

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2報）

大江和希^{*1)}，植村哲^{*1)}，足立茂寛^{*1)}，安田則彦^{*1)}

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

OHE Kazuki^{*1)}，UEMURA Satoshi^{*1)}，ADACHI Shigehiro^{*1)}，YASUDA Norihiko^{*1)}

ポリ乳酸の耐熱性及び成形加工性の向上を目指し、ポリ乳酸と数種類の他樹脂との混合を検討し、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。そこで前段階としてセグメントミキサーを用いて一定の比率でポリ乳酸と他樹脂との混練を行った。その結果、柔軟性等、様々な物性の変化が見られたが、今回の結果からは、目的の1つである耐熱性の向上には繋がらなかった。

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。中でもポリ乳酸は石油に由来しない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。

ポリ乳酸の耐熱性の低さの原因は、ガラス転移点が60℃付近にあり、この温度に達すると軟化するためである。貯蔵弾性率を測定すると、ガラス転移点付近から急激な弾性率の低下が確認できる。(図1) そこで、耐熱性の高い樹脂とブレンドする、もしくは柔軟性の高い樹脂とブレンドして常温状態での弾性率を下げる事により、ガラス転移点での減少を抑え、耐熱性の向上に繋がると考えられる。

今回、ポリ乳酸とブレンドする樹脂を選択するにあたり、1. 耐熱性の高さ、2. 柔軟性の高さ 3. ポリ乳酸との相溶性の良さを考慮した。そしてこれらをポリ乳酸と混練を行い、曲げ弾性率の変化、貯蔵弾性率の挙動について検討した。

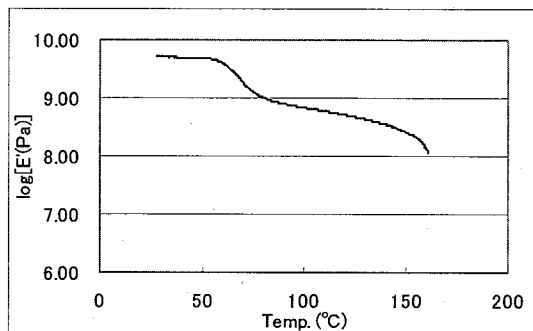


図1 ポリ乳酸の貯蔵弾性率

また、混練には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、ブレンドにはモディパー(日油株式会社)、ボンドファスト(住友化学株式会社)、タフテック(旭化成ケミカルズ株式会社)を用いた。それらの構造(カタログ、技術資料より)を以下に示す。

- ・モディパー(A1100, A1401, A5400, A3400, A8400)
ポリオレフィン-ビニル系グラフトコポリマー
日油株式会社製

表1 モディパー一覧

品名	構成	組成比
A1100	LDPE-g-PS	70/30
A1401	LDPE-g-AS	70/30
A5400	EEA-g-AS	70/30
A3400	PP-g-AS	70/30
A8400	E/EA/MA-g-AS	70/30

EEA：エチレン-エチルアクリレート共重合体 エチルアクリレート含有量 20wt%

E/EA/MA：エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体 エチルアクリレート含有量 12wt% 無水マレイン酸含有量 3wt%

- ・ボンドファスト(E, 7L)
特殊エチレン系コポリマー
住友化学株式会社

*1) 繊維・高分子技術チーム

表2 ボンドファスト一覧

品名	構成	組成比
E	E-GMA	88/12
7L	E-GMA-MA	70/3/27

グリシジルジメタクリレート

GMA:

- ・タフテック (H1041, H1221, M1913)
- 水添スチレン系熱可塑性エラストマー
- 旭化成ケミカルズ株式会社

表3 タフテック一覧

品名	構成	組成比
H1041	PS-HB	30/70
H1221	PS-HB	12/88
M1913	PS-HB	30/70

HB: 部分的水添ブタジエン

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 (株東洋精機製作所 KF70V2, 両軸型) を用いた。

