

ポリ乳酸の鎖延長剤添加による溶融レオロジーと構造への影響

Influence on melt elongational viscosity and structure of poly (lactic acid)
by adding a small amount of chain extension agents

(山形大院理工) 田村孝、(正)杉本昌隆、(正)谷口貴志、(正)小山清人
(三菱樹脂(株)) (賛)根本友幸、(正)高木潤

Plastic wastes in the environment have continued to increase. Therefore industrialization of the bio-degradable plastic originated from plants is desired as one of solutions for this problem. As a bio-degradable plastic, an increasing attention has been paid to the poly (lactic acid) (PLA). However, since PLA lacks in moldability, an improvement of moldability has been an industrial subject. So we performed following method. Various chain extension agents, epoxy, carbodiimide and isocyanate type, were added to PLA to modify. These elongational viscosities of the PLA were measured. As results of measurement, modified PLA by epoxy type agents showed strain hardening, while modified PLA by carbodiimide or isocyanate type agents just showed higher melt viscosity than that of neat PLA.

Keywords: Poly (lactic acid), Strain hardening, Additives, Elongational viscosity

1. 緒言

ポリ乳酸 (PLA) は、原料が、石油のような枯渇資源ではなく、再生可能資源であるため環境にやさしいポリマーとして知られている。しかし、加工性に乏しいため、工業的にはあまり広まっていない。よって本研究では、ポリ乳酸に各種鎖延長剤を添加することにより、ポリ乳酸の溶融伸長粘度の向上を図った。また、ポリ乳酸と鎖延長剤の反応性について検討した。

2. 実験

2.1 試料

試料は、カーギル・ダウ社製の非晶性 PLA (NW4060D) を用いた。鎖延長剤としてイソシアネート系、カルボジイミド系、エポキシ系のものを用いた (Table 1, Table 2)。イソシアネート系とカルボジイミド系鎖延長剤 (1phr) は、混練後、真空乾燥機により 75 で反応させた。PLA とエポキシ系鎖延長剤 (2.5phr) は、混練機 (ラボプラストミル, 東洋精機) により 200 で反応させた。

2.2 測定

まず、鎖延長剤の PLA との反応性を検討するために、カルボジイミド系とイソシアネート系は分子量分布を、エポキシ系は混練時におけるトルクを測定した。イソシアネート系とカルボジイミド系サンプルは、分子量分布が一番広

くなる時間まで、エポキシ系サンプルはトルクが最大となる時間まで反応させた。鎖延長剤で改質した PLA と改質されていない PLA を一軸伸長粘度測定機 (RME, TA Instrument) で測定した。エポキシ系鎖延長剤で改質した PLA と未改質の PLA は、MALLS-SEC 測定を行った。また、同サンプルの NMR による構造分析を行い、反応様式と高次構造を推測する。

3. 結果と考察

3.1 鎖延長剤の反応性

カルボジイミド系やイソシアネート系鎖延長剤は 75 で反応させた。カルボジイミド系は、6時間で、イソシアネート系は、4時間で分子量分布が一番広くなり、その後、分解が進む (Fig.1)。エポキシ系鎖延長剤を用いた場合、15 ~ 25分にトルクのピークがあり、その後粘度は減少していく (Fig.2)。これは、鎖延長剤により PLA の分子鎖が延長され、粘度が高くなり、その後、分子鎖を延長するための鎖延長剤の量が少なくなり、PLA の熱分解速度の方が鎖延長剤の反応速度より速くなるためである。また、Epo-A、-B、-C、-D の順に反応が速いことがわかる。これは、鎖延長剤の一分子鎖当りのエポキシ基の数に対応すると考えられる。一分子鎖当りのエポキシ基の数はその分子量または、エポキシ価に依存するもので、共にその値が高ければ高いほど、一分子鎖当りのエポキシ基の数は多くなる。故に、エポキシ価が同じものでも、分子量の違いによりその反応速度は大きく変わる。

3.2 一軸伸長粘度

一軸伸長粘度を比較することによりカルボジイミド系もしくはイソシアネート系とエポキシ系の鎖延長剤の PLA に対する反応性が大まかに把握できる (Fig.3、Fig.4)。カルボジイミド系もしくは

T. Tamura, M. Sugimoto, T. Taniguchi, K. Koyama,
T. Nemoto* and J. Takagi*
Department of Polymer Science and Engineering,
Yamagata University
3-4-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata, Japan 992-8510
Tel: 0238-26-3058, Fax: 0238-26-3411
*Mitsubishi Plastics, Inc.

イソシアネート系鎖延長剤で改質した PLA は未改質 PLA に対して微かに線形粘度が高くなっているのに対して、一方、エポキシ系の鎖延長剤は、線形粘度が高くなるだけでなく、非線形粘度にまで影響を与えている。非線形粘度に影響を与える因子としては、長鎖分岐もしくは、超高分子量成分といわれていることから、カルボジイミド系やイソシアネート系よりもエポキシ系の鎖延長剤の方が PLA と反応が進み、分子鎖が延長されていることがわかる。それは、Fig.5 からわかる。Fig.5 は、慣性半径と分子量の関係を示した図であるが、改質前の PLA と改質した PLA を比較すると、明らかに改質した PLA の慣性半径が小さくなっていることがわかる。これは、改質後の PLA には複雑な分岐が存在することを示している。エポキシ系とその他の鎖延長剤の反応の違いは、それぞれの鎖延長剤の官能基に由来するものと考えられる。PLA の末端基は水酸基もしくは、カルボキシル基と考えられる。そして、本研究で用いた鎖延長剤のうちカルボジイミドやイソシアネートは、水酸基との反応が、エポキシの場合は、カルボキシル基との反応がよりよく進むことが知られている¹⁾。

