

熱的・機械的特性に優れたバイオマスプラスチック複合材料の開発研究

—表面処理したベーマイトフィラーが及ぼすPLA 複合フィルムの熱的挙動—
浅倉秀一

Development of Biomass-derived Plastic Composites with Excellent Thermal and Mechanical Properties (II)

Thermal behavior of surface-modified boehmite reinforced PLA composites

Shuichi ASAKURA

本研究では、化学気相反応(CVD)法によって様々な官能基を持つ有機シランで表面処理したベーマイトフィラーを含んだポリ乳酸(PLA)複合フィルムの熱的挙動及びガスバリア性について調べた。有機シランには、水素とメチル基末端を持つ環状シラン 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(D₄^H)とエポキシ基を反応官能基に持つ 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPMS)を用いた。赤外吸収スペクトル測定の結果より、従来の湿式や乾式法とは異なる簡便な CVD 法によりベーマイトフィラー表面が修飾できた。さらに、PLA に 5~15 wt%ベーマイトを添加した複合フィルムの等温結晶化測定及び非等温結晶化測定を、示差走査熱量測定(DSC)を用いて行った。その結果、GPMS や D₄^H で表面処理したベーマイトを加えることで未処理のベーマイトより結晶化時間が短くなった。特に D₄^H では、高温領域でも結晶化の促進が見られ、PLA の結晶化促進には最も有効な処理方法であると言える。

1. はじめに

無機フィラーと高分子との複合材料を作製することにより、耐熱性、耐衝撃性、ガスバリア性、成形加工性等の物性向上が期待できる。この際、無機材料をマトリックス中に均一に分散させることが物性向上のキーテクニックとなるが、フィラー表面の吸着水の影響によるフィラーの凝集、マトリックス材料と無機フィラーとの表面エネルギーの違いなどにより、フィラーを混入させることで逆に物性が低下することが起こる。

シランカップリング剤や相溶化剤などでフィラーを表面処理してマトリックスのプラスチックとの親和性を向上させているが、その主な処理方法として乾式法と湿式法がある。しかしながら、これらの手法ではヘンシェルミキサー等の攪拌機を用いたり、フィラーのスラリー化、pH 調整など、工程が複雑であったり、処理後もフィラーの凝集が多くできるため、乾燥が必要である。そこで、これまで基板表面への単分子膜の形成などに用いた化学気相反応(Chemical vapor deposition; CVD)法のフィラーへの適用を試みた。これによって凝集が少なく表面処理することが可能になれば、これまでのフィラーの表面処理の手間が削減され、プラスチックとフィラーとの親和性が付与されることによる複合材料の物性が向上する。

そこで本研究では、最初に CVD 法によって、フィラー表面にエポキシ基や疎水基を官能基に持つ有機シラン膜を形成した。次に、クロロホルムに溶かしたポリ乳酸(PLA)に表面処理したフィラーを所定量添加し、高速ミキサー処理を施すことで、フィラーを分散させた。最後に、キャスト法により形成した複合フィルムについて熱的挙動を評価した。

2. 実験

2.1 フィラーの表面処理

フィラーには、板状ベーマイト(Boehmite; AlO(OH))を用いた。最初に、ベーマイトを 1.0 g 計量しベーマイトを、150 °Cに保持した電気炉を用いて大気雰囲気下で 3 時間乾燥して、ベーマイト表面に吸着している水分を除去した。続いて、ベーマイト表面に、メチル基や水素末端の環状シランと、熱可塑性・熱硬化性樹脂に対して親和性のあるエポキシ官能基を持ったシランカップリング剤の 2 種類を CVD 法により化学吸着させた。原料には、環状シランは 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(D₄^H)を、エポキシ官能基を持ったシランカップリング剤は、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPMS)を用いた。表面修飾方法は、最初に前述のシランを 300 µl ガラスカプセルに入れ、これと吸着水分を除去したベーマイトを共にテフロン容器(65 cm³)に入れ、グローブボックスを用いて窒素雰囲気下(相対湿度 10 %以下)でテフロン容器に蓋をした。続いて、D₄^H の場合は 80 °C、GPMS の場合は 100 °Cに保持した電気炉で 24 h 加熱した。処理前後のベーマイトフィラーの表面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。また、D₄^H や GPMS のベーマイト表面への吸着は、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)で確認した。

