

# 生分解性プラスチックの物性向上と量産化技術の開発（第1報）

大江和希<sup>\*1)</sup>, 植村哲<sup>\*1)</sup>, 足立茂寛<sup>\*1)</sup>, 安田則彦<sup>\*1)</sup>

## Improvement of Plastic Processability of Biodegradable Polymer and Technological Developments of Production (The First Report)

OHE Kazuki<sup>\*1)</sup>, UEMURA Satoshi<sup>\*1)</sup>, ADACHI Shigehiro<sup>\*1)</sup> and YASUDA Norihiko<sup>\*1)</sup>

ポリ乳酸の耐熱性及び成形加工性の向上を目指し、ポリ乳酸とフィラー等を配合し、新しいポリ乳酸系複合材料の開発とその量産化に取り組んだ。ポリ乳酸の物性向上の為にフィラーとの分散性の向上が不可欠である。そこで今年度より導入したセグメントミキサーを用いてフィラーとの混練を行った。その結果、分散性向上の結果と思われる結晶化度と結晶化速度の上昇が確認できた。また、柔軟性と耐熱性を付与するため、可塑剤との混練も行った。その結果、柔軟性をもちまた温度上昇によって起こるポリ乳酸の急激な貯蔵弾性率の減少を抑えることができた。

### 1. 緒言

地球環境に配慮した資源循環型社会への転換の担い手として、微生物の働きで分解される生分解性プラスチックの実用化が期待されている。中でもポリ乳酸は天然物由来という点や他の生分解性プラスチックに比べ価格が安いという面から注目度が高まっている。しかし、従来の汎用プラスチックと比較して耐熱性及び成形加工性に劣っており、このことが市場拡大を遅らせている原因の一つである。

ポリ乳酸の耐熱性の低さの原因は、ガラス転移点が60℃近辺にあり、この温度に達すると軟化するためである。しかしポリ乳酸の結晶は融点が170℃程度であるため、結晶化度が高ければ、このガラス転移点での軟化する程度が軽減すると考えられる。すなわち、結晶化度を向上させることにより耐熱性の向上に繋がると考えられる。

またポリ乳酸は他の汎用プラスチックに比べて結晶化しにくいいため、結晶化度の高い成形品を得るには、金型内でアニールすることに時間を要する。これが成形加工性が悪い要因となる。これを改善する為、結晶化の時間を短縮する必要がある。

今回、ポリ乳酸に結晶化を促すための結晶核剤を検討した。そして柔軟性、耐熱性を付与する為に可塑剤を添加し、それによる結晶化度と結晶化速度への影響、曲げ弾性率の変化、貯蔵弾性率の挙動について検討した。

また、より混練度の高い混練分散装置としてセグメントミキサーを採用し、通常のラボプラストミルで混練物と物性の比較を行うことでフィラーの分散性の比較も行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 材料

実験にはポリ乳酸 (PLA) としてユニチカ(株)製テラマック TE-2000c を使用した。また、フィラーを表1に、可塑剤を表2に示す。

表1 使用したフィラー

Sign	Classification	Name	Maker
T1	talc	D-600 (φ0.6 μm)	Nippon-talc
T2	talc	MS-P (φ13 μm)	Nippon-talc
IR	organic filler	IRGASTAB NA11	Coopchemical
ECO	organic filler	Ecopromote	NissannChemical Industries
OSM1	organaic synthesized Mica	Somasif MAE	Coopchemical
OSM2	organaic synthesized Mica	Somasif MTE	Coopchemical

表2 使用可塑剤

Sign	Name	Manufacturer
DA	DAIFATTY101	Daihachi-chem
RJ	リケマール PL012	Riken vitamin

以下、フィラーを配合しないポリ乳酸をPLA、それぞれのフィラー、可塑剤を配合したポリ乳酸を表1と表2に示した記号で表すこととする。

\*1) 繊維・高分子技術チーム

2.2 試料の作製

2.2.1 フィラー、可塑剤との配合

樹脂の混合はセグメントミキサー（㈱東洋精機製作所 KF70V2, 両軸型）とラボプラストミル（㈱東洋精機製作所 4C150, ミキサ R-60H, ブレード形状ローラ型）を用いた。

- ・ラボプラストミルでの混練  
190°C, 50rpm, 7min の条件で混練.
  - ・セグメントミキサーでの混練  
190°C, 10rpm→20rpm→30rpm→40rpm→50rpm と 3min ずつ回転数を増加させながら混練.
- なお, 可塑剤との混練についてはセグメントミキサーのみを用いている.

