

ポリ L-乳酸／天然ゴム複合バイオプラスチックの物性に及ぼす

加水分解抑制剤ポリカルボジイミドの分子量の影響

Effect of molecular weight of polycarbodiimide as a hydrolysis retarder on physical properties of hybrid plastics from poly(L-lactic acid) and natural rubber

研究代表者 大学院システム工学研究科 教授 白石浩平
次世代基盤技術研究所 Kohei Shiraishi
共同研究者 大学院システム工学研究科 学生 原田 大
Dai Harada
大学院システム工学研究科 教授 杉山一男
Kazuo Sugiyama
西川ゴム工業株式会社 技術開発部 矢野 徹
Toru Yano
西川ゴム工業株式会社 技術開発部 川口敬子
Keiko Kawaguchi

To prevent hydrolysis of poly(L-lactic acid)(PLLA) / natural rubber(NR) / epoxidized NR(ENR) composites with a high impact and thermal mechanical properties, effect of the amount of addition of polycarbodiimide(PCDI) or the molecular weights of PCDI was examined on thermal and mechanical properties of the resulting PLLA composites. The thermal and mechanical properties of the composite materials were evaluated by JIS K7160 and ISO 75-B methods.

1. はじめに

植物を原料とするバイオプラスチックは大気中の二酸化炭素の増減に影響を与えない「カーボンニュートラル」の性質をもつとされる⁽¹⁾。また、石油系汎用樹脂の殆どが環境中で微生物等によって分解される性質を示さないのに対し、バイオプラスチックの多くは土中等の環境中で分解する生分解性を示す。環境負荷の少ない化学、地球温暖化の抑制の観点から、バイオマス資源の産製品への転換技術や植物由来等バイオプラスチックの物性改善等の試みは活発化している^(2,3)。バイオプラスチックの代表的なものはポリ乳酸(PLLA)やポリグリコール酸、微生物産生ポリエステルなどが挙げられる。その中でも PLLA は、トウモロコシやイモ類から得られるデンプン、サトウキビなどから得られるショ糖の発酵により得られる乳酸からつくられる植物由来のプラスチックでポリスチレンやポリエチレンテレフタレート(PET)に似た高い剛性と透明性を有している。従来の石油系汎用樹脂ポリプロピレン等に近い物性と加工性を示すことから、フィルムや食器、文房具、一般包装資材、繊維製品、医療材料、飲料用ボトル等多用途に活用されつつある。現在、米国のネイチャーワークス社が年産能力 14 万トンの商業生産を

しているほか、中国で浙江海正生物材料が 5 千トンの生産能で生産しており、増産の計画も発表され、ベルギーやイタリア、ベトナムでの生産も計画されている⁽¹⁾。用途や使用量が増大し、供給経路が確立すれば、石油系汎用樹脂に対してのデメリットであった素材価格の低下も予想される。さらに、危険な物質の使用や生産を減らそうと、新たな化合物や方法の開発を目指すグリーンケミストリーの成果としても示される製品のひとつである⁽³⁾。PLLA は素材の物性が製品の特長となる市場での競争力と環境負荷の少ない性質を兼ね備えている。種々のバイオプラスチックの中で、大量生産され産製品の利用が進む PLLA だが、汎用プラスチックと比較すると硬くて脆いので耐衝撃性が低い、耐熱性が低い、生分解や加水分解しやすいため長期間にわたって使用するのには難しいといった問題があり、複合化が必要な素材である。強度を改善するためには、分子鎖を配向することやフィラーを添加してナノコンポジット化することにより高強度化する繊維強化やポリマーブレンドなどがある。繊維強化法としては、ケナフ繊維による強化でフロアマットやスペアタイヤカバーなどの自動車部品に使用されている。ブレンド法としては、ポリカーボネートとのポリマーブレンドで携

