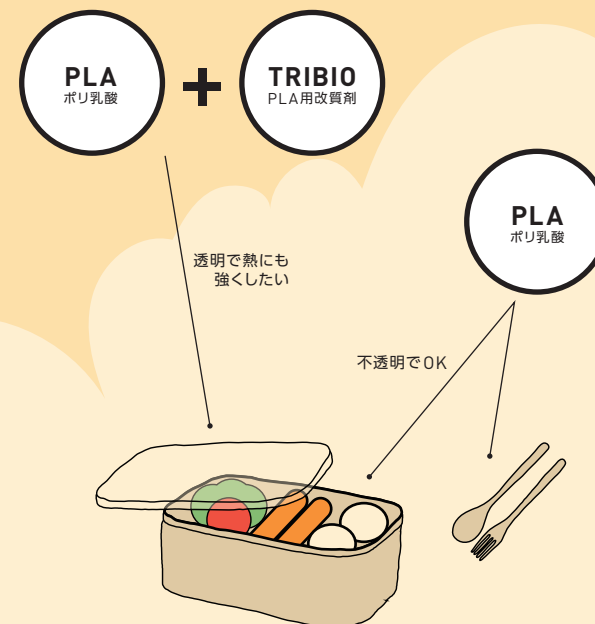


食品用器具・包装容器への展開

PLA用改質剤 TRIBIO®

森下 健 | 研究本部 研究カンパニー部 難燃剤樹脂添加剤グループ

近年、使い捨てプラスチック製品の廃棄による海洋汚染や土壌汚染が問題となり2018年頃からはフランス、ドイツなどの国家単位での取り組みやアメリカや中国の一部の州や省、大手コーヒーチェーンなどの企業でも非生分解性のプラスチック製品を規制するようになった。その一方で、代替が期待される植物由来のPLA(ポリ乳酸)の実用化に向けた取り組みを紹介していく。



PLAによる食品用器具・包装容器

普及の現状と課題

近年、旧来のプラスチックで製造されていた食器や食品包装材の分野でPLAの採用が進んでいる。例えば、サラダ用の透明容器、ナイフ・フォーク・スプーンなどのカトラリー、ストロー、コーヒーカップの蓋などである。

しかし、PLAは透明性と耐熱性は相反する関係にあり、透明性を重視すると耐熱性の低い成形品しか作れず、冷たい食品用の容器に限定されてしまう。また、旧来のプラスチックに比べて耐

熱性が低いため、夏場の高温での輸送時に製品が変形してしまうことも少なくない。一方、カトラリーやコーヒーカップの蓋など、耐熱性が必要な製品では、PLAを結晶化させる必要があるが、結晶化のスピードが遅く、成形に時間がかかり、生産効率が落ちる。また、衝撃や引裂に弱く、力が加わると割れたり裂けたりすることがある。

これらの問題を解決するためにさまざまな改質剤が使用されているが、食品と接触する用途では改質剤の安全性に気を配る必要がある。さらに、真空成形などの成形工程で発生する大量の端材は、コストや資源の有効活用の観

点からリサイクルすることが望ましく、その際の性能を維持することも課題である。もちろん、これらの要求に応えながら、使用後に製品が適切に分解され、環境を汚染しないことが条件となる。

現在、非耐熱性の透明容器や不透明耐熱容器は少量ながら普及しつつあるが、透明性と耐熱性を兼ね備えたPLA製容器は、まったく普及していないと言える。

PLA用改質剤 TRIBIO

前述の課題を解決し、食器や食品包装材に求められる条件を満たすため、

当社はTRIBIOシリーズを開発した^{表1}。TRIBIOは、PLAをベース樹脂とし、複数の改質剤を含有するマスターバッチである。通常、PLAに対して10%添加すると効果を発揮する。

T-310MBは、透明性と耐熱性の両立をコンセプトに設計されている。特定の結晶核剤を使用し、結晶サイズを光の波長以下にすることで透明性を維持している。また、ポリマー鎖の分子運動を促進する改質剤を併用することで、短時間に多数の微細な結晶を形成することができ、成形時間の大幅な短縮を可能にした。

S-920MBは、耐熱性、耐衝撃性、

結晶化速度の向上をコンセプトに設計されており、透明性はT-310MBに劣るが、結晶化速度、耐衝撃性に優れる。TRIBIOは真空成形、圧空成形などの熱成形(サーモフォーミング)に適している。

安全性、分解性

TRIBIOのベース樹脂と改質剤は、安全性に配慮して選定されており、日本では食品用器具・包装容器のポジティブリストに、アメリカではFDA*1に登録されている。成形品は100℃までの環境下なら使用でき、使い捨て食品容器として使用した場合、60℃前後のコンポストで食品残渣と一緒に分解できる。分

解性を示す規格としてASTM D6400、EN13432、ISO17088の規格があり、それぞれに適合した分解性を示し、分解後も土壌などに悪影響を与えない安全性を確保している。TRIBIO T-310MB、S-920MBの2品種はアメリカのBPI (Biodegradable Products Institute) や日本バイオプラスチック協会のバイオプラマーク、生分解性プラマークに登録されている。

