優れた高温物性を有する ポリ L-乳酸/単層カーボンナノチューブコンポジットの作製

東京理科大学理学部 澤井大輔・樋口直之・金元哲夫
京都大学再生医科学研究所 玄丞侏

Enhanced Thermo-Mechanical Properties of Poly(L-lactic acid)/Single-Wall Carbon Nanotube Composites

Daisuke Sawai^{*1}, *Naoyuki Higuchi*^{*1}, *Tetsuo Kanamoto*^{*1},
And Suong-Hyu Hyon^{*2}

^{*1} Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science, 12-1 Ichigaya-Funagawara, Shinjuku-ku, Tokyo 162-0826, Japan

^{*2} Institute for Frontier Medical Sciences, Kyoto University, 53 Kawara-cho, Shogoin, Sakyo-ku, Kyoto 606-8507, Japan

Abstract : The preparation condition of poly(L-lactic acid) (PLLA)/ single-wall carbon nanotube (SWNT) composite films with highly dispersed SWNTs from solutions was examined and the thermo-mechanical properties of the resultant composite films were evaluated by tensile tests, DSC measurements and dynamic mechanical analyses. The dispersion of SWNTs in PLLA/SWNT composites significantly affected by the solvents used and the polymer concentrations. The PLLA/SWNT composite with the highest dispersion of SWNTs was obtained from a 5 wt% PLLA solution in chloroform. The tensile modulus and strength increased with increasing the SWNT content. The glass transition temperature shifted higher and the heat resistance remarkably improved with increasing the SWNT content. The PLLA/SWNT composite (PLLA-5) added with 5 wt% SWNT showed a glass transition temperature of 81°C and a storage modulus of 0.91 GPa at 100°C, which were 14°C and 3.3 times higher, respectively, than those pure PLLA film (PLLA-0). It is important to note that the rigid-amorphous fraction determined from the DSC thermogram increased with increasing the SWNT content suggesting the specific interaction between PLLA chains and SWNTs. The tensile modulus of 9.2 GPa for a PLLA-5 film drawn to an EDR of 9 was significantly higher than that of 7.2 GPa for the PLLA-0 drawn to the maximum achieved EDR of 12. These results indicate that the mixing of small amounts of SWNT (< 5 wt%) into a PLLA significantly improves the thermal stability and thermo-mechanical properties of PLLA films.

(Received 28 August, 2006 ; Accepted 25 October, 2006)

1. 緒 言

ポリ L-乳酸(PLLA)は再生可能資源を出発原料として合成される環境循環型生分解性高分子であり、環境に適した理想的な材料として注目されている。

これまで我々は主として PLLA の構造と物性に関する基礎的知見を得ることを目的として、延伸方法、延伸条件、分子量が PLLA の物性、構造および結晶転移挙動にあたえる影響を検討してきた[1-4]。また、与えられた一つの試料内に共存する α 晶と β 晶の分率およびそれらの配向性を DSC, WAXD および IR を用いて定量的に評価する方法を報告した[1-3]。さらに、高分子量ポリ L-乳酸/ポリ D-乳酸ブレンド試料を用いて、延伸方法や延伸条件

の最適化を行い、ステレオコンプレックス結晶のみからなる試料を作製した。このような試料を評価した結果、それらの延伸試料は T_g 以上での貯蔵弾性率の落ち込みが小さくなり、耐熱性が純 PLLA 試料より顕著に優れていることが分かった[5]。

実用材料として PLLA を扱う場合の課題は、結晶化速度が遅いため、成形加工中に結晶性を高めることが難しく、またガラス転移温度(T_g)も 50 ~ 70°C と比較的低いことである。しかし、これまでに PLLA の成形加工中の結晶化速度や結晶化度を効果的に高め、成形加工による実用レベルの耐熱性を付与した試料作製に成功した例はない[6-8]。従って、成形加工中の結晶性向上を目指して、結晶核剤を用いた結晶化促進の研究が取り組まれている[9-10]。

