

# 5 ポリ乳酸の高性能化と自動車部品への応用（第2報）

田平公孝, 佐々木憲吾, 小島洋治, 花ヶ崎裕洋, 大橋俊彦

## Study of high ability of Poly Lactic Acid resin (2nd Report)

TAHIRA Kimitaka, SASAKI Kengo, KOJIMA Hiroharu, HANAGASAKI Hiromi and OHASHI Toshihiko

Recently Poly Lactic Acid resin (PLA) has been in the spotlight because it is bio-based polymer. But PLA is lack of heat resistance and impact resistance to be in use automobile plastic parts. Automobile plastic parts make wide of Poly Propylene (PP). Distortion temperature under load (DTUL) of PP are about 120°C and Izod impact vale are 8~10kJ/m<sup>2</sup>. It was decided that an aim of heat resistance was 120°C and an aim of impact resistance was 8~10kJ/m<sup>2</sup>.

In order to improve the heat resistance, nucleating agents on the crystallization and accelerating agents of the crystallization were examined, and in order to improve the impact resistance flexible resin was researched. DTUL increased to about 120°C from 55°C and Izod impact vale of PLA increased to 9kJ/m<sup>2</sup> from 3 kJ/m<sup>2</sup> in virtue of injection mold with nucleating agents in the high temperature mold (90°C) by advanced blend method PLA and the agents.

キーワード：ポリ乳酸, 植物由来プラスチック, 耐熱性, 耐衝撃性, 射出成形

## 1 緒 言

ポリ乳酸は、植物由来のため燃やしても大気中の二酸化炭素を増やさないカーボンニュートラルと言う考えに適合した樹脂であり、同様に植物由来のため再生産可能で生分解性もあることから、地球に優しいプラスチックであるとして、世界的に注目を集めている。

この樹脂を自動車に応用するには、耐熱性と耐衝撃性が不十分<sup>\*1</sup>である。耐熱性の指標の一つに荷重たわみ温度 (HDT) があり、耐衝撃性の指標の一つにアイゾット衝撃値がある。ポリ乳酸の荷重たわみ温度は通常 55°C 前後であり、アイゾット衝撃値は 2~3kJ/m<sup>2</sup> である。一方、自動車に最も多く用いられているポリプロピレンの一般的耐熱性は約 120°C、耐衝撃性は 8~10kJ/m<sup>2</sup> である。この特性値を基として、ポリ乳酸改善目標を耐熱性 120°C 以上、耐衝撃性 8~10kJ/m<sup>2</sup> と設定した。

我々は結晶核剤の添加によりポリ乳酸の HDT を向上する事 (図 1 に示すように結晶核剤の中ではタルクが最も効果が高い事) を見出していた<sup>\*2</sup>。本研究ではポリ乳酸に結晶核剤と結晶化促進剤を添加して耐熱性の向上を検討し、反応性柔軟樹脂の添加により耐衝撃性の向上を検討する。

## 2 実験方法

### 2.1 耐熱性の向上

二軸押出機 (日本製鋼所株製, TEX-30) を用いてポリ乳酸樹脂に結晶核剤と結晶化促進剤を混練し、ノズルから出た熔融ストランドを水槽にて水中冷却したのち、

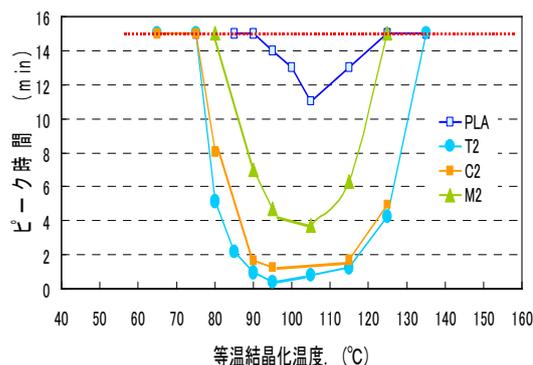


図 1 結晶核剤と結晶化温度の関係

ペレタイザーにて切断してペレットを得た。このペレットを射出成形機 (日本製鋼所株製, JSW75E II) と温度調節機 (株カワタ製, TWK-75MD) を用いてシリンダ温度 180°C, 金型温度 90~110°C, 保持時間 35~120sec の条件にて試験片に成形した。ここでの保持時間とは射出工程のうち保圧時間と冷却時間を合わせた時間とした。

試験片の耐熱性は荷重たわみ温度試験機 (株安田精機製作所製, 自動ヒートディストーションテスター No. 148) により JIS 規格 (JIS-K-7191) に準じて試験を行った。

