

19 ポリ乳酸成形品の結晶化と熱的特性

下原伊智朗, 田平公孝, 大橋俊彦

Study on the crystallization and thermal properties of injection molded poly(lactic acid)

SHIMOHARA Ichiro, TAHIRA Kimitaka, OHASHI Toshihiko

In order to improve the heat resistance of poly(lactic acid) (PLA), the effect of nucleating agents on the crystallization behavior and distortion temperature under load (DTUL) were studied. DTUL (0.45MPa) of PLA injection molded products in low temperature mold (25) increased to about 130 from 52 by annealing in the oven. From isothermal crystallization analysis, it was cleared that by the addition of nucleating agents to PLA, the crystallization rate was promoted and the temperature range on the crystallization was enlarged. DTUL of injection molded PLA with nucleating agents in the high temperature mold (90) increased to about 100 when cooling time was over 5 minutes .

キーワード：生分解性，ポリ乳酸，耐熱性，タルク，クレー，マイカ

1 緒 言

生分解性プラスチックは、自然環境化で水と二酸化炭素に分解されることから、プラスチック廃棄物問題の解決策の一手段として登場した。現在、農業用マルチフィルム、コンポスト用ごみ袋など徐々にその利用が広がっている。その中でポリ乳酸は、生分解性プラスチックであるだけでなく、石油を原料とせず、再生可能資源であるトウモロコシなどの植物を原料としていることにより、循環型社会の構築に向けての材料としての注目が大きい¹⁾。

生分解性プラスチックは軟質のものが多い中、ポリ乳酸は硬質で機械的強度が高く、射出成形による機械部品への適用の期待が大きい。しかし、通常射出成形では耐熱性が低く、熱変形しやすい欠点がある。ポリ乳酸は、結晶性樹脂なので、結晶化度を上げることによって耐熱性の向上を図ることができる。そこで結晶核剤の添加による結晶化度の向上と、耐熱性への影響について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

実験に用いた試料は次のものを使用した。

ポリ乳酸 (PLA)

: L A C E A H - 1 0 0 三井化学(株)

結晶核剤

タルク : S K - C (株)勝光山研究所

クレー : Tクレー (株)勝光山研究所

マイカ : A - 1 1 (株)山口雲母工業所

2.2 試料作成

2.2.1 ポリ乳酸の熱処理

通常射出成形 (型温 25 , 冷却時間 30sec) で作成した試験片 (4×13×110mm) を、所定の条件でオープンにて加熱処理し、荷重たわみ温度 (DTUL) を測定した。

2.2.2 結晶核剤の添加

PLA2kg に各種核剤を 2% 配合し、二軸混練機 (TEX-30 日本製鋼所(株)) にて、170 のシリンダー設定温度でペレットを作成した。これを用いて熱分析の測定を行った。またペレットを射出成形機 (J75E 日本製鋼所(株)) にて JIS 試験片に成形し、DTUL の測定を行った。

以下次のようにサンプルを表示する。

T2 (タルク 2%), C2 (クレー 2%), M2 (マイカ 2%)

2.3 測定

機械的特性及び熱特性は、材料試験機 (島津製作所 (株) AG-100kN), アイゾット衝撃試験機 (株)安田精機製作所 NO.258), ヒートディストーションテスター (株)安田精機製作所 NO.148) により、JIS 規格に準じて測定した。

3 実験結果と考察

3.1 熱処理による結晶化

PLA を結晶化させることにより、耐熱性がどの程度向上するのか確認するために、所定の条件でオープンにて熱処理を施し、PLA を結晶化させ、荷重たわみ温度 (DTUL) を測定した。図 1 に各温度で熱処理した PLA の DTUL を示す。

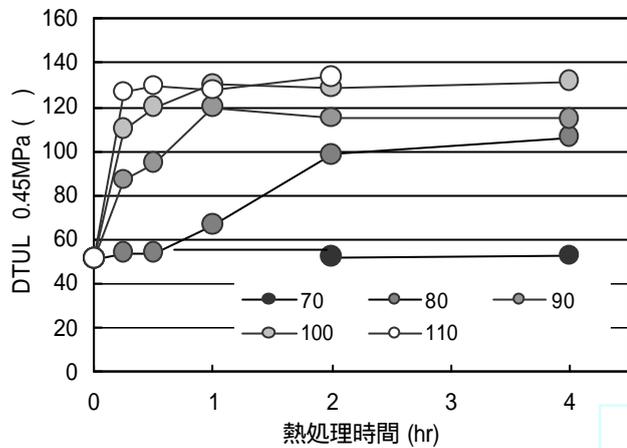


図 1 . 熱処置した PLA の荷重たわみ温度 (0.45MPa)