別のアプローチ法としてブレンドによる PLLA 物性改善の試みがある[11-17]. そのような研究の一つである PLLA/ケナフ複合材料では, PLLA の課題である耐熱性を大きく改善することに成功し, 実用材料として車両, 携帯電話関連の材料として使われている[11-13]. また, ナノコンポジットは少量のフィラーを高分子マトリックスに分散させることによって, 顕著な物性の改善を生じ, その程度は分散性に著しく依存することが知られている. そのため, ポリ乳酸とのナノコンポジットも積極的に行われている[14-18]. しかしながら現在まで, PLLA ナノコンポジットによって室温における物性は改善しているが, 耐熱性が顕著に向上したという報告例はない[16-18]. カーボンナノチューブ(CNT)は, 代表的なナノフィラーの一つであり, 力学物性に優れ, 耐熱性も極めて高い材料である. そのため, 高分子に少量の CNT を分散させることにより, 高分子-CNT 間の相互作用によって, CNT が有する優れた物性が高分子試料の物性に寄与するため, 高分子試料の熱的, 力学的物性の向上が期待できる[19]. また, CNT は高アスペクト比を有するので, ブレンド試料を一軸延伸によって配向させることにより, CNT も延伸方向に配向すれば, さらなる物性の向上が期待できる[19, 20]. そこで本研究では, 耐熱性と力学物性の向上を目指して, 分散状態の良好な PLLA/CNT コンポジットの作製条件を検討し, ついで作製フィルムおよび延伸物の物性と構造を評価した.

2. 実験

2.1 試料

ポリ乳酸として, 三井化学社製ポリ L-乳酸(PLLA, $M_w = 2.4 \times 10^5$)を用いた. ポリ乳酸は熱や水分, 試料内の残存触媒, オリゴマーの存在によって, 容易に加水分解が進行し, 加熱成形に伴う分子量低下が顕著であることが知られている[21, 22]. そこで, 残存触媒とオリゴマーを除去するため, 室温でジクロロメタン溶液に溶解させ, ついで試料をメタノール溶液に再沈殿させた. オリゴマーの除去は IR 測定で確認した. 乾燥後, 分子量低下を抑制するために, 酸化防止剤として α -tocopherol (Vitamin E)

Fig. 1 TEM micrographs of single-wall carbon nanotubes: (a) As-received SWNT and (b) after removal of the catalyst.

をヘキサンに溶かし, 再沈殿試料とともに攪拌した. ヘキサン除去後, 100℃ で 24 時間減圧乾燥した試料をフィルム作製試料として用いた. 試料は使用時以外, 減圧乾燥機中または不活性ガス中で保存した.

ナノチューブとして, CNI 社(Carbon Nanotechnologies Inc)の HiPco 単層カーボンナノチューブ(SWNT)を用いた. この SWNT は購入段階で約 10 wt%の鉄触媒が残存しているため, 過去の報告例を参照し, 精製を行い純度を高めた試料を実験には用いた[23]. 図 1 に精製前後の SWNT の TEM 写真を示す. 精製前は帯状 SWNT とともに多数の鉄触媒粒子が観察されたが, 精製後は鉄触媒粒子の数が著しく減少していることが確認できた. そこで, 空气中で TG/DTA 測定を行うことによって, SWNT 内に含まれる鉄触媒の重量分率を見積もった. 本研究では, 800℃ における残存重量を試料内の鉄触媒分率とした. 未精製 SWNT は, 800℃ において 10%の重量が残存していたのに対し, 精製 SWNT は約 1.9%の重量が残存していた. 以降の実験では精製 SWNT を用いて研究をおこなった.

