PLA/PCL系ポリマーブレンドの破壊特性に及ぼす
添加剤の影響*高山 哲生^{*1}, 東 藤 貢^{*2}
新川 和夫^{*2}, 辻 秀人^{*3}Effect of Additive on Fracture Properties of
PLA/PCL Polymer BlendTetsuo TAKAYAMA, Mitsugu TODO^{**},
Kazuo ARAKAWA and Hideto TSUJI^{**} Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University,
6-1 Kasuga-koen, Kasuga-shi, Fukuoka, 816-8580 Japan

LTI was added to blends of PLA and PCL to improve the immiscibility of the two different kinds of biodegradable polymers. Fracture properties of PLA/PCL and PLA/PCL+LTI were evaluated and compared to assess the effect of LTI additive on the fracture behavior. Both the J-integral at initiation, J_{in} , and the total fracture energy, J_f , were improved effectively due to LTI addition. Fracture surfaces were also examined using SEM to characterize fracture mechanism. It was confirmed that the size of PCL spherulites became smaller by adding LTI, and therefore void formation was inhibited, resulting in the improvement of the fracture properties.

Key Words: Polymer Blend, Biodegradable Polymer, Fracture Energy, Crystallization

1. 結 言

植物を原料とするポリ乳酸(PLA)は生分解性樹脂として注目されており、医療、自動車、電化製品、食品などの各産業で使用が始まっている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし、PLAは本質的に脆性であるため、破壊特性の改善を目的としてPLAに延性生分解性樹脂であるポリ(ε-カプロラクトン)(PCL)をブレンドした材料が検討されている⁽⁴⁾⁻⁽¹¹⁾。PLA/PCLポリマーブレンドの成形において、これらは互いに非相溶であるため均一に混合することが難しく、ブレンドの際に添加物を混合することで混合状態が改善されることが報告されている⁽¹⁰⁾。しかし、混合状態が改善されることによる破壊特性の影響については未だ詳細には検討されていないのが現状である。

本研究では、添加剤としてLTIを使用した場合と未使

用の場合でPLAとPCLのブレンドを作製し、破壊特性を測定するとともに破壊挙動の観察を行い比較検討した。

2. 実験方法

2.1 材料と試験片 原料はPLA(Lacty#9030, (株)島津製作所)とPCL(セルグリーン H7, (株)ダイセル化学工業)である。PLAとPCLの重量平均分子量はそれぞれ 1.58×10^5 , 1.2×10^5 、ガラス転移温度は62°C, -60°C、融点は166.6°C, 60°Cである。PCLの含有率は5, 10, 15, 20wt%とした。以降、これらのブレンド材をLC5, LC10, LC15, LC20と略記する。また、ペレットの混合時にリジントリイソシアネート(LTI)を0.5wt%添加したブレンドも作製した。以降、これらのブレンド材をLC5L, LC10L, LC15L, LC20Lと略記する。ブレンドの作製方法は次の通りである。まずPLAとPCLのペレットとLTIをドライブレンドした後、混練機を用いて180°C, 30rpm, 20分の条件で溶融混合した。その混合物をホットプレスを用いて180°C, 30MPaの条件で加熱圧縮成形し140×140×2mm³の板材を作製した。

* 原稿受付 2005年4月6日。

^{*1} 学生員、九州大学大学院総理工学府(☎816-8580 春日市春日公園6-1)。^{*2} 正員、九州大学応用力学研究所。^{*3} 豊橋技術科学大学工学部(☎441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1)。

E-mail: tohdoh@riam.kyushu-u.ac.jp

Fig.1 SENB specimen geometry (unit:mm).

Fig.2 Definition of critical point corresponding to crack initiation.

Fig.3 SEM micrographs of microstructures of PLA/PCL and PLA/PCL-LTI blends.

機械加工により板材から Single edge-notch bend (SENB) 試験片を作製した。図 1 に試験片形状を示す。試験の直前にノッチ先端に沿ってかみそり刃を 1 回滑らせることで初期き裂を導入した。また、組織観察を行うために得られた試験片を液体窒素にて冷却し破断させ、破面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

2.2 モード I 破壊試験 油圧サーボ式試験機を用いて SENB 試験片の破壊試験を行った。試験は変位制御で行い、負荷速度は 1mm/min である。クロスヘッド移動量を荷重点変位と仮定し、荷重と変位をデジタルレコーダで記録した。

得られた荷重-変位曲線より、臨界点までのエネルギー

— U_n を求め、次式により臨界エネルギー解放率としての J 積分値 J_n を評価した。

$$J_{in} = \frac{\eta U_{in}}{B(W-a)} \quad \text{..... (1)}$$

ここで、 B , W , a はそれぞれ試験片の厚さ、幅、初期き裂長さである。また、SENB 試験片の場合は $\eta=2$ である。

臨界点の決定方法について図 2 に概略図を示す。負荷初期ではノッチ先端においても弾性範囲内にあるため試験片全体の剛性 $dP/d\delta$ の傾きは一定になる。その後、ノッチ先端近傍で形成されるダメージゾーンが増大するにつ

(a) PLA/PCL

(b) PLA/PCL+LTI

Fig.4 Load-Displacement curves of PLA/PCL polymer blends.

