

トチュウエラストマー®の物性と耐衝撃性向上効果の検証

Physical Properties of Eucommia Elastomer and its Effects on Improving Impact Resistance



山口 修平	Shuhei Yamaguchi	①
武野 真也	Shinya Takeno	②
柚木 功	Isao Yuki	①
武野Jカノクワン	Kanokwan Jumtee Takeno	①
鈴木 伸昭	Nobuaki Suzuki	③
宇山 浩	Hiroshi Uyama	④
中澤 慶久	Yoshihisa Nakazawa	⑤

あ ら ま し

トチュウエラストマー®は植物トチュウから生産される新規バイオポリマーである。イソプレンユニットを基本単位としており、ミクロ構造はトランス型ポリイソプレンである。天然物のトチュウエラストマー®は高分子量、高立体規則性を有した耐衝撃性に優れた熱可塑性エラストマーである。当社では生物学的手法による汎用グレードと高純度化した精製グレードのトチュウエラストマー®を開発しており、トチュウエラストマー®の耐衝撃性を活かし、樹脂の耐衝撃性改質剤としての用途展開を進めている。本稿では、精製グレードの基礎物性および、精製グレードの耐衝撃性向上効果について報告する。

Abstract

Eucommia elastomer (EuTPI) is consisted of *trans*-1,4-isoprene unit, which is produced by the deciduous tree *Eucommia ulmoides*. EuTPI is a thermoplastic elastomer, which exhibits high tacticity, ultra-high molecular weight. We have developed standard and purified grades of EuTPI, and prepared their composites with poly (lactic acid) (PLA) through a melt processing. The impact resistance of PLA/EuTPIs composites was determined from charpy impact tests. In this report, the mechanical and thermal properties of purified EuTPI and its effects on improving impact resistance were discussed.

1. 緒 言

ポリイソプレンはイソプレンユニットを基本単位とするジエン系ポリマーであり、ミクロ構造の点ではシス-1,4-構造、トランス-1,4-構造、あるいは1,2構造と3,4構造に分類される(図1)。この中で工業的に利用されているのは、シス-1,4-構造とトランス-1,4-構造であり、これらは立体異性体の関係にある。1,2構造ならびに3,4構造は合成ポリ

マーの副次的な構造である。

ポリ(シス-1,4-イソプレン)(CPI)の基本構造はシス-1,4-構造であり、立体構造は分子鎖が折れ曲がった構造を有している。そのため、不規則な骨格となり分子鎖間の分子間力が働きにくく、分子同士の結晶化が起こらず柔軟な素材となる。CPIを生産する植物として、パラゴムノキ、グアユール、イヌビワ、タンポポが知られている¹⁾。天然ゴムの主成分はCPIであり、天然ゴムは加硫技術が開発されて以来、各種タイヤ(乗用車、航空機、トラック、バスなど)を始め、ベルトや防振ゴムなど40,000種類以上の工業製品に使われている^{1) 2)}。石油由来の合成ゴムも存在するが、天然ゴムの方が耐摩耗性などの機械的強度に優れているため、未だ世界的に大きな需要がある。

一方、ポリ(トランス-1,4-イソプレン)(TPI)の基本構造はトランス-1,4-構造であり、立体構造は分子鎖が直線

① Hitz日立造船(株) 技術開発本部

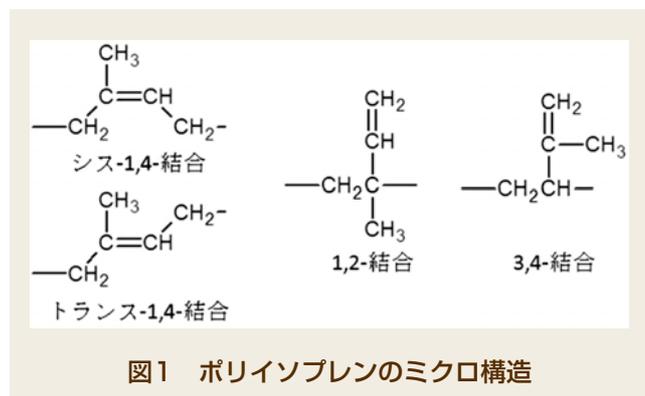
② Hitz日立造船(株) 技術開発本部 博士(工学)

③ Hitz日立造船(株) 技術開発本部 博士(バイオサイエンス)