2.2 PLLA/SWNT コンポジットフィルムの作製条件

コンポジットフィルムは溶液からのキャストフィルム法により作製した. ジクロロメタン, ベンゼン, クロロホルムを溶媒として用いて 1 wt%~10 wt% PLLA 溶液を調整し, 室温で一日攪拌した. その後, PLLA に対し 1 wt%~5 wt%の SWNT を添加し, 超音波処理を 15~60 分行った. 混合溶液をガラスシャーレに展開し, 室温で溶媒を蒸発させた後, 100℃, 24 時間減圧乾燥することによって, キャストフィルムを作製した. 物性測定に用いたフィルムは, SWNT 添加量に応じて, PLLA-1, PLLA-2, PLLA-5 と表記する(数字は SWNT の PLLA に対する重量%). フィルムは使用時以外, 減圧乾燥下で保存した. 比較のために, SWNT を複合しない PLLA キャストフィルム(PLLA-0)も作製した.

2.3 延伸方法

延伸には固相共押出延伸(SSCE)を用いた[24]. SSCE は, 以前の PLLA の研究で融点直下での延伸が最も高倍率まで延伸が可能であったことを踏まえ[1, 2], ポリ 4-メチル-1-ペンテンをビレットとして用い, $T_e = 160^\circ\text{C}$ の一定温度で, 1 cm/min の押出速度で延伸した. 得られた延伸試料の倍率は, フィルムに記したインクマークの変位より見積もった.

2.4 構造と物性評価

2.4.1 分子量測定(GPC)

日本ウォーターズ社製 Waters 2414 をもちいて分子量測定を行った. 測定温度 40℃, 溶媒にクロロホルムを用いた. 分子量は, 単分散ポリスチレンを用いて校正した.

2.4.2 熱重量分析測定(TGA / DTA)

セイコー電子工業社製 TG / DTA220 型熱重量分析装置

をもちいて熱重量分析(TG / DTA)測定を行った。測定は、乾燥空気雰囲気下で昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で行った。

2.4.3 DSC 測定

融解挙動はセイコー電子工業社製示差走査型熱量計 DSC 220C を用いて窒素雰囲気下で昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した。融解温度と熱量は、インジウムおよびスズを用いて校正した。

2.4.4 粘弾性(DMA)測定

オリエンテック社製粘弾性測定装置 Rheovibron DDV-II-EP を用いて、試料の貯蔵弾性率(E')、損失弾性率, $\tan \delta$ を測定した。測定周波数 11 Hz, 温度範囲 $-50 \sim 180^{\circ}\text{C}$, H.R. $= 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した。

2.4.5 TEM 測定

SWNT からの鉄触媒除去を確認するために、日立ハイテクノロジー社製透過型電子顕微鏡 H-9500 を用い、加速電圧 200 kV で観察した。

2.4.6 光学顕微鏡測定

オリンパス社製光学顕微鏡 BHSP を用い、キャストフィルム内の SWNT 分散状態を定法に従い観察した。

2.4.7 引張試験

室温における延伸試料の引張弾性率と引張破断強度は、オリエンテック社製引張試験機 UTM-100 を用いて測定した。引張弾性率及び破断強度測定時の試料ヒズミ速度はそれぞれ, $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。

3. 結果と考察

3.1 SWNT 分散状態の評価

SWNT の分散状態が良好な試料において、コンポジットによる物性改善は顕著に期待できるため、溶媒種、溶液濃度が PLLA 溶液内での SWNT 分散状態に与える効果を検討した。PLLA を溶解させるベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルムを用いて PLLA 濃度の異なる 1 ~ 5 wt% 溶液を調整した。この溶液中の PLLA にたいして 1 wt% の SWNT を添加し、高出力の超音波を照射することによって分散溶液を調整し、その後 24 時間放置した。その結果を図 2 に示す。全ての溶媒種で、溶液濃度が高くなると、SWNT の分散状態が良好になることが分かる。溶媒とし

Fig. 2 Visual observations of dispersion states of SWNTs in different solution systems: (a) benzene, (b) dichlorometane and (c) chloroform solutions. The numerals in front of the test tubes show the polymer concentrations.

Fig. 3 Visual observations of PLLA / SWNT composites films prepared from (a) a dichloromethane solution and (b) a chloroform solution.

