リアクティブプロセッシングによる PLA 鎖の PEG グラフト化反応に関する研究

神 澤 岳 史^{*1}・徳 満 勝 久^{*2}

1. 緒 言

近年、石油枯渇問題に注目が集まる中、「脱石油」への取組の必要性がますます増大している。上記の解決手段として、脱石油原料を用いた材料の開発・リサイクル原料の効果的な利用等の方法が挙げられ、低い環境負荷性、高い性能および生産性を併せもつ新材料の創出が重要となってきた。

ポリ乳酸 (PLA) は、生分解性を有するだけでなくバイオマス由来原料 (非石化原料) を用い、剛性・透明性に優れた材料の一つであることが知られている。一方、既存材料と比べて、耐熱性・耐衝撃性に劣るなどの物性面¹⁾、あるいは汎用材料に比べ割高であるという価格面の問題から需要拡大が十分に進んでいないのが現状である。

一方、リアクティブプロセッシング (RP: 反応押出) 技術は、押出機内で化学反応を行い、樹脂に機能性を付加することのできる、生産性とコスト性の両立が可能な技術である²⁾。特に、無水マレイン酸 (MAH) / ラジカル発生剤 (PO) を用いた RP による樹脂改質は井手らによってなされた研究^{3), 4)} が先駆的であると言われている。その後展開された MAH 変性 PLA 系においては、MAH との反応性は PO の添加量に従い増加する一方、分子切断が伴いメルトフロー値が増加すること⁵⁾、粘度低下の抑制にはトルエン溶媒中での反応が好ましいこと⁶⁾ が述べられ、上記系での MAH グラフト量はいずれも 0.2~0.9 wt% である^{5), 6)} と報告されている。さらに近年では各種バイオマスと MAH 変性 PLA ブレンド系による界面強化^{7)~10)}、あるいは MAH 変性バイオマスと PLA 系による界面強化^{11), 12)} など、バイオマス材料との界面改質に関する各種報告がなされている。しかしながら、RP の進行には一般的に重合因子などが複雑に絡み合う²⁾ ことから、基礎的な反応解析例は未だ少ない。

PLA/ポリエチレングリコール (PEG) ブレンド系においては、PEG の添加が PLA の可塑化を促進し、添加量 10

wt% において耐衝撃性等の力学特性が向上すること¹³⁾、オクタン酸スズあるいは $\text{Al}(\text{Et})_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ を触媒に用いた、エポキシ末端含有 PEG とラクチド (PLA モノマー) とのバルク開環共重合により合成された PEG グラフト化 PLA (PLA-g-PEG) は、グラフト化された PEG によりもたらされる分岐構造の増加にともない結晶性が低下すること¹⁴⁾ がそれぞれ報告されるなど、PEG あるいは PLA-g-PEG の存在が PLA の改質に効果的であることが示されている。

著者らはこれまで、簡便で効果的に PLA を改質することを目的に、PEG とのブレンドおよび RP による検討を行い、グラフト化合物 (PLA-g-PEG) が *in situ* 生成すること、および PLA-g-PEG の生成メカニズムなどの基礎的な反応解析について報告してきた^{15)~18)}。

今回は、上記検討の中でも、二軸押出機を用いた押出時の各種パラメータの最適化、および本系における PLA-g-PEG 生成メカニズムの考察について紹介する。

2. 実 験

2.1 試 料

用いた試料は以下の通りである。

- ①ポリ乳酸 (PLA): $M_w = 17.7 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.97$ (いずれもポリスチレン換算), $MFR = 6.5$ (g/10 min at 190°C 2.16 kg), $T_m = 177^\circ\text{C}$. 80°C の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥し、チャック付ポリ袋内で室温まで冷却後使用した。
- ②ポリエチレングリコール (PEG): $M_n = 3.0 \times 10^3$, “ポリエチレングリコール 4,000” (和光純薬工業(株)製)。
- ③無水マレイン酸 (MAH): 純度 98.0% (シグマアルドリッチジャパン(株)製)。プラスチックハンマーで粉碎して使用した。
- ④ジクミルパーオキシド (DCP): “パークミル D” (日油(株)製) (1 分間半減期温度: 175.2°C, 1 時間半減期温度: 135.7°C, 10 時間半減期温度: 116.4°C)

2.2 リアクティブプロセッシング条件

リアクティブプロセッシングは、二軸押出機 (KZW 15-45 HG: $\phi 15$, L/D=45, (株)テクノベル製) を用いて行った。原料混合はドライブレンドで行い、スクリュウ回転数を 250 rpm とした。本機は 6 つのシリンダー部 (C1~C6) とダイスから構成されており、その温度設定は、C1 部は

