

電子線照射を用いたポリ乳酸の柔軟性材料の開発

金澤 進一

Development of Elastic Polylactic Acid Material Using Electron Beam Radiation — by Shinichi Kanazawa —
Sumitomo Electric Fine Polymer has developed a technology for fabricating a brand new elastic material made of electron-beam (EB) irradiated polylactic acid (PLA) in the joint research with the Japan Atomic Energy Agency (JAEA). This new technology enables PLA to be cross-linked by EB irradiation and then swollen in hot plasticizer solution, resulting into a “PLA organogel with plasticizer”. Even though this was performed under a temperature condition of 80 degrees C, the PLA gel contains 40 to 60 wt% plasticizer and keeps softness for at least half a month. Using this technology, several products are under development as materials or components for electronics and automotive applications.

1. 緒言

近年、地球環境問題への対応が益々緊急性を帯びてきている中、石油由来プラスチックを代替することで二酸化炭素の排出を減少させることが出来るとして植物由来プラスチックの使用が広く検討されている。中でもポリ乳酸は、汎用プラスチックに最も近い物性を持つことから工業的大量生産化による低価格化がなされつつあり、早期の汎用化が期待されている。しかし、ポリ乳酸は結晶化が極めて遅く、通常の成型条件では殆ど非結晶状態となりガラス転移温度 60℃以上で形状維持が困難なほど軟化してしまう欠点があり実用化の妨げとなってきた。

当社はこれまでに、(独)日本原子力開発機構と共同で電子線照射技術を用いたポリ乳酸の改質技術開発を進め、電子線架橋によるポリ乳酸の耐熱性の向上、透明性の維持などの効果を明らかにしてきた^{(1)~(4)}。これら技術を用いてポリ乳酸の石油プラスチック代替材料化を進める中で、ポリ乳酸が硬く柔軟性に乏しい点の改良が新たな課題として浮かび上がってきた。

本稿では、以上の経緯から開発に着手した「ポリ乳酸の柔軟化技術」について述べる。

2. ポリ乳酸の柔軟化における課題

プラスチックの柔軟化には、一般に可塑剤が用いられる。ポリ乳酸に対する可塑剤としては、数社からエステル系、グリセリン系などの可塑剤（液体）が市販されており、これらを 20～30 重量%練り込めばポリ乳酸のガラス転移温度は室温付近まで低下させることが可能である。室温で柔軟な状態にするためには、35～40 重量%の可塑剤を配合してポリ乳酸のガラス転移温度を室温以下に低下させる必

要がある。しかし、ポリ乳酸を加熱溶融させた中に混練して均一に混合できる可塑剤の量は 30%程度が限度である。

さらに問題となるのは、混合条件を工夫して限界に近い 30%前後の可塑剤をポリ乳酸に混ぜ込んで、フィルム、シート、或いはペレット状に成型しても、成型品が冷えると同時に可塑剤のブリード（析出）が始まる点である。多くの場合は白化して硬くなったり、成型品同士がブロッキング（接着）してしまう（図 1）。

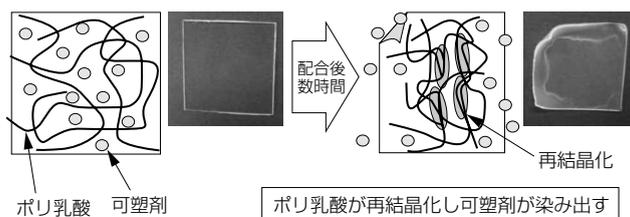


図 1 ポリ乳酸柔軟化の課題

3. ポリ乳酸の再結晶化現象

この現象は、ポリ乳酸の再結晶化現象で説明できる。再結晶化は、非結晶状態のポリ乳酸が、ガラス転移温度以上融点以下の温度で結晶状態に移行する現象であり、示差操作熱量計（DSC）におけるポリ乳酸の熱量曲線では（図 2・下）、100℃付近の発熱ピークとして検出される。

