

ハイサイクル・高耐衝撃性のポリ乳酸樹脂成形材料

High-cycle and Highly Impact Durable Polylactic Acid Resin Molding Compound

上野 晃* · 山本 広志** · 斉藤 英一郎*** · 上田 芳久*
Akira Ueno Hiroshi Yamamoto Eiichiro Saito Yoshihisa Ueda

植物由来のポリ乳酸を用いるプラスチック成形材料において、光学異性体のL体とD体が規則正しく配列したステレオコンプレックス型ポリ乳酸樹脂を用いることにより、樹脂の結晶化速度を大幅に向上させ、従来のポリ乳酸樹脂に比べて成形時間を1/3以下に短縮した。さらに、柔軟性付与剤および結晶化度を低く抑える結晶化抑制剤との複合化により、シャルピー衝撃強さは従来のポリ乳酸樹脂に比べて6倍となり高耐衝撃性を実現している。

本技術は、これまで特性不足で使用できなかった工業用途でもポリ乳酸の使用を可能にするものである。

The crystallization speed of the plant-derived polylactic acid resin used for molding compounds has been substantially improved by using a stereo-complex type polylactic acid resin consisting of regularly arrayed L and D optical isomers, thereby reducing the molding time to less than 1/3 compared to conventional polylactic resins.

Furthermore, by combining it with a flexibility-enhancing agent and a crystallization suppression agent, the Charpy impact strength has been increased to six times of the conventional polylactic acid resin.

This technology enables the use of polylactic acid resin for industrial applications that were previously difficult due to insufficient material properties.

1. ま え が き

近年、資源枯渇や地球温暖化に対する取り組みが数多く行われてきている。現在さまざまな産業に使われているプラスチックのほとんどは化石燃料である石油を原料としているが、石油資源が有限であることや燃焼時にCO₂を発生することから何らかの対策が求められている。

その一つとして、石油に代り、とうもろこしやさとうきびなどのバイオマス資源を原料とする植物由来プラスチックが期待されている。植物由来プラスチックは、原料である植物が生長過程で光合成により大気中のCO₂を利用して合成した有機物から生産されるため、廃却時に焼却させても大気中のCO₂の総量は増えない、いわゆるカーボンニュートラルであることから地球温暖化防止に対して有効であると期待されている。そのなかでも、物性バランスに比較的優れたポリ乳酸が注目され、使用量が増えてきている¹⁾。ポリ乳酸の日本国内における使用量を図1に示す。

ただし、その大半はポリ乳酸の生分解性を利用した使い捨てが前提の農業資材、包装・梱包資材、食器等での使用である。一方で近年、環境問題に高い意識をもつ自動車メーカーや電子電気機器メーカーを中心に、ポリ乳酸を工業用途にも利用展開しようとする動きも増えてきている。しかしポリ乳酸を工業用品として使用するには、耐熱性、耐衝撃性、成形性、耐久性などの向上が必要である。

耐熱性を向上させる方法の一つに、ポリ乳酸の結晶化がある。ポリ乳酸は結晶化させると耐熱性が向上する性質もっている。ただし結晶化させると耐衝撃性が低下し、さらに成形サイクルも長くなる。

そこで筆者らは、ステレオコンプレックス型ポリ乳酸樹脂を使用するとともに柔軟性付与剤を複合化させることにより、成形サイクルが短く、耐衝撃性に優れたポリ乳酸樹脂成形材料を設計する技術を開発した。本稿では、その開発プロセスおよび性能について報告する。

* 電子材料本部 化学材料事業部 Plastic Materials Division, Electronic Materials Business Unit

** 電子材料本部 電子材料R & Dセンター Research & Development Center, Electronic Materials Business Unit

*** 新規商品創出技術開発部 New Product Technologies Development Department

効率が非常に悪い。そこで結晶核剤を複合して結晶化速度を速める研究が各所で行われており、1分以下までに短縮された事例も報告されている²⁾。しかし他の樹脂材料と比べるとまだまだ遅く、さらに結晶化速度を速めて生産効率を上げる取組みが続いている。

