

## PBS/ナノクレイコンポジットの創製とその機械的特性の評価

日大生産工(院) ○滝田 裕一 日大生産工 邊 吾一 日大生産工 坂田 憲泰

### 1 緒言

近年、プラスチックの大量消費に伴い、その廃棄量が増加している。これら大量消費される一般的なプラスチックは、非常に安定しており非生分解性を有している。そのため、埋立地の不足や生態系への悪影響といった種々の問題が発生している。そこで、それらの問題の改善策の一つとして、地中・水中で分解性を有する生分解性樹脂<sup>1)</sup>の使用が挙げられる。微生物の働きにより最終的に二酸化炭素と水に分解される生分解性樹脂であれば、上記の問題を解決させることが可能である。しかし、生分解性樹脂は一般的なプラスチックと比較して機械的特性が劣るため、あまり普及していないのが現状である。この生分解性樹脂の機械的特性を改善させる方法にナノ次元の微粒子を用いたナノコンポジット化が挙げられる。ナノコンポジットは、分散した微粒子の膨大な比表面積と粒子間距離の接近に伴う相互作用の増大により、ポリマーの運動を制限させるため、材料に新たな機能・性能を発現させる<sup>2)・3)</sup>として注目されている。

著者らは、過去の研究<sup>4)</sup>で二軸混練機を用いてPBS/ナノクレイコンポジットを作製し、ナノクレイ添加量が3wt%の場合、PBSの機械的特性が向上することを確認している。しかし、X線回折試験によりコンポジット内のナノクレイは完全層剥離までは至っていないと考えられる。そこで、本報告ではナノクレイの微細化と分散をより促進させることを目的とし、新たに湿式粉砕機でPBS/ナノクレイコンポジットを作製、機械的特性の評価を行ったので、その結果について報告する。

### 2 実験

#### 2.1 湿式粉砕機を用いた作製方法

湿式粉砕機とは、スラリー(粉体粒子と液体を混合・攪拌させた流動体)中の粒子をナノメートルサイズまで粉砕・分散させる装置である。粉砕室の中に、ビーズ(粒径が0.03~2m

mのセラミックス製粉砕メディア)を約80%充填させ、粉砕室中央の回転軸を回転させることによりビーズに運動を与える。この粉砕室に攪拌機で作製したスラリーを送り込むことで、スラリー中の粉体粒子にビーズが衝突し粉砕・分散が可能となる。尚、粉砕後にスラリー中のビーズは遠心分離スクリーンにより完全に取り除かれる(Fig.1)。

湿式粉砕機による粉体粒子の粉砕・分散のメリットをPBS/ナノクレイコンポジットへ応用するため、本研究ではスラリーの粉体粒子にナノクレイ、液体にPBSを完全溶解させたクロロホルムを用いた。このスラリーを湿式粉砕機に掛けることで、スラリー中のナノクレイの微細化・分散を促進させ、最後にクロロホルムを取り除くことにより、微細化されたナノクレイが均一に分散したPBS/ナノクレイコンポジットを得ることが可能であると考えられる。

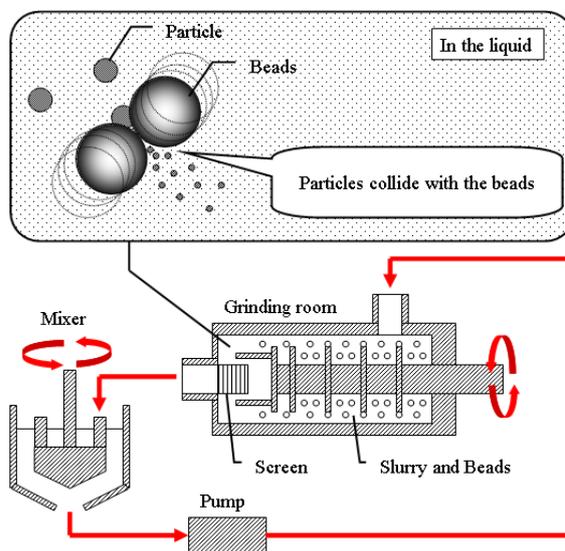


Fig.1 Wet grinding mill

## 2.2 試料の作製

加工するスラリーには、溶質にナノクレイ (Southern Clay Products, Cloisite15A), 溶媒に PBS(昭和電工, ビオノーレ # 1020)を12wt%溶解させたクロロホルム(関東化学, 鹿1級)を用いた。

