ポリ乳酸 (PLA) の動的な結晶化挙動および 機械的物性に及ぼす充填材の影響

満田 諒^{*1}・井上 遼平^{*1}・原 良輔^{*1}・佐藤 貞雄^{*2}

Influence of Filler on the Mechanical Properties and Kinetic Crystallization Behavior of Polylactic Acid (PLA)

Mitsuta, Ryo^{*1}/Inoue, Ryohei^{*1}/Hara, Ryosuke^{*1}/Sato, Sadao^{*2}

The kinetic crystallization behavior of PLA (polylactic acid) and PLA/MMT nanocomposites containing 3 wt% montmorillonite (MMT) was examined in order to develop a new technique for obtaining the relative crystallization degree of a material from the spherulite occupation area based on images obtained using a charge-coupled device (CCD) camera. In addition, the relative crystallization degree is discussed in terms of the Ozawa theory. The effect of MMT filler on the mechanical properties of PLA/MMT nanocomposites, the number of spherulites generated in the nanocomposites, and the linear growth rate of these spherulites were also examined experimentally. The relative crystallization curves obtained by CCD and by DSC measurement were found to be approximately the same. Moreover, it was found that the Ozawa theory could be applied not only to PLA but also to PLA/MMT nanocomposites. In these nanocomposites, the number of spherulites decreased and the linear growth rate slightly increased; moreover, the rate of crystallization also increased. The tensile and flexural modulus of the PLA/MMT nanocomposites containing 3 wt% MMT were 5.2-14.3% greater than those of PLA, and annealing resulted in a further increase of about 4.0-20.7%. However, the Izod impact value decreased due to the increase in rigidity caused by annealing and the addition of filler.

Key words : PLA/PLA/MMT nanocomposites/CCD camera/Relative crystallization degree/Ozawa theory

1. 緒 言

プラスチック材料は自然界の環境下では分解され難くその廃棄物が環境汚染となって問題となっている。また、プラスチックの原料についても石油資源の枯渇問題が現実的に迫っており、今日では原料を石油に頼らない天然資源由来の原料に求めようとしている¹⁾。例えば、ジャガイモやトウモロコシなどのでんぷんから生成されるポリ乳酸 (Polylactic acid : PLA) 系高分子は結晶性で、溶融成形加工の際の結晶化挙動がその物性に大きく影響することが知られている。

Okamoto²⁾らはポリ乳酸 (PLA) /モンモリロナイト (MMT) ナノ複合材料の等温結晶化挙動について検討し、MMT 充填により球晶数が増加し、球晶径は減少することを明らかにしている。また、汎用プラスチックのポリプロピレン (PP) に MMT を充填することにより結晶化速度が増し微細結晶が発生して物性が增大するという報告もされている^{3)~6)}。すなわち、結晶化度が高く、結晶サイズ微細化によって剛性が増し、諸物性が向上することを述べている。このことから結晶性高分子の結晶化度、結晶サイズ及び結晶数のコントロールは結晶性高分子の各種物性の支配因子となっていることが推測できる。例えば、結晶核数が多く、結晶サイズが微細で結晶化度が高いと剛性や靱性を向上させ、伸び率、耐衝撃性に優れた高分子になる。Fujiyama⁷⁾は核生成剤として γ -キノクリドン (γ -quinacridone) 0.01 g 添加によって結晶化度、耐衝撃性及び耐熱性が向上することを報告している。また、Fillon⁸⁾らはアイソタックチックポリプロピレン (iPP) に 4-ビフェニルカルボン酸 (4-biphenyl Carboxylic acid) 2 wt% 添加す

^{*1} 工学院大学大学院
東京都八王子市中野町 2665-1 (〒192-0015)
Kogakuin University graduate school
2665-1, Nakanochō, Hachiojishi, Tokyo, 192-0015, Japan

