

バイオマスプラスチックの信頼性と物性向上に関する研究(2)

(Ⅱ) バイオマスプラスチックの物性向上について

大山 雅寿*, 井上 由香**, 中居 直浩*, 上田中 隆志*, 中島 啓嗣*
OYAMA Masatoshi*, INOUE Yuka**, NAKAI Naohiro*, KAMITANAKA Takashi, NAKAJIMA Keiji*

要旨 カーボンニュートラル実現に向け、バイオポリエチレン(PE)とポリ乳酸(PLA)の高バイオベース度ポリマーアロイの開発を目的に、バイオ由来の無水イタコン酸(IA)をグラフトした反応性相溶化剤(IAgPE)の添加効果を評価した。PEへのIA修飾過程では主鎖切断による低分子量化が進む一方、IA添加量の増加により架橋反応が抑制されることを明らかにした。この材料をPE/PLAブレンドへ添加することで、降伏応力と弾性率が向上した。特に、低ゲル分率のIAgPEを5 phr添加した系では、延性を維持しつつ高強度化に成功した。形態観察によって、IAgPEがPLAの連続ネットワーク構造形成を促進し、これが力学物性向上と脆性化の主要因であることを解明した。

1 緒言

大気中の温室効果ガス増加に起因する気候変動は、世界規模で深刻な自然災害を引き起こしている¹⁾。この影響は滋賀県においても例外ではなく、記録的な猛暑や局地的な豪雨、大雪による社会インフラへの被害に加え、琵琶湖の全循環の停滞など、固有の生態系や水環境に対して悪影響を及ぼしていると言われている。従って、カーボンニュートラルの実現に向けた取り組みは滋賀県においても喫緊の課題となっている。

こうした状況を踏まえ、当然プラスチック材料開発の分野においても、持続可能なバイオマス資源への転換が強く求められている。中でも期待されているのがバイオマスプラスチックである。バイオマスプラスチックは、原料となる植物が成長過程で二酸化炭素を吸収することから、大気中の温室効果ガスに与える影響が無いとみなされている。現在、様々なバイオマスプラスチックが開発されているが、中でも工業的生産体制が確立されているポリ乳酸(以下「PLA」)は生分解性を併せ持つことから、環境残留プラスチックの解決にも資する素材としても利用拡大が期待されている。しかし、PLAは硬脆性や耐熱性に課題があるため²⁾、様々な部材へと展開するためには、他素材との複合化による改質が望ましい。そこで、工業技術総合センターではこれまで高強度なバイオマス素材であるセルロースナノファイバー(以下「CNF」)に着目し、PLAとの複合化による物性改質とその可能性について検討してきた。具体的に、CNFやマトリックスポリマーの化学修飾による界面制御手法を試み、両者の界面親和性を改善することが力学物性向上へ与える影響を明らかにしてきた。

本年度は、バイオプラスチックの中でも工業材料としての採用が拡大しつつあるバイオベース素材であるバイオポリエチレン(以下「PE」)に着目し、PLAとポリマーアロイ化を検討した。ここで、非相溶であるPLAとPEをアロイ化する

にあたっては、様々な手法が提案されている。本研究では、先に述べた内容に鑑みて、PLAとPEの親和性を向上させる手法として、PEに対してバイオ由来のイタコン酸無水物をを用いた化学修飾を施し、反応性相溶化剤としての機能を付与した。この化学修飾PE(以下「IAgPE」)をPE/PLAブレンド材料に添加することで、材料全体のバイオベース度を高く保ちつつ、界面結合力を強化し、力学物性に与える影響を評価したので、これを報告する。

2 実験

2.1 材料

PLAとして「Ingeo Biopolymer 4032D」(NatureWorks LLC製、MFR=7g/10min(210℃, 2.16kg))を用い、PEとして「Green LLDPE SLH218」(Braskem S.A.製、MFR=22.3g/10min(190℃, 2.16kg))を用いた。PEの改質には、無水イタコン酸(東京化成工業株式会社製、以下「IA」)を用いることとした。IAは再生可能資源から生産されるバイオベース材料であって、各種モノマーと共重合体を形成できるほか、反応性の官能基としてポリマーに導入することもできる。PEへIAを導入するための添加剤は、ジクミルパーオキサイドである「パークミルD」(日油株式会社製、以下「DCP」)を使用した。

