

Title	ポリ乳酸の改質技術～結晶化度の向上について～
Author(s)	山口, 政之
Citation	ポリファイル, 48(8): 27-31
Issue Date	2011-08-10
Type	Journal Article
Text version	author
URL	http://hdl.handle.net/10119/12847
Rights	本著作物は大成社の許可のもとに掲載するものです。 Copyright (C) 2011 大成社. 山口 政之, ポリファイル, 48(8), 2011, pp.27-31.
Description	

ポリ乳酸の改質技術 ～結晶化度の向上について～

北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科
山口政之

1. はじめに

ポリ乳酸 (PLA) は、次世代を代表するプラスチックとしてこれまで注目を集めてきた。現在でもその傾向は変わらず、さらにコストパフォーマンスが向上してきたことから、今後は特に応用開発に関する研究が増えると予想される。PLA が着目された理由のひとつは、もちろん環境への負荷が小さいことである。しかしながら、最近ではほとんどのポリマー材料が環境負荷に役立つと謳っており、「環境にやさしい」とは何を意味しているのか混乱している。例えば、マスメディアによる情報操作で大きなダメージを受けたポリ塩化ビニル (PVC) も、現在では環境省オフィスのすべての窓枠に使用されるなど、環境低負荷材料として再認識されている。筆者自身、コストパフォーマンスや力学特性などに優れ、かつ、天然物 (塩) 由来の比率が高く、リサイクルへの取り組みが進んでいる PVC は、環境低負荷材料の中心になるべきであると思っている。さて、PLA の場合、環境負荷低減の程度はともかく、その普及は多くの企業にとって大きなビジネスチャンスになることは間違いない。

しかしながら、PLA には欠点も多く、用途分野を広げるためには解決すべき課題が数多く存在する。換言すると、PLA の普及は今後の研究開発によって大きく左右されることになる。ここでは、PLA と他のポリマーを比較し欠点を明らかにすると共に、その解決法に関する考え方を紹介する。

2. バイオマス由来のポリマー

三大素材のひとつであるポリマーはその歴史が浅いものの、現在の生活には既に必要不可欠な存在となっていることは疑う余地がない。ポリマーの大きな用途として、プラスチック、ゴム、繊維が挙げられるが、この中で、ゴムや繊維は、天然ゴムや綿花などに代表されるように石油以外から得られる原材料の比率が比較的高く、全体の約 40% を占める。それに対して天然物由来のプラスチックは、無視できる程度の極端に少ない量しか生産されていないのが実情である。このような背景からも、バイオマス由来のプラスチックに期待が集まることは理解できる。

バイオマス由来のプラスチックとしては、以前より、セルロース誘導体やポリヒドロキシ酪酸 (PHB) などが知られていた。前者は耐熱性に優れると共に優れた透明性を示すことから、機能性光学材料などに使用されている¹⁾。PHB は、1980 年代に ICI から発酵法で製

造された非化石原料のプラスチックとして商業化された。優れた生分解性を示すものの²⁾、コストパフォーマンスに劣ることなどが原因でこれまでのところ工業的に成功しているとは言い難い。また、本ポリマーの特長である生分解性に対する関心が、その後、必ずしも高まっていないことも PHB の普及を妨げてきた一因である。既存の汎用プラスチックは生分解性をほとんど示さず、それらの代替に際しても生分解性が要求される用途は少ない。むしろ、生分解性を示さないことが望まれる用途の方が圧倒的に多い。PLA は PHB に比べ生分解性にかかなり劣るが、これは多くの用途で有利に働くと予想される。

3. プラスチックの耐熱性

現在使用されているプラスチックは、そのほとんどがポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ポリ塩化ビニル (PVC) などの汎用樹脂である。このうち、PE と PP は結晶性高分子、PS と PVC は非晶性高分子に分類される。結晶性高分子の場合には融点 (T_m) を超えると成形加工が可能になり、一方、構造材料としての使用は不可能になる。非晶性高分子の場合には、材料が柔らかくなるガラス転移温度 (T_g) を超えると使用することは不可能になる。図 1 に、汎用樹脂の中では最も耐熱性に優れる PP の弾性率を温度に対してプロットした。固さの温度依存性と考えるとよい。図中には、示差走査熱量計 (DSC) による測定結果も併せて示している。室温より低い温度では、PP の弾性率はかなり高く、この温度領域では PP は脆く割れやすい。また、 165°C を超えると弾性率は急激に低下するが、これは DSC 曲線からもわかるように結晶が融解することに起因する。さらに、室温付近で弾性率が大きく変化しているが、これは結晶化していない PP 成分 (非晶領域) のガラス転移に基づく。このように PP は低温で脆いという欠点があるが、 T_m 以下の比較的高い温度まで使用することが可能である。

