

ポリ乳酸の特性と物性改良

山根 秀樹

ポリL-乳酸は脂肪族のポリエステルであり、そのモノマーであるL-乳酸は糖蜜などの乳酸発酵により得られる。出発原料がデンプンなどの再生産可能な資源であり、合成の一部分を発酵で行っていることより、脱化石資源、省エネルギータイプのバイオベースポリマーとして最も期待されている材料である。

L-乳酸のみあるいはD-乳酸のみから合成されるポリL-乳酸 (PLLA) およびポリD-乳酸 (PDLA) は融点を170°Cから180°C付近に示す結晶性の高分子であるが、L-乳酸とD-乳酸の混合物から得られるポリ乳酸は非晶性のポリD,L-乳酸 (PDLLA) となり、約40から45°Cのガラス転移温度以上では柔らかくなる。このようにモノマーである乳酸が光学活性を示すためにポリ乳酸も種々の立体構造を持ち、異なった物理的性質を示す。さらに、PLLAとPDLAの等量混合物内にステレオコンプレックスが生成し、これはPLLAあるいはPDLA単独とは異なった物理的性質を示す。

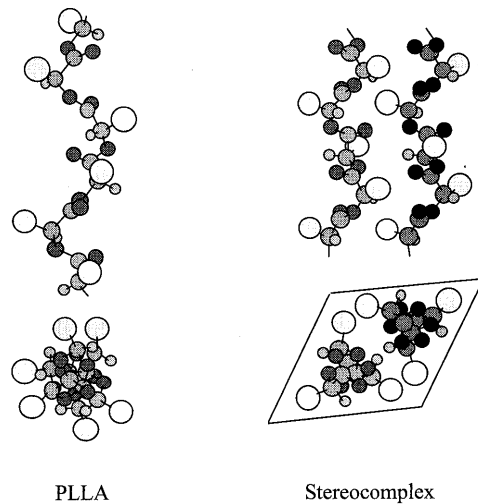
このように、ポリ乳酸は次世代の高分子材料として期待されているが、成形時の結晶化速度が比較的低く、射出成形品の耐熱性向上のために、長期間の熱処理が必要となることが問題となっている。また、二軸伸張流動が主体であるブロー成型、フォームや発泡成形では、流動安定性に欠けると言われている。

我々はこれらの問題点を、ステレオコンプレックスの生成を利用して改善することを試みており、以下にその結果を紹介する^{2,3)}。

ポリ乳酸ステレオコンプレックス

ポリ乳酸ステレオコンプレックスは高分子コンプレックスの一種である。異種の分子鎖を混合した際に、異種分子鎖間に強い相互作用が働く場合には、単に混合するだけでなく特殊な構造を持った均一相を形成することがある。これを高分子コンプレックスと呼ぶ。

図1にPLLA単独およびステレオコンプレックス内の分子鎖のコンフォメーションおよび結晶構造を示す。上は分子鎖ラセンを横から見た図であり、下はラセンを上から見た図である。PLLA, PDLA単独では結晶内の分子鎖コンフォメーションは10/3らせん⁴⁾であるのに対し、ステレオコンプレックスではPLLA分子とPDLA分子が互い違いに並んでおり、各分子鎖は3/1らせんとやや分子鎖が伸びている⁵⁾。また、PLLA, PDLA単独の結晶の



PLLA	Stereocomplex
斜方晶	三斜晶
$a = 10.7, b = 6.45, c = 27.8 \text{ \AA}$	$a = 9.23, b = 8.75, c = 8.70 \text{ \AA}$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = 90.0^\circ, \beta = 69.5^\circ, \gamma = 121.2^\circ$
10/3 helix	3/1 helix
$T_m \sim 180^\circ\text{C}$	$T_m \sim 235^\circ\text{C}$