2.2 PEへのIA修飾

まず、PEを熱風オープン80℃設定で12時間乾燥させた。次に、循環型バッチ式混練機(Xplore Instruments BV製「MC15HT」)によりヒータ温度165℃、スクリュウ回転数100rpm、処理時間3分の条件で、各材料を所定の割合になるように投入して混練した。得られた材料はコンベアベルトにてストランド形状で回収後、ペレタイザ(株式会社井元製作所製「簡易ペレタイザ」)を用いてペレット状に加工した。以降、この材料をIAgPE(x)と表記する。ここで、xに

* 有機材料係, ** 無機材料係

は添加したIAの量(単位:phr)を表すこととし、(x)の記載がない場合(IAgPE)は材料全般を示している。

2.3 IAgPEの精製

得られたIAgPEの分析を行うにあたり、まず材料中から反応残渣を除去するために、再沈殿による精製を行った。作製したIAgPEを500mg計量し、10gのオルトジクロロベンゼン(東京化成工業株式会社製)を加えて160℃に設定したホットスターラー上で攪拌することでIAgPEを溶解させた。十分に攪拌後、アセトン(富士フィルム和光純薬株式会社製、特級)に滴下した。生じた析出物を吸引ろ過で洗浄し、その後、真空オープン中で乾燥することで精製したIAgPEを得た。後述のFT-IR、GPC、DSC測定はこの精製IAgPEを用いた。

また、PE/PLAブレンドに添加する際、IAgPEに対して溶媒としてアセトンを用いたSoxhlet抽出(75℃、42時間)による反応残渣除去を行い、これを使用した。

2.4 IAgPEを用いたPLA/PEの複合化

まず、PLA、PE、IAgPEを熱風オープン80℃設定で12時間乾燥させた。次に、全ての材料が所定の重量割合になるように計量し、循環型バッチ式混練機で複合化した。複合化時の条件は、温度190℃、スクリー回転数100rpm、処理時間10分とした。得られた複合材料は、2.2同様にペレット状となるように加工した。

2.5 プレスフィルム作製

2.4で得られたペレットを熱風オープン80℃設定で12時間乾燥させた。その後、乾燥後のペレットを卓上熱プレス機(有限会社折原製作所製「卓上型ホットプレスmodel:G-12」)を用いてフィルム形状に成形した。条件は目標厚み300 μ m、成形温度200℃、予熱時間2分、成形時間2分とし、成形後は20℃に通水冷却したアルミブロックで挟み込むことで急冷した。

2.6 分子量分評価

2.3で作製したIAgPEについて、高温GPCシステム(東ソー株式会社製「HLC-8321GPC/HT」)による分子量測定を行った。カラムはWaters Corp.社製「Styragel HT6E, HT4, HT3」を3本直列に連結して用い、溶媒はオルトジクロロベンゼン、測定温度140℃とし、標準試料はポリスチレンを使用した。また、ゲル化率の計算は、PEのGPC曲線面積を基準として各サンプルの面積を比較することで求めた。

2.7 熱分析評価

2.3で作製したIAgPEに対して、示差走査熱量計(TA Instruments製「DSC 2500SR」)を用いて、窒素雰囲気下で測定を行った。始めに190℃まで急速昇温して5分間保持後、50℃/minの速度で20℃まで冷却した。その後、20℃で5分間保持したうえで、190℃まで10℃/minの速度で昇温を行った。

2.8 力学物性評価

2.5で作製した各フィルムについて、万能材料試験機(株式会社島津製作所製「オートグラフAGX-10kNV2D」)を用いて引張試験を行った。サンプル形状は幅5mmの短冊形状とし、測定は最大容量500Nのロードセルを用い、23℃50%RHの環境下、つかみ具間距離25mm、引張速度100mm/minで実施した。なお、測定前の試験片はこの温湿度環境下で24時間以上静置した。

2.9 PLA/PEブレンドのモルフォロジー観察

2.5で作製したフィルムに対しカミソリ刃で断面出しを行い、得られたサンプルにイオンスパッタ(株式会社日立ハイテクノロジー製「MC1000」)を用いて金コーティングを行った。その後、走査型電子顕微鏡(株式会社日立ハイテク製「FlexSEM1000II」)を用いて観察を行った。測定は高真空モードで行い、加速電圧5kV、二次電子検出にて実施した。