まず、湿式粉砕機(アシザワ・ファインテック, LMZ-2)の攪拌機内に、採取するPBS/ナノクレイコンポジットのナノクレイ添加量が3wt%となるように調節した溶質及び溶媒を投入し、スラリーを作製した。その後、スラリーをビーズ(セラムックス製, ビーズ径0.5mm)の充填された粉砕室へ循環させ、粉砕加工を7時間行った。加工条件は、攪拌温度45°C, 攪拌速度約1850rpmとした。

次に、ビーズを除去したスラリーをステンレス製バットに流し込み、ドラフトチャンバー内にて室温下12時間で乾燥を行った。乾燥後、クロロホルムを完全に除去するために、真空乾燥機を用いて、温度80°C, 真空圧力-0.1MPaの条件下で12時間の乾燥を行った。採取されたPBS/ナノクレイコンポジットの塊は、小型粉砕機を用いて粒径約2~4mmのペレット状に加工した。

最後に、上記のペレットを用いて射出成形により、厚さ4mmのダンベル型試験片(JIS K7162 1A形)を作製した。

## 2.3 試料の評価

### 2.3.1 分散の評価

湿式粉砕機によるナノクレイの微細化効果を確認するために、スラリー中のナノクレイの粒度分布測定を行った。試料には、各粉砕時間(0・1・3・5・7時間)で取り出した5種類のスラリーを用いた。

ナノクレイの層間距離を算出するために、JIS K0131に従いX線回折試験を行った。試験条件は、管電圧40kV, 管電流20mA, 走査ステップ0.004°, 走査速度1°/min, 走査範囲 $2\theta=2\sim 10^\circ$ とし、対陰極にはCu-K $\alpha$ ( $\lambda=0.154056\text{nm}$ )を用いた。試料には、ナノクレイの粉体及びダンベル型試験片を5mm角程度に切り出したものを用いた。層間距離 $d$  [nm]は、得られたXRDパターンのピーク角 $\theta$ を用いて式(1)により算出した。

$$2d \times \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

ナノクレイの分散状態を観察するために、FE-SEM (日本電子, JSM-6340F)を用いて破断面観察を行った。試験条件は、加速電圧を

5.0kVとし、試料には引張試験の際に破断したものをを用いた。

### 2.3.2 機械的特性の評価

PBS/ナノクレイコンポジットの引張強さ(引張降伏応力)及び弾性率を評価するため、JIS K7161に従い引張試験を行った。試験条件は、室温下, 引張速度2mm/minとし、ひずみの測定には伸び計を用いた。試料には、ダンベル型試験片をそれぞれ5本用いた。

熱的特性を評価するため、JIS7191-1に従い荷重たわみ温度を測定した。試験条件は、曲げ応力0.45MPa, 昇温速度2°C/minとした。試料には、80mm×10mm×4mmの短冊形としたものをそれぞれ3本用いた。

## 3 結果と考察

粒度分布測定により得られた結果をTable 1及びFig.2に示す。また、X線回折試験及び破断面観察の結果をFig.3及びFig.4に示す。Fig.3, Fig.4の(d)は二軸混練機を用いて作製したPBS/ナノクレイコンポジットの結果である。

Fig.2より、ナノクレイの粒度分布のピーク値が粉砕時間に比例して微粒子側へ移動していることがわかる。また、Table 1より、7時間の粉砕加工により平均粒径が791nmまで微細化されていることがわかる。したがって、湿式粉砕機によりナノクレイが微細化されたことが確認できた。

Fig.3より、湿式粉砕機を用いて作製したPBS/ナノクレイコンポジットのXRDピークはナノクレイ粉体のXRDピークより低角度側へ移動し、層間距離 $d$ も約0.76nm拡大しており、湿式粉砕機を用いて作製したPBS/ナノクレイコンポジットが層間挿入型ナノコンポジットであるということが確認できた。また、Fig.4-(c)より、ナノクレイ粒子の粒径はおおよそ250~500nmで均一に分散しているため、湿式粉砕機を用いて作製したPBS/ナノクレイコンポジットの分散状態は良好であるといえる。しかし、二軸混練機を用いて作製したものと比較すると、その分散状態に大きな差はみられなかった。

次に、引張り試験及び荷重たわみ温度測定の結果をFig.5~Fig.7に示す。Fig.5~Fig.7より、湿式粉砕機を用いて作製したPBS/ナノクレイコンポジットはPBSと比較して、引張り強さは約4.8%低下し、弾性率、荷重たわみ温度はそれぞれ約35%, 約3.0%向上した。また、二軸混練機を用いて作製したものと比較した場合、全ての値で低下した。この低下の原因として

