<総合論文>

(受理：平成 22 年 11 月 16 日)

天然ゴム複合化による高強度ポリ乳酸樹脂の開発

白石 浩平^{*,***}・相良 宗作^{*}・原田 大^{*}・
杉山 一男^{*}・矢野 徹^{**}・阪口 敬子^{**}

要 旨

高植物度の産業用部品の開発を目的に、ポリ(L-乳酸)(PLA)の物性改善を未加硫天然ゴム(NR)、エポキシ化天然ゴム(ENR)を主成分として、結晶化促進剤および加水分解抑制剤の添加によって行った。ここに結晶化促進剤は開発したポリ(D-乳酸)とデンプン共重合体(COPLA-DTM)と加水分解抑制剤としてのポリカルボジイミド(PCDI)を用いた。5%W/WのCOPLA-Dおよび3%W/WのPCDI添加で10%W/WのNR/ENRの添加によって、実用化の上で重要となる耐加水分解性を保持し、かつ97%W/W植物由来のPLA複合材料でポリプロピレン樹脂レベルの耐衝撃性および耐熱性を示す樹脂を調製することが可能となった。

1. はじめに

ポリ乳酸はとうもろこしなどの植物を原料としているため、バイオマス由来成分の割合が全体量に対して99%以上と高く、溶融成型が可能であることからバイオプラスチックの中でも特に注目されている。ポリ乳酸は主に、フィルムや食器、農業・林業資材に利用されている。(米)ネイチャーワークス社は2002年に年間14万トンのポリ乳酸を生産できるプラントを稼動開始した。ポリ乳酸は生産規模、実用化レベルからもっとも代表的な非化石資源の樹脂で、医療、自動車、電化製品、食品などの各産業で使用が検討される従来の汎用樹脂に匹敵する利点を兼ね備えた素材である¹⁾。

しかし、ポリ乳酸には、従来の汎用樹脂と比較して結晶化が遅い、耐熱性が低い、脆弱で耐衝撃性が低い、加水分解反応をしやすいため長期的安定性に欠けるなどの問題がある¹²⁾。

一般的に樹脂の耐熱性に作用する因子として、①結晶核の生成速度と②結晶が成長する速度が知られている³⁾。結

晶核の生成を促進する材料(結晶化促進剤)としてタルクなどの無機系核剤、金属石けんなどの有機系核剤を添加することでそれぞれ①、②の速度が上がり、耐熱性は向上する。さらに、ポリ乳酸の耐熱性向上については前述の結晶化促進剤を用いた方法以外に、ステレオコンプレックスを応用した方法も報告されている^{3,4)}。乳酸には、L体とD体が存在し、L体からなるポリ(L-乳酸)(PLA)とD体からなるポリ(D-乳酸)(PDLA)をブレンドすると、ステレオコンプレックスを形成して、ポリ乳酸単体より高い融点を示すようになり耐熱性は向上する。

また、D-乳酸とデンプンの共重合体(COPLA-DTM)を結晶核剤として用いることでPDLAより速く結晶化し、より高い耐熱性を示すことが報告されている⁵⁾。

一方、非晶性のポリマーやPLAと脂肪族アルキル鎖を有するものの共重合体などを添加し、ガラス転移温度を下げ、耐衝撃性を向上させるものや、ポリ乳酸中にソフトなドメインを構築することで耐衝撃性を向上させるものが報告されている³⁾。

PLAを含むポリエステルは、ポリマーの末端基であるカルボキシ基、およびPLA中のエステル基が加水分解を受けて、生成するカルボキシ基が酸触媒として作用し、加水分解による劣化が進行するため、長期安定性に欠ける。従って、加水分解による劣化を防ぎ長期安定性を実現するには、素材中に存在するカルボキシ基を低減させる素材をポリエステルに添加すればよい。例えば、ポリ乳酸へのカルボジイミド基を有するポリマーの添加によって長期安定

