

高耐熱・高強度プラスチックの開発

植村 哲^{*1)}, 大江 和希^{*2)}, 安田 則彦^{*1)}

Development of Heat resistance and High Strength Plastics

UEMURA Satoshi^{*1)}, OHE Kazuki^{*2)}, YASUDA Norihiko^{*1)}

ポリオレフィン系樹脂の強高の向上及びポリ乳酸の耐熱性及び成形加工性の向上を目指した。ポリオレフィン系樹脂（主にポリプロピレン）については結晶核剤や天然繊維（葛根繊維）を混練することにより弾性率を向上させることが出来た。またポリ乳酸については熱可塑性エラストマーとのブレンド等により柔軟性を付加させることが出来た。

1. 緒言

ポリオレフィン系樹脂は安価で成形し易いなどの長所を持つが、強度がやや劣るという短所もある。当センターでは平成18年度にナノフィラーを用いたポリオレフィン系プラスチックの高強度化について報告した¹⁾。今回は前回と異なったフィラーを用いることによりポリオレフィン系プラスチックの高強度化を行った。その1つは結晶核剤を用いてポリプロピレンの結晶状態を変化させ強度を向上させた。もう1つは天然繊維を混ぜることにより補強効果を出し、強度を向上させた。

またポリ乳酸の物性については耐熱性及び成形加工性向上に向けて研究を行っており、結晶核剤による結晶化速度の向上や、可塑剤による柔軟性の付与を行ってきた^{2)~4)}。今回はポリ乳酸に柔軟性と耐熱性を付与するため熱可塑性エラストマー等の他の樹脂とブレンドを行った。熱可塑性エラストマーとブレンドを行うことにより柔軟性が向上し、耐衝撃性も大きく向上した。しかし耐熱性の向上にはつながらなかった。

2. 実験方法

2.1 材料

2.1.1 ポリオレフィン

ポリプロピレン（PP）は日本ポリプロ(株)ノバテック PP MA3を使用した。添加した結晶核剤は表1に示す。一般的な無機系のタルク、有機系の安息香酸ナトリウムの他、ロジンの部分金属塩であるパインクリスタル KM-1500 やソルビトール系透明核剤である IRGACLEAR DM について検討した。

添加した天然繊維は当センターで酵素処理（ペクチナーゼ）処理された葛根繊維（平均繊維長約 30mm）及びそれを粉碎処理したもの（繊維長約 0.2mm）を用いた。

表1 検討した結晶核剤

結晶核剤名	メーカー
タルク(粒径 4 μm)	日本タルク
安息香酸ナトリウム	和光純薬工業
パインクリスタル KM-1500	荒川化学工業
IRGACLEAR DM	BASF

2.1.2 ポリ乳酸

ポリ乳酸はユニチカ(株)製テラマック TE-2000c を使用した。ブレンドした樹脂は表2に示す。タフテック及びゼラスは熱可塑性エラストマーである。

表2 検討したブレンド樹脂

樹脂名	メーカー
タフテック H1221	旭化成ケミカルズ
ゼラス MC717	三菱化学
ノバテック PP MA3	日本ポリプロ

2.2 試料の作製

ポリプロピレンと各種フィラーとの混練はラボプラストミル（15 - 150 型）を用いた。試験片成形にはハイデンタルジャパン社製エアー式簡易トランスファー成形機（スルホンジェット 2500）を用いて曲げダンベルを成形した。

ポリ乳酸と他樹脂のブレンドにはタンブラーによりドライブレンドで行った後、射出成型機により曲げダンベルを成形した。

2.3 物性試験測定

貯蔵弾性率の測定は、エスアイアイ・ナノテクノロジ社製粘弾性測定装置（DMS110）を用いた。結晶化熱の測定には エスアイアイ・ナノテクノロジ社製

*1) 繊維・高分子技術チーム *2) 景観・環境局 廃棄物対策課

示差走査熱量測定 (DSC6200) を用いた。曲げ弾性率の測定には、インストロン社製 (インストロン 5582) を用いた。シャルピー衝撃値は安田精機製作所製 No.258-PC 万能衝撃試験機を用いた。