図1. PLLAとステレオコンプレックスの結晶構造

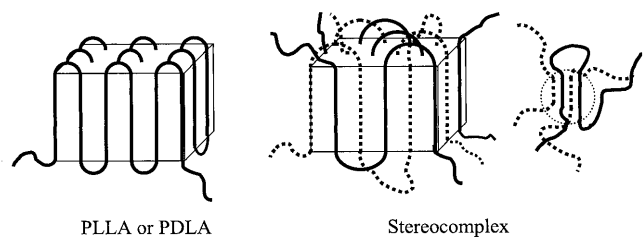


図2. PLLAとステレオコンプレックス結晶内の分子集合状態

融点が約180°Cであるのに対し、ステレオコンプレックスでは約235°Cと非常に耐熱性が向上することが知られている⁶⁾。図2には結晶内での分子鎖の状態を示している。PLLA, PDLA単独の結晶では分子鎖は折り畳まれ、ラメラ状になっていると予想される。一方、ステレオコンプレックスではLとDの分子鎖が交互に並んだ構造を

著者紹介 京都工芸繊維大学繊維科学センター（教授） E-mail: hyamane@kit.ac.jp

特 集

とるため、大きく、より完全な結晶を作るのが困難であると予想される。このようなステレオコンプレックスは一成分が非常に少ない場合でも生成するが、この場合にはステレオコンプレックスは多量成分単独の結晶内に包埋されている状態である。したがって、多成分単独の結晶の融点以上でステレオコンプレックスの結晶以下の温度では、右端の図のようにステレオコンプレックスが結晶粒までに成長せず、単にLとDの分子鎖が強い相互作用で結合し、物理的架橋点のような状態になっていることもあると考えられる。

ポリD-乳酸を少量含むポリL-乳酸の熱的性質

PLLAは約180°Cに融点を持つため、190°Cでは溶融状態である。一方、PDLAを混合することによりステレオコンプレックスが生成した場合には230°C付近まで溶融しない。しかしながら、PDLAの添加量が5 wt%程度までは190°C付近でも溶融状態を示し流動する。少量分散したPDLAはPLLAマトリックス中でステレオコンプレックスの微結晶を形成する。このステレオコンプレックスの微結晶はPLLA内で結晶核剤として働くことが明らかとなっている。図3に熱分析の結果を示す。1から5 wt%までのポリD-乳酸を添加したブレンドを240°Cまで加熱した後の冷却過程では、PDLAの添加は結晶化挙動にまったく影響を与えていない。しかしながら、200°Cまで加熱した後の冷却過程では、100°Cから150°Cの間に明白な結晶化発熱ピークが観察され、このピーク温度はPDLAの添加量とともに上昇している。すなわち、200°Cで溶融しないステレオコンプレックス微結晶がPLLAの結晶化を促進していることになる。ブレンドを200°Cあるいは240°Cまで加熱後に120°Cまで急冷し、その温度で生成した球晶を観察した結果、PDLAを添加しない場合には球晶の生成に熱履歴の影響は見られない

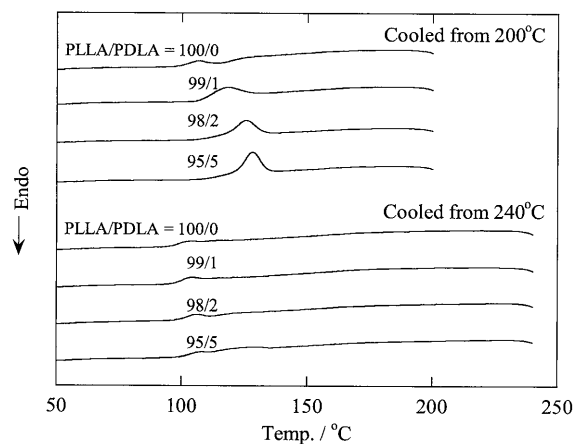


図3. PDLAを少量添加したPLLAの200°Cおよび240°CからのDSC冷却カーブ

が、PDLAを添加した場合には大きな違いが見られる。200°Cから急冷した場合には、PDLAの添加量とともに、球晶のサイズは小さくなりその数は著しく増大している。一方、240°Cから急冷した場合には、球晶サイズは逆に大きくなっている。すなわち、ステレオコンプレックス微結晶はPLLAの結晶核剤となり結晶化を促進するが、ステレオコンプレックスが融解してPDLA分子鎖がPLLA融体中に存在すると、不純物としてPLLAの結晶化を阻害するものと思われる。この球晶の成長速度を測定した結果、PDLAの添加量に伴い結晶化速度は増大していることがわかった。

