

ポリ乳酸用耐熱、耐衝撃性改質剤の開発

ポリ乳酸はトウモロコシなどに含まれるでんぷんを加水分解したグルコースの発酵によって作られる“乳酸”を原料とするバイオプラスチックである。ポリ乳酸は使用後、微生物などにより最終的に二酸化炭素と水にまで分解される生分解性のプラスチックである。分解により発生する二酸化炭素は、植物の成長時に光合成により大気中から吸収された二酸化炭素に由来するため、二酸化炭素総量に影響を与えないことから、カーボンニュートラルな素材と言われている。このような特徴から、石油由来の非生分解性プラスチックに代わる、環境配慮型素材として近年注目されている。しかし、ポリ乳酸は結晶性のプラスチックであるが結晶化しにくく、非晶状態では耐熱性に劣る。また、硬くて脆いため衝撃に弱い。このため、実用に耐え得る成形品の量産に課題があった。

1. 各国の規制動向

近年、使い捨てプラスチック製品の廃棄物による環境への影響が注目されるようになり、2017年頃より国、都市、企業単位で非生分解性プラスチックの使用を制限する動きが活発になってきた。フランスは2020年1月より石油由来の使い捨てプラスチックカップや皿などの使用を禁止する法律を制定し、植物由来成分を50%以上使用することを義務付けた。国として法律で禁止することは世界初である。アメリカのサンフランシスコ、シアトル、ポートランドでは発泡ポリスチレン容器の使用を禁止し、さらにシアトルでは使い捨てストローとカトラリーの使用が2018年7月より禁止された。また、台湾では2030年までに使い捨てのプラスチック製品を全面的に禁止する方針を発表した。インド政府も2022年までに使い捨てプラスチック製品の全廃を宣言しており、既に29州のうち25州が州法で禁止している。また企業としてはスターバックスが2020年までに世界の28,000店舗において、使い捨てストロー、カトラリーの使用廃止を発表した。規制の動きは環境先進国の欧州だけではなく、世界各国に波及している。これらの規制は一部明文化されていないものもあるが、植物由来で生分解性のプラスチックについては禁止の対象から除外されている場合が多く、ポリ乳酸を使用した製品が代替品として使用され始めている。

2. ポリ乳酸の課題

ポリ乳酸は植物由来で生分解性という特徴から環境に配慮した素材として注目を浴びているものの、いくつかの課題を抱えており普及が進まない。ポリ乳酸の課題は次のとおりである。

- ・ 結晶化速度が遅い
- ・ 非晶状態では耐熱性が低い
- ・ 耐衝撃性が低い
- ・ 結晶化すると不透明になる

ポリ乳酸は非晶状態ではガラス転移温度近傍の60℃程度の耐熱性しかないが、結晶化させることで100~120℃まで耐熱性が向上する。しかしながらポリ乳酸の結晶化速度は非常に遅く、結晶化温度域でも10分以上時間を掛けないと結晶化しない。ポリプロピレンと比較すると数十倍の時間を必要とし生産性に劣る。また、ポリ乳酸は剛直な分子構造を持たないため硬くて脆い性質で耐衝撃性が低い。さらに、非晶状態では透明性に優れたものの、結晶化すると不透明になる。このため結晶化によって耐熱性が向上しても視認性を必要とする弁当や総菜などの容器や蓋としては適しておらず、用途が限定される。これらの課題が普及の妨げとなっていると推測する。

3. 従来の物性改善方法

さまざまな課題を抱えているポリ乳酸だが、これまでも種々の物性改善方法が提案されている。

結晶化速度、耐熱性を改善させる方法としては結晶核剤の添加が有効である。ポリ乳酸用の結晶核剤としてはタルク、フェニルホスホン酸亜鉛、フタロシアン鉄などが知られている。なかでもタルクは安価であることから一般的に広く使用されている。これらの結晶核剤は結晶化速度や耐熱性の向上に効果があるものの、結晶核剤自体の色や粒子径が影響し最終製品が不透明になる場合や着色する場合がある。また、結晶核剤の種類によっては多量に添加するため、耐衝撃性や耐引裂性が低下する。