* 近畿大学大学院システム工学研究科
東広島市高屋うめの辺 1 〒739-2116

** 西川ゴム工業株式会社 技術開発部
広島市西区三篠町 2-2-8 〒731-8510

*** 近畿大学次世代基盤技術研究所
東広島市高屋うめの辺 1 〒739-2116
(原稿受付日：平成 22 年 9 月 1 日)

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

Run	PLA (%wt)	COPLA-D (%wt)	PCDI (%wt)	Impact strength	DTUL ¹⁾
				kJ/m ²	°C
PLA	100	—	—	3	53
A-1	100	5	—	2	114
B-1	100	5	3	4	57
B-2	100	5	3	4	110

1) DTUL represents deflection temperature under load.

性を実現している報告がある^{6,7)}。

現在、PLA の物性改善に関して、耐熱性・耐衝撃性および耐加水分解性の全てを満たし、さらには 100%に近い天然由来の素材からなるポリ乳酸複合体を開発した研究例はない。

そこで、本研究では、PLA に各種添加剤を配合し、汎用樹脂と同等もしくはそれ以上の物性を示し、ほぼ 100%植物由来材料からなる材料の開発を目的とした。PLA に結晶化促進剤である COPLA-D を添加し、耐熱性の改善を試みた。PLA の耐衝撃性を PLA 中にソフトドメインを分散させることによる改善法を植物由来で柔らかい素材である天然ゴム (NR) を用いて検討し、その際に NR と同様に植物由来であるエポキシ化天然ゴム (ENR) を用いて NR の分散性向上をはかった。PLA にポリカルボジミド (PCDI) を添加し、耐加水分解性の改善を検討した。

2. 耐熱性の改善 (結晶化促進剤)

PLA はポリプロピレン代替として、例えば、自動車内装部品として、石油系樹脂との配合等を含めて盛んに研究されている。筆者らは、経済産業省支援の地域新生コンソーシアム事業にて、PLA 改質材料を自動車用内装部品として実用化することをターゲットとして研究を行ってきた。自動車内装用途では多くの厳しい物性が求められ、直射日光の当たるインスツルメント・パネルの上部では 120°C 以上の高い耐熱性⁸⁾が必要とされる。樹脂成分のドライブレンド、混練とペレット化、射出成型の実用化可能な工程で、物性改善を目指した⁵⁾。

一方、PLA の特徴の一つである加水分解性は産業用部品としての用途としてはしばしば弱点となり、適度な耐加水分解性の付与が必要となる。耐熱性および耐加水分解性の向上を目的に、PLA (三井化学 (株): レイシア H100) に加水分解抑制剤として市販されている PCDI (日清紡 (株) 製カルボジライト LA-1)、結晶化促進剤 COPLA-D をそれぞれ 5%W/W 部、3%W/W 添加し物性を確認した。配合比と物性測定結果を Table 1 および Fig. 1 に示す。

結晶化促進剤 COPLA-D を添加した配合 A-1 の耐衝撃性 (Izod 衝撃強度: JIS K7160) はいずれも PLA 単体と比較して、大きく変化しないが、耐熱性 (JIS K7191-

Fig. 1 Effect of addition of crystallizer and hydrolysis retarder on the mechanical properties of PLA composites.

2Be methods) の飛躍的な向上を認めた。しかし、結晶化促進剤および加水分解抑制剤を添加した配合 B-1 の耐熱性は配合 A-1 と比較して若干向上するものの、耐熱性は大きく向上しない。110°C、2h アニールした試験片 B-2 の耐熱性は A-1 と同様に大きく向上した。これは、PCDI を添加すると混練中に、PLA 鎖のカルボキシ基末端およびヒドロキシ基末端と PCDI のカルボジイミド基が反応し、PLA 鎖の分子運動が抑制され、結晶化速度が低下したためと考えられる^{6,7)}。