^{*1} Kanzawa, Takeshi
滋賀県東北部工業技術センター
長浜市三ツ矢元町 27-39 (〒526-0024)

^{*2} Tokumitsu, Katsuhisa
滋賀県立大学工学部
2009. 4. 1 受理

100℃一定とし、C2～C6およびダイス部は180～230℃間の所定温度で制御した。またスクリーンは、フルフライト型からなる構成内に、4箇所のニーディングゾーン（C1～C2間、C2～C3間、C4～C5間、C5～C6間）を有し、更に2箇所の逆送りセグメント（C2～C3間、C4～C5間のニーディングゾーン直後）を有するものを用いた。ダイスからの融出ポリマーをそのまま空冷し、neatサンプルとした。

2.3 未反応成分の除去およびシート作成条件

得られたneatサンプルをクロロホルムに溶解後、過剰のメタノールを加え遠心分離器にて分離し、不溶部（ポリマー部）を回収することで未反応のPEGおよび添加剤を除去した。回収物を80℃に設定した熱風オーブンにて5時間乾燥した後、190℃に設定した卓上プレス機（小型プレスG-12型：テクノサプライ(株)製）にて熔融プレス後、水冷版に挟み込み冷却した。シート厚は概ね300μmであった。

2.4 構造解析

2.4.1 分子量分布測定（SEC測定）

得られたneatサンプルをクロロホルムに溶解させた後、メンブレンフィルター（0.45μm：DISMIC-25 HP）にてろ過し測定に用いた。濃度は、試料10mg/mlとなるように調整した。液体クロマトグラフ測定装置（LaChrom D-7000：日製ハイテクノロジー(株)製）、カラムに昭和電工(株)製GPC K-805 Lを用い、クロロホルムを移動相、溶出量を1.0 ml/min、温度を40℃で測定した。また、クロマトグラムは標準ポリスチレンで校正した。

2.4.2 赤外吸収スペクトル測定

フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR-8300, (株)島津製作所製）を用いて2.3節で調製した各サンプルの表面をATR分析した。PLAと反応したPEG量を定量する方法として、リアクティブプロセッシング反応後も変化しないPLA鎖中のメチレン基の吸収ピーク（3000 cm⁻¹）の吸光度を A_{3000}^{PLA} とし、PEG由来のメチレン基の吸収ピーク（2890 cm⁻¹）の吸光度を A_{2890}^{PEG} として、当該ピークの相対強度 $A_{2890}^{PEG}/A_{3000}^{PLA}$ を反応率の指標とした。その理由は、本IR測定はATR法による試料表面での全反射測定であることから、各試料におけるIR透過・吸収の厚さ補正ができず、PEG由来のメチレン基の吸収ピーク（2890 cm⁻¹）の吸光度 A_{2890}^{PEG} は各試料で異なり、それぞれの反応率を測定試料中のメチレン基量だけで議論することは困難なためである。しかしながら、基準ピークとしてPLA鎖中のメチレン基の吸収ピーク（3000 cm⁻¹）を用いると、PLAと反応したPEGの相対量について議論することができるようになる。それは、Lambert-Beer則において上述したPLAおよびPEGに特徴的なピークの吸光度 A_{3000}^{PLA} 、 A_{2890}^{PEG} は、以下の式(1)と式(2)で与えられ、

$$A_{3000}^{PLA} = \log \left(\frac{I_{3000}^0}{I_{3000}} \right) = \varepsilon_{3000}^{PLA} \cdot c^{PLA} \cdot l \quad (1)$$

$$A_{2890}^{PEG} = \log \left(\frac{I_{2890}^0}{I_{2890}} \right) = \varepsilon_{2890}^{PEG} \cdot c^{PEG} \cdot l \quad (2)$$

（ここで I^0 、 I はそれぞれの吸収波長ピークでのバックグ

ランド強度と吸収ピーク強度を示し、 ε はそれぞれの吸収ピークのもル吸光係数、 c はPLAあるいはPEGのもル濃度、 l は光路長（本実験では測定したフィルムの厚み）である。）その比の値は

$$\frac{A_{2890}^{PEG}}{A_{3000}^{PLA}} = \frac{\varepsilon_{2890}^{PEG}}{\varepsilon_{3000}^{PLA}} \cdot \frac{c^{PEG}}{c^{PLA}} = k \cdot \frac{c^{PEG}}{c^{PLA}} \quad (3)$$

