

循環型社会形成に向けた高機能プラスチックの開発

植村 哲^{*1)}、田原俊一郎^{*2)}、安田則彦^{*3)}

Development of high performance plastic for recycling society formation

UEMURA Satoshi^{*1)}, TAHARA Shunichiro^{*2)}, YASUDA Norihiko^{*3)}

ポリオレフィン系樹脂のガスバリア性の向上及びポリ乳酸の耐衝撃性及び耐熱性の向上を目指した。ポリオレフィン系樹脂(主にポリエチレン)については結晶核剤を混練することによりガスバリア性(水蒸気透過率)を向上させることが出来た。またポリ乳酸についてはポリプロピレンとの混練により耐衝撃性が向上し、さらにシランカップリング剤を添加することにより耐熱性が向上した。

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がある。しかしやや強度がやや弱い・やや耐熱性に劣る等の短所もある。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¹⁾、平成20年度にエラストマーを用いた耐熱化について報告した。³⁾ ポリエチレンは比較的水蒸気バリア性は高いが、金属に比べれば低い。ポリエチレンの水蒸気バリア性を向上させるため結晶核剤の検討を行った。

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柔軟性の向上等の検討を行ってきた。^{2, 4)-6)} 今回はポリ乳酸にポリプロピレンをブレンドして低コストでの耐衝撃性向上を検討した。またこれらにシランカップリング剤を添加することによる耐熱性の向上を検討した。

2. 実験方法

2.1 材料

2.1.1 ポリオレフィンの水蒸気バリア性向上

ポリエチレン(PE)は日本ポリエチレン(株)ノバテック HD HJ560を使用した。添加した結晶核剤は一般的な無機系のタルク、ロジンの部分金属塩であるパインクリスタル

KM-1500について検討した。結晶核剤の添加率は2W%とした。

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。ブレンドしたポリプロピレン樹脂はノバテック PP MA3(ホモ)、バテック PP BC3H(ブロック重合体)である。使用したシランカップリング剤は表1に示す。

2.2 試験片の作製

ポリプロピレンと各種結晶核剤との混練は東洋精機製作所(株)製ラボプラストミル(4C150-01)を用いた。水蒸気透過率測定のための試験片は東洋精機製作所(株)製試験用卓上プレスを用いて厚さ0.1mmのシートを成形した。水蒸気透過率の測定はGTRテック(株)製ガス透過率測定装置(GTR-TUBE16-NIT)を用いた。

ポリ乳酸とポリプロピレン樹脂とのドライブレンドにはタンブラーを用い、射出成型機により曲げダンベルを成形した。ポリ乳酸とポリプロピレンの相溶化剤としてのシランカップリング剤の検討には、樹脂ブレンド比がPP(ノバテック PP MA3):PLA(TE-2000C)=60:40とし、表1に示したシランカップリング剤を2Wt%添加してラボプラストミルで190 10min 40rpmで混練した。その後、スルホンジェットにて試験片を作成(加熱

表1 相溶化剤として検討したシランカップリング剤

No.	添加剤	化合物名
2	カップリング剤KBM-1003(信越シリコン製)	KBM-1003(ビニルトリエトキシシラン)
3	カップリング剤KBM-503(信越シリコン製)	KBM-503(3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)
4	アセトキシプロピルトリメトキシシラン(和光純薬工業(株))	アセトキシプロピルトリメトキシシラン
5	アリルトリメトキシシラン(和光純薬工業(株))	アリルトリメトキシシラン
6	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル(和光純薬工業(株))	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル
7	LS-4480(信越シリコン製)	トリエトキシフェニルシラン

*1) 繊維・毛皮革・高分子技術チーム *2) 暮らし創造部景観・環境局環境政策課 *3) 元工業技術センター

温度 220)し、これらを動的粘弾性測定 (DMS) 用の試料とした。混練には東洋精機製作所製ラボプラストミル (4C150-01) を用い、試験片の成形にはハイデンタルジャパン社製エアーストランスファー成形機 (スルホンジェット 2500) を用いた。

