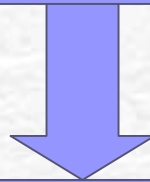


# ポリ乳酸の鎖延長剤少量添加 による熔融伸長粘度の向上

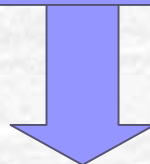
(山大院理工) 田村孝 杉本昌隆 谷口貴志 小山清人  
(三菱樹脂株) 根本友幸 高木潤

# 背景

化石資源の枯渇が問題視されている今日  
プラスチックを石油から作るのは問題がある。



生分解性ポリマーの中でも特に原料が植物  
由来のポリ乳酸が着目されている。



溶融粘度・溶融張力が低く、成形にやや難がある。

# 目的

熔融特性を改質することにより  
成形性を向上させる

# 改質方法

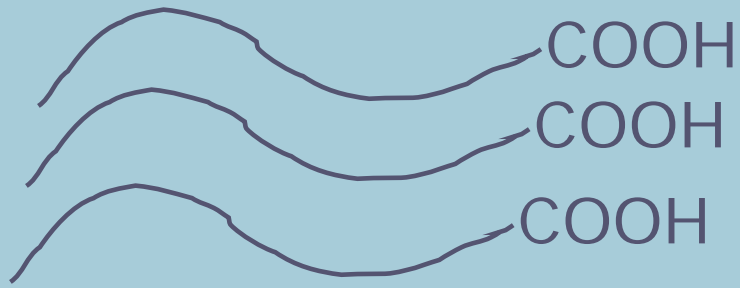
## 鎖延長剤(エポキシ系・イソシアネート系・・・)

ポリ乳酸は、ポリエステルであるので、末端にCOOH基もしくは、OH基があると思われる。

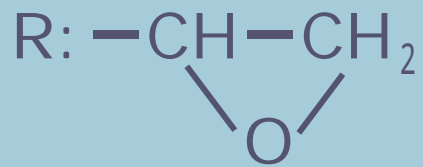
そこで、COOH基と反応性の高いエポキシ系、OH基と反応性の高いカルボジイミド、イソシアネート系鎖延長剤を用いた。

# 鎖延長剤

## エポキシ系

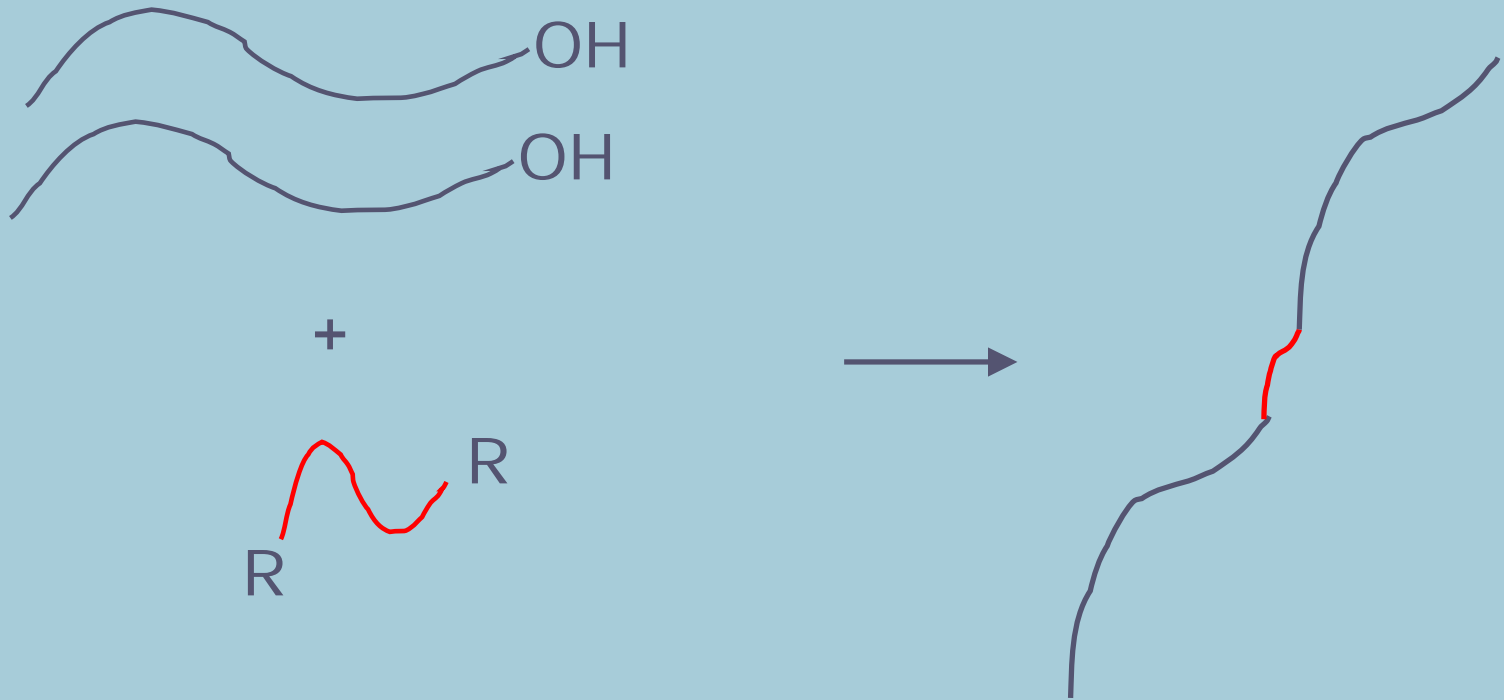


+



# 鎖延長剤

イソシアネート系orカルボジイミド系



R: - N=C=O or - N=C=N - R'

