

生分解性プラスチックの高性能化と射出成形特性の向上

大森 和宏* 松本 健一* 小林 愛雲** 池添 亮***
太田 好和*** 小橋川 浩*** 谷越 健太*** 船山 智信****

Improvement of Physical Characteristics and Injection Molding Property of Biodegradable Plastic

OMORI Kazuhiro, MATSUMOTO Kenichi, KOBAYASHI Azumi, IKEZOE Makoto,
OTA Yoshikazu, KOBASHIKAWA Hiroshi, TANIKOSHI Kenta and FUNAYAMA Tomonobu

板状形態を維持した微粉碎タルクを添加したポリ乳酸について、ポリ乳酸の結晶化に及ぼすタルク粒子径の核剤効果、射出成形特性、材料物性を検討した。示差熱分析において、タルクを添加したポリ乳酸では、冷却過程で明確な結晶化由来の発熱ピークが確認され、タルクの平均粒子径が小さく、タルク濃度が高い程、ピークトップは高温側にシフトした。等温結晶化では、タルクの平均粒子径が小さく、タルク濃度が高い程、ポリ乳酸の結晶化度は高くなった。射出成形においては、金型温度は高い程、冷却時間が短縮でき、金型温度 75°C~90°Cでは、300 秒以内で成形品の取り出しが可能であった。荷重たわみ温度はタルク濃度が高い程、高くなる傾向があり、平均粒子径の影響は見られなかった。衝撃強さは、タルク濃度が低く、平均粒子径が大きい方が高かった。

Key words: ポリ乳酸, タルク, ビーズミル, 結晶化, 射出成形

1 はじめに

近年のマイクロプラスチック等の環境問題を受け、使い捨てプラスチック成形品の削減が世界的に進められている¹⁾。日本においても「プラスチック資源循環戦略」が策定され、使い捨てプラスチックの削減やリサイクル・石油由来プラスチックの生分解性プラスチックを含むバイオマスプラスチックへの切り替えを基本原則としている²⁾。特に生分解性プラスチックにおいては、その機能を活用し、適切な導入支援により利用障壁を引き下げることが重点戦略として挙げられている。さらに、「バイオプラスチック導入ロードマップ」が策定され、2030年までにバイオプラスチックを約200万トン導入することを目標としている³⁾。このような社会的背景から、今後の生分解性プラスチックをはじめとするバイオプラスチックの利用は増えることが予想される。

現在、生分解性プラスチックの中で、ポリ乳酸(PLA)が最も普及しており、農業用フィルムや包装、レジ袋等に利用されている。一方、PLAは耐熱性を高めるために、射出成形時に金型温度を100~110°Cにして結晶化度を

高める必要があるが、水媒体の汎用金型温度調節器を用いた耐熱成形品の成形は困難である。加えて、PLAは耐衝撃性が低いことが課題となっており、射出成形用途での利用は少ない。石油由来プラスチックの代替としてPLAを利用するには、一般企業が有する汎用設備で射出成形できることが必要であり、耐熱性・耐衝撃性・成形性の改善が求められる。

PLAの結晶化度を高めるため、PLAに結晶核剤を添加した材料が研究・開発されている。PLAの結晶核剤としては、タルクやモンモリロナイト、脂肪酸アミド、亜鉛化合物等が知られている⁴⁾が、環境問題を考慮すると、天然物である無機フィラーが適しており、特にタルクは板状形態のため、単位粒子数当りの表面積が大きく、優れた結晶核剤である。射出成形工程において、低い金型温度で結晶化度を高めるには、タルクの結晶核剤効果をより高める必要があると考えられるが、タルクを粉碎して単位体積当たりの表面積を増加させることでその効果が向上することが期待される。他方、樹脂の耐衝撃性は、適した粒径・形状の無機フィラーを添加することで向上するが、高濃度での無機フィラーの添加は脆化を促進させ、衝撃強さは低下する。また、樹脂に無機フィラーを添加すると、添加量や平均粒子径、粒子形状によっては、射出成形性は悪くなることもある。