得られた試験片を用いて、50°C、95%RH の恒温恒湿下、6weeks 放置したのち、引張強度 (JIS K7113) 測定による耐加水分解性の試験を行った。B-1 および B-2 の配合では、いずれも加水分解試験前の 100%の強度が保持され、PCDI 添加によって耐加水分解性能が向上することを認めた。3%W/W 添加することで長期安定性を保つことができると考えた。なお、本配合系では、添加 PCDI が 1%W/W 以下では、上記試験による強度を保持できなかった。

3. 耐衝撃性の改善 (柔軟性樹脂と相溶化剤の添加)

自動車用部品では使用部位によって、上記の耐衝撃強度では不足であるため、耐衝撃性を大幅に向上させる必要がある。著者らは、軟質化剤に生分解性ポリカプロラクトン、軟質化剤と PLA との相溶化剤にポリプロピレングリコール/コハク酸重合体と PLA をセグメントとする AB 型のブロック共重合体を用い、硬軟二相構造をもつ PLA 複合材料を調製した。硬軟二相が連続相となった本 PLA 複合材料は、自動車部品として使用可能な耐熱性と耐衝撃性を示した⁹⁾。このとき、本 PLA 複合材料は高性能であるの

みならず、いわゆる植物度を約 80%W/W まで飛躍的に向上させることができた。しかし、軟質化剤および相溶化剤の一部は化石資源由来であるため、添加剤のコスト低減と植物度をさらに高めるために、軟質化剤を天然ゴム (NR) に転換した。

PLA と NR の溶解度パラメーターはそれぞれ 20.7 (MPa)^{1/2}, 16.2~17.0 (MPa)^{1/2} であることから両者は相分離していると考えられる^{10,11)}。従って複合体中に NR を均一に細かく分散させるためには PLA と NR の相溶化剤が必要となる。そこでエポキシ基を持つ ENR に注目し、PLA と NR の相溶化剤への応用を試みた。ENR も NR と同様に PLA と非相溶であるが、ENR のもつエポキシ基と PLA の末端基が反応したイソプレン鎖と PLA 鎖を合わせもつグラフトコポリマーが混練中に生成されることが報告されている¹²⁾。ENR と PLA からなるグラフトコポリマーは NR と PLA の相溶化剤として働くと考えられる。また、加水分解抑制剤 PCDI のカルボジイミドとエポキシ基が反応することから、非相溶の PLA および NR/ENR 界面が PCDI によって接着強化されることも期待される。まず、PLA と ENR (エポキシ化度: 50%: (EPOXYPRENE50: Mu-ang Mai Guthrie Public Co., LTD.製) を 1:1 の割合で混練し、ペレットを得た。熱重量分析 (TG) を用いて PLA/ENR ブレンドの相溶性を評価し、間接的にグラフト体の生成を確認した。結果を Fig. 2 に示す。

PLA, NR (Pale Crepes 1 号: スリランカ産) および ENR 単独および PLA と NR 混合ペレットはすべて 300°C まで大きな重量変化を示さない。しかし、PLA と ENR 混合ペレットは 200°C から分解し、分解温度が低下した。非相溶系アロイに相溶化剤が混入することで熱分解温度が低下することが報告されており¹³⁾、混練中に生成した ENR と PLA のグラフト体が両者の相溶性を向上させていると考えられる。

PLA に NR, ENR, COPLA-D および PCDI を Table 2 に示す配合比で添加し、偏光顕微鏡を用いてソフトドメイン、つまり PLA 中の混合ゴムの大きさの変化から相溶性を評価した。結果を Fig. 3 に示す。ENR の添加量が増大すると共に、ソフトドメインのサイズが小さくなっている。従って、ENR は NR を PLA 中に分散させる助剤として有用だと考えられる。ところで、複合体中に分散するソフトドメインサイズが耐衝撃性に影響することが知られており、ポリマーアロイによる耐衝撃性の向上では、ソフトドメインが擬似的な欠陥部となり、そこへ応力が集中する。複合体に衝撃応力を与えた場合、ソフトドメインを球形とすると主成分である PLA とソフトドメインの界面にかかる衝撃応力は PLA の連続相の約 3 倍となり、そして界面からの距離に反比例して応力は連続相に戻る¹⁴⁾。この

Fig. 2 Thermogravimetric analysis (TG) of PLA, NR, ENR, and polymer blend.