# 実験装置

- ☞ GPC-MALLS Wyatt Technology corporation
- ☞ RME TA Instrument社製
- ☞ Laboplastmill 東洋精機製

# 実験

## 試料(エポキシ系)

| コード   | 組成                 | 分子量   | エポキシ価<br>(meq/g) | エポキシ基の数<br>(個/分子鎖) |
|-------|--------------------|-------|------------------|--------------------|
| EPO-A | スチレン・<br>アクリル<br>系 | 11000 | 1.8              | 0.46               |
| EPO-B |                    | 9700  | 1.4              | 0.32               |
| EPO-C |                    | 9000  | 0.7              | 0.15               |
| EPO-D | アクリル<br>系          | 2900  | 1.4              | 0.09               |

### 混合割合

非晶性PLA : 鎖延長剤 = 100 : 2.5

非晶性PLA : L体、D体共重合体 (D体約12%)

カーギル・ダウ社製



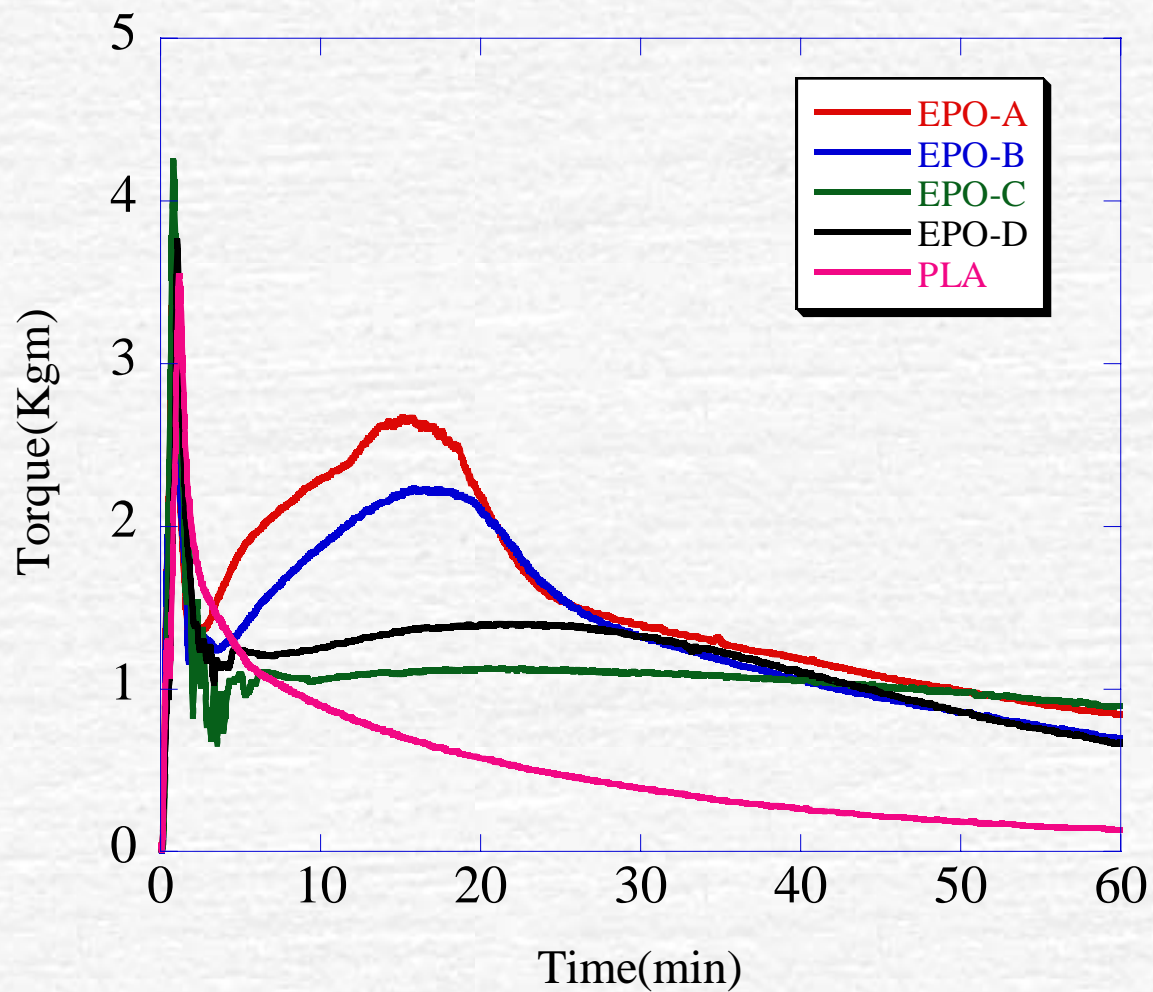
# 実験

## 試料(カルボジイミド、イソシアネート系)

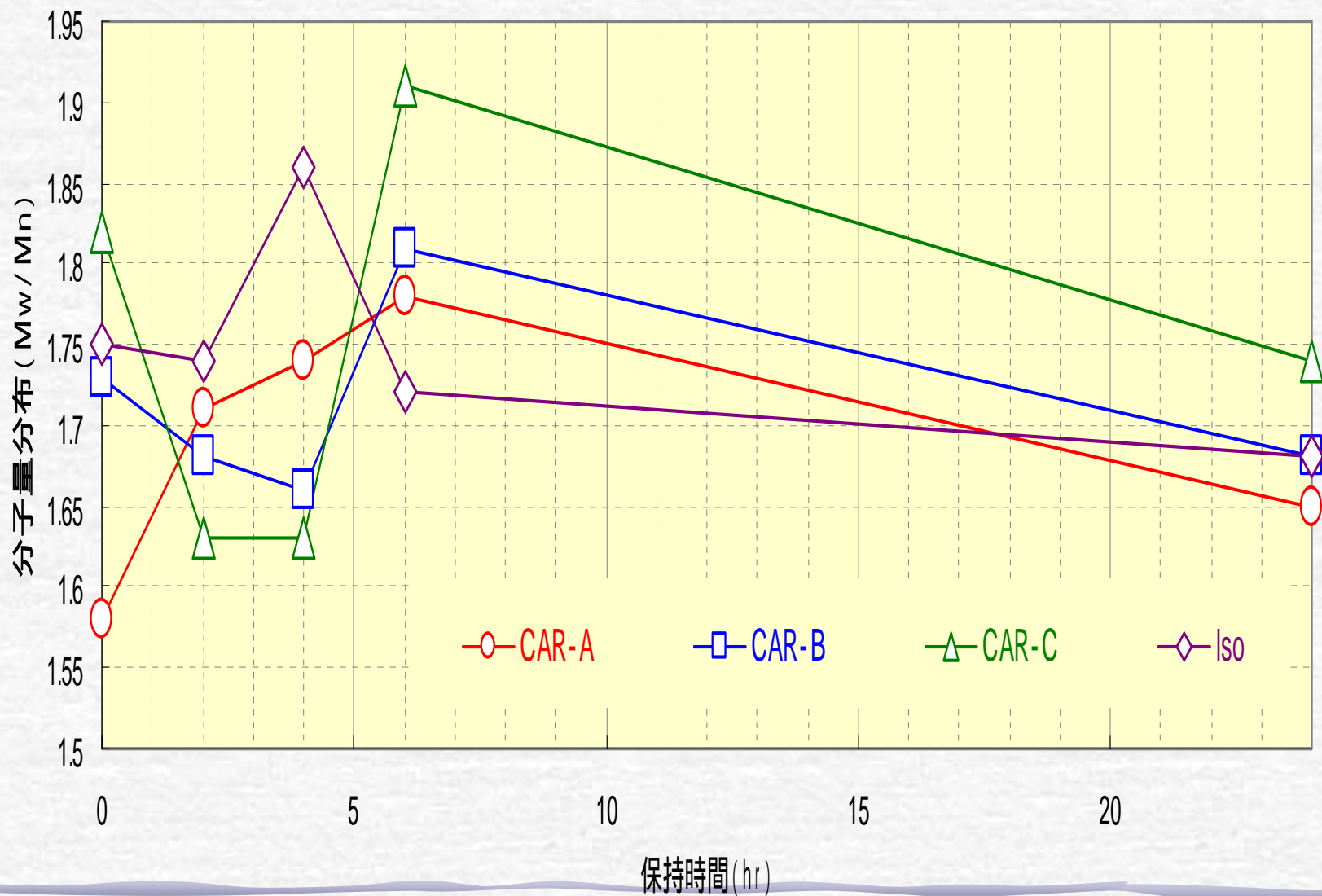
|       | 化合物    | 添加物      | 化合物/添加物 | 加熱時間(hr) |
|-------|--------|----------|---------|----------|
| CAR-A | 非晶性PLA | カルボジイミドA | 100/1   | 6        |
| CAR-B |        | カルボジイミドB |         | 6        |
| CAR-C |        | カルボジイミドC |         | 4        |
| Iso   |        | イソシアネート  |         | 6        |