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

*** 株式会社サカエ工業

**** アシザワ・ファインテック株式会社

そこで本研究では、板状形態のまま微粉化したタルクを作製し、PLAの結晶核剤としての効果を検討する。また、耐熱性・耐衝撃性の改善及び汎用設備での成形を可能とするため、タルク添加PLAを調製し、その射出成形特性について検討する。これにより、耐熱性・耐衝撃性を改善した高性能PLAを作製するとともに、汎用設備で成形できる材料・成形条件を明らかにする。

2 研究の方法

2.1 タルクの粉砕

タルクは、日本タルク(株)SG-2000(平均粒子径 $d_{50}=1\mu\text{m}$)を用いた。タルクの粉砕はビーズミルを用いた湿式粉砕により行い、溶媒にはエタノールを用いた。

粉砕タルクの平均粒子径は、粒度分布計(マイクロトラック・ベル(株)MT-3000)により求めた。粉砕タルクの形状は走査型電子顕微鏡(日本電子(株)JSM-7400F)で観察し、結晶構造はX線回折(理学電機(株)RINT2550H)分析により評価した。

2.2 タルクの結晶核剤効果の検討

2.2.1 ポリ乳酸/タルク混合試料の作製

PLA(ユニチカ(株)テラマック TE-2000)40mgをクロロホルム(関東化学(株)4ml)に溶解し、市販のタルク又は粉砕タルクをPLAに対し0~30wt%で加え、室温下で攪拌しながら乾燥させることでPLA/タルク混合試料を作製した。市販のタルクは、竹原化学工業(株)TTタルク($d_{50}=10\mu\text{m}$)、SG-2000($d_{50}=1\mu\text{m}$)、日本タルク(株)ナノエースD600($d_{50}=0.6\mu\text{m}$)を用いた。粉砕タルク($d_{50}=0.47\mu\text{m}$)は、エタノール分散液を直接PLA/クロロホルム溶液中に添加した。以下、各試料をPLA/ d_{50} と記載する。

2.2.2 熱分析

PLAの結晶化の評価は、示差熱分析装置(DSC,セイコーインスツルメンツ(株)DSC6220)を用いて行った。冷却過程での結晶化実験では、試料を200°Cで5分間保持した後、 $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ で90°Cまで冷却する条件でDSC測定を行った。等温結晶化実験では、DSC用アルミパンに試料を導入し、200°Cに加熱したホットプレート上で5分間保持した後、90°Cに加熱したホットプレートに移して急冷し、30秒間保持した。その試料を、40°Cから $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温測定を行った。全ての測定で、試料量は約4mgとした。

2.3 PLA/タルクマスターバッチの作製

2.3.1 粉砕タルクの乾燥

粉砕タルク(10wt%エタノール分散液)は、孔径 $0.1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過し、ろ過残渣を純水に加え10wt%となるように調整後、パスツールピペットを用いて液体窒素中に滴下し急速凍凍した

後、凍結乾燥することで乾燥粉砕タルクを得た。

2.3.2 PLA/タルクの混練

PLA及びタルク($d_{50}=1\mu\text{m}$ 及び $d_{50}=0.47\mu\text{m}$)を、スーパーミキサー又はタンブラーを用いてドライブレンドし、二軸押出機(東芝機械(株)TEM-26SX)を用いて、シリンダ温度190°C、スクリュウ回転速度350~370rpmで混練し、水冷後、ペレタイジングしマスターバッチを作製した。マスターバッチのタルク濃度は、PLA/ $1\mu\text{m}$ は30wt%、PLA/ $0.47\mu\text{m}$ は5wt%とした。

2.4 PLA/タルク試料の射出成形

PLA/タルクマスターバッチを用い、射出成形により各タルク濃度の試験片を成形した。材料は80°Cで5時間乾燥後、射出成形した。射出成形機(日精樹脂工業(株)NEX80IV-9EG)を用い、シリンダ温度は190°C、金型温度は固定側のミラープレートに設置した熱電対により計測し、70~90°Cに調整した。

