ポリブチレンアジペートテレフタレート発泡体の収縮防止法 Preventing shrinkage in polybutylene adipate terephthalate foams

(山形大)○(学) 秋山友飛, (正) Sathish K. Sukumaran, (正) 杉本昌隆

Upon foaming using carbon dioxide, polybutylene adipate terephthalate (PBAT) exhibits significant rapid expansion followed by gradual shrinkage to a much lower expansion ratio. The reason for the shrinkage is believed to be the difference in the rate at which carbon dioxide and air permeate through the foam. To reduce the difference and obtain a high expansion ratio PBAT foam, we investigated the effect of adding a nonionic surfactant and an organically modified nanoclay to the polymer by measuring the change in the expansion ratio with the time elapsed after foaming. While the addition of organically modified nanoclay slowed down the shrinkage of the foam, the post-shrinkage expansion ratio was close to that of the pure polymer foam. The addition of the nonionic surfactant, on the other hand, had little effect on the time-dependent shrinkage.

Keywords: Polybutylene adipate terephthalate, biodegradable plastic, physical foaming, carbon dioxide, foam shrinkage

1. 緒言

ポリブチレンアジペートテレフタレート (PBAT) は生分解性樹脂で、他の生分解性樹脂に比べ高い破断伸びを持つため、農業用フィルムやレジ袋等に利用されている。PBATを発泡成形することで発泡スチロールなどの梱包材や食品容器に代替が期待できる。しかし、二酸化炭素 (CO₂)を用いた発泡成形では発泡後の収縮が著しく、高倍率な発泡体を得るのが困難なこと、収縮で生じるしわによる外観不良などの問題がある。収縮の原因として、気泡内の CO₂ と大気の透過速度に差があり、CO₂が大気より速く透過するため、圧縮力が生じるからと考えられているり。そこで本研究では、PBAT に界面活性剤やナノ粒子等を添加することで、収縮を防止できるか検討する。

2. 実験方法

2-1. サンプル

PBAT(BASF 製)に、二次元粒子である有機修飾 ナノクレイ(ホージュン製)または、非イオン系界

Yuhi Akiyama, Sathish K. Sukumaran, Masataka Sugimoto

Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University

*4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510,

Tel: 0238-26-3058, Fax: 0238-26-3411 Email: sugimoto@yz.yamagata-u.ac.jp 面活性剤であるポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテルを二軸コニカル型混練機 (MC15C, Xplore Instruments)にて 150°Cで 10 分間、溶融混練した。

2-2. 発泡実験

発泡実験はオートクレーブを用いた。含浸・ 発泡温度は 105 \mathbb{C} 、含浸圧力 15 MPa、30 分間 CO_2 を含浸させた。その後、大気圧まで急減圧する ことで発泡体を得た。

減圧後、オートクレーブから取り出して大気中に放置し、いくつかの時間で発泡体の比重を測定し、発泡倍率の発泡後の経過時間依存性を調べた。(発泡倍率(Er)は発泡前後の比重差により算出した。)

3. 実験結果および考察

3-1. 有機修飾ナノクレイ(m-C)の添加

m-C は高アスペクト比の二次元粒子のため、ガスが粒子を迂回して透過することで透過経路長が増加し、ガスバリア性が向上する 2 。ここでは PBAT に添加することで CO_{2} の透過速度を低下させ、圧縮力が小さくなることを期待して添加した。

図1に PBAT 単体、PBAT/m-C5wt%の発泡体の Er の経過時間依存性のグラフを示す。PBAT 単体 は、Er が 37 倍から 20 分間で 6 倍程度に急激に 減少し、その後はほぼ一定値となった。m-C 添加系のEr は、発泡直後はPBAT 単体とほぼ同じ 38 倍で、その後低下するがその傾きはPBAT 単体の発泡体よりも小さく、一定値になるまで 60分と長くなった。 CO_2 の透過速度は低下したと考えられるが、最終的な発泡体の倍率は約 6 倍と未添加系と同じ結果になった。また、最終的な発泡体率に違いが出なかった理由として、m-C 添加によって、 CO_2 の透過速度は小さくなったが、同時に大気の透過速度も小さくなったが、適速度の差を埋めることができず圧縮力が生じてしまったからだと考えられる。

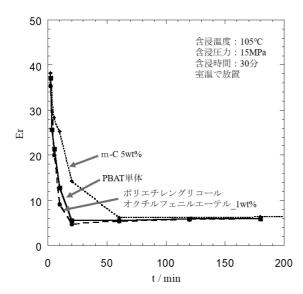


Fig.1 Dependence of the expansion ratio, Er, on the time elapsed after foaming, t, for PBAT,
PBAT/(organic modified nanoclay) and PBAT /
(Polyethylene glycol octylphenyl ether) foams.

3-2. 非イオン系界面活性剤の添加

非イオン系界面活性剤は CO_2 と樹脂の間を取り持つと考えられており、過去に PS へ添加することで発泡倍率を向上させている 3 ことから CO_2 との親和性が高いと考えられる。

非イオン系界面活性剤を添加することで、CO₂ の透過速度のみを遅くし、透過速度の差を小さくすることを期待して添加した。

図 2 に PBAT 単体、PBAT/非イオン系界面活性 剤 1wt%の発泡体の Er の経過時間依存性のグラフを示す。非イオン系界面活性剤添加系では発 泡倍率が、35 倍から 20 分間で 6 倍程度に減少し、 PBAT 単体と変わらない結果となった。この界面 活性剤は、CO₂と親和性が高いと思われるが、こ の結果については今のところ不明である。

4. 結言

CO₂の透過速度を制御し、PBAT 発泡体の収縮を抑えるために、有機修飾ナノクレイ、非イオン系界面活性剤を添加した。有機修飾ナノクレイ添加系では収縮する速度は遅くなったが、収縮後の発泡倍率は単体と同じになった。これはCO₂の透過と同時に大気の透過も遅くしてしまい透過速度の差を小さくできていないためだと考えられる。非イオン系界面活性剤添加系はPBAT 単体と同様の収縮挙動となり、収縮防止の効果は得られなかった。

今後は、CO₂の透過速度のみを抑える方法や、マトリックスの剛性を上げる方法を検討していく。

参考文献

- Z. Wang, J. Zhao, G. Wang, Z. Xu, A. Zhang, G. Dong, G. Zhao, *Journal of CO₂ Utilization*, 64 102149 (2022)
- J. J. Decker, K. P. Meyers, D. R. Paul, D. A.
 Schiraldi, A. Hiltner, S. Nazarenko , *Polymer*, 61, 42-54(2015)
- 3) 佐野一樹 山形大学 学士学位論文 (2016)