ポリ L 乳酸/トリアセチンブレンドフィルムの環境応力破壊

福井大学 工学部 龍嶋 亨・小形信男・荻原 隆・中根幸治

Environmental Stress Cracking of Poly *l*-lactic acid/triacetin Blend Film

Tohru Tatsushima, Nobuo Ogata, Takasi Ogihara, Kouji Nakane

Department of Materials Science and Engineering, Fukui University,
3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan

Abstract: The blend film of poly *l*-lactic acid (PLLA) added with triacetin (TAC) was prepared by using a solvent cast technique. The blend film exhibits elastomeric property owing to the plasticization effect of TAC. In order to investigate the degradation mechanism of the blend film under load and hydrolysis conditions, we performed the strip bend test and the environmental stress cracking(ESC) test in aqueous NaOH solutions. The following conclusions are deduced from the observed result: (i) the degradation mechanism under load conditions is different from that under no-load conditions, (ii) the fracture behavior of PLLA film can be analyzed by linear fracture mechanics, (iii) annealing decreases ESC resistance of PLLA, and (iv) the addition of TAC to PLLA enhances ESC resistance.

(Received 5 November, 2002; accepted 30 January, 2003)

1. 緒 言

環境問題に対する関心の高まりと共に、自然環境中で分解する生分解性高分子が注目を集めている。生分解性高分子は土中、海中、人体内などの生分解性環境下での使用が考えられるため、そのような環境中での加水分解機構を明らかにすることは重要であり、無応力状態での分解機構についてすでに多くの研究がされている[1-2]。しかし、実際の使用段階では構造物には多かれ少なかれ応力が作用することが考えられるため、応力下における加水分解の機構解明は、材料の信頼性評価の面からも重要である。

我々は前報[3]において、ポリブチレンサクシネート (PBS)/セルローストリアセート(CTA)ブレンドフィルムの NaOH 水溶液中での環境応力破壊(ESC)[4-9]について検討し、その破壊機構が線形破壊力学で議論できること、クラック進展速度の NaOH 水溶液の温度依存性は少ないが、溶液濃度依存性は大きいこと、および CTA の添加は PBS の ESC 抵抗性を向上させることを報告している。

ポリ L 乳酸 (PLLA) は、トウモロコシのデンプンなどを原材料

とした今後の使用が最も期待される生分解性高分子の一つである。多くの生分解性高分子が室温以下のガラス転移点を有し柔軟であるのに対し、PLLA は室温以上のガラス転移点を有し剛直である[9-11]。我々は以前の研究において、高柔軟性を付与する可塑化剤としてよく知られるトリアセチン(TAC)を PLLA に添加することによりゴム状の性質を有したフィルムが得られることを見出している[12]。

しかし、PLLA の破壊挙動に及ぼす TAC 添加効果は明らかにされていない。そこで、本論文では TAC の含有量及びフィルムへの熱処理が環境剤中での PLLA の破壊に与える影響について検討する。

2. 実 験

2.1 原試料

PLLA は島津製作所のポリ L 乳酸(#5000)を、トリアセチンはナカライテスク(株)製を、また共溶媒としてナカライテスク(株)製の 1 級クロロホルムを使用した。以下に PLLA と TAC の化学構造式を示す。

Poly(L-lactic acid) (PLLA) $\text{HO}-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO})_n-\text{H}$
 Triacetin(TAC) $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2)_2\text{CHOCOCOCH}_3$

2.2 フィルム調整法

1.5gのペレット状 PLLA をクロロホルム(40-50ml)液に入れ、2 時間程度溶液を攪拌し PLLA が十分に溶解した後に、TAC を任意量(0~150 μl)加えさらに1時間攪拌した。その混合溶液をペトリ皿にキャストし 0℃でクロロホルムを蒸発させ、厚さ 200 μm 程度のフィルムを作製した。その後、真空乾燥機内で二日以上放置し各測定に用いた。ここで、TAC の含有量に応じてそれらの試料を TAC(TAC 含有量)を用いて表す。すなわち TAC0, TAC100 はそれぞれ TAC が加えられていない試料, TAC を 100 μl (重量分率で 6.4w%に相当)加えた試料を示す。

2.3 熱処理

任意の TAC 含有量を持つブレンドフィルムを 80℃, 110℃ および 160℃の温度に設定した乾燥機の中に入れ、その温度で1時間放置した後に徐冷し、3種類の熱処理試料を得た。これに非熱処理の試料を加え4種類の試料を準備した。