また、PLA/ $1\mu\text{m}$ (タルク濃度5wt%又は10wt%)の流動性評価のため、射出成形機(東洋機械金属(株)SI180-6又は日精樹脂工業(株)NEX80IV-9EG)を用い、シリンダ温度190°Cでスマイルスプーン(株式会社サカエ工業製品)又はダンベル試験片を射出成形した。

2.5 物性試験

荷重たわみ温度は、JIS K7191-2 B法により、荷重たわみ温度試験機(株)安田精機製作所 No.148-HD-3)を用いて評価した。また、シャルピー衝撃強さは、JIS K7111-1:2012により、衝撃試験機(株)東洋精機製作所 IT)を用いて評価した。ハンマーは、2.0Jを用いた。

3 結果及び考察

3.1 タルクの粉砕

タルクは化学式 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ で表される層状鉱物であり、板状形態を有する。その劈開面は疎水性であり、PLAに対して高い結晶核剤効果を有することが知られている。そのため、板状形態を維持したまま、疎水面の表面積を増加させることが結晶核剤効果の増大につながることを予想される。そこで、ビーズミルを用いて、タルクの板状形態を保ったまま粉砕することを試みた。図1に、SG-2000を湿式粉砕した際の粉砕時間と粒度分布の関係を示す。粉砕時間の経過とともに平均粒子径は小さくなり、原料の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ であったのに対し、粉砕時間30分で $0.64\mu\text{m}$ 、60分で $0.58\mu\text{m}$ 、120分間で $0.47\mu\text{m}$ となった。粉砕前後のタルクのSEM像を図2に示すが、粉砕後も板状形態となっていることがわかる。また、図3に粉砕前後のタルクのX線回折パターンを示すが、粉砕前後でピークに変化はなく、粉砕後もタルクの結晶構造を保っていることがわかった。