④ 大阪大学工学研究科応用化学専攻 教授

⑤ Hitz日立造船(株) 技術開発本部 博士(農学)

構造を有している。そのため、分子鎖間が近づきやすいため分子間力が働きやすく、結晶性のある熱可塑性エラストマーである³⁾。TPIを生産する植物としてトチュウ⁴⁾、ガッタパーチャ、バラタゴムノキ²⁾が知られており、化学合成される以前は植物から採取したものが利用されてきた。主な用途として、海底ケーブル、コンベヤーベルト、ゴルフボール、装飾品、チューイングガム、歯科充填剤、ギブスプリント、医療材料などである⁵⁾。AlR₃（アルキルアルミニウム）-VCl₃系チーグラ触媒を使った溶液重合法が確立されてからは、化学合成品の使用量が増加したが、立体規則性や末端分岐構造の違いから、未だ天然由来品の需要がある。



トチュウエラストマー[®]は植物トチュウの果皮から生産される繊維状のエラストマーであり、その主成分はTPIである。当社ではトチュウエラストマー[®]のグレードに生物学的手法により採取した汎用グレードならびに化学的手法により抽出した精製グレードを開発している（図2）。当社ではバイオマスを腐朽させることにより、トチュウに含まれるTPIを主成分とするバイオポリマーの製造方法を確立し、パイロットスケールによる試験生産を進めている。同方法により得られたトチュウエラストマー[®]は高い分子量を保持し、実用ポリマーと同等の機械的特性を持つばかりではなく、耐衝撃性に優れたバイオポリマーであることを明らかにした⁶⁾。

汎用グレードには果皮由来の固形物やゲル分が数%含まれているため、機械的特性や審美性の低下が課題となっている。そこで、当社では可溶性溶媒を用いて精製した精製グレードの開発を進めている。精製グレードは白色の塊状であり、汎用グレードに含まれていた果皮由来の固形物やゲル分は除去されている。

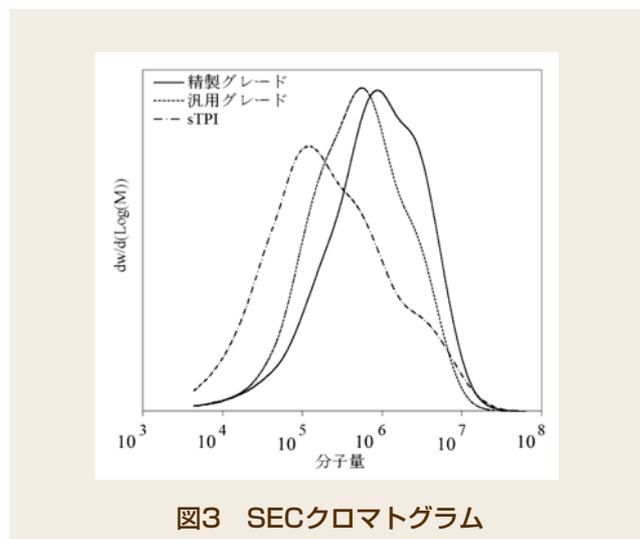


近年、環境配慮の観点から、植物などの再生可能な資源から製造されたバイオプラスチックへの関心が高まっている。このような中、トウモロコシなどの植物を原料とするポリ乳酸（PLA）は、カーボンニュートラルなバイオプラスチックであり、消費資材や農業用資材、食品包装資材などに実用化されている。PLAは自動車部材等の構造材料にも利用されているが、耐衝撃性の低さから、利用範囲が限られている。PLAの耐衝撃性の改善には、エンジニアリングプラスチックとの複合化、ポリプロピレンとのアロイ化、アクリル系ゴムなどの改質剤や可塑剤の添加が挙げられる⁷⁾。しかし、PLAの耐衝撃性改善に使用されているものの多くは石油由来の製品であるため、PLAの利点である植物由来という特徴が犠牲にされており、バイオ由来のPLA耐衝撃改質剤が求められている。

本稿では、化学的手法である溶媒抽出によって精製した精製グレードの基礎物性、および、バイオ由来のトチュウエラストマー[®]添加によるPLAの耐衝撃性向上効果を検証したので報告する。