加熱温度: 75度

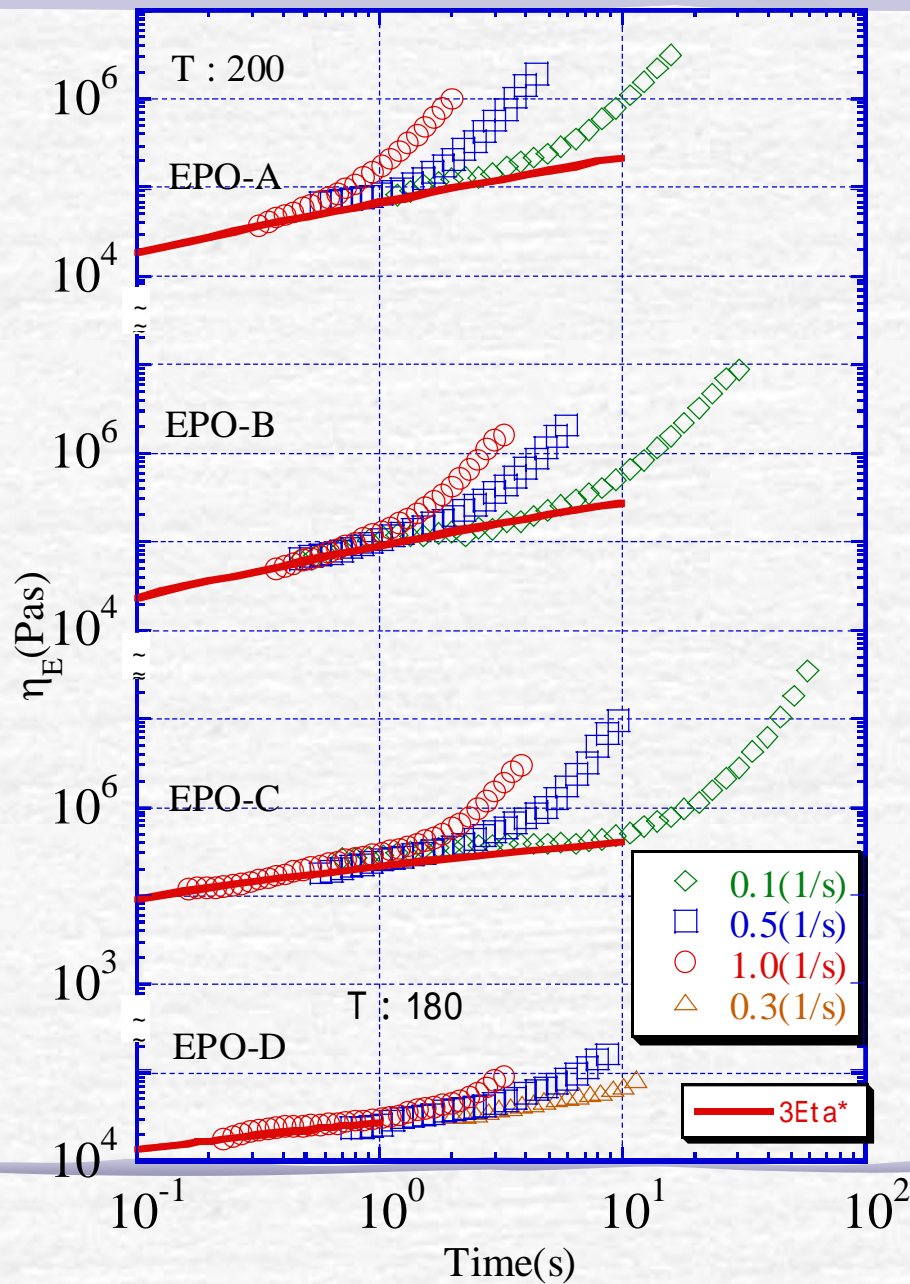
# 混練結果



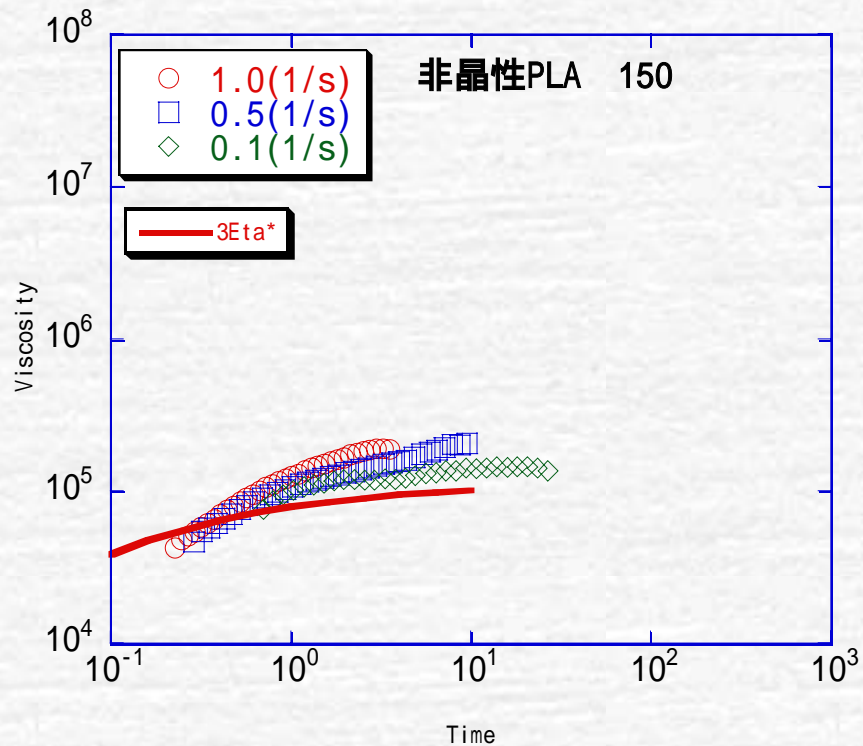