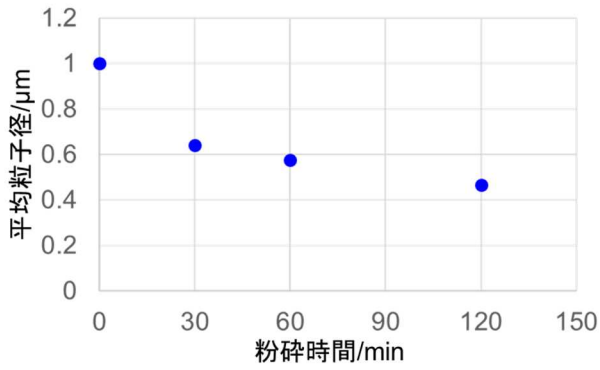


図1 タルクの湿式粉碎時間と平均粒子径の関係

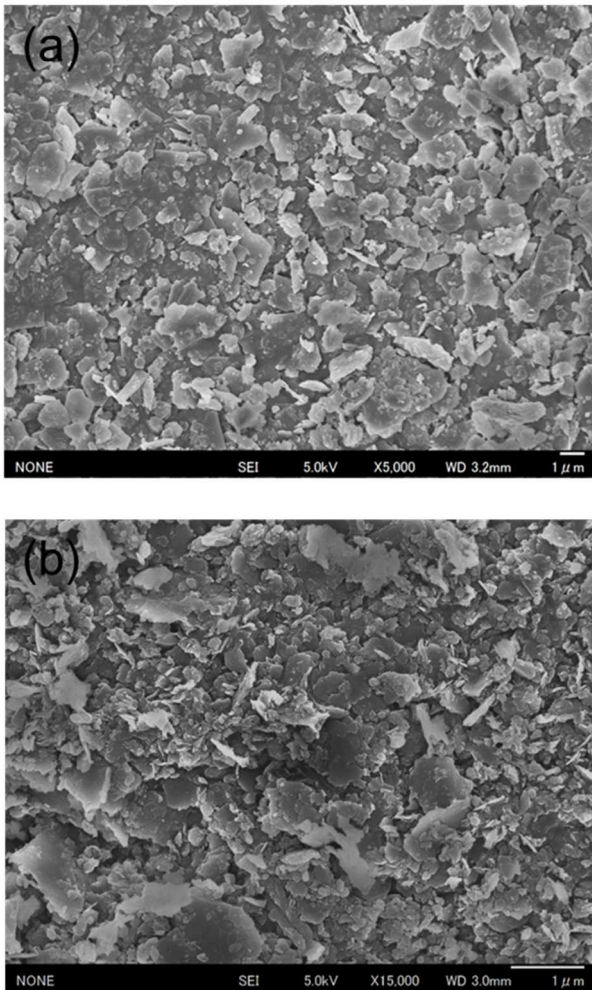


図2 粉碎前後のタルクの電子顕微鏡像；
(a) 粉碎前，(b) 120 分粉碎後

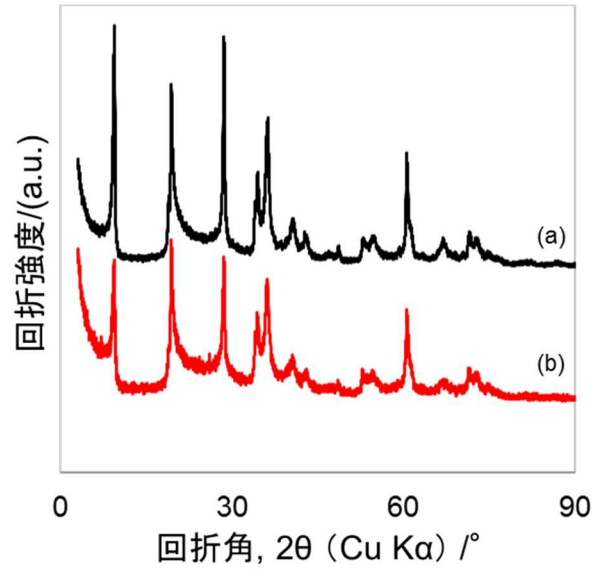


図3 粉碎前後のタルクの X 線回折パターン；
(a) 粉碎前，(b) 120 分粉碎後

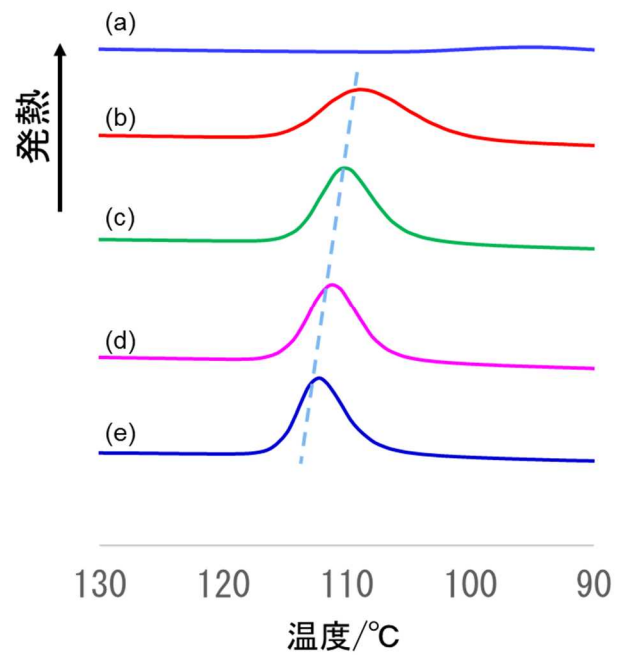


図4 PLA/タルクの DSC 曲線；
(a) ブランク，(b) PLA/10 μm，(c) PLA/1 μm，
(d) PLA/0.6 μm，(e) PLA/0.47 μm