2.2 PLA/ベーマイト複合フィルムの作製

PLA をクロロホルムに 5 wt%溶かした調整液から 20 cc をビーカーに移し、そこに表面処理したベーマイトをポリ乳酸に対し、5 ~ 15 wt%添加して予備攪拌した後、高速ミキサー(フィルミックス 40-40 型: プライミクス(株)製)処理を行った。周速 30 m/s で 180 s 処理した後、ガラスシャーレに複合溶液をキャストした。室温および真空乾燥を行い、PLA/ベーマイト複合フィルムを得た。

複合フィルムの熱的特性は、示差走査熱量測定(DSC)装置(TA インストルメント(株)製、DSC Q100 型)を用いて、等温結晶化測定及び非等温結晶化測定を行った。試料は、乾燥のみで表面処理をしていないベーマイト、GPMS や D_4^H で表面処理したベーマイトを 5 ~ 15 wt% 添加した PLA 複合フィルム、及び比較としてベーマイトが添加されていない PLA フィルムを用いた。等温結晶化測定は、最初に、試料を 220 °C で 5 分間保持し、熔融した後、所定の結晶化温度に 40 °C/min で急冷し、その温度で 30 分保持し、発熱ピークまでの時間をその温度での半結晶化時間とした。このサイクルを 8 回(90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125 °C)繰り返し、それぞれの温度での結晶化時間及びベーマイト表面状態との関係を調べた。非等温結晶化測定は、最初に融点以上の 220°C に加熱し 5 分保持した試料を、0.5 °C/min の速度で冷却し、結晶化挙動を観察した。

それぞれのフィルムの酸素ガスバリア性は、ガス透過率測定装置 (GTR テック(株)製) を用いて評価した。酸素バリア性の評価は、測定温度を 40 °C、測定試験片にかかる圧力差を 113 cmHg とし、測定時間は 5 分及び 10 分を行った。

3. 結果及び考察

3.1 フィラーの表面処理

FT-IR を用いてベーマイト表面の化学結合を測定した結果を図 1、図 2 に示す。GPMS で処理した場合は、図 1 に示すように、 CH_2 や C-O 結合のような板状ベーマイトにはない結合が現れた。 D_4^H で処理したものは、図 2 に示すように D_4^H 由来の Si-H や Si- CH_3 、Si-O-Si 結合が新たに検出された。また、 D_4^H の構造の中で -SiH の部分がベーマイト表面の水酸基と反応し、 CH_3 基が反応せずに残るため、ベーマイト表面が撥水性を示し、未処理のベーマイトは水に沈むが、処理したものは水に浮いたことから、CVD 法により D_4^H で表面処理されていることが言える。さらに、処理したベーマイトをアセトンで超音波洗浄及び乾燥させた後も同様な結果であったことから、化学的に吸着されていると考えられる。

