

生分解性ポリマーブレンドの溶融レオロジー特性 PBS/PCL および PBSA/PCL ブレンド系

Rheological properties of biodegradable polymer blend melts
Poly(buthylene succinate)/Poly(-caprolactone)
and Poly(buthylene succinate-co-buthylene adipate)/Poly(-caprolactone) blends

(山形大工) (学) 塚原幸哲
(正) 杉本昌隆、(正) 谷口貴志、(正) 小山清人

Compared with conventional polymers, many kinds of biodegradable polymer have great advantages of low environmental load. However, improvements of polymer properties are required in polymer processing because of the low processability of each biodegradable polymer. In this study, we examined the effects on the rheological properties of blending two biodegradable polymers Poly(buthylene succinate)(PBS), Poly(buthylene succinate-co-buthylene adipate)(PBSA), and Poly(-caprolactone)(PCL). From the experimental results, the increase of swell was observed in the specific blending ratio. But there was no correlation between the uniaxial elongational viscosity and the swell increase. In the results of shear viscosity, components of long relaxation time of polymer have some correlation with the swell increase. By the simplified blow molding test, the improvement of processability for blow molding in the PBS/PCL ratio of 70 to 30 and in the PBSA/PCL ratio of 70 to 30 was confirmed.

Keywords: PBS, PBSA, PCL, Blend, Uniaxial elongational viscosity, Shear viscosity, Swelling ratio

1. 緒言

生分解性ポリマーは、それ単体では剛性や成形加工性の問題があり、過酸化物の添加やブレンド等によって、それを改良しようという試みが広く行われている。生分解性ポリマーをブレンドするにあたって、スウェルに著しい変化が起こることが確認されている。

以前我々はポリブチレンサクシネート系樹脂 (PBS、PBSA) とポリ乳酸 (PLA) のブレンド系サンプルを用い、スウェルの増加は非相溶ブレンド内部の海島構造の構造緩和によるものであると結論付けた。そこで本研究では、溶解性パラメータが限りなく近いサンプルを用いることで界面張力を減少させ、成形加工性に優れたポリブチレンサクシネート系樹脂 (PBS、PBSA) ・ポリカプロラクトン (PCL) を様々な比率でブレンドし、ブレンド比による特性の変化、ならびにスウェルの形状変化を調べる事を目的とする。また、簡易ブロー成形評価法を用いる

Table 1 Physical properties of samples

Sample	M_w ($\times 10^4$)	M_n ($\times 10^4$)	M_w/M_n	T_m ()	T_g ()	Solubility parameter (J/cm^3) ^{0.5}
PBS	14	5.2	2.7	113	-39	20.3
PBSA	17	5.6	3.0	93	-47	20.3
PCL	12	7.0	1.7	60	-60	20.5

Tatsunori TSUKAHARA*, Mitsuhiro IMAIZUMI,
Masataka SUGIMOTO, Takashi TANIGUCHI and Kiyohito KOYAMA:
Yamagata University,
*Faculty of Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa,
Yamagata, 992-0038, JAPAN
TEL: 0238-26-3058 FAX: 0238-26-3411
E-mail: tukahara@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

事により、その成形加工性を評価する。

2. 実験

2-1. 試料

試料には表 1 で示している物性値をもつ昭和高分子 (株) 製のポリブチレンサクシネート系樹脂とダイセル化学工業 (株) 製のポリカプロラクトンを用い表 2 のブレンド比で混練した。また、比較用サンプルとしてブロー成形用 HDPE を用いた。

Table 2 Blend component

No.	Component(wt%)		No.	Component(wt%)	
	PBS	PCL		PBSA	PCL
PBS	100	-	PBSA	100	-
PBS90	90	10	PBSA90	90	10
PBS70	70	30	PBSA70	70	30
PBS50	50	50	PBSA50	50	50
PBS20	20	80	PBSA20	20	80
PCL	-	100	PBSA	-	100

2-2. 実験方法

1) 一軸伸長粘度測定

TA Instruments 製のエア加熱式一軸伸長粘度計 RME を用い、測定温度 140()で窒素雰囲気下にて実験を行った。

2) 動的せん断粘弾性測定

TA Instruments 製の ARES を用い、測定温度 140()で窒素雰囲気下にて行った。

3) 簡易ブロー成形評価法

東洋精機製のキャピログラフ 1C により、測定温度 160() 見かけのせん断速度: 76.0(1/s)で測定した。この方法はダイより押出されたサンプルのストランド長が、時間に応じてどのように変化していくかを測定したものである。

3. 結果と考察

Fig.1 にスウェル率のブレンドによる変化を、Fig.2 に一軸伸長粘度測定の結果を示す。一軸伸長粘度のひずみ硬化性の向上はなかった。Fig.2 の結果より、ブレンド系のサンプルにおいて、スウェルの増大とひずみ硬化性の間に相関はない事がわかった。Fig.3 に PBS/PCL 系における動的せん断弾性測定における貯蔵弾性率 G' の結果を示す。PBS、PCL 単体では G' の傾きが 2 を示し、最長緩和時間まで測定されている事がわかる。それに対し、スウェルの大きかった PBS70 は測定周波数範囲内で終端緩和に達していない。この事より、ブレンドによる内部構造の変化が貯蔵弾性率に何らかの影響を与えているという事がわかる。Fig.4 に簡易ブロー成形評価法の結果を示す。どのブレンド比のサンプルもブロー成形用 HDPE と同レベルのドロダウン性を有していることがわかる。このことからブロー成形にはある程度適していると思われる。(いずれも PBSA/PCL 系は同傾向のため省略。)