2. 精製グレードの基礎物性

2.1 分子量分布 精製グレードの分子量分布はサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）によって分析した。図3に精製グレード、汎用グレード、ならびに化学合成ポリ（トランス-1,4-ポリイソプレン）（sTPI）のSECクロマトグラムを示した。標準ポリスチレン換算による分子量測定の結果、精製グレードでは重量平均分子量（ M_w ） 1.8×10^6 、数平均分子量（ M_n ） 2.3×10^5 、多分散度（ M_w/M_n ）8.0、汎用グレードでは M_w : 1.2×10^6 、 M_n : 1.7×10^5 、 M_w/M_n : 6.7、sTPIでは M_w : 1.0×10^6 、 M_n : 6.6×10^4 、 M_w/M_n : 15となった。また、精製グレードは汎用グレードと比較して分子量がほとんど変化していなかったことから、溶媒抽出による分子量低下が生じていないことを確認した。さらに、精製グレードはsTPIよりも高分子量のポリマーであることを確認した。



2.2 機械的特性 引張試験は軸方向の引張荷重を受ける材料の挙動を測定する試験である。引張試

験からは初期弾性率、引張強度、伸び、降伏点、降伏強度、破断強度などの引張特性がわかる。図4に精製グレード、汎用グレード、ならびにsTPIの応力-ひずみ曲線(S-Sカーブ)を示した。精製グレードの引張特性として、初期のひずみに対して高い応力が生じ、初期弾性率(ヤング率)が高い傾向がある。また、S-Sカーブ上に降伏点が現れている。精製グレードの引張破断強度、破断伸びはそれぞれ33MPa、510%であり、汎用グレードでは25MPa、380%であった。精製グレードの引張破断強度や破断伸びが汎用グレードより高い数値を示したのは、汎用グレードに含まれていた果皮由来の固形物が精製により取り除かれたため、強度や伸びが向上したと考えられる。また、精製グレードの引張破断強度や破断伸びは低密度ポリエチレンやポリプロピレンに近い数値を示している⁸⁾。

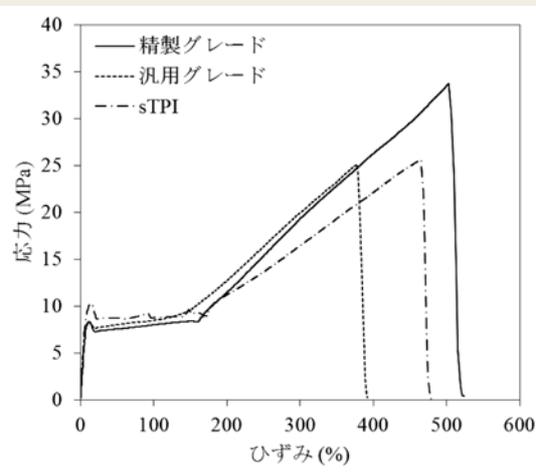


図4 応力-ひずみ曲線(S-Sカーブ)

2.3 熱的特性 高分子材料は温度変化により状態や物性変化を伴うことがある。そのため、高分子材料の熱的特性を明らかにすることは、基礎研究や用途開発、品質管理をする上で非常に重要な情報となる。熱分析とは、「物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の技法の総称」と定義されている。高分子材料の熱分析には、示差熱分析(DTA)、示差走査熱量測定(DSC)、熱重量測定(TG)、熱機械分析(TMA)、動的粘弾性測定(DMA)などが挙げられる。本項ではDSC、TGの2種類の測定法により精製グレード、汎用グレード、ならびにsTPIの熱的特性の分析結果を記載する。

2.3.1 示差走査熱量測定 示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry: DSC)とは、試料と基準物質を同時に加熱し、両者の温度差を熱電対によって連続的に測定、記録する測定法である。DSCでは状態変化、構造の相転移・反応や熱履歴の検討、比熱容量の測定が可能である。図5に精製グレード、汎

用グレード、ならびにsTPIのDSC曲線(2nd Run)を示した。なお、今回の測定では樹脂の熱履歴を一定にするため、試料を一度融点(T_m)以上まで昇温(1st Run)した後、再昇温(2nd Run)を行った。精製グレードの熱的特性として、約-75℃にガラス転移点(T_g)、48℃に T_m が存在する。これは汎用グレードと比較してもほぼ同じ数値である。一方、sTPIでは、48℃、55℃に T_m が存在する。これは、TPIの結晶構造によるものであり、低融点に現れるものが準安定状態の β 結晶、高融点に現れるものが安定状態の α 結晶であることが報告されている^{9) 10)}。また、トチュウ由来のTPIでは β 結晶を優先的に形成することが既に報告されており⁵⁾、精製グレードでも同様に β 結晶を優先的に形成することが確認できた。精製グレードが β 結晶を優先的に形成する理由として、精製グレードの高い立体規則性が関係していると考えられる。トチュウエラストマー®の立体規則性については武野らにより報告されており、sTPIはシス-1,4-構造の他に1,2構造や3,4構造が含まれているのに対して、トチュウエラストマーは100%トランス型のポリイソプレンであることが報告されている¹¹⁾。