実験に使用した材料を次に示す。

ポリ乳酸：レイシア H-100J 三井化学株

結晶核剤 (タルク)：SK-C (株勝光山研究所)

結晶化促進剤：試薬 特級 関東化学など

### 2.2 耐衝撃性の向上

ポリ乳酸樹脂に柔軟な樹脂 (改質剤 A~G) 10~20% を添加し、2.1 の耐熱性向上の時と同様に二軸押出機で混

練し、ペレットを得た。系の単純化を図りポリ乳酸と柔軟樹脂のみの組み合わせとしたため、通常の成形条件（金型温度 40℃、保持時間 60sec）にてペレットを試験片に成形した。耐衝撃性はアイゾット衝撃試験機（榊安田精機製作所製、アイゾット衝撃試験機 No. 258）により JIS 規格（JIS-K-7110）に準じて試験を行った。

### 2.3 耐熱性向上と耐衝撃性向上の両立

まずはポリ乳酸樹脂に結晶核剤と結晶化促進剤および柔軟樹脂（改質剤 C）を 2.2 の耐熱性向上の時と同様に二軸押出機で混練してペレットを得たのち、金型温度 90～110℃、保持時間 35～120sec の成形条件で試験片に成形し各種試験を行った。この混合方法をウェットブレンド法と称する。

一方、ポリ乳酸樹脂に結晶核剤と結晶化促進剤だけを二軸押出機で混練してペレットを作成し、これとは別にポリ乳酸樹脂に柔軟樹脂（改質剤 C）を二軸押出機で混練してペレットを作成した。この 2 種類のペレットを任意の割合でポリ袋に入れ攪拌したのち、射出成形機に充填し試験片を作成し各種試験を行った。この方法をドライブレンド法と称する。

## 3 実験結果と考察

### 3.1 耐熱性の向上

図 2 に結晶核剤と保持時間が耐熱性に及ぼす効果を示す。結晶核剤（タルク）5%添加の場合、金型温度 90℃では保持時間を 35sec から 3min に延ばすに従い HDT も徐々に上昇（95℃から 119℃へ向上）するが、いずれも目標の 120℃以下であった（T5-90℃）。金型温度を 110℃に昇温すると保持時間 35sec で HDT は 82℃であったが、保持時間 1min では HDT が急上昇し 143℃になるが、保持時間 3min までほぼ一定の値を示した（T5-110℃）。保持時間 1min 以下で HDT を 120℃以上にするため、タルクを 2 倍の 10%に増加すると（T10）、全体の傾向は 5%と同様であるが、金型温度 90℃における保持時間 35sec および 1min での HDT が目標の 120℃を越え 123℃及び 128℃を示した（T10-90℃）。

タルク添加量 5%、10%共に、金型温度 90℃では保持時間の延長と共に HDT が徐々に上昇するのに対し、金型温度 110℃では保持時間 35sec から 1min の変更で HDT が急激に上昇しその後はほぼ一定の値を示す。これは金型温度 110℃の方が結晶加速度は速いが金型温度が高い分冷却速度は遅いため、保持時間 1min 以上では結晶化度が増加し HDT も向上するが、保持時間 35sec では冷却が不十分で結晶化する前に脱型することになりその後室温で急冷されるため、結晶化度が低下しその結