PS の弾性率を図 2 に示す。PS の場合、 100°C 付近の T_g を超えると弾性率が急激に低下し、使用することができない。 T_g 付近における弾性率の変化は PP に比べて大きい、これは結晶成分が存在しないためである。非晶性高分子の場合、 T_g に違いはあるものの、ほぼ同様の弾性率変化を示す。

(図 1)(図 2)

PLA の弾性率と DSC 曲線を図 3 に示す³⁾。 T_g である 60°C 付近で弾性率が大きく低下するものの、 $80-100^{\circ}\text{C}$ では弾性率が増加し、そして 150°C 程度で再び急激に低下する。弾性率が温度と共に増加する現象は、昇温過程における結晶化に起因している。本実験では圧縮成形で調製したフィルムを用いて低温側から弾性率を測定しているが、この圧縮成形における冷却条件では PLA は十分に結晶化することができない。その結果、温度を徐々に高めて弾性率の測定を行っていると、 T_g を超えた温度領域で結晶化が進行し、弾性率が増加するのである。本現象は「冷結晶化」と呼ばれ、結晶化速度の遅いポリエチレンテレフタレート (PET) などで顕著に観測される。このような材料は、ガラス転移温度を超えると一時的ではあるが弾性率が極端に低下するため、構造材料として用いることが不可能となる。

すなわち、図3に示したPLAの場合、50°C程度が耐熱限界温度となってしまう。これはPLAの最大の欠点であるといっても過言ではなく、とにかく本特性の改質が材料開発において超えねばならない最低限のハードルとなる。一般的に、結晶性高分子におけるT_g付近での弾性率の大きな低下を防ぐためには結晶化度を高める必要がある。なわち、成形条件の変更や副資材の添加などで成形体の結晶化度が高まれば、PLAの耐熱温度は飛躍的に向上する。T_mを考えるとPPと匹敵する耐熱性を示すことが予想される。

(図3)

4. 結晶化速度の制御

結晶化度は結晶性高分子の物性を決定付ける性質であり、その制御は極めて重要である。また、PLAは汎用樹脂と同じ条件で成形すると、十分に結晶化することができずT_gの低い非晶性高分子となるため、如何に結晶化度を高めるかが実用化への大きな課題となる。結晶化度を高めるには結晶化が十分に進行するように冷却時間を長く設定するとよいが、成形サイクルが長くなりコストパフォーマンスの著しい悪化を招く。そのため結晶化速度を高めることが重要な技術課題となる。

結晶化速度は主に二つの因子で決定する。ひとつは結晶化を開始する点、すなわち核の数であり、もうひとつは結晶核から成長する速度（線成長速度）である。

このうち前者は核となる物質を増やすことが最も有効な対策となる。すなわち、結晶核剤を添加するのである。例えば、層状ケイ酸化合物を用いたPLAのナノコンポジットが優れた耐熱性を示すことが知られているが、本系では、ナノサイズのフィラーがPLAの結晶核剤として作用している⁴⁾。他にもPLAの結晶核剤としていくつかの物質がこれまでに報告されている。Namら⁵⁾は、低分子の脂肪族アミドが、仁賀ら⁶⁾は、芳香族アミド化合物であるN,N',N''-tricyclohexyl-1,3,5-benzenetricarboxamideが優れた核剤能を示すことを報告している。後者の場合、過冷却の非晶状態から加熱した際に特に優れた核剤効果を示す。さらに、透明性を損なわないことも大きな特長である。Liaoらは、ナノスケールのBaSO₄、TiO₂、フェニルホスホン酸亜鉛(PPA-Zn)が優れた核剤効果を示し、少量の添加によって球晶成長が終了するまでの時間が10分の1以下になると報告している⁷⁾（線成長速度が速くなるのではなく、核が増えることで球晶成長できる空間が小さくなる）。Kawamotoらは、Dibenzoylhydrazide化合物の効果を検討し、射出成形における冷却時間がタルク系化合物の3分の1程度になることを報告している⁸⁾。山根らは、L体のPLA(PLLA)に光学異性体であるPDLAを少量添加することにより、PLLAの結晶化速度が増加することを発見した⁹⁾。これは、PDLAの添加により一部のPLLAがステレオコンプレックスを形成し、その融点の高い結晶がその他の溶融状態のPLLAに対し核剤効果を示すことに起因する。また、最近、銅フタロシアニン¹⁰⁾やポリブチレンサクシネート¹¹⁾が優れた核剤性能を示すことが報告されている。我々は、形状異方性のある結晶核剤を流動場で配向させると、同様に分子配向したポリマー鎖の結晶化が促進することを明らかにしている¹²⁾。本方法はPLAにも応用可

