

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-10-15

粘土／リグニン充填バイオマスポリアミドの劣化機構の解明

AKAGAWA, Tatsuya / 赤川, 達哉

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

65

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2024-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030643>

粘土／リグニン充填バイオマスポリアミドの劣化機構の解明

ELUCIDATING THE DEGRADATION MECHANISM OF CLAY/LIGNIN-FILLED BIOMASS POLYAMIDES

赤川達哉

Akagawa TATSUYA

指導教員 渡邊雄二郎

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Organically modified clay/PA11 nanocomposites and glycol-modified lignin (GL)/PA11 composites were prepared at various blending ratios. These materials underwent thermal deterioration tests (150°C, ~280hours) and photodegradation tests (~1000 MJ/m²) under atmospheric conditions. The results revealed that the oxygen diffusion, which causes deterioration in the clay/PA11 nanocomposite, was suppressed by the barrier effect of the clay nanosheets, thereby reducing the rate of thermal deterioration. On the other hand, the GL/PA11 composite material was able to suppress UV deterioration due to the UV absorption and radical scavenging properties of GL.

Key Words: polyamide 11, glycol lignin, clay, nanocomposite, degradation, mechanical properties

1. 緒言

近年、高分子産業ではカーボンニュートラルの観点からバイオマス資源の活用が求められている。再生可能なバイオマス資源の利用は、プラスチック廃棄物をリサイクル、アップサイクルする技術開発において特に注目されている。膨大なバイオマス資源の中でリグニンは豊富なヒドロキシル基を有しており、優れた抗酸化効果をもたらすことが期待されるものの、その応用検討は十分ではない。

このバイオマスの波及には持続可能性の面から 3R(リデュース, リユース, リサイクル)の徹底が必要とされており、さらにはサーキュラーエコノミーを念頭に材料の長寿命化の検討が重要となっている。粘土-ポリマーナノコンポジットは機械的性質、耐熱性、難燃性が向上されるばかりでなく、ガスバリア性にも優れるため^[1]、高分子製品の劣化に影響する分子侵入を抑制する効果、すなわち材料の長寿命化が期待できる。この様な背景から、本研究ではスギ由来の工業リグニン(グリコールリグニン, GL^[2])をポリアミド 11 (PA11)にブレンドした複合材料(PA11/GL)と耐久性に優れる粘土-ポリマーナノコンポジット(CPN)における GL と粘土の劣化に及ぼす影響を調べる。

2. 実験方法

2.1 複合材料作製

バイオマスポリマーとしてトウゴマを原料とするポリ

アミド PA11 (Rilsan, アルケマ社製)を使用した。充填材には、膨潤性合成フッ素マイカ FM (ME-100, コープケミカル社製)をビスヒドロキシエチルメチルオクタデシルアンモニウム (C18OH) で修飾した層間化合物を使用した (C18OH-FM と表記)。コンポジット試料は、PA11 ペレットに C18OH-FM を 3, 5, 7 wt%, GL を 10, 20, 30 wt%それぞれ配合し、215~235°Cで溶融混練してペレット調製した。比較試料として FM 充填コンポジットも調製した。PA11 中に C18OH-FM をシリケート換算で 5 wt%配合した試料の場合、PA11/C18OH-FM_5 と表記する。

2.2 水蒸気バリア試験

ポリアミドの劣化による物性低下現象としては、吸湿による膨張と外部応力による環境応力破壊が挙げられる。そこでバリア性向上が期待できる PA11/C18OH-FM についてプレスフィルムを成形し、X線回折 (XRD) 測定およびカップ法による水蒸気透過試験 (JIS Z 0208, 60°C) を実施した^[1]。

2.3 促進劣化試験

小型射出成形機を用いて、シリンダー温度 220°C、金型温度 80°Cでダンベル試験片 (ISO527-2) を成形した。これらの試験片は大気雰囲気下において 150°Cで熱老化試験 (~280 時間)、メタルハライド(530 W/m²)を用いて UV 照射試験 (~1000 MJ/m²) を行い、赤外吸収スペクトル (FT-IR)、示差走査熱量計 (DSC)、引張試験による物性評価を実施した。

3. 結果及び考察

3.1 CPN 評価と水蒸気バリア性

Fig.1 の (I) に FM, C18OH-FM, PA11/FM_5 及び PA11/C18OH-FM_5 の XRD パターンを示す. C18OH 処理によって C18OH-FM の底面間隔は 2.3 nm に拡大し, C18OH 分子が FM 層間にインターカレートしていることを示している. PA11 含有コンポジットは, 20°及び 23°近傍に PA11 のブロードな(200)及び(010)/(210)反射が観測され³⁾, PA11/FM_5 では FM 由来の反射が観測されている. 一方, PA11/C18OH-FM_5 の場合, C18OH-FM の底面反射は消失し, 低角度側にアモルファスハローが観測された. これは単層剥離型のナノコンポジットが調製できたことを示唆している³⁾. Fig.1 の (II) に PA11/C18OH-FM_5 の断面の TEM 像を示す. PA11 マトリックスに C18OH-FM ナノシートが剥離分散していることが観察できた.