通常のポリ乳酸の再結晶化現象はガラス転移温度 60℃以上の高温でしか起こらないが、可塑剤によりガラス転移温

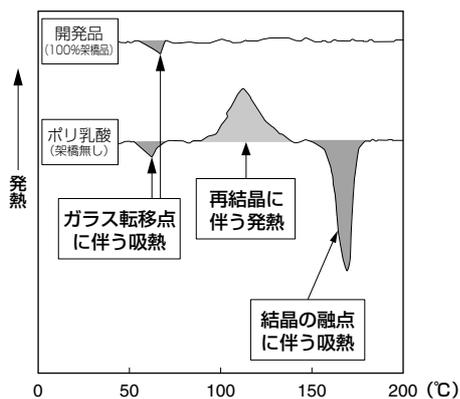


図2 架橋ポリ乳酸のDSC熱量解析

度が常温以下に低下した場合は、常温でも「ガラス転移温度以上」となる。このため、60℃以上の温度でなくとも常温で結晶化が起こることになる。結晶状態になったポリ乳酸は、もはや変形に対して分子が追従出来なくなって柔軟性を失い、さらには分子間に可塑剤を担持するスペースが減少し、行き場を失った可塑剤は外にブリードしてくるようになる。

筆者等は、架橋助剤TAIC（トリアリルイソシアヌレート）を使用した電子線架橋が、ポリ乳酸分子をつないで拘束することによって、このポリ乳酸の再結晶化を防止・抑制することを以前発見した^{(5),(6)}（図3）。これは、架橋によってポリ乳酸の分子の動きを拘束することにより、非結晶状態のポリ乳酸が結晶状態に移行することを阻害するものである。電子線架橋されたポリ乳酸は、図2上に示すDSC曲線のように、100℃付近に見られた非結晶状態から結晶状態に移行する再結晶化の発熱ピークも、結晶による融点の吸熱ピークも全く示さなくなる。

電子線架橋によるポリ乳酸分子の拘束は、可塑剤による柔軟化においても同様の機序で、再結晶化およびそれに伴

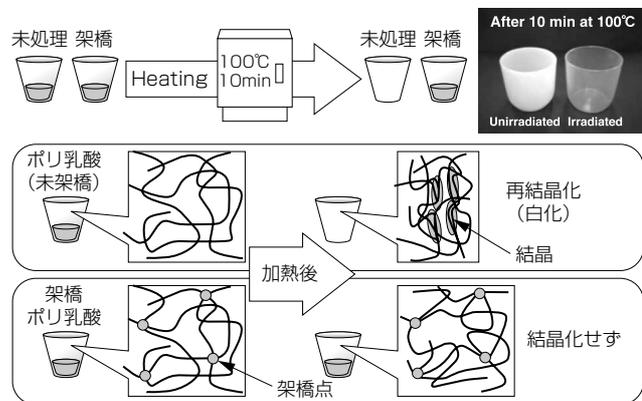


図3 電子線架橋による再結晶化防止

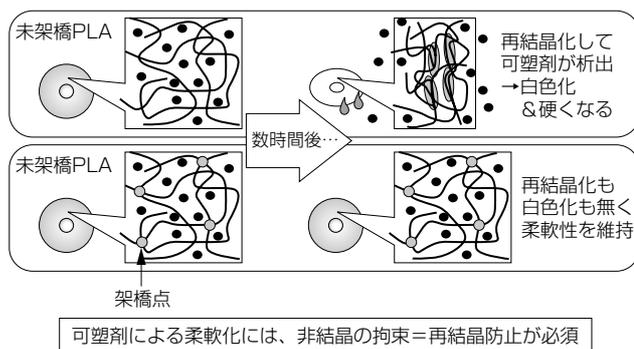


図4 架橋構造の柔軟性維持への効果

う可塑剤のブリードを抑制することが可能であることがわかった（図4）。

4. ポリ乳酸への可塑剤の複合化技術

電子線架橋の再結晶化防止効果から図4のような電子線架橋によるポリ乳酸における可塑剤のブリードの抑制できると理論上は考えられたが、実際にその効果を確認することは難しかった。可塑剤の析出や再結晶化は、実際の製造工程で電子線照射する前の成型品を作製した時点で始まってしまうからである。