ステレオコンプレックスを利用した
ポリL-乳酸の流動挙動の改善

PLLAに5w%までのPDLAを添加しても、180°C以上で溶融すると流動状態を示す。しかしながらPDLAの添加はPLLA融体の流動挙動に著しい影響を与える。

図4は2種類の分子量を有するPDLAを添加したPLLA融体の動的粘弾性の角周波数依存性である。両者ともPDLAの添加量に伴い、粘度 η および融体の弾性を示す貯蔵弾性率 G' が上昇しているが、低分子量のPDLAを添加

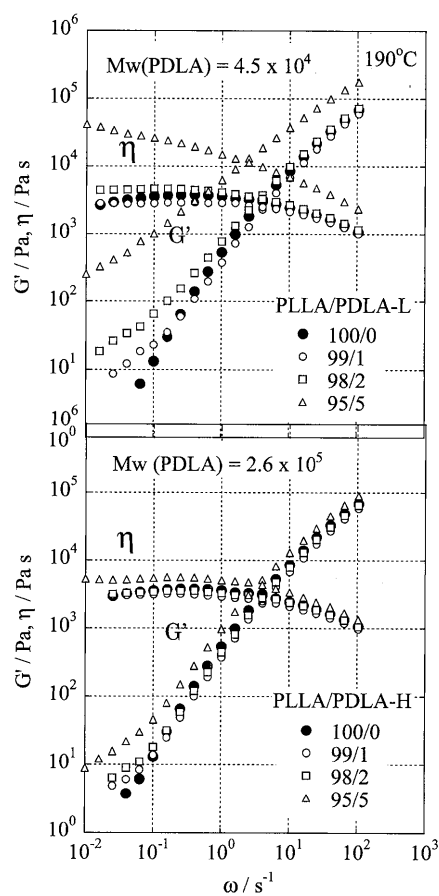


図4. 2種類の分子量を有するPDLAを添加したPLLA融体の動的粘弾性

した場合にその影響はより顕著である。これらの値の増大は、ステレオコンプレックスを架橋点とする長鎖分岐あるいは網目構造の生成を反映しているものと思われる。すなわち、長鎖分岐あるいは網目構造の存在のために、流動時に分子鎖の絡み合いが外れにくく、架橋したゴムのような挙動を示すようになっていく。PDLAを添加したことによる粘度および貯蔵弾性率の増大は、220°C程度では依然として観察できるが、230°Cではほとんどその影響は消滅してしまうことより、ステレオコンプレックスの生成が流動挙動に大きな影響を与えていることは間違いないようである。

PDLAの添加は、二軸伸張流動にも大きな影響を与える。図5に試料融体の二軸伸張粘度 $\eta^+(t, \epsilon_B)$ を伸長時間 t に対してプロットした。これは、平面状のPLLA融体を二方向に伸張し続けた際に、その伸張粘度が時間と共にどのように変化していくかを示している。図中の ϵ_B は伸張速度であり、数字が大きいほど高速で伸張している。太い黒線で示された $6\eta^+(t)$ は、図4に示した動的粘性係数と周波数との関係から推定された伸張粘度の成長曲線である。純粋なPLLA融体は、伸張に伴い緩やかに伸張粘度の上昇を示した後に一定の値へ近づく傾向を示し、 $6\eta^+(t)$ 曲線から大きく外れてはいない。一方、1wt%程度のPDLAを添加したPLLA融体では、伸張歪が増大すると非常に顕著な粘度上昇が観察される。すなわち、この