帯電話の本体や CD-R などの光学ディスク材料への使用が検討されている。耐衝撃性の改善には、エネルギーを吸収するような成分を材料内部に導入する方法がある。共重合化やゴム状のソフトな高分子をブレンドすることでソフトなドメインを分子鎖に導入する方法や架橋することで三次元的なネットワークを構築し特定の分子鎖だけでなく材料全体でエネルギーを吸収させる方法が挙げられる⁽⁴⁾。耐熱性の改善には、分子鎖の運動を妨げることで耐熱性を上昇させる複合化や結晶化度を高めるために結晶化促進剤を添加し、全体の結晶化速度を上昇させる方法などが挙げられる。無機系核剤ではタルク代表的であるが素材比重が増加することが欠点の一つとされる。P_{LLA} にポリ(D-乳酸)(P_{DLA})を添加することによって生成したステレオコンプレックスが結晶化促進剤として作用することも報告されている⁽⁵⁾。矢野らは、D-乳酸とデンプンの共重合体(COPLA-DTM)が結晶化促進機能を増大させ、P_{DLA} 核剤よりも高い耐熱性を示すことを報告している⁽⁶⁾。これは、P_{DLA} セグメントのみならず共重合体として加えられたデンプン等の化学構造中に含まれる水酸基等の極性基が結晶化促進に寄与したと考えている⁽⁷⁾。

著者らは、軟質化剤としてポリカプロラクトン、軟質化剤と PLA との相溶化剤に PLA とポリブチレンサクシネートのブロック共重合体、結晶化促進剤 COPLA-DTM の少量添加で耐熱性および耐衝撃性の両者を同時に改善した⁽⁸⁾。しかし、軟質化剤と相溶化剤に石油由来の物質を使用しているので植物度は約 85%であった。

バイオマスラベル表示制度⁽⁹⁾ではバイオマス成分を製品中に 25 重量%以上含むことが基準となっているが、著者らは、カーボンニュートラルな産製品開発の観点から、植物度のさらなる向上を目的とした研究を行った。その結果、軟質化剤に植物由来である天然ゴム(NR)、エポキシ化天然ゴム(ENR)を用いて、汎用プラスチックであるポリプロピレンに匹敵する物性を示す高植物度の P_{LLA} 複合材料の開発に成功した⁽¹⁰⁾。P_{LLA} 複合材料は、物性の長期安定性や使用時には欠点となる P_{LLA} の加水分解性を制御するために、ポリカルボジイミド(PCDI)添加が必要であった。ここに、PCDI の添加は、結晶化を妨げるため、物性を安定化するにはアニールが必要であった。本研究では、P_{LLA} の諸物性の改善と同時にアニール時間を短縮するため、添加 PCDI の分

子量に着目した。添加 PCDI は、P_{LLA} 結晶化速度、P_{LLA} と NR/ENR の界面の結合、耐加水分解性等の P_{LLA} 複合材料の様々な機能と密接に関係しており、分子量と共に変化するカルボジイミドの反応性が、P_{LLA} 複合材料の物性に大きく影響すると考えた。P_{LLA} 複合材料の物性に及ぼす添加 PCDI の分子量の影響について検討した。

2. 実験

2-1 試薬

PLA(レイシア H-100:三井化学(株)製)、COPLA-DTM(西川ゴム工業(株)製)、天然ゴム(NR)(Pale Crepes 1号:スリランカ産)、エポキシ化天然ゴム(エポキシ化度: 50%)(ENR)(EPOXYPRENE50:Muang Mai Guthrie Public Co., LTD.製)、ポリカルボジイミド(PCDI)(日清紡(株)製)は提供品をそのまま使用した。

2-2 配合と混練

P_{LLA} に結晶化促進剤として COPLA-D、加水分解抑制剤として PCDI、軟質化剤として NR と ENR をドライブレンドした。2 軸の押出混練機(S1KRC ニーダ:(株)栗本鐵工所製)に入れ、約 1min、180°C で溶融・混練し、ストランド状に押し出し、空冷しながらペレタイザーでペレット状に裁断した。

2-3 射出成型

2-2 で得られた P_{LLA} 複合体のペレットを射出成型機(SAV-30:(株)山城精機製作所製)に入れ、物性試験用の試験片を成型した。物性は引張強度、Izod 衝撃強度、荷重たわみ温度について検討した。射出圧力と型締圧力はそれぞれ 30kg/cm²、100kg/cm²、成型温度はスクリー上部、スクリー下部、ノズルの順に 170°C、175°C、180°C に設定した。また、金型温度は約 110°C に調整し、冷却時間 120 sec で成型を行なった。その後、金型から取り出し室温中で冷却し棒状あるいはダンベル型(図 1)の試験片を得た。成型した試験片は鉄板で挟み、110°C で所定時間アニール処理を行った。