通常の電子線照射製品の製造工程は、図5左に示すようなものとなり、まずは含有成分を熔融混合し、次に成型、最後に電子線を照射する。電子線架橋は分子を架橋して繋ぎ、熱に対して不溶化する技術であり、架橋されたポリ乳酸は熱可塑性を失い加熱熔融成型できなくなる。したがって成型より前に電子線を照射することは通常できない。可塑剤20重量%含有してガラス転移温度約30℃のポリ乳酸に対する、電子線架橋の可塑剤・柔軟性維持の効果は認められたものの⁽⁷⁾、40重量%以上の可塑剤を担持したポリ乳酸を得ることはできなかった。

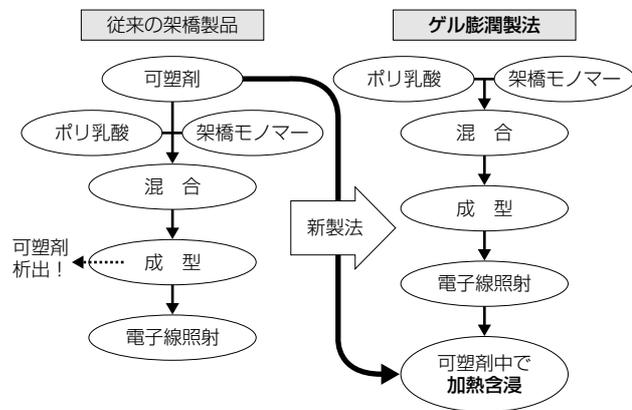


図5 可塑剤配合方法の改良

我々はこの課題に対して、電子線架橋したポリ乳酸を可塑剤でゲル膨潤させる方法を開発した。すなわち、可塑剤を予め混練する従来法（図5左）に対して、電子線架橋後に可塑剤に浸漬・加熱して、ポリ乳酸を可塑剤でゲル膨潤させることで両者を複合化する方法（図5右）である⁽⁸⁾。

ゲル膨潤現象は、紙おむつや生理用品に使用されている高分子水ゲル（架橋アクリル酸）による水の吸収が一般的である（図6）。架橋されたアクリル酸は、水をその体積の数100倍も吸収して閉じこめる。

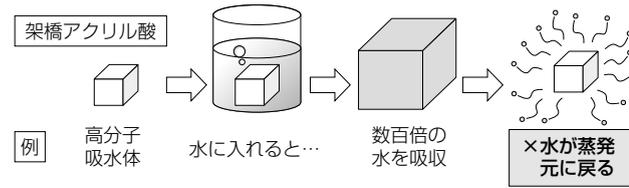


図6 ハイドロゲルによる吸水

開発したポリ乳酸ゲルは、水ではなく可塑剤を同様のメカニズムで吸収させたオルガノゲルとなっている。そのため、膨潤率（可塑剤の吸収率）は100%前後であるが、最大70重量%の可塑剤の担持が可能である。

効率よくゲル膨潤させるにはガラス転移温度以上の加熱が必要であり、また、このゲル化には電子線等による架橋が必須であり、架橋していないと可塑剤に溶解してしまうか架橋が十分でないと一部が再結晶化して白化してしまうため、ほぼ100%架橋したポリ乳酸を使用する必要であることが分かった⁽⁸⁾。

5. 柔軟化ポリ乳酸の特性

5-1 実験サンプルの作製 ポリ乳酸（三井化学(株)製レイシア H440）に、TAIC（デグサジャパン製 TAICROSS）を5重量部添加して2軸押出機にて180℃で混練し得られたペレットを熱プレス機にて0.5mm厚のシートを作製した。このシートを真空パック状態で、10MeV12mAにて90kGy電子線照射した。この架橋ポリ乳酸シートは、クロロホルムを使用した析出試験でゲル分率がほぼ100%であった。このシートを理研ビタミン(株)製可塑剤リケマール PL-710 および大八化学(株)製可塑剤 DAIFATTY-101 に液中含浸し、120℃6時間加熱してゲル膨潤させたのちに室温に戻した。可塑剤の担持量は、各々40重量%、および60重量%であった。