Table 2 Blending ratio of PLA/COPLA-D/PCDI/NR/ENR

Run	PLA (%wt)	COPLA-D (%wt)	PCDI (%wt)	NR (%wt)	ENR (%wt)
C-1	100	5	3	10	—
D-1	100	5	3	9	1
D-2	100	5	3	8	2
D-3	100	5	3	7	3
D-4	100	5	3	6	4
D-5	100	5	3	5	5
D-6	100	5	3	—	10

Fig. 3 Size distribution of NR/ENR particles in PLA composites.

応力集中は欠損部のサイズが 1~2 μm 程度の時に最もよく発現し、これよりも大きくても小さくても有効ではないとされる¹⁵⁾。欠損部のサイズが小さすぎると応力集中が材料に影響するレベルで起きず、大きくなるにつれてクラックに成長しやすくなるためである。従って、配合 D-1, D-2 のソフトドメインが衝撃応力を効率よく分散させるサイズであり、複合体の耐衝撃性を向上させるために、ENR を 1~2 %W/W 添加することが好ましいと考えられる。

PLA, COPLA-D, ENR, NR, PCDI を配合して物性を測定した (Table 3, Fig. 4)。なお、本試験片はいずれも 110°C, 2h アニール処理後に評価した。

Fig. 4 から、ENR を添加した配合系 D は配合系 C と比較してすべて耐衝撃性の向上を認めた。ENR と PLA の混練中によって生成した ENR/PLA グラフト共重合体が

Table 3 Mechanical properties of blending as a function of blending ratio of PLA/COPLA-D/PCDI/NR/ENR

Run	PLA (%wt)	COPLA-D (%wt)	PCDI (%wt)	NR (%wt)	ENR (%wt)	Impact strength	DTUL ¹⁾
						kJ/m ²	°C
PLA	100	—	—	—	—	3	53
C-1	100	5	3	10	—	18	108
D-1	100	5	3	9	1	20	106
D-2	100	5	3	8	2	23	101
D-3	100	5	3	7	3	19	101

1) DTUL represents deflection temperature under load.

Fig. 4 Effect of addition of crystallizer, hydrolysis retarder, and flexibilizer on the mechanical properties of PLA composites.

PLA と NR における相溶化剤として働いていると考えられる。また、D-1~D-3 に含まれる NR/ENR 混合ゴムの総量は同じであるにも拘わらず、耐衝撃性が異なる。NR/ENR 混合ゴムの粒子径が耐衝撃性に対して影響したと考えられる。一方、荷重たわみ温度試験の結果は、ENR 未添加と比較して大きな変化はない。アニールによって樹脂の結晶化度はいずれも一定となっていると考えられる。

PLA のマトリックスとソフトドメイン (NR/ENR) の界面の性状についての知見を得るため、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の位相検出用にて、試験片のマイクローム切削面を観察した (Fig. 5)。図中の画像①で、円形の部分は位相像とサイズから NR と考えられる。画像①および③ (画像③の拡大像) には両者の界面にボイドが認められる。C-1 は切削時、PLA と NR の界面の接着力が弱く剥離してボイドが発生したと考えられる。

一方、ENR 配合した D-1 には、画像②および拡大画像④に、大きなボイドの存在は見られない。この結果から、ENR 添加によって、界面が強化され、とくに耐衝撃性の向上にも影響していると考えた。

PCDI および ENR を含まない PLA に 10%W/W の NR を配合し、5 %W/W の結晶核剤 COPLA-D を添加して調製した試験片の荷重たわみ温度、Izod 衝撃強度はそれぞれ、110°C、5kJ/m² である。Table 3 と比較すると PCDI を添加すると耐衝撃性がいずれも飛躍的に向上している。PCDI のカルボジイミド基は活性水素を有する官能基と反応する、このとき、反応性はカルボキシ基が最も高く、次いでアミノ基、ヒドロキシ基であり、チオール基、エポキシ基なども反応する⁶⁾。従って、加水分解抑制剤として

Fig. 5 Viscoelasticity SPM images of PLA/NR composites (①, ③) and PLA/NR/ENR composites (②, ④).