能であり、その結晶化度を顕著に高めることができる¹³⁾。なお、成形加工技術を利用したその他の方法として、高速ヒートサイクル成形も最近注目を集めている¹⁴⁾。

一方、結晶核からの線成長速度を高めることも重要である。線成長速度は、結晶化によるエネルギー得が大きいほど速く、また、結晶面上へ分子鎖が移動しやすいほど速い。前者は平衡融点（無限に大きい完全結晶の融点）と結晶化温度との温度差に比例し、後者は T_g からどの程度離れているかによって決まる。すなわち、結晶性高分子の線成長速度は T_g と平衡融点の間の温度で最も高い値を示し、 T_g および平衡融点で0になる（ T_g では分子鎖が動かないため結晶化しない、平衡融点ではエネルギー得がないため結晶化しない）。また、分子末端など結晶を乱す成分が多く存在するとエネルギー得が小さくなるため結晶化速度は低下するが、一般的には分子量が低いと分子拡散が速いため結晶化速度は増加する

PLAの結晶成長を図4に示す。200°Cから急冷し、140°Cで保持（等温結晶化）した際に観測された球晶組織である。球晶の数は結晶核の数とみなすことができ、また、線成長速度は球晶半径の成長速度で表すことが可能である。図5には球晶半径の時間依存性を示しているが、この直線の傾きが線成長速度になる。線成長速度の温度依存性を図6に示す。測定点は少ないが、130°C付近の線成長速度が最も大きい。なお、多くのポリマーでは T_g と平衡融点の中間の温度で線成長速度が最も大きくなることが知られている。PLAの場合、 T_g は58°C¹⁵⁾、平衡融点は207°C¹⁶⁾と報告されており、130°C程度でもっとも線成長速度が速くなることが理解できる。しかしながら、130°Cで冷却するには水を冷媒として用いることができないため、成形機や加工条件に制限が生じる。

(図4-6)

我々はPLAに対して可塑剤として作用するポリエステル系材料（エチレングリコールとアジピン酸から得られる低分子量ポリエステル。以下、EG-AAと記す）を見出し、結晶化速度に及ぼす影響を検討してきた¹⁷⁾。一般的に、可塑剤を添加すると T_g が低下し、特に低温側の分子運動が活発になる。可塑化していないPLAの線成長速度が130°Cで最も高くなることを考えると、EG-AAの添加は汎用的な成形（冷却）条件での結晶化速度を高めることになるので都合が良い。図6には、EG-AAを添加した系の線成長速度も記しているが、特に低温側で著しく向上していることが明らかである。なお、EG-AAを10%混合し80°Cで冷却すると、冷結晶化が観察されない程度にまで結晶化は進む。

EG-AAを添加すると T_g が低下し、室温以下になると軟質材料として用いることが可能になる。さらに、 T_g を室温よりやや高い温度に設定すると、 T_g 以上の温度で形状を変化させ、冷却して形状を保持することが可能になる。このような材料は形状記憶樹脂としての利用が可能となる³⁾。

5. 今後の展望

本文では結晶化速度を向上するための改質技術のみ紹介したが、もちろん、その他にもさまざまな改質技術が検討されているのはよく知られている通りである。現在のところ、

PLA 系材料は、PLA 以外のポリマー分率に富むポリマーブレンドが中心となって開発されているようであるが、今後、PLA が主成分となった場合、結晶化度を高める技術は必ず必要となる。近い将来、市販されている結晶核剤を上回る性能を示す化合物が開発され、結晶化の問題が解決されることを期待している。

参考文献

- 1) 山口政之, *Cellulose Communications*, **17**, 7 (2010) .
- 2) 山口政之, JFE21 世紀財団, 技術研究報告書,
http://www.jfe-21st-cf.or.jp/jpn/hokoku_pdf_2007/26.pdf, 2007.
- 3) M. Yamaguchi, T. Yokohara, Improvement of Mechanical Properties and Processability by Addition of Polyesters, in *Poly(lactic Acid): Synthesis, Properties and Applications*, Ed., V. Piemonte, Chap. 6, Nova Science Publishers, New York, 2011.
- 4) 中條澄, ポリマー系ナノコンポジット, 工業調査会, 2003.
- 5) J. Y. Nam, M. Okamoto, H. Okamoto, M. Nakano, A. Usuki, M. Matsuda, *Polymer*, **47**, 1340 (2006).
- 6) 仁賀助宏, 吉村雅史, 柳瀬広美, 第 56 回高分子年次大会予稿, p.1228, 2007.
- 7) R. Liao, B. Yang, W. Yu, C. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 310 (2007)
- 8) N. Kawamoto, A. Sakai, T. Horikoshi, T. Urushihara, E. Tobita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 244 (2007).
- 9) H. Yamane, K. Sakai, *Polymer*, **44**, 2569 (2003).
- 10) <http://www.spsj.or.jp/koho/pmf/15/5.pdf>
- 11) T. Yokohara, K. Okamoto, M. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 2226 (2010).
- 12) M. Tenma, M. Yamaguchi, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1441 (2007).
- 13) 藤井丈晴, 横原忠, 山口政之, プラスチック成形加工学会年次大会予稿, p.327, 2009.
- 14) <http://www.onosg.co.jp/rhcm/advance.html>
- 15) K. Jamshidi, S. H. Hyon, Y. Ikada, *Polymer*, **29**, 2229 (1988).
- 16) R. Vasanthakumari, A. J. Pennings, *Polymer*, **24**, 175 (1983).
- 17) K. Okamoto, T. Ichikawa, T. Yokohara, M. Yamaguchi, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2304 (2009).