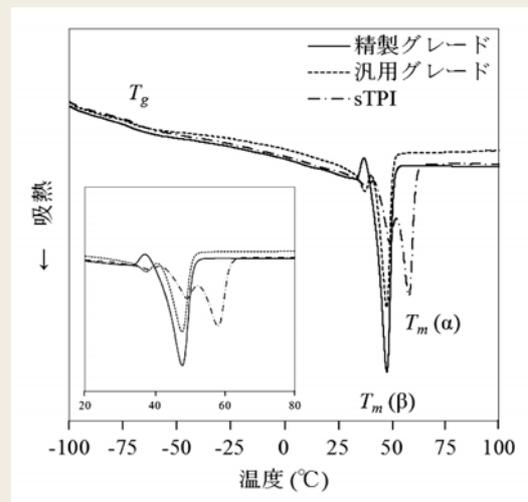


図5 DSC曲線(2nd Run)

図6に溶融状態から一定速度で降温(Cooling Run)した時のDSC曲線を示した。その結果、精製グレードでは10度、sTPIでは15度に冷結晶化温度(T_c)の発熱ピークが確認できる。これより、精製グレードは結晶性ポリマーであることを確認した。また、精製グレードの過冷却温度差(T_m と T_c の差)がsTPIに比べて約5度異なっていた。これより、精製グレードの結晶化速度がsTPIに比べて大きいといえる。結晶化速度が大きいと成形加工時の冷却時間が短くなり、サイクルタイムを短縮できる。以上より、精製グレードは高分子量であるにもかかわらず、sTPIよりも低融点で結晶化速度が高いため、オープンロールによる混練、熱プレスによる圧縮成形等の成形加工が容易であることがわかった。

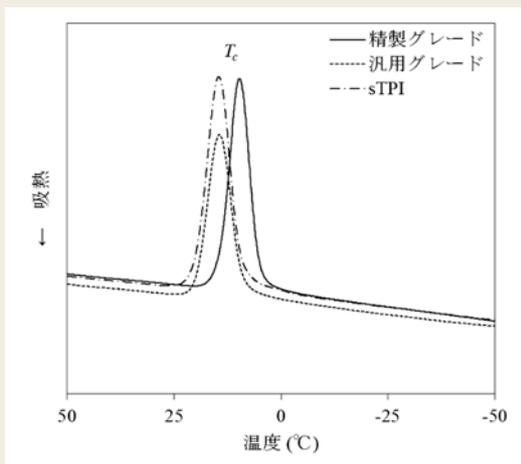


図6 DSC曲線(Cooling Run)

2.3.2 熱重量測定 熱重量測定 (Thermogravimetry: TG) とは、加熱により生じる試料の重量変化を天秤の傾きによって検知する測定法である。TGでは試料の酸化、熱分解、脱水などによる重量変化や耐熱性評価、反応速度分析が可能である。図7に窒素雰囲気下での精製グレード、汎用グレード、ならびにsTPIのTG曲線を示した。熱重量測定の結果、精製グレード、汎用グレード、sTPIともに重量減少の開始温度は約280℃であり、その付近の温度から燃焼(熱分解)が開始されることがわかった。また、5%重量減少温度は精製グレード、汎用グレード、sTPIともに約350℃であった。以上より、精製グレードの使用温度や加工温度は280℃以下が好ましいと考えられる。

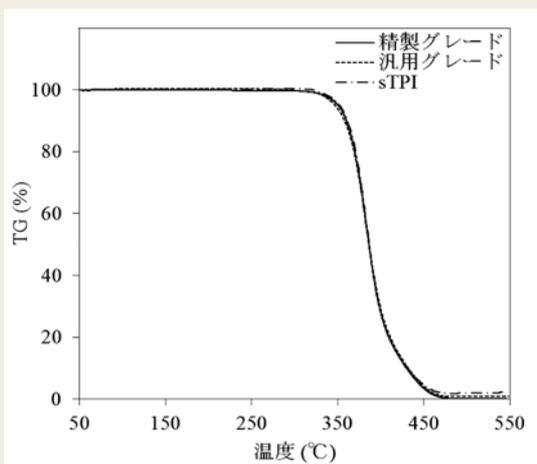


図7 TG曲線(窒素雰囲気下)

