

ポリ乳酸/クレイナノコンポジットの溶融伸長粘度特性の制御

Control of melt elongational viscosity of poly (lactic acid)/clay nanocomposite

(山形大院理工) (学) 田村孝、(正) 西岡昭博、(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. On the other hands, from ancient days in the field of polymer processing various fillers were added to polymers. But these fillers were less of small. So efficiency per unit volume is no good. So we performed following method. Various nanoscale clays were added to PLA, and we control property of melt elongational viscosity.

Keywords: Poly (lactic acid), Clay, Nanocomposite, 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。成形加工性の改善のために、我々は、以前、鎖延長剤の添加により溶融伸長粘度特性の向上に成功した。しかし、マトリクスである PLA は環境にやさしいポリマーであるが、添加している鎖延長剤は環境によいとはいえないものだった。その代替の添加剤として、本研究では、ナノクレイを用いた。

ナノクレイは安価で、環境面の問題もないと思われる。そして、今までの研究ではナノクレイを分散させることで、諸物性の向上がみられてきた。より良い分散を可能にすれば、予想をしない様な効果が得られることも期待される。しかし、その分散制御はそれほど簡単なものではない。クレイの分散方法としては、クレイとモノマーを適当な溶媒中に分散させ、ケイ酸塩層が剥離した状態で重合を行い、層間にポリマーを介在させる方法、クレイとポリマーを溶媒に分散させポリマーを介在させる方法、機械的な混練による分散法の3つがある。前者2つの方法は比較的、分散状態が良いことが知られている。それに比べると、後者の機械混練を用いた分散制御は簡素な方法ではあるが、あまり良い結果が得られていないというのが現状である。本研究では、天然資源であるナノクレイを

用い、機械混練による分散を試みる。さらに PLA/クレイ材料の一軸伸長粘度特性を明らかにする。

2. 試料と実験

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。ナノクレイは Elementis 社製と Southern clay 社製のものをを用いた。共に既に有機変性されたものである。試験用サンプルは、PLA と 5wt% の有機変性クレイを二軸押出機 (テクノベル社製, L/D=45) により 200 で混練して作製した。

2.2 実験

クレイの分散の程度を見るために広角 X 線回折解析を行い、層状ケイ酸塩の層間隔を測定した。測定するサンプルは、クレイ単体と PLA 単体とそれぞれのブレンド物である。クレイ単体は反射型、ブレンド物は透過型で解析を行った。次に、試料の動的せん断での時間依存性、周波数依存性を検討するために、せん断動的粘弾性測定装置 (ARES, TA instrument) により 150、窒素雰囲気下で測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 クレイの分散性

クレイ単体の回折図を Fig.1、PLA 単体及びそれぞれのブレンド物の回折図を Fig.2 に示す。Clay-B のケイ酸塩層の層間隔は、およそ 1.8nm ($2\theta=4.9^\circ$) であった。Clay-A のケイ酸塩層の層間隔は、Fig.1 からはっきりとは確認することが出来なかった。しかし、およそ $2\theta=4.8^\circ$ ではないかと思われる。つまり層間隔はおよそ 1.9nm と推測される。

さらに Fig.2 より、結晶のピークは存在しないので本研究で用いた PLA は非晶性 PLA であることがわかる。PLA と Clay-A の複合体は、ブレンドする

T. Tamura, A. Nishioka, 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.

ことにより層間が広がり、 $d=3.56\text{nm}$ ($2\theta=2.48^\circ$) となった。Clay-B との複合体も同様に、 $d=3.61\text{nm}$ ($2\theta=2.448^\circ$) で、層間が広がった。これは、クレイを有機処理したことにより、ケイ酸塩層の層間に PLA の分子鎖が挿入し、ケイ酸塩層の間隔が広がったものと思われる。

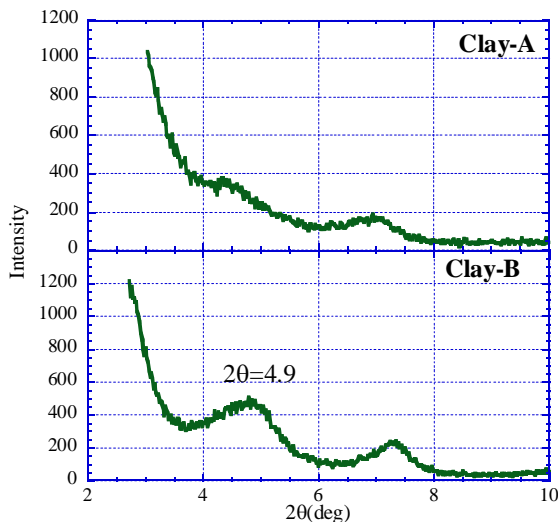


Fig.1 WAXD profiles of Clay. The width between silicate layers of Clay-A should be the more thin than that of Clay-B.