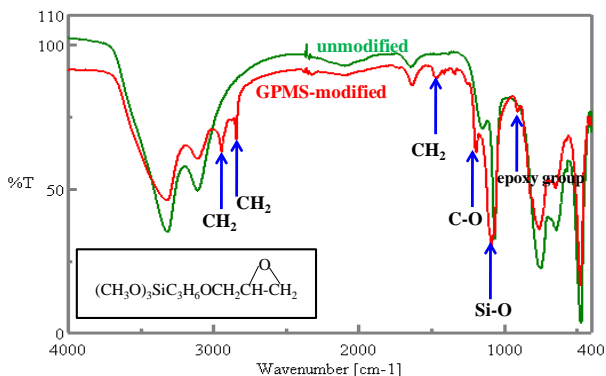


図1 GPMSで表面処理したベーマイトのIRスペクトル

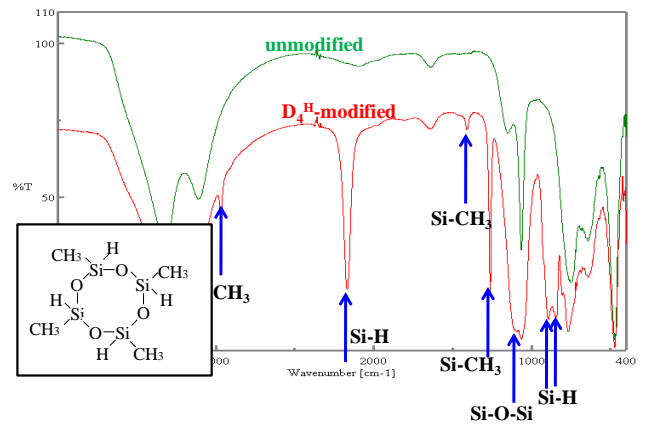


図2 D_4^H で表面処理したベーマイトのIRスペクトル

3.2 複合フィルムの熱的特性

図 3 に左から、ベーマイトを添加していない PLA、GPMS で表面処理したベーマイトを 5 wt% 添加した複合フィルム、同様に D_4^H で処理したもの、表面処理せず乾燥のみのベーマイトを 5 wt% 加えたものの、90 ~ 125 °C でのそれぞれの半結晶化時間を示す。これによると、105 °C 付近で結晶化時間が最小値を示すことが分かるが、未処理のベーマイトを添加したものは無添加の PLA と比較して結晶化速度の促進にはほとんど寄与していないことが分かる。一方、GPMS や D_4^H で表面処理したベーマイトを添加することで結晶化が促進された。また、120 °C 以上の高温側では、GPMS より D_4^H の方が結晶化時間の増加が抑えられていることが分かった。

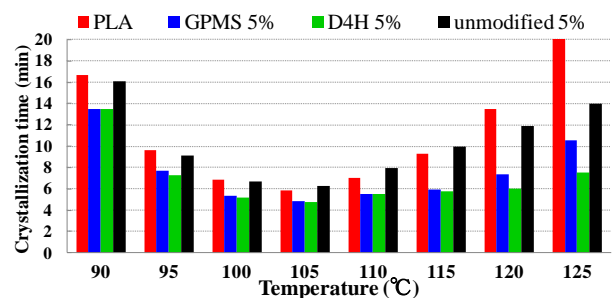


図3 等温結晶化測定による5 wt%ベーマイトを添加した PLA 複合フィルムの半結晶化時間

次に、同様に 10 wt% のベーマイトを添加したものを比較したものを図 4 に示す。これによると、5% の時と同様にどれも 105 °C 付近が最短の結晶化時間であり、結晶化速度が一番早いことが分かった。PLA と親和性の高いエポキシ官能基を持った GPMS より、撥水性の D_4^H で表面処理したベーマイトを加えた PLA フィルムが、どの温度領域においても結晶化時間が短くなり、5 % の時と比較してその差は顕著になった。次に、図 5 に 15 wt% ベーマイトを添加したフィルムの結晶化時間の結果を示す。GPMS で修飾したベーマイトでも D_4^H で

