

有機-無機ハイブリッドフィラーがプラスチックの結晶性に与える影響

足立茂寛^{*1)}, 安田則彦^{*1)}

Effect of Organic-inorganic Hybrid Fillers on Crystalline Polymers

ADACHI Shigehiro^{*1)}, YASUDA Norihiko^{*1)}

ポリ乳酸（以下、PLA）はバイオマス原料由来のプラスチックとして環境問題から注目される一方で、結晶化速度が遅く成形加工性や耐熱性の悪いことが普及の妨げとなっている。そこで本研究では PLA に有機-無機ハイブリッドフィラーを添加し、結晶化特性と耐熱性を向上させることを目的とした。その結果、フィラーを添加することによって結晶化速度が変化するという結果が得られたほか、一部のフィラーでは耐熱性向上の効果も見られ、ガラス転移点以上の領域での軟化が少ないという結果が得られた。

1. 緒言

プラスチックは成形性、加工性に優れているほか、軽量、錆びないといった優れた特徴をもち、身の回りでも多くのプラスチック製品・部品が利用されている。現在までに様々なプラスチックが開発されており、用途に応じて使い分けられているが、大きく分類すると結晶性プラスチックと非結晶性プラスチックに分けられる。

結晶性プラスチックとは分子鎖が規則的に配列した部分をもつプラスチックの総称である。分子鎖の全てが結晶化しているのではなく、結晶化している部分としていない部分が混在しているプラスチックである。それに対して非結晶性プラスチックは結晶化している部分が存在しないプラスチックのことである。

結晶性プラスチックにも多くの種類があり、物性も多種多様であるが、共通した特徴もある。耐薬品性に優れるものが多い、成形時の収縮が大きい、強靱なものが多い、融点が存在する、不透明なものが多い、などである。いずれも固化するとき結晶が生成されることによる特徴である。結晶性プラスチックの本来の性能を発揮させるためには、結晶性を制御することが必要である。汎用結晶性プラスチックにはポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリアセタールなどに加えて、本研究で使用したポリ乳酸などがある。

非結晶性プラスチックの共通した特徴は、概ね結晶性プラスチックと逆であり、耐薬品性が悪いものが多い、成形時の収縮が小さい、融点が明確ではない、透明なものが多いなどである。具体的な種類としてはポリスチレン、ポリカーボネート、アクリルなどがある。

本研究では、結晶性プラスチックである PLA に有機-無機ハイブリッドフィラーを添加し、その結晶性に与える影響について研究した。

2. ポリ乳酸

ポリ乳酸は生分解性プラスチックとして注目されていたが、最近ではカーボンニュートラルな樹脂として注目されている。ポリ乳酸は、乳酸を重合させることによって作られる。原料の乳酸が植物から得られるデンプンから製造できるため、化石資源に依存しない環境に優しいプラスチックといわれている。

環境問題から注目されているポリ乳酸であるが、利用されている量及び用途は限られている。その理由は、成形加工性の悪さとそれに伴う加工コストの増大、耐熱性の低さ、衝撃への弱さなどがあげられるが、それらの欠点の大きな原因になっているのが、結晶化速度の遅さである。十分に結晶化させるためには長い冷却時間が必要となり加工コストが増大し、逆に結晶化が不十分であると耐熱性や耐衝撃性が低下するという問題がある。機械的強度や弾性率などは、他の汎用ポリマーと比べて遜色ない物性をもっており、結晶化速度の遅さが解決できれば利用用途は大きく広がると考えられる。

3. 有機-無機ハイブリッド材料

有機-無機ハイブリッド材料とは有機成分と無機成分を分子レベルやナノレベルで複合化した材料であり、有機成分と無機成分を中間の効果というだけではなく、双方の特長を兼ね備えた物性・機能を発現することが期待されている。

プラスチックは身の回りで最も多く利用されている材料の一つである。用途に応じて特性を変えるために、フィラーなどの様々な添加剤の開発も行われている。通常の汎用プラスチックは有機物であり、有機物にはない特性を実現するために無機成分のフィラーを加えることがよく行われるが、有機物と無機物は相性が悪いことが多い。フィラー

*1) 繊維・高分子技術チーム

が効果を発揮するためには均一に分散しなければならず, 無機物の特性と有機物との親和性を両立する必要がある. 有機-無機ハイブリッド材料は有機構造と無機構造を併せ持つ物質であることから, フィラーとして適した材料であると考えられる.