3. 2 PLA に対するタルクの結晶核剤効果

3. 2. 1 冷却過程での結晶化

図4に、各平均粒子径のタルクを10wt%添加したPLAの、冷却過程で測定したDSC曲線を示す。ブランク試料では、約95℃付近にブロードなピークが現れているのに対し、タルクを添加したPLAでは、110℃付近に明瞭なピークが現れ、タルクの添加により結晶化が促進したと

考えられる。タルク濃度10wt%では、結晶化開始温度は、タルクの平均粒子径に関わらず一定であったが、ピークトップ及び結晶化終了温度は、タルク平均粒子径が小さい程高温側にシフトした。タルクの平均粒子径が小さくなるにつれて結晶核となる表面積が増大し、結晶化を促進したことが示唆される。

3. 2. 2 等温結晶化

実際の射出成形で、熔融樹脂がシリンダから金型に射出される際に受ける急冷は DSC 測定では再現ができない。そこで、試料を 200℃に加熱したホットプレート上で 5 分間保持し熔融させた後、90℃に加熱したホットプレートに移して 30 秒間保持し、昇温により DSC 測定を行った。図 5 (a) 及び (b) に、PLA/10 μm と PLA/0.6 μm のタルク濃度に対する結晶化熱量及び融解熱量をプロットしたグラフを示す。結晶化熱量は、タルク濃度が増えていくにつれて小さくなり、20wt% 以上ではほとんど変化がなかった。タルクの平均粒子径が小さい方が、結晶化熱量は低い結果となった。融解熱量は、タルクの平均粒子径が小さい方が高く、タルク濃度が多くなるにつれて増加した。図 5 (c) は、融解熱量と結晶化熱量の差を、タルク濃度に対してプロットしたグラフであるが、これ

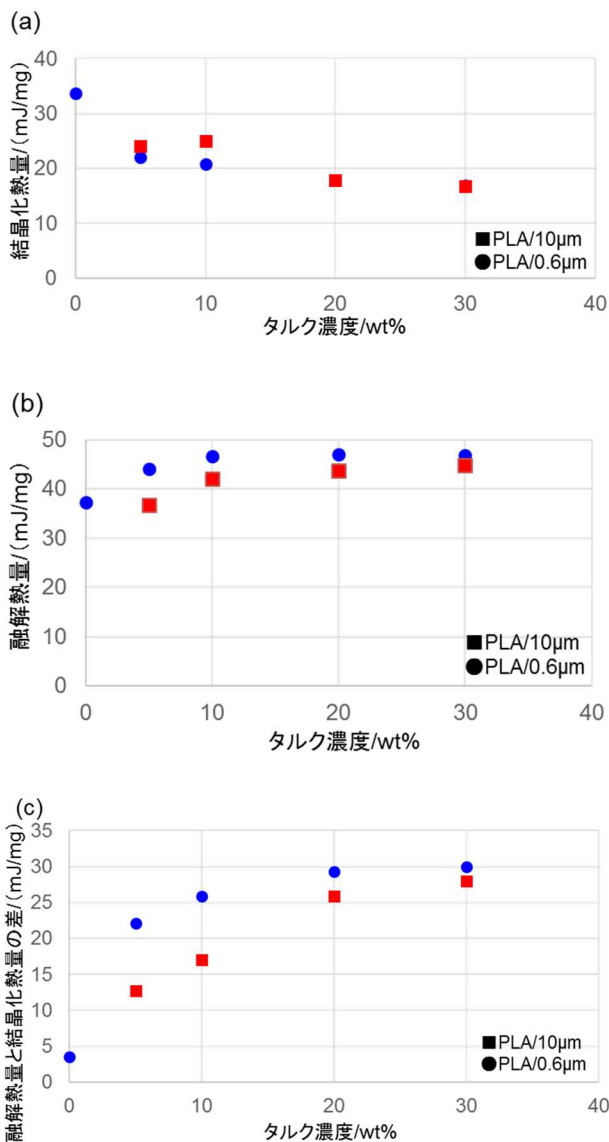


図 5 各タルク濃度と熱量の関係；
(a) 結晶化熱量，(b) 融解熱量，
(c) 融解熱量と結晶化熱量の差

が急冷処理での結晶化度と相関があると考えられる。これは、タルクの平均粒子径が小さい程高くなり、タルク濃度の増加とともに高くなった。以上より、射出成形における急冷下での結晶化は、タルクの平均粒子径が小さい方が進みやすいことが示唆された。