耐衝撃性の改善方法としてはアクリル系ゴムや脂肪酸エステル系化合物などの添加が有効である。ただし、これらの添加剤もポリ乳酸との相溶性の悪さや屈折率の差から透明性が損なわれる。また、脂肪酸エステル系化合物の場合はポリ乳酸のガラス転移温度を下げるため、荷重下での耐熱性が低下する。これらの方法にはまだまだ改善の余地が残されている。

4. ポリ乳酸用改質剤 TRIBIO

当社ではポリ乳酸の透明性維持と耐熱性、耐衝撃性、結晶化速度を向上させる添加剤としてTRIBIOシリーズを開発した(表1)。TRIBIOは複数の添加剤を配合し、ベース樹脂にポリ乳酸を用いたマスターバッチである。通常、ポリ乳酸に対し10%添加することで効果を発揮する。

結晶化したポリ乳酸が不透明になる原因としては結晶(球晶)が可視光の波長よりも大きく、光を散乱させることによると考えられている。TRIBIO T-310MBは透明性と耐熱性の両立をコンセプトに設計し、特定の結晶核剤を用いることで結晶サイズを可視光の波長以下に微細化し、透明性を維持することに成功した。また、ポリマー鎖の分子運動を促進させる添加剤を併用することで、多数の微細結晶を短時間で形成でき成形時間の大幅な短縮を可能とした。

TRIBIO 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した。透明性はTRIBIO T-310MBより劣るが、耐衝撃性、結晶化速度に優れる。

TRIBIOは加熱時の結晶化促進に優れ、真空、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。

表1 TRIBIOシリーズ

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

◎:優 ○:良 △:可

4.1 成形条件

ポリ乳酸の成形において金型温度は結晶化速度や成形品の耐熱性を左右する重要な因子である。ポリ乳酸は110℃近傍で最も結晶化が進行する。このため、成形金型内部にはオイルや蒸気を循環させ、金型表面温度を110℃に保持することが重要である。また、真空・圧空の熱成形においてはシートの予備加熱でシート表面温度を110℃近傍に加熱することで金型内での結晶化がより促進される。図1はポリ乳酸にTRIBIO T-310MBまたはタルクを10%添加し真空成形したときの金型保持時間と金型温度をプロットしたものである。未添加のポリ乳酸は金型温度が110℃でも600秒以上保持時間が必要で結晶化速度は極めて遅い。タルク添加は未添加の1/20まで保持時間を短縮できるが、それでも30秒程度時間がかかる。TRIBIO添加はタルク添加のさらに1/6まで時間を短縮でき、保持時間は5秒程度まで短縮できた。また、110℃より低い温度領域でも10秒以内に結晶化が完了した。

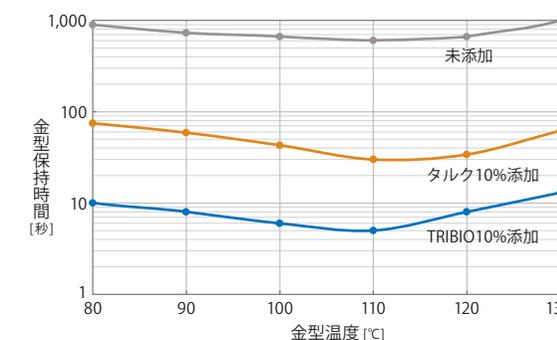


図1 真空成形時の金型温度と金型保持時間

図2は結晶化後の成形品の偏光顕微鏡写真である。未添加のポリ乳酸は大きな球晶を確認できるが、TRIBIO T-310MBを添加すると偏光顕微鏡ではサイズが測定できない程の微細な結晶が形成されていることが分かる。これらの微細結晶により透明性と耐熱性が両立できている。