3 結果および考察

3.1 熔融混練法によるPEへのIA修飾

2.2の実施にあたり、各材料の仕込量は表1のとおりとした(単位は重量部)。ここで、各材料の名称に付加している括弧内の数字はPE100重量部に対する各材料の重量部を表している。図1に、混練中に印加されたスクリュートルクの経時変化を示す。これより、いずれのデータもトルクが上昇していることがわかる。スクリュートルクは混練樹脂の熔融粘度に相関があることから、いずれの材料も粘度が経時的に上昇していると言える。これは、DCPラジカルとの反応で生じたPEラジカルによってPE同士の架橋反応が発生しているためと考えられる。なお、DCP添加量2phrの系については極端な粘度上昇が生じてしまい、実験の継続が困難であったことから、以降はDCP添加量を0.5phrに固定して検討を行うこととした。

表1 IAgPE作製における各材料の仕込量(重量部)

	DCP(0.5)/IA(2)	DCP(0.5)/IA(4)	DCP(2)/IA(2)
PE	100	100	100
DCP	0.5	0.5	2
IA	2	4	2

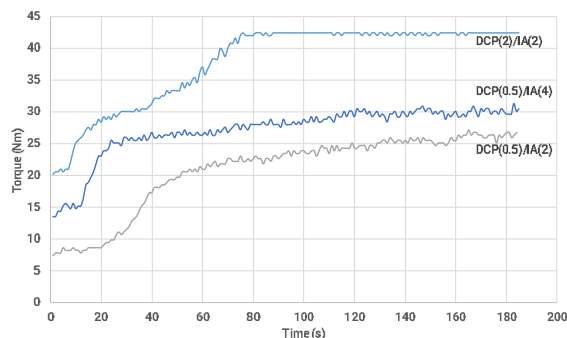


図1 IAgPE作製時の混練トルク

3.2 PEへのIA反応性評価

再沈殿により精製した各IAgPEおよびPEについて、FT-IRの測定結果を図2に示す。IAgPEはいずれも 1750cm^{-1} 近傍にピークが存在している。これはIAが有するカルボニル基に由来すると考えられることから、熔融混練法によってPEにIAをグラフトできていることが確認できた。また、このカルボニルのピークとバックグラウンドの比率はIAgPE(4)の方が大きいことから、ATR測定なので一概には言えないものの、PEへのIA修飾量はIAgPE(4)の方が多いと考えられる。

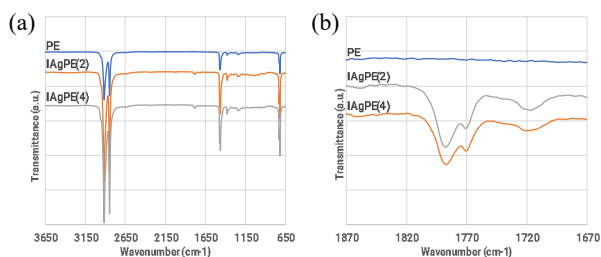


図2 IAgPEのFT-IRスペクトル

(a)測定的全範囲, (b)カルボニル基近傍

次に、このグラフト反応と並行して生じる高分子鎖の二次的な構造変化を明らかにするため、GPC測定およびゲル分率の評価を行った。表2にGPC測定結果一覧を示す。未処理のPEに対し、IAgPE(2)およびIAgPE(4)ともに数平均分子量(Mn)および重量平均分子量(Mw)が低下していた。これはDCPから発生したラジカルによるPEの水素引き抜き後、主鎖の β 切断が進行したためである。同時に、ラジカル同士の再結合による架橋反応(ゲル化)も競合して発生しており、IAgPE(2)では26.14%という高いゲル分率を示した。一方、IA添加量を増やしたIAgPE(4)においては、分子量低下がさらに顕著となる一方で、ゲル分率は17.1%へと低下した。これは、系内に相対的に多く存在するIAモノマーがラジカルと反応することで、高分子鎖同士の架橋反応をIAの立体障害あるいはラジカル消費によって抑制した結果であると考えられる。