2.3 ポリエチレンの水蒸気透過率測定

40 にした恒温槽シートに成形した試料をセットしたセルを入れ、シートの上側に湿度 90%の空気を、シートの下側にヘリウムガスを流し、シートを透過した水蒸気がヘリウムガスとともにガスクロマトグラフィに導かれ TCD 検出器より水蒸気濃度を測定する。なおこの装置は平成 24 年 3 月に導入された。

2.4 ポリ乳酸のアニールと物性測定

ポリ乳酸のアニール処理は 109 15min で行った。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。貯蔵弾性率の測定は、エスアイアイ・ナノテクノロジー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・ナノテクノロジー社製示差走査熱量測定 (DSC6200) を用いた。曲げ弾性率、引張強度の測定には、インストロン社製 (インストロン 5582) を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 結晶核剤添加によるポリエチレンの水蒸気バリア性の向上

ポリエチレンに結晶核剤を添加した時の、水蒸気透過率の結果を表 2 に示す。パインクリスタル KM-1500 を添加したポリエチレンは、約 45%の水蒸気透過率が低下したが、

タルクを添加した物は約 12%程度の低下にとどまった。これはパインクリスタル KM-1500 が樹脂の結晶粒径を微細にしたためと思われる。

表 2 結晶核剤による水蒸気透過率の低下

ベース樹脂	添加結晶核剤	水蒸気透過率 (g/m ² 日)
ポリエチレン	なし	0.69
ポリエチレン	パインクリスタル KM-1500	0.38
ポリエチレン	タルク	0.61

3.2 熱分解性プラスチックの耐衝撃性及び耐熱性向上

3.2.1 PP とのポリマーブレンドによる PLA の衝撃性の向上の検討

ポリ乳酸 (PLA) は耐衝撃性に劣るが、ポリプロピレン (PP) とのブレンドにより改善される可能性がある。これらのブレンド割合を変化させてドライブレンドし、射出成形機で試験片を成形した。試験片のシャルピー衝撃試験を行った。結果を図 1 に示す。PP が 60%、PLA が 40% の割合の時特異的に衝撃値が高くなった。PLA、PP 単独のときよりもかなり衝撃値が高くなっている。他のグレードの PP 樹脂 (ノバテック BC3H ブロック重合体) との組み合わせを検討したが、PP 樹脂単独と時よりも高くならなかった (図 2)。通常の樹脂のブレンドであれば図 2 のようになることが予想される。また、アニールすることにより衝撃強度が向上しているが、これは PLA の結晶化度が上昇するためと予想される。しかし図 1 の PP60%・