ような融体では大きく伸長されると粘度が著しく上昇する。このような伸張粘度の立ち上がりや「歪硬化」とよぶ、歪み硬化現象を示すポリマー融体はブロー成形や発泡成形などの二軸伸張流動が支配的なプロセスで高い成型性を示すことが知られている。これは、伸長前の材料にわずかに存在する不均一性（厚さ、温度など）のために、部分的により伸長される部分が発生することがある。伸張粘度が歪に対して一定である場合には、その部分に応力が集中し、その不均一性はさらに増大する。一方、顕著な「歪硬化」を示す融体でも同様な不均一性による応力集中が起きるが、より伸長された部分では「歪硬化」により粘度が急激に増大するため、他の部分が主に伸長されるようになり、不均一性は消滅する。

これらの流動挙動に対する影響より、少量のPDLAを添加したPLLA融体内では、強い相互作用によりPLLA分子鎖とPDLA分子鎖とが物理的に結合しているものと思われる。この物理的結合により、見かけの分子量が増大するのみならず、一部に長鎖分岐が導入されたような構造をとっているものと予想される。直鎖状高分子では、伸長に伴い分子鎖の絡み合いが徐々に外れていき、一定の粘度を示すようになるが、長鎖分岐を持つ高分子では、分岐の存在のために分子鎖の絡み合いが外れにくく、伸長に伴い粘度が大きく上昇するようになる。

おわりに

PLLAとPDLAとの間の相互作用により形成される特殊な構造を利用して、熱的性質、結晶化挙動、溶融物の流動特性の制御について検討した。PLLAに少量添加したPDLAは、異種高分子ブレンドの成分としてブレンドの結晶構造と熱的性質を変化させるだけではなく、結晶核剤として、あるいは物理的架橋点として働き、結晶化挙動や流動挙動に著しい影響を与える。

ポリ乳酸はバイオベースポリマーの一つとして最も期待されている材料である。今後、本稿で述べたようなステレオコンプレックスを利用することにより、環境対応材料としてみならず、高性能材料としての地位も確立するものと思われる。

文 献

- 1) Biodegradable Plastic Kenkyu-kai (ed.): *Biodegradable Plastics Handbook*, NTS (1955).
- 2) Yamane, H. and Sakai, K.: *Polymer*, **44**, 2569 (2003).
- 3) Yamane, H. et al.: *J. Rheol.*, **48**, 599 (2004).
- 4) DeSantis, P. and Kovacs, A.: *J. Biopolym.*, **6**, 299 (1968).
- 5) Okihara, T. et al.: *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B30(1&2)**, 119 (1991).
- 6) Ikada, Y. K. et al.: *Macromolecules*, **20**, 904 (1987).

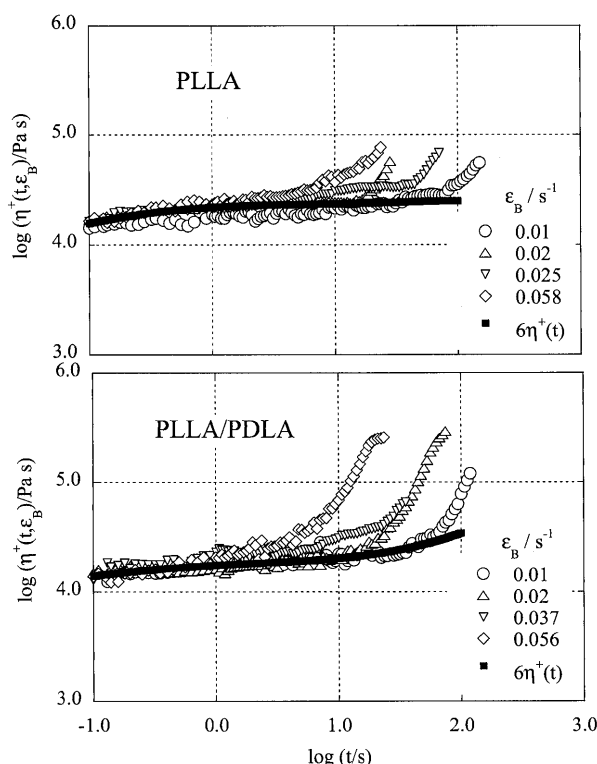


図5. PLLA（上）およびPDLAを少量添加したPLLA（下）融体の伸張流動挙動