置内に窒素ガスを導入しギアポンプを 5 rpm で回転させ、押出機内に溶解した共重合体を供給した。押出機内でスクリーを 5 rpm で回転させ、溶解した共重合体を 1.6mm の口金から水浴に押し出し巻き取った。その結果、直径約 0.5mm の透明のモノフィラメントが得られた。

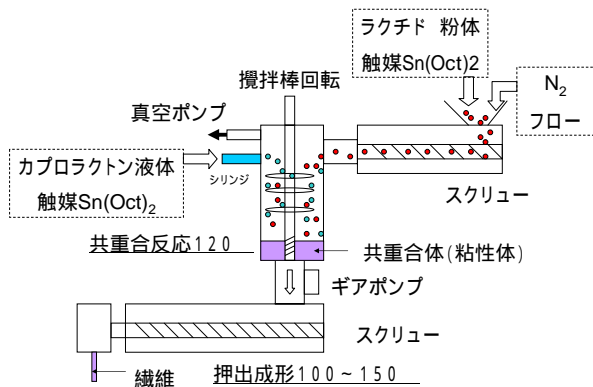


図 2 製造プロセスの概略図

2.4 特性評価

強伸度は、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。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た。測定条件は、カラム温度 40 °C、流速 1ml/min とした。曲げ剛性、曲げヒステリシスは、風合試験機 (純曲げ試験機) を用いて測定した。ガラス転移温度は、DSC

(リガク TAS100) を用いて、昇温速度も 10 °C/min で求めた。乳酸及びカプロラクトンの組成比は、産業技術総合研究所中部センターの NMR 装置 (Varian 社製の Varian Inova300) を使用して測定した。

3 . 実験結果及び考察

3.1 溶融重合

反応押出製造装置を用いた溶融重合結果を表 1 に示した。分子量が 3~5 万程度の共重合体が、ほぼ 100% の収率で得られた。装置内に直前の組成比の共重合体が残存しており、直前の仕込み比と異なる実験 (Run2,4,6) では、仕込み組成比と得られた共重合体の組成比は一致しなかった。しかし、1 回の実験後 (300 g 押出した) 後、直前の組成比と同一の仕込み組成で重合させれば、ほぼ仕込み通りの組成が得られた。

また、CL の添加量の増加に従い得られる共重合体の粘度が低下したため、口金温度を 10 °C 程度下げた。その結果、良好なサンプルが得られた。LA/CL 比に適応した温度設定が必要であることがわかり、今後は、重合温度の条件設定を適正化していく必要がある。

表 1 溶融重合結果

	仕込み CL 組成	収率 %	CL 組成 ¹⁾ %	分子量 ²⁾ × 10 ⁴	分子量 分布
1	0	77	0	4.24	1.88
2	10	99	6.16	3.64	2.03
3	10	93	8.42	5.12	2.06
4	15	96	8.28	4.00	1.75
5	15	85	13.5	3.64	1.85
6	20	95	20.3	3.29	1.83
7	20	97	24.1	3.15	2.00

3.2 共重合体の力学特性

図 3 に LA/CL 共重合体の引張強度と CL 添加量の関係を示した。CL 添加量の増加とともに引張強度が低下した。

図 4 に LA/CL 共重合体の引張弾性率と CL 添加量の関係を示した。CL 添加量の増加とともに、引張弾性率が低下し、CL 添加量 24% において引張弾性率は 1.18 MPa となった。CL の添加により弾性率が低下していくことから、ポリ乳酸にカプロラクトンを共重合することにより、ポリ乳酸の剛性、脆性を改良することができることが示唆された。

