

# 生分解性プラスチックの耐熱性及び成形加工性の向上（第1報）

木村豊恒<sup>\*1)</sup>、植村哲<sup>\*2)</sup>、足立茂寛<sup>\*2)</sup>、安田則彦<sup>\*2)</sup>

## Improvement of Heat Resistance and Plastic Processability of Biodegradable Polymer (The First Report)

KIMURA Toyotsune<sup>\*1)</sup>, UEMURA Satoshi<sup>\*2)</sup>, ADACHI Shigehiro<sup>\*2)</sup> and YASUDA Norihiko<sup>\*2)</sup>

Recently Poly Lactic Acid resin (PLA) has been in the spotlight because it is biodegradable polymer and bio-based polymer. However, pure PLA is lack of heat resistance and the Plastic Processability. Those causes depend on PLA being hard to crystallize.

In order to improve crystallization of PLA, some nucleating agents and accelerating agents of the crystallization were examined. As a result, the addition of the talc to PLA increases heat resistance of PLA. Furthermore, molding processability was improved because the crystallization time was shortened greatly by adding the talc.

### 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。

耐熱性の低さの原因は、ポリ乳酸はガラス転移点が 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、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。

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。これがコストアップの要因となる。これを改善し、結晶化の時間を短縮する必要がある。

そこで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を配合し、それによる結晶化度と結晶化速度への影響について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 材料

実験に使用した材料はポリ乳酸 (PLA) として三井化学 (株)LACEA H-100、フィラーには Table 1 に示すものを使用した。

Table 1 Fillers

記号	種類	品名	メーカー
MO	モンモリロナイト	クニビア F	クニミネ工業
SM	合成雲母	ソマシフ ME-100	コープケミカル
OSM	有機化合成雲母	ソマシフ MAE	コープケミカル
T1	タルク	MS-P (粒子径 13 μm)	日本タルク
T2	タルク	P-6 (粒子径 4.0 μm)	日本タルク
T3	タルク	SG-95 (粒子径 2.5 μm)	日本タルク

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を配合したポリ乳酸を Table 1 に示した記号で表すこととする。

#### 2.2 試料の作製

##### 2.2.1 フィラーの配合

微量混練分散装置 (株東洋精機製作所 ラボプラストミル 4C150、ミキサ R-60H、ブレード形状ローラ型) を用いて PLA とフィラーを 190℃、50rpm、7min の条件で混練した。また配合率は全て 5wt% とした。

#### 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 (株) 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。

##### 2.3.2 非等温結晶化測定

ポリ乳酸は結晶性樹脂であるため、結晶化度が高いほど

\*1) 繊維・高分子技術チーム (現: 機械・電子・情報技術チーム) \*2) 繊維・高分子技術チーム

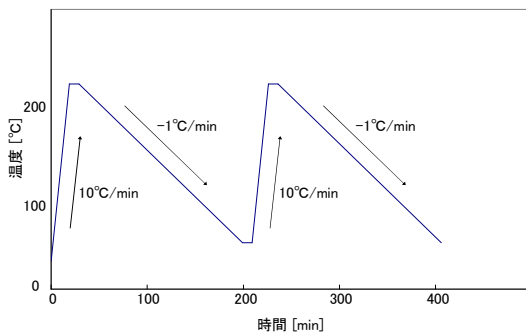
耐熱性が改善される。そこで結晶化度の評価として非等温結晶化測定を行った。ポリ乳酸には結晶化しやすい温度帯（80～130℃）があり、この温度をゆっくりと通過させれば、その材料としての十分な結晶化が得られることになる。

またこの時に発生する熱量は、生じた結晶量に比例するため、発熱量を比較することで結晶化度の大小を評価することができる。この方法を用いることで耐熱性の評価とした。

融点以上に加熱した試料をゆっくりと冷却（-1℃/min）することで十分な結晶を生じさせ、その時に発生する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、その平均を結果とした。Table 2 および Fig.1 に測定時に設定した温度プログラムを示す。