# 加熱時間に対する分子量分布



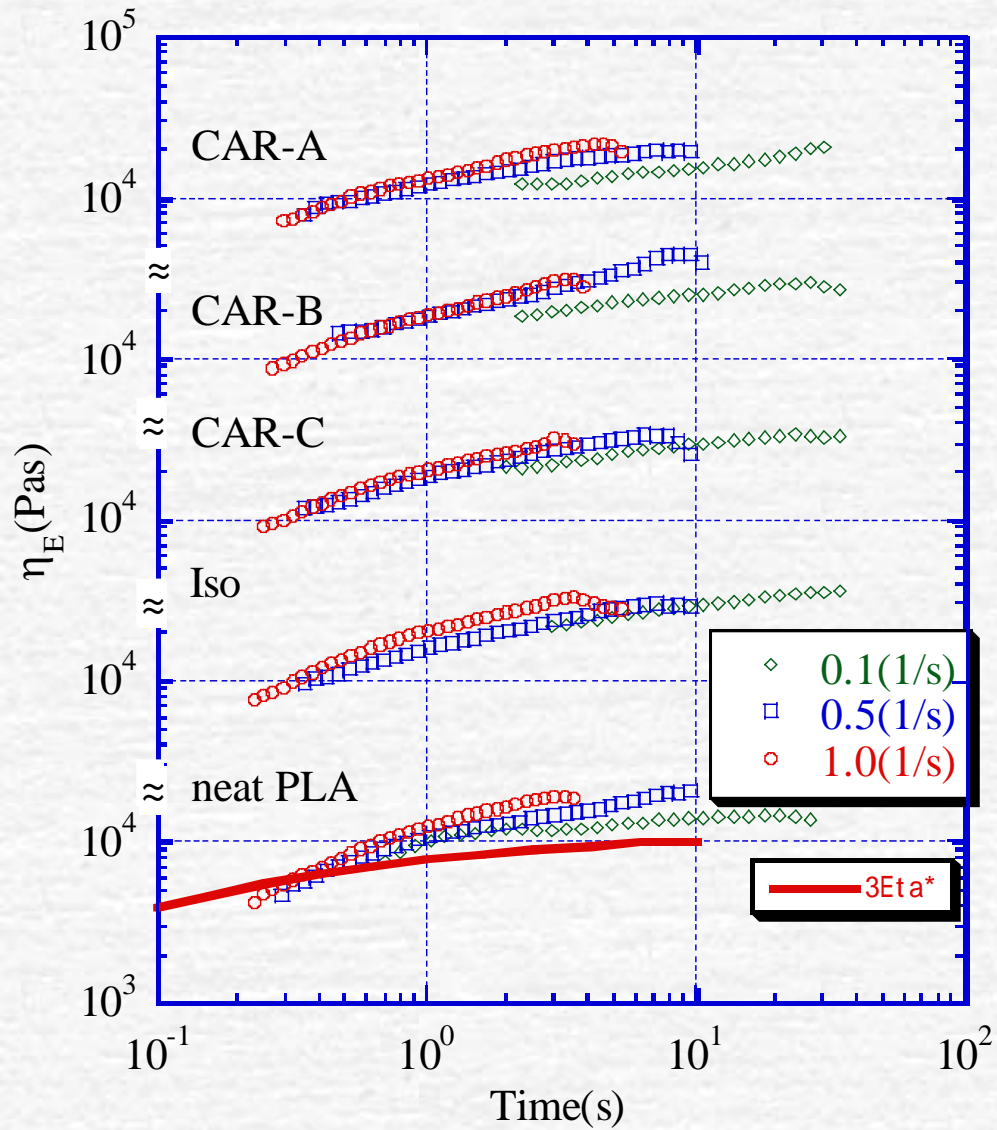
# 測定結果(RME)



