

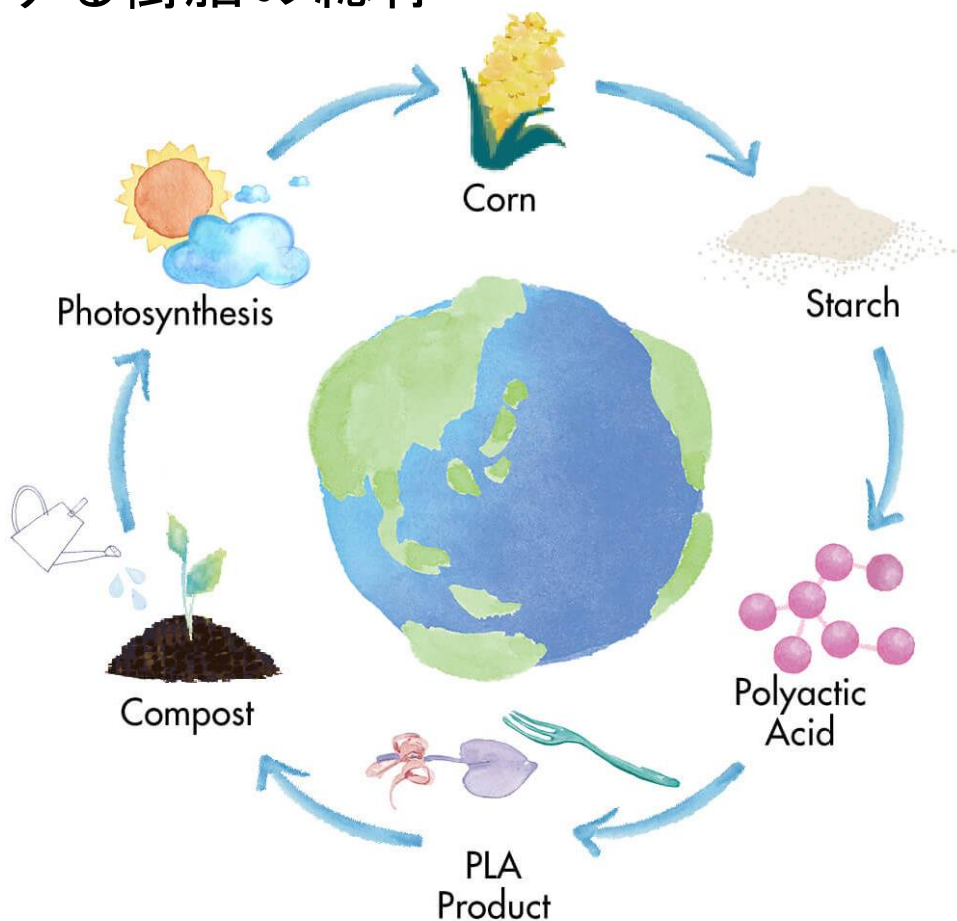
# 耐衝撃性ポリ乳酸/バイオマス由来 エラストマーブレンドの作製

大阪大学大学院 工学研究科 応用化学専攻  
准教授 徐 于懿

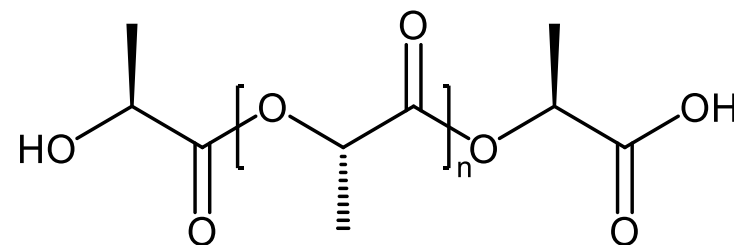
2024年1月30日

# バイオプラスチック

植物を原料とするバイオマス樹脂と生分解性を有する樹脂の総称



## ポリ乳酸



PLA

- ✓ 高い引張強度
- ✓ 高い生分解性、生適合性
- ✓ 再生可能素材

× 脆性が高く、耐衝撃性が低い

1. トチュウエラストマーの添加

2. 可塑剤による柔軟性向上

バイオプラスチックの普及

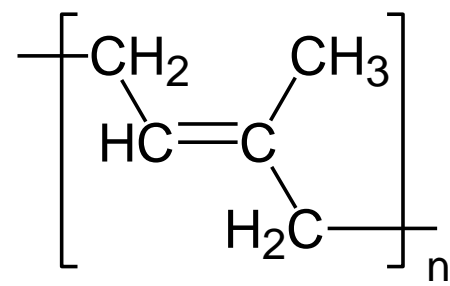
→ 地球温暖化、石油資源枯渇問題の解決

# トチュウエラストマー

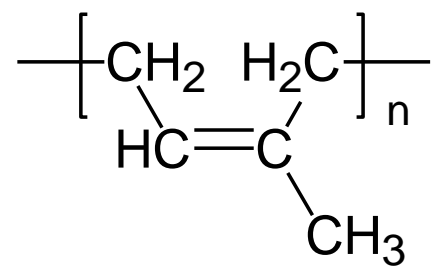
トチュウエラストマー

天然ゴム

**EuTPI**



トランス-1,4-重合体

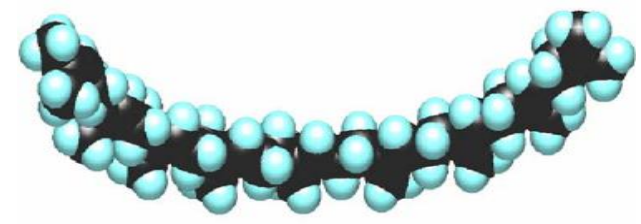


シス-1,4-重合体



温帯産木本植物のトチュウの全草に含有  
(種子重量から30%以上)  
乳液中に樹脂成分が含まれるゴムと異なり、高純度品の単離可能

- ✓ 白色固体
- ✓ 分子量: 10万~100万
- ✓ 純度 > 99.5%



# トチュウという樹木を利用した事業

(和名:杜仲、Tochu)、(学名:*Eucommia ulmoides* Oliver)、(中国名:Du-Zhong)、  
(英名: Hardy rubber tree)

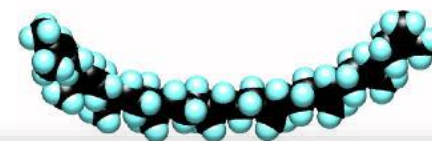
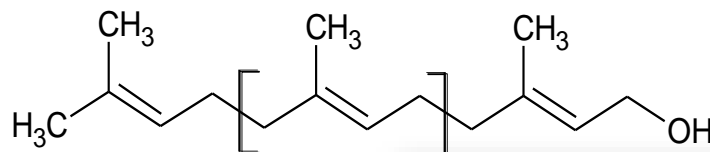
分布:温帯域(栽培分布:中国-日本区域)

特徴:落葉性, 樹高20m, 1属1種, 雌雄異株, 耐乾性(降雨400mm)

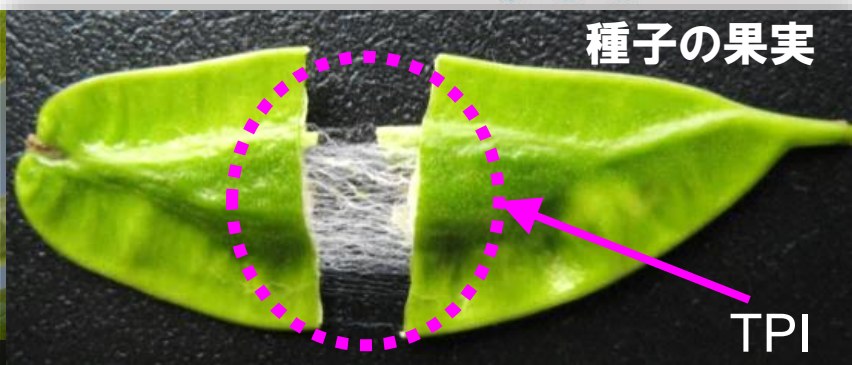
**トランス型ポリイソプレン=TPI(分子量 $10^4$ - $10^7$ M)全樹体**