- 図 1 引張弾性率の温度依存性と DSC 昇温曲線 (PP)
- 図 2 引張弾性率の温度依存性 (PS)
- 図 3 引張弾性率の温度依存性と DSC 昇温曲線 (PLA)
- 図 4 等温結晶化過程における PLA の球晶組織 (140°C)
直交偏光子系に鋭敏色板を挿入して観察している
- 図 5 等温結晶化過程における球晶半径の時間変化 (140°C)
- 図 6 線成長速度の結晶化温度依存性 (図中の数字は EG-AA の重量分率を示す)

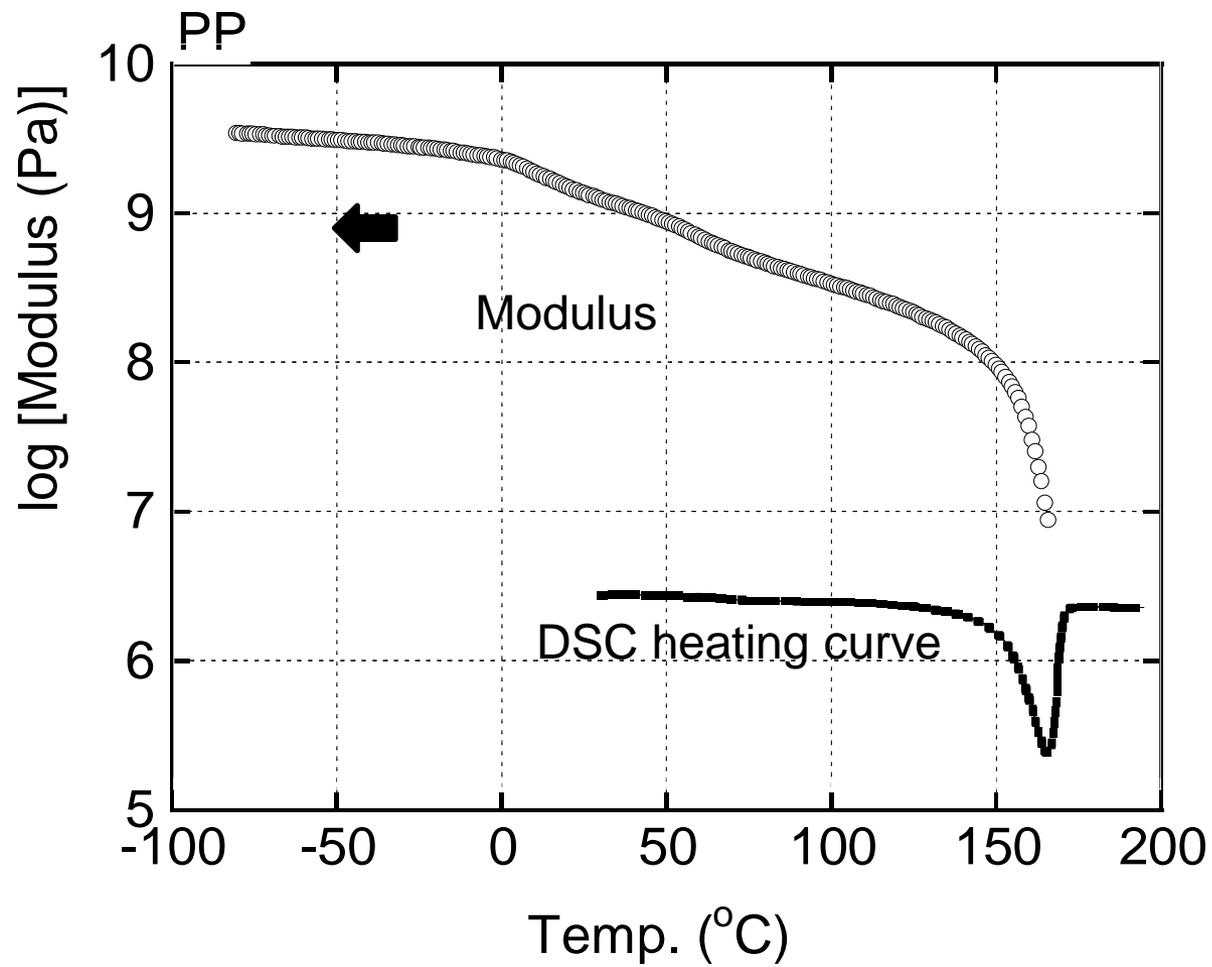


Figure 1

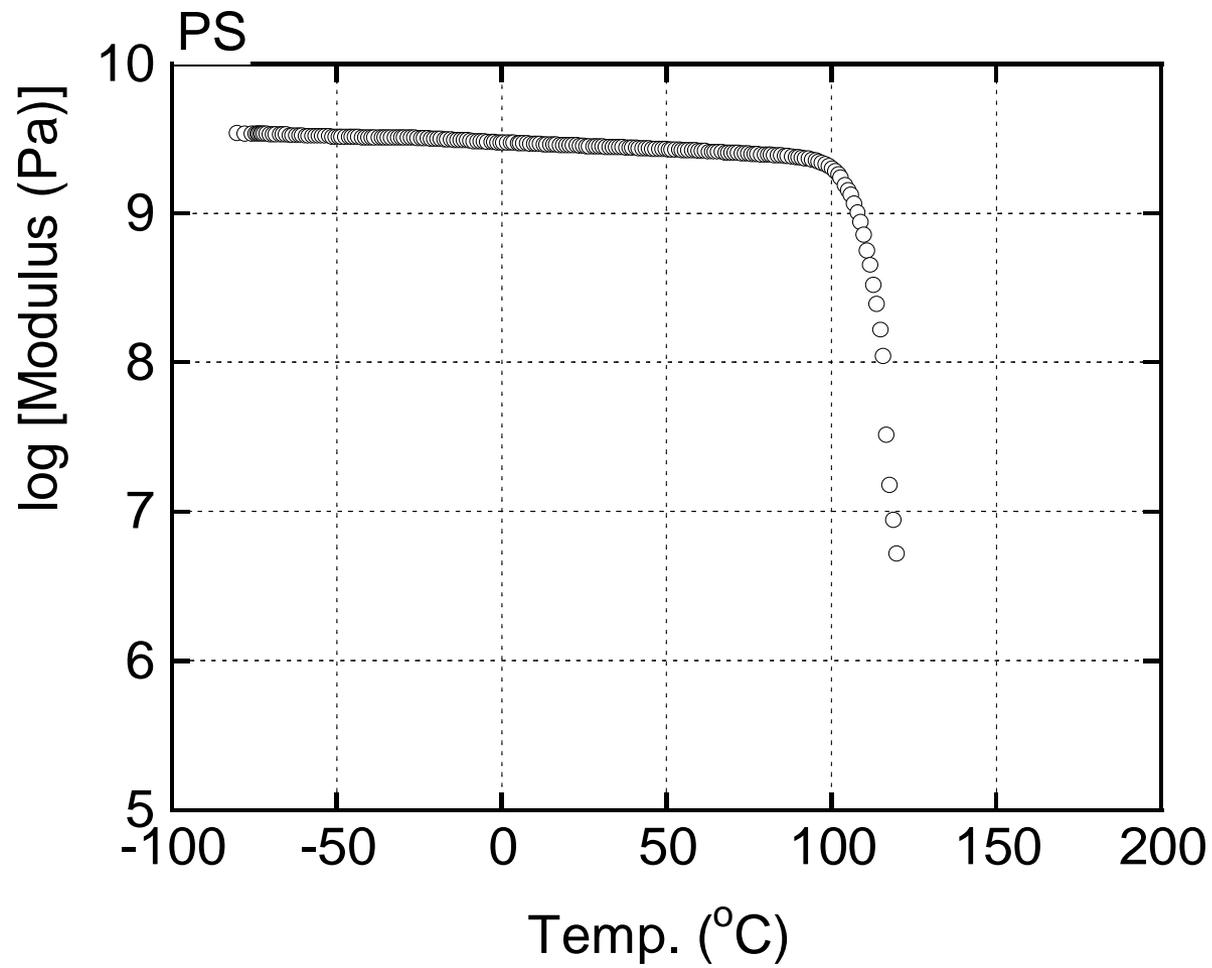