リサイクル性

食品包装容器の製造に広く用いられている真空成形や射出成形では、成形品から打ち抜き材(スケルトン)やラン

表1 TRIBIO

品番	特性			推奨添加量(%)
	透明性	耐熱性	耐衝撃性	
T-310MB	◎	◎	○	10
S-920MB	△	◎	◎	10

表2 スケルトンを50%使用しリサイクルしたとき成形にかかる時間 (PLAにそれぞれ10%添加して比較、TRIBIOはS-920MBを使用)

リサイクル回数(回)	0	1	3	5	7
TRIBIO	5	5	5	5	5
タルク(滑石)	30	31	32	35	39

*1 アメリカ食品医薬品局の略称、Food and Drug Administration

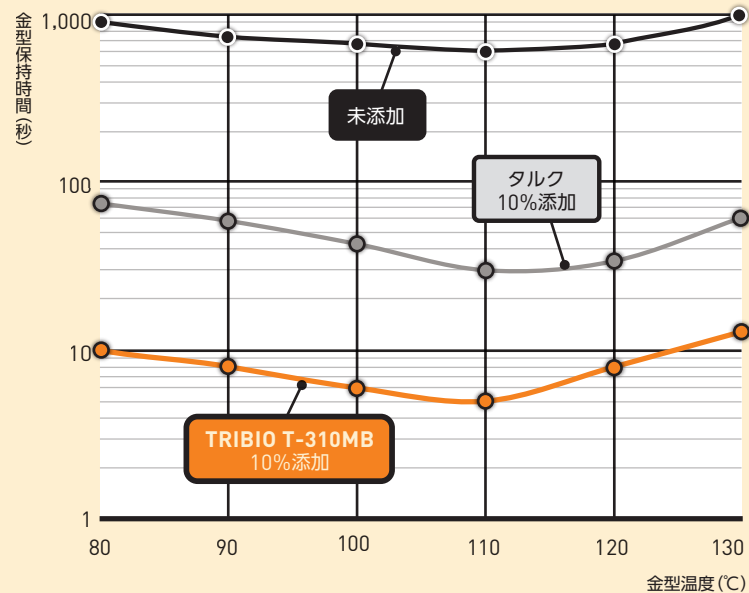


図1 真空成形時の金型温度と金型保持時間



図2 金型脱型後の偏光顕微鏡写真 (TRIBIO T-310MBを10%添加)

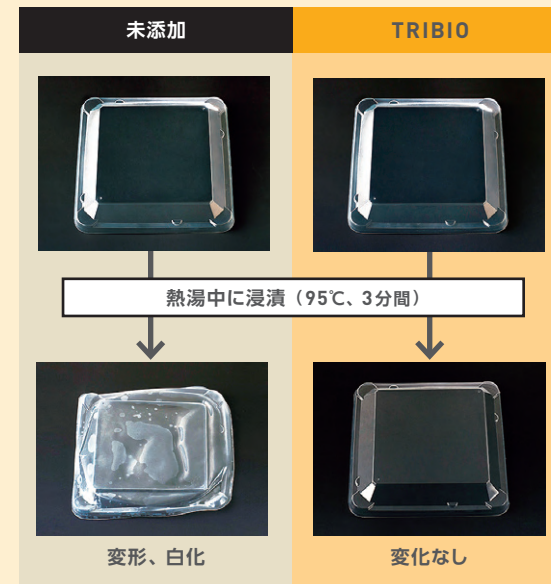


図3 加熱試験後の外観評価写真 (TRIBIO T-310MBを10%添加)

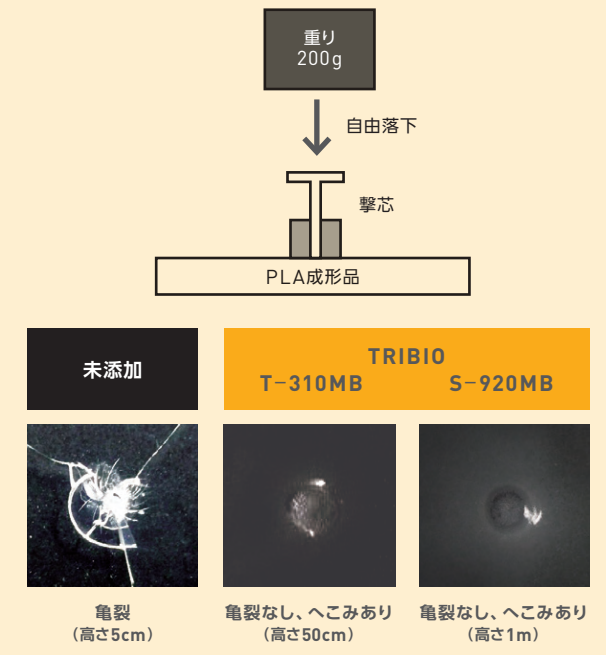


図4 耐衝撃性試験 (条件: 重り200g、高さは任意)