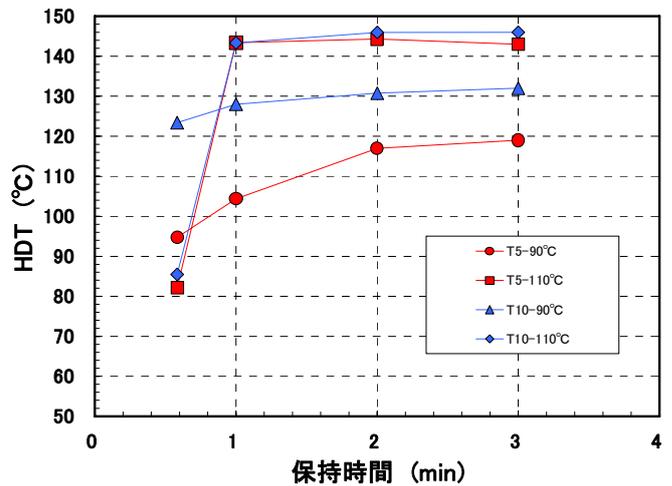


図 2 結晶核剤と保持時間が荷重たわみ温度（HDT）に与える影響

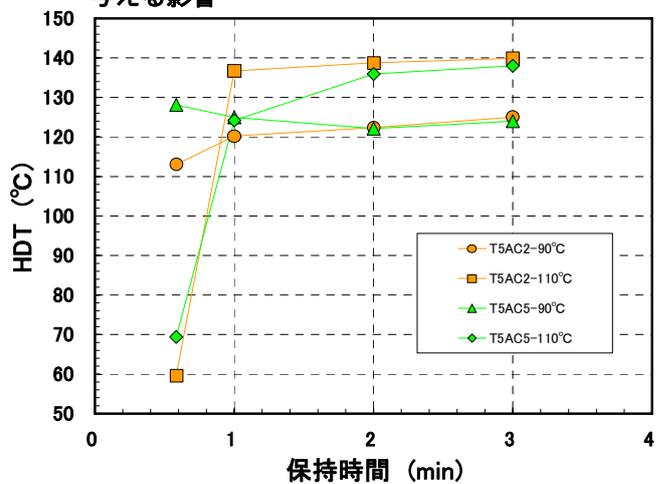


図 3 結晶化促進剤と結晶核剤と保持時間が荷重たわみ温度（HDT）に与える影響

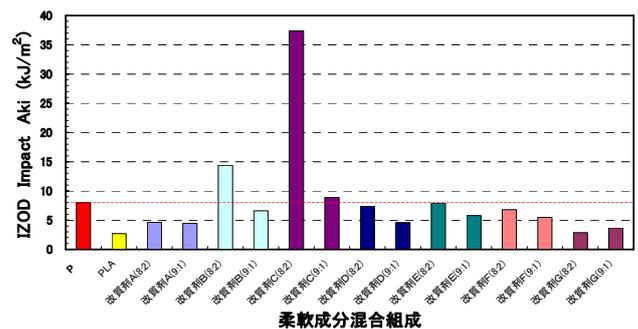


図 4 耐衝撃性向上用改質剤の比較

果 HDT が低くなると考えられる。

一方、金型温度 90℃では結晶化速度は遅いが金型温度が低い分冷却速度が速いため、保持時間 35sec でも固化し、結晶化が一部進みある程度 HDT が向上するものと考えられる。

90℃の様な低温度領域での結晶化速度を上げることができれば、耐熱性の高い成形体を短時間で成形できる。そこで樹脂中の高分子鎖の動きを滑らかにする作用のあ

表 1 耐熱性と耐衝撃性に与えるブレンド法の影響

		単位	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12		
ポリ乳酸組成	成形体組成	ポリ乳酸	(wt%)	100	100	95	90	85	85	80	75	85	80	76	72	
		結晶核剤	(wt%)	0	0	5	10	5	5	5	5	5	5	6	6	
		結晶化促進剤	(wt%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	6	6
		柔軟性樹脂	(wt%)	0	0	0	0	10	10	15	20	10	10	12	16	
	ペレットA	ポリ乳酸	(wt%)	100	100	95	90	85	90	90	90	90	80	80	80	
		結晶核剤	(wt%)	—	—	5	10	5	10	10	10	10	10	10	10	
		結晶化促進剤	(wt%)	—	—	—	—	—	0	0	0	0	10	10	10	
		ポリ乳酸	(wt%)	—	—	—	—	—	80	70	60	80	80	70	60	
	ペレットB	柔軟性樹脂	(wt%)	—	—	—	—	10	20	30	40	20	20	30	40	
		柔軟性樹脂	(wt%)	—	—	—	—	10	20	30	40	20	20	30	40	
混合方法			—	—	WB	WB	WB	DB								
ペレット混合比			—	—	—	—	—	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	60:40	60:40		
金型温度		(°C)	40	110	110	110	110	110	110	110	90	90	90	90		
保持時間		(秒)	60	120	120	120	120	120	120	120	60	60	60	60		
耐熱性		(°C)	58	71	144	146	75	131	128	118	79	119	114	95		
耐衝撃性		(kJ/m <sup>2</sup> )	3.1	4.2	2.7	2.8	7.5	6.6	9.7	10.2	10.6	8.6	15	11.3		
曲げ強さ		(MPa)	101	86	93	85	76	76	76	67	77	58	41	36		
曲げ弾性率		(GPa)	3.6	4.1	5.2	6.0	3.5	4.0	3.7	3.3	3.7	2.7	1.7	1.5		

