

論文の内容の要旨

論文題目 生分解性ポリマーおよびポリエチレンにおける物性改質
(Improvement of physical properties of biodegradable polymers and polyethylene)
氏名 李冠

1. 序論

近年、石油資源枯渇問題や地球温暖化問題を受けて、地球に優しい植物起源の素材から合成されたバイオプラスチックは、生体適合性や環境負荷低減等のメリットがあることから、医療、環境、エネルギー分野での様々な応用が期待されている。たとえば、生分解性ポリブチレンサクシネート (PBS) は、力学性能が優れており、それに加えてリサイクルの分野での優位性が高いため、従来の発泡材料の代替品として注目されている[1]。しかし PBS は、熱による加水分解という欠点に加え、一般に分子量が低いために熔融粘度が小さく、発泡材料作製時に発泡剤から発生したガスが漏れて気泡が破れやすいことから、発泡材料の作製が困難であった。本研究では、多官能基化合物を用いて高熔融粘度の PBS 材料を作製することで、PBS を用いた発泡材料作製における課題の解決を目指した。また、PBS 発泡材料の架橋反応と発泡剤分解速度を変えながら架橋反応に影響する各因子も検討した。

同じく生分解性ポリマーであるポリ乳酸 (PLA) も熔融粘度が低く、流動性が高いため、フィルム成膜等のプロセスが困難であることから、高熔融粘度の PLA が必要となっている。従来の検討では、PLA に過酸化物を添加し、架橋反応することで熔融粘度を上げていたが[2]、PLA の生分解性が低下することや、加水分解が問題となっていた。そこで本研究では、リアクティブブレンドによる PLA の高熔融粘度化を検討した。

また、PLA は生分解性が優れているものの力学的な性能が低く、特に耐衝撃性が低いことから、構造材料としての用途は大幅に制限されている[3]。最も一般的なポリマーの耐衝撃性改善の手法としては、ゴムやエラストマーと混練することで、材料中に分散したゴム等がエネルギー散逸を担い、耐衝撃性が向上することが知られている[4]。しかし、このゴム添加による手法では、ほとんどの場合、耐衝撃性と引き換えにポリマーの弾性率が大きく低下することが多く、使用用途が依然として限られていた。また、ゴムの添加量には限界があり、ポリ乳酸とゴムの相容性が悪くマクロに相分離した場合には、ゴム添加の効果が見られない場合もある。そこで本研究では、ポリロタキサン (PR) を用い、ポリ乳酸の力学性能の改善を目指した。PR は、線状ポリマーとその線状ポリマーが内部を貫通した α -シクロデキストリン (CD) 環からなる超分子構造体であり、 α -CD を架橋すると、線状ポリマーが架橋点を自由に通り抜けることができるため、従来の固定された化学架橋に比べ、柔軟性や伸長性が優れている。PLA の欠点である耐衝撃性を解決するため、PLA 分子を α -CD と結合し、PR の柔軟な構造を PLA に導入した。本研究では力学特性だけでなく、小角・広角 X 線を用いた構造解析も行い、耐衝撃性の向上をもたらす分子的機構についても検討した。さらに、本系に対してナノシリカを添加した有機無機ハイブリッド材料についても研究を行った。

ポリエチレン (PE) は汎用の石油ポリマーであり、プラスチック用途として広く使用されている。バイオプラスチックを作るため、PE に木材粉を添加する検討を行った。また、付加価値を出すため、本研究では、導電性のあるポリエチレンを探索も実施した。

2. 実験方法

2.1 ポリブチレンサクシネートの発泡材料の作製

ポリブチレンサクシネート (PBS) 100 に対して、ジクミルパーオキサイド(DCP)を 3-6 phr、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン(TMPTAM)を 0-10 phr、発泡材アゾジカルボンアミド(AC)を 1-4 phr 添加し、PBS ペレットと各添加剤をドライブレンドした後、混練機を用いて、110°C、60rpm、10 min の条件で混合した。得られた試料は、ホットプレスを用いて 160°C、10 min、10 MPa の条件で加熱加圧後、印加した圧力を一瞬で取除き冷却したところ、試料はプレスした方向に膨張し、発泡された。作製した試料に対して、粘弾性測定と走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。

2.2 高溶融粘度のポリ乳酸の作製

二軸スクリープ押出機を用い、各加熱ゾーンに応じて 80-160°C の温度を設定し、120 rpm の回転でポリ乳酸 (PLA)、CP と SE を溶融混合し、得られたペレットを 60°C で乾燥後、ホットプレスを用いて厚み 1 mm と 3 mm のシートを作成した。作製した試料について、赤外分光測定 (FTIR)、粘弾性測定、示差走査型熱分析 (DSC) を行なった。

