

# ポリ乳酸の結晶化挙動に及ぼす Dibenzoylhydrazide 系造核剤添加とせん断流動の効果

The effect of Dibenzoylhydrazide compound and shear flow on the crystallization behavior of PLLA

(山形大学) (学) 高橋耕平、(正) 杉本昌隆、(正) 谷口貴志、(正) 小山清人

We investigated the effect of Dibenzoylhydrazide compound and shear flow on the crystallization behavior of Poly (L-lactic acid), PLLA. Dibenzoylhydrazide compound is advanced nucleating agent. The isothermal crystallization of PLLA under quiescent state and shear flow were investigated *in situ* using an optical polarizing microscope with a hot stage and home-made shear stage, respectively. The crystallinity and half crystallization time under quiescent condition were investigated using DSC. The crystalline morphology of PLLA with nucleating agent changes depending on concentration of nucleating agent and isothermal crystallization temperature. The half crystallization time decreased by change of crystalline morphology.

Key words: nucleating agent; dibenzoylhydrazide; poly(L-lactic acid);

## 1. 緒言

生分解性プラスチックであるポリ-L-乳酸(以下 PLLA)は、カーボンニュートラルな植物原料樹脂として、循環型社会・低炭素社会の構築に向けての材料として大きく期待されている。しかし、通常、単体では結晶化度が低く、耐熱性、機械的強度が不十分という欠点がある。そのために一般的に造核剤の添加による結晶化度の改善が行われている。近年、新規造核剤として Dibenzoylhydrazide 系造核剤が開発されたが、PLLA の結晶化挙動への影響は十分に理解されていない。また、高分子材料は成形加工中に様々な流動変形を受ける。流動場において結晶性高分子は静止場とは異なる結晶形態をとることが知られている。本研究では PLLA の結晶化挙動に及ぼす Dibenzoylhydrazide 系造核剤添加とせん断流動の効果について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 サンプル

PLLA(LACEA H-100 三井化学(株))に造核剤 Octamethylenedicarboxylic dibenzoylhydrazide(以下

OMBH)を 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5wt%添加した試料を溶融混練(220 )で調製した。

### 2.2 実験方法

Linkam製の加熱ステージを用いて静止場結晶化観察を行った。試料を 220 で 3 分間溶融させた後、10 /min で任意の結晶化温度  $T_c$  まで冷却し、等温で保持した。せん断流動場結晶化観察は本研究室で開発された二重円筒型可視化装置を使用し、温度が  $T_c$  に達した時点でせん断(せん断速度  $0.1s^{-1}$ )を印加した。

DSC 測定によって造核剤添加が結晶化度・結晶化速度に及ぼす影響を評価した。非等温測定は 30 から 220 まで 10 /min の走査速度で行った。等温測定は 220 で 3 分間保持した後、任意の  $T_c$  までジャンプして等温で保持した。

## 3. 結果・考察

Fig. 1 に静止場における結晶化観察の結果を示す。OMBH 添加によって PLLA の結晶形態は球晶から針状結晶へと変化した。OMBH が結晶化して針状の核となり、その上に PLLA が結晶化したためだと考えられる。また、結晶形態変化には OMBH 濃度と  $T_c$  に対する依存性が見られた。その関係を Fig. 2 に示す。Fig. 2 において、OMBH を添加しているにもかかわらず針状結晶へと形態変化しない領域の試料を長時間結晶化させたところ、Fig. 3 のように成長した球晶の淵から針状結晶が発生した。結晶形態の変化によって結晶成長速度

---

Ayako TAKAHASHI\*, Masataka SUGIMOTO,  
Takashi TANIGUCHI and Kiyohito KOYAMA  
Dept of Polymer Science and Engineering  
Yamagata University, Yonezawa 992-8510, JAPAN  
TEL: 0238-26-3058, FAX: 0238-26-3411  
E-mail:takahashi@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

が変化すると予想し、結晶の等価円半径の成長速度を比較し、その結果を Fig. 4 に示す。針状結晶が発生する前の球晶では OMBH 添加試料も無添加試料と同じ結晶成長速度を示すが、針状結晶が発生してからは急激に結晶成長速度が増加した。これは、Fig. 1(b) のように結晶が放射状に成長しており、OMBH 表面に無数に核生成しているのが原因だと考えられる。DSC 測定によっても Fig. 2 の針状結晶形成領域で結晶化速度が急激に上昇することが確認できた。また、OMBH 濃度の上昇に伴い結晶化度が増加した。さらに、Fig. 5 にせん断流動場における結晶化観察の結果を示す。PLLA 単体では Fig. 4(a) のような渦巻状結晶がみられた。また、OMBH を添加した試料は、Fig. 3(b) のように針状結晶が流動方向に配向して結晶化した。形状が針状であるため、せん断流動によって配向したためだと考えられる。