Figure 2

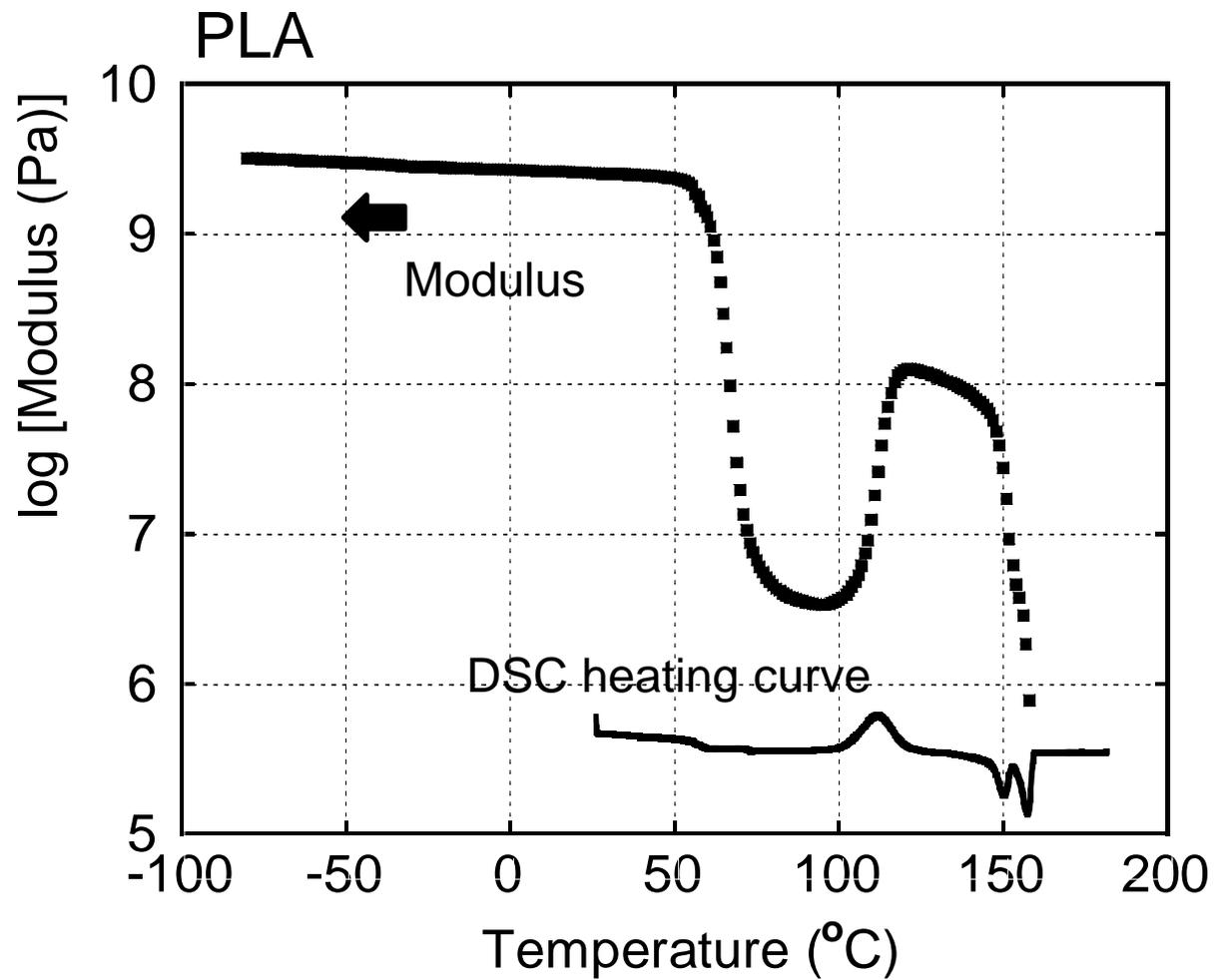
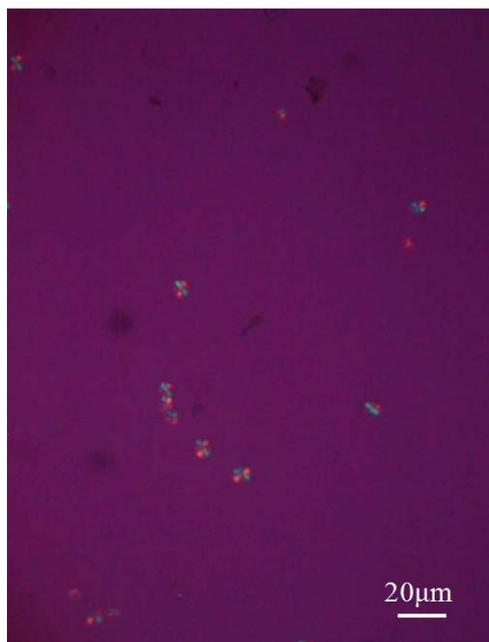
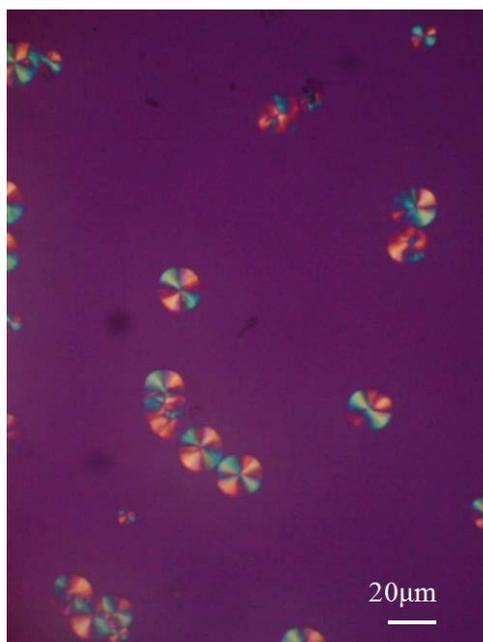