2.2.2 試料の成形

2.2.1 で混練した樹脂組成物をスルホンジェットを用いて, 貯蔵弾性率, 曲げ弾性率測定用試料を成形した.

2.3 熱分析

2.3.1 使用した機器

示差走査熱量測定装置(エスアイアイ・テクノロジー(㈱ DSC6200)を用いて, 非等温結晶化測定(徐冷)と等温結晶化測定(急冷)を行った.

動的粘弾性測定装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー製 SDM5600)を用いて, 貯蔵弾性率の温度変化の測定を行った.

2.3.2 非等温結晶化測定

融点以上(220°C)に加熱した試料をゆっくりと室温まで冷却(-1°C/min)し, その時の結晶化熱量と結晶化ピーク温度を測定した. 1つの試料につきこれを連続して2回繰り返し, その平均を測定結果とした. 表3及び図1に測定時に設定した温度プログラムを示す.

表3 非等温結晶化におけるDSC温度プログラム

Process	Start → Limit [°C]	Rate [°C/min]	Hold [min]
1st Heat	30 → 220	10	10
1st Cool	220 → 50	1	10
2nd Heat	50 → 220	10	10
2nd Cool	220 → 50	1	10

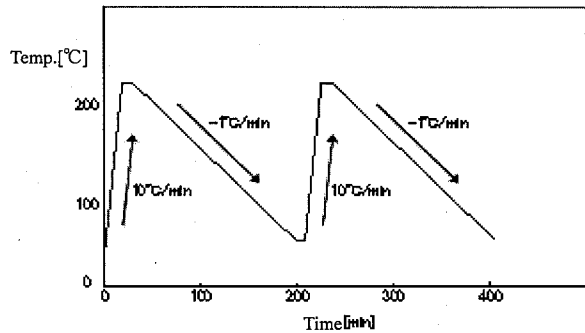


図1 非等温結晶化におけるDSC温度プログラム

2.3.3 等温結晶化測定

試料を融点以上(220°C)で溶融した後, 所定の温度まで急冷(-40°C/min)し, その温度を保持した時に結晶化の発熱ピークが発生するまでの時間を測定した. この時, 冷却開始時点から発熱ピークまでの時間を結晶化時間とした. 同一試料を用い, 85°Cから125°Cまで10°C毎の結晶化時間を測定するために計5回の昇温降温を連続で行った. 表4及び図2に測定時に設定した温度プログラムを示す.

表4 等温結晶化におけるDSC温度プログラム

Process	Start → Limit [°C]	Rate [°C/min]	Hold [min]
1st Heat	30 → 220	20	5
1st Cool	220 → 125	40	30 (60)
2nd Heat	125 → 220	20	5
2nd Cool	220 → 115	40	30 (60)
3rd Heat	115 → 220	20	5
3rd Cool	220 → 105	40	30 (60)
4th Heat	105 → 220	20	5
4th Cool	220 → 95	40	30 (60)
5th Heat	95 → 220	20	5
5th Cool	220 → 85	40	30 (60)

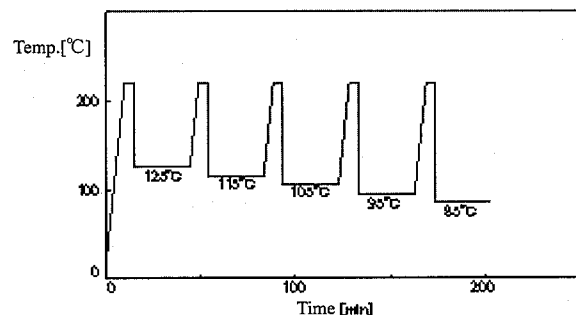


図2 等温結晶化におけるDSC温度プログラム

なお冷却速度を $-200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で設定したが、装置の冷却能力の律速となり、実際は $-40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程度の冷却速度であった。測定可能な最短結晶化速度は4分程度となった。また保持時間は最大60分とした。