2.4 熱特性測定

熱測定には、島津製作所製の示差走査熱量計(DSC-60)を用いた。また、測定条件は、40~200℃の温度範囲で昇温速度 10℃/min とした。

2.5 曲げ破壊試験

応力負荷状態において、溶液濃度の変化が PLLA の破壊に与える影響を調べるために、NaOH 水溶液中で曲げ破壊試験を行った。110℃で熱処理を施した TAC0 及び TAC100 を使用し、溶液濃度範囲は 0.01~0.3N とした。図1は、試料寸法及び試験の概略図を示す。所定のサイズに切り出した試料を曲げ応力が作用した状態で固定し、任意の濃度の NaOH 溶液にすぐに浸漬し試料を破断させた(材料力学の計算によればフィルムの外側、内側にはそれぞれ8MPa 程度の引っ張り、圧縮応力が作用している)。破壊に要した時間 t_f を測定し、溶液中での応力負荷が破壊に及ぼす影響を検討した。また無応力下における破壊との比較のために、同様の濃度範囲で 24 時間の加水分解試験を行い、残存試料重量を測定した。

2.6 クラック進展の測定方法

PLLA の破壊に引張応力が及ぼす影響を調べるために、NaOH 水溶液中での ESC 試験を行った。図 2 は、試料及び

Fig.1 Dimension of the test specimen and schematic diagram of the bend strip test.

Fig.2 The dimensions of specimen, and schematic diagram of the test apparatus used.

ESC 試験装置の概略図を示す。この ESC 試験には薄いフィルム状の PLLA を使用しているため、破壊は平面応力条件下で起こると考えられる。試料には長辺の中央にカミソリを用い 5mm 程度の鋭いノッチを長辺の一端に入れた SEN (single edged notch) 試料を用いた。また ESC 試験装置は任意の NaOH 濃度の溶液環境中で、試料に常に一定の荷重が作用するように設計した。溶液温度は、溶液を恒温槽にポンプで循環させることにより一定に保った。また試料に与える応力は、おもりの重量によって変化させることが可能である。測定は荷重範囲 0.5~1.2MPa, 温度 40℃, 濃度 0.1N で行った。一定時間毎にクラックをデジタルカメラで撮影し、その画像からクラック長さの変化を得た。

2.7 クラック進展速度の解析

応力拡大係数 K は破壊力学においてクラック先端近傍での応力の強さを表す量であり、SEN 試料における K は次の式で与えられる[13]。

$$K = \sigma_{\infty} a^{1/2} Y \quad (1)$$

ここで σ_{∞} は無限遠で試料に作用する応力を、 a はクラック長さを示し、 Y は 試料寸法及びクラック長さから決定される幾何学係数であり、

$$Y = 1.12 - 0.231(a/W) + 10.55(a/W)^2 - 21.72(a/W)^3 + 30.39(a/W)^4 \quad (2)$$

で与えられる。ここで W は試料の幅である。

応力 σ_{∞} 及びクラック長さ a から応力拡大係数 K を算出し、クラック進展速度 da/dt はクラック長さと撮影間隔の時間から算出した。

3. 結果と考察

3.1 PLLA フィルムの熱特性

図3は、昇温過程の DSC 曲線を示す。TAC0 の DSC 曲線には 80℃ 付近に結晶化による発熱ピークが見られることから、PLLA の結晶化温度は 80℃ 程度であると考えられる。また、このピークは TAC を含有する試料では見られず、このことから TAC の導入は PLLA のキャスト中での結晶化を促進すると考えられる [12]。

3.2 PLLA フィルムの曲げ破壊試験

図4は、NaOH 濃度が破断時間 t_f と加水分解後の残存試料重量に与える影響を示す。まず TAC0 の結果に注目すると、NaOH 水溶液の濃度の増加に伴い t_f は減少している。0.1N 以下の比較的低い濃度においては、濃度の増加にともない t_f は著しく減少しており、溶液濃度が 0.01N と 0.1N との間では 10 倍以上の差が見られる。一方 0.1N 以上の比較的高濃度な場合においては、破断時間にはそれほど大きな変化は見られない。この結果から加水分解環境中における PLLA の破壊は環境剤の濃度に大きく影響され、その影響は濃度が 0.1N 以下の比較的低い濃度において特に顕著である事が分かる。TAC100 の試料も TAC0 と同様の傾向を示すが、低濃度においては TAC0 の試料より高い破壊抵抗性を示す。このことから TAC の添加は加水分解環境中での曲げ破壊に対する抵抗性を向上させることが分かる。また応力無負荷状態での加水分

Fig.3 DSC curves of the blends

Fig.4 Effect of normality of NaOH on fracture time, t_f , and mass remaining ;◆,◇:TAC0 annealed at 110°C, ●,○:TAC100 annealed at 110°C.