3. 3 PLA/タルクの射出成形

3. 3. 1 PLA/タルクの射出成形における結晶化

PLA の結晶化速度は、100~110℃で最大になることが知られているが、本研究では、水媒体の金型温調器を用いた場合での射出成形を可能とすることを目的としているため、金型温度は 90℃以下となる。そこで、90℃以下の金型温度での射出成形の可否について調査するため、JIS K7139 のダンベル試験片 (Z ランナー) を、金型温度を変えて射出成形した。PLA/1 μm (5wt%) の射出成形の結果を図 6 に示す。金型温度が低下するに従い、成形品の取り出し可能な冷却時間は長くなり、金型温度 90℃では冷却時間が 50 秒で取り出し可能であったのに対し、85℃では 90 秒、80℃では 180 秒であった。金型温度 75℃では冷却時間 300 秒でも成形品が変形することがあった。金型温度 70℃では冷却時間 300 秒でも成形品が固化せず、Z 型スプルーロックピン部が変形し金型可動側に成形品が残らず、固定側に張り付くトラブルが起こった。

各金型温度で成形した射出成形品を DSC 測定した結果を図 7 に示す。金型温度 75℃~90℃で成形した成形品では、結晶化由来の発熱ピークが確認されなかったのに対し、金型温度 70℃、冷却時間 300 秒の成形品では、発熱ピークが確認された。金型温度 70℃では、PLA の結晶化が十分に進んでいなかったことが明らかになった。

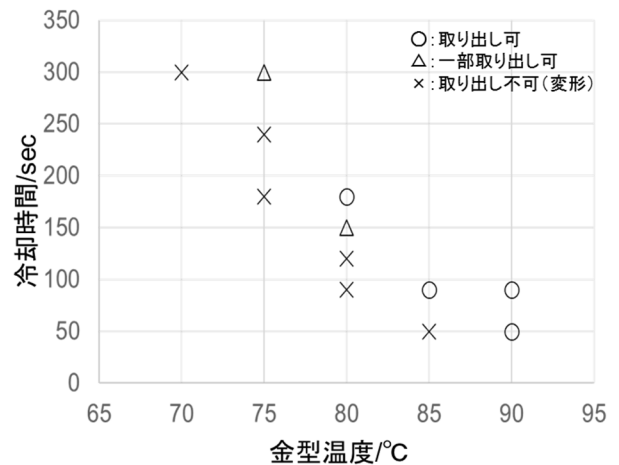


図 6 PLA/1 μm (5wt%) の各金型温度における成形可否

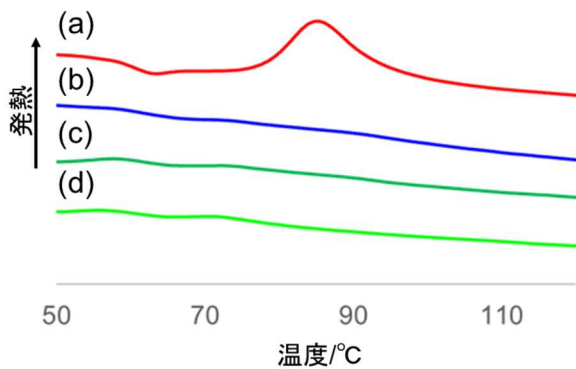


図7 各金型温度及び冷却時間で成形した成形品のDSC曲線；(a)70℃, 300秒, (b)75℃, 300秒, (c)80℃, 180秒, (d)90℃, 90秒