3. 耐衝撃性向上効果の検証

3.1 樹脂の複合化 PLA (市販品)、およびトチュウエラストマー® (日立造船(株)製) を、図8、9に記載の組成比(重量部)でそれぞれセグメントミキサー混練機(株東洋精機製作所製/型式: KF70V2)を備えるラボポ

ラストミル(株東洋精機製作所製/型式: 110C100)を用いて、温度180℃、時間10分、回転数50回転/分の混練条件にて溶融混練した。その後、小型射出成形機(サーモフィッシャーサイエンティフィック製/型式: HAAKE MiniJet Pro)を用いてシャルピー衝撃試験片(80×10×4mm)を成形した。ノッチ加工にはノッチングツール(株東洋精機製作所製)を用いた。シャルピー衝撃試験にはデジタル衝撃試験機(株東洋精機製作所製)を用いた。シングルノッチ付き試験片を用いて、エッジワイズ衝撃試験を行った。試験にはそれぞれ5本以上のサンプルを準備した。

3.2 配合条件検討 本項ではトチュウエラストマー®添加によるPLAの耐衝撃性向上効果が得られる最適な添加量について記載する。図8にPLA: 精製グレードの異なる配合比率でのシャルピー衝撃試験の結果を示した。本実験の結果、PLAに対して精製グレードを5~50%添加することにより耐衝撃性の向上を確認した。さらに、PLA: 精製グレード = 95: 5の配合比率で最も高い耐衝撃向上効果が得られ、PLAに対して約3倍耐衝撃性が向上した。以上より、精製グレードは衝撃改質剤として利用可能であることが証明された。また、衝撃改質剤(添加剤)の一般的な添加量は1~10%程度であるため、PLA: 精製グレード = 95: 5という配合比率は現実的な数値である。

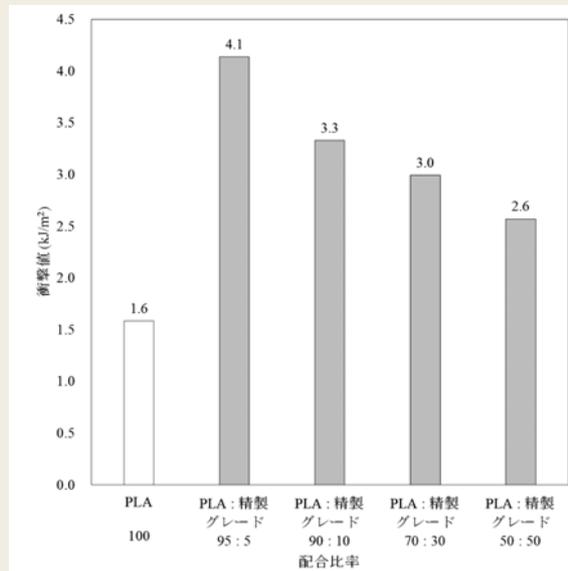


図8 PLA: 精製グレードのシャルピー衝撃値

3.3 耐衝撃性向上効果の検証 前項ではトチュウエラストマー®の最適な添加量について記載し、PLA: 精製グレード = 95: 5の配合条件において最も高い耐衝撃向上効果が得られることがわかった。そのため、本配合条件においてPLA: 精製グレード、PLA: 汎用グレードならびにPLA: sTPIの耐衝撃性向上効果を検証した。図9にPLA: 精製グレード、PLA: 汎用グレード、PLA: sTPIのシャルピー衝撃試験の結果を示した。本実験の結果、PLA: 精製グレード > PLA: 汎用グレード

＞ PLA : sTPIの順に耐衝撃向上効果が得られた。精製グレードが汎用グレードよりも高い耐衝撃向上効果が得られた理由として、汎用グレードに含まれていた果皮由来の固形物を取り除いたことにより、固形物が亀裂進展となるのを抑制できたためであると考えられる。また、精製グレードを添加した系がsTPIを添加した系よりも高い耐衝撃性向上効果が得られた理由としては、精製グレードはsTPIに比べて高分子量、高立体規則性を有することから、熱可塑性エラストマーの特徴である弾性特性が高く、衝撃吸収エネルギーが高かったためであると考えられる。