てベンゼンを用いた場合、1 および 2 wt% PLLA 溶液は完全に 2 層に分離した。溶媒としてジクロロメタンを用いた場合も、1 および 2 wt% PLLA 溶液は 2 層に分離したが分離の程度はベンゼンより顕著でなかった。溶媒としてクロロホルムを用いた場合、溶液濃度にかかわらず肉眼では 1 層であった。

そのため、この時点で 2 層に分離しなかった PLLA / SWNT 混合溶液をガラスシャーレに展開し、コンポジットフィルム作製を試みた。ジクロロメタンおよびベンゼン混合溶液から作製したフィルムは、フィルム作製中に SWNT が凝集し、均一な分散状態を有するフィルムを作製できなかった。他方、クロロホルム混合溶液からキャストすると、黒色の均一なフィルムが得られた。一例として、図 3 には 5 wt% のジクロロメタンおよびクロロホルム混合溶液から作製した PLLA / SWNT コンポジットフィルムの写真を示した。

そこで、目視では均一なコンポジットフィルムが得られたクロロホルム混合溶液を用いて、異なる PLLA 濃度を持つ溶液から得られたフィルムをマイクロトームで薄切し、OM 観察することによって分散状態に与える溶液濃度の効果を検討した。2 及び 5 wt% PLLA 混合溶液から作製した試料の OM 観察写真を図 4 に示した。その結果、PLLA 濃度が 2 wt% 溶液から作製したフィルムは、目視では均一な黒色を有するフィルムであったが、OM 観察によって、5 wt% から作製したフィルムと比較して分散のムラが顕著であることが分かった。すなわち、コンポジットフィルム作製時の下部領域(シャーレ底面側)の黒色が

Fig. 4 Photomicrographs of PLLA / SWNT composite films prepared from (a) a 2 wt% chloroform solution and (b) a 5 wt% solution in chloroform.

Fig. 5 Effect of sonication time on the weight-average molecular weight of PLLA.

濃く、SWNTがフィルム厚み方向に不均一に分散している傾向が観察された。一方、5 wt%クロロホルム混合溶液から作製したフィルムは、そのような上部と下部の不均一性は見られず、作製したコンポジットフィルムの中ではSWNTが最も良好に分散していた。また、5 wt%から作製したフィルムにおいても数 μm 程度の黒色斑点や黒色のゆらぎが確認されたため、一部のSWNTは分散せず、凝集していることがわかった。これらの事実は、さらなるSWNTの分散性向上が可能であることを示唆している。しかしながら、超音波照射による分散では、これ以上の分散性向上が見られなかったこと、および後述するように、これらの作製試料でさえ顕著な物性の変化が生じていることから、作製した中で最も分散性が良好であった5 wt%クロロホルム混合溶液から作製したフィルムにおいて、SWNTを分散させた効果は充分あると考え、これ以降の物性検討はおこなわれた。

Fig. 6 Tensile modulus and strength of PLLA/SWNT cast films as a function of the SWNT content.

Fig. 7 Dynamic storage modulus (E') and loss modulus (E'') vs. temperature for PLLA/SWNT films, having different SWNT contents, measured at 11 Hz. (●) PLLA-0, (△) PLLA-2, and (■) PLLA-5.

SWNTを添加したPLLA溶液に超音波を照射した時間がSWNTの分散状態に与える影響を検討した。その結果、PLLA/SWNTコンポジットフィルムの分散状態は処理時間により異なることがわかった。すなわち、15分の超音波処理で作製した試料の分散状態はそれ以上超音波処理した試料よりも分散状態が不良であった。また30分以上超音波処理しても分散状態はほとんど変化しなかった。

次に、超音波処理時間がPLLAの分子量に与える効果を検討するため、5 wt%PLLAのクロロホルム溶液を15～60分間超音波処理した後、フィルムを作製し、フィルムの分子量測定を行った(図5)。その結果、試料の分子量は、超音波処理時間の増加とともに減少した。以上の結果から、溶媒としてクロロホルムを用いて溶液濃度5 wt%、超音波処理時間30分間の条件で、分散状態の良好なPLLA/SWNTコンポジットフィルムを作製できることがわかった。また、これ以降の実験ではSWNTの含有量を変化させて(0-5 wt%)実験をおこなった。