は、湿式粉碎機で加工する際に使用したクロロホルムの影響が考えられる。Fig.4-(c)とFig.4-(d)を比較した場合、Fig.4-(c)の方がPBSとナノクレイの間にみられるクラックが多く確認できる。このクラックは、クロロホルムの残留もしくはクロロホルムがナノクレイの表面処理に損傷を与えたことによるものと考えられ、今後の改善が必要である。また、湿式粉碎機を用いて作製した場合、引張強さ及び荷重たわみ温度のばらつきが小さくなっていることから、ナノクレイの凝集が少ないPBS/ナノクレイコンポジットが得られたと考えられる。

Table 1 The average particle diameter of each grinding time

Grinding time [hr]	Average particle diameter [ $\mu\text{m}$ ]
0	29.9
1	3.31
3	1.66
5	1.06
7	0.791

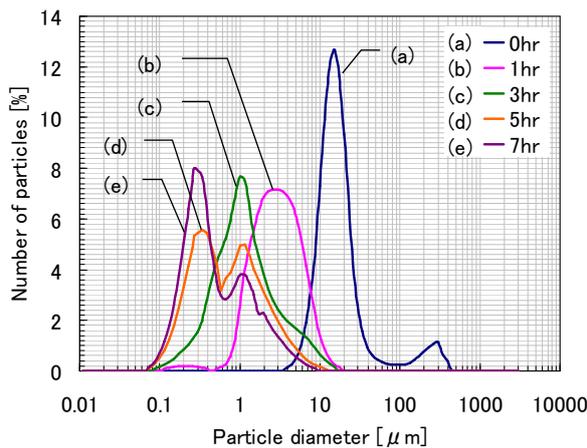


Fig.2 The particle diameter distribution of each grinding time

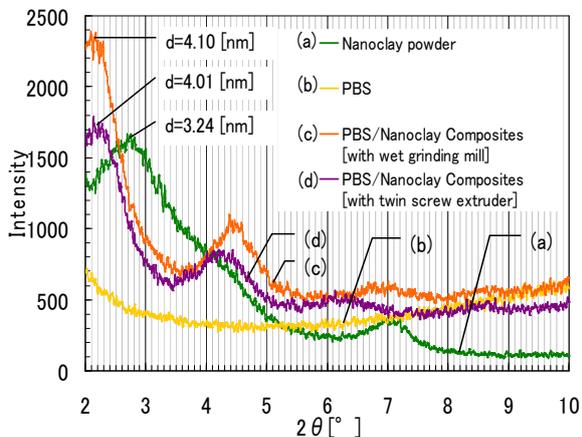
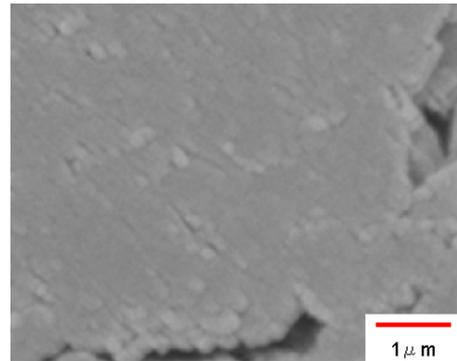
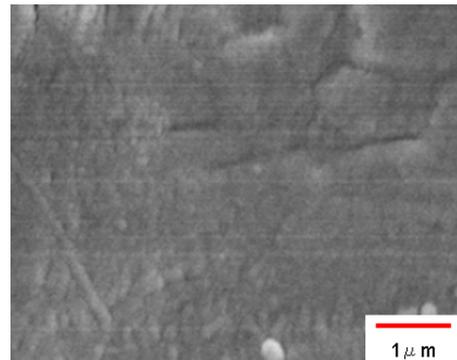


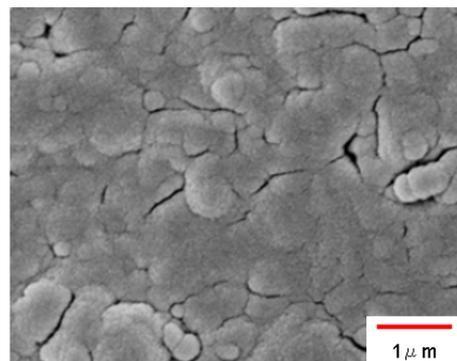
Fig.3 Result of X-ray diffraction study



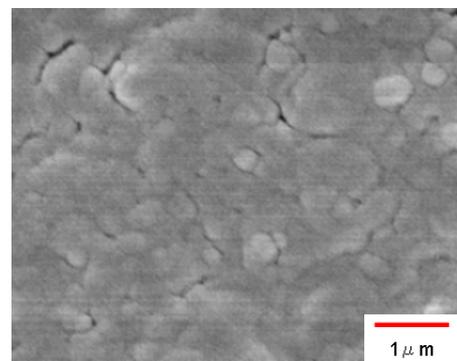
(a) Nanoclay powder



(b) PBS



(c) PBS/Nanoclay Composites [with wet grinding mill]