4. かご型シルセスキオキサン (POSS)

本研究ではフィラーとしてかご型シルセスキオキサン (以下、POSS という) を検討した. かご型シルセスキオキサンは有機-無機ハイブリッド材料のひとつである. 分子構造を Fig.1 に示す.

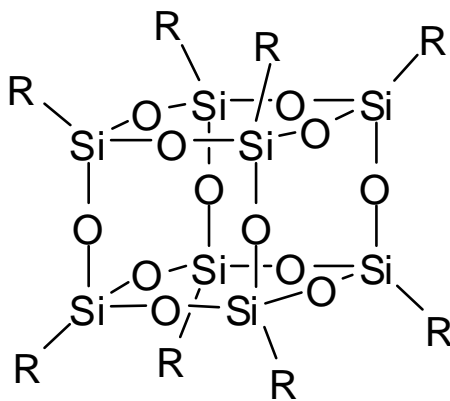


Fig.1 POSS の分子構造

中央部に Si と O からなる立方体状の無機骨格を持ち, その立方体の頂点に有機置換基 (R) が結合した構造をしている.

POSS をプラスチックのフィラーとして考えてみると, 中央部に剛直な無機骨格を持つことは, 耐熱性や機械的強度の向上に効果があると期待され, さらにその周囲を取り囲むように有機置換基が結合していることから有機物との親和性も高いことが期待できる. また, 有機置換基の種類をかえることにより, 機能性やポリマー中での分散性を変えることができる可能性もある. 本研究では POSS をポリ乳酸に添加し, ポリ乳酸の結晶性の変化を研究した.

5. 実験方法

5.1 POSS の合成

本研究で用いた POSS は 8 種類であり, 置換基は Table 1 のとおりである. 一つの分子に含まれる 8 個の置換基は全て同じである 8 置換体を用いた.

Table 1 POSS の置換基

POSS	置換基
A	$R- $ —
B	$R- $ — $CH_2CH_2CH_2NH_2Cl$
C	$R- $ — $CH_2CH_2CH_2NHCO-C_6H_5$
D	$R- $ — $CH_2CH_2CH_2NHCO-C_6H_{11}$
E	$R- $ — $CH_2CH_2CH_2NH_2$
F	$R- $ — $CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$
G	$R- $ — $C_{12}H_{27}$
H	$R- $ — C_6H_5

POSS-A はメチルトリクロロシラン, POSS-B, E, F, G, H はそれぞれ置換基の分子構造を含むトリエトキシシランを原料として合成した. POSS-C, D は POSS-B を合成した後, それぞれ安息香酸, シクロヘキサンカルボン酸を反応させて合成した. 合成方法の概要は Fig.2 のとおりである.

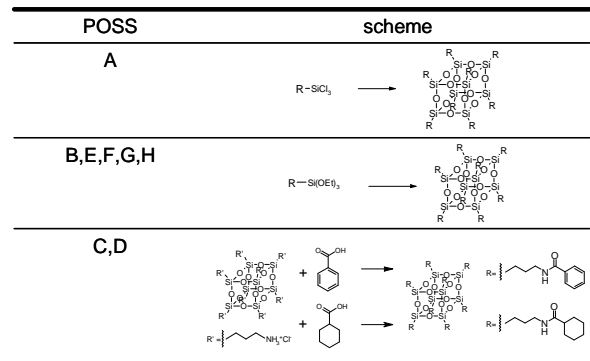


Fig.2 POSS の合成

5.2 POSS の物性評価

フィラーの耐熱性を測定するために TG/DTA 測定した. 測定条件は昇温速度 $10^\circ C/min$ とした. 得られた TG 曲線から JIS K-7120「プラスチックの熱重量測定方法」に基づき, 質量変化開始温度を求めた (これを熱分解温度とする). また, FTIR 測定を行いフィラーの分子構造を推定した.

5.3 フィラーの混練及び試験片成形

PLA と合成したフィラーをラボプラストミル (株東洋精機製作所製) を用いて溶融混練した. ラボプラストミルの外観を Fig.3 に示す.