となり（ k は定数）、試験片の厚みの影響が無視できる無次元量となる。よって、いかなる形状（厚み）のブレンド試料においてもPLAに対するPEG濃度の割合（反応率）を算出することができる。本実験では、PLA-g-PEG生成度合いをPLA/PEGメカニカルブレンドを基準として評価するため、 $(A_{2890}^{PEG}/A_{3000}^{PLA})/(A_{M2890}^{PEG}/A_{M3000}^{PLA})$ の値（吸光度比）を用いた。ここで、 A_{M2890}^{PEG} 、 A_{M3000}^{PLA} はPLA/PEGメカニカルブレンドにおける2890 cm⁻¹及び3000 cm⁻¹の吸光度である。

3. 結果および考察

3.1 MAH, DCP添加量と反応性の関係について

これまでにPLA/PEG（90/10）(wt/wt)における190℃でのPLA-g-PEGのラボ合成は、MAH/DCP=1.0/0.5あるいは2.0/0.5（phr/phr）において進行することを報告した^{15),16)}。そこで本系の二軸押出機への適応と各種パラメータの最適化を行うために、MAH添加量とPLA-g-PEG生成の関係について検討を行った。押出条件は、温度：190℃、MAH添加量：0～5 phr、DCP添加量：0.5 phr、フィード量：10 g/minとした。得られたサンプルの精製後の赤外線吸収スペクトル測定結果から求めた吸光度比を図1(a)に示す。MAH無添加ではPLA/PEGメカニカルブレンド同様のスペクトル（吸光度比=1）を示したのに対し、MAH添加系ではPEG由来のピークが明らかに増加していずれも吸光度比は1以上の値を示した。中でもMAH=1.0において反応が良好となった。これはPLA鎖にPEGが取り込まれたことを示しており、RPによりPLA-g-PEGが*in situ*生成したことを支持する結果である。

3.2 DCP添加量と反応性の関係について

DCP添加量とPLA-g-PEG生成の関係について、押出温度：190℃、MAH添加量：1.0 phr、DCP添加量：0.1～1.0 phr、フィード量：10 g/minの条件で検討を行った。得られたサンプルの精製後の赤外線吸収スペクトル測定結果から求めた吸光度比を図1(b)に示す。いずれも吸光度比は1以上を示し、反応が進行していることが確認された。中でもDCP=0.5において反応が良好であった。

表1に本系で用いた添加剤（MAH, DCP, PEG）の量、官能基種および官能基量（ f_M , f_D , および f_P ）を示した。ここで官能基量とは、添加重量あたりの官能基のモル数とする。表1を基に、図1(a), (b)それぞれの官能基量比（ f_M/f_D に対する f_P/f_M ）をプロットしたものを図2に示す。ここで、 f_M/f_D はPLAのMAH化に関与しうるパラメータであり、 f_P/f_M はMAH化PLAへのPEG付加に関与しうるパラメータである。図2中の数値は吸光度比、○印はそれぞれの比の当モル量値である。図2の結果より、高反応率となる原料仕込み領域が存在し、この領域は当モル量値に比べ f_M/f_D が大きく f_P/f_M が小さい領域に、すなわち高MAH添加域に存在することが分かった。これは、本反応には等

図1 (a) MAH, (b) DCP 添加量と PLA-g-PEG 生成の関係；PLA/PEG (90/10) (wt/wt), 190℃

表1 使用添加剤の特性

添加剤	MAH <chem>O=C1C=CC(=O)O1</chem>	DCP <chem>CC1(C)C(C(C1)C)OC(C2=CC=CC=C2)C3=CC=CC=C3</chem>	PEG <chem>HO(CH2CH2O)nH</chem>
分子量	98	270	3000
添加量 /g /mol	X X/98	Y Y/270	10 3.3×10^{-3}
官能基種 /分子	2 重結合 1	ラジカル 2	-OH 2
官能基量 /mol	f_M $= X/98$	f_D $= 2 Y/270$	f_P $= 6.6 \times 10^{-3}$

モル量より過剰の MAH 添加が必要であることを示唆する結果であると考えられる。

3.3 反応時間と反応性の関係について

反応時間が反応性に及ぼす影響を検討するために、まず二軸押出機の滞留時間 (Tr) を以下の条件で測定した。PLA 押出中にホッパーより瞬時に少量の炭酸カルシウムを投入後、ダイスから吐出された樹脂が白色に帯び始めるまでの時間を T1、白色が消えるまでの時間を T2 とし、 $Tr = (T1 + T2)/2$ により算出した。フィード量の増加に従い滞留時間は小さくなり、概ね 1~6 分程度であることがわかった。