2.3 ポリ乳酸/ポリロタキサンのアロイの作製

ポリ乳酸 (PLA) とポリロタキサン (PR) を重量比で 95: 5 とし、それに架橋剤 HDI を 0 phr、0.2 phr、0.5 phr、0.8 phr、1.0 phr 添加し、PLA と PR のアロイを作製した。具体的な作製手順は次の通りである。まず、PLA と PR のペレットをクロロホルムに入れ、攪拌しながら溶解した。次に架橋剤を添加し、10min 攪拌後、テフロン製の容器に入れ、室温で 7 日間静置して溶媒を除去した。その後、得られた固体のシートを室温で 24hr 真空乾燥してから、ホットプレスを用いて 190°C、50 MPa の条件で加熱圧縮成形し、厚み 0.5 mm のシートサンプルを作製した。

2.4 ポリエチレン改質サンプルの作製

ポリエチレン (HDPE) にガラス繊維 (GF) および木材粉 (WF) の複合材料が研究された相溶化剤として、高密度ポリエチレンをグラフトしたマレイン酸 (HDPE-g-MAH) を使用した。

高導電性低密度ポリエチレン (LDPE) 発泡体、カーボンブラック (CB)、単層カーボンナノチューブ (SWCNT)、および LDPE (CB / SWCNT / LDPE) の三元複合発泡体を作った。

3. 実験結果と考察

3.1 ポリブチレンサクシネート (PBS) の発泡条件の制御

DCP と TMPTAM を添加後、160°C 溶融状態の PBS の動的貯蔵弾性率を検討した。ポリマー分子が動きやすく、分子同士が容易に再配列できる場合にレオロジーの貯蔵弾性率が低く、逆に動きにくく流動性の低い場合には弾性率が高くなる。PBS のみの場合、線状高分子鎖が動きやすく、貯蔵弾性率が低かった。4 phr の架橋剤 DCP が添加され、弾性率が 50 倍以上増加した。これは、DCP の架橋による効果である。さらに架橋促進剤 TMPTAM を添加したところ、TMPTAM も架橋に寄与した結果、弾性率が DCP のみの場合と比べて 10 倍程度向上した。架橋剤を入れることで、PBS の貯蔵弾性率が高くなり、発泡にも利用できる可能性がでてきた。一方、10 phr の TMPTAM を添加した際には、貯蔵弾性率の周波数依存性がほとんど見られなくなった。これは、PBS 全体が架橋してゴム状の

弾性体となったことを示している。材料の架橋密度が高すぎると、高分子の運動性が低くなる。発泡材料の作製には、ある程度のポリマー運動が必要なので、本研究では TMPTAM の量を 6 phr にして発泡を試みた。

増粘した PBS を発泡する際に、増粘架橋反応と発泡剤の分解反応は同時進行するので、両方の時間の最適化が必要となる。ガスが放出される速度に対して、増粘架橋反応が遅くなると気泡が破れてガスが漏れ、逆に増粘反応が速すぎると、PBS が固まってしまい発泡の成長ができなくなる。発泡剤 AC の分解温度は 210°C であるため、Zn 系の触媒を添加して、160°C の加熱温度で反応を行った。ガスが一番多く発生する反応後 100s に PBS の熔融粘度の上昇が始まっている。その結果、ガスが高熔融粘度の PBS の中に保持されるようになる。すなわち、DCP と TOMPTAM の添加量を調整することで、増粘架橋反応と分解反応のタイミングを合わせることができた。

1phr の DCP を添加した際は、PBS の熔融粘度が十分ではなかったため、気泡が破れたり、ガスが漏れたりした様子が SEM 観察で見られていた。一方、3phr の DCP を添加した場合は、発泡に適切な熔融粘度が達成できたため、発泡剤から発生したガスは材料内に保持され、気泡の成長に使われた結果、壁の薄く均一な気泡が形成されている。このように、PBS の熔融粘度の増加速度を制御することにより、発泡剤の分解速度と増粘架橋反応のタイミングを合わせることができた結果、PBS 発泡材料の作製に成功した。

3.2 高熔融粘度ポリ乳酸の作製

PLA/CP/SE のリアクティブブレンドを FTIR で測定した。1750 cm^{-1} に見られた PLA のエステルピークは SE 添加後に弱くなり、O-H 伸縮振動由来のピークは 3510 cm^{-1} から 3464 cm^{-1} にシフトした。PLA はカルボキシル基を含有し、SE は複数の水酸基を有するので、これらの官能基間で水酸結合が新たに形成されたことが FTIR のピークシフトの原因であると考えられる。

CP と SE を 5% 添加すると、低周波域での熔融粘度が大幅に増加している。CP と SE が 3% 以下の場合には PLA/CP/SE はニュートン流体として振る舞うが、CP/SE がさらに増えると非ニュートン流体に変化した。熔融粘度は自由体積や絡み合いと強い相関があることから [6]、PLA と CP/SE の間に化学結合が形成されると、直鎖状であった PLA がグラフトされて分岐構造を形成することで自由体積が小さくなるとともに絡み合いが解けにくくなり、PLA の流動性が大幅に低下したと考えられる。その結果、熔融状態での PLA の粘度が顕著に増大したと解釈できる。