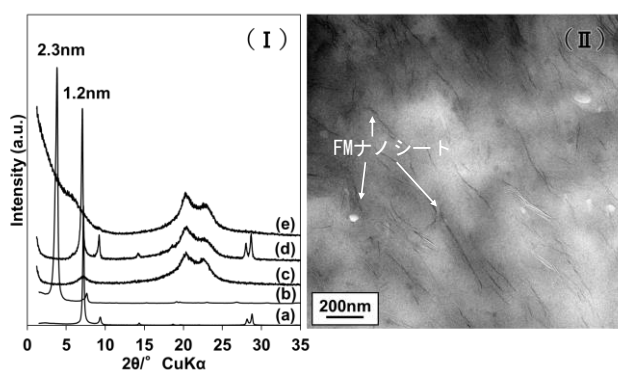


Fig.1 (I) XRD patterns of (a) FM, (b) C18OH-FM, (c) PA11, (d) PA11/FM_5 and (e) PA11/C18OH-FM_5. (II) TEM images of PA11/C18OH-FM_5

Fig.2 に PA11, PA11/FM_5, PA11/C18OH-FM_5 の水蒸気透過性の時間依存性(A)と CPN 中の C18OH-FM 配合量に対する水蒸気透過係数の変化(B)を示す. CPN は従来型複合材料と比較してバリア性の大幅な改善が確認された.

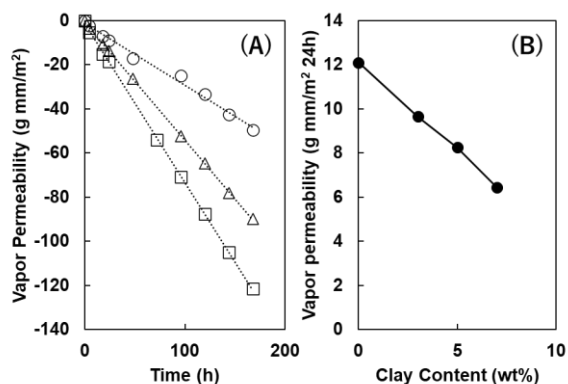


Fig.2 (A) Time-dependent water vapor permeability of PA11 and nanocomposite films at 60°C (○:PA11/C18OH-FM_5 △:PA11 □:PA11/FM_5) (B) Experimental water vapor permeability of PA11/C18OH-FM_5 versus clay content at 60°C

3.2 促進劣化試験

Table 1 に劣化試験前後の引張特性の結果を示す. 未処理の試料を比較すると, PA11/C18OH-FM_5 の引張弾性率はニート PA11 の 75%以上増加, 引張強度は 15%以上増加, 引張伸びも 200%以上を維持するという優れた物性向上を示した. 大気下, 150°C-280 時間で処理後の試料については, ニート PA11, PA11/GL_20 双方ともに引張強度, 引張伸びが著しい低下を示したが, PA11/C18OH-FM_5 では, 延性低下の度合いは緩和されており, 引張強度に関しては僅かに増加している. PA6 などよりも耐水性に優れる PA11 に剥離した FM ナノシートが均一分散したことにより, 水分子に対するバリア性が向上し, 分子鎖間の凝集力保持により熱劣化が抑制できたものと考えられる. 一方, 1000 MJ/m² で処理後の試料については PA11/GL_20 が優れた性能を示した. これは UV 照射によりポリマー中に生成したラジカルを GL が捕捉する一次酸化防止剤として機能したためであると考えられる.

Table 1 Tensile properties of neat PA11 and their composites.

sample	test	Tensile Modulus [GPa]	Tensile Strength [MPa]	Tensile Elongation [%]
PA11	untreated	1.2	37.8	277.6
	thermal ageing	1.5	28.4	2.3
	UV	0.8	32.8	4.0
PA11/GL_20	untreated	1.3	40.5	191.4
	thermal ageing	1.5	35.0	4.0
	UV	1.1	43.3	37.6
PA11/C18OH-FM_5	untreated	2.1	51.5	206.3
	thermal ageing	2.2	53.0	36.6
	UV	2.4	37.8	2.4

4. 結言

有機変性雲母/PA11 ナノコンポジットを作製できた. PA11/C18OH-FM ナノコンポジットでは C18OH-FM が PA11 中で剥離することで, 力学特性の向上, ガスバリア性の出現, 劣化制御特性を示した. PA11/GL コンポジットでは, GL がラジカルスカベンジャーとして作用することで, UV 劣化制御特性を発現した.

今回作製した粘土/リグニン充填バイオマスポリアミドは, バイオマスポリアミドを天然資源である粘土やリグニンを用いて強化・劣化制御特性を付与できた複合材料である. この材料は, バイオマスプラスチックの課題である力学特性・耐劣化性を補強しており, 石化系材料の代替促進できる基盤材料として期待できる.

参考文献

- 1) K. Tamura et al., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 2009, **47**, 583-595.
- 2) T. T. Nge et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 7841-7848.
- 3) S.T-Girault et al., *Crystals*, 2019, **9**, 271.