2-4 物性試験

2-4-1 Izod 衝撃試験

耐衝撃性試験は Izod 衝撃強度試験を用いて行なった。Izod 衝撃強度は、Izod 衝撃強度試験(デジタル衝撃試験機: (株)東洋精機製作所製)を用いて、JIS K7160 に準じ、試験片の強度によって 2.75J、5.5J

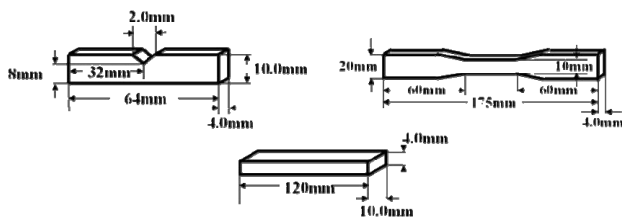


Fig.1 Schematic illustration of test specimen for mechanical properties

のいずれかのハンマーを用いて測定をした。

2-4-2 荷重たわみ温度試験

耐熱性試験は荷重たわみ温度試験から行った。荷重たわみ温度は、荷重たわみ温度試験機(HDT 試験装置: ㈱東洋精機製作所製)を用いて ISO 75-2B 法に準じて測定した。

2-4-3 引張強度試験

引張強度試験は引張強度試験機(デジタル制御万能材料試験機 5566: INSTRON 製)を用い, JIS K7113 に準じて測定をした。

2-4-4 加水分解試験

試験片を 50°C, 6week の条件下で加水分解し, 加水分解前後の引張強度の値を用いて評価した。引張強度は、引張強度試験機(デジタル制御万能材料試験機 5566: INSTRON 製)を用いて, JIS K7113 に準じて測定した。

2-5 PCDI の分子量測定

分子量の異なる PCDI をそれぞれ溶媒クロロホルム(CHCl₃), 40°C, 72h で 1-ブタノール(C₄H₉OH) と反応させ, 得られたサンプルはクロロホルムを溶離液とするゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し, 標準ポリスチレン換算として分子量を見積もった。

2-6 偏光顕微鏡による球晶成長速度の観察

試料片の一部をスライドガラスとカバーガラスではさみ, ホットステージ上で 180°C を 1min 保持した。その後, 20°C/min で 110°C まで降温して保持した。110°C における時間ごとの結晶化の過程を観察した。また, 同様の操作で 120°C における時間ごとの球晶を偏光顕微鏡で観察した。

2-7 耐加水分解試験

恒温高湿機(SH-240: タバイエスペック製)を用いて 50°C, 湿度 95% で 144h 行い重量変化を測定した。

3. 結果と考察

3-1 PLLA への PCDI の添加効果

PLLA に結晶化促進剤として COPLA-D を 5 量部, 軟質化剤として NR を 10 または 9 量部と ENR を 1 量部, 加水分解抑制剤である PCDI をそれぞれ 3 量部添加し, 物性を測定した。配合比と物性測定結果を表 1 および図 2 に示す。表記している物性はすべて 110°C, 2h アニール処理後の結果である。

Table 1 Mechanical properties of blending as a function of blending ratio of PLLA/COPLA-D/PCDI/ENR

Run	PLLA (wt.%)	COPLA-D (wt.%)	PCDI (wt.%)	NR (wt.%)	ENR (wt.%)	Impact strength kJ/m ²	DTUL ¹⁾ °C
PLLA	100	—	—	—	—	3	53
A-1	100	5	—	10	—	5	125
A-2	100	5	—	9	1	6	125
B-1	100	5	3	10	—	16	100
B-2	100	5	3	9	1	20	99