(2) ポリ乳酸の構造

ポリ乳酸には、光学異性体のポリL乳酸（以下、PLLAと記す）とポリD乳酸（以下、PDLAと記す）があることが知られている³⁾。図3に両者の分子構造式を示す。

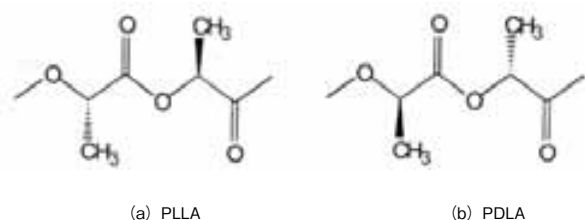


図3 PLLAとPDLAの分子構造

一般的に使用されているポリ乳酸はPLLAとPDLAの混合体であるが、その比率は大きく偏っており、PLLA/PDLA = 99/1である。しかし、この比率では、PDLAはPLLAの不純物としてPLLAの結晶化を阻害することがある。その結果、ポリ乳酸の結晶化速度は非常に遅くなっている。

(3) ステレオコンプレックス型ポリ乳酸

PLLAとPDLAを等量ブレンドして厳密に条件が制御されたニーダで練れば、ステレオコンプレックス結晶を形成したステレオコンプレックス型ポリ乳酸（以下、scPLAと記す）となる。scPLAはPLLAとPDLAが隙間なく交互に組み合わされた構造となっている（図4）。

このscPLAを導入することによる効果を明らかにする。

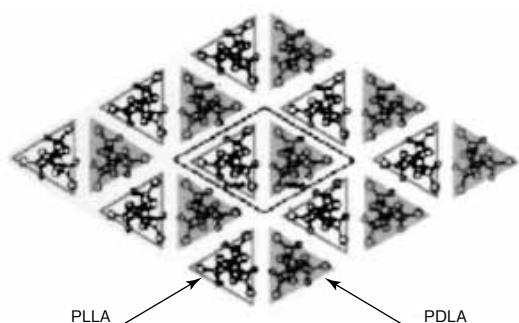


図4 scPLAのステレオ結晶構造

3.2 耐衝撃性の向上

次に柔軟性を付与するため、結晶化速度を維持したまま柔軟性の高いゴム成分との複合化が可能かを検討する。

しかし単純にゴム成分を複合化すると、ゴム成分とscPLAの相溶性がないのでねらいの柔軟性を付与できないばかりか機械的強度の低下も招いてしまう。そこでゴム成分をscPLAに相溶化させるため、図5に示すようなコア（芯）部にゴム成分を、シェル（殻）部に相溶化成分を配したコア-シェル構造の柔軟性付与剤を用いる。

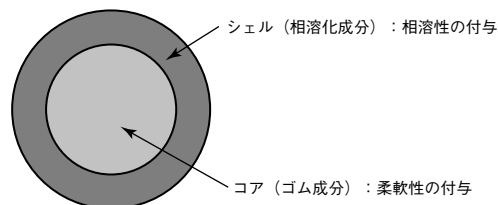


図5 コア-シェル構造の模式図

4. 結果

4.1 評価方法

ポリ乳酸と他成分の複合化は、2軸混練機を使用して行った。評価は、2軸混練機によって得られた混練ペレットを射出成形した試験片で行った。また結晶化度の評価には、示差走査熱量測定装置（DSC）を用いた。

4.2 成形サイクル時間の短縮

図6にポリ乳酸とscPLAのそれぞれの半結晶化時間を示す。なお、半結晶化時間は以下のように測定した。DSCによりポリ乳酸およびscPLAの粉砕物を250℃で10分間加熱溶解させた後、120℃/minの冷却速度で設定温度まで降温させて、その温度において等温結晶化を行った。等温結晶化工程開始から、時間と熱量との関係図において認められる結晶化に基づく発熱ピークの面積の1/2に到達するまでの所要時間を半結晶化時間とした。