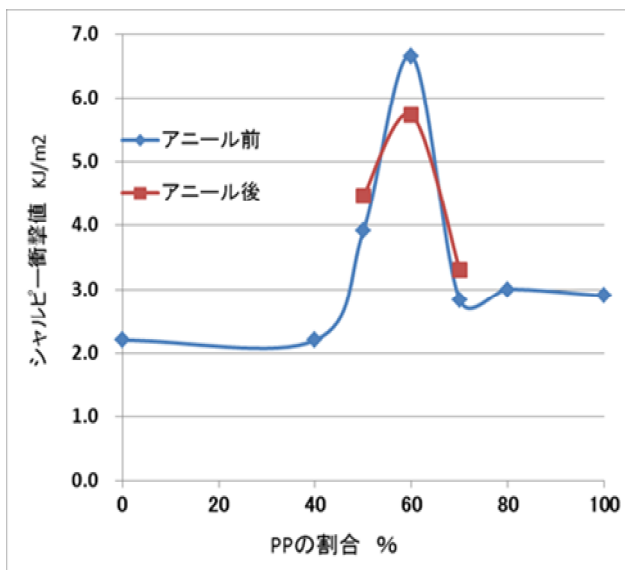


図 1 ホモタイプ PP をブレンドした場合のシャルピー衝撃値

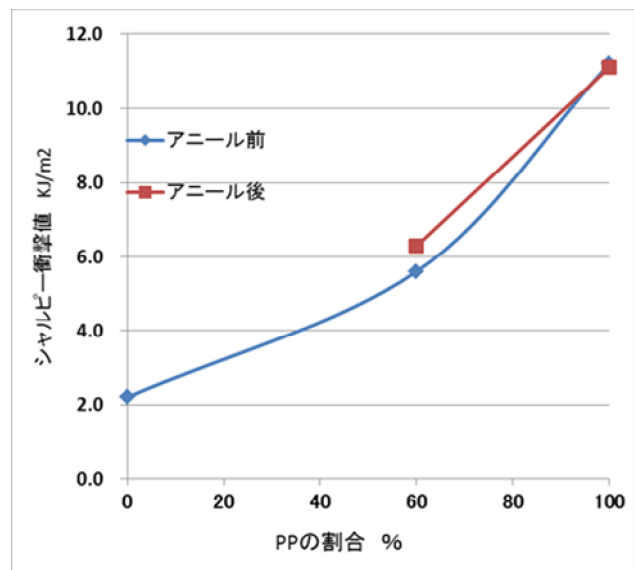


図 2 ブロックタイプ PP をブレンドした場合のシャルピー衝撃値

PLA40%のブレンド比のみアニール前の方がアニール後よりも高い。

このような特異的な現象が起こることについて検討するため、曲げ弾性率(図3)、引張強度(図4)、貯蔵弾性率(アニール前は図5、アニール後は図6)を測定した。衝撃強度に比べて曲げ弾性率、引張強度、貯蔵弾性率に関しては特異的な向上は起こっていない。この現象について現在のところその理由は明らかでない。なお貯蔵弾性率はアニール前(図5)では60付近で大きく低下し、70以上で増加する。これはPLAのガラス転移点が60付近にあるため、60より温度を上げていくと結晶化が