れ、ノッチ先端部の剛性の低下が試験片全体に影響を及ぼすため $dP/d\delta$ が減少し始める。その後、ノッチ先端部よりき裂が発生し伝播すると $dP/d\delta$ は急激に低下する。本研究では全ての試験片に対して10%程度 $dP/d\delta$ が低下した点で急激な低下が観察されたため、その点をき裂進展開始点と仮定した。

また、き裂の進展が開始され破断に至る破壊現象に対する抵抗特性を評価するため、次式で定義される破壊エネルギー J_f (単位面積当たりの破壊が生じるのに必要とするエネルギーの平均値) を評価した。

$$J_f = \frac{U_f}{B(W-a)} \quad \text{..... (2)}$$

ここで U_f は破断点までの荷重-変位曲線下の面積から求められる試験片の破壊に要したエネルギーである。なお、本研究では荷重がほぼ0になるところを破断点とし U_f を評価した。

Fig.5 Critical J-integral, J_n . Fig.6 Fracture energy, J_f .

また、破壊試験後の試験片破面をSEMにより観察し破壊のメカニズムについて考察した。

3. 結果と考察

3.1 組織観察 図3にSEMで撮影した組織観察結果を示す。図中で球状のものはPCLの球晶である。球晶PCLは均質に分散しており、PCLの含有率が増加すると球晶のサイズが大きくなるのがわかる。またLTIを添加した場合、球晶PCLのサイズはLTIを添加しない場合よりも小さくなる。これはLTIがPLA/PCLにおいて相溶化剤として作用し、界面活性剤的な効果でPCLの表面張力を低下させたため混合状態が改善されたと推察される⁹⁾。

3.2 破壊特性 荷重-変位曲線例を図4に示す。同図(a)はPLA/PCL、(b)はPLA/PCL+LTIの結果である。PLAと比較しLCSでは最大荷重は低下するが、LC10、15についてはPLAと同等であり、かつ最大荷重到達後の荷重の低下挙動はPLAに比べて緩やかで延性的き裂進展を示して

Fig.7 SEM micrographs of fracture surfaces in notch-tip regions.

いる。また LC20 では最大荷重は低下するが最大荷重到達後の荷重の低下挙動は延性的である。これらに LTI を 0.5wt% 添加すると最大荷重は増大し、荷重の低下挙動はさらに延性的になる。また、LC10L については PLA 単体よりも大きな最大荷重を示す。なお、PCL の含有率が 5wt% の場合、LTI の有無に関わらず PLA に比べて最大荷重が減少した。これは微細な PCL の球晶が欠陥として働いたためき裂進展開始が早まったためと考えられる。一方、含有率が 10wt% の場合は球晶 PCL のサイズが大きくなり欠陥としてよりはむしろ応力集中を低減する効果が働き最大荷重は増加すると考えられるが、その詳細なメカニズムは不明であり、今後の検討課題である。

J_h と J_f の測定結果を図 5, 6 にそれぞれ示す。同図中の黒丸印は PLAPCL、黒四角印は PLAPCL+LTI の結果であり、それらを基に求めた近似曲線をそれぞれ実線と破

Fig.8 Elongated fibril structures observed in LC15.

線で示す。単純に PLA と PCL をブレンドすると J_h は PLA 単体と同程度であるが、 J_f は向上し LC15 で最大値をとる。これより単純に PCL をブレンドすることでは、き裂発生に対してはそれほど効果はなくき裂進展に対してのみ抵抗が大きくなることが理解できる。これらに LTI を添加すると J_f だけでなく J_h もさらに向上する。 J_h は LC10L で最大値を取り PLA と比べて 18 倍程度、LC10 と比べて 1.

Fig.9 SEM micrographs of fracture surfaces in crack propagation regions.

6倍程度向上する。 J_h はL/C20Lで最大値をとりPLAと比べて5.7倍程度、L/C20と比べて3.6倍程度向上する。これよりLTIを添加し球晶PCLのサイズを小さくすることはき裂進展だけでなくき裂発生抑制効果もあることが理解できる。以上の結果より、PLA/PCLにLTIを添加し適切なブレンド比を選択することで破壊特性の向上が可能であることが理解できる。

3.3 試験片破面観察 図7にSEMで撮影したノッチ先端部の破面写真を示す。図中の矢印はノッチ先端を示しており、き裂進展方向は左から右である。単純にPCLをブレンドした場合、PLA単体に比べて破面は粗く、また多数の空洞が観察される。この空洞は図8に示すように球晶PCLが高応力負荷下で剥離し、繊維束上に引き伸ばされ引き抜かれたものであると推察される。このことよりPCLをブレンドすることによって延性的にはなるが、PCLが剥離し空洞が多数できることによってそれが