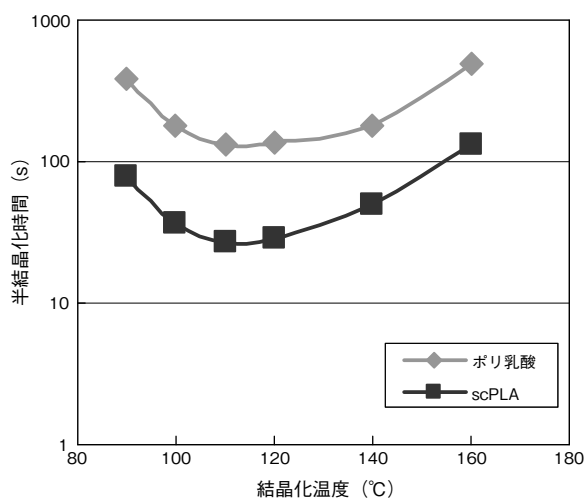


図6 ポリ乳酸とscPLAの半結晶化時間

図6から、scPLAの結晶化速度はポリ乳酸の約5倍で

あることがわかる。また、結晶化が一番早くなるのは 110℃ 近辺の温度帯であることもわかる。

続いて実際の使用状況を想定し、射出成形における最短成形サイクル（金型から変形なく成形品の取出しが可能となる時間）を評価した。

なお評価には、材料として両者に結晶核剤としてタルクを 1 wt% 添加したものを用い、金型温度 110℃ で肉厚が 2 mm の平板形状に成形したものを使用する。この条件下での最短成形サイクルを求めた結果を表 3 に示す。

表 3 最短成形サイクル

項目	単位	ポリ乳酸	scPLA
最短成形サイクル	s	90	22

scPLA は通常のポリ乳酸に比べて約 1/4 の冷却時間で成形品を変形なく取り出すことができた。これは scPLA の結晶化が早く、短時間でほぼ結晶化が完了して荷重たわみ温度が大幅に向上しているためと考えられる。表 4 に scPLA の結晶化前後の特性を示す。結晶化前は、金型温度 25℃ で成形して結晶化させずに取り出した試験片を測定したものである。結晶化後は、金型温度 110℃ で最短成形サイクルにより成形した試験片を測定したものである。

scPLA も通常のポリ乳酸の結晶化後と同様に結晶化により荷重たわみ温度が上昇するが、引張伸び率やシャルピー衝撃強さが低下しており、柔軟性が失われていることがわかる。

表 4 scPLA 結晶化による特性変化

項目	単位	scPLA	
		結晶化前	結晶化後
荷重たわみ温度	℃	61	121
曲げ強さ	MPa	86	98
引張強さ（降伏）	MPa	59	65
引張伸び率（破断）	%	13	3
シャルピー衝撃強さ	kJ/m ²	24	2

4.3 耐衝撃性の向上

4.3.1 柔軟性付与剤の複合化

図 7 に柔軟性付与剤の複合化が荷重たわみ温度とシャルピー衝撃強さに与える影響を示す。なお、柔軟性付与剤以外に結晶核剤としてタルクを 5 wt% 添加してある。

柔軟性付与剤の添加量が多いと、荷重たわみ温度の極端な低下がみられる。これは、柔軟性付与剤自体の荷重たわみ温度が低いことに起因していると考えられる。

耐熱性 100℃ の目標を確保するためには柔軟性付与剤添加率を 15 wt% 以下しか入れられないが、その場合はシャルピー衝撃強さ向上の効果が低く、目標の 10 kJ/m² は未達であった。