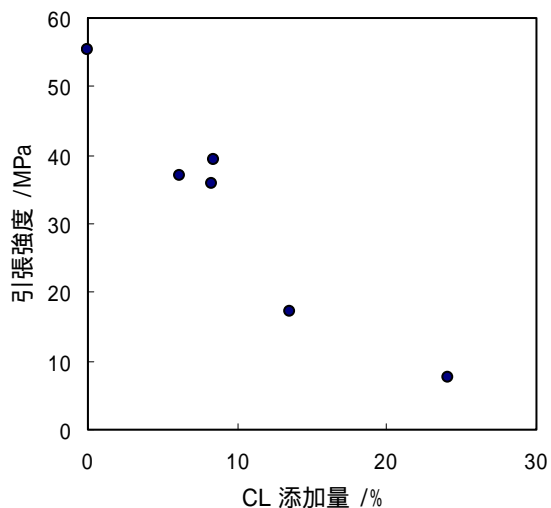


図3 引張強度と CL 添加量の関係

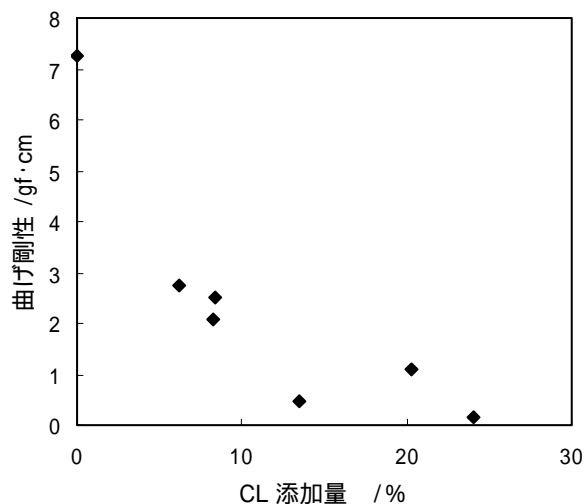


図5 曲げ剛性と CL 添加量の関係

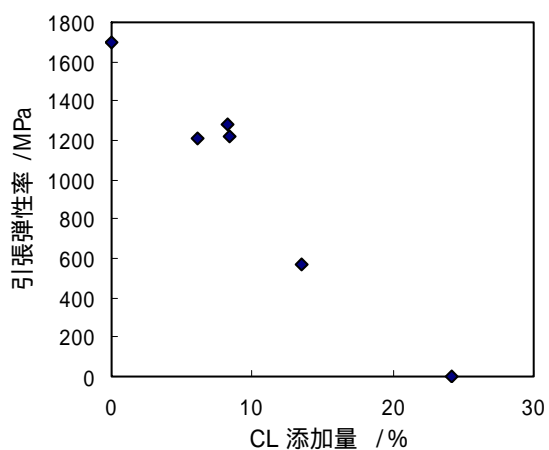


図4 引張弾性率と CL 添加量の関係

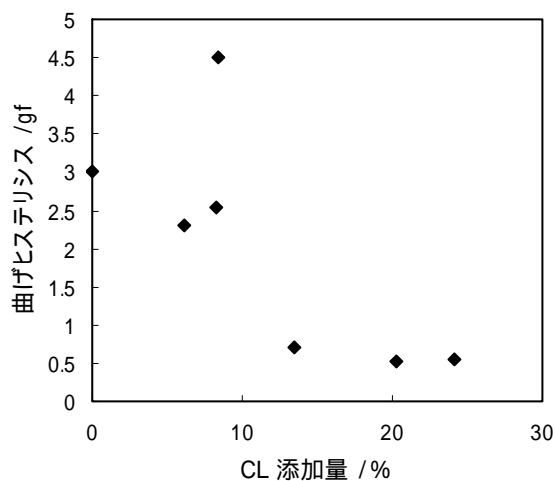


図6 曲げヒステリシスと CL 添加量の関係

図5に風合試験機（純曲げ試験機）を用いて測定した曲げ剛性と CL 添加量の関係を示した。引張弾性率と同様に、CL 添加量の増加とともに曲げ剛性は低下し、ポリ乳酸の柔軟性の向上が示唆された。CL を 5% 添加するだけで曲げ剛性は約半分に低下した。また、図6に曲げヒステリシスと CL 添加量の関係も示した。

図7に、ガラス転移温度と CL 添加量の関係を示した。CL 添加量の増加とともにガラス転移温度は低下する傾向が見られた。このことは、共重合による乳酸分子の結晶性の変化を示唆しており、さらに X 線回折などにより詳細に検討する必要があると考えられる。

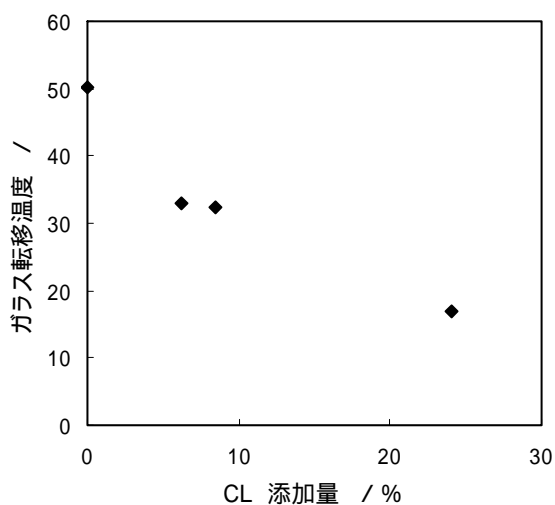


図7 ガラス転移温度と CL 添加量の関係

4. 結び

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ポリ乳酸共重合体の製造試験を行い、製造品の力学的性質(強度、曲げ剛性など)を測定・評価した。また、反応押出製造装置の改良を行って、取り扱いが容易で、実用機として利用できる構造とした。

その結果、仕込み組成とほぼ同じ組成の乳酸/カプロラクトン共重合体を、90%以上の収率で製造することができた。また、カプロラクトンの添加量の増加とともに、引張弾性率、曲げ剛性が低下し、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。しかし、カプロラクトンを添加すると引張強度は低下し、物性を低下

させてしまうという問題があり、さらに検討する必要がある。

文献

- 1) 川島, 杉, 松尾: 高分子論文集, **62**(6), 233 (2005)
- 2) 芹澤, 井上, 位地: 高分子論文集, **62**(4), 177 (2005)
- 3) H.Tuji, A.Mizuno, Y.Ikada: *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 947 (2000)
- 4) E.Choi, J.Park, H.Chang: *J. Polym. Sci.*, **32**, 2481 (1994)
- 5) 西原, 村瀬: 繊維学会誌, **59**(9), 371, (2003)
- 6) 西村, 佐藤, 原田, 平石, 田中, 斎藤, 西田, 早川, 高岡: 愛知県産業技術研究所研究報告, **6**, 200 (2007)