Fig.3 ラボプラストミル

ミキサー部には通常より高混練タイプのセグメントミキサーを使用した。フィラー濃度は 1wt%、混練温度は 190℃、混練時間は 4 分とした。

混練した PLA は約 200℃ に加熱し、金型に注入することで棒状の試験片を成形した。金型及び試験片の形状を Fig.4 に示す。

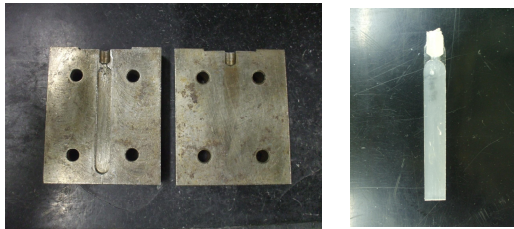


Fig.4 金型の外観及び試験片の形状

5.4 DSC 測定

DSC 測定により結晶化速度の測定を行った。温度条件は 20℃/分で 205℃ まで加熱し、205℃ で 5 分間保持した。その後 30℃/分で所定の結晶化温度 Tc まで冷却し 20 分間保持し、温度が結晶化温度 Tc に達してから、結晶化による発熱が最大になるまでの時間を測定した。測定方法の概要を Fig.5 に示す。

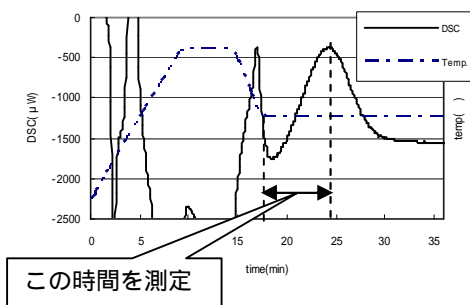


Fig.5 結晶化速度の測定

5.5 TMA 測定

熱分析装置(Seiko Instrument Inc.製 DSC 6220)を用いて、TMA 測定により軟化温度の測定を行った。昇温速度は 5℃/分、負荷荷重は 100mN とした。昇温中の TMA の変位から軟化点を求めた。

6. 結果及び考察

6.1 フィラーの合成及び物性評価

Fig.2 のスキームにそってフィラーを合成した。FTIR 測定の結果、想定されるフィラーの分子構造と矛盾するスペクトルは観察されなかった。しかし、POSS になっていることを確認するためには、NMR や MASS など詳細な測定が必要である。

TG/DTA 測定により求めたフィラーの熱分解温度(分解

開始温度)を Table2 に示す。全ての POSS が 200℃ 以上となっており、熔融混練時の 190℃、成形時の 200℃ の温度で分解することはないと考えられる。

フィラー	熱分解温度 (℃)
A	209
B	305
C	216
D	206
E	286
F	256
G	287
H	359

6.2 フィラーの混練及び成形

POSS-A~F については Fig.4 のような形状の試験片を成形できた。POSS-G 及び H は、フィラーを添加することにより樹脂の粘性が大きく低下したため、試験片を成形することができなかった。以後の物性評価については試験片を成形できた POSS-A~F 添加の 6 種類及びフィラー無添加を加えた合計 7 種類のサンプルについて行った。

6.3 DSC 測定

結晶化温度が結晶化速度に与える影響を調べるため、5 種類の結晶化温度 Tc (125℃、115℃、105℃、95℃、85℃) で測定を行った。フィラーを添加しない PLA サンプルの結果を Fig.6 に示す。結晶化時間が最も短いのは 105℃ のときであり、結晶化に適した温度は 105℃ 付近であることがわかる。85℃ のときは結晶化が特に遅くなっており、結晶化が進行するためには分子鎖が動き易いことが必要であると考えられる。この傾向はフィラーを添加した場合でも同様であった。

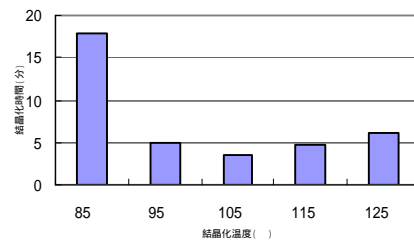


Fig.6 結晶化温度による結晶化速度の変化

次に、フィラーを添加したサンプルを 105℃ で結晶化させたときの結晶化時間を Fig.7 に示す。フィラーの添加によって結晶化時間が変化しており、POSS フィラーがポリ乳酸の結晶性に影響を与えていることがわかる。