3.2 コンポジットフィルムの物性

PLLAの5 wt%クロロホルム溶液にPLLAに対して0～5 wt%のSWNTを添加し作製したコンポジットフィルムを用いて室温における引張弾性率および引張破断強度を測定した。図6にコンポジットフィルムにおけるSWNT添加量と引張弾性率および引張破断強度の関係を示した。SWNT添加量が増加するにつれて、引張弾性率と引張破断強度が増加することがわかった。引張弾性率はPLLA-0で2.2 GPaであったのに対し、SWNT含有量が5 wt%のものは3.0 GPaとなった。また、破断強度はポリ乳酸単体で58 MPaであったのに対し、SWNT添加量が5 wt%のものは78 MPaとなった。このようにSWNTを5 wt%添加することにより室温における引張弾性率および引張破断強度

は約 35% 上昇した。

図 7 にコンポジットフィルムの粘弾性測定の結果を示した。室温における貯蔵弾性率(E')は図 6 の結果と同様に SWNT 添加量の増加とともに上昇した。さらに、ガラス転移に対応する主分散ピーク温度(T_a)が SWNT 添加量の増加とともに顕著に上昇することがわかった。 T_a は PLLA-0 で 67°C であったのに対し、PLLA-5 では 81°C であった。

高分子はガラス転移温度以上で非晶部が軟化するため、PLLA は実用上の耐熱性に難点がある。しかし、本研究の PLLA/SWNT コンポジットフィルムは SWNT 添加量の増加とともに T_g (または T_a) が上昇したため、高温における物性が顕著に改善されている。100°C における PLLA-5 フィルムの E' は、PLLA-0 の 3.3 倍に達した。また、室温の E' に対する 100°C の E' 保持率は、PLLA-0 試料で 13.3% であったのに対し、PLLA-5 フィルムは 30.3% と高温における物性保持率が大きく改善した。このように、高温において高い物性を保持できるのは、非晶鎖の状態が異なることを示している。

図 8 に PLLA-0, PLLA-2 および PLLA-5 フィルムの DSC 曲線を示した。融点および融解熱から算出した結晶化度はそれぞれ、168-170°C, $\chi_c=42-44$ wt% となり、SWNT 添加の有無で変化しなかった (PLLA-0 試料の密度測定により求めた結晶化度は 45 wt% であり、融解熱から求めた値にはほぼ一致した)。しかし、図 8 の T_g に対応する比熱の変化が PLLA-0 試料では 60~70°C に明瞭に観察されるのに対し、SWNT 添加量が多い試料ほど比熱の変化が高温側にずれるとともに、比熱変化量が小さくなり、不明瞭になっていることが分かった。非晶性 PLLA のガラス転移における熱容量変化(ΔC_p)は、 $0.56 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であったのに対し、PLLA-0 のガラス転移における ΔC_p は $0.33 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、それらの比 ($0.33/0.56$) を非晶分率とする

Fig. 8 DSC thermograms for the PLLA/SWNT composite films containing 0~5 wt% of SWNT.

Fig. 9 Tensile modulus vs. SWNT contents of PLLA/SWNT composite films drawn by solid-state coextrusion at $T_e=160^\circ\text{C}$; (○) EDR=6, (●) EDR=9.

と、結晶化度 (41 wt%) は、密度および DSC の融解熱量から算出した結晶化度 (42~45 wt%) とほぼ一致する。この結果は、ガラス転移を示さない剛直非晶鎖の存在が複数の結晶性高分子で明らかにされているが [25-27], PLLA においては、剛直非晶鎖が存在しないと考える [28] ことを意味する。

しかし、PLLA と比べて剛直な SWNT を微分散させることにより、 ΔC_p は顕著に低下した (図 8 参照)。すなわち、PLLA-2 では、 $\Delta C_p=0.21 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, PLLA-5 では $\Delta C_p=0.084 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ となった。これらのフィルムの DSC の融解熱から求めた結晶化度は SWNT 含量によらず

Fig. 10 Tensile strength vs. SWNT contents of PLLA/SWNT composite films drawn by solid-state coextrusion at $T_e=160^\circ\text{C}$; (○) EDR=6, (●) EDR=9.