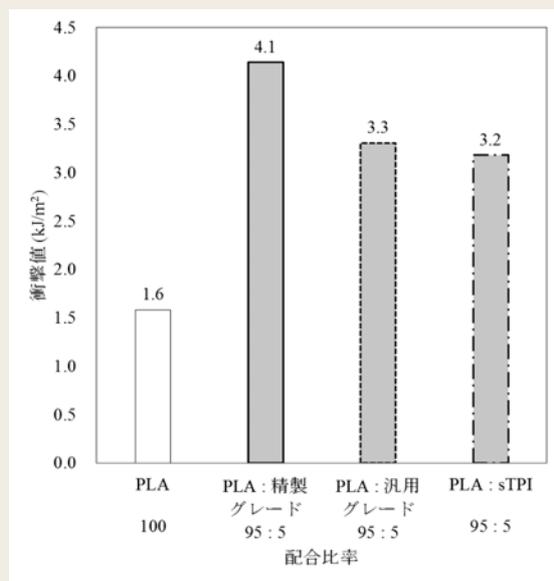


図9 PLA/TPI樹脂のシャルピー衝撃値

3.4 モルフォロジー観察 高分子材料の微細構造は物性と関連性があるため、モルフォロジー観察は高分子物性を解析する上で極めて重要である。高分子材料のモルフォロジー観察には走査電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いるのが一般的である。本実験ではSEMを用いてPLA/TPI樹脂のモルフォロジー観察を行った。SEMにはHitachi S-3400N (日立ハイテクノロジーズ) を用いた。観察試料はシャルピー衝撃試験片の破断面を用いた。試料の前処理には導電性カーボンテープを用いて試料台に固定し、金によるスパッターコーティングを行った。観察条件は二次電子モード (SE)、加速電圧は15kVに固定した。図10にPLA、PLA : 精製グレード、PLA : 汎用グレード、PLA : sTPI = 95 : 5のSEM像を示した。図10から、PLAの破断面は平坦であるのに対して、PLA : 精製グレード、PLA : 汎用グレードならびにPLA : sTPIの系では破断面に凹凸がみられた。また、PLA : 精製グレード、PLA : 汎用グレード、PLA : sTPIの系において、マトリックスであるPLAに対して、1~10 μ m程度の粒子状TPIが存在する海島構造が確認できた。破断面には試験の衝撃により剥離したTPIや糸状に伸びたTPIも確認できた。

精製グレードや汎用グレード、ならびにsTPIを添加し

た系において耐衝撃性が向上した要因は次のように考えられる。一つはPLAとTPIの界面に分子間力などの化学結合が作用し、界面接着力が働いたと考えられる。試験の衝撃により界面に存在していたPLAとTPI間に働いていた界面接着力が、界面剥離によりTPIがゴム状に伸長し、衝撃エネルギーを吸収したと考えられる。もう一つは、エラストマー性質を有する粒子状TPIが衝撃吸収剤として働き、衝撃エネルギーを緩和したと考えられる。一方、PLA : 精製グレード、PLA : 汎用グレード、ならびにPLA : sTPIで衝撃性に違いがみられた要因は次のように考えられる。精製グレードは可溶性溶媒で抽出・精製しているため固形物を取り除かれているが、汎用グレードには果皮由来の固形物が含まれている。その固形物が界面接着力を低下させていると考えられる。精製グレードはsTPIよりも高分子量、高立体規則性を有し、さらには引張特性も向上していることから、熱可塑性エラストマーの特徴である弾性特性が高く、sTPIよりも衝撃エネルギー吸収が大きく、耐衝撃性が向上したと考えられる。