利用:食薬用(樹皮:医薬品, 葉・葉柄:特保(血压), 食品), 樹芸種

TPI構造式



群馬県尾根山(100年林)  
1910年植栽



種子の果実

TPI



葉



樹皮



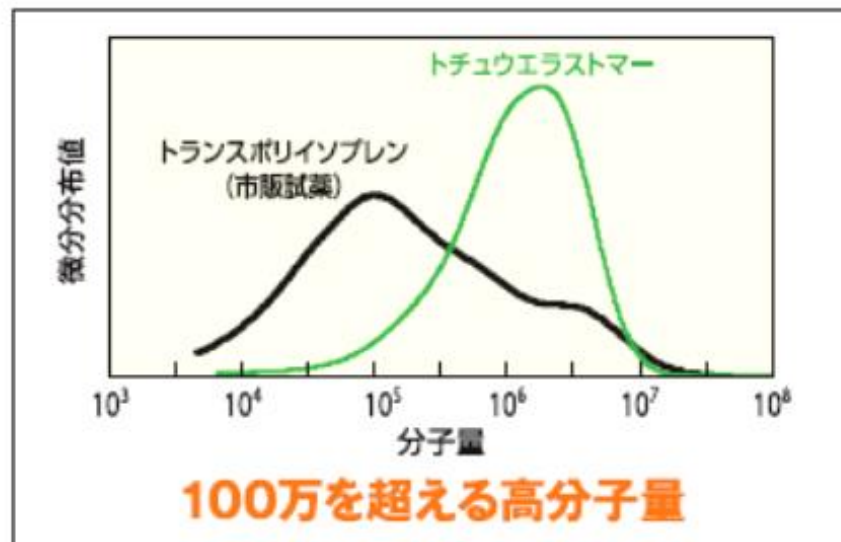
トチュウ種子



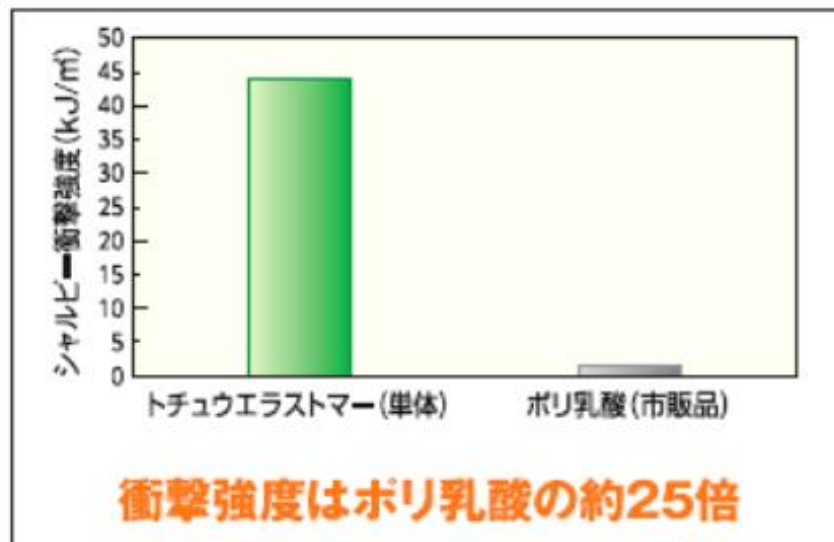
トランス型ポリイソプレン(SEM像) 08-12-11-52 3

# トチュウエラストマーの物性

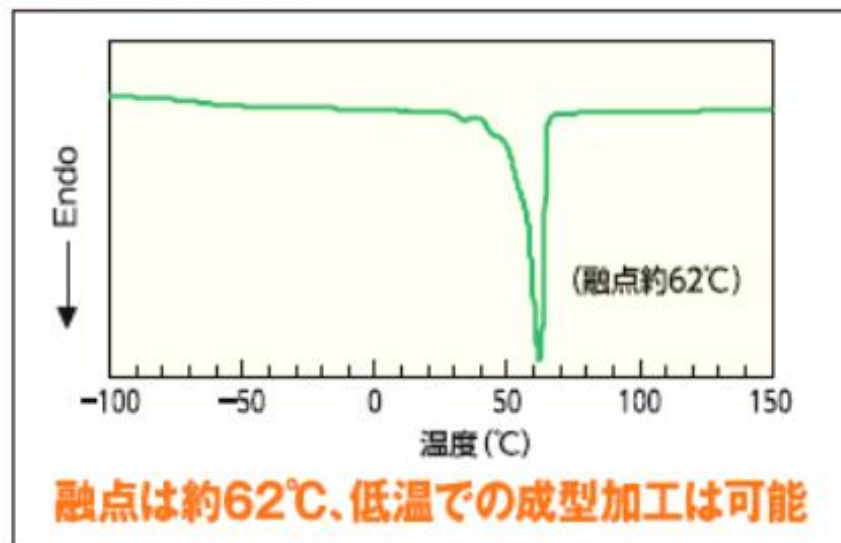
## ■高分子量



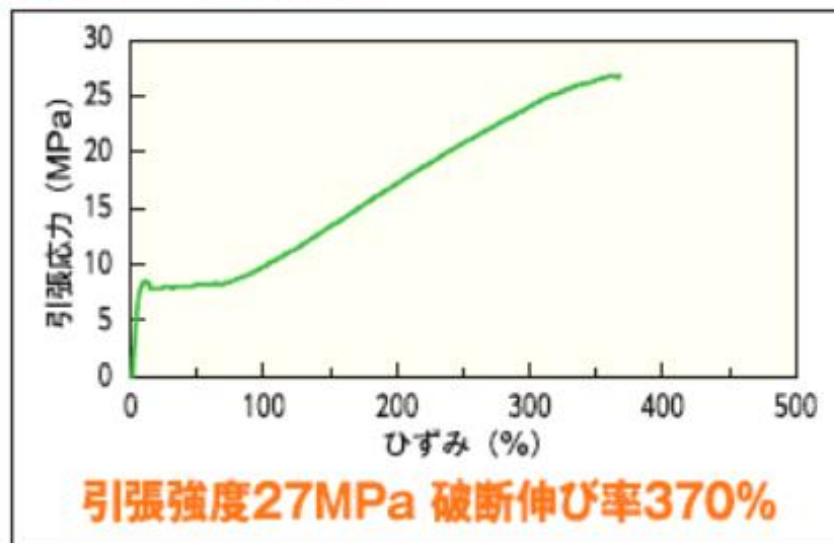
## ■耐衝撃性



## ■低温熱可塑性



## ■高延性 (引張強度)



# 技術概要

## ABS樹脂

- ✓ 代表的な耐衝撃性樹脂、物性・価格に優れる
- ✓ 国内生産量:20万トン(2018年)
- ✓ 用途:自動車部材、家電部材、建材・雑貨等

## 現状

バイオマスプラへの置換えが全く進んでいない

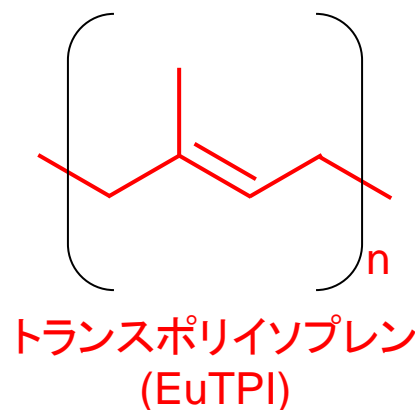
## 本研究の目的

市販バイオマスプラである**ポリ乳酸**、**PBS**への耐衝撃性付与・高性能化

## 本研究

市販バイオマスプラへのバイオマスプラかつ樹木由来産物である**EuTPI**の添加による**実用レベルの耐衝撃性付与**

モデル製品例



高耐衝撃性、高靱性



EuTPI配合ゴルフボール

EuTPIブレンドに適した成形加工技術

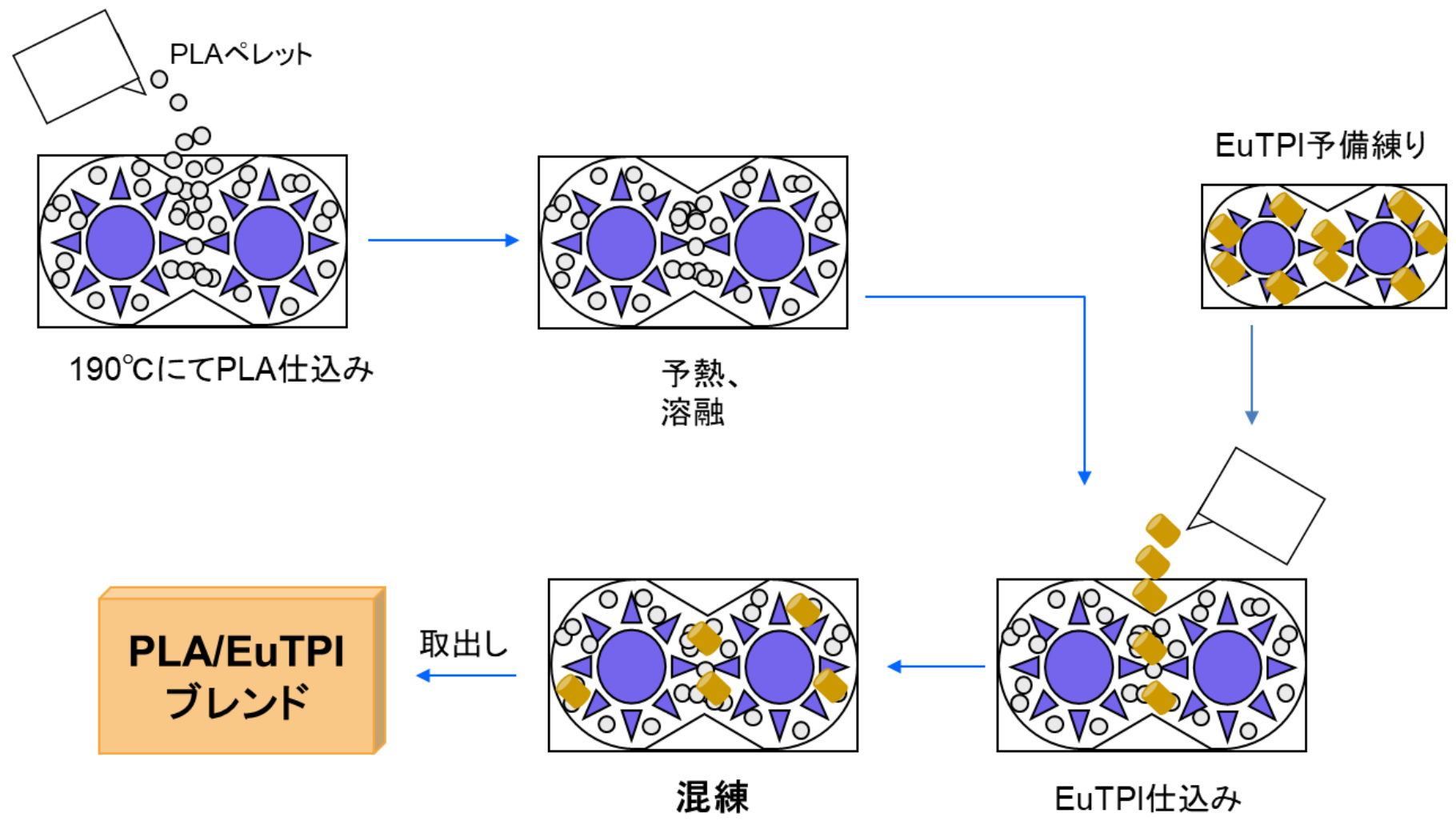
バイオマスプラとのブレンド技術

耐衝撃性オールバイオマスプラの開発⇒製品展開

# EuTPI/ポリ乳酸ブレンド

## ブレンドの作製方法

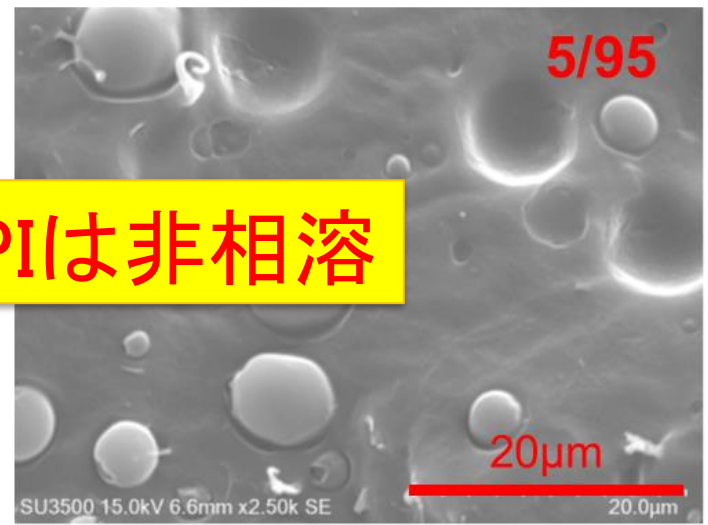
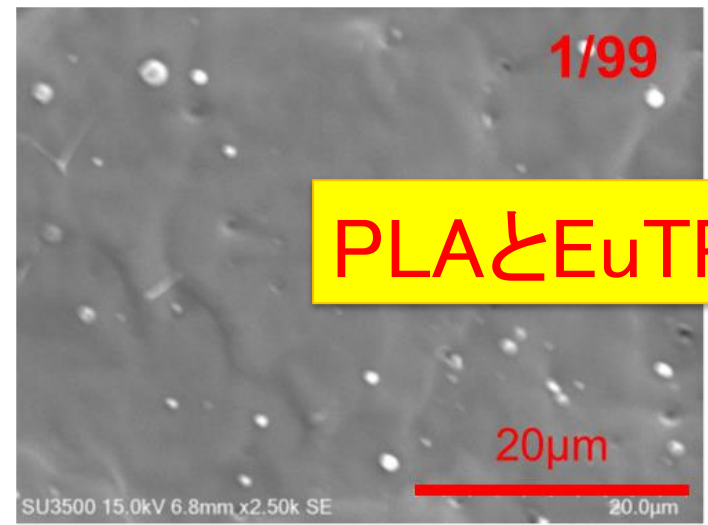
ポリ乳酸 (PLA) : Nature Works製汎用品  
トチュウエラストマー (EuTPI) : 汎用品



# EuTPI/ポリ乳酸ブレンド

## PLA/EuTPIブレンド

SEM観察



PLAとEuTPIは非相溶

(EuTPI/PLA)

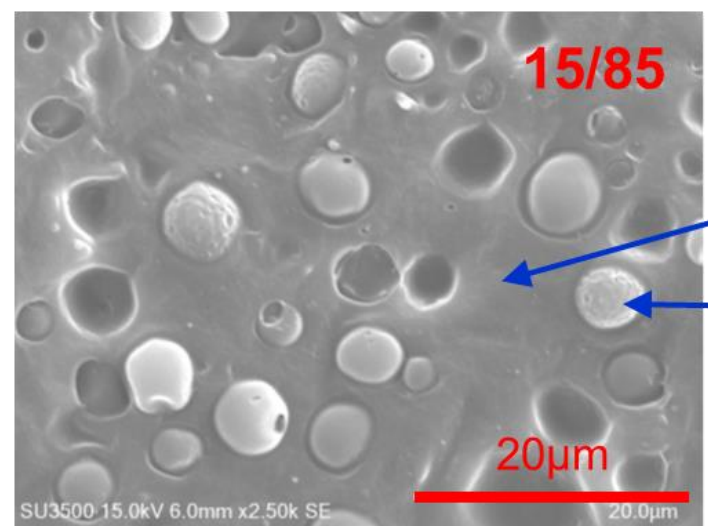
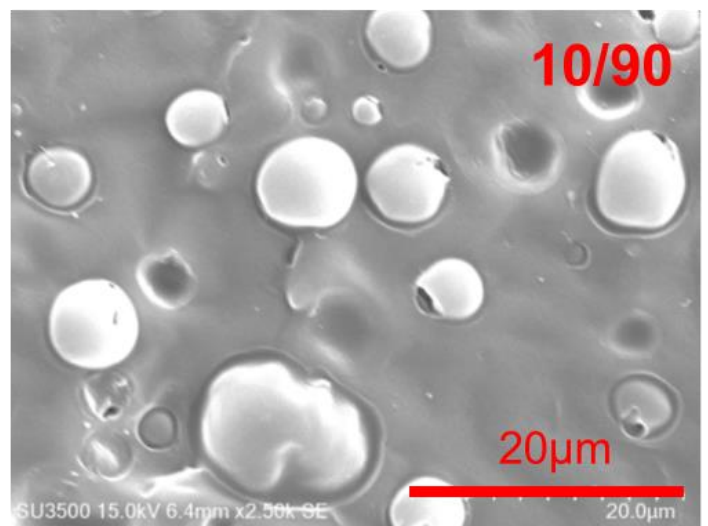
分散相サイズ