表2 GPC測定結果

	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Gel Fraction
LLDPE	47,500	242,000	795,000	5.09	—
DCP(0.5)/IA(2)	29,300	177,000	747,000	6.02	26.1%
DCP(0.5)/IA(4)	19,200	107,000	419,000	5.55	17.1%

続いて、DSCの測定結果を図3に示す。DSC測定の昇温過程において、未処理PEの融点が 124.6°C であったのに対し、IAgPEでは約 122°C 付近へと低下した。これは、導入されたIAや分岐構造がポリエチレンの結晶格子に欠陥を生じさせたことや、PE鎖が短くなったためであると考えら

れる。対照的に、降温過程における結晶化温度は未処理品の 104.9°C からIAgPE(2)で 107.6°C 、IAgPE(4)で 109.3°C へ上昇した。一般的に、架橋点や分岐の導入は分子鎖の運動性を低下させる。しかし、本系においてはグラフトされたIAが核剤として機能したことや、 β 切断による低分子量化が分子鎖間の絡み合いを減少させて分子の再配列を容易にしたことで、降温時の結晶開始が促進されたと考えられる。このように、IAグラフトに伴う分子鎖構造の変化は、熱的特性にも影響を及ぼすことがわかった。

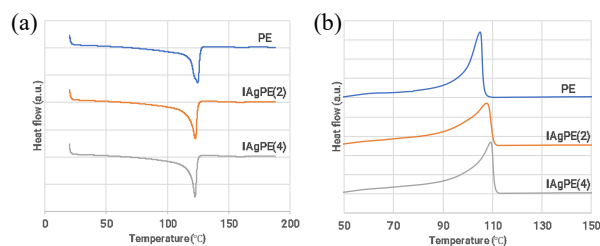


図3 IAgPEのDSC測定結果

(a)昇温過程, (b)降温過程

3.3 IAgPE添加によるPE/PLAブレンドへの影響

2.5で作製したPE/PLAブレンドフィルムの引張試験の結果を図4に示す。引張試験の結果、IAgPE(2)およびIAgPE(4)のいずれを添加した場合でも、無添加系と比較して上降伏点応力および弾性率が全組成にわたり上昇する傾向が確認できた。これは、IAgPE中の酸無水物基とPLAの末端水酸基がブレンド時に反応し、両相間で応力