1)DTUL represents deflection temp. under load

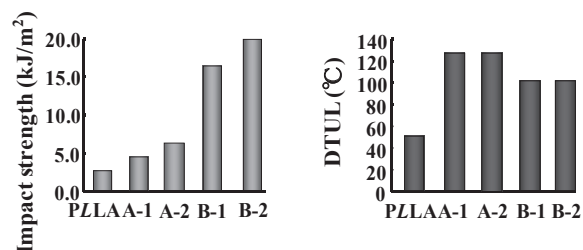


Fig.2 Effect of addition of crystallizer, hydrolysis retarder, and flexibilizer on the mechanical properties of PLLA composites

PLLA 単体, NR, ENR を配合した配合系 A より, PCDI を添加した配合系 B はいずれも耐衝撃性が向上していることを認めた。これは, PCDI のカルボジイミドと ENR のエポキシ基が反応することにより, 界面が強化され, 耐衝撃性が向上したと考えた⁽¹⁰⁾。

3-2 添加 PCDI の分子量が PLLA 複合体の物性に及ぼす効果

PLLA 複合体に PCDI 添加することで耐衝撃性および耐熱性の改善を認めた。しかし, これらはすべて 110°C, 2h のアニール処理後の結果で, 加工時等の欠点となる。PCDI の分子量を低下すると, PLLA 結晶化の抑制が起こりにくくなると考えられ, 添加 PCDI の分子量変化が耐衝撃性および耐熱性の及ぼす影響を検討した。分子量の異なる 5 種類の PCDI, PCDI-a~e (表 3) を添加し, 添加 PCDI の分子量が耐衝撃性, 耐熱性に及ぼす影響を検討した。各添加剤は表 4 に示す割合で PLLA に添加, 測定を行った。

Table 3 Molecular weights of PCDI-a~e

PCDI	PCDI-a	PCDI-b	PCDI-c	PCDI-d	PCDI-e
Mn (× 10 ³)	1.3	2.0	3.2	6.1	9.2
Mw (× 10 ³)	2.4	3.7	7.5	20.0	46.0
Mw/Mn	1.79	1.85	2.32	3.25	5.01

a)Mn and Mw represent number average of molecular weight and weight average of molecular weight, respectively.

結果を図 3 に示す。

図 3 ら、110℃、2 hr のアニール後では、分子量よる耐熱性の影響は大きくない。一方、耐衝撃性は、一端分子量の増大と共に増加するがその後は低下し、耐衝撃性の改善には PCDI の分子量に最適値が存在すると考えられる。P/LLA/NR/ENR/PCDI 複合体では、PCDI が P/LLA と ENR の両者に反応

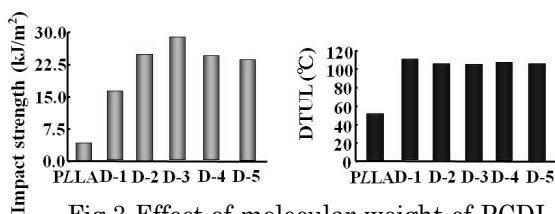


Fig.3 Effect of molecular weight of PCDI on mechanical properties of P/LLA composites

することによって非相溶の P/LLA と NR/ENR の界面を結合・強化して物性を向上させていると考えている⁽¹⁰⁾。分子量の低い PCDI の反応性は高いが、P/LLA と NR/ENR 両界面を同時に結合するためには、適当な分子鎖長が必要であると考えられる。一方、分子鎖長が長くなり PCDI の反応性が低下すると両界面の結合する機能も低下するため、耐衝撃性を低下する傾向を示すと考えられる。分子量の異なる PCDI と同量添加した P/LLA 複合体の応力-歪曲線を図 4 示す。図から、降伏点までの傾き（弾性率）

は添加 PCDI によって殆ど変化しないが、破断伸びは PCDI の分子量の増大に伴って一端長くなり、その後破断伸びは低下している。破断伸びは、P/LLA 結晶相の弾性限界より上では、応力に伴うゴム相の延伸が起こっていると考えられる。従って、PCDI によって P/LLA と NR/ENR 界面の結合が強くなり、破断伸びが増大していると考えられ、衝撃応力が集中する界面を効率よく結合・強化できる添加 PCDI 分子量に最適値があると考えられる。なお、耐衝撃性に大きく影響する NR/ENR 混合ゴムの粒径⁽¹¹⁾は D-1~D-5 のいずれも 0.4~1 μm 程度で分布にも大きな差異はなかった。