4. 結言

生分解性ポリマーブレンドによるスウェルの増大はサンプル内の内部構造の変化による影響であると考えられる。ブレンドによってドロダウン性も改良できた。

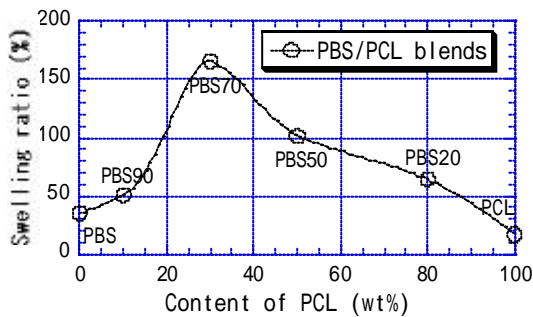


Fig.1 Swelling ratio as a function of content of PCL.

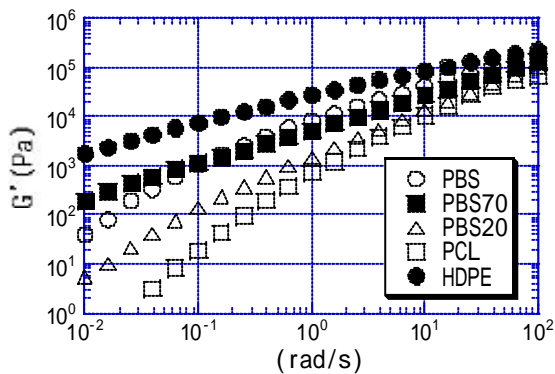


Fig.3 Storage moduli G' as a function of angular frequency for various PBS/PLLA blends samples at 140 (160 for HDPE)

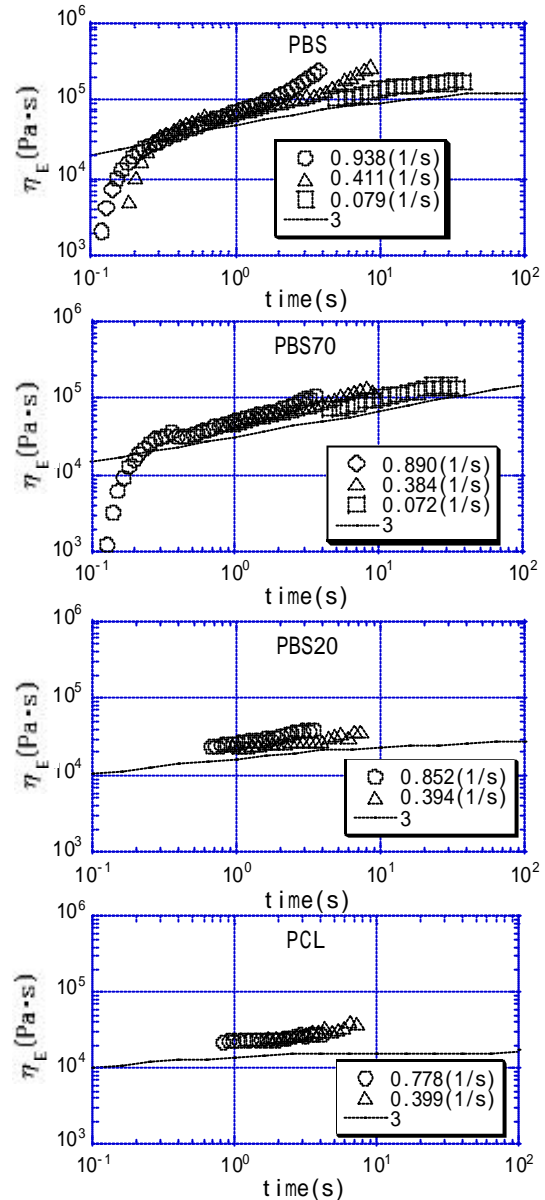


Fig.2 Uniaxial elongational viscosities of PBS/PCL blends for various strain rates

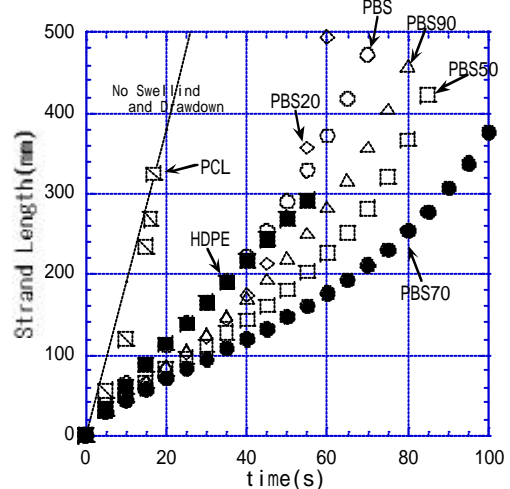


Fig.4 Time evolution of strand lengths for PBS/PCL blends in simplified blow molding.