よって、エポキシ系鎖延長剤の方が PLA とよく反応した理由としては、PLA の末端基は水酸基よりもカルボキシル基の方が多いためであると考えられる。

4. まとめ

エポキシ系の鎖延長剤を添加することによりひずみ硬化することがわかったカルボジイミド系、イソシアネート系鎖延長剤により、熔融粘度が向上した。ポリ乳酸は、末端に COOH 基を多く持つと考えられる。エポキシ系の方が、カルボジイミドやイソシアネート系鎖延長剤よりもポリ乳酸とよく反応した。NMR 解析については当日示す。

Table 1 Carbodiimide and isocyanate type chain extension agents

| コード | 鎖延長剤 | 加熱時間 (hr) |
|-------|-----------|-----------|
| Car-A | カルボジイミド A | 6 |
| Car-B | カルボジイミド B | 6 |
| Car-C | カルボジイミド C | 4 |
| Iso | イソシアネート | 6 |

Table 2 Epoxy type chain extension agent

| コード | 鎖延長剤 | | | | |
|-------|--------|----------|---------------|-------------|--|
| | 組成 | 分子量 (Mw) | エポキシ価 (meq/g) | エポキシ基 / 分子鎖 | |
| Epo-A | エポキシ A | 11000 | 1.8 | 0.46 | |
| Epo-B | エポキシ B | 9700 | 1.4 | 0.32 | |
| Epo-C | エポキシ C | 9000 | 0.7 | 0.15 | |
| Epo-D | エポキシ D | 2900 | 1.4 | 0.09 | |

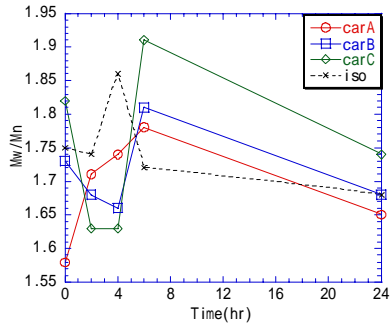


Figure 1 Reactivity of carbodiimide and isocyanate chain extension addition(1 phr)

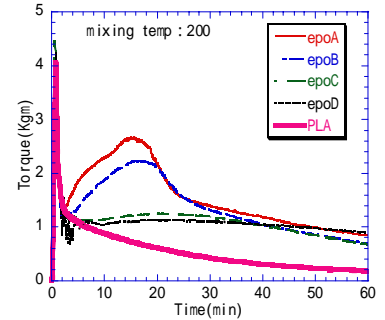


Figure 2 Reactivity of epoxy chain extension addition

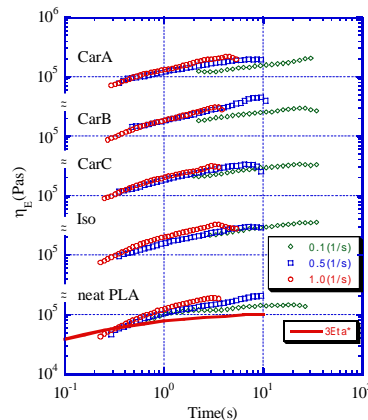


Figure.3 Uniaxial elongational viscosity of carbodiimide or isocyanate chain extension addition modified PLA and neat PLA.

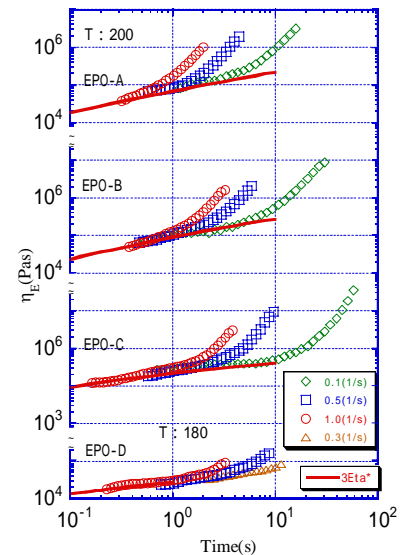


Figure.4 Uniaxial elongational viscosity of epoB

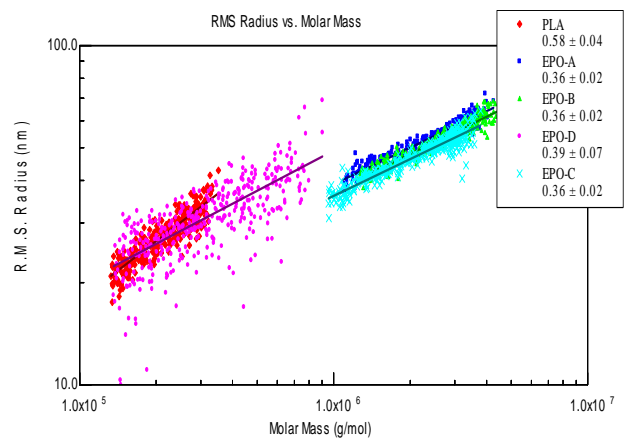


Figure5 Parallel between R.M.S. radius of unmodified PLA and that of modified PLA.