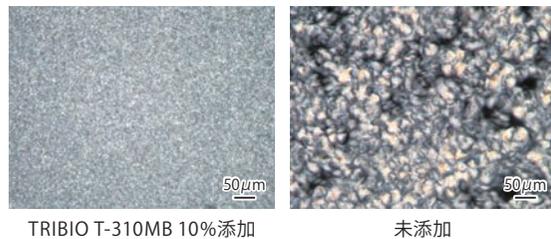


図2 金型脱型後の成形品の偏光顕微鏡写真

4.2 透明性

未添加のポリ乳酸とTRIBIO T-310MBを10%添加した成形品の透明性と耐熱性を比較した(図3)。評価方法は95℃の熱湯の中に成形品を3分間浸漬した後の形状変化と透明性を観察した。未添加のポリ乳酸の成形品では結晶化が不十分のため大きく変形した。さらに熱湯中で結晶化が促進され白っぽく変色している。一方、TRIBIO T-310MBを添加した成形品は熱湯浸漬後も形状、透明性に変化はない。TRIBIO T-310MBによって微細な結晶が形成され、実用的な耐熱性がありながら、透明性を有する。

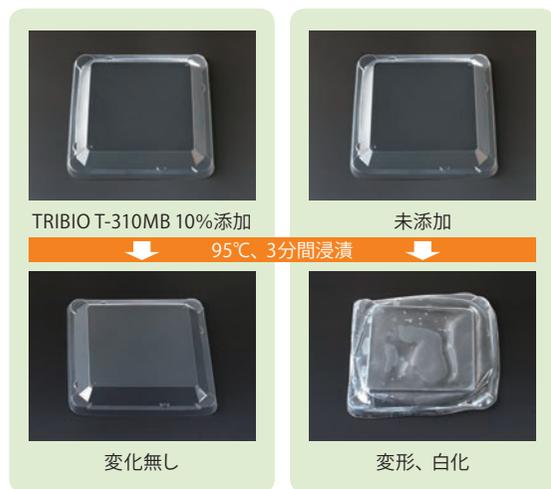


図3 加熱試験前後の透明性評価

4.3 耐熱性

従来からの耐熱性の改善方法であるタルクを添加した成形品とTRIBIO S-920MBを10%添加した成形品の耐熱性を比較した(図4)。評価方法は500gの熱湯入りカップに真空成形で作成した蓋(リッド)を被せ、2段に積み重ねたときの状態を観察した。タルクを添加したリッドは上段の無荷重の状態では蒸気による加熱下でも形状を保持できているが、下段は蒸気加熱に加え上段からの荷重により成形品が変形した。一方、TRIBIO S-920MBを添加したリッドは上下のどちらのリッドも変形がない。加熱された状態でも500g程度の荷重では軟化せずに形状を保っていた。これらの差は成形品の結晶状態が関係している。タルクを用いた成形品は結晶化速度が遅いため、成形品脱型時の結晶化度が低く耐熱性が不十分だった。一方のTRIBIO S-920MBを添加したリッドは短い成形時間でも十分に結晶化が進むため荷重加熱状態でも軟化せずに保形できた。



図4 荷重耐熱性評価

4.4 耐衝撃性

耐衝撃性の改善のためにTRIBIOにはポリ乳酸と相溶性が良く、ガラス転移温度を低下させ難い添加剤を配合している。

未添加のポリ乳酸、TRIBIO T-310MB、S-920MBをそれぞれ10%添加したポリ乳酸で成形品を作成し、成形品に撃芯をのせ、200gのおもりを落下させたときの表面状態を比較した(図5)。未添加のポリ乳酸は僅か50mmの高さからの落下で亀裂が生じた。一方、TRIBIO T-310MBを添加した成形品は500mmの高さからおもりを落下させてもへこみはするが亀裂は生じていなかった。さらにTRIBIO S-920MBを添加