添加した PCDI が PLA/NR 配合系において非相溶の PLA と分散 NR との界面を強化していると考えられる。PCDI の PLA/NR および PLA/ENR 配合系への影響を知るために、添加 NR あるいは ENR を 10%W/W、PCDI を 10%W/W として、PLA/PCDI (①)、PLA/NR/PCDI (②)、PLA/ENR/PCDI (③) の異なる 3 つの配合からなる試験片を調製したのち、ウルトラマイクロームによる超薄切片の透過型電子顕微鏡 (TEM) の観察を行った。なお、この際の結晶核剤には、COPLA-D が PCDI との反応点となるヒドロキシ基およびカルボキシ基が多数存在することから、フェニルホスホン酸亜鉛 (日産化学 (株): エコプロモート) に替えて、10%W/W 添加して用いた。TEM 像を Fig. 6 に示す。

図から OsO₄ 染色後の TEM 像ではゴム粒子を含まない画像①では添加 PCDI と考えられる数十 nm の染色点が比較的均一に分散して多数認められる。NR を含む画像②では NR 粒子の他に画像①と同様に PCDI と考えられる染色点が多数認められる。一方、ENR では、同様な PCDI の染色点が著しく減少している。さらに、NR あるいは ENR のゴム粒子の界面はいずれも薄く染色されている。

Fig. 6 Cross-section TEM images of PLA/PCDI(①), PLA/NR/PCDI(②), and PLA/ENR/PCDI(③).

これは、ゴム粒子の界面で反応した PCDI によると考えられる。電子線マイクロアナライザ (EPMA) の分析からも、①、②には、PCDI に由来する N 原子によるピークが検出されるが、③の ENR 系では N 原子によるピークが殆ど認められなかった。これは、混練中に PCDI が ENR、および PLA マトリックス全体に分散せずに ENR 界面に濃縮されたためと推測している。従って、ENR は上記に示したゴム粒子を衝撃応力の緩衝に有効な数 μm サイズに調整する働きのみならず、PCDI と反応するエポキシ基をもつ ENR は、PLA と ENR の界面を接着して樹脂の耐衝撃性を向上させていると考えられる。

なお、NR を配合した PLA/NR 系は PLA/NR/ENR 系よりも幾分低いものの PCDI 未添加の PLA/NR 系より

することが可能となった。しかし、PCDI の添加は PLA の成形時の結晶化速度を低下させるため、加工工程に 110°C 、2h 等のアニール処理が必要となる。分子鎖の短い PCDI は混練時の PLA 等との反応性も高いと考えられ、アニール処理時間等に影響すると考えられる。上記 PCDI と比較して分子量が半分である PCDI_S、あるいは 2 倍にした PCDI_L を用意し PCDI の分子量と耐熱性の関係を検討した¹⁶⁾。結果を Table 4 および Fig. 7 に示す。

検討した PCDI の分子量および添加量ではいずれも荷重たわみ温度が 100°C 以下となり、アニールなしでは十分な耐熱性が得られなかった。また、 110°C 、2h のアニール後では、分子量による耐熱性、耐衝撃性、および耐加水分解性への影響は殆ど認められなかった。

PLA に結晶化核剤 COPLA-D および分子量の異なる PCDI を 5 %W/W 添加して、偏光顕微鏡を用いて 110°C での結晶成長速度を観察した結果を Fig. 8 に示す。