ナーなどの端材が発生する。コーヒーカップの蓋のような円形の成形品の場合、約50%のスケルトンが発生するが、コストの観点から回収されて製品に再利用される。リサイクルにより繰り返し熱にさらされると、その度に劣化・変質し、結晶性や衝撃性などの物性が低下する。

前ページの図2に、TRIBIO S-920MBとタルク10%を添加した成形品にスケルトンを50%使用し、繰り返し成形した場合の脱型までの成形時間の比較を示す。タルクを添加した成形品は、リサイクルを繰り返すと成形にかかる時間が長くなり、一定の品質を保つのが難しくなる。均質にするためにはリサイクル率を下げなければならず、コストに問題が生じる。一方、TRIBIOはリサイクル性に優れ、成形時間が安定している上、リサイクル率も50%と高く、品質を保つことができる。

結晶化の成形条件

金型の温度設定は、PLAを成形する際の結晶化時間や耐熱性を左右する重要な要素である。PLAは110℃前後で最も速く結晶化するため、金型内に熱媒を循環させ、金型表面を110℃に保持しておく。一方、真空・加圧熱成形においても、シート表面温度が110℃付近になるように予熱してやることで、結晶化をさらに促進させることができる。図1は金型をさまざまな温度に設定し、成形(型保持)までにかかる時間を比較してみた。このデータが示すように、未添加のPLAでは、結晶化が最も起こりやすい金型温度である110℃でも600秒以上も必要であり、結晶化までの速度が非常に遅い。タルクを使用すると保持時間を未添加の1/20に短縮できるが、それでも約30秒かかる。TRIBIOではタルクの1/6、未添加の1/120の保持時間で済むので、5秒程度と非常に短い。また、110℃より低い温度領域でも10秒以内に結晶化が完了するため、

生産性が大幅に向上する。

透明性と耐熱性の両立

結晶化後の状態を調べるために、成形品を偏光顕微鏡で撮影した図2。未添加では100µm程度の大きな球晶が見られるが、TRIBIO T-310MBを添加すると、偏光顕微鏡では測定できないほど微細で均一な結晶が形成される。この微細な結晶が、図3に示すように透明性を維持している。

TRIBIO T-310MBを10%添加した成形品(弁当箱の蓋)と未添加のPLAを上記の最適条件で透明性、耐熱性を比較した図3。評価方法は、95℃の熱湯中に成形品を3分間浸し、形状や透明度の変化を観察するものである。左は未添加のPLA成形品で、結晶化が不十分であるため大きく変形している。さらに、熱湯中で結晶化が促進され、白く変色している。

一方、右のTRIBIOを添加した成形品は、熱湯中に浸漬しても形状や透明性

が変化せず、TRIBIOによって微細な結晶が形成され、実用に耐える透明性と耐熱性を有していることがわかる。

耐衝撃性

PLAは耐衝撃性に乏しく、食品を入れた容器を落としたり、ぶつかけたりすると、製品が破損しやすい。そこで、PLAと相溶性があり、添加してもガラス転移温度を低下させない改質剤をTRIBIOに配合し、耐衝撃性を向上させた。

未添加のもと、TRIBIO T-310MBを10%添加したもの、S-920MBを10%添加したものの3種類でPLAで成形品を作成し、成形品に200gの重りを落としたときの表面状態を比較した図4。左は未添加のPLAであり、わずか5cmの高さから重りを落下させただけで亀裂が発生した。一方、TRIBIO T-310MBを含む成形品は、50cmの高さから重りを落としても、表面にへこみはあるものの、割れることはなかった。また、TRIBIO S-920MBを含む成形

品は、1mの高さから落下させても亀裂が発生しないことが確認された。

おわりに

TRIBIOは、PLAの透明性を維持したまま、耐熱性、耐衝撃性、結晶化速度を向上させる複合型の改質剤マスターバッチである。PLAとドライブレンドで使用できるため、ワークコンタミネーション低減が可能である。

食品接触材料として安全性も配慮されており、サーモフォーミングや射出成形での使い捨て食品用器具、包装容器などに適している。

今後はより広い用途で使用できるように結晶化速度の向上など生産性の改善や、低温金型でも結晶化が進む改質剤の開発を進めていく。

環境にやさしいPLAを世に広めることで社会に貢献し、SDGs 目標12「つくる責任 つかう責任」を意識した取り組みを加速していく。



森下 健
研究本部 研究カンパニー部
難燃剤樹脂添加剤グループ グループ長

参考文献

- 1) ポリ乳酸 植物由来プラスチックの基礎と応用 辻 秀人(2008)

用語説明

PLA：日本語でいう「ポリ乳酸」と呼ばれる樹脂材料のこと。石油を使わず、トウモロコシやジャガイモなどの植物を原料とし、硬度が高い反面、衝撃などにはあまり強くない。