セグメントミキサーでの混練条件

金型温度 190℃

回転数 50rpm

混練時間 7min

なお、材料の比率はポリ乳酸：他樹脂=60：40で統一している。

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ダンベル片を成形し、乾燥機にてアニーリングを行い、貯蔵弾性率、曲げ弾性率測定用試料を作成した。

2.3 熱分析

2.3.1 使用した機器

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 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℃から 200℃まで、2℃/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 ポリ乳酸と各樹脂との物性比較

3.1.1 ポリ乳酸とモディパー

モディパーは側鎖が極性基である事からポリ乳酸との溶解性が高く、また耐熱性が向上すると考えられる。表4に曲げ弾性率を示す。

表4 ポリ乳酸/モディパーの曲げ弾性率

品名	樹脂とPLAとの比率	曲げ弾性率(MPa)
A1100	40/60	2087
A1401		2285
A5400		1845
A3400		2768
A8400		1896

ポリ乳酸の曲げ弾性率が 3500MPa 付近なのに対し、モディパーを混ぜることにより 1800~2800MPa まで曲げ弾性率が低下した。

図2に貯蔵弾性率の結果を示す。

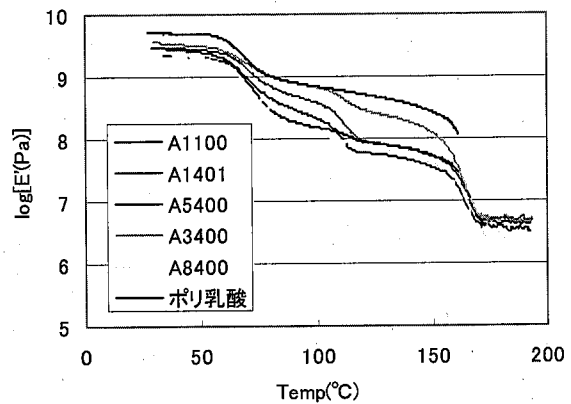


図2 ポリ乳酸/モディパーの貯蔵弾性率

A3400に関してはポリ乳酸と比べ60℃付近での貯蔵弾性率の低下が小さくなったが、100℃付近において更に大きな低下が見られた。それ以外に関しては、ポリ乳酸のみでの減少と同じくらい、もしくはそれ以上の減少が見られた。

3.1.2 ポリ乳酸とボンドファスト

ボンドファストは側鎖に反応性の高い官能基を持つ事か

らポリ乳酸と反応性が期待され, ブレンドによって耐熱性の向上に繋がると考えられる. ポリ乳酸とボンドファストのブレンド品の曲げ弾性率を表5に示す.

表5 ポリ乳酸/ボンドファストの曲げ弾性率

品名	樹脂とPLAとの比率	曲げ弾性率(MPa)
E	40/60	1073
7L		1280

作製したダンベル片において, ポリ乳酸単体(3500MPa)に比べ柔軟性が向上しており, 測定した曲げ弾性率も1000MPa~1200MPaと弾性率が大きく低下した.

貯蔵弾性率の結果を図3に示す.

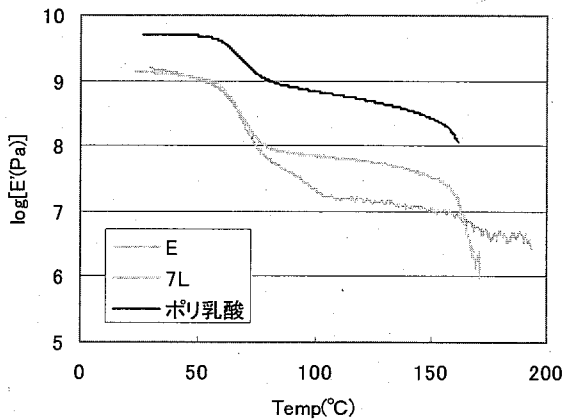


図3 ポリ乳酸/ボンドファストの貯蔵弾性率

ボンドファスト E, 7L どちらにおいてもポリ乳酸のガラス転移点において, ポリ乳酸と同様の大きな貯蔵弾性率の低下が見られた.