## 測定温度150



# 測定結果(RME)

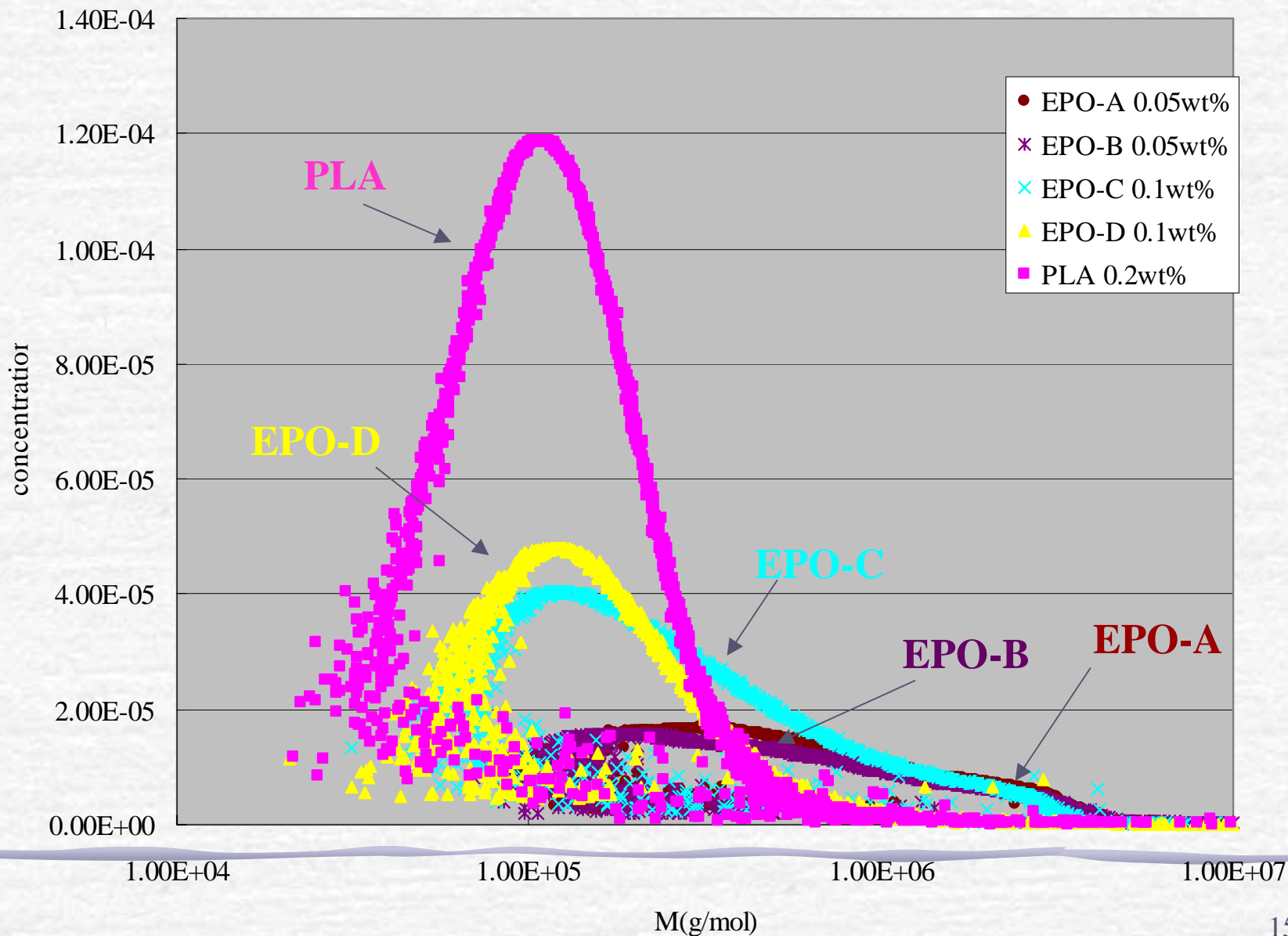


# 測定結果(GPC-MALLS)

| サンプル  | Mn      | Mw      | Mz       | Mw/Mn | Mz/Mn |
|-------|---------|---------|----------|-------|-------|
| PLA   | 92,000  | 133,000 | 242,000  | 1.44  | 2.63  |
| EPO-A | 276,000 | 684,000 | 1726,000 | 2.48  | 6.25  |
| EPO-B | 257,000 | 620,000 | 1684,000 | 2.41  | 6.55  |
| EPO-C | 143,000 | 363,000 | 1172,000 | 2.54  | 8.2   |
| EPO-D | 115,000 | 177,000 | 589,000  | 1.54  | 5.12  |