一方、180℃の2軸押出機にて可塑剤とポリ乳酸を熔融混合したが、30重量%以上の可塑剤を混合したサンプルは安定に作製できなかったことから、可塑剤20重量%をポリ

乳酸に加熱混練した後に、同様に熱プレスしてコントロールサンプルとした。

以下にその各特性評価の結果について述べる。

5-2 プリード抑制効果 80℃恒温槽内での柔軟化ポリ乳酸のプリード試験結果を図7に示す。サンプルはいずれも80℃の高温でも白化や変形は無く、柔軟性を維持しており、80℃で15日間経過しても重量減少1%以下であった。一方、20重量%の可塑剤を加熱混練したコントロールサンプルは、可塑剤の殆どが10分と持たずにプリードしてしまった。

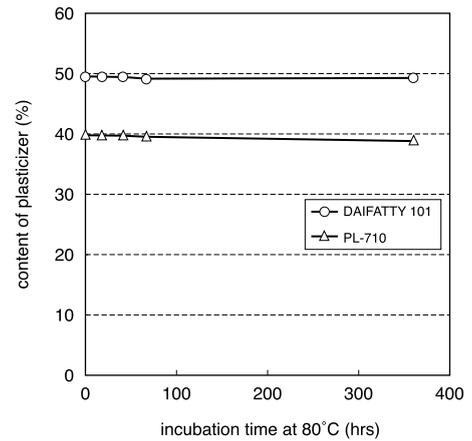


図7 80℃における柔軟化ポリ乳酸の可塑剤量変化

電子線架橋無しでは可塑剤を40%担持させること自体困難であったことを合わせ考えると、電子線架橋には著しい可塑剤のプリード抑制効果があることが判る。

5-3 力学的特性 図8は、可塑剤をゲル膨潤する前の架橋ポリ乳酸サンプル、DAIFATTY-101を60%担持させた柔軟化ポリ乳酸サンプルの、動的粘弾性測定（DMS）における貯蔵弾性率E' およびtanδ測定結果である。

電子線架橋によりポリ乳酸の耐熱性は、融点以上の高温まで維持されるが、Tg60℃前後の弾性率の著しい低下は抑制できない。柔軟化ポリ乳酸では、Tgは-50℃以下に低下

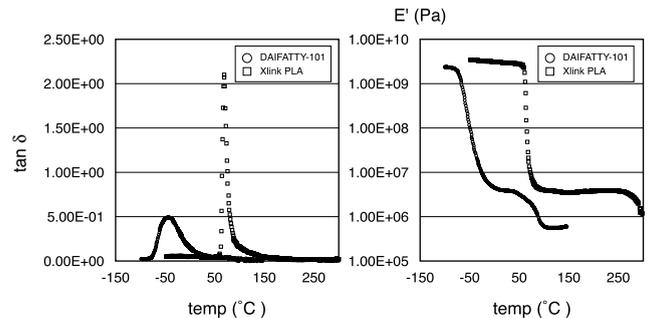


図8 柔軟化ポリ乳酸のDMS特性

しており、その柔軟性がT_g降下によるものであることが分かる。柔軟化ポリ乳酸は、60℃付近における弾性率の低下は小さく、一般にプラスチックに求められる使用領域0℃から100℃以上の範囲では安定した弾性率・強度を示した。次に引張試験における抗張力-伸びS曲線を図9に示す。ポリ乳酸単独では、引張強度は強いものの数%しか伸びない。一方、可塑剤を30%練り込んだだけでは、伸びは増えるものの強度は出ない。以上の2例は各々、ポリ乳酸のガラス転移温度以下とガラス転移温度以上の強度特性に等しいといえる。これに対して柔軟化ポリ乳酸（40% PL-710 担持サンプル）は、100%近い伸びと適度な強度を示し、しかもエラストマー様の弾性的曲線を示すことが分かった。

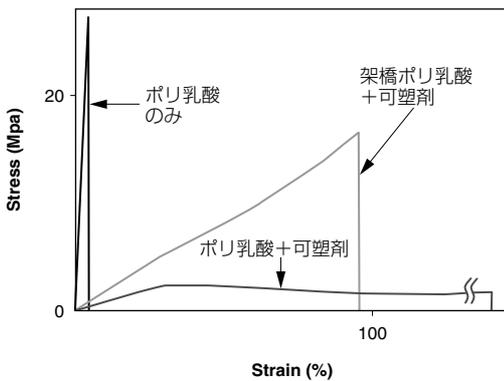


図9 柔軟化ポリ乳酸のS-S特性

この「弾性体」様の特性は、同様の電子線架橋構造を持つ熱収縮チューブが加熱によって形状復元する現象と同様の効果であると推定される。すなわち、可塑剤によって柔軟化した架橋ポリ乳酸ゲルは、その架橋構造に基づく変形に対する形状復元能を、熱収縮材と同様の機序で持つと考えられる（図10）。