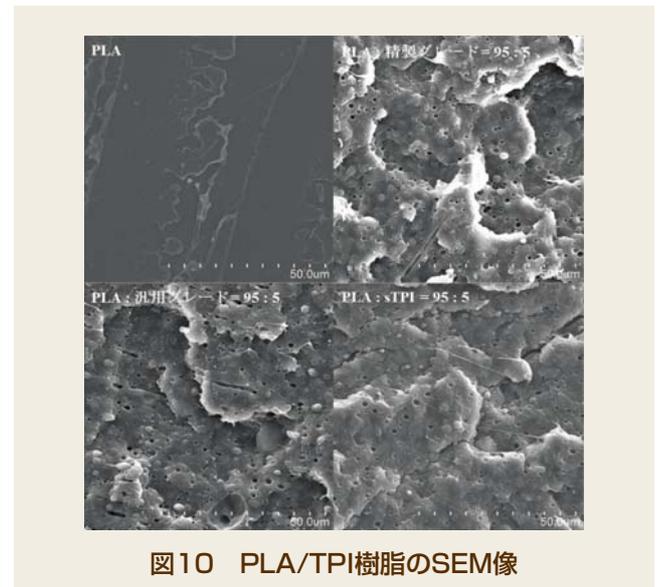


図10 PLA/TPI樹脂のSEM像

4. 結言

本稿では精製グレードの分子量分布、機械的特性や熱的特性といった基礎物性について評価した。また、トチュウエラストマー®添加によるPLAの耐衝撃性向上効果を検証した。精製グレードは汎用グレードと比較して引張特性は向上し、溶媒抽出による分子量低下もみられなかった。精製グレード添加による耐衝撃性向上効果の検証では、PLAとの複合化により5~50%の範囲で耐衝撃性向上効果を確認し、精製グレードを5%添加することでPLAの耐衝撃性を約3倍向上させることに成功した。耐衝撃性向上効果の検証と併せて、100%バイオ由来の原料を用いることでPLAの耐衝撃性を向上させることにも成功した。これより、トチュウエラストマー®が耐衝撃性を向上させる改質剤として利用可能であることを証明した。本開発はトチュウエラストマー®をPLAの耐衝撃性改

質剤として用いた初めての例である。トチュウエラストマー®を添加したPLAの耐衝撃性は相溶化剤や化学変性を施した樹脂等を添加することにより、さらなる向上が期待できる。

5. 謝 辞

本研究開発は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の課題設定型産業技術開発費助成事業 (非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発) を受け実施したものである。

参考文献

- 1) Mooibroek, H. and Cornish, K.: Alternative sources of natural rubber, Appl. Microbiol. Biotechnol., **2000**, 53, 355-365.
- 2) Hosler, D. and Burkett, S., Tarkanian, M.: Prehistoric Polymers: Rubber Processing in Ancient Mesoamerica: Science, **1999**, 284, 1988-1991.
- 3) 石井正雄, 和田功一, 港野尚武: プラスチックス, **1987**, 38, 127.
- 4) Tangpakdee, J. and Tanaka Y., Shiba, K. et al.: STRUCTURE AND BIOSYNTHESIS OF TRANS-POLYISOPRENE FROM EUCOMMIA ULMOIDES: Phytochemistry, **1997**, 45, 75-80.
- 5) Zhang, J. and Xue, Z.: A comparative study on the properties of Eucommia ulmoides gum and synthetic trans-1,4-polyisoprene, Polymer Testing, **2011**, 30, 753-759.
- 6) 日立造船株式会社他: トチュウ由来のバイオポリマー, 特開**2009-221306**, 2009, 1-9.
- 7) K. A. Afrifah and L. M. Matuana, Impact Modification of Polylactide with aBiodegradable Ethylene/Acrylate Copolymer: Macromol. Mater. Eng., **2010**, 295, 802-811
- 8) 旭化成アミダス, プラスチックス編, プラスチック・データブック, 工業調査会, **1999**, 6.
- 9) Ratri, P. J. and Tashiro, K., M. Iguchi; Experimentally- and theoretically-evaluated ultimate 3-dimensional elastic constants of trans-1,4-polyisoprene α and β crystalline forms on the basis of the newly-refined crystal structure information: Polymer, **2012**, 53, 3548-3558.
- 10) Mandelkern, L., Quinn F. A., Roberts, D.E.: Thermodynamics of crystallization in high polymers: Gutta percha, Journal of the American Chemical Society, **1956**, 78, 926-932.
- 11) 武野真也他: トチュウエラストマーの組成と物性, Hitz 技報, **2013**, 74 (1), 23-25.

【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株) 技術開発本部
開発企画部 バイオプロジェクトグループ
山口修平
Tel : 06-6879-4165 Fax : 06-6879-4165
e-mail : yamaguchi_shu@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
Technology Development Headquarters
Product Development Planning Division
Shuhei Yamaguchi
Tel : +81-6-6879-4165 Fax : +81-6-6879-4165
e-mail : yamaguchi_shu@hitachizosen.co.jp



山口 修平



武野 真也



柚木 功



武野 Jカノクワン



鈴木 伸昭



宇山 浩



中澤 慶久