**Table 2** Preset Temperature Program (Non-Isothermal)

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



**Fig. 1** Preset Temperature Program (Non-Isothermal)

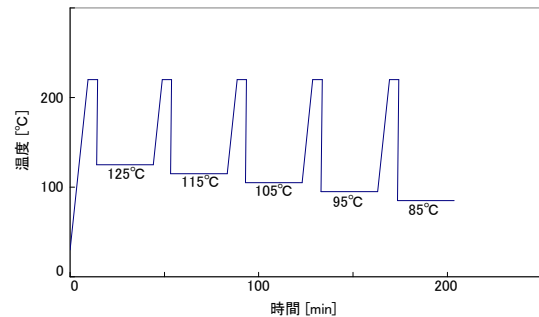
### 2.3.3 等温結晶化測定

ポリ乳酸の結晶化する時間が早くなれば、冷却時間が短縮され成形加工性の向上が実現できる。そこで金型内での成型過程を想定し、結晶化時間を測定するため、等温結晶化測定を行った。試料を融点以上（220℃）で熔融した後、所定の温度まで急冷し、その温度を保持した時に結晶化の発熱ピーク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。また同じ試料を用い、85℃から125℃まで10℃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。Table 3 および Fig.2 に測定時に設定した温度プログラムを示す。

**Table 3** Preset Temperature Program (Isothermal)

Process	Start → Limit [°C]	Rate [°C/min]	Hold [min]
1st Heat	30 → 220	20	5
1st Cool	220 → 125	200*	30 (60)
2nd Heat	125 → 220	20	5
2nd Cool	220 → 115	200*	30 (60)
3rd Heat	115 → 220	20	5
3rd Cool	220 → 105	200*	30 (60)
4th Heat	105 → 220	20	5
4th Cool	220 → 95	200*	30 (60)
5th Heat	95 → 220	20	5
5th Cool	220 → 85	200*	30 (60)

\*設定冷却速度（実際には-40℃/min程度）



**Fig. 2** Preset Temperature Program (Isothermal)

なお冷却速度を-200℃/minで設定したが、装置の冷却能力の都合により、実際は-40℃/min程度の冷却速度であった。このため測定可能な最短結晶化速度は4分程度となった。また保持時間を30分としても、結晶化のピークがみられない試料については保持時間を60分とした。

## 3. 結果及び考察

### 3.1.1 フィラーの種類による結晶化熱量の比較

PLAにフィラーを配合し、フィラーの種類による結晶化熱量に対する影響をみるため非等温結晶化測定を行った。2nd Coolの140～80℃での結晶化挙動をFig.3に示す。

冷却時の挙動なので、右から左への推移となり、ベースラインに対して上側への変移が発熱現象を示す。130～80℃付近の発熱は結晶化によるものと考えられる。

どの試料も130℃付近から結晶化の開始が見られる。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℃から80℃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。

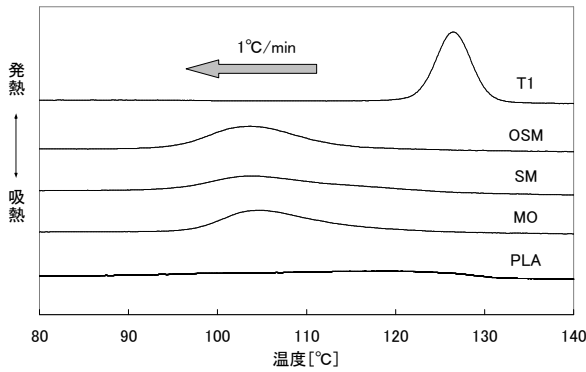


Fig. 3 Non-isothermal Crystallization of DSC

MO、SM、OSMは130°C付近から発熱が見られ、ピークに達するのは105°C付近で、90°Cあたりまで発熱が続く。

T1は急激な発熱を生じ、発熱量も大きく、結晶化が終了する温度も高い。結晶化の速度も速いことが分かる。このようにフィラーを配合することにより、結晶化が促進され、なかでもタルクの場合が最も顕著であった。

結晶化熱量と結晶化ピーク温度の関係を示したものがFig.4である。ここでPLAの結晶化熱量は僅かであり、PLAについてはプロットしていない。

MO、SM、OSMは結晶化熱量30~35mJ/mg、結晶化ピーク温度100~105°C程度でフィラーによる差がほとんど見られない。これらに比べてタルクを添加したもの(T1、T2、T3)は結晶化熱量で5~10mJ/mgの増加、結晶化ピーク温度で約20°Cの上昇が見られた。耐熱性が向上したことが分かる。タルクの粒径は、粒径が大きいほど若干結晶化熱量は大きくなる。