1/00: ~1μm

5/95: ~6μm

10/90: ~10μm

15/85: ~6μm



海 (PLA)

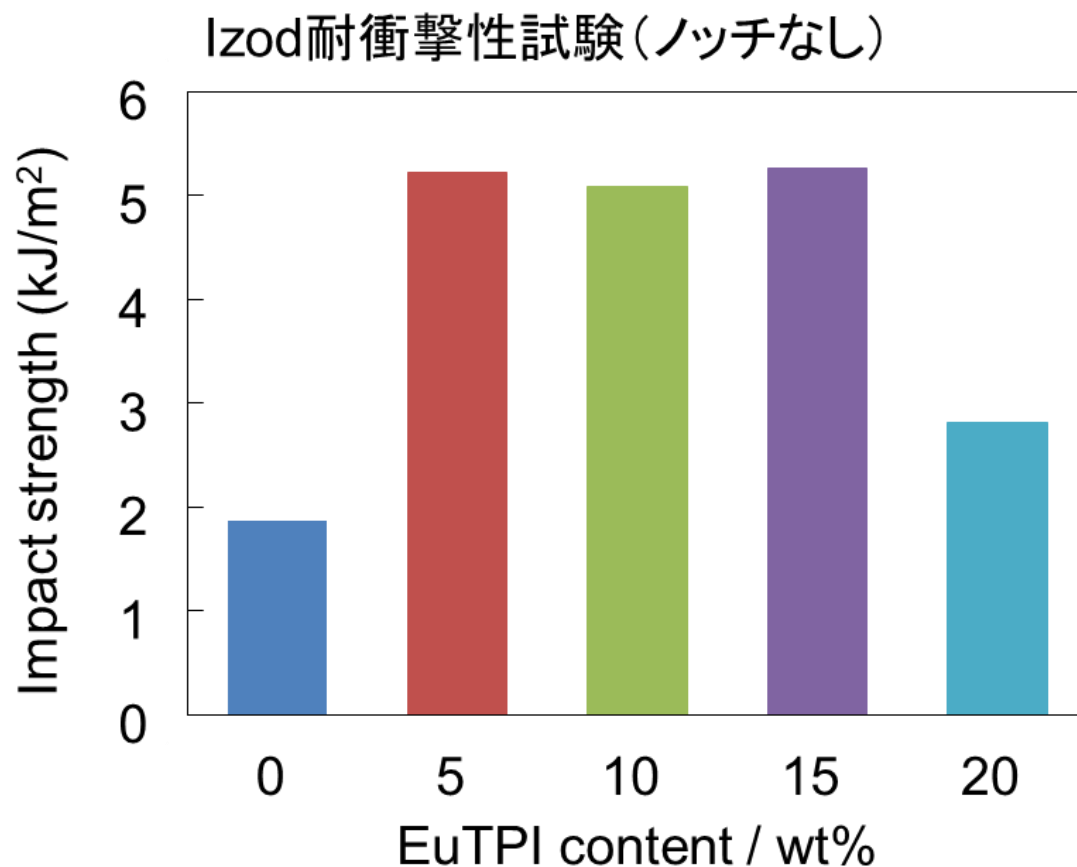
島 (EuTPI)

海島構造



# EuTPI/ポリ乳酸ブレンド

## PLA/EuTPIブレンドの耐衝撃性(添加量の影響)

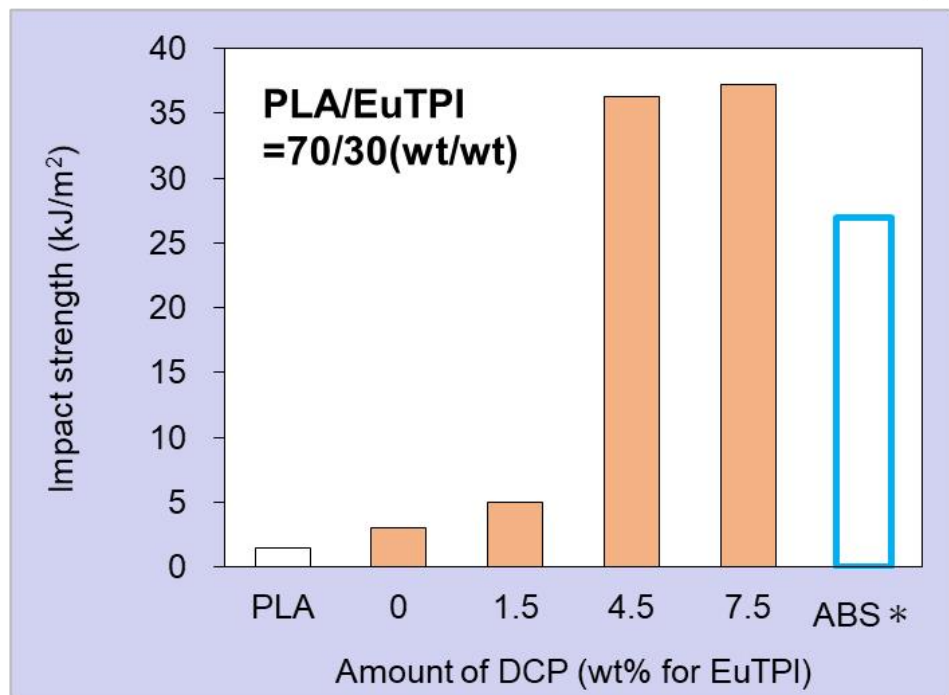


少量添加(5 wt%)で耐衝撃性がPLAの2.9倍向上

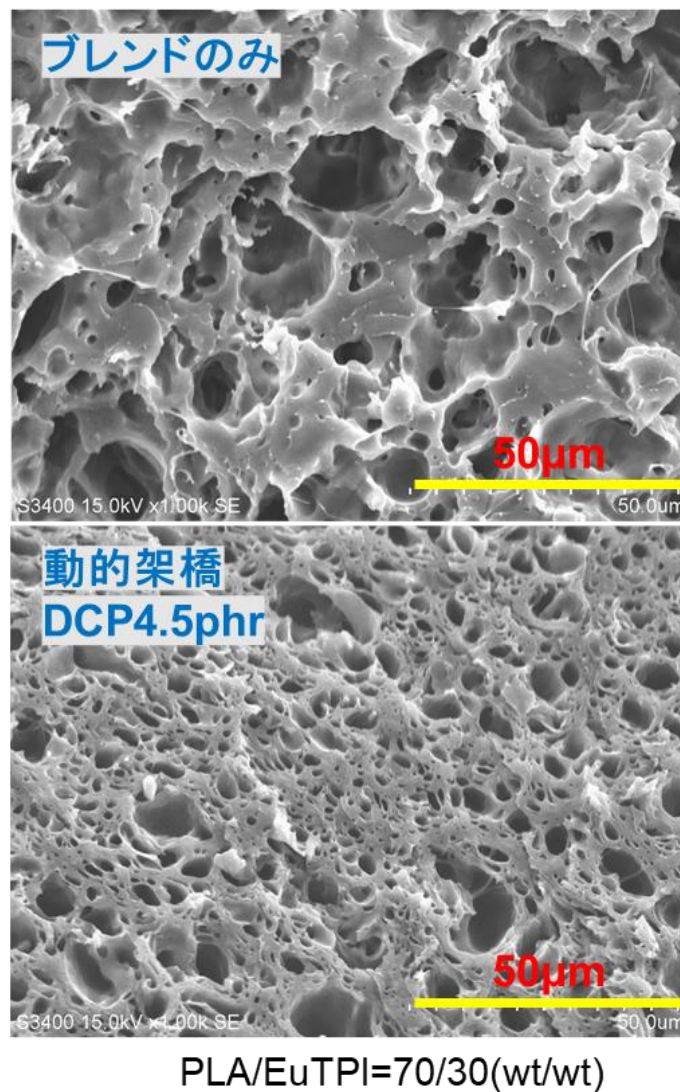
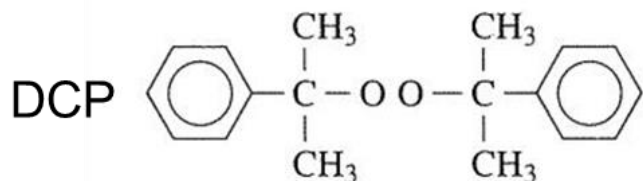
# 過酸化物を用いる動的架橋技術

## 動的架橋によるPLA/EuTPIポリマーブレンドの耐衝撃性向上

衝撃強度



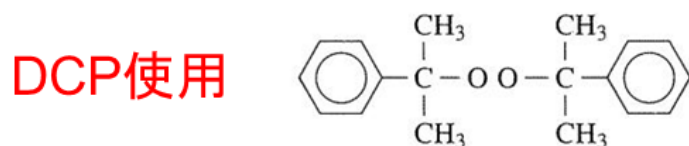
市販ABS樹脂を凌駕する  
耐衝撃性を実現



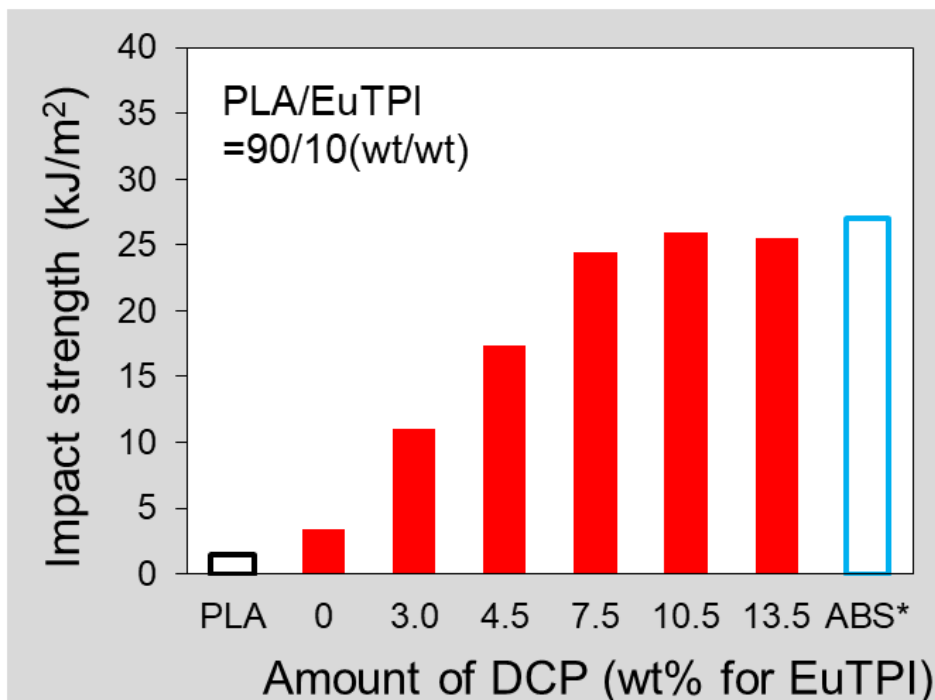
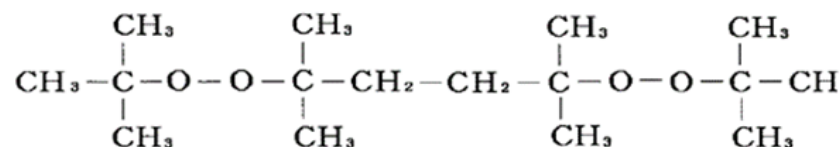
動的架橋により分散相が微小化