### 2.3.4 貯蔵弾性率測定

スルホンジェットで成形した試料を試験温度範囲 $30^{\circ}\text{C}$ から $190^{\circ}\text{C}$ まで、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で温度上昇させその時の貯蔵弾性率の変化を測定した。

### 2.4 曲げ弾性率測定

曲げ弾性率の測定については、JIS K7171に準拠し、インストロン社製(インストロン5582)を用いて測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 ラボプラストミルとの分散性の比較

セグメントミキサーを用いてPLAに各種フィラーを添加したものの結晶化熱量、結晶化速度を測定し、ラボプラストミルを用いて同様の配合で混練したものと比較を行った。その時の結果を表5、表6に示す。なお、フィラーの添加率は全て5wt%とした。

添加したいずれのフィラーにおいても、セグメントミキサーを用いた時の方がラボプラストミルの時と比べて結晶化熱量、結晶化速度が上昇している。セグメントミキサーを用いることでフィラーの分散性が向上し、それに伴いPLAの結晶化が促進したからと考えられる。また、2軸押出機を用いた時の分散性の比較を行う為、フィラーとしてソマシフMAEを用いて測定したところ、結晶化熱、結晶化速度いずれにおいてもあまり大差ないことからほぼ同様の分散性を実現できることが分かった。

表5 セグメントミキサー使用時の結晶化

Entry	Crystallization heat resistance (mJ/mg)	Crystallization time (min)
T1	41.9	5.3
T2	43.6	5.7
IR	40.8	7.6
OSM1	40.2	6.4

表6 ラボプラストミル使用時の結晶化

Entry	Crystallization heat resistance (mJ/mg)	Crystallization time (min)
T1	50.6	3.6
T2	47.3	4.2
IR	42.1	4.7
ECO	49.0	<2.5
OSM1	43.1	5.5

### 3.2 結晶化熱量、結晶化速度、結晶化ピークの測定

PLAにフィラーを5%配合し、非等温結晶化を行い、フィラーの種類における結晶化熱量の変化を見た。添加したフィラーの結晶化ピーク温度を表7に示す。フィラーを配合しないPLAの場合は、結晶化が極めて生じにくく、およそ $130^{\circ}\text{C}$ から $80^{\circ}\text{C}$ の間で結晶化による僅かな発熱を生じるが、発熱量も結晶化ピーク温度もほとんど読みとることができない。(結晶化熱量はほぼ0)一方、フィラーを添加した場合、結晶化が促進された。表5から分かるように、今回用いたフィラーの中では、T1の結晶化熱量が $50.6\text{ mJ/mg}$ と一番大きい。結晶化速度はエコプロモートでは結晶化時間が2.5分以内と最も速かった。また、結晶化ピークにおいても $138.3^{\circ}\text{C}$ と他のフィラーと比べ高い値を示しており、耐熱性の向上が期待される。

表7 結晶化ピーク温度

Entry	Crystallization Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )
T1	129.7
T2	126.2
IR	122.8
ECO	138.3
OSM1	102.4

### 3.3 可塑剤の添加による曲げ弾性率、結晶化の測定

可塑剤とフィラーを添加し、曲げ弾性率、結晶化熱量、結晶化速度を測定した。その時の結果を表8に示す。DA+T1、DA+ECOに関しては、ポリ乳酸に対し、可塑剤20 phr、フィラー1 phrとした。

表8 可塑剤を添加した時の結晶化

Entry	Flexural properties (MPa)	Crystallization heat resistance (mJ/mg)	Crystallization Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )
DA (10%)	2034	46.6	7.0
DA (20%)	376	43.3	5.8
RI (20%)	805	46.6	
DA+T1	515	62.2	3.0
DA+ECO	532	44	<2.5
PLA	3429	$\approx 0$	

PLAの曲げ弾性率は $3429\text{ MPa}$ と非常に大きい。可塑剤の添加量を増やしていくことにより曲げ弾性率が急激に減少していき、柔軟性が向上した。さらに結晶性向上を目的としてフィラーを加えた。T1、ECOどちらを加えた時においても結晶化速度が5.8分から3分以下と速くなることが分かった。また、T1を加えた時、結晶化熱量が $43.3\text{ mJ/mg}$ から $62.2\text{ mJ/mg}$ と大きく上昇し、結晶性も向上することが分かった。

### 3.4 貯蔵弾性率の測定

各種フィラー, 可塑剤をポリ乳酸に添加した時の貯蔵弾性率の挙動を Fig. 3 に示す.