されることにより貯蔵弾性率は上昇する。

アニールした試験片(図6)では既に結晶化が進んでいるのでそのような現象は起こらない。

3.2.2 PLAとPPの相溶化剤の検討

PLAとPPの相溶性は良くない。今回のブレンドには相溶化剤は使用していない。そこでPLAとPPの相溶化剤としてシランカップリング剤を検討してみた。

図7に貯蔵弾性率を測定した結果を示す。図7の凡例の番号は表1のシランカップリング剤の番号に対応している。

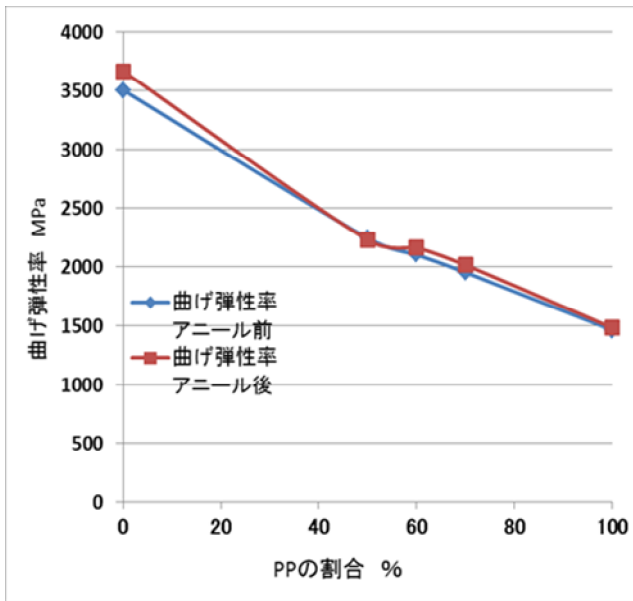


図3 PLAとPPのブレンド物の曲げ弾性率

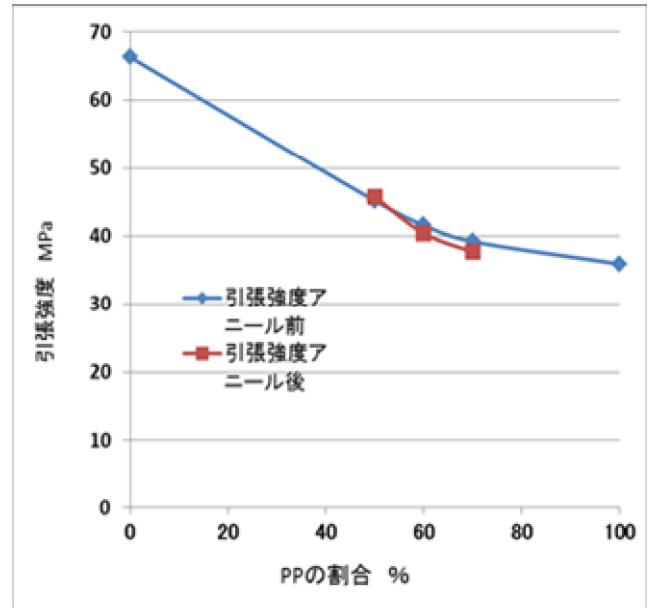


図4 PLAとPPのブレンド物の曲げ弾性率

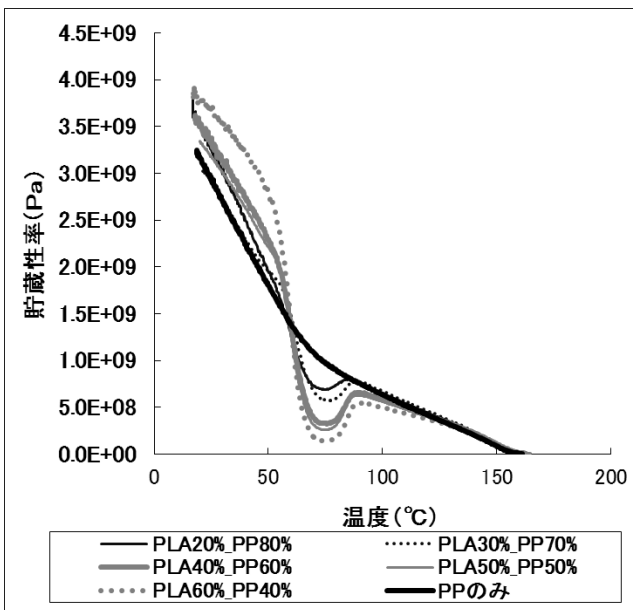


図5 PLAとPPのブレンド物の貯蔵弾性率(アニール前)

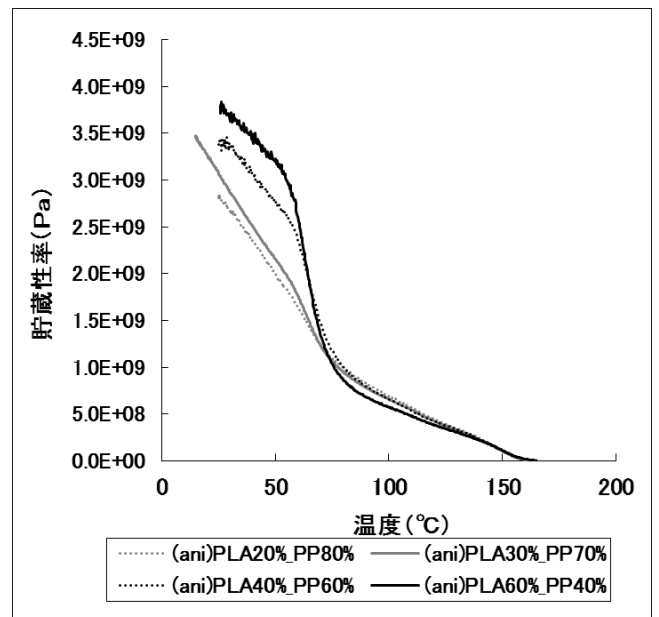


図6 PLAとPPのブレンド物の貯蔵弾性率(アニール後)

これらの中で NO.3 の KBM-503 (3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン) の添加によりガラス転移点での貯蔵弾性率の低下が最も少なくなった。次に KBM-503 の添加率の影響を調べた。ラボプラストミルで、(PLA+PP) 50g の混合量に対して、1%(0.5mL)、2%(1mL)、2%(1.5mL)