# 過酸化物を用いる動的架橋技術

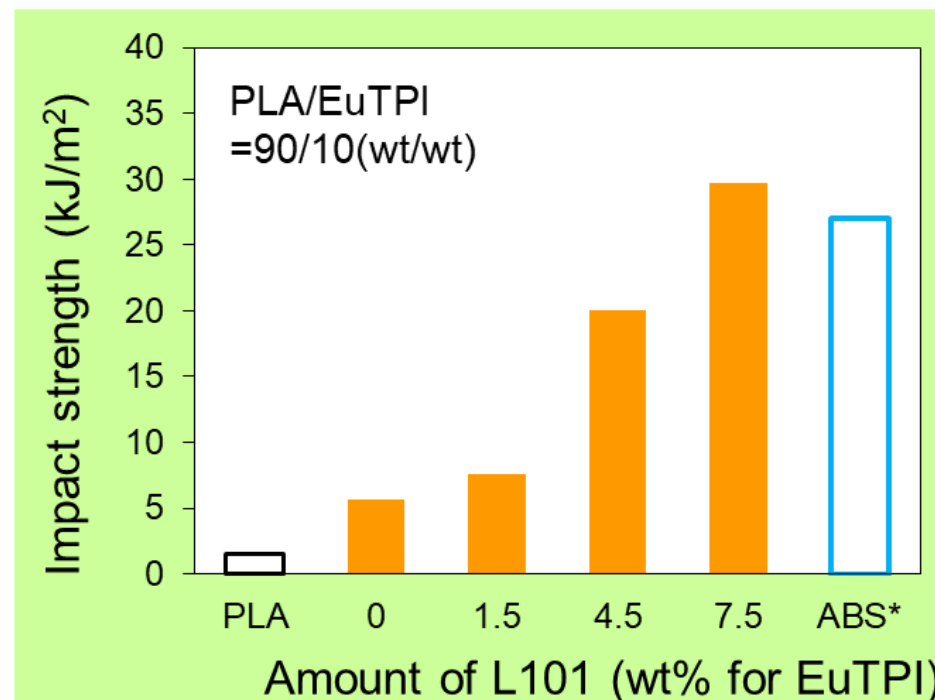
動的架橋によるPLA/EuTPIポリマーブレンドの耐衝撃性向上  
コスト追求のためにEuTPIを10wt%以内を目指す



LUPEROX 101使用



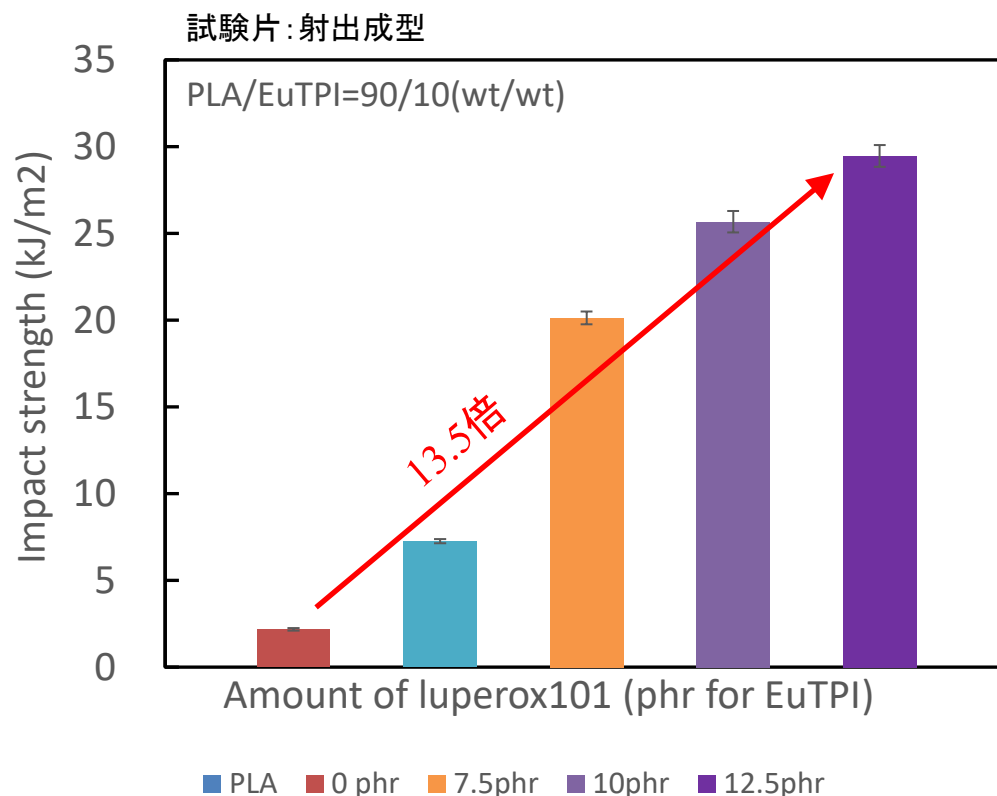
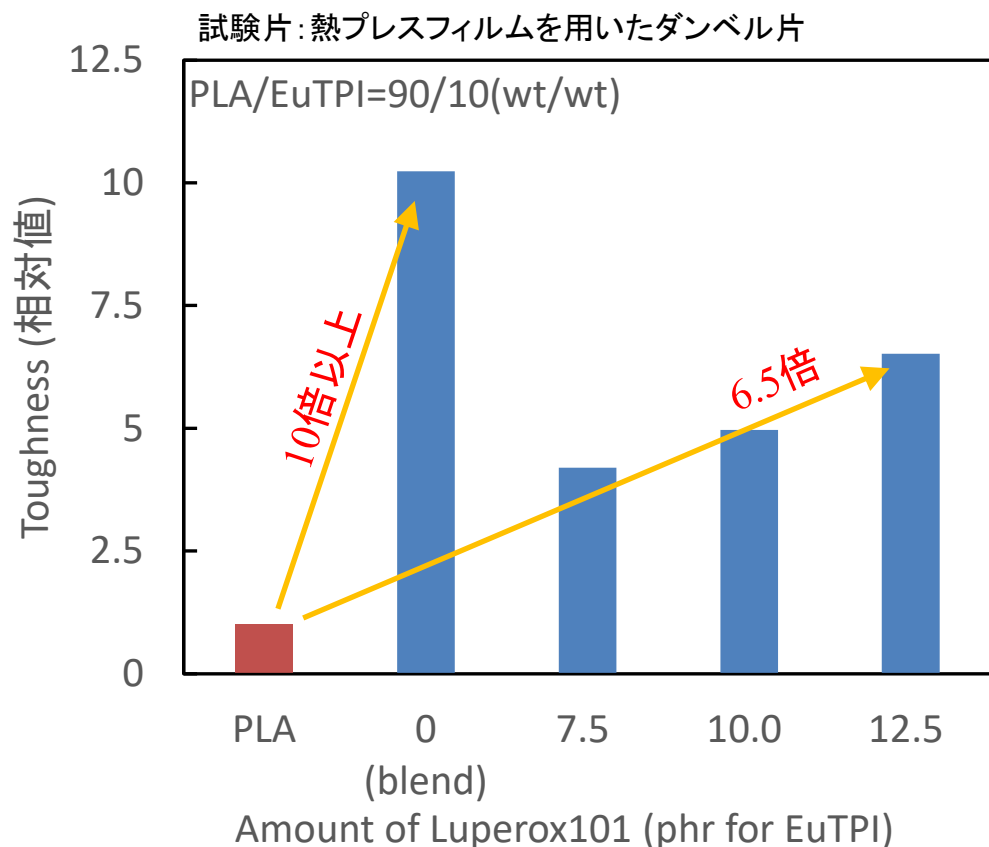
EuTPI 10%配合品はABSに近い衝撃強度  
但し、DCP添加量に上限あり



LUPEROX 101は少量添加で効果的

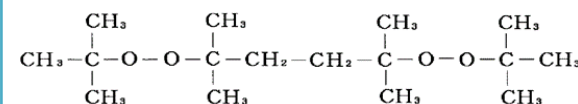
# 過酸化物を用いる動的架橋技術

## 動的架橋によるPLA/EuTPIポリマーブレンドの靱性・耐衝撃性の向上



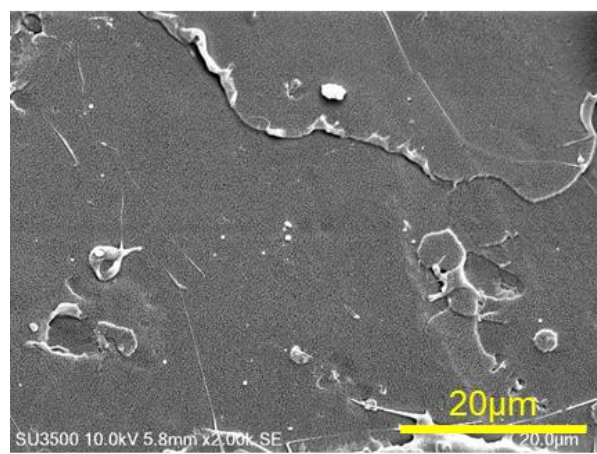
- ✓ 架橋開始剤を増やすことで靱性・衝撃性ともに向上  
(最大:Luperox 12.5 phrにおいて靱性6.5倍向上、衝撃性13.5倍向上)
- ✓ Blend(0 phr)の場合、10倍以上靱性向上

LUPEROX 101:  
2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane

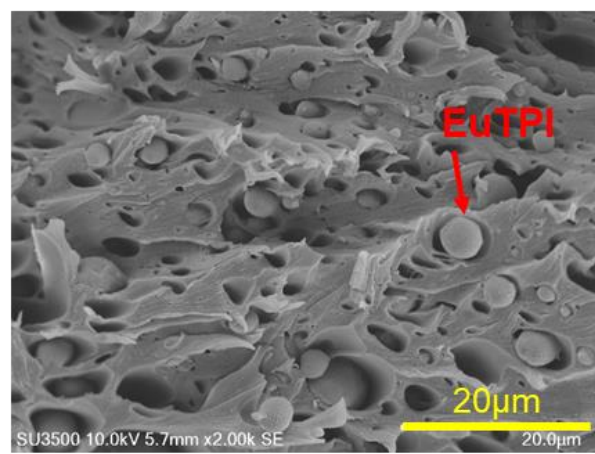


# 過酸化物を用いる動的架橋技術

動的架橋によるPLA/EuTPIポリマーブレンドの引張試験後破断面

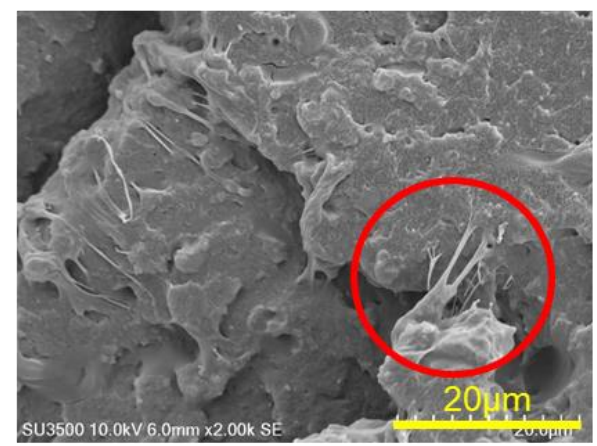


PLA

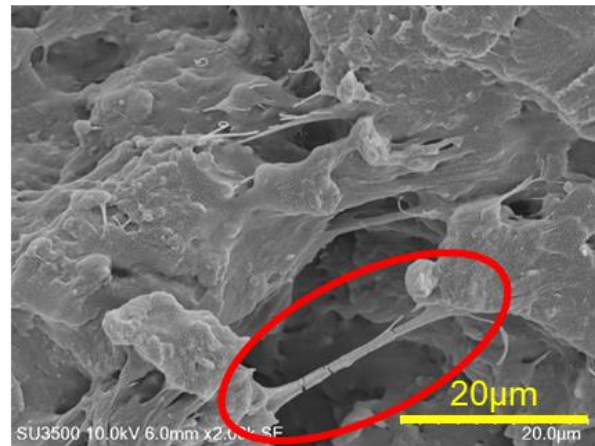


Blend (Luperox 0 phr)