る結晶化促進剤の検討を行った。結晶核剤と結晶化促進剤を添加した場合、図3に示すように、結晶化促進剤の無い場合に比べ金型温度90°CでHDTが向上する傾向を示した(T5AC5-90°C)。また結晶化促進剤の無い場合と同様に金型温度90°Cでは保持時間の延長と共にHDTがゆっくり上昇するのに対し、金型温度110°Cでは保持時間35secから1minの変更でHDTが急激に上昇する傾向を示した。結晶化促進剤は低温(金型温度90°C)での結晶化を促進する作用があると考えられる。

結晶核剤5%と結晶化促進剤5%を添加した場合、金型温度が90°Cで保持時間が35secと短くてもHDTが目標を越え128°Cを示した。これは成形時間の大幅な短縮が可能である事を示唆するものである。

### 3.2 耐衝撃性の向上

図4に示すように柔軟樹脂(改質剤A~G)のうち改質剤CのみPLAの耐衝撃性をAki=3kJ/m<sup>2</sup>からAki=37kJ/m<sup>2</sup>へと大きく向上する事を示した。この改質剤は反応性官能基を分子内に持つ。この官能基とポリ乳酸分子が熔融混練時に反応して結合し、この結合を介してポリ乳酸に加わった衝撃を柔軟樹脂が吸収する事でポリ乳酸の耐衝撃性が向上するものと思われる。

他の柔軟樹脂はそれ自体の耐衝撃性は高いがポリ乳酸との反応性を持っていないため、ポリ乳酸の耐衝撃性が向上しなかったものと思われる。

### 3.3 耐熱性と耐衝撃性の向上

ポリ乳酸の耐熱性向上には結晶核剤添加は5%より10%の方が効果は高いが、得られるポリ乳酸の比重が10%では1.33と大きい。自動車部品の応用には軽量化も求められるため比重の軽い5%で耐熱性向上と耐衝撃性向上の両立の検討を行った。

また、柔軟樹脂を添加すると金型温度90~110°Cのいずれにおいても保持時間35secでは十分に固化せず脱型時に変形したが、保持時間1min以上では十分に成形体

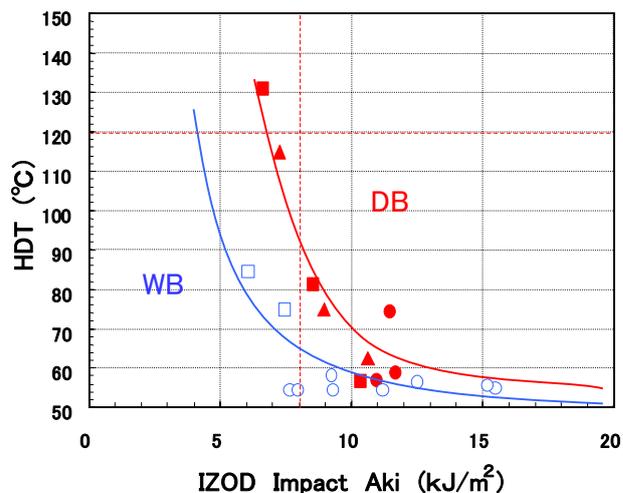


図5 耐熱性と耐衝撃性の関係(混合方法の比較)

を得る事ができた。これは柔軟樹脂を添加すると結晶化速度が低下するためであると考えられる。耐衝撃性を向上するため柔軟樹脂を添加した場合は、最低でも保持時間は1min以上が必要となる。

成形条件や組成比を変えて得られた試験片の耐熱性と耐衝撃性を表1に示す。ドライブレンド法において結晶化促進剤無しの場合、金型温度110, 保持時間2minで耐熱性128°C, 耐衝撃性9.7kJ/m<sup>2</sup>の結果が得られた(No.7)。この値は十分に目標を達成した事を示す。結晶化促進剤有りの場合、金型温度90°C, 保持時間1minで耐熱性119°C, 耐衝撃性8.6kJ/m<sup>2</sup>の結果が得られた(No.10)。耐熱性が目標値に達しなかったが、目標に近い値であり、実用的には使用可能な値であると思われる。結晶化促進剤を添加すると金型温度が低く保持時間も短くなるとからコスト的に優位である。

ブレンド法の比較のため図5に耐熱性と耐衝撃性の関係について示す。耐熱性向上と耐衝撃性向上は相反する性質を示すが、ウェットブレンド法よりドライブレンド法の方がバランスの良い結果を示した。例えば、耐衝撃性が約8kJ/m<sup>2</sup>の成形体の耐熱性を図5から読み取