^{*2} 工学院大学機械工学科
Mechanical Engineering, Kogakuin Univ.
2007. 5. 2 受理

ると結晶化温度 128.8℃、結晶化度 66% まで上がることを報告している。結晶化挙動に関する理論的な検討の面で古くは、等温下では Avrami⁹⁾、非等温下では Ozawa¹⁰⁾と Nakamura¹¹⁾らによるものがあり、何れも DSC による結晶化曲線を基に解析している。Eder¹²⁾らは PP と HDPE について検討した結果、HDPE は小澤理論が成り立たないことを報告している。また Lim¹³⁾と Nagarajan¹⁴⁾らは結晶核剤としてアジピン酸及び安息香酸などの有機質添加剤を、Ma¹⁵⁾らは MMT などの無機質充填材を用いることにより球晶のサイズをコントロールできることを報告している。

本研究は、ポリ乳酸 (PLA) にナノコンポジット充填材として多用される MMT を 3 wt% 充填した PLA/MMT ナノコンポジットの結晶化挙動について、従来の DSC によらない CCD (Charge-coupled device) カメラを用いた結晶化曲線からその化挙動をリアルタイムで観察し、これら画像上の球晶の占有面積から相対結晶化度を求める新しい手法を提案するとともに小澤理論を用いて結晶化挙動に及ぼす充填材の影響及び PLA/MMT ナノコンポジットの結晶状態と機械的物性の相関について実験的に検討した。

2. 実験

2.1 試料

実験に供した試料は、母材に PLA (三井化学株製 LACEA H-100) を、充填材として結晶表面に 4 級アンモニウムカチオンを変性したモンモリロナイト (MMT) (株ホーゲン製 S-BEN NX) を用いた。

まず試料の作製は PLA と MMT を 3 時間 100℃ で乾燥させた後、MMT 3 wt% を充填してコンパウンディング用二軸押出機を用いて熔融混練し、ストランド状に押し出された PLA/MMT 複合材はペレタイザー (東洋精機株) によりペレットにした。結晶化挙動観察のための試料は複合化したペレットを加熱圧延ローラーにより熔融圧延し厚さ 40~60 μm のフィルムを作製し、直径 7 mm のポンチで打ち抜いて使用した。

2.2 結晶化挙動の観察

フィルム試料の加熱・冷却装置は図 1 に示すように、試料温度コントロールユニット (ジャパンハイテック株製, LK-600 PH, L-600 A) を光学偏光顕微鏡のステージ上に設置し、先の試料ユニットセル内部に実験フィルムを直径 12 mm の耐熱性プレパラートでサンドイッチにして配置した。光源からの光は偏光板を通った後、試料フィルム、検光板、対物レンズを経て上部に設置した CCD に入り、結晶画像が観察できる仕組みになっている。CCD カメラの映像は全てパソコンに取り込み保存した。なお、同装置は水道水、液体窒素による冷却により ±0.5℃ の精度で温度コントロールすることが可能である。また、熔融試料は窒素ガスで封入してシールした。

2.3 相対結晶化度

結晶化挙動の観察は、まず試料を 190℃ まで加熱した後、5 分間保持し 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5℃/min の各冷却速度で冷却させ、CCD カメラにより結晶発生から完了までの変化をリアルタイムで記録し、パソコンに保存した。保存した画像をベースに結晶開始点を目視により決めた。この結晶開始から画面全体に結晶が成長し完了するまで、

Fig. 1 Spherulite observational system by CCD camera and cooling and heating cell for sample

Fig. 2 The left side (a) is a spherulites image of PLA obtained by using a CCD camera and optical polarizing microscope together, and the right side (b) is spherulite image painted out to obtain the relative crystallization degree from occupation area of crystal part

1℃ 毎の画像をピックアップした。(冷却速度 0.5℃/min の場合は 2 分毎, 1.0℃/min の場合は 1 分毎にした)。得られた画像を図 2 の左側に示す。この図から、画面全体の面積 X_{∞} に対してある温度 T における結晶部の占有面積 X_T (図 2 右側の塗りつぶした部分の面積の総計) を求めて、相対結晶化度 $R_c = X_T/X_{\infty}$ とした。結晶部占有面積の測定は画像解析ソフト (Win ROOF) により求めた。