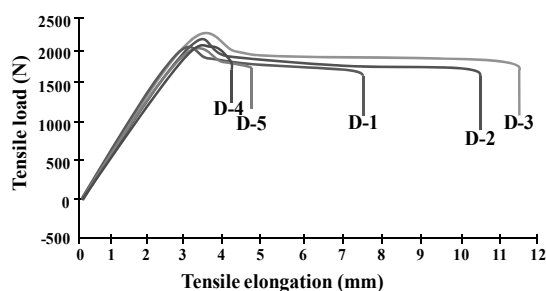


Fig.4 Stress-strain curves of P/LLA composites

3-3 PCDI の分子量による P/LLA 結晶化速度の影響

添加 PCDI の分子量と P/LLA の結晶化速度への影響を観察するために、偏光顕微鏡を用いて球晶成長の過程を観察した。アニール処理温度 110℃で観察した結果を図 5 に示す。添加 PCDI の分子量が最も低い D-1 が他と比較して結晶化が早いことを認めた。このことから、添加 PCDI の分子量が大きい程 P/LLA 鎖の結晶化が阻害されると考えられる。

3-4 アニール時間による物性への影響

P/LLA/NR/ENR=100/9/1(重量比)として、110℃、2h のアニール処理後、耐熱性および耐衝撃性の両物性に優れていた PCDI-c の添加量を 1(E-1)、1.5(E-2)、

Table 4 Mechanical properties of blending as a function of blending ratio of P/LLA/COPLA-D/PCDI-a~e/NR/ENR

Run	P/LLA	COPLA-D	PCDI-a	PCDI-b	PCDI-c	PCDI-d	PCDI-e	NR	ENR	Impact strength	
										kJ/m ²	DTUL ¹⁾ °C
P/LLA	100	—	—	—	—	—	—	—	—	3	53
D-1	100	5	3	—	—	—	—	9	1	17	114
D-2	100	5	—	3	—	—	—	9	1	25	107
D-3	100	5	—	—	3	—	—	9	1	27	108
D-4	100	5	—	—	—	3	—	9	1	24	112
D-5	100	5	—	—	—	—	3	9	1	23	112