図から、添加 PCDI の分子量は PLA の結晶化に影響し、添加 PCDI の分子量が低下するとともに、PLA 結晶化が速くなることがわかる。

PLA を産業用部品として実用化するには、PCDI 等の添加により耐加水分解性を付与することが必須となる。従って、分子量の低下によって PLA の結晶化が速くなることは、PCDI 配合での樹脂調製において、樹脂性能および加工プロセスを調整する際に、PCDI の反応性制御することが重要であることを示している。なお、本研究で上記物性を示した試験片を 50°C 、95%RH の恒温恒湿下、6weeks 放置後に評価した引張強度 (JIS K7113) は、3 %W/W の PCDI 添加によってすべて初期の強度を維持する耐加

Table 4 Mechanical properties of blending as a function of blending ratio of PLA/COPLA-D/PCDI, PCDI_S, PCDI_L/NR/ENR

Run	PLA (%wt)	COPLA-D (%wt)	PCDI (%wt)	PCDI _S (%wt)	PCDI _L (%wt)	NR (%wt)	ENR (%wt)	Impact strength	DTUL ¹⁾
								kJ/m^2	$^{\circ}\text{C}$
PLA	100	—	—	—	—	—	—	3	53
D-1	100	5	3	—	—	9	1	20	106
E-1	100	5	—	3	—	9	1	19	110
F-1	100	5	—	—	3	9	1	18	100

1) DTUL represents deflection temperature under load.

も高い Izod 耐衝撃強度を示している。これは、NR 中に含まれる精製されにくいタンパク質等の不純物と PCDI との反応によるものと考えられるが、詳細は現在検討中である。

4. 加水分解抑制剤 PCDI 分子量の樹脂物性への影響

PLA 複合体に PCDI を添加することにより、PLA/NR/ENR 配合系の耐衝撃性の向上および耐加水分解性を付与

Fig. 7 Effect of molecular weight of hydrolysis retarder on the mechanical properties of PLA/NR/ENR composites.

Fig. 8 Isothermal crystallization behavior of PLA in the presence of PCDI, PCDIs, PCDI_L, as a hydrolysis retarder and COPLA-D as a crystallizer at 110°C by polarization microscope measurements: PLA/PCDI, PCDIs, PCDI_L/COPLA-D=100/5/5 in weight ratio.

水分解性を示した。

5. おわりに

PLA/NR/ENR/PCDI という比較的単純な配合系と、ドライブレンド、射出成型等の簡便かつ実用化可能なプロセスでの 97% の高植物度樹脂の調製が可能になることを示した。

アニール処理が樹脂成形時の欠点として残るが、PCDI の分子量や添加量を制御することで大きく改善されることが考えられる。樹脂には使用する用途によって想定されるライフサイクルがある。ライフサイクルの短い樹脂については PCDI の添加が必要なく、アニールの必要もない。製品は使用後に、廃棄される宿命にあり、必要のない物性を求めることは、カーボンニュートラルな生分解性の植物由来樹脂を利用することの本来的な考えと反することになる。樹脂のライフサイクル、廃棄後の形態までをトータルに考えた樹脂の設計が、例えば PCDI のような耐加水分解性の付与や非相溶な界面の接着機能をもつ複合的な機能材料によって、簡便かつ自由に制御できるようになれば、PLA の魅力はますます深まると考える。