2.4 結晶化挙動の解析

非等温冷却過程における動的な結晶化挙動の解析は小澤理論を用いて解析した。小澤の式は、相対結晶化度と冷却速度の関係について示したもので、次の式 (1) に示すようなものである。

$$\ln \left(1 - \frac{X_T}{X_{\infty}} \right) = - \frac{\kappa(T)}{\phi^n} \quad (1)$$

ここで、 X_T は結晶過程の温度 T における結晶部の占有面積、 X_{∞} は画像全体の面積、 n は小澤指数 (アブラミ指数に相当)、 ϕ は冷却速度、 $\kappa(T)$ は結晶化速度である。式 (1) を対数表示すると次の式 (2) のように表わせる。

$$\log \left[-\ln \left(1 - \frac{X_T}{X_{\infty}} \right) \right] = n \log \left(\frac{1}{\phi} \right) + \log \kappa(T) \quad (2)$$

式 (2) の相対結晶化度 (X_T/X_{∞}) は冷却速度 ϕ の関数で、右辺の第二項は結晶化速度 $\log \kappa(T)$ を示し、温度の関数

Fig. 3 Relative crystallization curves for PLA at various cooling rates

Fig. 4 Relative crystallization curves for PLA/MMT nanocomposites at various cooling rates

Fig. 5 Cooling rate dependence of crystallization temperature for PLA and PLA/MMT nanocomposites

Fig. 6 Relationship between relative crystallization degree and cooling rate for PLA

で、各種冷却速度下における相対結晶化度を求め、結晶化挙動解析を行った。

2.5 線成長速度と球晶数

充填材の有無や冷却速度の影響を検討するため、球晶数と球晶の線成長速度の計測を行った。球晶の線成長速度は1℃毎に撮影した画像をWin ROOFにより計測した球晶径から、球晶数も同様に静止画中に発生した球晶数をカウントして求めた。

2.6 成形加工とアニーリング

成形加工に供した試料は先に熔融混練して作製したペレットを80℃、3時間乾燥後、樹脂温度230℃、室温に放置した金型を用い、簡易射出成形機により引張、曲げ及び衝撃の各試験片を成形した。また、加工した試験片は結晶化を促進させるために60℃、80℃、100℃で3時間アニーリングを行い引張、曲げ及びアイゾット衝撃に及ぼすアニーリングの影響を検討した。

3. 結果と考察

3.1 結晶化挙動解析

PLAおよびPLA/MMT複合材について結晶化開始から終了までの各温度における相対結晶化度曲線を冷却速度毎に示したものが図3、4である。同図において相対結晶

化度 $X_T/X_\infty=0.5$ はDSCによる結晶化温度（放熱ピーク温度）に相当し、同図から明らかのように相対結晶化度曲線は、冷却速度が速くなるにつれて低温側にシフトする。このような結晶化挙動は、DSC法による結晶化曲線から相対結晶化度を求めた結果にほぼ一致することを確認している^{*1), 2)}。また、先述のように $X_T/X_\infty=0.5$ は結晶化温度を示し、PLA、PLA/MMTの結晶化温度を比較したものが図5である。これより、PLA/MMT複合材の結晶化温度はPLAに比べ少しPLA/MMTが高い。これはMMTの充填により母材との相対接触面積の増大、充填材間距離が短くなることによる熱流の流れ易さに因り熱伝導率が高くなるためで、試料自体の冷却速度が速くなることに起因していると思われる。

求められた相対結晶化度を式(2)に代入すると図6、7のようになる。各温度における X_T/X_∞ と $1/\phi$ の関係はほぼ一次式の直線で示されることからPLAとPLA/MMTの両者は小澤理論が成り立つことを証明している。しかしなが