続いて滞留時間と PLA-g-PEG 生成の関係について、押出温度：190℃、MAH/DCP=1.0/0.5 (phr/phr)、フィード量：10, 30, 50 g/min の条件で検討を行った。得られたサンプルの精製後の赤外線吸収スペクトル測定結果から求めた吸光度比 (図3) の関係より、滞留時間が長いほど反応性が高くなるが、滞留時間が6分以上ではほぼ一定となる傾向が認められた。

図2 官能基量比と PLA-g-PEG 生成の関係；PLA/PEG (90/10) (wt/wt), 190℃
○：官能基量比の等モル値

図3 滞留時間と PLA-g-PEG 生成の関係；PLA/PEG (90/10) (wt/wt), MAH/DCP (1.0/0.5) (phr/phr), 190℃

3.4 押出温度と反応性の関係について

以上の結果をもとに、最適混合比、最適反応時間における、押出温度と PLA-g-PEG 生成の関係調べた。押出条件：180~230℃、MAH/DCP=1.0/0.5 (phr/phr)、フィード量：10 g/min とした。得られたサンプルの精製後の赤外線吸収スペクトル測定結果から求めた吸光度比を図4に示す。融点以上での押出では温度が低くなるほど反応が進み、PLA-g-PEG 生成量は融点直近の 180℃ で最も大きくなる傾向が認められた。

3.5 反応メカニズムに関する考察

本系では、①DCPのラジカル化、②DCPラジカルによる PLA からの水素引抜き (PLA ラジカルの生成)、③PLA ラジカルへの MAH 付加 (MAH 化 PLA の生成)、④MAH 化 PLA への PEG 付加 (PLA-g-PEG の生成) が連続的、競争的に進んでいると考えられる。また本系には高反応率となる原料仕込み領域が存在し、この領域は当モル量値に比べ高 MAH 添加域に存在する結果となった (図2)。そこで、MAH の過剰添加の必要性を解明するため、各段階

図4 押出温度とPLA-g-PEG生成の関係；PLA/PEG (90/10) (wt/wt)，MAH/DCP(1.0/0.5) (phr/phr)

表2 各温度におけるDCP半減期

温度 /℃	180	190	200	210	220	230
半減期 /s	65	23	8	3	1	0.4

における反応性を以下に考察した。

反応温度の上昇にもかかわらずPLA-g-PEG生成が減少した(図4)ことから、本系はMAH化PLAへのPEG付加(④)とは別の反応に大きく支配されていると判断される。

使用したDCPの各1時間半減期温度から求めた近似直線より、各温度での半減期を算出した結果を表2に示した。

温度の上昇と共に半減期は著しく低下し、220℃以上では1秒以下になる一方、180℃ではおよそ1分となった。この結果は、DCPのラジカル化(①)と失活が高温では急激に進む一方、低温ではそれらが緩やかに進行し、反応系へ連続的に供給されることを示している。

一般に、モノマーのラジカル化とその反応性は生成ラジカルの安定性に大きく支配されることが知られている¹⁹⁾。例えば、生成ラジカルが共鳴構造を有するポリマーは、その安定性の高さゆえラジカルそのものの反応性が低い。一方、共鳴構造を持たないポリマーはラジカル化しにくいものの一度ラジカル化するとその反応性は著しく高い。

PLAは α 水素の引抜によりラジカル化することが報告されている⁵⁾。PLAはエステル構造を有するため、そのラジカルは共鳴構造をとるとともに、三級炭素の存在により比較的安定で生成しやすく、結果ラジカル反応性に乏しくなると考えられる。すなわち、PLAラジカルの生成(②)は比較的速やかに起こるもののその反応性は低いと予想できる。図5に、滞留時間とPLA-g-PEG生成の関係(図3)にて得られたサンプルのSECによる重量平均分子量測定結果を示す。滞留時間が短いものはPLA-g-PEG生成量が少ないにもかかわらず重量平均分子量が増加する一方、滞留時間が長くなるにつれてPLA-g-PEG生成量が増し、概ね6分で重量平均分子量は 17.9×10^4 となった。なお、この値はPLA単体を同条件で押出した場合($M_w = 17.6 \times 10^4$)に比べ若干ではあるが増加していた。

上記から図5の現象を以下のとおり考察する(図6)。

図5 滞留時間とPLA-g-PEG生成および重量平均分子量との関係；PLA/PEG (90/10) (wt/wt)，MAH/DCP (1.0/0.5) (phr/phr)，190℃