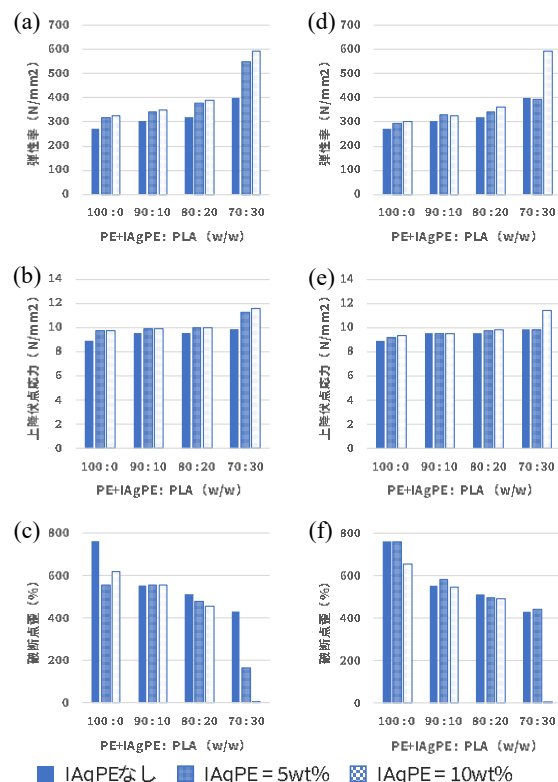


図4 IAgPEの引張試験結果

(a), (b), (c)IAgPE(2)を加えた各物性値,
(d), (e), (f) IAgPE(4)を加えた各物性値

伝達に有効な界面層が形成されたためと考えられる。一方で、材料の延性を示す破断点歪は、添加した相溶化剤の構造特性に強く依存した。3.2で述べたように、IAgPE(2)は26.14%という高いゲル分率を有する。この高ゲル分率のIAgPE(2)を添加した系では、すべての組成において無添加系よりも破断点歪が著しく低下し、材料の脆性化を引き起こした。これは、相溶化剤中の架橋成分がマトリックス中で応力集中の起点となる欠陥として作用したためである。対照的に、低ゲル分率(17.1%)のIAgPE(4)を5 phr添加した系では、架橋構造が少ないことで材料の変形追従性が保たれた結果、無添加系と同等の高い延性を維持しながら強度を向上させることができたと考ええる。しかしながら、IAgPE(4)であっても、PLA比率が高い70:30の組成に対して10phrという過剰量を添加した場合には、破断点歪が急激に低下した。これは、IAgPE(4)の著しい低分子量化に起因し、高濃度の低分子量成分が界面層を脆弱化させたことが早期破断の要因と推測される。

これらの力学特性の変化をもたらした微視的な構造変化を明らかにするため、SEMによる破断面のモルフォロジー観察を行った。その結果を図5に示す。IAgPEを加えない系(PE/PLA=70/30)では、マトリックスであるPE相と分散相であるPLA相の典型的な非相溶の海島構造が観察されるとともに、界面に空隙が確認できた。これに対し、IAgPE(4)を10phr添加した系(PE/IAgPE/PLA=60/10/30)では両相が互いに入り組んで変形している構造が観察された。この形態変化は、IAgPEの添加によってフィルム成形時に変形したPLAが球状にならず、連続的なネットワーク構造を保ったまま固化したことを示している。ネットワーク構造を形成した点については、界面張力の低下によって球状へ戻ろうとする駆動力が低下したことに加え、低分子量化したIAgPE(4)がマトリックスの流動特性を変化させたこと、および30wt%という組成比において相溶化剤が共連続的な構造を熱力学的に安定化させたことに起因すると考えている。また、このネットワーク構造の形成が、前述した上降伏点応力および弾性率の向上を引き起こしていたと考えられる。同時に、PLAネットワーク構造は、材料全体にPLAの性質を発現させることとなる。これによって、高充填系においてPLAの脆性的な破壊挙動が材料物性全体に影響することになったと考えられる。

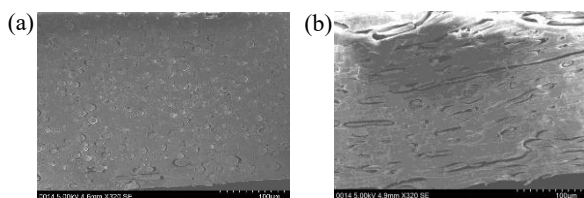


図5 PE/IAgPE/PLAフィルムの断面SEM画像

(a) PE/IAgPE/PLA=70/0/30/

(b)PE/IAgPE/PLA=60/10/30/

4 まとめ

PEとPLAを用いた高バイオベース度ポリマーアロイの開発を目的に、IAを用いた相溶化剤を作成し、その効果を調べた。

まず、IAを用いたPEの変性において、反応系内でのIA添加量が生成物の分子構造に影響を及ぼすことを明らかにした。DCPによるラジカル反応は、PE主鎖の切断による低分子量化を伴うものの、IA添加量を2phrから4phrへ増加させることで、ラジカル同士の再結合による架橋反応が抑制され、ゲル化率を低減できることがわかった。また、PEにグラフトされたIA基および分子鎖切断による短鎖化によって、結晶化挙動が変化することが確認できた。これにより、相溶化剤としての化学的機能と物理的性質をIA添加量によって制御可能であることが示唆された。

次に、作製したIAgPEをPLA/PEブレンドへ添加することで、すべてのブレンド組成において上降伏点応力および弾性率の向上が見られた。これは、PE/PLA界面における酸無水物基と水酸基の化学反応を介した相溶化によるものと考えられる。特に、IAgPE(4)を添加した系では、PLAがマトリックスと一体となって変形する連続的なネットワーク構造が形成されることをSEM観察により確認した。この形態変化は、硬質なPLA相の特性を材料全体に効率良く波及させる上で極めて有効であると言える。

参考文献

- 1) IPCC. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Cambridge University Press, 2021.
- 2) M. Nofar, et al., "Poly(lactic acid) blends: Processing, properties and applications," International Journal of Biological Macromolecules, 125, 607-660 (2019).