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。

文 献

- 1) 辻 秀人, “生分解性高分子材料の科学”, コロナ社, 東京, (2002).
- 2) 猪股勲, “植物系グリーンプラフィルム「エコロジー」の食品包装材への展開”, ジャパンフードサイエンス, 2002(9), 71 (2002).
- 3) 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, 13 (2008).
- 4) S. Brochu, R. E. Prud'homme, I. Barakat, and R. Jerome *Macromolecules*, 28, 5230 (1995).
- 5) 特開 2005-36178.
- 6) 飯田浩貴, “ポリ乳酸樹脂改質剤としての「カルボジライト」”, *JETI*, 53(14), 116(2005).
- 7) 高橋郁夫, “バイオプラスチック PLA 樹脂改質剤「カルボジライト」”, *JETI*, 57(5), 148 (2009).
- 8) 日経ものづくり 2009 年 8 月号, 46 (2009).
- 9) 白石浩平, 相良宗作, 杉山一男, 矢野徹, 阪口敬子, 橋本邦彦, *プラスチックエージ*, 54(12), 97 (2008).
- 10) プラスチック技術資料編集委員会 編, “PLASTICS DATA BOOK”, 工業調査会, 47 (1967).
- 11) 大山秀子, 信田重成, “ポリ(D, L-乳酸)/L-ラクチド共重合体から成るポリマーブレンド” 高分子論文集, 65(3), 253 (2008).
- 12) 河原成元, 齊藤貴之, Phan Trung Nghia, 山本祥正, 高分子学会予稿集, 56(2), 5653 (2007).
- 13) 西岡昇, 宇野正邦, 上田明, “グラフト生成物を含むセルロース系ブレンド体の熱分解挙動と相溶性評価”, *Cellul Commun*, 12(1), 8 (2005).
- 14) 本間誠一, “設計者のためのプラスチック特性”, 工業調査会, 10 (2008).
- 15) 高分子学会 編, “高性能ポリマーアロイ”, 丸善, p 160 (1991).
- 16) 日清紡(株) 提供品をそれぞれ n-butanol と反応後, クロロホルムを溶離液とする GPC 測定から標準ポリスチレン換算で分子量を推定した。数平均分子量(Mn), 重量平均分子量(Mw), 分散度 (Mw/Mn) は, PCDIs (Mn=3200, Mw=7500, Mw/Mn=2.3), PCDI (Mn=6200, Mw=20000, Mw/Mn=3.3), PCDI_L (Mn=9300, Mw=46000, Mw/Mn= 4.9) であった。

<Comprehensive Paper>

**Development of a High Mechanical Strength Poly(L-lactic acid)
Composite Reinforced by Natural Rubber**

Kohei SHIRAISHI^{*,***}, Syusaku SAGARA^{*}, Dai HARADA^{*},
Kazuo SUGIYAMA^{*}, Toru YANO^{**} and Keiko SAKAGUCHI^{**}

^{*} Graduate School of Systems Engineering, Kinki University
1 Takayaumenobe, Higashihiroshima-city, 739-2116, Japan
^{**} Nishikawa Rubber Co. Ltd.
2-2-8 Misasa-machi, Nishi-ku, Hiroshima, 733-8510, Japan

^{***} Research Institute of Fundamental Technology for Next Generation
1 Takayaumenobe, Higashihiroshima-city, 739-2116, Japan
(Accepted for publication : November 16, 2010)

Abstract

To give properties of both high heat resistance and impact strength, which are required for industrial components, to poly-L-lactic acid (PLA), we sought to create a compound that includes an agent granting flexibility, a nucleating agent of proprietarily developed starch and poly-D-lactic acid. We also used natural rubber as a flexible phase, and epoxidized natural rubber, which joins the flexible and rigid crystalline phases, and poly(carbodiimide) (PCDI) as a hydrolysis inhibitor and an adhesion between NR/ENR and PLA to create a new compound for injection molding that uses more than 97% plant material.

Compared to PLA itself, the injection molding products obtained from the modified PLA compound (97% plant material) had an increased heat resistance of about 50°C and 10 times greater impact strength from the evaluation of the impact and thermal mechanical properties of the compounds by JIS K7160 and JIS K7191-2Be.

The physical improvements in PLA are due to the bonding of the uniformly distributed PLA crystalline phase by scanning probe microscopy. The effect of molecular weight of PCDI or amount of PCDI added was also examined on their mechanical properties or PLA crystallization rate.

Key words : poly(lactic acid), natural rubber, epoxidized natural rubber, poly(carbodiimide)

(Received : September 1, 2010)