金型温度 25 で成形した PLA の荷重たわみ温度は約 52 を示し、処理温度 70 では 4 時間の熱処理を行っても DTUL は向上しなかった。それ以上の温度では、熱処理の温度 時間に 応じて DTUL は高くなるのがわかり、熱処理温度が 90 の場合、1 時間で約 110、熱処理温度 110 の場合、15 分で約 130 となった。このことから PLA は熱処理により結晶化することで、耐熱性が向上することが確認できた。

3.2 結晶核剤の効果

次に PLA に結晶核剤を配合し、結晶化に対する核剤の影響について検討した。各核剤を PLA に対し、2%

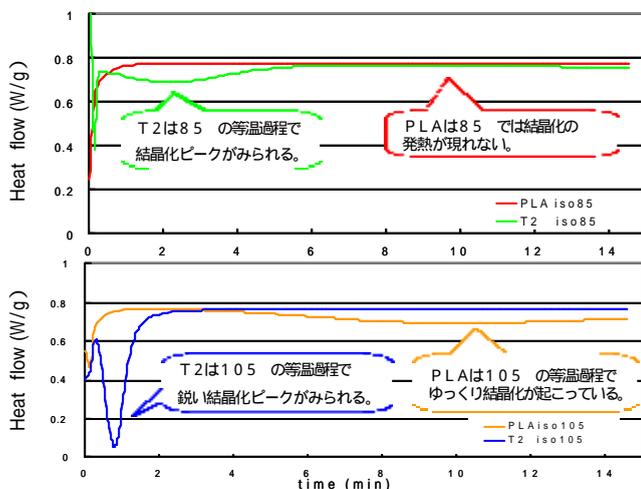


図 2 . PLA, T2 の等温結晶化過程の測定例

配合したペレットの熱分析を行った。

金型内での成形過程を想定して、サンプルを 200 で溶融した後、所定の温度まで急冷し、その温度に 15 分間保持したとき (等温結晶化過程) の熱分析を行った。図 2 に代表例として T2 の場合のサーモグラムを示す。

PLA は、85 の等温過程では、発熱ピークがみられず、結晶化が起きていないと考えられる。一方、核剤を添加した T2 では、約 2 分の位置に発熱のピークが現れ、結晶化が起きているものと思われる。

より高温の 105 での等温過程で比較すると、PLA においても 11 分付近にブロードなピークが観察され、ゆっくりではあるが、結晶化が起きていると考えられる。T2 では、1 分に鋭いピークがみられ、結晶化が急速に起きていることがわかる。

図 3 は、図 2 における等温結晶化過程 (15 分間) での結晶化による発熱ピークの時間を、様々な等温過程の温度に対してプロットしたものである。

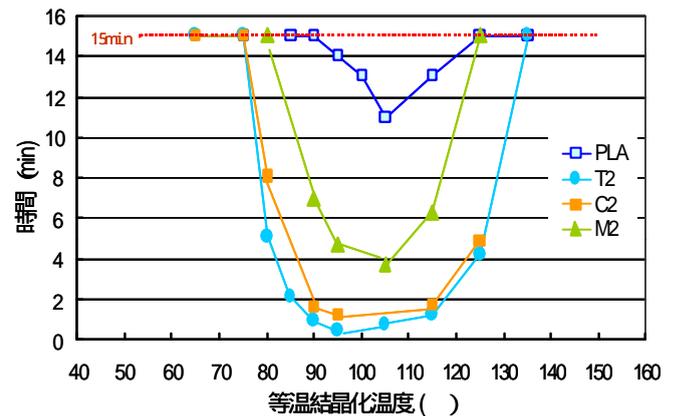


図 3 . 等温結晶化過程 (15 分) での発熱ピーク時間

PLA は、およそ 95~120 の温度での等温過程の場合、結晶化の発熱があらわれる。しかし、そのピークの時間は最も速いものでも 11 分であり、結晶化は遅い。

一方、核剤を添加した PLA においては、例えば 90 の等温過程で、T2, C2 では約 1~2 分、M2 では 7 分の所に結晶化ピークがあらわれており、結晶化が速くなっている。核剤の添加によって結晶化が促進されていることがわかる。結晶化の促進効果は、T2 > C2 > M2 の順であった。

また、核剤の添加によって、結晶化ピークが現れる温度範囲が広がっており、(例えば T2 においては、およそ 75~135) PLA 単独よりも、低温側および高温側で結晶化が起こりやすくなっていることがわかる。特に低温側でも結晶化しやすい点は、より低温の金型での成形が可能となり有利である。

3.3 核剤配合 PLA の荷重たわみ温度

熱分析によって結晶核剤を添加した PLA では 90 の等温過程でもかなり速く結晶化することがわかった。そこで、実際に金型温度 90 で射出成形を行い、DTUL を測定した。図 4 は、金型温度 90 で射出成形した時の冷却時間を 1, 2, 5, 15 分と変化させた場合の核剤配合 PLA の DTUL である。