欠陥として働き局所的な応力集中が起こり、き裂が発生しやすくなり、結果として単純にPCLをブレンドした場合の J_h はPLAと同程度であったと推測される。これらにLTIを添加した場合、LTIを添加しない場合に比べて空洞は減少し、より延性的な破面形態を示している。これはLTIを添加することによって混合状態が改善され球晶PCLのサイズが減少し、PCLの剥離が起こりにくくなったためと考えられる。このような空洞の減少により局所的な応力集中が緩和され、結果として J_h がPLA及びPLA/PCLに比べて大きくなったと推察される。

き裂伝ば部の破面写真例を図9に示す。き裂伝ば方向は左から右である。LTIを添加しない場合、多数の空洞や繊維束PCLの破断および球晶PCLの破壊が観察される。これらはき裂進展部ではノッチ先端部よりも変形速度が大きいため生じたと推測される。このようにき裂は繊維束PCLおよび球晶PCLを破断あるいは破壊しな

がら進み、き裂先端部でのエネルギー散逸量が増大し、結果として J_f がPLA単体に比べて大きくなったと推測される。

LIIを添加した場合、上記の空孔は減少しており、破面は延性的破壊形態を示している。これはLIIを添加することによって球晶PCLのサイズが減少し、PCLの剥離が起こりにくくなったためと推察される。また、PCLの含有量が15%以上で破面の延性はより大きく増加している。これは J_f がLCISL以上で急激に上昇することに対応している。これよりLIIを添加すると適度な空孔の存在により局所的な応力集中が緩和され、またPCLの含有量が増えるとき裂先端でより大きく塑性変形し、結果として J_f がPLA及びPLA/PCLに比べて大きくなったと推察される。

以上、これらの結果よりPLA/PCL中にLIIを添加させPCLをよりミクロに分散させることは破壊特性の向上に大きな効果があるといえる。

4. 結 言

ポリ乳酸(PLA)にポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL)をブレンドしさらにリジントリイソシネート(LII)を0.5wt%添加した材料を作製し、それらのエネルギー解放率としてのJ積分値 J_n と破壊エネルギー J_f を調べた。また、SEMを用いて組織観察、試験片破面観察を行い、破壊のメカニズムについて考察した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) LIIを添加するとブレンド比によっては J_n はPLAと比べて18倍程度、 J_f は5.7倍程度向上した。
- (2) 組織観察の結果、LIIを添加すると球晶PCLのサイズは減少した。これはPLA/PCLにおいてLIIが相溶化剤として作用することを示唆していた。
- (3) 破面観察の結果、PLA/PCLでは多数の空孔が確認されたが、PLA/PCL+LIIではその空孔は減少し、より延性的な破面形態を示していた。
- (4) LIIの添加による破壊特性値の向上はPCLの微細な分散にともなう適度な空孔の生成による応力集中の緩和、および延性変形の増大によるものであると考えられる。

最後に本研究を進めるにあたり、PLA/PCL+LIIブレンドの作製方法について情報を提供していただいた名古屋工業研究所の原田征氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) Tsuji,H.,*Biodegradable Polymer*,(2002),Coronasha(Corona publishing co.LTD).
- (2) Tsuji,H.and Ikada,Y.,*Poly lactide*,(1997),Kobunshi Kankokai.
- (3) Doi,Y. ed.,*Story of Biodegradable Plastics (In Japanese)*(1991),Nihon Kikaku Kyokai(Japanese Standards Association).
- (4) Tsuji,H.and Ikada,Y.,Blends of Aliphatic Polyesters. I. Physical Properties and Morphologies of Solution-Cast Blends from Poly(DL-lactide) and Poly(ϵ -caprolactone), *Journal of Applied Polymer Science*, 60(1996),2367-2375.
- (5) Kawahara,S. et al.,Study on Fracture Properties of Bioabsorbable Polymer Alloy, *M&M2003 Iken Rimbunshu (Proceedings of M&M2003)*(2003),663.
- (6) Wang,L. et al., Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone), *Polymer Degradation and Stability*,59(1996),161-168.
- (7) Meredith,J.C. and Amis, E.J.,LCST phase separation in biodegradable polymer blends poly(D,L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone), *Macromolecular chemistry and physics*,201(2000),733-739.
- (8) Dell'Erba, R. et al.,Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends, *Polymer*,42(2001),7831-7840.
- (9) Tsuji,H. et al.,Blends of aliphatic polyesters.Part. 7.Effects of poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) on morphology,structure,crystallization, and physical properties of blends of poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone), *Polymer International*,52(2003),269-275.
- (10) Harada,M. et al.,Blend of Biodegradable Plastics in the presence of Various Additives, *Kobunshi Gakkai Yokoshu(Polymer Preprints,Japan,Japanese Ed.)*(No.52-5(2003),965.
- (11) Hiljanen M et al.,Modification poly(L-lactides) by blending-mechanical and hydrolytic behavior, *Macromolecular chemistry and physics*,197(1996),1503-1523.