した成形品は1,000mmの高さから落下させても亀裂を生じなかった。TRIBIOを添加することで可塑性が付与され、耐衝撃性が大幅に向上した。

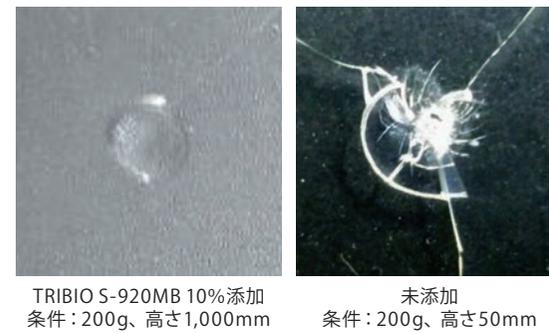


図5 耐衝撃性試験

4.5 リサイクル性

射出成形や真空成形では成形品から切り取られる打ち抜き材(スケルトン)やランナーといった端材が発生する。コーヒーカップのリッドのような円形の成形品では、約50%のスケルトンが発生するため、コストの面から回収、破碎、再ペレットまたはシート化して製品に再利用している。ポリ乳酸は吸湿性があるため、吸湿状態で熱が加わると加水分解し物性が低下する。再利用するにはスケルトンの吸湿に注意が必要である。また、繰り返し熱が加わることでポリ乳酸が劣化・変質し、結晶性や耐衝撃性などの物性が低下することがある。表2はポリ乳酸にTRIBIO T-310MB、S-920MB、タルクをそれぞれ10%添加した成形品のスケルトンを50%使用し、繰り返し成形を行った際の脱型までの金型保持時間の比較である。タルクを添加した成形品はリサイクルを繰り返すことで保持時間が長くなり、成形条件が安定しない。また、成形条件を安定化させるためにはスケルトンの再利用比率を落とさなければならずコストの面での課題がある。TRIBIO

表2 スケルトンを50%使用しリサイクルしたときの金型保持時間(秒)

添加剤	リサイクル回数				
	0	1	3	5	7
T-310MB	5	5	5	5	5
S-920MB	5	5	5	5	5
タルク	30	31	32	35	39

はリサイクルを繰り返しても金型保持時間は5秒で一定している。50%のスケルトンを繰り返し再利用しても成形条件が安定し、リサイクル性に優れている。

4.6 食品衛生性、生分解性

TRIBIOに含まれるベース樹脂や添加剤は安全性を考量して選定しており、アメリカのFDAや業界自主基準のポリオレフィン等衛生協議会のポジティブリストに登録され、100℃未満の温度条件での使用に適合している。また、使い捨ての食品容器に用いた場合には、食品残渣とともに60℃前後のコンポスト条件下で分解可能である。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す。また、生分解後も土壤などに悪影響を与えない安全性を確保しており、アメリカの認証機関であるBPI(Biodegradable Products Institute)にTRIBIO T-310MB、S-920MBの2品種が登録されている。

5. おわりに

TRIBIOはこれ1つでポリ乳酸の透明性を維持しつつ、耐熱性、耐衝撃性、結晶化速度を向上させることができる複合型の添加剤である。ポリ乳酸は使い捨ての食品包装容器などのサーモフォーミング用途のほかに3Dプリンター用フィラメント、カトラリーなどの射出成形用途でも需要は高まっている。

今後はより幅広い用途で使用できるように結晶化速度の向上による生産性のさらなる改善や、低温金型でも結晶化が進む改質剤の開発を進め、環境に配慮したポリ乳酸を世に広めることで社会に貢献していく。

《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)
- 2) 第一工業製薬株式会社 社報 拓人, No.578, p.17(2016)
- 3) 第一工業製薬株式会社 社報 拓人, No.575, p.15~16(2016)



森下 健 もりした けん
樹脂材料開発研究部
難燃剤・樹脂添加剤グループ
グループ長