脚注*1) 井上遼平：結晶性高分子複合材の動的結晶化挙動に及ぼす充填材の影響と機械的物性，工学院大学大学院工学研究科機械工学専攻修士論文（2007-3）

*2) 原 良輔：結晶性高分子のDSCとCCDカメラによる結晶化挙動の相関性に関する研究，工学院大学機械工学科卒業論文（2007-3）

Fig. 7 Relationship between relative crystallization degree and cooling rate for PLA/MMT nanocomposites

Fig. 8 Temperature dependence of crystallization rate $\log \kappa$ for PLA and PLA/MMT nanocomposites

Fig. 9 Relationship between spherulite radius and time for PLA at various cooling rates

Fig. 10 Relationship between spherulite radius and time for PLA/MMT nanocomposites at various cooling rates

ら、計測上のバラツキが $\log(1/\phi) = 0$ 軸上に見られる。ここで、結晶化速度 $\log \kappa$ は図 6, 7 における $\log(1/\phi) = 0$ 軸と温度をパラメータにした直線との交点読み取ることで求めることができる。これらの関係を示したのが図 8 である。同図より PLA/MMT 複合材の結晶化速度は PLA に比べて速く、特に高温域側において速い。このことは、先に述べたように MMT の充填により熱伝導率が高くなることに因る冷却速度依存性によるものと推定される。

3.2 線成長速度と球晶数

冷却過程における球晶径変化の計測結果は図 9, 10 に示したように時間の経過とともに増大する。しかし、PLA, PLA/MMT それぞれは、冷却速度による影響はあまり見られない。これに対して線成長速度は図 11 のように PLA/MMT 複合材の方が PLA よりも約 25% 程度速い。このことから充填した MMT は結晶の成長を促進させる働きをしているものと考えられる。一方、球晶数は図 12 に示すように冷却速度に依存して発生数は時間とともに多くなるが、PLA/MMT 複合材の球晶数は PLA に比べ冷却速度 0.3 及び 1.0°C/min の場合の結晶化前半（前者は約 35 分、後者は 8 分）においては多い。しかし、結晶化後半になると逆転し少なくなる。このことから、非等温下における結晶過程では、MMT は結晶核材としての働きは一般に

Fig. 11 Cooling rate dependence of linear growth rate for PLA and PLA/MMT nanocomposites

認められているものの、その働きは幾つかの要因に支配されることから、ここでは顕著な核材として認めるまでには至らなかった。そこで、予測される要因としては、MMT 充填が核誘起材として作用するためには層間剥離による適正な繊維間距離とナノオーダーの分散が必須になることから、有機処理が施されているとは言え、核材として働くための条件が不十分であったように思われる。今後、TEM

Fig. 12 Relationship between number of spherulites and crystallization time for PLA and PLA/MMT nanocomposites under various cooling rates

Fig. 13 Effect of annealing temperature on heat of transitions ΔH_m in PLA and PLA/MMT nanocomposites

Fig. 14 Effect of annealing temperature on tensile modulus in PLA and PLA/MMT nanocomposites

Fig. 15 Effect of annealing temperature on flexural modulus of PLA and PLA/MMT nanocomposites

などによる分散状態の評価と合わせて検討していく。

3.3 アニールによる結晶化

各種温度でアニールした試験片について結晶化の程度を検討するための一手法として、DSCにより試験片の転移熱量 ΔH_m [J/g] を測定した。転移熱量は試料の昇温過程における吸熱量と放熱量との差で示され、この値が大きいほど結晶化が進行していることを示している。すなわち、結晶化度に準じるものである。図 13 から明らかなようにアニール温度 60°C では無しのものとあまり変わらない。したがって、結晶化の促進はほとんど生じていないことを示している。また、アニール温度 80°C においては MMT を充填したことにより結晶化が低い温度でも促進されていることがわかる。また 100°C では PLA, PLA/MMT 複合材ともに同程度結晶化が促進されることが分った。