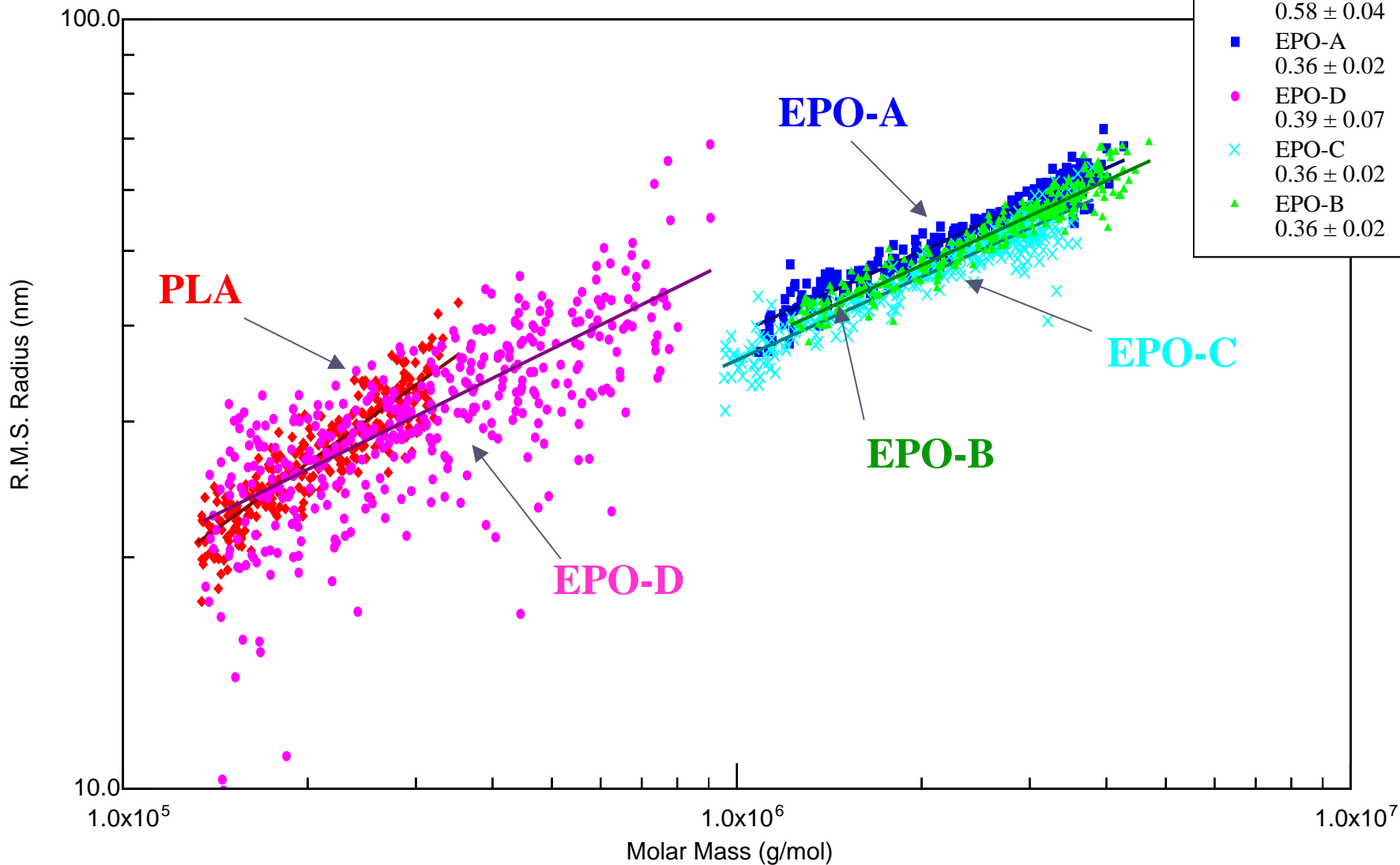
# 測定結果(GPC-MALLS)

分子量分布



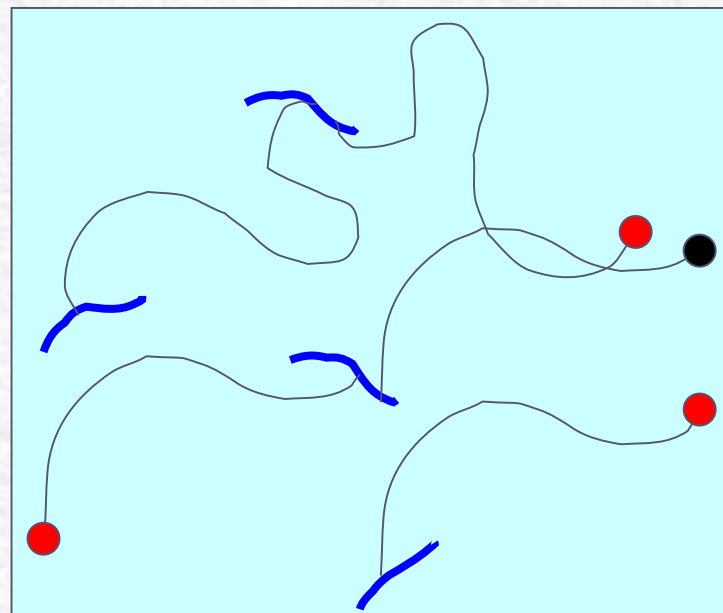
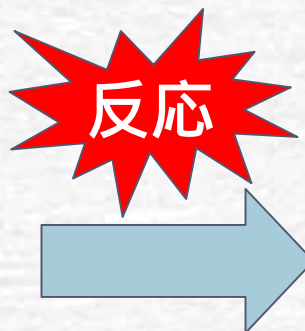
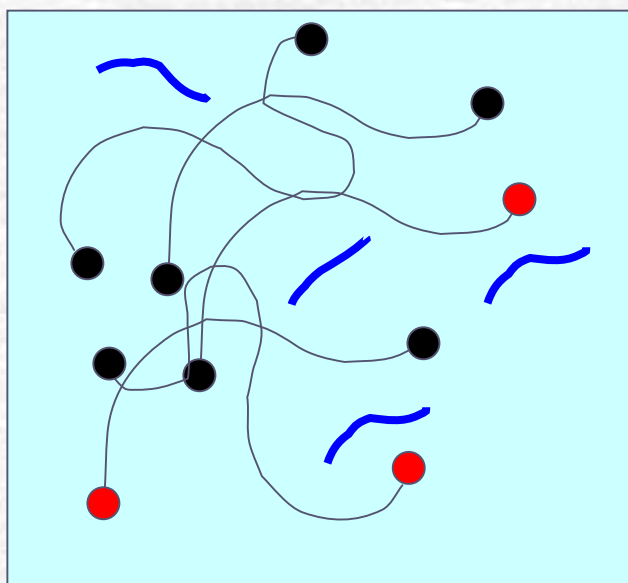
# 測定結果(GPC-MALLS)