解試験の結果から、各濃度における残存試料重量の減少は 0.1N 以上の比較的高濃度側で顕著であり、TAC100 の試料の方が TAC0 の試料と比べて、より分解が進んでいることが分かる。ここで注目すべき点は、TAC の添加は無応力下では形状崩壊を促進するが、応力負荷状態では破壊抵抗性を向上させることである。このような応力下での PLLA/TAC ブレンド物

の破壊の特徴を調べるために、以下の ESC 試験を行った。

3.3 PLLA フィルムの荷重依存性

図5は、荷重の変化が da/dt - K 曲線に与える影響を示す。クラック進展速度 da/dt は K の増加にともなって増加し、特に K の値が低い領域で著しい増加が見られ、クラックの進展速度に対して、あるしきい値 K が存在することが分かる。注目すべき点は、熱処理、非熱処理試料を問わず、これらの結果が2〜3種類の異なる荷重の下で測定されたデータであるにもかかわらず、全て1つのマスターカーブ上にプロットされることである。この結果は da/dt が単に応力 (σ_∞) によって支配されるのではなく、応力拡大係数 K によって支配されることを意味する。換言すれば、PLLAのESCによる破壊が線形破壊力学を用いて議論することが出来ることを意味し、破壊は小規模降伏のもとで起こっていると言える。図6は、同様の実験をTAC100試料で行った結果であり、TAC0の結果と同様の傾向を示す。これらの結果からNaOH水溶液中のPLLAフィルムのESCはTACの含有量、熱処理の有無に関係なく K によって支配されると結論できる。

3.4 PLLA のアニール温度依存性

図7は、PLLAのアニール温度が da/dt - K 曲線に与える影響を示す。図7(a)は、TAC0についての結果である。全体の傾向として、 K の増加にともない da/dt の値が増加し、またクラックの進展に対して da/dt には、あるしきい値 K が存在することが分かる。ここで熱処理の影響に注目すると、 da/dt - K 曲線は熱処理温度の違いにより、しきい値や da/dt に明確な差が見られ、それらの違いから大きく2つのグループに分かれることが分かる。1つは非熱処理と80℃熱処理試料のグループであり、これらはほぼ同じしきい値を持ち、また da/dt もほぼ同じ傾向を示す。もう1つは110℃熱処理試料と160℃熱処理試料のグループでありこれらもまた、同じしきい値を持ち、 da/dt もほぼ同じ傾向を示す。この結果は熱処理によるPLLAのESCに対する抵抗性の変化が、アニール温度に大きく依存していることを示している。また破壊抵抗性は結晶化温度 (T_c) である80℃を境に大きく変化していることから、抵抗性の変化には、アニールによる結晶化が関係していると考えられる。これらの2つのグループの違いを詳細に比較すると T_c 以上で熱処理した試料の da/dt - K 曲線のしきい値は、 T_c 以下で熱処理した試料の da/dt - K 曲線のそれと比較して低い値に存在する。また T_c 以上で熱処理されたグループは T_c 以下で熱処理されたグルー

Fig. 5 Effect of loading conditions on the relation between da/dt and K ; (a):TAC0 as prepared, (b):TAC0 annealed at 110°C.

Fig. 6 Effect of loading conditions on the relation between da/dt and K ; (a):TAC100 as prepared, (b):TAC100 annealed at 110°C.

Fig. 7 Effects of the annealing temperature on the relation between da/dt and K ; (a):TAC0, (b):TAC100.

と比較すると高いクラック進展速度を示し、特に K の値が $1.0\text{MNm}^{-3/2}$ 以上では10 倍以上の速度差が見られる。これらの結果から T_g 以上での熱処理は ESC 抵抗性を大きく低下させる効果を持つと言える。 T_g 以上での熱処理により結晶化し、この結晶形成のため、微視的な不均一性が増加することが考えられる。応力負荷状態ではこの不均一性のためクラック先端で微視的な応力集中が発生し、これが原因で熱処理した試料では K の値が低い領域から破壊が開始したと考えられる。また、この考えを支持する報告として、非晶部分の減少は ESC への抵抗性を低下させるとする報告がある[14]。

図 7(b)は、TAC100 を用いた結果である。TAC0の結果と同様にしきい値や da/dt の値の傾向から大きく2 つに分かれる。80℃熱処理試料、110℃熱処理試料および 160℃熱処理試料の da/dt - K 曲線はそれぞれほぼ同じ値のしきい値を持ち、また da/dt もほぼ同じ傾向を示すことから1つのグループとして扱うことができ、またこれらの da/dt - K 曲線は非熱処理試料の da/dt - K 曲線と比較すると、明らかに違った傾向を示している。この結果から TAC100 では熱処理の有無が ESC に対する抵抗性に大きな影響を与えることが分かる。これは TAC を添加したことにより PLLA の結晶化が促進され、80℃以下の比較的低い温度でも結晶化が進行したためであると考えられる[12]。いずれにしても、熱処理は破壊抵抗を低下させると言える。