PLAとEuTPIのブレンド系では  
両ポリマーが非相溶のため、空  
隙やEuTPI粒子が確認された。



Luperox 7.5 phr



Luperox 12.5 phr

- ✓ 動的架橋による親和性の向上のため、繊維状構造が確認された。
- ✓ 架橋開始剤の増量により破断ひずみは増大した。

# 過酸化化物を用いる動的架橋技術

## 実用化レベルの実証実験

(PLA/EuTPI) 連続フィード

二軸押出機連続混練  
と長尺シート成形



ツインスクリーにて連続混練



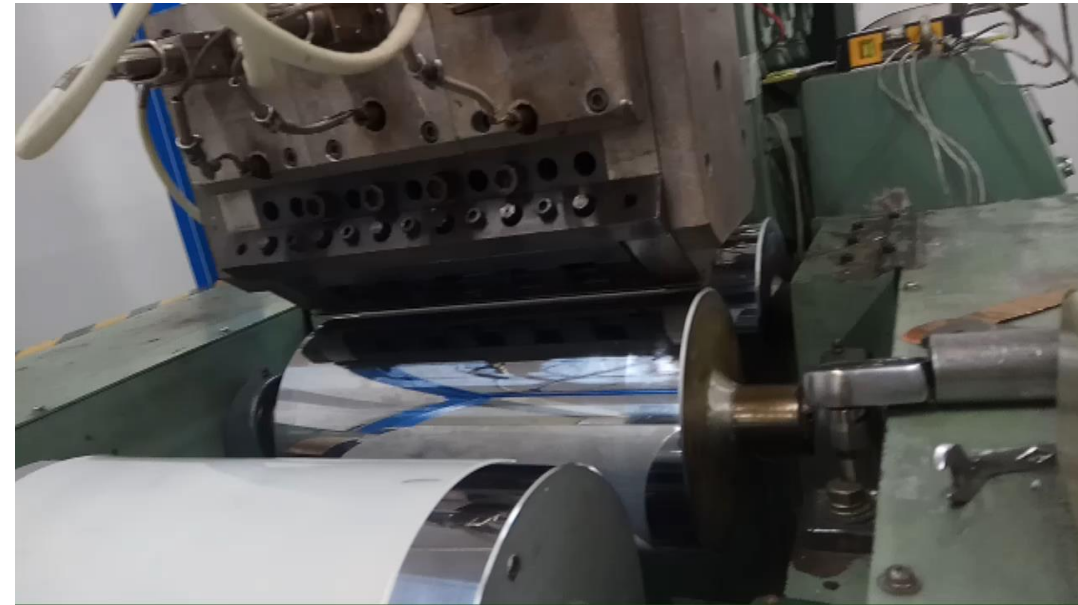
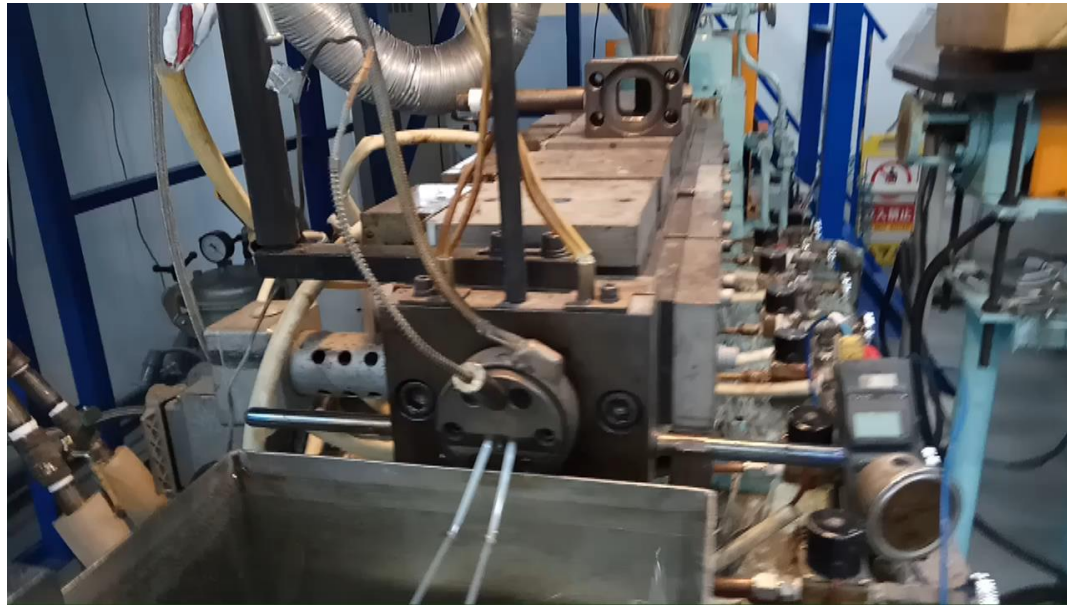
PLA/EuTPI複合化ペレット



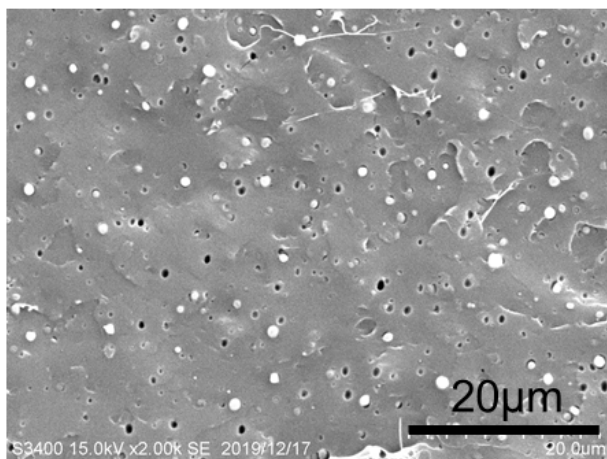
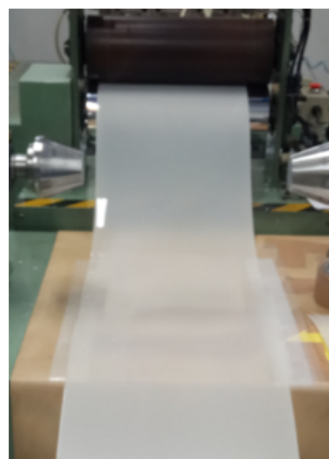
PLA/EuTPIの長尺シート成型

# シート成形

## 成形の様子(動画)

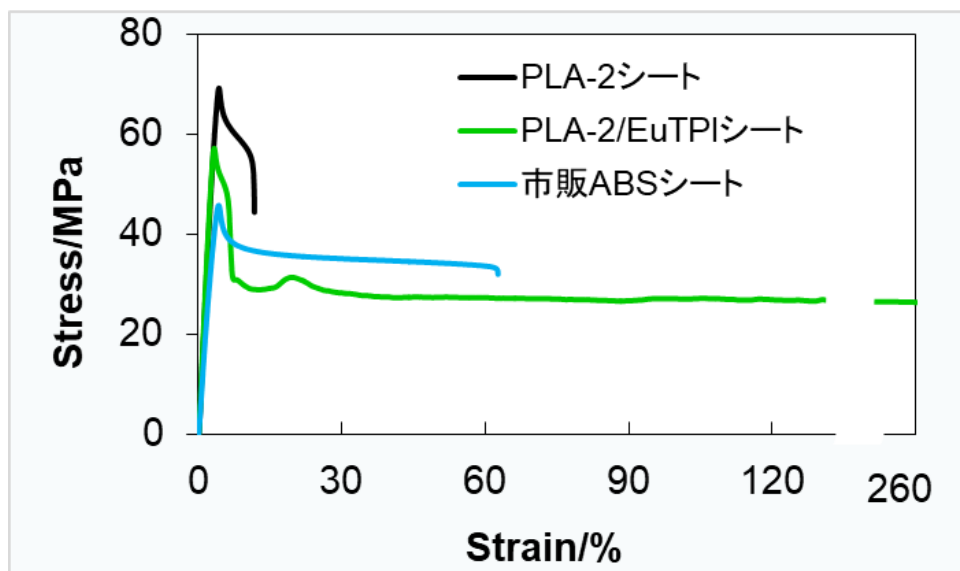


# 連続混練と長尺シートの評価結果

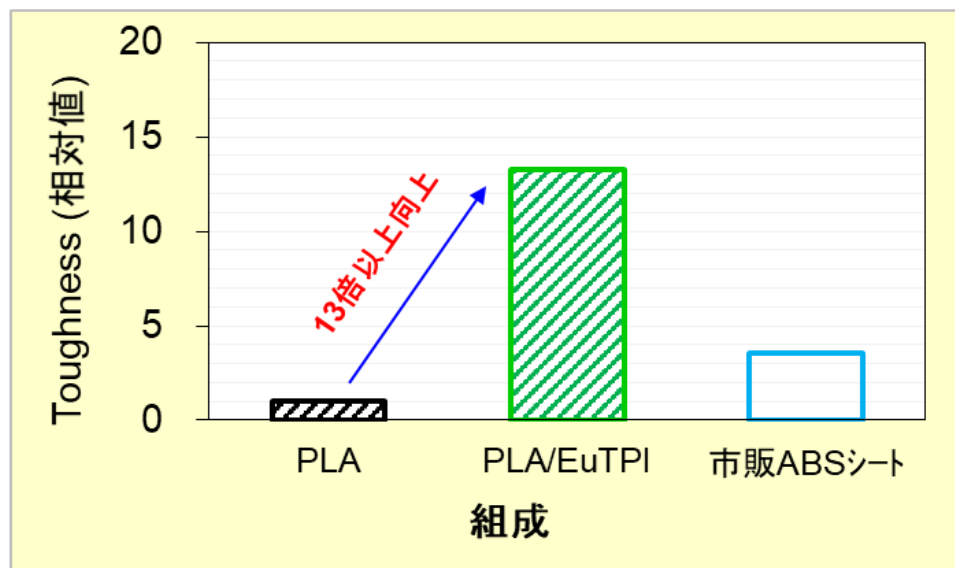


成分	グレード	配合比
PLA-1	押出グレード	97wt%
EuTPI	日立造船製	3wt%
酸化防止剤	市販品	樹脂重量 × 0.5%

PLA/EuTPI連続混練品のSEM写真  
EuTPI相サイズはほぼ2μm以下で分散良好



PLA-2/EuTPI長尺シートの引張特性  
シート厚さ:0.5mm、引張方向:TD(trans-machine direction)