修飾したものと同様の結晶化促進効果が見られるが、未処理や GPMS で修飾したものは高温側で結晶化時間が長くなった。

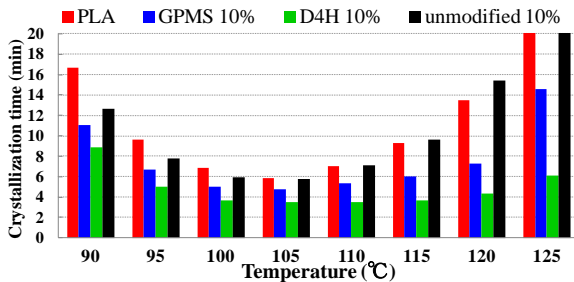


図4 等温結晶化測定による10wt%ベーマイトを添加したPLA複合フィルムの半結晶化時間

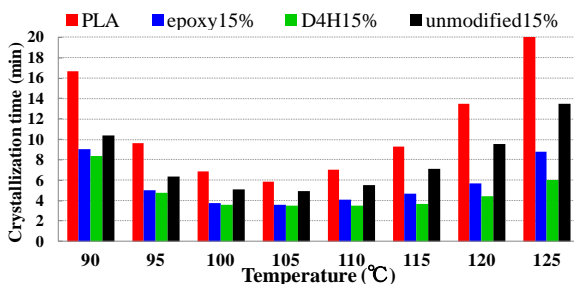


図5 等温結晶化測定による15wt%ベーマイトを添加したPLA複合フィルムの半結晶化時間

さらに図 6 より、10 wt%ベーマイトを添加したそれぞれのサンプルを熔融後、0.5 °C/min の速度で冷却した結果、D₄^Hで処理したものは約 140 °Cから結晶化が始まり、約 130 °Cに結晶化ピークを示したのに対し、GPMS 処理したものは、結晶化が始まる温度はD₄^Hの場合とほぼ変わらないが、結晶化ピークは122 °Cであり、低温側にシフトした。さらに、未処理のベーマイトを添加したものは、PLA のみとほとんど変わらない挙動を示し、結晶化ピーク温度は約 117 °Cであった。ベーマイトの添加量が 5 wt%や 15 wt%のものでも D₄^Hで表面処理したものが最も早い結晶化ピークを示した。

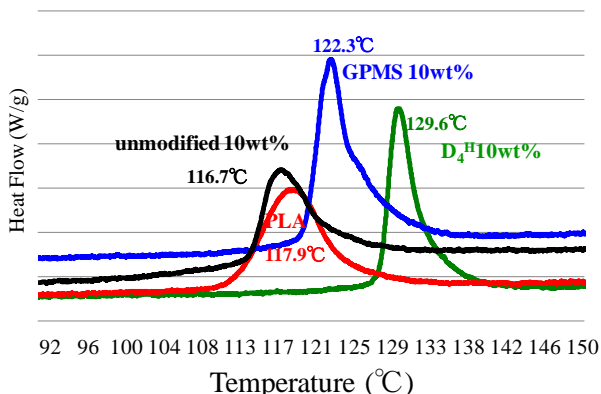


図6 非等温結晶化測定によるPLA複合フィルムの結晶化温度

以上のことから、PLA に D₄^H で修飾したベーマイトを添加することは、PLA の結晶核の生成速度や成長速度を高める効果があることが言える。

次に、表 1 に表面処理したベーマイトを 10 wt% 添加した複合フィルムの酸素透過率(cc・cm/cm²・sec・cmHg)を示す。この結果、エポキシ基を官能基に持つ GPMS で修飾したベーマイトを添加したフィルムが最も高いバリア性を示し、逆に結晶化を促進した D₄^H で修飾したものではバリア性は PLA と比較して低下した。このことは、GPMS で修飾したベーマイトは PLA と親和性が高く、PLA とベーマイトが GPMS を介して密着性良く分散しているのに対し、D₄^H で修飾したベーマイトでは、ベーマイトと PLA との間の親和性が低く、隙間が存在しているために、酸素が透過しやすいと考えられる。一方、結晶化に関して効果の小さかった未処理のベーマイトでは、バリア性に関しては良好な結果が得られた。

表1 PLAと複合フィルムの酸素透過率

PLA	GPMS 10%	D ₄ ^H 10%	unmodified 10%
1.11E-10	7.49E-11	1.82E-10	7.30E-11

4. まとめ

本研究では、ベーマイトの表面処理の有無による熱的挙動、ガスバリア性の変化について調べた。結晶核の形成及び結晶成長速度に関しては D₄^H を用いてベーマイト表面を撥水処理する方が、エポキシ基を持つ GPMS で表面処理したものや未処理のベーマイトより有効であることが分かった。これは、PLA と撥水性ベーマイトの親和性が低く、ベーマイトが結晶核として働きやすかったと思われるが、その結果 PLA とベーマイトの間の密着性は低く、ガスバリア性は低下する結果となった。

【参考文献】

- 1) E. Fortunati, *et al.*, Polymer Degradation and Stability 95, pp. 3300-2206, 2010.
- 2) Emilie Picard, *et al.*, Applied Clay Science 53, pp. 58-65, 2011.

Abstract

We examined composite properties due to the difference of surface state of inorganic filler like a boehmite which surface were modified by organic silane through chemical vapor deposition (CVD) method. FT-IR measurements showed boehmite filler were chemically modified with silane coupling agents by CVD method. PLA/boehmite composite films showed different crystallization time in isothermal conditions depending on the surface functional groups. Composite films containing hydrophobic boehmite showed fast crystallization time in comparison to epoxy group-modified boehmite which should have a good affinity for PLA.