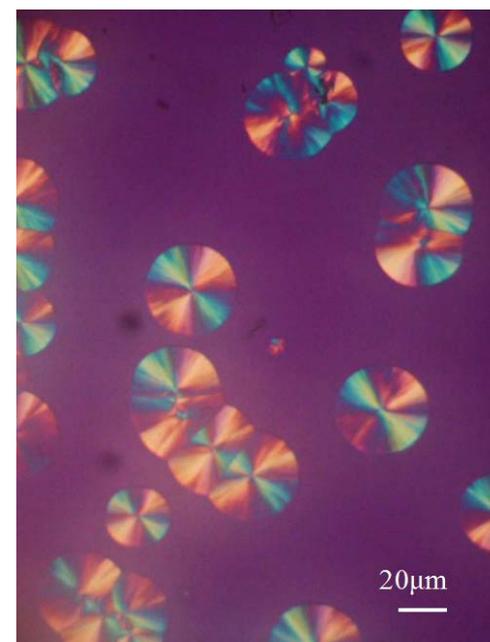
Figure 3



2 min



5 min



10 min

Figure 4

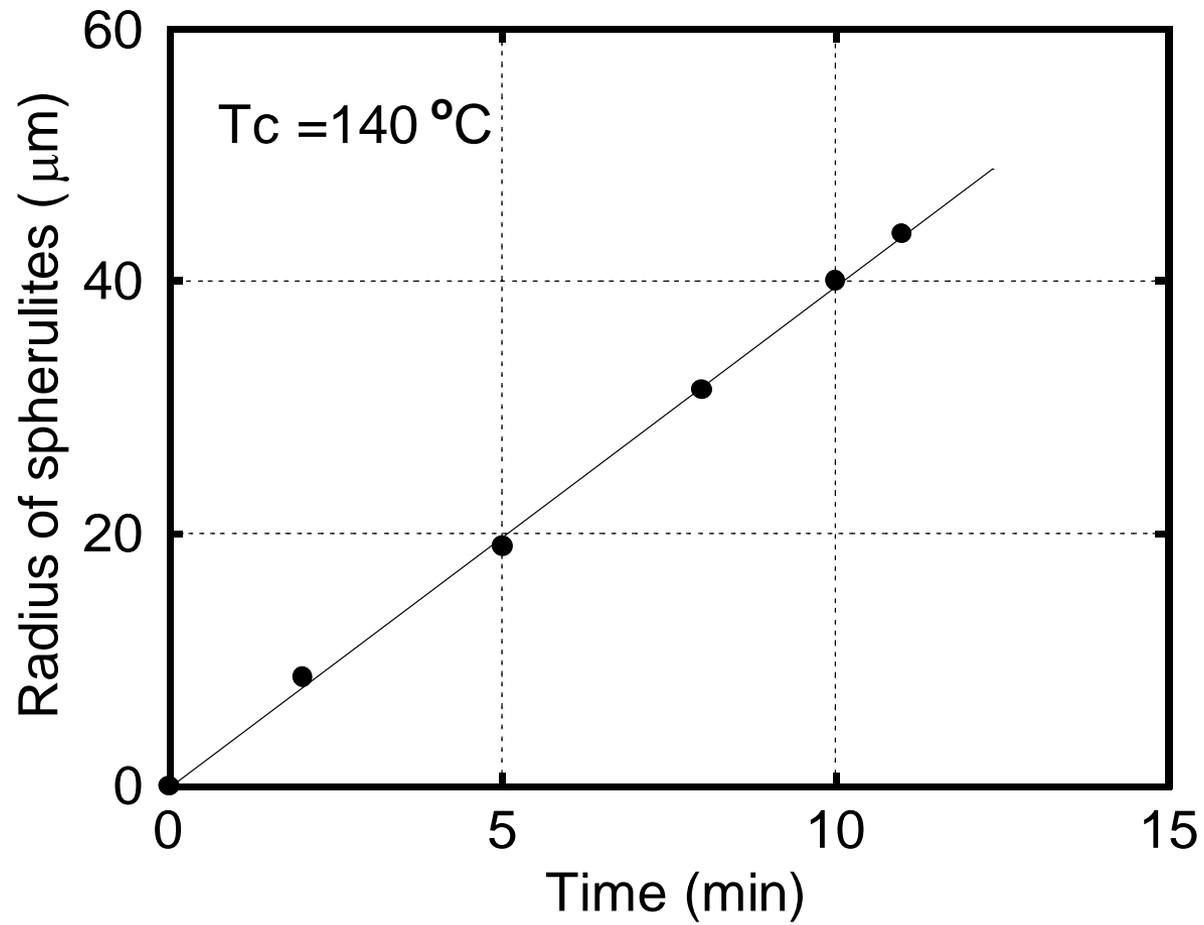


Figure 5

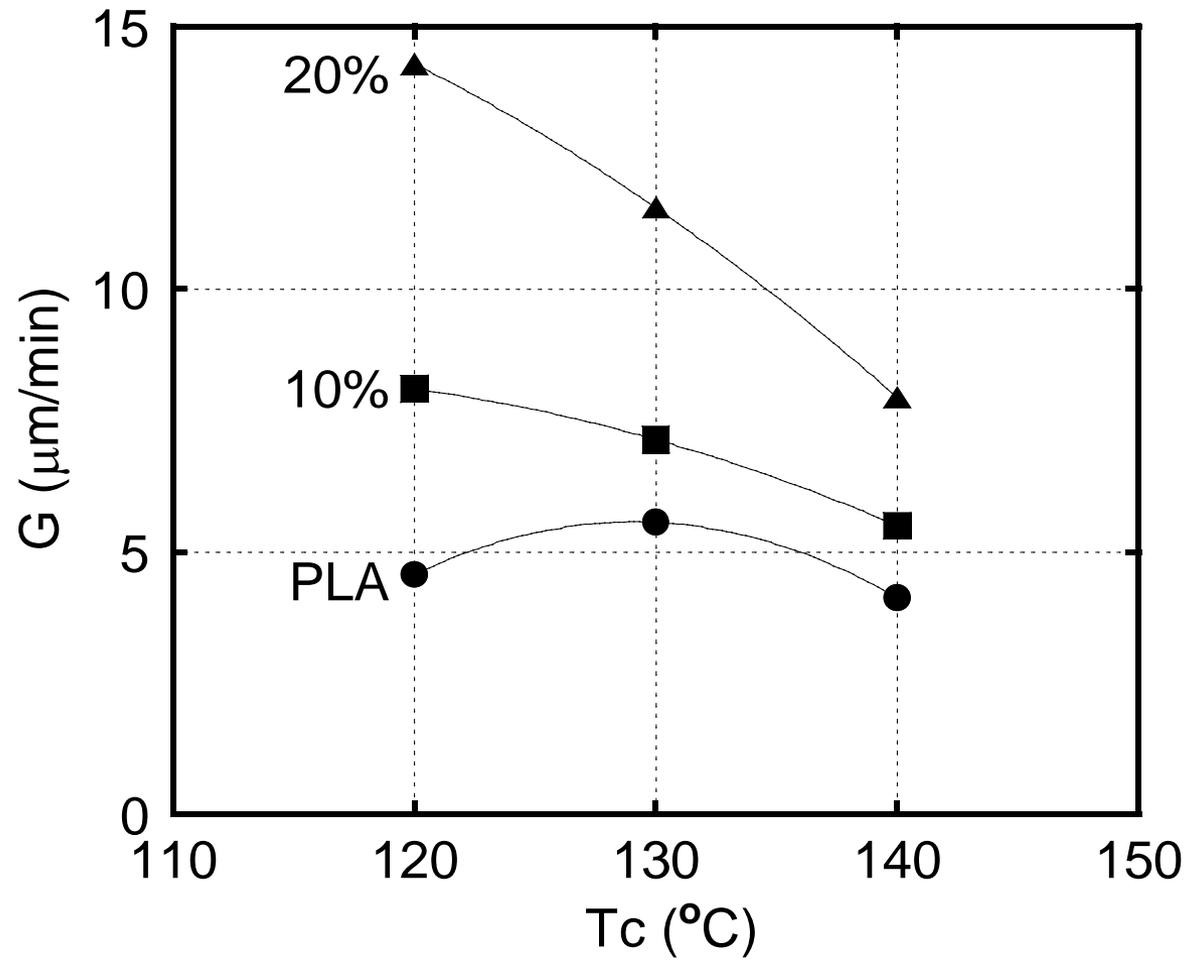


Figure 6