

## 有機化クレイ-ポリ乳酸ナノ複合体の高次構造及び製造プロセス解析

(産総研中部\*, 愛産研三河\*\*, 愛産研\*\*\*) ○西田雅一\*, 兼松 渉\*, 田中利幸\*\*, 山口知宏\*\*\*

【序】ポリ乳酸のさらなる普及のためには、機械的特性の改善など製品用途の応じた種々の機能の付与が必要とされている。コンパウンド化によるポリ乳酸の複合化技術が広く行われているが、製品特性を主眼においた経験則に基づいたものが主であり、分子レベルやナノレベルの解析に基づいた開発はほとんどない。我々はこれまで固体 NMR に中心としたポリ乳酸アロイの解析を行っており、機械的特性と核磁気緩和時間  $T_{1\rho C}$  や  $T_{1\rho C}$  との密接な相関関係を見出している。今回さらなる展開として、固体 NMR を中心とした計測手法により、有機化クレイ存在下の L-ラクチドの熔融重合のプロセス解析を行い、製造した有機化クレイ-ポリ乳酸ナノ複合体の高次構造についての知見が得られたので、報告する。

## 【実験】

1) 有機化クレイの製造：モンモリロナイトに適量のジステアリルジメチルアンモニウムクロリドを加え、激しく攪拌することで陽イオン交換を行い、食塩水で5回洗浄後、凍結乾燥を行うことにより陽イオン交換率がそれぞれ 60%, 80%, 100%である3種類の有機化クレイ D18Mt(60), D18Mt(80), D18Mt(100)を得た。

2) クレイナノコンポジットの製造：1)で得られた有機化クレイを L-ラクチドに対して3重量%、触媒の2-エチルヘキサン酸ズを0.3重量%加え混合したものを反応押出機により熔融重合を行い、重合後そのまま取り出したもの (PLA/D18Mt(60), PLA/D18Mt(80), PLA/D18Mt(100)) と、得られた PLA/D18Mt(80)を2軸の押出装置でさらに混練したもの (PLA/D18Mt(80)\_Dis) の2つの方法でナノ複合体を得た。

## 【結果と考察】

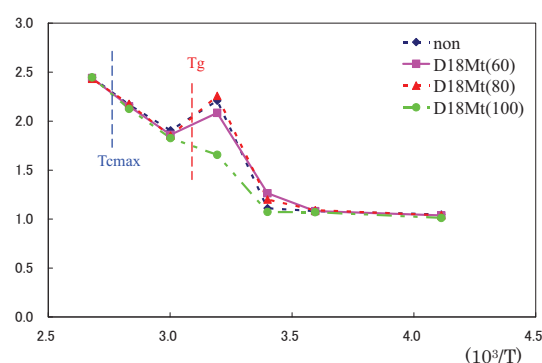
表1に示すように、XRDによる有機化クレイの層間距離は有機化率に応じて、1.2 nm から2.6~3.0nmまで拡大していたが、PLAの熔融重合後の層間距離はさらに3.5nmまで拡大した。また、表2に示すように有機化クレイの種類によらず2万から3万の分子量のポリ乳酸ナノ複合体が得られたが、熱分析による結果では、ガラス転移温度  $T_g$ 、結晶化温度  $T_{cmax}$ 、融点  $T_m$

Table 1 Interlayer distances of nanoclays

sample	X-ray	
	peak/2 $\theta$	$d_{001}$ (nm)
PLA/D18Mt(100)	2.5	3.5
PLA/D18Mt(80)	2.5	3.5
PLA/D18Mt(60)	2.5	3.5
D18Mt(100)	2.9	3.0
D18Mt(80)	3.2	2.8
D18Mt(60)	3.4	2.6

Table 2 Properties of PLA/nanoclay composites

sample	Mn	DSC			
		$T_g$ (°C)	$T_{cmax}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_{dec}$ (°C)
PLA	24200	52.3	87.1	165.7	260
PLA/D18Mt(100)	23100	50.9	82.4	164.8	272
PLA/D18Mt(80)	22500	51.1	83.1	163.0	278
PLA/D18Mt(60)	23500	53.0	84.9	164.6	270