Table 1 Thermo-mechanical characteristics of PLLA/SWNT composite films and their drawn films

	Cast Film				EDR = 6				EDR = 9			
	E'_{25}^a (GPa)	E'_{100}^b (GPa)	$\frac{E'_{100}}{E'_{25}}$	T_α (°C)	E'_{25}	E'_{100}	$\frac{E'_{100}}{E'_{25}}$	T_α	E'_{25}	E'_{100}	$\frac{E'_{100}}{E'_{25}}$	T_α
PLLA-0	2.1	0.28	0.13	67	5.1	1.8	0.35	73	6.7	3.0	0.43	78
PLLA-1	2.5	0.38	0.15	71	5.7	2.1	0.37	83	7.1	3.2	0.46	83
PLLA-2	2.7	0.48	0.18	73	6.5	2.7	0.42	83	7.4	3.4	0.46	83
PLLA-5	3.0	0.91	0.30	81	8.5	4.1	0.49	85	9.1	4.8	0.53	85
PLLA/PDLA	2.1	0.55	0.27	80								

a : Dynamic Young's modulus at 25 °C measured at 11 Hz.

b : Dynamic Young's modulus at 100 °C measured at 11 Hz.

c : Peak temperature of loss modulus measured at 11 Hz.

ほぼ一定であった。それにもかかわらず、 ΔC_p がSWNT添加量の増加とともに顕著に減少したのは、剛直非晶鎖が存在しないと報告されているPLLAにおいても、SWNTによって分子鎖が拘束され、剛直非晶鎖が形成され、その量は、SWNT添加量の増加とともに増加したことを意味する。各試料の T_g における ΔC_p から計算した剛直非晶鎖の割合は、PLLA-0、PLLA-2およびPLLA-5において、それぞれ0、0.17および0.43になる。SWNT添加によるこのような剛直非晶鎖の生成は、SWNTがPLLA内である程度ナノレベルで分散し、SWNT近傍でSWNT-PLLA間の強い相互作用が働いていることを示唆している。また、PLLA-0およびPLLA-5試料を溶融急冷し、その後DSC測定をした結果、結晶化に対応する発熱ピーク温度は、PLLA-5試料においてPLLA-0試料より低温で、かつシャープであったが、発熱量は、ほぼ同じであった。これらの事実は、SWNTがPLLAの核剤として作用し、結晶化速度を上昇させる役割があることを示している。

3.3 延伸試料の物性

SWNTは大きな異方性を有するため、コンポジットフィルム内で一軸方向に並べると飛躍的な物性の向上が期待できる。そこで、延伸することによってSWNTを分子鎖軸方向に配向させることによって、物性の向上を試みた。延伸は固相共押出延伸によって行い、全ての試料で延伸が可能であった $T_e=160^\circ\text{C}$ において押出延伸倍率(EDR)6および9に延伸をした。図9に延伸フィルムの引張弾性率のSWNT含有量依存性を示した。

延伸フィルムの弾性率はSWNT含有率が増加するごとに増加した。延伸倍率によらず、引張弾性率はSWNT含有量が増加によって直線的に増加し、EDR=6ではPLLA-0で5.2 GPaであったのに対し、PLLA-5では8.5 GPaとなった。また、EDR=9ではPLLA-0で6 GPaであったのに対し、PLLA-5では9.2 GPaとなった。PLLA-5で達成された最高到達引張弾性率は、PLLA-0を最適延伸条件($T_e=170^\circ\text{C}$, EDR=11)で延伸した試料の最高引張弾性率(7.2 GPa)よりも高かった。SWNT添加により、延伸効率、結晶性が変化し引張弾性率が変化している可能性があるため、それらについて検討した。その結果、延伸によって結晶性および配向性は上昇したが、同一倍率における