2.4 結晶化の観察

核剤によるポリプロピレンの結晶状態の変化を観察するため、ニコン偏光顕微鏡 (LV100) + リンカム社冷却加熱ステージ (10002L) を用いて PP の結晶生成の様子を観察した。試料を 200 で融解後、30 /分の速さで 135 まで冷却し、その後は 135 に保持し、時間経過に伴う結晶の生成を観察した。

3. 結果及び考察

3.1 結晶核剤添加によるポリプロピレンの高強度化

ポリプロピレンに結晶核剤を添加した時の、結晶核剤添加率と曲げ弾性率との関係を図 1 に示した。タルク 安息香酸ナトリウムは添加率を増加させると曲げ弾性率もほぼ直線的に増加した。一方パインクリスタル KM-1500、IRGACLEAR DM は 0.2% や 0.5% といった低い添加率でもタルクの 2%、5% に相当する弾性率の向上効果が見られたが 2% 以上添加してもそれ以上の弾性率向上は見られなかった。

図 2 に結晶核剤添加率と結晶化度との関係を示した。結晶核剤を添加すると若干結晶化度は上昇するようだが、予想していたほど PP の結晶化度は上がらなかった。

3.2 結晶状態の観察

結晶核剤の添加により強度は増加したが、結晶化度は殆ど増加しなかった。結晶化度は変化無くとも結晶状態の変化した可能性があるため、偏光顕微鏡を用いて PP の結晶生成の様子を観察した。PP のみ及びパインクリスタル KM-1500 を 2phr 添加した PP を 200 で融解後、30 /分の速さで 135 まで冷却し、その後 135 に保持し、結晶生成を観察した。写真 1 は 135 に達してから経過時間と結晶の状態を表している。PP のみの場合は徐々に大きな結晶が成長した。パインクリスタル KM-1500 を添加した PP は冷却後直ちに極めて小さな結晶が生成したが、時間経過とともに変化は無かった。またパインクリスタル KM-1500 添加により PP の透明度が増した。このようなことから、パインクリスタル KM-1500 添加により微細で緻密な結晶が生成する事により弾性率が向上したと思われる。

パインクリスタル KM-1500 や IRGACLEAR DM の結晶核剤を用いた場合、PP の曲げ弾性率は約 1.6 倍とナノファイバーを用いた場合と同等であった。また添加率はナノファイバーの 1 / 3 程度と少量で同等の効果を得られた。

3.3 天然繊維 (葛根繊維の利用)

酵素処理 (ペクチナーゼ) 処理された葛根繊維 (平均繊維長約 30mm) 及びそれを粉碎処理したもの (繊維長約 0.2mm) を PP に混練分散させた後、曲げ試験片を成形した。図 3 の様に繊維長 30mm 及び 0.2mm ともに添加率増加にしたがい弾性率は増加した。繊維長による違いは認められなかった。添加率 20phr で弾性率は 1900MPa 程度と結晶核剤