Figure 1.  $1/FWHM_{CH_3}$  of PLA/nanoclay composites

は同等か幾分低下していたが、分解温度  $T_{dec}$  はいずれの場合も上昇していた。

ポリ乳酸鎖に対する有機化クレイ添加による影響を詳しく調べるために、 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR によるナノ複合体のスペクトル測定と核磁気緩和時間解析を行った。室温における  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトルでは、いずれのナノ複合体の場合についても非晶相に基づくピークが観察され、結晶化温度以上で始めて結晶相に基づくピークが出現した。また、スペクトルの化学シフトはほとんど変化なかったが、ピークの半値幅には有機化クレイ添加による影響が見られ、 $T_g$  以下で  $\text{CH}_3$  ピークの広幅化が抑制され（図1）、同時に、 $T_{cmax}$  以上で  $\text{C}=\text{O}$  ピークの広幅化が抑制されていた。さらに、有機化クレイ添加の効果は核磁気緩和時間についても現れ、温度上昇による  $T_1H$  の上昇が有機化クレイにより抑制されていた（図2）。これと同様の傾向は  $\text{CH}_3$  基の  $T_1C$  についても同様に現れていたが（図3）、 $\text{C}=\text{O}$  基の  $T_1C$  は特に  $T_g$  以下で有機化クレイ添加により上昇していた（図4）。すなわち、有機化クレイ添加により、主鎖の運動性が抑制されるとともに、 $\text{CH}_3$  基のプロトンからの磁気緩和が促進され、以上のようにポリ乳酸鎖に対する有機化クレイの添加及び有機化率の影響が大きいことから、クレイ層の中にポリ乳酸鎖が挿入されている層間挿入型の状態でナノ複合体が生成していることがわかった。

続いて、押出装置の混練効果を調べるために、PLA/D18Mt(80)と PLA/D18Mt(80)\_Dis の混練前後の2つのコンジット試料の比較を行った。図5の SEM 写真から判断すると、重合直後に取出した試料ではクレイの凝集が見られており、クレイの分散が十分ではないが、押出装置を通すことで

凝集部分が消失し、クレイがほぼ均一に分散していることがわかった。また、X線回折では混練後の試料のピークが先鋭化しているとともに、強伸度測定における引張応力が混練後の試料で増大していることが確認された。以上の結果より、重合段階でクレイの層間にポリマーが挿入され、その後の混練過程を経ることで分散性の高い層間挿入型のナノ複合体が生成することがわかった。

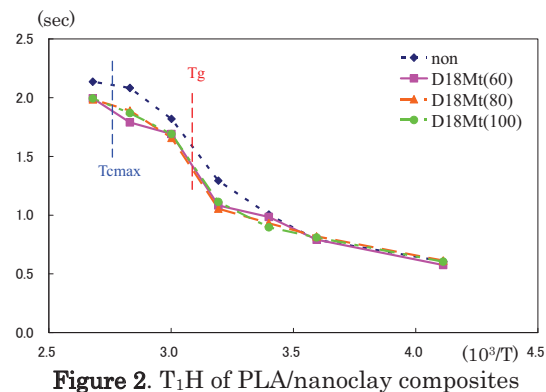


Figure 2.  $T_1H$  of PLA/nanoclay composites

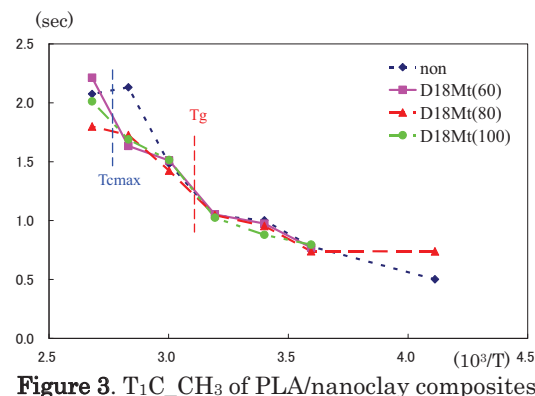


Figure 3.  $T_1C_{CH_3}$  of PLA/nanoclay composites

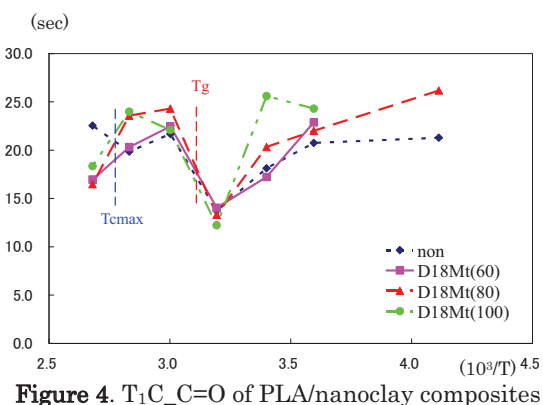


Figure 4.  $T_1C_{C=O}$  of PLA/nanoclay composites

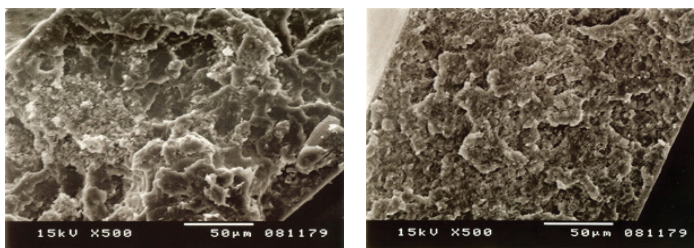


Figure 5. SEM picture of PLA/nanoclay composites  
PLA/D18Mt(80) (left), PLA/D18Mt(80)\_Dis (right)