3. 3. 2 PLA/タルクの流動性

JIS K7139のダンベル試験片は、ゲートが厚さ3mm、幅20mmのフィルムゲートであり、一般的ではない。そこで、一般製品を射出成形し、樹脂充填の可否について検討した。株式会社サカエ工業のスマイルスプーンを、シリンダ温度190℃、金型温調器23℃で射出成形した結果を図8に示す。ゲートはピンゲートで、肉厚は薄肉部で約1mm、厚肉部で約6mmと複雑な形状をしているが、末端まで樹脂充填でき、流動性は良好と言える。

一方、PLA/タルクの流動状態に特異な状態が確認された。図9に、ダンベル試験片のショートショット末端の形状を示す。通常、射出成形時の熔融樹脂はファウンテンフローと呼ばれる流動をすることが知られているが、射出速度30mm/sでは、ショートショットの末端が中空になった。射出速度1mm/sでは、ファウンテンフローによる末端形状となった。射出速度によっては、正常なファウンテンフローとならないことがわかった。

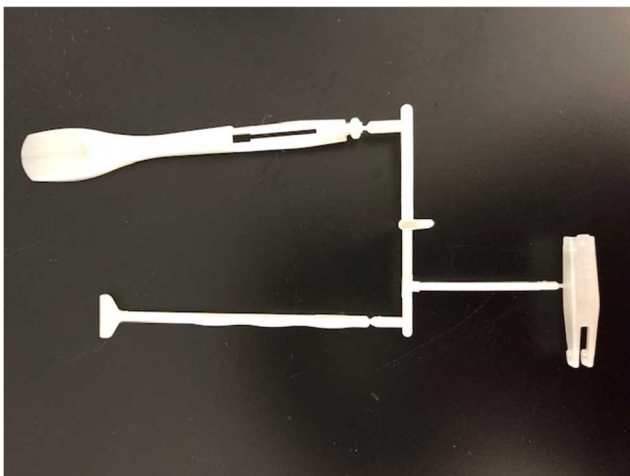


図8 一般射出成形品（スマイルスプーン）の写真

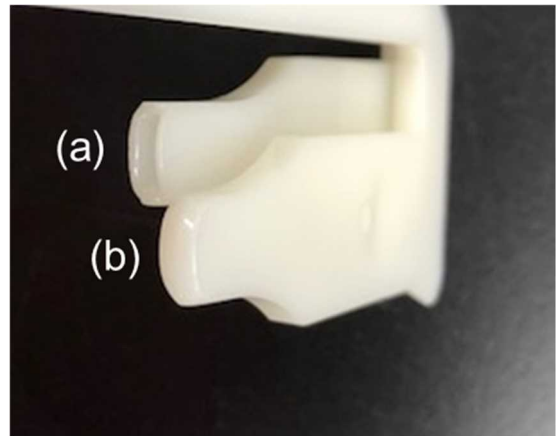


図9 ダンベル試験片のショートショットの写真；(a)30mm/s, (b)1mm/s

3. 4 PLA/タルクの物性

3. 4. 1 荷重たわみ温度

PLA/1 μ m及びPLA/0.47 μ mの荷重たわみ温度試験結果をタルク濃度でプロットしたグラフを図10に示す。荷重たわみ温度は、タルク濃度が高くなるにつれて高くなる傾向があった。タルク濃度が高くなると、弾性率が高くなるため、荷重たわみ温度が高くなったと考えられる。また、PLA/0.47 μ mでは、射出成形時の冷却時間が長い方が、荷重たわみ温度が高くなる傾向があった。タルクの平均粒子径の違いで、荷重たわみ温度の明確な傾向は見られなかった。

3. 4. 2 シャルピー衝撃試験

図11に、各タルク濃度におけるシャルピー衝撃強さのグラフを示す。シャルピー衝撃強さは、タルク濃度が高くなるにつれて低下した。また、タルク粒径が大きい方が、シャルピー衝撃強さが高かった。このことは、タルクが応力集中点となり、衝撃強さが低下したと考えら