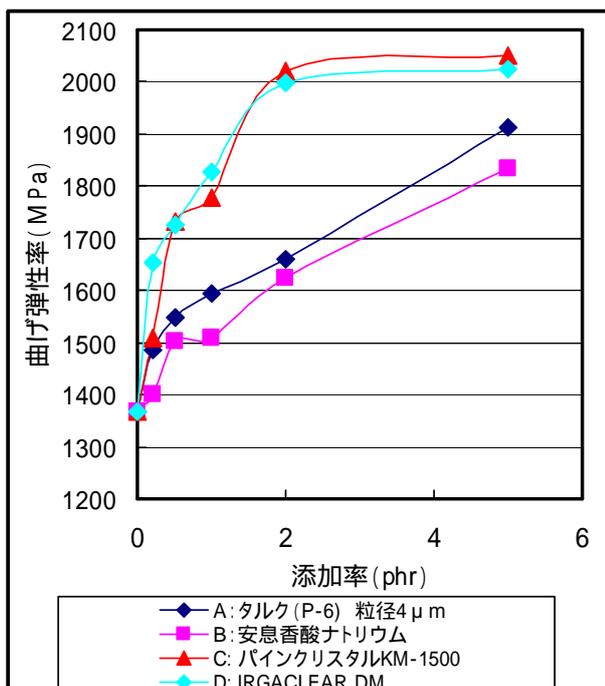


図 1 結晶核剤の曲げ弾性率への効果

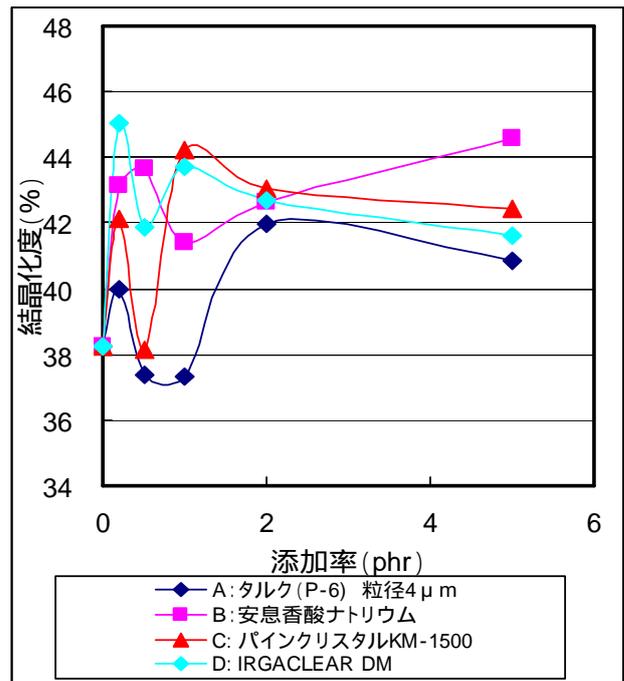


図 2 結晶核剤の結晶化度への効果

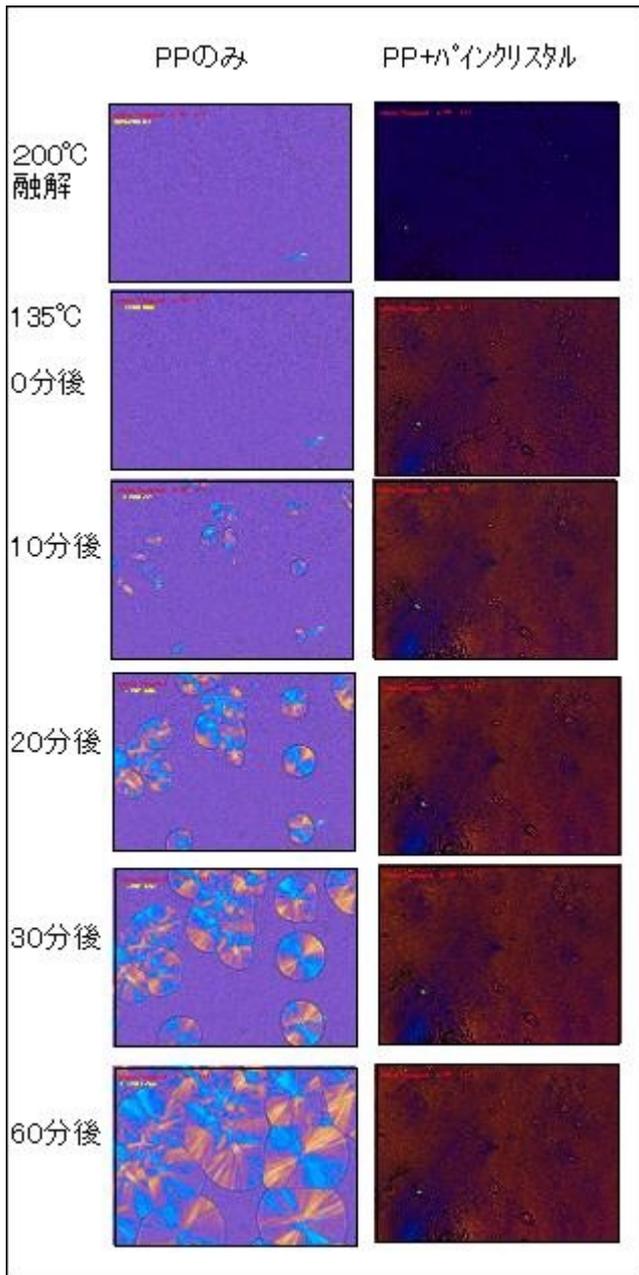


図3 結晶状態の変化

やナノフィラーに比べるとかなり多量に添加しなければ効果が出ない。

また繊維添加による補強効果により衝撃値の向上が期待される。シャルピー衝撃値については繊維長 30mmの葛根繊維を添加した場合、添加率の増加にしたがい衝撃値は向上した。粉碎した葛根繊維の場合は衝撃値の向上は無い或いは低下した。

繊維長が長いものについては衝撃値向上の効果があった。ただし、長い繊維はプラスチックへの混練が難しくなる。

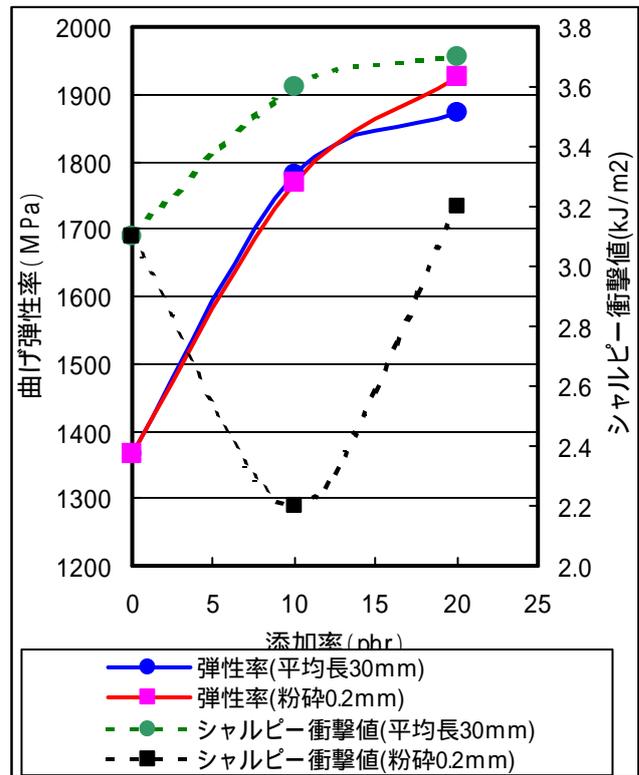


図4 葛根繊維添加の効果

表3 ポリ乳酸への樹脂ブレンド効果

ブレンド樹脂比率 (%)	ノバテックMA3		タフテックH1221		ゼラスMC717	