1)DTUL represents deflection temp. under load

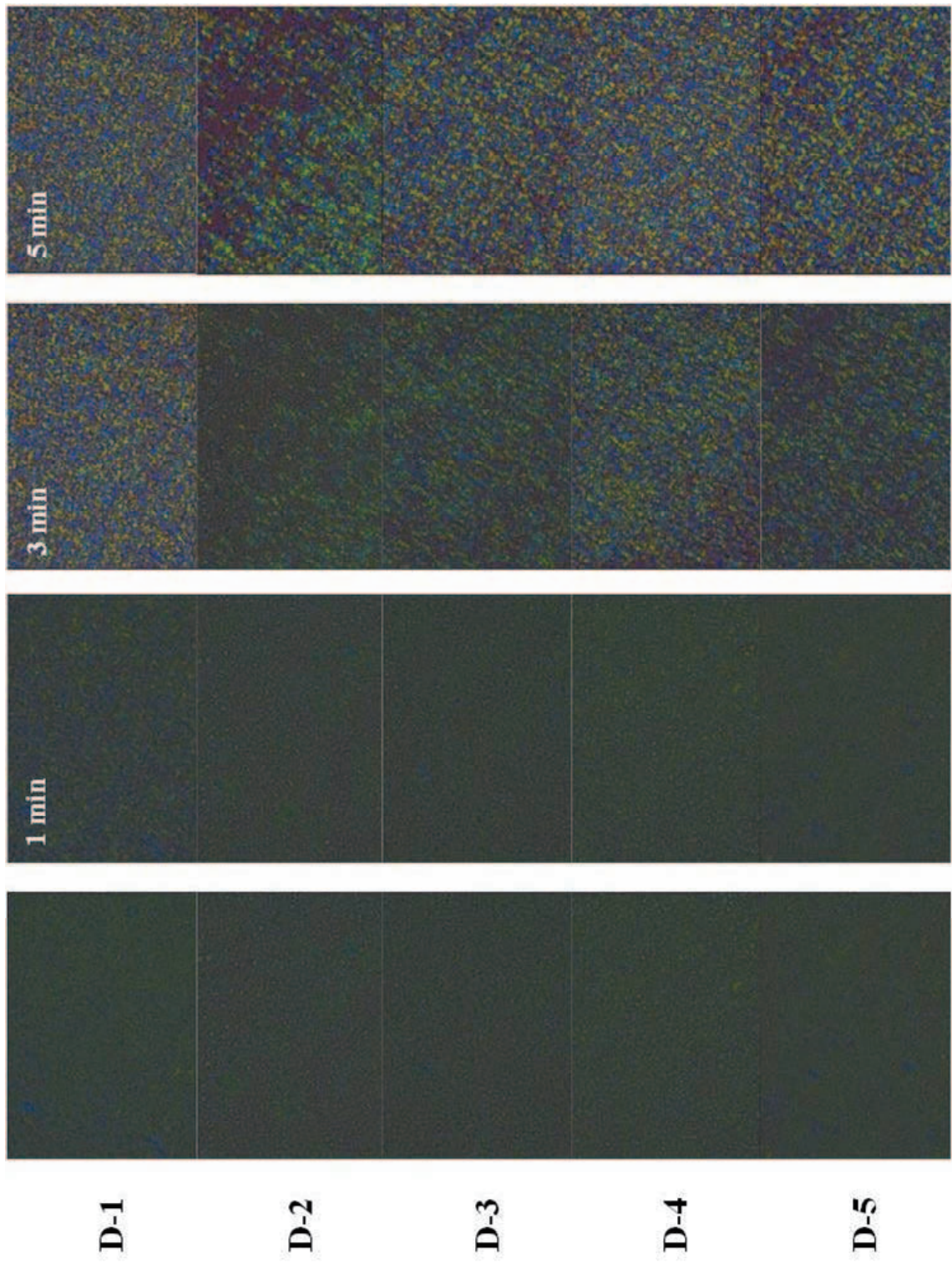


Fig. 5 Polarization microscope measurements of D-1 ~ D-5 at 110°C

性に優れていた PCDI-c の添加量を 1(E-1), 1.5(E-2), 2(E-3)量部と変化させた試験片を調製後, アニール時間を変化して, 荷重たわみ温度および耐衝撃性を測定した. 結果を図 6 に示す. Izod 衝撃強度ならび

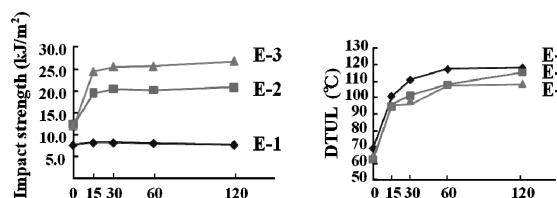


Fig.6 Effect of annealing time and amount of PCDI-c added on mechanical properties of PLLA composites

に荷重たわみ温度のいずれも 15 min のアニール時間物性はほぼ一定となった. また, PCDI-c の添加量の増加させると共に, 荷重たわみ温度の大きな変化は認められなかったが, Izod 衝撃強度は増大している. 110°C, 2h のアニール時間で PCDI-c の 3 量部添加と同等な物性が 110°C, 15min で PCDI-c の 2 量部添加で達成できることもわかった. このことから, 結晶化を阻害する PCDI の量・分子量を調整して, 非相溶な PLLA と NR/ENR の両界面を効率よく接着・強化, さらに短いアニール時間で物性を安定化できる最適な配合と条件が存在すると思われる.

3-5 耐加水分解性に及ぼす PCDI の分子量の影響

PLLA を長期間使用するには, 耐加水分解性の改善が必須である. 加水分解抑制剤である PCDI の分子量を変えた各試験片を用いて加水分解試験を行った. 3-2 項で物性を検討した配合比で作製した試験片を 50°C, 95RH% の恒温恒湿下, 6 週間, 加水分解試験を行った結果を図 7 に示す. PCDI 未添加の PLLA では 6 週間形体を保持できなかったのに対して, PCDI を 3 量部添加した PLLA はいずれも形体は保持されていた. また, 分子量に低い PCDI-a,b には 6 週間形体は保持できたが強度が著しく低下した. 一方, PCDI-a,b よりも分子量の大きい PCDI-c~e は 6 週間経過後も高い強度保持率を示した. 検討した分子量範囲では, 反応性の低い高分子量 PCDI でも耐加水分解性には大きな変化を示していない. PCDI 添加による PLLA 複合材料の長期耐加水分解性の保持には, 適切な分子量をもつ PCDI の添加が有効であると考えられる.