3.2 動的せん断粘弾性測定

一定歪み、一定周波数における PLA/Clay-B の時間依存性を Fig.3 に示す。Fig.3 では、同じサンプルで、異なった周波数(10, 0.1[rad/s])のデータを比較している。周波数 10[rad/s]の場合、時間が経つにつれて貯蔵弾性率 G' は減少していることがわかる。一方、周波数が 0.1[rad/s]と比較的、低周波数の場合、 G' が上昇していることがわかる。 G' が上昇しているということは、何らかの構造を形成しているものと考えられる。

一般に、せん断速度の速いほうが効率的に構造形成が成されると推測される。Fig.3 の結果はそれとは逆の結果となった。これは、マトリクスである PLA がせん断により流動するときにかかるクレイへの張力と、クレイと PLA 間の界面張力との関係が重要であると考えられる。周波数が高い場合、界面張力よりも流動による張力のほうが強くなるため、PLA とクレイの間で滑りが起こり、PLA の流動にクレイは追従できなくなる。逆に、低周波数のときは、PLA とクレイ間の界面張力のほうが高いため、PLA の流動がクレイに効率的に伝わり、クレイ自体に流動による荷重がかかると考えられる。これにより、積層が剥がれクレイの分散が進んだものと推測される。

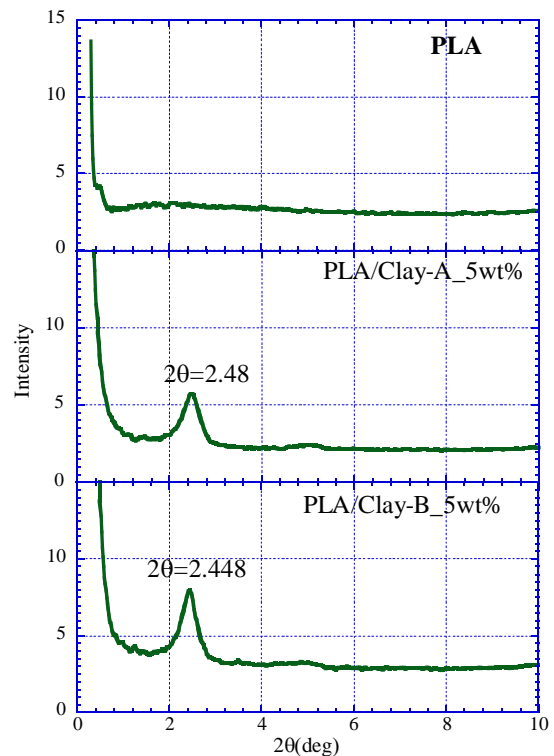


Fig.2 WAXD profile of PLA and PLA/Clay composite. The sample shape is plate, which thickness is about 1mm.

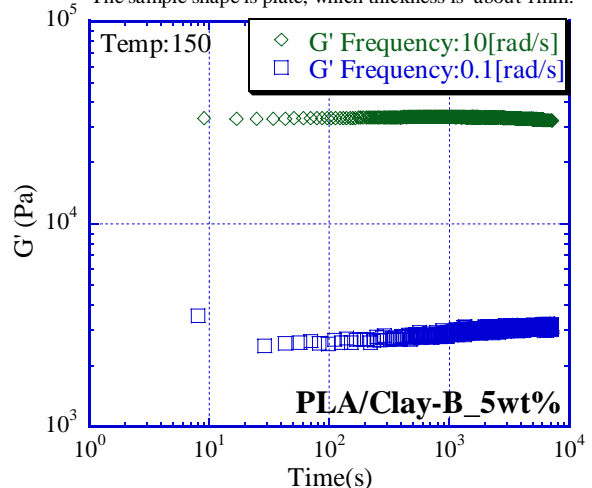


Fig.3 The time dependence of G' under different frequency for PLA/Clay-B composite.

4. 結論

クレイは低せん断速度または低周波数の影響を強く受ける可能性がある。伸長粘度特性においても、低伸長歪み速度での影響は高いものと予測される。また、積層の剥離は、低周波数の動的せん断が大きく影響すると推測される。一軸伸長粘度測定の結果は当日示す。

5. 参考文献

- ・ポリ乳酸の差延長剤少量添加による熔融伸長粘度特性の向上, 成形加工シンポジウム'04, 23, 2004
- ・New polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 1. Preparation, Characterization, and Properties, Macromolecules 2002, 35, 3104-3110