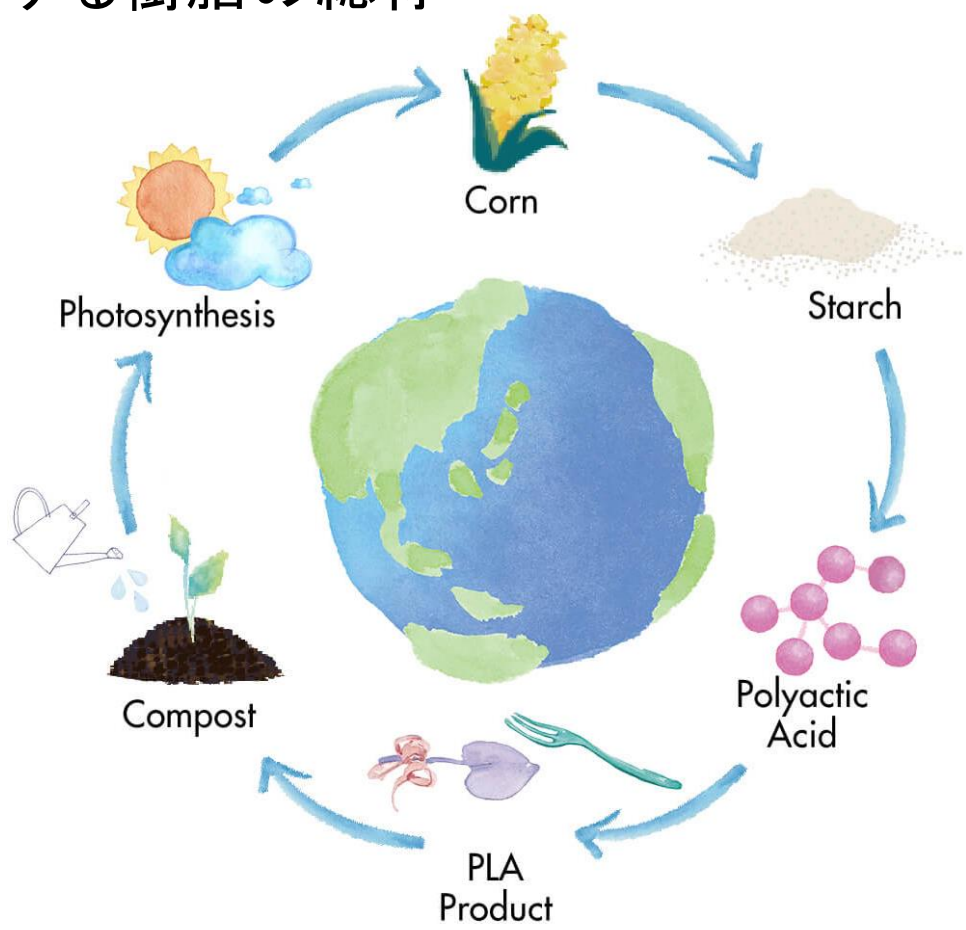


PLA-2/EuTPI長尺シートの靱性  
PLA単体と比べて13倍以上向上した

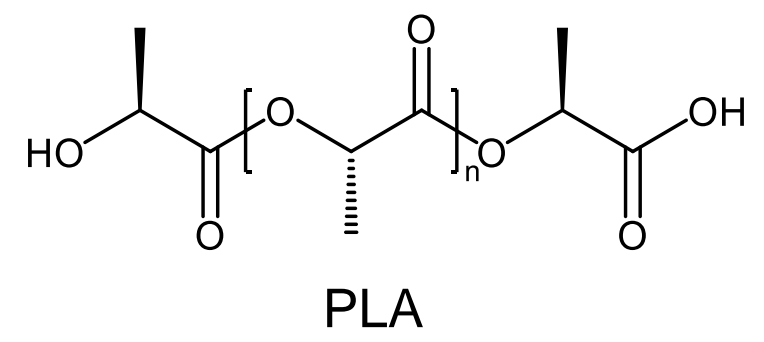


# バイオプラスチック

植物を原料とするバイオマス樹脂と生分解性を有する樹脂の総称



## ポリ乳酸



- ✓ 高い引張強度
- ✓ 高い生分解性、生適合性
- ✓ 再生可能素材

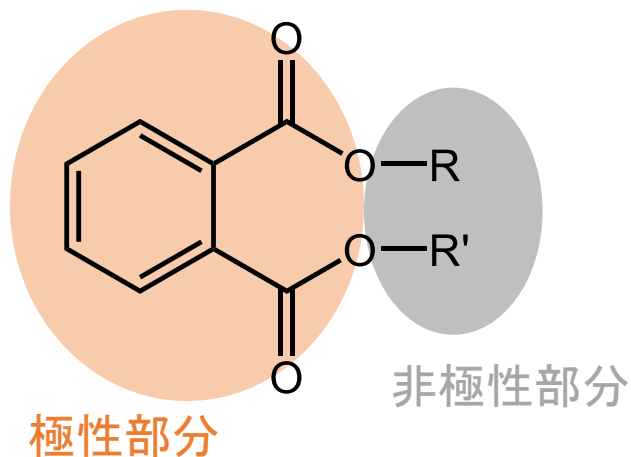
× 脆性が高く、耐衝撃性が低い

1. トチュウエラストマーの添加
2. 可塑剤による柔軟性向上

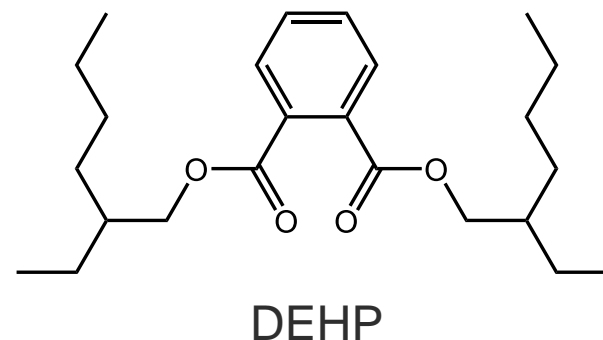
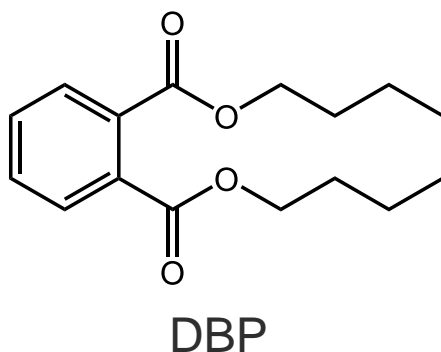
バイオプラスチックの普及  
→ 地球温暖化、石油資源枯渇問題の解決

# ポリ乳酸に可塑剤の添加

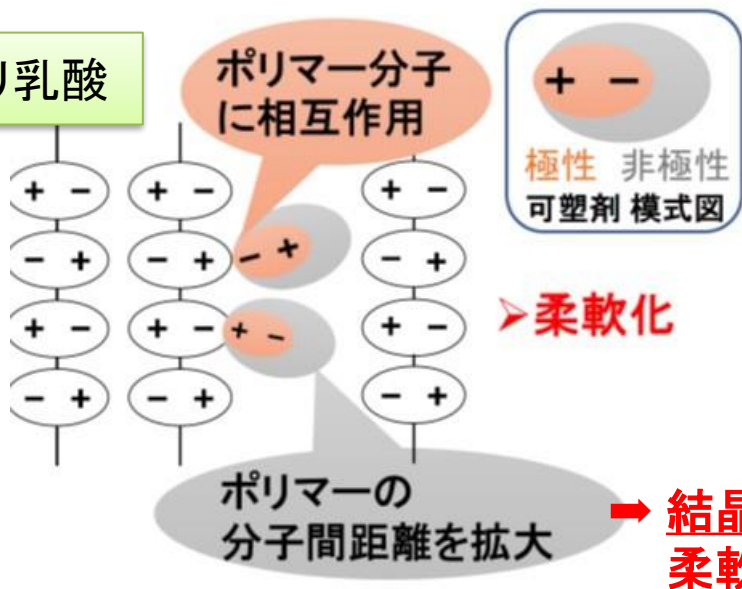
## フタル酸エステル系



- ✓ Di**butyl** phthalate (DBP)
- ✓ Di(**2-ethylhexyl**)phthalate (DEHP)



## ポリ乳酸

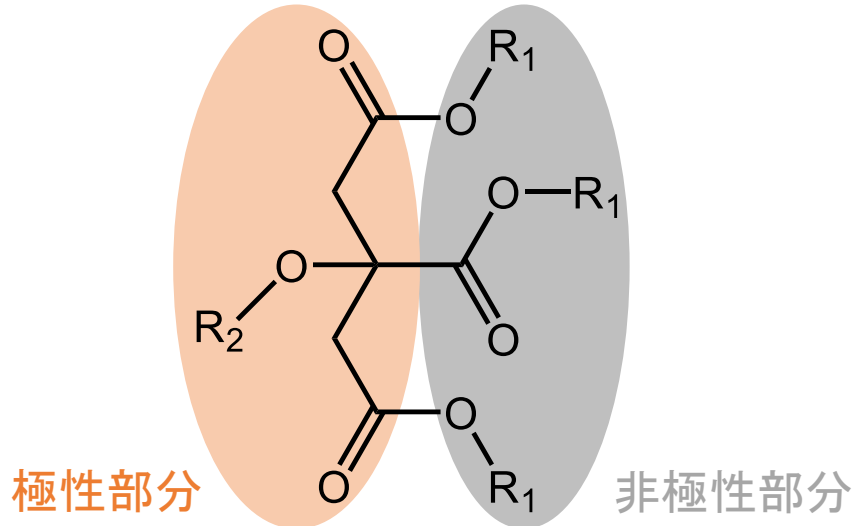


- ✓ 世界の生産量の約90%
- ✓ 高耐久
- ✓ 低コスト

- × 石油由来
- × 乳幼児への毒性
- × 発がん性

# ポリ乳酸に可塑剤の添加

自然由来のクエン酸エステル系化合物によりPLAの柔軟性向上

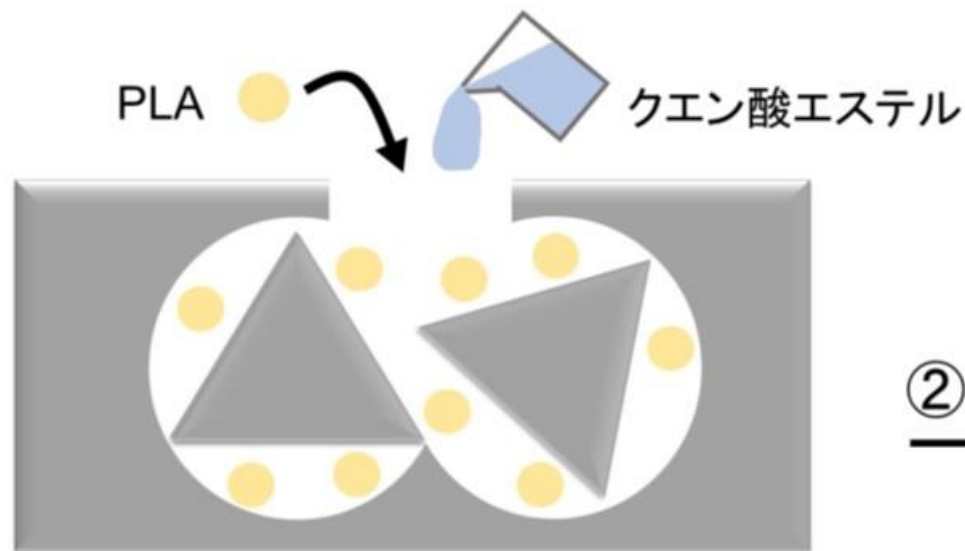


- ✓ 植物由来
- ✓ 非毒性

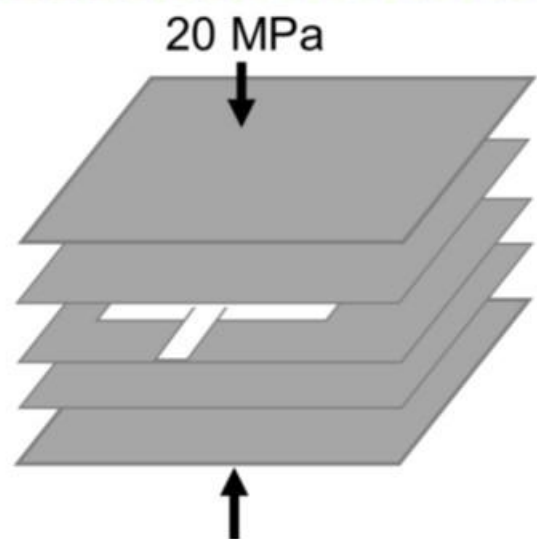
Name	Code	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Tributyl Citrate	TBC	Butyl	H
Tributyl O-Acetyl Citrate	TBAC	Butyl	Acetyl
Tris (2-ethylhexyl) O-acetyl citrate	TEHAC	2-Ethylhexyl	Acetyl