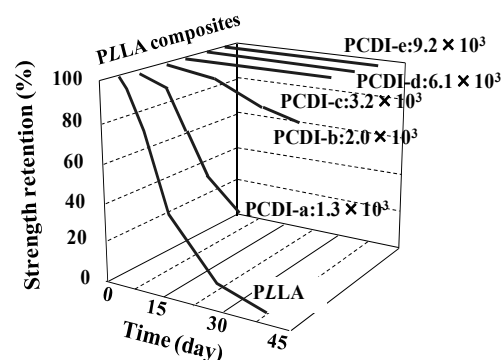


Fig.7 Relationships between hydrolysis time and tensile-strength retention of PLLA composites added with various molecular weight PCDIs

6. まとめ

- ① PLLA 複合材料の耐衝撃性, 耐熱性, さらに耐加水分解性の物性を担保するためには, PCDI の添加が必須であり, 添加量, PCDI の分子量, 配合法等の最適化が必要である.
- ② 添加 PCDI の分子量や添加量を制御することによって, 成型加工時のアニール時間の短縮が可能であること, さらに耐加水分解性能等を素材のライフサイクルに応じて調整可能である.

謝辞

本研究の一部は, 平成 21 年度文部科学省私立大学戦略的基盤形成事業「地域連携による次世代自動車技術の研究」による支援によって行われたものであり, ここに感謝の意を示します.

参考文献

- (1) 日本バイオプラスチック協会編, “バイオプラスチック材料のすべて”, 日刊工業株式会社, (2008), pp.13-36.
- (2) Gerngross, T. U., Slater, S. C., (日経サイエンス編集部訳), “資源リサイクル社会の落とし穴”, 別冊日経サイエンス, Vol.135, (2001), pp.96-103.
- (3) Collins, T. J., Walter, C., (辰巳 敬監修), “汚染物質を分解するグリーン触媒”, 別冊日経サイエンス, Vol.162, (2008), pp.84-92.
- (4) 辻秀人, “ポリ乳酸—植物由来プラスチックの基礎と応用—”, 米田出版, (2008), pp.147-161.

- (5) Brochu, S., Prud'homme, R. E., Jérôme, R., "Stereocomplexation and morphology of polylactides", *Macromolecules*, Vol.28, (1995), pp.5230-5239.
- (6) 矢野 徹, 作田伸幸, 橋本邦彦, 大寺純蔵, "ポリ乳酸の耐熱性の改良", 日本化学会講演予稿集, Vol.84, No.1(2004), p.327.
- (7) 白石浩平, 杉山一男, 石橋 賢, 相良宗作, 矢野 徹, 阪口敬子, "新規結晶化促進剤による生分解性ポリ乳酸の物性改善", 工業技術研究所研究報告書, Vol.9, (2009), pp.1-6.
- (8) 白石浩平, 相良宗作, 杉山一男, 矢野 徹, 阪口敬子, 橋本邦彦, "天然ゴムをマイクロ分散したポリ乳酸複合材料の開発", *プラスチックエージ*, Vol.54, No.12(2008), pp.97-102.
- (9) 澄川 晋, 大澤 亮, "バイオプラスチック製品のエコマーク認定基準と今後の課題", *バイオプラジャーナル*, Vol.27, (2007).
- (10) 白石浩平, 相良宗作, 原田 大, 杉山一男, 矢野 徹, 阪口敬子, "天然ゴム複合化による高強度ポリ乳酸樹脂の開発", *日本接着学会誌*, Vol.47, No.4(2011), pp.131-137.
- (11) 高分子学会編, "高性能ポリマーアロイ", 丸善, (1991), p.160.