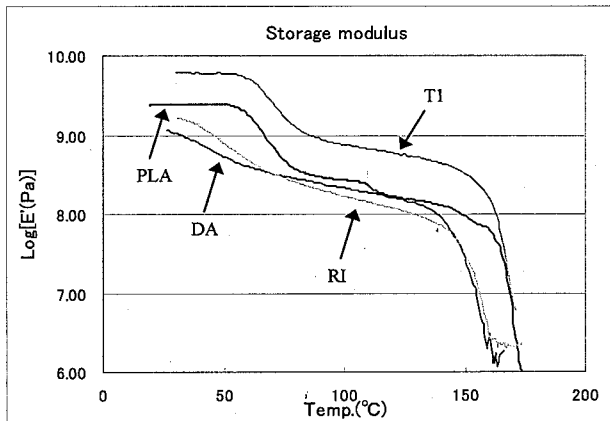


Fig.3 Storage modulus

PLA, フィラーを加えたもの(T1)については, ポリ乳酸のガラス転移点である 60°C前後で貯蔵弾性率の顕著な減少が見られる. それに対し, 可塑剤を加えたもの(DA, RI)はガラス転移点が低温側へとシフトし, 60°Cにおける貯蔵弾性率の急激な低下を抑えることができた.

## 4. 結言

ポリ乳酸に結晶化を促すための結晶核剤として各種のフィラー, 可塑剤を配合し, それによる結晶化度と結晶化速度への影響, 耐熱性について検討した. その結果, 以下の知見が得られた.

- (1) セグメントミキサーを用いて, ポリ乳酸とフィラーとの混練を行った. 結果, ラボプラストミルでの混練物と比べ, 結晶化熱, 結晶化速度どちらにおいても向上し, フィラーの分散性の向上が推定された.
- (2) フィラーを配合することによりポリ乳酸の結晶化が促進され, 結晶化熱量及び結晶化時間を改善することができた. また, 弾性率がガラス転移点で急激に低下することが無く, 耐熱性にも優れていることが分かった. 今回用いたフィラーの中では, 結晶化熱量においてはタルク(0.6  $\mu\text{m}$ )が, 結晶化速度においてはエコプロモートが一番優れていた.
- (3) ポリ乳酸に可塑剤を加える事で曲げ弾性率が急激に減少し, 柔軟性が向上した. また, さらにフィラーを加える事で柔軟性をもちかつ結晶化の優れたポリ乳酸が作成可能となった.

可塑剤を添加することで柔軟性が向上し, またガラス転移点における貯蔵弾性率の急激な減少を抑えることができ, 耐熱性という面においても向上が期待できる. しかしながら, 可塑剤を添加すると, その後サンプル表面から可塑剤が流出する問題もあり, 今後目的に合わせた改良などを, また成形加工性についても実際の射出成形機において成型時間の評価なども行っていきたい.

### 参考文献

- 1) 下原伊智朗, 田平公孝, 大橋俊彦: ポリ乳酸成形品の結晶化と熱的特性, 広島県西部工業技術センター研究報告, No.46(2003)
- 2) 上田一恵: プラスチックスエージ, Vol.49, No.4, (2003), 132
- 3) 高橋治雄, 石田亘広, 木村良晴ら: 最新ポリ乳酸の改質・高機能化と成形加工技術, (株)技術情報協会, (2007)
- 4) 中条 澄: ポリマー系ナノコンポジット—基礎から最新展開まで, 工業調査会, (2003)
- 5) 岡本 正巳: ポリマー系ナノコンポジットの新技术と用途展開, シーエムシー出版, (2004)