	曲げ弾性率 (Mpa)	シャルピー衝撃値 (kJ/m²)	曲げ弾性率 (Mpa)	シャルピー衝撃値 (kJ/m²)	曲げ弾性率 (Mpa)	シャルピー衝撃値 (kJ/m²)
0	3429	2.2	3429	2.2	3429	2.2
40	2043	2.2	1489	11.8	1326	8.3
60	1887	10.0	266	破壊せず	722	破壊せず
80	1645	3.0	42	破壊せず	296	破壊せず

3.4 生分解性プラスチックの耐熱性及び成形加工性向上

3.4.1 他樹脂とのブレンドによる物性の検討

ポリ乳酸に柔軟性と耐熱性を付与するため、他樹脂とブレンドを行った。試験片は射出成形(ドライブレンド)によって作製した。表3に示すとおり、いずれもブレンド樹脂の割合を上げていくにつれて曲げ弾性率が減少していき、柔軟性の向上が見られた。特にエラストマーであるタフテック及びゼラスは顕著な効果があった。またシャルピー衝撃値についてタフテック及びゼラスをブレンドした場合はブレンド割合が増えるに応じて衝撃値は向上(60%以上は破壊せず測定不能)した。ポリプロピレンであるノバテック MA3 の場合はブレンド比率が60%で特異的に衝撃値が高くなった。