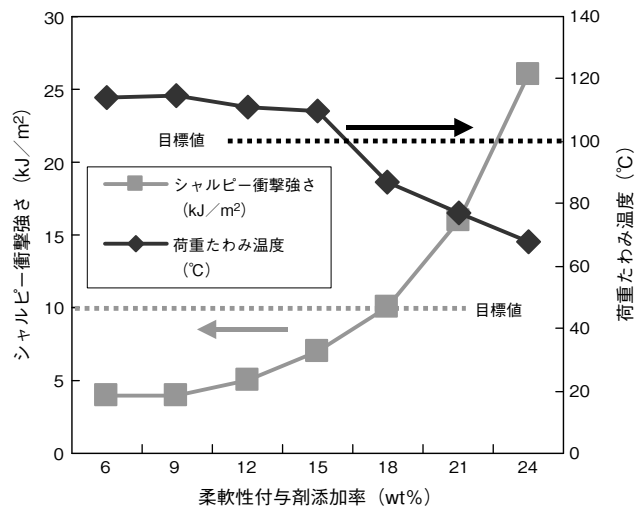


図 7 柔軟性付与剤の複合化による影響

4.3.2 結晶化度の抑制

次に、scPLA の結晶化を適切に制御することにより、柔軟性を向上させる。結晶化速度を変えずに最終到達する結晶化度を低くするため、scPLA の結晶化を抑制する不純物として作用する結晶化抑制剤を少量添加することで、柔軟性の確保を検討する。

scPLA：柔軟性付与剤：タルクおよび結晶化抑制剤の割合を 80：15：5 で得られた複合材での評価結果を表 5 に示す。なおデータは、金型温度 110℃ で最短成形サイクルにより成形した試験片を測定したものである。

表 5 結晶化抑制剤の有無による特性

項目	単位	scPLA/ 柔軟性付与剤/ タルク	scPLA/ 柔軟性付与剤/ タルク・結晶化抑制剤
荷重たわみ温度	℃	110	101
曲げ強さ	MPa	87	86
引張強さ（降伏）	MPa	64	59
引張伸び率（破断）	%	12	24
シャルピー衝撃強さ	kJ/m ²	7	13
結晶化度	%	100	90
最短成形サイクル	s	25	25

この結果から、scPLA、柔軟性付与剤、タルク、および結晶化抑制剤の複合材は、結晶化抑制剤なしのものと比較して結晶化度を 10% 低減することにより、荷重たわみ温度を 100℃ 以上を保ちつつ、シャルピー衝撃強さと引張伸び率が向上したことがわかる。

5. あとがき

植物由来のポリ乳酸を用いるプラスチック成形材料において、光学異性体の L 体と D 体が規則正しく配列したステレオコンプレックス型ポリ乳酸樹脂を用いることにより、樹脂の結晶化速度を大幅に向上させ、従来のポリ乳酸樹脂

に比べて成形時間を1/3以下に短縮した。さらに、柔軟性付与剤および結晶化度を低く抑える結晶化抑制剤との複合化により、シャルピー衝撃強さは従来のポリ乳酸樹脂に比べて6倍となり高耐衝撃性を実現した。

本技術は、これまで耐熱性、柔軟性などの不足で使用できなかった工業用途でもポリ乳酸の使用を可能にするものである。また開発品は、植物由来樹脂であるscPLAを80%使用した高植物度材であり、ABS樹脂100%に比べてCO₂排出量を約24%削減できる計算となり、地球環境保護にも貢献するものである。

本開発を進めるにあたり、多大なる支援と助言をいただいた帝人株式会社 北村 卓郎 氏、野々川 竜司 氏に対し、感謝の意を表します。

*参考文献

- 1) バイオプラスチック市場の展望と戦略, 矢野経済研究所, p. 3-17 (2008)
- 2) 河西 容督: バイオプラスチックの資材・技術最前線, シーエムシー出版, p. 127-134 (2009)
- 3) 木村 良晴: 最新ポリ乳酸の改質・高機能化と成形加工技術, 技術情報協会, p. 23-37 (2007)

◆執筆者紹介



上野 晃
化学材料事業部



山本 広志
電子材料 R & D センター



斉藤 英一郎
新規商品創出技術開発部



上田 芳久
化学材料事業部