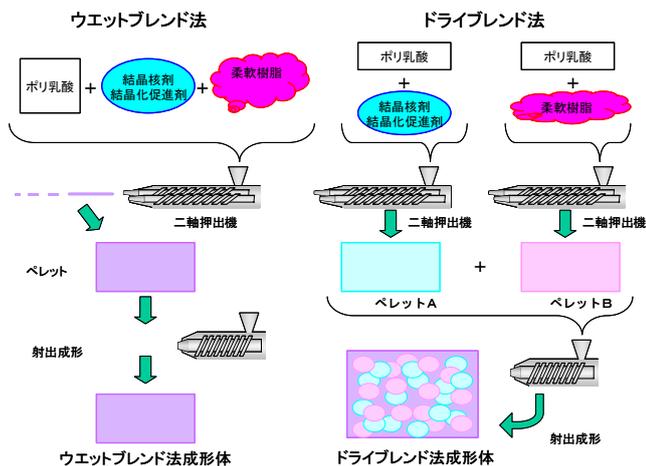


図6 成形体の構造に及ぼすブレンド法の影響

ると、ウエットブレンド法では約65℃になるのに対し、ドライブレンド法では約90℃となり、ドライブレンド法が良い結果を示す。

ドライブレンド法が良い結果となった理由は、図6に示すような成形体の構造へのブレンド方法の影響であると考えられる。ウエットブレンド法では、添加剤は溶解したポリ乳酸に様に混合分散される。様に分散した柔軟樹脂が結晶核剤による結晶化を阻害し、その結果耐熱性が著しく低くなると考えられる。

一方ドライブレンド法では、射出成形前のそれぞれのペレット内では結晶核剤や柔軟樹脂が様に分散されているが、射出成形機では混練が十分ではないため、射出成形後の成形品内には結晶核剤がリッチな部分と柔軟樹脂がリッチな部分が海島構造を取り、結晶核剤が多い部分は結晶化が進む事で耐熱性を向上し、柔軟樹脂の多い部分は柔軟樹脂に衝撃を吸収させることにより耐衝撃性を向上することで、耐熱性向上と耐衝撃性向上を両立させていると考えられる。

#### 4 大型成形品

実験室レベルでの開発成果が実際に使用される大型成形品に適用できるか確認実験を行った。ダイキョーニシカワ(株)三入工場にて射出成形機と金型を借用して大型成形品を射出成形した。成形品を写真1に示す。この成形品から試験片を切り出し耐熱性と耐衝撃性を評価した。型温90℃の成形体の特性は耐熱性が114℃、耐衝撃性が7.5kJ/m<sup>2</sup>であり、型温110℃の成形体の特性は耐熱性124℃、耐衝撃性7.0kJ/m<sup>2</sup>であった。当所予想していた値(耐熱性119℃、耐衝撃性8.6kJ/m<sup>2</sup>)と比べ少々低い値となったが、ほぼ同程度の特性を示したと考えられる。



写真1 ポリ乳酸大型成形品

#### 5 結 言

- ①ポリ乳酸に結晶核剤を添加する事および金型温度を110℃にすることにより耐熱性を向上する事ができた。
- ②ポリ乳酸に結晶化促進剤を添加する事により、金型温度を90℃に下げる事ができ、成形時間も短縮する事ができた。  
これは設備投資の点でコスト削減に効果が大きい。つまり金型温度が110℃の場合は循環水が沸騰するため射出成形に用いる温調機を高価な油循環式または耐熱耐圧型の温水循環式にしなければならないが、金型温度が90℃であれば安価な一般的温調機で可能となるためである。また保持時間が2minから1minへ削減できるが、これは生産性がほぼ2倍になる可能性があることを示しており、大きな長所である。
- ③ポリ乳酸樹脂の耐衝撃性を向上する柔軟樹脂を選出する事で事ができた。
- ④ドライブレンド法により、耐熱性と耐衝撃性とを両立する事ができた。
- ⑤大型成形品でも実験室の結果とほぼ同様の結果を得る事ができた。
- ⑥耐熱性と耐衝撃性を向上させる方法について特許出願中(特願2007-037627)である。

#### 謝 辞

本研究を行うにあたり、快く協力していただいた西川ゴム(株)様と(株)ダイキョーニシカワ様に深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 田平他：広島県立西部工技研究報告 48(2005), 21
- 2) 下原他：広島県立西部工技研究報告 46(2003), 73