RMS Radius vs. Molar Mass





# エポキシ系鎖延長剤の反応(イメージ)



●:COOH

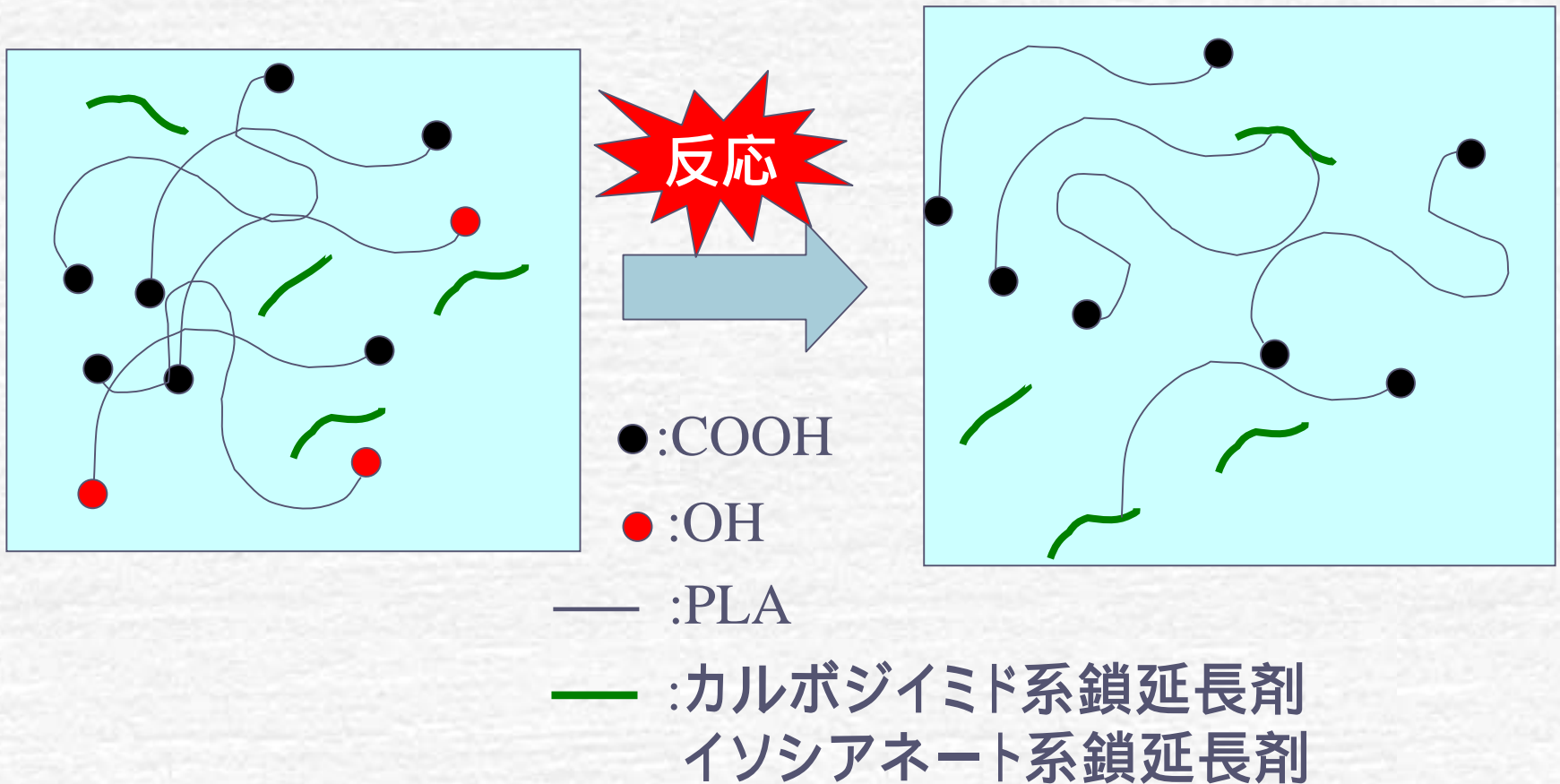
●:OH

— :PLA

— :エポキシ系鎖延長剤

エポキシ基の反応性は、COOH > OHであるので、COOH基がPLAの末端に多く存在した為に反応が良好に進んだ。

# イソシアネート系・カルボジイミド鎖延長剤 の反応(イメージ)



イソシアネート基 / カルボジイミド基の反応性は、OH > COOH  
であるので、PLA末端にOH基があまり存在しなかったので反応が  
うまく進まなかった。

# 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、溶融粘度が向上した。
- ❖ 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。