ユングブントツラワー・ジャパン株式会社提供

# ポリ乳酸に可塑剤の添加



- ① To 170 °C, for 5 min  
予熱
- ② 20 rpm, at 170 °C, for 10 min  
混練

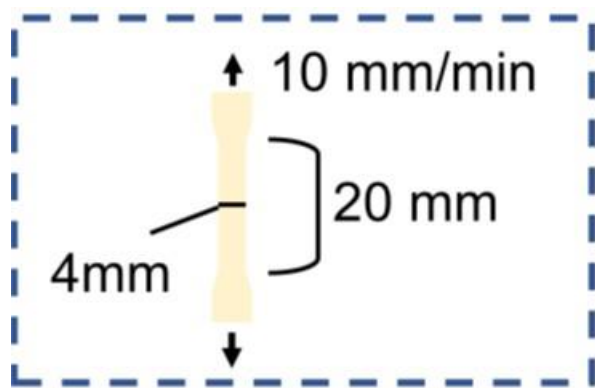


170 °C, 10 min → 放冷  
25 °C

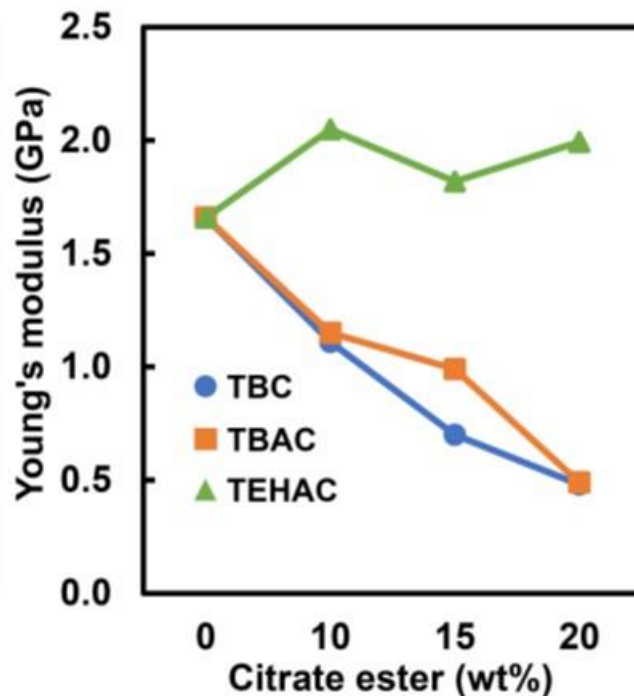
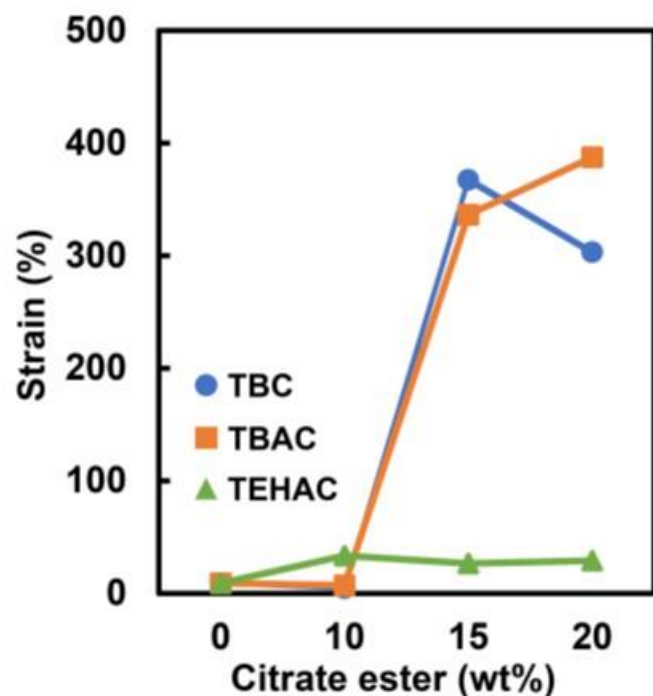
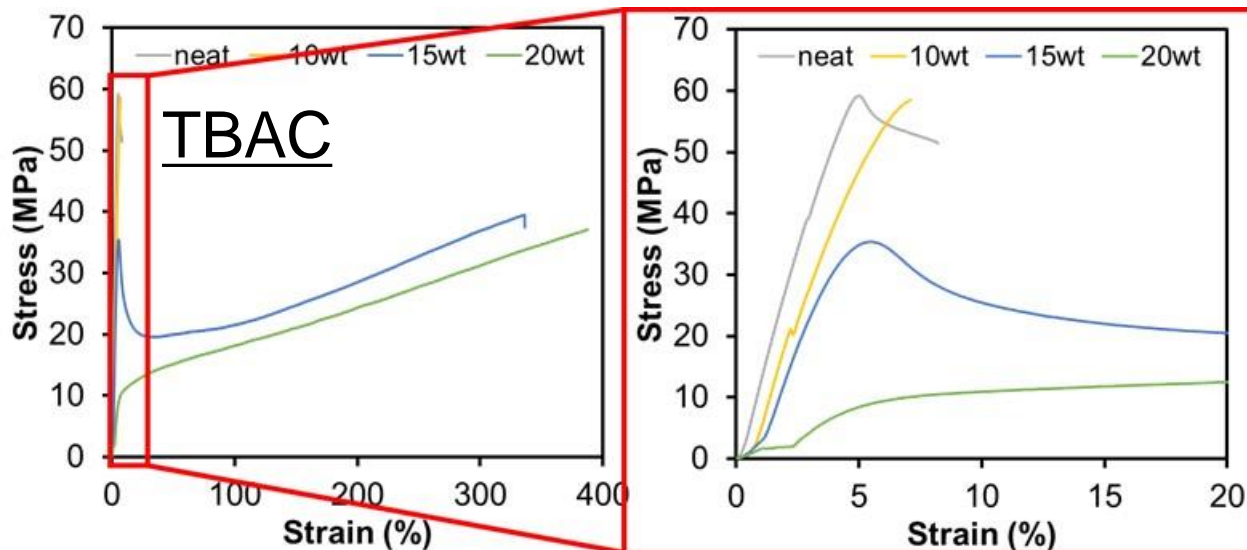


サンプル名: TBC, TBAC, TEHAC-X (X= クエン酸エステル wt%) (例) TEC-20

# ポリ乳酸に可塑剤の添加

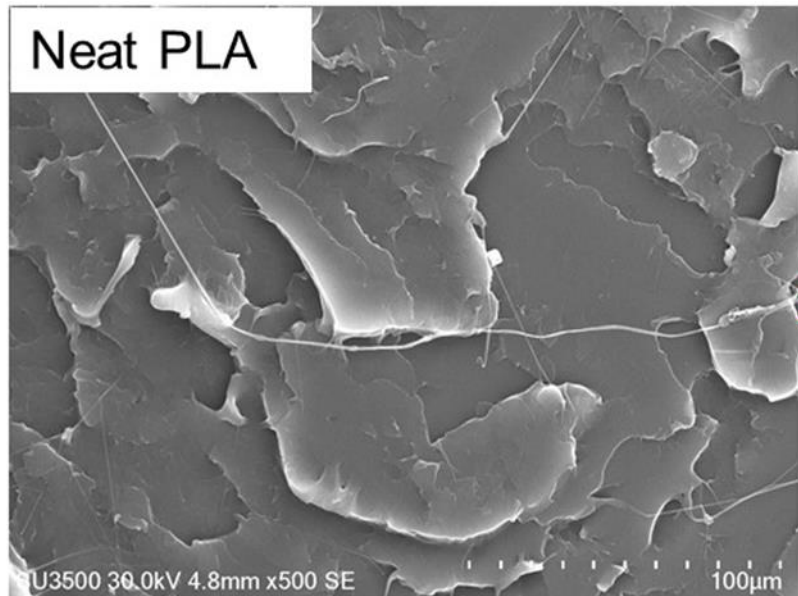


異なる可塑剤の比較

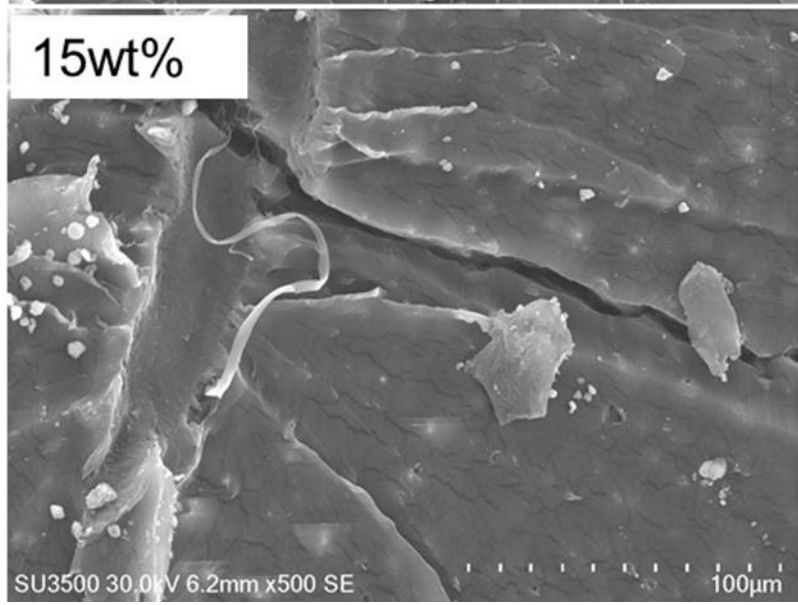
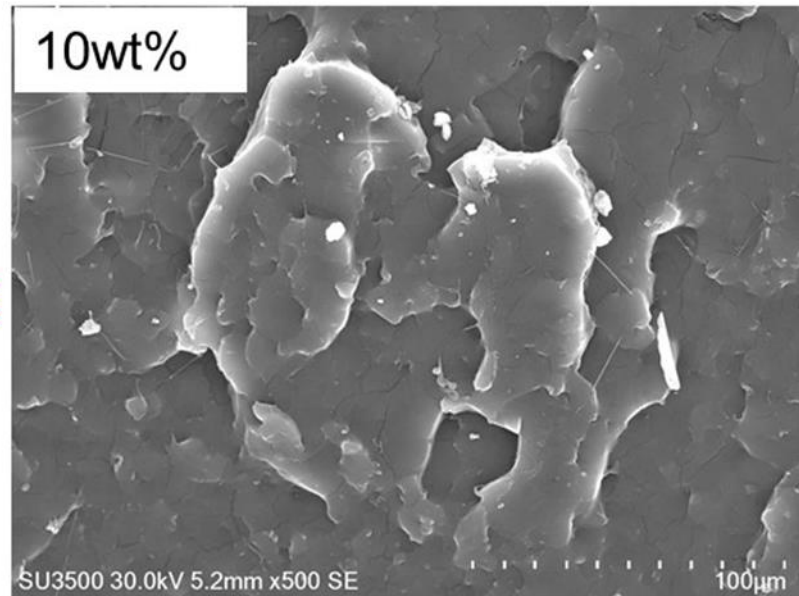