結晶の配向性および結晶化度は、SWNT添加量に無関係にほぼ同じであることが分かったため、SWNT添加による引張弾性率の上昇は、SWNT添加による補強効果が主であることがあきらかとなった。

図10に延伸フィルムの引張破断強度のSWNT含有量依存性を示した。延伸フィルムの破断強度は少量(1 wt%)のSWNTの添加で顕著に上昇し、その後SWNT添加量の上昇とともに緩やかに上昇した。破断強度はEDR=6ではPLLA-0で140 MPaであったのに対し、PLLA-5では200 MPaとなった。また、EDR=9ではPLLA-0で260 MPaであったのに対し、PLLA-5では310 MPaとなった。SWNTを添加することにより、未延伸およびEDR=6試料では引張弾性率と引張破断強度はSWNT添加によって顕著に向上した。しかし、EDR=9試料においては、引張弾性率においてSWNT添加の効果が顕著に現れたが、破断強度の向上率は弾性率のそれと比較して低かった。このようにEDR=9試料においてSWNT添加による破断強度の上昇率が低いのは、未延伸試料およびEDR=6試料では、破断試験時の破断伸びがSWNTの有無によらず、ほぼ同じであったのに対し、EDR=9試料ではSWNTを添加量の増加に伴い、破断伸びが低下しているためであった。

未延伸試料において、SWNTを添加したときの高温物性が顕著に改善していたため、同様の測定を延伸試料においても行った。それらの結果とTable 1にまとめた。比較のために、以前の研究で高い高温物性保持率を示した、ステレオコンプレックス結晶を有するPLLA/ポリD乳酸(PDLA)等量混合キャストフィルムの結果も載せた。

全ての試料で、延伸倍率の上昇によって、室温における貯蔵弾性率、100°Cにおける貯蔵弾性率が高くなり、主分散ピーク温度が高温にシフトしていることが分かった。また、同一のフィルム作製条件では、SWNT添加量が多い試料ほど常にそれらの値は高く、100°Cにおける物性保持率も高かった。PLLA-5未延伸試料で得られた100°Cにおける物性保持率(0.30)は、以前にPLLA/PDLAキャストフィルムで報告した物性保持率(0.27)よりも若干高く、100°Cにおける貯蔵弾性率は1.6倍程度を有していた[5]。このように、試料の物性はSWNT添加量および延伸倍率によって顕著に異なった。それ故、コンポジット試料内でのSWNTの分散状態、延伸に伴うSWNTの分散状態お

よび配向の変化を理解することが、それらの物性発現メカニズムを知る上で重要であると考えられる。これらの分散状態および構造評価にたいする詳細は次報で報告予定である。

4. 結 論

分散状態の良好な PLLA/SWNT コンポジットフィルムの作製条件を検討し、ついで作製したそれらのフィルムの物性と構造を引張試験、DSC 測定、粘弾性測定により検討した。作製フィルムにおける SWNT の分散状態は、溶媒種、ポリマー濃度に顕著に依存した。最も良好な分散状態を有する PLLA/SWNT コンポジットフィルムは、5 wt%クロロホルム溶液から得られた。SWNT 添加量の増加とともに、コンポジットフィルムの引張弾性率、引張強度は上昇することが分かった。粘弾性測定を行った結果、SWNT 添加量の増加とともに、主分散ピーク温度が高温側にシフトするため高温における貯蔵弾性率が顕著に高くなり、耐熱性が大きく改善されることが分かった。5 wt%の SWNT を添加した PLLA-5 試料では、無添加の PLLA-0 試料と比較して、主分散ピーク温度が 14°C 高温にシフトし、100°C における貯蔵弾性率が 3.3 倍となった。これらの原因について検討した結果、DSC 測定によって、PLLA 剛直非晶鎖の増大が示唆された。PLLA/SWNT コンポジットフィルムを延伸し引張弾性率を測定した結果、PLLA-5 試料を $T_e=160^\circ\text{C}$ 、EDR=9 まで延伸した試料は、PLLA-0 試料を最適延伸条件で延伸した試料($T_e=170^\circ\text{C}$ 、EDR=12)よりも高い値を示した(9.2 GPa vs 7.2 GPa)。このように、SWNT 添加試料を延伸することによって、優れた耐熱性、力学特性を有する材料が作製できることが分かった。