図6 推定スキーム

PLAが溶融状態になった後、まずラジカル化が速やかに進行する。PLAラジカルは安定であり、その反応性は低い。滞留時間が短い場合は、MAHへの反応が進行する前に吐出されるため、ラジカルは再結合(架橋)により失活せざるを得ず、結果として分子量が増加する。一方、滞留時間が長い場合は、MAHへの反応が徐々に進行する。その後、MAH化PLAへのPEG付加が進行し、PLA-g-PEGが生成する。以上のことから、本反応系の律速はPLAラジカルへのMAH付加反応であり、同付加反応の効率向上のため過剰のMAH添加が必要であったものと考えられる。

4. 結 言

- (1) PLA/PEGへのMAH/DCP添加によるリアクティブプロセッシングを二軸押出機にて行い、各種パラメータの最適化により高反応率化を達成した。
- (2) 各種定性分析結果より、本系は、過酸化化物半減期が重

要なパラメータであること, PLA ラジカルへの MAH 付加反応が律速であることが明らかとなった.

参 考 文 献

- 1) 松尾充記: 成形加工, **17**, 670 (2005)
- 2) 高分子学会編: ポリマーアロイ第2版, 25, 333 (1993), 東京化学同人
- 3) 井手文雄, 釜田和正, 長谷川章: 高分子論文集, **25**, 107 (1968)
- 4) Ide, F. and Hasegawa, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974)
- 5) Carlson, D., Nie, L., Narayan, R. and Dubois, P.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 477 (1999)
- 6) Mani, R., Bhattacharya, M. and Tang, J.: *J. Polym. Sci., A. Polym. Chem.*, **37**, 1693 (1999)
- 7) Dubois, P. and Narayan, R.: *Macromol. Symp.*, **198**, 233 (2003)
- 8) Huneault, M. A. and Li, H.: *Polymer*, **48**, 270 (2007)
- 9) Zhang, J. F. and Sun, X.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1697 (2004)
- 10) Zhang, J. F. and Sun, X.: *Biomacromol.*, **5**, 1446 (2004)
- 11) Lee, S. H., Ohkita, T. and Kitagawa, K.: *Holzfor-schung*, **58**, 529 (2004)
- 12) 北川和男, 李承桓, 大北勉, 木村光: 特開 2005-76025 (2005)
- 13) Jacobsen, S. and Fritz, H. G.: *Polym. Eng. & Sci.*, **39**, 1303 (1999)
- 14) Cho, K. Y., Kim, C. H., Lee, J. W. and Park, J. K.: *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 598 (1999)
- 15) 神澤岳史: 特開 2007-25714
- 16) 神澤岳史: 第56回高分子討論会予稿集, **56**, 5634 (2007)
- 17) 神澤岳史, 徳満勝久: 成形加工シンポジア'08, 131 (2008)
- 18) 神澤岳史, 徳満勝久: 材料, **58**, 16 (2009)
- 19) 村橋俊介, 藤田博, 小高忠男: 高分子化学第4版, 62 (1993), 共立出版株式会社

学位取得者の紹介

氏 名: 伊東 宏

取 得 時 期: 2009 年 3 月

取 得 機 関: 東京工業大学大学院理工学研究科機械制御システム専攻 博士 (工学)

論 文 題 目: 溶融樹脂塗布成形法による大面積微細転写製品の製造方法に関する研究

所 属: 株式会社日本製鋼所研究開発本部広島研究所 微細成形加工グループ

会 社 住 所: 〒736-8602 広島市安芸区船越南 1-6-1

論 文 要 旨:

ディスプレイ部材や医療・バイオチップなどで要求される数百 nm から数百 μm の微細形状を表面に有する薄肉大

面積の樹脂製品を, 金型への溶融樹脂の塗布と加圧によって製造する新たな成形法を提案した. 塗布のみによって転写した微細形状の観察から, 樹脂と型面とが接触すると粘着力が発現して転写形状を固定するという微細転写モデルを提案し, 数値解析により妥当性を検証した. また, 粘着力は型面への樹脂の精密塗布, 塗布後の樹脂の収縮防止による精密転写および型面からの製品の精密離型の実現など, 本成形法の成立に本質的な役割を果たしていることを見出した. さらに, 本成形法により高アスペクト比微細形状の大面積への一括均一転写が可能で, 薄肉かつ低残留応力の樹脂製品が得られることを実証した.

連 絡 先: hiroshi_ito@hiro.jsw.co.jp