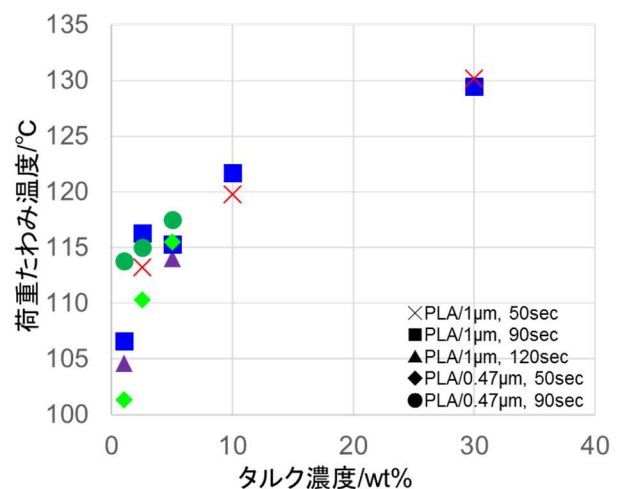


図10 PLA/タルクのタルク濃度と荷重たわみ温度の関係

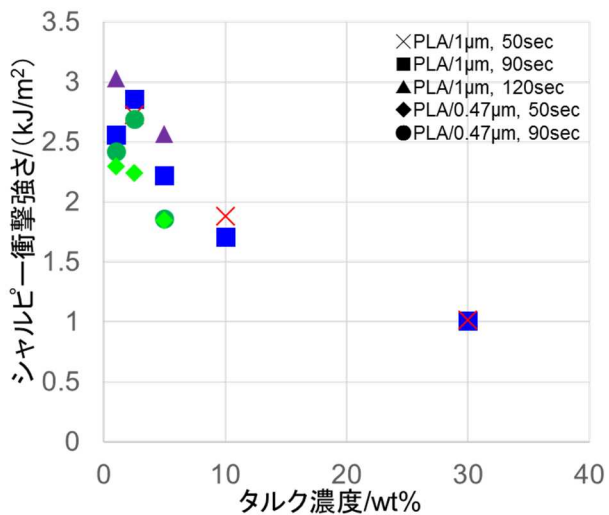


図 11 PLA/タルクのシャルピー衝撃強さ

れる。PP/タルクの系では、タルクの微粒子化により衝撃強さが大きく向上することが知られているが⁵⁾、PLA/タルクでは逆に低下することが明らかになった。

4 おわりに

水媒体の金型温調器を用いた場合でも耐熱ポリ乳酸を射出成形可能とする目的で、タルクを粉砕し、PLAと混合し結晶核剤について調査した。また、PLA/タルクの射出成形特性及び物性について評価した。以上より、以下の知見を得た。

- 1) ビーズミルにより、エタノール中で湿式粉砕することで、タルクの板状形状・結晶構造を保ったまま微粉砕することができた。
- 2) PLA/タルク試料の DSC 測定では、タルクの平均粒子径が小さい程、結晶化ピークのピークトップが高温側にシフトし、結晶核剤効果が高いことが明らかになった。
- 3) PLA/タルクの射出成形では、金型温度が高い程、短い冷却時間で PLA を結晶化させ、成形品の取り出しが可能であった。
- 4) 荷重たわみ温度は、タルク濃度が高いほど高い値となった。PLA/0.47 µm では、射出成形の冷却時間が長い方が、荷重たわみ温度が高くなった。
- 5) シャルピー衝撃強さは、タルク濃度が低いほど高い値となった。また、PLA/1 µm の方が、PLA/0.47 µm よりもシャルピー衝撃強さが高くなった。

参考文献

- 1) 山川 肇：“廃棄物資源循環学会誌”，29 (4)，294，(2018)
- 2) 環境省：“プラスチック資源循環戦略”
- 3) 環境省：“バイオプラスチック導入ロードマップ”
- 4) 坪井智也，吉野太基，森雅弘：“成形加工”，24 (10)，612，(2012)
- 5) 野村学：“高分子”，55 (11)，878，(2006)