謝辞 本研究は、NEDO 技術開発機構平成 17 年度産業技術研究助成事業の助成(05A52002c)により行われました。助成に深く感謝致します。

文 献

1. D. Sawai, K. Takahashi, T. Imamura, K. Nakamura, T. Kanamoto, S. H. Hyon, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **40**, 95 (2002).
2. D. Sawai, K. Takahashi, A. Sasashige, T. Kanamoto, S. H. Hyon, *Macromolecules*, **36**, 3601 (2003).
3. K. Takahashi, D. Sawai, T. Yokoyama, T. Kanamoto, S. H. Hyon, *Polymer*, **45**, 4969 (2004).
4. D. Sawai, T. Yokoyama, T. Kanamoto, M. Sungil, S-H. Hyon, L. P. Myasnikova, *Macromol. Symp.*, in press.
5. D. Sawai, M. Tamada, T. Yokoyama, T. Kanamoto, S-H. Hyon, S. Moon, submitted to *SEN'I GAKKAISHI*
6. T. Miyata, T. Masuko, *Polymer*, **39**, 5515 (1998).
7. M. L. D. Lorenzo, *Polymer*, **42**, 9441 (2001).
8. Y. Ohtani, K. Okamura, A. Kawaguchi, *J. Macromol. Sci., Part B*, **B42**, 875 (2003).
9. H. Yamane, K. Sasai, *Polymer*, **44**, 2569 (2003).
10. K. Inoue, S. Serizawa, M. Iji, *NEC Technical Journal*, **57**, 77 (2004).
11. H. Iwasaki, T. Inao Japan Patent Publication Number 2004-284246, Japan (2004).
12. Y. Miyamoto, *Kobunshi*, **54**, 747 (2005).
13. M. Pluta, *Polymer*, **45**, 8239 (2004).
14. J-H. Chang, Y. U. An, D. Cho, E. P. Giannelis, *Polymer*, **44**, 3715 (2003).
15. S. S. Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, K. Ueda, *Macromolecules*, **35**, 3104 (2002).
16. G-X. Chen, H-S. Kim, J-H. Shim, J-S. Yoon, *Macromolecules*, **38**, 3738 (2005).
17. N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, T. Ogihara, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 389 (1997).
18. S. Moon, F. Jin, C-J. Lee, S. Tsutsumi, S-H. Hyon, *Macromol. Symp.*, **224**, 287 (2005).
19. M. Moniruzzaman, K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
20. H.G. Chae, T. V. Sreekumar, T. Uchida, S. Kumar, *Polymer*, **46**, 10925 (2005).
21. Y. Inoue, "Recent Advances in Research and Development for Green Plastics", CMC, Tokyo (2002).
22. H. Okamoto et al., Japan Patent Publication Number 2005-060474, Japan (2005).
23. I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8297 (2001).
24. J. Enta, D. Sawai, T. Kanamoto, M. Ito, *SEN'I GAKKAISHI*, **58**, 262 (2002).
25. J. Grebowica, S-F. Lau, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **71**, 19 (1984).
26. S. Z. D. Cheng, M-Y. Gao, B. Wundelich, *Macromolecules*, **19**, 1868 (1986).
27. H. Xu, B. S. Inge, P. Cebe, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **41**, 3026 (2003).
28. M. Pyda, R. C. Bopp, B. Wunderlich, *J. Chem. Thermodynamics*, **36**, 731 (2004).