3.5 TAC 含有率の影響

試料として 110℃で熱処理したフィルムを用いて、TAC の含有量が da/dt - K 曲線に与える影響を検討した。その結果を図 8 に示す。試料は 110℃で熱処理したものをを用いた。TAC 添加量の増加にともない結晶と非晶の間の密度差が大きくなるため、クラック進展速度が増加し ESC 抵抗性が低下することが予想されたが、実際には TAC 添加量の増加にともない、一定 K でのクラック進展速度 da/dt は著しい減少を示し、TAC0 と TAC150 との間では 10 倍以上の大きな差が見られた。また、しきい値は TAC の含有量の増加にともない徐々に高い値へとシフトしている。このことから TAC の添加は da/dt を減少させ、しきい値を高 K 領域へとシフトさせることにより、PLLA の ESC に対する抵抗性を向上させると言える。予想に反し TAC の添加で ESC 抵抗性が向上したのは TAC の可塑性効果が原因であると考えられる。TAC 添加で柔軟になった試料ではクラック先端での応力集中が起こりにくく、しきい値が高 K 領域へシフトしたのだと考えられる。この考えは過剰に TAC を添加した

試料ではマルチクラックが発生することや、クラック先端の鈍化が見られクラックが進展しなかったことから支持される。また応力集中の低下にともないクラック先端部への環境剤の流入量が減少し、クラック先端での局所的な塑性化、分解が発生しづらくなり、これが TAC の添加による da/dt の減少の原因であると考えられる。

Fig.8 Effect of TAC content on the relation between da/dt and K ; annealed at 110℃.

4. 結言

PLLA の軟化のために、TAC などの添加が一般に行われている。また、材料は応力下におかれ使用されるのが一般的である。そこで、応力負荷条件下における PLLA/TAC ブレンドフィルムの NaOH 水溶液中での破壊挙動について検討を行った。その結果、以下の結論を得た。1) TAC の添加は、無応力下では形状崩壊を促進するが、応力作用下では破壊に対する抵抗性を向上させる。2) PLLA フィルムは NaOH 水溶液中で ESC 挙動を示す。また、この時 PLLA フィルムのクラック進展速度は応力拡大係数 K のみに依存する。このことはこの系における破壊が小規模降伏の条件下で起きていることを意味する。3) T_g 以上で熱処理された PLLA は、クラック進展速度の増加および、しきい値の低 K 側へのシフトの二つの点で ESC 抵抗を低下させる。4) TAC の添加はクラック進展速度の減少および、しきい値の高 K 側へのシフトの二つの点から PLLA の ESC 抵抗を向上させる。

文 献

1. F. M. Gonzalez, A. R. Ruseckaite, and R. T. Cuadrado, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1223, 71(1999)
2. T. Uesaka, N. Ogata, K. Nakane, T. Shimizu, and T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1750, 83(2002).
3. T. Tatsushima, N. Ogata, K. Nakane, and T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
4. E. J. Kramer, In *Developments in Polymer Fracture-1*; Andrews, E.H., Ed.; Applied Science: London, 1979; p. 55.
5. J. G. Williams, In *Fracture Mechanics of Polymers*; Ellis Horwood: Chichester, 1983; p.189.
6. A. J. Kinloch, R. J. Young, In *Fracture Behavior of Polymers*; Applied Science: London, 1983; p. 236.
7. N. Ogata, T. Yanagawa, and K. Yoshida, *J. Polym. Sci.:Poly. Phys. Ed.*, 89,24,(1986).
8. N. Ogata, T. Yanagawa, and K. Yoshida, *J. Polym. Sci. Part B Poly. Phys.*, 1917, 24(1986).
9. H. Tsuji, A. Mizuno, and Y. Ikeda, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1452, 77(2000).
10. Y. Jin-San, O. Sung-Hwan, K. Mal-Nam, C. In-Joo, and K. Young-Ha, *Polymer* 2303, 40(1999).
11. N. Nenad, T. Simonida, D. Momcilo, M. Miroslav, P. Milenko, and U. Dragan, *Biomaterials*, 809, 20, (1999).
12. N. Ogata, H. Sasayama, and K. Nakane, T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
13. H. L. Edwals, and R. J. H. Wanhill, In *Fracture mechanics*; Edward Arnold: London, 1984; p.40.
14. J. Schellenberg, G. Fienhold, *Polym Eng. Sci.*, 1413, 38(1998).