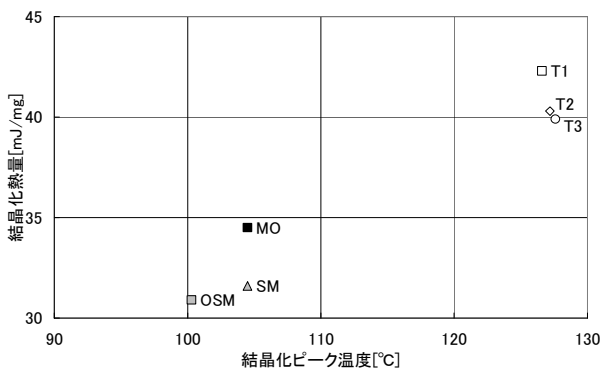


Fig. 4 Heat of Crystallization (Non-isothermal)

### 3.2 結晶化速度の測定

次にフィラーの違いが結晶化速度に与える影響をみるため、各種フィラーを添加したPLAの等温結晶化測定を行った。代表例としてOSM(有機化合成雲母)の場合の測定結果をFig.5に示す。

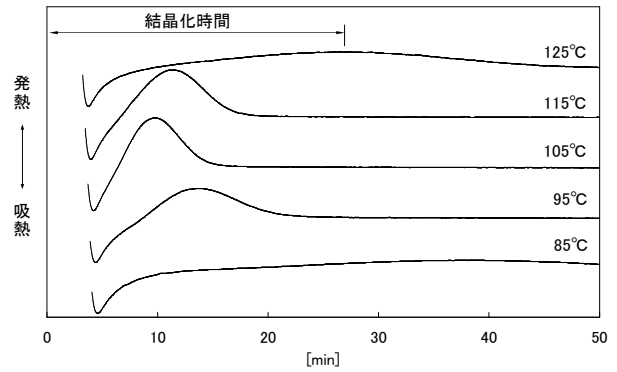


Fig. 5 Isothermal Crystallization of DSC(OSM)

85°Cの場合はなだらかな傾斜となり、冷却開始時より結晶化のピークまでの時間は30min以上を要し、結晶化の終了までゆっくりと結晶化が進んでゆく。95°Cでは発熱も大きくなり、結晶化時間としても13.5minと短縮されているのが分かる。最も早いのが105°Cの場合で、ピークの高さもさらに高くなり、結晶化時間は9.6minであった。115°C、125°Cと温度が高くなると、105°Cの時よりもピークの高さが低くなり、結晶化の時間も遅くなってゆく。この時のピークの形状は正規分布に近い形状となっていることから、ピークが早く現れる場合は結晶化が終了するまでの時間も早い。

Fig.6に等温結晶化測定でのフィラーの種類と結晶化温度および結晶化時間の関係を示す。PLAは極めてゆっくりと発熱が生じ、105°Cと115°Cでなだらかではあるが35min程度でピークが窺えるものの、それ以外の設定温度では60min以上の測定を行ってもピークは見られなかった。この時、連続して次の設定温度で測定するために昇温した際に再結晶の発熱が見られたので、105~115°C以外では単に結晶化が遅いだけでなく、結晶化があまり進んでいなかったものと考えられる。

MO、SM、OSMのフィラーを添加したPLAでも、105°Cと115°Cで最も結晶化しやすい傾向は同じであるが、その時の結晶化時間が10min程度にまで短縮されており、フィラー配合による結晶化促進の効果が現れている。

85°Cでも35~50min程度で結晶化のピークを迎えており、広い温度範囲で結晶化が促進されている。

タルク配合であるT1ではさらに結晶化時間の短縮が顕著となり、105°Cと115°Cの場合で測定限界速度である4分以下になり、これはPLAの1/10以下、他のフィラーに比べても1/2程度にまで時間が短縮されたことになる。

また95~125°Cでも結晶化時間にほとんど違いはなく、85°Cの場合でも他のフィラーの結晶化しやすい温度と同程度の結晶化時間である。これは金型温度を100°C以下に設定できることに加えて、金型の表面温度が多少変動しても冷却時間が変わらないということである。材料としてはより扱いやすく有利であり、この点で他のフィラーより実用