3.1.3 ポリ乳酸とタフテック

タフテックは柔軟性があり, ゴムライクな樹脂であり, 貯蔵弾性率の急激な低下が少ないことから, ブレンドによって常温での弾性率を低下させ, ポリ乳酸特有の60°Cあたりの急激な弾性率の低下をおさえる事が出来ると考えられる. 曲げ弾性率を表6に示す.

表6 ポリ乳酸/タフテックの曲げ弾性率

品名	樹脂とPLAとの比率	曲げ弾性率(MPa)
H1041	PS-HB	1420
H1221	PS-HB	1089
M1913	PS-HB	1280

曲げ弾性率は, 1000~1400MPaとポリ乳酸 (PLA) 単体に比べ, 低下が大きく見られた. また, 作成したダンベル

片においても柔軟性の向上が確認できた.

貯蔵弾性率の結果を図4に示す.

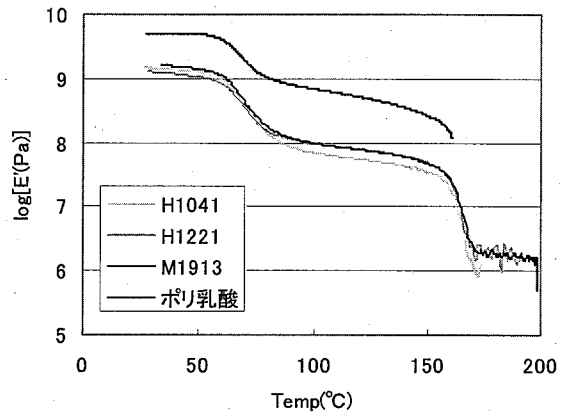


図4 ポリ乳酸/タフテックの貯蔵弾性率

柔軟性は向上したものの, ポリ乳酸にける貯蔵弾性率の温度変化の挙動とほぼ同じ傾向を示し, ガラス転移点における貯蔵弾性率の急激な低下を抑えることができなかった.

4. 結言

ポリ乳酸の耐熱性及び成形加工性の向上を目指し, ポリ乳酸と数種類の他樹脂との混合を検討し, 新しいポリ乳酸系複合材料の開発に取り組んだ.

今回, モディパー, ボンドファスト, タフテックという構造, 諸性質の異なる樹脂を用い, ブレンドする事により弾性率の変化に注目した.

その結果, 室温での曲げ弾性率の低下は見られ, 柔軟性は向上するものの, ポリ乳酸のガラス転移点における貯蔵弾性率の著しい低下を抑える事はできず, 目的とする耐熱性の向上には繋がらなかった. 今回は全てポリ乳酸:樹脂=60:40の比率で混練を行い, ブレンド樹脂が(海)ポリ乳酸-(島)他樹脂という構造をとっていた為, ポリ乳酸の性質が大きく現れたと考えられる. 今後は比率を変えた時における曲げ弾性率, 貯蔵弾性率変化等検討したい. また, 弾性率以外の強度試験, 熱分析試験などの評価も行っていきたい. さらに, 相溶性をあげる為の添加剤の検討ポリ乳酸との相溶性の高い新たな樹脂の検討などを行い, 耐熱性の向上を図るとともに, 成形加工性についても実際の射出成形機において成型加工性への影響の評価なども必要と考える.

なお, 本研究は独立行政法人 科学技術振興機構 地域イノベーション創出総合支援事業 重点地域研究開発推進

プログラム（地域ニーズ即応型）の助成により，H20年度
に実施した成果の一部である。

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)
- 6) 大江和希，植村哲，足立茂寛，安田則彦，奈良県工業技術センター研究報告 No.35，16-19 (2009)