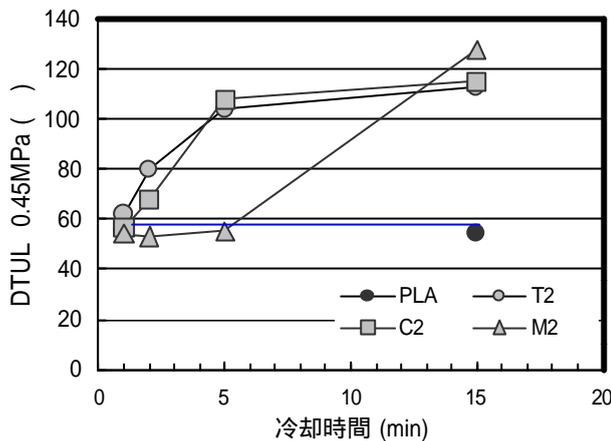


図 4 核剤配合 PLA の荷重たわみ温度 (0.45MPa)

PLA の DTUL は冷却時間 1 分で 54 であった。冷却時間を 15 分としても変化がなかった。核剤を添加した PLA の DTUL は、冷却時間 1 分では C2, M2 の場合あまり変わっていないが、T2 においては、62 となった。冷却時間 2 分では T2 で 80, C2 でも 70 とかなり上昇した。冷却時間 5 分では T2, C2 において 100 以上、さらに冷却時間 15 分では T2, C2, M2 において 110 以上の DTUL となった。

以上のことから、核剤の添加によって射出成形金型内で結晶化が促進され、耐熱性が向上することが明らかとなった。

3.4 核剤配合 PLA の機械的特性

タルクを配合した PLA の機械的特性を図 5, 6 に示す。タルクを配合することにより曲げ強さ、曲げ弾性率、衝撃強さが向上する。また、金型内での冷却時間が長い方が結晶化が進み、各特性値が向上している。

4 結 言

(1) 熱処理による結晶化で、PLA の荷重たわみ温度 (DTUL) は高くなり、処理温度 110 の場合、15 分で約 130 となった。

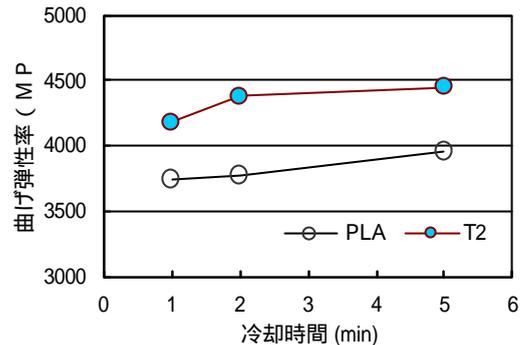
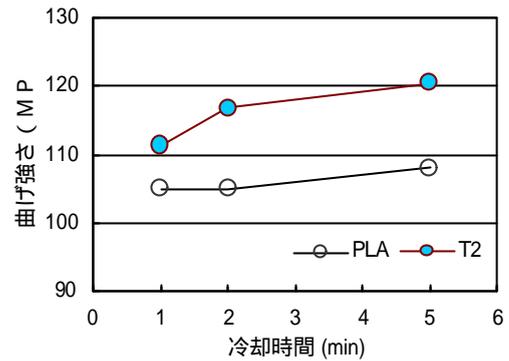


図 5 . ポリ乳酸の曲げ特性

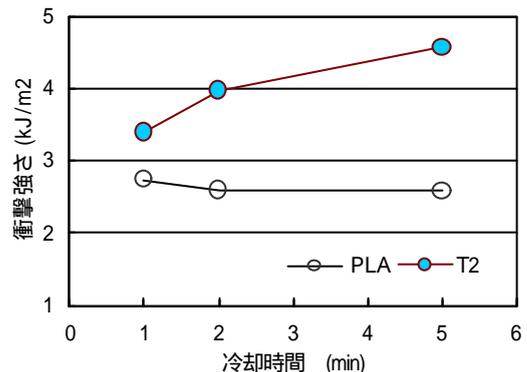


図 6 . ポリ乳酸の衝撃特性

- (2) 結晶核剤として、タルク、クレー、マイカを添加すると、等温結晶化過程での発熱ピーク時間の測定から、PLA よりも広い温度領域で結晶化が促進されることがわかった。
- (3) 90 の金型温度で射出成形した場合の、核剤添加 PLA の DTUL は、無添加 PLA に比べ上昇し、冷却時間 5 分で 100 以上となった。
- (4) タルクを添加した PLA の機械的特性は、無添加に比べ上昇した。

文 献

- 1) 上田一恵: プラスチックスエージ, Vol. 49, No. 4, (2003), 132