フィラーによって効果によって違いがあり、フィラーA、

B, C を添加したときは結晶化時間は短くなる傾向がみられ, フィラー D, E, F を加えたときは長くなる傾向がある。

六員環などの剛直な分子構造にメチル基が結合した分子構造は, 他の PP 用結晶核剤などにもみられる分子構造であり, 剛直な POSS の無機構造にメチル基が結合しているフィラー A のような分子構造が結晶化促進の作用をしている可能性もある。しかし 結晶化の現象を調べるためには, 結晶化速度だけでなく結晶化度も重要であり, 今後は結晶化度との関係も検討してみる必要がある。

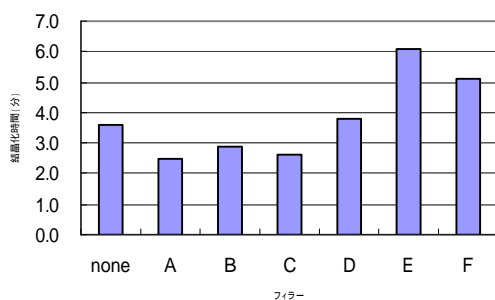


Fig.7 フィラーの結晶化速度への影響

6.5 TMA 測定

DSC 測定の結果, 結晶化速度の変化が大きかったフィラー A, E を加えたサンプル及びフィラー無添加のサンプルの TMA 測定結果を Fig.8 に示す。

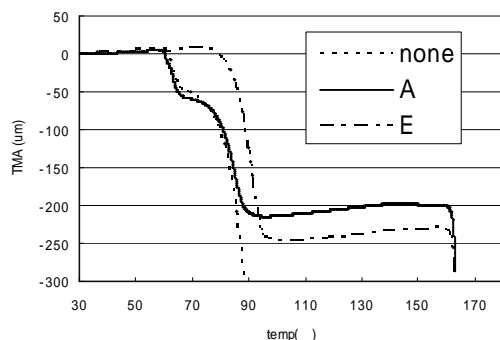


Fig.8 軟化点測定の結果

フィラー A, E を加えたサンプルはともにフィラーを添加しないときとは大きく異なる結果を示した。

フィラー A, E について共通して見られる現象として, 次の二つがある。

- 90 から 160 まで変形が観察されない領域がある。
- 160 付近で軟化していること。

b については, PLA が結晶部分も含めて全て融解しているためと考えられる。このことは偏光顕微鏡によって 163 付近で結晶が観察されなくなることと一致する。

- については, このような現象が起こる原因は明らかで

はないが, 結晶領域が生成していることが考えられる。POSS-A は結晶化速度を増加させる効果があることから, 結晶化が早く進むことにより結晶領域すなわち 60 ~ 160 の温度領域で融解しない部分ができている可能性がある。

しかし, POSS-E は結晶化速度が遅くなる傾向があるため, 同様の説明はできない。POSS-E を加えたときには 60 ~ 80 の温度領域での変形の様子も異なっている。弾性率や動的粘弾性測定などを行うことで, 特性を詳細に把握するとともに, これらの現象のメカニズムを解明することは今後の課題である。

7. 結言

置換基の異なる 8 種類の POSS を PLA に混練し, POSS の添加による結晶化速度や耐熱性への影響を調べた。主な結果は次のとおりである。

- POSS フィラーがポリ乳酸の結晶化に影響を与えることが分かった。効果の程度は置換基によって違いがあり, 結晶化を促進することも阻害することもあることが分かった。
- POSS フィラーの中にはポリ乳酸の耐熱性向上 (軟化点上昇) の効果があるものもあることが分かった。
- 今後は効果が発現するメカニズムの推定, 基本的な力学的特性 (強度, 弾性率など) の測定, フィラー濃度を下げたときの効果の調査, 新規フィラーの分子構造の検証などが必要である。

参考文献

- Iyer, S.; Schiraldi, D. A. *Macromolecules* 2007, 40, 4942-4952.
- Tanaka, K.; Adachi, S.; Chujo, Y. *J Polym Sci* 2009, 47, 5690-5697.
- Barry, A. J.; Daut, W.H.; Domicone, J.J.; Gilkey, J.W. *J Am Chem Soc* 1955, 77, 4248-4252.
- Voronkov, M. G.; Martynova, T. N.; Mirskov, R. G.; Belyi, V. I. *Zh Obshch Khim* 1979, 49, 1522-1525.
- Bolln, C.; Tsuchida, A.; Frey, H.; Mlhaupt, R. *Chem Mater* 1997, 9, 1475-1479.
- Bassindale, A. R.; Gentle, T. *J Mater Chem* 1993, 3, 1319-1325.