- ✓ 可塑剤の添加により破断伸びが向上
- ✓ ヤング率が低下
- ➔ クエン酸エステルの添加による柔軟化

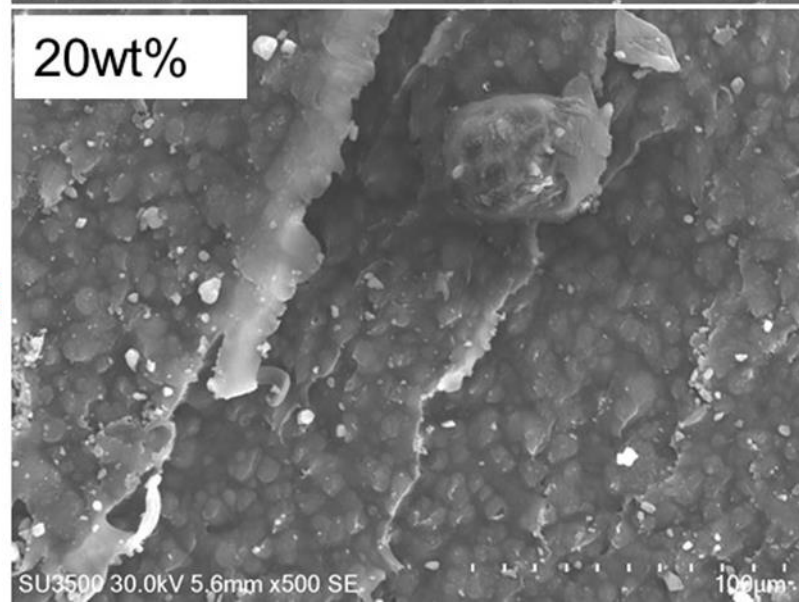
# ポリ乳酸に可塑剤の添加



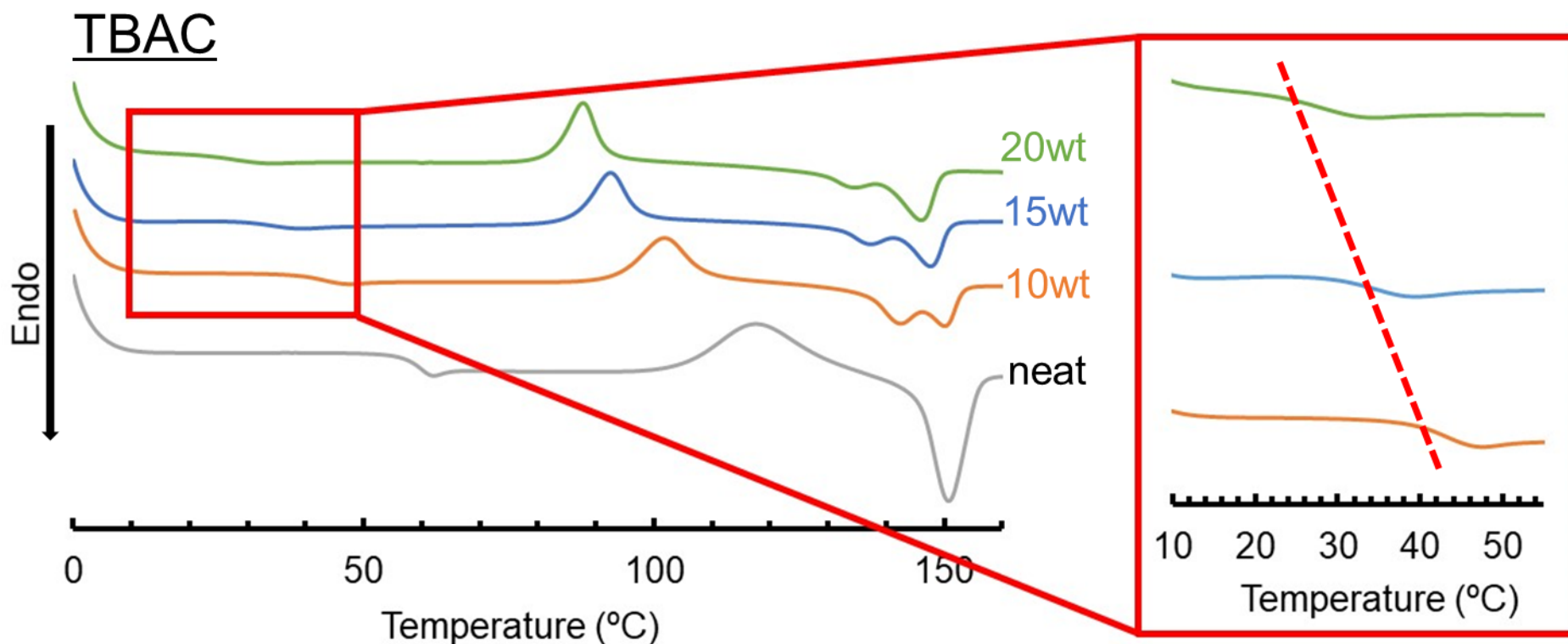
脆性破壊



延性破壊



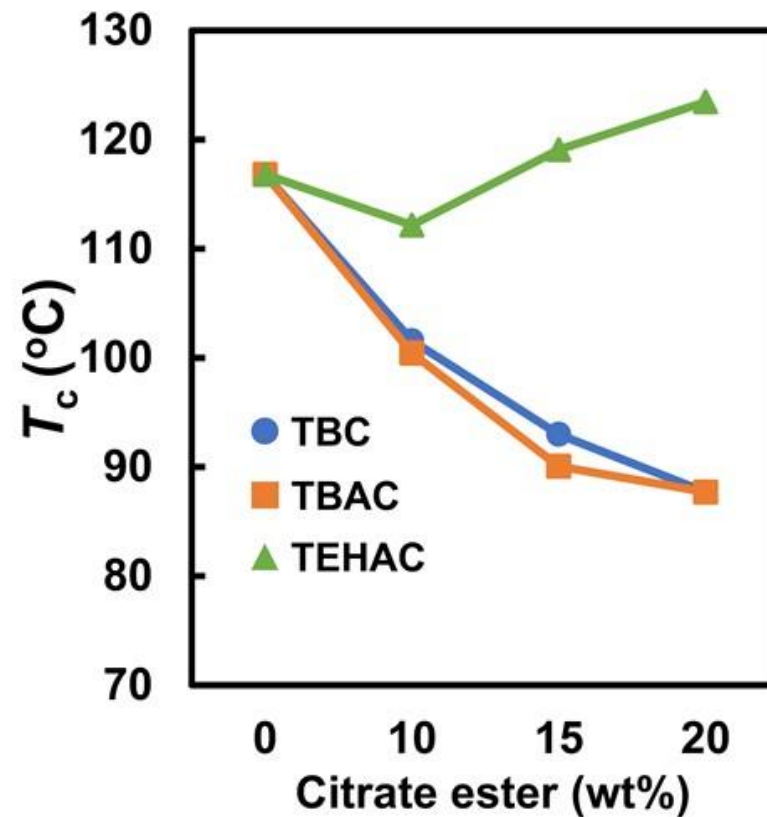
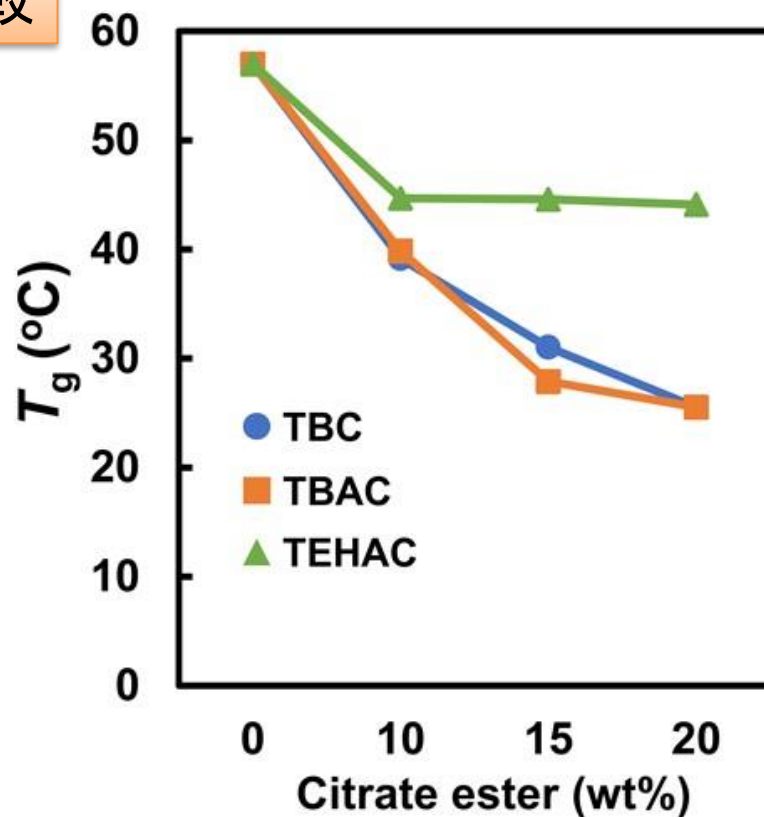
# ポリ乳酸に可塑剤の添加



PLA/CITOROFOL® (wt%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (mJ/mg)	ΔH <sub>m</sub> (mJ/mg)
100/0	57.0	116.8	150.4		-34.0	38.3
90/10	39.2	101.6	142.2	150.2	-22.9	24.7
85/15	31.0	93.0	137.0	147.8	-21.4	25.3
80/20	25.5	87.7	134.4	145.9	-22.6	28.2

# ポリ乳酸に可塑剤の添加

## 異なる可塑剤の比較



- ✓ TBC, TBACの添加により、 $T_g$ （ガラス転移温度）、 $T_c$ （結晶化温度）が低下
- ✓  $T_g$ の低下 → ポリマー分子間距離拡大による今分子鎖移動度の増加
- ✓  $T_c$ の低下 → 可塑剤が結晶核剤として機能

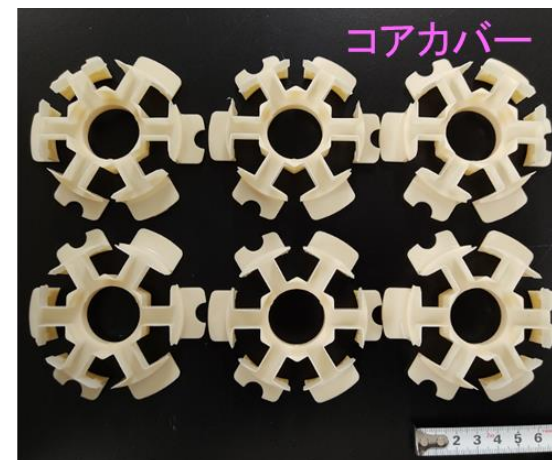


# まとめ

## (1) EuTPIブレンドによるバイオマスプラへの実用レベルの耐衝撃性付与

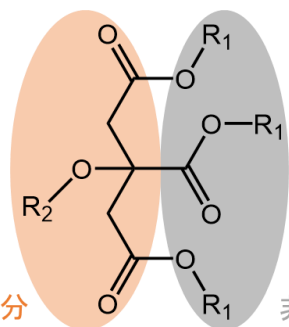
過酸化物を利用した動的架橋技術を利用することで、ポリ乳酸へのEuTPIの10%添加でアイゾット衝撃強度  $> 30\text{kJ/m}^2$  を達成した。

## (2) モデル製品の試作



## (3) クエン酸エステルの添加によるポリ乳酸柔軟化

クエン酸エステルのR1にブチル基であるTBCとTBACはPLAとの相溶性がよく、クエン酸エステルの添加量に伴い、 $T_g$ ,  $T_c$  が低下した。



Name	Code	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Tributyl Citrate	TBC	Butyl	H
Tributyl O-Acetyl Citrate	TBAC	Butyl	Acetyl
Tris (2-ethylhexyl) O-acetyl citrate	TEHAC	2-Ethylhexyl	Acetyl

## 展望

- モデル製品の試作
- EuTPI/ポリ乳酸に可塑剤添加効果

## 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ポリ乳酸樹脂組成物
- 出願番号 : 特願2022-011333
- 出願人 : 大阪大学
- 発明者 : 宇山 浩、徐 于懿、  
木場 悠史、阿部 周子

# お問い合わせ先

**大阪大学**

**共創機構 イノベーション戦略部門 知的財産室**

**<TEL> 06-6879-4861**

**<e-mail> [tenjikai@uic.osaka-u.ac.jp](mailto:tenjikai@uic.osaka-u.ac.jp)**