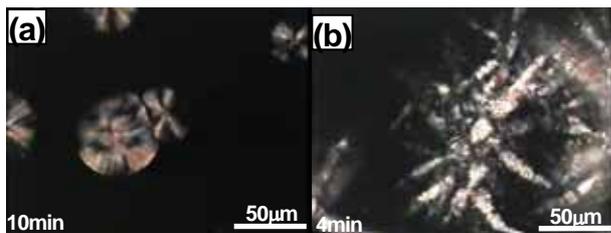


Fig. 1 Polarizing micrograph image of crystallization process under quiescent state ( $T_c=140^\circ\text{C}$ ) concentration of OMBH (a) 0.3wt%, (b) 0.4wt%

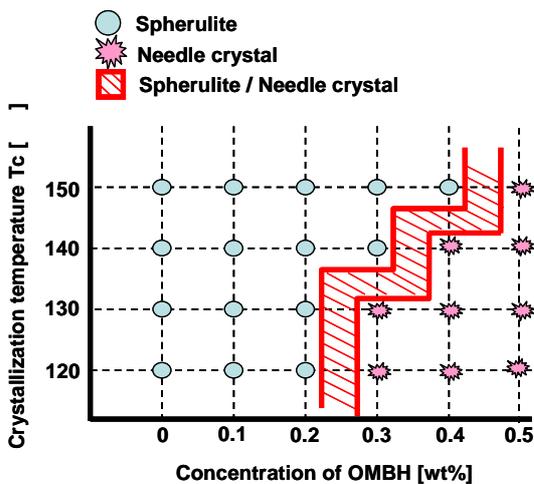


Fig. 2 Dependence of Crystalline morphology of PLLA/OMBH on Concentration of OMBH and crystallization temperature

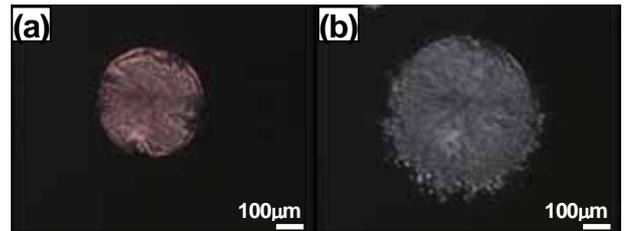


Fig. 3 Polarizing micrograph image of crystallization process under quiescent state ( $T_c=150^\circ\text{C}$ ), concentration of OMBH is 0.4wt% Crystallization time (a) 120min, spherulite(b) 150min, needle crystal appeared

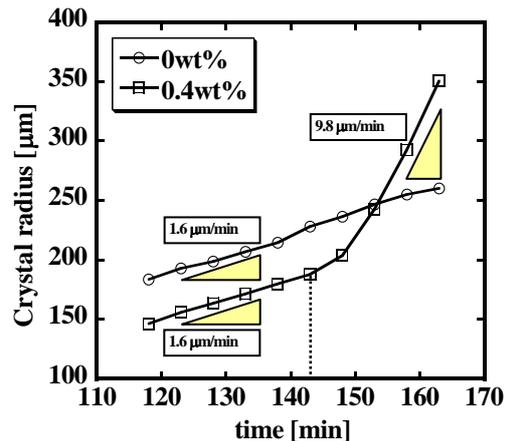


Fig. 4 Relationship between crystal radius and time at 0wt% and 0.4 wt%, dotted line is the time of onset of crystal morphology change.

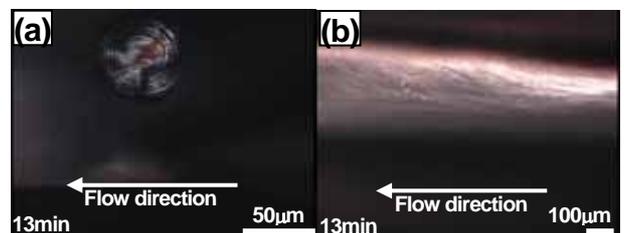


Fig. 5 Polarizing micrograph image of crystallization process under shear flow state ( $T_c=140^\circ\text{C}$ ) Shear rate  $0.1\text{s}^{-1}$ , concentration of OMBH (a) 0wt%, (b) 0.4wt%

#### 4. まとめ

PLLAにOMBHを添加することで結晶化度と結晶化速度が増加し、造核剤添加による結晶化促進効果が確認された。

OMBH添加によってPLLAの結晶形態がOMBH濃度と $T_c$ に依存して球晶から針状結晶へと変化する、結晶形態が変化することで結晶成長速度が増加した。この形態変化が結晶化促進効果の一因となっていると推察できる。

せん断流動によってPLLA、OMBH添加PLLAの結晶形態が変化することが分かった。