3.4 機械的物性

PLA 及び PLA/MMT 複合材の引張弾性率および曲げ弾性率は図 14, 15 に示すように、MMT の充填およびアニールによりそれぞれ 5.2~14.3%, 4.0~20.7% 程度増加した。このことから、アニールと MMT 充填の効果は、顕著に見られ、結晶化度と剛性が高くなったこ

とによるものと考えられる。しかしながら、弾性率が向上する一方で、図 16, 17 に示すように、アニール、MMT との複合化によって伸び率と引張強さは減少した。これは、剛性率の向上による脆性的性質が現れたこと、図 18 に示したアイゾット衝撃値が減少していることから明らかである。これらのことは MMT の充填による剛性の向上およびアニール由来の球晶径成長による脆性的性質の出現に起因するものである。

4. 結 論

CCD カメラによってリアルタイムで撮影された画像から求めた相対結晶化度は従来の DSC によるものにほぼ一致し、結晶性高分子の相対結晶化度を評価することが可能である。PLA および PLA/MMT 複合材の結晶化挙動解析における相対結晶化度と冷却速度との関係は、温度をパラメータに取って示すと何れの場合もほぼ直線性を示すことから小澤理論が適用できることがわかった。また、PLA に MMT を 3 wt% 充填することにより、結晶化温度は 0.3~2.4°C 高温側にシフトする。PLA/MMT 複合材の結晶化速度 $\log k$ は PLA に比べて 15% 程度上昇した。球晶の

Fig. 16 Effect of annealing temperature on tensile elongation of PLA and PLA/MMT nanocomposites

Fig. 17 Effect of annealing temperature on tensile strength for PLA and PLA/MMT nanocomposites

Fig. 18 Effect of annealing temperature on Izod impact value for PLA and PLA/MMT nanocomposites

線成長速度と球晶数は、MMTの充填により線成長速度は25%程度増大し、結晶数は30%程度減少した。引張および曲げ弾性率はMMTの充填により10%程度、アニーリングによって20%程度それぞれ増大した。しかし、伸びと引張強さは減少し、脆性的性質が見られた。

追記：本研究は文部科学省「ハイテク・リサーチ・センター整備事業」研究開発プロジェクト「ナノ表面・界面の創製と応用」の中の一課題として遂行されたものである。

参考文献

- 1) 川島信之, 松尾充記, 杉正浩: 高分子論文集, **62**(6), 233 (2005)
- 2) Nam, J. Y., Ray, S. S. and Okamoto M: *Macromolecules*, **36**(19), 7126 (2003)
- 3) ZHOU, C., LI, J. and GANG, W.: *Polymer Testing*, **22**(2), 217 (2003)
- 4) XU, W., HE, P. and GE, M.: *J. Polym. Sci. Part B*, **40**(5), 408 (2002)
- 5) XU, W., LIANG, G., WANG, W., TANG, S., HE, P. and PAN, W. P.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**(14), 3093 (2003)
- 6) LIU, X. and WU, Q.: *Polymer*, **42**(25), 10013 (2001)
- 7) Fujiyama, M.: *Intern. Polym. Processing*, **10**(3), 251 (1995)
- 8) Fillon, B., Thierry, A., Lotz, B. and Wittman, J. C.: *J. Thermal Analysis*, **42**(4), 721 (1994)
- 9) Avrami, M.: *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939)
- 10) Ozawa, T.: *Polymer*, **12**, 150 (1971)
- 11) K. Nakamura, K. Katayama and T. Amano: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1031 (1973)
- 12) Eder, M. and Wtochowiez, A.: *Polymer*, **24**, 1593 (1983)
- 13) Gordon, B. A. Lim and D. R. L. Loyd: *Polym. Eng. and Sci.*, **33**, 529 (1993)
- 14) Nagarajan, K., Levon K. and Myerson, A. S.: *J. Therm. Anal. Calorimetry*, **59**, 497 (2000)
- 15) Ma, J., Zhang, S., Qi, Z., Li G. and Y. Hu: *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**(9), 1978 (2002)