しかし DMS 測定を行った結果、いずれもはポリ乳酸のガラス転移点である 60 付近で顕著な貯蔵弾性率の減少が見られ、耐熱性の向上は見られなかった。(図5～図7)

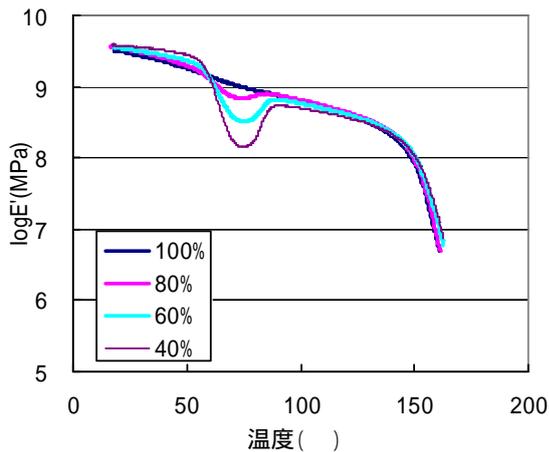


図5 PPをブレンドした場合の貯蔵弾性率

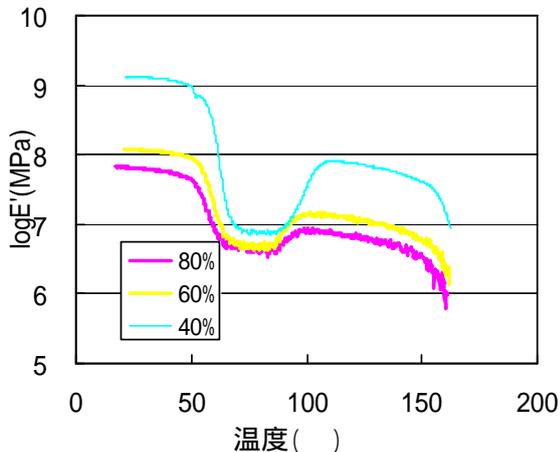


図6 タフテックをブレンドした場合の貯蔵弾性率

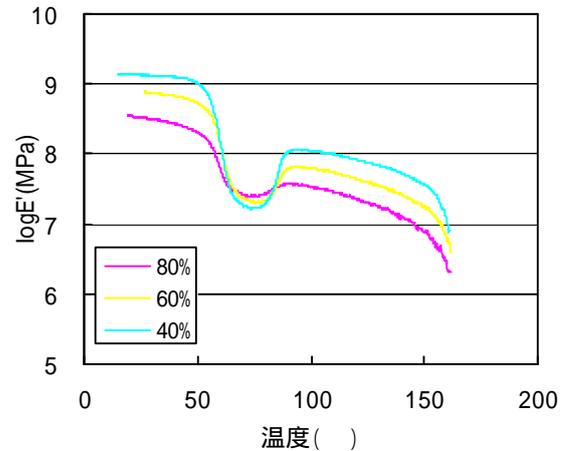


図7 ゼラスをブレンドした場合の貯蔵弾性率

4. 結言

ポリオレフィン系プラスチックに有機系結晶核剤を混練することにより、ナノフィラーより少ない添加率で同等の強度の向上が図れた。一方天然繊維を混練した場合は効果が現れるのに高い添加率を必要としたが、天然由来の廃棄物を利用できる事に意義がある。

またポリ乳酸の耐衝撃性の向上や柔軟性の付与は熱可塑性エラストマーとのブレンドにより達成出来た。

参考文献

- 1) 植村 哲, 安田則彦, 木村豊恒, 足立茂寛: 奈良県工業技術センター研究報告,34,1-4, (2008)
- 2) 木村豊恒, 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,34,5-8, (2008)
- 3) 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,35,16-19, (2009)
- 4) 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,36,15-18, (2010)