化の可能性が高い。

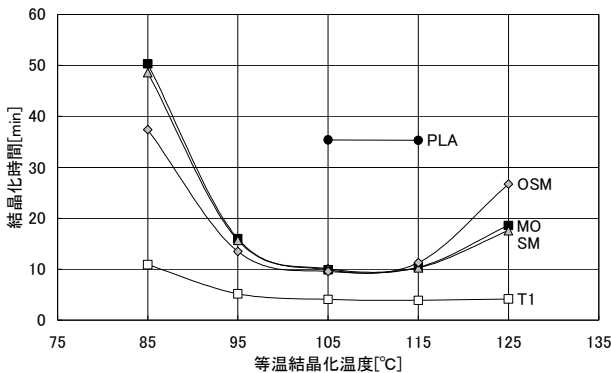


Fig. 6 Isothermal Crystallization of DSC

Fig.7 にタルクの粒径による違いを示す。105~125°Cでは結晶化速度が速く、測定可能な時間以下のため、差が見られないが、それよりも低温側の結晶化速度が遅い温度(85°C)で比較すると、粒径が小さいほど結晶化時間が早い傾向がある。配合率は同じであるため、粒径が小さいほど核となる粒子数が多くなる効果が考えられる。

なお前述の通り、今回使用した装置では冷却速度は実際には-40°C/min程度であるため、所定の温度に達するまでに3~4分程度の時間を要することになる。またこの冷却時に、発熱と同様の上向きのピークが観測されるため、結晶化ピークがこのピークと重なる試料では、実際の結晶化による発熱との区別が付きにくい。そのため結晶化時間が4分程度以下の試料については測定できない。T2、T3の95°Cでの結果は、測定限界を超えており、その読みとり誤差も多少含んでいる可能性がある。

85~125°Cに加えてT1の135°Cのデータも示した。この温度でも10min程度で結晶化が生じる。このことから分かるようにFig.4においてタルクが125~130°Cで結晶化のピークが見られたのは、この温度範囲で結晶化しやすいというわけではなく、85~135°Cという広い温度範囲で結晶化しやすいため、徐冷時の結晶化では結果的に高い温度で結晶化が生じたものと考えられる。

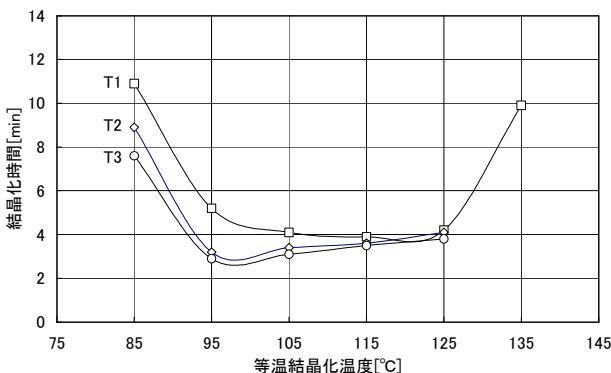


Fig. 7 Isothermal Crystallization of DSC (Talca)

#### 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を配合し、それによる結晶化度と結晶化速度への影響について検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) ポリ乳酸ではほとんど結晶化しなかったが、フィラーを配合することにより結晶化が促進されて、結晶化熱量および結晶化時間を改善することが確認できた。
- (2) 等温結晶化では、ポリ乳酸は105~115°Cでしか結晶化せず30分以上かかったのに対し、モンモリロナイトや合成雲母および有機化合成雲母を配合した場合には、85~125°Cの広い温度範囲で結晶化し、かつ105~115°Cの結晶化速度はポリ乳酸の1/3程度にまで短縮されることが分かった。
- (3) フィラーとしてタルクを配合した場合、結晶化熱量は大幅に改善され、85~135°Cまでの温度で結晶化し、結晶化時間もポリ乳酸の1/10以下に短縮され、4分以下となった。

今回は耐熱性の評価をDSCによる結晶化熱量の大きさで評価を行った。

しかし、この方法では耐熱性の向上は予測できても耐熱温度については評価できない。今後、射出成形により成形した試験片を用いて荷重たわみ温度測定を行い、耐熱性の確認を進める。

また成形加工性についても実験的には結晶化速度の測定により評価を行ったが、実際の生産機となる射出成形機において成型時間がどれだけ短縮できたかを確認し、材料開発に一定の成果を挙げた後は、普及に向けての量産化技術に取り組む計画である。

#### 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)