5-4 微細構造 ポリ乳酸の微細構造を観察するために透過電子顕微鏡観察を行った。可塑剤は液体のため、可塑剤の代わりにスチレンモノマー中に架橋ポリ乳酸シートを含浸、70℃でゲル膨潤させたのちに密閉状態で60kGy電子線照射して、ポリ乳酸のゲル内でスチレンを架橋させて、IPN構造化したサンプルを使用した⁽⁹⁾。

写真1中、ポリ乳酸は白色、ポリスチレンは黒色に見えており、この観察像から約20nmのナノサイズの孔を持つ網目状のネットワーク構造を呈していることがわかった。すなわち、柔軟化ポリ乳酸はナノレベルの微細なスポンジ様の多孔質構造内に可塑剤を担持した構造となっており、高い可塑剤の吸収力およびブリード抑制効果を示すと考えられた。

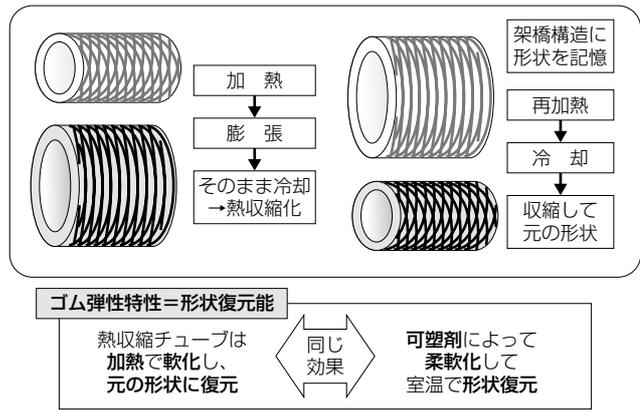


図10 弾性的特性のメカニズム

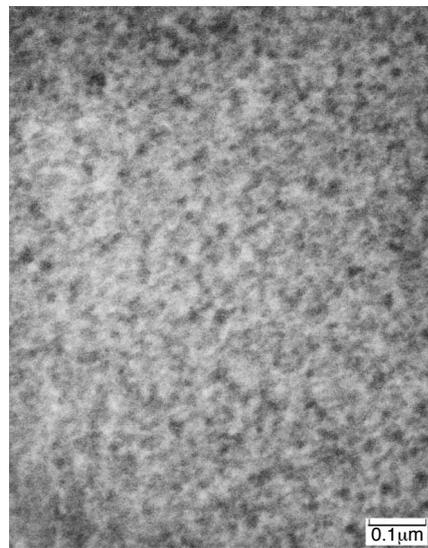


写真1 柔軟化ポリ乳酸のTEM像

6. 結 言

ポリ乳酸に高濃度で可塑剤を複合化する方法を開発し、従来に無い柔軟で弾性を持つポリ乳酸材料の開発に成功した。新規に開発された技術では、ポリ乳酸を電子線照射してナノレベルの架橋ネットワーク構造にした後に可塑剤でゲル膨潤させ、「可塑剤のオルガノゲル」とすることで高い可塑剤維持力、エラストマー様の弾性を実現している。現在この技術を応用した電子機器や自動車用材料・部品の材料開発を進めている。

参 考 文 献 -----

- (1) 吉井等、特開2005-125674
- (2) 吉井等、特開2005-126603
- (3) H.Mitomo et al, Polymer 46, 4695 (2005)
- (4) N.Nagasawa et al, Nucl.Instr. and Meth. in Phys.Res., B235, 616 (2005)
- (5) 川野、金澤、藤田、工業材料 52、10、92 (2004)
- (6) 金澤等、特開2005-306943
- (7) 金澤、川野、特開2007-92031
- (8) 金澤、川野、特開2007-92022
- (9) 金澤、特開2007-182484

執 筆 者 -----

金澤 進一：住友電工ファインポリマー(株) 開発部 参事