(d) PBS/Nanoclay Composites [with twin screw extruder]

Fig.4 Nanoclay powder and fracture surface of test piece

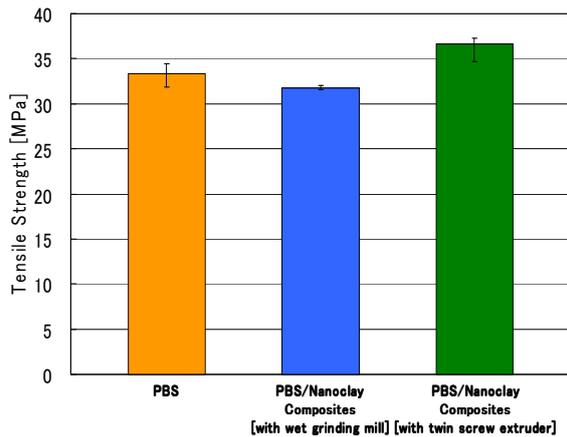


Fig.5 Difference of tensile strength by fabrication method

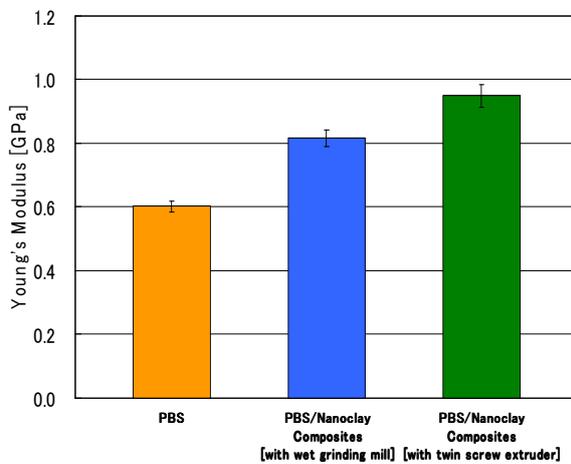


Fig.6 Difference of young's modulus by fabrication method

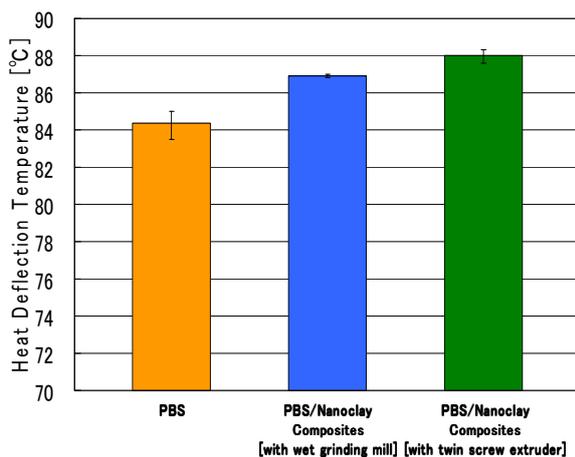


Fig.7 Difference of heat deflection by fabrication method

#### 4 結言

湿式粉碎機を用いることで、ナノクレイの分散が良好な層間挿入型ナノコンポジットを得ることができた。また、PBSと比較して引張強さは約4.8%低下、弾性率は約35%向上、荷重たわみ温度は約3.0%向上をそれぞれ示し、ばらつきの少ない結果が得られた。

二軸混練機を用いたものと比較すると、分散状態に大きな差がみられないにも関わらず、機械的特性は低い値を示しているため、今後はナノクレイの表面処理の観点から検討が必要である。

#### 「参考文献」

- 1) 邊吾一, 日本における複合材料の最新動向, 自動車技術, Vol.61, No.10, (2007), pp.15-20.
- 2) 永田員也, 無機粒子分散系ナノコンポジット, 日本接着学会誌, Vol. 39, No.9, (2003), pp.362-370.
- 3) J. Li and G. Ben, Fabrication of PBS/nanoclay composites, JCOM-37 講演論文集, (2008), pp.158-161.
- 4) 邊吾一, 滝田裕一, 小林雅彦, PBS/ナノクレイコンポジットの機械的特性および耐熱性の評価, JCCM-1 講演論文集, (2010), pp.352-355.