3.3 ポリ乳酸/ポリロタキサンアロイの力学物性

PLA に PR を 5phr 添加することにより、PLA の耐衝撃性がわずかに向上している。さらに、架橋剤 HDI を添加したところ、耐衝撃性が大幅に向上した。特に、HDI の添加量が 0.8 phr の場合に PR の耐衝撃改善効果が最も良く発現し、PR 無添加の PLA に比べ約 6 倍の耐衝撃性を示した。ここで着目すべき点は、PLA の弾性率は PR の添加によりほとんど低下していないことである。通常のゴム添加による耐衝撃性の改善手法では、耐衝撃性の向上と引き換えに、弾性率が大きく低下することが知られている。また PR を使った PLA の耐衝撃性向上の先行研究 [7] でも、耐衝撃性は増加しているが、弾性率が顕著に低下しており、従来のゴム添加による耐衝撃性の改善と同様の結果になっている。これに対して、今回の研究では、弾性率を維持した状態で耐衝撃性の大幅な向上を実現することに成功した。

耐衝撃試験後の破断した試料の断面を SEM で観察した。架橋剤添加なしのサンプルの断面を示す。PLA の中に PR の不均一分散、球状のボイドがたくさん見られ、PLA と PR がマイクロメートルレベルで相分離しており、破断した際に PLA 相と PR 相が剥離したと考えられる。HDI 添加後の SEM 写真では、破断した際の PLA と PR の界面が明確になっていないことから、延性的に破断したと考えられる。HDI を 8 phr 添加して架橋したことで、PLA と PR に化学結合が形成され、サンプルが衝撃破断する際に延性的に破壊していたことが示唆される。本試料では、PLA と PR が架橋して比較的均一に分散し、PR の滑車効果が働いて耐衝撃性が向上し、高耐衝撃性と弾性率の両立に繋がったと考えられる。

3.4 ポリエチレンの力学物性改質

相溶化剤としての HDPE-g-MAH が GF/WF と HDPE の間の界面接着を効果的に促進できることを示しています。GF/WF を組み込むことにより、熱たわみ温度が 120° C を超え、吸水率が 0.7% 未満になり、複合材料の引張強度、曲げ強度、衝撃強度が 55.2 Mpa、69.4 Mpa を超えた。

導電性 PE では、CB と SWCNT には相乗効果があることが判明した。19wt% の CB と 0.05wt% の SWCNT を含む CB/SWCNT/LDPE 複合発泡体の場合、その密度はわずか 0.082 g cm⁻¹ であり、電気伝導率は 2.88×10⁻⁵ S cm⁻³ に達することができた。SWCNT の超低濃度により、導電率が大幅に向上し、LDPE フォームの密度が低下する可能性があることは明らかにした。

4. まとめ

本研究では、生分解性のポリマーの改質と応用について検討を行った。ポリブチレンサクシネートの熔融粘度の増加速度を制御することにより、発泡剤の分解速度と増粘架橋反応のタイミングを合わせた結果、PBS 発泡材料の作製に成功した。また、リアクティブブレンド反応を用いることで、高熔融粘度のポリ乳酸を作製することができた。さらに、ポリロタキサンの特殊構造を利用することで、高い耐衝撃性と弾性率を両立したポリ乳酸/ポリロタキサンアロイを合成した。ポリロタキサンの耐衝撃改善効果が最も良く発現する条件では、ポリ乳酸/ポリロタキサンアロイは、PR 無添加の PLA より約 6 倍の耐衝撃性を示した。この試料中では、ポリ乳酸とポリロタキサンがマイクロ相分離構造を形成し、延性破壊が起こっていることが示唆された。以上のように本研究では、様々な手法を用いてポリマーの力学特性の向上を実現し、ポリマーの応用について数多くの有益な知見が得られた。

参考文献

- [1] C. Song, F. Yoshii, T. Kume. *J Macromol sci, Part A* 2001, 38, 961.
- [2] E. Park, H. Cho, M. Kim, J. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 90(7),1802.
- [3] K. Anderson, K. Schreck, M. Hillmyer. *Polym Rev* 2008;48:85.
- [4] K. Ito, K. Mayumi, and K. Kato. “*Polyrotaxane and Slide-Ring Materials*”, The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK (2016).
- [5] H. Liu, F. Chen, B. Liu, G. Estep, J. Zhang, *Macromolecules* 2010; 43: 6058.
- [6] E. Meaurio, E. Zuza, J.R.Sarasua, *Macromolecules* 2005, 38, 1207.
- [7] X. Li, H. Kang, J. Shen, L. Zhang, T. Nishi, K. Ito, C. Zhao. *Polymer* 55 (2014) 4313
- [8] X. Wen, Y. Lin, C. Han, K. Zhang, X. Ran, Y. Li, L. Dong, *J. Appl. Poly. Sci.* 2009, 114, 3379