の KBM-503 を混合し、試験片を作成し動的粘弾性測定を測定した。結果は図 8 のとおりであり、添加率 1% でガラス転移点での貯蔵弾性率の低下が最も少なくなった。KBM-503 の添加率 1% で相溶化剤としての効果があった。

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、水蒸気に対するバリア性が向上した。

また PLA の PP による耐衝撃性の向上はホモタイプの PP の割合が 60% の時特異的に向上した。PLA と PP の相溶化剤としてシランカップリング剤を検討した結果 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが最も有効であり、耐熱性が向上した。

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) 植村 哲, 安田則彦, 高畑佳奈: 奈良県工業技術センター研究報告, 35, 7-10, (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, 35, 16-19, (2009)
- 5) 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)
- 6) 植村 哲, 大江 和希, 安田則彦: 奈良県工業技術センター研究報告, 37, 7-10, (2011)

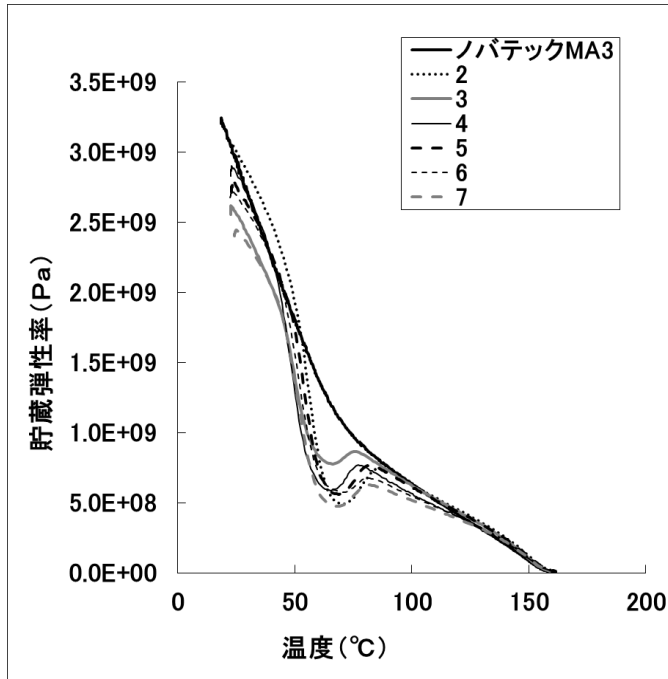


図7 ブレンド物へのシランカップリングの効果

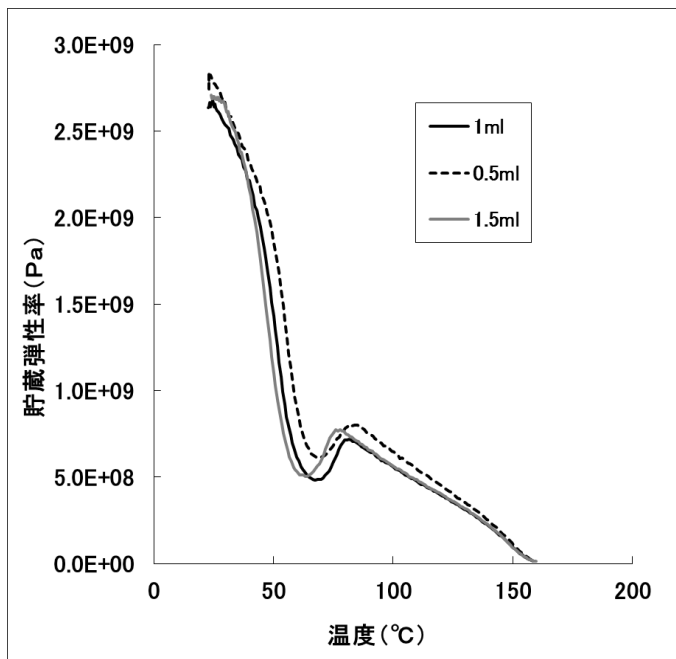


図8 ブレンド物へのシランカップリング添加率の効果